



**Politecnico  
di Torino**

**Politecnico di Torino**

Corso di Laurea in Ingegneria Civile, specializzazione Strutture

A.A. 2022/2023

Sessione di Laurea Marzo/Aprile 2023

# **Comportamento delle barriere minerali nei confronti di contaminanti emergenti, quali virus e PFAS.**

**Relatore:** Prof. Ing. DOMINJANNI Andrea

**Correlatore:** Ing. GUARENA Nicolò

**Candidato:** ARGENTIN Jeffrey

**Matricola:** S279660



# Indice

Introduzione .....	8
1. Barriere Minerali (CCL e GCL).....	11
1.1. D.lgs. 121/2020.....	12
1.2. Geomembrana (GMB).....	13
1.3. Compacted Clay Liner (CCL).....	14
1.4. Geosynthetic Clay Liner (GCL).....	17
2. Variazioni delle caratteristiche chimico-fisiche della GCL in funzione del tempo e dei fenomeni esterni. ....	19
2.1. Struttura della GCL.....	19
2.2. Assorbimento e idratazione.....	20
2.3. Moto di un fluido gassoso, relazioni tra permeabilità della GCL e idratazione. ....	23
2.4. Ritiro della GCL.....	26
2.5. Difetti nella GCL.....	27
2.6. Cicli termici nelle GCL e cicli asciutto-bagnato.....	28
2.7. Variazione di permeabilità in funzione della pressione di confinamento.....	30
2.8. Variazione di permeabilità della GCL in funzione dell'idratazione.....	31
2.9. Bentonite compatta per confinare rifiuti ad elevata radioattività. ....	33
3. Presenza di batteri, virus e PFAS nei percolati delle discariche e nelle acque. ....	36
3.1. Interazione suolo-patogeni.....	36
3.2. PFAS, origine e composizione chimico-fisica. ....	38
3.3. Concentrazione Critica delle Micelle ed utilizzo delle GMB per confinare i PFAS. ....	40
3.4. PFAS, confinamento attraverso l'utilizzo di barriere minerali.....	42
3.5. Dinamica molecolare dei PFAS posti a contatto con le barriere minerali. ....	50
3.6. Conclusioni relative all'utilizzo di barriere minerali come contenimento per i PFAS.....	54
4. Valutazione della concentrazione di PFAS presente nelle acque italiane.....	55
4.1. Analisi preliminare dei dati.....	55
4.2. Differente sensibilità delle regioni riguardo l'inquinamento da PFAS e descrizione degli inquinanti analizzati. ....	58
4.3. Contesto normativo.....	60
4.4. Analisi di inferenza statistica.....	63
4.4.1. Funzione densità di probabilità per le concentrazioni delle acque sotterranee.....	64
4.4.2. Funzione densità di probabilità per le concentrazioni delle acque superficiali. ....	74
4.4.3. Conclusioni relative all'analisi di inferenza statistica.....	78

4.5.	Esempio di calcolo per la Regione Lombardia, acque di falda.....	80
4.6.	Analisi dei dati nelle acque di falda italiane.....	89
4.6.1.	Regione Abruzzo (Superficie=10763 km <sup>2</sup> ).....	89
4.6.2.	Regione Basilicata (Superficie=9995 km <sup>2</sup> ).....	90
4.6.3.	Provincia Autonoma di Bolzano (Superficie=7400 km <sup>2</sup> ).....	91
4.6.4.	Regione Calabria (Superficie=15222 km <sup>2</sup> ).....	92
4.6.5.	Regione Campania (Superficie=13590 km <sup>2</sup> ).....	93
4.6.6.	Regione Emilia-Romagna (Superficie=22510 km <sup>2</sup> ).....	95
4.6.7.	Regione Friuli-Venezia Giulia (Superficie=7924 km <sup>2</sup> ).....	96
4.6.8.	Regione Lazio (Superficie=17242 km <sup>2</sup> ).....	102
4.6.9.	Regione Liguria (Superficie=5418 km <sup>2</sup> ).....	103
4.6.10.	Regione Lombardia (Superficie=23844 km <sup>2</sup> ).....	105
4.6.11.	Regione Marche (Superficie=9344 km <sup>2</sup> ).....	105
4.6.12.	Regione Molise (Superficie= 4406 km <sup>2</sup> ).....	110
4.6.13.	Regione Piemonte (Superficie=25387 km <sup>2</sup> ).....	110
4.6.14.	Regione Puglia (Superficie=19541 km <sup>2</sup> ).....	114
4.6.15.	Regione Sardegna (Superficie=24090 km <sup>2</sup> ).....	115
4.6.16.	Regione Sicilia (Superficie=25711 km <sup>2</sup> ).....	116
4.6.17.	Regione Toscana (Superficie=22985 km <sup>2</sup> ).....	118
4.6.18.	Provincia Autonoma di Trento (Superficie=6207 km <sup>2</sup> ).....	120
4.6.19.	Regione Umbria (Superficie=8456 km <sup>2</sup> ).....	121
4.6.20.	Regione Valle d'Aosta (Superficie=3263 km <sup>2</sup> ).....	124
4.6.21.	Regione Veneto (Superficie=18345 km <sup>2</sup> ).....	125
4.7.	Analisi dei dati nelle acque superficiali italiane.....	135
4.7.1.	Regione Abruzzo (Superficie=10763 km <sup>2</sup> ).....	136
4.7.2.	Regione Basilicata (Superficie=9995 km <sup>2</sup> ).....	136
4.7.3.	Provincia Autonoma di Bolzano (Superficie=7400 km <sup>2</sup> ).....	137
4.7.4.	Regione Calabria (Superficie=15222 km <sup>2</sup> ).....	138
4.7.5.	Regione Campania (Superficie=13590 km <sup>2</sup> ).....	139
4.7.6.	Regione Emilia-Romagna (Superficie=22510 km <sup>2</sup> ).....	139
4.7.7.	Regione Friuli-Venezia Giulia (Superficie=7924 km <sup>2</sup> ).....	141
4.7.8.	Regione Lazio (Superficie=17242 km <sup>2</sup> ).....	142
4.7.9.	Regione Liguria (Superficie=5418 km <sup>2</sup> ).....	143
4.7.10.	Regione Lombardia (Superficie=23844 km <sup>2</sup> ).....	143

4.7.11.	Regione Marche (Superficie=9344 km <sup>2</sup> ).....	145
4.7.12.	Regione Molise (Superficie=4406 km <sup>2</sup> ).....	146
4.7.13.	Regione Piemonte (Superficie=25387 km <sup>2</sup> ).....	146
4.7.14.	Regione Puglia (Superficie=19541 km <sup>2</sup> ).....	147
4.7.15.	Regione Sardegna (Superficie=24090 km <sup>2</sup> ).....	148
4.7.16.	Regione Sicilia (Superficie=25711 km <sup>2</sup> ).....	149
4.7.17.	Regione Toscana (Superficie=22985 km <sup>2</sup> ).....	150
4.7.18.	Provincia Autonoma di Trento (Superficie=6207 km <sup>2</sup> ).....	152
4.7.19.	Regione Umbria (Superficie=8456 km <sup>2</sup> ).....	153
4.7.20.	Regione Valle d'Aosta (Superficie=3263 km <sup>2</sup> ).....	153
4.7.21.	Regione Veneto (Superficie=18345 km <sup>2</sup> ).....	154
4.8.	Concentrazione media italiana di PFAS nelle acque sotterranee e superficiali. ....	156
4.8.1.	Descrizione della metodologia di calcolo utilizzata per la valutazione del valore medio italiano.....	156
4.8.2.	Coefficiente di riduzione $r_j$ .....	157
4.8.3.	Valutazione della concentrazione di PFAS nelle acque di falda italiane.....	159
4.8.4.	Valutazione della concentrazione di PFAS nelle acque superficiali italiane.....	161
4.9.	Conclusioni e comparazioni dei dati nazionali medi, riferiti alle GW e SW.....	164
5.	Valutazione della concentrazione di PFAS nei percolati di discarica.....	167
5.1.	Metodologia di acquisizione dei dati.....	167
5.2.	Analisi delle concentrazioni di PFAS nei percolati di discarica.....	168
5.3.	Validazione della distribuzione di probabilità utilizzata e stima delle concentrazioni di picco nei percolati delle discariche.....	175
5.3.1.	Verifica della distribuzione LogNormale per le analisi di concentrazione che soddisfano il Test di Normalità.....	175
5.3.2.	Verifica della distribuzione LogNormale per le analisi di concentrazione che non soddisfano il Test di Normalità (PFOS).....	178
5.3.3.	Distribuzione delle concentrazioni dei PFAS nei percolati delle discariche italiane.....	180
5.4.	Conclusioni relative alla concentrazione di PFAS nei percolati di discarica.....	181
6.	Conclusioni.....	182
Allegato A.....		186
Regione Abruzzo.....		186
Regione Basilicata.....		186
Provincia Autonoma di Bolzano.....		186
Regione Calabria.....		187

Regione Campania .....	187
Regione Emilia-Romagna .....	187
Regione Friuli-Venezia Giulia.....	187
Regione Lazio.....	187
Regione Liguria.....	188
Regione Lombardia .....	189
Regione Marche .....	191
Regione Piemonte.....	191
Regione Puglia.....	191
Regione Sardegna.....	192
Regione Sicilia.....	192
Regione Toscana.....	192
Provincia Autonoma di Trento.....	193
Regione Umbria.....	193
Regione Valle d'Aosta.....	193
Regione Veneto .....	194
Allegato B.....	202
Regione Abruzzo.....	202
Regione Basilicata.....	202
Provincia Autonoma di Bolzano .....	202
Regione Calabria.....	203
Regione Campania .....	203
Regione Emilia-Romagna .....	203
Regione Friuli-Venezia Giulia.....	204
Regione Lazio.....	204
Regione Liguria.....	204
Regione Lombardia .....	205
Regione Marche .....	206
Regione Piemonte.....	206
Regione Puglia.....	207
Regione Sardegna.....	207
Regione Sicilia.....	207
Regione Toscana.....	208
Provincia Autonoma di Trento.....	208

Regione Umbria.....	209
Regione Valle d'Aosta.....	209
Regione Veneto.....	210
Indice delle Figure e delle Tabelle.....	214
Bibliografia.....	223
Sitografia.....	227
Ringraziamenti.....	228

## Introduzione

Le barriere minerali sono costituite da strati di differenti materiali quali bentonite ed argille, i quali sono caratterizzati da una bassa permeabilità. Tali barriere vengono utilizzate per confinare aree ove si ritiene vi sia un elevato inquinamento, onde evitare che il contaminante possa a sua volta diffondersi anche nei siti circostanti.

È possibile che nel tempo le barriere vengano poste a contatto con nuove tipologie di contaminanti di cui attualmente non si conoscono a fondo gli effetti a breve e a lungo termine sull'ambiente e sull'uomo. A tal proposito, risulta di fondamentale importanza testare tali barriere e verificare se e con quale efficienza riescano a confinare i contaminanti emergenti.

Tra i contaminanti emergenti sono presenti le sostanze per- e poli-fluoroalchiliche, i cosiddetti PFAS. Questa tipologia di contaminante nasce negli anni 60' negli U.S.A. e comprende un insieme diversificato di oltre 6000 molecole di sintesi. Gli PFAS vengono utilizzati per la produzione di molti oggetti di uso quotidiano, risultando indispensabili per la società moderna grazie alla loro capacità di essere repellenti sia all'olio che all'acqua ed al contempo molto resistenti al calore. Queste caratteristiche, a cui si aggiunge il fatto che gli PFAS sono formati da legami fluoro-carbonio -uno dei legami più stabili e forti della chimica organica-, fanno sì che siano estremamente durevoli, per cui non sono alterati da processi di degradazione naturale.

Sostanze come gli PFAS sono state definite come *"forever chemicals"*, dunque sostanze difficoltose da rimuovere dall'ambiente per l'attuale tecnologia. Attualmente, infatti, non esiste una metodologia efficiente e poco costosa per rimuovere grandi quantitativi di tale inquinante dalle acque.

Negli anni le industrie di tutto il globo hanno sversato questa tipologia di contaminante indiscriminatamente nelle acque, aiutate dal fatto che la maggior parte di queste sostanze risulta essere incolore ed inodore. A causa di ciò, attualmente gli PFAS risultano dispersi praticamente in tutte le acque del pianeta: ne sono state trovate tracce anche in regioni remote come l'Himalaya e l'Artico, ove non sono presenti industrie che possano emettere inquinanti di sorta. Ciò dimostra come esse vengano trasportate per tutto il globo attraverso i cicli dell'acqua.

Lo studio di come contaminanti quali gli PFAS reagiscano nei confronti delle barriere minerali potrebbe portare ad una svolta, qualora si dimostrasse che quest'ultime riescano a confinare sostanze difficili da isolare ed i cui effetti sull'uomo, secondo i più recenti studi, possono portare a cancro, malattie cardiache ed alterazioni genetiche. Qualora si dimostrasse che le barriere minerali riescano a imbrigliare ed a contenere gli PFAS, sarebbe possibile isolarne grandi quantità con costi relativamente contenuti, ciò consentirebbe sicuramente di contrastare il problema dei continui sversamenti che tendono ad inquinare in misura sempre maggiore le acque potabili.

Gli sversamenti nelle acque non avvengono solo a causa dell'industria che non depura efficacemente i propri scarti, ma anche a causa dei percolati presenti nelle discariche, i quali contengono elevate concentrazioni di PFAS. Difatti, la quota parte di percolato che non viene intercettata dai dreni e successivamente depurato, nel tempo, tenderà a disperdersi nell'ambiente.

Considerando come la maggior parte dei centri di raccolta dei rifiuti venga isolato dall'ambiente esterno attraverso l'utilizzo di barriere minerali, risulta ancor più importante testare quest'ultime

nei confronti dei nuovi inquinanti e verificare se tali barriere non solo ritardino il flusso dell'inquinante, ma possano al contempo imbrigliarne la quota parte che viene posta a contatto con esse, consentendo il minor sversamento possibile ed una depurazione del fluido inquinato.

Definito lo stato dell'arte riguardo le barriere minerali e le cause generanti la contaminazione da PFAS, è possibile comprendere lo scopo di questo elaborato, che coincide con la necessità di una valutazione critica delle concentrazioni medie di PFAS nelle acque superficiali, sotterranee e nei percolati di discarica nazionali. Tali concentrazioni medie consentiranno di valutare il livello di inquinamento delle acque presente su tutto il territorio nazionale.

Il fine ultimo dell'elaborato non è il mero ottenimento di un valore medio di concentrazione, ma uno studio statistico delle concentrazioni di PFAS nelle acque per ricavare una valutazione obiettiva delle concentrazioni medie e delle distribuzioni nelle regioni, e più in generale in tutto il territorio italiano.

Lo scritto si articola in cinque capitoli. I primi due consentiranno al lettore di comprendere come vengano progettate e realizzate le barriere minerali, con riferimento particolare alle GCL. Difatti, le caratteristiche fisiche e meccaniche delle GCL, nel corso della loro vita, subiranno numerose variazioni. Le alterazioni delle caratteristiche fisico-meccaniche nel tempo possono causare significativi cambiamenti nella permeabilità e non solo. Tali variazioni dovranno essere opportunamente considerate durante la progettazione, con riferimento particolare alla normativa italiana attualmente vigente.

Nel terzo capitolo verranno esaminati approfonditamente gli PFAS con riferimento alla loro origine, alle caratteristiche che gli consentono di essere più o meno semplici da isolare ed alla possibilità, qualora siano presenti elevate concentrazioni, di attraversare agilmente le geomembrane rendendo tale struttura pressoché inutile per il confinamento di zone ove sono presenti elevate concentrazioni di PFAS. Inoltre, verrà valutata l'interazione tra GCL e PFAS e l'utilizzo delle GCL attivate con carboni attivi per imbrigliare gli PFAS presenti nelle acque inquinate.

Si sottolinea sin d'ora come l'utilizzo di barriere minerali attivate sia ancora in una fase sperimentale ma, nonostante ciò, sembra essere un'ottima tecnologia poco costosa e veloce nell'installazione per confinare e ridurre il potere inquinante degli PFAS.

Attualmente non è presente una tecnologia che sia al contempo economica e di rapida costruzione che riduca il potere inquinante di grandi volumi di acqua contaminata o consenta di confinare efficacemente i rifiuti, evitando la fuoriuscita di percolato.

Sempre in riferimento al terzo capitolo verranno riportate le valutazioni delle concentrazioni medie e le tipologie maggiormente presenti di PFAS relative ai percolati di discarica di alcuni dei Paesi maggiormente industrializzati. Tali valori sono stati ricavati da differenti autori per alcune nazioni, tra le quali non è presente l'Italia. A tal proposito l'autore si propone -nel quarto e quinto capitolo- di fornire un valore di concentrazione medio per le acque ed i percolati di discarica italiani.

Il quarto capitolo si comporrà di una serie passaggi che consentiranno al lettore, in primis, di comprendere la difficoltà nel reperire i dati grezzi, nell'elaborazione degli stessi e le lacune che tutt'ora non sono state colmate a livello legislativo. Successivamente si eseguirà un'analisi di inferenza statistica per ricavare la distribuzione di probabilità che meglio rappresenti le

concentrazioni di PFAS. A tal proposito si farà riferimento ad alcuni Test della bontà di adattamento e ad un criterio di stima non parametrico (Stima Kernel).

In seguito, si valuterà obiettivamente un valore di concentrazione medio ed il relativo percentile limite -il quantitativo teorico di acque potabili- di ogni singola regione, per poi concludere con la valutazione del livello di concentrazione medio di PFAS nelle acque superficiali e sotterranee riferite alla totalità della Nazione.

Dopodiché, nel quinto capitolo si valuterà la distribuzione della concentrazione nei percolati delle discariche attraverso l'utilizzo di Test sulla bontà di adattamento ed un'analisi di inferenza statistica.

In quest'ultimo verrà descritto il lavoro eseguito per ricavare le analisi dei percolati contenenti le concentrazioni di PFAS. Inoltre, si analizzeranno criticamente le differenze tra la distribuzione parametrica ed un criterio di stima di tipo non parametrico, il quale consentirà di ottenere, con maggiore precisione, le concentrazioni di picco che possono essere rilevate in alcuni percolati di discarica.

In ultima analisi sarà elaborata una statistica rappresentativa delle distribuzioni di PFAS nei percolati delle discariche del Nord Italia.

## 1. Barriere Minerali (CCL e GCL).

Le barriere minerali sono classificate principalmente in due grandi tipologie quali le Compacted Clay Liner, meglio conosciute come CCL e le Geosynthetic Clay Liner, definite come GCL.

Le CCL sono state le prime ad essere sviluppate, esse consistono in strati di argilla compattata a densità opportuna, il cui spessore finale può raggiungere e superare il metro, ottenendo una permeabilità indicativa che varia tra i  $10^{-9}$ ÷ $10^{-10}$  m/s. Le GCL, invece, sono state ideate negli anni 80'÷90' e sono costituite da un pacchetto, che tal volta può essere confinato da Geomembrane, formato da strati di bentonite sodica alternata a strati di geotessile. Lo spessore finale dell'intero pacchetto che costituisce la GCL si aggira intorno ai 20÷30 cm ed è caratterizzato da una permeabilità che varia tra i  $10^{-10}$  ed i  $10^{-12}$  m/s.

Lo scopo principale delle barriere minerali risulta quello di confinare, per archi temporali lunghi, grandi masse di inquinanti e rifiuti. Le GCL e le CCL non devono svolgere esclusivamente il ruolo di ritardatori del flusso dell'inquinante, a causa della loro bassa permeabilità, ma è necessario che l'argilla ed i componenti con cui sono state realizzate imbriglino al loro interno gli inquinanti. Tale effetto viene a crearsi grazie ai numerosi vuoti non interconnessi ed alle forze elettrostatiche dell'argilla, a cui si aggiungono gli effetti degli altri componenti della barriera.

Allo stato dell'arte, risultano una delle poche tecnologie che consente di ottenere contemporaneamente: bassa permeabilità ai liquidi, durabilità e che siano al contempo veloci e relativamente poco costose da costruire nel caso si vogliano confinare grandi volumi di rifiuti o acque.

Per quanto bassa la permeabilità di tali strutture non consente di asserire che quest'ultime siano impermeabili, di conseguenza sarà necessario effettuare uno studio affinché si valutino tanto la quantità di fluido dispersa nel tempo quanto la diminuzione delle caratteristiche meccaniche e fisiche (tra cui è compresa la permeabilità stessa) dell'isolante in oggetto.

Si sottolinea come la permeabilità di un materiale sia misurata in condizioni di laboratorio, ovvero in condizioni di flusso monodirezionale su un campione volumetricamente piccolo. In condizioni reali si è molto distanti dal caso studio ottenuto in laboratorio; perciò, la permeabilità del materiale stesso tenderà ad abbassarsi.

La diminuzione di tale caratteristica potrà raggiungere anche uno o due ordini di grandezza.

Da questa breve ma esaustiva descrizione del comportamento in condizioni reali è possibile comprendere come sia necessario eseguire uno studio molto approfondito prima di porre in opera una qualsiasi barriera minerale atta a controllare la trasmissione di un fluido. Tale studio dovrà tenere conto di molteplici fattori, i quali verranno analizzati nel seguito della trattazione.

Risulta altresì necessario rimarcare come il flusso del fluido non potrà mai essere impedito, ma si dovrà cercare di controllarne la fuoriuscita dalla zona isolata in modo che sia più lenta nel tempo e meno dannosa possibile dal punto di vista ambientale.

Nei paragrafi successivi verrà, in primis, esposto il D.lgs. che disciplina i confinamenti delle discariche, nel quale si osserverà come progettista possa autonomamente valutare la migliore barriera idraulica da utilizzare caso per caso, mentre in quelli successivi verranno analizzate le principali tipologie di barriere idrauliche.

## 1.1. D.lgs. 121/2020.

Il D.lgs. 121/2020 disciplina come debba essere confinata una discarica. All'interno di tale decreto è infatti contenuta la normativa vigente in tema di progettazione di barriere di contenimento e di strutture atte al confinamento di rifiuti.

Per semplicità si analizzerà solo la barriera di fondo della discarica.

Secondo la normativa vigente, la barriera di fondo e delle sponde deve essere composta da un sistema accoppiato, costituito partendo dal basso verso l'alto da:

1. Barriera geologica;
2. Strato di impermeabilizzazione artificiale;
3. Strato di drenaggio.

Si considera un piano di imposta inferiore della barriera di fondo che rispetti i requisiti di legge rispetto al tetto dell'acquifero per semplificare la trattazione. Tali requisiti sono riassunti nel Sistema 1.1.1.

Sistema 1.1.1. 
$$\begin{cases} \Delta_{\text{acquifero-piano imposta}} \geq 1.5m & \text{se l'acquifero è confinato} \\ \Delta_{\text{acquifero-pian imposta}} \geq 2.0m & \text{se l'acquifero non è confinato} \end{cases}$$

Per la progettazione della barriera geologica alla base e sulle sponde il D.lgs. stabilisce che: *“La barriera geologica alla base e sulle sponde della discarica è costituita da una formazione geologica naturale che risponda a requisiti di permeabilità e spessore aventi un effetto combinato almeno equivalente in termini di tempo di attraversamento a quello risultante dai seguenti criteri”*:

Sistema 1.1.2. 
$$\begin{cases} k \leq 1 * 10^{-9} m/s \\ s \geq 1 m \end{cases}$$
 Discariche per rifiuti NON pericolosi.

Sistema 1.1.3. 
$$\begin{cases} k \leq 1 * 10^{-9} m/s \\ s \geq 5 m \end{cases}$$
 Discariche per rifiuti pericolosi.

Pertanto, la normativa non impone l'uso di un isolante con specifiche caratteristiche, ma definisce due limiti dai quali è possibile ricavare un tempo di attraversamento. Conseguentemente la progettazione della barriera lineare consiste nel design di una struttura che abbia un tempo di attraversamento, nelle stesse condizioni, almeno uguale a quello previsto dalla normativa. Tale criterio consente al progettista di decidere autonomamente la tipologia di barriera idraulica da utilizzare e progettarne lo spessore in modo che sia rispettato il Sistema 1.1.2 oppure il Sistema 1.1.3.

Appena sopra la barriera geologica verrà posto uno strato di impermeabilizzazione costituito dall'accoppiamento di materiale minerale compattato con un geosintetico di impermeabilizzazione. Lo strato minerale compattato deve soddisfare le seguenti caratteristiche:

Sistema 1.1.4. 
$$\begin{cases} k \leq 1 * 10^{-9} m/s \\ s \geq 1 m \end{cases}$$

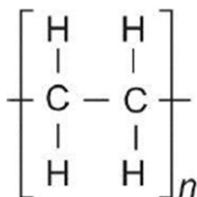
Tale strato deve essere realizzato *“preferibilmente in strati uniformi compattati dello spessore massimo di 0,25 m, e deve avere caratteristiche idonee a resistere alle sollecitazioni chimiche e meccaniche presenti nella discarica”*.

Infine, va posto l'ultimo strato, ovvero lo strato di drenaggio del percolato *“costituito da materiale granulare drenante con spessore  $s \geq 0,5$  m e di idonea trasmissività e permeabilità in grado di drenare la portata di percolato prodotta nella fase di gestione e post-gestione”*.

## 1.2. Geomembrana (GMB).

La GMB è costituita dal polietilene, un polimero che fa parte della famiglia dei termoplastici. Esso è caratterizzato da un'ottima resistenza agli agenti chimici, ma è significativamente sensibile alla degradazione per effetto dell'esposizione ai raggi UV. Per mitigare gli effetti negativi dovuti all'esposizione ai raggi UV viene aggiunto del nerofumo.

La struttura molecolare del polietilene è descritta sinteticamente tramite la formula chimica:



Dove “ $n$ ” è pari al grado di polimerizzazione del polimero. Nel caso specifico, affinché il polietilene risulti solido a temperatura ambiente ed abbia una temperatura di fusione superiore ai 130°C, il grado di polimerizzazione deve essere superiore a 715. Il polietilene ha una microstruttura semicristallina, ovvero è composto da regioni cristalline collegate attraverso regioni amorphe.

Nel caso delle geomembrane è possibile utilizzare il polietilene a bassa densità (LDPE), oppure il polietilene ad alta densità (HDPE).

La differenza sostanziale tra LDPE e HDPE è data dal grado di cristallinità. Mentre LDPE ha un grado di cristallinità inferiore al 40%, il HDPE possiede una microstruttura altamente ramificata con un grado di cristallinità che può raggiungere anche l'80%. L'HDPE avendo un elevato grado di cristallinità, possiede proprietà meccaniche nettamente superiori rispetto ai polimeri con una microstruttura con maggiori zone amorphe rispetto a quelle cristalline, come è presente nei polimeri LDPE. Alle proprietà meccaniche migliori delle GMB-HDPE si accompagna anche una maggiore impermeabilità rispetto alle GMB-LDPE, proprio a causa delle zone cristalline che risultano quasi impermeabili ai liquidi, mentre quelle amorphe risultano zone maggiormente permeabili poiché più “mobili”.

Solitamente le GMB sono fabbricate per estrusione al fine di ottenere il minor numero di difetti possibili; attraverso tale processo si ottiene una superficie liscia da entrambi i lati, la quale sarà eventualmente sabbiata da un solo lato per ottenere una zona a aderenza migliorata.

Solitamente le GMB-LDPE vengono utilizzate per impermeabilizzazioni nell'ambito dell'edilizia residenziale, hanno spessori che variano dagli 0.2 mm a 1.0 mm. Viceversa, le GMB-HDPE vengono utilizzate per le impermeabilizzazioni delle discariche ed hanno spessori più consistenti ( $s > 2.0$  mm). Infine, esistono GMB-HDPE laminate da entrambi i lati con un film di polietilene a bassa densità (LDPE). Quest'ultima tipologia di GMB presenta spessori compresi tra 0.3mm e 0.8mm e vengono utilizzate per:

- Coperture temporanee di cumuli di terra;
- Coperture temporanee in genere;
- Impermeabilizzazioni di bacini, laghetti, piscine, etc.;
- Impermeabilizzazioni di capping delle discariche, ovvero un'impermeabilizzazione della parte superiore della discarica (Figura 1.3.1\_a), la quale evita la fuoriuscita di gas dalla discarica ed allo stesso tempo l'ingresso di acqua che porterebbe alla formazione del percolato.

Da quanto appena esposto si noti come per le applicazioni più importanti dal punto di vista ambientale quali l'impermeabilizzazione di discariche, il contenimento di acque inquinate, etc. si utilizza la GMB-HDPE a causa delle migliori proprietà fisico-meccaniche.

Solitamente le GMB vengono fornite in rotoli di lunghezza di 4÷10 m, perciò per isolare grandi superfici è necessario saldarle tra loro. La saldatura va eseguita a caldo e può essere effettuata a cordone interposto o sovrapposto (Figura 1.2.1).



Figura 1.2.1. Tipologie di saldature delle GMB.

### 1.3. Compacted Clay Liner (CCL).

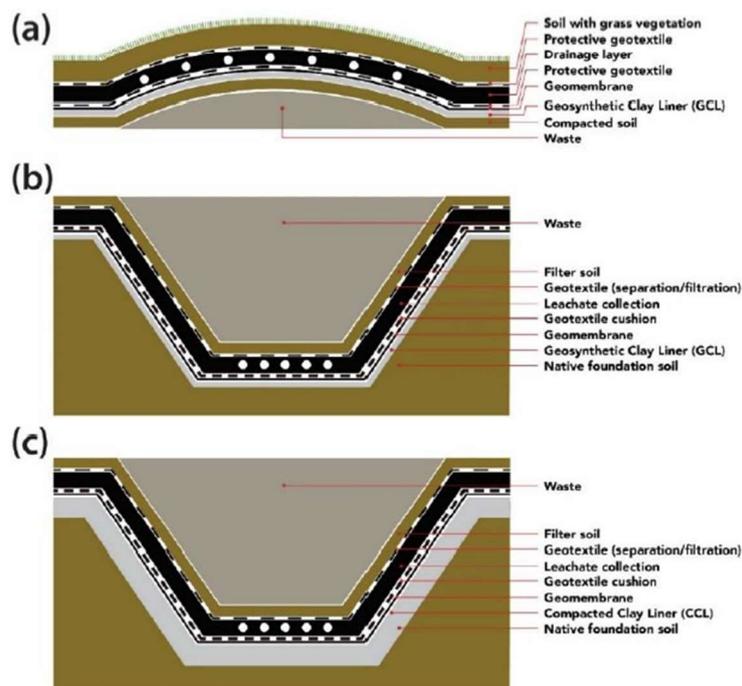


Figura 1.3.1. Principali differenze tra CCL e GCL. (a) Copertura di capping per una discarica attraverso una GCL. (b) Stratigrafia di una GCL. (c) Stratigrafia di una CCL.

La CCL è formata da uno strato compattato di argille e minerali quali caolino, montmorillonite, etc. Questi minerali sono formati da particelle molto piccole, di solito di dimensioni inferiori ai 2µm.

La struttura delle argille ha una forma lamellare con un'elevata superficie specifica ed una bassa porosità interconnessa. Perciò, a causa della sua natura, il moto di un fluido all'interno delle argille risulta complicato e tortuoso rispetto a quello di un fluido in terreni a grana grossa. Un moto più complicato comporta un maggior dispendio energetico da parte del fluido per superare la barriera minerale e tempi di percorrenza maggiori.

La CCL di solito possiede spessori abbastanza elevati ( $\cong 600\div 900\text{mm}$ ) se confrontati con gli spessori di una GCL.

In Figura 1.3.1\_c si può osservare la tipica struttura di una discarica confinata con CCL, a partire dalla superficie ed addentrandoci sempre più in profondità troveremo, nell'ordine:

1. Rifiuti della discarica da confinare;
2. Strato filtrante, solitamente costituito da ghiaione e/o pietrisco. Tale strato consente di filtrare e deviare il percolato ottenuto con il passaggio dell'acqua piovana dalla superficie verso l'interno del terreno;
3. Geotessile, detto anche tessuto non-tessuto (TNT). Il TNT serve principalmente per evitare di intasare i dreni. Infatti, il percolato non sarà un fluido "pulito" ma porterà con sé microparticelle, le quali vengono in parte rimosse con l'utilizzo del TNT;
4. Dreni, costituiti da tubi forati e alloggiati in un letto di pietrisco che favorisca l'ingresso del fluido. Questi servono a raccogliere quanto più percolato possibile, in modo da trasportarlo in appositi centri dove verranno eseguiti trattamenti affinché il liquido possa essere reinserito nell'ambiente in sicurezza.;
5. Geotessile;
6. GMB;
7. CCL. Ovvero argilla compattata che consente una protezione per il fluido che sfugge ai dreni. La protezione è duplice: da un lato si rallenta il tempo di immissione del percolato nella falda acquifera, dall'altro il fluido a contatto con l'argilla potrebbe, in alcuni casi, diminuire il suo potere inquinante.

La CCL viene progettata tramite il metodo Proctor, che consiste nel prelevare dei campioni di argilla con la quale si intende costruirla. Successivamente, i campioni vengono compattati secondo la metodologia Proctor, per cui ogni campione verrà addensato con un differente contenuto d'acqua (i risultati di tali test vengono riportati nel grafico in Figura 1.3.2).

Dal grafico presente in Figura 1.3.2 è possibile valutare il contenuto d'acqua ottimale che consente di ottenere una densità del secco ottimale (il punto di picco definisce i valori di  $\gamma_{opt}, W_{opt}$ ).

In Figura 1.3.3 è possibile osservare come le curve tendano a spostarsi verso l'alto se la prova Proctor viene eseguita con maggiore energia, con conseguente diminuzione della conducibilità idraulica.

La conducibilità idraulica diminuisce per un dato valore del grado di compattazione aumentando il contenuto di umidità (Figura 1.3.3)

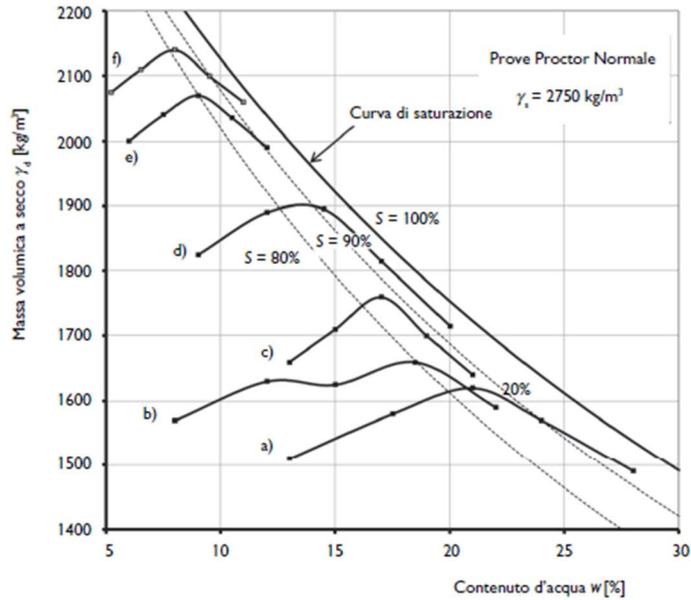


Figura 1.3.2. Prove Proctor di differenti terreni.

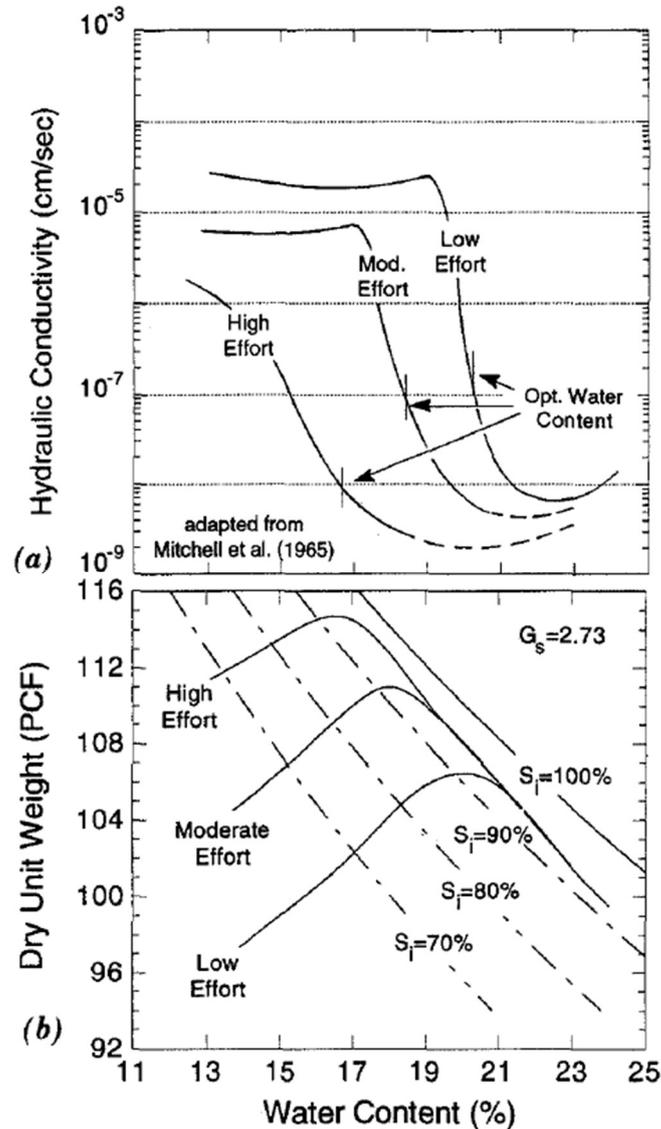


Figura 1.3.3. Correlazione tra prove Proctor e conducibilità idraulica.

In Figura 1.3.2 sono presenti alcune prove Proctor eseguite per differenti tipologie di materiali, i materiali argillosi posseggono una curva Proctor simile alla curva "a".

Dalla curva "a" si osservi come le argille abbiano masse volumiche secche molto inferiori a quelle di altre tipologie di terreni. Inoltre, la curva "a" mostra un picco molto meno pronunciato rispetto alla curva "f"; ciò consente di affermare che anche se durante il costipamento in cantiere vi fosse un contenuto di umidità leggermente differente rispetto al contenuto d'acqua ottimale -ricavato tramite il metodo Proctor- la densità secca finale dello strato non subirebbe una variazione accentuata.

La progettazione della CCL consiste nell'effettuare numerose prove Proctor a differente energia di compattazione, alle quali associare delle prove di permeabilità e graficarle come riportato in Figura 1.3.3.

Successivamente si valuta il campione che soddisfi i requisiti di permeabilità di design, considerando non il contenuto d'acqua ottimale ( $w_{opt}$ ), bensì il contenuto d'acqua ottimale a cui si aggiunge una variazione ( $w_{opt} \pm \Delta w$ ). Tale variazione di idratazione tiene intrinsecamente conto di come non tutto il terreno da compattare sia idratato in maniera omogenea, con un contenuto d'acqua pari a quello ottimale, ma vi potranno essere delle variazioni causate dalla difficoltà nell'idratazione di grandi superfici.

In conclusione, verranno stesi degli strati di spessori di circa  $15 \div 20$ cm, compattati con un rullo compattatore (di solito  $30 \div 40$ ton). Per definire il numero di passate necessarie esistono delle formule empiriche, le quali consentono di valutare il numero di passate in funzione della tipologia di compattatore e dell'energia di costipamento della prova Proctor, oppure si possono eseguire dei campi prova in vera grandezza.

## 1.4. Geosynthetic Clay Liner (GCL).

*"GCL e GMB sono l'innovazione ingegneristica più significativa per il controllo dell'inquinamento e la protezione delle acque da quando sono nate negli anni 90".*

*A. Bouazza*

In Figura 1.3.1\_a e 1.3.1\_b è mostrata la tipica stratigrafia di una discarica confinata con una GCL. Si può osservare la Figura 1.3.1\_b e descrivere la stratigrafia partendo dalla superficie ed addentrando sempre più in profondità, troveremo nell'ordine:

1. Rifiuto da confinare;
2. Strato filtrante;
3. Geotessile;
4. Dreni;
5. Geotessile;
6. GCL.

Dalle stratigrafie della Figura 1.3.1\_b ed 1.3.1\_c si può osservare come GCL sia essenzialmente un'alternativa alla CCL, ma con uno spessore inferiore. Oltre a questa immediata conclusione, la GCL risulta più facile e semplice da installare rispetto alla CCL. Inoltre, la GCL possiede una proprietà di notevole importanza, ovvero il *"self-healing"*, che consiste nell'autoriparazione che si ottiene dal rigonfiamento della bentonite stessa.

Quelle appena elencate sono solo alcune delle principali motivazioni per cui negli anni si è preferito sempre più virare verso l'utilizzo delle GCLs rispetto alle CCLs.

Nel prosieguo della trattazione verranno analizzati i principali aspetti riguardanti il dimensionamento di una GCL e quali siano i fattori che influenzano le sue proprietà nel tempo.

## 2. Variazioni delle caratteristiche chimico-fisiche della GCL in funzione del tempo e dei fenomeni esterni.

Prima di studiare approfonditamente le variazioni dei parametri principali delle GCL nel tempo è necessario individuare quali siano i processi che determinano il fenomeno di trasporto nei mezzi porosi. I processi principali che governano tale meccanismo sono tre: convezione, diffusione e dispersione.

In generale le GCL sono "pacchetti" lineari con una permeabilità molto bassa che varia a seconda delle condizioni al contorno tra i  $10^{-7}$  m/s ed i  $10^{-12}$  m/s, di conseguenza le velocità di trasporto del contaminante nel mezzo poroso risultano ridotte.

Con velocità molto basse la diffusione risulta il fenomeno predominante, altresì nel caso di flusso in materiali a grana grossa (con permeabilità nell'ordine di  $10^{-3}$ ÷ $10^{-4}$  m/s) le componenti dominanti risultano la convezione e la dispersione.

Oltre a questi tre fenomeni che governano il moto, vi sono altri processi chimici e biologici che influenzano il moto del fluido e anche il comportamento del mezzo poroso, i principali sono:

- L'assorbimento;
- Precipitazione;
- Idrolisi;
- Biodegradazione;
- Decadimento radioattivo.

Tali processi chimici e biologici tendono a modificare il flusso all'interno del mezzo poroso, ma al contempo mutano le caratteristiche chimico-fisiche della bentonite presente all'interno della GCL.

Definiti i principali parametri riguardanti il moto di un fluido in un mezzo poroso, è possibile valutare le variazioni dei parametri fisico-meccanici di una GCL in funzione di fattori esterni quali l'idratazione, i cicli termici, la presenza di rifiuti ad alta radioattività, tipologia di contaminanti, etc.

### 2.1. Struttura della GCL.

La GCL è formata da uno strato spesso circa 5÷10mm di bentonite con due strati esterni formati da polimeri geotessili sottilissimi.

Bentonite è un termine che sta ad indicare generalmente materiali argillosi con particolari proprietà di rigonfiamento e bassissima permeabilità (nell'ordine dei  $10^{-9}$  m/s).

Tra i principali componenti della bentonite troviamo la montmorillonite (componente maggiormente presente che può raggiungere anche il 70 % del peso della bentonite), il quarzo, i feldspati, la mica, i carbonati, la cristobalite, i vetri vulcanici, etc.

La bentonite ha la capacità di aumentare di 15÷18 volte il proprio volume secco quando viene idratato assorbendo una quantità di liquido che può raggiungere il 200÷700% del proprio peso

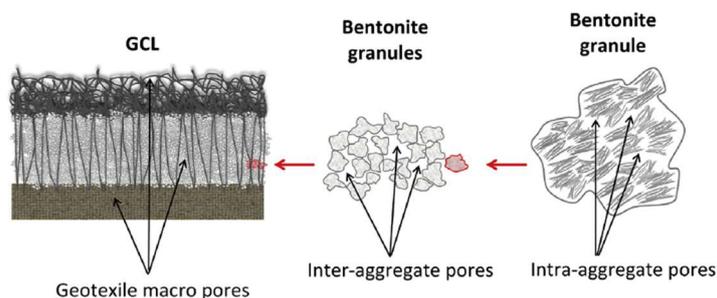
secco. Tale proprietà si vedrà in seguito essere molto importante soprattutto nel caso dell'autoriparazione e del ritiro.

È interessante notare come le formazioni argillose possiedano una porosità molto alta (maggiore del 40%), ma una permeabilità pressoché nulla, poiché le lamelle che le caratterizzano sono così fini da rendere praticamente impossibile qualsiasi flusso.

Le bentoniti commerciali si dividono in due grandi famiglie le bentoniti calciche, ovvero quelle con maggiore presenza di ioni Calcio e le bentoniti sodiche, con maggiore presenza di ioni Sodio, le quali risultano quelle maggiormente utilizzate per gli scopi commerciali. Si sottolinea come la differenza sia data principalmente dalla maggiore presenza di una determinata specie di ioni "scambiabili".

La struttura della GCL è essenzialmente formata da tre tipologie di porosità (Figura 2.1.1), le quali influenzano notevolmente il comportamento della bentonite stessa.

1. Micropori= sono i pori presenti all'interno del granulo della bentonite stessa, queste porosità possono essere interconnesse o meno;
2. Mesopori= queste porosità sono essenzialmente le porosità residue tra un granulo e l'altro;
3. Macropori= sono le porosità presenti nella GCL stessa.



*Figura 2.1.1. Struttura della bentonite.*

## 2.2. Assorbimento e idratazione.

Come già accennato precedentemente la bentonite è un eccellente impermeabilizzante nei confronti di liquidi e gas. Ciononostante, è necessario sottolineare come la sua permeabilità ai gas sia notevolmente influenzata dall'idratazione, mentre tanto la permeabilità ai gas quanto quella ai fluidi è influenzata dal tipo di fluido che la idrata.

È necessario che la bentonite sia adeguatamente idratata affinché essa sviluppi la corretta permeabilità al fluido dettata dal progetto della barriera di contenimento.

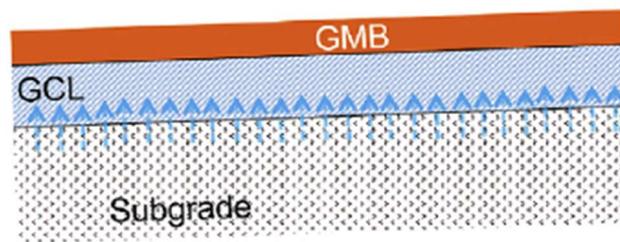


Figura 2.2.1. Idratazione della GCL tramite l'umidità di risalita del terreno di fondazione.

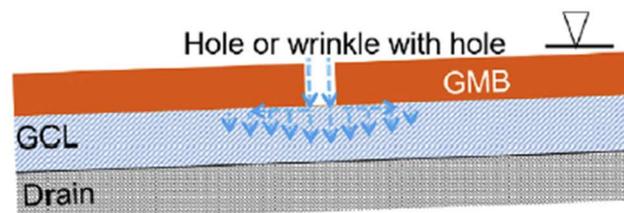


Figura 2.2.2. Idratazione della GCL tramite un foro applicato nella GMB.

Nelle Figure 2.2.1 e 2.2.2 si osservano le principali modalità di idratazione della GCL. In particolare, in Figura 2.2.1, la GCL viene idratata a causa dell'umidità di risalita del terreno di fondazione; viceversa, quando il terreno di fondazione è a grana grossa -perciò drenante- è possibile idratarla tramite un foro nella GMB, come rappresentato in Figura 2.2.2.

È importante accertarsi della qualità dell'acqua che verrà a inumidire la GCL in quanto, come si vedrà in seguito, un fluido eccessivamente acido o basico potrà causare problemi all'interno della bentonite stessa, causando un aumento di diversi ordini di grandezza della permeabilità.

Al fine di studiare in maniera più approfondita l'idratazione risulta necessario definire alcuni parametri per comprendere al meglio la curva di idratazione in Figura 2.2.3 (WRC=Water Retain Curve):

- $w$  = contenuto d'acqua;
- $w_{ref}$  = contenuto d'acqua di riferimento, ovvero il contenuto d'acqua necessario affinché si ottenga la permeabilità di progetto nella GCL;
- $S_r \cong w/w_{ref}$  = grado di saturazione apparente;
- $w_{fdn}$  = contenuto d'acqua dello strato sottostante.

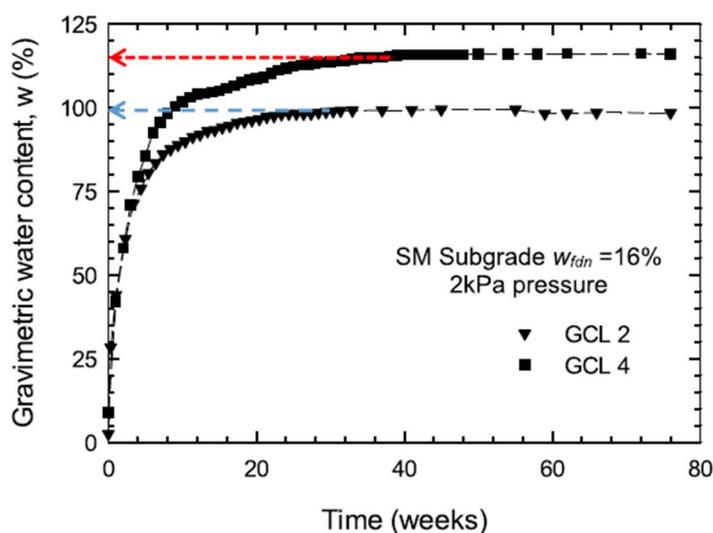


Figura 2.2.3. Idratazione tramite umidità di risalita del terreno sottostante di due campioni di GCL (le cui caratteristiche sono riportate in Tabella 2.2.1).

GCL	GCL Carrier	Subgrade (Table 3)	Bentonite	$w_{fdn}$ (%)	$\sigma_v$ (kPa)	Final GCL	
						W (%)	$S_r \approx w/w_{ref}$ (%)
GCL2 <sup>1</sup>	SRNW*	QUELTS (SM) <sup>2</sup>	Fine	16	2	99	83
GCL4 <sup>2</sup>	Nonwoven	QUELTS (SM) <sup>2</sup>	Coarse	16	2	114	58

Tabella 2.2.1. Descrizione dei campioni.

È stato dimostrato dal Professor Beddoe come cambino notevolmente le WRC di una bentonite in funzione del metodo di costruzione della bentonite stessa. Difatti, la bentonite più grossolana tende ad accumulare una quantità di acqua maggiore rispetto a quella fine. Tale differenza è dovuta al fatto che manufatti differenti e dimensioni del grano differenti creano metodi differenti di compattazione inter-granulare delle fibre.

Un esempio lo si può ricavare dal grafico presente in Figura 2.2.3, ove è possibile osservare due campioni di GCL differenti idratati da un terreno di fondazione con una  $w_{fdn}=16\%$ .

Le due curve in una prima fase (circa 1÷2 settimane) sono essenzialmente identiche. Superate le due settimane esse iniziano a dividersi per poi assestarsi, dopo un periodo di idratazione di circa 35 settimane, ad un valore di contenuto d'acqua pressoché fisso. Si osserva come la curva ottenuta dal campione GCL4 (grana grossa) presenti una idratazione relativa maggiore di circa 15 punti percentuali rispetto al campione a grana fine (GCL2).

Si è dimostrato che la curva di idratazione della bentonite sia molto più influenzata dalla microstruttura stessa piuttosto che dal contenuto d'acqua di riferimento ( $w_{ref}$ ).

È importante concentrarsi anche sulle tempistiche di idratazione per quanto verrà analizzato successivamente riguardo la permeabilità delle GCL nei confronti dei gas. Considerando il grafico in Figura 2.2.3 si ricava come l'idratazione completa della bentonite avvenga dopo circa 35 settimane, dunque un lasso temporale alquanto lungo.

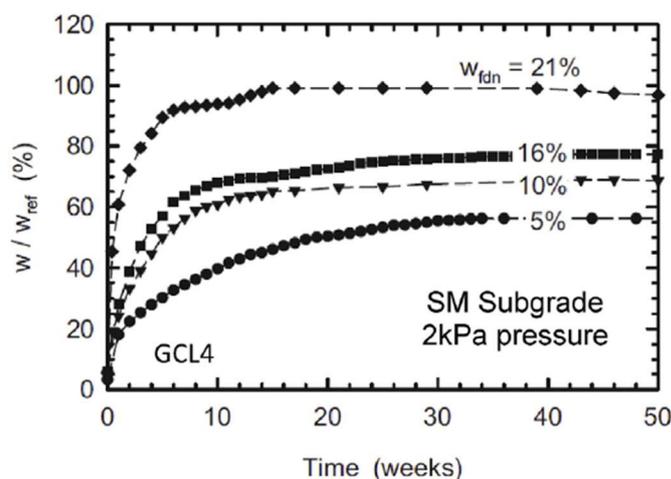


Figura 2.2.4. Idratazione del campione GCL4 in funzione dell'umidità del suolo.

In Figura 2.2.4 sono presenti le curve di idratazione della GCL in funzione del contenuto d'acqua del suolo di fondazione. Si evince come essa riesca ad idratarsi solo sino ad un determinato limite, il quale è funzione dell'umidità del suolo di fondazione, tale per cui, se l'umidità del suolo di fondazione risulterà bassa la bentonite non riuscirà ad idratarsi completamente; viceversa, se l'umidità del sottosuolo è abbastanza elevata vi è la possibilità che la bentonite si idrati completamente.

### 2.3. Moto di un fluido gassoso, relazioni tra permeabilità della GCL e idratazione.

Nonostante le GCL vengano progettate ed utilizzate principalmente come barriere nei confronti dei liquidi, si devono accennare le qualità di bassa permeabilità che presentano nei confronti dei gas e come vari la permeabilità in funzione della percentuale di idratazione.

Un gas in un ambiente aperto si muove essenzialmente a causa di una differenza di pressione o di concentrazione dello stesso. In maniera analoga, un liquido in condizioni di moto libero, si muove a causa di un gradiente di potenziale idraulico che è funzione di velocità, posizione e pressione.

In un mezzo poroso con bassa conducibilità, il fluido essenzialmente si muove attraverso un moto lamellare, ciò comporterà un diagramma delle velocità parabolico, ovvero si avrà una velocità nulla nei punti di contatto tra i granuli, mentre nella zona centrale compresa tra due granuli si raggiungerà il picco di velocità.

Il flusso in questo caso può essere valutato attraverso la legge di Darcy (Equazione 2.3.1):

Equazione 2.3.1. 
$$\{q\} = -K * grad\{h\}$$

Ove  $\{q\}$  è il vettore della portata,  $K$  è la costante di Darcy ed  $h$  è il potenziale idraulico ( $h=z+p/\gamma$ ).

Viceversa, nel caso di flusso di un gas in un mezzo poroso, si deve tenere conto che il flusso è determinato tanto dalla differenza di pressione (cosa che avviene anche nel caso dei liquidi),

quanto dalla compressibilità del gas stesso, contrariamente a quanto avviene nel caso dei liquidi ove si ipotizza incompressibilità del fluido. Considerando la compressibilità del gas, non è più utilizzabile la legge di Darcy, ma sarà necessario formulare una nuova legge di flusso denominata flusso di non-Darcy. Nel flusso di non-Darcy il diagramma delle velocità non sarà più parabolico, con velocità nulle nei punti di contatto dei grani, ma le velocità saranno casuali e non nulle nei punti di contatto coi grani.

Nonostante ciò, si è osservato che se la differenza di pressione è bassa (massimo 80 kPa), allora è valida l'ipotesi di incompressibilità dei gas, di conseguenza il moto di un gas in un mezzo poroso può essere valutato con una buona accuratezza tramite la legge di Darcy (Equazione 2.3.1). Nel caso in esame la GCL svolge una funzione di barriera al vapore da utilizzare per confinare i gas all'interno dei terreni ove le differenze di pressione raramente superano i 10 kPa.

Pertanto, tenendo conto che la differenza di pressione fosse inferiore agli 80kPa, è stato possibile per Bouazza e Vangpaisal eseguire una campagna di sperimentazione utilizzando come modello la legge di Darcy, i cui risultati sono riassunti nelle Figure 2.3.1 e 2.3.2.

Per comprendere i risultati delle Figure 2.3.1. e 2.3.2. è necessario definire la permittività come la permeabilità di un oggetto diviso il suo spessore (Equazione 2.3.2).

Equazione 2.3.2.

$$\psi = \frac{k}{s} = \frac{\left[\frac{L}{T}\right]}{\left[\frac{L}{L}\right]} = [T]^{-1}$$

Bouazza e Vangpaisal hanno valutato la variazione di permittività (Figura 2.3.1) e permeabilità (Figura 2.3.2) di GCLs in funzione del contenuto di umidità delle stesse.

Si è preferito utilizzare la permittività piuttosto che la permeabilità in Figura 2.3.1 poiché si vuole valutare la permeabilità intrinseca del materiale, ovvero la permeabilità dipendente esclusivamente dalla granulometria e dalla disposizione geometrica dei granuli, ma non dalle proprietà del fluido e dallo spessore dello strato.

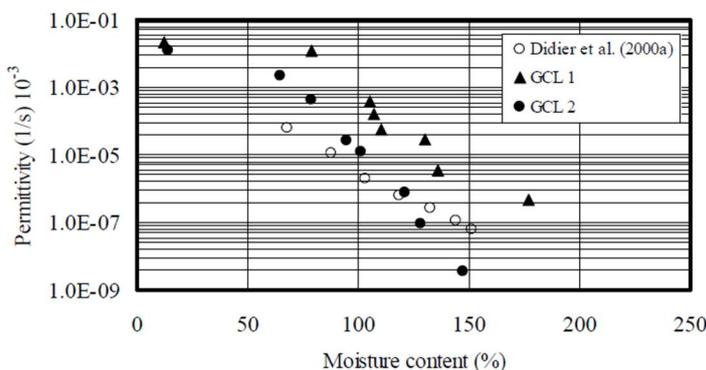


Figura 2.3.1. Permittività in funzione dell'idratazione, confrontando bentoniti di natura differente.

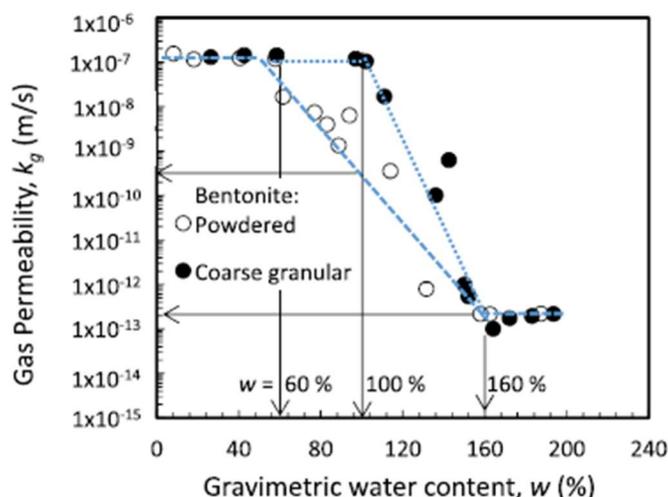


Figura 2.3.2. Permeabilità ai gas in funzione dell'idratazione, confrontando una bentonite grossolana con una bentonite fine.

Nelle Figure 2.3.1 e 2.3.2 si osserva come all'aumentare del livello di idratazione del campione la permeabilità ai gas della GCL diminuisca notevolmente. La diminuzione può arrivare anche a cinque o sei ordini di grandezza. Ciò porta ad alcune interessanti conclusioni.

In primo luogo, è importante sottolineare come le GCL possano essere utilizzate come barriere ai gas, ma solo se adeguatamente idratate. Altro aspetto di cui tener conto è il fatto che, ove i pori a causa dell'idratazione sono pieni di liquido, il gas sarà caratterizzato dal circolare con maggiore difficoltà.

In Figura 2.3.2 si può osservare come vi sia un contenuto d'umidità limite oltre il quale non si otterranno più benefici da un punto di vista della permeabilità ai gas. Nella stessa figura possiamo osservare come, dalle pendenze delle curve, una bentonite fine presenti la tendenza a diminuire la permeabilità in maniera più uniforme rispetto ad una bentonite grossolana. Più il materiale è fine più quest'ultimo riuscirà ad idratarsi in maniera uniforme e di conseguenza svilupperà proprietà con variazioni meno marcate rispetto al caso della bentonite grossolana.

Possiamo inoltre asserire che il posizionamento di una GCL con un'alta percentuale di idratazione come barriera per i gas non risulterà efficace se non costantemente idratata. Anzi, potrà in tal caso rivelarsi dannosa ed in poco tempo comportare l'espulsione di gas presenti nel terreno.

In riferimento al paragrafo 2.2, è possibile osservare che se si è intenzionati ad idratare una GCL sarà necessario molto tempo affinché si raggiunga la massima idratazione possibile.

In conclusione, se si è in presenza di un terreno di fondazione che garantisce un'adeguata idratazione, allora la GCL potrà fungere da barriera ottimale per liquidi e gas, qualora l'idratazione non sia sufficiente la barriera aumenterà la permeabilità ai gas.

## 2.4. Ritiro della GCL.

Le GCL, sebbene siano strutture relativamente semplici da installare va comunque considerato come esse risultino molto grandi. Pertanto, il tempo che intercorre tra la stesura e la copertura può essere anche di mesi. In questo lasso di tempo la GCL è soggetta alle condizioni atmosferiche, con conseguente possibilità, per nulla remota, che sia esposta al sole e al vento che ne velocizzi notevolmente l'asciugatura.

La GMB che isola superiormente ed inferiormente la bentonite (il cui insieme forma la GCL) solitamente è di un colore scuro; perciò, trattiene una quantità maggiore di radiazioni provenienti dall'atmosfera trasformandole in calore, favorendone così il ritiro.

Il problema principale del ritiro non è esclusivamente la riduzione delle dimensioni dovute ai cicli caldo-freddo e umido-asciutto, ma principalmente gli scostamenti che possono nascere tra i pannelli di GCL a causa dei mutui movimenti di scorrimento.

Nelle zone di collegamento, la nascita di questi "gaps" può creare degli avvallamenti che a loro volta potrebbero rappresentare un difetto localizzato.

Brachmann et al. proposero di "incollare" i pannelli di bentonite tra di loro per evitare la possibile creazione di gaps dovuti ai cicli caldo-freddo e ai cicli umido-asciutto.

GCL <sup>a</sup>	Slope	Movement: mm	Exposure: months
W/W	22°	450	60
N/W	18°	350	15
N/W	4°	450	2
N/N	34°	1350	36
N/N	18°	450	5
N/N	4°	600	2
N/N	2-4°	300	2

<sup>a</sup>Cover geotextile/carrier geotextile. W, woven geotextile; N, nonwoven geotextile.  
Data from Koerner and Koerner (2005) and Thiel et al. (2006).

*Tabella 2.4.1. Ritiro in funzione della pendenza dei pendii.*

È interessante osservare come il ritiro sia anche funzione della pendenza del pendio ove viene posta la GCL. In Tabella 2.4.1 è presente uno studio effettuato da Koerner & Koerner e da Thiel et al. nel quale si nota come per pendenze basse (4°) vi sia un ritiro molto pronunciato già dai primi mesi, mentre per pendenze maggiori il ritiro risulti molto più contenuto anche se sono trascorsi molti mesi di esposizione.

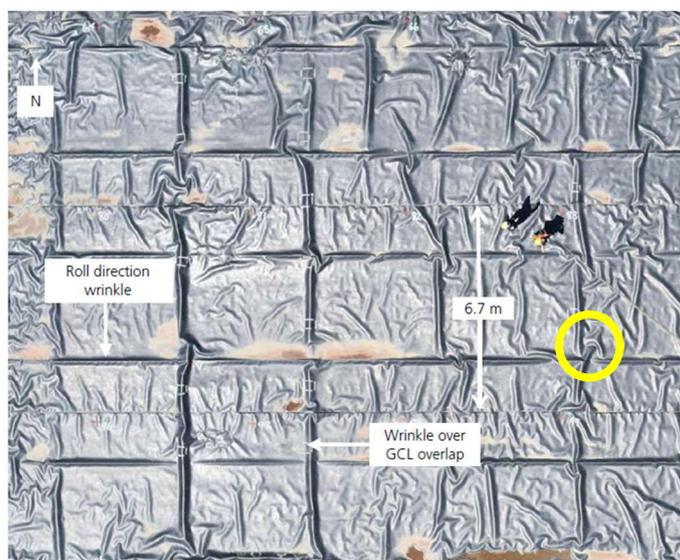
Per concludere, è possibile definire i principali parametri che influenzano il ritiro. Ovverosia il contenuto d'umidità della GCL, la distribuzione granulometrica del terreno sottostante la GCL, i cicli termici e la pendenza della superficie ove è posta la GCL.

Si evidenzia come le componenti principali che influenzano il ritiro siano stati ricavati dagli studi di Rowe.

## 2.5. Difetti nella GCL.

In questo scritto si tratteranno esclusivamente due tipologie di difetti nelle GCL, le pieghe ed i fori.

Le pieghe, come già accennato nel paragrafo precedente, è possibile che vengano a crearsi sulla superficie della GMB a causa del ritiro. In realtà, tali difetti possono formarsi anche solo a causa della posa non perfetta eseguita dall'operaio oppure a causa della sovrapposizione di strati differenti di GCL, la quale avviene quando si devono realizzare barriere di contenimento di dimensioni maggiori rispetto alle dimensioni della singola GMB. Un esempio di pieghe sulla GMB lo si può osservare in Figura 2.5.1.



*Figura 2.5.1. Pieghe e difetti nelle GCL.*

In presenza di tali pieghe il flusso non potrà più considerarsi unidirezionale ma sarà bidimensionale oppure tridimensionale.

Un flusso di tridimensionale viene a crearsi quando due pieghe provenienti da diverse direzioni si intersecano (cerchio giallo in Figura 2.5.1).

L'altro difetto che si analizzerà è il foro, nel quale tenderà a concentrarsi il flusso perché rappresenta un punto di debolezza idraulica della struttura.

Alcuni autori hanno anche ricavato formule analitiche, valide in casi particolari, per lo studio di tali difetti. Dalle equazioni si ottiene, come è lecito immaginare, che un aumento del diametro dei fori o della densità degli stessi porti ad un aumento sempre più pronunciato della permeabilità.

Particolare importanza si deve porre riguardo la formazione di difetti. Essi si formano principalmente durante la stesura della GCL, oppure durante il ricoprimento della stessa.

Tali difetti, se non risultano di dimensioni eccessive, tendono ad autoripararsi grazie alla caratteristica del "self-healing" della bentonite. L'autoriparazione della GCL avviene grazie alla bentonite, la quale è caratterizzata da un aumento del volume, anche di 15÷18 volte, se idratata correttamente. Tale aumento di volume può, in alcuni casi, sigillare completamente il foro o diminuirne considerevolmente le dimensioni.

In letteratura numerosi autori hanno eseguito prove con fori di varie dimensioni nelle GMB, ponendo a contatto la GMB con acqua o altri fluidi. Dopo le loro sperimentazioni sono state ricavate delle dimensioni limite oltre le quali il foro la GCL non riesce ad autoripararsi completamente. Visto che sono state eseguite molte ricerche e prove su tale argomento, i risultati finali sono notevolmente diversi. Per rimanere a favore di sicurezza verranno riportate esclusivamente le dimensioni dei fori con le aree minori.

Shan e Daniel riportano come diametro limite per un foro circolare 30mm, Rowe e Li riportano come dimensione limite per un taglio le dimensioni di 15mm x 120mm. Tali dimensioni sono anche state testate con altri liquidi oltre l'acqua ed hanno sempre portato alla completa autoriparazione del difetto.

Il numero di fori in una GMB è stato stimato da Rowe e Barakat ed è compreso tra 5 fori/ha per GCL posizionate da operai specializzati nella costruzione a 20 fori/ha per GCL posizionate da operai non specializzati.

È possibile che vi sia la compresenza di un foro in una piega della GMB della GCL. In questo caso lo schema che rappresenta il flusso del liquido è riportato in Figura 2.5.2.

Si definisce  $h_w$  come la altezza del percolato, mentre  $h$  rappresenta il potenziale idraulico. Si noti che  $h$  è massimo al centro del foro mentre risulta nullo ad una distanza  $a_0$ , perciò può essere matematicamente calcolato imponendo il potenziale nullo in quel punto ( $h(a=a_0)=0$ ). La variazione locale del potenziale idraulico fa sì che il flusso si direzioni autonomamente verso il foro causando una completa saturazione della GCL sino ad una distanza  $a_0$ , mentre via via che la distanza  $a > a_0$ , la GCL risulterà solo parzialmente saturata.

Il foro costituisce una via preferenziale per il percolato per raggiungere la GCL e successivamente il terreno. Superata la barriera idraulica, il fluido raggiunge il terreno e di conseguenza si muoverà con una velocità funzione della permeabilità del terreno stesso.

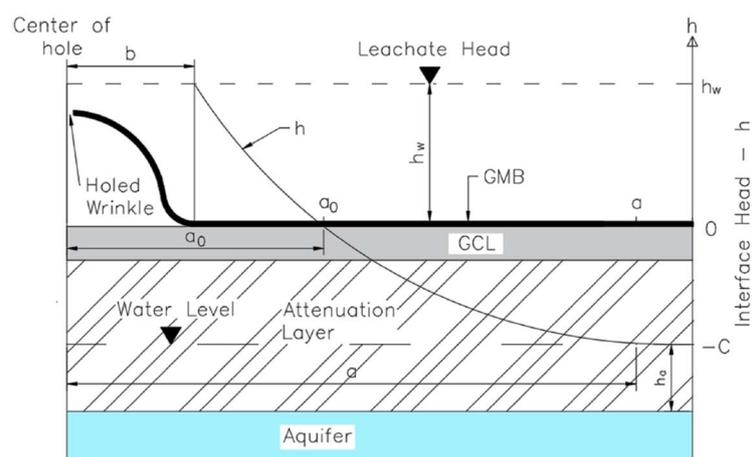


Figura 2.5.2. Variazione del potenziale idraulico nel caso di foro nella GMB.

## 2.6. Cicli termici nelle GCL e cicli asciutto-bagnato.

La GCL, come ogni altra struttura, è soggetta ai cambiamenti atmosferici, a continui sbalzi di temperatura dovuti ai cicli termici stagionali ed alle condizioni atmosferiche giornaliere.

Se si analizzano i cicli termici si deduce come durante un'intera giornata la temperatura dell'aria cambi di ora in ora. Tale variazione di temperatura può essere di notevole importanza nel momento in cui la GCL sarà nelle fasi costruttive.

Viceversa, quando la struttura sarà operativa le variazioni di temperatura giornaliere risulteranno ininfluenti dal punto di vista pratico. In questa seconda fase saranno sicuramente di maggior interesse le variazioni di temperatura governate dai cicli termici stagionali.

Le variazioni stagionali riusciranno a cambiare la temperatura del terreno, corso d'acqua, etc. posizionato al di sopra della GCL e di conseguenza anche la temperatura della GCL stessa.

Brachman et al. hanno valutato la variazione di idratazione dovuta ai cicli stagionali di due GCL (Tabella 2.6.1), le cui caratteristiche sono rappresentate in Tabella 2.2.1.

	Weeks after installation		
	6	42	54
GCL2	88	109	47
GCL4	59	68	36
Date:	Oct 2006	Jul 2007	Sept 2007

*Tabella 2.6.1. Variazione dell'idratazione della GCL2 e GCL4 in funzione dei cicli stagionali, le cui caratteristiche sono riportate in Tabella 2.2.1.*

La Tabella 2.6.1 è essenzialmente una prova pratica delle osservazioni precedenti. La temperatura del terreno è funzione dei cicli stagionali e conseguentemente l'idratazione la seguirà di pari passo, tale per cui è possibile osservare come:

- L'idratazione aumenti notevolmente nel periodo invernale e primaverile, ovvero tra ottobre e giugno, mesi piovosi e con temperature medie non troppo elevate;
- L'idratazione sia molto bassa dopo l'estate, periodo in cui le temperature stagionali sono maggiori e la piovosità inferiore.

È importante sottolineare come tali GCL siano state posizionate in modo da idratarsi attraverso l'umidità del terreno sottostante (come rappresentato in Figura 2.2.1). Perciò i risultati sono notevolmente influenzati dalla piovosità che tende ad innalzare il livello della falda ed aumentare l'idratazione del terreno sottostante la GCL.

Altra importante riflessione la si può trarre osservando la Tabella 2.6.2, i cui dati sono stati ottenuti da Rowe et al.

	Wfdn [%]	W7 [%]	WEI [%]
GCL2	5	16	40
	10	16.3	85
	16	27	88
	21	117	116
GCL4	5	14	83
	16	17	114
	21	127	149

*Tabella 2.6.2. Umidità nelle GCL2 e GCL4 a causa di simulazione di cicli umido-asciutto e nel caso isotermico.*

Si definisce  $w_7$  come l'idratazione della GCL ottenuta in laboratorio simulando cicli termici giornalieri ponendo a contatto la barriera idraulica, per un periodo di sette settimane, con un terreno con una percentuale di umidità pari a  $w_{fdn}$ .

Si definisce  $w_{E1}$  come l'idratazione della GCL ottenuta in laboratorio in condizioni isotermeche simulando il contatto, per un periodo di sette settimane, con un terreno con una percentuale di umidità pari a  $w_{fdn}$ .

Dai valori presenti in Tabella 2.6.2 si deduce come, a causa dei cicli umido-asciutto, la percentuale di idratazione sia drasticamente inferiore se si osserva il campione che tiene conto dei cicli termici rispetto al caso isotermeico. Ovviamente un'inferiore idratazione comporta un maggior ritiro, inferiori proprietà di "self-healing" e maggiore permeabilità ai gas.

I cicli umido-asciutto, se prolungati nel tempo, possono causare un aumento della permeabilità che può raggiungere un range di uno-tre ordini di grandezza (Rowe et al.). Conseguentemente risulta necessario ridurli al minimo.

Per quanto riguarda i cicli termici dovuti al ciclo gelo-disgelo, Kraus et al. hanno eseguito delle prove in laboratorio su alcuni campioni di GCL. Dimostrando come la permeabilità della stessa risulti essenzialmente costante nonostante i cicli (Figura 2.6.1).

È necessario puntualizzare come i cicli utilizzati per redigere il grafico in Figura 2.6.1 non siano cicli gelo disgelo rappresentativi di condizioni di freddo estreme.

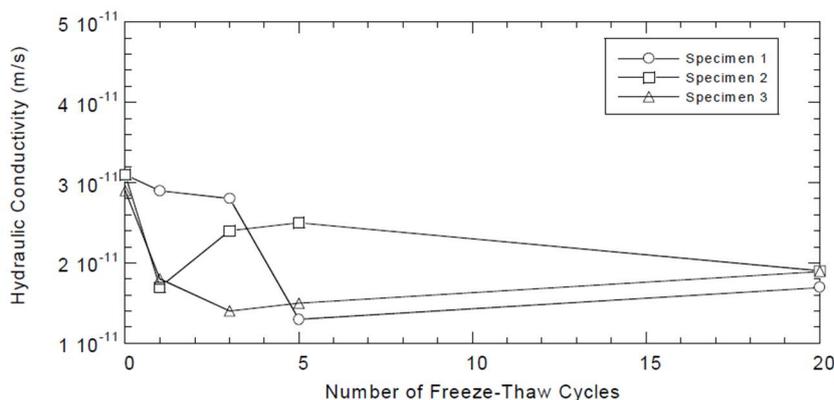


Figura 2.6.1. Variazione della permeabilità in funzione dei cicli gelo-disgelo.

## 2.7. Variazione di permeabilità in funzione della pressione di confinamento.

La pressione di confinamento può far variare la permeabilità della bentonite. In Figura 2.7.1 viene espressa graficamente la permeabilità idraulica di una bentonite soggetta a differenti pressioni di confinamento. Si osserva, generalmente, che un aumento della pressione di confinamento diminuisce la permeabilità a causa di una riduzione della percentuale dei vuoti.

È importante osservare l'elevata dispersione dei dati sperimentali in Figura 2.7.1.

Si ipotizza di considerare una pressione di confinamento di 50kPa per comprendere l'entità della variazione della permeabilità in funzione della pressione di confinamento. A tale pressione di confinamento la permeabilità della bentonite può variare da un minimo di  $2 \cdot 10^{-12} \text{m/s}$  ad un

massimo di  $1.5 \cdot 10^{-10}$  m/s, ovvero sia la variazione può raggiungere anche i due ordini di grandezza. Queste considerevoli dispersioni dovranno essere tenute in conto durante la progettazione. Dalla Figura 2.7.1 si deduce come un aumento della pressione di confinamento tenda a diminuire la dispersione tra i dati sperimentali, oltre che la conducibilità idraulica della bentonite.

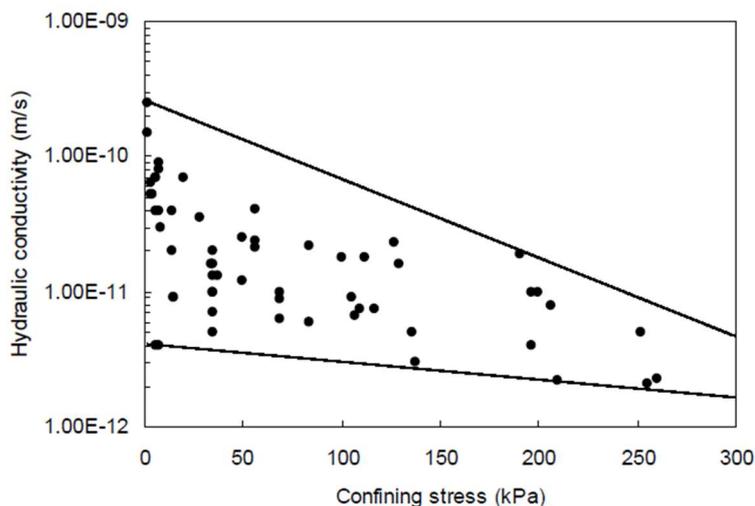


Figura 2.7.1. Variazione della conducibilità idraulica in funzione della pressione di confinamento.

## 2.8. Variazione di permeabilità della GCL in funzione dell'idratazione.

Il confinamento di un inquinante è sempre molto complesso. Poiché, come visto sino ad ora, non è possibile utilizzare un materiale che sia completamente impermeabile, di conseguenza, risulta necessario prendere in considerazione tutti i fattori sopra descritti.

Tali parametri possono, in qualche modo, definirsi "standardizzati" per la progettazione e l'installazione delle GCL. Ove per "standardizzati" si intende che sono esclusivamente funzione della tipologia di bentonite utilizzata per la GCL e delle caratteristiche fisico meccaniche del deposito. In questo capitolo si studierà, invece, lo scambio di ioni tra la GCL e il liquido da confinare, ovvero sia le alterazioni dei parametri fisico-meccanici causate dalla variazione della concentrazione degli ioni che a sua volta sarà funzione anche dell'inquinante da confinare, perciò differente da un caso all'altro.

Lo scambio di ioni tra un liquido ed un solido avviene poiché la concentrazione di una specie di ioni nel liquido è carente rispetto al solido e viceversa, di conseguenza è necessaria per raggiungere l'equilibrio.

Le velocità di scambio degli ioni, invece, dipendono da numerosi fattori quali:

- Concentrazione degli ioni nel percolato;
- Velocità del fluido nel mezzo poroso (condizioni geo-idrauliche);
- Attitudine del solido allo scambio di ioni;
- Presenza di condizioni acide o basiche;
- Condizioni Geochimiche;
- Tipologia di bentonite e quantità di bentonite per unità di area;

- Dimensioni degli ioni scambiati, ad esempio risulta più semplice scambiare uno ione Calcio con uno ione Sodio che il contrario a causa delle dimensioni;
- Presenza di microfratture all'interno delle quali si può concentrare il liquido.

In questo capitolo saranno descritte solo le variazioni di concentrazioni degli ioni principali delle bentoniti, valutando a sua volta le variazioni delle proprietà fisico-meccaniche della stessa.

Per introdurre quanto appena descritto risulta necessario definire quali siano i principali ioni presenti nelle bentoniti sodiche commerciali. Secondo gli studi di Egloffstein risultano essere rappresentati dai valori presenti in Tabella 2.8.1.

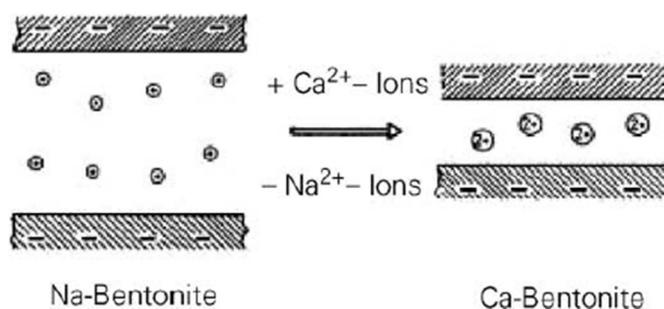
$\text{Na}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{K}^+$	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Al}^{3+}$
50-90%	5-25%	3-15%	0.1-0.8%	<0.5%	<0.5%

*Tabella 2.8.1. Ioni presenti nelle bentoniti sodiche commerciali.*

Le bentoniti sono principalmente formate da montmorillonite (sino al 70% in peso), che risulta a sua volta risulta un forte scambiatore di ioni e perciò fa sì che l'effetto di scambio ionico e le relative conseguenze non siano trascurabili.

Nelle Figure 2.8.1 e 2.8.2 si può osservare un effetto negativo dovuto alla parziale de-laminazione degli strati di silicato. In Figura 2.8.1 viene schematizzato come una bentonite sodica tenda a trasformarsi in una calcica tramite la migrazione di ioni  $\text{Ca}^{++}$  e rilasciando ioni  $2\text{Na}^+$ ; questo scambio ionico fa avvicinare le lamelle che risultano cariche negativamente.

La dimensione media di  $2\text{Na}^+$  è maggiore di quella dello ione  $\text{Ca}^{++}$ , perciò a seguito dello scambio ionico si otterrà una dimensione media del cristallo inferiore che consente maggiore compattazione (Figura 2.8.1).



*Figura 2.8.1. Scambio ionico in una bentonite sodica, rimozione degli ioni sodio a favore degli ioni calcio.*

Dalla maggiore compattazione delle lamelle di argilla si potrebbe dedurre che si genererà un decremento delle porosità ed una conseguente riduzione della permeabilità. Non è però ciò che accade, poiché come visibile in Figura 2.8.2, la bentonite tende ad aggregarsi formando delle macro-lamelle, ovvero una serie di lamelle compattate al di fuori delle quali il fluido può scorrere con minori vincoli.

Questo fenomeno porta ad un aumento anche di un ordine di grandezza della permeabilità a lungo termine.

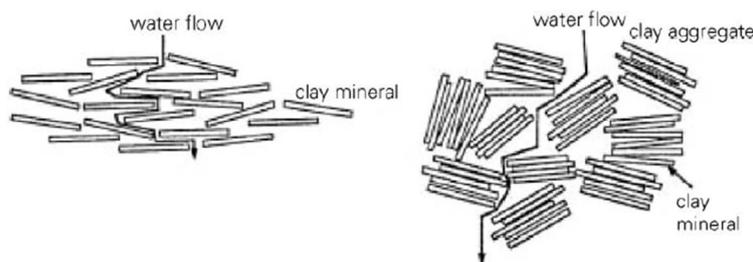


Figura 2.8.2. Bentonite sodica (a sinistra). Bentonite calcica (a destra).

Questa sostituzione atomica, oltre a causare degli svantaggi, quali un aumento della permeabilità, porta anche dei vantaggi, quali la più veloce autoriparazione della bentonite.

Va comunque sottolineato che la bentonite sodica sostituisce nel lungo periodo i propri ioni sodio con ioni calcio, oppure con ioni magnesio. Per lungo periodo si intende che la completa sostituzione degli ioni sodio in ioni calcio può avvenire nel giro di alcuni anni. Conseguentemente sarà presente un lasso temporale abbastanza lungo nel quale si avrà la compresenza di ioni sodio e ioni calcio.

Da ciò si deduce immediatamente che quanto descritto in questo paragrafo risulti riduttivo poiché rappresenta le due condizioni limite: il caso della bentonite collocata originariamente in situ (a tempo  $t_0$ ), e quella a lungo termine (a tempo  $t_\infty$ ).

In realtà esistono tantissime configurazioni in cui la bentonite è contemporaneamente sodica in alcune zone e calcica in altre. Per cui le proprietà si possono semplicisticamente definire come una media pesata delle due bentoniti in funzione del tempo.

## 2.9. Bentonite compatta per confinare rifiuti ad elevata radioattività.

Il decadimento radioattivo non verrà trattato in maniera approfondita, ma si descriverà un esempio per osservare una delle numerose problematiche che possono intercorrere quando si ha le necessità di confinare rifiuti radioattivi.

Un'ottima strategia per confinare rifiuti ad alta attività può essere rappresentata dall'utilizzo di una bentonite compatta, poiché risulta poco permeabile a liquidi e gas. Stoccando rifiuti radioattivi vi è la possibilità di un'interazione tra bentonite e rifiuti, con il conseguente rischio che le reazioni nucleari interagiscano con la bentonite trasformando un elemento atomico di quest'ultima in un altro, con il conseguente rilascio di neutroni.

Un esempio degli effetti che possono verificarsi su una bentonite compatta a causa delle radiazioni nucleari lo si può ricavare dal caso studio osservato da Yong-GuiChen.

Si tratta di alcune prove in laboratorio che tendono a simulare l'effetto di un deposito radioattivo. I rifiuti in oggetto generano un liquido alcalino ( $pH=13$ ) ed alte temperature, che verrà posto a contatto con la bentonite.

L'acqua alcalina prodotta dai materiali cementizi di impermeabilizzazione, combinati con il calore generato dal decadimento nucleare possono causare deterioramento della pressione di rigonfiamento della bentonite.

Il rigonfiamento della bentonite è importante perché va a colmare tutti i vuoti che nascono dalla costruzione del deposito e quelli che vi sono tra diversi blocchi di bentonite adiacenti. Inoltre, la pressione di confinamento aiuta la bentonite a resistere ai movimenti delle rocce circostanti. Dai succitati studi sono stati ricavati i grafici presenti in Figura 2.9.1, che si riferiscono ai campioni le cui caratteristiche sono rappresentate in Tabella 2.9.1.

Test label	NaOH concentration (M)	Temperature (°C)	Test ID	NaOH concentration (M)	Temperature (°C)
A1	0.1	20	C1	0.6	20
A2	0.1	40	C2	0.6	40
A3	0.1	60	C3	0.6	60
A4	0.1	80	C4	0.6	80
B1	0.3	20	D1	1.0	20
B2	0.3	40	D2	1.0	40
B3	0.3	60	D3	1.0	60
B4	0.3	80	D4	1.0	80

Tabella 2.9.1. Descrizione dei campioni utilizzati per ricavare i grafici di cui in Figura 2.9.1.

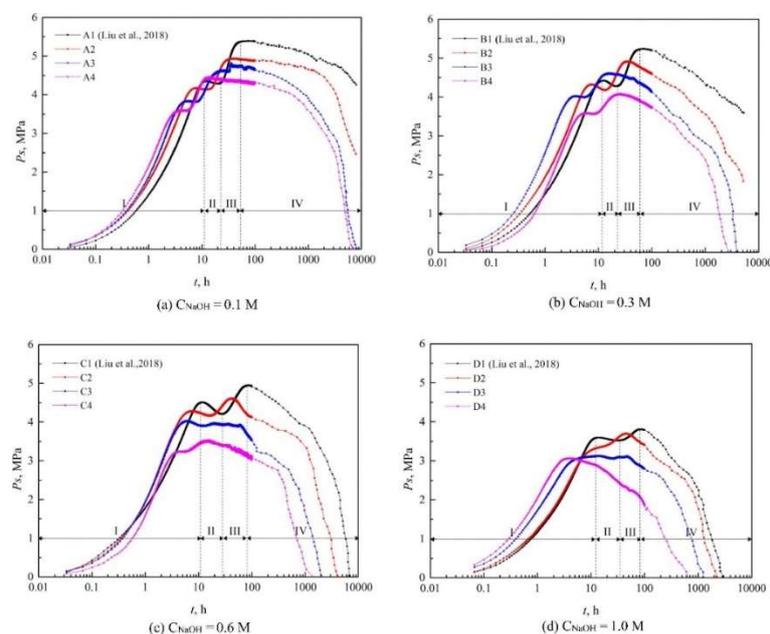


Figura 2.9.1. Relazione tra temperatura del percolato, concentrazione del percolato, tempo e pressione di rigonfiamento.

Dai grafici presenti in Figura 2.9.1 si osserva come nelle prime ore ( $\cong 10 \div 100$ h) il campione raggiunga la pressione di picco, per poi ridurla drasticamente nel tempo. La pressione di rigonfiamento si annulla per ogni campione ad un tempo nettamente differente. In particolare, se le concentrazioni sono basse la pressione si annullerà a  $t \gg 10000$ h, mentre per campioni con concentrazioni alte a  $t \cong 1000 \div 5000$ h.

Riferendosi sempre alla Figura 2.9.1, si può asserire che all'aumentare della temperatura si riduce notevolmente la pressione di rigonfiamento della bentonite. Allo stesso modo, all'aumentare della concentrazione del percolato alcalino la pressione di rigonfiamento di picco tende a diminuire. L'effetto è amplificato notevolmente quando vi è la compresenza di alte temperature ed alta concentrazione di percolato (caso D4) rispetto al caso in cui il percolato sia in quantità inferiore e la temperatura più bassa (caso A1).

Yong-GuiChen ha correlato questo comportamento ad un parametro definito come fattore di danno (Equazione 2.9.1), che è funzione della densità istantanea della struttura ( $\rho_t$ ) e della densità iniziale della bentonite ( $\rho_s$ ).

Equazione 2.9.1. 
$$D = 1 - \rho_t / \rho_s$$

L'equazione esprime mostra come al diminuire della densità della struttura si otterrà un aumento del danno della struttura.

Tale equazione correlata alle prove sperimentali e ad altre equazioni ricavate da Yong-GuiChen, le quali descrivono il comportamento della struttura in funzione della concentrazione e della temperatura hanno consentito di creare un modello che possa predirne il comportamento.

Attraverso l'utilizzo di quest'ultimo è possibile trarre le seguenti conclusioni. Come predetto dal modello ed al contempo osservabile in Figura 2.9.1, una volta raggiunto il picco della pressione di rigonfiamento, la struttura la manterrà approssimativamente costante per un certo lasso temporale, successivamente la pressione decrescerà a causa della combinazione di calore e soluzione alcalina. Di conseguenza, all'aumentare della concentrazione e della temperatura, aumenterà la velocità di degradazione della pressione di rigonfiamento.

Accoppiando il modello ad uno studio al microscopio elettronico si è osservato che fisicamente il degrado della struttura, che porta ad un abbassamento della pressione di rigonfiamento, è generato dalla montmorillonite ed altri minerali, i quali tendono a formare minerali secondari. La formazione di questi minerali modifica i pori rendendoli più piccoli, ma interconnessi. A sua volta, l'interconnessione dei pori, fa in modo che il percolato possa disciogliere e denudare i nuovi minerali, creando così fratture. A sua volta, nelle fratture si stagnerà il percolato che tenderà ad ingrandirle, disciogliendo la montmorillonite presente attraverso i passaggi appena descritti. Di conseguenza si ricade in un "circolo vizioso" che tenderà, col tempo, a danneggiare maggiormente la bentonite.

Come già precedentemente asserito, questo è solo uno degli effetti che possono nascere confinando dei rifiuti nucleari. Tale esempio però, può facilmente essere utilizzato per rimarcare alcuni concetti generali validi anche al di fuori del caso specifico analizzato in questo punto.

Risulta importante rimarcare come l'autoriparazione della bentonite sia funzione della pressione di rigonfiamento (a sua volta funzione dell'idratazione della bentonite), per cui una riduzione nella pressione di rigonfiamento causata da fattori esterni o dall'insufficiente idratazione, può generare difetti localizzati quali "gaps", fori causati dalla stagnazione del liquido da contenere, etc. che tenderanno ad innalzare la permeabilità globale della bentonite stessa. A tale effetto va aggiunto che un'alta concentrazione di inquinanti nel percolato porta ad effetti negativi prematuri causati dallo scambio ionico, rispetto al caso in cui il percolato sia molto diluito. Gli effetti di dilavamento e degrado delle bentoniti sono favorite nelle zone ove stagna il liquido, difatti le porosità non interconnesse sono positive dal lato ambientale poiché imbrigliano l'inquinante (verrà spiegato ampiamente nei prossimi capitoli per i PFAS), ma al tempo stesso fungono da siti ove il percolato tende a permanere, velocizzando il degrado della struttura.

### 3. Presenza di batteri, virus e PFAS nei percolati delle discariche e nelle acque.

#### 3.1. Interazione suolo-patogeni.

Il suolo è un complesso ecosistema composto sia da organismi aerobici che anaerobici, i quali vivono sia nella zona insatura che in quella satura e possono anche sopravvivere molto in profondità nel terreno.

Un patogeno potrebbe risultare dannoso per un uomo solo se la sua concentrazione risulta superiore alla concentrazione limite ammissibile dall'organismo. Questo valore limite risulta differente da persona a persona ed è funzione del tipo di patogeno.

Di conseguenza, il legislatore dovrà porre dei limiti che tengano conto delle persone più fragili della società affinché, nel caso utopico di un limite perfettamente valutato e rispettato, nessuno possa essere in qualche modo danneggiato dal patogeno in oggetto.

Nella società moderna questi organismi presenti nel terreno cambiano continuamente in concentrazione e tipologia a causa delle attività dell'uomo. L'antropizzazione sta causando l'immissione di una quantità esorbitante di patogeni, i quali possono risultare nuovi per i terreni e potrebbero potenzialmente minare l'equilibrio generatosi nel tempo.

Come vengono immessi i patogeni nell'ambiente dall'uomo?

Per rispondere a tale quesito è necessario definire i *"municipal solid waste"* (MSW), ovvero i rifiuti solidi che vengono prodotti dalla società.

I MSW che ogni singolo cittadino italiano produce corrispondono a circa 488 kg annui.

I MSW vengono in parte riciclati, in parte conferiti in discarica ed un'ultima quota parte viene trattata prima del trasporto a discarica affinché venga resa poco impattante dal punto di vista ambientale.

I rifiuti una volta in discarica, come visto precedentemente, non sono completamente confinati dall'ambiente esterno, ma vi possono essere delle infiltrazioni che a loro volta generano percolato. La quota parte di quest'ultimo non intercettata dai dreni si disperderà nelle falde e nel terreno, causando un inquinamento diffuso. Come stabilito dalla normativa, il compito di una discarica consiste nel limitare e ritardare, quanto più possibile, il trasporto di inquinanti al di fuori della zona confinata. Va sottolineato come il contatto tra la barriera minerale e l'inquinante possa tendere a ridurne il potenziale distruttivo, ma ciò verrà spiegato nelle prossime sezioni.

Oltre ai MSW, un cittadino italiano consuma giornalmente 150÷240 litri d'acqua.

L'acqua utilizzata, qualora non vi siano perdite nelle tubazioni che la trasportano dalle nostre abitazioni ai depuratori, verrà raccolta in appositi centri e adeguatamente trattata prima di essere reimpressa nell'ambiente. Anche in questo caso, il trattamento non potrà rimuovere il 100% dei patogeni presenti, ma li ridurrà drasticamente.

Quanto finora esposto consente di affermare come il rilascio di patogeni nell'ambiente non sia causato in via esclusiva dalle industrie, ma anche dai rifiuti domestici e dalle acque reflue.

Altro aspetto su cui focalizzarsi è il tempo di sopravvivenza del patogeno in un ambiente. In questo caso non esiste una regola generale che definisca il tempo di sopravvivenza del patogeno in funzione luogo in cui è stato immesso, poiché è differente a seconda dell'ambiente cui è posto a contatto. Cionondimeno è lecito supporre che non rimanga immutato nell'ambiente per un tempo infinito.

Nonostante ciò, risulta necessario minimizzare l'immissione di patogeni nell'ambiente, anche perché va ricordato che *"laghi e fiumi sono idraulicamente connessi alle acque di falda, per cui un inquinante che contamina le acque di falda contamina le acque di superficie e viceversa"* (A.K. Tokranov).

Una minore immissione di patogeni nell'ambiente può essere ottenuta tramite:

- Un incremento dell'efficienza dei depuratori, al fine di rimuovere una percentuale maggiore di patogeni dalle acque;
- Studi ed utilizzo di barriere minerali per il confinamento dei rifiuti. Studi specifici che mirino a comprendere come e se le barriere minerali riescano a ridurre il potenziale inquinante dei contaminanti presenti nel percolato;
- Campagne di sensibilizzazione nei confronti della popolazione per ridurre gli sprechi e i rifiuti;
- Informazioni e sanzioni alla popolazione che non si comporta correttamente nella gestione e nello smaltimento dei rifiuti.

Questi punti rappresentano solo alcune delle azioni necessarie per diminuire l'immissione dei patogeni nei terreni.

Lo studio della trasmissione e della nascita di nuovi patogeni è molto importante per la salute umana, poiché i nuovi virus e batteri saranno sempre più pericolosi per l'uomo, considerando che quest'ultimi hanno sviluppato, nel corso degli anni, una preoccupante resistenza agli antibiotici, dovuta essenzialmente al loro frequente uso ed al consumo indiretto da parte della popolazione. Alcuni studi del Dottor Zaniboni et al., dimostrano come già dall'infanzia i bambini in età preadolescenziale (minori di 14 anni) vengano "educati" all'uso degli antibiotici senza infondere in loro la consapevolezza dell'esistenza della resistenza agli antibiotici.

Al massiccio uso di antibiotici da parte della popolazione, si aggiungono anche quelli che vengono assunti indirettamente dall'uomo attraverso il cibo.

Ciò avviene, in quanto, l'utilizzo di antibiotici è molto diffuso, soprattutto nell'industria ittica (allevamento per specie quali il salmone) e nell'industria della carne (allevamenti intensivi), a cui si aggiunge il massiccio uso di pesticidi, fungicidi, ed antibiotici usati in agricoltura.

Un utilizzo eccessivo potrebbe diffondere ed accumulare il gene dell'antibiotico-resistenza nei batteri infettivi, rendendoli più difficili da contrastare.

Concludendo, risulta molto importante ridurre la trasmissione di patogeni nei terreni, nell'aria e nell'acqua per evitare l'insorgenza di nuove malattie sconosciute, ma risulta altresì importante abbassare l'utilizzo degli antibiotici per ridurre il gene dell'antibiotico-resistenza in numerosi batteri. La riduzione di questo gene potrebbe aiutare ad abbassare l'antibiotico-resistenza presente nei patogeni, mentre una maggiore consapevolezza del potere inquinante del cittadino consentirebbe alla collettività di inquinare meno.

## 3.2. PFAS, origine e composizione chimico-fisica.

PFAS è un acronimo che indica le sostanze per- e polifluoroalchiliche. Tali sostanze vengono utilizzate per produrre pentole e padelle, abbigliamento, lubrificanti, pesticidi per l'industria alimentare e per l'agricoltura, pittura, nell'industria elettronica, etc.

Vengono spesso utilizzati in molti ambiti poiché posseggono contemporaneamente la proprietà idro-fobica ed oleo-fobica. Tali caratteristiche sono molto utili nell'ambito industriale considerato che consentono di creare sia oggetti di uso comune, quali pentole e padelle antiaderenti (con un film idro e oleo-fobico), che materiali speciali, quali il liquido estinguente presente negli estintori (in tal caso le caratteristiche dei PFAS consentono di soffocare con maggiore efficienza l'incendio rispetto al caso in cui si utilizzasse esclusivamente l'acqua).

Le caratteristiche proprie dei PFAS fanno sì che tali sostanze risultino alquanto difficili da essere smaltite naturalmente, causando un'estrema persistenza nell'ambiente e nell'uomo. Secondo numerosi studi i percolati nelle discariche di tutto il mondo contengono ingenti quantità di PFAS e negli anni enormi quantità di PFAS sono state immesse dalle industrie nell'ambiente.

Per trovare il primo caso di immissione incontrollata di PFAS in Italia si deve ritornare nel 1965 a Trissino (VI). In quell'anno il gruppo Marzotto aprì la Rimar, ovvero un centro ricerche finalizzato a produrre sostanze che rendessero impermeabili i tessuti. Dal 1966 Rimar iniziò a produrre dei composti perfluoroalchilici, le cui scorie di lavorazione vennero riversate senza alcun controllo nel torrente Poscola.

Solo nel 2000 l'Europa inizierà ad interessarsi a tali sostanze, mentre solo nel 2006 vennero valutate le concentrazioni di PFAS nei fiumi europei. Da tali studi si evinse come i fiumi Veneti ed il Po possedessero altissime concentrazioni di PFAS.

Dagli studi ad oggi disponibili si è dimostrato come la presenza di PFAS nelle acque e nei generi alimentari possa causare numerosi danni alla salute, quali ad esempio cancro, malformazioni per i nascituri, malattie tiroidee e diabete. Inoltre, vi sono studi in corso che ritengono, con buona probabilità, che i PFAS possano essere associati a malattie cardiovascolari ed ischemie.

Con il termine PFAS ci si riferisce a un gruppo di oltre 6000 composti. In generale si può rappresentare una molecola di PFAS tramite seguenti elementi: una catena di atomi di carbonio, zolfo e fosforo (Figura 3.2.1\_a). Dal sottogruppo degli PFAS si può citare la famiglia dei PFOA, che è composta anch'essa da una catena di atomi di carbonio e fosforo, ma sostituisce il gruppo solfonico ( $\text{SO}_3\text{H}$ ) con il gruppo carbossilico ( $\text{COOH}$ ), come rappresentato in Figura 3.2.1\_b.

Tali elementi consentono un'eccezionale resistenza alla degradazione naturale ed il fosforo offre l'idro ed oleo-fobia a PFAS e PFOA. Difatti posseggono una testa idrofila ed una coda idrofoba, come mostrato in Figura 3.2.1\_c.

È importante sottolineare che il comportamento chimico-fisico degli PFAS non è funzione della famiglia di appartenenza, ma della lunghezza della catena. Difatti si possono dividere gli PFAS in:

- PFAS con corta catena (PFAS con un numero di atomi di carbonio inferiore a 6/7). Di cui fanno parte: PFCAs con 7 o più atomi di C, PFOA, PFSA con 6 o più atomi di C, PFOS, PFHxS;

- PFAS con lunga catena (PFAS con un numero di atomi di carbonio superiore a 6/7). Di cui fanno parte PFSA, PFHxA, PFHpA, PFBS.

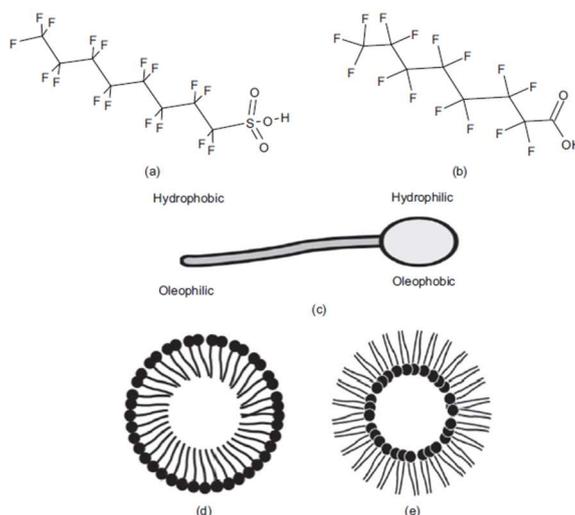


Figura 3.2.1. Composizione dei PFAS e metodologie di unione dei PFAS per risultare idrofobici oppure oleofobici.

Gli PFAS a corta catena risultano più idrofobici di quelli a lunga catena, inoltre a causa della minore idrofobicità gli PFAS a lunga catena risultano più facili da assorbire dai terreni.

La struttura a lunga catena gli consente minore mobilità nel suolo rispetto agli PFAS a corta catena, la cui maggiore mobilità permette ad essi di essere rilasciati con maggiore facilità dai rifiuti, con conseguente maggiore difficoltà nel confinamento.

Queste considerazioni sono sufficienti per intuire che i diversi comportamenti dettati dalle differenti strutture degli PFAS (lunga catena e corta catena), porteranno a soluzioni differenti per contenerli.

Intorno agli anni 2000 l'Italia ed il mondo intero hanno iniziato a porsi il problema degli PFAS. Ci si è chiesti come si possa ovviare ad anni di inquinamento indiscriminato da parte delle industrie, le quali hanno riversato tale inquinante nei fiumi e nei terreni senza una adeguata depurazione, e come rimuoverli.

*“Come primo passo si è iniziato a eliminare la produzione dei PFAS a corta catena, ma conseguentemente l'industria ha iniziato la produzione di PFAS a lunga catena”* (Vierke et al.), che sicuramente risultano più semplici da isolare, ma rimangono dei forti inquinanti. Questa scelta non ha risolto il problema ma lo ha semplicemente sostituito con un altro. Difatti, gli PFAS a corta catena sicuramente risultano più difficili da isolare rispetto a quelli a lunga catena, ma la soluzione non poteva essere semplicemente sostituire un inquinante con un altro.

A prova di ciò si possono valutare criticamente i valori medi delle concentrazioni di PFAS nelle discariche di molti paesi del mondo, riportati in Tabella 3.2.1. Essa dimostra come l'industria abbia continuato a produrre utilizzando semplicemente una nuova tipologia di inquinante, che successivamente sarebbe stato lentamente rilasciato nei percolati delle discariche di tutto il mondo.

È interessante considerare come nella maggior parte delle discariche del mondo siano presenti concentrazioni maggiori di PFAS a lunga catena nei percolati rispetto agli PFAS a corta catena, ad esclusione della Cina, ove si osserva il contrario.

PFAS compounds	Concentration (ng/l)																	
	Australia <sup>a</sup>		Victoria (Australia) <sup>b</sup>		Ireland <sup>c</sup>		Germany <sup>d</sup>		Spain <sup>e</sup>		China <sup>f</sup>		Canada <sup>g</sup>		USA <sup>h,i</sup>			
	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Site 1	Site 2	Site 3	
*PFHxA (C <sub>8</sub> F <sub>10</sub> CO <sub>2</sub> H)	73-25000	1700	110-7740	1710	NA	NA	<0.37-2509	234	102-692	325	146-4430	1429	670-2300	1411	3560	3570	8300	
**PFHpA (C <sub>9</sub> F <sub>11</sub> CO <sub>2</sub> H)	18-4400	430	40-1700	410	NA	NA	<0.12-280	48.1	<LOD-78	20	75-5830	1298	240-690	439	1060	1180	6500	
**PFBS (C <sub>8</sub> F <sub>9</sub> SO <sub>2</sub> H)	NA	NA	40-23000	2110	<0.1-17,000	1100	<0.39-1356	220	<LOD-529	132	1000-41600	15236	44-190	94	3150	2250	2200	
∧PFOA (C <sub>8</sub> F <sub>10</sub> CO <sub>2</sub> H)	17-7500	690	90-3120	790	9-11000	790	<0.4-926	145	387-584	461	281-214000	49246	300-1500	649	2200	2620	4800	
∧∧PFOS (C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> F <sub>7</sub> SO <sub>2</sub> H)	13-2700	310	20-1200	320	<0.1-7400	270	0.01-235	30.9	<LOD-43	11	1150-6020	2716	220-4400	1094	557	875	390	
∧∧PFHxS (C <sub>8</sub> F <sub>9</sub> SO <sub>2</sub> H)	56-16000	1200	30-2410	550	<0.1-2600	200	<0.24-178	22.2	<LOD	—	ND-479	218	85-540	323	2250	651	4100	

<sup>a</sup>Gallen *et al.* (2017).

<sup>b</sup>Simmons (2019).

<sup>c</sup>Harnd *et al.* (2019).

<sup>d</sup>Buch *et al.* (2010).

<sup>e</sup>Puertes *et al.* (2017).

<sup>f</sup>Yan *et al.* (2015).

<sup>g</sup>Benskin *et al.* (2012).

<sup>h</sup>Solo-Gabriele *et al.* (2020).

<sup>i</sup>Masoner *et al.* (2020).

Category of compounds: \*short-chain PFCA; \*\*short-chain PFSA; ∧long-chain PFCA; ∧∧long-chain PFSA, NA = Not available, LOD = limit of detection.

*Tabella 3.2.1. Tipologie di PFAS presenti nelle discariche dei maggiori paesi del mondo.*

Attualmente solo alcuni paesi del mondo hanno delle regolamentazioni riguardo i PFAS, overosia dei limiti massimi superati i quali l'acqua non può considerarsi più potabile.

È importante sottolineare come questi limiti siano notevolmente diversi da paese a paese e come siano ancora poche le nazioni che hanno posto un valore soglia alla concentrazione di PFAS nelle acque potabili.

*“L'ampia variazione nelle linee guida dei vari paesi, riguardo i livelli massimi di concentrazione nelle acque potabili, riflettono le differenze nella percezione dei rischi per diversi paesi e probabilmente anche l'incertezza nell'approccio scientifico adottato per la valutazione dei rischi”* (A. Bouazza).

### 3.3. Concentrazione Critica delle Micelle ed utilizzo delle GMB per confinare i PFAS.

Il motivo per il quale il confinamento degli PFAS risulta molto complicato è dovuto in larga parte dalla CMC (concentrazione critica delle micelle), ovvero una concentrazione superata la quale gli PFAS riescono a disporsi in modo da risultare oleo-fobici o idro-fobici.

Si definisce la CMC come quella concentrazione limite di PFAS presente in acqua oltre la quale le code delle micelle tendono ad aggregarsi, come schematizzato in Figura 3.2.1\_d. Se la concentrazione risultasse inferiore alla CMC gli PFAS si troveranno liberi nel fluido, qualora la concentrazione aumentasse sino al raggiungimento della CMC, allora gli inquinanti tenderanno ad aggregarsi spostando le code idrofobiche verso l'interno (se si tratta di un solvente polare tipo l'acqua), viceversa se gli PFAS si trovassero a contatto con un materiale idrofobico tipo il polimero HDPE, allora tenderanno a unire le teste idrofile verso un punto centrale come accade in Figura 3.2.1\_e.

La CMC può essere ricavata rappresentando graficamente la tensione superficiale della soluzione in funzione della concentrazione dell'inquinante. In Figura 3.3.1 si può osservare come la CMC sia il punto in cui l'andamento della curva della tensione superficiale cambi. La tensione superficiale decresce all'aumentare della concentrazione, sino al raggiungimento di una concentrazione critica, sopra la quale non si registrerà più decremento della tensione superficiale, ma si otterrà una tensione superficiale costante al crescere della concentrazione.

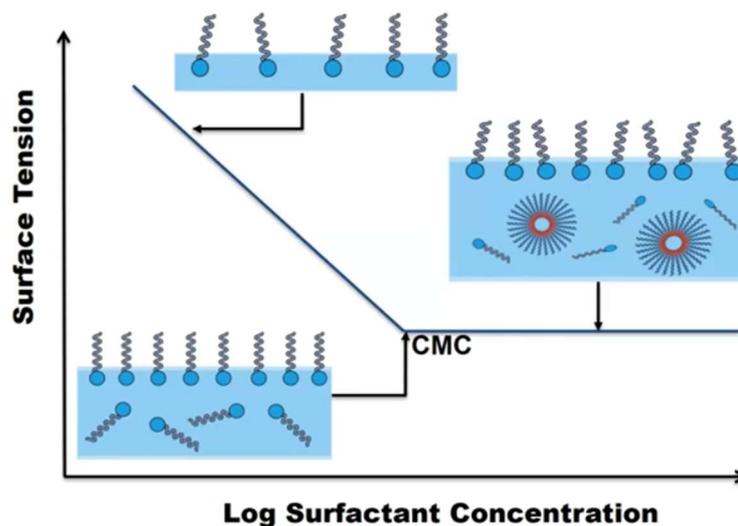
L'unione delle teste degli PFAS, come accade in Figura 3.2.1\_e, li facilita nell'attraversamento delle zone amorfe del polietilene.

Yu et al., tramite alcuni studi, hanno verificato che la CMC degli PFAS in acqua è pari a 4.5 g/l, mentre la CMC di PFOS in acqua corrisponde a 15.7 g/l.

Definita la CMC è immediato intuire come le GMB formate da HDPE non siano raccomandate per il deposito a lungo termine di zone dove sono presenti PFAS in forte concentrazione, ciò è dato dal fatto che le GMB vengono attraversate dagli PFAS se la concentrazione di quest'ultimi risulta maggiore della CMC.

La CMC è una concentrazione piuttosto alta, che difficilmente viene rilevata come valore medio delle concentrazioni dei percolati di discarica. Nonostante ciò, si osserverà successivamente nel capitolo 5 come le concentrazioni medie di PFAS in alcune discariche possano raggiungere ordini di grandezza pari a  $10^6$  ng/l, conseguentemente non è escluso che livelli di concentrazione superiori alla CMC possano essere posti a contatto localmente alle GMB delle discariche e con il conseguente superamento della stessa attraverso un flusso diffusivo.

Parametro ancora più importante, che non consente l'utilizzo delle GMB per il confinamento di PFAS, è la scarsa resistenza chimica delle GMB, a cui si aggiunge anche la similarità al contaminante che si vuole isolare (idrofobicità e polarità), che consente agli PFAS di diffondersi all'interno della GMB. Esse, difatti, tendono a rompersi a causa della fatica dovuta alla forte concentrazione della sostanza inquinante, per cui non verranno mai utilizzate da sole ma sempre accoppiate a delle barriere minerali quali la GLC.



*Figura 3.3.1. Tensione superficiale in funzione del logaritmo della concentrazione del solfante. Il punto di variazione delle due curve definisce la CMC.*

Nonostante l'uso esclusivo di GMB per il contenimento di PFAS sia sconsigliato, esse però possono fungere da ritardatori del flusso. In particolare, se si è in presenza di concentrazioni di PFAS inferiori alla CMC è possibile verificare, dai dati riportati in Figura 3.3.2, come differenti tipologie di GMB si comportino a differenti temperature. In Figura 3.3.2 sono riportate le concentrazioni di PFAS corrispondenti alle concentrazioni rilevate dal lato opposto della GMB. Si osserva come un aumento della temperatura possa diminuire il tempo necessario per l'attraversamento da parte

del fluido. Si sottolinea che in questi test sono state valutate due tipologie di GMB, una LLDPE ed una LLDPE co-estrusa (CoEx).

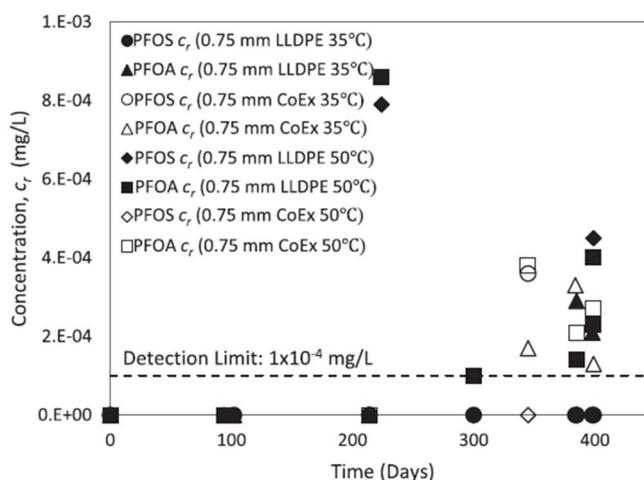


Figura 3.3.2. Concentrazione del contaminante in uscita da una GMB 0.75mm LLDPE e da una GMB 0.75mm CoEx.

### 3.4. PFAS, confinamento attraverso l'utilizzo di barriere minerali.

Sono state valutate differenti metodologie per ridurre le concentrazioni di PFAS nei percolati ma, nonostante gli enormi sforzi effettuati dai governi e dai ricercatori di tutto il mondo, non si è ancora trovato un metodo che sia economico ed al contempo efficace per confinare grandi masse di acque inquinate. Un sistema che, secondo recenti studi, potrebbe essere efficace e relativamente economico per contenere i PFAS consiste nell'utilizzo delle barriere minerali ovvero tramite le GCLs.

Per introdurre gli effetti di riduzione delle concentrazioni di PFAS grazie alle GCL si analizzano i test condotti da Bouazza nel 2021, dai quali è stata ricavata la Figura 3.4.1.

La Figura 3.4.1\_a rappresenta i risultati che sono stati ottenuti dalla variazione di permeabilità nel tempo di alcuni provini di GCLs, in particolare i campioni sono stati così nominati:

- GCL1 → GCL non modificata;
- ACA-GCL → GCL attivata con carbonio. Corrisponde alla GCL1 con un'aggiunta del 16% in peso (secco) di carbonio attivo.

In Figura 3.4.1\_a si osserva diminuzione nel tempo della permeabilità per quattro campioni idratati con differenti fluidi:

- ACA-GCL permeato con acqua;
- ACA-GCL permeato con percolato contenente PFAS;
- GCL1 permeato con acqua;
- GCL1 permeato con percolato contenente PFAS.

Va sottolineato come tali risultati si riferiscano alle permeabilità delle GCLs rilevate nel breve periodo (160 giorni) rispetto alla vita utile, la quale secondo la normativa dovrebbe essere di alcuni anni.

Nonostante ciò, si osserva come la pendenza della retta interpolante i punti sperimentali (velocità di diminuzione della permeabilità) sia pressoché identica nel caso di tre campioni su quattro. Solo la permeabilità del quarto campione (GCL1 permeato con acqua) rimane costante ad un valore di circa  $2.8 \cdot 10^{-11}$  m/s. Le permeabilità dei campioni ACA-GCL sono sempre maggiori della permeabilità del campione GCL1 permeato con acqua o con percolato contenente PFAS.

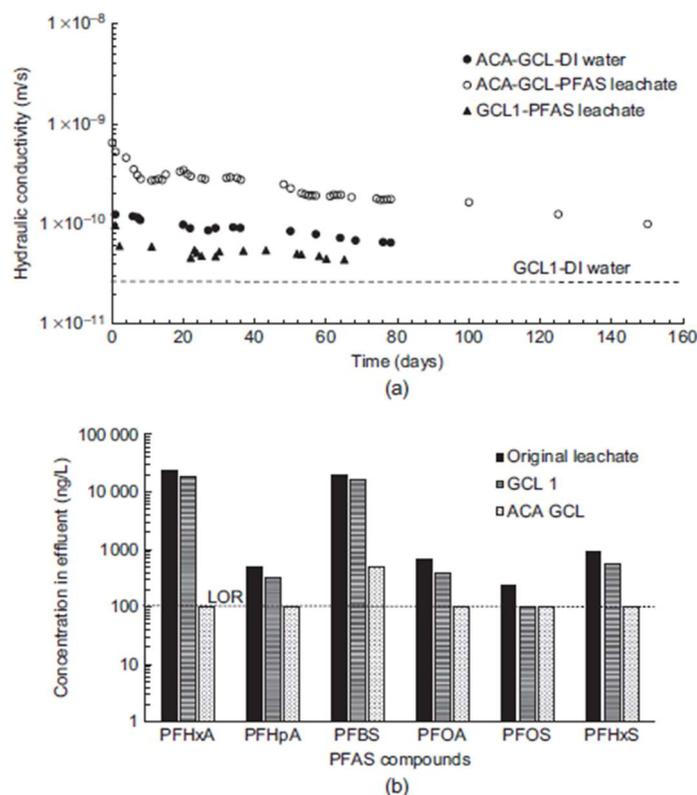


Figura 3.4.1. (a) Conduttività idraulica di due GCL differenti in presenza di acqua e di percolato con presenza di PFAS. (b) Concentrazione di PFAS nel percolato dopo aver attraversato le GCL.

Questo risultato potrebbe sembrare controintuitivo poiché ci si aspetterebbe che una GCL modificata sia meno permeabile ai PFAS. In realtà, i carboni attivi nella GCL aumentano la permeabilità, ma in concomitanza tendono ad assorbire una maggiore quantità di PFAS rispetto alla GCL non modificata (GCL1). Ciò è rilevabile osservando la Figura 3.4.1\_b, nella quale sono presenti i risultati ottenuti dopo 50 giorni di permeazione.

Dalla Figura 3.4.1\_b si noti come la GCL non attivata praticamente non riduca la concentrazione di PFAS nel percolato, mentre la ACA-GCL riesca a diminuire le concentrazioni di quasi tutte le tipologie di PFAS a valori inferiori al LOR (o LOQ).

Il LOR (o LOQ) corrisponde al valore minimo rilevabile dalle analisi effettuate ed in questo specifico caso risulta pari a 100 ng/l.

Vi è l'eccezione del PFBS, il quale da Figura 3.4.3 si osserva essere a corta catena, esso viene ridotto solo sino alla concentrazione di 800 ng/l. Va comunque tenuto conto come la concentrazione di partenza fosse pari a 25000 ng/l, per cui la ACA-GCL ha consentito di ridurre la concentrazione dell'inquinante nel percolato di quasi il 97%.

Si noti come la maggior parte dei PFAS in Figura 3.4.1\_b siano a lunga catena, per cui come si deduce dal grafico e secondo gli studi Chan et al.: *"il carbone attivo assorbe bene gli PFAS a lunga catena mentre non è ancora stato testato sufficientemente per quelli a corta catena, che risultano più difficili da imbrigliare a causa delle loro dimensioni e della loro idrofobicità"*.

Risultati simili sono stati ottenuti da Murray et al., i quali hanno testato una GCL con carboni attivi con particelle aventi diametro inferiore ad 1  $\mu\text{m}$ . In particolare, è stato misurato l'assorbimento per grammo di carbone attivo presente, giungendo ad un valore medio pari a 2990  $\mu\text{g/g}$ .

Altri studi che confermano l'efficacia della bentonite attivata sono stati condotti da Wang et al. Gli studiosi hanno raccolto quattro differenti suoli CAN1, CAN2, US1, US2. I primi due raccolti in Canada e i secondi due negli USA. Per tali terreni sono stati eseguiti test per valutare le concentrazioni di PFAS rispettivamente nel percolato e nel terreno.

I risultati di tali test sono rappresentati tramite dei valori relativi rispetto alla concentrazione totale di PFAS in Figura 3.4.2, ove si riportano le concentrazioni dei principali PFAS nei percolati e nei terreni analizzati. Inoltre, è stato valutato come il terreno CAN1 fosse quello con concentrazioni maggiori rispetto agli altri.

Dalla Figura 3.4.2 si osserva che in tutti i terreni e nei relativi percolati la concentrazione di PFAS totale sia composta quasi al 100% da PFSA, FASA e fluorosolfati zwitterionici e cationici.

Confrontando gli PFAS analizzati nello studio e rappresentati in Figura 3.4.2 con le tipologie di PFAS che vengono schematicamente riassunte in Figura 3.4.3, si deduce come gli PFAS presenti nei campioni prelevati non siano a maggioranza a lunga o a corta catena, ma risultino un insieme omogeneo di queste due tipologie. Di conseguenza è possibile asserire che vi sia la compresenza di PFAS a corta e a lunga catena.

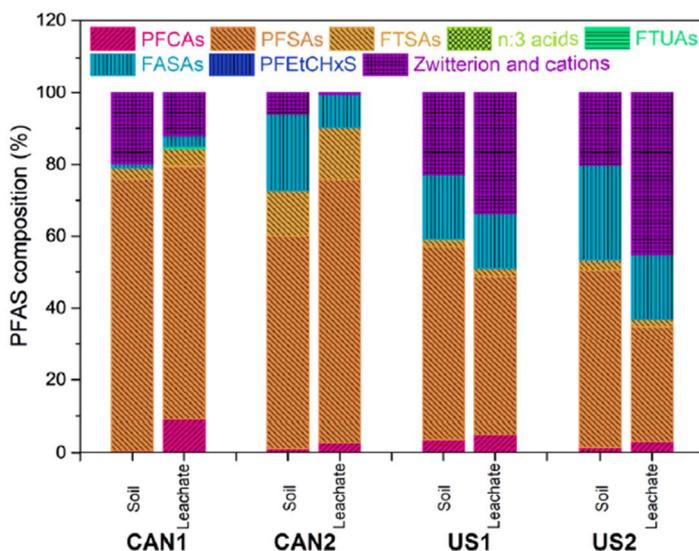


Figura 3.4.2. Concentrazione delle diverse tipologie di PFAS nei campioni CAN1, CAN2, US1, US2.

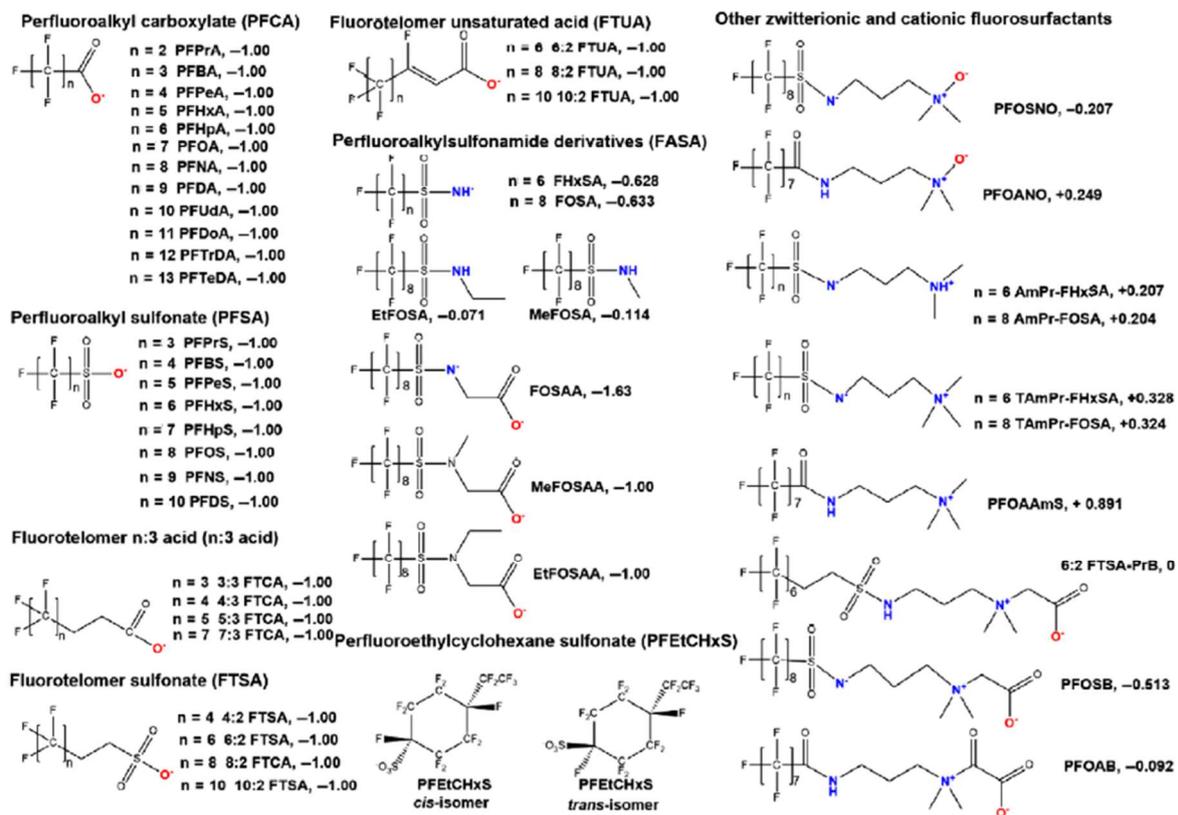


Figura 3.4.3. Tipologie principali di PFAS.

A questo punto, una volta esaminata la tipologia e la concentrazione degli PFAS sia nei terreni che nel percolato, si è tentato di rimuoverli utilizzando una bentonite attivata. In particolare, la bentonite utilizzata in tale esperimento è l'argilla modificata FLUORO\_SORB® 100 (FS100), ovvero una bentonite modificata con intercalanti idrocarburici a base di ammina.

Come accennato precedentemente, la differenza principale che consente l'assorbimento degli PFAS ad una bentonite attivata rispetto ad una non attivata è data dall'aggiunta dei carboni attivi, i quali riescono ad imbrigliare gli PFAS al loro interno.

In questo studio non è stata valutata solo la differenza tra l'inquinante rimosso da una bentonite classica e la FS100, ma anche il dosaggio di carboni attivi necessari per rimuovere le diverse tipologie di PFAS. Tale studio è stato eseguito esclusivamente sul campione con la maggiore concentrazione, ovvero CANI.

Il dosaggio viene espresso in percentuale tramite il rapporto "peso di bentonite/peso di suolo". In Figura 3.4.4\_a si osserva la riduzione del contenuto di inquinante nel tempo, in funzione della quantità di FS100 utilizzata.

In particolare, si evidenzia come una bentonite non attivata (0%) abbia effetti minimi nella riduzione degli PFAS. Viceversa, anche solo con un esiguo quantitativo di carboni attivi, pari a 0.1% w/w di FS100, si ottiene un'elevata riduzione di concentrazione totale di PFAS. Infatti, quest'ultima passa da circa 3500 ng/ml, ricavata dopo 8 giorni ed ottenuta con una bentonite non attivata, a circa 1000 ng/ml ricavata utilizzando la bentonite attivata (Figura 3.4.4\_a). Tale decremento di concentrazione corrisponde ad una riduzione relativa di circa il 70%.

Si può altresì osservare come lo 0.5% w/w corrisponda al valore di soglia. Ciò significa che, a partire da tale quantitativo di carboni attivi, la riduzione di PFAS nella concentrazione è talmente elevata che un aumento considerevole della quantità di FS100 nella bentonite ridurrebbe solo lievemente la concentrazione dell'inquinante nel percolato, rispetto al caso 0.5% w/w. Per cui se si utilizzasse un valore superiore rispetto al valore di soglia si otterrebbero effetti di riduzione della concentrazione minimi a discapito di un notevole aumento nella quantità di carboni attivi presenti.

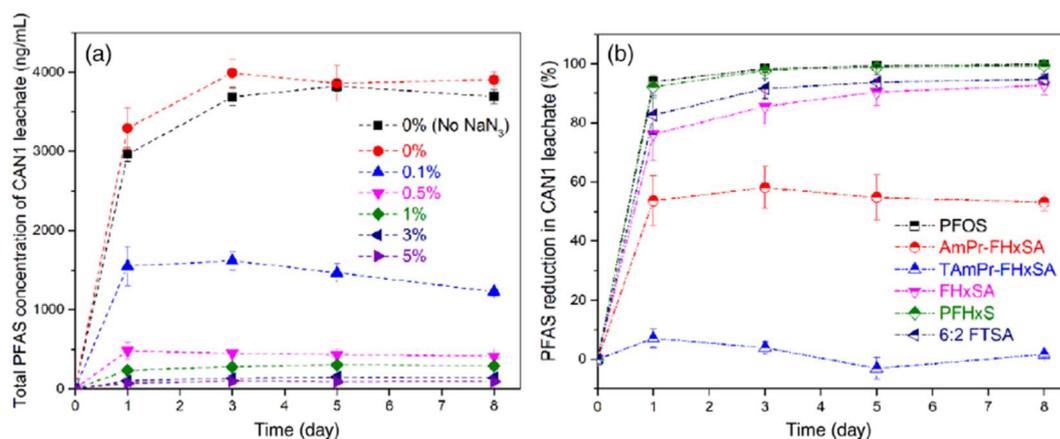


Figura 3.4.4.(a) Concentrazione totale di PFAS presente nel terreno CAN1 in funzione della percentuale di carboni attivi presenti nella Bentonite. (b) Riduzione della concentrazione di PFAS nel percolato presente nel terreno CAN1 tramite l'utilizzo di FS100 0.5% w/w.

In Figura 3.4.4\_b è rappresentata la riduzione di concentrazione in percentuale (CR) di differenti tipologie di PFAS nel percolato, che viene valutata tramite l'Equazione 3.4.1:

Equazione 3.4.1.

$$CR_{PFAS,i} = \frac{C_{NOA,PFAS,i} - C_{A,PFAS,i}}{C_{NOA,PFAS,i}}$$

Dove:

- $C_{NOA,PFAS,i}$  rappresenta la concentrazione dell'i-esimo PFAS analizzato nel caso in cui il percolato sia valutato nel campione senza utilizzo di FS100;
- $C_{A,PFAS,i}$  rappresenta la concentrazione dell'i-esimo PFAS analizzato nel caso in cui il percolato sia valutato con l'utilizzo di bentonite FS100, con una quantità di carboni attivi pari a 0.5% w/w.

In Figura 3.4.4\_b è rappresentata la diminuzione di concentrazione degli PFAS analizzati nel terreno CAN1, nel caso in cui si testasse la bentonite FS100 con una percentuale di carboni attivi pari allo 0.5% w/w. Tale grafico mostra quali siano gli PFAS più affini ad essere ridotti dalla bentonite FS100 e quali invece non lo siano.

Di conseguenza, utilizzando una differente tipologia di bentonite attivata verrebbero rimossi PFAS differenti ed in diverse concentrazioni.

A tal proposito, Kupryianchyk ha dimostrato come non vengano ridotti gli PFOS dall'acqua di falda utilizzando carboni attivi ottenuti da legno misto e da rifiuti delle cartiere. Tali carboni attivi risultano invece più efficaci per rimuovere gli PFAS anionici.

In Figura 3.4.5 si osserva come varie tipologie di assorbenti dosate allo 0.5% w/w (FS100, GAC=carboni attivi granulari, Biochair=carboni attivi ottenuti da residui di legno e cartiere) si comportino diversamente in presenza di differenti PFAS. In particolare, la Figura 3.4.5\_a è relativa all'assorbimento dei PFOS, la Figura 3.4.5\_b è relativa all'assorbimento dei FHxSA, la Figura 3.4.5\_c corrisponde all'assorbimento dei TAMPr-FHxSA ed infine in Figura 3.4.5\_d è valutata la somma dell'assorbimento di tutti i PFAS.

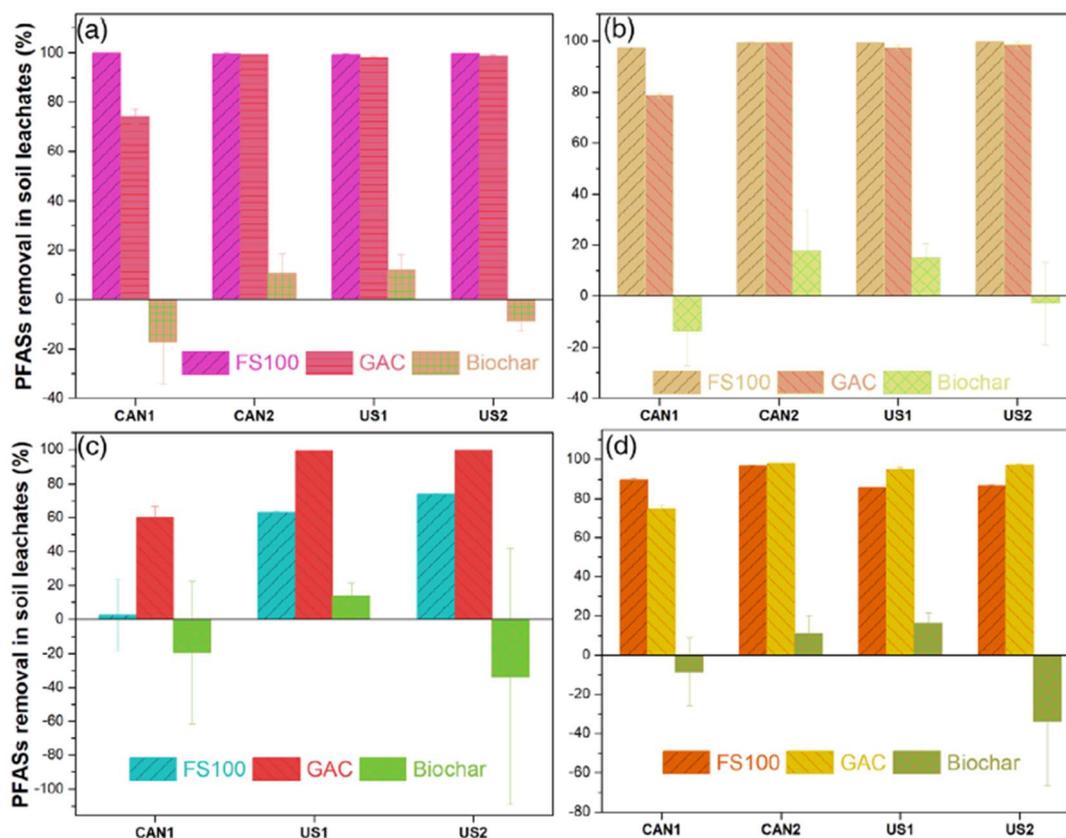


Figura 3.4.5. Assorbimento di varie tipologie di PFASs tramite l'utilizzo di differenti assorbitori. (a) Assorbimento degli PFOS. (b) Assorbimento degli FHxSA. (c) Assorbimento degli TAMPr-FHxSA. (d) Assorbimento di tutti gli PFAS.

In Figura 3.4.5 viene riportato come l'assorbente FS100 riesca a rimuovere quasi totalmente gli PFOS ed i FHxSA in tutti i terreni analizzati, mentre riduce con maggiore difficoltà i TAMPr-FHxSA. Viceversa, il GAC riesce a rimuovere tutti i PFAS analizzati quasi al 100%, per quasi tutti i terreni, tranne per il terreno CAN1 dove probabilmente "soffre" per l'enorme quantità di inquinanti presente. Per risolvere tale problema sarebbe sufficiente aumentare la quantità di GAC ottenendo così una rimozione al 100% anche nel campione CAN1.

Il Biochair, invece, restituiscono delle concentrazioni di inquinante negative, ovvero è come se immettessero dei PFAS nel suolo in oggetto. In realtà i Biochair tendono ad immobilizzare per un certo lasso temporale questa tipologia di inquinanti e successivamente li rilasciano in basse concentrazioni. I valori in Figura 3.4.5 si riferiscono a variazioni di concentrazione misurate in 180 giorni. Di conseguenza la variazione risulta negativa a causa dell'iniziale fossilizzazione dell'inquinante, seguita da un rilascio che avviene dopo un certo intervallo temporale.

Si osservi inoltre come, anche nel caso dei Biochair, la varianza della misura risulti molto alta, tanto che in alcune rappresentazioni la varianza stessa risulta superiore alla media delle misure.

Tali misurazioni ci portano alla consapevolezza di quanto affermato precedentemente, ovvero sia che differenti tipologie di assorbitori tenderanno ad inglobare differenti tipologie di PFAS.

Per cui, qualora si volessero confinare tipologie di PFAS diverse tra loro, risulterà necessario utilizzare differenti tipologie di carboni attivi nella medesima GCL, oppure aumentare la percentuale di carboni attivi utilizzati nella medesima.

Difatti, un aumento della quantità di carboni attivi nella GCL le consente di imbrigliare una maggiore percentuale di PFAS che non sono affini ad essere assorbiti dalla tipologia di bentonite attivata considerata, come dimostrato in Figura 3.4.6, ove si osserva la riduzione degli PFAS presenti nel terreno CAN1 a causa dell'utilizzo di FS100 in diverse concentrazioni.

Con riferimento alla Figura 3.4.6 si osserva come FS100, con una percentuale di carboni attivi pari al valore soglia (0.5% w/w), riduca gli PFOS ed i PFHxS quasi al 100%, mentre i 6:2 FTSA vengono rimossi per circa il 90% ed infine composti AmPr-FHxSA e TAmPr-FHxSA vengono assorbiti rispettivamente al 50% e all'1%.

Pertanto, i composti affini ad essere assorbiti dalla bentonite in oggetto sono i PFOS, i PFHxS ed i 6:2 FTSA, tra questi composti vi sono sia PFAS a lunga che a corta catena. Al contempo, entrambi i composti non affini alla bentonite in oggetto sono composti a corta catena. Perciò si può asserire che tale bentonite attivata prediliga assorbire gli PFAS a lunga catena ed una parte dei composti a corta catena, ma va comunque sottolineato come questi ultimi risultino più difficili da imbrigliare a causa delle dimensioni che ne favoriscono la mobilità ed anche per la loro estrema idro- ed oleo-fobia.

Si sottolinea dunque che per ovviare ai limiti di assorbimento della bentonite in oggetto e per ridurre gli PFAS meno affini alla FS100 è possibile aumentare la percentuale di carboni attivi, come riportato in Figura 3.4.6. Infatti, dal grafico di cui in Figura 3.4.6, si evidenzia come con un aumento della percentuale di carboni attivi si ottenga una riduzione più accentuata dei PFAS meno affini alla bentonite.

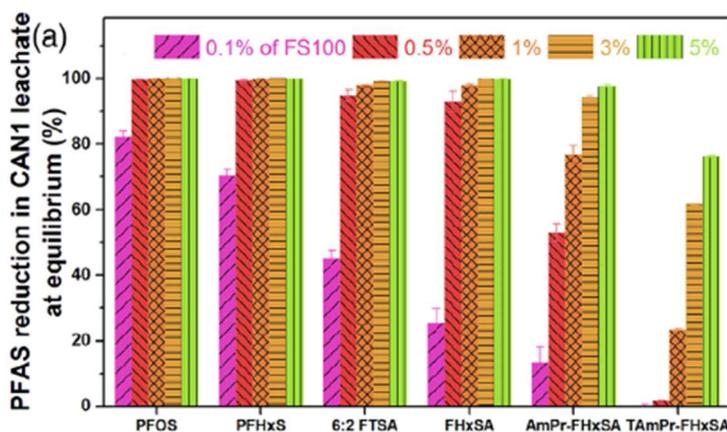


Figura 3.4.6. Assorbimento di varie tipologie di PFAS con diverse percentuali in peso di FS100.

Pertanto, se si aumentasse la quantità di carboni attivi sino al 5% w/w, si potrebbero ridurre maggiormente le due specie di PFAS meno affini, ovvero sia gli AmPr-FHxSA ed i TAmPr-FHxSA,

rispettivamente del 95% e dell'80% rispetto ai valori ottenuti nel caso in cui vi fosse solo lo 0.5% w/w di carboni attivi nella bentonite, la cui riduzione vale rispettivamente 50% e 1%.

È importante osservare che un aumento della percentuale di carboni attivi, che in questo caso corrispondono agli FS100, causi un lieve decremento del pH del terreno. Più nello specifico, se si utilizzasse lo 0.5% w/w di FS100, si otterrebbe un pH del terreno che vale  $8.62 \pm 0.06$ , mentre con il 5% w/w di FS100 si otterrebbe un pH lievemente inferiore  $8.61 \pm 0.01$ .

Lo studio del pH nel terreno è importante perché al variare del pH domineranno specie differenti di PFAS e di conseguenza la rimozione potrà essere facilitata o contrastata a causa del pH del terreno stesso.

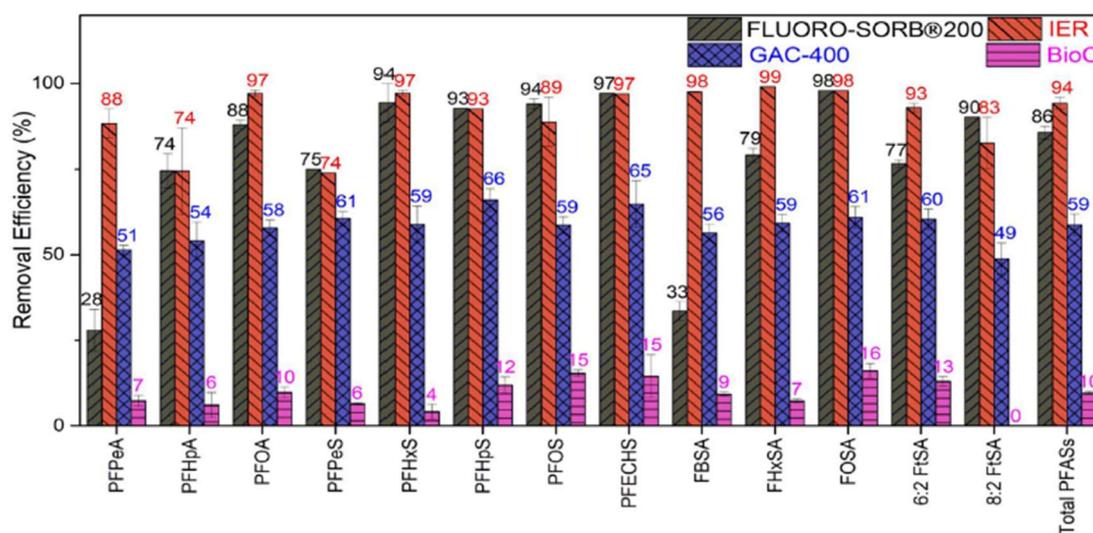


Figura 3.4.7. Assorbimento di varie tipologie di PFAS con l'utilizzo di differenti assorbitori.

Infine, in Figura 3.4.7 si può osservare la percentuale di rimozione dei vari PFAS nel caso di quattro differenti assorbitori, in particolare i diversi assorbitori sono rispettivamente:

- FLUORO-SORB®200, il quale corrisponde ad una bentonite sodica modificata;
- GAC-400, che corrisponde ad una bentonite attivata con carboni attivi;
- IER, costituente una resina a scambio ionico, composta da una matrice polimerica in cui sono inglobati ioni, disponibili per lo scambio ionico;
- Bioc, ovvero carboni attivi a base di legno duro.

Risulta immediato verificare come la IER sia lo strumento più efficace per la rimozione dei PFAS, seguita subito dopo dalla bentonite sodica modificata.

Riferendosi alla rappresentazione schematica delle principali tipologie di PFAS presente in Figura 3.4.3, si ricava come l'inquinante PFPeA sia un PFAS a corta catena e di conseguenza risulti difficile da assorbire per la bentonite sodica. Al contrario, risulta più semplice da isolare per quella attivata. Al contempo si osserva come la IER subisca diminuzioni molto meno accentuate nell'efficienza di assorbimento in funzione della variazione di PFAS rispetto alle bentoniti.

È possibile concludere sottolineando come le bentoniti siano ottime barriere minerali per i PFAS; nonostante ciò, risulta necessario studiare le concentrazioni dei principali inquinanti presenti nel

terreno dalle quali ricavare la bentonite più adeguata. A seguito di quanto esposto sin ora è possibile concludere osservando come in commercio esistano differenti tipologie di bentoniti, malgrado ciò, nessuna risulta in grado di assorbire in maniera efficace tutti gli inquinanti. Conseguentemente andrà valutata oculatamente quella più adatta per assorbire le tipologie di PFAS che maggiormente si ipotizza possano essere presenti nella discarica da confinare.

### 3.5. Dinamica molecolare dei PFAS posti a contatto con le barriere minerali.

In questo paragrafo si farà riferimento in particolare alle simulazioni numeriche che sono state esposte negli articoli: *“Molecular dynamics simulation of the adsorption of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) on smectite clay”* scritto da Jennifer A.R. Willemsen e Ian C. Bourg, ed *“Molecular mechanisms of per- and polyfluoroalkyl substances on a modified clay: a combined experimental and molecular simulation study”*, redatto da Bei Yan et al.

Va ricordato come il componente principale della bentonite, che può raggiungere il 70% in peso, sia la montmorillonite, un minerale argilloso appartenente alla classe dei fillosilicati chiamati smectiti.

Il sistema analizzato nel primo articolo è costituito da due lamelle immobili di smectite posti ad una distanza tra di loro di 6 Å. Inizialmente le lamelle di smectite verranno idratate con diverse soluzioni a differenti concentrazioni e successivamente poste a contatto con delle molecole di PFAS.

In Figura 3.5.1 è rappresentata l'energia libera di due lamelle di smectite. Si evince come l'energia sia praticamente nulla nella zona ove è presente solo il fluido, mentre nei pressi dell'argilla risulti minore di zero per tutti i casi analizzati, escluso il caso in cui il fluido idratante corrisponda alla soluzione 0.009 M NaCl. Si rileva un aumento in valore assoluto dell'energia vicino alla superficie dell'argilla, ovvero la zona ove è prospettabile un maggiore assorbimento (si sottolinea che ci si aspetta un alto assorbimento anche nei pressi delle porosità).

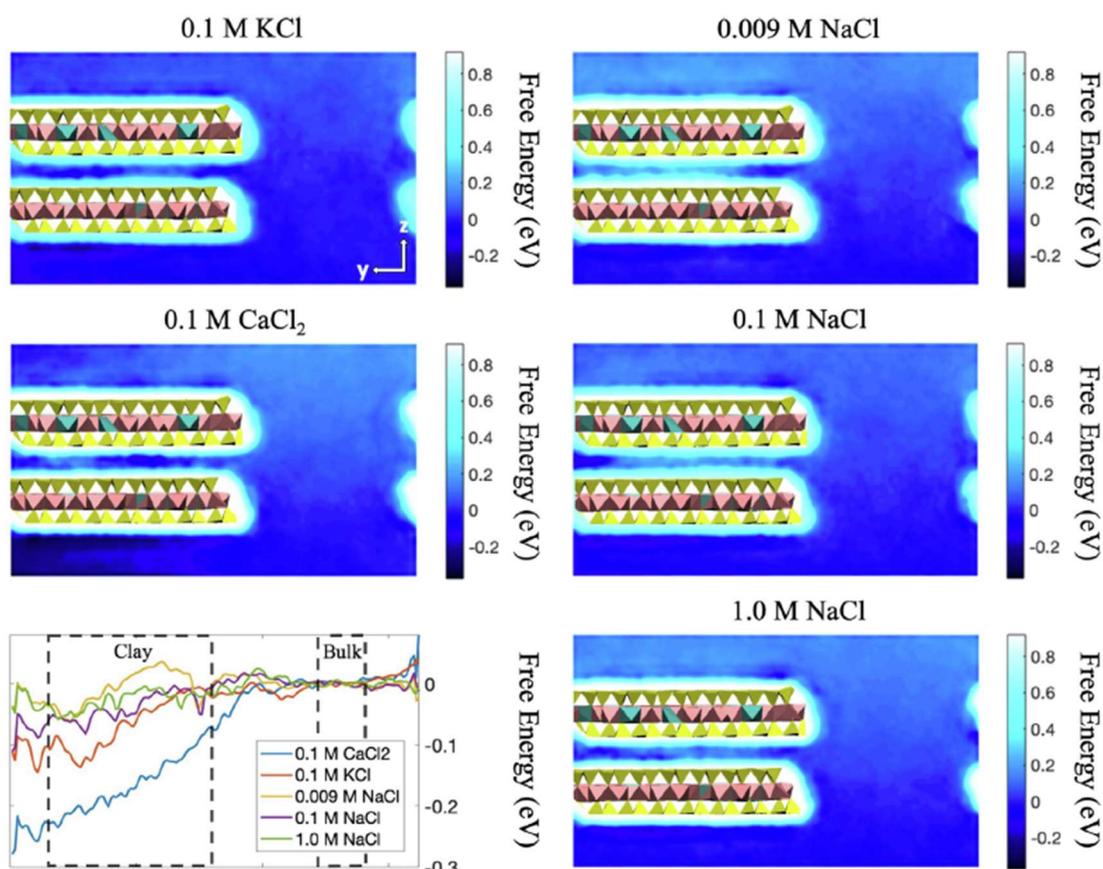


Figura 3.5.1. Energia libera del sistema idratato con differenti soluzioni.

Dopo aver idratato il sistema composto da due lamelle di smectite (Figura 3.5.1), verranno inseriti dei contaminanti nel fluido per osservare quali siano le zone dell'argilla che tendono ad assorbirli. Il contaminante che verrà aggiunto è il PFBS, ovvero l'acido perfluorobutan-sulfonico. Il metodo più rapido per verificare ove l'acido si stanzi ed in quali quantità è ricavabile osservando la densità dell'acido stesso nel sistema, come rappresentato in Figura 3.5.2.

Analizzando accuratamente i grafici in Figura 3.5.2 si deduce come le porosità trattengano alte concentrazioni di PFBS indipendentemente dalla soluzione che permea l'argilla in oggetto. Viceversa, l'assorbimento generato dalla zona superficiale della smectite risulta differente a seconda del liquido che la idrata e della sua concentrazione. Pertanto, nei cinque grafici che rappresentano la densità dell'acido nel sistema, si osservano differenti zone ove l'argilla tende ad assorbire l'inquinante e quest'ultime risultano essere funzione del liquido permeato.

Ad esempio, analizzando il caso in cui a permeare l'argilla sia una soluzione formata da acqua e NaCl a differenti concentrazioni si può osservare come, qualora la concentrazione risulti bassa (0.009 M NaCl), saranno le zone esterne alle due lamelle di argilla ad assorbire una maggiore quantità di PFBA. Invece, con un aumento della concentrazione si verifica una distribuzione più omogenea della densità dell'inquinante lungo tutta la superficie definita dalle due lamelle di argilla.

Osservando le diverse concentrazioni relative di inquinante e le differenti soluzioni, di cui in Figura 3.5.2, è possibile verificare come le zone vicine alla superficie della argilla e le porosità imbrigliano ed inglobino le molecole di PFBS.

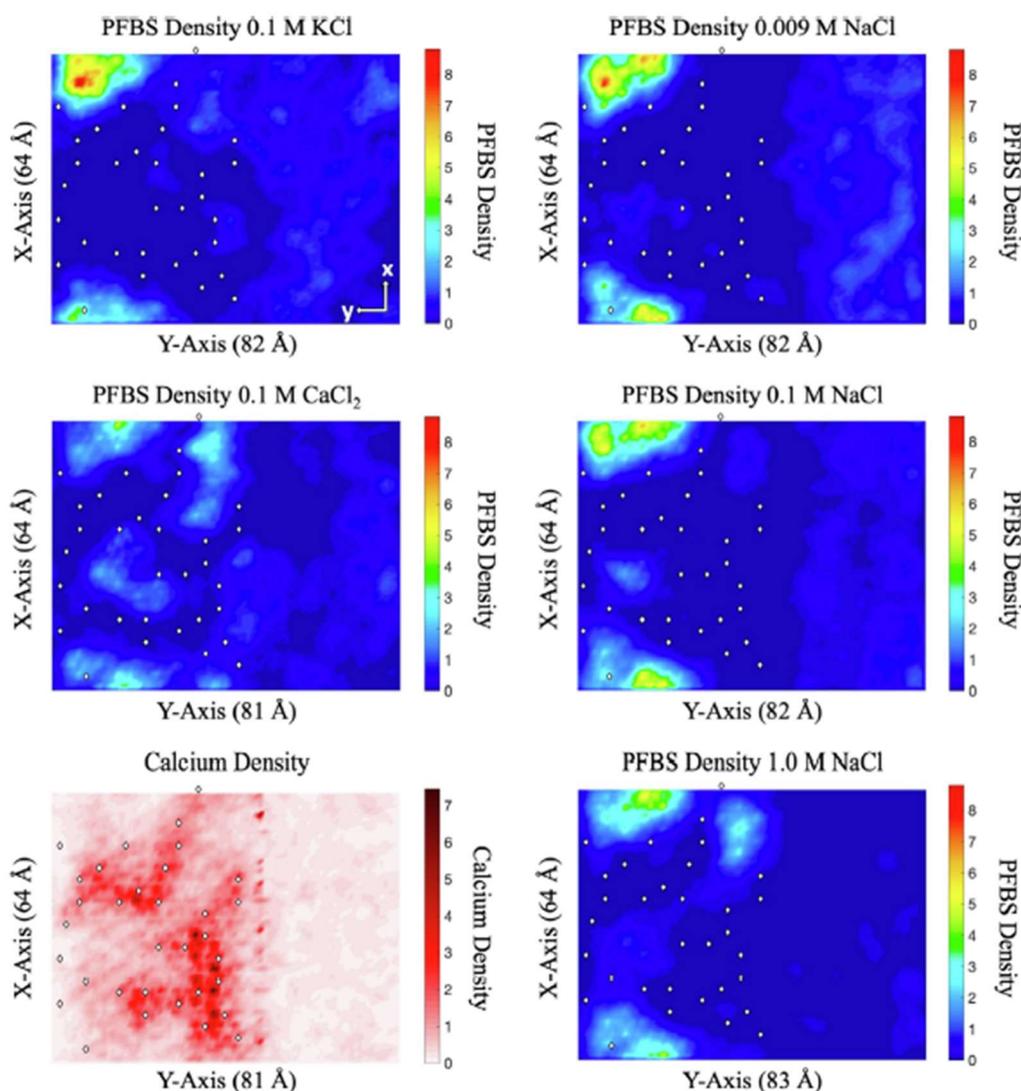


Figura 3.5.2. Densità di PFBS nel sistema.

Le forze attrattive che generano il comportamento appena descritto sono la forza di Coulomb e le forze di Van der Waals. In questo caso la presenza degli ioni calcio aiuta notevolmente ad imbrigliare le molecole di PFBS grazie alle forze attrattive di Coulomb che agiscono tra il gruppo  $\text{SO}_3$  del PFBS e le molecole dello ione calcio.

Tale simulazione è stata ripetuta con i PFOS ed i PFHxS ed in tutti i casi si è osservato come lo ione Calcio aiuti l'assorbimento del contaminante. Va però sottolineato come un'aggiunta di ioni Calcio tenda ad abbattere gli strati elettrici dell'argilla, con una conseguente minore repulsione, che porta al rischio di flocculazione. Conseguentemente verrà sì assorbito un maggior quantitativo di contaminante, ma al contempo la flocculazione tenderà a formare granuli che incrementano la conducibilità idraulica dello strato.

Infine, in Figura 3.5.3 vengono riportate graficamente quali siano le quote parte di energia di assorbimento che compongono l'energia di assorbimento totale del sistema. Le forze di Van der Waals dell'argilla e nel liquido sono quasi influenti nell'assorbimento, mentre risultano molto importanti le forze di Coulomb del liquido. È interessante notare come tutte le energie di assorbimento di Coulomb per il materiale valgano essenzialmente  $-(1.8 \div 1.9)$  eV, mentre nell'unico

caso in cui sono presenti gli ioni Calcio nella soluzione tale energia risulti pari circa  $-2$  eV. Ciò conferma quanto asserito precedentemente, ovverosia che gli ioni Calcio tendono a creare forti interazioni Coulombiane.

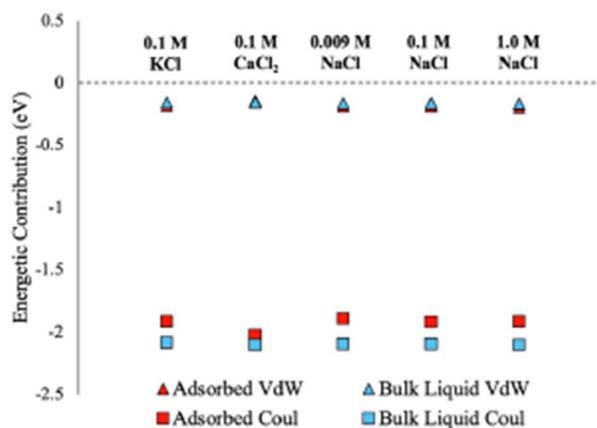


Figura 3.5.3. Energia di assorbimento dell'argilla.

In riferimento alla bentonite FLUORO-SORB®200, già precedentemente menzionata in Figura 3.4.7, è stata eseguita una simulazione dinamica molecolare per comprendere come la bentonite modificata riuscisse ad assorbire i vari contaminanti. Da tale simulazione si è potuto evincere che:

- Gli PFAS anionici occupano subito le zone di bordo che risultano altamente polarizzate della bentonite;
- Gli PFAS neutri e quelli a lunga catena anionici tendono a legarsi alla bentonite a causa delle interazioni che vi sono tra i gruppi C-F della catena e gli idrocarburi della bentonite.

Dai risultati descritti in questo paragrafo si osserva come l'assorbimento dell'inquinante da parte della bentonite sia un processo molto complesso, governato da molti parametri.

In generale non è possibile definire una metodologia unica di assorbimento dei PFAS all'interno delle bentoniti, proprio perché gli PFAS sono molto differenti ed ogni singolo inquinante ha un comportamento differente nei confronti della bentonite. Si possono però dedurre i principali parametri di cui tener conto per valutare l'assorbimento di una determinata tipologia di PFAS:

- Conoscere il pH del terreno posto in opera;
- Conoscere lo PFAS che maggiormente si vuole ridurre e verificare se questo sia anionico, neutro, a catena lunga o corta;
- Presenza di altri ioni nel percolato che possono idratare la bentonite favorendo o meno l'assorbimento di un determinato tipo di inquinante, tenendo conto in ogni caso che gli ioni possono avere effetti negativi a causa delle caratteristiche chimico-fisiche della bentonite;
- Tipologia di bentonite utilizzata e valutazione dell'idratazione della stessa.

### 3.6. Conclusioni relative all'utilizzo di barriere minerali come contenimento per i PFAS.

A seguito di quanto esposto, si è osservato come, nonostante sia di fondamentale importanza trovare un metodo per contenere efficacemente gli PFAS, attualmente la soluzione sia ancora in fase di studio. Infatti, in letteratura sono presenti solo pochi articoli che riportano test relativi all'assorbimento degli PFAS rispetto alle barriere minerali.

Le CCL e le GCL potrebbero essere la soluzione più conveniente ed efficiente per contenere grandi volumi di rifiuti e di acque contaminate per cui, in riferimento a quanto descritto successivamente nei capitoli 4 e 5 di questo elaborato, risulta importante velocizzare la ricerca per verificare se tale soluzione possa essere utilizzata o meno per il confinamento degli PFAS.

In questo elaborato è stato esposto come, dalle ricerche condotte sinora, la GCL senza la presenza di carboni attivi non consenta di isolare efficacemente zone ove sono presenti acque con grandi concentrazioni di PFAS, mentre se quest'ultima venisse attivata con la giusta quantità di carboni attivi sarebbe possibile isolarle. Va comunque considerato come la tipologia di carboni attivi utilizzati renda la GCL più o meno propensa ad assorbire determinate tipologie di PFAS, conseguentemente anche le tipologie meno affini ad essere assorbite potranno esserlo utilizzando un maggior quantitativo di carboni attivi, oppure inserendone altre tipologie.

Infine, è stato descritto il meccanismo che consente all'argilla di assorbire gli PFAS, il quale consiste nell'imbrigliare tali molecole nelle porosità e nella zona superficiale delle lamelle d'argilla, ove sono presenti elevate forze di natura elettrostatica.

Attualmente la ricerca è nelle fasi iniziali essendo state testate GCL solo per brevi periodi rispetto alla vita utile delle stesse. Sarebbe interessante osservare come si comportino le GCL attivate nel lungo periodo e se vi possa essere o meno una diminuzione dell'efficacia nell'assorbimento. Inoltre, va valutato accuratamente se l'assorbimento possa essere causato dalla riduzione dell'efficienza dei carboni attivi o se la superficie dell'argilla risulti satura di tale inquinante con conseguente impossibilità di assorbirne ulteriormente. In ogni caso, riferendosi agli studi sinora pubblicati, l'utilizzo delle GCL attivate per il confinamento di tale tipologia di inquinanti sembrerebbe essere la soluzione migliore e più efficace per il confinamento di grandi volumi di rifiuti o di zone contaminate.

## 4. Valutazione della concentrazione di PFAS presente nelle acque italiane.

Lo scopo di questo capitolo è quello di valutare la concentrazione degli PFAS nelle acque italiane superficiali e di falda cercando, attraverso i dati disponibili in letteratura, di ottenere una concentrazione che rappresenti al meglio l'inquinamento da PFAS nelle acque.

Va sottolineato come i dati ricavati non siano equamente suddivisi per le varie regioni, ma si utilizzerà una quantità di campionamenti analizzati molto elevata per il Nord Italia, in particolare per il Veneto, mentre sarà abbastanza esigua nelle regioni del Centro-Sud e nelle Isole.

La principale fonte di dati è stata ottenuta dall'ISPRA, la quale, grazie a una rete di monitoraggio, è riuscita a definire la concentrazione di PFAS per i principali fiumi e falde italiane. Tali valori di concentrazione verranno integrati con altri, ottenuti da differenti enti, quali ad esempio ARPA ed IRSA, sebbene riferiti ad epoche differenti.

### 4.1. Analisi preliminare dei dati.

Per descrivere la concentrazione media sono stati utilizzati in misura maggiore i campionamenti effettuati dall'ISPRA in quanto risulta la fonte più completa sia a livello temporale (tutti i dati sono riferiti all'anno 2018), che a livello geografico. Infatti, essa analizza numerosi campioni ottenuti in tutte le regioni (ad eccezione del Molise), che consentono di ricavare una stima abbastanza precisa delle concentrazioni medie degli PFAS presenti nelle varie regioni.

La rete di controllo dell'ISPRA è composta da 310 stazioni di monitoraggio posizionate in tutto il territorio italiano, essendo presenti 122 stazioni per monitorare l'acqua di falda (GW) e 188 stazioni per l'acqua superficiale (SW).

In Figura 4.1.1 si può osservare la distribuzione territoriale delle stazioni di rilevamento. La rete risulta abbastanza fitta; anche se, per ottenere un dato maggiormente significativo, sarebbe necessario integrare alcune stazioni, quali ad esempio nell'area meridionale ed occidentale del Piemonte, nelle isole ed infittire le stazioni in Calabria, Puglia e Basilicata. Va sottolineato come tali stazioni di rilevamento siano state poste in zone ed in quantità suggerite dalle ARPA/APPA delle varie regioni affinché si possano monitorare le località in cui si pensa vi sia una maggiore concentrazione di inquinante.

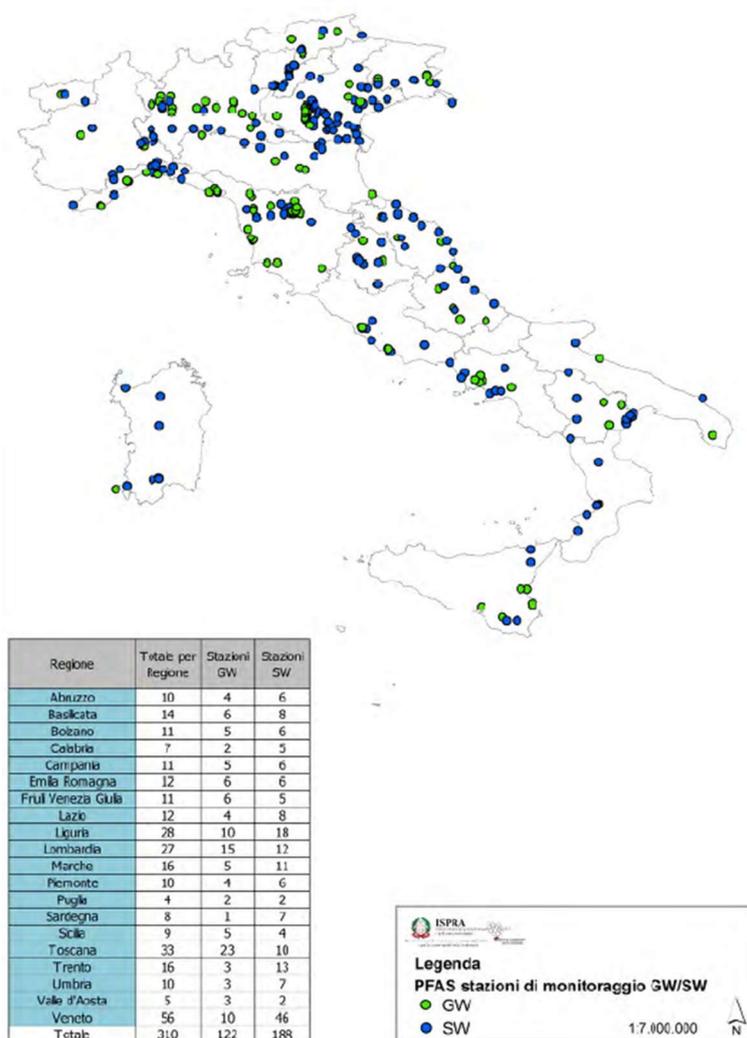


Figura 4.1.1. Posizione delle stazioni di rilevamento ISPRa.

Una volta definite le stazioni, si è verificato quali laboratori effettuassero le analisi dal momento che, ai sensi del Dlgs 152/2006 (T.U. Ambiente), risulta necessario ottenere un limite di quantificazione (LOQ) almeno pari al 30% dello standard di qualità ambientale media annua (SQA-MA), ovvero il risultato ottenuto dall'analisi è considerato attendibile se il laboratorio che lo esamina possiede al più un LOQ pari al 30% del limite medio annuo stabilito dalla normativa per tale inquinante.

Da una ricerca per valutare se i laboratori delle ARPA regionali fossero in grado di analizzare la concentrazione di PFAS e, più in particolare, di raggiungere i limiti minimi imposti da normativa, si è ricavato che solo i laboratori delle ARPA regionali di Basilicata, Provincia Autonoma di Bolzano, Emilia-Romagna, Friuli-Venezia Giulia, Lazio, Liguria, Lombardia, Sicilia e Veneto sarebbero stati in grado di condurre delle analisi attendibili. In ogni caso, ARPA Veneto si è resa disponibile ad effettuare le analisi dei PFAS in luogo di quelle regioni impossibilitate ad eseguirle in autonomia. Dalla descrizione soprastante è possibile comprendere come i dati avranno sensibilità e LOQ differenti, poiché analizzati da laboratori differenti.

In Tabella 4.1 sono riportati schematicamente i LOQ dei laboratori delle agenzie per le tipologie di inquinanti citati.

LOQ [ng/l]	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS
Basilicata	10.00	10.00	10.00	10.00	-	-	1.00	-	-	0.22
Bolzano	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	0.50
Emilia Romagna	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	0.20
Friuli Venezia Giulia	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	0.10
Lazio	0.10	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	-	0.02
Liguria	10.00	10.00	10.00	10.00	-	-	10.00	-	-	0.20
Lombardia	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	0.20
Sicilia	10.00	6.00	5.00	10.00	-	-	5.00	-	-	0.20
Veneto	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00

Tabella 4.1.1. LOQ dei laboratori delle ARPA regionali che soddisfano i requisiti di legge.

La valutazione dei LOQ è molto importante poiché rappresenta la misura minima dello strumento per quella particolare sostanza. Se all'interno di un campione la quantità di inquinante risulta inferiore al LOQ, lo strumento, da una prima lettura superficiale, consentirebbe di asserire che nell'analisi non sia stata rilevata presenza di inquinante. In realtà, all'interno del campione potrebbe essere presente una quantità di inquinante compresa tra:

$$0 \leq C_{\text{inquinante}} < LOQ$$

A causa di tale limite di misura, in tutti i casi in cui la concentrazione di inquinante risulti inferiore al LOQ, a fini del calcolo verrà considerata una concentrazione fittizia pari al LOQ, al fine di ottenere delle rappresentazioni di concentrazione che siano a favore di sicurezza. Si sottolinea che, qualora si considerasse nulla una concentrazione per i calcoli effettuati nei successivi paragrafi verrà rimarcato preventivamente.

Si osservi come i LOQ siano almeno di due ordini di grandezza inferiori ai valori limite della normativa italiana ed inferiori di un ordine di grandezza per quella veneta, di cui al paragrafo 4.3. Conseguentemente, tale criterio di valutazione avrà un'influenza minima nel superamento dei valori massimi ammissibili. Inoltre, se si è in presenza di un campione molto contaminato è difficile che uno degli inquinanti presenti sia quasi assente mentre gli altri elevati, di conseguenza gli errori risultano ridotti al minimo.

Va comunque sottolineato che nei dati delle ARPA, analizzati dai medesimi enti, quando viene effettuata la somma dei PFAS (Figura 4.2.1) vengono considerate le concentrazioni inferiori al LOQ come se avessero una concentrazione nulla.

Oltre ai dati dell'ISPRA, sono state ricavate le analisi delle acque di falda e superficiali delle ARPA di ogni regione. Da tali dati si osserva come in molte regioni italiane vengano effettuate analisi su svariati inquinanti quali metalli, metalli pesanti, PCB, Benzene, Solfati, Fenoli, etc., ma non vengano effettuate analisi sui PFAS o, in ogni caso, ove effettuate non vengono riportate nei dati fruibili alla popolazione.

In particolare, nelle seguenti regioni non vengono riportate sul sito istituzionale dalle ARPA analisi o relazioni riguardanti i PFAS nelle acque di falda:

- Abruzzo;
- Basilicata;
- Calabria;
- Campania;
- Lazio;
- Liguria;
- Molise;

- Puglia;
- Sardegna;
- Sicilia;
- Valle d'Aosta.

Occorre sottolineare che non sono stati trovati i dati delle analisi delle acque nei siti istituzionali ARPA delle seguenti regioni:

- Calabria;
- Campania;
- Molise.

Per cui, i dati dell'ISPRA sono stati consolidati con le analisi delle ARPA delle regioni che effettuano e pubblicano analisi sui PFAS nel sito.

Nelle regioni in cui non sono presenti dati grezzi dei campionamenti ma solamente riassunti delle analisi effettuate sono stati richiesti i dati grezzi, a seguito di tali richieste solo alcune ARPA hanno risposto positivamente condividendo i dati.

In aggiunta è stato possibile ricavare numerosi dati per le regioni Veneto, Lombardia, Toscana, Piemonte dalle relazioni dell'IRSA.

## 4.2. Differente sensibilità delle regioni riguardo l'inquinamento da PFAS e descrizione degli inquinanti analizzati.

Dal paragrafo 4.1 dell'elaborato si può intuire come in Italia il problema dell'inquinamento da PFAS sia sempre più concreto e studiato, tanto che alcune regioni quali il Veneto hanno preso provvedimenti per il controllo delle acque, adottando una normativa più stringente rispetto a quella nazionale (paragrafo 4.3) effettuando numerosi controlli delle acque superficiali, di falda e potabili. Altre regioni, invece, sottovalutano la situazione e dispongono di pochi dati.

Un esempio positivo lo si può ricavare dalla cittadinanza della regione Veneto, la quale ha creato un GIS ([www.pfas.land](http://www.pfas.land)) che semplifica la visualizzazione delle analisi di concentrazione da parte della popolazione, rendendoli fruibili a qualsiasi utente. Inoltre, i dati della ARPA Veneto risultano facilmente ricavabili dal sito. Tale regione risulta la più virtuosa nella quantità di campioni analizzati ogni anno e nella semplicità di consultazione dei risultati stessi.

Si potrebbe pensare che la regione Veneto e la sua cittadinanza siano così attenti riguardo a tale tipologia di inquinante poiché la loro storia è legata alle vicende di Trissino, che hanno causato un grave inquinamento di ampie aree della regione. Tale ipotesi però non è affidabile, basti pensare all'inferiore attenzione di altre regioni che allo stesso modo presentano grave inquinamento da PFAS. La Toscana, in questo senso, è una regione che possiede aree con elevata concentrazione di PFAS nelle acque (ciò verrà spiegato esaurientemente attraverso i dati nel prosieguo della trattazione), ma allo stesso tempo ARPA Toscana non consente al cittadino di osservare e valutare le concentrazioni di PFAS con la stessa semplicità elaborata dalla cittadinanza della regione Veneto e da ARPA Veneto. Nel sito dell'ARPAT vengono esclusivamente

riportate elaborazioni dei dati che indicano la quantità di stazioni che misurano una concentrazione di PFAS superiore al LOQ e quelle che superano i valori da normativa (SQA-MA).

La carenza di dati riguardo le concentrazioni di PFAS di molte regioni è data dal fatto che le ARPA regionali effettuano le analisi di routine delle acque, ma non rilevano le concentrazioni di PFAS. Un esempio di quanto appena esposto lo si ricava dalla ARPA della Liguria, la quale possiede un portale molto semplice ed intuitivo che consente di consultare tutti i valori delle analisi delle acque superficiali e sotterranee della regione, sebbene non presenti le analisi della concentrazione di PFAS.

Un altro problema, come sottolineato precedentemente, è dato dal fatto che le ARPA delle varie regioni possiedono laboratori con differenti sensibilità nei confronti dei diversi PFAS. In particolare, ogni laboratorio riesce a valutare la concentrazione solo di alcune tipologie di PFAS (come visibile in Tabella 4.1.1). A ciò si aggiunge che in questa ricerca sono stati utilizzati dati ottenuti da campagne di misura differenti, effettuate in epoche diverse e da più di un ente, dunque, con differenti tipologie di PFAS analizzate per ogni campagna di misura eseguita.

Risulta perciò estremamente importante precisare quali siano i PFAS principali e maggiormente dannosi per la salute umana e dunque tali da essere inseriti nello studio che si sta svolgendo.

Per definire gli PFAS principali si è cercato di ottenere una lista di inquinanti che fosse la più completa possibile. Partendo dalle normative italiana e veneta si sono osservate le tipologie di PFAS a cui fosse imposto un limite (PFOS, PFPeA, PFOA, PFHxA, PFBS), mentre nella normativa europea sono indicati gli PFAS che si reputano dannosi per la salute umana, quali:

- acido perfluorobutanoico (PFBA);
- acido perfluoropentanoico (PFPeA);
- acido perfluoroesanoico (PFHxA);
- acido perfluoroeptanoico (PFHpA);
- acido perfluorooctanoico (PFOA);
- acido perfluorononanoico (PFNA);
- acido perfluorodecanoico (PFDA);
- acido perfluorundecanoico (PFUnDA);
- acido perfluorododecanoico (PFDoDA);
- acido perfluorotridecanoico (PFTrDA);
- acido perfluorobutanosolfonico (PFBS);
- acido perfluoropentansolfonico (PFPeS);
- acido perfluoroesansolfonico (PFHxS);
- acido perfluoroeptansolfonico (PFHpS);
- acido perfluorooctansolfonico (PFOS);
- acido perfluorononansolfonico (PFNS);
- acido perfluorodecansolfonico (PFDS);
- acido perfluoroundecansolfonico;
- acido perfluorododecansolfonico;
- acido perfluorotridecansolfonico.

Una volta ottenuti gli inquinanti definiti da normativa, si è passati al vaglio dei dati ed in particolare si è cercato di inserire il numero massimo di composti che fossero presenti nella

maggior parte dei dati grezzi ottenuti dai differenti studi. Pertanto, per lo studio in esame sono stati utilizzati i seguenti PFAS: PFBA, PFPeA, PFBS, PFHxA, PFHpA, PFHxS, PFOA, PFNA, PFDeA, PFOS. Risulta immediato come la lista dei composti utilizzati non contenga tutti gli PFAS definiti dalla normativa europea. Ciò è dato essenzialmente da tre fattori:

1. La normativa europea, come verrà esaurientemente spiegato nel paragrafo 4.3, è stata implementata nel 2020 e non è ancora stata recepita dagli Stati membri, poiché dal momento della sua emanazione possono decorrere tre anni per l'applicazione della stessa;
2. La maggior parte dei dati utilizzati sono stati ottenuti in epoche precedenti al 2020 e di conseguenza alcuni composti quali PFUnDA, PFDoDA, etc., non sono stati analizzati dai laboratori.
3. Nelle poche analisi ove sono stati vagliati i composti non inseriti nella lista dei PFAS utilizzati si osserva come la loro concentrazione sia quasi sempre inferiore al LOQ, anche nei casi di forte inquinamento da PFAS, dove la maggior parte dei composti ha valori altissimi. A sostegno di quanto appena esposto, si riporta la Figura 4.2.1, ove sono presenti le concentrazioni di PFAS in alcuni comuni Veneti.

stazione monitoraggio	data gg/mm	C4-PFBS	C6-PFHS	C8-PFOSi(n)	C8-PFOSi(b)	C8-PFOSi(*)	C4-PFBA	C5-PFPeA	C6-PFHxA	C7-PFHpA	C8-PFOAl(n)	C8-PFOAl(b)	C8-PFOAl(*)	C9-PFNA	C10-PFDeA	C11-PFUnDA	C12-PFDoA	PFAS somm. (*)
Lonigo - stn 35	20/09	910	58	17	27	44	1440	950	867	225	2557	977	3534	<10	<10	<10	<10	8028
Lonigo - stn 35	13/12	879	59	17	41	58	1570	1010	900	167	2977	832	3809	<5	<5	<5	<5	8452
Lonigo - stn 36	20/02	1142	134	-	-	14	5417	3460	2989	470	-	-	6995	<10	<10	<10	<10	20621
Lonigo - stn 36	12/07	1635	200	21	39	60	6730	5370	3960	548	7287	2820	10107	<10	<10	<10	<10	28610
Lonigo - stn 36	20/09	1095	142	15	16	31	3770	2610	2370	648	6063	2000	8063	<10	<10	<10	<10	18729
Lonigo - stn 36	11/12	1245	194	19	75	94	5270	3470	2870	693	7630	2550	10180	<5	<5	<5	<5	24016
Brendola - stn 37	16/02	94	<10	-	-	15	102	52	51	<10	-	-	264	<10	<10	<10	<10	578
Brendola - stn 37	17/07	185	<10	18	13	31	137	72	68	15	404	123	527	<10	<10	<10	<10	1035
Brendola - stn 37	25/09	112	<10	<10	<10	<LOQ	65	41	42	11	191	40	231	<10	<10	<10	<10	502
Brendola - stn 37	15/12	115	<5	8	5	13	85	52	47	11	230	47	277	<5	<5	<5	<5	600
Brendola - stn 38	16/02	77	<10	-	-	12	52	22	28	<10	-	-	115	<10	<10	<10	<10	306
Brendola - stn 38	17/07	143	<10	24	15	39	166	49	54	<10	291	97	388	<10	<10	<10	<10	839
Brendola - stn 38	21/09	75	<10	10	<10	10	69	24	27	<10	153	30	183	<10	<10	<10	<10	388
Brendola - stn 38	15/12	106	<5	14	9	23	93	31	31	7	213	41	254	<5	<5	<5	<5	545
Creazzo - stn 39	21/03	827	43	-	-	140	563	359	417	163	-	-	2230	<10	13	<10	<10	4755

Figura 4.2.1. Concentrazioni di PFAS di alcuni comuni Veneti

### 4.3. Contesto normativo.

In Italia non è presente un'unica normativa che regolamenti la presenza di PFAS nelle acque. A tal proposito risulta interessante analizzare brevemente come mai si sia giunti alle attuali legislazioni in vigore.

Sino al 2013 a livello italiano non era presente alcuna normativa che tutelasse il cittadino nei confronti di questa tipologia di inquinante, nonostante sia intervenuta nel 2010 una raccomandazione dell'Unione Europea tesa alla regolamentazione in ambito di tali sostanze, che

negli U.S.A. gli effetti dannosi di tali inquinanti fossero già evidenti da tempo e che si fossero rilevate nel 2006 elevate concentrazioni di PFAS nelle acque del Po.

Solo nel 2013 l'Istituto Superiore di Sanità (ISS) assevera come non sia presente un pericolo immediato per la popolazione, ma siano invece urgenti misure di mitigazione dei rischi, nonché prevenzione e controllo. A partire da questa raccomandazione, l'unica regione ad intervenire tempestivamente risultò il Veneto, che attuò misure di controllo e prevenzione, chiudendo pozzi molto inquinati nonostante non vi fossero precise indicazioni da parte dell'autorità nazionale.

I primi limiti a livello nazionale furono introdotti solo nel gennaio 2014 dopo svariate sollecitazioni da parte della regione Veneto.

Tali limiti sono rappresentati nel Sistema 4.3.1.

$$\text{Sistema 4.3.1. Limiti Nazionali}_{2013} \left\{ \begin{array}{l} 300 \frac{\text{ng}}{\text{l}} \text{ PFOS} \\ 500 \frac{\text{ng}}{\text{l}} \text{ PFOA} \\ 500 \frac{\text{ng}}{\text{l}} \sum \text{PFAS} - \text{PFOA} - \text{PFOS} \end{array} \right.$$

Nello stesso periodo l'ISS dichiarò che le concentrazioni nelle acque destinate a consumo umano di PFAS avrebbero dovuto rispettare i limiti descritti dal Sistema 4.3.2.

$$\text{Sistema 4.3.2. Limiti ISS}_{2013} \left\{ \begin{array}{l} 500 \frac{\text{ng}}{\text{l}} \text{ PFBA} \\ 500 \frac{\text{ng}}{\text{l}} \text{ PFBS} \\ 300 \frac{\text{ng}}{\text{l}} \text{ PFOS} \\ 500 \frac{\text{ng}}{\text{l}} \text{ PFOA} \\ 500 \frac{\text{ng}}{\text{l}} \sum \text{PFAS} - \text{PFOS} - \text{PFOA} \end{array} \right.$$

Si noti come, a differenza della normativa nazionale di cui al Sistema 4.3.1, nelle concentrazioni limite dell'ISS vi siano dei limiti che includono anche i PFBS ed i PFBA (Sistema 4.3.2). Si sottolinea come i valori soglia riguardanti i PFBS ed i PFBA risultino fuorvianti, poiché è improbabile che in un campione siano presenti alti livelli di un solo PFAS e gli altri siano nulli, oppure siano presenti contemporaneamente solo gli PFOS e gli PFOA cosicché sia soddisfatta l'equazione  $\text{PFAS} - \text{PFOS} - \text{PFOA} < 500 \text{ng/l}$  ed allo stesso tempo non soddisfi il limite di uno degli PFAS il cui valore soglia risulta pari a 500 ng/l.

Va comunque rimarcato come la normativa descritta dall'ISS risulti più completa rispetto a quella nazionale poiché contiene al suo interno un maggior numero di PFAS; perciò, verrà utilizzata quest'ultima nei futuri calcoli come normativa di riferimento relativa all'epoca 2013.

Con il D.lgs. 172/2015 vengono modificati i valori di SQA-MA e SQA-CMA, ovvero le concentrazioni medie annue e le concentrazioni massime ammissibili. In seguito, dopo un solo anno, in riferimento al D.lgs. 97/2016, vengono rettificati i valori soglia da considerare per lo stato chimico delle acque sotterranee. Quest'ultimi, sono validi tutt'oggi in tutto il territorio nazionale e sono rappresentati dal Sistema 4.3.3.

$$\text{Sistema 4.3.3. SQA-CMA (D.lgs. 97/2016)} \left\{ \begin{array}{l} 3000 \frac{\text{ng}}{\text{l}} \text{ PFPeA} \\ 1000 \frac{\text{ng}}{\text{l}} \text{ PFHxA} \\ 3000 \frac{\text{ng}}{\text{l}} \text{ PFBS} \\ 500 \frac{\text{ng}}{\text{l}} \text{ PFOA} \\ 30 \frac{\text{ng}}{\text{l}} \text{ PFOS} \end{array} \right.$$

La normativa si è evoluta nel tempo prendendo in considerazione tipologie di PFAS che precedentemente non erano state normate, abbassando i limiti per le tipologie di PFAS già presenti nelle normative precedenti.

In parallelo, la regione Veneto, ritenne che la normativa italiana avesse dei valori soglia troppo elevati, di conseguenza ha ideato una normativa molto più stringente rappresentata dai limiti riportati nel Sistema 4.3.4.

$$\text{Sistema 4.3.4. Normativa veneta} \left\{ \begin{array}{l} 30 \frac{\text{ng}}{\text{l}} \text{ PFOS} \\ 90 \frac{\text{ng}}{\text{l}} \text{ PFOA} + \text{PFOS} \\ 300 \frac{\text{ng}}{\text{l}} \sum \text{PFAS} - \text{PFOA} - \text{PFOS} \end{array} \right.$$

È immediato osservare come la somma dei valori di tutti gli PFAS sia al massimo di 390 ng/l, ovvero di un ordine di grandezza inferiore rispetto anche ad uno dei limiti nazionali rappresentati nel Sistema 4.3.3.

Nel 2020 è entrata in vigore una direttiva Europea, la quale non è ancora stata recepita dall' Italia e che dovrà essere integrata entro il 2023 dagli Stati membri. La succitata direttiva fissa dei limiti più stringenti rispetto a quelli attuali presenti negli stati membri, in cui, allo stato attuale, la nazione può scegliere, come valore soglia della concentrazione di PFAS nelle acque, un valore tra:

1. La somma totale degli PFAS presenti nel liquido deve essere inferiore a 500 ng/l;
2. La somma degli PFAS che la direttiva europea ritiene dannosi per l'essere umano deve essere inferiore a 100 ng/l (Tali PFAS sono esplicitati all'allegato III parte B punto 3 della suddetta direttiva).

Risulta complicato confrontare la normativa Veneta con il secondo valore limite della normativa Europea. Questo poiché la lista dei PFAS dannosi per l'essere umano è molto lunga e di conseguenza non risulta facile analizzarli tutti. Mentre, il punto 1 della normativa europea e la normativa Veneta risultano molto più semplici da applicare poiché si riferiscono alla somma di PFAS, ovvero una somma generica di tutti gli PFAS presenti nel liquido. D'altro canto, la normativa Veneta risulta molto più restrittiva del punto 1 della normativa europea giacché la somma degli PFAS deve essere inferiore a 390 ng/l rispetto ai 500 ng/l di quella europea.

Perciò, si utilizzerà nei successivi calcoli la normativa veneta come normativa rappresentante i valori limite attuali, per i seguenti motivi:

- Risulta più semplice da applicare;
- Tra le normative più semplici da applicare è la più restrittiva;

- È una normativa valida tutt'oggi in una regione del territorio italiano, mentre quella europea non lo è ancora e non si sa se verrà utilizzato come valore soglia il punto 1 o il punto 2;
- Dai dati ottenuti sono stati analizzati solo alcuni PFAS e non tutti quelli necessari per completare la normativa europea punto 2.

#### 4.4. Analisi di inferenza statistica.

Nel presente paragrafo verrà valutata, attraverso i dati in possesso, la migliore funzione di densità di probabilità per stimare celermente le concentrazioni di PFAS nazionali. Una volta ricavata la funzione di densità che rappresenti al meglio le concentrazioni di PFAS nazionali la si riutilizzerà, opportunamente ritarata, per valutare la distribuzione dei dati di concentrazione regionali.

A tal proposito si considerano separatamente le analisi riferite alle GW ed alle SW. Inoltre, poiché si è in presenza di una serie di misurazioni effettuate in epoche differenti e da enti differenti, si ritiene necessario utilizzare esclusivamente le concentrazioni ricavate da un unico ente, ovvero sia quelli riferiti all'epoca 2018 dell'ISPRA. Tale scelta è stata implementata per ottenere un campione che sia il più omogeneo possibile, nonostante le grandi differenze già considerate nei precedenti paragrafi (4.1 e 4.2).

I valori di concentrazione forniti dall'ISPRA sono riferiti a differenti tipologie di PFAS le quali, come spiegato precedentemente, possiedono differenti LOQ e concentrazioni in funzione della regione analizzata. Ipotizzare di tarare un modello statistico differente per ogni tipologia di PFAS potrebbe risultare fuorviante, in quanto tenderebbe a stimare in maniera più precisa la distribuzione delle tipologie di PFAS di cui si dispone di un numero maggiore di campioni. In particolare, non si coglierebbero le caratteristiche globali della distribuzione di concentrazione, bensì le caratteristiche locali delle concentrazioni dei singoli PFAS. Per il livello di dettaglio richiesto da questo scritto risulta necessario cogliere, attraverso la distribuzione, le caratteristiche globali delle concentrazioni di PFAS al fine di focalizzarsi ad un livello di dettaglio che potrebbe sembrare più superficiale, ma che consenta attraverso pochi parametri di cogliere la concentrazione di PFAS nelle varie regioni.

Di conseguenza, si tarerà la funzione di densità di probabilità utilizzando i valori di concentrazione della somma di tutti gli PFAS considerati nello scritto ( $\Sigma$ PFAS) per ottenere una distribuzione che possa essere il più possibile veritiera per il parametro che maggiormente caratterizza le normative in essere, ovvero la  $\Sigma$ PFAS.

Per tarare tale distribuzione risulta necessario focalizzarsi sui valori del LOQ. In particolare, verranno considerate le concentrazioni inferiori al LOQ come concentrazioni con valore pari al LOQ stesso. È stato scelto di procedere utilizzando il LOQ come valore minimo ammissibile per un campione poiché ipotizzare che la concentrazione di PFAS sia nulla per acque di quasi tutti i luoghi del mondo risulterebbe errato.

In secondo luogo, stimare la densità di probabilità tenendo in considerazione il LOQ consente di valutare la probabilità che la concentrazione della somma di PFAS sia inferiore al LOQ stesso.

#### 4.4.1. Funzione densità di probabilità per le concentrazioni delle acque sotterranee.

Per valutare la funzione che meglio approssimi i dati in questione è possibile eseguire una analisi di inferenza statistica riferendosi alla funzione di probabilità cumulata empirica.

In particolare, ci si riferisce ai valori di concentrazione adimensionalizzati rispetto al valore medio geometrico, applicando ordinatamente l'Equazione 4.4.1.1 e l'Equazione 4.4.1.2.

Equazione 4.4.1.1. 
$$C_m = \frac{\sum_{i=1}^n C_i}{n}$$

Equazione 4.4.1.2. 
$$x_i = \frac{C_i}{C_m}$$

Attraverso la funzione cumulata empirica è possibile valutare un'equazione di densità di probabilità che approssimi al meglio i dati in oggetto.

Per i valori di concentrazione in oggetto sono state valutate le seguenti distribuzioni di probabilità:

- **Esponenziale**

Equazione 4.4.1.3. (funzione di ripartizione)

$$P(x) = 1 - e^{-\lambda}$$

Equazione 4.4.1.4. (funzione di densità)

$$p(x) = \lambda e^{-\lambda}$$

- **Lévy**

Equazione 4.4.1.5. (funzione di ripartizione)

$$P(x) = 1 - \operatorname{erfc} \left( \left( \frac{c}{2(x-m)} \right)^{0.5} \right)$$

Equazione 4.4.1.6. (funzione di densità)

$$p(x) = \sqrt{\frac{c}{2\pi}} \frac{e^{\frac{-c}{2(x-m)}}}{(x-m)^{\frac{3}{2}}}$$

Per la distribuzione di Lévy deve essere valida la seguente relazione,  $m > x_{\min}$ .

- **Erlang**

Equazione 4.4.1.7. (funzione di ripartizione)

$$P(x) = 1 - \sum_{n=0}^{k-1} \frac{1}{n!} e^{-\lambda x} (\lambda x)^n$$

Equazione 4.4.1.8. (funzione di densità)

$$p(x) = \frac{\lambda^k x^{k-1} e^{-\lambda x}}{(k-1)!}$$

- **Normale**

Equazione 4.4.1.9. (funzione di ripartizione)

$$P(x) = \frac{1}{2} \left( 1 + \operatorname{erf} \left( \frac{x-\mu}{\sigma\sqrt{2}} \right) \right)$$

Equazione 4.4.1.10. (funzione di densità)

$$p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} * e^{-\frac{1}{2} \left( \frac{x-\mu}{\sigma} \right)^2}$$

- **LogNormale**

Equazione 4.4.1.11. (funzione di ripartizione)

$$P(x) = \frac{1}{2} \left( 1 + \operatorname{erf} \left( \frac{\ln x - \mu}{\sigma\sqrt{2}} \right) \right)$$

Equazione 4.4.1.12. (funzione di densità)

$$p(x) = \frac{1}{x\sqrt{2\pi\sigma^2}} * e^{-\frac{1}{2} \left( \frac{\ln x - \mu}{\sigma} \right)^2}$$

- **Gumbel**

Equazione 4.4.1.13. (funzione di ripartizione)

$$P(x) = e^{-e^{-(x-\theta_1)/\theta_2}}$$

Equazione 4.4.1.14. (funzione di densità)

$$p(x) = \theta_2^{-1} * e^{-((x-\theta_1)/\theta_2)} + e^{-(x-\theta_1)/\theta_2}$$

Si sottolinea che i parametri delle distribuzioni in oggetto sono stati valutati attraverso il criterio di massima verosimiglianza, ovverosia applicando la seguente procedura:

1. Per ogni osservazione  $x_i$  viene calcolata la rispettiva densità di probabilità attraverso le equazioni sopracitate;
2. In tal modo si ottiene una serie di valori di densità di probabilità che verranno nominati  $p_i=p(x_i)$ . Il criterio di massima verosimiglianza consiste nel far variare i parametri delle funzioni di densità di probabilità affinché sia rispettata la seguente eguaglianza  $\max\{p_1*p_2*p_3*p_4*.....*p_n\}$ ;
3. Tale criterio può anche essere riscritto attraverso la seguente trasformazione in scala logaritmica  $\min\{\ln(p_1)+\ln(p_2)+\ln(p_3)+\ln(p_4)*.....+\ln(p_n)\}$ ;
4. Di conseguenza, si modificheranno i parametri delle equazioni di densità di probabilità finché non si otterrà il minimo della somma dei logaritmi delle densità di probabilità empiriche;
5. In tal modo è possibile stimare i parametri per ogni funzione citata.

Si sottolinea come per la distribuzione Normale e LogNormale non sia stato applicato tale procedimento poiché i parametri delle distribuzioni (media e varianza) sono stati ricavati applicando analiticamente il criterio di massima verosimiglianza. Le equazioni necessarie per ricavare i parametri di tali distribuzioni sono riportate nelle Equazioni 4.4.1.15 e 4.4.1.16. Partendo dalla definizione di LogNormale, ovvero la distribuzione i cui logaritmi delle concentrazioni risultano distribuiti come una Normale, è possibile comprendere come le Equazioni 4.4.1.15 e 4.4.1.16 necessitino di sostituire il parametro  $x_i$  con il parametro  $\ln(x_i)$ .

Equazione 4.4.1.15. Media 
$$\mu = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{n_{TOT}}$$

Equazione 4.4.1.16. Varianza 
$$SQM = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \mu)^2}{n_{TOT} - 1}}$$

Infine, la distribuzione di probabilità empirica è stata ottenuta tramite i dati sperimentali, applicando le Equazioni 4.4.1.17 e 4.4.1.18

Equazione 4.4.1.17. (funzione di ripartizione) 
$$P(x) = \frac{\sum_{j=1}^i n_j}{n_{TOT}}$$

Con  $n_i$  è indicato il numero di campioni con concentrazione inferiore a  $x$ .

Equazione 4.4.1.18. (funzione di densità) 
$$p(x) = \frac{dP(x)}{dx}$$

In Figura 4.4.1.1 si riporta la distribuzione cumulata empirica confrontata con le distribuzioni sopracitate. In Tabella 4.4.1.1 si riportano i valori dei coefficienti utilizzati per adattare le distribuzioni alla distribuzione di probabilità empirica. Le distribuzioni di probabilità sono state tarate utilizzando un campione di 110 osservazioni, piuttosto che l'intero campione sperimentale composto da 115 osservazioni. Quest'ultimo è stato invece utilizzato per il calcolo della distribuzione di probabilità empirica. Difatti, per evitare di ottenere che la distribuzione di probabilità fosse troppo influenzata dai valori relativi alle elevate concentrazioni, è stato imposto

arbitrariamente di non considerare le osservazioni di  $\Sigma$ PFAS superiori a 300 ng/l. In tal modo risulta più semplice tarare una distribuzione di probabilità che sia efficace per le concentrazioni comprese tra 0 e 300 ng/l, ovvero ove si dispone di un elevato numero di dati. Tale scelta risulta necessaria in quanto, qualora si tenesse conto dei campioni con elevata concentrazione, le distribuzioni di probabilità tenderebbero a essere molto più imprecise.

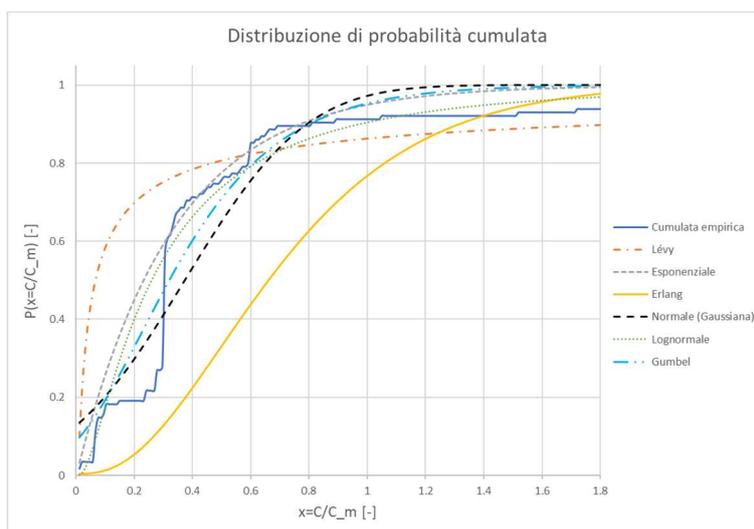


Figura 4.4.1.1. Distribuzione di probabilità cumulata per i dati riferiti alle GW, epoca 2018.

Distribuzione	Parametro 1	Parametro 2
	m	c
Levi	0.00	0.03
	$\lambda$	-
Esponenziale	3.00	-
	$\lambda$	k
Erlang	3.99	3.00
	$\mu$	$\sigma$
Normale	0.37	0.33
	$\mu(\ln(x))$	$\sigma(\ln(x))$
LogNormale	-1.35	1.03
	$\theta_1$	$\theta_2$
Gumbel	0.23	0.26

Tabella 4.4.1.1. Parametri delle distribuzioni di probabilità utilizzate.

La curva blu (Figura 4.4.1.1) è riferita alla distribuzione di probabilità cumulata empirica. In tale curva si osservano esserci tre "salti", rispettivamente a concentrazioni normalizzate di circa 0.066, 0.305, 0.599. In particolare, ci si sofferma sul salto di maggior ampiezza ( $x=0.305$ ) ove si passa da una probabilità cumulata di circa 0.279 ad una di 0.574.

Poiché la concentrazione media dei dati in oggetto -ricavata attraverso l'utilizzo di una media geometrica- risulta pari a 151.6 ng/l ( $C_m$ ), è possibile osservare come il salto sia riferito ad una concentrazione con dimensioni fisiche pari a:

$$C(x = 0.305) = x * C_m = 0.305 * 151.6 = 46.2 \frac{ng}{l}$$

Tale valore rappresenta indicativamente il valore medio dei LOQ per la  $\Sigma$ PFAS dei vari laboratori che hanno analizzato i campioni (di cui alla Tabella 4.1.1).

Riferendosi alle distribuzioni di probabilità cumulate di cui in Figura 4.4.1.1, è possibile osservare come le distribuzioni di Lévy ed Erlang non rappresentino efficacemente la serie di dati in oggetto, mentre le distribuzioni Normale, LogNormale, Esponenziale e Gumbel rappresentano meglio il campione.

Va comunque sottolineato come nessuna distribuzione di probabilità riesca a cogliere efficacemente i "salti" della distribuzione di probabilità cumulata empirica.

In particolare, la distribuzione Esponenziale riesce a mediare efficacemente il tratto compreso tra  $x \cong 0.30$  e  $x \cong 0.90$ , mentre non riesce a cogliere la distribuzione delle concentrazioni comprese tra  $x \cong 0.05$  e  $x \cong 0.30$  pertanto tale distribuzione tende ad avere una curva cumulata molto più alta rispetto alla curva empirica.

La distribuzione di Gumbel e la Normale hanno un andamento simile, ovvero colgono l'andamento medio del tratto compreso tra  $x \cong 0.05 \div 0.10$  e  $x \cong 1.00$ , mentre non colgono efficacemente il tratto con concentrazioni adimensionalizzate superiori all'unità ed il tratto con concentrazioni inferiori a  $x \cong 0.05 \div 0.10$ . Difatti, la curva empirica tende a rimanere costante a probabilità  $P(x > 1) \cong 0.92 \div 0.95$ , mentre le distribuzioni sopracitate, invece, tendono a mostrare un asintoto che tende alla probabilità unitaria ( $P(x) \rightarrow 1$ ) già a  $x \cong 1.20 \div 1.30$ .

Infine, la rappresentazione della distribuzione di probabilità LogNormale è realizzata dalla curva verde a punti. Quest'ultima fornisce una buona descrizione dei dati sperimentali a concentrazioni adimensionali inferiori a 0.10 ( $x < 0.10$ ) e, per le alte concentrazioni, possiede un asintoto molto simile alla curva sperimentale. Inoltre, tale curva ha una curvatura simile quella sperimentale per le concentrazioni superiori a 0.30. Va però sottolineato come la funzione di probabilità cumulata LogNormale risulti notevolmente differente rispetto a quella sperimentale.

In Figura 4.4.1.2 si riportano le funzioni di densità di probabilità già descritte precedentemente e la funzione di densità di probabilità empirica.

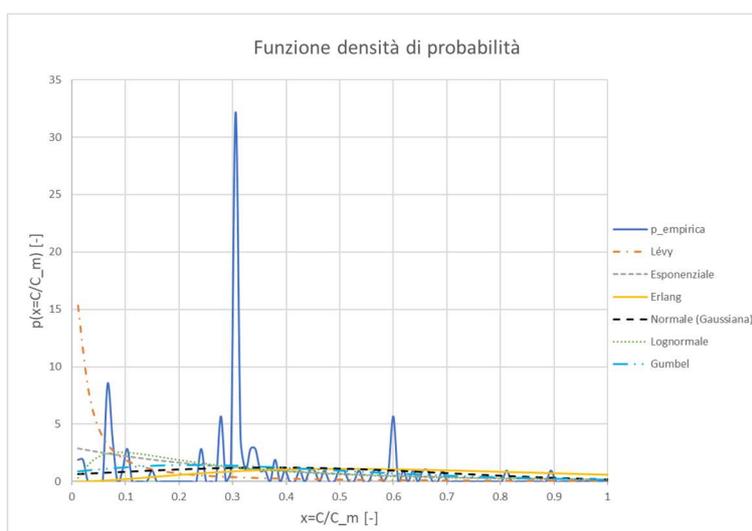


Figura 4.4.1.2. Densità di probabilità per i dati riferiti alle GW, epoca 2018.

Riferendosi alle curve, di cui in Figura 4.4.1.2, è possibile dedurre come effettivamente non vi sia una distribuzione parametrica che riesca a cogliere le concentrazioni in oggetto. Le uniche distribuzioni che tendono ad avere alcune caratteristiche simili sono la LogNormale, poiché

possiede un picco a circa  $x \cong 0.05 \div 0.10$ , il quale tende a rappresentare il primo salto della cumulata empirica di cui in Figura 4.4.1.1, la Gumbel e la Normale poiché entrambe hanno il massimo vicino al picco in  $x \cong 0.30$ .

Eccetto tali lievi somiglianze risulta impossibile ipotizzare che una delle distribuzioni di probabilità considerate riesca a rappresentare in modo efficace il campione di dati descritto.

A prova di quanto appena esposto è possibile verificare attraverso il test del  $\chi^2$  come i dati empirici non siano distribuiti come le succitate distribuzioni.

Nelle Tabelle 4.4.1.2, 4.4.1.3 e 4.4.1.4 si riportano ordinatamente i test del  $\chi^2$  delle distribuzioni: Normale, LogNormale e Gumbel.

#### NORMALE

i_classi	$p_{i=i/k}$	$x(p_i) N$	$n_i$	$\chi^2_i$	$\Sigma \chi^2$
1	0.077	-0.094	0	8.46	208.62
2	0.154	0.039	4	2.35	
3	0.231	0.132	17	8.62	
4	0.308	0.209	1	6.58	
5	0.385	0.277	9	0.03	
6	0.462	0.342	46	166.53	
7	0.538	0.405	5	1.42	
8	0.615	0.469	4	2.35	
9	0.692	0.538	3	3.53	
10	0.769	0.614	9	0.03	
11	0.846	0.707	5	1.42	
12	0.923	0.840	1	6.58	
13	1.000	3.033	6	0.72	

Tabella 4.4.1.2. Test del  $\chi^2$  per la distribuzione Normale.

#### LOGNORMALE

i_classi	$p_{i=i/k}$	$x(p_i) LN$	$n_i$	$\chi^2_i$	$\Sigma \chi^2$
1	0.077	0.059	11	0.76	215.24
2	0.154	0.090	7	0.25	
3	0.231	0.121	3	3.53	
4	0.308	0.154	1	6.58	
5	0.385	0.191	0	8.46	
6	0.462	0.234	0	8.46	
7	0.538	0.285	9	0.03	
8	0.615	0.350	47	175.53	
9	0.692	0.434	5	1.42	
10	0.769	0.552	6	0.72	
11	0.846	0.740	14	3.63	
12	0.923	1.124	3	3.53	
13	1.000	1124.260	4	2.35	

Tabella 4.4.1.3. Test del  $\chi^2$  per la distribuzione LogNormale.

#### GUMBEL

i_classi	$p_{i=i/k}$	$x(p_i) GB$	$n_i$	$\chi^2_i$	$\Sigma \chi^2$
1	0.077	-0.014	0	8.46	209.56
2	0.154	0.066	13	2.43	
3	0.231	0.128	8	0.03	
4	0.308	0.184	1	6.58	
5	0.385	0.238	0	8.46	
6	0.462	0.292	10	0.28	
7	0.538	0.348	46	166.53	
8	0.615	0.410	4	2.35	
9	0.692	0.481	4	2.35	
10	0.769	0.567	4	2.35	
11	0.846	0.683	13	2.43	
12	0.923	0.870	1	6.58	
13	1.000	9.425	6	0.72	

Tabella 4.4.1.4. Test del  $\chi^2$  per la distribuzione Gumbel.

Nelle Tabelle 4.4.1.2-4.4.1.4 sono schematicamente riportati i calcoli necessari per valutare il test del  $\chi^2$  a  $k-s-1$  gradi di libertà. Nei seguenti punti si descrive come siano state valutate le colonne e come sia stato impostato il calcolo del test del  $\chi^2$ .

1. Il test del  $\chi^2$  si basa sulla suddivisione in classi del campione. La definizione delle classi è effettuata mediante l'utilizzo della Equazione 4.4.1.19, la quale rappresenta il numero "k" di classi affinché siano iso-probabili.

Equazione 4.4.1.19. 
$$k = 2 * n_{max}^{0.4}$$

Con  $n_{max}$  è indicata la numerosità del campione, nel caso in esame  $n_{max}=110$ . Per cui utilizzando l'Equazione 4.4.1.11, con l'accortezza di stimare il numero di classi per difetto, si ottiene  $k=13$ ;

2. Definito il numero di classi si ricava la probabilità che un campione ricada nella singola classe utilizzando l'Equazione 4.4.1.20.

Equazione 4.4.1.20. 
$$p = \frac{1}{k} \cong 0.077$$

Si costruisce la seconda colonna delle Tabelle 4.4.1.2-4.4.1.4, la quale corrisponde alla probabilità cumulata per ogni classe. Tale distribuzione di probabilità cumulata può essere espressa attraverso l'Equazione 4.4.1.21.

Equazione 4.4.1.21. 
$$p_i = \frac{i}{k} = p * i$$

Ove con "i" è indicata l'i-esima classe;

3. Definita la probabilità cumulata che un campione ricada in una classe, è possibile ottenere i valori limite di concentrazione normalizzata, i quali corrispondono ai limiti della classe in oggetto. Ciò può essere eseguito invertendo le equazioni delle funzioni di ripartizione descritte precedentemente.

Si riportano nel Sistema 4.4.1.1 le equazioni necessarie per ricavare la terza colonna delle succitate Tabelle.

Sistema 4.4.1.1. 
$$\begin{cases} x_N(p_i) = \{F_N(x)\}^{-1} \rightarrow \text{Normale} \\ x_{LN}(p_i) = \{F_{LN}(x)\}^{-1} \rightarrow \text{LogNormale} \\ x_{GB}(p_i) = \theta_1 - \theta_2 \ln(-\ln(p_i)) \rightarrow \text{Gumbell} \\ x_{EXP}(p_i) = -\frac{\ln(1-p_i)}{\lambda} \rightarrow \text{Esponenziale} \end{cases}$$

Si sottolinea come per le distribuzioni Normale e LogNormale sia stato necessario ottenere delle soluzioni numeriche, poiché non esistono delle soluzioni in forma chiusa; mentre, per la Gumbel e la distribuzione Esponenziale (la cui formula verrà utilizzata nel paragrafo 4.4.2) sono state ricavate con soluzioni in forma chiusa;

4. Definita la terza colonna  $x(p_i)$ , è possibile ricavare il numero di campionamenti all'interno delle varie classi, ottenendo in tal modo la quarta colonna.

A titolo esemplificativo di quanto appena esposto nei punti precedenti, si riportano nelle Figure 4.4.1.3 e 4.4.1.4 i limiti delle zone iso-probabili, la funzione di probabilità cumulata e le posizioni dei campioni sperimentali.

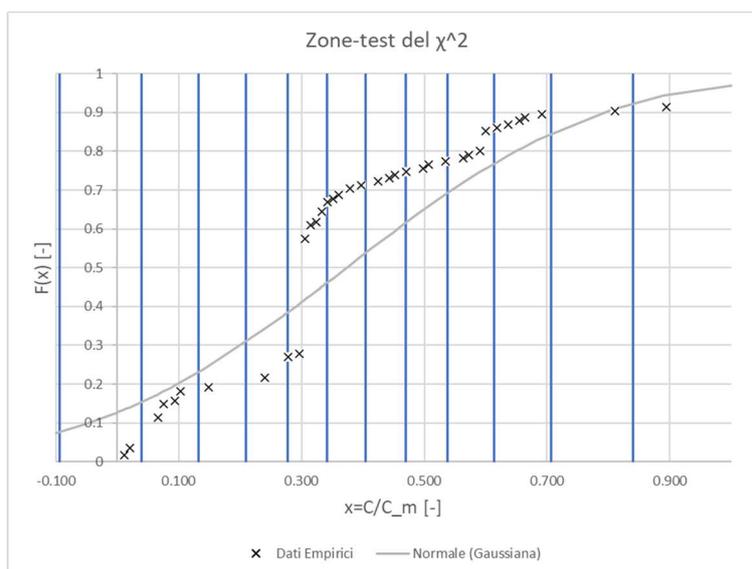


Figura 4.4.1.3. Grafico delle zone del test del  $\chi^2$  effettuato per la distribuzione Normale.

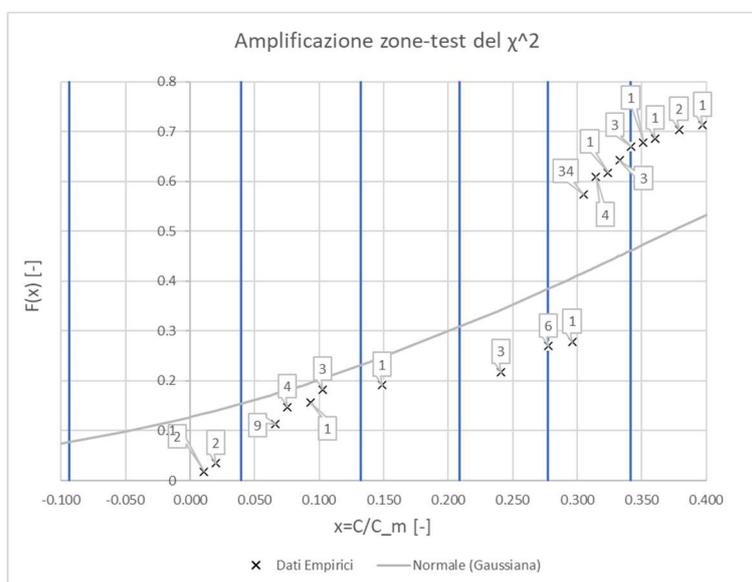


Figura 4.4.1.4. Ingrandimento del grafico in Figura 4.4.1.3.

Si sottolinea come in Figura 4.4.1.4 sia presente un ingrandimento del grafico in Figura 4.4.1.3, ove sono riportati come etichette dei dati il numero di campioni che possiedono la concentrazione in oggetto. Perciò, si confronta il diagramma delle frequenze cumulate empiriche con i limiti di classe e per ciascuna di esse si determina il numero di occorrenze riscontrate ( $n_i$ );

5. Si calcola il valore di  $\chi_i^2$  per ogni zona iso-probabile i attraverso l'Equazione 4.4.1.22.

Equazione 4.4.1.22. 
$$\chi_i^2 = \frac{(p \cdot n_{max} - n_i)^2}{p \cdot n_{max}}$$

Infine, si sommano i valori di  $\chi_i^2$  per ogni zona iso-probabile per ottenere  $\chi^2$ , ovvero la quinta colonna.

Tale valore verrà confrontato con un  $\chi^2$  limite ( $\chi_{lim}^2$ ), il quale sarà funzione del numero di gradi di libertà, che risulta pari a  $k-s-1$ , e di  $\alpha$  ovvero il livello di significatività.

"k" corrisponde al numero di classi ed "s" è il numero di parametri utilizzati per la distribuzione in oggetto ( $s=2$ ).

Il test si ritiene superato qualora valga l'Equazione 4.4.1.23.

Equazione 4.4.1.23. 
$$\chi^2 = \sum_{i=1}^k \chi_i^2 < \chi_{lim}^2(\alpha) = \chi_{k-s-1=10}^2(\alpha)$$

In conclusione, si ottiene un valore di  $\chi^2$  pari a circa 200 per tutte le distribuzioni in oggetto. Il confronto di tale parametro con i parametri tabulati limite, riportati nella Tabella 4.4.1.5, consente di asserire che il test non è superato per ogni livello di significatività; perciò, le distribuzioni in oggetto non rappresentano celermente il campione in questione.

-	$\alpha$													
-	0.995	0.99	0.975	0.95	0.9	0.75	0.5	0.25	0.1	0.05	0.025	0.01	0.005	0.001
k-s-1	$\chi_{lim}^2$													
10	2.16	2.56	3.25	3.94	4.87	6.74	9.34	12.55	15.99	18.31	20.48	23.21	25.19	29.59

*Tabella 4.4.1.5. Valori limite per il test del  $\chi^2$ .*

Non è stato possibile ricavare una funzione di densità di probabilità in forma parametrica che rappresentasse celermente il campione, il che è dimostrato dalla negatività dei test del  $\chi^2$ .

È importante sottolineare che esistono molti test di adattamento dei campioni alle distribuzioni di probabilità e che ciascuno fornisce valori differenti. Risulta però fuorviante effettuare altri poiché è altamente improbabile che vi sia un test che dimostri che una delle funzioni analizzate in questo paragrafo possa rappresentare in modo esaustivo il campione, considerato che i valori del test del  $\chi^2$  sono molto superiori ai valori limite di cui in Tabella 4.4.1.5.

Nonostante ciò, è possibile osservare come alcune funzioni di probabilità rappresentino meglio il campione rispetto ad altre. In particolare, sebbene per alcuni tratti, le funzioni di densità che rappresentano il campione sono la Normale, LogNormale e la Gumbel.

In seguito, si è tentato di rappresentare il campione attraverso l'utilizzo di un metodo di stima non parametrico, quale la stima Kernel di densità. Tale metodo di stima consiste nell'utilizzo della media di funzioni, chiamate funzioni Kernel, indicate con  $K_h$ . La funzione Kernel può essere una funzione di densità di probabilità qualsiasi, ad esempio la Normale, la LogNormale, etc.

Si riporta l'Equazione 4.4.1.24 ove è rappresentato il metodo di stima Kernel.

Equazione 4.4.1.24.

$$p(x) = \frac{1}{h * n_{TOT}} * \sum_{i=1}^{n_{TOT}} K_h \left( \frac{x - x_i}{h} \right)$$

Il criterio di stima è facilmente intuibile osservando l'Equazione 4.4.1.24, difatti tale metodo tende a mediare un numero di funzioni di densità di probabilità pari alla numerosità del campione ( $n_{max}=n_{TOT}$ ) per ogni ordinata considerata. Si noti come la funzione Kernel non venga valutata all'ordinata  $x$ , ma bensì all'ordinata  $(x-x_i)/h$ , ove con  $x_i$  è indicato il generico campione analizzato e con "h" la Bandwith.

Il parametro "h" risulta molto influente poiché consente di smussare i picchi dati dalla somma delle funzioni Kernel, in particolare più il parametro h tende a zero più i picchi vengono smussati e viceversa.

A titolo esemplificativo è possibile osservare la Figura 4.4.1.5, a sinistra è rappresentato un istogramma derivato da dati sperimentali, mentre a destra è rappresentata la stima Kernel dell'istogramma. Le curve rosse rappresentano le funzioni Kernel, che in questo caso sono definite da Normali, valutate in corrispondenza dei punti campionari, mentre la curva blu rappresenta la stima Kernel ottenuta tramite l'Equazione 4.4.1.24.

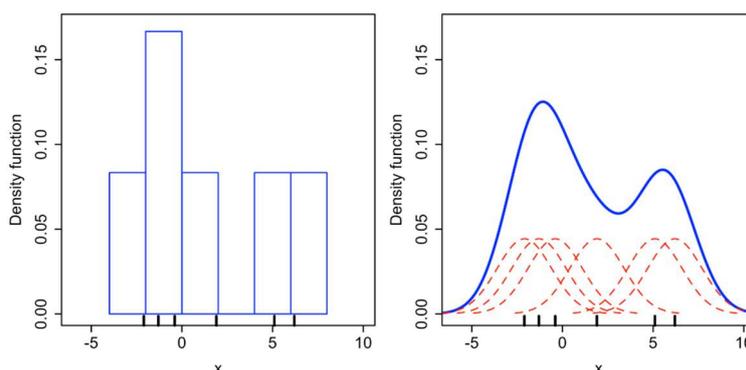


Figura 4.4.1.5. Esempio di stima Kernel.

La valutazione del parametro "h" è affidata alla Equazione 4.4.1.25.

Equazione 4.4.1.25.

$$h = 0.9 * \min \left\{ \sigma; \frac{IQR}{1.34} \right\} * n_{TOT}^{-\frac{1}{5}} \cong 0.11$$

Ove con IQR è indicato l'InterQuartile Range ovvero la differenza tra il percentile al 25% ed il percentile al 75% dei dati sperimentali ( $x_{75\%}-x_{25\%}$ ).

L'Equazione 4.4.1.25 è valida solo se si utilizza come funzione Kernel la funzione Normale. A tal proposito la funzione Normale è quella che rappresenta "al meglio" il campione in oggetto, ciò è visibile dal grafico in Figura 4.4.1.1 e dal test del  $\chi^2$ , ove risulta quella con il valore di  $\chi^2$  più basso tra quelle analizzate.

Di conseguenza l'Equazione 4.4.1.24 può essere riscritta e risulta come mostrato nell'Equazione 4.4.1.26.

Equazione 4.4.1.26.

$$p(\bar{x}) = \frac{1}{h * n_{TOT}} \sum_{i=1}^{n_{TOT}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left( \frac{\bar{x} - \bar{x}_i}{h} \right)^2} = \frac{1}{0.11 * 110} \sum_{i=1}^{110} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left( \frac{\bar{x} - \bar{x}_i}{0.11} \right)^2}$$

Si sottolinea come nell'Equazione 4.4.1.26 non sia stato utilizzato il parametro  $x$ , bensì il parametro  $\bar{x}$ . Questo avviene poiché la stima Kernel è una funzione che varia su tutto l'asse dei reali, mentre i dati sperimentali variano solo sull'asse dei reali positivi, allora è possibile scalare i valori empirici in scala logaritmica, utilizzando di fatto una distribuzione LogNormale.

Il passaggio tra un valore e l'altro può essere facilmente implementato attraverso l'utilizzo dell'Equazione 4.4.1.27.

Equazione 4.4.1.27.

$$\bar{x} = \ln(x) \leftrightarrow x = e^{\bar{x}}$$

Note le considerazioni alla base del metodo di stima non parametrico è possibile osservare nelle Figure 4.4.1.6 e 4.4.1.7 rispettivamente la funzione cumulata e la funzione di densità di probabilità.

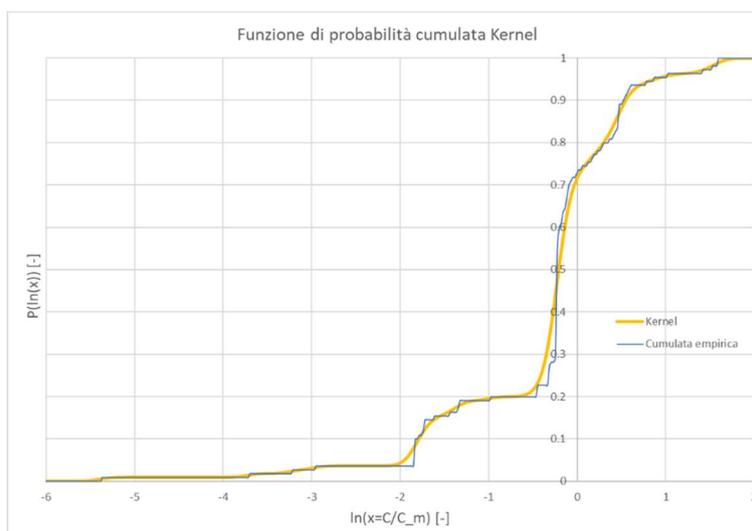


Figura 4.4.1.5. Funzione di probabilità cumulata ricavata con il metodo di stima Kernel (GW).

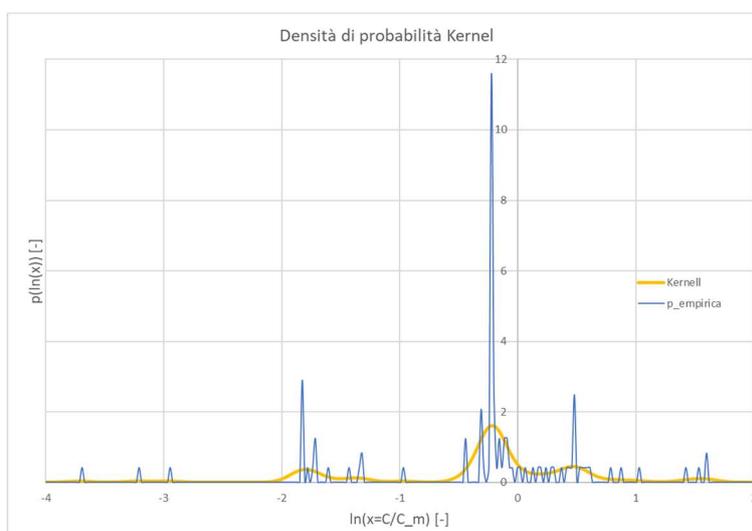


Figura 4.4.1.6. Funzione di densità di probabilità ricavata con il metodo di stima Kernel (GW).

Riferendosi alla Figura 4.4.1.5 è possibile evidenziare come la funzione di probabilità cumulata ottenuta attraverso il metodo di stima Kernel sia molto simile alla funzione cumulata di probabilità empirica.

Inoltre, in Figura 4.4.1.6 è riportata la funzione di densità di probabilità ricavata con il criterio di stima Kernel: si osservi come la stima tenda a seguire l'andamento dei picchi dei dati empirici.

#### 4.4.2. Funzione densità di probabilità per le concentrazioni delle acque superficiali.

In riferimento a quanto descritto nel paragrafo 4.4.1 si riportano nelle Figure 4.4.2.1 e 4.4.2.2 rispettivamente le funzioni di probabilità cumulate e di densità di probabilità delle distribuzioni: Normale, LogNormale, Erlang, Lévy, Gumbel ed empirica. Mentre nella Tabella 4.4.2.1 sono riportati ordinatamente i valori dei parametri utilizzati per le distribuzioni in oggetto.

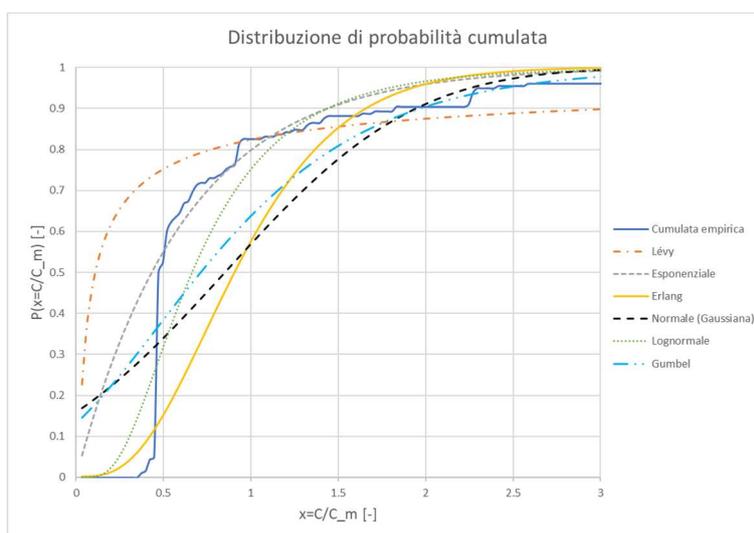


Figura 4.4.2.1. Distribuzione di probabilità cumulata per i dati riferiti alle SW, epoca 2018.

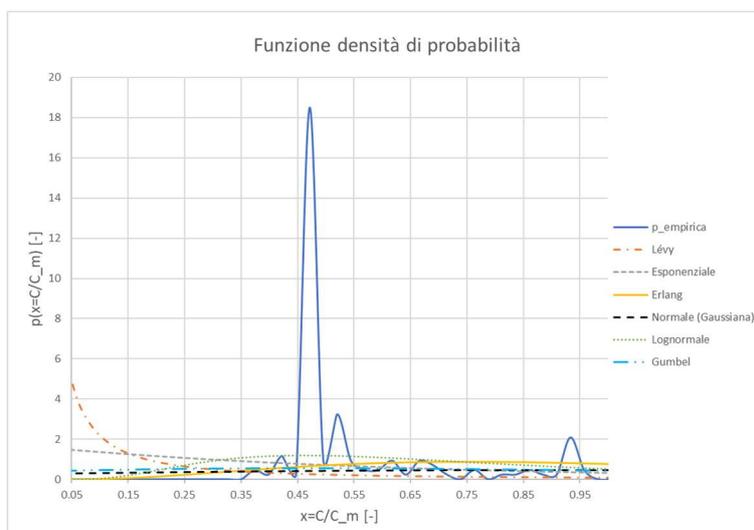


Figura 4.4.2.2. Densità di probabilità per i dati riferiti alle SW, epoca 2018.

Distribuzione	Parametro 1	Parametro 2
	m	c
Levi	0.00	0.05
	$\lambda$	-
Esponenziale	1.60	-
	$\lambda$	k
Erlang	3.99	4.00
	$\mu$	$\sigma$
Normale	0.85	0.85
	$\mu(\ln(x))$	$\sigma(\ln(x))$
LogNormale	-0.41	0.60
	$\theta_1$	$\theta_2$
Gumbel	0.47	0.66

*Tabella 4.4.2.1. Parametri delle distribuzioni di probabilità utilizzate.*

Osservando il grafico in Figura 4.4.2.1 è possibile notare come le distribuzioni che rappresentano il campione in qualche tratto siano la distribuzione Normale, LogNormale, Esponenziale e la Gumbel, mentre le distribuzioni di Lévy e di Erlang non lo rappresentano in alcun modo.

Si sottolinea come nessuna distribuzione parametrica, tra quelle testate, riesca a rappresentare la curva empirica del campione di dati. A favore di questa tesi si riportano nelle Tabelle 4.4.2.2-4.4.2.5 i calcoli per la valutazione del test del  $\chi^2$ , mentre nella Tabella 4.4.2.6 sono riportati i valori soglia per il succitato test.

Tale test è stato condotto considerando i seguenti dati:

- La numerosità del campione risulta pari a  $n_{\max}=178$ . Per cui non sono stati utilizzati tutti i 183 campioni, al fine di evitare, come nel caso precedente, di avere code troppo lunghe e complicate da rappresentare attraverso relazioni parametriche. In questo caso è stata considerata una concentrazione limite pari a 500 ng/l;
- Data la numerosità del campione è stata applicata l'Equazione 4.4.1.19, ricavando in tal modo un numero di classi pari a  $k=15$ ;
- È stata valutata la probabilità che un generico campione ricada nella generica classe utilizzando l'Equazione 4.4.1.20, ottenendo  $p=0.067$ ;
- Sono state ottenute la seconda e la terza colonna delle succitate Tabelle utilizzando ordinatamente l'Equazione 4.4.1.21 ed il Sistema 4.4.1.1. Mentre per la quarta colonna è stata utilizzata l'Equazione 4.4.1.22;
- Infine, nella Tabella 4.4.2.6 sono riportati i valori limite del test del  $\chi^2$  valutati per un numero di gradi di libertà pari a  $k-s_1-1=13$  per la distribuzione Esponenziale, mentre pari a  $k-s_2-1=12$  per le altre distribuzioni.

**NORMALE**

i_classi	p <sub>i</sub> =i/k	x(p <sub>i</sub> ) N	n <sub>i</sub>	χ <sup>2</sup> <sub>i</sub>	Σχ <sup>2</sup>
1	0.067	-0.426	0	11.87	663.18
2	0.133	-0.094	0	11.87	
3	0.200	0.135	0	11.87	
4	0.267	0.321	0	11.87	
5	0.333	0.485	93	554.71	
6	0.400	0.636	26	16.83	
7	0.467	0.781	11	0.06	
8	0.533	0.923	14	0.38	
9	0.600	1.067	3	6.63	
10	0.667	1.219	3	6.63	
11	0.733	1.382	4	5.21	
12	0.800	1.568	3	6.63	
13	0.867	1.798	2	8.20	
14	0.933	2.130	2	8.20	
15	1.000	7.841	17	2.22	

Tabella 4.4.2.2. Test del  $\chi^2$  per la distribuzione Normale.

**LOGNORMALE**

i_classi	p <sub>i</sub> =i/k	x(p <sub>i</sub> ) LN	n <sub>i</sub>	χ <sup>2</sup> <sub>i</sub>	Σχ <sup>2</sup>
1	0.067	0.269	0	11.87	672.79
2	0.133	0.340	0	11.87	
3	0.200	0.400	3	6.63	
4	0.267	0.456	6	2.90	
5	0.333	0.512	96	596.50	
6	0.400	0.570	9	0.69	
7	0.467	0.632	5	3.97	
8	0.533	0.699	9	0.69	
9	0.600	0.774	2	8.20	
10	0.667	0.861	4	5.21	
11	0.733	0.967	13	0.11	
12	0.800	1.103	1	9.95	
13	0.867	1.297	3	6.63	
14	0.933	1.641	7	2.00	
15	1.000	93.453	20	5.57	

Tabella 4.4.2.3. Test del  $\chi^2$  per la distribuzione LogNormale.

**GUMBEL**

i_classi	p <sub>i</sub> =i/k	x(p <sub>i</sub> ) GB	n <sub>i</sub>	χ <sup>2</sup> <sub>i</sub>	Σχ <sup>2</sup>
1	0.067	-0.193	0	11.87	816.55
2	0.133	0.004	0	11.87	
3	0.200	0.153	0	11.87	
4	0.267	0.283	0	11.87	
5	0.333	0.406	3	6.63	
6	0.400	0.527	105	730.94	
7	0.467	0.649	13	0.11	
8	0.533	0.777	9	0.69	
9	0.600	0.915	12	0.00	
10	0.667	1.068	5	3.97	
11	0.733	1.246	4	5.21	
12	0.800	1.464	6	2.90	
13	0.867	1.759	2	8.20	
14	0.933	2.244	2	8.20	
15	1.000	24.856	17	2.22	

Tabella 4.4.2.4. Test del  $\chi^2$  per la distribuzione Gumbel.

**ESPONENZIALE**

i_classi	p_i=i/k	x(p_i) EXP	n_i	$\chi^2_i$	$\sum \chi^2$
1	0.067	0.043	0	11.87	437.39
2	0.133	0.089	0	11.87	
3	0.200	0.139	0	11.87	
4	0.267	0.194	0	11.87	
5	0.333	0.253	0	11.87	
6	0.400	0.319	0	11.87	
7	0.467	0.393	3	6.63	
8	0.533	0.476	74	325.33	
9	0.600	0.573	25	14.54	
10	0.667	0.687	12	0.00	
11	0.733	0.826	3	6.63	
12	0.800	1.006	10	0.29	
13	0.867	1.259	4	5.21	
14	0.933	1.693	7	2.00	
15	1.000	22.961	20	5.57	

*Tabella 4.4.2.5. Test del  $\chi^2$  per la distribuzione Esponenziale.*

-	$\alpha$													
-	0.995	0.99	0.975	0.95	0.9	0.75	0.5	0.25	0.1	0.05	0.025	0.01	0.005	0.001
k-s-1	$\chi^2_{lim}$													
12	3.07	3.57	4.41	5.23	6.31	8.44	11.34	14.85	18.55	21.03	23.34	26.22	28.30	32.91
13	3.57	4.11	5.01	5.89	7.04	9.30	12.34	15.99	19.81	22.36	24.74	27.69	29.82	34.53

*Tabella 4.4.2.6. Valori limite per il test del  $\chi^2$ .*

In conclusione, in riferimento alle Tabelle 4.4.2.2-4.4.2.6 e alle Figure 4.4.2.1 e 4.4.2.2, indipendentemente dalla distribuzione analizzata, si osserva come nessuna riesca a superare il test del  $\chi^2$ . Per cui non è presente alcuna distribuzione che possa essere considerata rappresentativa per i dati in oggetto, non è necessario verificarlo attraverso altri test poiché vi è troppa distanza tra i valori limite del test del  $\chi^2$  e quelli ottenuti empiricamente.

In sintesi, non è possibile ipotizzare che un'altra tipologia di test consenta di asserire che una delle distribuzioni in oggetto sia rappresentativa per i dati in esame.

In seguito, è stata valuta una stima attraverso un metodo non parametrico, in particolare utilizzando il criterio di stima Kernel.

Per la descrizione del metodo si rimanda al paragrafo 4.4.1, mentre di seguito sono riportati esclusivamente i dati necessari per eseguire la stima.

L'applicazione del criterio di stima Kernel viene eseguita applicando dell'Equazione 4.4.1.24, per il quale è necessario riassumere i seguenti dati:

- La numerosità del campione risulta pari a  $n_{max}=178$ ;
- Si ipotizza di utilizzare come funzione Kernel la distribuzione LogNormale;
- Poiché la funzione Kernel coincide con la distribuzione LogNormale allora è possibile applicare l'Equazione 4.4.1.25 per ottenere il valore della Bandwidth, che risulta pari a  $h \cong 0.15$ .

Riportati i dati minimi è possibile valutare la funzione di densità di probabilità attraverso il criterio di stima Kernel. In particolare, si riporta in Figura 4.4.2.3 la funzione di ripartizione, mentre in Figura 4.4.2.4 si riporta la funzione di densità di probabilità.

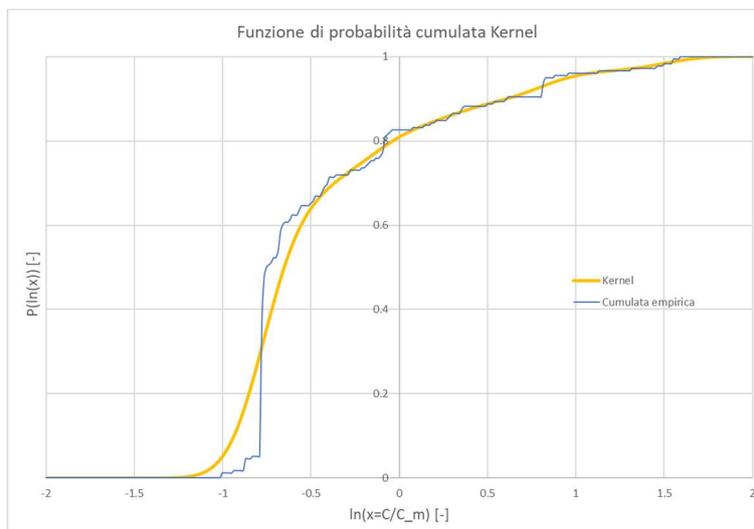


Figura 4.4.2.3. Funzione di probabilità cumulata ricavata con il metodo di stima Kernel (SW).

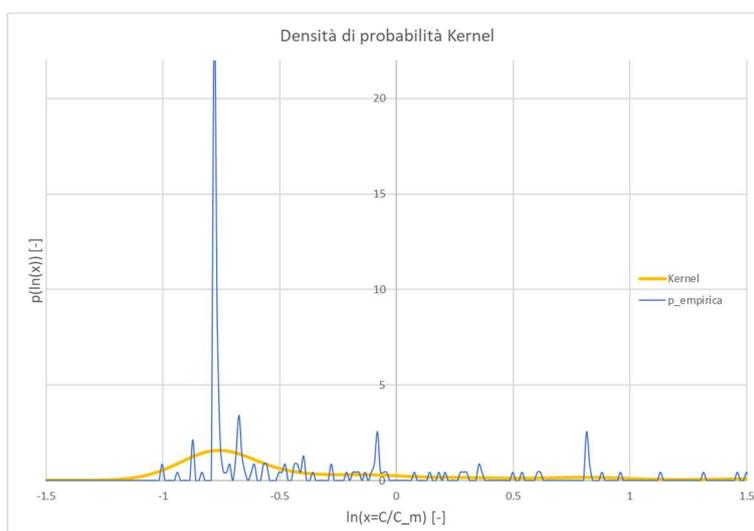


Figura 4.4.2.4. Funzione di densità di probabilità ricavata con il metodo di stima Kernel (SW).

#### 4.4.3. Conclusioni relative all'analisi di inferenza statistica.

A seguito dell'analisi di inferenza statistica di cui ai paragrafi 4.4.1 e 4.4.2 è possibile trarre alcune conclusioni generali.

Tale analisi di inferenza statistica si è resa necessaria per definire una funzione che potesse rappresentare il campione italiano, per poi a sua volta ricondurci a quest'ultima funzione, opportunamente ri-tarata, per valutare le distribuzioni di concentrazione di PFAS nelle acque regionali. Però si è osservato come non sia possibile, né per le acque superficiali né per quelle sotterranee, ottenere una funzione di densità di probabilità parametrica che rappresenti celermente il campione, per cui è stato necessario introdurre un metodo di stima non parametrico, quale la stima Kernel.

L'utilizzo del metodo di stima Kernel è impensabile per la maggior parte delle regioni italiane, poiché per quest'ultime sono presenti solo pochi valori di concentrazione misurati, di conseguenza tale criterio di stima non risulterebbe sufficientemente robusto. Inoltre, il metodo di

stima Kernel possiede un solo parametro di riferimento che è rappresentato dalla Bandwidth ( $h$ ), il quale non ha alcuna relazione di facile intuizione tra il campione e la funzione.

Tra le distribuzioni parametriche utilizzate si è osservato come, quelle che per alcuni tratti rappresentavano bene sia il campione delle acque superficiali che quelli di quelle sotterranee, fossero la Normale, la LogNormale e la Gumbel. Tra le distribuzioni appena menzionate si sottolinea come nel test del  $\chi^2$  la distribuzione Normale possedesse i valori più bassi. Inoltre, tale distribuzione contiene al suo interno dei parametri di facile interpretazione, quali media e varianza; viceversa, altre distribuzioni quali l'Esponenziale contengono parametri che possono essere tarati, ma la cui relazione coi dati in oggetto risulta di difficile comprensione, poiché scorrelati rispetto a valori intuitivi quali media, varianza, mediana, etc.

Si enfatizza come l'esecuzione di una analisi di inferenza statistica specifica per le concentrazioni misurate di ogni regione e per ogni acquifero risulterebbe fuorviante e nella pratica inattuabile. Considerato che a regioni diverse corrispondono valori di concentrazione completamente differenti e perciò anche distribuzione differenti; inoltre, per alcune regioni si hanno una serie di dati coincidenti, i quali non consentono di valutare una distribuzione o dei parametri per la stessa.

Risulta necessario uniformare il metodo di analisi riferendosi ad una distribuzione che sia valida –seppur con alcune lacune– per tutto il territorio italiano e per ogni acquifero, considerando ogni porzione del territorio in esame (le regioni) come una zona con area limitata, con un numero di campioni inferiore, ma comunque con la medesima distribuzione di probabilità.

In conclusione, poiché non risulta possibile utilizzare un criterio di stima quale quello Kernel per tutte le regioni italiane, considerato che per molte regioni si ha un numero di campionamenti insufficiente affinché tale metodo possa essere considerato robusto, allora la scelta migliore ricade nell'utilizzo di una distribuzione che possa essere tarata facilmente attraverso parametri intuitivi e facilmente maneggevoli, ovvero sulla LogNormale.

Vanno comunque sottolineati i motivi per cui si sia utilizzata tale distribuzione rispetto alla Normale, la quale sembra rappresentare al meglio il campione in oggetto in relazione al test del  $\chi^2$ . In particolare:

- I dati in oggetto, come la distribuzione LogNormale, variano lungo l'asse dei numeri Reali positivi, mentre la distribuzione Normale varia lungo tutto l'asse dei Reali;
- La distribuzione Normale è simmetrica, mentre in molte regioni la distribuzione della densità di probabilità sarà governata da un istogramma a-simmetrico ad una sola coda direzionata lungo l'asse dei Reali positivi, così come la distribuzione LogNormale;
- I valori di concentrazione in oggetto sono molto influenzati dal LOQ dei laboratori, poiché sono presenti numerosi campioni con concentrazioni inferiori al limite di rilevabilità. Di conseguenza risulta necessario ottenere una coda che rappresenti celermente le concentrazioni inferiori al LOQ affinché si riescano a stimare. Tale analisi però non può essere eseguita utilizzando la distribuzione Normale, viste le lacune appena menzionate. Mentre è più plausibile l'utilizzo della LogNormale, poiché a concentrazioni nulle tende ad avere probabilità nulla. A ragion per cui corrisponde quanto menzionato nel paragrafo introduttivo, ovvero che attualmente nel mondo più del 99% delle acque contengono tracce di PFAS, per cui risulta altamente improbabile che vi sia un fiume, lago o falda ove non siano presenti tracce di PFAS.

## 4.5. Esempio di calcolo per la Regione Lombardia, acque di falda.

Per non appesantire l'elaborato si procederà ad illustrare un unico esempio di calcolo valido per le acque di falda della regione Lombardia, considerato che lo stesso procedimento è stato attuato per tutti i dati di tutte le regioni, separando i valori di concentrazione delle acque di falda da quelli delle acque di superficie.

I valori di concentrazione grezzi sono stati ottenuti come già esplicitato nel paragrafo 4.1.

Successivamente, tali dati sono stati ordinati in modo da ricavare la Tabella 4.5.1, le cui colonne rappresentano ordinatamente da sinistra a destra: regione, tipologia di acquifero, anno del prelievo, numero del campione (N), concentrazioni espresse in ng/l di: PFBA, PFPeA, PFBS, PFHxA, PFHpA, PFHxS, PFOA, PFNA, PFDeA, PFOS.

Come descritto precedentemente nel paragrafo 4.1 per i calcoli in oggetto si considerano le concentrazioni inferiori al LOQ come se risultassero esattamente pari al LOQ.

Nella Tabella 4.5.1 si possono osservare differenti tipologie di dati in funzione dell'anno del prelievo del campione. In particolare, sono presenti dati di tre epoche differenti: 2013, 2018, 2020.

Va sottolineato che non per tutte le regioni si disporrà di dati relativi ad epoche differenti, ma per molte di queste si possederanno concentrazioni riferite ad un'unica epoca (2018).

REGIONE	Ground Wather	Anno	N	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS
Lombardia	Ground Wather	2018	1	6	9	<5	8	6	<5	1.4	<5	<5	9.1
Lombardia	Ground Wather	2018	2	<5	<5	11	<5	<5	<5	<5	<5	<5	2.3
Lombardia	Ground Wather	2018	3	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	1
Lombardia	Ground Wather	2018	4	<5	<5	<5	<5	<5	<5	7	<5	<5	23.2
Lombardia	Ground Wather	2018	5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	1
Lombardia	Ground Wather	2018	6	8	<5	20	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.2
Lombardia	Ground Wather	2018	7	<5	<5	<5	<5	<5	<5	8	<5	<5	0.6
Lombardia	Ground Wather	2018	8	<5	<5	<5	<5	<5	<5	9	<5	<5	2
Lombardia	Ground Wather	2018	9	<5	<5	<5	<5	6	<5	10	<5	<5	5.3
Lombardia	Ground Wather	2018	10	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.2
Lombardia	Ground Wather	2018	11	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	1.4
Lombardia	Ground Wather	2018	12	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.2
Lombardia	Ground Wather	2018	13	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.2
Lombardia	Ground Wather	2018	14	34	<5	7	11	5	5	7	5	5	5.1
Lombardia	Ground Wather	2013	15	5	2	1	0.2	0.2	12	1	0.5	-	30
Lombardia	Ground Wather	2013	16	7	2	1	11	0.2	62	15	0.5	-	139
Lombardia	Ground Wather	2013	17	15	10	2	24	0.2	125	28	0.5	-	234
Lombardia	Ground Wather	2013	18	10	2	1	0.2	0.2	18	2	0.5	-	51
Lombardia	Ground Wather	2013	19	5	2	1	6	0.2	49	7	0.5	-	88
Lombardia	Ground Wather	2020	20	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	2
Lombardia	Ground Wather	2020	21	8	<5	21	6	<5	<5	19	<5	-	3.4
Lombardia	Ground Wather	2020	22	8	<5	21	6	<5	<5	19	<5	-	3.4
Lombardia	Ground Wather	2020	23	10	6	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	4.1
Lombardia	Ground Wather	2020	24	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	0.6
Lombardia	Ground Wather	2020	25	6	6	20	<5	<5	<5	9	<5	-	5.4
Lombardia	Ground Wather	2020	26	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	<0.2
Lombardia	Ground Wather	2020	27	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	<0.2
Lombardia	Ground Wather	2020	28	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	<0.2
Lombardia	Ground Wather	2020	29	26	6	31	8	<5	<5	9	<5	-	0.7
Lombardia	Ground Wather	2020	30	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	<0.2
Lombardia	Ground Wather	2020	31	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	<0.2
Lombardia	Ground Wather	2020	32	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	<0.2
Lombardia	Ground Wather	2020	33	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	<0.2
Lombardia	Ground Wather	2020	34	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	0.5
Lombardia	Ground Wather	2020	35	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	<0.2
Lombardia	Ground Wather	2020	36	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	0.6
Lombardia	Ground Wather	2020	37	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	<0.2
Lombardia	Ground Wather	2020	38	9	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	<0.2
Lombardia	Ground Wather	2020	39	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	<0.2
Lombardia	Ground Wather	2020	40	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	<0.2
Lombardia	Ground Wather	2020	41	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	<0.2
Lombardia	Ground Wather	2020	42	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	<0.2
Lombardia	Ground Wather	2020	43	6	<5	6	<5	<5	<5	8	<5	-	2.5
Lombardia	Ground Wather	2020	44	<5	<5	5	<5	<5	<5	<5	<5	-	<0.2
Lombardia	Ground Wather	2020	45	<5	<5	5	<5	<5	<5	<5	<5	-	0.5
Lombardia	Ground Wather	2020	46	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	<0.2
Lombardia	Ground Wather	2020	47	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	<0.2
Lombardia	Ground Wather	2020	48	<5	<5	<5	<5	<5	25	<5	<5	-	37
Lombardia	Ground Wather	2020	49	<5	<5	<5	<5	<5	5	14	<5	-	8
Lombardia	Ground Wather	2020	50	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	3.7
Lombardia	Ground Wather	2020	51	<5	14	5	12	7	<5	17	<5	-	13
Lombardia	Ground Wather	2020	52	<5	<5	<5	11	<5	<5	10	<5	-	10
Lombardia	Ground Wather	2020	53	<5	<5	<5	<5	<5	<5	6	<5	-	9
Lombardia	Ground Wather	2020	54	<5	16	14	19	27	<5	60	7	-	13
Lombardia	Ground Wather	2020	55	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	<0.2
Lombardia	Ground Wather	2020	56	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	<0.2
Lombardia	Ground Wather	2020	57	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	<0.2
Lombardia	Ground Wather	2020	58	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	<0.2
Lombardia	Ground Wather	2020	59	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	<0.2
Lombardia	Ground Wather	2020	60	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	<0.2
Lombardia	Ground Wather	2020	61	40	58	5	44	36	<5	21	<5	-	1.3
Lombardia	Ground Wather	2020	62	19	<5	<5	<5	<5	34	16	<5	-	31.1
Lombardia	Ground Wather	2020	63	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	<0.2
Lombardia	Ground Wather	2020	64	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	<0.2
Lombardia	Ground Wather	2020	65	8	16	19	17	12	5	52	<5	-	7
Lombardia	Ground Wather	2020	66	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	<0.2
Lombardia	Ground Wather	2020	67	<5	<5	<5	<5	<5	<5	6	<5	-	2.7
Lombardia	Ground Wather	2020	68	<5	<5	<5	<5	<5	<5	7	<5	-	2.7
Lombardia	Ground Wather	2020	69	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	<0.2
Lombardia	Ground Wather	2020	70	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	1.5
Lombardia	Ground Wather	2020	71	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	<0.2
Lombardia	Ground Wather	2020	72	8	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	3.8

*Tabella 4.5.1. Concentrazioni puntuali di PFAS delle GW della Regione Lombardia, espresse in ng/l.*

N	PFBA	PFBS	PFOS	PFOA	ΣPFAS	PFOS+PFOA	ΣPFAS-PFOS-PFOA	ISS-2013	Veneto
1	6	5	9.1	1.4	59.5	10.5	49	Verifica	Verifica
2	5	11	2.3	5	53.3	7.3	46	Verifica	Verifica
3	5	5	1	5	46	6	40	Verifica	Verifica
4	5	5	23.2	7	70.2	30.2	40	Verifica	Verifica
5	5	5	1	5	46	6	40	Verifica	Verifica
6	8	20	0.2	5	63.2	5.2	58	Verifica	Verifica
7	5	5	0.6	8	48.6	8.6	40	Verifica	Verifica
8	5	5	2	9	51	11	40	Verifica	Verifica
9	5	5	5.3	10	56.3	15.3	41	Verifica	Verifica
10	5	5	0.2	5	45.2	5.2	40	Verifica	Verifica
11	5	5	1.4	5	46.4	6.4	40	Verifica	Verifica
12	5	5	0.2	5	45.2	5.2	40	Verifica	Verifica
13	5	5	0.2	5	45.2	5.2	40	Verifica	Verifica
14	34	7	5.1	7	89.1	12.1	77	Verifica	Verifica
15	5	1	30	1	51.9	31	20.9	Verifica	NON Verifica
16	7	1	139	15	237.7	154	83.7	Verifica	NON Verifica
17	15	2	234	28	438.7	262	176.7	Verifica	NON Verifica
18	10	1	51	2	84.9	53	31.9	Verifica	NON Verifica
19	5	1	88	7	158.7	95	63.7	Verifica	NON Verifica
20	5	5	2	5	42	7	35	Verifica	Verifica
21	8	21	3.4	19	77.4	22.4	55	Verifica	Verifica
22	8	21	3.4	19	77.4	22.4	55	Verifica	Verifica
23	10	5	4.1	5	50.1	9.1	41	Verifica	Verifica
24	5	5	0.6	5	40.6	5.6	35	Verifica	Verifica
25	6	20	5.4	9	66.4	14.4	52	Verifica	Verifica
26	5	5	0.2	5	40.2	5.2	35	Verifica	Verifica
27	5	5	0.2	5	40.2	5.2	35	Verifica	Verifica
28	5	5	0.2	5	40.2	5.2	35	Verifica	Verifica
29	26	31	0.7	9	95.7	9.7	86	Verifica	Verifica
30	5	5	0.2	5	40.2	5.2	35	Verifica	Verifica
31	5	5	0.2	5	40.2	5.2	35	Verifica	Verifica
32	5	5	0.2	5	40.2	5.2	35	Verifica	Verifica
33	5	5	0.2	5	40.2	5.2	35	Verifica	Verifica
34	5	5	0.5	5	40.5	5.5	35	Verifica	Verifica
35	5	5	0.2	5	40.2	5.2	35	Verifica	Verifica
36	5	5	0.6	5	40.6	5.6	35	Verifica	Verifica
37	5	5	0.2	5	40.2	5.2	35	Verifica	Verifica
38	9	5	0.2	5	44.2	5.2	39	Verifica	Verifica
39	5	5	0.2	5	40.2	5.2	35	Verifica	Verifica
40	5	5	0.2	5	40.2	5.2	35	Verifica	Verifica
41	5	5	0.2	5	40.2	5.2	35	Verifica	Verifica
42	5	5	0.2	5	40.2	5.2	35	Verifica	Verifica
43	6	6	2.5	8	47.5	10.5	37	Verifica	Verifica
44	5	5	0.2	5	40.2	5.2	35	Verifica	Verifica
45	5	5	0.5	5	40.5	5.5	35	Verifica	Verifica
46	5	5	0.2	5	40.2	5.2	35	Verifica	Verifica
47	5	5	0.2	5	40.2	5.2	35	Verifica	Verifica
48	5	5	37	5	97	42	55	Verifica	NON Verifica
49	5	5	8	14	57	22	35	Verifica	Verifica
50	5	5	3.7	5	43.7	8.7	35	Verifica	Verifica
51	5	5	13	17	83	30	53	Verifica	Verifica
52	5	5	10	10	61	20	41	Verifica	Verifica
53	5	5	9	6	50	15	35	Verifica	Verifica
54	5	14	13	60	166	73	93	Verifica	Verifica
55	5	5	0.2	5	40.2	5.2	35	Verifica	Verifica
56	5	5	0.2	5	40.2	5.2	35	Verifica	Verifica
57	5	5	0.2	5	40.2	5.2	35	Verifica	Verifica
58	5	5	0.2	5	40.2	5.2	35	Verifica	Verifica
59	5	5	0.2	5	40.2	5.2	35	Verifica	Verifica
60	5	5	0.2	5	40.2	5.2	35	Verifica	Verifica
61	40	5	1.3	21	215.3	22.3	193	Verifica	Verifica
62	19	5	31.1	16	125.1	47.1	78	Verifica	NON Verifica
63	5	5	0.2	5	40.2	5.2	35	Verifica	Verifica
64	5	5	0.2	5	40.2	5.2	35	Verifica	Verifica
65	8	19	7	52	141	59	82	Verifica	Verifica
66	5	5	0.2	5	40.2	5.2	35	Verifica	Verifica
67	5	5	2.7	6	43.7	8.7	35	Verifica	Verifica
68	5	5	2.7	7	44.7	9.7	35	Verifica	Verifica
69	5	5	0.2	5	40.2	5.2	35	Verifica	Verifica
70	5	5	1.5	5	41.5	6.5	35	Verifica	Verifica
71	5	5	0.2	5	40.2	5.2	35	Verifica	Verifica
72	8	5	3.8	5	46.8	8.8	38	Verifica	Verifica

Tabella 4.5.2. Elaborazione puntuale dei dati della Regione Lombardia, espresse in ng/l.

Successivamente è stata ricavata la Tabella 4.5.2, ove sono presenti ordinatamente da sinistra a destra le seguenti colonne:

Colonna 1)	Numero del campione;
Colonne 2,3,4,5)	Concentrazioni espresse in ng/l di: PFBA, PFBS, PFOS, PFOA;
Colonne 6,7,8)	Concentrazione della somma di: tutti i PFAS presenti in Tabella 4.5.1 ( $\Sigma$ PFAS), la somma di PFOS e PFOA, la somma di tutti gli PFAS a cui vengono sottratti i PFOS e i PFOA ( $\Sigma$ PFAS-PFOS-PFOA);
Colonna 9)	Verifica della normativa dell'ISS del 2013 (ISS-2013);
Colonna 10)	Verifica della normativa veneta (Veneto).

È stato valutato per tutti i campioni se avessero superato le verifiche descritte al paragrafo 4.3, ovvero i limiti con i quali l'ISS nel 2013 riteneva un campione d'acqua potabile ad uso umano - rappresentati dal Sistema 4.3.2- ed i limiti imposti dalla regione Veneto esplicitati al Sistema 4.3.4. Sono stati scelti questi due limiti di riferimento poiché, come descritto nel paragrafo 4.3, rappresentano le normative più stringenti rispettivamente per l'epoca 2013 e per quella attuale.

Dalla Tabella 4.5.2 si osserva come, per tutti i campioni, i limiti imposti dall'ISS nel 2013 siano stati rispettati, per cui l'acqua è ritenuta potabile per tale normativa. Al contempo, si verifica come per la normativa veneta alcuni di questi campioni non rispettino i valori soglia.

I campioni, dal numero 15 al numero 19, sono stati ottenuti dall'ISRA e prelevati in zone ove si ipotizzava vi fossero alte concentrazioni di PFAS nel 2013. Di conseguenza, si giunge alla conclusione che tali saggi sarebbero stati potabili se si fosse considerata la normativa italiana del 2013 e quanto asseriva l'ISS in tale epoca, ma utilizzando una norma più stringente, quale quella Veneta, si giunge alla conclusione opposta. Infine, si può osservare come i campioni numero 48 e 62 non rispettino la normativa Veneta poiché la concentrazione di PFOS supera i 30 ng/l.

Per i seguenti step si rimarca, come già sottolineato più volte nel paragrafo 4.4.3, come tutti i successivi calcoli saranno effettuati con l'ipotesi che si utilizzi sempre la distribuzione LogNormale, se non espressamente dichiarato.

Successivamente sono stati mediati i dati ( $\mu$ ), valutati gli scarti quadratici medi (SQM), utilizzando ordinatamente le equazioni 4.5.1 e 4.5.2.

Equazione 4.5.1. (media)

$$\mu = \exp \left\{ \frac{\sum_{i=1}^N \ln (C_i)}{N} \right\} = \sqrt[N]{\prod_{i=1}^N C_i} = \left[ \frac{ng}{l} \right]$$

Equazione 4.5.2. (varianza)

$$SQM = \exp \left\{ \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (\ln (C_i) - \ln (\mu))^2}{N - 1}} \right\} = \left[ \frac{ng}{l} \right]$$

Nelle Tabelle 4.5.3 e 4.5.4 sono stati raccolti separatamente i dati medi e gli scarti quadratici medi per le epoche 2018 e 2020. Inoltre, si è proceduto a implementare le verifiche precedentemente descritte al paragrafo 4.3.

Le medie delle concentrazioni sono necessarie per ottenere un valore statistico medio della regione di appartenenza dei dati, ma risulta altresì importante descrivere attraverso lo scarto quadratico medio (SQM) la dispersione dei dati stessi.

Anno 2018	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS	ΣPFAS	PFOS+PFOA	ΣPFAS-PFOS-PFOA	ISS-2013	Veneto
μ=Media [ng/l]	6.01	5.21	5.98	5.47	5.13	<5	5.43	<5	<5	1.29	53.53	8.26	44.19	Verifica	Verifica
SQM [ng/l]	1.67	1.17	1.51	1.27	1.07	-	1.59	-	-	4.71	1.23	1.68	1.21		

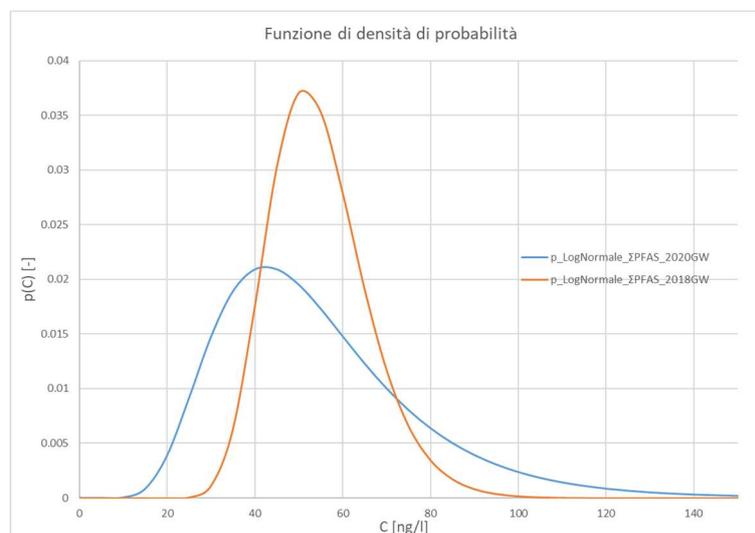
*Tabella 4.5.3. Concentrazioni medie della Regione Lombardia (GW), anno 2018.*

Anno 2020	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS	ΣPFAS	PFOS+PFOA	ΣPFAS-PFOS-PFOA	ISS-2013	Veneto
μ=Media [ng/l]	5.88	5.64	5.88	5.73	5.48	5.34	6.68	5.03	-	0.76	50.20	8.37	40.68	Verifica	Verifica
SQM [ng/l]	1.52	1.52	1.58	1.51	1.45	1.41	1.81	1.05	-	5.20	1.51	2.09	1.40		

*Tabella 4.5.4. Concentrazioni medie della Regione Lombardia (GW), anno 2020.*

Dalle Tabelle 4.5.3 e 4.5.4 si osserva come mediamente la qualità delle acque sotterranee della regione Lombardia rispetti sia la normativa dell'ISS\_2013 che quella regionale Veneta. Va rimarcato come il valore medio analizzato sia frutto di una statistica e di conseguenza risulti correlato ad una dispersione, descritta dal parametro SQM.

Ipotizzando che i dati siano distribuiti come una LogNormale, allora lo SQM è inversamente proporzionale alla distanza tra l'ascissa nulla ed il picco della funzione di densità di probabilità (Figura 4.5.1). Di conseguenza maggiore sarà lo scarto quadratico medio, più il picco della campana tenderà a spostarsi verso l'ascissa nulla (se lo SQM diventasse molto elevato la campana tenderebbe ad assomigliare ad un esponenziale).



*Figura 4.5.1. Distribuzione di densità di probabilità LogNormale delle concentrazioni medie della somma degli PFAS negli anni 2018 e 2020 (GW).*

Ipotizzando che i dati siano distribuiti come una LogNormale è possibile valutare quale sia il valore che corrisponda al relativo percentile limite (Equazione 4.5.3). Quindi è possibile stimare quel valore soglia al di sotto del quale siano presenti una percentuale di campioni con misurazioni inferiori rispetto al campione considerato dal percentile.

Avvalendosi ad un riferimento geografico, il percentile al 75% rappresenta il valore massimo della concentrazione di un determinato inquinante, osservabile se si analizzassero il 75% delle acque di falda (o superficiali) della regione in questione. È doveroso sottolineare come tale affermazione non sia rigorosamente applicabile ai dati dei percentili forniti da tale ricerca, poiché si è in presenza di una quantità di campionamenti limitati, che simula l'andamento della concentrazione di PFAS nelle regioni. Inoltre, la distribuzione LogNormale delle concentrazioni non rappresenta la distribuzione dei dati (come mostrato nel paragrafo 4.4), ma consente attraverso parametri intuitivi di valutare la distribuzione dei dati in oggetto. Di conseguenza, il valore ricavato non corrisponderà esattamente al percentile limite, ovvero alla percentuale di acque da analizzare in tale regione per trovare un campione che superi le verifiche normative, ma ad una stima dello stesso.

Più specificatamente si vuole ricavare il percentile limite, ovvero sia quel percentile al di sopra del quale la distribuzione ipotizza vi sia un superamento della concentrazione per la quale la normativa considera l'acqua potabile. Per ricavare tale parametro è necessario eseguire i seguenti step:

1. Tarare la distribuzione LogNormale per tutti gli PFAS analizzati e per:  $\Sigma$ PFAS, PFOS+PFOA,  $\Sigma$ PFAS-PFOS-PFOA. Difatti ogni PFAS analizzato (o composizione di PFAS) avrà un proprio valore medio ed un proprio valore di SQM ricavato utilizzando le Equazioni 4.5.1 e 4.5.2;
2. I valori medi e di SQM sono rappresentati nelle Tabelle 4.5.3 e 4.5.4;
3. Poiché la funzione di probabilità cumulata della distribuzione LogNormale non è rappresentata in forma chiusa allora è necessario utilizzare la funzione di Excel "DISTRIB.LOGNORMALE.N(x; media; dev\_standard; cumulativa)" che esegue l'integrale della funzione di densità di probabilità. In tal modo è possibile applicare l'Equazione 4.5.3 per ogni PFAS o composizione di PFAS presente nella normativa

$$\text{Equazione 4.5.3.} \quad \omega_{\text{lim,PFAS}_i} = P_{LG,PFAS_i}(C_{\text{lim,PFAS}_i}) = F_{LN}(C_{\text{lim,PFAS}_i}, \mu_{PFAS_i}, \sigma_{PFAS_i})$$

Più nello specifico si riporta il calcolo di  $\omega_{\text{lim}}$  nel caso si utilizzasse la normativa veneta che corrisponde al valore minimo delle probabilità ricavate dall'utilizzo del Sistema 4.5.1.

Sistema 4.5.1.

$$\omega_{\text{lim}} = \min \left\{ \begin{array}{l} P_{LG,PFOS} \left( 30 \frac{ng}{l} \right) = F_{LN} \left( 30 \frac{ng}{l}, \mu_{PFOS}, \sigma_{PFOS} \right) \\ P_{LG,PFOS+PFO} \left( 90 \frac{ng}{l} \right) = F_{LN} \left( 90 \frac{ng}{l}, \mu_{PFOS+PFO}, \sigma_{PFOS+PFO} \right) \\ P_{LG\Sigma PFAS-PFOS-PF} \left( 300 \frac{ng}{l} \right) = F_{LN} \left( 300 \frac{ng}{l}, \mu_{\Sigma PFAS-PFOS-PFOA}, \sigma_{\Sigma PFAS-PFOS-PFOA} \right) \end{array} \right.$$

4. Ricavato il valore di  $\omega_{\text{lim}}$  è possibile sapere quale sia l'inquinante che porta per primo a superare il valore limite definito dalla normativa in questione. In aggiunta, ricavato il percentile limite, che in questo scritto viene indicato come  $\omega_{\text{lim}}$ , è possibile ricavare, qualora fosse necessario, anche le concentrazioni di tutti gli PFAS analizzati utilizzando l'Equazione 4.5.4, a cui corrisponde il comando Excel "INV.LOGNORM(probabilità; media; dev\_standard)"; per quel dato percentile.

Equazione 4.5.4. 
$$C_{PFAS_i} = \{F_{LN}(\omega_{lim}, \mu_{PFAS_i}, \sigma_{PFAS_i})\}^{-1}$$

5. Quanto appena esposto nei punti 1, 2, 3 e 4 è rappresentato nelle Tabelle 4.5.5 e 4.5.6, ed è raffigurato qualitativamente in formato grafico in Figura 4.5.2.

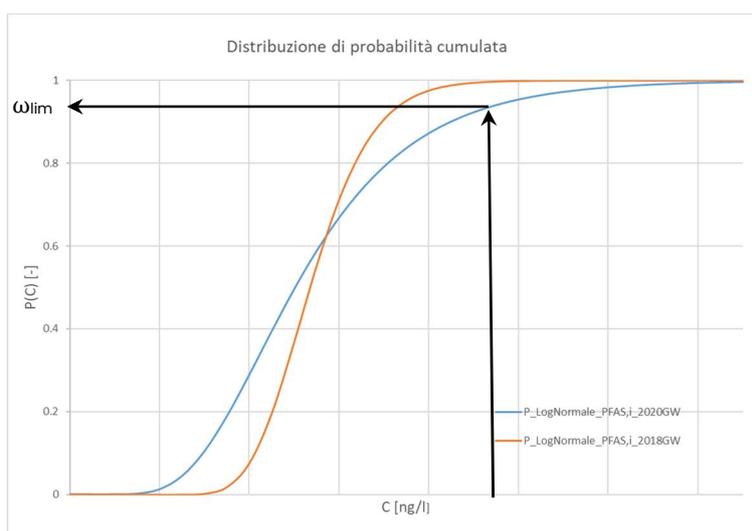


Figura 4.5.2. Distribuzione di probabilità cumulata LogNormale qualitativa delle concentrazioni medie dell'i-esimo PFAS negli anni 2018 e 2020 (GW).

In ultima analisi si riportano le Tabelle 4.5.6, 4.5.7, nelle quali vengono riportate due colonne, nella prima è indicata la quantità teorica di acque regionali -per l'acquifero analizzato- da testare affinché si possa ottenere un superamento da normativa. Nella seconda colonna è riportata la tipologia di inquinante che supera il valore dettato dalla normativa di cui ai Sistemi 4.3.1 e 4.3.4.

Anno 2018-LogNormale	$\omega_{lim}$ [%]	Inquinante
ISS-2013	99.9782	PFOS
Veneto	97.8880	PFOS

Tabella 4.5.5. Valori del parametro  $\omega_{lim}$  necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (GW, Lombardia 2018).

Anno 2020-LogNormale	$\omega_{lim}$ [%]	Inquinante
ISS-2013	99.9858	PFOS
Veneto	98.7199	PFOS

Tabella 4.5.6. Valori del parametro  $\omega_{lim}$  necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (GW, Lombardia 2020).

Si osservi come per ottenere un superamento relativamente alla normativa ISS\_2013 è necessario analizzare quasi 100% delle acque in questione. È ovvio che i risultati di cui nelle Tabelle 4.5.5 e 4.5.6 risultino troppo elevati, di conseguenza è lecito supporre come con l'analisi di una quantità inferiore al 100% delle acque della regione sia possibile trovare qualche campione che supera i livelli dettati dalla normativa (a titolo esemplificativo si rimanda ai campioni dell'epoca 2013, di cui in Tabella 4.5.2).

Dalle Tabelle 4.5.5 e 4.5.6 è possibile intuire quanto una regione sia o meno contaminata, in funzione del valore di soglia.

Si osservi in Figura 4.5.3 la differenza tra la distribuzione cumulata di probabilità empirica e la LogNormale; da tale Figura si intuisce come la distribuzione LogNormale colga sufficientemente bene il valore medio della distribuzione, mentre tenda all'unità più rapidamente della funzione empirica, di conseguenza ciò porta ad una sovrastima dei percentili limite di cui alle Tabelle 4.5.5 e 4.5.6.

Si sottolinea come etichette dei dati nella distribuzione empirica caratterizzino il numero di campioni riferiti a quel dato range di concentrazione.

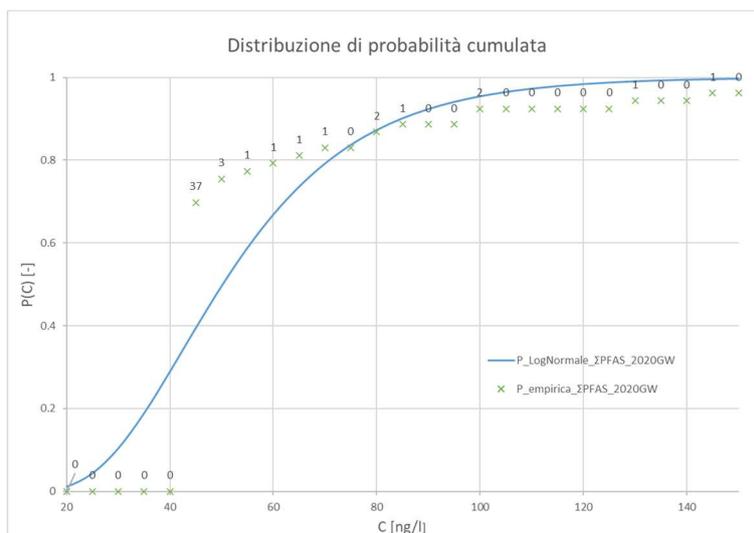


Figura 4.5.3. Distribuzione di probabilità cumulata LogNormale delle concentrazioni della somma degli PFAS ed empirica, GW 2020.

Concludendo, si osserva come per la regione Lombardia i dati medi ed i percentili della concentrazione di PFAS nelle acque di falda rispettino la normativa veneta e le concentrazioni limite che nel 2013 l'ISS considerava per definire l'acqua potabile praticamente per tutta la regione, poiché i percentili sono vicini al 100%.

Inoltre, dal confronto tra le Tabelle 4.5.3 e 4.5.4 si deduce una lieve aumento nel tempo della concentrazione media in quasi tutti gli PFAS analizzati, ad esclusione dei PFOS che sono lievemente diminuiti. Proprio questa lieve diminuzione nei PFOS fa alzare il valore di soglia di cui nelle Tabelle 4.5.5 e 4.5.6.

A seguito di ogni analisi si riporta una Tabella riassuntiva (Tabella 4.5.7) che consenta al lettore di comprendere rapidamente il livello di inquinamento da PFAS presente in ogni regione, ed in aggiunta, nella medesima Tabella, è presente un valore che indica l'affidabilità del dato in analisi. L'affidabilità del dato è funzione della sensibilità dell'autore, delle ricerche effettuate e di eventuali ragionamenti che di volta in volta verranno eseguiti per ogni regione.

Tale parametro può possedere tre differenti valori:

1. **Affidabile.** Un valore di concentrazione si ritiene affidabile se il numero di campionamenti è sufficiente rispetto la superficie e la densità di popolazione in questione e se il numero di campioni è stato raccolto in modo da mappare celermente la regione in oggetto. Per eventuali approfondimenti sul numero minimo di campionamenti necessari affinché un valore medio possa essere definito affidabile o sull'importanza di tale parametro si

rimanda al paragrafo 4.8. Nel caso in esame il numero di campionamenti è sufficiente e le analisi di due epoche diverse sono molto simili tra loro. Di conseguenza, è possibile considerare il dato come affidabile;

2. **Poco Affidabile.** Qualora si abbia un numero di campioni non sufficientemente elevato rispetto la densità di popolazione o la superficie della regione, oppure se siano presenti alcune discrepanze tra i dati raccolti e le relazioni di altri enti;
3. **Inaffidabile.** Qualora il numero di campionamenti sia insufficiente o i valori di concentrazione raccolti siano completamente scorrelati rispetto alle relazioni di altri enti certificati.

<b>Affidabilità del Dato</b>	<b>Livello di Inquinamento</b>	<b>Limiti del criterio di stima</b>
<p>Affidabile.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Numero di campionamenti rispetto la superficie sufficiente;</li> <li>- Corrispondenza tra i valori rilevati in epoche differenti;</li> <li>- Regione che effettua regolarmente il controllo degli PFAS nelle acque e non segnala alcuna anomalia nelle concentrazioni di tale inquinante nelle relazioni ufficiali.</li> </ul>	<p>Livello di inquinamento da PFAS basso. Non sembrano essere presenti ampie zone con elevate concentrazioni di tale inquinante nella regione, ma non è da escludersi che localmente possano essere presenti acque con concentrazioni superiori al livello definito dalla Normativa. Tale ipotesi è avvalorata dal fatto che la Lombardia sia una regione fortemente industrializzata oltre che dalle analisi dei campioni prelevati nell'epoca 2013.</p>	<p>In questo caso la distribuzione LogNormale mostra i propri limiti nelle Tabelle 4.5.5 e 4.5.6, poiché non riesce a valutare accuratamente il valore limite per il superamento della Normativa.</p> <p>Ciò è dato sia alla tipologia di distribuzione utilizzata, che dal fatto che nelle epoche in esame non fossero presenti numerosi campioni che hanno portato a superamenti del limite normativo, di conseguenza risulta complesso tarare una distribuzione che tenga conto anche di valori così elevati.</p> <p>Nonostante ciò, i valori medi ed i relativi percentili rappresentano sufficientemente bene la concentrazione della regione.</p>

*Tabella 4.5.7. Riassunto GW Lombardia.*

## 4.6. Analisi dei dati nelle acque di falda italiane.

In questo punto si analizzeranno le concentrazioni delle acque di falda di tutte le regioni italiane, utilizzando i parametri e le Equazioni descritti nel paragrafo 4.5.

I dati grezzi e le elaborazioni degli stessi sono consultabili nell'Allegato A.

Per ogni regione verranno riportati esclusivamente i dati medi, i percentili limite e una descrizione che consenta di comprendere, regione per regione, come siano stati ottenuti tali dati e la loro affidabilità.

L'affidabilità del dato risulta un parametro importante, poiché i valori delle regioni i cui risultati si ritiene siano poco affidabili saranno trattati diversamente nella quantificazione del valore unico di concentrazione che rappresenti tutta l'Italia (paragrafo 4.8).

### 4.6.1. Regione Abruzzo (Superficie=10763 km<sup>2</sup>).

Per questa regione sono presenti un numero sufficiente di campioni. In particolare, si è osservato che gli enti che effettuano regolarmente i controlli delle acque superficiali e di falda analizzano numerosi inquinanti, ma non inseriscono all'interno dei dati grezzi le concentrazioni di PFAS.

Dai valori ricavati si è sempre osservata una concentrazione di PFAS nelle acque inferiore al LOQ. Per cui, si può concludere che mediamente nella regione la concentrazione della  $\Sigma$ PFAS risulta inferiore ai 45.2 ng/l (Tabella 4.6.1.1).

Anno 2018	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS	$\Sigma$ PFAS	PFOS+PFOA	$\Sigma$ PFAS-PFOS-PFOA	ISS-2013	Veneto
$\mu$ =Media [ng/l]	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.20	<45.20	<5.20	<40	Verifica	Verifica
SQM [ng/l]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		

Tabella 4.6.1.1 Concentrazioni medie della Regione Abruzzo (GW), anno 2018.

Risulta importante sottolineare che il modello di stima statistica descritto nel paragrafo 4.4, in questo caso ed in generale in tutti i casi in cui lo SQM calcolato attraverso l'Equazione 4.5.2 risulti unitario (ovverosia ove si hanno una serie di dati coincidenti), non determina il percentile; poiché lo ricava in funzione dello SQM stesso che è presente come parametro nella funzione di probabilità cumulata.

Si ipotizza che qualora si fossero eseguite un maggior numero di prove probabilmente qualcuna di queste avrebbe superato il LOQ, ottenendo conseguentemente uno SQM diverso dall'unità.

In ogni caso, in questa regione si ritiene che vi siano basse concentrazioni di PFAS nelle acque, di conseguenza il risultato ottenuto dai calcoli potrebbe essere molto simile a quello reale o a quello ottenibile con un maggior numero di prove. Si ritiene che i valori ottenuti siano coerenti con gli errori ipotizzati utilizzando tale modello di calcolo; perciò, si considerano i valori medi come affidabili.

Infine, non avendo potuto tarare la distribuzione LogNormale, non si riportano i valori dei percentili limite.

Nella Tabella 4.6.1.2 si riporta schematicamente quanto descritto nel paragrafo in oggetto.

<b>Affidabilità del Dato</b>	<b>Livello di Inquinamento</b>	<b>Limiti del criterio di stima</b>
Affidabile. <ul style="list-style-type: none"> <li>- Numero di campionamenti rispetto la superficie non sufficiente;</li> <li>- Campionamenti effettuati strategicamente per mappare al meglio la regione;</li> <li>- Regione con un medio livello di industrializzazione;</li> <li>- Acque della regione poco inquinate.</li> </ul>	Livello di inquinamento da PFAS basso. Dai dati in possesso nessun campione ha rilevato concentrazioni superiori al limite di rilevabilità. Per cui è possibile ipotizzare che la concentrazione media della regione sia inferiore a: $\Sigma\text{PFAS} < 45.2 \text{ ng/l}$ .	In questo caso la distribuzione utilizzata è ininfluente poiché tutti i campioni risultano inferiori al LOQ, per cui coincidenti. Di conseguenza non risulta possibile tarare alcuna distribuzione statistica.

*Tabella 4.6.1.2. Riassunto GW Abruzzo.*

#### *4.6.2. Regione Basilicata (Superficie=9995 km<sup>2</sup>).*

In questa regione sono stati analizzati un numero sufficiente di saggi, quasi nessuno ha superato le concentrazioni minime analizzabili dal laboratorio. Va altresì considerato come la Basilicata sia una delle regioni con minore densità di popolazione d'Italia., con una popolazione di circa 530000 abitanti e con circa un quarto della popolazione (130000 abitanti) che vive nelle città di Potenza e Matera. A tal proposito viste le posizioni dei campionamenti effettuati è possibile asserire con maggior convinzione come il dato sia affidabile.

I campioni sono stati raccolti nelle zone di maggior interesse per la popolazione, di conseguenza rappresentano bene la concentrazione di PFAS nelle acque della regione, che risulta pressoché nulla.

Anno 2018	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS	$\Sigma\text{PFAS}$	PFOS+PFOA	$\Sigma\text{PFAS-PFOS-PFOA}$	ISS-2013	Veneto
$\mu$ =Media [ng/l]	<10	<10	<10	<10	-	-	<1	-	-	0.28	41.30	1.29	<40	Verifica	Verifica
SQM [ng/l]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.49	1.00	1.11	-		

*Tabella 4.6.2.1 Concentrazioni medie della Regione Basilicata (GW), anno 2018.*

Anno 2018-LogNormale	$\omega_{lim}$ [%]	Inquinante
ISS-2013	100.0000	-
Veneto	100.0000	-

*Tabella 4.6.2.2. Valori del parametro  $\omega_{lim}$  necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (GW, Basilicata 2018).*

<b>Affidabilità del Dato</b>	<b>Livello di Inquinamento</b>	<b>Limiti del criterio di stima</b>
Affidabile. <ul style="list-style-type: none"> <li>- Numero di campionamenti rispetto la superficie sufficiente;</li> <li>- Campionamenti effettuati strategicamente per mappare al meglio la regione;</li> <li>- Regione con basso livello di industrializzazione;</li> <li>- Regione con bassa densità di popolazione.</li> </ul>	Livello di inquinamento da PFAS basso. Dai dati in possesso quasi nessun campione ha rilevato concentrazioni superiori al limite di rilevabilità. Dalla Tabella 4.6.2.2 si osserva come i pochi campioni con concentrazioni superiori al LOQ non consentano di valutare accuratamente un percentile limite. Nonostante ciò, si deduce come sia improbabile avere concentrazioni superiori alla normativa.	In questo caso la distribuzione è poco influente poiché tutti i campioni possiedono concentrazioni inferiori o vicine al LOQ. Di conseguenza è complicato tarare una qualsivoglia distribuzione per basse concentrazioni, per poi valutare la probabilità che siano presenti concentrazioni superiori di almeno un ordine di grandezza rispetto ai dati su cui è stata tarata la distribuzione stessa.

*Tabella 4.6.2.3. Riassunto GW Basilicata.*

#### *4.6.3. Provincia Autonoma di Bolzano (Superficie=7400 km<sup>2</sup>).*

Nella Provincia Autonoma di Bolzano sono stati prelevati un numero elevato di saggi, in modo da ricavare una concentrazione media significativa.

Anche in questo caso più di un quarto della popolazione è concentrata in due città (Bolzano e Merano), di conseguenza è risultato possibile analizzare le falde di maggior interesse con pochi campioni ed utilizzare i rimanenti per valutare la concentrazione della restante parte di provincia. Il dato risulta significativo e si evince come tutti gli PFAS rilevati abbiano concentrazioni inferiori al LOQ, tranne per gli PFOS ove i risultati mostrano comunque delle concentrazioni bassissime (Tabella 4.6.3.1).

Anno 2018	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS	ΣPFAS	PFOS+PFOA	ΣPFAS-PFOS-PFOA	ISS-2013	Veneto
μ=Media [ng/l]	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	1.58	92.39	12.24	<80	Verifica	Verifica
SQM [ng/l]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.78	1.03	1.21	-		

*Tabella 4.6.3.1 Concentrazioni medie della Provincia Autonoma di Bolzano (GW), anno 2018.*

Anno 2018-LogNormale	$\omega_{lim}$ [%]	Inquinante
ISS-2013	99.7989	PFOS
Veneto	99.9999	PFOS

*Tabella 4.6.3.2. Valori del parametro  $\omega_{lim}$  necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (GW, Provincia Autonoma di Bolzano 2018).*

<b>Affidabilità del Dato</b>	<b>Livello di Inquinamento</b>	<b>Limiti del criterio di stima</b>
<p>Affidabile.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Numero di campionamenti rispetto la superficie elevato;</li> <li>- Campionamenti effettuati strategicamente per mappare al meglio la regione;</li> <li>- Regione con basso livello di industrializzazione;</li> <li>- LOQ relativamente elevati rispetto la normativa veneta.</li> </ul>	<p>Livello di inquinamento da PFAS basso. Dai dati in possesso pochi campioni hanno rilevato concentrazioni superiori al limite di rilevabilità. Dalla Tabella 4.6.3.2 si osserva come i pochi campioni con concentrazioni superiori al LOQ non consentano di valutare accuratamente un percentile limite.</p> <p>In questo caso va sottolineato come i LOQ utilizzati dai laboratori in oggetto siano elevati rispetto al limite della normativa Veneta. In particolare:</p> $\frac{(\sum PFAS - PFOA - PFOA)_{N_{Veneta}}}{LOQ} = \frac{300}{80} = 3.75$ <p>Per cui il LOQ risulta solo ¼ rispetto al valore limite definito dalla normativa veneta.</p>	<p>In questo caso la distribuzione è poco influente, poiché tutti i campioni possiedono concentrazioni inferiori o vicine al LOQ. Di conseguenza è complicato tarare una qualsivoglia distribuzione per basse concentrazioni, per poi valutare la probabilità che siano presenti concentrazioni superiori di almeno un ordine di grandezza rispetto ai dati su cui si è tarata la distribuzione stessa. In particolare, ci si riferisce ai limiti Normativi di cui al paragrafo 4.3.</p>

Tabella 4.6.3.3. Riassunto GW Provincia Autonoma di Bolzano.

#### 4.6.4. Regione Calabria (Superficie=15222 km<sup>2</sup>).

Per la regione Calabria i dati sono insufficienti per definire una statistica attendibile, per cui in Tabella 4.6.4.1 sono riportati tutti i valori di concentrazione ottenuti.

Entrambi i campioni riportano una concentrazione di PFAS inferiore al LOQ.

Il dato non risulta significativo poiché due campionamenti non sono sufficienti per mappare la regione.

REGIONE	Ground Wather	Anno	N	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS
Calabria	Ground Wather	2018	1	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.2
Calabria	Ground Wather	2018	2	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.2

Tabella 4.6.4.1 Concentrazioni puntuali della Regione Calabria (GW), anno 2018.

<b>Affidabilità del Dato</b>	<b>Livello di Inquinamento</b>	<b>Limiti del criterio di stima</b>
<p>Inaffidabile.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Due campionamenti per una superficie di 15222km<sup>2</sup> sono insufficienti;</li> <li>- Non si hanno a disposizione altri dati o</li> </ul>	<p>Il livello di inquinamento da PFAS rilevato dai due campionamenti eseguiti è basso, poiché per nessuno degli PFAS analizzati è stato superato il LOQ. Nonostante ciò, non è possibile definire un quadro generale</p>	<p>Due campioni coincidenti non consentono di eseguire una statistica.</p>

relazioni provenienti da altri enti; - Regione con basso livello di industrializzazione;	dell'inquinamento della regione in oggetto	
---	---	--

Tabella 4.6.4.2. Riassunto GW Calabria.

#### 4.6.5. Regione Campania (Superficie=13590 km<sup>2</sup>).

I valori di concentrazione ricavati per la regione Campania sono pochi, ma sufficienti per effettuare una statistica.

Va evidenziato come il numero di campionamenti risulti insufficiente sia per le dimensioni della regione che per la popolazione residente (5.5\*10<sup>6</sup> abitanti). In Tabella 4.6.5.1 si osserva come nella maggior parte dei campioni analizzati siano state rilevate concentrazioni, per quasi tutti i PFAS, minori del LOQ.

In questo caso, si ritiene il dato poco attendibile per la regione considerata.

Anno 2018	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS	ΣPFAS	PFOS+PFOA	ΣPFAS-PFOS-PFOA	ISS-2013	Veneto
μ [ng/l]	<5	<5	<5	<5	<5	5.55	<5	<5	<5	0.38	46.43	5.75	40.59	Verifica	Verifica
SQM [ng/l]	-	-	-	-	-	1.16	-	-	-	3.44	1.04	1.24	1.02		

Tabella 4.6.5.1 Concentrazioni medie della Regione Campania (GW), anno 2018.

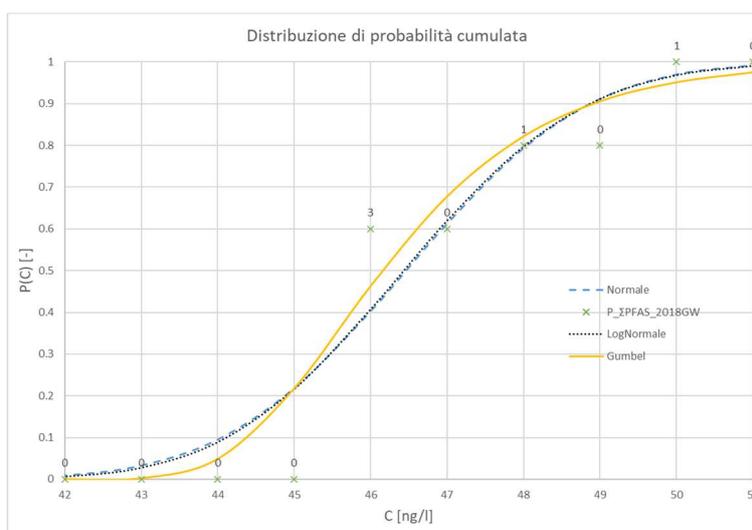


Figura 4.6.5.1. Distribuzione di probabilità cumulata empirica vs LogNormale, Normale, Gumbel (Campania, GW\_ΣPFAS 2018).

In Figura 4.6.5.1 si riporta la distribuzione di probabilità cumulata empirica (P\_ΣPFAS\_2018GW) e le distribuzioni di probabilità Normale, LogNormale e Gumbel, appositamente tarate sui campioni della regione in oggetto. Si osserva come le tre distribuzioni abbiano comportamenti pressoché simili, ciò è dato dal fatto che i campioni analizzati possiedono valori di concentrazione molto vicini tra loro; di conseguenza, tutte le distribuzioni utilizzate rappresentano celermente la funzione cumulata empirica.

In particolare, l'etichetta sopra le croci arancioni (Figura 4.6.5.1) rappresenta il numero di campioni riferiti al range in questione. Ad esempio, in questo caso il range è pari a  $\Delta C=1$  ng/l, perciò il numero di campioni presenti nel range  $47 \text{ ng/l} < C < 48 \text{ ng/l}$  è pari a 1.

Si sottolinea come per deviazioni standard basse la distribuzione Normale e LogNormale quasi coincidano; perciò, qualora i valori del campione siano simili si osserva una curva quasi identica tra le due distribuzioni.

Anno 2018-LogNormale	$\omega_{lim}$ [%]	Inquinante
ISS-2013	99.9796	PFOS
Veneto	99.9999	PFOS

Tabella 4.6.5.2. Valori del parametro  $\omega_{lim}$  necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (GW, Campania 2018).

<b>Affidabilità del Dato</b>	<b>Livello di Inquinamento</b>	<b>Limiti del criterio di stima</b>
<p>Poco Affidabile.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Numero di campionamenti rispetto la superficie basso;</li> <li>- Campioni rilevati quasi esclusivamente nella zona a Nord della Campania;</li> <li>- Poiché è la regione meridionale più industrializzata è probabile che se venisse eseguito un maggior numero di saggi si otterrebbero dei superamenti della Normativa;</li> <li>- Nessun dato riguardo la qualità delle acque ricavato dagli enti regionali.</li> </ul>	<p>Il livello di inquinamento da PFAS rilevato dai campionamenti eseguiti è basso.</p> <p>Si ipotizza che l'inquinamento da tali sostanze possa essere più pronunciato in tale regione, considerata l'elevata industrializzazione della stessa.</p> <p>Tenuto conto dell'esiguo numero di campioni analizzati non è possibile definire un quadro generale ed accurato dell'inquinamento da PFAS della regione in oggetto.</p>	<p>In questo caso la distribuzione è poco influente poiché tutti i campioni possiedono concentrazioni inferiori o vicine al LOQ; però, come si osserva in Figura 4.6.5.1, la LogNormale rappresenta bene il campione di dati.</p> <p>Risulta ugualmente complicato tarare una qualsivoglia distribuzione per basse concentrazioni, per poi valutare la probabilità che siano presenti concentrazioni superiori di almeno un ordine di grandezza rispetto ai dati su cui si è tarata la distribuzione stessa, in particolare ci si riferisce ai percentili limite che risultano troppo elevati poiché ci si riferisce a concentrazioni troppo alte.</p>

Tabella 4.6.5.3. Riassunto GW Campania.

#### 4.6.6. Regione Emilia-Romagna (Superficie=22510 km<sup>2</sup>).

Per l'Emilia-Romagna è possibile effettuare una statistica attendibile, nonostante il numero di campioni sia esiguo rispetto alle dimensioni della regione.

Va però sottolineato come sui siti istituzionali delle ARPA non siano presenti, e non siano stati forniti per questa ricerca dall'ente, i dati grezzi delle analisi dei PFAS nelle analisi di routine delle acque. Nonostante ciò, è possibile affermare che i valori medi e gli SQM ricavati (Tabella 4.6.6.1) siano rappresentativi per la regione.

Per confermare la rappresentatività del dato ricavato, nonostante la scarsità di campioni utilizzati, si prende atto che ARPAE nel report: "Report Acque Sotterranee 2014-2019" riporta esplicitamente al paragrafo 5.4.

*"Il monitoraggio è iniziato e progressivamente implementato nei corpi idrici sotterranei dell'Emilia-Romagna a partire dal 2017..."*

*Il monitoraggio delle nuove sostanze chimiche è stato effettuato prevalentemente nei corpi idrici di conoide alluvionale e in particolare nelle stazioni di monitoraggio ad uso acquedottistico. Il monitoraggio non ha evidenziato mai superamenti dei valori soglia e per quasi tutti i parametri cercati (PFOS, PFOA, PFPeA, PFHxA, PFBS, PFBA) non è stata determinata presenza in quanto i valori sono inferiori ai limiti di quantificazione. Solo il PFOA ha evidenziato la quantificazione in diverse stazioni, ma con concentrazioni molto inferiori al valore soglia che è pari a 0.5 µg/l."*

Considerato quanto riportato da ARPAE, si osserva che le concentrazioni in Tabella 4.6.6.1 sono in linea con quanto dichiarato da quest'ultimi, ovvero i risultati sono molto simili ai LOQ e per molti campioni le concentrazioni rilevate risultano inferiori ai LOQ (Allegato A).

Anno 2018	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS	ΣPFAS	PFOS+PFOA	ΣPFAS-PFOS-PFOA	ISS-2013	Veneto
Media [ng/l]	6.28	6.55	<5	6.98	5.29	5.61	5.68	<5	<5	0.28	53.60	6.03	47.46	Verifica	Verifica
SQM [ng/l]	1.75	1.52	-	1.78	1.15	1.33	1.36	-	-	1.79	1.30	1.34	1.30		

Tabella 4.6.6.1 Concentrazioni medie della Regione Emilia-Romagna (GW), anno 2018.

Anno 2018-LogNormale	ω_lim [%]	Inquinante
ISS-2013	100.0000	-
Veneto	100.0000	-

Tabella 4.6.6.2. Valori del parametro  $\omega_{lim}$  necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (GW, Emilia-Romagna 2018).

Affidabilità del Dato	Livello di Inquinamento	Limiti del criterio di stima
<p>Affidabile.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Numero di campionamenti rispetto la superficie basso;</li> <li>- Corrispondenza tra i valori ricavati per questo scritto e le relazioni ufficiali degli</li> </ul>	<p>Il livello di inquinamento da PFAS rilevato dai campionamenti eseguiti è basso, così come viene descritto dalle relazioni ARPAE.</p> <p>Si ipotizza che l'inquinamento da tali sostanze possa essere più</p>	<p>In questo caso la distribuzione è poco influente poiché tutti i campioni possiedono concentrazioni vicine al LOQ. Di conseguenza è complicato tarare una qualsivoglia distribuzione per basse concentrazioni, per poi valutare la probabilità che siano</p>

enti preposti al controllo delle acque della regione.	pronunciato localmente in alcune zone della regione, considerata l'alta industrializzazione della stessa.	presenti concentrazioni superiori di almeno un ordine di grandezza rispetto ai valori su cui si è tarata la distribuzione stessa. A sua volta risulta complicata la valutazione del percentile limite.
---	---	--

*Tabella 4.6.6.3. Riassunto GW Emilia-Romagna.*

#### 4.6.7. Regione Friuli-Venezia Giulia (Superficie=7924 km<sup>2</sup>).

Nel Friuli-Venezia Giulia il quantitativo di saggi analizzati risulta adeguato alle dimensioni della regione, ciò consente di definire il dato come affidabile.

La valutazione del valore medio e dello SQM di questa regione non è semplice, difatti si possono osservare molte discrepanze tra l'utilizzo della distribuzione Normale e di quella LogNormale.

A titolo di esempio si riportano i valori medi ricavati sia per la distribuzione Normale che per la LogNormale, di cui rispettivamente nelle Tabelle 4.6.7.1 e 4.6.7.2.

In riferimento alla Tabella 4.6.7.1 si osserva un'elevata dispersione nei dati delle concentrazioni dei PFOA, PFOS, e PFBS. Inoltre, è presente un'elevata quantità media di PFOA.

Mentre riferendosi ai valori ricavati per la distribuzione LogNormale (Tabella 4.6.7.2) si osservano delle concentrazioni medie inferiori, le quali consentono ai valori medi di rispettare entrambe le normative.

Anno 2018	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS	ΣPFAS	PFOS+PFOA	ΣPFAS-PFOS-PFOA	ISS-2013	Veneto
μ=Media [ng/l]	15.00	11.67	26.67	15.00	11.67	20.00	105.00	<10	<10	23.72	248.72	128.72	120.00	Verifica	NON Verifica
SQM [ng/l]	12.25	4.08	40.82	8.37	4.08	15.49	223.05	-	-	47.28	298.50	227.30	71.27		

*Tabella 4.6.7.1. Concentrazioni medie riferite alla distribuzione Normale della Regione Friuli-Venezia Giulia (GW), anno 2018.*

Anno 2018	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS	ΣPFAS	PFOS+PFOA	ΣPFAS-PFOS-PFOA	ISS-2013	Veneto
μ=Media [ng/l]	12.60	11.22	14.91	13.48	11.22	16.48	23.49	<10	<10	2.21	161.65	32.92	107.66	Verifica	Verifica
SQM [ng/l]	1.76	1.33	2.66	1.62	1.33	1.90	5.03	-	-	14.89	2.51	5.77	1.60		

*Tabella 4.6.7.2. Concentrazioni medie riferite alla distribuzione LogNormale della Regione Friuli-Venezia Giulia (GW), anno 2018.*

Si riportano nelle Tabelle 4.6.7.3 e 4.6.7.4 i percentili limite valutati per entrambe le distribuzioni, con l'aggiunta della normativa italiana e di quella europea (punto 2). In Tabella 4.6.7.3 si osserva come la concentrazione limite per la normativa veneta sia riferita al percentile al 43%; mentre, utilizzando la distribuzione LogNormale si ottiene un percentile limite pari al 72%. Per cui è presente un notevole discostamento tra i valori di concentrazione limite, esclusivamente funzione della distribuzione analizzata.

Inoltre, riferendosi ai valori dei percentili limite, di cui nelle Tabelle 4.6.7.3 e 4.6.7.4, si sottolinea come, le stesse acque di falda che l'ISS nel 2013 avrebbe considerato potabili sino alla concentrazione descritta dal percentile al 96%, con la normativa veneta risultano non potabili già da percentili inferiori (43% per la Normale e 72% per la LogNormale).

Questo è un esempio pratico della evoluzione della normativa, limiti più stringenti destano allarme a causa di valori che sino a pochi anni prima non sarebbero risultati preoccupanti.

In aggiunta, sono stati inseriti nelle Tabelle 4.6.7.3 e 4.6.7.4 i valori limite della normativa italiana attuale al fine di valutare quanto sia più stringente la normativa veneta rispetto a quella italiana, descritta nel Sistema 4.3.3.

È immediato verificare come la normativa italiana risulti non soddisfatta a partire dal percentile al 55% se si analizza con la distribuzione Normale (oppure 83% se si utilizza la distribuzione LogNormale), mentre la normativa veneta risulti non verificata a partire da valori inferiori.

Anno 2018-Normale	$\omega_{lim}$ [%]	Inquinante
ISS-2013	96.1714	PFOA
Veneto	43.2375	PFOA+PFOS
Norma Italiana	55.2865	PFOS
Europea punto 1	80.0059	$\Sigma$ PFAS

*Tabella 4.6.7.3. Valori del parametro  $\omega_{lim}$  (distribuzione Normale) necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (GW, Friuli-Venezia Giulia 2018).*

Anno 2018-LogNormale	$\omega_{lim}$ [%]	Inquinante
ISS-2013	96.5450	PFOS
Veneto	71.7039	PFOA+PFOS
Norma Italiana	83.2775	PFOS
Europea punto 1	99.9442	$\Sigma$ PFAS

*Tabella 4.6.7.4. Valori del parametro  $\omega_{lim}$  (distribuzione LogNormale) necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (GW, Friuli-Venezia Giulia 2018).*

Anno 2018-Gumbel	$\omega_{lim}$ [%]	Inquinante
ISS-2013	94.3712	PFOA
Veneto	46.7206	PFOA+PFOS
Norma Italiana	62.2818	PFOS
Europea punto 1	82.6347	$\Sigma$ PFAS

*Tabella 4.6.7.5. Valori del parametro  $\omega_{lim}$  (distribuzione Gumbel) necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (GW, Friuli-Venezia Giulia 2018).*

È possibile comparare i valori di  $\omega_{lim}$  presenti nelle Tabelle 4.6.7.3-4.6.7.5. In particolare, si osserva come normative e distribuzioni di probabilità differenti tendano a definire dei quantitativi di acqua potabile differenti, partendo dai medesimi valori di concentrazione. Si osservi come per ottenere un campione di acqua non potabile, in riferimento alla normativa ISS-2013, sia necessario analizzare il 94÷97% delle acque della regione, mentre per la normativa veneta basti analizzarne il 43%÷72%. Tali differenze sono dovute all'evoluzione della normativa e all'applicazione di limiti più stringenti.

Si evidenzia come la distribuzione LogNormale tenda a fornire un limite superiore del percentile limite, mentre la distribuzione Normale quello inferiore; al contempo la Gumbel fornisce un valore intermedio tra le due.

Inoltre, nella colonna "Inquinante" è possibile osservare quale sia l'inquinante che per primo raggiunge il valore limite, di conseguenza quello a cui è riferito il valore di  $\omega_{lim}$ . Si sottolinea come, per il caso in esame, gli inquinanti che maggiormente destano allarme siano i PFOA ed i PFOS, poiché sono i primi a raggiungere il valore limite per tutte le Normative, ad esclusione di quella Europea che, come discusso precedentemente, è rappresentata da un solo limite, ovvero  $\Sigma$ PFAS<500ng/l.

A seguito di quanto appena esplicito è possibile motivare e comprendere le enormi differenze riscontrate nelle Tabelle 4.6.7.3-4.6.7.5. Difatti se ci si riferisce alla Normativa veneta si osserva come, nel caso si utilizzasse la distribuzione Normale, solo il 43% delle acque sarebbe ritenuto potabile, mentre se si utilizzasse la LogNormale il 72% delle acque è ritenuto potabile.

Si sottolinea una netta discrepanza, che non può essere tralasciata, poiché nel primo caso si tratterebbe di un risultato catastrofico (distribuzione Normale), mentre nel secondo si tratta di un risultato allarmante, ma che lascia ancora spazio a interventi di bonifica.

A tal proposito si riportano la Figure 4.6.7.1 e 4.6.7.2 ove sono rispettivamente rappresentate le funzioni di probabilità cumulata per la concentrazione degli PFOS e la concentrazione della  $\Sigma$ PFAS.

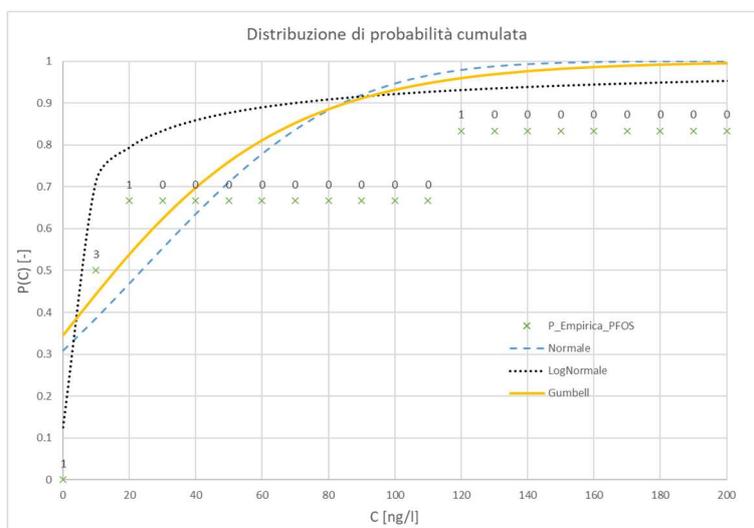


Figura 4.6.7.1. Distribuzione di probabilità cumulata empirica vs LogNormale, Normale, Gumbel (Friuli-Venezia Giulia, GW\_PFOs 2018).

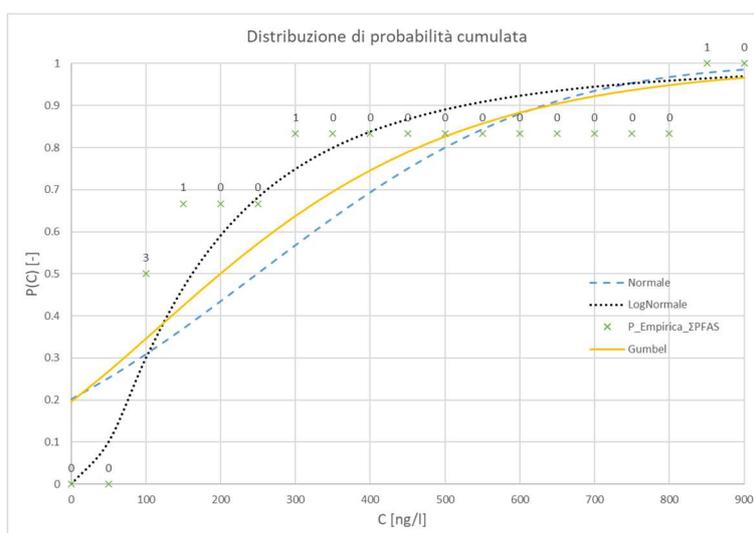


Figura 4.6.7.2. Distribuzione di probabilità cumulata empirica vs LogNormale, Normale, Gumbel (Friuli-Venezia Giulia, GW\_ΣPFAS 2018).

In riferimento alle Figure appena introdotte è possibile osservare come la distribuzione LogNormale sembri rappresentare meglio i dati; invece, la distribuzione Normale sembra essere

la peggiore, mentre la Gumbel corrisponde ad una via mezzo tra le due precedenti (stesso risultato osservato con i valori dei percentili limite).

A tal proposito si effettua il test di Shapiro-Wilk, anche conosciuto come Test di Normalità. Tale test viene utilizzato qualora si abbia un esiguo numero di campionamenti, al fine di verificare se il campione in oggetto risulta distribuito come una Normale o meno.

Si riportano nelle Equazioni 4.6.7.1 e 4.6.7.2 esclusivamente i parametri chiave per eseguire il test in questione, per maggiori approfondimenti si rimanda alla Bibliografia.

Equazione 4.6.7.1. 
$$W = \frac{(\sum_{i=1}^n a_i X_{(i)})^2}{\sum_{i=1}^n (X_{(i)} - \mu)^2}$$

Equazione 4.6.7.2. 
$$W > W_p = W(\alpha)$$

Ove la media  $\mu$  viene calcolata attraverso l'Equazione 4.4.1.16, il valore di  $X_{(i)}$  rappresenta il valore di concentrazione ordinato dal minore al maggiore, infine  $a_i$  è un peso definito da costanti ricavate da opportune Tabelle di cui all'articolo: Shapiro S.S., Wilk M.B. *An analysis of variance test for normality (complete samples)*. Biometrika (1965).

Affinché il test risulti superato è necessario che sia soddisfatta l'Equazione 4.6.7.2, ove  $\alpha$  indica il livello di significatività richiesto dall'autore.

Nelle Tabelle 4.6.7.6 e 4.6.7.7 è stato eseguito il suddetto Test per le concentrazioni di PFOS e della  $\Sigma$ PFAS, ponendo particolare attenzione, nel caso della LogNormale, alla definizione della distribuzione stessa che consente di eseguire il Test, ovverosia si ipotizza che il logaritmo dei campioni sia distribuito come una Normale.

NORMALE				
Ordine	C <sub>i</sub> [ng/l]	(C <sub>i</sub> - μ) <sup>2</sup>	a <sub>i</sub>	a <sub>i</sub> *C <sub>i</sub>
1	0.10	557.75	0.64	0.06
2	0.30	548.34	0.28	0.08
3	0.50	539.01	0.09	0.04
4	3.50	408.71	-0.09	-0.31
5	18.80	24.17	-0.28	-5.28
6	119.10	9097.98	-0.64	-76.59
$\sum(C_i - \mu)^2$		11175.97	$\sum a_i$	-81.98
W = $(\sum a_i * C_i)^2 / (\sum (C_i - \mu)^2) = 0.6014$				

LOGNORMALE				
Ordine	ln(C <sub>i</sub> ) [-]	(ln(C <sub>i</sub> ) - μ <sub>ln</sub> ) <sup>2</sup>	a <sub>i</sub>	a <sub>i</sub> *ln(C <sub>i</sub> )
1	-2.30	9.59	0.64	-1.48
2	-1.20	3.99	0.28	-0.34
3	-0.69	2.21	0.09	-0.06
4	1.25	0.21	-0.09	-0.11
5	2.93	4.58	-0.28	-0.82
6	4.78	15.88	-0.64	-3.07
$\sum (\ln(C_i) - \mu_{\ln})^2$		36.47	$\sum a_i$	-5.89
W = $(\sum a_i * \ln(C_i))^2 / (\sum (\ln(C_i) - \mu_{\ln})^2) = 0.9500$				

Tabella 4.6.7.6. Test di Shapiro & Wilk per le concentrazioni di PFOS.

NORMALE				
Ordine	C <sub>i</sub> [ng/l]	(C <sub>i</sub> -μ) <sup>2</sup>	a <sub>i</sub>	a <sub>i</sub> *C <sub>i</sub>
1	90.10	25159.25	0.64	57.94
2	90.30	25095.84	0.28	25.34
3	90.50	25032.51	0.09	7.92
4	103.50	21087.88	-0.09	-9.06
5	279.10	923.15	-0.28	-78.32
6	838.80	348198.34	-0.64	-539.43
<b>Σ(C<sub>i</sub>-μ)<sup>2</sup></b>		445496.97	<b>Σa<sub>i</sub></b>	-535.60

W=(Σa<sub>i</sub>\*C<sub>i</sub>)<sup>2</sup>/Σ(C<sub>i</sub>-μ)<sup>2</sup>= 0.6439

LOGNORMALE				
Ordine	ln(C <sub>i</sub> ) [-]	(ln(C <sub>i</sub> )-μ <sub>ln</sub> ) <sup>2</sup>	a <sub>i</sub>	a <sub>i</sub> *ln(C <sub>i</sub> )
1	4.50	0.34	0.64	2.89
2	4.50	0.34	0.28	1.26
3	4.51	0.34	0.09	0.39
4	4.64	0.20	-0.09	-0.41
5	5.63	0.30	-0.28	-1.58
6	6.73	2.71	-0.64	-4.33
<b>Σ(ln(C<sub>i</sub>)-μ<sub>ln</sub>)<sup>2</sup></b>		4.23	<b>Σa<sub>i</sub></b>	-1.76

W=(Σa<sub>i</sub>\*C<sub>i</sub>)<sup>2</sup>/Σ(C<sub>i</sub>-μ)<sup>2</sup>= 0.7357

Tabella 4.6.7.7. Test di Shapiro & Wilk per le concentrazioni di ΣPFAS.

In Tabella 4.6.7.8 si riportano i valori limite di W<sub>p</sub>.

n/W <sub>p</sub> =W(α)	W <sub>0.01</sub>	W <sub>0.02</sub>	W <sub>0.05</sub>	W <sub>0.10</sub>	W <sub>0.50</sub>
6	0.713	0.743	0.788	0.826	0.927

Tabella 4.6.7.8. Valori limite di W<sub>p</sub> per il Test di Shapiro & Wilk.

Il confronto tra le Tabelle 4.6.7.6-4.6.7.8 è immediato, difatti si osserva come non sia soddisfatto per la distribuzione Normale nemmeno se si imponesse un livello di significatività pari a α=0.01, mentre i campioni in oggetto delle concentrazioni di PFOS e della ΣPFAS sono rappresentati dalla LogNormale con un livello di significatività rispettivamente del 50% e del 1%.

In questo caso specifico il livello di significatività non è l'unico parametro da valutare, ma è meglio sottolineare come il valore di W sia sempre maggiore nel caso in cui si utilizzi la distribuzione LogNormale.

In aggiunta sono stati valutati i Test del χ<sup>2</sup>, rappresentati nelle Tabelle 4.6.7.9 e 4.6.7.10, da cui si osserva come per le concentrazioni dei PFOS si noti effettivamente un χ<sup>2</sup> più basso per la distribuzione LogNormale rispetto alla distribuzione Normale e Gumbel, mentre nel medesimo Test per le concentrazioni della ΣPFAS si identifica un valore di χ<sup>2</sup> uguale per tutte e tre le distribuzioni.

Sono riportati i parametri necessari per effettuare il Test di cui nelle Tabelle 4.6.7.9 e 4.6.7.10.

Tramite l'Equazione 4.4.1.19 si ottiene un numero di classi pari a k=4, per cui p=1/4=0.25 (Equazione 4.4.1.20). Inoltre, è possibile ricavare il χ<sup>2</sup><sub>lim</sub> in funzione di α (posto pari a 0.05) utilizzando l'Equazione 4.4.1.23, da cui si ottiene

$$\chi_{lim}^2(\alpha) = \chi_{k-s-1=6-2-1=3}^2(\alpha_{lim} = 0.05) = 7.815.$$

**NORMALE**

i_classi	p <sub>i=i/k</sub>	x(p <sub>i</sub> ) N	n <sub>i</sub>	χ <sup>2</sup> <sub>i</sub>	Σχ <sup>2</sup>
1	0.25	-45.44	0	1.50	11.33
2	0.50	105.00	5	8.17	
3	0.75	255.44	1	0.17	
4	1.00	1442.79	0	1.50	

**LOGNORMALE**

i_classi	p <sub>i=i/k</sub>	x(p <sub>i</sub> ) N	n <sub>i</sub>	χ <sup>2</sup> <sub>i</sub>	Σχ <sup>2</sup>
1	0.25	0.36	2	0.17	0.67
2	0.50	2.21	1	0.17	
3	0.75	13.68	1	0.17	
4	1.00	16015.33	2	0.17	

**GUMBEL**

i_classi	p <sub>i=i/k</sub>	x(p <sub>i</sub> ) N	n <sub>i</sub>	χ <sup>2</sup> <sub>i</sub>	Σχ <sup>2</sup>
1	0.25	-9.60	0	1.50	6.00
2	0.50	15.95	4	4.17	
3	0.75	48.37	1	0.17	
4	1.00	282.62	1	0.17	

Tabella 4.6.7.9. Test del  $\chi^2$  per le concentrazioni di PFOS.

**NORMALE**

i_classi	p <sub>i=i/k</sub>	x(p <sub>i</sub> ) N	n <sub>i</sub>	χ <sup>2</sup> <sub>i</sub>	Σχ <sup>2</sup>
1	0.25	47.38	0	1.50	6.00
2	0.50	248.72	4	4.17	
3	0.75	450.05	1	0.17	
4	1.00	2039.03	1	0.17	

**LOGNORMALE**

i_classi	p <sub>i=i/k</sub>	x(p <sub>i</sub> ) N	n <sub>i</sub>	χ <sup>2</sup> <sub>i</sub>	Σχ <sup>2</sup>
1	0.25	86.95	0	1.50	6.00
2	0.50	161.65	4	4.17	
3	0.75	300.51	1	0.17	
4	1.00	3328.68	1	0.17	

**GUMBEL**

i_classi	p <sub>i=i/k</sub>	x(p <sub>i</sub> ) N	n <sub>i</sub>	χ <sup>2</sup> <sub>i</sub>	Σχ <sup>2</sup>
1	0.25	38.37	0	1.50	6.00
2	0.50	199.69	4	4.17	
3	0.75	404.36	1	0.17	
4	1.00	1883.34	1	0.17	

Tabella 4.6.7.10. Test del  $\chi^2$  per le concentrazioni di ΣPFAS.

In riferimento al test del  $\chi^2$  si osserva come l'unica distribuzione che non rappresenta il campione sia la Normale, in riferimento alla concentrazione di PFOS.

Riferendosi al set di dati riferito alle concentrazioni della ΣPFAS si ricava come tutte le distribuzioni portino al medesimo valore di  $\chi^2$ , di conseguenza per tale Test tutte le distribuzioni rappresentano ugualmente il campione.

In conclusione, si può osservare come la scelta della distribuzione LogNormale si sia rivelata corretta.

<b>Affidabilità del Dato</b>	<b>Livello di Inquinamento</b>	<b>Limiti del criterio di stima</b>
<p>Affidabile.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Numero di campionamenti rispetto la superficie elevato;</li> <li>- Campionamenti effettuati strategicamente per mappare al meglio la regione;</li> <li>- Regione con alcuni picchi di concentrazione di PFAS nelle acque.</li> </ul>	<p>Livello di inquinamento da PFAS elevato. Dai dati in possesso alcuni campioni hanno rilevato concentrazioni superiori al limite normativo.</p> <p>Si osserva dai dati grezzi, presenti nell'Allegato A, come vi siano zone ove le concentrazioni di PFAS risultano inferiori al LOQ e zone ove le concentrazioni risultano molto elevate (campioni 1 e 3).</p> <p>Si sottolinea come solo il 73% delle acque di falda della regione possono essere considerate potabili, prendendo come riferimento la normativa veneta, mentre la restante parte possiede concentrazioni di PFAS talmente elevate da rendere l'acqua inadatta al consumo umano.</p>	<p>Per questo caso specifico la distribuzione LogNormale consente di cogliere molti aspetti riguardanti il livello di inquinamento della regione, cosa che non avverrebbe se fosse stata utilizzata un'altra distribuzione (es. Normale).</p> <p>I parametri (media e varianza) consentono di intuire come la concentrazione sia molto eterogenea e non uniformemente distribuita in tutta la regione. Inoltre, il semplice calcolo delle percentuali <math>\omega_{lim}</math> consente di valutare intuitivamente le differenze tra le normative in esame.</p>

Tabella 4.6.7.11. Riassunto GW Friuli-Venezia Giulia.

#### 4.6.8. Regione Lazio (Superficie=17242 km<sup>2</sup>).

Per il Lazio i dati ricavati sono insufficienti per ipotizzare che il valore medio sia attendibile; nonostante ciò, con i campionamenti a disposizione sono state valutate le concentrazioni medie di PFAS nelle acque sotterranee, le quali risultano pressoché nulle (Tabella 4.6.8.1).

Anno 2018	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS	ΣPFAS	PFOS+PFOA	ΣPFAS-PFOS-PFOA	ISS-2013	Veneto
μ=Media [ng/l]	<0.1	<0.02	0.04	0.36	<0.02	<0.02	0.19	<0.02	-	0.10	1.24	0.36	0.78	Verifica	Verifica
SQM [ng/l]	-	-	3.87	7.24	-	-	4.97	-	-	6.62	2.97	4.64	2.63		

Tabella 4.6.8.1 Concentrazioni medie della Regione Lazio (GW), anno 2018.

Anno 2018-LogNormale	$\omega_{lim}$ [%]	Inquinante
ISS-2013	99.9989	PFOS
Veneto	99.8753	PFOS

Tabella 4.6.8.2. Valori del parametro  $\omega_{lim}$  necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (GW, Lazio 2018).

<b>Affidabilità del Dato</b>	<b>Livello di Inquinamento</b>	<b>Limiti del criterio di stima</b>
Poco Affidabile. <ul style="list-style-type: none"> <li>- Numero di campionamenti rispetto la superficie basso;</li> <li>- Campioni rilevati quasi esclusivamente nelle zone limitrofe a Roma, per cui non viene mappato efficacemente il territorio;</li> <li>- Regione industrializzata;</li> <li>- Nessun dato riguardo la qualità delle acque ricavato dagli enti regionali.</li> </ul>	Il livello di inquinamento da PFAS rilevato dai campionamenti eseguiti è molto basso. Si ipotizza che l'inquinamento da tali sostanze possa essere più pronunciato, considerato come sia una regione industrializzata. Quindi, è probabile che localmente siano presenti aree ove la concentrazione risulta elevata.  Considerato l'esiguo numero di campioni analizzati non è possibile definire un quadro generale ed accurato dell'inquinamento da PFAS della regione in oggetto.	In questo caso la distribuzione è poco influente poiché tutti i campioni possiedono concentrazioni inferiori o vicine al LOQ, che a sua volta è molto vicino allo zero.  Di conseguenza è complicato tarare una qualsivoglia distribuzione per basse concentrazioni, per poi valutare la probabilità che siano presenti concentrazioni superiori di almeno un ordine di grandezza rispetto ai dati su cui si è tarata la distribuzione stessa.

*Tabella 4.6.8.3. Riassunto GW Lazio.*

#### *4.6.9. Regione Liguria (Superficie=5418 km<sup>2</sup>).*

Il numero di campionamenti effettuati per mappare la concentrazione delle acque della Liguria è sufficiente per definire il dato come affidabile, inoltre si sottolinea come la regione sia mappata omogeneamente, con campionamenti effettuati nei pressi delle città industriali quali Savona e Genova.

Per molti PFAS analizzati si osserva come nessun campione abbia superato il LOQ. Va anche considerato come i laboratori di ARPAL non rilevino le concentrazioni dei PFHxA, PFHxS, PFNA, PFDeA, di conseguenza non si hanno valutazioni riguardo tali inquinanti.

Anno 2018	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS	ZPFAS	PFOS+PFOA	ZPFAS-PFOS-PFOA	ISS-2013	Veneto
$\mu$ =Media [ng/l]	<10	<10	<10	<10	-	-	10.19	-	-	0.96	53.68	12.86	<40	Verifica	Verifica
SQM	-	-	-	-	-	-	1.04	-	-	5.81	1.14	1.55	-		

*Tabella 4.6.9.1 Concentrazioni medie della Regione Liguria (GW), anno 2018.*

Si riporta in Figura 4.6.9.1 la funzione di ripartizione per le distribuzioni già analizzate nei paragrafi precedenti, si osserva come l'andamento sia pressoché coincidente indipendentemente dalla distribuzione utilizzata.

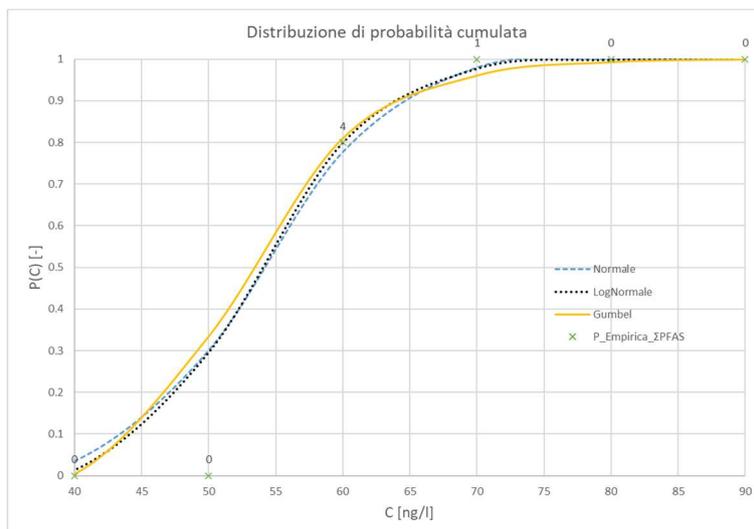


Figura 4.6.9.1. Distribuzione di probabilità cumulata empirica vs LogNormale, Normale, Gumbel (Liguria, GW\_ΣPFAS 2018).

Anno 2018-LogNormale	$\omega_{lim}$ [%]	Inquinante
ISS-2013	99.9457	PFOS
Veneto	97.4932	PFOS

Tabella 4.6.9.2. Valori del parametro  $\omega_{lim}$  necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (GW, Liguria 2018).

<b>Affidabilità del Dato</b>	<b>Livello di Inquinamento</b>	<b>Limiti del criterio di stima</b>
<p>Affidabile.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Numero di campionamenti rispetto la superficie sufficiente;</li> <li>- Campionamenti effettuati strategicamente per mappare al meglio la regione, aumentandone la densità nelle zone industriali;</li> <li>- Regione con basso livello di industrializzazione, se non si considerano le città di Savona e Genova;</li> <li>- Regione con bassa densità di popolazione.</li> </ul>	<p>Livello di inquinamento da PFAS basso. Dai dati in possesso pochi saggi hanno rilevato concentrazioni superiori al limite di rilevabilità.</p> <p>Dalla Tabella 4.6.9.2 si osserva come sia necessario analizzare quasi la totalità delle GW liguri per trovare un superamento della normativa. Nonostante il dato sia ritenuto affidabile è probabile che localmente, nelle zone industriali, possano esserci alcune aree con un maggior livello di inquinamento da PFAS.</p>	<p>In questo caso la distribuzione è poco influente poiché tutti i campioni possiedono concentrazioni inferiori o vicine al LOQ (Figura 4.6.9.1).</p> <p>Di conseguenza è complicato tarare una qualsivoglia distribuzione per basse concentrazioni, per poi valutare la probabilità che siano presenti concentrazioni superiori di almeno un ordine di grandezza rispetto ai dati su cui si è tarata la distribuzione stessa.</p> <p>Perciò si consideri il dato di cui in Tabella 4.6.9.2 come indicativo e non reale.</p>

Tabella 4.6.9.3. Riassunto GW Liguria.

#### 4.6.10. Regione Lombardia (Superficie=23844 km<sup>2</sup>).

Si rimanda al paragrafo 4.5.

#### 4.6.11. Regione Marche (Superficie=9344 km<sup>2</sup>).

Nonostante le Marche sia una regione con poca popolazione rispetto alle dimensioni (1.5\*10<sup>6</sup> abitanti), quest'ultima risulta essere distribuita in maniera molto omogenea, perciò i campioni analizzati risultano pochi per definire i valori medi come affidabili.

È possibile osservare un picco localizzato nelle concentrazioni di PFOA nei saggi analizzati, il quale inficia molto sullo SQM di tale inquinante (Tabella 4.6.11.1, Allegato A campione 2).

Si rimarca come tale regione abbia una quantità non indifferente di aziende ed industrie, conseguentemente, qualora venissero prelevati un maggior numero di campioni sarebbe possibile verificare se localmente vi siano altre aree con elevate concentrazioni di PFAS, le quali tenderebbero ad innalzare la concentrazione media.

Anno 2018	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS	ΣPFAS	PFOS+PFOA	ΣPFAS-PFOS-PFOA	ISS-2013	Veneto
μ=Media [ng/l]	<5	<5	<5	<5	5.96	<5	11.46	<5	<5	0.28	68.60	11.83	41.31	Verifica	Verifica
SQM [ng/l]	-	-	-	-	1.48	-	6.39	-	-	2.14	2.54	6.29	1.07		

Tabella 4.6.11.1 Concentrazioni medie della Regione Marche (GW), anno 2018.

A conferma di questa ipotesi è possibile riferirsi al rapporto triennale 2018-2020 "Stato delle acque sotterranee Regione Marche", pubblicato da ARPAM sul sito ufficiale, ove al paragrafo 2.5 è possibile osservare come durante il triennio siano state registrate:

- Numero 5 non conformità per la concentrazione di PFOS nelle acque;
- Numero 1 non conformità per la concentrazione di PFBS nelle acque;
- Numero 1 non conformità per la concentrazione di PFPeA nelle acque.

Si sottolinea come nel sito istituzionale non siano stati trovati i dati grezzi delle analisi di routine e siano stati richiesti ad ARPAM, la quale non ha risposto. È però possibile dal sito istituzionale ricavare i valori medi che hanno registrato le stazioni che hanno superato i valori di soglia, i quali sono stati riassunti nella Tabella 4.6.11.2 e sono consultabili sul sito ARPAM nel documento "Appendice D".

REGIONE	Anno	Codice	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS
Marche	2019	AV_CES 070126_AN	-	-	-	-	-	-	-	-	-	720
Marche	2019	AV_ESI 070262_AN	-	-	-	-	-	-	-	-	-	540
Marche	2019	AV_ESI 120083_AN	-	-	-	-	-	-	-	-	-	990
Marche	2019	AV_ESI 070261_AN	-	-	-	-	-	-	-	-	-	450
Marche	2019	AV_ESI 120088_AN	-	-	-	-	-	-	-	-	-	500
Marche	2019	AV_FOG 070270_PS	-	-	3730	-	-	-	-	-	-	-
Marche	2019	AV_MUS 120061_AN	-	4500	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabella 4.6.11.2. Concentrazioni medie delle stazioni che hanno superato i valori di soglia dettati dal Dlgs.97/2016, ARPA Regione Marche (Appendice D), anno 2019.

Per cui si ipotizza che i valori medi ricavati in Tabella 4.6.11.1 siano più bassi delle concentrazioni medie reali di tali inquinanti nelle acque di questa regione. Si evidenzia come i superamenti ai

quali si riferisce il documento: “*Stato delle acque sotterranee Regione Marche*” corrispondano ai valori limite riferiti al D.lgs. 97/2016; i quali, come spiegato precedentemente, risultano notevolmente superiori rispetto ai valori soglia della normativa veneta, ovverosia quelli utilizzati in questo scritto.

Altro campanello d’allarme sulla qualità delle acque può essere ricavato dallo SCAS (Stato chimico delle acque sotterranee) della regione, ottenuto dal sito dell’ARPAM e rappresentato in Figura 4.6.11.1.

Difatti, sono presenti numerose zone con stati chimici scarsi i quali configurano acque di cattiva qualità dal punto di vista chimico. Si sottolinea come uno SCAS scarso non configuri necessariamente un’elevata concentrazione di PFAS, ma sicuramente rappresenta un rilevante quantitativo di inquinanti nelle acque.

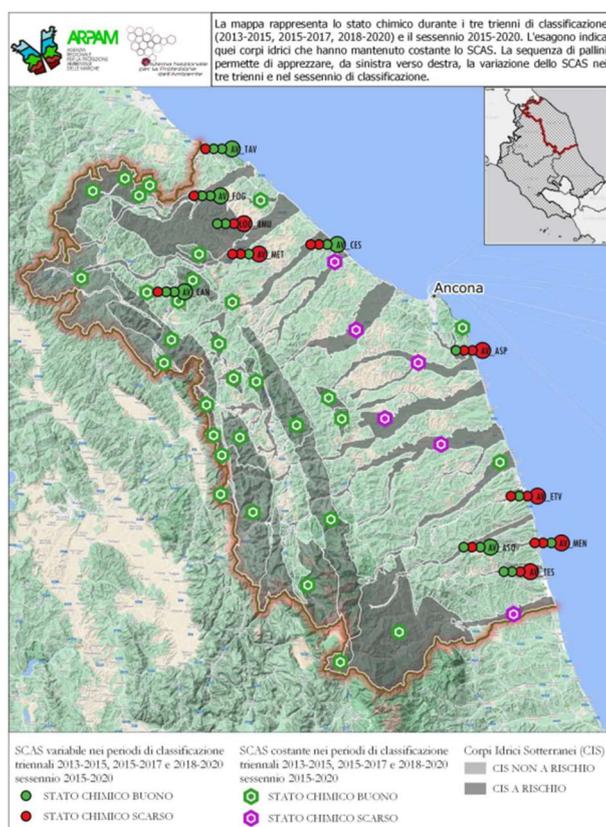


Figura 4.6.11.1 SCAS nelle acque della Regione Marche.

Nelle Tabelle 4.6.11.3 e 4.6.11.4 si riportano i percentili limite, rispettivamente qualora si utilizzasse una distribuzione di probabilità Normale o LogNormale. Si osservi come per la distribuzione Normale solo poco più della metà delle acque sotterranee delle Marche siano ritenute potabili dalla norma veneta, mentre per la LogNormale tale valore aumenta sino al’ 87%. Per cui sussiste un problema di interpretazione dei dati come accaduto precedentemente nel paragrafo 4.6.7.

Anno 2018-Normale	$\omega_{lim}$ [%]	Inquinante
ISS-2013	99.9070	PFOA
Veneto	56.3848	PFOS+PFOA

Tabella 4.6.11.3. Valori del parametro  $\omega_{lim}$  (distribuzione Normale) necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (GW, Marche 2018).

Anno 2018-LogNormale	$\omega_{lim}$ [%]	Inquinante
ISS-2013	97.9141	PFOA
Veneto	86.5151	PFOS+PFOA

Tabella 4.6.11.4. Valori del parametro  $\omega_{lim}$  (distribuzione LogNormale) necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (GW, Marche 2018).

In particolare, si può graficare la funzione di ripartizione per le distribuzioni Normale, LogNormale e Gumbel per il parametro che maggiormente caratterizza le verifiche di cui sopra, le concentrazioni di PFOA (Figura 4.6.11.2).

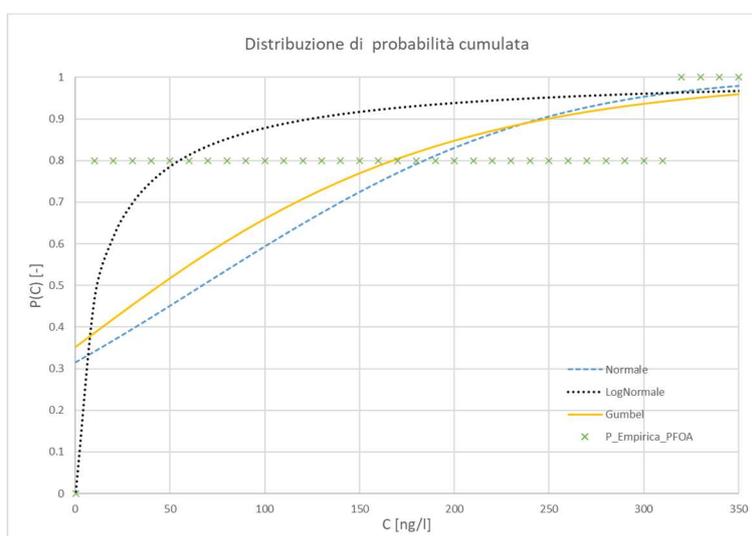


Figura 4.6.11.2. Distribuzione di probabilità cumulata empirica vs LogNormale, Normale, Gumbel (Marche, GW\_PFOA 2018).

Dalla sola funzione di ripartizione non è possibile comprendere quale delle distribuzioni rappresenti meglio il campione poiché la LogNormale la rappresenta meglio per le basse concentrazioni, mentre la Normale e la Gumbel sembrano rappresentarla meglio per le concentrazioni superiori ai 150 ng/l.

Eseguendo il test di Normalità (Tabella 4.6.11.5) si evince come il W delle due distribuzioni sia identico ( $W_{PFOS}=W_{PFOA}=W_{PFOS+PFOA}=W_{\Sigma PFAS-PFOS+PFOA}=W_{\Sigma PFAS}=0.5521$ ), inoltre nessuno dei W considerati risulta superiore al  $W_p=W_{lim}(\alpha=5\%, n=5)=0.762$ .

NORMALE				
Ordine	C <sub>i</sub> [ng/l]	(C <sub>i</sub> - μ) <sup>2</sup>	a <sub>i</sub>	a <sub>i</sub> * C <sub>i</sub>
1	5.00	3868.84	0.66	3.32
2	5.00	3868.84	0.24	1.21
3	5.00	3868.84	0.00	0.00
4	5.00	3868.84	-0.24	-1.21
5	316.00	61901.44	-0.66	-210.01
Σ(C <sub>i</sub> - μ) <sup>2</sup>		77376.80	Σa <sub>i</sub> * C <sub>i</sub>	-206.69
W = (Σa <sub>i</sub> * C <sub>i</sub> ) / (Σ(C <sub>i</sub> - μ) <sup>2</sup> ) = 0.5521				

LOGNORMALE				
Ordine	ln(C <sub>i</sub> ) [ng/l]	(ln(C <sub>i</sub> ) - μ <sub>ln</sub> ) <sup>2</sup>	a <sub>i</sub>	a <sub>i</sub> * ln(C <sub>i</sub> )
1	1.61	0.69	0.66	1.07
2	1.61	0.69	0.24	0.39
3	1.61	0.69	0.00	0.00
4	1.61	0.69	-0.24	-0.39
5	5.76	11.00	-0.66	-3.83
Σ(ln(C <sub>i</sub> ) - μ <sub>ln</sub> ) <sup>2</sup>		13.75	Σa <sub>i</sub> * ln(C <sub>i</sub> )	-2.76
W = (Σa <sub>i</sub> * ln(C <sub>i</sub> )) / (Σ(C <sub>i</sub> - μ <sub>ln</sub> ) <sup>2</sup> ) = 0.5521				

Tabella 4.6.11.5. Test di Shapiro & Wilk per le concentrazioni di PFOA.

Conseguentemente si può effettuare il test del  $\chi^2$  per valutare se la Gumbel potesse rappresentare al meglio il campione in oggetto, ma eseguendolo si ottiene il medesimo valore di  $\chi^2=5.83$  per tutte e tre le distribuzioni. Perciò nemmeno con questo metodo è possibile capire quale sia la distribuzione maggiormente rappresentativa per il campione.

In ultima analisi si implementa un ultimo Test per verificare quale tra le distribuzioni analizzate sia più "vicina" al campione in oggetto. Tale Test è quello di Kolmogorov-Smirnov, esso si basa sull'utilizzo di una funzione  $\hat{F}_n(x)$  detta "stima campionaria" della vera funzione di ripartizione (empirica)  $P_{\text{Empirica}}(x)$ .

Mentre la funzione cumulata di probabilità empirica è generata a partire dall'Equazione 4.4.1.17, la stima campionaria è valutata attraverso l'utilizzo dell'Equazione 4.6.11.1.

Equazione 4.6.11.1.

$$\hat{F}_n(x) = \begin{cases} 0 & \text{se } x \leq X_{(1)} \\ \frac{k}{n} & \text{se } X_{(k)} \leq x < X_{(k+1)} \\ 1 & \text{se } x \geq X_{(n)} \end{cases}$$

Ove con  $X_{(k)}$  sono indicati i valori empirici ordinati in modo che vi sia una successione crescente, mentre con  $x$  è indicata la generica ascissa.

Il Test consiste nella valutazione della massima distanza presente tra la generica distribuzione utilizzata  $F(x)$ , che a sua volta può coincidere con la Normale, LogNormale o la Gumbel, e la stima campionaria  $\hat{F}_n(x)$ .

Ciò è rappresentato dall'Equazione 4.6.11.2.

Equazione 4.6.11.2.

$$D_n = \sup_{-\infty < x < \infty} \{ |\hat{F}_n(x) - F(x)| \}$$

In conclusione, si può confrontare il valore di  $D_n$  con dei valori tabellati in funzione della tipologia di distribuzione utilizzata e del livello di significatività utilizzato.

NORMALE				
C <sub>i</sub> [ng/l]	Cumulative	F <sup>^</sup> <sub>n</sub> (C) [-]	F(C) [-]	F <sup>^</sup> <sub>n</sub> -F
5	1	0.000	0.327	0.327
5	2	0.200	0.327	0.127
5	3	0.400	0.327	0.073
5	4	0.600	0.327	0.273
316	5	0.800	0.963	0.163

LOGNORMALE				
C <sub>i</sub> [ng/l]	Cumulative	F <sup>^</sup> <sub>n</sub> (C) [-]	F(C) [-]	F <sup>^</sup> <sub>n</sub> -F
5	1	0.000	0.327	0.327
5	2	0.200	0.327	0.127
5	3	0.400	0.327	0.073
5	4	0.600	0.327	0.273
316	5	0.800	0.963	0.163

GUMBEL				
C <sub>i</sub> [ng/l]	Cumulative	F <sup>^</sup> <sub>n</sub> (C) [-]	F(C) [-]	F <sup>^</sup> <sub>n</sub> -F
5	1	0.000	0.369	0.369
5	2	0.200	0.369	0.169
5	3	0.400	0.369	0.031
5	4	0.600	0.369	0.231
316	5	0.800	0.945	0.145

Tabella 4.6.11.6. Test di Kolmogorov-Smirnov per le concentrazioni di PFOA.

Il Test si conclude con la comparazione delle differenze massime rilevate in valore assoluto, di cui nelle ultime colonne della Tabella 4.6.11.6.

Va sottolineato come i primi quattro campioni siano coincidenti, per cui è legittimo ipotizzare che la  $\hat{F}_n(x = C = 5) = 0.6$ ; di conseguenza vanno valutati solo gli ultimi due saggi. Nel caso in esame non è necessario valutare le differenze in funzione del livello di significatività, ma per lo più confrontare le differenze tra le distribuzioni al fine di valutare quale rappresenti al meglio il campione; nonostante, come ripetuto più volte in questo scritto, si sia osservato come le distribuzioni parametriche abbiano dei limiti rispetto alle concentrazioni di PFAS nelle acque.

In particolare, si ricava:

$$D_n^{GUMB} = 0.231 < D_n^{NORM} = D_n^{LOGNORM} = 0.237$$

$$D_{n-1}^{GUMB} = 0.145 < D_{n-1}^{NORM} = D_{n-1}^{LOGNORM} = 0.163$$

In conclusione, facendo riferimento ai Test utilizzati in questo paragrafo la distribuzione di Gumbel, la quale rappresenta una via intermedia tra la distribuzione Normale e la LogNormale sembra essere quella maggiormente rappresentativa per il campione.

Si riportano in Tabella 4.6.11.7 i percentili limite relativi alla distribuzione Gumbel.

Anno 2018-Gumbel	$\omega_{lim}$ [%]	Inquinante
ISS-2013	98.3459	PFOA
Veneto	63.3245	PFOS+PFOA

Tabella 4.6.11.7. Valori del parametro  $\omega_{lim}$  (distribuzione Gumbel) necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (GW, Marche 2018).

Infine, confrontando le concentrazioni limite, di cui nelle Tabelle 4.6.11.3, 4.6.11.4 e 4.6.11.7, si osserva come a seconda della distribuzione utilizzata si ottengano percentili differenti.

Nonostante ciò, da quanto descritto precedentemente si ipotizza che la concentrazione di PFAS nelle acque sia notevolmente superiore, perciò si ritiene tale valore medio di concentrazione come poco affidabile.

<b>Affidabilità del Dato</b>	<b>Livello di Inquinamento</b>	<b>Limiti del criterio di stima</b>
<p>Poco Affidabile.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Numero di campionamenti rispetto la superficie non sufficiente per mappare una regione, ove dalle valutazioni degli enti si osserva un elevato numero di superamenti;</li> <li>- Campioni prelevati quasi esclusivamente sulla costa;</li> <li>- Regione con un livello medio di industrializzazione;</li> <li>- Incongruenza tra le concentrazioni rilevate dagli enti regionali e le concentrazioni ricavate per redigere questo scritto.</li> </ul>	<p>Il livello di inquinamento da PFAS rilevato dai campionamenti eseguiti è elevato.</p> <p>Si ipotizza che l'inquinamento da tali sostanze possa essere ancor più pronunciato, considerato il numero di superamenti rilevati dall'ARPA regionale.</p> <p>Si ipotizza vi possa essere un inquinamento diffuso in molte zone della regione e non localizzato.</p>	<p>In questo caso la distribuzione è influente, poiché a seconda della distribuzione utilizzata è possibile ricavare dei valori medi e percentili limite differenti.</p> <p>Inoltre, la presenza di solo cinque campioni, di cui quattro coincidenti destano difficoltà per tarare la distribuzione.</p> <p>In linea di massima il valore di concentrazione limite conferma l'inquinamento presente nella regione.</p> <p>Si sottolinea come distribuzioni differenti definiscano un inquinamento differente nella regione.</p>

*Tabella 4.6.11.8. Riassunto GW Marche.*

#### *4.6.12. Regione Molise (Superficie= 4406 km<sup>2</sup>)*

Per la regione in questione non si ha a disposizione alcun campionamento analizzato.

#### *4.6.13. Regione Piemonte (Superficie=25387 km<sup>2</sup>).*

Per il Piemonte si hanno a disposizione campionamenti relativi a due epoche differenti, per l'anno 2018 e per l'anno 2012.

Nell'epoca 2018 mediamente tutti i valori risultano inferiori al LOQ (Tabella 4.6.13.1), va però sottolineato come il numero di saggi utilizzato per eseguire tale statistica sia esiguo.

Anno 2018	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS	ΣPFAS	PFOS+PFOA	ΣPFAS-PFOS-PFOA	ISS-2013	Veneto
μ=Media [ng/l]	5.44	5.23	5.23	<5	<5	<5	16.04	<5	<5	0.68	64.54	18.37	40.98	Verifica	Verifica
SQM [ng/l]	1.18	1.10	1.10	-	-	-	3.19	-	-	4.47	1.40	2.89	1.03		

*Tabella 4.6.13.1. Concentrazioni medie della Regione Piemonte (GW), anno 2018.*

Viceversa, riferendosi ai dati del 2012 si osservano numerosi superamenti e livelli di PFOA elevati (Tabella 4.6.13.2). Ciò accade poiché i dati analizzati in tale epoca sono stati ottenuti da campioni prelevati vicino all'impianto Solvay-Solexis in provincia di Alessandria.

Anno 2012	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS	ΣPFAS	PFOS+PFOA	ΣPFAS-PFOS-PFOA	ISS-2013	Veneto
μ=Media [ng/l]	10.97	4.00	<1	7.48	4.95	<5	125.54	0.81	-	2.67	521.63	214.58	94.38	Verifica	NON Verifica
SQM [ng/l]	3.51	2.90	-	15.60	28.92	-	60.66	3.78	-	1.29	12.40	30.79	3.47		

*Tabella 4.6.13.2. Concentrazioni medie della Regione Piemonte (GW), anno 2012.*

Utilizzando esclusivamente le Tabelle riassuntive 4.6.13.1 e 4.6.13.2 è complicato definire quale sia la concentrazione media di PFAS nelle acque sotterranee piemontesi.

Per estrapolare quale delle due Tabelle fornisca una concentrazione media affidabile è possibile fare ricorso ai dati dell'ARPA regionale. Essa negli anni ha effettuato numerosi controlli nelle acque superficiali piemontesi, analizzando i campioni in laboratori caratterizzati da LOQ abbastanza elevati, i quali risultano, per tutte le tipologie di PFAS, compresi tra 20÷50 ng/l. In particolare, gli inquinanti analizzati da ARPA Piemonte risultano essere: PFBA, PFPeA, PFBS, PFHxA, PFOS e PFOA.

Da tali analisi si è osservato come mediamente la concentrazione di PFAS nelle acque superficiali piemontesi sia inferiore ai LOQ, perciò simile ai valori ricavati dalla Tabella 4.6.13.1. Inoltre, è importante sottolineare come la banca dati di ARPA Piemonte contenga analisi effettuate su molti campioni e solo un esiguo numero di quest'ultime ha rilevato concentrazioni poco superiori al LOQ.

È importante evidenziare come i livelli di concentrazione rilevati nelle falde rappresentino una misura di inquinamento "storico", ovvero sia l'inquinamento nelle falde permane per un lasso temporale maggiore, ciò è dovuto essenzialmente a due fattori:

1. La permeabilità del terreno influenza il moto del fluido, ad esempio se si fosse in presenza di una falda confinata superiormente da uno strato di argilla o un materiale poco permeabile (Falda artesiane). Conseguentemente il fluido avrebbe bisogno di molto tempo per raggiungere la falda, perciò l'inquinamento verrebbe rilevato solo dopo un certo lasso temporale;
2. L'inquinante permea il terreno di falda, che a sua volta lo rilascerà lentamente con il passaggio dell'acqua. Di conseguenza si sviluppa un inquinamento diffuso nel tempo. Per ulteriori esempi e spiegazioni si rimanda al paragrafo 4.6.21 e seguenti.

Riassumendo, il livello di concentrazione rilevato nelle acque superficiali rappresenta la concentrazione momentanea rilasciata dalle fabbriche e dai siti inquinati in quell'istante. Ciò è dato essenzialmente dall'effetto del dilavamento che consente al corso d'acqua di "depurarsi" evitando che l'inquinante stagni per troppo tempo nello stesso.

(Si sottolinea che un'analisi più approfondita delle acque superficiali per la regione Piemonte verrà affrontata esaustivamente nel paragrafo 4.7.13).

In riferimento a quanto appena riportato è possibile comprendere come attualmente l'immissione di PFAS nelle acque piemontesi risulti bassa, quasi ovunque inferiore al LOQ, al più poco superiore. Mentre di riflesso è molto probabile supporre come il livello di inquinamento storico di PFAS in tale regione (rappresentato dalla concentrazione rilevata nelle GW) risulti

pressoché nullo, come rappresentato dai valori in Tabella 4.6.13.1. Non va comunque trascurata l'esistenza di picchi di concentrazione, in particolare si sa di per certo dell'esistenza di almeno un picco di concentrazione nei pressi di Alessandria (Tabella 4.6.13.2).

In conclusione, è possibile asserire che i valori di concentrazione di PFAS nelle acque di falde siano rappresentati relativamente bene dalle concentrazioni in Tabella 4.6.13.1, non va comunque esclusa l'esistenza di possibili aree ove siano presenti concentrazioni molto elevate.

A differenza di quanto precedentemente osservato nelle regioni Campania, Emilia-Romagna, Liguria..., ovverosia in regioni dove le concentrazioni di PFAS non risultano elevate (come in questo caso), nelle quali si verificava come la distribuzione scelta per la valutazione dei percentili limite fosse pressoché ininfluenta. Invece, in questo caso la scelta della distribuzione risulta molto influente.

Difatti ad una prima superficiale analisi si potrebbe dedurre come la scelta della distribuzione possa essere pressoché ininfluenta, riferendosi alla  $\Sigma$ PFAS, come mostrato in Figura 4.6.13.1.

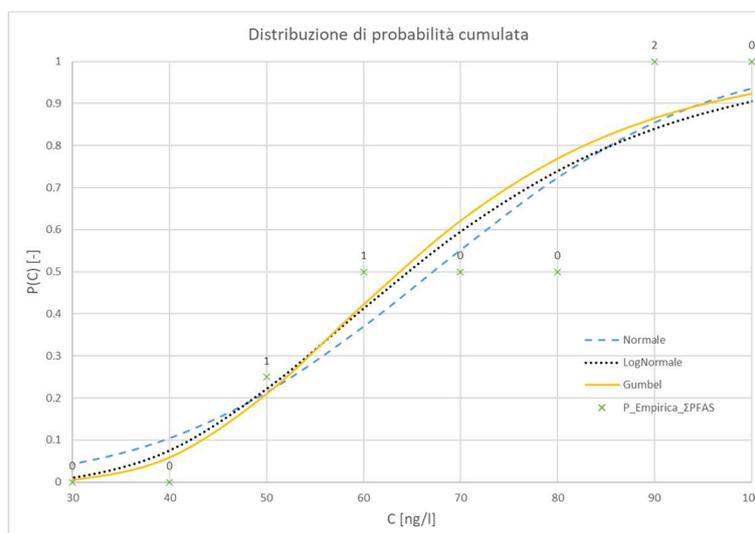


Figura 4.6.13.1. Distribuzione di probabilità cumulata empirica vs LogNormale, Normale, Gumbel (Piemonte, GW\_ΣPFAS 2018).

Con un'analisi più accurata si potrebbe osservare in Tabella 4.6.13.2 come le concentrazioni elevate degli PFAS analizzati nelle acque, nei pressi dell'impianto Solvay-Solexis (2012), siano riferite quasi esclusivamente alle concentrazioni di PFOA. Di conseguenza sono state graficate in Figura 4.6.13.2 le concentrazioni degli PFOS+PFOA, riferite all'epoca 2018.

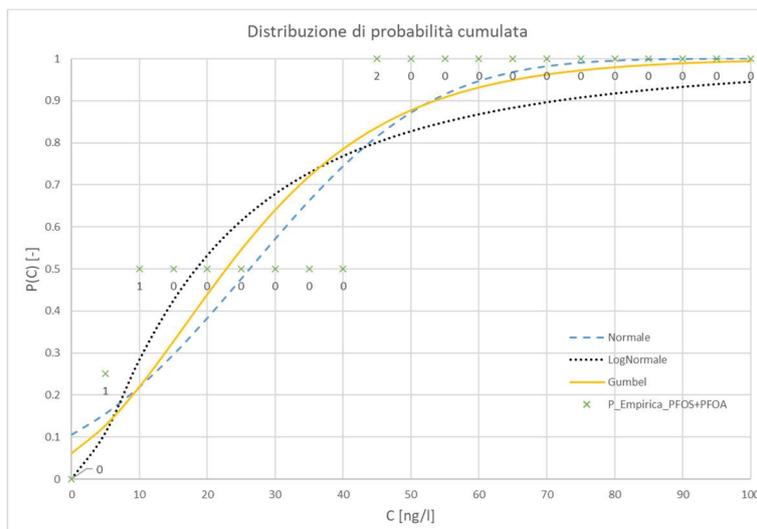


Figura 4.6.13.2. Distribuzione di probabilità cumulata empirica vs LogNormale, Normale, Gumbel (Piemonte, GW\_PFOS+PFOA 2018).

In questo caso la curva che meglio rappresenta i dati in questione sembra essere quella riferita alla distribuzione LogNormale. Ciò è particolarmente visibile riferendosi ai percentili limite riportati in Tabella 4.6.13.3, difatti si sottolinea come tale distribuzione riesca a rappresentare bene i dati, i quali risultano molto disomogenei. Tale distribuzione gli consente di avere una sorta di memoria, la quale in qualche modo tiene conto anche delle elevate concentrazioni rilevate nei pressi di Alessandria nel 2012 senza averle utilizzate per tarare tale distribuzione. Inoltre, la Tabella 4.6.13.3 mostra come solo circa il 90% delle acque regionali siano considerate potabili considerando la distribuzione LogNormale ed i valori limite definiti dalla normativa veneta, mentre per le altre distribuzioni si osserva come quasi la totalità delle acque siano considerate potabili.

$C_{lim, PFOS+PFOA}$ [ng/l]	$\omega_{Normale, lim}$ [%]	$\omega_{LogNormale, lim}$ [%]	$\omega_{Gumbel, lim}$ [%]
90.0	99.8821	93.2687	98.7177

Tabella 4.6.13.3. Valori del parametro  $\omega_{lim}$  riferiti alla concentrazione limite di PFOA+PFOS (GW, Piemonte 2018).

Infine, in Tabella 4.6.13.4. si riportano i percentili limite riferiti all'epoca 2018 utilizzando distribuzione LogNormale. Tali percentili limite non sono da considerarsi affidabili poiché i saggi utilizzati per tarare la distribuzione sono pochi.

Anno 2018- LogNormale	$\omega_{lim}$ [%]	Inquinante
ISS-2013	99.8487	PFOA
Veneto	93.2687	PFOS+PFOA

Tabella 4.6.13.4. Valori del parametro  $\omega_{lim}$  (distribuzione LogNormale) necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (GW, Piemonte 2018).

<b>Affidabilità del Dato</b>	<b>Livello di Inquinamento</b>	<b>Limiti del criterio di stima</b>
<p>Affidabile.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Numero di campionamenti rispetto la superficie non sufficiente per mappare la regione;</li> <li>- Similitudine tra i valori rilevati dagli enti preposti al controllo e i valori utilizzati per questo scritto;</li> <li>- Regione con elevata industrializzazione, ma con elevata sensibilità ambientale.</li> </ul>	<p>Il livello di inquinamento da PFAS rilevato dai campionamenti eseguiti è basso. Va comunque considerato come sia presente almeno un sito ove sono stati rilevati picchi di tale inquinante. Se si analizzassero un numero maggiore di saggi si otterrebbero sicuramente alcuni superamenti.</p>	<p>In questo caso la distribuzione è influente, grazie alla sensibilità dei parametri della LogNormale si osserva una sorta di memoria che consente di tener conto di zone con elevati picchi di concentrazione. Andrebbero eseguiti un numero maggiore di saggi e prove al fine di valutare al meglio i superamenti presenti nella regione e per ottenere un campione più robusto. Solo in tal modo sarebbe possibile calibrare una distribuzione con maggiore consistenza o utilizzare delle distribuzioni non parametriche.</p>

*Tabella 4.6.11.4. Riassunto GW Piemonte.*

#### *4.6.14. Regione Puglia (Superficie=19541 km<sup>2</sup>).*

I campioni analizzati per la Puglia sono insufficienti per effettuare una statistica rappresentativa, di conseguenza i valori puntuali riportati in Tabella 4.6.14.1 non sono considerati rappresentativi per la regione.

REGIONE	Ground Wather	Anno	N	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS
Puglia	Ground Wather	2018	1	<5	6	<5	7	7	<5	10	<5	<5	2.1
Puglia	Ground Wather	2018	2	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0.3

*Tabella 4.6.14.1. Concentrazioni puntuali della Regione Puglia (GW), anno 2018.*

<b>Affidabilità del Dato</b>	<b>Livello di Inquinamento</b>	<b>Limiti del criterio di stima</b>
<p>Inaffidabile.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Due campionamenti per una superficie di 19541km<sup>2</sup> sono insufficienti;</li> <li>- Non si hanno a disposizione altri dati e/o relazioni provenienti da altri enti;</li> <li>- Regione con livello di industrializzazione non trascurabile soprattutto</li> </ul>	<p>Il livello di inquinamento da PFAS rilevato dai due campionamenti eseguiti è basso, poiché per nessuno degli PFAS analizzati è stato superato il LOQ. Nonostante ciò, non è possibile definire un quadro generale dell'inquinamento della regione in oggetto. Si ipotizza vi possa essere un</p>	<p>Due campioni per lo più quasi coincidenti non consentono di eseguire una statistica affidabile.</p>

in alcune aree (Taranto, Foggia...).	inquinamento molto superiore rispetto a quello rilevato dai campioni analizzati.	
--------------------------------------	--	--

*Tabella 4.6.14.2. Riassunto GW Puglia.*

#### *4.6.15. Regione Sardegna (Superficie=24090 km<sup>2</sup>).*

Per questa regione è stato analizzato un unico saggio. In questo caso le concentrazioni dei singoli PFAS sono tutte inferiori ai LOQ a parte la concentrazione di PFOS che risulta comunque molto bassa, pari a 0.4 ng/l.

Nonostante un solo campione non sia significativo è possibile forzare il dato per considerarlo rappresentativo per la regione.

Il ragionamento necessario per validare il dato è il seguente: tale regione possiede una bassa densità di popolazione, circa 69 abitanti per km<sup>2</sup> (1.6\*10<sup>6</sup> abitanti totali, fonte ISTAT), solo il 14% del PIL della regione deriva dal settore secondario (attività industriale, estrattiva e forniture). Perciò, già con tali deduzioni ci si aspetta una concentrazione ridotta di inquinamento nelle acque; inoltre, si evidenzia come le concentrazioni di PFAS nelle acque superficiali siano praticamente nulle (paragrafo 4.7.15). Di conseguenza si può ipotizzare che anche i valori delle concentrazioni di PFAS nelle acque sotterranee siano simili a quelli delle acque superficiali.

In conclusione, si ritiene il dato presente in Tabella 4.6.15.1 affidabile.

REGIONE	Ground Wather	Anno	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS
Sardegna	Ground Wather	2018	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0.4

*Tabella 4.6.15.1. Concentrazioni puntuali della Regione Sardegna (GW), anno 2018.*

<b>Affidabilità del Dato</b>	<b>Livello di Inquinamento</b>	<b>Limiti del criterio di stima</b>
<p>Affidabile.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Numero di campionamenti rispetto la superficie non sufficiente per mappare la regione;</li> <li>- Regione con bassa industrializzazione, e poco antropizzata;</li> <li>- Bassi livelli di concentrazione nelle GW e corrispondenza tra i livelli di concentrazione delle GW e delle SW.</li> </ul>	<p>Il livello di inquinamento da PFAS rilevato dai campionamenti eseguiti risulta pressoché nullo.</p> <p>L'affidabilità del dato è funzione quasi esclusivamente di ragionamenti più che da valutazioni dedotte da analisi.</p> <p>Si ipotizza con una certa fermezza che vi sia corrispondenza tra i valori rilevati tra le SW e le GW considerando tale regione come poco intaccata dall'inquinamento da PFAS.</p>	<p>Non è possibile tarare alcuna distribuzione statistica per le GW.</p>

*Tabella 4.6.15.2. Riassunto GW Sardegna.*

#### 4.6.16. Regione Sicilia (Superficie=25711 km<sup>2</sup>).

Anche per la Sicilia il numero di campioni analizzati risulta insufficiente per considerare il valore come rappresentativo (Tabella 4.6.16.1).

Anno 2018	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS	ZPFAS	PFOS+PFOA	ZPFAS-PFOS-PFOA	ISS-2013	Veneto
μ=Media [ng/l]	13.26	9.94	5.00	13.13	-	-	6.39	-	-	1.46	56.69	11.72	43.04	Verifica	Verifica
SQM [ng/l]	1.88	3.09	1.00	1.84	-	-	1.73	-	-	17.59	2.45	3.89	2.08		

Tabella 4.6.16.1. Concentrazioni medie della Regione Sicilia (GW), anno 2018.

Dal sito ARPA Sicilia sono state ricavate numerose relazioni per le acque di falda, ove si è desunto che la qualità delle acque non fosse eccelsa. La scarsa qualità delle acque di falda siciliane è rappresentata da alcuni valori ricavati dal documento: "Annuario dei dati ambientali, edizione 2021", redatto da ARPA Sicilia. Da tale scritto si osserva come su 87 stazioni di monitoraggio 57 abbiano rilevato uno stato chimico puntuale del corpo idrico "scarso", di conseguenza il 66% delle stazioni di monitoraggio ha rilevato inquinanti superiori al livello definito dalla normativa vigente. Dalla succitata analisi si deduce come il 50% dei corpi idrici della regione abbia uno stato chimico "NON BUONO". Tale analisi è rappresentata graficamente in Figura 4.6.16.1.

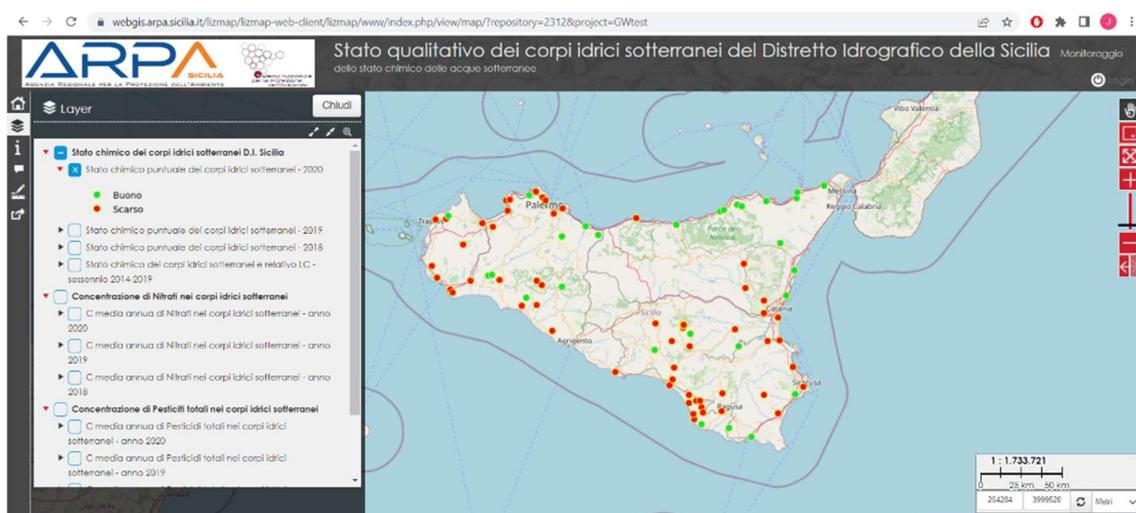


Figura 4.6.16.1. Stato chimico puntuale dei corpi idrici sotterranei, Sicilia 2020.

Dai report dell'ARPA analizzati si osserva un solo superamento nei confronti dei limiti della normativa italiana riguardo le concentrazioni PFAS nel 2020, va considerato che non sono stati ricavati né il numero di prelievi effettuati nella regione né i dati puntuali delle concentrazioni di PFAS nelle acque. Inoltre, uno stato chimico delle acque scarso non configura necessariamente che vi sia un'elevata concentrazione di PFAS, poiché quest'ultimo è funzione di tutti gli inquinanti analizzati, ma indica come nelle acque siano presenti elevate concentrazioni di inquinanti.

A discapito dei pochi dati ricavati e non potendo fare altre desunzioni si deve considerare la concentrazione media di cui in Tabella 4.6.16.1 come poco attendibile per la regione. Inoltre, dalla Tabella 4.6.16.1 si osserva come vi siano degli SQM abbastanza elevati, in particolare per gli PFOS. Difatti, riferendosi alla Tabella 4.6.16.2 è possibile verificare come l'inquinante che genera il superamento siano i PFOS.

Anno 2018-LogNormale	$\omega_{lim}$ [%]	Inquinante
ISS-2013	96.8317	PFOS
Veneto	85.3951	PFOS

Tabella 4.6.16.2. Valori del parametro  $\omega_{lim}$  necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (GW, Sicilia 2018).

In Figura 4.6.16.2 è possibile osservare la funzione di ripartizione con le tre distribuzioni valutate precedentemente. Si osserva come la LogNormale tenda a rappresentare meglio le concentrazioni di PFOS, inoltre è stato eseguito il Test di Shapiro-Wilk ove sono stati ricavati rispettivamente:

$$W_{NORM} = 0.6039 < W_p(\alpha = 0.05, n = 5) = 0.7620$$

$$W_{LOGNORM} = 0.7727 > W_p(\alpha = 0.05, n = 5) = 0.7620$$

Per cui effettivamente i dati sembrano essere distribuiti come una LogNormale.

Considerato l'esiguo numero di campionamenti si ipotizza vi siano concentrazioni di PFAS nelle acque sotterranee molto maggiori di quelle descritte dalle Tabelle 4.6.16.1 e 4.6.16.2. Indipendentemente dal quantitativo di saggi si sottolinea come la distribuzione riesca a cogliere, aumentando lo SQM, l'elevata concentrazione di PFAS nella regione.

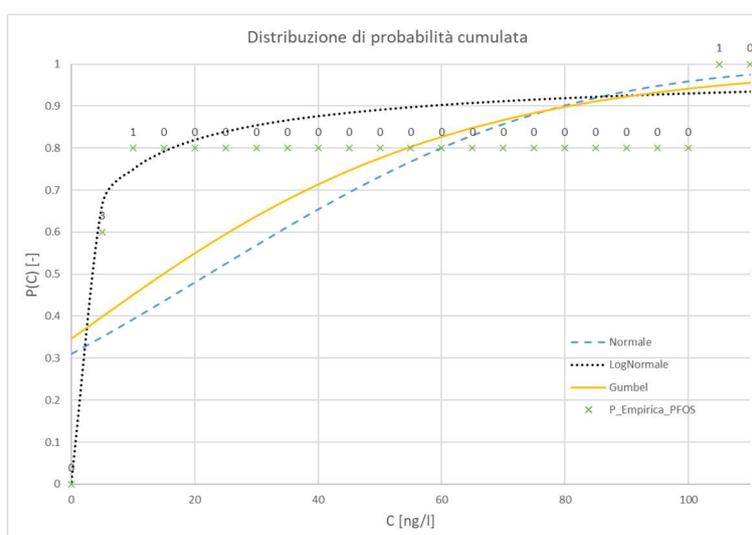


Figura 4.6.16.2. Distribuzione di probabilità cumulata empirica vs LogNormale, Normale, Gumbel (Sicilia, GW\_PFOS 2018).

<b>Affidabilità del Dato</b>	<b>Livello di Inquinamento</b>	<b>Limiti del criterio di stima</b>
Poco Affidabile. <ul style="list-style-type: none"> <li>- Numero di campionamenti rispetto la superficie non sufficiente per mappare la regione;</li> <li>- Acque di falda della regione molto inquinate;</li> </ul>	Il livello di inquinamento da PFAS rilevato dai campionamenti eseguiti è mediamente basso, ma si osserva un elevato SQM che caratterizza la regione. Si sottolinea come nel campione 5 (Allegato A) sia possibile verificare la	La distribuzione LogNormale coglie celermente il campione con un elevata concentrazione di PFAS attraverso un aumento dello SQM. Un numero maggiore di campioni consentirebbe di stimare con maggior

<ul style="list-style-type: none"> <li>- Le relazioni degli enti regionali non riportano un numero sufficiente di informazioni riguardo i PFAS;</li> <li>- Si ipotizzano valori di concentrazione maggiori rispetto a quelli rilevati.</li> </ul>	<p>presenza di una concentrazione elevata di tutti gli PFAS analizzati, in particolare degli PFOS.</p> <p>Si ipotizza che l'inquinamento della regione sia maggiore di quanto descritto dalla Tabella 4.6.16.1.</p>	<p>precisione il percentile limite di cui in Tabella 4.6.16.2, si ritiene che tale valore in questa regione possa essere più basso.</p>
---	---	---

*Tabella 4.6.16.3. Riassunto GW Sicilia.*

#### 4.6.17. Regione Toscana (Superficie=22985 km<sup>2</sup>).

Per la Toscana si dispone di un numero di campionamenti adeguato, quest'ultimi però non rispecchiano l'andamento dei saggi analizzati da ARPAT.

Difatti, si osserva come l'ARPAT per l'epoca 2018 abbia rilevato che l'86% dei campioni analizzati possedesse una concentrazione di PFAS superiore al LOQ (Tabella 4.6.17.1), mentre per i dati ricavati dall'INSPIRA si osserva come in 7 campioni su 20 siano state rilevate concentrazioni di PFAS inferiori al LOQ, ovvero il 65%.

Va sottolineato come sul sito istituzionale ARPAT non siano stati rinvenuti i dati grezzi utilizzati per redigere l'elaborato "Annuario 2021" e la Tabella 4.6.17.1. Quest'ultimi sono stati richiesti alla agenzia, senza ottenere alcuna risposta.

Acque superficiali e sotterranee – PFAS – 2018-2019-2020

	Percentuale stazioni di monitoraggio PFAS sul totale delle stazioni di monitoraggio			Percentuale stazioni con residui superiori al limite di quantificazione sul totale delle stazioni monitorate			Percentuale stazioni con residui superiori allo standard di qualità ambientale sul totale delle stazioni monitorate		
	2019	2019	2020	2018	2019	2020	2018	2019	2020
Acque sotterranee	13%	20%	32%	86%	94%	73%	0%	0%	0%
Acque superficiali	7%	8%	33%	100%	100%	87%	87%	65%	39%
Biota	100%	100%	100%	100%	100%	43%	0%	14%	0%

*Tabella 4.6.17.1. Dati ARPAT rappresentanti le concentrazioni di PFAS nelle acque della Toscana.*

In Tabella 4.6.17.2 sono presenti le concentrazioni medie ed i relativi percentili ricavati dai dati INSPIRA, riferiti all'epoca 2018. Si ipotizza però che tali valutazioni siano delle stime al ribasso delle concentrazioni medie della regione; quindi, che effettivamente le acque toscane posseggano concentrazioni più elevate.

Anno 2018	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS	ΣPFAS	PFOS+PFOA	ΣPFAS-PFOS-PFOA	ISS-2013	Veneto
μ=Media [ng/l]	2.18	2.28	1.12	2.29	-	-	4.12	-	<2	0.91	16.12	5.37	10.26	Verifica	Verifica
SQM [ng/l]	1.26	1.44	6.38	1.41	-	-	5.76	-	-	1.96	4.33	5.42	3.56		

*Tabella 4.6.17.2. Concentrazioni medie della Regione Toscana (GW), anno 2018.*

Nell'Allegato A si può osservare la presenza di un solo campione con concentrazioni di PFAS molto elevate ( $\Sigma$ PFAS>6000 ng/l). Si ipotizza che qualora venissero eseguite un maggior numero di verifiche nelle acque di falda della Toscana si rilevarebbero sicuramente altri campioni con concentrazioni simili a causa dell'elevata industrializzazione della regione.



<b>Affidabilità del Dato</b>	<b>Livello di Inquinamento</b>	<b>Limiti del criterio di stima</b>
<p>Poco Affidabile.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Numero di campionamenti rispetto la superficie sufficiente per mappare la regione;</li> <li>- Campionamenti eseguiti in aree poco inquinate;</li> <li>- Regione ove si rilevano sovente concentrazioni superiori al LOQ per le GW e valori superiori alla normativa italiana per le SW;</li> <li>- Le relazioni degli enti regionali non corrispondono ai valori rilevati per questo scritto;</li> <li>- Si ipotizzano valori di concentrazione maggiori rispetto a quelli rilevati.</li> </ul>	<p>Il livello di inquinamento da PFAS rilevato dai campionamenti eseguiti è basso in alcune zone, mentre risulta essere molto elevato in altre. Si osserva uno SQM non troppo elevato che influenza i percentili limite (Tabella 4.6.17.3).</p> <p>Si ipotizza che il livello di inquinamento della regione sia molto superiore a quello descritto dal paragrafo in oggetto.</p>	<p>Nessuna delle distribuzioni in oggetto riesce a rappresentare efficacemente i dati empirici (Figura 4.6.17.1), ciò è causato dall'alto SQM calcolato con l'utilizzo dell'Equazione 4.4.1.16 che risulta pari a:</p> $SQM_{NORM,\Sigma PFAS} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (C_i - \mu)^2}{N - 1}}$ $= 1433 \frac{ng}{l}$ <p>Probabilmente si otterrebbe un elevato SQM nella regione anche se fossero stati eseguiti un maggior numero di campionamenti, poiché sono presenti zone con dei picchi di concentrazione ed altre con concentrazioni decisamente inferiori. Però lo SQM potrebbe essere attenuato con un numero maggiore di saggi su cui tarare la distribuzione.</p>

Tabella 4.6.17.4. Riassunto GW Toscana.

#### 4.6.18. Provincia Autonoma di Trento (Superficie=6207 km<sup>2</sup>).

Per la Provincia Autonoma di Trento sono stati raccolti un numero sufficiente di campioni considerando sia l'estensione della stessa che la quantità di abitanti presenti (circa 540000 abitanti, di cui circa un quinto residenti nella città di Trento). Perciò il dato ricavato in Tabella 4.6.18.1 può essere considerato affidabile.

In Tabella 4.6.18.1 si osserva come in tutti i campioni analizzati e per tutte le tipologie di PFAS rilevate, ad esclusione che per i PFOS, sia stata rilevata una concentrazione inferiore al LOQ.

Nel caso dei PFOS le concentrazioni risultano in tutti i casi inferiori a 1 ng/l perciò più che accettabili.

Anno 2018	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS	ΣPFAS	PFOS+PFOA	ΣPFAS-PFOS-PFOA	ISS-2013	Veneto
media [ng/l]	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0.27	45.32	5.32	<40	Verifica	Verifica
SQM [ng/l]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.87	1.01	1.05	-		

Tabella 4.6.18.1. Concentrazioni medie della Provincia Autonoma di Trento (GW), anno 2018.

Anno 2018-LogNormale	$\omega_{lim}$ [%]	Inquinante
ISS-2013	100.0000	-
Veneto	100.0000	-

Tabella 4.6.18.2. Valori del parametro  $\omega_{lim}$  necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (GW, Provincia Autonoma di Trento 2018).

<b>Affidabilità del Dato</b>	<b>Livello di Inquinamento</b>	<b>Limiti del criterio di stima</b>
Affidabile. <ul style="list-style-type: none"> <li>- Numero di campionamenti rispetto la superficie elevato;</li> <li>- Campioni rilevati ove è presente una maggior densità di popolazione (Trento, Rovereto, Pergine Valsugana...).</li> </ul>	Il livello di inquinamento da PFAS rilevato dai campionamenti eseguiti è basso.  Si ipotizza che l'inquinamento da tali sostanze possa essere più pronunciato localmente in alcune zone della provincia considerata l'industrializzazione della stessa, però si ritiene il valore di cui nella Tabella 4.6.18.1 affidabile.	In questo caso la distribuzione è poco influente poiché tutti i campioni possiedono concentrazioni vicine al LOQ. Di conseguenza è complicato tarare una qualsivoglia distribuzione per basse concentrazioni, per poi valutare la probabilità che siano presenti concentrazioni superiori di almeno un ordine di grandezza rispetto ai dati su cui si è tarata la distribuzione stessa, di conseguenza risulta complicata la valutazione del percentile limite.

Tabella 4.6.18.3. Riassunto GW Provincia Autonoma di Trento.

#### 4.6.19. Regione Umbria (Superficie=8456 km<sup>2</sup>).

Il quantitativo di campioni prelevati per definire la concentrazione nelle acque di falda dell'Umbria è sufficiente per effettuare una statistica e considerare i risultati attendibili.

In Tabella 4.6.19.1 sono presenti le concentrazioni medie di tutti i PFAS, le quali risultano basse e sovente inferiori al LOQ.

Si considerano anche le relazioni redatte da ARPA Umbria ove si evince che la popolazione, in alcune zone, risulta in contatto con i PFAS, anche se si sottolinea che in tali aree i valori dei rilevamenti risultino molto inferiori rispetto ai limiti prescritti dalla normativa. Per cui, si avvisa la popolazione umbra della presenza di aree ove effettivamente è stata rilevata una concentrazione di PFAS superiore al LOQ; in ogni caso, va considerato come tali concentrazioni risultino molto basse, al punto che a livello legislativo le acque possano essere classificate come non contaminate.

Queste relazioni, oltre a validare i dati presenti in Tabella 4.6.19.1, causano una riflessione riguardo la normativa. La definizione di un valore soglia per una sostanza viene valutato in funzione di quelli che possono essere i potenziali effetti sulla popolazione, come già spiegato nel paragrafo 3.1. Effettivamente tale limite, se analizzato come valore di soglia, ovvero sia un parametro che divide le acque potabili da quelle acque non potabili, può risultare riduttivo poiché potenzialmente

un'acqua con concentrazioni di PFAS vicinissime alla soglia, ma che non superano i valori normativi risulterebbe potabile e viceversa.

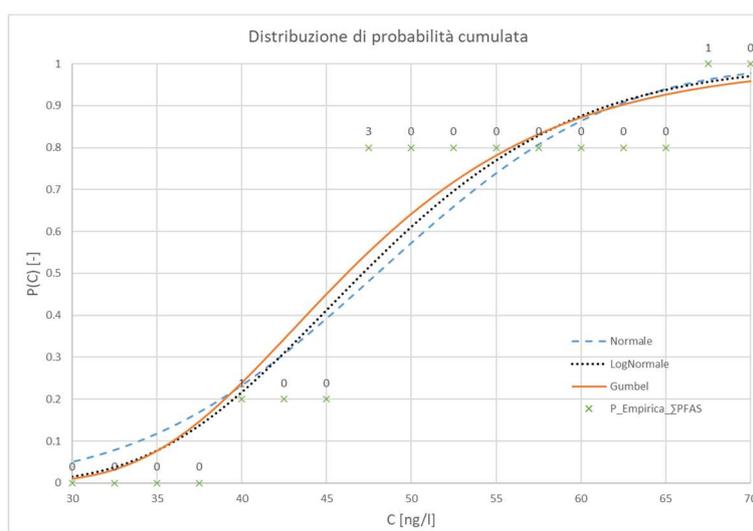
Tale valore limite piuttosto, dovrebbe sensibilizzare la popolazione riguardo alcuni argomenti, mettendo in allarme la cittadinanza qualora i valori di un determinato inquinante aumentino. Va considerato che sostanze come i PFAS sono sostanze che naturalmente, nelle zone meno antropizzate, non dovrebbero essere presenti nelle acque.

In questo caso ARPA Umbria avvisa la popolazione che potrebbe essere in contatto con i PFAS, mettendola in allarme anche se effettivamente a livello legislativo tali acque siano distanti dai valori limite.

Anno 2018	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS	ΣPFAS	PFOS+PFOA	ΣPFAS-PFOS-PFOA	ISS-2013	Veneto
μ=Media [ng/l]	8.71	6.46	<5	5.72	<5	<5	<5	<5	<5	0.33	47.12	3.55	42.85	Verifica	Verifica
SQM [ng/l]	2.14	1.42	-	1.20	-	-	-	-	-	1.99	1.23	2.48	1.22		

*Tabella 4.6.19.1. Concentrazioni medie della Regione Umbria (GW), anno 2018.*

In Figura 4.6.19.1 si riportano le distribuzioni di probabilità cumulata LogNormale, Normale e Gumbel in relazione con la distribuzione di probabilità empirica. In questo caso tutte le distribuzioni si adattano perfettamente ai dati dell'INSPRA.



*Figura 4.6.19.1. Distribuzione di probabilità cumulata empirica vs LogNormale, Normale, Gumbel (Umbria, GW\_ΣPFAS 2018).*

Come già spiegato nel paragrafo 4.4 è complicato ricavare una distribuzione che si adatti perfettamente a tutti i valori di tutte le regioni in questione ed al contempo a tutti gli PFAS analizzati.

L'unico modo per ottenere una statistica che sia rappresentativa è quella di semplificare l'analisi con una distribuzione che sia valida per il maggior numero di regioni possibile, i cui parametri risultino di semplice intuizione e maneggevolezza.

Sinora sono state analizzate molte regioni e non per tutte la distribuzione LogNormale si è rivelata la più efficace, in alcuni casi, come per la Toscana addirittura non era presente alcuna distribuzione che fosse in grado di valutare celermente i dati in possesso. Nonostante ciò, si sono osservate alcune "regole empiriche" valide per i campionamenti valutati sinora, le quali sono riassunte nei seguenti punti:

1. Qualora fossero presenti concentrazioni vicine al LOQ per la  $\Sigma$ PFAS e più in generale per tutti gli PFAS analizzati non è importante la distribuzione utilizzata, poiché tutte e tre consentono di valutare positivamente i risultati. Nonostante ciò, si è visto come localmente per alcuni PFAS che potrebbero essere maggiormente presenti, come i PFOS ed i PFOA in Piemonte, è meglio utilizzare una distribuzione specifica, che nel caso in esame di cui al paragrafo 4.6.13 risulta essere la LogNormale;

2. Qualora il livello di concentrazione di PFAS nelle acque tenda ad essere maggiore allora le tre distribuzioni tendono a fornire risultati differenti.

Nel caso specifico del Friuli-Venezia Giulia (paragrafo 4.6.7) si è osservato come la migliore distribuzione fosse la LogNormale, mentre nel caso delle Marche sembra essere la Gumbel. Inoltre, si evince come i percentili limiti seguano una "logica". Ovverosia il percentile limite ottenuto con la Normale può essere definito come un limite inferiore, mentre quello ottenuto con la LogNormale come limite superiore; infine, quello ottenuto con la Gumbel rappresenta una via di mezzo tra i due precedenti. In ogni caso quando le concentrazioni risultano alte si deve valutare attentamente la distribuzione migliore, anche se sovente risulta essere la LogNormale.

In conclusione, si è osservato nel paragrafo 4.4 come non fosse presente alcuna distribuzione parametrica che consentisse di descrivere celermente il campione di tutti i prelievi italiani, l'unico metodo possibile che consentisse una buona interpretazione dei dati è attraverso l'utilizzo di un criterio di stima non parametrico come lo stimatore Kernel. Prendendo singolarmente regione per regione si è osservato come la distribuzione LogNormale risultasse quella maggiormente rappresentativa nella maggior parte dei casi, per cui si è preferito utilizzarla indipendentemente per ogni regione. Inoltre, tale distribuzione risponde ai criteri più volte richiamati in questo scritto, ovvero è funzione di parametri intuitivi e semplici da ricavare; difatti, sovente anche solo con 3 o 4 campionamenti, se i saggi analizzati hanno valori di concentrazione "ben distribuiti", si ottiene una buona rappresentatività del dato. Per cui si è cercato di uniformare il criterio di stima, sottolineando le differenze che vi sono quando si utilizza una differente distribuzione, oppure quando la distribuzione LogNormale non riesce a rappresentare al meglio il campione.

Infine, in Tabella 4.6.19.2 sono rappresentati i percentili limite.

Anno 2018-LogNormale	$\omega_{lim}$ [%]	Inquinante
ISS-2013	99.9999	PFBA
Veneto	99.9816	PFOS+PFOA

*Tabella 4.6.19.2. Valori del parametro  $\omega_{lim}$  necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (GW, Umbria 2018).*

<b>Affidabilità del Dato</b>	<b>Livello di Inquinamento</b>	<b>Limiti del criterio di stima</b>
Affidabile. - Numero di campionamenti sufficiente rispetto la superficie della regione;	Il livello di inquinamento da PFAS rilevato dai campionamenti eseguiti è basso. Si ipotizza che l'inquinamento da tali	In questo caso la distribuzione è poco influente poiché tutti i campioni possiedono concentrazioni inferiori o vicine al LOQ.

<ul style="list-style-type: none"> <li>- Corrispondenza tra i dati rilevati e le relazioni degli enti preposti al controllo delle acque;</li> <li>- Campioni prelevati omogeneamente su tutto il territorio regionale.</li> </ul>	<p>sostanze possa essere esattamente quello descritto nella Tabella 4.6.19.1.</p>	<p>Di conseguenza è complicato tarare una qualsivoglia distribuzione per basse concentrazioni, per poi valutare la probabilità che siano presenti concentrazioni superiori di almeno un ordine di grandezza rispetto ai dati su cui si è tarata la distribuzione stessa. Perciò si consideri il dato di cui in Tabella 4.6.19.2 come indicativo e non reale.</p>
---	---	--

*Tabella 4.6.19.3. Riassunto GW Umbria.*

#### 4.6.20. Regione Valle d'Aosta (Superficie=3263 km<sup>2</sup>).

I saggi rilevati per la Valle d'Aosta si possono considerare sufficienti ed attendibili, data l'esigua superficie della regione, considerando inoltre come una parte di quest'ultima non sia abitata. In Tabella 4.5.20.1 si osserva come le concentrazioni, nella maggior parte degli PFAS analizzati, non superino il LOQ.

Anno 2018	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS	ΣPFAS	PFOS+PFOA	ΣPFAS-PFOS-PFOA	ISS-2013	Veneto
Media [ng/l]	5.59	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0.29	45.99	5.33	40.66	Verifica	Verifica
SQM [ng/l]	1.21	-	-	-	-	-	-	-	-	1.89	1.03	1.04	1.03		

*Tabella 4.6.20.1. Concentrazioni medie della Regione Valle d'Aosta (GW), anno 2018.*

Anno 2018-LogNormale	$\omega_{lim}$ [%]	Inquinante
ISS-2013	100.0000	-
Veneto	100.0000	-

*Tabella 4.6.20.2. Valori del parametro  $\omega_{lim}$  necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (GW, Valle d'Aosta 2018).*

<b>Affidabilità del Dato</b>	<b>Livello di Inquinamento</b>	<b>Limiti del criterio di stima</b>
<p>Affidabile.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Numero di campionamenti sufficiente rispetto la superficie della regione;</li> <li>- Campioni prelevati omogeneamente su tutto il territorio regionale.</li> </ul>	<p>Il livello di inquinamento da PFAS rilevato dai campionamenti eseguiti è pressoché nullo.</p> <p>Si ipotizza che l'inquinamento da tali sostanze sia esattamente quello descritto nella Tabella 4.6.20.1 a causa della bassa densità di popolazione e della scarsa</p>	<p>In questo caso la distribuzione è poco influente poiché tutti i campioni possiedono concentrazioni inferiori o vicine al LOQ.</p> <p>Di conseguenza è complicato tarare una qualsivoglia distribuzione per basse concentrazioni, per poi valutare la probabilità che siano presenti concentrazioni superiori di almeno un ordine di grandezza rispetto ai dati</p>

	antropizzazione del territorio.	su cui si è tarata la distribuzione stessa.
--	---------------------------------	---

*Tabella 4.6.20.3. Riassunto GW Valle d'Aosta.*

#### *4.6.21. Regione Veneto (Superficie=18345 km<sup>2</sup>).*

La regione Veneto è quella in cui sono disponibili il maggior numero di campioni analizzati. In particolare, ci si sofferma sui dati delle epoche 2017 e 2018 poiché sono presenti le analisi più complete, ovverosia i dati che contengono le concentrazioni degli PFAS scelti per redare questo scritto.

Nelle Tabelle 4.6.21.1 e 4.6.21.2 si possono osservare i valori medi delle concentrazioni di PFAS nelle acque sotterranee, dalle quali si deduce come vi sia un generalizzato inquinamento. Difatti, valutando le analisi presenti nei portali ARPA o nel Gis, descritto al paragrafo 4.2, si ricava una superficie, rappresentata in Figura 4.6.21.1, con un elevato tasso di contaminazione da PFAS.

Anno 2017	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS	ΣPFAS	PFOS+PFAS	ΣPFAS-PFOS-PFOA	ISS-2013	Veneto
μ=Media [ng/l]	272.27	119.34	178.86	129.43	39.34	17.67	715.75	7.86	10.05	57.92	1881.71	797.10	964.31	NON Verifica	NON Verifica
SQM [ng/l]	5.05	4.80	4.42	4.66	3.74	2.41	4.64	1.40	1.72	3.87	3.68	4.51	3.60		

*Tabella 4.6.21.1. Concentrazioni medie della zona circostante al plume di contaminazione, Regione Veneto (LogNormale, GW), anno 2017.*

Anno 2018	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS	ΣPFAS	PFOS+PFAS	ΣPFAS-PFOS-PFOA	ISS-2013	Veneto
μ=Media [ng/l]	14.80	13.62	20.49	17.53	11.23	8.50	53.86	6.19	5.24	13.53	228.35	90.75	127.26	Verifica	NON Verifica
SQM [ng/l]	5.05	3.98	4.17	3.79	3.08	2.03	5.80	1.96	1.16	2.91	3.13	3.96	2.97		

*Tabella 4.6.21.2. Concentrazioni medie della Regione Veneto (LogNormale, GW), anno 2018.*

Nelle Tabelle 4.6.21.1 e 4.6.21.2 è possibile verificare come le concentrazioni medie delle acque di falda della regione non soddisfino i requisiti della normativa. In particolare, è possibile notare in Tabella 4.6.21.1 la concentrazione media della ΣPFAS, che si aggira intorno ai 2000ng/l.

Concentrazioni elevate di questa tipologia di inquinante sono dovute al plume di contaminazione descritto in Figura 4.6.21.1, il quale tende ad alzare il valore medio.

Le concentrazioni medie di PFAS differiscono di circa un ordine di grandezza tra quelle ottenute per l'epoca 2017 e quelle riguardanti l'epoca 2018, quest'ultime invece soddisfano i valori soglia dettati dalle normative. I valori sono così dissimili poiché quelli riguardanti l'epoca 2017 (Tabella 4.6.21.1) sono stati ottenuti da studi che monitorano il plume di contaminazione, mostrato in Figura 4.6.21.1; invece, i valori ricavati nell'epoca 2018, di cui in Tabella 4.6.21.2, sono riferiti alla totalità della regione

Le analisi riferite all'epoca 2018 risultano appena sufficienti per mappare bene la regione, al contempo i saggi sono stati prelevati in zone "cruciali"; mentre, come già descritto precedentemente, i valori di concentrazione riferiti all'epoca 2017 sono relativi ad una piccola area molto inquinata.

Analisi che comprendano tutta la superficie possono essere ricavati utilizzando il GIS disponibile sul sito [www.pfas.land](http://www.pfas.land). Quest'ultimi però, risultano essere delle analisi con poche tipologie di PFAS vagliate, inoltre se il laboratorio non rilevasse alcuna concentrazione di inquinante le analisi per



Inizialmente si vuole definire la superficie che il plume negli anni ha raggiunto. Si sottolinea come l'inquinamento sia stato generato da una zona industriale, quindi una piccola superficie che potrebbe essere definita come localizzata, un'area di qualche kilometro quadrato. Attualmente l'area ricoperta dal plume di contaminazione è descritta dalla superficie in Figura 4.6.21.1.

Per ottenere le dimensioni di tale area è possibile ricondursi al rapporto *"Monitoraggio delle sostanze perfluoroalchiliche (PFAS) nella rete di sorveglianza delle acque sotterranee"*, del 2017 dell'ARPA Veneto. Nel capitolo 3 del succitato elaborato viene brevemente descritta la rete di monitoraggio che ha fornito i dati per l'epoca 2017. In particolare, si riporta:

*"L'estensione, la geometria e l'intensità della contaminazione (individuata attraverso più di 2000 campioni tra acque superficiali e sotterranee) sono state, assieme al modello concettuale di propagazione e alla definizione dei corpi idrici vulnerati, tra i criteri fondamentali per la selezione dei punti costituenti la rete. Attualmente la rete è strutturata su 52 punti di monitoraggio tra pozzi, sorgenti e risorgive. I punti sono territorialmente distribuiti su più di 380 km<sup>2</sup> e costituiscono una rete in grado di fornire informazioni attendibili sull'andamento temporale della contaminazione".*

Questa descrizione fornisce un'ulteriore prova dell'efficacia della rete di monitoraggio e dei dati ottenuti; inoltre, ci consente di stimare l'area coperta dalla rete stessa, la quale risulta essere maggiore di 380 km<sup>2</sup>. Tale superficie rappresenta le dimensioni del plume di contaminazione (circa 200 km<sup>2</sup>) e le zone limitrofe.

Utilizzando questa rete di monitoraggio sono state rilevate sia alte concentrazioni di inquinante che valori inferiori il LOQ. Pertanto, si può sostenere che i dati riguardanti l'epoca 2017 non rappresentino esclusivamente aree con elevate concentrazioni di PFAS in corrispondenza del plume di contaminazione, ma anche le aree limitrofe. Ovverosia, le aree che la giunta della regione Veneto in data 21/05/2018 ha definito come *"area sotto osservazione sanitaria per l'inquinamento delle acque da sostanze PFAS"*.

In aggiunta, in Figura 4.6.21.2 sono graficate quattro macro-regioni con differenti colori in funzione dell'inquinamento. Le aree Rosse e Arancioni rappresentano le zone con elevata probabilità di inquinamento da PFAS, mentre le superfici Gialle e Verdi rappresentano il territorio con minore probabilità di inquinamento dal suddetto inquinante.

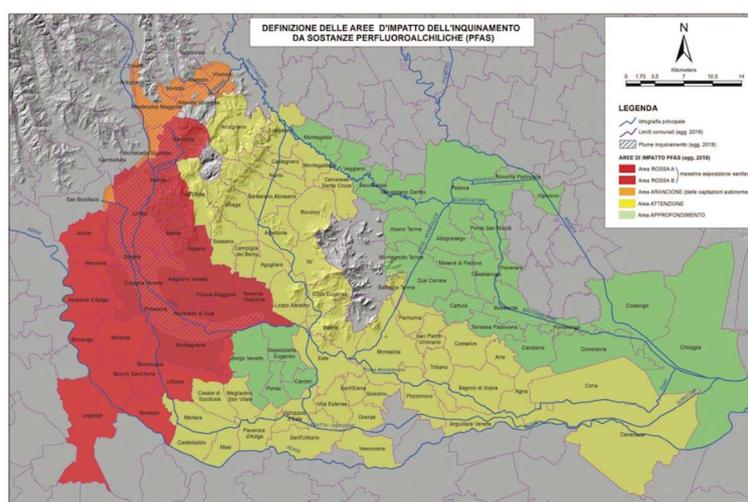


Figura 4.6.21.2. Aree contaminate della Regione Veneto.

Si sottolinea come le zone Rosse siano definite in tal modo perché sono zone ove la rete acquedottistica dell'acqua potabile è stata contaminata dalla presenza di PFAS. Specificatamente, la zona Rossa A, rappresenta un'area dove è maggiore la concentrazione di PFAS in tutta la matrice acqua (oltre che nell'acqua potabile, anche nelle acque superficiali e sotterranee), mentre nella superficie Rossa B sono considerati i territori dove la contaminazione delle acque superficiali e sotterranee risulta inferiore rispetto alla zona Rossa A, ma presentano comunque livelli allarmanti. A sua volta la zona Arancione è definita come una superficie ove la rete acquedottistica non è stata interessata dalla contaminazione da PFAS, ma risultano comunque territori che hanno una probabilità elevata di rilevare, attualmente o nel futuro, elevate concentrazioni di PFAS a causa del flusso dell'inquinante.

In particolare, le aree Rosse e Arancioni rappresentano la superficie  $S_C$  che risulta pari a circa 6400km<sup>2</sup>. Definita  $S_C$ , ovverosia l'area caratterizzata da elevate concentrazioni di PFAS nelle falde, è possibile riferirsi alla superficie totale della regione ( $S_{TOT}=18345$  km<sup>2</sup>) per ricavare  $\delta$ :

Equazione 4.6.21.1. 
$$\delta = \frac{S_C}{S_{TOT}} * 100 \cong 35\%$$

Il parametro  $\delta$  rappresenta la percentuale rispetto al totale della superficie regionale con problemi, diretti o indiretti, nelle acque di falda. È importante osservare come tale parametro sia molto alto, pari al 35% della superficie totale.

Ricapitolando, un'area di qualche kilometro quadrato ove sono stati sversati PFAS per anni, col tempo ha causato un plume di contaminazione la cui superficie risulta pari a circa 200km<sup>2</sup>, quest'ultimo ha contaminato irrimediabilmente le falde causando danni alla popolazione, alla flora e alla fauna di un'area di circa 6400km<sup>2</sup>, ovverosia un'area più grande della Liguria.

Per ulteriori approfondimenti sui danni che possono essere causati da tali sversamenti si rimanda ai paragrafi successivi.

I valori di cui in Tabella 4.6.21.1 e 4.6.21.2 rappresentano i valori medi e gli SQM ottenuti utilizzando le Equazioni 4.5.1 e 4.5.2, essi risultano molto alti. Si sottolinea che tali valori siano stati ottenuti utilizzando i parametri medi e lo SQM della distribuzione LogNormale, per cui il parametro medio è ottenuto mediante una media armonica.

Si riportano, per completezza, nelle Tabelle 4.6.21.3 e 4.6.21.4 le medie e gli SQM dei saggi prelevati rispettivamente nelle epoche 2017 e 2018 riferendosi ai valori della distribuzione Normale, per cui utilizzando la media geometrica.

Anno 2017	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS	ΣPFAS	PFOS+PFAS	ΣPFAS-PFOS-PFOA	ISS-2013	Veneto
μ=Media [ng/l]	814.16	442.93	447.48	427.71	111.09	27.45	1892.52	8.27	11.90	135.36	4273.18	2006.91	2290.97	NON Verifica	NON Verifica
SQM [ng/l]	1535.09	994.66	741.55	896.61	241.98	32.44	2885.78	2.45	9.05	175.90	6859.51	2939.06	4158.83		

*Tabella 4.6.21.3. Concentrazioni medie della zona circostante al plume di contaminazione, Regione Veneto (Normale, GW) anno 2017.*

Anno 2018	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS	ΣPFAS	PFOS+PFAS	ΣPFAS-PFOS-PFOA	ISS-2013	Veneto
μ=Media [ng/l]	65.20	41.50	52.20	48.10	21.40	11.10	202.10	8.70	5.30	21.50	477.10	223.60	253.50	Verifica	NON Verifica
SQM [ng/l]	123.27	71.72	82.98	79.90	28.71	10.09	355.10	11.70	0.95	19.00	715.73	356.81	367.47		

*Tabella 4.6.21.4. Concentrazioni medie della Regione Veneto (Normale, GW), anno 2018.*

È possibile osservare come i valori medi (media geometrica) di cui nelle Tabelle 4.6.21.3 e 4.6.21.4 siano molto elevati, più che doppi rispetto ai valori già alti delle medie armoniche.

Valori così elevati (Tabelle 4.6.21.1-4.6.21.4) sono giustificati dal fatto che la ditta Miteni, che secondo alcuni studi condotti da ARPAV ha sversato il 97% dei 5kg di PFAS presenti in Veneto, stia tuttora continuando a rilasciare passivamente elevate quantità di PFAS dal terreno che ha inquinato negli anni.

Per concludere attraverso una valutazione oggettiva ci si riferisce al documento XXIII N.17 "Commissione Parlamentare di inchiesta sulle attività illecite connesse al ciclo dei rifiuti e su illeciti ambientali ad esse correlati", ove sono presenti le rilevazioni puntuali di concentrazione effettuate da ARPAV e Miteni riferite al piezometro MW18 posto a valle dello stabilimento. Quest'ultime sono riassunte in Tabella 4.6.21.5, ove si evidenzia come i valori di PFAS rilasciati dal terreno passivamente siano così elevati da avere valori simili a quelli dei percolati delle discariche che verranno analizzati nel capitolo 5.

Di conseguenza è intuibile come concentrazioni così elevate, da poter essere paragonati a quelli dei percolati di una discarica, rilasciati per anni, possano inquinare irrimediabilmente il suolo e diffondersi nell'ambiente causando concentrazioni medie di PFAS molto elevate nelle acque della regione.

DATA	PFBA (ng/l)		PFBS (ng/l)		PFOA (ng/l)		PFOS (ng/l)		Somma PFAS (ng/l)	
	MITENI	ARPAV	MITENI	ARPAV	MITENI	ARPAV	MITENI	ARPAV	MITENI	ARPAV
22/09/14	860	1180	2200	3400	5504	7937	932	1765	10698	16075
30/10/14	2099		910		4478		1094		10018	
25/11/14	1723		4198		7169		2103		17489	
22/01/15		1140		1945		5113		1070		10298

*Tabella 4.6.21.5. Concentrazioni puntuali a valle dello stabilimento Miteni, misurate dal piezometro MW18 (GW).*

Se si intendesse approfondire l'evoluzione temporale del rilascio di PFAS dai terreni inquinati da Miteni si potrebbe far riferimento al documento: "Contaminazione da PFAS. Azioni ARPAV" redatto da ARPAV nel periodo di riferimento compreso tra il 14 giugno 2013 ed il 31 dicembre 2018.

Si riportano nelle Tabelle 4.6.21.6-4.6.21.9 i percentili limite ricavati rispettivamente con la distribuzione LogNormale e con la Normale.

Anno 2017-LogNormale	$\omega_{lim}$ [%]	Inquinante
ISS-2013	30.4098	$\Sigma$ PFAS-PFOS-PFOA
Veneto	7.3753	PFOS+PFOA

*Tabella 4.6.21.6. Valori del parametro  $\omega_{lim}$  (distribuzione LogNormale) necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (GW, Veneto-zona circostante il plume di contaminazione 2017).*

Anno 2018-LogNormale	$\omega_{lim}$ [%]	Inquinante
ISS-2013	89.5857	$\Sigma$ PFAS-PFOS-PFOA
Veneto	49.7586	PFOS+PFOA

*Tabella 4.6.21.7. Valori del parametro  $\omega_{lim}$  (distribuzione LogNormale) necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (GW, Veneto2018).*

Anno 2017-Normale	$\omega_{lim}$ [%]	Inquinante
ISS-2013	31.4709	PFOA
Veneto	25.7130	PFOS+PFOA

Tabella 4.6.21.8. Valori del parametro  $\omega_{lim}$  (distribuzione Normale) necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (GW, Veneto-zona circostante il plume di contaminazione 2017).

Anno 2018-Normale	$\omega_{lim}$ [%]	Inquinante
ISS-2013	55.0348	$\Sigma$ PFAS-PFOS-PFOA
Veneto	35.4041	PFOS+PFOA

Tabella 4.6.21.9. Valori del parametro  $\omega_{lim}$  (distribuzione Normale) necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (GW, Veneto 2018).

È possibile osservare come i valori dei percentili limite nell'epoca 2018 siano molto simili tra loro, mentre risultino notevolmente differenti se ci si riferisce ai dell'epoca 2017. In particolare, è possibile osservare come la distribuzione LogNormale rappresenti celermente sia il campione riferito all'epoca 2017 che quello del 2018 (Figure 4.6.21.3 e 4.6.21.4), di conseguenza si ritiene il percentile relativo alla Tabella 4.6.21.6 come molto attendibile.

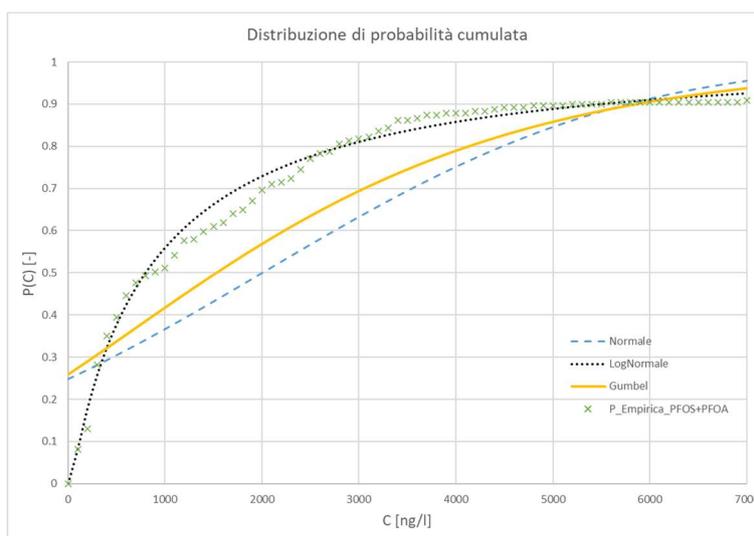


Figura 4.6.21.3. Distribuzione di probabilità cumulata empirica vs LogNormale, Normale, Gumbel (Veneto-zona limitrofa al plume di contaminazione, GW\_PFOA+PFOS 2017).

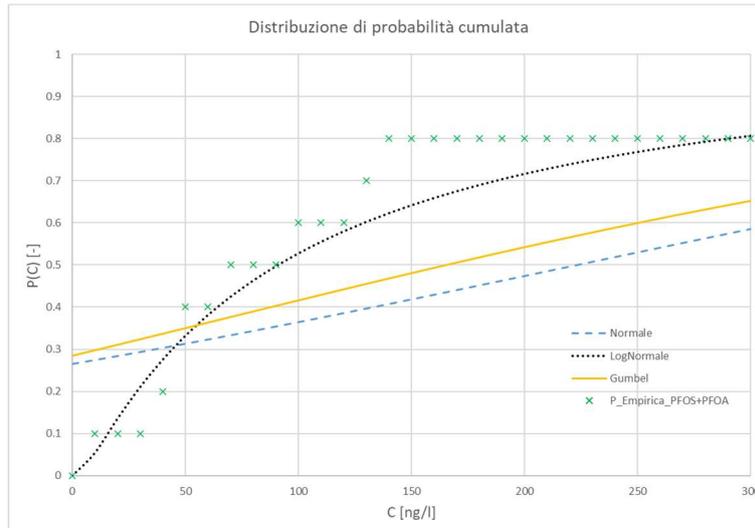


Figura 4.6.21.4. Distribuzione di probabilità cumulata empirica vs LogNormale, Normale, Gumbel (Veneto, GW\_PFOS+PFOA 2017).

È impressionante come solo il 7% delle acque di falda limitrofe alla zona ove è ubicato il plume di contaminazione possano essere considerate come potabili. Si può valutare quanto sia preciso il percentile al 7% determinato attraverso l'utilizzo della distribuzione LogNormale, difatti possedendo un elevato numero di campionamenti è possibile eseguire una statistica tipo Monte Carlo riferendosi alla stima Kernel di densità per generare i campioni.

Più precisamente è stata dimostrata l'equivalenza di cui nell'Equazione 4.6.21.2.

Equazione 4.6.21.2.

$$P(X + Y \leq x) = \int_{-\infty}^x \frac{1}{n'} \sum_{i=1}^{n'} \frac{1}{\sqrt{2\pi}h^2} e^{-\frac{(v-x_i)^2}{2h^2}} dv, \text{ con } Y \sim N(0, h^2)$$

Per cui è possibile verificare come, qualora venisse imposta come funzione Kernel la funzione Normale standard, sia possibile riscrivere l'uguaglianza di cui nell'Equazione 4.6.21.2 in:

Sistema 4.6.21.1.

$$\begin{cases} K\left(z = \frac{v-x_i}{h}\right) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{z^2}{2}} \\ P(X + Y \leq x) = \int_{-\infty}^x \frac{1}{n'} \sum_{i=1}^{n'} \frac{1}{h} K\left(\frac{v-x_i}{h}\right) dv \end{cases}$$

Il metodo Monte Carlo consiste nel simulare molte volte una variabile casuale, che nel caso in esame coincide con la concentrazione di PFOS+PFOA, al fine di ridurre la variabilità ed aumentare il grado di convergenza. È stato stimato come l'ordine di convergenza sia approssimativamente  $1/\sqrt{n'}$ , ovvero sia maggiore il numero di variabili casuali simulate maggiore sarà la convergenza. Dal Sistema 4.6.21.1 si osserva come sia possibile simulare una variabile col Metodo Monte Carlo prendendo casualmente molte volte un valore di concentrazione  $C=X$ , aggiungendo a quest'ultimo un errore gaussiano casuale  $Y$  ( $Y \sim N(0, h^2)$ ). La somma di tale distribuzione empirica si formerà dovrà essere uguale alla stima Kernel effettuata sugli  $n_{TOT}$  campioni prelevati.

Va altresì sottolineata la differenza tra  $n_{TOT}$  ed  $n'$ ; infatti,  $n_{TOT}$  rappresenta il numero di campionamenti eseguiti, mentre  $n'$  rappresenta il numero di variabili simulate, le quali, come precedentemente asserito, sono formate dalla somma dei due parametri X e Y, che risultano rispettivamente:

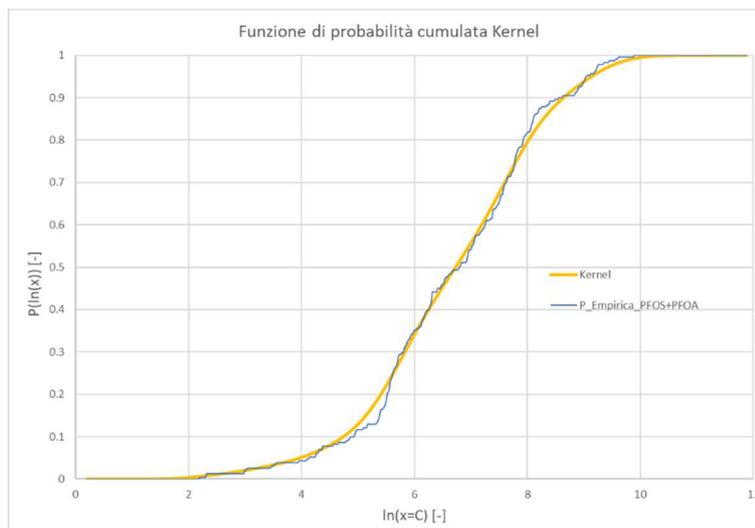
- $X=C_{casuale}$  ovvero una delle  $n_{TOT}$  concentrazioni rilevate estratta casualmente;
- $Y \sim N(0, h^2)$  ovvero un errore Gaussiano con SQM pari alla Bandwith della stima Kernel.

Effettuate tali premesse è stato elaborato un metodo di stima Monte Carlo per ottenere il valore dei percentili limite con maggiore precisione. Si sottolinea come in fase preliminare sia stata valutata la stima Kernel per verificare la validità del criterio di cui nel Sistema 4.6.21.1.

Si riportano schematicamente i dati necessari per applicare la stima Kernel.

- Dati da stimare: concentrazione nelle acque di falda venete degli PFOS+PFOA;
- Numero di campionamenti effettuati  $\rightarrow n_{max}=231$ ;
- Bandwith (Equazione 4.4.1.25)  $\rightarrow h=0.456$ .

Si riportano rispettivamente in Figura 4.6.21.5 e 4.6.21.6 la funzione di ripartizione e la funzione di densità di probabilità Kernel, comparata con quella Empirica.



*Figura 4.6.21.5. Distribuzione di probabilità cumulata empirica vs stima Kernel (Veneto-zona limitrofa al plume di contaminazione, GW\_PFOS+PFOA 2017).*

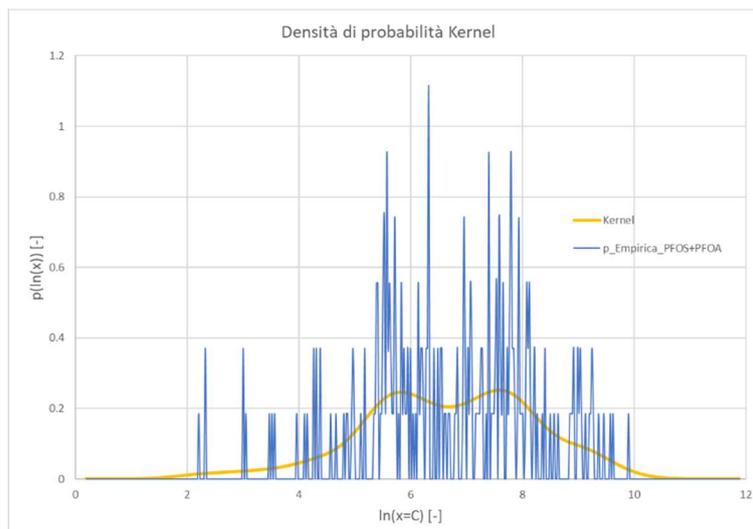


Figura 4.6.21.6. Distribuzione di densità di probabilità empirica vs stima Kernel (Veneto-zona limitrofa al plume di contaminazione, GW\_PFOS+PFOA 2017).

È importante sottolineare come la distribuzione di probabilità empirica sia ben rappresentata dalla stima Kernel.

Ora si procede a valutare tramite il metodo Monte Carlo una nuova distribuzione empirica con  $n'=2000$  osservazioni.

Si riassumono rapidamente i passaggi necessari per generare il campione Monte Carlo  $X+Y$ :

1. Estrazione casuale dal log-Campione ( $X$ ), generazione dell'Errore Gaussiano ( $Y$ ), somma  $X+Y$ . Ciò è rappresentato dalla Tabella 4.6.21.10.

	X	Y	X+Y
# Osservazione generata	Estrazione casuale dal log-campione	Errore Gaussiano	Campione Monte Carlo
1	7.78945	0.14498	7.93444
2	4.14313	-0.03117	4.11197
3	8.33086	0.69624	9.02710
4	5.40717	0.13871	5.54588
5	3.49651	-0.56651	2.92999
6	8.06652	-0.51604	7.55048
7	2.30259	0.79885	3.10143
8	7.04054	-0.89029	6.15024
9	5.72685	-0.17183	5.55502
10	5.73334	0.48308	6.21642

Tabella 4.6.21.10. Generazione dei primi dieci Campioni Monte Carlo.

2. Confronto della stima Kernel con il Campione Monte Carlo (Figura 4.6.21.7). Si osserva come la funzione di densità cumulata dei campioni Monte Carlo siano quasi coincidenti alla distribuzione Kernel.

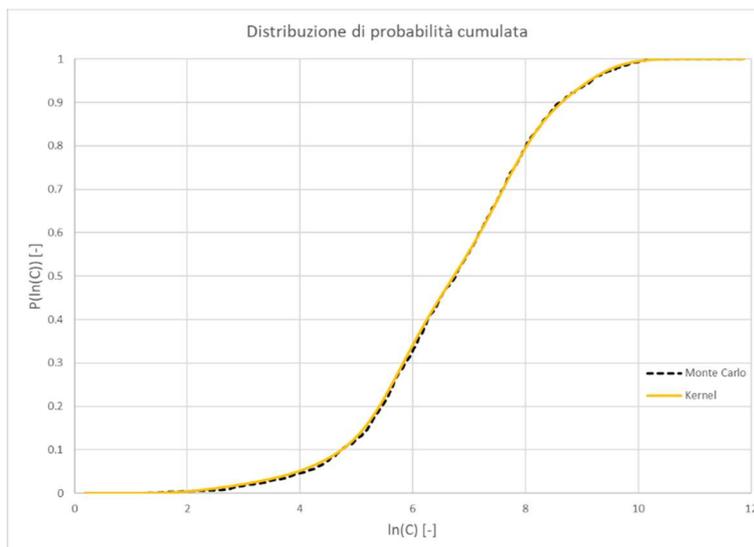


Figura 4.6.21.7. Distribuzione di densità di probabilità Monte Carlo vs stima Kernel (Veneto-zona limitrofa al plume di contaminazione, GW\_PFOs+PFOA 2017).

Determinato il campione Monte Carlo è possibile valutare come risponda alle assunzioni precedenti, inoltre si ricava iterativamente il percentile limite utilizzando il comando "INC.PERCENTILE()" di Excel.

In particolare, in Tabella 4.6.21.II si riporta il discostamento massimo tra le funzioni di ripartizioni per 15 generazioni del Campione Monte Carlo ed i relativi percentili limite.

Iterazione	$ F^{\wedge}_n - F _{\max}$ [-]	$\omega_{\lim}$ [%]
1	0.013	7.075
2	0.017	8.855
3	0.017	7.477
4	0.013	8.788
5	0.024	7.267
6	0.015	8.435
7	0.013	9.108
8	0.014	8.112
9	0.009	8.145
10	0.010	7.534
11	0.013	7.722
12	0.017	7.572
13	0.016	8.353
14	0.013	8.158
15	0.019	7.370
<b>MEDIA</b>	<b>0.015</b>	<b>7.998</b>

Tabella 4.6.21.II. Discostamento massima tra la stima Kernel ed il Campione Monte Carlo e percentile limite.

Il discostamento massimo delle funzioni di ripartizione mediamente non raggiunge il 2% per cui, tenendo in considerazione i limiti matematici della stima Kernel e del Campione Monte Carlo, il quale può essere valutato solo con un numero finito di osservazioni generate, si osserva come il Sistema 4.6.21.I sia soddisfatto.

Inoltre, se si confronta il percentile limite ricavato con l'utilizzo della distribuzione LogNormale, con il campione Monte Carlo si osserva come praticamente coincidano. Per cui si confermano i valori di cui nella Tabella 4.6.21.6.

<b>Affidabilità del Dato</b>	<b>Livello di Inquinamento</b>	<b>Limiti del criterio di stima</b>
<p>Affidabile.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Numero di campionamenti sufficiente rispetto la superficie della regione;</li> <li>- Numero molto elevato di campionamenti nelle zone limitrofe al plume di contaminazione;</li> <li>- Campioni prelevati omogeneamente su tutto il territorio regionale.</li> </ul>	<p>Il livello di inquinamento da PFAS rilevato dai campionamenti eseguiti è molto elevato. Si osserva come il quantitativo di PFAS presente nelle acque di falda regionali sia talmente elevato da far sì che mediamente più del 50% delle acque di falda non siano potabili. Con picchi in alcune aree addirittura del 92÷93%.</p>	<p>In questo caso la distribuzione è molto influente, come dimostrato esaurientemente dal metodo Monte Carlo. Si osserva come la distribuzione LogNormale rappresenti, quasi alla perfezione, le aree molto inquinate ed anche la concentrazione di tutta la regione. Si osservano dei percentili limite molto bassi che consentono di intuire l'alto livello di concentrazione di PFAS nelle acque regionali.</p>

*Tabella 4.6.21.12. Riassunto GW Veneto.*

## 4.7. Analisi dei dati nelle acque superficiali italiane.

In questo paragrafo si analizzeranno le concentrazioni delle acque superficiali delle regioni italiane, utilizzando i parametri e le Equazioni descritti nel paragrafo 4.5.

I dati grezzi e le elaborazioni degli stessi sono consultabili nell'Allegato B.

Per ogni regione verranno riportati esclusivamente i dati medi, i percentili limite e una descrizione che consenta di comprendere, regione per regione, come siano stati ottenuti tali valori e la loro affidabilità.

Va sottolineato come mediamente il numero di campionamenti per le acque superficiali sia maggiore rispetto a quello delle acque sotterranee. Inoltre, dall'analisi dei dati si dedurrà come, nella maggior parte delle regioni, le concentrazioni delle acque superficiali risultino inferiori rispetto le concentrazioni delle acque sotterranee.

Si ricorda come la concentrazione delle SW rappresenti l'inquinamento "istantaneo" rilasciata dalle aziende, siti inquinati ed industrie regionali, mentre la concentrazione rilevata nelle GW rappresenti l'inquinamento "storico" da PFAS nella regione. Le due tipologie di acquifero sono state analizzate separatamente in questo scritto al fine di comprendere tanto quale sia il livello di inquinamento storico nelle regioni e nell'intera penisola, quanto il quantitativo di inquinante che si sta immettendo nell'ambiente.

In questo paragrafo non verrà esaurientemente dimostrato come la distribuzione LogNormale rappresenti o meno un campione, considerato come sia già stato precedentemente descritto come per le basse concentrazioni la distribuzione risulti ininfluente, mentre se sono presenti alte concentrazioni la migliore distribuzione il più delle volte sembra essere la LogNormale.

#### 4.7.1. Regione Abruzzo (Superficie=10763 km<sup>2</sup>).

Per la regione in questione il numero di campioni è sufficiente per definire il dato medio affidabile. In questo caso si osserva come per tutti i prelievi non si attesti il superamento del LOQ; perciò, è possibile sostenere come la concentrazione media della  $\Sigma$ PFAS risulti inferiore a 45.2 ng/l.

Anno 2018	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS	$\Sigma$ PFAS	PFOS+PFOA	$\Sigma$ PFAS-PFOS-PFOA	ISS-2013	Veneto
$\mu$ =Media [ng/l]	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.2	<45.2	<5.2	<40	Verifica	Verifica
SQM [ng/l]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		

Tabella 4.7.1.1. Concentrazioni medie della Regione Abruzzo (SW), anno 2018.

<b>Affidabilità del Dato</b>	<b>Livello di Inquinamento</b>	<b>Limiti del criterio di stima</b>
<p>Affidabile.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Numero di campionamenti rispetto la superficie sufficiente;</li> <li>- Campionamenti effettuati strategicamente per mappare al meglio la regione;</li> <li>- Regione con un medio livello di industrializzazione;</li> <li>- Acque regionali poco inquinate;</li> <li>- Correlazione tra le SW e le GW.</li> </ul>	<p>Livello di inquinamento da PFAS basso. Dai dati in possesso nessun campione ha rilevato concentrazioni superiori al limite di rilevabilità. Per cui è possibile ipotizzare che la concentrazione media della regione sia inferiore a: <math>\Sigma</math>PFAS&lt;45.2ng/l.</p>	<p>In questo caso la distribuzione utilizzata è ininfluente poiché tutti i campioni risultano inferiori al LOQ, per cui coincidenti. Di conseguenza non risulta possibile tarare una distribuzione statistica.</p>

Tabella 4.7.1.2. Riassunto SW Abruzzo.

#### 4.7.2. Regione Basilicata (Superficie=9995 km<sup>2</sup>).

Il caso della Basilicata è analogo a quello dell'Abruzzo, ovvero un numero di campionamenti superiore a quello utilizzato per le acque sotterranee che consente di ritenere il dato affidabile. Non si riscontrano elevate concentrazioni di PFAS nelle acque.

Anno 2018	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS	$\Sigma$ PFAS	PFOS+PFOA	$\Sigma$ PFAS-PFOS-PFOA	ISS-2013	Veneto
$\mu$ =Media [ng/l]	12.59	<10	<10	<10	-	-	1.38	-	-	0.75	47.35	2.53	43.38	Verifica	Verifica
SQM [ng/l]	1.55	-	-	-	-	-	1.67	-	-	6.19	1.28	3.12	1.17		

Tabella 4.7.2.1. Concentrazioni medie della Regione Basilicata (SW), anno 2018.

Anno 2018-LogNormale	$\omega_{lim}$ [%]	Inquinante
ISS-2013	99.9497	PFOS
Veneto	97.8594	PFOS

Tabella 4.7.2.2. Valori del parametro  $\omega_{lim}$  necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (SW, Basilicata 2018).

<b>Affidabilità del Dato</b>	<b>Livello di Inquinamento</b>	<b>Limiti del criterio di stima</b>
Affidabile. <ul style="list-style-type: none"> <li>- Numero di campionamenti rispetto la superficie elevato;</li> <li>- Campionamenti effettuati strategicamente per mappare al meglio il territorio;</li> <li>- Concentrazione della ΣPFAS superiore nei rilevamenti delle SW rispetto a quelli delle GW;</li> <li>- Regione con basso livello di industrializzazione;</li> <li>- Regione con bassa densità di popolazione.</li> </ul>	Livello di inquinamento da PFAS basso. Dai dati in possesso quasi nessun campione ha rilevato concentrazioni superiori al limite di rilevabilità. Dalla Tabella 4.7.2.2 si osservano pochi campioni con concentrazioni superiori al LOQ, i quali non consentono di valutare accuratamente un percentile limite. Si rileva come le concentrazioni delle SW siano superiori a quelle delle GW, di conseguenza vi sono degli sversamenti di PFAS nell'ambiente. Nonostante ciò, è improbabile avere concentrazioni superiori alla normativa (Tabella 4.7.2.2).	In questo caso la distribuzione è poco influente poiché tutti i campioni possiedono concentrazioni inferiori o vicine al LOQ. Di conseguenza è complicato tarare una qualsivoglia distribuzione per basse concentrazioni, per poi valutare la probabilità che siano presenti concentrazioni superiori di almeno un ordine di grandezza rispetto ai dati su cui è stata tarata la distribuzione stessa.

*Tabella 4.7.2.3. Riassunto SW Basilicata.*

### 4.7.3. Provincia Autonoma di Bolzano (Superficie=7400 km<sup>2</sup>).

Sono riportati in Tabella 4.7.3.1 le concentrazioni medie della Provincia Autonoma di Bolzano, essa mostra come la maggior parte dei PFAS analizzati abbiano concentrazioni inferiori al LOQ in tutti i campioni prelevati. Si considerano sei campionamenti sufficienti per ritenere affidabile il dato.

Anno 2018	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS	ΣPFAS	PFOS+PFOA	ΣPFAS-PFOS-PFOA	ISS-2013	Veneto
t=Media [ng/l]	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0.31	90.36	10.35	<80	Verifica	Verifica
SQM [ng/l]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.74	1.00	1.02	-		

*Tabella 4.7.3.1. Concentrazioni medie della Provincia Autonoma di Bolzano (SW), anno 2018.*

Anno 2018-LogNormale	$\omega_{lim}$ [%]	Inquinante
ISS-2013	100.0000	-
Veneto	100.0000	-

*Tabella 4.7.3.2. Valori del parametro  $\omega_{lim}$  necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (SW, Provincia Autonoma di Bolzano 2018).*

<b>Affidabilità del Dato</b>	<b>Livello di Inquinamento</b>	<b>Limiti del criterio di stima</b>
Affidabile. <ul style="list-style-type: none"> <li>- Numero di campionamenti rispetto la superficie elevato;</li> </ul>	Livello di inquinamento da PFAS basso. Dai dati in possesso pochi campioni hanno rilevato concentrazioni superiori al limite di rilevabilità. Dalla Tabella 4.7.3.2 si osserva che i	In questo caso la distribuzione è poco influente, poiché tutti i campioni possiedono concentrazioni inferiori o vicine al LOQ.

<ul style="list-style-type: none"> <li>- Campionamenti effettuati strategicamente per mappare al meglio la regione;</li> <li>- Regione con basso livello di industrializzazione;</li> <li>- LOQ relativamente elevati rispetto la normativa veneta.</li> </ul>	<p>pochi campioni con concentrazioni superiori al LOQ non consentono di valutare accuratamente un percentile limite.</p> <p>Si sottolinea come le concentrazioni rilevate per le GW siano molto simili a quelle delle SW.</p>	<p>Di conseguenza è complicato tarare una qualsivoglia distribuzione per basse concentrazioni, per poi valutare la probabilità che siano presenti concentrazioni superiori di almeno un ordine di grandezza rispetto ai dati su cui si è tarata la distribuzione stessa.</p> <p>In particolare, ci si riferisce ai limiti Normativi di cui al paragrafo 4.3.</p>
--	---	--

*Tabella 4.7.3.3. Riassunto SW Provincia Autonoma di Bolzano.*

#### 4.7.4. Regione Calabria (Superficie=15222 km<sup>2</sup>).

Il numero di campionamenti per la regione in questione è insufficiente per ritenere il dato affidabile.

Non è possibile effettuare alcun ragionamento o ricondursi alle concentrazioni delle acque di falda per convalidare i risultati della statistica; poiché, anche in questo caso, il numero di prelievi risulta insufficiente. Non sono state trovate relazioni di altri enti che attestassero le concentrazioni di PFAS delle acque regionali.

Anno 2018	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS	ΣPFAS	PFOS+PFOA	ΣPFAS-PFOS-PFOA	ISS-2013	Veneto
μ=Media [ng/l]	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0.27	45.28	5.28	<40	Verifica	Verifica
SQM [ng/l]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.35	1.00	1.02	-		

*Tabella 4.7.4.1. Concentrazioni medie della Regione Calabria (SW), anno 2018.*

<b>Affidabilità del Dato</b>	<b>Livello di Inquinamento</b>	<b>Limiti del criterio di stima</b>
<p>Poco affidabile.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Si dispone di pochi campionamenti;</li> <li>- Non si hanno a disposizione dati o relazioni provenienti da altri enti;</li> <li>- Regione con basso livello di industrializzazione;</li> <li>- Non sono presenti correlazioni con le analisi delle GW poiché anche in quel caso erano stati analizzati pochi campioni.</li> </ul>	<p>Il livello di inquinamento da PFAS rilevato dai due campionamenti eseguiti è basso, poiché per quasi nessuno degli PFAS analizzati è stato superato il LOQ. Nonostante ciò, non è possibile definire un quadro generale dell'inquinamento della regione in oggetto.</p>	<p>Esiguo numero di campioni, con concentrazioni quasi tutte coincidenti, le quali non consentono di tarare efficientemente una distribuzione.</p>

*Tabella 4.7.4.2. Riassunto SW Calabria.*

#### 4.7.5. Regione Campania (Superficie=13590 km<sup>2</sup>).

La Campania dispone di un numero esiguo di campioni per ritenere il dato affidabile. In particolare, si osserva come siano stati analizzati sei campioni per le SW e cinque per le GW.

Anno 2018	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS	ΣPFAS	PFOS+PFOA	ΣPFAS-PFOS-PFOA	ISS-2013	Veneto
μ=Media [ng/l]	<5	<5	5.51	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0.56	46.52	5.82	40.64	Verifica	Verifica
SQM [ng/l]	-	-	1.27	-	-	-	-	-	-	2.77	1.04	1.17	1.04		

Tabella 4.7.5.1. Concentrazioni medie della Regione Campania (SW), anno 2018.

Anno 2018-LogNormale	ω_lim [%]	Inquinante
ISS-2013	100.0000	-
Veneto	99.9954	PFOS

Tabella 4.7.5.2. Valori del parametro  $\omega_{lim}$  necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (SW, Campania 2018).

<b>Affidabilità del Dato</b>	<b>Livello di Inquinamento</b>	<b>Limiti del criterio di stima</b>
<p>Poco Affidabile.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Numero di campionamenti rispetto la superficie basso;</li> <li>- Campioni rilevati quasi esclusivamente nella zona a Nord della Campania;</li> <li>- Poiché è la regione meridionale più industrializzata è probabile che se venisse eseguito un maggior numero di saggi si otterrebbero dei superamenti della Normativa;</li> <li>- Nessun dato riguardo la qualità delle acque ricavato dagli enti regionali.</li> </ul>	<p>Il livello di inquinamento da PFAS rilevato dai campionamenti eseguiti è basso. Si ipotizza che l'inquinamento da tali sostanze possa essere più pronunciato, considerato il fatto che la Campania è una regione altamente industrializzata.</p> <p>L'esiguo numero di campioni analizzati non consente di definire un quadro generale ed accurato dell'inquinamento da PFAS, però si osserva come le concentrazioni medie delle SW siano inferiori a quelle delle GW.</p>	<p>In questo caso la distribuzione è poco influente, poiché tutti i campioni possiedono concentrazioni inferiori o vicine al LOQ. Risulta complicato tarare una qualsivoglia distribuzione per basse concentrazioni, per poi valutare la probabilità che siano presenti concentrazioni superiori di almeno un ordine di grandezza rispetto ai dati su cui si è tarata la distribuzione stessa. In particolare, ci si riferisce ai percentili limite, poiché ci si riferisce a concentrazioni troppo elevate.</p>

Tabella 4.7.5.3. Riassunto SW Campania.

#### 4.7.6. Regione Emilia-Romagna (Superficie=22510 km<sup>2</sup>).

In Tabella 4.7.6.1 si osservano i valori medi delle concentrazioni di PFAS nella regione Emilia-Romagna. Nonostante il numero di campioni sia esiguo è possibile comunque definire il dato affidabile riconducendosi ai dati delle acque di falda, i quali mostrano andamenti simili.

Va inoltre considerato come nel "Report\_acque\_fluviali\_2020" si sottolinei che:

*"Considerando le sostanze di nuova introduzione ed in particolare lo PFOS, si riscontrano superamenti del SQA-MA in 27 stazioni, di cui 2 già interessate dal superamento di altre sostanze, evidenziando la diffusione sul territorio regionale, così come nel più ampio distretto padano, di questo composto perfluoroalchilico appartenente all'elenco di priorità".*

Quanto appena esposto porta alla considerazione che, probabilmente, sino al 2018 i valori delle concentrazioni di PFAS nelle acque superficiali fossero bassi, mentre attualmente vi sono incrementi e diffusioni del contaminante in tutta la regione, in particolare alcune stazioni hanno registrato concentrazioni di PFOS superiori ai 30 ng/l (SQA-MA del D.lgs. 97/2016).

Si sottolinea come le concentrazioni medie dell'Emilia-Romagna riferite alle GW fossero nettamente inferiori rispetto a quelle delle SW.

Anno 2018	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS	ΣPFAS	PFOS+PFOA	ΣPFAS-PFOS-PFOA	ISS-2013	Veneto
μ=Media [ng/l]	21.38	15.07	9.16	13.78	7.61	<5	15.26	<5	<5	2.96	109.20	19.36	89.03	Verifica	Verifica
SQM [ng/l]	2.38	1.46	1.70	1.46	1.67	-	1.53	-	-	2.29	1.30	1.46	1.32		

Tabella 4.7.6.1. Concentrazioni medie della Regione Emilia-Romagna (SW), anno 2018.

Anno 2018-LogNormale	ω_lim [%]	Inquinante
ISS-2013	99.9864	PFBA
Veneto	99.7360	PFOS

Tabella 4.7.6.2. Valori del parametro  $\omega_{lim}$  necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (SW, Emilia-Romagna 2018).

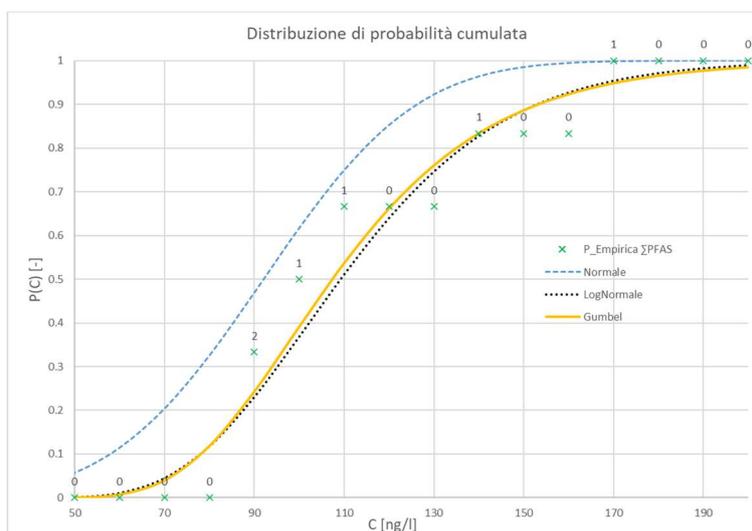


Figura 4.7.6.1. Distribuzione di probabilità cumulata empirica vs LogNormale, Normale, Gumbel (Emilia-Romagna, SW\_ΣPFAS 2018).

Affidabilità del Dato	Livello di Inquinamento	Limiti del criterio di stima
Affidabile. - Numero di campionamenti	Il livello di inquinamento da PFAS rilevato dai campionamenti eseguiti è medio, così come	In questo caso la distribuzione LogNormale è influente, difatti qualora si fosse scelta la Normale

<p>rispetto la superficie basso;</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Corrispondenza tra i valori ricavati per questo scritto e le relazioni ufficiali degli enti preposti al controllo delle acque regionali.</li> <li>- Campioni delle SW con concentrazioni molto superiori rispetto a quelle delle GW.</li> </ul>	<p>viene descritto dalle relazioni ARPAE.</p> <p>Si ipotizza che l'inquinamento da tali sostanze possa essere più pronunciato localmente in alcune zone della regione, considerata l'alta industrializzazione della stessa.</p> <p>Va osservato come il livello di inquinamento non sia ancora rilevante ma potrebbe già raggiungere una soglia d'allarme. Difatti la <math>\Sigma</math>PFAS-PFOA-PFOS=90ng/l, cioè circa ad 1/3 del valore limite dettato dalla normativa veneta.</p>	<p>il campione non sarebbe stato ben rappresentato (Figura 4.7.6.1).</p> <p>Si considerano i valori dei percentili limite troppo elevati, difatti si ipotizza che localmente vi possano essere concentrazioni di inquinante maggiore, le quali, se rilevate, farebbero abbassare il percentile limite.</p>
---	---	--

Tabella 4.7.6.3. Riassunto SW Emilia-Romagna.

#### 4.7.7. Regione Friuli-Venezia Giulia (Superficie=7924 km<sup>2</sup>).

Per il Friuli-Venezia Giulia si dispone di un numero adeguato di campioni per definire il dato affidabile. Si registrano delle concentrazioni che risultano quasi sempre inferiori al LOQ. Perciò a differenza di quanto accade per le GW, nelle acque superficiali non si rileva un alto livello di concentrazione di PFAS.

Anno 2018	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS	$\Sigma$ PFAS	PFOS+PFOA	$\Sigma$ PFAS-PFOS-PFOA	ISS-2013	Veneto
$\mu$ =Media (ng/l)	<10	<10	<10	<10	<10	11.49	13.20	<10	<10	1.05	100.62	16.37	81.91	Verifica	Verifica
SQM (ng/l)	-	-	-	-	-	1.36	1.46	-	-	10.51	1.16	1.89	1.05		

Tabella 4.7.7.1. Concentrazioni medie della Regione Friuli-Venezia Giulia (SW), anno 2018.

Anno 2018-LogNormale	$\omega_{lim}$ [%]	Inquinante
ISS-2013	99.1883	PFOS
Veneto	92.2892	PFOS

Tabella 4.7.7.2. Valori del parametro  $\omega_{lim}$  necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (SW, Friuli-Venezia Giulia 2018).

<b>Affidabilità del Dato</b>	<b>Livello di Inquinamento</b>	<b>Limiti del criterio di stima</b>
<p>Affidabile.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Numero di campionamenti rispetto la superficie sufficiente;</li> <li>- Campionamenti effettuati strategicamente per mappare al meglio la superficie;</li> </ul>	<p>Livello di inquinamento da PFAS nelle SW è medio. Dai dati in possesso nessun campione ha rilevato concentrazioni superiori al limite normativo.</p> <p>È importante sottolineare come il rilevamento delle SW rappresenti l'immissione degli inquinanti nell'ambiente. Si osserva come si stiano</p>	<p>Per questo caso specifico la distribuzione LogNormale consente di cogliere molti aspetti riguardanti il livello di inquinamento. In particolare, i parametri (media e varianza) consentono di intuire subito come la concentrazione della <math>\Sigma</math>PFAS sia uniformemente</p>

<ul style="list-style-type: none"> <li>- Regione con alcuni picchi di concentrazione di PFAS nelle GW, ma concentrazioni basse nelle SW.</li> </ul>	immettendo un quantitativo esiguo di inquinanti.	distribuita in tutta la regione, mentre la concentrazione media di PFOS risulta bassa; va comunque sottolineato lo SQM è elevato.
---	--	---

Tabella 4.7.7.10. Riassunto GW Friuli-Venezia Giulia.

#### 4.7.8. Regione Lazio (Superficie=17242 km<sup>2</sup>).

In Tabella 4.6.8.1 sono riportate le concentrazioni di PFAS nelle acque superficiali del Lazio. Per questa regione sono stati prelevati un numero esiguo campioni, sia per le acque superficiali che per quelle sotterranee; inoltre, si osservi come i LOQ dei laboratori che hanno analizzato i saggi siano molto elevati. Di conseguenza, il dato non può considerarsi affidabile, ma dai pochi campioni analizzati si ricavano concentrazioni quasi sempre inferiori al LOQ.

Anno 2018	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS	ΣPFAS	PFOS+PFOA	ΣPFAS-PFOS-PFOA	ISS-2013	Veneto
μ=Media [ng/l]	<100	<20	<20	<20	<20	<20	3.47	<20	-	1.55	229.02	5.43	<220	Verifica	Verifica
SQM [ng/l]	-	-	-	-	-	-	2.53	-	-	3.71	1.05	2.74			

Tabella 4.7.8.1. Concentrazioni medie della Regione Lazio (SW), anno 2018.

Anno 2018-LogNormale	ω <sub>lim</sub> [%]	Inquinante
ISS-2013	99.9970	PFOS
Veneto	98.8056	PFOS

Tabella 4.7.8.2. Valori del parametro ω<sub>lim</sub> necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (SW, Lazio 2018).

<b>Affidabilità del Dato</b>	<b>Livello di Inquinamento</b>	<b>Limiti del criterio di stima</b>
Poco Affidabile. <ul style="list-style-type: none"> <li>- Numero di campionamenti rispetto la superficie basso;</li> <li>- Campioni rilevati quasi esclusivamente nelle zone limitrofe a Roma, per cui non viene ben mappato il territorio;</li> <li>- Regione industrializzata;</li> <li>- Nessun dato riguardo la qualità delle acque ricavato dagli enti regionali;</li> <li>- LOQ delle analisi elevato.</li> </ul>	Il livello di inquinamento da PFAS rilevato dai campionamenti eseguiti è relativamente basso. Si ipotizza che il livello di inquinamento regionale sia medio, considerata l'industrializzazione del Lazio. Dato l'esiguo numero di campioni analizzati non è possibile definire un quadro generale ed accurato dell'inquinamento da PFAS della regione in oggetto. In aggiunta i LOQ dei laboratori non consentono di ottenere un dato affidabile.	In questo caso la distribuzione è poco influente poiché tutti i campioni possiedono concentrazioni inferiori o vicine al LOQ.

Tabella 4.7.8.3. Riassunto SW Lazio.

#### 4.7.9. Regione Liguria (Superficie=5418 km<sup>2</sup>).

La Liguria ha a disposizione un elevato numero di campionamenti in rapporto alla superficie ed alla popolazione, per cui il dato è definito affidabile. In questo caso le concentrazioni medie di PFAS risultano maggiori rispetto a quelle ricavati per le acque di falda.

Nonostante ciò, rientrano ampiamente nei valori dettati dalla normativa veneta.

Anno 2018	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS	ΣPFAS	PFOS+PFOA	ΣPFAS-PFOS-PFOA	ISS-2013	Veneto
=Media [ng/l]	11.58	<10	10.36	10.23	-	-	10.18	-	-	0.56	55.46	11.36	43.74	Verifica	Verifica
SQM [ng/l]	1.76	-	1.15	1.09	-	-	1.07	-	-	3.59	1.29	1.21	1.33		

Tabella 4.7.9.1. Concentrazioni medie della Regione Liguria (SW), anno 2018.

Anno 2018-LogNormale	$\omega_{lim}$ [%]	Inquinante
ISS-2013	99.9999	PFOS
Veneto	99.9092	PFOS

Tabella 4.7.9.2. Valori del parametro  $\omega_{lim}$  necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (SW, Liguria 2018).

<b>Affidabilità del Dato</b>	<b>Livello di Inquinamento</b>	<b>Limiti del criterio di stima</b>
<p>Affidabile.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Numero di campionamenti rispetto la superficie elevato;</li> <li>- Campionamenti effettuati strategicamente per mappare al meglio la regione, aumentandone la densità nelle zone industriali;</li> <li>- Regione con basso livello di industrializzazione, se non si considerano le città di Savona e Genova;</li> <li>- Regione con bassa densità di popolazione.</li> </ul>	<p>Livello di inquinamento da PFAS basso. Dai dati in possesso pochi saggi hanno rilevato concentrazioni superiori al limite di rilevabilità. In Tabella 4.7.9.2 si osserva come sia necessario analizzare quasi la totalità delle acque liguri per trovare un superamento della normativa.</p> <p>Nonostante il dato sia ritenuto affidabile è probabile che localmente, nelle zone industriali possano esserci alcune aree con un maggior livello di inquinamento da PFAS.</p>	<p>In questo caso la distribuzione è poco influente poiché tutti i campioni possiedono concentrazioni inferiori o vicine al LOQ.</p> <p>Di conseguenza è complicato tarare una qualsivoglia distribuzione per basse concentrazioni, per poi valutare la probabilità che siano presenti concentrazioni superiori di almeno un ordine di grandezza rispetto ai dati su cui si è tarata la distribuzione stessa.</p> <p>Perciò si consideri i valori di cui in Tabella 4.7.9.2 come indicativo e non reale.</p>

Tabella 4.7.9.3. Riassunto SW Liguria.

#### 4.7.10. Regione Lombardia (Superficie=23844 km<sup>2</sup>).

Per la Lombardia sono presenti dati riferiti a due epoche distinte, 2018 e 2012/13.

Il numero di campionamenti è sufficiente per sostenere l'affidabilità del dato, inoltre si sottolinea come i valori siano simili a quelli rilevati per le acque sotterranee.

Anno 2018	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS	ΣPFAS	PFOS+PFOA	ΣPFAS-PFOS-PFOA	ISS-2013	Veneto
μ=Media [ng/l]	9.59	6.27	12.20	7.87	5.58	5.30	7.67	5.82	5.64	3.13	85.42	11.53	71.30	Verifica	Verifica
SQM [ng/l]	2.45	1.48	3.73	1.93	1.32	1.22	1.89	1.69	1.51	2.45	2.01	1.88	2.11		

Tabella 4.7.10.1. Concentrazioni medie della Regione Lombardia (SW), anno 2018.

Anno 2012/2013	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS	ΣPFAS	PFOS+PFOA	ΣPFAS-PFOS-PFOA	ISS-2013	Veneto
μ=Media [ng/l]	10.98	2.16	1.11	0.77	0.96	5.00	2.73	0.97	-	6.02	41.36	10.04	27.60	Verifica	Verifica
SQM [ng/l]	2.41	1.27	1.36	4.69	6.28	1.00	5.61	2.50	-	2.27	1.85	2.89	1.82		

Tabella 4.7.10.2. Concentrazioni medie della Regione Lombardia (SW), anno 2012-2013.

È interessante notare come le concentrazioni riferite alle GW dell'epoca 2018 siano circa la metà di quelle delle SW, riferite alla medesima epoca. Ciò consente di comprendere come, due anni più tardi, le concentrazioni delle GW siano aumentate (Tabelle 4.5.3 e 4.5.4).

Nella Tabella 4.7.10.3 si riportano i valori dei percentili limite per l'epoca 2018. Non sono riportati i percentili limite per l'epoca 2012/13 poiché i dati sono riferiti solo ad alcune zone della regione ove si riteneva vi potesse essere un elevato tasso di inquinamento.

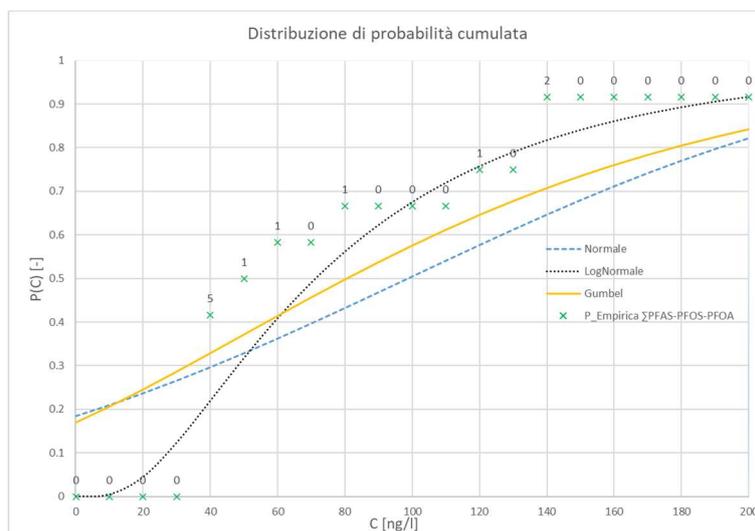


Figura 4.7.10.1. Distribuzione di probabilità cumulata empirica vs LogNormale, Normale, Gumbel (Lombardia, SW\_ΣPFAS-PFOS-PFOA 2018).

Anno 2018-LogNormale	$\omega_{lim}$ [%]	Inquinante
ISS-2013	99.5517	ΣPFAS-PFOA-PFOS
Veneto	97.3070	ΣPFAS-PFOA-PFOS

Tabella 4.7.10.3. Valori del parametro  $\omega_{lim}$  necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (SW, Lombardia 2018).

Affidabilità del Dato	Livello di Inquinamento	Limiti del criterio di stima
Affidabile. <ul style="list-style-type: none"> <li>- Numero di campionamenti rispetto la superficie sufficiente;</li> <li>- Corrispondenza tra i valori rilevati in epoche differenti;</li> </ul>	Livello di inquinamento da PFAS medio. Non sembrano essere presenti ampie zone con elevate concentrazioni di tale inquinante nella regione, ma non è da escludersi che localmente possano essere presenti	In questo caso, la distribuzione LogNormale non interpola celermente i dati, in particolare mostra i propri limiti nella Figura 4.7.10.1. Inoltre, non riesce a valutare efficacemente i percentili limite dettati dalla Normativa.

<ul style="list-style-type: none"> <li>- Regione che effettua regolarmente il controllo degli PFAS nelle acque e non segnala alcuna anomalia nelle concentrazioni di tale inquinante nelle relazioni ufficiali.</li> </ul>	acque con concentrazioni superiori al livello definito dalla Normativa. Tale ipotesi è avvalorata dal fatto che la regione Lombardia è fortemente industrializzata.	Ciò è causato sia dalla tipologia di distribuzione utilizzata, che dal fatto che nelle epoche in esame non fossero presenti campioni che hanno portato a superamenti del limite normativo. Di conseguenza risulta complesso tarare una distribuzione che tenga conto anche di concentrazioni così elevate.
--	---	--

Tabella 4.7.10.4. Riassunto SW Lombardia.

#### 4.7.11. Regione Marche (Superficie=9344 km<sup>2</sup>).

Il numero di campionamenti consente di definire affidabile il dato ricavato. Si noti come, in questo caso, i valori delle concentrazioni delle acque superficiali siano differenti rispetto a quelli delle acque di falda. In particolare, sono state rilevate concentrazioni inferiori di PFAS rispetto a quelle delle acque di falda.

Va sottolineato come nella: "Relazione triennale 2018-2020 sulla qualità dei corpi idrici fluviali della Regione Marche", stilata da ARPAM, non fossero presenti valutazioni sulla concentrazione degli PFAS nelle acque superficiali della regione, diversamente da quanto accade nella analoga relazione riferita ai corpi idrici sotterranei.

Dalle concentrazioni in possesso si osserva come praticamente nessuno PFAS analizzato abbia superato il LOQ, ad eccezione del PFOS. Viceversa, si evidenzia come le acque di falda delle Marche risultino notevolmente inquinate dagli PFAS.

Anno 2018	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS	ΣPFAS	PFOS+PFOA	ΣPFAS-PFOS-PFOA	ISS-2013	Veneto
μ=Media [ng/l]	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0.25	45.27	5.27	<40	Verifica	Verifica
SQM [ng/l]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.43	1.00	1.02	-		

Tabella 4.7.11.1. Concentrazioni medie della Regione Marche (SW), anno 2018.

Anno 2018-LogNormale	ω_lim [%]	Inquinante
ISS-2013	100.0000	-
Veneto	100.0000	-

Tabella 4.7.11.2. Valori del parametro ω<sub>lim</sub> necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (SW, Marche 2018).

<b>Affidabilità del Dato</b>	<b>Livello di Inquinamento</b>	<b>Limiti del criterio di stima</b>
Affidabile. <ul style="list-style-type: none"> <li>- Numero di campionamenti rispetto la superficie elevato;</li> <li>- Campionamenti prelevati</li> </ul>	Livello di inquinamento da PFAS quasi assente. Dai dati in possesso pochi campioni hanno rilevato concentrazioni superiori al limite di rilevabilità. Dalla Tabella 4.7.11.2 si osserva che i pochi campioni con	In questo caso la distribuzione è poco influente, poiché tutti i campioni possiedono concentrazioni inferiori o vicine al LOQ.

<p>omogeneamente su tutto il territorio regionale;</p> <p>- Discrepanza tra le concentrazioni rilevate per le GW rispetto a quelle rilevate per le SW.</p>	<p>concentrazioni superiori al LOQ non consentono di valutare accuratamente un percentile limite.</p> <p>Si sottolinea come i valori rilevati per le GW siano dissimili a quelli delle SW. In particolare, si osserva come le acque di falda siano notevolmente inquinate, probabilmente a causa di sversamenti avvenuti nel passato, visto che attualmente sembra non vi siano sversamenti di PFAS, in riferimento ai rilievi eseguiti per il monitoraggio delle SW.</p>	<p>Risulta complicato tarare una qualsivoglia distribuzione per basse concentrazioni, per poi valutare la probabilità che siano presenti concentrazioni superiori di almeno un ordine di grandezza rispetto ai dati su cui si è tarata la distribuzione stessa.</p> <p>In particolare, ci si riferisce ai limiti Normativi di cui al paragrafo 4.3.</p>
--	---	---

*Tabella 4.7.11.3. Riassunto SW Marche.*

#### *4.7.12. Regione Molise (Superficie=4406 km<sup>2</sup>).*

Per la regione in questione non si ha a disposizione alcun campionamento analizzato.

#### *4.7.13. Regione Piemonte (Superficie=25387 km<sup>2</sup>).*

Per il Piemonte si possiede un esiguo numero di dati ove sono presenti tutte le tipologie di PFAS analizzati in questo scritto. Di conseguenza, riferendosi esclusivamente a quest'ultimi non sarebbe possibile definire il dato come accurato. Però, facendo ricorso al sito dell'ARPA regionale vi è la possibilità di ricavare una mole immensa di saggi analizzati riguardanti le concentrazioni di: PFBA, PFPeA, PFBS, PFHxA, PFOA e PFOS per le acque superficiali.

Dal succitato portale è possibile verificare come le concentrazioni di tali inquinanti siano quasi sempre inferiori al LOQ, esattamente come ricavato in Tabella 4.7.13.1. Perciò è possibile confermare la validità dei dati in oggetto.

Anno 2018	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS	ΣPFAS	PFOS+PFOA	ΣPFAS-PFOS-PFOA	ISS-2013	Veneto
Media [ng/l]	6.91	<5	6.36	<5	<5	<5	8.16	<5	<5	1.30	55.94	9.68	45.06	Verifica	Verifica
SQM [ng/l]	1.48	-	1.89	-	-	-	1.62	-	-	2.52	1.17	1.69	1.17		

*Tabella 4.7.13.1. Concentrazioni medie della Regione Piemonte (SW), anno 2018.*

Anno 2018-LogNormale	$\omega_{lim}$ [%]	Inquinante
ISS-2013	99.9999	PFOS
Veneto	99.9651	PFOS

*Tabella 4.7.13.2. Valori del parametro  $\omega_{lim}$  necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (SW, Piemonte 2018).*

Si sottolinea come localmente vi sia sempre la possibilità di rilevare saggi con concentrazioni superiori alla normativa a causa dell'alta industrializzazione della regione.

A tal proposito si sottolinea come i percentili limite di cui in Tabella 4.7.13.2 non siano da considerare come esatti, ma semplicemente come un'indicazione della qualità delle acque piemontesi rispetto ai PFAS.

<b>Affidabilità del Dato</b>	<b>Livello di Inquinamento</b>	<b>Limiti del criterio di stima</b>
<p>Affidabile.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Numero di campionamenti rispetto la superficie basso;</li> <li>- Elevato numero di campionamenti eseguiti dall'ARPA regionale;</li> <li>- Campionamenti prelevati omogeneamente su tutto il territorio;</li> <li>- Similitudini tra le concentrazioni rilevate per le GW rispetto a quelle rilevate per le SW;</li> <li>- Presenza di almeno un sito molto inquinato nei pressi di Alessandria (GW).</li> </ul>	<p>Livello di inquinamento da PFAS quasi assente. Dai dati in possesso pochi campioni hanno rilevato concentrazioni superiori al limite di rilevabilità.</p> <p>Dalla Tabella 4.7.13.2 si osserva che i pochi campioni con concentrazioni superiori al LOQ non consentono di valutare accuratamente un percentile limite.</p>	<p>In questo caso la distribuzione è poco influente, poiché tutti i campioni possiedono concentrazioni inferiori o vicine al LOQ.</p> <p>Di conseguenza è complicato tarare una qualsivoglia distribuzione per basse concentrazioni, per poi valutare la probabilità che siano presenti concentrazioni superiori di almeno un ordine di grandezza rispetto ai dati su cui si è tarata la distribuzione stessa. In particolare, ci si riferisce ai limiti Normativi di cui al paragrafo 4.3.</p>

*Tabella 4.7.13.3. Riassunto SW Piemonte.*

#### *4.7.14. Regione Puglia (Superficie=19541 km<sup>2</sup>).*

I campionamenti della Puglia sono pochi per considerare affidabile il dato, esattamente come accaduto per il caso delle acque superficiali.

Non è possibile ricondursi ad altri dati o relazioni che validino o respingano le concentrazioni ricavati dai campionamenti presenti in Tabella 4.7.14.1.

REGIONE	Surface Wather	Anno	N	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS
Puglia	Surface Wather	2018	1	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0.4
Puglia	Surface Wather	2018	2	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0.6

*Tabella 4.7.14.1. Concentrazioni puntuali della Regione Puglia (SW), anno 2018.*

<b>Affidabilità del Dato</b>	<b>Livello di Inquinamento</b>	<b>Limiti del criterio di stima</b>
<p>Inaffidabile.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Due campionamenti risultano insufficienti per validare il dato medio;</li> <li>- Non si hanno a disposizione altri dati o</li> </ul>	<p>Il livello di inquinamento da PFAS rilevato dai due campionamenti eseguiti è basso, poiché per nessuno degli PFAS analizzati è stato superato il LOQ. Nonostante</p>	<p>Due campioni praticamente coincidenti non consentono di eseguire una statistica.</p>

<p>relazioni provenienti da altri enti;</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Regione con livello di industrializzazione non trascurabile, soprattutto in alcune province (Taranto e Foggia);</li> <li>- Non sono presenti correlazioni con le analisi delle GW poiché anche in quel caso erano stati analizzati pochi campioni.</li> </ul>	<p>ciò, non è possibile definire un quadro generale dell'inquinamento della regione.</p>	
--	--	--

Tabella 4.7.14.2. Riassunto SW Puglia.

#### 4.7.15. Regione Sardegna (Superficie=24090 km<sup>2</sup>).

Il numero di campionamenti è sufficiente per mappare efficacemente le concentrazioni dell'intera superficie regionale, poiché i campioni sono stati prelevati strategicamente al fine di identificare i siti potenzialmente inquinati. Però, la poca antropizzazione della regione, la bassa percentuale di industrie ed il fatto che i dati sono simili a quelli ottenuti nel caso delle acque di falda consentono di validare il dato.

Anno 2018	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS	ΣPFAS	PFOS+PFOA	ΣPFAS-PFOS-PFOA	ISS-2013	Veneto
μ=Media [ng/l]	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0.57	45.66	5.65	<40	Verifica	Verifica
SQM [ng/l]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.84	1.01	1.06	-		

Tabella 4.7.15.1. Concentrazioni medie della Regione Sardegna (SW), anno 2018.

Anno 2018-LogNormale	$\omega_{lim}$ [%]	Inquinante
ISS-2013	100.0000	-
Veneto	100.0000	-

Tabella 4.7.15.2. Valori del parametro  $\omega_{lim}$  necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (SW, Sardegna 2018).

<b>Affidabilità del Dato</b>	<b>Livello di Inquinamento</b>	<b>Limiti del criterio di stima</b>
<p>Affidabile.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Numero di campionamenti rispetto la superficie sufficiente per mappare la regione;</li> <li>- Regione con bassa industrializzazione e poco antropizzata;</li> <li>- Bassi livelli di concentrazione nelle GW e corrispondenza tra i livelli di concentrazione delle GW e delle SW;</li> </ul>	<p>Il livello di inquinamento da PFAS rilevato dai campionamenti eseguiti risulta pressoché nullo.</p>	<p>In questo caso la distribuzione è ininfluenta. Andrebbero eseguiti un numero maggiore di saggi e prove, facendoli analizzare da laboratori con LOQ più bassi, così da valutare al meglio i superamenti (rispetto al LOQ) presenti nella regione e per ottenere un campione più robusto.</p>

- Saggi prelevati strategicamente per mappare al meglio la regione.		
---	--	--

Tabella 4.7.15.3. Riassunto SW Sardegna.

#### 4.7.16. Regione Sicilia (Superficie=25711 km<sup>2</sup>).

Il numero di campionamenti eseguiti per la Sicilia non è sufficiente per rendere il dato affidabile senza ulteriori delucidazioni.

A tal proposito, si sottolinea come nel documento: “Rapporto di monitoraggio dello stato di qualità dei laghi e degli invasi della Sicilia, anno 2020”, redatto dall’ARPA Regionale, siano state analizzate le concentrazioni degli PFHxA, PFBS, PFOA presenti nel lago “Il Bievre” di Gela (CL) e nel lago “Pergusa” (EN), nel quale si riporta che in entrambi i casi i valori misurati fossero inferiori ai limiti normativi italiani di cui al D.lgs. 97/2016. Oltre a questa precisazione, non è possibile effettuare nessun’altra considerazione che consenta di validare i valori presenti in Tabella 4.7.16.1, di conseguenza si identifica il dato come poco affidabile.

Anno 2018	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS	ΣPFAS	PFOS+PFOA	ΣPFAS-PFOS-PFOA	ISS-2013	Veneto
Media [ng/l]	<10	<6	<5	<10	-	-	<5	-	-	0.46	36.95	5.88	<31	Verifica	Verifica
SQM [ng/l]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4.30	1.04	1.24	-		

Tabella 4.7.16.1. Concentrazioni medie della Regione Sicilia (SW), anno 2018.

Anno 2018-LogNormale	$\omega_{lim}$ [%]	Inquinante
ISS-2013	99.9995	PFOS
Veneto	99.7873	PFOS

Tabella 4.7.16.2. Valori del parametro  $\omega_{lim}$  necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (SW, Sicilia 2018).

<b>Affidabilità del Dato</b>	<b>Livello di Inquinamento</b>	<b>Limiti del criterio di stima</b>
Inaffidabile. <ul style="list-style-type: none"> <li>- Numero di campionamenti rispetto la superficie non sufficiente per mappare il territorio;</li> <li>- Le relazioni degli enti regionali non riportano un numero sufficiente di informazioni riguardo gli PFAS;</li> <li>- Si ipotizzano valori di concentrazione maggiori rispetto a quelli rilevati.</li> </ul>	Il livello di inquinamento da PFAS rilevato dai campionamenti eseguiti è molto basso. Si ipotizza che l’inquinamento della regione sia maggiore di quanto descritto nelle Tabelle 4.7.16.1. e 4.7.16.2	La distribuzione scelta risulta indifferente poiché il livello di concentrazione nei campioni rilevati è molto basso. Un numero maggiore di campioni consentirebbe di stimare con maggior precisione il percentile limite di cui in Tabella 4.7.16.2; inoltre, si ipotizza che un numero maggiore di saggi consentirebbe di individuare gli eventuali superamenti che si ipotizzano esserci nella regione in oggetto.

Tabella 4.7.16.3. Riassunto GW Sicilia.

#### 4.7.17. Regione Toscana (Superficie=22985 km<sup>2</sup>).

Per la regione in questione sono stati ricavati un quantitativo sufficiente di campioni, in particolare i dati in oggetto sono relativi a due epoche differenti.

In Tabella 4.7.17.1 sono presenti concentrazioni medie di alcuni fiumi, ove nel 2013 si riteneva vi fossero elevate concentrazioni di PFAS.

Si osservano SQM elevati (Tabella 4.7.17.1), infine calcolando i percentili limite della normativa veneta si deduce come la concentrazione limite degli PFOS+PFOA, ricavata attraverso l'utilizzo di una distribuzione LogNormale, venga uguagliata ad un  $\omega_{lim}=72\%$ .

In Tabella 4.7.17.2 sono presenti le concentrazioni ricavate dall'ISPRA nel 2018, le quali descrivono una situazione ove non sembrano essere presenti elevate concentrazioni di PFAS nelle acque.

Anno 2013	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS	ΣPFAS	PFOS+PFOA	ΣPFAS-PFOS-PFOA	ISS-2013	Veneto
μ=Media [ng/l]	20.87	2.79	5.52	2.58	3.62	<5	31.87	4.08	-	5.58	129.65	43.44	75.22	Verifica	Verifica
SQM [ng/l]	2.09	2.22	6.28	8.71	5.70	-	5.18	5.84	-	2.54	2.25	3.40	2.14		

Tabella 4.7.17.1. Concentrazioni medie della Regione Toscana (SW), anno 2013.

Anno 2018	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS	ΣPFAS	PFOS+PFOA	ΣPFAS-PFOS-PFOA	ISS-2013	Veneto
μ=Media [ng/l]	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0.30	45.33	5.33	<40	Verifica	Verifica
SQM [ng/l]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.52	1.00	1.03	-		

Tabella 4.7.17.2. Concentrazioni medie della Regione Toscana (SW), anno 2018.

Si ipotizza che la situazione sia notevolmente peggiore rispetto a quanto descritto dai dati in questione (Tabella 4.7.17.2). Poiché, riferendosi alla Tabella 4.6.17.1 -ottenuta da ARPAT-, si osserva come il 100% delle acque superficiali analizzate abbia rilevato concentrazioni di PFAS superiori al LOQ (epoca 2018) ed addirittura l'87% dei campioni prelevati superasse i limiti dettati dalla normativa italiana, di cui al D.lgs. 97/2016.

Riferendosi ai dati esposti in Tabella 4.5.17.1 ed alla normativa attualmente vigente in Italia, di cui al Sistema 4.3.3, è possibile ricavare un valore medio approssimativo della concentrazione di PFAS nelle acque superficiali toscane.

Per tale calcolo si effettuano le seguenti ipotesi semplificative:

1. Si considerano i LOQ del laboratorio che ha analizzato i campioni per l'ISPRA;
2. Un superamento della normativa coincide con il superamento contemporaneo di tutti gli PFAS presenti nella normativa italiana;
3. Se un campione supera gli standard di qualità ambientale si ipotizza che la concentrazione sia esattamente pari al valore limite dettato dalla normativa;
4. Se un campione supera il LOQ allora la sua concentrazione risulta pari al LOQ.

Da cui è possibile ricavare le concentrazioni di:

$$PFPeA = 3000 \frac{ng}{l} * 0.87 + 5 \frac{ng}{l} * (1 - 0.87) = 2611 \frac{ng}{l}$$

$$PFHxA = 1000 \frac{ng}{l} * 0.87 + 5 \frac{ng}{l} * (1 - 0.87) = 871 \frac{ng}{l}$$

$$PFBS = 3000 \frac{ng}{l} * 0.87 + 5 \frac{ng}{l} * (1 - 0.87) = 2611 \frac{ng}{l}$$

$$PFOA = 500 \frac{ng}{l} * 0.87 + 5 \frac{ng}{l} * (1 - 0.87) = 436 \frac{ng}{l}$$

$$PFOS = 30 \frac{ng}{l} * 0.87 + 0.3 \frac{ng}{l} * (1 - 0.87) = 26.5 \frac{ng}{l}$$

Nonostante l'estrapolazione non colga il valore medio esatto della concentrazione nella regione ci consente, in ogni caso, di comprendere come i valori di cui in Tabella 4.7.17.2 siano errati. Inoltre, è possibile osservare come le concentrazioni medie presenti in Tabella 4.7.17.2 siano almeno di un ordine di grandezza inferiori rispetto alle concentrazioni reali regionali. Tali concentrazioni, ricavate tramite questa estrapolazione, possono considerarsi come un limite superiore delle concentrazioni medie.

Concludendo, si deduce come i valori ricavati dalla Tabella 4.7.17.2 ed i relativi percentili limite, di cui in Tabella 4.7.17.3, non siano affidabili.

Anno 2018-LogNormale	$\omega_{lim}$ [%]	Inquinante
ISS-2013	100.0000	-
Veneto	100.0000	-

Tabella 4.7.17.3. Valori del parametro  $\omega_{lim}$  necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (SW, Toscana 2018).

<b>Affidabilità del Dato</b>	<b>Livello di Inquinamento</b>	<b>Limiti del criterio di stima</b>
<p>Inaffidabile.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Numero di campionamenti, rispetto la superficie, sufficiente per mappare la regione;</li> <li>- Le relazioni degli enti regionali mostrano concentrazioni di PFAS completamente in disaccordo rispetto a quelle rilevate dai dati INSPRA;</li> <li>- Si ipotizzano valori di concentrazione molto maggiori rispetto a quelli rilevati, con ordine di grandezza simile a quanto riportato in questo paragrafo.</li> </ul>	<p>Il livello di inquinamento da PFAS rilevato dai campionamenti eseguiti è molto basso. Si ipotizza che l'inquinamento della regione sia estremamente maggiore di quanto descritto dalle Tabelle 4.7.17.2 e 4.7.17.3.</p>	<p>La distribuzione scelta risulta indifferente poiché il livello di concentrazione nei campioni rilevati è molto basso. Un numero maggiore di campioni consentirebbe rilevare le zone con elevate concentrazioni di tale inquinante.</p>

Tabella 4.7.17.4. Riassunto GW Toscana.

#### 4.7.18. Provincia Autonoma di Trento (Superficie=6207 km<sup>2</sup>).

Per la provincia Autonoma di Trento si osserva nell'Allegato B come siano stati analizzati un numero elevato di saggi in riferimento alla dimensione e concentrazione della popolazione. In quasi tutti i campioni non sono state registrate concentrazioni elevate, tranne che nel campione numero 13 ove è presente una concentrazione elevata di PFAS ( $\Sigma$ PFAS= 466.6 ng/l). Tale campione tende ad aumentare lo SQM e con esso la concentrazione nei relativi percentili limite.

Il dato presente in Tabella 4.7.18.1 risulta affidabile e crea una fotografia della provincia. Ovverosia, nonostante quest'ultima non possieda elevate concentrazioni di PFAS nelle acque è sicuramente presente almeno una zona circoscritta ove sono state rilevate concentrazioni superiori alla normativa veneta di questo inquinante.

Anno 2018	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS	$\Sigma$ PFAS	PFOS+PFOA	$\Sigma$ PFAS-PFOS-PFOA	ISS-2013	Veneto
$\mu$ =Media [ng/l]	6.69	5.93	6.61	5.83	5.13	<5	6.22	<5	<5	0.28	55.00	6.75	48.10	Verifica	Verifica
SQM [ng/l]	2.21	1.85	2.74	1.74	1.10	-	2.19	-	-	2.42	1.90	2.18	1.86		

Tabella 4.7.18.1. Concentrazioni medie della Provincia Autonoma di Trento (SW), anno 2018.

Anno 2018-LogNormale	$\omega_{lim}$ [%]	Inquinante
ISS-2013	99.9916	$\Sigma$ PFAS-PFOA-PFOS
Veneto	99.8363	$\Sigma$ PFAS-PFOA-PFOS

Tabella 4.7.18.2. Valori del parametro  $\omega_{lim}$  necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (SW, Provincia Autonoma di Trento 2018).

<b>Affidabilità del Dato</b>	<b>Livello di Inquinamento</b>	<b>Limiti del criterio di stima</b>
Affidabile. <ul style="list-style-type: none"> <li>- Numero di campionamenti rispetto la superficie elevato;</li> <li>- Campioni rilevati ove è presente una maggior densità di popolazione (Trento, Rovereto, Pergine Valsugana...);</li> <li>- Presenza di un campione con elevate concentrazioni.</li> </ul>	Il livello di inquinamento da PFAS rilevato dai campionamenti eseguiti è basso nonostante sia presente almeno un'area dove è stata rilevata un'elevata concentrazione di PFAS. Si ritiene il valore di cui nella Tabella 4.7.18.2 affidabile poiché si osserva come mediamente nelle acque siano quasi assenti gli PFAS, ma localmente è presente una zona ove la concentrazione supera il livello dettato dalla normativa veneta.	In questo caso la distribuzione è poco influente poiché quasi tutti i campioni possiedono concentrazioni vicine al LOQ e gli SQM non sono elevati.

Tabella 4.7.18.3. Riassunto SW Provincia Autonoma di Trento.

#### 4.7.19. Regione Umbria (Superficie=8456 km<sup>2</sup>).

I dati riguardanti l'Umbria sono sufficienti per ritenere le concentrazioni medie affidabili. In Tabella 4.7.19.1 si osserva come per quasi tutte le tipologie di PFAS analizzate le concentrazioni risultino inferiori al LOQ.

Anno 2018	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS	ΣPFAS	PFOS+PFOA	ΣPFAS-PFOS-PFOA	ISS-2013	Veneto
ng/l	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0.33	45.41	5.40	<40	Verifica	Verifica
SQM [ng/l]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.00	1.01	1.07	1.00		

Tabella 4.7.19.1. Concentrazioni medie della Regione Umbria (SW), anno 2018.

Anno 2018-LogNormale	$\omega_{lim}$ [%]	Inquinante
ISS-2013	100.0000	-
Veneto	100.0000	-

Tabella 4.7.19.2. Valori del parametro  $\omega_{lim}$  necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (SW, Umbria 2018).

<b>Affidabilità del Dato</b>	<b>Livello di Inquinamento</b>	<b>Limiti del criterio di stima</b>
<p>Affidabile.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Numero di campionamenti rispetto la superficie sufficiente per mappare la regione;</li> <li>- Correlazione tra i valori di concentrazione rilevati dagli enti e quelle rilevate per questo paragrafo;</li> <li>- Correlazione tra GW e SW.</li> </ul>	<p>Il livello di inquinamento da PFAS rilevato dai campionamenti eseguiti è molto basso. Si ipotizza che l'inquinamento regionale sia ben rappresentato dalle tabelle precedenti.</p>	<p>La distribuzione scelta risulta indifferente poiché il livello di concentrazione nei campioni rilevati è molto basso. Un numero maggiore di campioni consentirebbe rilevare, se presenti, le zone con elevate concentrazioni di tale inquinante ed in tal modo darebbe la possibilità di tarare meglio la distribuzione.</p>

Tabella 4.7.19.3. Riassunto SW Umbria.

#### 4.7.20. Regione Valle d'Aosta (Superficie=3263 km<sup>2</sup>).

Per la Valle d'Aosta sono stati valutati esclusivamente due campioni, dalle analisi dei quali sono state rilevate concentrazioni di PFAS inferiori al LOQ. Riconducendosi ai dati ottenuti valutando delle acque di falda, facendo leva sulle esigue dimensioni della regione in oggetto si può dedurre come il dato sia affidabile.

Inoltre, non si ritiene che in tale regione vi sia un eccessivo sversamento di PFAS nelle acque a causa della morfologia.

Anno 2018	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS	ΣPFAS	PFOS+PFOA	ΣPFAS-PFOS-PFOA	ISS-2013	Veneto
$\mu$ =Media [ng/l]	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.2	<45.2	<5.2	<40	Verifica	Verifica
SQM [ng/l]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		

Tabella 4.7.20.1. Concentrazioni puntuali della Regione Valle d'Aosta (SW), anno 2018.

<b>Affidabilità del Dato</b>	<b>Livello di Inquinamento</b>	<b>Limiti del criterio di stima</b>
Affidabile. <ul style="list-style-type: none"> <li>- Numero di campionamenti rispetto la superficie sufficiente;</li> <li>- Campionamenti effettuati strategicamente per mappare al meglio la regione;</li> <li>- Regione con un basso livello di industrializzazione;</li> <li>- Acque regionali poco inquinate;</li> <li>- Correlazione tra le SW e le GW.</li> </ul>	Livello di inquinamento da PFAS basso. Dai dati in possesso nessun campione ha rilevato concentrazioni superiori al limite di rilevabilità. Per cui è possibile ipotizzare che la concentrazione media della regione sia inferiore a $\Sigma\text{PFAS} < 45.2 \text{ ng/l}$ .	In questo caso la distribuzione utilizzata è ininfluente poiché tutti i campioni risultano inferiori al LOQ, per cui coincidenti. Di conseguenza non risulta possibile tarare una distribuzione statistica.

*Tabella 4.7.20.2. Riassunto SW Valle d'Aosta.*

#### 4.7.21. Regione Veneto (Superficie=18345 km<sup>2</sup>).

Per il Veneto si ha a disposizione un numero elevato di campionamenti, dai quali si osserva come mediamente le acque superficiali possiedano una concentrazione di PFAS non indifferente. In Tabella 4.7.21.1 sono riportati i valori medi di tutta la regione, ricavati all'epoca 2018. Dai risultati di cui in Tabella 4.7.21.1, si osserva come la concentrazione media di PFAS superi entrambe le verifiche.

Anno 2018	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS	$\Sigma\text{PFAS}$	PFOS+PFOA	$\Sigma\text{PFAS-PFOS-PFOA}$	ISS-2013	Veneto
$\mu$ =Media [ng/l]	14.51	8.98	15.27	9.03	5.77	5.15	18.44	5.12	5.04	1.89	106.25	21.01	79.62	Verifica	Verifica
SQM [ng/l]	3.52	2.35	3.40	2.36	1.36	1.14	4.02	1.18	1.05	5.06	2.59	4.04	2.31		

*Tabella 4.7.21.1. Concentrazioni medie della Regione Veneto (SW), anno 2018.*

Viceversa, in Tabella 4.7.21.2 si evidenziano delle concentrazioni di PFAS molto più elevate ( $\Sigma\text{PFAS} > 300 \text{ ng/l}$ ). In particolare, si può osservare come la verifica relativa alla normativa veneta non risulti soddisfatta.

Anno 2011-2012-2013	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS	$\Sigma\text{PFAS}$	PFOS+PFOA	$\Sigma\text{PFAS-PFOS-PFOA}$	ISS-2013	Veneto
$\mu$ =Media [ng/l]	16.60	10.28	21.35	6.80	3.07	2.70	64.83	0.28	-	31.40	320.82	142.33	116.66	Verifica	NON Verifica
SQM [ng/l]	17.09	12.47	18.34	28.92	19.39	13.42	21.90	5.74	-	14.62	9.01	15.02	8.93		

*Tabella 4.7.21.2. Concentrazioni medie della Regione Veneto (SW), anni 2011-12-13.*

Il dato è considerato attendibile poiché riferito ad un numero molto elevato di campioni, inoltre risulta simile a quanto si prevedesse per una regione con elevate concentrazioni di PFAS. In seguito, si riportano i valori dei percentili limite per le due epoche in esame.

Anno 2018-LogNormale	$\omega_{lim}$ [%]	Inquinante
ISS-2013	98.5709	$\Sigma$ PFAS-PFOA-PFOS
Veneto	85.1463	PFOS+PFOA

Tabella 4.7.21.3. Valori del parametro  $\omega_{lim}$  necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (SW, Veneto 2018).

Anno 2011/12/13-LogNormale	$\omega_{lim}$ [%]	Inquinante
ISS-2013	74.5956	PFOA
Veneto	43.2828	PFOS+PFOA

Tabella 4.7.21.4. Valori del parametro  $\omega_{lim}$  necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (SW, Veneto 2011/12/13).

In Tabella 4.7.21.4 si osserva come il percentile limite relativo alle acque maggiormente inquinate della regione sia molto basso, in particolare si ritiene solo poco più del 40% delle acque potabili. Mentre analizzando l'intera regione tale limite si eleva, ma risulta comunque basso, difatti è pari a 85%.

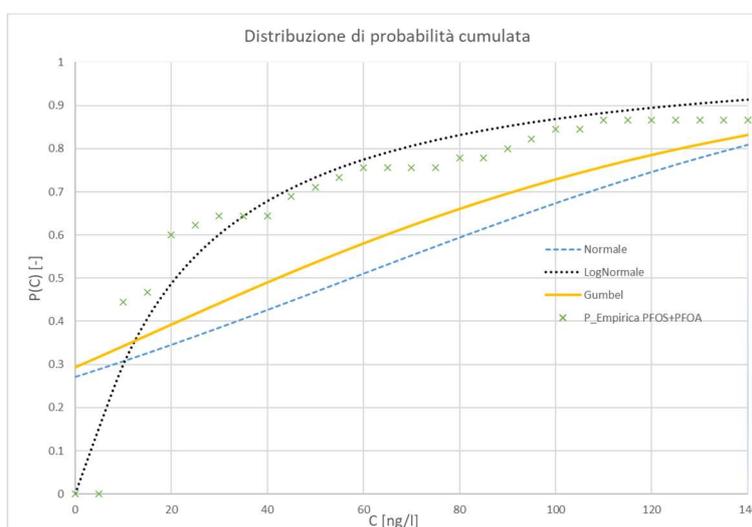


Figura 4.7.21.1. Distribuzione di probabilità cumulata empirica vs LogNormale, Normale, Gumbel (Veneto, SW\_PFOA+PFOA 2018).

<b>Affidabilità del Dato</b>	<b>Livello di Inquinamento</b>	<b>Limiti del criterio di stima</b>
<p>Affidabile.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Numero di campionamenti sufficiente rispetto la superficie regionale;</li> <li>- Numero molto elevato di campionamenti nelle zone particolarmente inquinate;</li> <li>- Campioni prelevati omogeneamente su</li> </ul>	<p>Il livello di inquinamento da PFAS rilevato dai campionamenti eseguiti è elevato.</p> <p>Si osserva come il quantitativo di PFAS presente nelle acque di falda regionali maggiormente inquinate sia talmente elevato da far sì che mediamente più del 50% delle acque superficiali non siano potabili.</p>	<p>In questo caso la distribuzione è influente. Eseguendo i test di normalità e del <math>\chi^2</math> si osserva come i valori di concentrazione di quasi tutti gli PFAS non siano distribuiti né come una Normale, né come una LogNormale e nemmeno come una Gumbel. Nonostante ciò, come rappresentato in Figura</p>

tutto il territorio regionale.		4.7.21.1, la distribuzione LogNormale rappresenta maggiormente il campione.
--------------------------------	--	---

Tabella 4.7.21.5. Riassunto SW Veneto.

## 4.8. Concentrazione media italiana di PFAS nelle acque sotterranee e superficiali.

In questo paragrafo si estrapolerà la concentrazione media nazionale di PFAS nelle acque superficiali e sotterranee. Tale valore verrà ricavato a partire dalle concentrazioni medie ricavate precedentemente nei paragrafi 4.6 e 4.7, a cui corrispondono rispettivamente i dati grezzi riportati negli Allegati A e B.

### 4.8.1. Descrizione della metodologia di calcolo utilizzata per la valutazione del valore medio italiano.

La concentrazione media italiana verrà calcolata attraverso l'Equazione 4.8.1.1.

Equazione 4.8.1.1.

$$\bar{C}_{PFASi} = \frac{\sum_j C_{PFASi,j} * r_j * S_j}{\sum_j r_j * S_j} = \left[ \frac{ng}{l} \right]$$

Ove i termini rappresentati sono definiti come:

- $C_{PFASi,j}$  corrisponde alla concentrazione dell'*i*-esimo PFAS nella regione *j*-esima;
- $S_j$  rappresenta la superficie della *j*-esima regione considerata;
- $r_j$  rappresenta un coefficiente riduttivo che tenga conto dell'attendibilità del dato. Il coefficiente  $r_j$  viene imposto pari ad 1 qualora il dato risulti affidabile, viceversa pari a 0 qualora non vi siano dati in merito a tale regione, oppure i valori non risultino per nulla rappresentativi. Ad esempio, per la regione Molise ove non si hanno dati in merito, oppure per la Puglia dove si hanno a disposizione un numero di campioni assolutamente insufficienti per considerare il dato attendibile.

Infine, si considera il coefficiente  $r_j$  compreso nel range tra 0.50÷0.80 qualora il dato risulti poco affidabile poiché il numero di campionamenti risulta insufficiente a descrivere celermente la concentrazione di PFAS nelle acque. Ad esempio, nel caso in cui si abbiano un numero esiguo di campionamenti rispetto alla superficie o alla popolazione della regione; oppure, qualora si ritenga che il numero di campionamenti sia sufficiente ma i dati non rispecchino a pieno i parametri delle ARPA regionali o di altri enti che hanno effettuato i rilevamenti.

A seguito di quanto esposto è stato valutato empiricamente il coefficiente di attendibilità dei dati, la cui formulazione è espressa con l'Equazione 4.8.1.2.

Equazione 4.8.1.2. 
$$0.50 \leq r_j = \frac{n_j * 2000 \text{ km}^2}{S_j [\text{km}^2]} \leq 0.80$$

Ove,  $n_j$  e  $S_j$  rappresentano ordinatamente il numero di campionamenti e la superficie della  $j$ -esima regione.

Nel paragrafo seguente verrà spiegato come sia stata ottenuta l'Equazione 4.8.1.2. Per ora basti notare come il fattore  $(r_j * S_j) / (\sum_j r_j * S_j)$ , di cui all'Equazione 4.8.1.1, possa essere definito come un peso del dato in oggetto ed inoltre risulti sempre inferiore, al più uguale, all'unità. Difatti, maggiore sarà il fattore  $r_j * S_j$  maggior peso avrà la concentrazione di tale regione a livello nazionale e viceversa.

#### 4.8.2. Coefficiente di riduzione $r_j$ .

Durante l'elaborazione dei dati è stato osservato che, se il numero di campionamenti effettuati in una regione risulta superiore ad un campionamento ogni  $1500 \div 2000 \text{ km}^2$ , allora è possibile asserire che i dati raccolti la rappresentino bene, senza la necessità di ulteriori considerazioni. Viceversa, qualora il numero di campionamenti fosse risultato inferiore sarebbe stato necessario fornire delle considerazioni aggiuntive per validare il dato, oppure quest'ultimo sarebbe risultato poco attendibile.

Di conseguenza, si è ipotizzato di esprimere il coefficiente riduttivo tramite un'equazione che variasse linearmente in funzione del numero di campionamenti al  $\text{km}^2$ . Per cui, è stata ipotizzata una formulazione che raggiungesse il valore unitario qualora il numero di campionamenti risulti pari ad uno ogni  $2000 \text{ km}^2$ ; in altre parole, si considera un campionamento ogni  $2000 \text{ km}^2$  come valore soglia tra un dato definito come attendibile ed uno che invece risulta poco attendibile.

A partire da tali considerazioni è stato ricavato il coefficiente di riduzione, rappresentato dall'Equazione 4.8.1.2 ed in forma grafica in Figura 4.8.2.1.

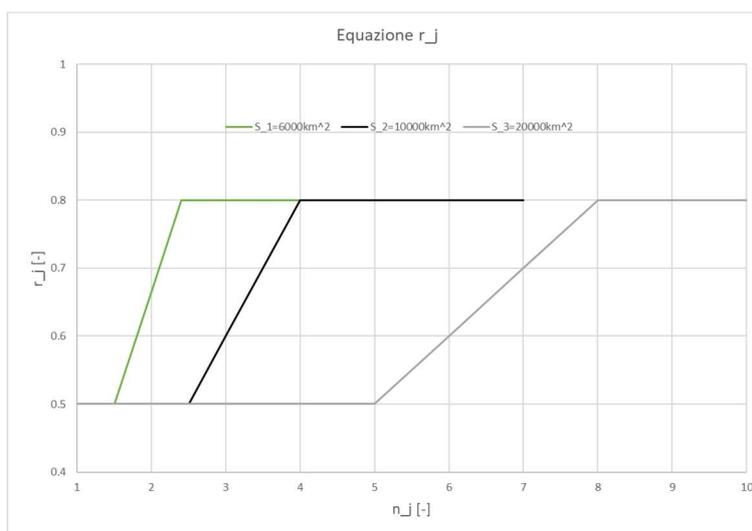


Figura 4.8.2.1. Rappresentazione grafica del coefficiente di riduzione.

All'Equazione 4.8.1.2 sono stati imposti due limiti, uno superiore ed uno inferiore. Ci si avvale del limite superiore per tenere in considerazione il caso in cui vi sia un elevato numero di

campionamenti, ma i saggi siano stati prelevati in zone non rappresentative della regione. Vale a dire saggi prelevati tutte in zone con forte inquinamento, oppure tutti in zone poco antropizzate. A titolo esemplificativo, per comprendere l'utilità di tale limite ci si riferisce alla Tabella 4.8.3.1, focalizzandosi sulle concentrazioni riferite alla regione Toscana (GW). In questo caso, il numero di campionamenti risulta elevato, ma come descritto precedentemente nel paragrafo 4.6.17 i saggi risultano poco rappresentativi per la regione, per cui si applica l'Equazione 4.8.1.2.

$$r_{Toscana} = \frac{20 * 2000 \text{ km}^2}{22985 \text{ km}^2} \cong 1.74$$

Si osserva che qualora si utilizzasse il coefficiente  $r_j$  senza l'utilizzo del limite superiore si otterrebbe addirittura un peso della concentrazione della Toscana superiore al peso dei dati di una regione le cui concentrazioni medie sono considerate affidabili.

A tal proposito viene applicato il limite superiore pari a 0.80, il quale riduce del 20% il peso del dato in oggetto nella valutazione media della concentrazione di PFAS nelle acque italiane.

Viceversa, il limite inferiore evita che un dato considerato non affidabile a causa dei pochi saggi esaminati venga considerato con un peso praticamente nullo nella valutazione conclusiva. A titolo esemplificativo ci si riferisce alla Tabella 4.8.3.1 ed alle concentrazioni della Sicilia (GW). In particolare, si ottiene:

$$r_{Sicilia} = \frac{3 * 2000 \text{ km}^2}{25711 \text{ km}^2} \cong 0.23$$

Da cui si evince che se si utilizzasse un coefficiente riduttivo pari a 0.23 il dato della regione Sicilia avrebbe un peso inferiore del dato della provincia Autonoma di Trento. Difatti, moltiplicando le superfici per il rispettivo coefficiente riduttivo si osserva come le due superfici corrette attraverso il fattore di riduzione del dato valgono rispettivamente:

$$\begin{aligned} S_{SICILIA} * r_{SICILIA} &= 25711 * 0.23 \cong 5914 \text{ km}^2 \\ S_{TRENTO} * r_{TRENTO} &= 6207 * 1 = 6207 \text{ km}^2 \end{aligned}$$

Per cui si è imposto un limite inferiore pari a 0.50 per evitare che un valore di concentrazione, anche se con bassa affidabilità, potesse avere un peso talmente esiguo da risultare importante nel calcolo quanto la concentrazione di regioni che presentano superfici e popolazioni inferiori anche di un ordine di grandezza.

Il valore ricavato tramite le Equazioni 4.8.1.1 e 4.8.1.2 risulta essere una media pesata delle concentrazioni rispetto alla superficie della regione considerata ed alla affidabilità del dato.

Si rimanda ai paragrafi 4.6 e 4.7, ove per ogni valore ricavato è stato descritto se la concentrazione media risultasse affidabile o meno e le relative motivazioni.

Si sottolinea come l'affidabilità del dato racchiuda al suo interno sia una valutazione oggettiva della concentrazione media ottenuta analizzando i documenti redatti dagli enti regionali, che la sensibilità dell'autore il quale a propria discrezione, dopo aver effettuato le opportune verifiche, ritiene se la concentrazione media di una regione sia o meno affidabile.

#### 4.8.3. Valutazione della concentrazione di PFAS nelle acque di falda italiane.

In Tabella 4.8.3.1. è presente un riassunto delle Tabelle analizzate nel paragrafo 4.6, ovvero le concentrazioni medie dei principali PFAS nelle acque di falda delle regioni italiane.

REGIONE	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS	S <sub>i</sub> [km <sup>2</sup> ]	n <sub>i</sub>	r <sub>i</sub>
Abruzzo	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.2	10763	4.00	1.00
Basilicata	<10	<10	<10	<10	-	-	<1	-	-	0.28	9995	6.00	1.00
Trentino (Bolzano)	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	1.58	7400	5.00	1.00
Calabria	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.2	15222	2.00	0.00
Campania	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0.38	13590	5.00	0.74
Emilia Romagna	6.28	6.55	5.00	6.98	5.29	5.61	5.68	<5	<5	0.28	22510	6.00	1.00
Friuli-Venezia Giulia	12.60	11.22	14.91	13.48	11.22	16.48	23.49	<10	<10	2.21	7924	6.00	1.00
Lazio	<0.1	<0.02	0.04	0.36	<0.02	<0.02	0.19	<0.02	-	0.10	17242	4.00	0.50
Liguria	<10	<10	<10	<10	-	-	10.19	-	-	0.96	5418	5.00	1.00
Lombardia	5.88	5.64	5.88	5.73	5.48	5.34	6.68	5.03	-	0.76	23844	52.00	1.00
Marche	<5	<5	<5	<5	5.96	<5	11.46	<5	<5	0.28	9344	10.00	0.80
Molise	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4460	-	0.00
Piemonte	5.44	5.23	5.23	<5	<5	<5	16.04	<5	<5	0.68	25387	4.00	1.00
Puglia	<5	5.48	5.00	5.92	5.92	<5	7.07	<5	<5	0.79	19541	2.00	0.00
Sardegna	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0.40	24090	1.00	1.00
Sicilia	13.26	9.94	<5	13.13	-	-	6.39	-	-	1.46	25711	5.00	0.50
Toscana	2.18	2.28	1.12	2.29	-	-	4.12	-	<2	0.91	22985	20.00	0.80
Trentino (Trento)	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0.27	6207	4.00	1.00
Umbria	8.71	6.46	<5	5.72	<5	<5	<5	<5	<5	0.33	8456	5.00	1.00
Valle d'Aosta	5.59	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0.29	3263	3.00	1.00
Veneto	14.80	13.62	20.49	17.53	11.23	8.50	53.86	6.19	5.24	13.53	18345	10.00	1.00

Tabella 4.8.3.1. Concentrazioni medie di PFAS nelle acque di falda delle regioni italiane espresse in ng/l.

In Tabella 4.8.3.1 oltre alle colonne rappresentanti le concentrazioni medie dei principali PFAS analizzati in questo scritto, espresse in ng/l, sono presenti nelle ultime tre colonne rispettivamente la superficie della regione considerata (S<sub>i</sub>), il numero di campionamenti effettuato per la regione in oggetto (n<sub>i</sub>), il valore del coefficiente riduttivo (r<sub>i</sub>).

Tutte le concentrazioni medie sono riferite all'epoca 2018, ad esclusione di quelle riferite alla Lombardia ove si è preferito utilizzare le concentrazioni riferite all'epoca 2020 rispetto a quelle dell'epoca 2018, poiché mediamente risultano lievemente maggiori ed i campionamenti più numerosi.

In Tabella 4.8.3.1 è stato posto il coefficiente riduttivo r<sub>i</sub> pari a 0 per il Molise poiché non si hanno dati a riguardo. Anche per le regioni Puglia e Calabria è stato imposto r<sub>i</sub>=0 poiché due campionamenti non sono sufficienti per creare una statistica attendibile delle concentrazioni nelle regioni in oggetto. Per le regioni: Campania, Lazio, Marche, Sicilia e Toscana è stata applicata l'Equazione 4.8.1.2 per la valutazione del coefficiente di riduzione, mentre per le restanti regioni si è considerato il dato attendibile, per cui è stato imposto r<sub>i</sub>=1.

A seguito di tali considerazioni sono stati valutati i valori medi italiani delle concentrazioni di PFAS nelle acque di falda (Equazione 4.8.1.2), i quali vengono schematicamente rappresentati nelle Tabelle 4.8.3.2 e 4.8.3.3. La prima rappresenta il valore di concentrazione medio presente nelle acque di falda italiane qualora si considerasse come valore minimo il LOQ, mentre la seconda rappresenta il valore medio qualora si considerino le concentrazioni inferiori al LOQ pari alla concentrazione nulla.

	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS	ΣPFAS
C_Italiana GW [ng/l]	6.99	6.56	6.69	7.14	5.99	5.96	11.11	5.30	5.53	1.67	62.96
C_Italiana GW [%]	11.11	10.42	10.62	11.34	9.52	9.46	17.65	8.43	8.79	2.66	-

*Tabella 4.8.3.2. Concentrazioni medie di PFAS nelle acque di falda italiane, espresse in ng/l ed in percentuale rispetto al valore totale. Considerando il LOQ come valore minimo.*

	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS	ΣPFAS
C_Italiana GW [ng/l]	4.73	4.23	3.90	4.26	3.20	2.93	9.39	1.27	0.63	1.67	36.22
C_Italiana GW [%]	13.07	11.69	10.77	11.77	8.83	8.09	25.93	3.50	1.75	4.60	-

*Tabella 4.8.3.3. Concentrazioni medie di PFAS nelle acque di falda italiane, espresse in ng/l ed in percentuale rispetto al valore totale. Considerando la concentrazione nulla come valore minimo.*

Riferendosi alle Tabelle 4.8.3.2 e 4.8.3.3 si può dedurre come la concentrazione media delle acque di falda italiane sia compresa tra i valori presenti nelle due Tabelle.

Si osservano in entrambe le Tabelle concentrazioni medie abbastanza basse nonostante siano presenti regioni con elevate concentrazioni di inquinante, le quali causano un innalzamento dei valori medi nazionali.

Di seguito si riporta il calcolo dei parametri utilizzati dalla normativa veneta, di cui al Sistema 4.3.4, per le concentrazioni riferite al limite superiore di concentrazione (Tabella 4.8.3.2).

$$\left\{ \begin{array}{l} PFOS = 1.67 \frac{ng}{l} < 30 \frac{ng}{l} \\ PFOS + PFOA = 12.78 \frac{ng}{l} < 90 \frac{ng}{l} \\ \Sigma PFAS - PFOS - PFOA = 50.18 \frac{ng}{l} < 300 \frac{ng}{l} \end{array} \right.$$

Dalla valutazione esplicitata si osserva come i limiti imposti dalla normativa veneta vengano rispettati. Questo dato è sì rappresentativo dell'intera penisola, però va considerato come siano presenti regioni quali Toscana, Veneto, Marche e Friuli-Venezia Giulia con aree ove sono state rilevate alte o altissime concentrazioni di inquinante.

Infine, nelle Figure 4.8.3.1 e 4.8.3.2, è rappresentata la composizione della concentrazione media di PFAS in Italia. I cui valori sono espressi rispettivamente nelle Tabelle 4.8.3.2 e 4.8.3.3, ricavati tramite l'Equazione 4.8.3.1.

Equazione 4.8.3.1.

$$\bar{C}_{PFAS,i} [\%] = \frac{\bar{C}_{PFAS,i}}{\Sigma \bar{C}_{PFAS,i}} * 100$$

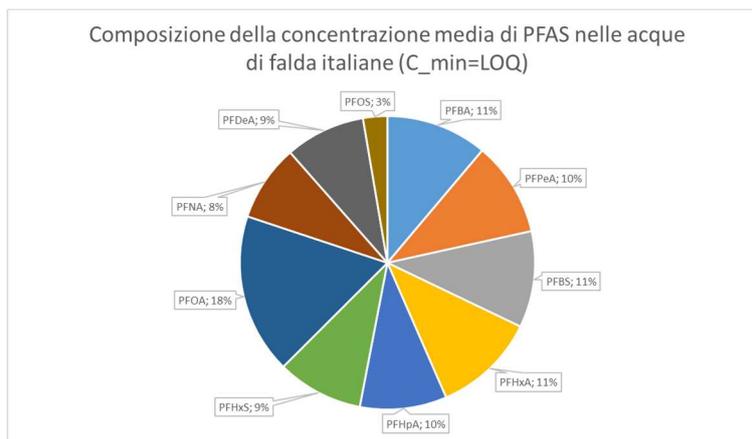


Figura 4.8.3.1. Composizione della concentrazione media di PFAS nelle acque di falda italiane. Considerando il LOQ come valore minimo.

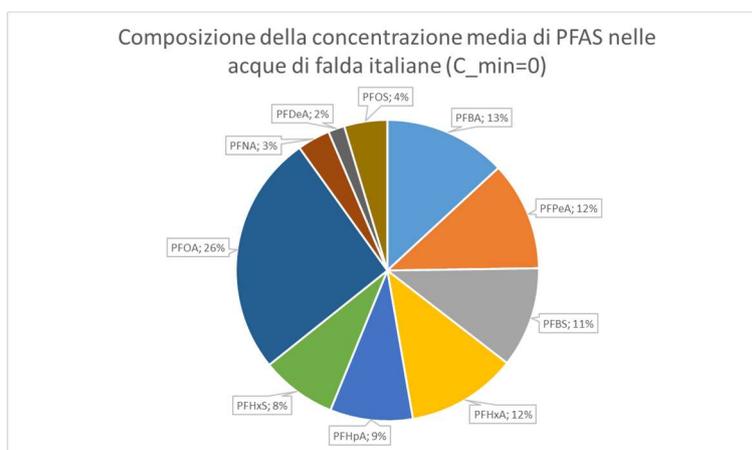


Figura 4.8.3.2. Composizione della concentrazione media di PFAS nelle acque di falda italiane. Considerando la concentrazione nulla come valore minimo.

Dalle Figure 4.8.3.1 e 4.8.3.2 si evince come circa il 20÷25% delle concentrazioni di PFAS nelle acque di falda italiane riguardino le concentrazioni di PFOA. Inoltre, è interessante osservare come le concentrazioni di tutti gli PFAS analizzati siano pressoché uniformemente distribuite. Difatti su dieci PFAS analizzati, a parte gli PFOS la cui concentrazione relativa è esigua ed i PFOA ove si hanno concentrazioni relative elevate, quasi tutti possiedono concentrazioni vicine al 10% (considerando il LOQ come valore minimo).

#### 4.8.4. Valutazione della concentrazione di PFAS nelle acque superficiali italiane.

Anche nell'elaborazione della concentrazione media di PFAS nelle acque superficiali italiane, sono stati ottenuti due valori medi nazionali distinti. Ciò accade perché, come già spiegato nel paragrafo 4.8.3, si vogliono considerare due situazioni "limite": la prima considerando le concentrazioni inferiori al LOQ pari al LOQ stesso, per i PFAS ove è stata rilevata una concentrazione inferiore al limite di rilevabilità strumentale, la seconda imponendo le concentrazioni inferiori al LOQ pari al valore nullo.

Di conseguenza, sono stati estrapolati, attraverso i dati in possesso, due valori di concentrazione, i quali potrebbero essere definiti come limite superiore e inferiore della concentrazione nazionale. Le concentrazioni così ricavate possono essere considerate a loro volta come una concentrazione media massima e minima che potrebbero avere le acque superficiali italiane.

I dati utilizzati per redigere le Figure e le Tabelle seguenti sono tutti riferiti all'epoca 2018.

In Tabella 4.8.4.1 sono rappresentate le concentrazioni medie di differenti tipologie di PFAS presenti nelle acque superficiali delle regioni italiane. Tali concentrazioni sono espresse in ng/l. Inoltre, sono presenti nelle ultime tre colonne, rispettivamente la superficie della regione considerata ( $S_j$ ), il numero di campionamenti effettuato per la regione in oggetto ( $n_j$ ) ed il valore del coefficiente riduttivo ( $r_j$ ).

Per le regioni Molise, Puglia, Sicilia e Toscana è stato imposto il coefficiente  $r_j=0$ , poiché per il Molise non si hanno dati a disposizione, mentre per le regioni Puglia e Sicilia rispettivamente due e tre campionamenti risultano pochi per fornire un dato medio realistico della concentrazione di PFAS nelle acque; invece, per la Toscana non è possibile considerare i valori rilevati minimamente affidabili (paragrafo 4.7.17).

Per le regioni Calabria, Campania e Lazio il coefficiente  $r_j$  è stato ricavato utilizzando l'Equazione 4.7.1.2.

Per le restanti regioni è stato posto il coefficiente  $r_j$  pari all'unità.

REGIONE	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS	$S_j$ [km <sup>2</sup> ]	$n_j$	$r_j$
Abruzzo	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.2	10763	6.00	1.00
Basilicata	12.59	<10	<10	<10	-	-	1.38	-	-	0.75	9995	8.00	1.00
Trentino (Bolzano)	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0.31	7400	6.00	1.00
Calabria	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0.27	15222	5.00	0.66
Campania	<5	<5	5.51	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0.56	13590	6.00	0.80
Emilia Romagna	21.38	15.07	9.16	13.78	7.61	<5	15.26	<5	<5	2.96	22510	6.00	1.00
Friuli-Venezia Giulia	<10	<10	<10	<10	<10	11.49	13.20	<10	<10	1.05	7924	5.00	1.00
Lazio	<100	<20	<20	<20	<20	<20	3.47	<20	-	1.55	17242	8.00	0.80
Liguria	11.58	<10	10.36	10.23	-	-	10.18	-	-	0.56	5418	15.00	1.00
Lombardia	9.59	6.27	12.20	7.87	5.58	5.30	7.67	5.82	5.64	3.13	23844	12.00	1.00
Marche	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0.25	9344	10.00	1.00
Molise	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4460	-	0.00
Piemonte	6.91	<5	6.36	<5	<5	<5	8.16	<5	<5	1.30	25387	7.00	1.00
Puglia	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0.49	19541	2.00	0.00
Sardegna	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0.57	24090	7.00	1.00
Sicilia	10.00	6.00	<5	10.00	-	-	<5	-	-	0.46	25711	3.00	0.00
Toscana	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0.30	22985	10.00	0.00
Trentino (Trento)	6.69	5.93	6.61	5.83	5.13	5.00	6.22	<5	<5	0.28	6207	13.00	1.00
Umbria	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0.33	8456	7.00	1.00
Valle d'Aosta	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.2	3263	2.00	1.00
Veneto	14.51	8.98	15.27	9.03	5.77	5.15	18.44	5.12	5.04	1.89	18345	45.00	1.00

*Tabella 4.8.4.1. Concentrazioni medie di PFAS nelle acque superficiali delle regioni italiane espresse in ng/l.*

Si riportano rispettivamente nelle Tabelle 4.8.4.2 e 4.8.4.3 i valori di concentrazione medi nazionali valutati considerando il LOQ come valore limite inferiore e la concentrazione nulla come valore limite inferiore.

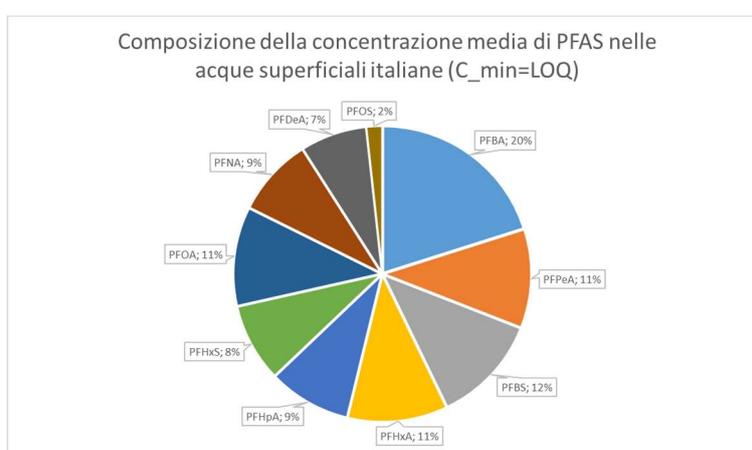
	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS	ΣPFAS
C_Italiana SW [ng/l]	15.16	8.20	8.98	8.25	6.84	6.51	8.22	6.51	5.49	1.30	75.46
C_Italiana SW [%]	20.09	10.87	11.90	10.93	9.06	8.63	10.90	8.63	7.28	1.73	-

*Tabella 4.8.4.2. Concentrazioni medie di PFAS nelle acque superficiali italiane, espresse in ng/l. Considerando il LOQ come valore minimo.*

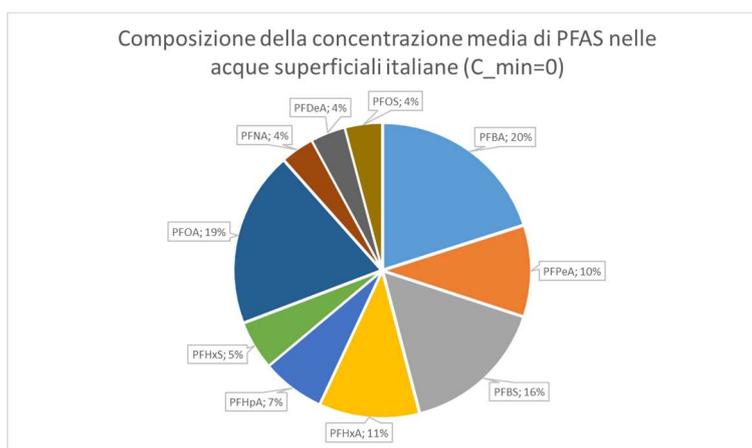
	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS	ΣPFAS
C_Italiana SW [ng/l]	6.35	3.17	5.04	3.47	2.19	1.70	6.12	1.15	1.20	1.29	31.68
C_Italiana SW [%]	20.05	10.02	15.90	10.95	6.90	5.35	19.32	3.63	3.80	4.07	-

*Tabella 4.8.4.3. Concentrazioni medie di PFAS nelle acque superficiali italiane, espresse in ng/l. Considerando la concentrazione nulla come valore minimo.*

Le Tabelle 4.8.4.2 e 4.8.4.3 sono rappresentate in formato grafico rispettivamente nelle Figure 4.8.4.1 e 4.8.4.2.



*Figura 4.8.4.1. Composizione della concentrazione media di PFAS nelle acque superficiali italiane. Considerando il LOQ come valore minimo.*



*Figura 4.8.4.2. Composizione della concentrazione media di PFAS nelle acque superficiali italiane. Considerando la concentrazione nulla come valore minimo.*

Nelle acque superficiali si osserva un'elevata concentrazione relativa di PFOA e PFBA. Le concentrazioni riferite al limite superiore della ΣPFAS risultano maggiori nel caso delle acque superficiali rispetto a quelle delle acque di falda. Inoltre, si sottolinea come i PFAS maggiormente presenti nelle acque italiane siano per entrambi gli acquiferi i PFBA ed i PFOA.

## 4.9. Conclusioni e comparazioni dei dati nazionali medi, riferiti alle GW e SW.

Nel paragrafo 4.8 sono stati ricavati i valori medi delle concentrazioni di PFAS nazionali, rispettivamente per le acque di falda e per quelle superficiali. Per entrambe le tipologie di acquifero si è giunti ad un range di valori, che varia da un valore minimo, il quale può essere definito come limite inferiore (Tabella 4.8.3.3 e 4.8.4.3), ad un valore massimo definito come limite superiore (Tabella 4.8.3.2 e 4.8.4.2).

Confrontando tali Tabelle si evince come la concentrazione media riferita al limite inferiore per le due tipologie di acquifero risulti molto simile; mentre, qualora vengano considerati i LOQ si osserva come la concentrazione totale della  $\Sigma$ PFAS sia maggiore nel caso delle SW rispetto a quello delle GW. Inoltre, si sottolinea come la concentrazione relativa di PFAS nelle GW indichi una maggiore presenza di PFOA, mentre nelle SW gli PFAS maggiormente presenti risultano i PFOA i PFBS ed i PBFA.

I valori di concentrazione nazionale non risultano elevati sia per le acque di falda che per quelle superficiali, se confrontati con i valori riferiti alla normativa veneta. Però va comunque sottolineato come i valori di concentrazione siano superiori al LOQ, a titolo esemplificativo si riporta le differenze rispetto al LOQ della  $\Sigma$ PFAS:

$$\frac{\Sigma PFAS_{GW}}{\Sigma PFAS_{lim}} = \frac{62.96}{\cong 45.2} \cong 1.39$$

$$\frac{\Sigma PFAS_{SW}}{\Sigma PFAS_{lim}} = \frac{75.46}{\cong 45.2} \cong 1.67$$

Mediamente le concentrazioni sono il 50% maggiori rispetto il valore del LOQ. Per cui dovrebbe far riflettere l'idea che le concentrazioni medie rilevate in questo scritto non siano trascurabili, ma consentano di asserire come una buona percentuale della popolazione sia posta a contatto quotidianamente con gli PFAS a causa del consumo d'acqua o l'utilizzo di cibo prodotto con acqua inquinata.

In generale, il valore medio della concentrazione di PFAS nelle acque, sia superficiali che sotterranee, risulta influenzato dalle aree fortemente inquinate, le quali tendono ad innalzare la concentrazione media.

Analizzando i dati presenti nei paragrafi 4.6 e 4.7 si verifica come, in molte regioni italiane, la concentrazione di PFAS risulti, per quasi tutti i campionamenti effettuati, inferiore ai LOQ dei laboratori che li hanno analizzati; mentre, vi sono regioni che presentano un'elevata concentrazione di PFAS quali: Veneto, Toscana, Friuli-Venezia Giulia, e presumibilmente Marche. In generale, non è mai tutta la regione a possedere alte concentrazioni di PFAS nelle acque, ma solo alcune aree più o meno ristrette di quest'ultime. Per cui, è sì vero che i valori medi nelle acque italiane non risultano elevati, però vi sono molte aree ove gli PFAS sono assenti, altre ove la popolazione è posta a contatto con livelli minimi di questi inquinanti e zone ove sono presenti picchi di concentrazione nelle acque.

Va altresì rimarcato come nel tempo la contaminazione tenda ad essere trasportata dai flussi delle acque, di conseguenza è possibile che zone ove sino ad oggi non sia stata rilevata la

presenza di tale inquinante, nel futuro possano rilevarla o nel caso peggiore rilevarne alte concentrazioni.

Anche se le aree con elevate concentrazioni di PFAS risultassero ristrette ad aree di qualche centinaio o migliaio di km<sup>2</sup>, nel tempo, gli PFAS tenderanno a migrare da una falda all'altra inquinando irrimediabilmente zone che precedentemente erano considerate sicure e prive di tale inquinante. Perciò, risulta necessario monitorare costantemente le falde e le acque superficiali per intervenire nel più breve tempo possibile qualora si rilevassero aumenti dei livelli di PFAS. L'intervento dovrà, in primis, cercare di ridurre le immissioni di PFAS nell'ambiente; poiché, come descritto nei paragrafi precedenti, attualmente non si dispone ancora di una metodologia sufficientemente efficiente e di rapida costruzione che consenta di depurare grandi masse d'acqua da questo inquinante.

Risulta necessario sensibilizzare la popolazione, utilizzare la normativa non solo come valore soglia, ma soprattutto come un valore che porti alla consapevolezza rispetto la distanza che intercorre tra la concentrazione limite di un inquinante e le concentrazioni rilevate nelle acque locali. Per far ciò è necessario informare la popolazione sui rischi relativi agli PFAS e condividere i dati delle reti di monitoraggio tramite piattaforme che siano facilmente accessibili dalla collettività. Tali accorgimenti sono importanti, poiché ridurre il contatto della popolazione con questi inquinanti significa ridurre il rischio di malattie, tumori e malformazioni genetiche.

È necessario sottolineare come tali accorgimenti vadano messi in atto sia dalla popolazione, la quale deve cercare di informarsi, che dagli amministratori locali. A tal proposito, oltre al tema etico della salute collettiva, che dovrebbe albergare in ogni buon amministratore, si aggiunge anche l'esborso economico che zone soggette ad alte concentrazioni di PFAS devono gestire.

In particolare, si riporta l'esempio Veneto della Miteni che negli anni ha sversato PFAS causando un disastro ecologico. Tutt'oggi a distanza di anni le amministrazioni e l'azienda sono costrette a pagare agli sbagli del passato.

Alcuni dei costi che ricadono sull'azienda e sulla collettività sono i seguenti:

- Costruzioni di nuove centrali idriche che prelevino acqua in falde non contaminate. Nel Vicentino e nel Padovano si stanno costruendo quattro nuove centrali idriche, di cui per ora solo una è stata completata (Belfiore) ad un costo complessivo che si aggira intorno ai 24 milioni di euro;
- Costruzione e manutenzione di sistemi di filtraggio ai carboni attivi, necessari per rendere potabili le acque contaminate dei pozzi, i quali dovranno essere chiusi una volta conclusa la costruzione delle nuove centrali idriche. Il costo della sola sostituzione dei filtri a carboni attivi per una sola centrale idrica è di circa 1 milione di euro l'anno;
- Ricerca nuove fonti di approvvigionamento;
- Costruzioni di nuove interconnessioni per i sistemi acquedottistici. Ad esempio, l'acquedotto che collegherà Recoaro a Padova (circa 70km) costerà 59 milioni di euro;
- Costi di messa in sicurezza e bonifica delle aree inquinate. La sola messa in sicurezza, che sta eseguendo la ditta Miteni, consiste nel creare una barriera idraulica tra il terreno contaminato e le falde poste nelle vicinanze. Si stima possa costare almeno dieci milioni di euro;
- Costi di ospedalizzazione e gestione delle fasce più fragili della popolazione che negli anni sono state a contatto con elevate concentrazioni di PFAS.

Gli ingenti costi sin ora citati corrispondono solo a una parte delle problematiche relative alle alte concentrazioni di inquinanti. Quest'ultimi, verranno coperti in parte dalle aziende che hanno inquinato le aree, in parte dai fondi del governo ed infine dalla popolazione locale che subirà rincari sulle bollette dell'acqua.

Un altro problema, che ad oggi risulta lontano dall'essere risolto, è quello delle acque ad uso agricolo e dei pozzi privati, i quali non hanno subito per anni alcuna limitazione. Difatti, ancora oggi, si utilizzano acque con alte concentrazioni di PFAS in alcune zone del Veneto per coltivare frutta, ortaggi e per l'allevamento. Tali inquinanti permangono nell'alimento e verranno poi ingeriti dal consumatore finale. Da ciò se ne deriva che la lista dei costi di gestione di aree con alte concentrazioni di PFAS non è esaustiva, ma è sufficiente per comprendere gli enormi danni che questi inquinanti possono arrecare.

## 5. Valutazione della concentrazione di PFAS nei percolati di discarica.

Analogamente a quanto esplicitato nel capitolo 4, ove è stata ricavata una concentrazione media di PFAS nelle acque superficiali e sotterranee italiane, nel presente capitolo si otterrà una concentrazione media di PFAS per i percolati delle discariche italiane.

### 5.1. Metodologia di acquisizione dei dati.

A seguito di una scrupolosa ricerca effettuata in rete, al fine di ricavare le analisi pubbliche delle concentrazioni di PFAS nelle discariche, è possibile asserire come i dati ottenuti tramite tale piattaforma risultino essere insufficienti per eseguire una statistica che recensisca i percolati dell'intera penisola. In particolare, sono stati esaminati numerosi report di analisi delle concentrazioni di PFAS nei percolati di discarica, ma quest'ultimi non contenevano le concentrazioni di tali inquinanti.

Per ovviare alla mancanza di analisi si è tentato di ricavarli contattando il maggior numero possibile di:

- Gestori di discariche;
- Ex gestori di discariche;
- Gestori di discariche dismesse;
- Gestori di isole ecologiche. Con l'ipotesi, che potessero contattare i gestori delle discariche i cui riferimenti non sono stati trovati in rete.

Per ottenere i recapiti necessari per contattare i gestori degli impianti è stato necessario, in via preliminare, ricavare le posizioni delle discariche. A tale scopo è stato utile riferirsi al seguente blog <http://discariche-in-italia.blogspot.com/>, all'interno del quale è presente una cartografia ove sono ubicati buona parte degli impianti di conferimento rifiuti presenti in Italia. Tuttavia, non è possibile considerare questo blog come una lista esaustiva ove sono localizzate tutte le discariche della penisola; difatti, oltre agli impianti presenti nel blog in rete sono state ricavate posizioni anche di altri impianti.

Successivamente, avendo preso conoscenza del luogo ove è ubicata la generica discarica, si è proceduto a cercare documentazione che attestasse chi fosse il reale gestore dell'impianto e se negli anni vi fossero stati altri gestori oltre a quello attuale.

In seguito, dalle informazioni ottenute, si è proceduto a contattare attraverso il sito ufficiale o i contatti presenti in esso il gestore dell'impianto. Per cui sono state inviate delle mail (o messaggi attraverso il sito istituzionale) per richiedere i dati delle concentrazioni dei PFAS nei percolati delle discariche in loro gestione.

Si sottolinea come nelle mail inviate sia stato descritto il motivo della richiesta dei dati, il quale coincide con lo scopo della ricerca. È stato rimarcato nelle mail/messaggi di presentazione come tale ricerca avesse esclusivamente uno scopo accademico, conseguentemente si assicurava il completo anonimato al momento della pubblicazione dei dati nel presente elaborato.

Dopo aver effettuato la ricerca dei recapiti dei gestori degli impianti sono state contattate 124 società per richiedere le analisi dei percolati delle discariche, qualora in quest'ultime fosse stata analizzata la concentrazione di PFAS.

Alla richiesta dei dati ha risposto circa il 50% delle società contattate, di cui circa il 50% ha assertedo di non essere interessato a condividerli, oppure ha informato che non fossero mai state eseguite analisi delle concentrazioni di PFAS nei percolati delle discariche in loro gestione, poiché la normativa attuale non lo richiede. Il restante 50%, invece, ha condiviso i dati delle analisi dei percolati nelle discariche.

Della esigua percentuale di gestori che ha condiviso le analisi dei percolati nelle discariche la maggior parte non conteneva analisi delle concentrazioni di PFAS. Per cui, nonostante fossero stati contattati molti gestori di discariche, sono state ottenute solo un numero esiguo di analisi delle concentrazioni di PFAS, necessarie per eseguire una statistica che rappresentasse fedelmente la concentrazione media nei percolati delle discariche italiane.

Di conseguenza, si è proceduto a informare le principali società che eseguono analisi delle concentrazioni di PFAS nelle acque sulle finalità della ricerca, sul fatto che fossero già stati contattati numerosi gestori di discariche senza ottenere la quantità di dati necessaria; infine, si è domandato se avessero piacere di far parte della ricerca in questione condividendo le analisi dei loro clienti.

In parallelo alla richiesta delle analisi, anche per tali società, si è sottolineato che i valori di concentrazione forniti sarebbero stati utilizzati esclusivamente per scopi di ricerca universitaria e che si sarebbe garantito il totale anonimato dei clienti eventualmente coinvolti nell'elaborazione degli stessi. Nonostante ciò, nessuna società di analisi delle acque ha voluto partecipare a questa ricerca condividendo i dati.

## 5.2. Analisi delle concentrazioni di PFAS nei percolati di discarica.

In conclusione, sono stati ottenuti i dati di soli 29 impianti italiani, ubicati in otto regioni differenti.

Poiché il quantitativo di discariche di cui si hanno analisi risulta esiguo non sono stati riportati esclusivamente un numero definito di specie di PFAS, come accadeva nel capitolo 4, ma sono state riportate tutte le tipologie di PFAS analizzate per ogni discarica.

In Tabella 5.2.1 sono presenti le concentrazioni medie di PFAS degli impianti che hanno gentilmente concesso di fornire le analisi per questa ricerca e dei dati ottenuti in rete.

Discarica/C (ng/l)	PFOS	PFOA	PFBA	PFBS	PFDeA	PFDoA	PFHpA	PFHxA	PFHxS	PFNA	PFPeA	PFUoA	PFTeDA	PFTrDA	PFHpS	PFDA	ΣPFAS
Emilia Romagna 1	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	53169
Lazio 1	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	20080
Lombardia 1	450	16200	4050	142000	-	-	-	3540	-	-	1470	-	-	-	-	-	167710
Lombardia 2	1600	52000	8100	168000	-	-	-	5900	-	-	800	-	-	-	-	-	236400
Marche 1	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	21898
Piemonte 1	395	5550	3750	3600	-	-	835	2500	275	111	1950	-	-	-	-	78	19044
Toscana 1	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	3590
Toscana 2	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	19258
Toscana 3	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	12180
Veneto 1	398	9100	11100	16300	-	-	-	5500	-	-	3310	-	-	-	-	-	45708
Veneto 2	66	106	169	22	21	21	29	112	102	21	27	21	-	-	-	-	717
Veneto 3	1091	469	555	100	56	56	168	505	3680	56	1742	56	-	-	-	-	8536
Veneto 4	697	1686	800	1056	52	38	303	943	138	66	276	35	-	-	-	-	6089
Veneto 5	2224	572	531	602	81	77	239	648	1675	82	107	77	-	-	-	-	6913
Veneto 6	112000	150236	91405	35741	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	-	-	-	-	925964
Veneto 7	308	2487	870	14169	262	255	543	1266	278	265	846	255	-	-	-	-	21804
Veneto 8	173	180	173	175	173	173	173	173	173	177	176	173	-	-	-	-	2094
Veneto 9	1529	104834	10337	4289	287	255	2863	5877	1003	296	4776	255	-	-	-	-	136600
Veneto 10	1942	14022	5886	27036	265	254	1264	2880	580	283	15100	254	-	-	-	-	69764
Veneto 11	812	14345	6714	114109	119	108	1398	3202	254	228	6623	150	-	-	-	-	148061
Veneto 12	271	422	356	269	255	254	317	353	258	259	310	254	-	-	-	-	3577
Veneto 13	3370	23819	14798	30816	284	255	3916	10389	1316	277	7820	255	-	-	-	-	97314
Veneto 14	500	2176	3126	16087	500	500	1250	2743	500	500	1406	500	-	-	-	-	29788
Veneto 15	240	2243	2401	1156	192	174	462	1093	241	186	384	174	-	-	-	-	8946
Veneto 16	357	1440	3015	3170	255	255	339	813	289	255	385	255	-	-	-	-	10826
Veneto 17	273	298	302	255	255	260	257	258	255	255	255	255	-	-	-	-	3176
Veneto 18	493	821	4441	1314	275	255	489	1290	504	264	957	255	-	-	-	-	11356
Veneto 19	(PFOS+PFOA)=	749	(PFBA+PFBS)=	2362	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	4915
Valle d'Aosta 1	153	865	1740	5100	12	5	355	2375	234	33	6	7	4	4	8	-	10902

*Tabella 5.2.1. Concentrazioni medie di PFAS in alcune discariche italiane, espresse in ng/l.*

I dati presenti in Tabella 5.2.1 rappresentano le concentrazioni di PFAS nei percolati di discarica. In particolare, è necessario sottolineare come per ogni impianto non siano stati riportati né il comune di appartenenza, né il nome; di conseguenza sono stati nominati esclusivamente secondo la regione ove è ubicata la discarica in oggetto. Inoltre, non è stato specificato se l'impianto fosse adibito al conferimento di rifiuti inerti, rifiuti non pericolosi oppure una discarica per rifiuti pericolosi; poiché per la maggior parte degli impianti di cui si dispongono analisi tali informazioni non erano presenti o non sono state fornite.

Nelle concentrazioni delle varie tipologie di PFAS è presente il simbolo “-” qualora tale specie di PFAS non sia stata analizzata, è presente la sigla “n.i.”, che corrisponde alle iniziali della frase “non indicato”, qualora sia presente solo la somma di tutti gli PFAS, oppure, come per l'impianto Veneto 19, ove sono stati forniti esclusivamente i valori di: PFOA+PFOS, PFBA+PFBS e ΣPFAS nel quale si evince come la somma dei primi due termini non corrisponda alla somma di tutti i PFAS analizzati da tale impianto.

È immediato verificare come la maggior parte delle analisi di PFAS siano state ricavate dagli impianti presenti nel Veneto. Ciò avviene perché in tale regione è presente una ferrea legislazione che obbliga i gestori degli impianti a eseguire analisi sui percolati di discarica anche per gli PFAS, cosa che non avviene nel resto d'Italia. Difatti, nel resto della penisola, vengono ricorrentemente eseguite analisi sui percolati di discarica, ma come accade per le acque superficiali e sotterranee non vengono eseguite, se non sporadicamente, analisi anche sulle concentrazioni di PFAS.

Dalla Tabella 5.2.1 si evince come le concentrazioni di PFAS nei percolati siano molto elevate ed al contempo molto variabili da un impianto all'altro. Ciò sicuramente è causato dal fatto che impianti differenti contengono tipologie di rifiuto differenti; poiché, è sia vero che il rifiuto stesso risulta essere funzione delle abitudini della popolazione che lo conferisce, sia perché in Italia esistono tre tipologie di discariche, le quali a loro volta contengono tipologie di rifiuti differenti.

È immediato notare la variabilità del dato ancor più che il dato stesso. Difatti, la somma totale di PFAS varia da un minimo di circa 700 ng/l ad un massimo di 10<sup>6</sup> ng/l. Con una variabilità così

elevata fornire un dato medio che rappresenti l'intera penisola in maniera accurata, come si è cercato di fare per le acque superficiali e di falda, risulta complesso.

Alla elevata variabilità si aggiunge la carenza di dati e la scarsa distribuzione geografica degli stessi, difatti più del 65% delle analisi sono riferite ad un'unica regione e quasi tutte le restanti analisi risultano riferite ad impianti locati nel Nord Italia.

Per eseguire un'analisi che potesse essere il più accurata possibile è stato necessario uniformare a livello geografico il campione di dati in oggetto. Per far sì che il campione risulti rappresentativo si è preferito rapportarsi alle discariche del solo Nord Italia, poiché su 29 impianti analizzati si è osservato come 27 fossero ubicati nel Nord Italia e le uniche due ubicate nel Centro Italia (Marche e Lazio), possedessero delle analisi che riportano valori di concentrazione "parziali", non riferiti alla totalità dei PFAS analizzati dalle altre discariche. Motivo per cui sono stati esclusi dai successivi calcoli i valori riferiti a tali impianti.

Nella Tabella 5.2.2 si riportano i valori di concentrazioni che verranno utilizzati per la statistica.

Discarica/C [ng/l]	PFOS	PFOA	PFBA	PFBS	PFHpA	PFHxA	PFHxS	PFNA	PFPeA	ΣPFAS
Emilia Romagna 1										53169
Lombardia 1	450	16200	4050	142000		3540			1470	167710
Lombardia 2	1600	52000	8100	168000		5900			800	236400
Piemonte 1	395	5550	3750	3600	835	2500	275	111	1950	19044
Toscana 1										3590
Toscana 2										19258
Toscana 3										12180
Veneto 1	398	9100	11100	16300		5500			3310	45708
Veneto 2	66	106	169	22	29	112	102	21	27	717
Veneto 3	1091	469	555	100	168	505	3680	56	1742	8536
Veneto 4	697	1686	800	1056	303	943	138	66	276	6089
Veneto 5	2224	572	531	602	239	648	1675	82	107	6913
Veneto 6	112000	150236	91405	35741						925964
Veneto 7	308	2487	870	14169	543	1266	278	265	846	21804
Veneto 8	173	180	173	175	173	173	173	177	176	2094
Veneto 9	1529	104834	10337	4289	2863	5877	1003	296	4776	136600
Veneto 10	1942	14022	5886	27036	1264	2880	580	283	15100	69764
Veneto 11	812	14345	6714	114109	1398	3202	254	228	6623	148061
Veneto 12	271	422	356	269	317	353	258	259	310	3577
Veneto 13	3370	23819	14798	30816	3916	10389	1316	277	7820	97313
Veneto 14	500	2176	3126	16087	1250	2743	500	500	1406	29788
Veneto 15	240	2243	2401	1156	462	1093	241	186	384	8946
Veneto 16	357	1440	3015	3170	339	813	289	255	385	10826
Veneto 17	273	298	302	255	257	258	255	255	255	3176
Veneto 18	493	821	4441	1314	489	1290	504	264	957	11356
Veneto 19										4915
Valle d'Aosta 1	153	865	1740	5100	355	2375	234	33	6	10902

*Tabella 5.2.2. Concentrazioni medie di PFAS in alcune discariche del Nord Italia, espresse in ng/l.*

Dalla Tabella 5.2.2 è possibile rivalersi sulla concentrazione di inquinante che maggiormente caratterizza le acque che corrisponde anche a quella che è stata ricavata per ogni discarica analizzata, ovvero la ΣPFAS.

In riferimento a quest'ultima si esegue un'analisi di inferenza statistica. Tale analisi viene rappresentata in formato grafico in Figura 5.2.1.

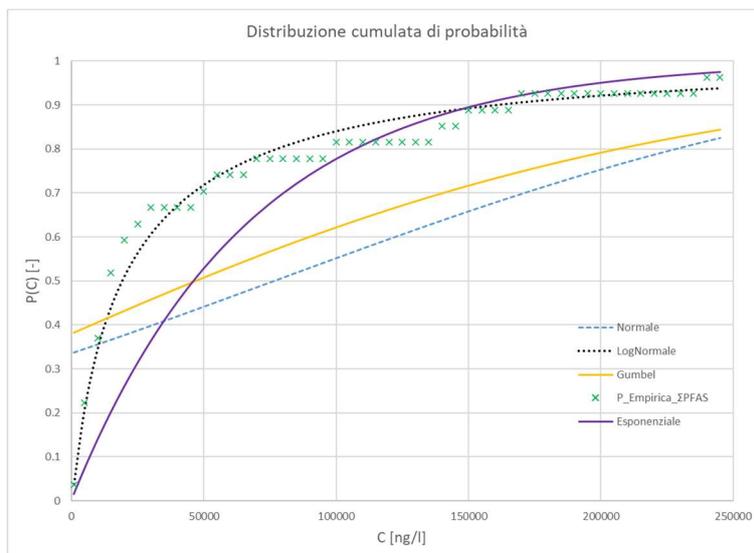


Figura 5.2.1. Distribuzione di probabilità cumulata empirica vs LogNormale, Normale, Gumbel, Esponenziale (Percolati di discarica Nord Italia,  $\Sigma$ PFAS).

In Figura 5.2.1 si osserva come siano state testate le quattro distribuzioni di probabilità che meglio caratterizzavano le SW. Dalla Figura 5.2.1 si deduce come la distribuzione che meglio rappresenta i valori di concentrazione rilevati sia la LogNormale. Difatti, si osserva come le distribuzioni Normale e Gumbel non rappresentino efficacemente il campione, mentre la distribuzione esponenziale sembra rappresentare bene le alte concentrazioni.

A seguito di ciò si può verificare se tutte le analisi eseguite per gli PFAS maggiormente significativi siano ben rappresentate dalla distribuzione LogNormale. Per far ciò ci si riferisce al Test di Normalità (Shapiro-Wilk) eseguito sul campione dei log-dati, i cui risultati vengono riportati nella Tabella 5.2.3.

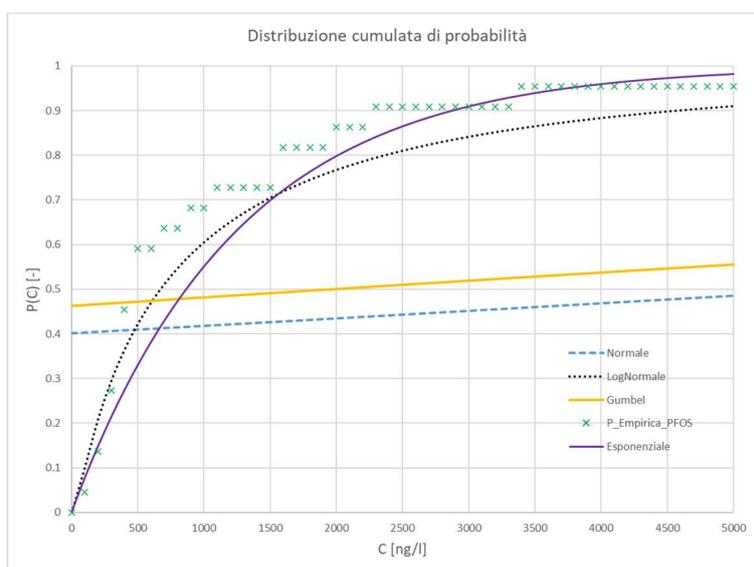
	PFOS	PFOA	PFBA	PFBS	PFHpA	PFHxA	PFHxS	PFNA	PFPeA	$\Sigma$ PFAS
W	0.8479	0.9672	0.9659	0.9711	0.9568	0.9678	0.9113	0.8622	0.8622	0.9793
W_lim(0.01)	0.8480	0.8780	0.8780	0.8780	0.8580	0.8730	0.8580	0.8580	0.8580	0.8940
W_lim(0.05)	0.9110	0.9110	0.9110	0.9110	0.8608	0.9080	0.8608	0.8608	0.8608	0.9230
W_lim(0.10)	0.9260	0.9260	0.9260	0.9260	0.9140	0.9230	0.9140	0.9140	0.9140	0.9350
<b>DISTRIBUITA COME UNA LOGNORMALE?</b>										
W < W(0.01)	SI									

Tabella 5.2.3. Test di Shapiro & Wilk per le concentrazioni di PFAS nei percolati di discarica del Nord Italia.

In Tabella 5.2.3 si osservano i risultati del Test di Normalità ( $W$ ), confrontati con i rispettivi valori limite ( $W_{lim}$ ) in funzione del livello di significatività ( $\alpha$ ). Per definire un campione distribuito come una LogNormale ci si riferisce ad un livello di significatività  $\alpha=5\%$ . Inoltre, nella Tabella 5.2.3 sono riportati anche i valori di  $W_{lim}$  per un livello di significatività superiore e inferiore; ciò è stato fatto per mostrare al lettore come la maggior parte degli PFAS analizzati siano rappresentati talmente bene dalle LogNormale, che se si fosse imposto come limite il  $W_{lim}(\alpha=10\%)$  sarebbe stata soddisfatta ugualmente la verifica. Mentre il valore limite riferito ad  $W_{lim}(\alpha=1\%)$  è stato inserito per mostrare come la concentrazione di PFOS fosse mal rappresentata dalla LogNormale; difatti, essa non viene rappresentata nemmeno con un livello di significatività pari all'1%. In conclusione, è

possibile osservare come tutti gli PFAS analizzati siano ben rappresentati dalla distribuzione LogNormale ad esclusione degli PFOS.

Per la concentrazione degli PFOS nei percolati di discarica si può verificare in Figura 5.2.2 come la distribuzione Esponenziale sembri rappresentare lievemente meglio il campione rispetto alla LogNormale. Nonostante ciò, per il resto del paragrafo si utilizzerà la distribuzione LogNormale anche per la rappresentazione delle concentrazioni di PFOS; poiché, come più volte ripetuto nel corso di questo scritto, si vuole uniformare la descrizione delle concentrazioni attraverso l'utilizzo di distribuzioni i cui parametri possano essere facilmente intuiti e ricavati. In particolare, si uniformerà lo studio con la distribuzione LogNormale poiché sembra essere la migliore per la raffigurazione della maggior parte delle distribuzioni di concentrazione di PFAS nelle acque in generale (GW, SW e percolati di discarica).



*Figura 5.2.2. Distribuzione di probabilità cumulata empirica vs LogNormale, Normale, Gumbel, Esponenziale (Percolati di discarica Nord Italia, PFOS).*

A seguito di ciò è stata eseguita la media geometrica attraverso l'Equazione 4.4.1.15 e lo SQM (Equazione 4.4.1.16) dei valori di concentrazione relativi ai restanti 27 impianti, ricavando così la Tabella 5.2.4. Mentre in Tabella 5.2.5 sono stati ricavati i medesimi parametri (Equazioni 4.5.1 e 4.5.2) riferiti però alla distribuzione LogNormale.

NORMALE										
	PFOS	PFOA	PFBA	PFBS	PFHpA	PFHxA	PFHxS	PFNA	PFPeA	ΣPFAS
Media [ng/l]	5879	18358	7937	26607	844	2493	653	201	2320	76459
SQM [ng/l]	23717	37935	19078	48594	1025	2592	870	122	3658	180419

*Tabella 5.2.4. Concentrazioni medie di PFAS nei percolati delle discariche del Nord Italia, parametri riferiti alla distribuzione Normale.*

LOGNORMALE										
	PFOS	PFOA	PFBA	PFBS	PFHpA	PFHxA	PFHxS	PFNA	PFPeA	ΣPFAS
Media [ng/l]	669.3	3043.4	2293.4	3613.9	475.0	1377.7	397.0	154.3	701.6	19223.6
SQM [ng/l]	4.5	7.8	5.0	12.0	3.2	3.5	2.5	2.4	6.6	5.3

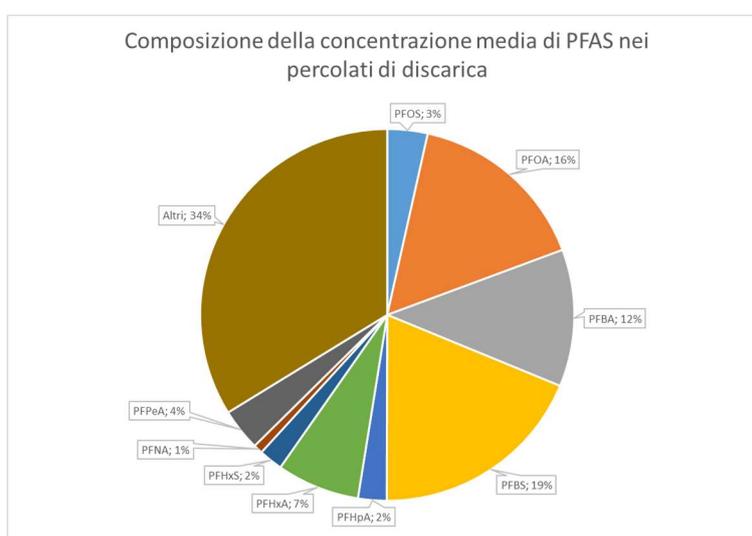
*Tabella 5.2.5. Concentrazioni medie di PFAS nei percolati delle discariche del Nord Italia, parametri riferiti alla distribuzione LogNormale.*

La comparazione tra le Tabelle 5.2.4 e 5.2.5 risulta pressoché immediata. Difatti si osserva come le concentrazioni medie ricavate mediante l'utilizzo di una media geometrica (Tabella 5.2.4) siano notevolmente superiori rispetto alle stesse ricavate utilizzando una media armonica (Tabella 5.2.5).

Per quanto asserito precedentemente si può sostenere come la media armonica, di cui in Tabella 5.2.5, rappresenti bene tutte le tipologie di PFAS ad esclusione dei PFOS. Detto ciò, è possibile relativizzare i risultati presenti in Tabella 5.2.5, ricavando in tal modo la Tabella 5.2.6 e la relativa rappresentazione grafica di cui in Figura 5.2.3.

Percolati	PFOS	PFOA	PFBA	PFBS	PFHpA	PFHxA	PFHxS	PFNA	PFPeA	Altri
Concentrazione [%]	3.48	15.83	11.93	18.80	2.47	7.17	2.06	0.80	3.65	33.80

*Tabella 5.2.6. Concentrazioni medie relative di PFAS nei percolati delle discariche del Nord Italia, espresse in percentuale rispetto alla concentrazione totale (LogNormale).*



*Figura 5.2.1. Rappresentazione grafica delle concentrazioni medie relative di PFAS nei percolati delle discariche del Nord Italia, espresse in percentuale rispetto alla concentrazione totale.*

Dalla Figura 5.2.1 si evince come gli PFAS maggiormente presenti nei percolati delle discariche italiane siano i PFBS, PFBA e PFOA, la cui somma è vicina al 50% della concentrazione totale.

Riferendosi invece alla Tabella 5.2.5, è possibile osservare come la concentrazione totale media di PFAS risulti elevatissima, vicina ai 20000 ng/l. Nei percolati, concentrazioni così elevate sono giustificate poiché sono presenti rifiuti contenenti un'elevata quantità di PFAS, che con il tempo tendono ad essere rilasciati.

Per comprendere quali siano questi rifiuti è necessario osservare che cosa venga realizzato con gli PFAS sopracitati.

Il PFOA viene utilizzato, in particolare, per produrre: imballaggi e contenitori alimentari, schiume antiincendio, adesivi, lubrificanti, coloranti, lucidanti, rivestimento per semiconduttori, rivestimenti antiriflesso, insetticidi, erbicidi, cosmetici, attrezzatura da cucina (teflon).

Mentre, con il PFBS vengono create: pitture a base acquosa, solventi per pittura, rivestimenti superficiali simili al teflon, rivestimenti per barche, rivestimenti per protezione metallica e silicone.

Da questa lista, che può considerarsi sufficiente ma non esaustiva, si comprende come mai il PFBS sia effettivamente lo PFAS maggiormente presente all'interno dei percolati, poiché i prodotti in cui viene utilizzato -come le vernici- sono composti facilmente trasportabili in presenza di infiltrazioni d'acqua. Perciò, nonostante sia improbabile che i rifiuti maggiormente presenti in tali discariche siano le vernici, gli insetticidi, etc., risulta più plausibile che gli PFAS presenti in tali prodotti siano maggiormente propensi ad essere trasportati attraverso le infiltrazioni d'acqua rispetto agli PFAS presenti in altri prodotti. Invece, si ipotizza che l'alta concentrazione di PFOA rilevata sia generata sia dalla elevata quantità di prodotti quali teflon ed imballaggi che risultano molto presenti nelle discariche ma che possiedono PFAS meno propensi ad essere trasportati, sia in prodotti che sono meno presenti, quali insetticidi ed erbicidi, ma che risultano essere più propensi al trasporto.

Perciò, le elevate concentrazioni di PFBS e PFOA presenti nelle discariche del Nord Italia rappresentano le tipologie di rifiuto che ne rilasciano maggiori quantità, anche se tale rifiuto non è detto sia quello maggiormente presente nelle discariche considerate. Risulta necessario evidenziare con fermezza come tale conclusione, relativa alle tipologie di rifiuto maggiormente presenti oppure a quelle che possiedono PFAS maggiormente propensi al trasporto, non sia avallata da studi scientifici, ma sia una mera ipotesi dell'autore.

Va rimarcato come più del 30% degli PFAS presenti nei percolati delle discariche non sia tra quelli analizzati e sia di conseguenza sia un mix tra le altre migliaia di PFAS esistenti. È possibile soffermarsi su tale dato poiché; mentre nelle GW e SW si è osservato come nelle analisi in cui erano state rilevate tipologie di PFAS non riportate in questo scritto (PFUnDA, PFDoD, etc.), quest'ultime fossero presenti in concentrazioni quasi sempre inferiori al LOQ, di conseguenza la quantità rispetto al totale ( $\Sigma$ PFAS) può essere stimata in un valore relativo trascurabile (2÷4%). Nei percolati di discarica ciò non accade poiché si osserva come la percentuale di PFAS non analizzata nei percolati sia notevolmente superiore rispetto a quelli utilizzati per la redazione di questo scritto.

Affinché tale statistica sia più efficace sarebbe necessario valutare un maggior numero di PFAS al fine di ridurre la percentuale di PFAS presenti nei percolati dei quali non si hanno informazioni a riguardo.

In conclusione, si è osservato come le concentrazioni di PFAS nei percolati di discarica siano molto elevate, è immediato intuire come lo sversamento di queste acque, se non appositamente trattate, possa contaminare irrimediabilmente le falde. Si pone però particolare attenzione sul fatto che concentrazioni così elevate non sono presenti solo nelle discariche, ma possono essere presenti anche in molte industrie/fabbriche che potenzialmente potrebbero rilasciare quantità di PFAS simili nell'ambiente se non trattassero celermente i propri rifiuti.

Infatti, secondo alcune ricerche, valori di concentrazioni di PFAS simili ai percolati di discarica potrebbero averle le emulsioni oleose ed i reflui da industria galvanica, difatti anche tali rifiuti potrebbero raggiungere concentrazioni di PFAS con ordini di grandezza compresi tra i  $10^4$ ÷ $10^5$  ng/l, a seguire come quantità di PFAS rilasciata, si possono citare i reflui da industria chimica ed i reflui da/per produzione e utilizzo di colori e vernici, i quali potrebbero rilasciare contenuti di PFAS compresi tra i  $10^3$ ÷ $10^4$  ng/l. Infine, si posizionano i reflui da industria cosmetica e farmaceutica e da industria grafica, i quali possiedono concentrazioni che possono raggiungere un ordine di grandezza pari a  $\cong 10^3$  ng/l.

### 5.3. Validazione della distribuzione di probabilità utilizzata e stima delle concentrazioni di picco nei percolati delle discariche.

Nel paragrafo 5.2 si è osservato come la distribuzione più rappresentativa per le concentrazioni di PFAS nei percolati di discarica sia la LogNormale, ad esclusione della concentrazione di PFOS che è l'unica che non risulta ben rappresentata. A tal proposito si vuole verificare quanto possano essere rilevanti gli errori nell'utilizzo di tale distribuzione per le concentrazioni di PFOS rispetto all'utilizzo di una distribuzione che riesca meglio nella rappresentazione del campione.

Per comprenderlo si farà ricorso nuovamente alla stima Kernel, ovvero ad una distribuzione non parametrica. Si studierà se tale criterio di stima consenta di ottenere risultati simili a quelli predetti dalla distribuzione LogNormale, al fine di validare gli studi condotti nel paragrafo 5.2. Successivamente si esaminerà l'errore che nasce qualora si utilizzi la distribuzione LogNormale per il campione delle concentrazioni di PFOS.

#### 5.3.1. Verifica della distribuzione LogNormale per le analisi di concentrazione che soddisfano il Test di Normalità.

In questo paragrafo si analizza la validità della distribuzione LogNormale. A tal proposito ci si riferisce alla distribuzione della  $\Sigma$ PFAS. Nelle Figure 5.3.1.1 e 5.3.1.2 si riportano rispettivamente la funzione di ripartizione e la funzione di densità di probabilità per la stima Kernel e la distribuzione LogNormale.

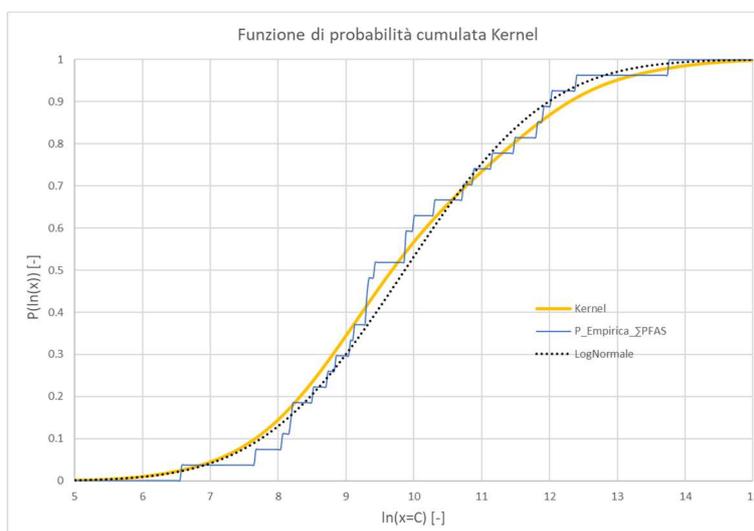


Figura 5.3.1.1. Distribuzione di probabilità cumulata empirica vs LogNormale, Stima Kernel (Percolati di discarica Nord Italia,  $\Sigma$ PFAS).

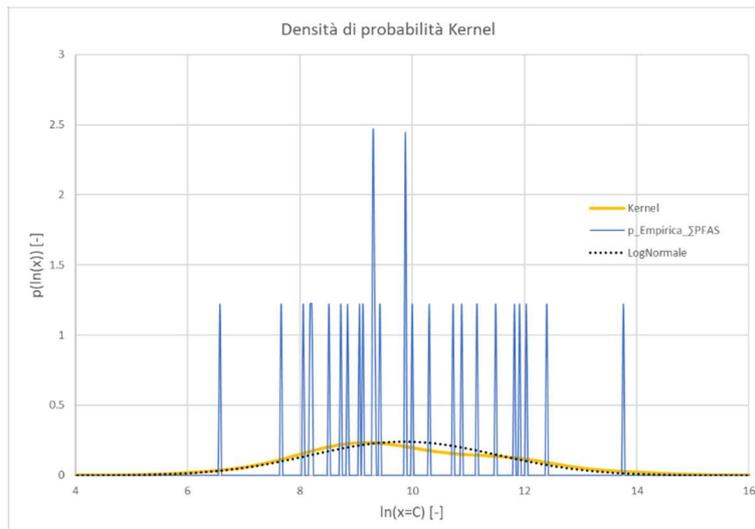


Figura 5.3.1.2. Funzione di densità di probabilità empirica vs LogNormale, Stima Kernel (Percolati di discarica Nord Italia, SPFAS).

Dalla comparazione grafica si osserva immediatamente come le due curve siano molto simili; nonostante ciò si possono cogliere alcune differenze. Riferendosi alla Figura 5.3.1.2 la stima Kernel tende a rappresentare meglio la densità di probabilità empirica utilizzando due picchi rispetto alla LogNormale che li media utilizzandone solo uno.

Per una comparazione obiettiva è possibile ricavare i valori dei percentili principali e confrontarli. In Tabella 5.3.1 sono riportate le concentrazioni riferite ai principali percentili calcolati attraverso due metodi differenti:

1. Monte Carlo (MC). Attraverso la creazione di dati a partire dai campioni analizzati è possibile aumentare la popolazione (per la spiegazione si veda il paragrafo 4.6.21). Aumentata artificialmente la popolazione è possibile ricavare i percentili;
2. LogNormale (LN). Utilizzando la distribuzione di probabilità LogNormale inversa sono state ricavate le concentrazioni in funzione della probabilità.

Il metodo Monte Carlo consente di ricavare il valore esatto, mentre la distribuzione LogNormale inversa rappresenta una semplificazione della distribuzione.

Percentili	MONTE CARLO															LOGNORMALE	
	C1 (ng/l)	C2 (ng/l)	C3 (ng/l)	C4 (ng/l)	C5 (ng/l)	C6 (ng/l)	C7 (ng/l)	C8 (ng/l)	C9 (ng/l)	C10 (ng/l)	C11 (ng/l)	C12 (ng/l)	C13 (ng/l)	C14 (ng/l)	C15 (ng/l)		C - m.MC (ng/l)
5.00	1216	1289	1231	1280	1300	1270	1338	1167	1206	1222	1192	1267	1258	1288	1225	1251	1256
10.00	2109	2217	2253	2075	2441	2056	2209	2216	2262	2260	2132	2288	2135	2310	2214	2212	2295
15.00	3089	3147	3065	3051	3264	3002	3136	3335	3142	3171	2927	3165	3049	3440	3247	3149	3446
20.00	3979	4173	4109	4073	4381	4209	4113	4400	4169	4265	3996	4101	4221	4601	4161	4197	4780
25.00	5141	5381	5348	5306	5636	5260	5342	5706	5596	5402	5139	5681	5212	5883	5213	5416	6280
30.00	6580	6859	6625	6694	6956	6496	6742	7387	6752	6761	6661	6998	6427	7026	6754	6779	8056
35.00	8190	8472	8192	8725	8676	8270	8451	9007	8186	8410	8446	8768	8785	8223	8455	8223	10146
40.00	10528	10649	10143	10612	10531	10272	10590	11029	10366	10183	10255	10647	9967	11032	9792	10440	12628
45.00	13268	13534	12533	12881	12775	12566	12643	13657	12580	12162	12804	13170	12725	13424	12572	12886	15607
50.00	16573	16811	15644	15661	15721	16496	15830	16699	15734	14975	15720	16304	15820	17467	15658	16074	19224
55.00	21230	20400	19872	20462	20428	20700	20760	20218	20159	19218	19701	19884	19798	21991	19823	20310	23678
60.00	28237	25702	27406	27337	26707	27779	25212	26340	26493	24620	25224	26219	24307	29474	25146	26414	29263
65.00	37485	33533	36012	36562	36414	36114	34142	35484	33645	33759	32089	34519	31412	39221	31917	34881	36404
70.00	52824	45792	47978	50651	51870	46613	46980	45882	48310	46632	46068	46950	45040	51204	43155	47730	45874
75.00	76582	63474	68521	74309	70599	67595	62681	63199	68202	66870	65224	68286	63437	73873	59945	67520	58841
80.00	107234	89757	95487	103677	100594	93183	94734	88446	93860	95894	90309	99287	91359	104265	90279	95891	77637
85.00	157512	138514	144996	147070	148905	141586	145735	129915	139031	137077	148973	143763	136906	155748	136099	143455	107250
90.00	249669	213277	219262	238884	253189	222317	228103	202553	223431	208601	235695	234288	203229	233628	234830	226730	161050
95.00	528018	401682	427525	457177	462163	385377	451511	419456	451192	405983	391999	404261	392121	442967	477081	433034	294208
99.00	1676205	1298699	1391410	1542320	1683205	1418871	1642875	1409674	1868562	1496458	1408736	1533017	1277401	1695373	1607385	1530013	911060
[* n-FI_max ]	0.0224	0.0174	0.0095	0.0194	0.0167	0.0128	0.0125	0.0219	0.0129	0.0144	0.0106	0.0157	0.0172	0.0252	0.0180	0.0164	

Tabella 5.3.1.1. Valutazione dei percentili (Percolati di discarica Nord Italia, SPFAS).

Dalla Tabella 5.3.1.1 si osserva come il confronto tra il metodo Monte Carlo (rappresentativo della Stima Kernel) e la distribuzione LogNormale consenta di asserire che i valori di concentrazione, sino a percentuali intorno all'80÷85%, sono molto simili per le due distribuzioni, mentre superata tale probabilità si generano discostamenti elevati tra i due metodi di stima.

Per avere contezza di quanto appena esplicitato si riportano in Tabella 5.3.1.2 le differenze percentuali rispetto al metodo Monte Carlo. Tali differenze sono state ottenute mediante l'utilizzo dell'Equazione 5.3.1.1.

Equazione 5.3.1.1. 
$$\Delta_{MC-LN} = \frac{C_{MC}-C_{LN}}{C_{MC}} * 100 = [\%]$$

PERCENTILI	LOGNORMALE
P [%]	Differenza MC-LN [%]
5.00	0.44
10.00	3.74
15.00	9.43
20.00	13.42
25.00	15.95
30.00	18.83
35.00	20.00
40.00	20.96
45.00	21.11
50.00	19.59
55.00	16.59
60.00	10.79
65.00	4.42
70.00	3.89
75.00	12.85
80.00	19.04
85.00	25.24
90.00	28.97
95.00	32.06
99.00	40.45

*Tabella 5.3.1.2. Comparazione dei percentili (Percolati di discarica Nord Italia, ΣPFAS).*

Si possono osservare variazioni accentuate tra il metodo Monte Carlo (o stima Kernel) e la distribuzione LogNormale (Tabella 5.3.1.2). Differenze nell'ordine del  $\cong 20\%$  sono considerate come differenze limite, ovvero differenze oltre le quali non è possibile considerare la distribuzione attendibile.

Si osservano differenze relative superiori al 20% per  $P > 80\%$ , le quali portano ad una sottostima delle concentrazioni riferite a percentili superiori all'80%.

In conclusione, è stato possibile osservare come la distribuzione LogNormale riesca a cogliere celermente la concentrazione per percentili inferiori all'80%, però non abbia le capacità per stimare efficacemente la probabilità che vengano rilevate concentrazioni elevate.

A favore di tale affermazione è possibile soffermarsi sul valore di concentrazione massima rilevato per la ΣPFAS, che risulta pari a circa  $10^6$  ng/l. Un valore simile di concentrazione lo si ottiene con la distribuzione LogNormale ad un percentile di circa 99.2%. Non è possibile ipotizzare che tale valore sia praticamente il massimo valore ammissibile. Difatti se con la valutazione di sole 27 discariche, ove per ogni impianto mediamente sono stati effettuati solamente 2÷3 prelievi, è stato rilevato un valore così elevato non è possibile sostenere che esso possa essere praticamente il valore più alto osservabile se si analizzassero il 100% dei percolati di discarica del Nord Italia. A tal proposito il metodo Monte Carlo tende ad abbassare lievemente il percentile portandolo al 97%,

il quale potrebbe essere un valore che lascia spazio alla possibilità che vi possano essere concentrazioni più elevate che non sono state rilevate.

Sicuramente un numero maggiore di campionamenti e di analisi, distribuito meglio su tutto il Nord Italia (o su tutto il territorio Nazionale), consentirebbe di ottenere una statistica più robusta ed efficace anche utilizzando la distribuzione LogNormale.

### 5.3.2. Verifica della distribuzione LogNormale per le analisi di concentrazione che non soddisfano il Test di Normalità (PFOS).

In questo paragrafo si mostreranno le differenze tra il criterio la distribuzione LogNormale ed il metodo Monte Carlo, riferito alla concentrazione di PFOS nei percolati di discarica.

Nelle Figure 5.3.2.1 e 5.3.2.2 sono riportate la funzione di ripartizione e la funzione di densità di probabilità per le succitate distribuzioni.

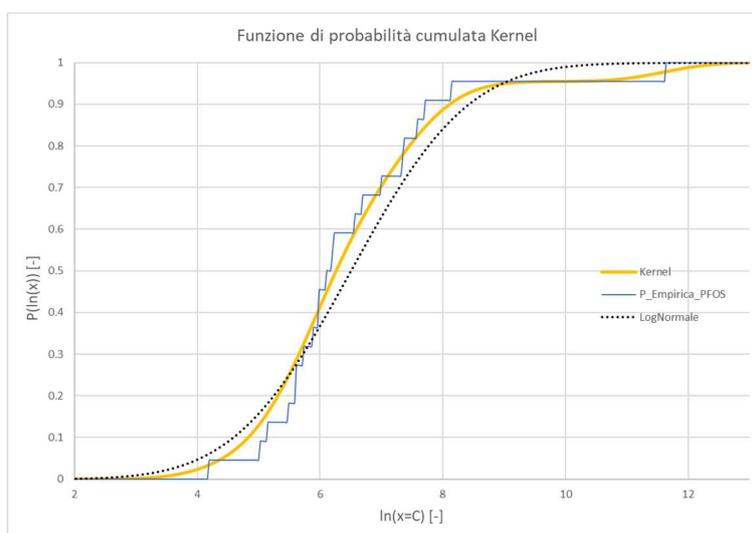


Figura 5.3.2.1. Distribuzione di probabilità cumulata empirica vs LogNormale, Stima Kernel (Percolati di discarica Nord Italia, PFOS).

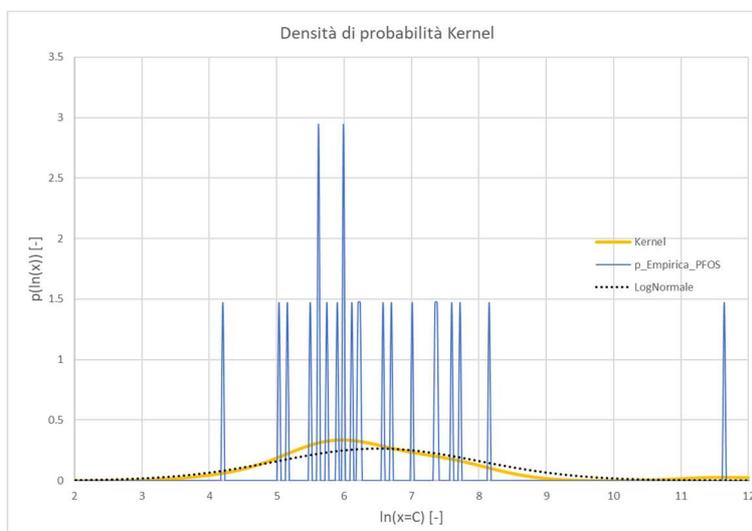


Figura 5.3.2.2. Funzione di densità di probabilità empirica vs LogNormale, Stima Kernel (Percolati di discarica Nord Italia, PFOS).

Dalle Figure 5.3.2.1 e 5.3.2.2 si osserva come la distribuzione empirica potrebbe essere distribuita come una LogNormale, se solo non fosse per il campione rilevato a  $\ln(C=112000 \text{ ng/l})=11.62$ , il quale tende a modificare la distribuzione.

Si sottolinea come la stima Kernel riesca a considerarlo inserendo un secondo picco nei pressi di tale concentrazione (Figura 5.3.2.2), mentre la LogNormale sposta il proprio picco verso ascisse maggiori.

Nella Tabella 5.3.2.1 si riportano i percentili ricavati mediando il metodo Monte Carlo ed i percentili ricavati utilizzando la distribuzione LogNormale, invece, in Tabella 5.3.2.2 sono riportate le variazioni percentuali rispetto al metodo Monte Carlo.

Percentili	MONTE CARLO																LOGNORMALE	
	P [%]/Iterazione	C1 [ng/l]	C2[ng/l]	C3[ng/l]	C4[ng/l]	C5[ng/l]	C6[ng/l]	C7[ng/l]	C8[ng/l]	C9[ng/l]	C10[ng/l]	C11[ng/l]	C12[ng/l]	C13[ng/l]	C14[ng/l]	C15[ng/l]	C m.MC [ng/l]	C LN [ng/l]
5.00	92	77	81	91	85	81	82	89	89	77	86	74	79	83	82	83	57	
10.00	133	120	123	130	126	121	121	128	133	126	125	119	124	122	128	125	98	
15.00	174	157	157	167	165	163	165	169	173	165	168	160	167	163	169	165	142	
20.00	217	196	200	208	204	199	206	207	218	206	205	201	204	204	210	206	190	
25.00	259	229	239	248	251	234	249	247	263	249	243	244	241	248	252	246	244	
30.00	301	275	289	283	290	278	286	298	308	292	279	284	278	290	292	288	305	
35.00	360	323	333	327	341	331	334	358	356	346	320	331	327	340	339	338	376	
40.00	407	380	383	380	400	394	387	411	412	397	386	391	381	392	397	393	458	
45.00	467	450	447	448	463	459	454	476	473	454	446	463	446	446	456	457	555	
50.00	537	526	513	539	534	538	551	537	555	530	520	541	522	527	531	533	669	
55.00	638	622	595	649	624	636	668	630	657	619	611	651	620	628	625	632	808	
60.00	745	736	709	754	745	770	790	776	783	740	724	765	743	753	742	752	978	
65.00	928	873	859	908	890	935	964	945	938	886	898	943	872	916	845	907	1192	
70.00	1175	1088	1053	1067	1098	1160	1183	1156	1127	1070	1096	1140	1038	1137	1014	1107	1468	
75.00	1454	1351	1313	1364	1316	1449	1421	1481	1400	1351	1369	1430	1241	1407	1281	1375	1837	
80.00	1853	1748	1729	1728	1665	1857	1862	1877	1773	1720	1738	1907	1671	1919	1638	1779	2360	
85.00	2371	2256	2263	2444	2266	2529	2462	2561	2309	2264	2316	2536	2309	2473	2195	2370	3159	
90.00	3502	3189	3506	3672	3291	3497	3530	3934	3251	3169	3308	3821	3237	3524	3313	3450	4560	
95.00	8159	8005	10639	9260	11295	6661	9623	17821	7026	7271	8536	15269	9286	12003	6695	9837	7855	
99.00	190006	179338	185189	226037	168688	156092	160687	202785	145697	177809	209667	176671	168145	168556	137658	176868	21790	
$ F^* - F _{\max} [-]$	0.0253	0.0174	0.0133	0.0162	0.0108	0.0195	0.0251	0.0254	0.0255	0.0106	0.0171	0.0193	0.0206	0.0189	0.0163	0.0188		

Tabella 5.3.2.1. Valutazione dei percentili (Percolati di discarica Nord Italia, PFOS).

PERCENTILI	LOGNORMALE
P[%]	Differenza MC-LN [%]
5.00	31.37
10.00	21.55
15.00	14.30
20.00	7.73
25.00	1.06
30.00	5.90
35.00	11.30
40.00	16.49
45.00	21.46
50.00	25.47
55.00	27.93
60.00	30.12
65.00	31.47
70.00	32.58
75.00	33.61
80.00	32.65
85.00	33.27
90.00	32.18
95.00	20.14
99.00	87.68

Tabella 5.3.2.2. Comparazione dei percentili (Percolati di discarica Nord Italia, PFOS).

Si osservi come le variazioni di cui in Tabella 5.3.2.2. siano quasi tutte superiori al 20%. Di conseguenza, rispetto a quanto asserito per tutti gli altri PFAS analizzati, le differenze tra la soluzione esatta definita dal metodo Monte Carlo e la LogNormale risultano quasi sempre elevate.

### 5.3.3. Distribuzione delle concentrazioni dei PFAS nei percolati delle discariche italiane.

Si è osservato come la distribuzione LogNormale riesca a cogliere gli aspetti salienti ed il valore medio con una precisione sufficiente per le finalità di questo scritto (al più  $\cong 20\%$  di errore), allora è possibile validare i dati ricavati nel paragrafo 5.2 e riportare i percentili di tutti gli PFAS analizzati, valutati tramite l'utilizzo della distribuzione LogNormale (Tabella 5.3.3.1).

Si sottolinea nuovamente come tali quantili siano molto precisi sino al quantile limite all'80%, mentre per i quantili superiori tendono a sottostimare il valore di concentrazione; inoltre, i quantili riferiti alla concentrazione di PFOS risultano molto sottostimati per qualsiasi valore di probabilità (come osservato precedentemente nel paragrafo 5.3.2).

Percentili	LOGNORMALE									
	P [%]/C [ng/l]	PFOS	PFOA	PFBA	PFBS	PFHpA	PFHxA	PFHxS	PFNA	PFPeA
5.00	57	104	164	61	72	179	86	37	32	1256
10.00	98	219	294	150	109	281	120	51	63	2295
15.00	142	363	436	275	145	381	151	63	100	3446
20.00	190	541	595	447	181	485	181	75	144	4760
25.00	244	762	778	676	219	597	212	86	197	6280
30.00	305	1037	990	982	260	719	244	98	261	8056
35.00	376	1380	1237	1387	305	854	277	111	340	10146
40.00	458	1809	1528	1926	355	1006	314	124	435	12628
45.00	555	2352	1875	2645	411	1179	353	138	554	15607
50.00	669	3043	2293	3614	475	1378	397	154	702	19224
55.00	808	3939	2805	4938	549	1610	446	172	889	23678
60.00	978	5119	3442	6781	635	1887	502	192	1130	29263
65.00	1192	6711	4253	9413	739	2222	568	215	1449	36424
70.00	1468	8928	5315	13298	867	2641	647	242	1883	45874
75.00	1837	12150	6761	19307	1030	3182	744	276	2498	58841
80.00	2360	17121	8838	29244	1248	3915	869	318	3422	77637
85.00	3159	25537	12076	47449	1561	4986	1041	376	4937	107250
90.00	4560	42234	17888	87236	2068	6758	1308	465	7833	161050
95.00	7855	89020	32023	215118	3138	10608	1834	636	15522	294208
99.00	21790	360524	95464	1169418	6862	24712	3458	1143	55993	911060

Tabella 5.3.3.1. Valutazione dei percentili, espressi in ng/l, attraverso l'utilizzo della distribuzione LogNormale (Percolati di discarica Nord Italia).

Dai valori presenti in Tabella 5.3.3.1 si ha un'idea delle concentrazioni dei principali PFAS presenti all'interno dei percolati delle discariche italiane. La distribuzione LogNormale consente di stimare con una certa precisione la concentrazione. Tale precisione è sufficiente per comprendere quali siano gli ordini di grandezza delle concentrazioni di PFAS nei percolati. Per ricavare dei valori di concentrazione più robusti è possibile procedere in due modi:

- Eseguire un quantitativo maggiore di campionamenti e valutare attraverso l'utilizzo della distribuzione LogNormale il campione delle concentrazioni dei principali PFAS in tutto il territorio italiano;
- Utilizzare una distribuzione statistica di tipo non parametrico che consenta di interpolare al meglio i dati presenti (stima Kernel). Si sottolinea come l'utilizzo di una statistica di tipo non parametrico consenta da un lato di valutare con maggiore accuratezza la distribuzione, ma non permetta di riferirsi a parametri intuitivi che lascino spazio ad una maggiore divulgazione e comprensione dello scritto.

## 5.4. Conclusioni relative alla concentrazione di PFAS nei percolati di discarica.

Nei precedenti paragrafi è stato ricavato il valore medio di concentrazione di PFAS presente nei percolati delle discariche del Nord Italia. Tale valore è stato ricavato da campioni prelevati in 27 impianti locati nel Nord Italia, più precisamente:

- Un impianto in Emilia-Romagna;
- Due impianti in Lombardia;
- Un impianto in Piemonte;
- Tre impianti in Toscana;
- Diciannove impianti in Veneto;
- Un impianto in Valle d'Aosta.

Il dato medio risulta influenzato, sicuramente, dalla grande quantità di campionamenti ottenuti dalle discariche venete, poiché i soli dati ricavati da tali impianti risultano la maggioranza.

La concentrazione media di PFAS nei percolati mostra valori elevatissimi, di ordini di grandezza superiori a quelli presenti nelle acque italiane. Di conseguenza, è immediato comprendere come sia necessario disporre di efficaci metodologie per la depurazione di tali percolati, sia per quanto riguarda gli PFAS, che per gli altri inquinanti. A tal proposito, è importante valutare adeguatamente la barriera idraulica in modo che sia efficace nel contenimento del fluido, affinché la quota parte di percolato che non viene intercettata dai dreni non fluisca al di fuori della barriera di contenimento. Difatti, sarà necessario sia rallentare la dispersione di tale fluido che, se possibile, ridurre la capacità inquinante.

## 6. Conclusioni.

Nel corso dell'elaborato sono state analizzate le barriere minerali partendo dai parametri principali da tenere in considerazione durante la progettazione, arrivando sino alla possibile riduzione di concentrazione degli PFAS nelle acque attraverso l'utilizzo delle GCL.

Si è osservato come le GCL tradizionali non riescano a rimuovere elevati quantitativi di PFAS dalle acque; tuttavia, è possibile aumentarne il potere assorbente modificandole attraverso due differenti procedure.

La prima consiste nell'idratare la barriera con una soluzione al cui interno si trovano ioni Calcio; in tal modo le lamelle di smectite, componente principale che può raggiungere il 70% in peso della bentonite all'interno della GCL, subiscono un incremento nelle forze elettrostatiche, facendo sì che vi siano maggiori interazioni Coulombiane attrattive.

Idratare le barriere minerali attraverso soluzioni che presentano ioni Calcio sviluppa anche un effetto negativo, ovvero la flocculazione della bentonite. Tale processo chimico-fisico tende ad aggregare la bentonite formando delle macro-lamelle, ovvero una serie di lamelle compattate al di fuori delle quali il fluido può scorrere con minori vincoli, con conseguente aumento della permeabilità.

Proprio a causa della flocculazione tale soluzione non viene utilizzata da un punto di vista pratico.

Viceversa, la seconda procedura atta ad aumentare il potere assorbente delle GCL consiste nell'attivarle attraverso l'utilizzo di carboni attivi. L'aggiunta di carboni attivi nella barriera minerale fa sì che si rilevi un considerevole incremento nella riduzione della concentrazione di PFAS nelle acque ed al contempo un aumento di circa un ordine di grandezza della permeabilità. In particolare, si osserva come l'utilizzo di differenti tipologie di carboni attivi consenta di assorbire differenti specie di PFAS.

Sperimentalmente si è evidenziato come esista un quantitativo di carboni attivi "di soglia". Ciò significa che, utilizzando un quantitativo di carboni attivi pari al valore "soglia", la riduzione di PFAS nella concentrazione è talmente elevata che un aumento considerevole della densità di carboni attivi all'interno della bentonite apporterebbe solo lieve incremento nell'assorbimento di PFAS dalle acque. Per cui, se si utilizzasse un valore superiore rispetto al valore "soglia", si otterrebbero effetti di riduzione della concentrazione minimi, a discapito di un notevole aumento della quantità di carboni attivi presenti.

Va altresì rimarcato come un aumento nella densità di carboni attivi consenta alla barriera minerale di assorbire, in maggior quantità, le specie meno affini ad essere ridotte dalla tipologia di carbone attivo utilizzata.

Secondo i più recenti studi la migliore tecnologia che sia al contempo economica e consenta di confinare grandi volumi di materiale inquinato consiste, dunque, nell'utilizzo di barriere minerali attivate con carboni attivi. Nonostante le poche campagne di sperimentazioni eseguite si ipotizza che possa essere la giusta soluzione per confinare gli PFAS.

Va comunque rimarcato come tutti gli studi effettuati finora descrivano le ottime capacità della bentonite attivata nell'assorbire gli PFAS nel breve periodo (massimo un anno di sperimentazione). Al fine di verificare la validità di tale tecnologia anche nel lungo termine (20÷30 anni) risulterebbe utile, pertanto, effettuare prove sperimentali, attraverso una degradazione

velocizzata artificialmente della barriera minerale, al fine di individuare eventuali debolezze che potrebbe avere tale soluzione.

Sarebbe interessante effettuare campagne di sperimentazione per comprendere se i carboni attivi, una volta giunti al valore limite di assorbimento, riescano ancora ad imbrigliare in misura ridotta gli PFAS in soluzione, oppure se le barriere minerali attivate si comportino esattamente come le GCL non attivate.

In ogni caso, l'utilizzo di barriere minerali per il confinamento degli PFAS potrebbe essere utile non solo per il confinamento dei rifiuti, ma anche per zone altamente contaminate. Difatti, tale tecnologia, offre velocità di costruzione accoppiata ad una bassissima permeabilità, qualora sufficientemente idratata e progettata a regola d'arte, con la possibilità, se attivate, di ridurre l'inquinante presente.

A tal proposito, nel quarto capitolo è stato eseguito uno studio statistico riguardo la concentrazione di PFAS nelle acque superficiali e sotterranee italiane. Da questo lavoro si è rilevato come la distribuzione LogNormale risulti la migliore per valutare i campioni analizzati nelle regioni italiane.

Tramite i parametri di questa distribuzione sono state ricavate le concentrazioni medie ed i percentili limite, ovvero la quantità teorica di acque regionali, riferite ad un dato acquifero, che si ritiene potabile. Infine, si è valutato il valore di concentrazione medio italiano, in modo da comprendere il livello di inquinamento nazionale.

Dallo studio è emerso come la concentrazione media di PFAS nelle acque italiane non risulti elevata, ma va rimarcato come essa si riveli circa il 50% superiore rispetto ai LOQ utilizzati per la redazione di questo scritto.

Per cui le concentrazioni medie ricavate non risultano trascurabili, ma appare evidente come una buona percentuale della popolazione sia posta quotidianamente a contatto con gli PFAS a causa del consumo d'acqua o l'utilizzo di cibo prodotto con acqua inquinata.

L'inquinamento delle acque rispetto agli PFAS non è diffuso in tutta la penisola, ma vi sono zone che possiedono elevate concentrazioni, le quali tendono ad innalzare notevolmente il valore medio.

Le regioni le cui acque risultano maggiormente inquinate sono: Veneto, Toscana, Friuli-Venezia Giulia e Marche. Si sottolinea come non sia quasi mai l'intera regione a possedere alte concentrazioni di PFAS, ma solo alcune aree presentano picchi di concentrazione, che tal volta possono raggiungere livelli allarmanti, simili a quelli dei percolati di discarica. A titolo esemplificativo, si è osservato come nelle aree limitrofe al plume di contaminazione Veneto solo circa il 7÷8% delle acque di falda risulti potabile a causa degli sversamenti di PFAS.

È necessario un intervento immediato per evitare che tale inquinante si diffonda ulteriormente, intaccando le falde e le acque superficiali nelle quali, ad oggi, non sono state rilevate concentrazioni di PFAS. L'inquinamento da PFAS non riguarda solamente l'acqua, ma anche gli alimenti, poiché se i campi vengono irrigati con acqua contaminata, a sua volta, gli PFAS verranno assorbiti dall'alimento. In maniera analoga verranno assorbiti anche dalla carne e dal pesce.

Infine, la popolazione ingerirà gli alimenti e l'acqua contaminata, per cui col tempo si rileveranno concentrazioni di questo inquinante nel sangue.

Perciò, gli acquiferi con alti livelli di PFAS vanno monitorati, prendendo tutte le precauzioni del caso, al fine di evitare che la contaminazione si espanda generando un inquinamento diffuso. Si sottolinea come tutt'oggi, in zone molto inquinate del Veneto, si utilizzi ancora acqua inquinata per irrigare i campi. Di conseguenza è necessaria una rapida regolarizzazione che consenta alle aziende agricole di utilizzare acqua non contaminata dagli PFAS per evitare la propagazione negli alimenti e nelle falde di tale inquinante.

Risulta altresì importante rimarcare come la normativa non vada percepita come un valore soglia superato il quale le acque non risultano potabili e viceversa. Piuttosto essa va utilizzata maggiormente come strumento di prevenzione e controllo per rilevare la "distanza" che intercorre tra un'acqua definita potabile ed una che invece non lo è. Solo tramite il monitoraggio costante delle falde ed un utilizzo consapevole dei valori limite è possibile far comprendere alla popolazione il livello di inquinamento presente.

Al contempo si ritiene necessario infittire la rete di monitoraggio e rendere facilmente fruibili le analisi di concentrazione a qualsiasi cittadino. Tutte queste misure consentiranno di sensibilizzare la popolazione e di rilevare immediatamente i nuovi sversamenti, bloccandoli sul nascere attraverso un meccanismo di sanzione e bonifica a carico dell'industria che non depura efficacemente i propri reflui.

Riguardo il problema degli sversamenti è molto frequente che tali fenomeni si manifestino, inoltre, nelle discariche. Tali impianti sono progettati in modo che il percolato, generato dalle infiltrazioni d'acqua, confluisca nei dreni e venga depurato in appositi centri.

È possibile che parte di questo liquido non venga intercettato dai dreni e venga posto a contatto con la barriera minerale, per poi disperdersi nell'ambiente.

Per tale motivo è importante adottare nuove soluzioni tecnologiche affinché la barriera minerale depuri efficacemente il percolato dagli elementi inquinanti.

Infine, nel quinto capitolo sono stati studiati i percolati di discarica, osservando come la maggior parte delle distribuzioni delle concentrazioni di PFAS venissero ben rappresentate dalla distribuzione LogNormale. Quest'ultima risulta molto rappresentativa sino ai percentili all'80÷85%, difatti con l'ausilio della Stima Kernel si è dimostrato come per percentili superiori vi fossero elevati errori di valutazione della concentrazione.

In particolar modo è possibile verificare come, utilizzando la distribuzione LogNormale, vengano di molto sottostimate le concentrazioni di picco, ovvero quelle relative ai percentili al 95% e 99%. Per cui, riferendosi alla Stima Kernel, è stato possibile rilevare quali possano essere le concentrazioni locali di picco, le quali risultano pari a circa  $C_{\Sigma\text{PFAS}}(P=99\%) \cong 1.53 \cdot 10^6 \text{ ng/l}$ .

Concentrazioni locali così elevate potrebbero raggiungere la CMC, di conseguenza, aiutate dalle alte temperature che si generano nelle discariche a causa del processo di fermentazione batterica, potrebbero attraversare agilmente la GMB. In questi casi la bentonite risulterebbe l'unica barriera fisica tra il percolato ed il terreno; perciò, si comprende in misura sempre maggiore come sia necessario che la bentonite riesca a ridurre il potere inquinante del percolato. Infine, dal confronto tra gli PFAS maggiormente presenti nelle acque e nei percolati di discarica si è osservato come i PFBS, PFOA ed i PFBA siano, per questa tipologia di inquinanti, quelli maggiormente presenti rispetto al totale ( $\Sigma\text{PFAS}$ ).

La popolazione e gli amministratori locali devono comprendere come il problema derivante dall'inquinamento da PFAS non sia relativo solo ad alcune aree italiane molto industrializzate, oppure a quelle che negli anni hanno sversato questa tipologia di inquinante indiscriminatamente nell'ambiente.

L'inquinamento da PFAS è una preoccupazione che, in misura differente, tocca ogni regione e più precisamente ogni comunità. Considerato che, gli PFAS vengono utilizzati quotidianamente per produrre oggetti di uso comune, i quali risultano indispensabili per la società moderna. Ne risulta che un corretto smaltimento può portare ad un minor sversamento di PFAS nelle acque.

Al contempo le acque di falda e superficiali risultano tutte connesse tra loro, di conseguenza non è possibile pensare che acque con elevate concentrazioni di PFAS, nel tempo, non possano inquinare anche aree nelle quali sino a pochi anni prima non erano state rilevate concentrazioni di tale inquinante.

Di conseguenza il problema relativo all'inquinamento da PFAS dovrà essere risolto attuando due differenti strategie, la prima consiste nell'informare e sensibilizzare la popolazione, compresa quella che attualmente non è posta a contatto con gli PFAS (Abruzzo, Basilicata, Liguria, Sardegna...). In secondo luogo, attraverso una fitta rete di monitoraggio, sarà necessario rilevare e bloccare sul nascere i nuovi sversamenti.

## Allegato A.

Nel presente allegato si inseriscono ordinatamente i valori puntuali delle concentrazioni rilevate e le verifiche effettuate per ogni campione prelevato. I valori delle concentrazioni di PFAS sono tutti espressi in ng/l, riferite alle acque di falda delle regioni italiane.

Più precisamente, la prima Tabella presente dopo ogni titolo rappresenta i valori puntuali delle concentrazioni rilevate sul campione, che viene identificato tramite la numerazione presente nella quarta colonna della medesima Tabella.

La seconda Tabella raccoglie i valori necessari per eseguire le verifiche riferite ai Sistemi 4.3.2 e 4.3.4. Le succitate verifiche vengono eseguite ordinatamente nella ottava e nona colonna della seconda Tabella.

### Regione Abruzzo

REGIONE	Ground Wather	Anno	N	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS
Abruzzo	Ground Wather	2018	1	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.2
Abruzzo	Ground Wather	2018	2	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.2
Abruzzo	Ground Wather	2018	3	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.2
Abruzzo	Ground Wather	2018	4	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.2

### Regione Basilicata

REGIONE	Ground Wather	Anno	N	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS
Basilicata	Ground Wather	2018	1	<10	<10	<10	<10	-	-	<1	-	-	0.35
Basilicata	Ground Wather	2018	2	<10	<10	<10	<10	-	-	<1	-	-	<0.22
Basilicata	Ground Wather	2018	3	<10	<10	<10	<10	-	-	<1	-	-	<0.22
Basilicata	Ground Wather	2018	4	<10	<10	<10	<10	-	-	<1	-	-	<0.22
Basilicata	Ground Wather	2018	5	<10	<10	<10	<10	-	-	<1	-	-	<0.22
Basilicata	Ground Wather	2018	6	<10	<10	<10	<10	-	-	<1	-	-	0.57
N	PFBA	PFBS	PFOS	PFOA	ΣPFAS	PFOS+PFOA	ΣPFAS-PFOS-PFOA	ISS-2013	Veneto				
1	10	10	0.35	1	41.35	1.35	40	Verifica	Verifica				
2	10	10	0.22	1	41.22	1.22	40	Verifica	Verifica				
3	10	10	0.22	1	41.22	1.22	40	Verifica	Verifica				
4	10	10	0.22	1	41.22	1.22	40	Verifica	Verifica				
5	10	10	0.22	1	41.22	1.22	40	Verifica	Verifica				
6	10	10	0.57	1	41.57	1.57	40	Verifica	Verifica				

### Provincia Autonoma di Bolzano

REGIONE	Ground Wather	Anno	N	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS
Trentino (Bolzano)	Ground Wather	2018	1	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	3.6
Trentino (Bolzano)	Ground Wather	2018	2	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	6.2
Trentino (Bolzano)	Ground Wather	2018	3	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0.9
Trentino (Bolzano)	Ground Wather	2018	4	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0.7
Trentino (Bolzano)	Ground Wather	2018	5	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0.7
N	PFBA	PFBS	PFOS	PFOA	ΣPFAS	PFOS+PFOA	ΣPFAS-PFOS-PFOA	ISS-2013	Veneto				
1	10	10	3.6	10	93.6	13.6	80	Verifica	Verifica				
2	10	10	6.2	10	96.2	16.2	80	Verifica	Verifica				
3	10	10	0.9	10	90.9	10.9	80	Verifica	Verifica				
4	10	10	0.7	10	90.7	10.7	80	Verifica	Verifica				
5	10	10	0.7	10	90.7	10.7	80	Verifica	Verifica				

### Regione Calabria

REGIONE	Ground Wather	Anno	N	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS
Calabria	Ground Wather	2018	1	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.2
Calabria	Ground Wather	2018	2	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.2

### Regione Campania

REGIONE	Ground Wather	Anno	N	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS
Campania	Ground Wather	2018	1	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.2
Campania	Ground Wather	2018	2	<5	<5	<5	<5	<5	7	<5	<5	<5	0.3
Campania	Ground Wather	2018	3	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.2
Campania	Ground Wather	2018	4	<5	<5	<5	<5	<5	6	<5	<5	<5	3.4
Campania	Ground Wather	2018	5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.2

N	PFBA	PFBS	PFOS	PFOA	ΣPFAS	PFOS+PFOA	ΣPFAS-PFOS-PFOA	ISS-2013	Veneto
1	5	5	0.2	5	45.2	5.2	40	Verifica	Verifica
2	5	5	0.3	5	47.3	5.3	42	Verifica	Verifica
3	5	5	0.2	5	45.2	5.2	40	Verifica	Verifica
4	5	5	3.4	5	49.4	8.4	41	Verifica	Verifica
5	5	5	0.2	5	45.2	5.2	40	Verifica	Verifica

### Regione Emilia-Romagna

REGIONE	Ground Wather	Anno	N	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS
Emilia Romagna	Ground Wather	2018	1	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.2
Emilia Romagna	Ground Wather	2018	2	<5	11	<5	20.4	7	10	<5	<5	<5	0.8
Emilia Romagna	Ground Wather	2018	3	19.7	11.5	<5	9.1	5	5	10.7	<5	<5	<0.2
Emilia Romagna	Ground Wather	2018	4	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.2
Emilia Romagna	Ground Wather	2018	5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.2
Emilia Romagna	Ground Wather	2018	6	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0.4

N	PFBA	PFBS	PFOS	PFOA	ΣPFAS	PFOS+PFOA	ΣPFAS-PFOS-PFOA	ISS-2013	Veneto
1	5	5	0.2	5	45.2	5.2	40	Verifica	Verifica
2	5	5	0.8	5	74.2	5.8	68.4	Verifica	Verifica
3	19.7	5	0.2	10.7	76.2	10.9	65.3	Verifica	Verifica
4	5	5	0.2	5	45.2	5.2	40	Verifica	Verifica
5	5	5	0.2	5	45.2	5.2	40	Verifica	Verifica
6	5	5	0.4	5	45.4	5.4	40	Verifica	Verifica

### Regione Friuli-Venezia Giulia

REGIONE	Ground Wather	Anno	N	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS
Friuli Venezia Giulia	Ground Wather	2018	1	<10	<10	<10	20	<10	50	30	<10	<10	119.1
Friuli Venezia Giulia	Ground Wather	2018	2	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0.5
Friuli Venezia Giulia	Ground Wather	2018	3	40	20	110	30	20	20	560	<10	<10	18.8
Friuli Venezia Giulia	Ground Wather	2018	4	<10	<10	<10	<10	<10	20	<10	<10	<10	3.5
Friuli Venezia Giulia	Ground Wather	2018	5	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0.3
Friuli Venezia Giulia	Ground Wather	2018	6	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<0.1

N	PFBA	PFBS	PFOS	PFOA	ΣPFAS	PFOS+PFOA	ΣPFAS-PFOS-PFOA	ISS-2013	Veneto
1	10	10	119.1	30	279.1	149.1	130	Verifica	NON Verifica
2	10	10	0.5	10	90.5	10.5	80	Verifica	Verifica
3	40	110	18.8	560	838.8	578.8	260	NON Verifica	NON Verifica
4	10	10	3.5	10	103.5	13.5	90	Verifica	Verifica
5	10	10	0.3	10	90.3	10.3	80	Verifica	Verifica
6	10	10	0.1	10	90.1	10.1	80	Verifica	Verifica

### Regione Lazio

REGIONE	Ground Wather	Anno	N	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS
Lazio	Ground Wather	2018	1	0.1	<0.02	<0.02	0.68	<0.02	<0.02	0.2	<0.02	-	0.3
Lazio	Ground Wather	2018	2	0.1	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	-	<0.02
Lazio	Ground Wather	2018	3	0.1	<0.02	<0.02	0.64	<0.02	<0.02	0.6	<0.02	-	0.8
Lazio	Ground Wather	2018	4	0.1	<0.02	0.3	1.84	<0.02	<0.02	0.6	<0.02	-	<0.02

N	PFBA	PFBS	PFOS	PFOA	ΣPFAS	PFOS+PFOA	ΣPFAS-PFOS-PFOA	ISS-2013	Veneto
1	0.1	0.02	0.3	0.2	1.38	0.5	0.88	Verifica	Verifica
2	0.1	0.02	0.02	0.02	0.26	0.04	0.22	Verifica	Verifica
3	0.1	0.02	0.8	0.6	2.24	1.4	0.84	Verifica	Verifica
4	0.1	0.3	0.02	0.6	2.94	0.62	2.32	Verifica	Verifica

### *Regione Liguria*

REGIONE	Ground Wather	Anno	N	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS
Liguria	Ground Wather	2018	1	<10	<10	<10	<10	-	-	11	-	-	17
Liguria	Ground Wather	2018	2	<10	<10	<10	<10	-	-	<10	-	-	<0.2
Liguria	Ground Wather	2018	3	<10	<10	<10	<10	-	-	<10	-	-	0.6
Liguria	Ground Wather	2018	4	<10	<10	<10	<10	-	-	<10	-	-	0.3
Liguria	Ground Wather	2018	5	<10	<10	<10	<10	-	-	<10	-	-	1.3

N	PFBA	PFBS	PFOS	PFOA	ΣPFAS	PFOS+PFOA	ΣPFAS-PFOS-PFOA	ISS-2013	Veneto
1	10	10	17	11	68	28	40	Verifica	Verifica
2	10	10	0.2	10	50.2	10.2	40	Verifica	Verifica
3	10	10	0.6	10	50.6	10.6	40	Verifica	Verifica
4	10	10	0.3	10	50.3	10.3	40	Verifica	Verifica
5	10	10	1.3	10	51.3	11.3	40	Verifica	Verifica

## Regione Lombardia

REGIONE	Ground Wather	Anno	N	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS
Lombardia	Ground Wather	2018	1	6	9	<5	8	6	<5	1.4	<5	<5	9.1
Lombardia	Ground Wather	2018	2	<5	<5	11	<5	<5	<5	<5	<5	<5	2.3
Lombardia	Ground Wather	2018	3	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	1
Lombardia	Ground Wather	2018	4	<5	<5	<5	<5	<5	<5	7	<5	<5	23.2
Lombardia	Ground Wather	2018	5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	1
Lombardia	Ground Wather	2018	6	8	<5	20	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.2
Lombardia	Ground Wather	2018	7	<5	<5	<5	<5	<5	<5	8	<5	<5	0.6
Lombardia	Ground Wather	2018	8	<5	<5	<5	<5	<5	<5	9	<5	<5	2
Lombardia	Ground Wather	2018	9	<5	<5	<5	<5	6	<5	10	<5	<5	5.3
Lombardia	Ground Wather	2018	10	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.2
Lombardia	Ground Wather	2018	11	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	1.4
Lombardia	Ground Wather	2018	12	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.2
Lombardia	Ground Wather	2018	13	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.2
Lombardia	Ground Wather	2018	14	34	<5	7	11	5	5	7	5	5	5.1
Lombardia	Ground Wather	2013	15	5	2	1	0.2	0.2	12	1	0.5	-	30
Lombardia	Ground Wather	2013	16	7	2	1	11	0.2	62	15	0.5	-	139
Lombardia	Ground Wather	2013	17	15	10	2	24	0.2	125	28	0.5	-	234
Lombardia	Ground Wather	2013	18	10	2	1	0.2	0.2	18	2	0.5	-	51
Lombardia	Ground Wather	2013	19	5	2	1	6	0.2	49	7	0.5	-	88
Lombardia	Ground Wather	2020	20	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	2
Lombardia	Ground Wather	2020	21	8	<5	21	6	<5	<5	19	<5	-	3.4
Lombardia	Ground Wather	2020	22	8	<5	21	6	<5	<5	19	<5	-	3.4
Lombardia	Ground Wather	2020	23	10	6	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	4.1
Lombardia	Ground Wather	2020	24	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	0.6
Lombardia	Ground Wather	2020	25	6	6	20	<5	<5	<5	9	<5	-	5.4
Lombardia	Ground Wather	2020	26	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	<0.2
Lombardia	Ground Wather	2020	27	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	<0.2
Lombardia	Ground Wather	2020	28	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	<0.2
Lombardia	Ground Wather	2020	29	26	6	31	8	<5	<5	9	<5	-	0.7
Lombardia	Ground Wather	2020	30	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	<0.2
Lombardia	Ground Wather	2020	31	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	<0.2
Lombardia	Ground Wather	2020	32	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	<0.2
Lombardia	Ground Wather	2020	33	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	<0.2
Lombardia	Ground Wather	2020	34	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	0.5
Lombardia	Ground Wather	2020	35	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	<0.2
Lombardia	Ground Wather	2020	36	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	0.6
Lombardia	Ground Wather	2020	37	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	<0.2
Lombardia	Ground Wather	2020	38	9	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	<0.2
Lombardia	Ground Wather	2020	39	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	<0.2
Lombardia	Ground Wather	2020	40	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	<0.2
Lombardia	Ground Wather	2020	41	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	<0.2
Lombardia	Ground Wather	2020	42	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	<0.2
Lombardia	Ground Wather	2020	43	6	<5	6	<5	<5	<5	8	<5	-	2.5
Lombardia	Ground Wather	2020	44	<5	<5	5	<5	<5	<5	<5	<5	-	<0.2
Lombardia	Ground Wather	2020	45	<5	<5	5	<5	<5	<5	<5	<5	-	0.5
Lombardia	Ground Wather	2020	46	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	<0.2
Lombardia	Ground Wather	2020	47	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	<0.2
Lombardia	Ground Wather	2020	48	<5	<5	<5	<5	<5	25	<5	<5	-	37
Lombardia	Ground Wather	2020	49	<5	<5	<5	<5	<5	5	14	<5	-	8
Lombardia	Ground Wather	2020	50	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	3.7
Lombardia	Ground Wather	2020	51	<5	14	5	12	7	<5	17	<5	-	13
Lombardia	Ground Wather	2020	52	<5	<5	<5	11	<5	<5	10	<5	-	10
Lombardia	Ground Wather	2020	53	<5	<5	<5	<5	<5	<5	6	<5	-	9
Lombardia	Ground Wather	2020	54	<5	16	14	19	27	<5	60	7	-	13
Lombardia	Ground Wather	2020	55	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	<0.2
Lombardia	Ground Wather	2020	56	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	<0.2
Lombardia	Ground Wather	2020	57	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	<0.2
Lombardia	Ground Wather	2020	58	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	<0.2
Lombardia	Ground Wather	2020	59	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	<0.2
Lombardia	Ground Wather	2020	60	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	<0.2
Lombardia	Ground Wather	2020	61	40	58	5	44	36	<5	21	<5	-	1.3
Lombardia	Ground Wather	2020	62	19	<5	<5	<5	<5	34	16	<5	-	31.1
Lombardia	Ground Wather	2020	63	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	<0.2
Lombardia	Ground Wather	2020	64	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	<0.2
Lombardia	Ground Wather	2020	65	8	16	19	17	12	5	52	<5	-	7
Lombardia	Ground Wather	2020	66	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	<0.2
Lombardia	Ground Wather	2020	67	<5	<5	<5	<5	<5	<5	6	<5	-	2.7
Lombardia	Ground Wather	2020	68	<5	<5	<5	<5	<5	<5	7	<5	-	2.7
Lombardia	Ground Wather	2020	69	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	<0.2
Lombardia	Ground Wather	2020	70	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	1.5
Lombardia	Ground Wather	2020	71	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	<0.2
Lombardia	Ground Wather	2020	72	8	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	3.8

N	PFBA	PFBS	PFOS	PFOA	ΣPFAS	PFOS+PFOA	ΣPFAS-PFOS-PFOA	ISS-2013	Veneto
1	6	5	9.1	1.4	59.5	10.5	49	Verifica	Verifica
2	5	11	2.3	5	53.3	7.3	46	Verifica	Verifica
3	5	5	1	5	46	6	40	Verifica	Verifica
4	5	5	23.2	7	70.2	30.2	40	Verifica	Verifica
5	5	5	1	5	46	6	40	Verifica	Verifica
6	8	20	0.2	5	63.2	5.2	58	Verifica	Verifica
7	5	5	0.6	8	48.6	8.6	40	Verifica	Verifica
8	5	5	2	9	51	11	40	Verifica	Verifica
9	5	5	5.3	10	56.3	15.3	41	Verifica	Verifica
10	5	5	0.2	5	45.2	5.2	40	Verifica	Verifica
11	5	5	1.4	5	46.4	6.4	40	Verifica	Verifica
12	5	5	0.2	5	45.2	5.2	40	Verifica	Verifica
13	5	5	0.2	5	45.2	5.2	40	Verifica	Verifica
14	34	7	5.1	7	89.1	12.1	77	Verifica	Verifica
15	5	1	30	1	51.9	31	20.9	Verifica	NON Verifica
16	7	1	139	15	237.7	154	83.7	Verifica	NON Verifica
17	15	2	234	28	438.7	262	176.7	Verifica	NON Verifica
18	10	1	51	2	84.9	53	31.9	Verifica	NON Verifica
19	5	1	88	7	158.7	95	63.7	Verifica	NON Verifica
20	5	5	2	5	42	7	35	Verifica	Verifica
21	8	21	3.4	19	77.4	22.4	55	Verifica	Verifica
22	8	21	3.4	19	77.4	22.4	55	Verifica	Verifica
23	10	5	4.1	5	50.1	9.1	41	Verifica	Verifica
24	5	5	0.6	5	40.6	5.6	35	Verifica	Verifica
25	6	20	5.4	9	66.4	14.4	52	Verifica	Verifica
26	5	5	0.2	5	40.2	5.2	35	Verifica	Verifica
27	5	5	0.2	5	40.2	5.2	35	Verifica	Verifica
28	5	5	0.2	5	40.2	5.2	35	Verifica	Verifica
29	26	31	0.7	9	95.7	9.7	86	Verifica	Verifica
30	5	5	0.2	5	40.2	5.2	35	Verifica	Verifica
31	5	5	0.2	5	40.2	5.2	35	Verifica	Verifica
32	5	5	0.2	5	40.2	5.2	35	Verifica	Verifica
33	5	5	0.2	5	40.2	5.2	35	Verifica	Verifica
34	5	5	0.5	5	40.5	5.5	35	Verifica	Verifica
35	5	5	0.2	5	40.2	5.2	35	Verifica	Verifica
36	5	5	0.6	5	40.6	5.6	35	Verifica	Verifica
37	5	5	0.2	5	40.2	5.2	35	Verifica	Verifica
38	9	5	0.2	5	44.2	5.2	39	Verifica	Verifica
39	5	5	0.2	5	40.2	5.2	35	Verifica	Verifica
40	5	5	0.2	5	40.2	5.2	35	Verifica	Verifica
41	5	5	0.2	5	40.2	5.2	35	Verifica	Verifica
42	5	5	0.2	5	40.2	5.2	35	Verifica	Verifica
43	6	6	2.5	8	47.5	10.5	37	Verifica	Verifica
44	5	5	0.2	5	40.2	5.2	35	Verifica	Verifica
45	5	5	0.5	5	40.5	5.5	35	Verifica	Verifica
46	5	5	0.2	5	40.2	5.2	35	Verifica	Verifica
47	5	5	0.2	5	40.2	5.2	35	Verifica	Verifica
48	5	5	37	5	97	42	55	Verifica	NON Verifica
49	5	5	8	14	57	22	35	Verifica	Verifica
50	5	5	3.7	5	43.7	8.7	35	Verifica	Verifica
51	5	5	13	17	83	30	53	Verifica	Verifica
52	5	5	10	10	61	20	41	Verifica	Verifica
53	5	5	9	6	50	15	35	Verifica	Verifica
54	5	14	13	60	166	73	93	Verifica	Verifica
55	5	5	0.2	5	40.2	5.2	35	Verifica	Verifica
56	5	5	0.2	5	40.2	5.2	35	Verifica	Verifica
57	5	5	0.2	5	40.2	5.2	35	Verifica	Verifica
58	5	5	0.2	5	40.2	5.2	35	Verifica	Verifica
59	5	5	0.2	5	40.2	5.2	35	Verifica	Verifica
60	5	5	0.2	5	40.2	5.2	35	Verifica	Verifica
61	40	5	1.3	21	215.3	22.3	193	Verifica	Verifica
62	19	5	31.1	16	125.1	47.1	78	Verifica	NON Verifica
63	5	5	0.2	5	40.2	5.2	35	Verifica	Verifica
64	5	5	0.2	5	40.2	5.2	35	Verifica	Verifica
65	8	19	7	52	141	59	82	Verifica	Verifica
66	5	5	0.2	5	40.2	5.2	35	Verifica	Verifica
67	5	5	2.7	6	43.7	8.7	35	Verifica	Verifica
68	5	5	2.7	7	44.7	9.7	35	Verifica	Verifica
69	5	5	0.2	5	40.2	5.2	35	Verifica	Verifica
70	5	5	1.5	5	41.5	6.5	35	Verifica	Verifica
71	5	5	0.2	5	40.2	5.2	35	Verifica	Verifica
72	8	5	3.8	5	46.8	8.8	38	Verifica	Verifica

### Regione Marche

REGIONE	Ground Wather	Anno	N	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS
Marche	Ground Wather	2018	1	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.2
Marche	Ground Wather	2018	2	<5	<5	<5	<5	12	<5	316	<5	<5	1.1
Marche	Ground Wather	2018	3	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.2
Marche	Ground Wather	2018	4	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.2
Marche	Ground Wather	2018	5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.2
N	PFBA	PFBS	PFOS	PFOA	ΣPFAS	PFOS+PFOA	ΣPFAS-PFOS-PFOA	ISS-2013	Veneto				
1	5	5	0.2	5	45.2	5.2	40	Verifica	Verifica				
2	5	5	1.1	316	364.1	317.1	47	Verifica	NON Verifica				
3	5	5	0.2	5	45.2	5.2	40	Verifica	Verifica				
4	5	5	0.2	5	45.2	5.2	40	Verifica	Verifica				
5	5	5	0.2	5	45.2	5.2	40	Verifica	Verifica				

### Regione Piemonte

REGIONE	Ground Wather	Anno	N	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS
Piemonte	Ground Wather	2018	1	<5	<5	<5	<5	<5	<5	45	<5	<5	<0.2
Piemonte	Ground Wather	2018	2	<5	<5	<5	<5	<5	<5	5	<5	<5	<0.2
Piemonte	Ground Wather	2018	3	<5	6	<5	<5	<5	<5	7	<5	<5	4.2
Piemonte	Ground Wather	2018	4	7	<5	6	<5	<5	<5	42	<5	<5	1.3
Piemonte	Ground Wather	2012	5	<5	11	<1	16	82	<5	3175	<0.5	-	<2.5
Piemonte	Ground Wather	2012	6	<5	2	<1	39	84	<5	2376	<0.5	-	<2.5
Piemonte	Ground Wather	2012	7	<5	4	<1	42	100	<5	2938	<0.5	-	<2.5
Piemonte	Ground Wather	2012	8	<5	62	<1	842	761	<5	29886	34	-	<2.5
Piemonte	Ground Wather	2012	9	<5	<2	<1	44	80	<5	1902	<0.5	-	<2.5
Piemonte	Ground Wather	2012	10	<5	<2	<1	51	85	<5	2014	0.5	-	<2.5
Piemonte	Ground Wather	2012	11	<5	<2	<1	161	252	<5	12089	17	-	<2.5
Piemonte	Ground Wather	2012	12	125	<2	<1	30	56	<5	8663	<0.5	-	<2.5
Piemonte	Ground Wather	2012	13	<5	8	<1	7	<0.2	<5	2	<0.5	-	<2.5
Piemonte	Ground Wather	2012	14	<5	15	<1	10	<0.2	<5	2	<0.5	-	<2.5
Piemonte	Ground Wather	2012	15	31	<2	<1	<0.2	<0.2	<5	<0.5	<0.5	-	7
Piemonte	Ground Wather	2012	16	75	<2	<1	<0.2	<0.2	<5	91	<0.5	-	<2.5
Piemonte	Ground Wather	2012	17	<5	<2	<1	<0.2	<0.2	<5	<0.5	<0.5	-	<2.5
Piemonte	Ground Wather	2012	18	<5	<2	<1	<0.2	<0.2	<5	3	<0.5	-	<2.5
Piemonte	Ground Wather	2012	19	29	<2	<1	18	<0.2	<5	105	<0.5	-	<2.5
Piemonte	Ground Wather	2012	20	107	13	<1	<0.2	<0.2	<5	<0.5	<0.5	-	<2.5
N	PFBA	PFBS	PFOS	PFOA	ΣPFAS	PFOS+PFOA	ΣPFAS-PFOS-PFOA	ISS-2013	Veneto				
1	5	5	0.2	45	85.2	45.2	40	Verifica	Verifica				
2	5	5	0.2	5	45.2	5.2	40	Verifica	Verifica				
3	5	5	4.2	7	52.2	11.2	41	Verifica	Verifica				
4	7	6	1.3	42	86.3	43.3	43	Verifica	Verifica				
5	5	1	2.5	3175	3298	3177.5	120.5	NON Verifica	NON Verifica				
6	5	1	2.5	2376	2515	2378.5	136.5	NON Verifica	NON Verifica				
7	5	1	2.5	2938	3098	2940.5	157.5	NON Verifica	NON Verifica				
8	5	1	2.5	29886	31598.5	29888.5	1710	NON Verifica	NON Verifica				
9	5	1	2.5	1902	2042	1904.5	137.5	NON Verifica	NON Verifica				
10	5	1	2.5	2014	2166	2016.5	149.5	NON Verifica	NON Verifica				
11	5	1	2.5	12089	12534.5	12091.5	443	NON Verifica	NON Verifica				
12	125	1	2.5	8663	8885	8665.5	219.5	NON Verifica	NON Verifica				
13	5	1	2.5	2	31.2	4.5	26.7	Verifica	Verifica				
14	5	1	2.5	2	41.2	4.5	36.7	Verifica	Verifica				
15	31	1	7	0.5	47.4	7.5	39.9	Verifica	Verifica				
16	75	1	2.5	91	177.4	93.5	83.9	Verifica	NON Verifica				
17	5	1	2.5	0.5	16.9	3	13.9	Verifica	Verifica				
18	5	1	2.5	3	19.4	5.5	13.9	Verifica	Verifica				
19	29	1	2.5	105	163.2	107.5	55.7	Verifica	NON Verifica				
20	107	1	2.5	0.5	129.9	3	126.9	Verifica	Verifica				

### Regione Puglia

REGIONE	Ground Wather	Anno	N	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS
Puglia	Ground Wather	2018	1	<5	6	<5	7	7	<5	10	<5	<5	2.1
Puglia	Ground Wather	2018	2	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0.3
N	PFBA	PFBS	PFOS	PFOA	ΣPFAS	PFOS+PFOA	ΣPFAS-PFOS-PFOA	ISS-2013	Veneto				
1	5	5	2.1	10	57.1	12.1	45	Verifica	Verifica				
2	5	5	0.3	5	45.3	5.3	30	Verifica	Verifica				

### Regione Sardegna

REGIONE	Ground Wather	Anno	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS
Sardegna	Ground Wather	2018	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0.4

### Regione Sicilia

REGIONE	Ground Wather	Anno	N	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS
Sicilia	Ground Wather	2018	1	<10	<6	<5	<10	-	-	<5	-	-	8.2
Sicilia	Ground Wather	2018	2	<10	<6	<5	<10	-	-	<5	-	-	<0.2
Sicilia	Ground Wather	2018	3	<10	<6	<5	<10	-	-	<5	-	-	<0.2
Sicilia	Ground Wather	2018	4	<10	<6	<5	<10	-	-	<5	-	-	<0.2
Sicilia	Ground Wather	2018	5	41	75	<5	39	-	-	17	-	-	102.2
N	PFBA	PFBS	PFOS	PFOA	ΣPFAS	PFOS+PFOA	ΣPFAS-PFOS-PFOA	ISS-2013	Veneto				
1	10	5	8.2	5	44.2	13.2	31	Verifica	Verifica				
2	10	5	0.2	5	36.2	5.2	31	Verifica	Verifica				
3	10	5	0.2	5	36.2	5.2	31	Verifica	Verifica				
4	10	5	0.2	5	36.2	5.2	31	Verifica	Verifica				
5	41	5	102.2	17	279.2	119.2	160	Verifica	NON Verifica				

### Regione Toscana

REGIONE	Ground Wather	Anno	N	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS
Toscana	Ground Wather	2018	1	<2	-	1972	<2	-	-	4443	-	<2	2.03
Toscana	Ground Wather	2018	2	<2	<2	1.584	<2	-	-	2.352	-	-	1.202
Toscana	Ground Wather	2018	3	2.39	5.019	2.948	6.703	-	-	25.68	-	-	4.505
Toscana	Ground Wather	2018	4	<2	<2	<0.5	<2	-	-	<2	-	-	<0.5
Toscana	Ground Wather	2018	5	<2	<2	<0.5	<2	-	-	<2	-	-	<0.5
Toscana	Ground Wather	2018	6	<2	<2	<0.5	<2	-	-	2.369	-	-	<0.5
Toscana	Ground Wather	2018	7	<2	<2	<0.5	3.17	-	-	5.23	-	-	2
Toscana	Ground Wather	2018	8	5.519	2	1.015	2	-	-	3.721	-	-	<0.5
Toscana	Ground Wather	2018	9	<2	2.41	1.29	2.27	-	-	3.98	-	-	1.4
Toscana	Ground Wather	2018	10	<2	<2	1.04	<2	-	-	<2	-	-	0.85
Toscana	Ground Wather	2018	11	<2	<2	1.43	<2	-	-	<2	-	-	0.68
Toscana	Ground Wather	2018	12	<2	<2	<0.5	<2	-	-	2.6	-	-	0.98
Toscana	Ground Wather	2018	13	<2	7.82	<0.5	5.12	-	-	3.45	-	-	2.44
Toscana	Ground Wather	2018	14	2.48	<2	<0.5	<2	-	-	<2	-	-	1.11
Toscana	Ground Wather	2018	15	2.63	<2	2.09	<2	-	-	4.36	-	-	1.48
Toscana	Ground Wather	2018	16	<2	<2	<0.5	<2	-	-	<2	-	-	<0.5
Toscana	Ground Wather	2018	17	<2	<2	<0.5	<2	-	-	<2	-	-	<0.5
Toscana	Ground Wather	2018	18	<2	<2	<0.5	<2	-	-	<2	-	-	<0.5
Toscana	Ground Wather	2018	19	<2	<2	<0.5	<2	-	-	<2	-	-	<0.5
Toscana	Ground Wather	2018	20	<2	<2	<0.5	<2	-	-	<2	-	-	<0.5
N	PFBA	PFBS	PFOS	PFOA	ΣPFAS	FOS+PFO	ΣPFAS-PFOS-PFOA	ISS-2013	Veneto				
1	2	1972	2.03	4443	6423.03	4445.03	1978	NON Verifica	NON Verifica				
2	2	1.584	1.202	2.352	11.138	3.554	7.584	Verifica	Verifica				
3	2.39	2.948	4.505	25.68	47.245	30.185	17.06	Verifica	Verifica				
4	2	0.5	0.5	2	9	2.5	6.5	Verifica	Verifica				
5	2	0.5	0.5	2	9	2.5	6.5	Verifica	Verifica				
6	2	0.5	0.5	2.369	9.369	2.869	6.5	Verifica	Verifica				
7	2	0.5	2	5.23	14.9	7.23	7.67	Verifica	Verifica				
8	5.519	1.015	0.5	3.721	14.755	4.221	10.534	Verifica	Verifica				
9	2	1.29	1.4	3.98	13.35	5.38	7.97	Verifica	Verifica				
10	2	1.04	0.85	2	9.89	2.85	7.04	Verifica	Verifica				
11	2	1.43	0.68	2	10.11	2.68	7.43	Verifica	Verifica				
12	2	0.5	0.98	2.6	10.08	3.58	6.5	Verifica	Verifica				
13	2	0.5	2.44	3.45	21.33	5.89	15.44	Verifica	Verifica				
14	2.48	0.5	1.11	2	10.09	3.11	6.98	Verifica	Verifica				
15	2.63	2.09	1.48	4.36	14.56	5.84	8.72	Verifica	Verifica				
16	2	0.5	0.5	2	9	2.5	6.5	Verifica	Verifica				
17	2	0.5	0.5	2	9	2.5	6.5	Verifica	Verifica				
18	2	0.5	0.5	2	9	2.5	6.5	Verifica	Verifica				
19	2	0.5	0.5	2	9	2.5	6.5	Verifica	Verifica				
20	2	0.5	0.5	2	9	2.5	6.5	Verifica	Verifica				

### Provincia Autonoma di Trento

REGIONE	Ground Wather	Anno	N	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS
Trentino (Trento)	Ground Wather	2018	1	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.2
Trentino (Trento)	Ground Wather	2018	2	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0.7
Trentino (Trento)	Ground Wather	2018	3	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.2
Trentino (Trento)	Ground Wather	2018	4	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.2
N	PFBA	PFBS	PFOS	PFOA	ΣPFAS	PFOS+PFOA	ΣPFAS-PFOS-PFOA	ISS-2013	Veneto				
1	5	5	0.2	5	45.2	5.2	40	Verifica	Verifica				
2	5	5	0.7	5	45.7	5.7	40	Verifica	Verifica				
3	5	5	0.2	5	45.2	5.2	40	Verifica	Verifica				
4	5	5	0.2	5	45.2	5.2	40	Verifica	Verifica				

### Regione Umbria

REGIONE	Ground Wather	Anno	N	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS
Umbria	Ground Wather	2018	1	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.2
Umbria	Ground Wather	2018	2	20	9	<5	7	<5	<5	<5	<5	<5	0.7
Umbria	Ground Wather	2018	3	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.2
Umbria	Ground Wather	2018	4	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.2
Umbria	Ground Wather	2018	5	20	10	-	7	-	-	-	-	-	0.7
N	PFBA	PFBS	PFOS	PFOA	ΣPFAS	PFOS+PFOA	ΣPFAS-PFOS-PFOA	ISS-2013	Veneto				
1	5	5	0.2	5	45.2	5.2	40	Verifica	Verifica				
2	20	5	0.7	5	66.7	5.7	61	Verifica	Verifica				
3	5	5	0.2	5	45.2	5.2	40	Verifica	Verifica				
4	5	5	0.2	5	45.2	5.2	40	Verifica	Verifica				
5	20	-	0.7	-	37.7	0.7	37	-	-				

### Regione Valle d'Aosta

REGIONE	Ground Wather	Anno	N	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS
Valle d'Aosta	Ground Wather	2018	1	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.2
Valle d'Aosta	Ground Wather	2018	2	7	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0.6
Valle d'Aosta	Ground Wather	2018	3	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.2
N	PFBA	PFBS	PFOS	PFOA	ΣPFAS	PFOS+PFOA	ΣPFAS-PFOS-PFOA	ISS-2013	Veneto				
1	5	5	0.2	5	45.2	5.2	40	Verifica	Verifica				
2	7	5	0.6	5	47.6	5.6	42	Verifica	Verifica				
3	5	5	0.2	5	45.2	5.2	40	Verifica	Verifica				

## Regione Veneto

REGIONE	Ground Wather	Anno	N	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS
Veneto	Ground Wather	2018	1	<5	6	<5	12	16	<5	36	<5	<5	<5
Veneto	Ground Wather	2018	2	247	176	271	203	94	16	1097	<5	<5	34
Veneto	Ground Wather	2018	3	17	12	36	13	<5	<5	90	<5	<5	42
Veneto	Ground Wather	2018	4	<5	<5	<5	<5	<5	36	5	<5	<5	<5
Veneto	Ground Wather	2018	5	7	7	21	10	<5	6	68	<5	<5	24
Veneto	Ground Wather	2018	6	8	6	48	7	<5	6	10	<5	<5	35
Veneto	Ground Wather	2018	7	<5	7	<5	7	<5	19	9	<5	<5	55
Veneto	Ground Wather	2018	8	<5	11	<5	18	40	<5	121	42	8	<5
Veneto	Ground Wather	2018	9	10	6	20	10	<5	<5	28	<5	<5	<5
Veneto	Ground Wather	2018	10	343	179	106	196	34	8	557	<5	<5	<5
Veneto	Ground Wather	2021	11	20	11	0	14	0	-	-	-	-	-
Veneto	Ground Wather	2021	12	12	7	13	7	0	-	-	-	-	-
Veneto	Ground Wather	2021	13	23	11	14	12	0	-	-	-	-	-
Veneto	Ground Wather	2021	14	0	6	0	9	26	-	-	-	-	-
Veneto	Ground Wather	2021	15	173	0	23	0	63	-	25	-	-	-
Veneto	Ground Wather	2021	16	213.08	31	8	38	20	-	-	-	-	-
Veneto	Ground Wather	2021	17	385	107	297	133	0	15	-	-	14	-
Veneto	Ground Wather	2021	18	320	55	128	56	0	8	-	-	14	-
Veneto	Ground Wather	2021	19	294	148	224	152	0	10	-	-	-	-
Veneto	Ground Wather	2021	20	0	0	0	0	0	0	-	-	-	-
Veneto	Ground Wather	2021	21	0	0	0	0	0	6	-	-	-	-
Veneto	Ground Wather	2021	22	8860	5520	4850	5450	0	119	-	-	-	-
Veneto	Ground Wather	2021	23	13	0	9	5	0	0	-	-	-	-
Veneto	Ground Wather	2021	24	202	158	157	191	0	17	-	-	-	-
Veneto	Ground Wather	2021	25	0	0	0	0	0	0	-	-	-	-
Veneto	Ground Wather	2021	26	0	23	0	63	0	25	-	-	-	-
Veneto	Ground Wather	2021	27	78	46	22	52	0	0	-	-	-	-
Veneto	Ground Wather	2021	28	17	0	27	13	0	0	-	-	-	-
Veneto	Ground Wather	2021	29	45	15	52	21	0	0	-	-	-	-
Veneto	Ground Wather	2021	30	463	683	502	844	0	5	-	-	-	-
Veneto	Ground Wather	2021	31	19	35	13	35	0	0	-	-	-	-
Veneto	Ground Wather	2021	32	0	0	0	0	0	0	-	-	-	-
Veneto	Ground Wather	2021	33	186	112	140	114	0	10	-	-	-	-
Veneto	Ground Wather	2017	34	88	46	169	45	<10	<10	211	<10	<10	<10
Veneto	Ground Wather	2017	35	116	60	176	25	25	<10	534	<10	<10	<10
Veneto	Ground Wather	2017	36	76	<5	162	47	11	<10	242	<10	<10	-
Veneto	Ground Wather	2017	37	99	53	190	53	12	<5	337	<5	<5	17
Veneto	Ground Wather	2017	38	1625	843	603	742	146	46	2764	<10	<10	21
Veneto	Ground Wather	2017	39	1690	1040	901	858	115	41	2364	<10	<10	51
Veneto	Ground Wather	2017	40	886	620	527	570	132	32	2346	<10	<10	50
Veneto	Ground Wather	2017	41	1070	653	587	638	120	36	2623	<5	<5	56
Veneto	Ground Wather	2017	42	1080	686	636	616	153	36	2716	<10	<10	44
Veneto	Ground Wather	2017	43	1320	842	641	765	173	44	3267	<10	<10	55
Veneto	Ground Wather	2017	44	15	<10	<10	<10	<10	<10	94	<10	<10	<10
Veneto	Ground Wather	2017	45	11	<10	<10	<10	<10	<10	99	<5	<5	-
Veneto	Ground Wather	2017	46	<10	<10	<10	<10	<10	<10	67	<10	<10	-
Veneto	Ground Wather	2017	47	<10	<5	7	<5	<5	<5	74	<10	13	-
Veneto	Ground Wather	2017	48	160	91	129	84	21	19	375	<10	13	38
Veneto	Ground Wather	2017	49	146	87	176	82	28	19	442	<5	13	62
Veneto	Ground Wather	2017	50	103	69	138	66	18	18	343	<10	<10	38
Veneto	Ground Wather	2017	51	141	82	176	80	22	17	407	<10	<10	53
Veneto	Ground Wather	2017	52	129	78	153	73	22	15	408	<10	<10	59
Veneto	Ground Wather	2017	53	140	87	148	87	22	18	465	<5	6	55
Veneto	Ground Wather	2017	54	83	52	80	38	<10	<10	103	<10	<10	42
Veneto	Ground Wather	2017	55	559	291	465	303	61	26	1075	<10	<10	36
Veneto	Ground Wather	2017	56	77	57	81	47	18	<10	133	<10	<10	72
Veneto	Ground Wather	2017	57	44	24	56	14	7	<5	62	<10	<5	57
Veneto	Ground Wather	2017	58	356	212	263	254	83	21	1033	7	30	<10
Veneto	Ground Wather	2017	59	334	192	252	209	65	15	918	7	35	<10
Veneto	Ground Wather	2017	60	402	264	386	289	81	20	1387	7	29	-
Veneto	Ground Wather	2017	61	216	157	187	179	72	12	887	<10	23	-
Veneto	Ground Wather	2017	62	296	187	244	231	95	17	1141	<10	24	32
Veneto	Ground Wather	2017	63	80	46	92	43	11	20	183	<10	21	34
Veneto	Ground Wather	2017	64	118	67	181	66	15	27	347	<5	21	113
Veneto	Ground Wather	2017	65	14	<10	21	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Veneto	Ground Wather	2017	66	183	74	53	53	11	<10	70	<10	<10	-
Veneto	Ground Wather	2017	67	36	20	19	16	16	<10	21	<5	<10	-
Veneto	Ground Wather	2017	68	<5	<5	<10	<5	<5	<5	35	<10	<5	-
Veneto	Ground Wather	2017	69	167	86	202	84	17	<10	456	<10	<10	17
Veneto	Ground Wather	2017	70	232	128	359	121	22	<10	833	<10	<10	40

Veneto	Ground Wather	2017	71	95	57	183	59	13	<10	336	<10	<10	-
Veneto	Ground Wather	2017	72	125	69	220	71	13	<5	430	<5	<5	23
Veneto	Ground Wather	2017	73	130	72	119	70	16	13	294	<5	<10	28
Veneto	Ground Wather	2017	74	168	73	168	95	24	15	518	<5	<10	27
Veneto	Ground Wather	2017	75	88	53	106	53	13	<10	260	<10	<10	14
Veneto	Ground Wather	2017	76	119	67	123	62	13	11	320	<10	<10	33
Veneto	Ground Wather	2017	77	338	137	491	204	61	35	1968	<10	<5	28
Veneto	Ground Wather	2017	78	319	121	566	188	77	27	1986	<10	<5	256
Veneto	Ground Wather	2017	79	251	103	493	150	51	24	1470	<5	<5	347
Veneto	Ground Wather	2017	80	322	195	501	174	45	26	1647	<5	<10	286
Veneto	Ground Wather	2017	81	323	195	325	188	52	20	1291	<5	<10	71
Veneto	Ground Wather	2017	82	379	157	512	253	85	27	2329	<10	<10	92
Veneto	Ground Wather	2017	83	229	185	434	158	54	18	1326	<10	<10	78
Veneto	Ground Wather	2017	84	295	170	409	188	55	16	1507	<5	<5	111
Veneto	Ground Wather	2017	85	304	156	189	156	34	18	576	<5	<5	28
Veneto	Ground Wather	2017	86	311	123	231	194	47	15	1033	<10	<5	29
Veneto	Ground Wather	2017	87	187	195	202	115	27	11	513	<10	<10	30
Veneto	Ground Wather	2017	88	328	1189	272	178	45	17	891	<10	<10	37
Veneto	Ground Wather	2017	89	1926	1480	1298	1230	298	81	7597	<5	<5	374
Veneto	Ground Wather	2017	90	2220	1050	2802	1430	388	104	9290	<10	<5	744
Veneto	Ground Wather	2017	91	1800	829	1012	1120	369	61	8070	<10	<10	454
Veneto	Ground Wather	2017	92	1110	1020	1375	866	369	59	6517	<5	<10	410
Veneto	Ground Wather	2017	93	1580	958	36	1080	316	72	3950	<5	<10	461
Veneto	Ground Wather	2017	94	1460	977	1495	1000	390	70	7783	<5	<5	401
Veneto	Ground Wather	2017	95	1440	200	1440	1060	296	69	6950	<10	15	450
Veneto	Ground Wather	2017	96	992	265	826	146	29	<10	240	<10	15	<10
Veneto	Ground Wather	2017	97	1040	143	928	179	24	<10	659	<10	23	30
Veneto	Ground Wather	2017	98	529	175	652	103	12	<10	258	<10	14	-
Veneto	Ground Wather	2017	99	701	99	611	124	6	<5	235	<5	18	61
Veneto	Ground Wather	2017	100	153	79	<10	160	28	<10	540	<5	13	<10
Veneto	Ground Wather	2017	101	123	67	<10	146	30	<10	714	<5	13	<10
Veneto	Ground Wather	2017	102	77	87	7	115	28	<10	553	<10	15	-
Veneto	Ground Wather	2017	103	113	1170	529	137	24	<5	597	<10	<10	-
Veneto	Ground Wather	2017	104	1910	1520	790	1100	230	35	2433	<5	22	<10
Veneto	Ground Wather	2017	105	2600	1180	421	1260	227	39	4773	<10	12	-
Veneto	Ground Wather	2017	106	2070	829	471	989	176	23	3277	<5	14	-
Veneto	Ground Wather	2017	107	1230	1010	557	723	155	23	2503	<10	12	-
Veneto	Ground Wather	2017	108	1700	996	534	926	149	29	2806	<10	14	-
Veneto	Ground Wather	2017	109	1670	1200	561	855	192	26	3159	<10	12	-
Veneto	Ground Wather	2017	110	1980	178	201	1050	188	32	3327	<10	12	<5
Veneto	Ground Wather	2017	111	293	153	184	166	48	15	975	<10	<10	29
Veneto	Ground Wather	2017	112	252	138	213	160	63	12	1442	<5	<10	99
Veneto	Ground Wather	2017	113	246	106	263	129	28	<10	934	<5	<5	91
Veneto	Ground Wather	2017	114	162	121	211	99	26	<10	730	<10	<10	62
Veneto	Ground Wather	2017	115	219	103	183	111	24	<10	245	<10	<10	62
Veneto	Ground Wather	2017	116	183	94	13	92	23	7	709	<5	<10	69
Veneto	Ground Wather	2017	117	176	15	31	93	21	7	629	<5	<10	47
Veneto	Ground Wather	2017	118	26	69	29	12	<10	<10	85	<5	<10	<10
Veneto	Ground Wather	2017	119	109	23	23	78	28	<10	494	<10	<5	-
Veneto	Ground Wather	2017	120	35	34	77	22	8	<5	271	<10	<5	-
Veneto	Ground Wather	2017	121	50	20	89	27	11	<5	284	<5	<10	-
Veneto	Ground Wather	2017	122	78	17	83	27	<10	<10	224	<5	<10	42
Veneto	Ground Wather	2017	123	77	16	54	24	<10	<10	198	<10	<5	52
Veneto	Ground Wather	2017	124	65	12	692	26	11	<10	235	<10	<5	40
Veneto	Ground Wather	2017	125	55	145	533	11	<5	<5	168	<5	<10	43
Veneto	Ground Wather	2017	126	458	141	478	219	63	33	1711	<10	<10	208
Veneto	Ground Wather	2017	127	445	137	563	250	93	41	2858	<10	<5	395
Veneto	Ground Wather	2017	128	432	107	562	211	68	26	1955	<5	<5	346
Veneto	Ground Wather	2017	129	288	113	499	167	59	24	1592	<10	<5	255
Veneto	Ground Wather	2017	130	344	102	471	174	47	26	1512	<10	<10	296
Veneto	Ground Wather	2017	131	298	99	631	141	46	22	1437	<5	<10	237
Veneto	Ground Wather	2017	132	307	93	14	146	38	23	1380	<10	<5	242
Veneto	Ground Wather	2017	133	501	17	347	147	50	32	1374	<10	<5	239
Veneto	Ground Wather	2017	134	163	107	356	17	<10	<10	63	15	<10	-
Veneto	Ground Wather	2017	135	448	37	372	151	56	24	1539	<10	<10	315
Veneto	Ground Wather	2017	136	271	75	353	99	99	19	1080	<10	<5	222
Veneto	Ground Wather	2017	137	322	69	359	116	34	22	1121	12	20	229
Veneto	Ground Wather	2017	138	291	82	175	109	37	21	1261	14	19	185
Veneto	Ground Wather	2017	139	315	262	117	117	32	21	1216	8	16	227
Veneto	Ground Wather	2017	140	431	192	93	246	52	13	736	<5	38	<10

Veneto	Ground Wather	2017	141	390	116	65	216	47	<10	1021	<10	92	<10
Veneto	Ground Wather	2017	142	119	16	40	113	22	<5	483	<10	33	-
Veneto	Ground Wather	2017	143	108	15	34	21	<10	<10	220	<10	25	19
Veneto	Ground Wather	2017	144	76	11	92	21	<10	<10	269	<5	35	33
Veneto	Ground Wather	2017	145	40	271	130	16	47	<10	128	<10	46	13
Veneto	Ground Wather	2017	146	488	271	176	245	69	13	1007	<10	34	19
Veneto	Ground Wather	2017	147	505	286	114	258	53	20	1723	<5	11	26
Veneto	Ground Wather	2017	148	431	249	123	240	50	14	1225	<5	<10	40
Veneto	Ground Wather	2017	149	411	384	177	405	95	13	1150	<5	<10	42
Veneto	Ground Wather	2017	150	740	416	234	531	138	20	1904	<5	<10	46
Veneto	Ground Wather	2017	151	721	410	76	447	113	27	2064	<10	<5	41
Veneto	Ground Wather	2017	152	605	42	138	46	9	21	2447	<10	<10	82
Veneto	Ground Wather	2017	153	69	407	130	421	<10	15	246	<10	<10	52
Veneto	Ground Wather	2017	154	577	48	130	47	11	22	2332	<5	<5	79
Veneto	Ground Wather	2017	155	97	38	184	34	9	<10	237	<10	<10	19
Veneto	Ground Wather	2017	156	68	38	114	41	9	<10	224	<10	<10	38
Veneto	Ground Wather	2017	157	78	37	17	34	<10	<5	236	<10	<5	25
Veneto	Ground Wather	2017	158	77	20	14	18	<10	<5	220	<5	<5	22
Veneto	Ground Wather	2017	159	239	18	24	16	<5	<10	69	<10	<5	<10
Veneto	Ground Wather	2017	160	165	18	591	14	62	<10	74	<10	<5	-
Veneto	Ground Wather	2017	161	347	104	481	166	69	<5	60	<10	<10	-
Veneto	Ground Wather	2017	162	520	102	644	140	40	36	1322	<5	<10	277
Veneto	Ground Wather	2017	163	566	98	347	151	62	28	1897	<10	<10	452
Veneto	Ground Wather	2017	164	442	190	759	243	71	27	1616	<10	<5	322
Veneto	Ground Wather	2017	165	1088	298	807	363	137	21	1549	<10	<10	177
Veneto	Ground Wather	2017	166	894	334	507	458	141	66	3110	<5	<10	494
Veneto	Ground Wather	2017	167	1110	475	394	526	83	64	4103	<10	<10	1080
Veneto	Ground Wather	2017	168	1030	195	751	269	411	43	3000	<10	6	360
Veneto	Ground Wather	2017	169	962	1730	1590	1740	1150	27	2497	<10	<10	260
Veneto	Ground Wather	2017	170	2860	3040	973	3121	438	70	8733	<5	<10	355
Veneto	Ground Wather	2017	171	4200	1680	237	1820	127	121	13487	<10	<10	524
Veneto	Ground Wather	2017	172	3010	551	<10	555	<10	75	7827	<10	<5	419
Veneto	Ground Wather	2017	173	939	<10	<10	<10	<10	18	2660	<5	<10	103
Veneto	Ground Wather	2017	174	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Veneto	Ground Wather	2017	175	<10	<10	<5	<10	<5	<10	-	<10	<10	<10
Veneto	Ground Wather	2017	176	<10	<5	153	<5	52	<10	-	<10	<5	<10
Veneto	Ground Wather	2017	177	<5	240	31	223	17	<5	9	<5	<10	-
Veneto	Ground Wather	2017	178	439	36	54	47	11	<5	677	<5	<10	<10
Veneto	Ground Wather	2017	179	69	34	47	38	7	<5	336	<10	<10	-
Veneto	Ground Wather	2017	180	62	29	32	35	9	<5	278	<10	<5	-
Veneto	Ground Wather	2017	181	58	25	34	33	8	<10	259	<10	<10	-
Veneto	Ground Wather	2017	182	50	<5	89	26	19	<10	233	<10	<10	-
Veneto	Ground Wather	2017	183	57	79	80	97	20	<10	218	<5	<10	-
Veneto	Ground Wather	2017	184	145	72	66	114	<10	<5	165	<5	<5	<10
Veneto	Ground Wather	2017	185	147	61	76	87	18	32	289	<5	13	<10
Veneto	Ground Wather	2017	186	100	75	401	367	76	38	223	<10	26	-
Veneto	Ground Wather	2017	187	129	408	534	463	113	20	289	<10	28	-
Veneto	Ground Wather	2017	188	795	400	364	257	60	26	2003	<5	<10	62
Veneto	Ground Wather	2017	189	757	280	440	333	61	86	2521	<10	<10	54
Veneto	Ground Wather	2017	190	416	356	933	1051	224	123	1559	<10	<10	58
Veneto	Ground Wather	2017	191	591	1295	1340	1520	316	58	4058	<10	<5	92
Veneto	Ground Wather	2017	192	2391	1810	910	867	225	59	7093	<5	<10	24
Veneto	Ground Wather	2017	193	3020	950	879	900	167	134	3534	<10	<10	126
Veneto	Ground Wather	2017	194	1440	1010	1142	2989	470	200	3809	<10	<10	44
Veneto	Ground Wather	2017	195	1570	3460	1095	3960	548	142	6995	<10	<10	58
Veneto	Ground Wather	2017	196	5417	5370	1245	2370	648	194	10107	<10	<5	14
Veneto	Ground Wather	2017	197	6730	2610	94	2870	693	<10	8063	<10	<5	60
Veneto	Ground Wather	2017	198	3770	3470	185	51	<10	<10	10180	<5	<5	31
Veneto	Ground Wather	2017	199	5270	52	112	68	15	<10	264	<10	25	94
Veneto	Ground Wather	2017	200	102	72	115	42	11	<5	527	<10	24	15
Veneto	Ground Wather	2017	201	137	41	77	47	11	<10	231	<10	21	31
Veneto	Ground Wather	2017	202	65	52	143	28	<10	<10	277	<5	<10	-
Veneto	Ground Wather	2017	203	85	22	75	54	<10	<10	115	<10	<10	13
Veneto	Ground Wather	2017	204	52	49	106	27	<10	<5	388	11	<10	12
Veneto	Ground Wather	2017	205	166	24	1650	31	7	43	183	<10	<5	39
Veneto	Ground Wather	2017	206	69	31	2215	417	163	93	254	<10	<10	<10
Veneto	Ground Wather	2017	207	563	359	178	763	324	67	2230	6	<10	23
Veneto	Ground Wather	2017	208	1100	593	201	654	181	14	7773	<5	<10	140
Veneto	Ground Wather	2017	209	918	587	139	132	39	11	5179	<5	<10	413
Veneto	Ground Wather	2017	210	548	135	183	173	36	<10	560	<10	<10	490

Veneto	Ground Wather	2017	211	271	141	178	124	28	11	656	<10	<10	15
Veneto	Ground Wather	2017	212	190	124	201	140	33	<10	522	<5	<5	<10
Veneto	Ground Wather	2017	213	237	141	139	143	33	<10	549	<5	<5	-
Veneto	Ground Wather	2017	214	225	142	183	84	16	<10	628	<5	<5	15
Veneto	Ground Wather	2017	215	193	98	178	87	17	<10	236	<10	<10	15
Veneto	Ground Wather	2017	216	157	74	71	88	14	<10	338	<10	<10	<10
Veneto	Ground Wather	2017	217	193	97	60	41	<10	<5	299	<10	<10	<10
Veneto	Ground Wather	2017	218	180	44	53	89	14	6	139	<5	<5	-
Veneto	Ground Wather	2017	219	69	97	40	97	23	<5	243	<10	<10	-
Veneto	Ground Wather	2017	220	174	102	85	98	18	47	374	<10	<10	-
Veneto	Ground Wather	2017	221	192	105	98	226	86	21	366	<10	<10	-
Veneto	Ground Wather	2017	222	188	157	89	180	57	44	2018	<5	<5	-
Veneto	Ground Wather	2017	223	1264	121	666	300	76	<10	1731	<10	<10	369
Veneto	Ground Wather	2017	224	1530	230	385	<10	<10	<10	2814	<10	<10	252
Veneto	Ground Wather	2017	225	1070	<10	731	<10	<10	<10	46	<10	<10	435
Veneto	Ground Wather	2017	226	25	<10	<10	<10	<10	<5	64	<10	<10	<10
Veneto	Ground Wather	2017	227	27	<10	12	<5	<5	<10	22	<10	<10	11
Veneto	Ground Wather	2017	228	<10	<5	7	54	18	<10	52	<5	<5	-
Veneto	Ground Wather	2017	229	13	37	152	45	16	<10	426	<5	<5	7
Veneto	Ground Wather	2017	230	221	38	149	17	17	21	148	<5	<5	69
Veneto	Ground Wather	2017	231	196	13	50	254	82	<10	1033	<10	<10	109
Veneto	Ground Wather	2017	232	62	212	263	76	55	<10	1111	<10	<10	37
Veneto	Ground Wather	2017	233	356	60	61	56	32	<5	644	<10	<10	<10
Veneto	Ground Wather	2017	234	235	47	56	37	16	<10	483	<10	<10	46
Veneto	Ground Wather	2017	235	154	36	42	54	<10	<10	140	<5	<5	22
Veneto	Ground Wather	2017	236	142	46	18	64	12	<10	229	<10	<10	20
Veneto	Ground Wather	2017	237	87	51	19	41	12	<5	132	<10	<10	<10
Veneto	Ground Wather	2017	238	95	35	12	43	9	51	176	<10	<10	-
Veneto	Ground Wather	2017	239	53	44	27	16	98	54	3186	<5	<5	-
Veneto	Ground Wather	2017	240	76	242	974	351	158	31	4367	<5	31	-
Veneto	Ground Wather	2017	241	651	219	1075	393	98	28	2814	<5	38	492
Veneto	Ground Wather	2017	242	637	228	660	331	74	42	1929	<5	42	493
Veneto	Ground Wather	2017	243	595	127	712	193	77	37	2619	<10	21	556
Veneto	Ground Wather	2017	244	314	178	941	264	69	38	2555	<5	26	366
Veneto	Ground Wather	2017	245	511	163	869	246	63	45	2364	<5	29	500
Veneto	Ground Wather	2017	246	459	162	749	243	71	48	1797	<5	19	519
Veneto	Ground Wather	2017	247	458	136	826	210	91	29	3155	<10	18	389
Veneto	Ground Wather	2017	248	702	118	467	214	48	27	1554	<5	27	286
Veneto	Ground Wather	2017	249	632	103	517	160	52	27	1717	<10	18	609
Veneto	Ground Wather	2017	250	465	96	510	151	41	<10	1632	<10	17	333
Veneto	Ground Wather	2017	251	422	104	468	159	<10	<10	39	<10	14	298
Veneto	Ground Wather	2017	252	30	13	17	11	<10	<10	79	8	<10	313
Veneto	Ground Wather	2017	253	31	15	12	16	<10	<5	22	<10	<10	<10
Veneto	Ground Wather	2017	254	18	11	13	<10	<5	28	61	<10	<10	<10
Veneto	Ground Wather	2017	255	28	15	16	9	103	<10	2446	<5	<5	-
Veneto	Ground Wather	2017	256	3733	356	574	465	31	<10	79	<10	24	-
Veneto	Ground Wather	2017	257	867	77	148	102	53	8	852	<10	19	259
Veneto	Ground Wather	2017	258	1910	150	216	169	40	<10	1028	<5	<10	167
Veneto	Ground Wather	2017	259	4120	187	205	191	37	119	1089	<5	7	84
Veneto	Ground Wather	2017	260	96	<10	18	<10	<10	165	45	<10	<10	81
Veneto	Ground Wather	2017	261	8802	5386	3544	4852	947	90	10502	<10	<10	-
Veneto	Ground Wather	2017	262	9560	5900	4875	5930	2050	117	19567	<10	<10	<10
Veneto	Ground Wather	2017	263	7790	5210	3025	4360	982	141	11353	<10	<10	<10
Veneto	Ground Wather	2017	264	6710	4720	5435	4330	1490	97	12580	<10	<10	-
Veneto	Ground Wather	2017	265	8730	5400	4895	5130	1150	38	14680	<5	<5	-
Veneto	Ground Wather	2017	266	5670	3520	3195	3250	1140	46	9733	<5	<5	-
Veneto	Ground Wather	2017	267	5260	3660	1495	3370	672	98	7317	<5	<5	-

N	PFBA	PFBS	PFOS	PFOA	ΣPFAS	PFOS+PFOA	ΣPFAS-PFOS-PFOA	ISS-2013	Veneto
1	5	5	5	36	100	41	59	Verifica	Verifica
2	247	271	34	1097	2148	1131	1017	NON Verifica	NON Verifica
3	17	36	42	90	230	132	98	Verifica	NON Verifica
4	5	5	5	5	81	10	71	Verifica	Verifica
5	7	21	24	68	158	92	66	Verifica	NON Verifica
6	8	48	35	10	135	45	90	Verifica	NON Verifica
7	5	5	55	9	122	64	58	Verifica	NON Verifica
8	5	5	5	121	260	126	134	Verifica	NON Verifica
9	10	20	5	28	99	33	66	Verifica	Verifica
10	343	106	5	557	1438	562	876	NON Verifica	NON Verifica
11	20	0	-	-	45	-	45	NON Verifica	Verifica incompleta
12	12	13	-	-	39	-	39	NON Verifica	Verifica incompleta
13	23	14	-	-	60	-	60	NON Verifica	Verifica incompleta
14	0	0	-	-	41	-	41	NON Verifica	Verifica incompleta
15	173	23	-	25	284	25	259	NON Verifica	Verifica incompleta
16	213.08	8	-	-	310.08	-	310.08	NON Verifica	Verifica incompleta
17	385	297	-	-	951	14	951	NON Verifica	Verifica incompleta
18	320	128	-	-	581	14	581	NON Verifica	Verifica incompleta
19	294	224	-	-	828	-	828	NON Verifica	Verifica incompleta
20	0	0	-	-	0	-	0	NON Verifica	Verifica incompleta
21	0	0	-	-	6	-	6	NON Verifica	Verifica incompleta
22	8860	4850	-	-	24799	-	24799	NON Verifica	Verifica incompleta
23	13	9	-	-	27	-	27	NON Verifica	Verifica incompleta
24	202	157	-	-	725	-	725	NON Verifica	Verifica incompleta
25	0	0	-	-	0	-	0	NON Verifica	Verifica incompleta
26	0	0	-	-	111	-	111	NON Verifica	Verifica incompleta
27	78	22	-	-	198	-	198	NON Verifica	Verifica incompleta
28	17	27	-	-	57	-	57	NON Verifica	Verifica incompleta
29	45	52	-	-	133	-	133	NON Verifica	Verifica incompleta
30	463	502	-	-	2497	-	2497	NON Verifica	Verifica incompleta
31	19	13	-	-	102	-	102	NON Verifica	Verifica incompleta
32	0	0	-	-	0	-	0	NON Verifica	Verifica incompleta
33	186	140	-	-	562	-	562	NON Verifica	Verifica incompleta
34	88	169	10	211	609	221	388	Verifica	NON Verifica
35	116	176	10	534	976	544	432	NON Verifica	NON Verifica
36	76	162	-	242	573	242	331	NON Verifica	Verifica incompleta
37	99	190	17	337	776	354	422	Verifica	NON Verifica
38	1625	603	21	2764	6810	2785	4025	NON Verifica	NON Verifica
39	1690	901	51	2364	7080	2415	4665	NON Verifica	NON Verifica
40	886	527	50	2346	5183	2396	2787	NON Verifica	NON Verifica
41	1070	587	56	2623	5793	2679	3114	NON Verifica	NON Verifica
42	1080	636	44	2716	5987	2760	3227	NON Verifica	NON Verifica
43	1320	641	55	3267	7127	3322	3805	NON Verifica	NON Verifica
44	15	10	10	94	189	104	85	Verifica	NON Verifica
45	11	10	-	99	170	-	71	NON Verifica	Verifica incompleta
46	10	10	-	67	147	-	80	NON Verifica	Verifica incompleta
47	10	7	-	74	134	-	60	NON Verifica	Verifica incompleta
48	160	129	38	375	940	413	527	NON Verifica	NON Verifica
49	146	176	62	442	1060	504	556	NON Verifica	NON Verifica
50	103	138	38	343	813	381	432	Verifica	NON Verifica
51	141	176	53	407	998	460	538	NON Verifica	NON Verifica
52	129	153	59	408	957	467	490	Verifica	NON Verifica
53	140	148	55	465	1033	520	513	NON Verifica	NON Verifica
54	83	80	42	103	438	145	293	Verifica	NON Verifica
55	559	465	36	1075	2836	1111	1725	NON Verifica	NON Verifica
56	77	81	72	133	515	205	310	Verifica	NON Verifica
57	44	56	57	62	284	119	165	Verifica	NON Verifica
58	356	263	10	1033	2269	1043	1226	NON Verifica	NON Verifica
59	334	252	10	918	2037	928	1109	NON Verifica	NON Verifica
60	402	386	-	1387	2865	1387	1478	NON Verifica	Verifica incompleta
61	216	187	-	887	1743	887	856	NON Verifica	Verifica incompleta
62	296	244	32	1141	2277	1173	1104	NON Verifica	NON Verifica
63	80	92	34	183	540	217	323	Verifica	NON Verifica
64	118	181	113	347	960	460	500	NON Verifica	NON Verifica
65	14	21	10	10	115	20	95	Verifica	Verifica
66	183	53	-	70	474	70	404	NON Verifica	Verifica incompleta
67	36	19	-	21	153	21	132	NON Verifica	Verifica incompleta
68	5	10	-	35	85	35	50	NON Verifica	Verifica incompleta
69	167	202	17	456	1059	473	586	NON Verifica	NON Verifica
70	232	359	40	833	1765	873	892	NON Verifica	NON Verifica

71	95	183	-	336	773	336	437	NON Verifica	Verifica incompleta
72	125	220	23	430	966	453	513	NON Verifica	NON Verifica
73	130	119	28	294	757	322	435	Verifica	NON Verifica
74	168	168	27	518	1103	545	558	NON Verifica	NON Verifica
75	88	106	14	260	617	274	343	Verifica	NON Verifica
76	119	123	33	320	768	353	415	Verifica	NON Verifica
77	338	491	28	1968	3277	1996	1281	NON Verifica	NON Verifica
78	319	566	256	1986	3555	2242	1313	NON Verifica	NON Verifica
79	251	493	347	1470	2899	1817	1082	NON Verifica	NON Verifica
80	322	501	286	1647	3211	1933	1278	NON Verifica	NON Verifica
81	323	325	71	1291	2480	1362	1118	NON Verifica	NON Verifica
82	379	512	92	2329	3854	2421	1433	NON Verifica	NON Verifica
83	229	434	78	1326	2502	1404	1098	NON Verifica	NON Verifica
84	295	409	111	1507	2761	1618	1143	NON Verifica	NON Verifica
85	304	189	28	576	1471	604	867	NON Verifica	NON Verifica
86	311	231	29	1033	1998	1062	936	NON Verifica	NON Verifica
87	187	202	30	513	1300	543	757	NON Verifica	NON Verifica
88	328	272	37	891	2977	928	2049	NON Verifica	NON Verifica
89	1926	1298	374	7597	14294	7971	6323	NON Verifica	NON Verifica
90	2220	2802	744	9290	18043	10034	8009	NON Verifica	NON Verifica
91	1800	1012	454	8070	13735	8524	5211	NON Verifica	NON Verifica
92	1110	1375	410	6517	11741	6927	4814	NON Verifica	NON Verifica
93	1580	36	461	3950	8468	4411	4057	NON Verifica	NON Verifica
94	1460	1495	401	7783	13586	8184	5402	NON Verifica	NON Verifica
95	1440	1440	450	6950	11930	7400	4530	NON Verifica	NON Verifica
96	992	826	10	240	2543	250	2293	NON Verifica	NON Verifica
97	1040	928	30	659	3046	689	2357	NON Verifica	NON Verifica
98	529	652	-	258	1763	258	1505	NON Verifica	Verifica incompleta
99	701	611	61	235	1865	296	1569	NON Verifica	NON Verifica
100	153	10	10	540	1008	550	458	NON Verifica	NON Verifica
101	123	10	10	714	1128	724	404	NON Verifica	NON Verifica
102	77	7	-	553	902	553	349	NON Verifica	Verifica incompleta
103	113	529	-	597	2595	597	1998	NON Verifica	Verifica incompleta
104	1910	790	10	2433	8055	2443	5612	NON Verifica	NON Verifica
105	2600	421	-	4773	10522	4773	5749	NON Verifica	Verifica incompleta
106	2070	471	-	3277	7854	3277	4577	NON Verifica	Verifica incompleta
107	1230	557	-	2503	6223	2503	3720	NON Verifica	Verifica incompleta
108	1700	534	-	2806	7164	2806	4358	NON Verifica	Verifica incompleta
109	1670	561	-	3159	7685	3159	4526	NON Verifica	Verifica incompleta
110	1980	201	5	3327	6983	3332	3651	NON Verifica	NON Verifica
111	293	184	29	975	1883	1004	879	NON Verifica	NON Verifica
112	252	213	99	1442	2394	1541	853	NON Verifica	NON Verifica
113	246	263	91	934	1817	1025	792	NON Verifica	NON Verifica
114	162	211	62	730	1441	792	649	NON Verifica	NON Verifica
115	219	183	62	245	977	307	670	NON Verifica	NON Verifica
116	183	13	69	709	1205	778	427	NON Verifica	NON Verifica
117	176	31	47	629	1034	676	358	NON Verifica	NON Verifica
118	26	29	10	85	266	95	171	Verifica	NON Verifica
119	109	23	-	494	780	494	286	NON Verifica	Verifica incompleta
120	35	77	-	271	467	271	196	NON Verifica	Verifica incompleta
121	50	89	-	284	501	284	217	NON Verifica	Verifica incompleta
122	78	83	42	224	506	266	240	Verifica	NON Verifica
123	77	54	52	198	456	250	206	Verifica	NON Verifica
124	65	692	40	235	1106	275	831	NON Verifica	NON Verifica
125	55	533	43	168	980	211	769	NON Verifica	NON Verifica
126	458	478	208	1711	3331	1919	1412	NON Verifica	NON Verifica
127	445	563	395	2858	4797	3253	1544	NON Verifica	NON Verifica
128	432	562	346	1955	3717	2301	1416	NON Verifica	NON Verifica
129	288	499	255	1592	3012	1847	1165	NON Verifica	NON Verifica
130	344	471	296	1512	2992	1808	1184	NON Verifica	NON Verifica
131	298	631	237	1437	2926	1674	1252	NON Verifica	NON Verifica
132	307	14	242	1380	2258	1622	636	NON Verifica	NON Verifica
133	501	347	239	1374	2722	1613	1109	NON Verifica	NON Verifica
134	163	356	-	63	751	63	688	NON Verifica	Verifica incompleta
135	448	372	315	1539	2962	1854	1108	NON Verifica	NON Verifica
136	271	353	222	1080	2233	1302	931	NON Verifica	NON Verifica
137	322	359	229	1121	2304	1350	954	NON Verifica	NON Verifica
138	291	175	185	1261	2194	1446	748	NON Verifica	NON Verifica
139	315	117	227	1216	2331	1443	888	NON Verifica	NON Verifica
140	431	93	10	736	1816	746	1070	NON Verifica	NON Verifica

141	390	65	10	1021	1977	1031	946	NON Verifica	NON Verifica
142	119	40	-	483	841	483	358	NON Verifica	Verifica incompleta
143	108	34	19	220	472	239	233	Verifica	NON Verifica
144	76	92	33	269	562	302	260	Verifica	NON Verifica
145	40	130	13	128	711	141	570	NON Verifica	NON Verifica
146	488	176	19	1007	2332	1026	1306	NON Verifica	NON Verifica
147	505	114	26	1723	3001	1749	1252	NON Verifica	NON Verifica
148	431	123	40	1225	2387	1265	1122	NON Verifica	NON Verifica
149	411	177	42	1150	2692	1192	1500	NON Verifica	NON Verifica
150	740	234	46	1904	4044	1950	2094	NON Verifica	NON Verifica
151	721	76	41	2064	3914	2105	1809	NON Verifica	NON Verifica
152	605	138	82	2447	3410	2529	881	NON Verifica	NON Verifica
153	69	130	52	246	1370	298	1072	NON Verifica	NON Verifica
154	577	130	79	2332	3256	2411	845	NON Verifica	NON Verifica
155	97	184	19	237	648	256	392	Verifica	NON Verifica
156	68	114	38	224	562	262	300	Verifica	NON Verifica
157	78	17	25	236	457	261	196	Verifica	NON Verifica
158	77	14	22	220	396	242	154	Verifica	NON Verifica
159	239	24	10	69	406	79	327	Verifica	NON Verifica
160	165	591	-	74	949	74	875	NON Verifica	Verifica incompleta
161	347	481	-	60	1252	60	1192	NON Verifica	Verifica incompleta
162	520	644	277	1322	3096	1599	1497	NON Verifica	NON Verifica
163	566	347	452	1897	3621	2349	1272	NON Verifica	NON Verifica
164	442	759	322	1616	3685	1938	1747	NON Verifica	NON Verifica
165	1088	807	177	1549	4460	1726	2734	NON Verifica	NON Verifica
166	894	507	494	3110	6019	3604	2415	NON Verifica	NON Verifica
167	1110	394	1080	4103	7855	5183	2672	NON Verifica	NON Verifica
168	1030	751	360	3000	6075	3360	2715	NON Verifica	NON Verifica
169	962	1590	260	2497	9976	2757	7219	NON Verifica	NON Verifica
170	2860	973	355	8733	19605	9088	10517	NON Verifica	NON Verifica
171	4200	237	524	13487	22216	14011	8205	NON Verifica	NON Verifica
172	3010	10	419	7827	12472	8246	4226	NON Verifica	NON Verifica
173	939	10	103	2660	3775	2763	1012	NON Verifica	NON Verifica
174	10	10	10	10	100	20	80	Verifica	Verifica
175	10	5	10	-	80	10	70	NON Verifica	Verifica incompleta
176	10	153	10	-	260	10	250	NON Verifica	Verifica incompleta
177	5	31	-	9	545	9	536	NON Verifica	Verifica incompleta
178	439	54	10	677	1294	687	607	NON Verifica	Verifica incompleta
179	69	47	-	336	556	336	220	NON Verifica	Verifica incompleta
180	62	32	-	278	465	278	187	NON Verifica	Verifica incompleta
181	58	34	-	259	447	259	188	NON Verifica	Verifica incompleta
182	50	89	-	233	452	233	219	NON Verifica	Verifica incompleta
183	57	80	-	218	576	218	358	NON Verifica	Verifica incompleta
184	145	66	10	165	597	175	422	Verifica	NON Verifica
185	147	76	10	289	738	299	439	Verifica	NON Verifica
186	100	401	-	223	1316	223	1093	NON Verifica	Verifica incompleta
187	129	534	-	289	1994	289	1705	NON Verifica	Verifica incompleta
188	795	364	62	2003	3982	2065	1917	NON Verifica	NON Verifica
189	757	440	54	2521	4552	2575	1977	NON Verifica	NON Verifica
190	416	933	58	1559	4740	1617	3123	NON Verifica	NON Verifica
191	591	1340	92	4058	9285	4150	5135	NON Verifica	NON Verifica
192	2391	910	24	7093	13394	7117	6277	NON Verifica	NON Verifica
193	3020	879	126	3534	9730	3660	6070	NON Verifica	NON Verifica
194	1440	1142	44	3809	11124	3853	7271	NON Verifica	NON Verifica
195	1570	1095	58	6995	17848	7053	10795	NON Verifica	NON Verifica
196	5417	1245	14	10107	25380	10121	15259	NON Verifica	NON Verifica
197	6730	94	60	8063	21145	8123	13022	NON Verifica	NON Verifica
198	3770	185	31	10180	17717	10211	7506	NON Verifica	NON Verifica
199	5270	112	94	264	5920	358	5562	NON Verifica	NON Verifica
200	102	115	15	527	923	542	381	NON Verifica	NON Verifica
201	137	77	31	231	616	262	354	Verifica	NON Verifica
202	65	143	-	277	600	277	323	NON Verifica	Verifica incompleta
203	85	75	13	115	404	128	276	Verifica	NON Verifica
204	52	106	12	388	670	400	270	Verifica	NON Verifica
205	166	1650	39	183	2158	222	1936	NON Verifica	NON Verifica
206	69	2215	10	254	3272	264	3008	NON Verifica	NON Verifica
207	563	178	23	2230	4523	2253	2270	NON Verifica	NON Verifica
208	1100	201	140	7773	10671	7913	2758	NON Verifica	NON Verifica
209	918	139	413	5179	7433	5592	1841	NON Verifica	NON Verifica
210	548	183	490	560	2155	1050	1105	NON Verifica	NON Verifica

211	271	178	15	656	1444	671	773	NON Verifica	NON Verifica
212	190	201	10	522	1240	532	708	NON Verifica	NON Verifica
213	237	139	-	549	1262	549	713	NON Verifica	Verifica incompleta
214	225	183	15	628	1313	643	670	NON Verifica	NON Verifica
215	193	178	15	236	854	251	603	NON Verifica	NON Verifica
216	157	71	10	338	782	348	434	Verifica	NON Verifica
217	193	60	10	299	735	309	426	Verifica	NON Verifica
218	180	53	-	139	535	139	396	NON Verifica	Verifica incompleta
219	69	40	-	243	594	243	351	NON Verifica	Verifica incompleta
220	174	85	-	374	918	374	544	NON Verifica	Verifica incompleta
221	192	98	-	366	1114	366	748	NON Verifica	Verifica incompleta
222	188	89	-	2018	2743	2018	725	NON Verifica	Verifica incompleta
223	1264	666	369	1731	4557	2100	2457	NON Verifica	NON Verifica
224	1530	385	252	2814	5261	3066	2195	NON Verifica	NON Verifica
225	1070	731	435	46	2342	481	1861	NON Verifica	NON Verifica
226	25	10	10	64	164	74	90	Verifica	Verifica
227	27	12	11	22	122	33	89	Verifica	Verifica
228	10	7	-	52	166	52	114	NON Verifica	Verifica incompleta
229	13	152	7	426	716	433	283	Verifica	NON Verifica
230	221	149	69	148	690	217	473	Verifica	NON Verifica
231	196	50	109	1033	1767	1142	625	NON Verifica	NON Verifica
232	62	263	37	1111	1846	1148	698	NON Verifica	NON Verifica
233	356	61	10	644	1244	654	590	NON Verifica	NON Verifica
234	235	56	46	483	950	529	421	Verifica	NON Verifica
235	154	42	22	140	478	162	316	Verifica	NON Verifica
236	142	18	20	229	561	249	312	Verifica	NON Verifica
237	87	19	10	132	377	142	235	Verifica	NON Verifica
238	95	12	-	176	441	176	265	NON Verifica	Verifica incompleta
239	53	27	-	3186	3488	3186	302	NON Verifica	Verifica incompleta
240	76	974	-	4367	6235	4367	1868	NON Verifica	Verifica incompleta
241	651	1075	492	2814	5813	3306	2507	NON Verifica	NON Verifica
242	637	660	493	1929	4441	2422	2019	NON Verifica	NON Verifica
243	595	712	556	2619	4947	3175	1772	NON Verifica	NON Verifica
244	314	941	366	2555	4756	2921	1835	NON Verifica	NON Verifica
245	511	869	500	2364	4795	2864	1931	NON Verifica	NON Verifica
246	459	749	519	1797	4072	2316	1756	NON Verifica	NON Verifica
247	458	826	389	3155	5322	3544	1778	NON Verifica	NON Verifica
248	702	467	286	1554	3448	1840	1608	NON Verifica	NON Verifica
249	632	517	609	1717	3845	2326	1519	NON Verifica	NON Verifica
250	465	510	333	1632	3265	1965	1300	NON Verifica	NON Verifica
251	422	468	298	39	1534	337	1197	NON Verifica	NON Verifica
252	30	17	313	79	501	392	109	NON Verifica	NON Verifica
253	31	12	10	22	141	32	109	Verifica	Verifica
254	18	13	10	61	176	71	105	Verifica	Verifica
255	28	16	-	2446	2637	2446	191	NON Verifica	Verifica incompleta
256	3733	574	-	79	5282	79	5203	NON Verifica	Verifica incompleta
257	867	148	259	852	2395	1111	1284	NON Verifica	NON Verifica
258	1910	216	167	1028	3705	1195	2510	NON Verifica	NON Verifica
259	4120	205	84	1089	6044	1173	4871	NON Verifica	NON Verifica
260	96	18	81	45	455	126	329	Verifica	NON Verifica
261	8802	3544	-	10502	34143	10502	23641	NON Verifica	Verifica incompleta
262	9560	4875	10	19567	48029	19577	28452	NON Verifica	NON Verifica
263	7790	3025	10	11353	32891	11363	21528	NON Verifica	NON Verifica
264	6710	5435	-	12580	35382	12580	22802	NON Verifica	Verifica incompleta
265	8730	4895	-	14680	40033	14680	25353	NON Verifica	Verifica incompleta
266	5670	3195	-	9733	26564	9733	16831	NON Verifica	Verifica incompleta
267	5260	1495	-	7317	21882	7317	14565	NON Verifica	Verifica incompleta

## Allegato B.

Nel presente allegato si inseriscono ordinatamente i valori puntuali delle concentrazioni rilevate e le verifiche effettuate per ogni campione prelevato. I valori delle concentrazioni di PFAS sono tutti espressi in ng/l, riferite alle acque superficiali delle regioni italiane.

Più precisamente, la prima Tabella presente dopo ogni titolo rappresenta i valori puntuali delle concentrazioni rilevate sul campione, che viene identificato tramite la numerazione presente nella quarta colonna della medesima Tabella.

La seconda Tabella raccoglie i valori necessari per eseguire le verifiche riferite ai Sistemi 4.3.2 e 4.3.4. Le succitate verifiche vengono eseguite ordinatamente nella ottava e nona colonna della seconda Tabella.

### Regione Abruzzo

REGIONE	Surface Wather	Anno	N	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS
Abruzzo	Surface Wather	2018	1	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.2
Abruzzo	Surface Wather	2018	2	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.2
Abruzzo	Surface Wather	2018	3	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.2
Abruzzo	Surface Wather	2018	4	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.2
Abruzzo	Surface Wather	2018	5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.2
Abruzzo	Surface Wather	2018	6	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.2

### Regione Basilicata

REGIONE	Surface Wather	Anno	N	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS
Basilicata	Surface Wather	2018	1	21	<10	<10	<10	-	-	3.18	-	-	12.3
Basilicata	Surface Wather	2018	2	30	<10	<10	<10	-	-	3.02	-	-	11.8
Basilicata	Surface Wather	2018	3	<10	<10	<10	<10	-	-	1.4	-	-	1.31
Basilicata	Surface Wather	2018	4	<10	<10	<10	<10	-	-	<1	-	-	<0.22
Basilicata	Surface Wather	2018	5	<10	<10	<10	<10	-	-	<1	-	-	<0.22
Basilicata	Surface Wather	2018	6	<10	<10	<10	<10	-	-	<1	-	-	<0.22
Basilicata	Surface Wather	2018	7	<10	<10	<10	<10	-	-	<1	-	-	<0.22
Basilicata	Surface Wather	2018	8	<10	<10	<10	<10	-	-	<1	-	-	<0.22
N	PFBA	PFBS	PFOS	PFOA	ΣPFAS	PFOS+PFOA	ΣPFAS-PFOS-PFOA	ISS-2013	Veneto				
1	21	10	12.3	3.18	66.48	15.48	51	Verifica	Verifica				
2	30	10	11.8	3.02	74.82	14.82	60	Verifica	Verifica				
3	10	10	1.31	1.4	42.71	2.71	40	Verifica	Verifica				
4	10	10	0.22	1	41.22	1.22	40	Verifica	Verifica				
5	10	10	0.22	1	41.22	1.22	40	Verifica	Verifica				
6	10	10	0.22	1	41.22	1.22	40	Verifica	Verifica				
7	10	10	0.22	1	41.22	1.22	40	Verifica	Verifica				
8	10	10	0.22	1	41.22	1.22	40	Verifica	Verifica				

### Provincia Autonoma di Bolzano

REGIONE	Surface Wather	Anno	N	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS
Trentino (Bolzano)	Surface Wather	2018	1	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0.68
Trentino (Bolzano)	Surface Wather	2018	2	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0.55
Trentino (Bolzano)	Surface Wather	2018	3	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0.31
Trentino (Bolzano)	Surface Wather	2018	4	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<0.2
Trentino (Bolzano)	Surface Wather	2018	5	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<0.2
Trentino (Bolzano)	Surface Wather	2018	6	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<0.2

N	PFBA	PFBS	PFOS	PFOA	ΣPFAS	PFOS+PFOA	ΣPFAS-PFOS-PFOA	ISS-2013	Veneto
1	10	10	0.68	10	90.68	10.68	80.00	Verifica	Verifica
2	10	10	0.55	10	90.55	10.55	80.00	Verifica	Verifica
3	10	10	0.31	10	90.31	10.31	80.00	Verifica	Verifica
4	10	10	0.2	10	90.2	10.2	80.00	Verifica	Verifica
5	10	10	0.2	10	90.2	10.2	80.00	Verifica	Verifica
6	10	10	0.2	10	90.2	10.2	80.00	Verifica	Verifica

### Regione Calabria

REGIONE	Surface Wather	Anno	N	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS
Calabria	Surface Wather	2018	1	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.2
Calabria	Surface Wather	2018	2	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0.3
Calabria	Surface Wather	2018	3	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0.4
Calabria	Surface Wather	2018	4	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.2
Calabria	Surface Wather	2018	5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0.3

N	PFBA	PFBS	PFOS	PFOA	ΣPFAS	PFOS+PFOA	ΣPFAS-PFOS-PFOA	ISS-2013	Veneto
1	5	5	0.2	5	45.2	5.2	40	Verifica	Verifica
2	5	5	0.3	5	45.3	5.3	40	Verifica	Verifica
3	5	5	0.4	5	45.4	5.4	40	Verifica	Verifica
4	5	5	0.2	5	45.2	5.2	40	Verifica	Verifica
5	5	5	0.3	5	45.3	5.3	40	Verifica	Verifica

### Regione Campania

REGIONE	Surface Wather	Anno	N	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS
Campania	Surface Wather	2018	1	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0.8
Campania	Surface Wather	2018	2	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.2
Campania	Surface Wather	2018	3	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0.8
Campania	Surface Wather	2018	4	<5	<5	9	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0.4
Campania	Surface Wather	2018	5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	2.9
Campania	Surface Wather	2018	6	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.2

N	PFBA	PFBS	PFOS	PFOA	ΣPFAS	PFOS+PFOA	ΣPFAS-PFOS-PFOA	ISS-2013	Veneto
1	5	5	0.8	5	45.8	5.8	40	Verifica	Verifica
2	5	5	0.2	5	45.2	5.2	40	Verifica	Verifica
3	5	5	0.8	5	45.8	5.8	40	Verifica	Verifica
4	5	9	0.4	5	49.4	5.4	44	Verifica	Verifica
5	5	5	2.9	5	47.9	7.9	40	Verifica	Verifica
6	5	5	0.2	5	45.2	5.2	40	Verifica	Verifica

### Regione Emilia-Romagna

REGIONE	Surface Wather	Anno	N	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS
Emilia Romagna	Surface Wather	2018	1	51.2	8.8	5.7	7.8	<5	<5	11.9	<5	<5	1.2
Emilia Romagna	Surface Wather	2018	2	15.7	12.2	13.9	12.4	<5	<5	9.7	<5	<5	1.7
Emilia Romagna	Surface Wather	2018	3	<5	20.5	<5	16.1	8.2	<5	16.6	<5	<5	7
Emilia Romagna	Surface Wather	2018	4	28.1	22.4	10.1	22.1	16.5	<5	23.1	<5	<5	2.2
Emilia Romagna	Surface Wather	2018	5	17.5	11.9	7.4	11	<5	<5	10.6	<5	<5	9.7
Emilia Romagna	Surface Wather	2018	6	48.3	20	19.9	18.1	11.5	<5	26.9	<5	<5	2.2

N	PFBA	PFBS	PFOS	PFOA	ΣPFAS	PFOS+PFOA	ΣPFAS-PFOS-PFOA	ISS-2013	Veneto
1	51.2	5.7	1.2	11.9	106.6	13.1	93.5	Verifica	Verifica
2	15.7	13.9	1.7	9.7	85.6	11.4	74.2	Verifica	Verifica
3	5	5	7	16.6	93.4	23.6	69.8	Verifica	Verifica
4	28.1	10.1	2.2	23.1	139.5	25.3	114.2	Verifica	Verifica
5	17.5	7.4	9.7	10.6	88.1	20.3	67.8	Verifica	Verifica
6	48.3	19.9	2.2	26.9	161.9	29.1	132.8	Verifica	Verifica

### Regione Friuli-Venezia Giulia

REGIONE	Surface Wather	Anno	N	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS
Friuli Venezia Giulia	Surface Wather	2018	1	<10	<10	<10	<10	<10	<10	20	<10	<10	3.9
Friuli Venezia Giulia	Surface Wather	2018	2	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<0.1
Friuli Venezia Giulia	Surface Wather	2018	3	<10	<10	<10	<10	<10	<10	20	<10	<10	21.9
Friuli Venezia Giulia	Surface Wather	2018	4	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	1.5
Friuli Venezia Giulia	Surface Wather	2018	5	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<0.1

N	PFBA	PFBS	PFOS	PFOA	ΣPFAS	PFOS+PFOA	ΣPFAS-PFOS-PFOA	ISS-2013	Veneto
1	10	10	3.9	20	113.9	23.9	90	Verifica	Verifica
2	10	10	0.1	10	90.1	10.1	80	Verifica	Verifica
3	10	10	21.9	20	121.9	41.9	80	Verifica	Verifica
4	10	10	1.5	10	91.5	11.5	80	Verifica	Verifica
5	10	10	0.1	10	90.1	10.1	80	Verifica	Verifica

### Regione Lazio

REGIONE	Surface Wather	Anno	N	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS
Lazio	Surface Wather	2018	1	<100	<20	<20	<20	<20	<20	1.8	<20	-	0.4
Lazio	Surface Wather	2018	2	<100	<20	<20	<20	<20	<20	<2	<20	-	1.5
Lazio	Surface Wather	2018	3	<100	<20	<20	<20	<20	<20	<2	<20	-	0.5
Lazio	Surface Wather	2018	4	<100	<20	<20	<20	<20	<20	2.2	<20	-	1.2
Lazio	Surface Wather	2018	5	<100	<20	<20	<20	<20	<20	2.8	<20	-	0.5
Lazio	Surface Wather	2018	6	<100	<20	<20	<20	<20	<20	15.1	<20	-	20.4
Lazio	Surface Wather	2018	7	<100	<20	<20	<20	<20	<20	15.7	<20	-	2.8
Lazio	Surface Wather	2018	8	<100	<20	<20	<20	<20	<20	<2	<20	-	3.3

N	PFBA	PFBS	PFOS	PFOA	ΣPFAS	PFOS+PFOA	ΣPFAS-PFOS-PFOA	ISS-2013	Veneto
1	100	20	0.4	1.8	222.2	2.2	220	Verifica	Verifica
2	100	20	1.5	2	223.5	3.5	220	Verifica	Verifica
3	100	20	0.5	2	222.5	2.5	220	Verifica	Verifica
4	100	20	1.2	2.2	223.4	3.4	220	Verifica	Verifica
5	100	20	0.5	2.8	223.3	3.3	220	Verifica	Verifica
6	100	20	20.4	15.1	255.5	35.5	220	Verifica	Verifica
7	100	20	2.8	15.7	238.5	18.5	220	Verifica	Verifica
8	100	20	3.3	2	225.3	5.3	220	Verifica	Verifica

### Regione Liguria

REGIONE	Surface Wather	Anno	N	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS
Liguria	Surface Wather	2018	1	<10	<10	<10	<10	-	-	<10	-	-	<0.2
Liguria	Surface Wather	2018	2	<10	<10	<10	<10	-	-	<10	-	-	0.62
Liguria	Surface Wather	2018	3	90	<10	<10	<10	-	-	<10	-	-	2.6
Liguria	Surface Wather	2018	4	<10	<10	17	14	-	-	13	-	-	2.1
Liguria	Surface Wather	2018	5	<10	<10	<10	<10	-	-	<10	-	-	1.8
Liguria	Surface Wather	2018	6	<10	<10	<10	<10	-	-	<10	-	-	0.86
Liguria	Surface Wather	2018	7	<10	<10	<10	<10	-	-	<10	-	-	1.1
Liguria	Surface Wather	2018	8	<10	<10	<10	<10	-	-	<10	-	-	10
Liguria	Surface Wather	2018	9	<10	<10	<10	<10	-	-	<10	-	-	<0.2
Liguria	Surface Wather	2018	10	<10	<10	<10	<10	-	-	<10	-	-	<0.2
Liguria	Surface Wather	2018	11	<10	<10	<10	<10	-	-	<10	-	-	<0.2
Liguria	Surface Wather	2018	12	<10	<10	<10	<10	-	-	<10	-	-	<0.2
Liguria	Surface Wather	2018	13	<10	<10	<10	<10	-	-	<10	-	-	<0.2
Liguria	Surface Wather	2018	14	<10	<10	<10	<10	-	-	<10	-	-	<0.2
Liguria	Surface Wather	2018	15	<10	<10	<10	<10	-	-	<10	-	-	<0.2

N	PFBA	PFBS	PFOS	PFOA	ΣPFAS	PFOS+PFOA	ΣPFAS-PFOS-PFOA	ISS-2013	Veneto
1	10	10	0.2	10	50.2	10.2	40	Verifica	Verifica
2	10	10	0.62	10	50.62	10.62	40	Verifica	Verifica
3	90	10	2.6	10	132.6	12.6	120	Verifica	Verifica
4	10	17	2.1	13	66.1	15.1	51	Verifica	Verifica
5	10	10	1.8	10	51.8	11.8	40	Verifica	Verifica
6	10	10	0.86	10	50.86	10.86	40	Verifica	Verifica
7	10	10	1.1	10	51.1	11.1	40	Verifica	Verifica
8	10	10	10	10	60	20	40	Verifica	Verifica
9	10	10	0.2	10	50.2	10.2	40	Verifica	Verifica
10	10	10	0.2	10	50.2	10.2	40	Verifica	Verifica
11	10	10	0.2	10	50.2	10.2	40	Verifica	Verifica
12	10	10	0.2	10	50.2	10.2	40	Verifica	Verifica
13	10	10	0.2	10	50.2	10.2	40	Verifica	Verifica
14	10	10	0.2	10	50.2	10.2	40	Verifica	Verifica
15	10	10	0.2	10	50.2	10.2	40	Verifica	Verifica

### Regione Lombardia

REGIONE	Source Wather	Anno	N	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS
Lombardia	Surface Wather	2018	1	14	<5	13	30	13	<5	33	31	21	3
Lombardia	Surface Wather	2018	2	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0.7
Lombardia	Surface Wather	2018	3	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	1.4
Lombardia	Surface Wather	2018	4	51	17	26	12	5	10	<5	<5	<5	4
Lombardia	Surface Wather	2018	5	11	10	373	13	<5	<5	9	<5	<5	7.8
Lombardia	Surface Wather	2018	6	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	3
Lombardia	Surface Wather	2018	7	26	8	15	7	<5	<5	<5	<5	<5	2.8
Lombardia	Surface Wather	2018	8	<5	<5	<5	<5	<5	<5	20	<5	<5	6
Lombardia	Surface Wather	2018	9	38	<5	46	<5	6	<5	10	<5	<5	5.6
Lombardia	Surface Wather	2018	10	<5	7	8	<5	<5	<5	<5	<5	<5	3.8
Lombardia	Surface Wather	2018	11	<5	<5	<5	22	6	<5	9	<5	<5	13
Lombardia	Surface Wather	2018	12	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0.7
Lombardia	Surface Wather	2012	13	20	3	1	4	0.2	5	10	0.5	-	3
Lombardia	Surface Wather	2012	14	22	2	1	0.2	0.2	5	0.5	0.5	-	2.5
Lombardia	Surface Wather	2012	15	28	5	2	10	16	5	47	9	-	30
Lombardia	Surface Wather	2013	16	16	2	1	2	37	5	3	0.5	-	13
Lombardia	Surface Wather	2013	17	34	2	1	0.2	0.2	5	0.5	0.5	-	2.5
Lombardia	Surface Wather	2012	18	6	2	1	0.2	0.2	5	0.5	0.5	-	6
Lombardia	Surface Wather	2012	19	11	2	1	0.2	0.2	5	0.5	0.5	-	2.5
Lombardia	Surface Wather	2012	20	5	2	1	0.2	0.2	5	0.5	0.5	-	2.5
Lombardia	Surface Wather	2012	21	70	2	1	0.2	0.2	5	0.5	0.5	-	2.5
Lombardia	Surface Wather	2013	22	5	2	1	0.2	0.2	5	0.5	0.5	-	3
Lombardia	Surface Wather	2012	23	5	2	1	0.2	0.2	5	0.5	0.5	-	6
Lombardia	Surface Wather	2012	24	5	2	1	1	3	5	12	3	-	16
Lombardia	Surface Wather	2012	25	5	2	1	3	3	5	10	2	-	8
Lombardia	Surface Wather	2012	26	7	2	1	5	4	5	14	2	-	13
Lombardia	Surface Wather	2012	27	5	2	3	5	5	5	15	2	-	16
Lombardia	Surface Wather	2012	28	29	2	1	4	5	5	17	3	-	9
Lombardia	Surface Wather	2013	29	5	2	1	0.2	2	5	11	1	-	6

N	PFBA	PFBS	PFOS	PFOA	ΣPFAS	PFOS+PFOA	ΣPFAS-PFOS-PFOA	ISS-2013	Veneto
1	14	13	3	33	168	36	132	Verifica	Verifica
2	5	5	0.7	5	45.7	5.7	40	Verifica	Verifica
3	5	5	1.4	5	46.4	6.4	40	Verifica	Verifica
4	51	26	4	5	140	9	131	Verifica	Verifica
5	11	373	7.8	9	443.8	16.8	427	Verifica	NON Verifica
6	5	5	3	5	48	8	40	Verifica	Verifica
7	26	15	2.8	5	83.8	7.8	76	Verifica	Verifica
8	5	5	6	20	66	26	40	Verifica	Verifica
9	38	46	5.6	10	130.6	15.6	115	Verifica	Verifica
10	5	8	3.8	5	53.8	8.8	45	Verifica	Verifica
11	5	5	13	9	80	22	58	Verifica	Verifica
12	5	5	0.7	5	45.7	5.7	40	Verifica	Verifica
13	20	1	3	10	46.7	13	33.7	Verifica	Verifica
14	22	1	2.5	0.5	33.9	3	30.9	Verifica	Verifica
15	28	2	30	47	152	77	75	Verifica	NON Verifica
16	16	1	13	3	79.5	16	63.5	Verifica	Verifica
17	34	1	2.5	0.5	45.9	3	42.9	Verifica	Verifica
18	6	1	6	0.5	21.4	6.5	14.9	Verifica	Verifica
19	11	1	2.5	0.5	22.9	3	19.9	Verifica	Verifica
20	5	1	2.5	0.5	16.9	3	13.9	Verifica	Verifica
21	70	1	2.5	0.5	81.9	3	78.9	Verifica	Verifica
22	5	1	3	0.5	17.4	3.5	13.9	Verifica	Verifica
23	5	1	6	0.5	20.4	6.5	13.9	Verifica	Verifica
24	5	1	16	12	48	28	20	Verifica	Verifica
25	5	1	8	10	39	18	21	Verifica	Verifica
26	7	1	13	14	53	27	26	Verifica	Verifica
27	5	3	16	15	58	31	27	Verifica	Verifica
28	29	1	9	17	75	26	49	Verifica	Verifica
29	5	1	6	11	33.2	17	16.2	Verifica	Verifica

### Regione Marche

REGIONE	Surface Wather	Anno	N	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS
Marche	Surface Wather	2018	1	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0.3
Marche	Surface Wather	2018	2	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0.3
Marche	Surface Wather	2018	3	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0.3
Marche	Surface Wather	2018	4	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.2
Marche	Surface Wather	2018	5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.2
Marche	Surface Wather	2018	6	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.2
Marche	Surface Wather	2018	7	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.2
Marche	Surface Wather	2018	8	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0.6
Marche	Surface Wather	2018	9	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.2
Marche	Surface Wather	2018	10	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.2

N	PFBA	PFBS	PFOS	PFOA	ΣPFAS	PFOS+PFOA	ΣPFAS-PFOS-PFOA	ISS-2013	Veneto
1	5	5	0.3	5	45.3	5.3	40	Verifica	Verifica
2	5	5	0.3	5	45.3	5.3	40	Verifica	Verifica
3	5	5	0.3	5	45.3	5.3	40	Verifica	Verifica
4	5	5	0.2	5	45.2	5.2	40	Verifica	Verifica
5	5	5	0.2	5	45.2	5.2	40	Verifica	Verifica
6	5	5	0.2	5	45.2	5.2	40	Verifica	Verifica
7	5	5	0.2	5	45.2	5.2	40	Verifica	Verifica
8	5	5	0.6	5	45.6	5.6	40	Verifica	Verifica
9	5	5	0.2	5	45.2	5.2	40	Verifica	Verifica
10	5	5	0.2	5	45.2	5.2	40	Verifica	Verifica

### Regione Piemonte

REGIONE	Surface Wather	Anno	N	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS
Piemonte	Surface Wather	2018	1	6	<5	<5	<5	<5	<5	16	<5	<5	6.7
Piemonte	Surface Wather	2018	2	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0.8
Piemonte	Surface Wather	2018	3	14	<5	<5	<5	<5	<5	10	<5	<5	0.6
Piemonte	Surface Wather	2018	4	8	<5	<5	<5	<5	<5	12	<5	<5	1.8
Piemonte	Surface Wather	2018	5	9	<5	<5	<5	<5	<5	10	<5	<5	1.8
Piemonte	Surface Wather	2018	6	<5	<5	27	<5	<5	<5	<5	<5	<5	1.5
Piemonte	Surface Wather	2018	7	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0.4

N	PFBA	PFBS	PFOS	PFOA	ΣPFAS	PFOS+PFOA	ΣPFAS-PFOS-PFOA	ISS-2013	Veneto
1	6	5	6.7	16	63.7	22.7	41	Verifica	Verifica
2	5	5	0.8	5	45.8	5.8	40	Verifica	Verifica
3	14	5	0.6	10	59.6	10.6	49	Verifica	Verifica
4	8	5	1.8	12	56.8	13.8	43	Verifica	Verifica
5	9	5	1.8	10	55.8	11.8	44	Verifica	Verifica
6	5	27	1.5	5	68.5	6.5	62	Verifica	Verifica
7	5	5	0.4	5	45.4	5.4	40	Verifica	Verifica

### Regione Puglia

REGIONE	Surface Wather	Anno	N	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS
Puglia	Surface Wather	2018	1	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0.4
Puglia	Surface Wather	2018	2	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0.6

N	PFBA	PFBS	PFOS	PFOA	ΣPFAS	PFOS+PFOA	ΣPFAS-PFOS-PFOA	ISS-2013	Veneto
1	5	5	0.4	5	45.4	5.4	40	Verifica	Verifica
2	5	5	0.6	5	45.6	5.6	40	Verifica	Verifica

### Regione Sardegna

REGIONE	Surface Wather	Anno	N	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS
Sardegna	Surface Wather	2018	1	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	1.1
Sardegna	Surface Wather	2018	2	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0.9
Sardegna	Surface Wather	2018	3	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.2
Sardegna	Surface Wather	2018	4	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0.4
Sardegna	Surface Wather	2018	5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0.9
Sardegna	Surface Wather	2018	6	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0.4
Sardegna	Surface Wather	2018	7	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0.7

N	PFBA	PFBS	PFOS	PFOA	ΣPFAS	PFOS+PFOA	ΣPFAS-PFOS-PFOA	ISS-2013	Veneto
1	5	5	1.1	5	46.1	6.1	40	Verifica	Verifica
2	5	5	0.9	5	45.9	5.9	40	Verifica	Verifica
3	5	5	0.2	5	45.2	5.2	40	Verifica	Verifica
4	5	5	0.4	5	45.4	5.4	40	Verifica	Verifica
5	5	5	0.9	5	45.9	5.9	40	Verifica	Verifica
6	5	5	0.4	5	45.4	5.4	40	Verifica	Verifica
7	5	5	0.7	5	45.7	5.7	40	Verifica	Verifica

### Regione Sicilia

REGIONE	Surface Wather	Anno	N	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS
Sicilia	Surface Wather	2018	1	<10	<6	<5	<10	-	-	<5	-	-	2.5
Sicilia	Surface Wather	2018	2	<10	<6	<5	<10	-	-	<5	-	-	<0.2
Sicilia	Surface Wather	2018	3	<10	<6	<5	<10	-	-	<5	-	-	<0.2

N	PFBA	PFBS	PFOS	PFOA	ΣPFAS	PFOS+PFOA	ΣPFAS-PFOS-PFOA	ISS-2013	Veneto
1	10	5	2.5	5	38.5	7.5	31	Verifica	Verifica
2	10	5	0.2	5	36.2	5.2	31	Verifica	Verifica
3	10	5	0.2	5	36.2	5.2	31	Verifica	Verifica

## Regione Toscana

REGIONE	Surface Wather	Anno	N	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS
Toscana	Surface Wather	2018	1	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.2
Toscana	Surface Wather	2018	2	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.2
Toscana	Surface Wather	2018	3	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0.5
Toscana	Surface Wather	2018	4	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.2
Toscana	Surface Wather	2018	5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0.3
Toscana	Surface Wather	2018	6	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0.3
Toscana	Surface Wather	2018	7	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0.4
Toscana	Surface Wather	2018	8	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0.4
Toscana	Surface Wather	2018	9	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.2
Toscana	Surface Wather	2018	10	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0.6
Toscana	Surface Wather	2013	11	32	<2	1	<0.2	1	<5	8	<0.5	-	4
Toscana	Surface Wather	2013	12	79	15	1	<0.2	<0.2	<5	0.5	<0.5	-	3
Toscana	Surface Wather	2013	13	10	8	2	<0.2	1	<5	7	<0.5	-	3
Toscana	Surface Wather	2013	14	17	<2	1	11	10	<5	43	5	-	10
Toscana	Surface Wather	2013	15	14	<2	4	7	7	<5	53	8	-	7
Toscana	Surface Wather	2013	16	21	<2	8	12	9	<5	58	8	-	9
Toscana	Surface Wather	2013	17	31	<2	24	9	7	<5	52	<0.5	-	7
Toscana	Surface Wather	2013	18	22	<2	31	5	6	<5	40	6	-	6
Toscana	Surface Wather	2013	19	10	10	1	18	22	<5	85	12	-	6
Toscana	Surface Wather	2013	20	46	<2	23	23	27	<5	193	35	-	20
Toscana	Surface Wather	2013	21	40	<2	12	40	29	<5	222	51	-	18
Toscana	Surface Wather	2013	22	18	<1	<1	<0.2	1	<5	13	1	-	5
Toscana	Surface Wather	2013	23	5	<2	335	<0.2	<0.2	<5	96	34	-	<0.5
N	PFBA	PFBS	PFOS	PFOA	ΣPFAS	PFOS+PFOA	ΣPFAS-PFOS-PFOA	ISS-2013	Veneto				
1	5	5	0.2	5	45.2	5.2	40	Verifica	Verifica				
2	5	5	0.2	5	45.2	5.2	40	Verifica	Verifica				
3	5	5	0.5	5	45.5	5.5	40	Verifica	Verifica				
4	5	5	0.2	5	45.2	5.2	40	Verifica	Verifica				
5	5	5	0.3	5	45.3	5.3	40	Verifica	Verifica				
6	5	5	0.3	5	45.3	5.3	40	Verifica	Verifica				
7	5	5	0.4	5	45.4	5.4	40	Verifica	Verifica				
8	5	5	0.4	5	45.4	5.4	40	Verifica	Verifica				
9	5	5	0.2	5	45.2	5.2	40	Verifica	Verifica				
10	5	5	0.6	5	45.6	5.6	40	Verifica	Verifica				
11	32	1	4	8	53.7	12	41.7	Verifica	Verifica				
12	79	1	3	0.5	104.4	3.5	100.9	Verifica	Verifica				
13	10	2	3	7	36.7	10	26.7	Verifica	Verifica				
14	17	1	10	43	104	53	51	Verifica	Verifica				
15	14	4	7	53	107	60	47	Verifica	Verifica				
16	21	8	9	58	132	67	65	Verifica	Verifica				
17	31	24	7	52	137.5	59	78.5	Verifica	Verifica				
18	22	31	6	40	123	46	77	Verifica	Verifica				
19	10	1	6	85	169	91	78	Verifica	NON Verifica				
20	46	23	20	193	374	213	161	Verifica	NON Verifica				
21	40	12	18	222	419	240	179	Verifica	NON Verifica				
22	18	1	5	13	45.2	18	27.2	Verifica	Verifica				
23	5	335	0.5	96	477.9	96.5	381.4	Verifica	NON Verifica				

## Provincia Autonoma di Trento

REGIONE	Surface Wather	Anno	N	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS
Trentino (Trento)	Surface Wather	2018	1	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.2
Trentino (Trento)	Surface Wather	2018	2	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.2
Trentino (Trento)	Surface Wather	2018	3	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.2
Trentino (Trento)	Surface Wather	2018	4	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.2
Trentino (Trento)	Surface Wather	2018	5	7	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.2
Trentino (Trento)	Surface Wather	2018	6	9	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.2
Trentino (Trento)	Surface Wather	2018	7	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.2
Trentino (Trento)	Surface Wather	2018	8	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.2
Trentino (Trento)	Surface Wather	2018	9	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.2
Trentino (Trento)	Surface Wather	2018	10	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.2
Trentino (Trento)	Surface Wather	2018	11	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.2
Trentino (Trento)	Surface Wather	2018	12	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	4.4
Trentino (Trento)	Surface Wather	2018	13	87	46	189	37	7	<5	85	<5	<5	0.6

N	PFBA	PFBS	PFOS	PFOA	ΣPFAS	PFOS+PFOA	ΣPFAS-PFOS-PFOA	ISS-2013	Veneto
1	5	5	0.2	5	45.2	5.2	40	Verifica	Verifica
2	5	5	0.2	5	45.2	5.2	40	Verifica	Verifica
3	5	5	0.2	5	45.2	5.2	40	Verifica	Verifica
4	5	5	0.2	5	45.2	5.2	40	Verifica	Verifica
5	7	5	0.2	5	47.2	5.2	42	Verifica	Verifica
6	9	5	0.2	5	49.2	5.2	44	Verifica	Verifica
7	5	5	0.2	5	45.2	5.2	40	Verifica	Verifica
8	5	5	0.2	5	45.2	5.2	40	Verifica	Verifica
9	5	5	0.2	5	45.2	5.2	40	Verifica	Verifica
10	5	5	0.2	5	45.2	5.2	40	Verifica	Verifica
11	5	5	0.2	5	45.2	5.2	40	Verifica	Verifica
12	5	5	4.4	5	49.4	9.4	40	Verifica	Verifica
13	87	189	0.6	85	466.6	85.6	381	Verifica	NON Verifica

### Regione Umbria

REGIONE	Surface Wather	Anno	N	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS
Umbria	Surface Wather	2018	1	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.2
Umbria	Surface Wather	2018	2	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.2
Umbria	Surface Wather	2018	3	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.2
Umbria	Surface Wather	2018	4	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0.4
Umbria	Surface Wather	2018	5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	1.2
Umbria	Surface Wather	2018	6	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0.5
Umbria	Surface Wather	2018	7	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.2

N	PFBA	PFBS	PFOS	PFOA	ΣPFAS	PFOS+PFOA	ΣPFAS-PFOS-PFOA	ISS-2013	Veneto
1	5	5	0.2	5	45.2	5.2	40	Verifica	Verifica
2	5	5	0.2	5	45.2	5.2	40	Verifica	Verifica
3	5	5	0.2	5	45.2	5.2	40	Verifica	Verifica
4	5	5	0.4	5	45.4	5.4	40	Verifica	Verifica
5	5	5	1.2	5	46.2	6.2	40	Verifica	Verifica
6	5	5	0.5	5	45.5	5.5	40	Verifica	Verifica
7	5	5	0.2	5	45.2	5.2	40	Verifica	Verifica

### Regione Valle d'Aosta

REGIONE	Surface Wather	Anno	N	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS
Valle d'Aosta	Surface Wather	2018	1	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.2
Valle d'Aosta	Surface Wather	2018	2	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.2

## Regione Veneto

REGIONE	Surface Wather	Anno	N	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDeA	PFOS
Veneto	Surface Wather	2018	1	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.2
Veneto	Surface Wather	2018	2	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0.62
Veneto	Surface Wather	2018	3	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	1.02
Veneto	Surface Wather	2018	4	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	1.34
Veneto	Surface Wather	2018	5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0.71
Veneto	Surface Wather	2018	6	92	28	114	37	12	<5	212	<5	<5	56
Veneto	Surface Wather	2018	7	13	<5	6	<5	<5	<5	7	<5	<5	0.41
Veneto	Surface Wather	2018	8	29	11	31	11	5	<5	68	<5	<5	10
Veneto	Surface Wather	2018	9	92	54	118	59	14	11	184	<5	<5	21
Veneto	Surface Wather	2018	10	<5	<5	<5	<5	<5	7	<5	<5	<5	0.47
Veneto	Surface Wather	2018	11	16	7	19	9	<5	<5	40	<5	<5	7
Veneto	Surface Wather	2018	12	99	50	112	53	11	5	200	<5	<5	17
Veneto	Surface Wather	2018	13	20	7	19	11	<5	<5	44	<5	<5	9
Veneto	Surface Wather	2018	14	8	5	6	<5	<5	<5	14	<5	<5	2.83
Veneto	Surface Wather	2018	15	7	5	15	<5	<5	<5	29	<5	<5	13
Veneto	Surface Wather	2018	16	46	21	63	25	6	<5	<5	<5	<5	0.26
Veneto	Surface Wather	2018	17	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0.3
Veneto	Surface Wather	2018	18	8	<5	19	<5	<5	<5	6	<5	<5	1.52
Veneto	Surface Wather	2018	19	10	7	6	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0.71
Veneto	Surface Wather	2018	20	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.2
Veneto	Surface Wather	2018	21	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0.77
Veneto	Surface Wather	2018	22	8	6	8	<5	<5	<5	7	<5	<5	1.4
Veneto	Surface Wather	2018	23	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0.57
Veneto	Surface Wather	2018	24	<5	<5	9	<5	<5	<5	18	<5	<5	1.51
Veneto	Surface Wather	2018	25	<5	<5	<5	<5	<5	<5	5	<5	<5	<0.2
Veneto	Surface Wather	2018	26	9	5	9	<5	<5	<5	11	<5	<5	2.02
Veneto	Surface Wather	2018	27	42	18	65	18	5	<5	58	<5	<5	1.79
Veneto	Surface Wather	2018	28	101	49	83	38	10	<5	172	<5	<5	14
Veneto	Surface Wather	2018	29	117	54	106	53	11	<5	208	<5	<5	22
Veneto	Surface Wather	2018	30	73	37	99	26	8	<5	102	<5	<5	7
Veneto	Surface Wather	2018	31	5	5	24	7	5	<5	20	<5	<5	0.89
Veneto	Surface Wather	2018	32	87	46	189	37	7	<5	85	<5	<5	0.6
Veneto	Surface Wather	2018	33	368	5	7	5	5	<5	18	<5	<5	0.99
Veneto	Surface Wather	2018	34	5	5	5	5	5	<5	5	<5	<5	0.23
Veneto	Surface Wather	2018	35	99	41	134	47	15	6	402	<5	<5	80
Veneto	Surface Wather	2018	36	38	17	41	14	<5	<5	74	<5	<5	21
Veneto	Surface Wather	2018	37	5	5	11	<5	<5	<5	15	<5	<5	3.78
Veneto	Surface Wather	2018	38	5	5	11	<5	<5	<5	17	<5	<5	2.59
Veneto	Surface Wather	2018	39	9	7	14	<5	<5	<5	19	<5	<5	9
Veneto	Surface Wather	2018	40	<5	<5	<5	<5	<5	<5	5	<5	<5	0.9
Veneto	Surface Wather	2018	41	<5	<5	<5	<5	<5	<5	5	<5	<5	<0.2
Veneto	Surface Wather	2018	42	<5	<5	<5	8	<5	<5	14	15	7	5
Veneto	Surface Wather	2018	43	81	22	53	30	6	<5	97	<5	<5	0.62
Veneto	Surface Wather	2018	44	21	12	33	11	<5	<5	43	<5	<5	1.26
Veneto	Surface Wather	2018	45	10	7	<5	<5	<5	<5	5	<5	<5	0.79
Veneto	Surface Wather	2012	46	<5	<2	9	11	5	<5	195	<0.5	-	19
Veneto	Surface Wather	2013	47	<5	<2	<1	<0.2	<0.2	<5	<0.5	<0.5	-	2.5
Veneto	Surface Wather	2013	48	<5	<2	<1	<0.2	<0.2	<5	<0.5	<0.5	-	2.5
Veneto	Surface Wather	2012	49	30	<2	7	16	2	<5	172	<0.5	-	11
Veneto	Surface Wather	2012	50	<5	5	7	17	3	<5	171	<0.5	-	6
Veneto	Surface Wather	2013	51	<5	<2	6	8	<0.2	<5	170	<0.5	-	7
Veneto	Surface Wather	2012	52	15	<2	84	17	5	12	43	<0.5	-	63
Veneto	Surface Wather	2012	53	30	4	62	21	3	8	36	<0.5	-	36
Veneto	Surface Wather	2013	54	<5	5	50	12	<0.2	7	31	<0.5	-	37
Veneto	Surface Wather	2012	55	35	<2	27	8	<0.2	<5	70	<0.5	-	20
Veneto	Surface Wather	2013	56	22	9	44	16	<0.2	<5	127	<0.5	-	19
Veneto	Surface Wather	2012	57	<5	<2	<1	<0.2	<0.2	<5	<0.5	<0.5	-	0
Veneto	Surface Wather	2012	58	553	139	319	240	77	36	1886	<0.5	-	99
Veneto	Surface Wather	2013	59	206	154	316	160	57	33	1528	<0.5	-	88
Veneto	Surface Wather	2012	60	401	188	312	219	74	35	1502	<0.5	-	82
Veneto	Surface Wather	2013	61	226	123	302	145	46	31	1340	<0.5	-	72
Veneto	Surface Wather	2012	62	<5	<2	<1	<0.2	<0.2	<5	<0.5	<0.5	-	2.5
Veneto	Surface Wather	2012	63	<5	10	44	14	4	6	27	<0.5	-	27
Veneto	Surface Wather	2012	64	41	<2	<1	<0.2	<0.2	<5	9	<0.5	-	2.5
Veneto	Surface Wather	2013	65	35	14	10	20	<0.2	<5	29	<0.5	-	2.5
Veneto	Surface Wather	2013	66	16	<2	<1	<0.2	<0.2	<5	<0.5	<0.5	-	2.5
Veneto	Surface Wather	2013	67	<5	<2	<1	<0.2	<0.2	<5	<0.5	<0.5	-	2.5
Veneto	Surface Wather	2013	68	207	168	322	195	63	36	1518	<0.5	-	71
Veneto	Surface Wather	2013	69	271	130	279	153	51	27	1410	<0.5	-	69
Veneto	Surface Wather	2013	70	239	140	335	167	59	33	1467	<0.5	-	69

Veneto	Surface Wather	2013	71	209	153	347	168	61	31	1528	<0.5	-	69
Veneto	Surface Wather	2013	72	<5	<2	<1	<0.2	<0.2	<5	<0.5	<0.5	-	0
Veneto	Surface Wather	2013	73	153	82	136	107	32	10	727	<0.5	-	35
Veneto	Surface Wather	2013	74	5	8	<1	<0.2	<0.2	<5	11	<0.5	-	0
Veneto	Surface Wather	2013	75	218	118	289	143	51	29	1205	<0.5	-	81
Veneto	Surface Wather	2013	76	226	154	341	178	63	35	1529	<0.5	-	90
Veneto	Surface Wather	2013	77	90	56	105	73	20	6	514	<0.5	-	25
Veneto	Surface Wather	2013	78	<5	<2	<1	<0.2	<0.2	<5	6	<0.5	-	2.5
Veneto	Surface Wather	2013	79	<5	<2	<1	<0.2	<0.2	<5	<0.5	<0.5	-	2.5
Veneto	Surface Wather	2013	80	<5	<2	<1	<0.2	<0.2	<5	9	<0.5	-	4
Veneto	Surface Wather	2013	81	<5	<2	<1	<0.2	<0.2	<5	<0.5	<0.5	-	2.5
Veneto	Surface Wather	2013	82	<5	<2	<1	<0.2	<0.2	<5	<0.5	<0.5	-	2.5
Veneto	Surface Wather	2013	83	<5	<2	<1	<0.2	<0.2	<5	<0.5	<0.5	-	2.5
Veneto	Surface Wather	2013	84	<5	<2	<1	<0.2	<0.2	<5	<0.5	<0.5	-	2.5
Veneto	Surface Wather	2013	85	<5	<2	<1	<0.2	<0.2	<5	<0.5	<0.5	-	2.5
Veneto	Surface Wather	2013	86	289	139	316	177	58	34	1514	<0.5	-	75
Veneto	Surface Wather	2013	87	279	233	247	205	100	28	1499	<2	-	91
Veneto	Surface Wather	2013	88	283	267	286	205	87	29	1255	<2	-	88
Veneto	Surface Wather	2013	89	250	178	207	169	<0.2	25	1225	<2	-	94
Veneto	Surface Wather	2013	90	<5	<2	<1	<0.2	<0.2	<5	3	<0.5	-	5
Veneto	Surface Wather	2013	91	<5	<2	<1	<0.2	<0.2	<5	<0.5	<0.5	-	3
Veneto	Surface Wather	2013	92	38	<2	<1	<0.2	<0.2	<5	<0.5	<0.5	-	4
Veneto	Surface Wather	2013	93	13	<2	<1	<0.2	<0.2	<5	<0.5	<0.5	-	3
Veneto	Surface Wather	2013	94	21	<2	<1	<0.2	<0.2	<5	<0.5	<0.5	-	3
Veneto	Surface Wather	2013	95	8	<2	<1	<0.2	<0.2	<5	<0.5	<0.5	-	4
Veneto	Surface Wather	2013	96	33	10	4	7	2	<5	24	<2	-	5
Veneto	Surface Wather	2013	97	<5	<2	<1	<0.2	<0.2	1	8	<0.5	-	6
Veneto	Surface Wather	2012	98	<5	<2	3	<0.2	<0.2	1	7	<0.5	-	7
Veneto	Surface Wather	2012	99	77	<2	13	6	2	1	32	<0.5	-	3
Veneto	Surface Wather	2013	100	<5	<2	4	<0.2	<0.2	1	15	<0.5	-	9
Veneto	Surface Wather	2012	101	276	191	351	250	95	16	1545	<2	-	65
Veneto	Surface Wather	2013	102	64	57	151	94	24	4	678	<0.5	-	39
Veneto	Surface Wather	2012	103	172	175	187	184	69	11	1160	<2	-	45
Veneto	Surface Wather	2013	104	60	58	153	95	21	<5	667	<0.5	-	38
Veneto	Surface Wather	2013	105	54	18	98	35	12	1	291	<0.5	-	12
Veneto	Surface Wather	2012	106	5	<2	<1	<0.2	<0.2	1	<0.5	<0.5	-	2.5
Veneto	Surface Wather	2012	107	282	189	189	284	93	30	1728	<2	-	95
Veneto	Surface Wather	2013	108	114	79	173	161	47	15	1339	<0.5	-	53
Veneto	Surface Wather	2012	109	<5	<2	2934	167	201	1	3733	<0.5	-	218
Veneto	Surface Wather	2013	110	<5	111	390	37	31	1	895	<0.5	-	28
Veneto	Surface Wather	2013	111	411	66	694	139	77	16	2142	<0.5	-	49
Veneto	Surface Wather	2012	112	333	106	418	213	174	36	2284	<0.5	-	16
Veneto	Surface Wather	2013	113	0	0	0	0	0	0	8	0	-	15
Veneto	Surface Wather	2012	114	3	-	3	-	-	0	7	-	-	20
Veneto	Surface Wather	2012	115	77	0	13	6	2	0	32	-	-	133
Veneto	Surface Wather	2013	116	0	191	4	0	0	0	15	0	-	28
Veneto	Surface Wather	2012	117	276	57	351	250	95	16	1545	2	-	2797
Veneto	Surface Wather	2013	118	64	175	151	94	24	4	678	0	-	1113
Veneto	Surface Wather	2012	119	172	58	187	184	69	11	1160	2	-	2010
Veneto	Surface Wather	2013	120	60	18	153	95	21	<5	667	0	-	1099
Veneto	Surface Wather	2013	121	54	10	98	35	12	0	291	0	-	519
Veneto	Surface Wather	2011	122	-	<2	2	0	1	-	6	0	-	13
Veneto	Surface Wather	2011	123	-	<2	18	7	4	-	232	1	-	303
Veneto	Surface Wather	2011	124	-	58	115	91	28	-	1096	2	-	1444
Veneto	Surface Wather	2012	125	282	189	189	284	93	30	1728	2	-	2897
Veneto	Surface Wather	2013	126	114	79	173	161	93	15	1339	0	-	1984
Veneto	Surface Wather	2011	127	-	974	4328	892	47	-	679	3	-	7102
Veneto	Surface Wather	2012	128	0	0	2934	167	150	0	3733	0	-	7253
Veneto	Surface Wather	2013	129	0	111	390	37	201	0	895	0	-	1491
Veneto	Surface Wather	2013	130	441	66.2	694	139	31	16	2142	0	-	3595
Veneto	Surface Wather	2011	131	-	189	1666	254	77	-	348	1	-	2526
Veneto	Surface Wather	2012	132	333	106	418	213	45	36	2284	0	-	3579
Veneto	Surface Wather	2013	133	0	8	0	0	174	0	3	0	-	13
Veneto	Surface Wather	2012	134	0	0	0	4	0	0	25	0	-	38
Veneto	Surface Wather	2013	135	0	3	4	0	0	0	11	0	-	29
Veneto	Surface Wather	2013	136	0	<2	2	0	0	0	25	0	-	45
Veneto	Surface Wather	2013	137	80	63	339	94	32	9	1317	0	-	2086
Veneto	Surface Wather	2012	138	36	4	23	10	4	0	83	0	-	167
Veneto	Surface Wather	2012	139	9	0	5	0	0	0	18	0	-	32
Veneto	Surface Wather	2011	140	-	190	1370	201	33	-	292	1	-	2131
Veneto	Surface Wather	2012	141	216	10	56	24	12	0	218	0	-	546

N	PFBA	PFBS	PFOS	PFOA	ΣPFAS	PFOS+PFOA	ΣPFAS-PFOS-PFOA	ISS-2013	Veneto
1	5	5	0.2	5	45.2	5.2	40	Verifica	Verifica
2	5	5	0.62	5	45.62	5.62	40	Verifica	Verifica
3	5	5	1.02	5	46.02	6.02	40	Verifica	Verifica
4	5	5	1.34	5	46.34	6.34	40	Verifica	Verifica
5	5	5	0.71	5	45.71	5.71	40	Verifica	Verifica
6	92	114	56	212	566	268	298	Verifica	NON Verifica
7	13	6	0.41	7	56.41	7.41	49	Verifica	Verifica
8	29	31	10	68	180	78	102	Verifica	Verifica
9	92	118	21	184	563	205	358	Verifica	NON Verifica
10	5	5	0.47	5	47.47	5.47	42	Verifica	Verifica
11	16	19	7	40	118	47	71	Verifica	Verifica
12	99	112	17	200	557	217	340	Verifica	NON Verifica
13	20	19	9	44	130	53	77	Verifica	Verifica
14	8	6	2.83	14	60.83	16.83	44	Verifica	Verifica
15	7	15	13	29	94	42	52	Verifica	Verifica
16	46	63	0.26	5	181.26	5.26	176	Verifica	Verifica
17	5	5	0.3	5	45.3	5.3	40	Verifica	Verifica
18	8	19	1.52	6	64.52	7.52	57	Verifica	Verifica
19	10	6	0.71	5	53.71	5.71	48	Verifica	Verifica
20	5	5	0.2	5	45.2	5.2	40	Verifica	Verifica
21	5	5	0.77	5	45.77	5.77	40	Verifica	Verifica
22	8	8	1.4	7	55.4	8.4	47	Verifica	Verifica
23	5	5	0.57	5	45.57	5.57	40	Verifica	Verifica
24	5	9	1.51	18	63.51	19.51	44	Verifica	Verifica
25	5	5	0.2	5	45.2	5.2	40	Verifica	Verifica
26	9	9	2.02	11	61.02	13.02	48	Verifica	Verifica
27	42	65	1.79	58	222.79	59.79	163	Verifica	Verifica
28	101	83	14	172	482	186	296	Verifica	NON Verifica
29	117	106	22	208	586	230	356	Verifica	NON Verifica
30	73	99	7	102	367	109	258	Verifica	NON Verifica
31	5	24	0.89	20	81.89	20.89	61	Verifica	Verifica
32	87	189	0.6	85	466.6	85.6	381	Verifica	NON Verifica
33	368	7	0.99	18	423.99	18.99	405	Verifica	NON Verifica
34	5	5	0.23	5	45.23	5.23	40	Verifica	Verifica
35	99	134	80	402	834	482	352	Verifica	NON Verifica
36	38	41	21	74	225	95	130	Verifica	NON Verifica
37	5	11	3.78	15	64.78	18.78	46	Verifica	Verifica
38	5	11	2.59	17	65.59	19.59	46	Verifica	Verifica
39	9	14	9	19	83	28	55	Verifica	Verifica
40	5	5	0.9	5	45.9	5.9	40	Verifica	Verifica
41	5	5	0.2	5	45.2	5.2	40	Verifica	Verifica
42	5	5	5	14	74	19	55	Verifica	Verifica
43	81	53	0.62	97	304.62	97.62	207	Verifica	NON Verifica
44	21	33	1.26	43	141.26	44.26	97	Verifica	Verifica
45	10	5	0.79	5	52.79	5.79	47	Verifica	Verifica
46	5	9	19	195	251.5	214	37.5	Verifica	NON Verifica
47	5	1	2.5	0.5	16.9	3	13.9	Verifica	Verifica
48	5	1	2.5	0.5	16.9	3	13.9	Verifica	Verifica
49	30	7	11	172	245.5	183	62.5	Verifica	NON Verifica
50	5	7	6	171	219.5	177	42.5	Verifica	NON Verifica
51	5	6	7	170	203.7	177	26.7	Verifica	NON Verifica
52	15	84	63	43	241.5	106	135.5	Verifica	NON Verifica
53	30	62	36	36	200.5	72	128.5	Verifica	NON Verifica
54	5	50	37	31	147.7	68	79.7	Verifica	NON Verifica
55	35	27	20	70	167.7	90	77.7	Verifica	NON Verifica
56	22	44	19	127	242.7	146	96.7	Verifica	NON Verifica
57	5	1	0	0.5	14.4	0.5	13.9	Verifica	Verifica
58	553	319	99	1886	3349.5	1985	1364.5	NON Verifica	NON Verifica
59	206	316	88	1528	2542.5	1616	926.5	NON Verifica	NON Verifica
60	401	312	82	1502	2813.5	1584	1229.5	NON Verifica	NON Verifica
61	226	302	72	1340	2285.5	1412	873.5	NON Verifica	NON Verifica
62	5	1	2.5	0.5	16.9	3	13.9	Verifica	Verifica
63	5	44	27	27	137.5	54	83.5	Verifica	Verifica
64	41	1	2.5	9	61.4	11.5	49.9	Verifica	Verifica
65	35	10	2.5	29	116.2	31.5	84.7	Verifica	Verifica
66	16	1	2.5	0.5	27.9	3	24.9	Verifica	Verifica
67	5	1	2.5	0.5	16.9	3	13.9	Verifica	Verifica
68	207	322	71	1518	2580.5	1589	991.5	NON Verifica	NON Verifica
69	271	279	69	1410	2390.5	1479	911.5	NON Verifica	NON Verifica
70	239	335	69	1467	2509.5	1536	973.5	NON Verifica	NON Verifica

72	5	1	0	0.5	14.4	0.5	13.9	Verifica	Verifica
73	153	136	35	727	1282.5	762	520.5	NON Verifica	NON Verifica
74	5	1	0	11	30.9	11	19.9	Verifica	Verifica
75	218	289	81	1205	2134.5	1286	848.5	NON Verifica	NON Verifica
76	226	341	90	1529	2616.5	1619	997.5	NON Verifica	NON Verifica
77	90	105	25	514	889.5	539	350.5	NON Verifica	NON Verifica
78	5	1	2.5	6	22.4	8.5	13.9	Verifica	Verifica
79	5	1	2.5	0.5	16.9	3	13.9	Verifica	Verifica
80	5	1	4	9	26.9	13	13.9	Verifica	Verifica
81	5	1	2.5	0.5	16.9	3	13.9	Verifica	Verifica
82	5	1	2.5	0.5	16.9	3	13.9	Verifica	Verifica
83	6	1	2.5	0.5	17.9	3	14.9	Verifica	Verifica
84	5	1	2.5	0.5	16.9	3	13.9	Verifica	Verifica
85	5	1	2.5	0.5	16.9	3	13.9	Verifica	Verifica
86	289	316	75	1514	2602.5	1589	1013.5	NON Verifica	NON Verifica
87	279	247	91	1499	2684	1590	1094	NON Verifica	NON Verifica
88	283	286	88	1255	2502	1343	1159	NON Verifica	NON Verifica
89	250	207	94	1225	2150.2	1319	831.2	NON Verifica	NON Verifica
90	5	1	5	3	21.9	8	13.9	Verifica	Verifica
91	5	1	3	0.5	17.4	3.5	13.9	Verifica	Verifica
92	38	1	4	0.5	51.4	4.5	46.9	Verifica	Verifica
93	13	1	3	0.5	25.4	3.5	21.9	Verifica	Verifica
94	21	1	3	0.5	33.4	3.5	29.9	Verifica	Verifica
95	8	1	4	0.5	21.4	4.5	16.9	Verifica	Verifica
96	33	4	5	24	92	29	63	Verifica	Verifica
97	5	1	6	8	23.9	14	9.9	Verifica	Verifica
98	5	3	7	7	25.9	14	11.9	Verifica	Verifica
99	77	13	3	32	136.5	35	101.5	Verifica	Verifica
100	5	4	9	15	36.9	24	12.9	Verifica	Verifica
101	276	351	65	1545	2791	1610	1181	NON Verifica	NON Verifica
102	64	151	39	678	1111.5	717	394.5	NON Verifica	NON Verifica
103	172	187	45	1160	2005	1205	800	NON Verifica	NON Verifica
104	60	153	38	667	1097.5	705	392.5	NON Verifica	NON Verifica
105	54	98	12	291	521.5	303	218.5	Verifica	NON Verifica
106	5	1	2.5	0.5	12.9	3	9.9	Verifica	Verifica
107	282	189	95	1728	2892	1823	1069	NON Verifica	NON Verifica
108	114	173	53	1339	1981.5	1392	589.5	NON Verifica	NON Verifica
109	5	2934	218	3733	7261.5	3951	3310.5	NON Verifica	NON Verifica
110	5	390	28	895	1498.5	923	575.5	NON Verifica	NON Verifica
111	411	694	49	2142	3594.5	2191	1403.5	NON Verifica	NON Verifica
112	333	418	16	2284	3580.5	2300	1280.5	NON Verifica	NON Verifica
113	0	0	15	8	23	23	0.01	Verifica	Verifica
114	3	3	20	7	33	27	6	Verifica	Verifica
115	77	13	133	32	263	165	98	Verifica	NON Verifica
116	0	4	28	15	238	43	195	Verifica	Verifica
117	276	351	2797	1545	5389	4342	1047	NON Verifica	NON Verifica
118	64	151	1113	678	2303	1791	512	NON Verifica	NON Verifica
119	172	187	2010	1160	3853	3170	683	NON Verifica	NON Verifica
120	60	153	1099	667	2118	1766	352	NON Verifica	NON Verifica
121	54	98	519	291	1019	810	209	NON Verifica	NON Verifica
122	-	2	13	6	24	19	5	NON Verifica	Verifica
123	-	18	303	232	567	535	32	NON Verifica	NON Verifica
124	-	115	1444	1096	2834	2540	294	NON Verifica	NON Verifica
125	282	189	2897	1728	5694	4625	1069	NON Verifica	NON Verifica
126	114	173	1984	1339	3958	3323	635	NON Verifica	NON Verifica
127	-	4328	7102	679	14025	7781	6244	NON Verifica	NON Verifica
128	0	2934	7253	3733	14237	10986	3251	NON Verifica	NON Verifica
129	0	390	1491	895	3125	2386	739	NON Verifica	NON Verifica
130	441	694	3595	2142	7124.2	5737	1387.2	NON Verifica	NON Verifica
131	-	1666	2526	348	5061	2874	2187	NON Verifica	NON Verifica
132	333	418	3579	2284	7014	5863	1151	NON Verifica	NON Verifica
133	0	0	13	3	198	16	182	Verifica	Verifica
134	0	0	38	25	67	63	4	Verifica	NON Verifica
135	0	4	29	11	47	40	7	Verifica	Verifica
136	0	2	45	25	74	70	4	Verifica	NON Verifica
137	80	339	2086	1317	4020	3403	617	NON Verifica	NON Verifica
138	36	23	167	83	327	250	77	Verifica	NON Verifica
139	9	5	32	18	64	50	14	Verifica	NON Verifica
140	-	1370	2131	292	4218	2423	1795	NON Verifica	NON Verifica
141	216	56	546	218	1082	764	318	NON Verifica	NON Verifica

## Indice delle Figure e delle Tabelle.

Figura 1.2.1. Tipologie di saldature delle GMB.....	14
Figura 1.3.1. Principali differenze tra CCL e GCL. (a) Copertura di capping per una discarica attraverso una GCL. (b) Stratigrafia di una GCL. (c) Stratigrafia di una CCL.....	14
Figura 1.3.2. Prove Proctor di differenti terreni.....	16
Figura 1.3.3. Correlazione tra prove Proctor e conducibilità idraulica.....	16
Figura 2.1.1. Struttura della bentonite.....	20
Figura 2.2.1. Idratazione della GCL tramite l'umidità di risalita del terreno di fondazione.....	21
Figura 2.2.2. Idratazione della GCL tramite un foro applicato nella GMB.....	21
Figura 2.2.3. Idratazione tramite umidità di risalita del terreno sottostante di due campioni di GCL (le cui caratteristiche sono riportate in Tabella 2.2.1).....	22
Tabella 2.2.1. Descrizione dei campioni. ....	22
Figura 2.2.4. Idratazione del campione GCL4 in funzione dell'umidità del suolo.....	23
Figura 2.3.1. Permeabilità in funzione dell'idratazione, confrontando bentoniti di natura differente. ....	24
Figura 2.3.2. Permeabilità ai gas in funzione dell'idratazione, confrontando una bentonite grossolana con una bentonite fine.....	25
Tabella 2.4.1. Ritiro in funzione della pendenza dei pendii.....	26
Figura 2.5.1. Pieghe e difetti nelle GCL.....	27
Figura 2.5.2. Variazione del potenziale idraulico nel caso di foro nella GMB.....	28
Tabella 2.6.1. Variazione dell'idratazione della GCL2 e GCL4 in funzione dei cicli stagionali, le cui caratteristiche sono riportate in Tabella 2.2.1.....	29
Tabella 2.6.2. Umidità nelle GCL2 e GCL4 a causa di simulazione di cicli umido-asciutto e nel caso isothermico.....	29
Figura 2.6.1. Variazione della permeabilità in funzione dei cicli gelo-disgelo.....	30
Figura 2.7.1. Variazione della conducibilità idraulica in funzione della pressione di confinamento. ....	31
Tabella 2.8.1. Ioni presenti nelle bentoniti sodiche commerciali.....	32
Figura 2.8.1. Scambio ionico in una bentonite sodica, rimozione degli ioni sodio a favore degli ioni calcio.....	32
Figura 2.8.2. Bentonite sodica (a sinistra). Bentonite calcica (a destra).....	33
Tabella 2.9.1. Descrizione dei campioni utilizzati per ricavare i grafici di cui in Figura 2.9.1.....	34
Figura 2.9.1. Relazione tra temperatura del percolato, concentrazione del percolato, tempo e pressione di rigonfiamento.....	34
Figura 3.2.1. Composizione dei PFAS e metodologie di unione dei PFAS per risultare idrofobici oppure oleofobici.....	39
Tabella 3.2.1. Tipologie di PFAS presenti nelle discariche dei maggiori paesi del mondo.....	40
Figura 3.3.1. Tensione superficiale in funzione del logaritmo della concentrazione del solfante. Il punto di variazione delle due curve definisce la CMC.....	41
Figura 3.3.2. Concentrazione del contaminante in uscita da una GMB 0.75mm LLDPE e da una GMB 0.75mm CoEx.....	42
Figura 3.4.1. (a) Conduttività idraulica di due GCL differenti in presenza di acqua e di percolato con presenza di PFAS. (b) Concentrazione di PFAS nel percolato dopo aver attraversato le GCL.....	43
Figura 3.4.2. Concentrazione delle diverse tipologie di PFAS nei campioni CAN1, CAN2, US1, US2...	44

Figura 3.4.3. Tipologie principali di PFAS.....	45
Figura 3.4.4.(a) Concentrazione totale di PFAS presente nel terreno CANI in funzione della percentuale di carboni attivi presenti nella Bentonite. (b) Riduzione della concentrazione di PFAS nel percolato presente nel terreno CANI tramite l'utilizzo di FS100 0.5% w/w.....	46
Figura 3.4.5. Assorbimento di varie tipologie di PFASs tramite l'utilizzo di differenti assorbitori. (a) Assorbimento degli PFOS. (b) Assorbimento degli FHxSA. (c) Assorbimento degli TAmPr-FHxSA. (d) Assorbimento di tutti gli PFAS.....	47
Figura 3.4.6. Assorbimento di varie tipologie di PFAS con diverse percentuali in peso di FS100.....	48
Figura 3.4.7. Assorbimento di varie tipologie di PFAS con l'utilizzo di differenti assorbitori.....	49
Figura 3.5.1. Energia libera del sistema idratato con differenti soluzioni.....	51
Figura 3.5.2. Densità di PFBS nel sistema.....	52
Figura 3.5.3. Energia di assorbimento dell'argilla.....	53
Figura 4.1.1. Posizione delle stazioni di rilevamento ISPRA.....	56
Tabella 4.1.1. LOQ dei laboratori delle ARPA regionali che soddisfano i requisiti di legge.....	57
Figura 4.2.1. Concentrazioni di PFAS di alcuni comuni Veneti.....	60
Figura 4.4.1.1. Distribuzione di probabilità cumulata per i dati riferiti alle GW, epoca 2018.....	66
Tabella 4.4.1.1. Parametri delle distribuzioni di probabilità utilizzate.....	66
Figura 4.4.1.2. Densità di probabilità per i dati riferiti alle GW, epoca 2018.....	67
Tabella 4.4.1.2. Test del $\chi^2$ per la distribuzione Normale.....	68
Tabella 4.4.1.3. Test del $\chi^2$ per la distribuzione LogNormale.....	68
Tabella 4.4.1.4. Test del $\chi^2$ per la distribuzione Gumbel.....	68
Figura 4.4.1.3. Grafico delle zone del test del $\chi^2$ effettuato per la distribuzione Normale.....	70
Figura 4.4.1.4. Ingrandimento del grafico in Figura 4.4.1.3.....	70
Tabella 4.4.1.5. Valori limite per il test del $\chi^2$ .....	71
Figura 4.4.1.5. Esempio di stima Kernel.....	72
Figura 4.4.1.5. Funzione di probabilità cumulata ricavata con il metodo di stima Kernel (GW).....	73
Figura 4.4.1.6. Funzione di densità di probabilità ricavata con il metodo di stima Kernel (GW).....	73
Figura 4.4.2.1. Distribuzione di probabilità cumulata per i dati riferiti alle SW, epoca 2018.....	74
Figura 4.4.2.2. Densità di probabilità per i dati riferiti alle SW, epoca 2018.....	74
Tabella 4.4.2.1. Parametri delle distribuzioni di probabilità utilizzate.....	75
Tabella 4.4.2.2. Test del $\chi^2$ per la distribuzione Normale.....	76
Tabella 4.4.2.3. Test del $\chi^2$ per la distribuzione LogNormale.....	76
Tabella 4.4.2.4. Test del $\chi^2$ per la distribuzione Gumbel.....	76
Tabella 4.4.2.5. Test del $\chi^2$ per la distribuzione Esponenziale.....	77
Tabella 4.4.2.6. Valori limite per il test del $\chi^2$ .....	77
Figura 4.4.2.3. Funzione di probabilità cumulata ricavata con il metodo di stima Kernel (SW).....	78
Figura 4.4.2.4. Funzione di densità di probabilità ricavata con il metodo di stima Kernel (SW).....	78
Tabella 4.5.1. Concentrazioni puntuali di PFAS delle GW della Regione Lombardia, espresse in ng/l.....	81
Tabella 4.5.2. Elaborazione puntuale dei dati della Regione Lombardia, espresse in ng/l.....	82
Tabella 4.5.3. Concentrazioni medie della Regione Lombardia (GW), anno 2018.....	84
Tabella 4.5.4. Concentrazioni medie della Regione Lombardia (GW), anno 2020.....	84
Figura 4.5.1. Distribuzione di densità di probabilità LogNormale delle concentrazioni medie della somma degli PFAS negli anni 2018 e 2020 (GW).....	84
Figura 4.5.2. Distribuzione di probabilità cumulata LogNormale qualitativa delle concentrazioni medie dell'i-esimo PFAS negli anni 2018 e 2020 (GW).....	86

Tabella 4.5.5. Valori del parametro $\omega_{lim}$ necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (GW, Lombardia 2018).....	86
Tabella 4.5.6. Valori del parametro $\omega_{lim}$ necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (GW, Lombardia 2020).....	86
Figura 4.5.3. Distribuzione di probabilità cumulata LogNormale delle concentrazioni della somma degli PFAS ed empirica, GW 2020.....	87
Tabella 4.5.7. Riassunto GW Lombardia.....	88
Tabella 4.6.1.1 Concentrazioni medie della Regione Abruzzo (GW), anno 2018.....	89
Tabella 4.6.1.2. Riassunto GW Abruzzo.....	90
Tabella 4.6.2.1 Concentrazioni medie della Regione Basilicata (GW), anno 2018.....	90
Tabella 4.6.2.2. Valori del parametro $\omega_{lim}$ necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (GW, Basilicata 2018).....	90
Tabella 4.6.2.3. Riassunto GW Basilicata.....	91
Tabella 4.6.3.1 Concentrazioni medie della Provincia Autonoma di Bolzano (GW), anno 2018.....	91
Tabella 4.6.3.2. Valori del parametro $\omega_{lim}$ necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (GW, Provincia Autonoma di Bolzano 2018).....	91
Tabella 4.6.3.3. Riassunto GW Provincia Autonoma di Bolzano.....	92
Tabella 4.6.4.1 Concentrazioni puntuali della Regione Calabria (GW), anno 2018.....	92
Tabella 4.6.4.2. Riassunto GW Calabria.....	93
Tabella 4.6.5.1 Concentrazioni medie della Regione Campania (GW), anno 2018.....	93
Figura 4.6.5.1. Distribuzione di probabilità cumulata empirica vs LogNormale, Normale, Gumbel (Campania, GW_ΣPFAS 2018).....	93
Tabella 4.6.5.2. Valori del parametro $\omega_{lim}$ necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (GW, Campania 2018).....	94
Tabella 4.6.5.3. Riassunto GW Campania.....	94
Tabella 4.6.6.1 Concentrazioni medie della Regione Emilia-Romagna (GW), anno 2018.....	95
Tabella 4.6.6.2. Valori del parametro $\omega_{lim}$ necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (GW, Emilia-Romagna 2018).....	95
Tabella 4.6.6.3. Riassunto GW Emilia-Romagna.....	96
Tabella 4.6.7.1. Concentrazioni medie riferite alla distribuzione Normale della Regione Friuli-Venezia Giulia (GW), anno 2018.....	96
Tabella 4.6.7.2. Concentrazioni medie riferite alla distribuzione LogNormale della Regione Friuli-Venezia Giulia (GW), anno 2018.....	96
Tabella 4.6.7.3. Valori del parametro $\omega_{lim}$ (distribuzione Normale) necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (GW, Friuli-Venezia Giulia 2018).....	97
Tabella 4.6.7.4. Valori del parametro $\omega_{lim}$ (distribuzione LogNormale) necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (GW, Friuli-Venezia Giulia 2018).....	97
Tabella 4.6.7.5. Valori del parametro $\omega_{lim}$ (distribuzione Gumbel) necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (GW, Friuli-Venezia Giulia 2018).....	97
Figura 4.6.7.1. Distribuzione di probabilità cumulata empirica vs LogNormale, Normale, Gumbel (Friuli-Venezia Giulia, GW_PFOS 2018).....	98
Figura 4.6.7.2. Distribuzione di probabilità cumulata empirica vs LogNormale, Normale, Gumbel (Friuli-Venezia Giulia, GW_ΣPFAS 2018).....	98
Tabella 4.6.7.6. Test di Shapiro & Wilk per le concentrazioni di PFOS.....	99
Tabella 4.6.7.7. Test di Shapiro & Wilk per le concentrazioni di ΣPFAS.....	100
Tabella 4.6.7.8. Valori limite di $W_p$ per il Test di Shapiro & Wilk.....	100

Tabella 4.6.7.9. Test del $\chi^2$ per le concentrazioni di PFOS.....	101
Tabella 4.6.7.10. Test del $\chi^2$ per le concentrazioni di $\Sigma$ PFAS.....	101
Tabella 4.6.7.11. Riassunto GW Friuli-Venezia Giulia.....	102
Tabella 4.6.8.1 Concentrazioni medie della Regione Lazio (GW), anno 2018.....	102
Tabella 4.6.8.2. Valori del parametro $\omega_{lim}$ necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (GW, Lazio 2018).....	102
Tabella 4.6.8.3. Riassunto GW Lazio.....	103
Tabella 4.6.9.1 Concentrazioni medie della Regione Liguria (GW), anno 2018.....	103
Figura 4.6.9.1. Distribuzione di probabilità cumulata empirica vs LogNormale, Normale, Gumbel (Liguria, GW_ $\Sigma$ PFAS 2018).....	104
Tabella 4.6.9.2. Valori del parametro $\omega_{lim}$ necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (GW, Liguria 2018).....	104
Tabella 4.6.9.3. Riassunto GW Liguria.....	104
Tabella 4.6.11.1 Concentrazioni medie della Regione Marche (GW), anno 2018. ....	105
Tabella 4.6.11.2. Concentrazioni medie delle stazioni che hanno superato i valori di soglia dettati dal Dlgs.97/2016, ARPA Regione Marche (Appendice D), anno 2019.....	105
Figura 4.6.11.1 SCAS nelle acque della Regione Marche.....	106
Tabella 4.6.11.3. Valori del parametro $\omega_{lim}$ (distribuzione Normale) necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (GW, Marche 2018).....	107
Tabella 4.6.11.4. Valori del parametro $\omega_{lim}$ (distribuzione LogNormale) necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (GW, Marche 2018).....	107
Figura 4.6.11.2. Distribuzione di probabilità cumulata empirica vs LogNormale, Normale, Gumbel (Marche, GW_PFOA 2018).....	107
Tabella 4.6.11.5. Test di Shapiro & Wilk per le concentrazioni di PFOA. ....	108
Tabella 4.6.11.6. Test di Kolmogorov-Smirnov per le concentrazioni di PFOA.....	109
Tabella 4.6.11.7. Valori del parametro $\omega_{lim}$ (distribuzione Gumbel) necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (GW, Marche 2018).....	109
Tabella 4.6.11.8. Riassunto GW Marche.....	110
Tabella 4.6.13.1. Concentrazioni medie della Regione Piemonte (GW), anno 2018. ....	110
Tabella 4.6.13.2. Concentrazioni medie della Regione Piemonte (GW), anno 2012. ....	111
Figura 4.6.13.1. Distribuzione di probabilità cumulata empirica vs LogNormale, Normale, Gumbel (Piemonte, GW_ $\Sigma$ PFAS 2018).....	112
Figura 4.6.13.2. Distribuzione di probabilità cumulata empirica vs LogNormale, Normale, Gumbel (Piemonte, GW_PFOS+PFOA 2018).....	113
Tabella 4.6.13.3. Valori del parametro $\omega_{lim}$ riferiti alla concentrazione limite di PFOA+PFOS (GW, Piemonte 2018).....	113
Tabella 4.6.13.4. Valori del parametro $\omega_{lim}$ (distribuzione LogNormale) necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (GW, Piemonte 2018).....	113
Tabella 4.6.11.4. Riassunto GW Piemonte.....	114
Tabella 4.6.14.1. Concentrazioni puntuali della Regione Puglia (GW), anno 2018.....	114
Tabella 4.6.14.2. Riassunto GW Puglia. ....	115
Tabella 4.6.15.1. Concentrazioni puntuali della Regione Sardegna (GW), anno 2018.....	115
Tabella 4.6.15.2. Riassunto GW Sardegna. ....	115
Tabella 4.6.16.1. Concentrazioni medie della Regione Sicilia (GW), anno 2018. ....	116
Figura 4.6.16.1. Stato chimico puntuale dei corpi idrici sotterranei, Sicilia 2020.....	116

Tabella 4.6.16.2. Valori del parametro $\omega_{lim}$ necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (GW, Sicilia 2018).....	117
Figura 4.6.16.2. Distribuzione di probabilità cumulata empirica vs LogNormale, Normale, Gumbel (Sicilia, GW_PFOS 2018).....	117
Tabella 4.6.16.3. Riassunto GW Sicilia.....	118
Tabella 4.6.17.1. Dati ARPAT rappresentanti le concentrazioni di PFAS nelle acque della Toscana.....	118
Tabella 4.6.17.2. Concentrazioni medie della Regione Toscana (GW), anno 2018. ....	118
Figura 4.6.17.1. Distribuzione di probabilità cumulata empirica vs LogNormale, Normale, Gumbel (Toscana, GW_ΣPFAS 2018).....	119
Tabella 4.6.17.3. Valori del parametro $\omega_{lim}$ necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (GW, Sicilia 2018).....	119
Tabella 4.6.17.4. Riassunto GW Toscana.....	120
Tabella 4.6.18.1. Concentrazioni medie della Provincia Autonoma di Trento (GW), anno 2018. ....	120
Tabella 4.6.18.2. Valori del parametro $\omega_{lim}$ necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (GW, Provincia Autonoma di Trento 2018). ....	121
Tabella 4.6.18.3. Riassunto GW Provincia Autonoma di Trento.....	121
Tabella 4.6.19.1. Concentrazioni medie della Regione Umbria (GW), anno 2018. ....	122
Figura 4.6.19.1. Distribuzione di probabilità cumulata empirica vs LogNormale, Normale, Gumbel (Umbria, GW_ΣPFAS 2018).....	122
Tabella 4.6.19.2. Valori del parametro $\omega_{lim}$ necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (GW, Umbria 2018).....	123
Tabella 4.6.19.3. Riassunto GW Umbria.....	124
Tabella 4.6.20.1. Concentrazioni medie della Regione Valle d'Aosta (GW), anno 2018. ....	124
Tabella 4.6.20.2. Valori del parametro $\omega_{lim}$ necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (GW, Valle d'Aosta 2018).....	124
Tabella 4.6.20.3. Riassunto GW Valle d'Aosta.....	125
Tabella 4.6.21.1. Concentrazioni medie della zona circostante al plume di contaminazione, Regione Veneto (LogNormale, GW), anno 2017.....	125
Tabella 4.6.21.2. Concentrazioni medie della Regione Veneto (LogNormale, GW), anno 2018. ....	125
Figura 4.6.21.1. Mappa del plume di contaminazione della regione Veneto.....	126
Figura 4.6.21.2. Aree contaminate della Regione Veneto.....	127
Tabella 4.6.21.3. Concentrazioni medie della zona circostante al plume di contaminazione, Regione Veneto (Normale, GW) anno 2017.....	128
Tabella 4.6.21.4. Concentrazioni medie della Regione Veneto (Normale, GW), anno 2018. ....	128
Tabella 4.6.21.5. Concentrazioni puntuali a valle dello stabilimento Miteni, misurate dal piezometro MW18 (GW).....	129
Tabella 4.6.21.6. Valori del parametro $\omega_{lim}$ (distribuzione LogNormale) necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (GW, Veneto-zona circostante il plume di contaminazione 2017). ....	129
Tabella 4.6.21.7. Valori del parametro $\omega_{lim}$ (distribuzione LogNormale) necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (GW, Veneto2018).....	129
Tabella 4.6.21.8. Valori del parametro $\omega_{lim}$ (distribuzione Normale) necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (GW, Veneto-zona circostante il plume di contaminazione 2017). ....	130
Tabella 4.6.21.9. Valori del parametro $\omega_{lim}$ (distribuzione Normale) necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (GW, Veneto 2018). ....	130

Figura 4.6.21.3. Distribuzione di probabilità cumulata empirica vs LogNormale, Normale, Gumbel (Veneto-zona limitrofa al plume di contaminazione, GW_PFOS+PFOA 2017).....	130
Figura 4.6.21.4. Distribuzione di probabilità cumulata empirica vs LogNormale, Normale, Gumbel (Veneto, GW_PFOS+PFOA 2017).....	131
Figura 4.6.21.5. Distribuzione di probabilità cumulata empirica vs stima Kernel (Veneto-zona limitrofa al plume di contaminazione, GW_PFOS+PFOA 2017).....	132
Figura 4.6.21.6. Distribuzione di densità di probabilità empirica vs stima Kernel (Veneto-zona limitrofa al plume di contaminazione, GW_PFOS+PFOA 2017).....	133
Tabella 4.6.21.10. Generazione dei primi dieci Campioni Monte Carlo.....	133
Figura 4.6.21.7. Distribuzione di densità di probabilità Monte Carlo vs stima Kernel (Veneto-zona limitrofa al plume di contaminazione, GW_PFOS+PFOA 2017).....	134
Tabella 4.6.21.11. Discostamento massima tra la stima Kernel ed il Campione Monte Carlo e percentile limite.....	134
Tabella 4.6.21.12. Riassunto GW Veneto.....	135
Tabella 4.7.1.1. Concentrazioni medie della Regione Abruzzo (SW), anno 2018.....	136
Tabella 4.7.1.2. Riassunto SW Abruzzo.....	136
Tabella 4.7.2.1. Concentrazioni medie della Regione Basilicata (SW), anno 2018.....	136
Tabella 4.7.2.2. Valori del parametro $\omega_{lim}$ necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (SW, Basilicata 2018).....	136
Tabella 4.7.2.3. Riassunto SW Basilicata.....	137
Tabella 4.7.3.1. Concentrazioni medie della Provincia Autonoma di Bolzano (SW), anno 2018.....	137
Tabella 4.7.3.2. Valori del parametro $\omega_{lim}$ necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (SW, Provincia Autonoma di Bolzano 2018).....	137
Tabella 4.7.3.3. Riassunto SW Provincia Autonoma di Bolzano.....	138
Tabella 4.7.4.1. Concentrazioni medie della Regione Calabria (SW), anno 2018.....	138
Tabella 4.7.4.2. Riassunto SW Calabria.....	138
Tabella 4.7.5.1. Concentrazioni medie della Regione Campania (SW), anno 2018.....	139
Tabella 4.7.5.2. Valori del parametro $\omega_{lim}$ necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (SW, Campania 2018).....	139
Tabella 4.7.5.3. Riassunto SW Campania.....	139
Tabella 4.7.6.1. Concentrazioni medie della Regione Emilia-Romagna (SW), anno 2018.....	140
Tabella 4.7.6.2. Valori del parametro $\omega_{lim}$ necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (SW, Emilia-Romagna 2018).....	140
Figura 4.7.6.1. Distribuzione di probabilità cumulata empirica vs LogNormale, Normale, Gumbel (Emilia-Romagna, SW_ΣPFAS 2018).....	140
Tabella 4.7.6.3. Riassunto SW Emilia-Romagna.....	141
Tabella 4.7.7.1. Concentrazioni medie della Regione Friuli-Venezia Giulia (SW), anno 2018.....	141
Tabella 4.7.7.2. Valori del parametro $\omega_{lim}$ necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (SW, Friuli-Venezia Giulia 2018).....	141
Tabella 4.7.7.10. Riassunto GW Friuli-Venezia Giulia.....	142
Tabella 4.7.8.1. Concentrazioni medie della Regione Lazio (SW), anno 2018.....	142
Tabella 4.7.8.2. Valori del parametro $\omega_{lim}$ necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (SW, Lazio 2018).....	142
Tabella 4.7.8.3. Riassunto SW Lazio.....	142
Tabella 4.7.9.1. Concentrazioni medie della Regione Liguria (SW), anno 2018.....	143

Tabella 4.7.9.2. Valori del parametro $\omega_{lim}$ necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (SW, Liguria 2018).....	143
Tabella 4.7.9.3. Riassunto SW Liguria.....	143
Tabella 4.7.10.1. Concentrazioni medie della Regione Lombardia (SW), anno 2018. ....	144
Tabella 4.7.10.2. Concentrazioni medie della Regione Lombardia (SW), anno 2012-2013. ....	144
Figura 4.7.10.1. Distribuzione di probabilità cumulata empirica vs LogNormale, Normale, Gumbel (Lombardia, SW_ΣPFAS-PFOS-PFOA 2018).....	144
Tabella 4.7.10.3. Valori del parametro $\omega_{lim}$ necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (SW, Lombardia 2018). ....	144
Tabella 4.7.10.4. Riassunto SW Lombardia.....	145
Tabella 4.7.11.1. Concentrazioni medie della Regione Marche (SW), anno 2018.....	145
Tabella 4.7.11.2. Valori del parametro $\omega_{lim}$ necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (SW, Marche 2018). ....	145
Tabella 4.7.11.3. Riassunto SW Marche.....	146
Tabella 4.7.13.1. Concentrazioni medie della Regione Piemonte (SW), anno 2018.....	146
Tabella 4.7.13.2. Valori del parametro $\omega_{lim}$ necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (SW, Piemonte 2018).....	146
Tabella 4.7.13.3. Riassunto SW Piemonte. ....	147
Tabella 4.7.14.1. Concentrazioni puntuali della Regione Puglia (SW), anno 2018. ....	147
Tabella 4.7.14.2. Riassunto SW Puglia.....	148
Tabella 4.7.15.1. Concentrazioni medie della Regione Sardegna (SW), anno 2018.....	148
Tabella 4.7.15.2. Valori del parametro $\omega_{lim}$ necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (SW, Sardegna 2018).....	148
Tabella 4.7.15.3. Riassunto SW Sardegna. ....	149
Tabella 4.7.16.1. Concentrazioni medie della Regione Sicilia (SW), anno 2018.....	149
Tabella 4.7.16.2. Valori del parametro $\omega_{lim}$ necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (SW, Sicilia 2018).....	149
Tabella 4.7.16.3. Riassunto GW Sicilia.....	149
Tabella 4.7.17.1. Concentrazioni medie della Regione Toscana (SW), anno 2013. ....	150
Tabella 4.7.17.2. Concentrazioni medie della Regione Toscana (SW), anno 2018.....	150
Tabella 4.7.17.3. Valori del parametro $\omega_{lim}$ necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (SW, Toscana 2018).....	151
Tabella 4.7.17.4. Riassunto GW Toscana.....	151
Tabella 4.7.18.1. Concentrazioni medie della Provincia Autonoma di Trento (SW), anno 2018.....	152
Tabella 4.7.18.2. Valori del parametro $\omega_{lim}$ necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (SW, Provincia Autonoma di Trento 2018). ....	152
Tabella 4.7.18.3. Riassunto SW Provincia Autonoma di Trento. ....	152
Tabella 4.7.19.1. Concentrazioni medie della Regione Umbria (SW), anno 2018.....	153
Tabella 4.7.19.2. Valori del parametro $\omega_{lim}$ necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (SW, Umbria 2018).....	153
Tabella 4.7.19.3. Riassunto SW Umbria.....	153
Tabella 4.7.20.1. Concentrazioni puntuali della Regione Valle d'Aosta (SW), anno 2018. ....	153
Tabella 4.7.20.2. Riassunto SW Valle d'Aosta.....	154
Tabella 4.7.21.1. Concentrazioni medie della Regione Veneto (SW), anno 2018.....	154
Tabella 4.7.21.2. Concentrazioni medie della Regione Veneto (SW), anni 2011-12-13.....	154

Tabella 4.7.21.3. Valori del parametro $\omega_{lim}$ necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (SW, Veneto 2018).	155
Tabella 4.7.21.4. Valori del parametro $\omega_{lim}$ necessari per ottenere una concentrazione pari al limite normativo (SW, Veneto 2011/12/13).	155
Figura 4.7.21.1. Distribuzione di probabilità cumulata empirica vs LogNormale, Normale, Gumbel (Veneto, SW_PFOS+PFOA 2018).	155
Tabella 4.7.21.5. Riassunto SW Veneto.	156
Figura 4.8.2.1. Rappresentazione grafica del coefficiente di riduzione.	157
Tabella 4.8.3.1. Concentrazioni medie di PFAS nelle acque di falda delle regioni italiane espresse in ng/l.	159
Tabella 4.8.3.2. Concentrazioni medie di PFAS nelle acque di falda italiane, espresse in ng/l ed in percentuale rispetto al valore totale. Considerando il LOQ come valore minimo.	160
Tabella 4.8.3.3. Concentrazioni medie di PFAS nelle acque di falda italiane, espresse in ng/l ed in percentuale rispetto al valore totale. Considerando la concentrazione nulla come valore minimo.	160
Figura 4.8.3.1. Composizione della concentrazione media di PFAS nelle acque di falda italiane. Considerando il LOQ come valore minimo.	161
Figura 4.8.3.2. Composizione della concentrazione media di PFAS nelle acque di falda italiane. Considerando la concentrazione nulla come valore minimo.	161
Tabella 4.8.4.1. Concentrazioni medie di PFAS nelle acque superficiali delle regioni italiane espresse in ng/l.	162
Tabella 4.8.4.2. Concentrazioni medie di PFAS nelle acque superficiali italiane, espresse in ng/l. Considerando il LOQ come valore minimo.	163
Tabella 4.8.4.3. Concentrazioni medie di PFAS nelle acque superficiali italiane, espresse in ng/l. Considerando la concentrazione nulla come valore minimo.	163
Figura 4.8.4.1. Composizione della concentrazione media di PFAS nelle acque superficiali italiane. Considerando il LOQ come valore minimo.	163
Figura 4.8.4.2. Composizione della concentrazione media di PFAS nelle acque superficiali italiane. Considerando la concentrazione nulla come valore minimo.	163
Tabella 5.2.1. Concentrazioni medie di PFAS in alcune discariche italiane, espresse in ng/l.	169
Tabella 5.2.2. Concentrazioni medie di PFAS in alcune discariche del Nord Italia, espresse in ng/l.	170
Figura 5.2.1. Distribuzione di probabilità cumulata empirica vs LogNormale, Normale, Gumbel, Esponenziale (Percolati di discarica Nord Italia, $\Sigma$ PFAS).	171
Tabella 5.2.3. Test di Shapiro & Wilk per le concentrazioni di PFAS nei percolati di discarica del Nord Italia.	171
Figura 5.2.2. Distribuzione di probabilità cumulata empirica vs LogNormale, Normale, Gumbel, Esponenziale (Percolati di discarica Nord Italia, PFOS).	172
Tabella 5.2.4. Concentrazioni medie di PFAS nei percolati delle discariche del Nord Italia, parametri riferiti alla distribuzione Normale.	172
Tabella 5.2.5. Concentrazioni medie di PFAS nei percolati delle discariche del Nord Italia, parametri riferiti alla distribuzione LogNormale.	172
Tabella 5.2.6. Concentrazioni medie relative di PFAS nei percolati delle discariche del Nord Italia, espresse in percentuale rispetto alla concentrazione totale (LogNormale).	173
Figura 5.2.1. Rappresentazione grafica delle concentrazioni medie relative di PFAS nei percolati delle discariche del Nord Italia, espresse in percentuale rispetto alla concentrazione totale.	173

Figura 5.3.1.1. Distribuzione di probabilità cumulata empirica vs LogNormale, Stima Kernel (Percolati di discarica Nord Italia, $\Sigma$ PFAS).....	175
Figura 5.3.1.2. Funzione di densità di probabilità empirica vs LogNormale, Stima Kernel (Percolati di discarica Nord Italia, $\Sigma$ PFAS). .....	176
Tabella 5.3.1.1. Valutazione dei percentili (Percolati di discarica Nord Italia, $\Sigma$ PFAS).....	176
Tabella 5.3.1.2. Comparazione dei percentili (Percolati di discarica Nord Italia, $\Sigma$ PFAS).....	177
Figura 5.3.2.1. Distribuzione di probabilità cumulata empirica vs LogNormale, Stima Kernel (Percolati di discarica Nord Italia, PFOS). .....	178
Figura 5.3.2.2. Funzione di densità di probabilità empirica vs LogNormale, Stima Kernel (Percolati di discarica Nord Italia, PFOS). .....	178
Tabella 5.3.2.1. Valutazione dei percentili (Percolati di discarica Nord Italia, PFOS). .....	179
Tabella 5.3.2.2. Comparazione dei percentili (Percolati di discarica Nord Italia, PFOS). .....	179
Tabella 5.3.3.1. Valutazione dei percentili, espressi in ng/l, attraverso l'utilizzo della distribuzione LogNormale (Percolati di discarica Nord Italia).....	180

## Bibliografia.

Altman N., Léger C. *Bandwidth selection for kernel distribution function estimation*. Journal of Statistical Planning and Inference 46 (1995) 195-214.

Angelini L. *Tecniche Monte Carlo*. Università degli studi di Bari, dispense 31 ottobre 2013.

ARPAM. *Stato delle acque sotterranee Regione Marche, rapporto triennale 2018-2020 (comprese le relative appendici)*.

Benson C.H., Zhai H., Wang X., *Estimating hydraulic conductivity of compacted clay liners*. Journal of Geotechnical Engineering, Vol. 120, No. 2, February 1994.

Bouazza A. *Geosynthetic clay liners*. Geotextiles and Geomembranes 20 (2002) 3-17.

Bouazza A. *Interaction between PFASs and geosynthetic liners: Current status and the way forward*. Geosynthetics International, 2021, 28, N. 2.

Bratti On. A., Cominelli On. M., Zolezzi On. A. *Commissione Parlamentare di inchiesta sulle attività illecite connesse al ciclo dei rifiuti e su illeciti ambientali ad esse correlati*. Doc. XXIII N. 17.

Cerrai S., Baldi F., et al. *Annuario 2021 dei dati ambientali della Toscana*. ARPAT.

Cicero A.M., Raso E., et al. *Indirizzi per la progettazione delle reti di monitoraggio delle sostanze perfluoroalchiliche (PFAS) nei corpi idrici superficiali e sotterranei. Dicembre 2018*. ISPRA - Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale.

Conte L., Zaggia A. *PFAS*. Slides, Università degli studi di Padova, Dipartimento di Ingegneria Industriale.

D.lgs n.121/2020, G.U. Anno 161°-Numero 228, Lunedì, 14 Settembre 2020.

D.lgs. 152/2006, G.U. Anno 147°-Numero 88, Venerdì, 14 Aprile 2006.

D.lgs. 165/2016, G.U. Anno 157°-Numero 165, Sabato, 16 Luglio 2016.

D.lgs. 172/2015, G.U. Anno 156°-Numero 250, Martedì, 27 Ottobre 2015.

D.lgs. 36/2003, G.U. Anno 144°-Numero 40/L, Mercoledì 12 Marzo 2003.

Dell'Acqua N., Terrabujo C., et al. *Contaminazione da PFAS. Azioni ARPAV. (Periodo di riferimento dal 14 giugno 2013 al 31 dicembre 2018)*. ARPAV, 20 luglio 2018.

Dell'Acqua N., Terrabujo C., et al. *Programma di controllo delle sostanze Perfluoroalchiliche (PFAS) nelle fonti di pressione della Regione Veneto, anno 2017*. ARPAV, 30 agosto 2018.

Di Battista V., Rowe R.K., Patch D., Weber K. *PFOA and PFOS diffusion through LLDPE and LLSPE coextruded with EVOH at 22°C, 35°C, 50°C*. Waste Management 117 (2020) 93-103.

Direttiva Europea del 26 ottobre 2020. Fascicolo interistituzionale 2017/0332 (COD).

Drumond L. *Il Metodo Monte Carlo*. Tesi di Laurea in Probabilità e Statistica, Università di Bologna, A.A. 2018/2019.

Egloffstein T.A. *Natural bentonites-influence of the ion exchange and partial desiccation on permeability and self-healing capacity of bentonites used in GCLs*. Geotextiles and Geomembranes 19 (2001) 427-444.

Franceschini S., Lucchini D., *Report sulla qualità delle acque superficiali fluviali della Regione Emilia-Romagna anno 2020*. CTR Sistemi idrici- Direzione Tecnica ARPAE Emilia-Romagna.

Future regulation for the reduction of PFAS pollution in acquifers and for the improvement of drinking water quality. Italian Journal of Groundwater (2022) – AS42-591: 53-62. A

Gates W.P., MacLeod A. JN., et al. *Interactions of Per- and Polyfluoralkyl Substances (PFAS) with Landfill Liners*. Advances in Environmental and Engineering Research, 2020, Volume 1, issue 4, doi: 10.21926/aeer.2004007.

Gobbi L., et al. *Monitoraggio delle sostanze perfluoroalchiliche (PFAS) nella rete di sorveglianza delle acque sotterranee. Anno 2017*. ARPA Veneto (ARPAV), ottobre 2018.

Härdle W., Müller M., et al. *Nonparametric and Semiparametric Models*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2004.

Infantino V., Cammalleri I., et al. *Annuario dei dati ambientali, edizione 2021*. ARPA Sicilia, ottobre 2020 presso Publistampa snc, Palermo.

Khodabakhshloo N., Biswas B., Moore F., Du J., Naidu R. *Organically functionalized bentonite for the removal perfluorooctane sulfonate, pheranthrene and copper mixtures from wastewater*. Applied Clay Science 200 (2021) 105883.

Leong E.C., Abuel-Naga H., Lu Y. *Water retention curves of geosynthetic clay liners*. ISSMGE, online library.

Li B. *Perfluorinated compounds in landfill leachate and their effect on the performance of sodium bentonite landfill liners*. Master of Applied Science. B.A.Sc., The University of Northern British Columbia and The University of British Columbia 2009.

Lucchini D., Ferroni G. *Valutazione dello stato delle acque superficiali lacustri 2014-2019 (Regione Emilia-Romagna)*. CTR Sistemi idrici- Direzione Tecnica ARPAE Emilia-Romagna.

Malpei F., Gugliandolo M.C., Santus A. *Presenza in reflui, fanghi e rifiuti speciali*. Slides relative al congresso: "Rimozione dei PFAS da acque reflue e rifiuti: normativa, stato dell'arte e tecnologie", tenutosi in data 03/12/2019 a Milano.

Manassero M., Benson C.H., Bouazza A. (2000). *Solid Waste Containment Systems*.

Marcaccio M., Lucchini D. *Valutazione dello stato delle acque sotterranee 2014-2019 (Regione Emilia-Romagna)*.

Merlin A., Sottani A., [Gruppo Veritas]. *Il trattamento dei percolati in una realtà complessa quale la Laguna di Venezia*. Slides redatte per l'incontro CIRCE2020: "La depurazione dei PFAS nell'ottica dell'economia circolare".

Merlin A., Sottani A. *La futura regolamentazione per la riduzione dell'inquinamento da PFAS negli acquiferi e per il miglioramento della qualità delle acque destinate al consumo umano*. *Acque Sotterranee – Italian Journal of Groundwater* (2022) – AS42-591: 53-62.

OECD (2022). *Per- and Polyfluoroalkyl Substances and Alternatives in Coatings, Paints and Varnishes (CPVs). Report on the Commercial Availability and Current Uses*. OECD Series on Risk Management, No. 70, Environment, Health and Safety, Environment Directorate, OECD.

Parere ISS prot 11/08/2015 N. 0024565.

Parere ISS prot. 16/01/2014 N. 0001584.

Polesello S. *Distribuzione dei PFAS nelle acque italiane: i risultati del progetto*. Slides IRS-CNR, Brugherio.

Polesello S., Pagnotta R., Marziali L., et al. *Realizzazione di uno studio di valutazione del Rischio Ambientale e Sanitario associato alla contaminazione da sostanze perfluoro-alchiliche (PFAS) nel Bacino del Po e nei principali bacini fluviali italiani*. Istituto di Ricerca sulle Acque – CNR,

Renzi S. *Il monitoraggio dei corpi idrici sotterranei dell'Umbria nell'anno 2019*. ARPA Umbria, novembre 2020.

Renzi S., Montegiove L., Montegiove N., et al. *Monitoraggio in discreto delle acque sotterranee. Risultati della campagna Primavera 2018*. ARPA Umbria, ottobre 2018.

Rowe R.K. *Geosynthetic clay liners: Perceptions and misconceptions*. *Geotextiles and Geomembranes* 48 (2020) 137-156.

Rowe R.K., Barakat F.B. *Modelling the transport of PFOS from single lined municipal solid waste landfill*. *Computers and Geotechnics* 137 (2021) 104280.

Rowe R.K. *Performance of GCLS in liners for landfill and mining applications\**. *Environmental Geotechnics*, 1, 3-21.

Rudemo M. *Empirical choice of histograms and kernel density estimators*. *Scandinavian Journal of Statistics* (1982). 9(2): 65-78.

Ruzgas T., Lukauskas M., Cepkauskas G. *Nonparametric Multivariate Density Estimation: Case Study of Cauchy Mixture Model*. *Mathematics* 2021, 9, 2717.

Santagata F.A., et al. *Strade: teoria e tecnica delle costruzioni stradali*. Pearson Italia 2019

Sarsby R.W. *Environmental Geotechnics, second edition (2013)*. Institution of Civil Engineers publishing.

Shapiro S.S., Wilk M.B. *An analysis of variance test for normality (complete samples)*. *Biometrika* (1965), 52, 3 e 4, pagg. 591-611.

Slavik E. *Esperienze su percolati mediante adsorbimento su carbone attivo*. Slides relative al congresso tenutosi in data 03/12/2019 a Milano: "Rimozione dei PFAS da acque reflue e rifiuti: normativa, stato dell'arte e tecnologie".

Söregård M., Kleja D.B., Ahrens L. *Stabilization and solidification remediation of soil contaminated with poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs)*. *Journal of Hazardous Materials* 367 (2019) 639-646.

Tabaroni G.C. *Studio del moto di fluidi in mezzi porosi in regime di non-Darcy. Tesi di Dottorato di ricerca in Georisorse e Geotecnologie*. Università degli Studi di Bologna (2006).

Tang C.S., Paleologos E.K., et al. *Envirimental geotechnics: challenges and opportunities in the post-Covid-19 world*. Environmental Geotechnics 8(3): 172-192.

Tokranov A.K., LeBlanc D.R., et al. *Surface-water/groundwater boundaries affect seasonal PFAS concentrations and PFAA precursor transformations*. Environmental Science: Processes Impacts, 2021, 23, 1893-1905.

Tromba C. *Inquinamento da PFAS in Veneto. Dopo gli USA tocca all'Italia*. E&P attualità, anno 41 (5-6) settembre-dicembre 2017.

Vacante G, Mauro A. *Rapporto di monitoraggio dello stato di qualità dei laghi e degli invasi della Sicilia, anno 2020*. ARPA Sicilia, 30 novembre 2021.

Vacante G., Palumbo V., Zappia V. *Rapporto di monitoraggio dello stato qualitativo delle acque sotterranee della Sicilia, anno 2020*. ARPA Sicilia, 30 novembre 2020.

Vanzetti C., Gianoglio N. *Attività ARPA nella gestione della rete di monitoraggio delle acque sotterranee. Relazione monitoraggio anno 2018*. ARPA Piemonte, Luglio 2019.

Vardaci E. *Metodo Monte Carlo*. Slides Fisica Computazionale, Università degli Studi di Napoli.

Vaverková M.D., O'Kelly B.C., Paleologos E.K., Xie Q., A. Dominijanni, Manassero M., Guarena N., et al. *Municipal solid waste management under Covid-19: challenges and recommendations*. Environmental Geotechnics 8(3): 217-232.

Varma S., Varma R.S., Nadagouda M.N. *Remediation and mineralization process for per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in water: A review*. Science of the Total Environment 794 (2021) 148987.

Wang C., Yan B., Munoz G., Sauvé S., Liu J. *Modified clays reduce leaching of per- and polyfluoroalkyl substances from AFFF-contaminated soils*. AWWA Water Science (2021). DOI: 10.1002/aws2.1241.

Wang J., Liu Y., Chang J. *An Improved Model for Kernel Density Estimation Based on Quadtree and Quasi-Interpolation*. Mathematics 2022, 10(14), 2402.

Willemsen J.A.R., Bourg I.C. *Molecular dynamics simulation of the adsorption of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) on smectite clay*. Journal of Colloid and Interface Science (2021) 337-346.

Yan B., Munoz G., Sauvé S., Liu J. *Molecular mechanisms of per- and polyfluoroalkyl substances on a modified clay: a combined experimental and molecular simulation study*. Water Research 184 (2020) 116166.

Yong-GuiChen, NaLiu L., MinYe W., JunCui Y., BeiWu D. *Deterioration of swelling pressure of compacted Gaomiaozhi bentonite induced by heat combined with hyperalkaline conditions*. Soils and Foundations 59 (2019) 2254-2264.

Zaniboni D., et al. *Antibiotic resistance: is knowledge the only driver for awareness and appropriate use of antibiotics?* Ann Ig 2021; 33(1): 21-30.

## Sitografia.

- <http://discariche-in-italia.blogspot.com/p/mappe-delle-discariche-in-italia.html>
- <http://sdittami.altervista.org/shapirotest/ShapiroTest.html>
- <https://ambientepub.regione.liguria.it/SiraQualAcqua/script/PubEstrazH2O.asp>
- [https://sheetaki.com/how-to-perform-a-kolmogorov-smirnov-test-in-excel/?utm\\_source=rss&utm\\_medium=rss&utm\\_campaign=how-to-perform-a-kolmogorov-smirnov-test-in-excel](https://sheetaki.com/how-to-perform-a-kolmogorov-smirnov-test-in-excel/?utm_source=rss&utm_medium=rss&utm_campaign=how-to-perform-a-kolmogorov-smirnov-test-in-excel)
- <https://sira.arpap.toscana.it/apex2/f?p=115:2:0>
- [https://webgis.arpa.piemonte.it/monitoraggio\\_qualita\\_acque\\_mapseries/monitoraggio\\_qualita\\_acque\\_webapp/](https://webgis.arpa.piemonte.it/monitoraggio_qualita_acque_mapseries/monitoraggio_qualita_acque_webapp/)
- <https://webgis.arpa.sicilia.it/lizmap/lizmap-web-client/lizmap/www/index.php/view/map/?repository=2312&project=GWtest>
- <https://www.arpam.marche.it/acque-sotterranee-nuovo>
- <https://www.aulss8.veneto.it/nodo.php/3440>
- <https://www.automateexcel.com/stats/shapiro-wilk-test/>
- <https://www.cittadinanzattiva.it/notizie/14645-rapporto-rifiuti-urbani-2021-tutti-i-numeri.html#:~:text=Ogni%20cittadino%20italiano%20produce%20488,%2C5%25%20rispetto%20al%202019.>
- <https://www.cristinaguarda.it/ambiente/pfas-stop-agli-aumenti-in-bolletta-intervenga-il-commissario/>
- <https://www.greenpeace.org/italy/storia/14191/pfas-negli-alimenti-coltivati-nelle-aree-piu-contaminate-del-veneto/>
- <https://www.hydrogeo.net/prodotti/geosintetici/geomembrane/>
- <https://www.ingmaurogallo.com/progettazione%20discariche.html>
- <https://www.rainews.it/tgr/veneto/video/2022/07/a-belfiore-acquedotto-anti-pfas-acque-f17f2e4b-f889-4e6d-b446-791ee4e13f7b.html>
- <https://www.regione.veneto.it/web/ambiente-e-territorio/pfas#:~:text=ISS%20dichiara%20che%20%22concentrazioni%20nelle,indicati%20per%20pfoa%20e%20pfoa%22.>
- <https://www.sivempveneto.it/pfas-acqua-pulita-in-tutta-larea-rossa-ma-ci-sara-un-aumento-in-bolletta-spalmati-sui-residenti-i-25-milioni-per-i-filtri-speciali-test-quotidiani-sugli-impianti/#:~:text=Parliamo%20dell'1%25%20circa%2C,di%205%20euro%20l'anno.>
- <https://www.sixsigmain.it/ebook/Capu7-15.html#:~:text=La%20tavola%20riporta%20i%20valori%20critici%20fino%20ad%20N%20uguale%20a%2040.&text=Il%20ricorso%20al%20test%20di,frequenze%20attese%20inferiori%20a%205.>
- <https://www.snpambiente.it/dati/acque-interne/>
- <https://www.tviweb.it/presentato-a-brendola-il-nuovo-acquedotto-zero-pfas/>
- <https://www.venetoeconomia.it/2018/05/pfas-mappa-comuni-inquinati/>
- <https://www.veronanews.net/pfas-nel-percolato-e-nelle-acque-sotterranee-delle-discariche-dati-allarmanti-a-verona/>
- <https://www.veronasera.it/attualita/centrale-idrica-no-pfas-belfiore-27-luglio-2022.html>
- [www.pfas.land](http://www.pfas.land)

## Ringraziamenti.

*Ringrazio i miei genitori e mia sorella per avermi supportato e dato la possibilità di intraprendere questo percorso.*

*Un sentito ringraziamento va anche ad Elena, che mi ha accompagnato instancabilmente e costantemente durante tutti gli anni di università e per i primi anni di lavoro, dandomi la forza e la motivazione necessaria per raggiungere la Laurea.*

*Infine, ringrazio tutti gli amici che mi sono stati accanto nonostante la distanza che ci ha separato per anni.*

*Un grazie di cuore ai ragazzi di Seborga.*