

## Sintesi degli studi significativi inerenti la neoformazione di cloruro di vinile monomero in impianti di discarica di rifiuti urbani

Mirella BELLINO, Tiziana FORTE e Loredana MUSMECI

Laboratorio di Igiene Ambientale, Istituto Superiore di Sanità, Roma

**Riassunto.** - E' noto che attualmente in Italia circa il 78% dei rifiuti solidi urbani (RSU) prodotti viene smaltito tramite impianti di discarica. Ad oggi risulta ancora scarso lo stato delle conoscenze circa la relazione esistente tra i siti di discarica e la qualità ambientale. Pertanto risulta estremamente importante la conoscenza dei "fattori di rischio" associabili ad un impianto di discarica. Da studi effettuati negli ultimi anni soprattutto negli Stati Uniti d'America (USA) si è evidenziata la diffusa presenza del cloruro di vinile monomero (CVM) in tutti i comparti ambientali in prossimità delle discariche di rifiuti sia urbani che industriali. Nella presente nota si riporta una sintesi dei più significativi tra gli studi di cui sopra. Da una stima effettuata sulla base delle indagini eseguite, si è stimato che complessivamente negli USA dalle discariche vengono emesse tra le 60 e le 33 000 tonnellate/anno di CVM, sia in atmosfera che nel comparto acque. Pertanto lo studio ha evidenziato la necessità di inserire il CVM tra i parametri da monitorare in un sito di discarica sia nella fase di vita della stessa, che nella fase di *post-mortem*.

*Parole chiave:* cloruro di vinile monomero, discarica, rifiuti solidi urbani.

**Summary** (*Review of significant studies about monomer vinyl chloride produced in municipal waste landfill plants*). - It is known that presently in Italy about 78% of generated urban waste solids get deposited in waste dumpsites. As of today, there is little known knowledge regarding the quality of the ambient surrounding dumpsites. Therefore it has become extremely important to understand the "risk factors" associated with a dumpsite. Through recent studies carried out mostly in the USA, there is evidence of widespread presence of vinyl chloride monomer (VCM) in the environment in proximity of industrial as well as urban dumpsites. The following is a summary of the most significant study reports with respect to the above. From an estimate based on study results, it is estimated that waste dumpsites in the USA emit altogether between 60 and 33000 tons/year of vinyl chloride monomer into the atmosphere and ground water. Consequently these studies have shown the necessity to include vinyl chloride monomer amongst the monitoring parameters at waste dumpsites both during the operational phase, as well as during the *post mortem* phase.

*Key words:* vinyl chloride monomer, dumpsite, urban solid waste.

### Introduzione

E' noto che attualmente in Italia circa il 78% dei rifiuti solidi urbani (RSU) prodotti viene smaltito tramite impianti di discarica.

Le ultime stime effettuate dall'Agenzia Nazionale di Protezione Ambientale (ANPA) evidenziano una produzione nazionale annua di RSU di 26,8 milioni di tonnellate, pertanto circa 21-22 milioni di tonnellate di RSU vengono smaltiti tramite impianti di discarica [1].

Ad oggi risulta ancora scarso lo stato delle conoscenze circa la relazione esistente tra i siti di discarica e la qualità ambientale.

Per poter affrontare correttamente studi tesi alla conoscenza di tale rapporto di causa-effetto, è necessario prima di tutto conoscere tutti i possibili "fattori di rischio" associabili ad un impianto di discarica.

Negli ultimi anni tra i fattori di rischio associati alla discariche di RSU, è stata annoverata la presenza del cloruro di vinile monomero (CVM) [2].

La presenza di tale composto è stata riscontrata sia nel biogas che nelle acque profonde confinate in pozzi situati in prossimità di siti di discarica [2].

E' stato inoltre evidenziato che il CVM si può formare in condizioni anaerobiche, che caratterizzano peraltro un ammasso di rifiuti, tramite una reazione di dealogenazione riduttiva a partire da composti policlorurati, ed in particolare dai cloroeteni [3].

Il CVM, una volta formatosi viene emesso anche in atmosfera attraverso il biogas che si forma all'interno dell'ammasso dei rifiuti, dando luogo ad una diffusione della contaminazione. Purtroppo a livello nazionale non sono disponibili dati storici sulla presenza di CVM nelle acque profonde in prossimità di impianti di discarica, mentre molteplici monitoraggi e studi sulla presenza del CVM nei siti di discarica di RSU sono stati condotti negli Stati Uniti d'America (USA).

Nel presente lavoro si riporta una breve review di quanto effettuato negli USA dalla Agency for Toxic Sub-

stances and Disease Registry (ATSDR) per la valutazione della presenza di CVM in impianti di discarica.

### Destino ambientale del CVM

Dato che le maggiori quantità del CVM prodotto vengono usate nella produzione del PVC, è evidente che da questo tipo di impianti risulta il maggior rilascio di CVM nell'ambiente, in forma sia di emissioni in aria sia di acque di scarico, sia attraverso i residui di polimerizzazione ("sedimenti/fanghi" di polimero contenente monomero residuo). In proposito, non vanno neppure sottovalutate le emissioni di CVM nell'ambiente derivanti dai cicli di trasformazione a caldo delle molteplici matrici di PVC (contenenti monomero residuo emesso attraverso le lavorazioni di estrusione, stampaggio, calandratura, spalmatura, altre).

Se il CVM viene rilasciato nel suolo, esso subisce una rapida volatilizzazione con una emivita di 0,2 e 0,5 giorni per una evaporazione dal suolo rispettivamente a 1 e 10 cm di profondità [4]. Quella parte di CVM che non evapora va a costituire presumibilmente la frazione altamente mobile che può percolare nelle acque sotterranee [5].

La stessa rapida volatilizzazione subisce il CVM che viene immesso nelle acque: in tale ambiente non si prevedono né una idrolisi né una bioconcentrazione in organismi acquatici né un adsorbimento sui sedimenti. È stata valutata una emivita di 0,805 ore per l'evaporazione da un fiume profondo 1 m con una corrente di 3 m/s e una velocità del vento di 3 m/s [6]. In acque contenenti fotosensibilizzanti come l'acido umico, la fotodegradazione si avrà piuttosto rapidamente.

Molti sali hanno la capacità di formare complessi con il CVM e possono aumentare la sua solubilità (\*) : quindi le quantità di CVM in acqua potrebbero essere influenzate significativamente dalla presenza di sali [7].

Dati sperimentali indicano che mentre i radicali liberi presenti nelle acque naturali a concentrazioni significative possono degradare il CVM, questo non viene degradato significativamente dall'ossigeno molecolare alle temperature e concentrazioni di ossigeno presenti nelle acque naturali [7].

Se il CVM viene rilasciato nell'atmosfera, si ritrova principalmente nella fase vapore ad una pressione di vapore di 2660 mm Hg a 25 °C [4]. Il CVM in fase gassosa degrada rapidamente nell'aria per reazione con radicali idrossilici prodotti fotochimicamente con una emivita di 1,5 gg. [8]. I prodotti di reazione nell'atmosfera comprendono cloroacetaldeide, acido cloridrico, epossido di cloroetilene, formaldeide, formilcloruro,

acido formico e monossido di carbonio [9]. In presenza di ossidi di azoto, es. situazioni di smog fotochimico, l'emivita dovrebbe ridursi a poche ore.

Per quanto riguarda la degradazione del CVM essa può avvenire sia in condizioni aerobiche che anaerobiche.

Negli studi effettuati sulla degradazione aerobica, si è visto che il CVM viene facilmente degradato ad opera di microrganismi naturalmente presenti sia nelle acque sotterranee che nel comparto suolo.

Davis e Carpenter, in uno studio del 1990 [10], hanno riprodotto in laboratorio la situazione presente in natura creando microambienti acqua-suolo con materiale acquifero autentico.

Sia i campioni di acque sotterranee che quelli di suolo sono stati prelevati da un sito localizzato sull'argine del South Canadian River, da un'area limitrofa alla discarica urbana di Norman, Okla, ad una profondità per l'acqua non superiore ad 1,5 m e per il suolo 1 m sotto la superficie.

Su tali campioni, oltre alla determinazione del loro contenuto inorganico e organico e del numero di cellule batteriche e microrganismi vitali associati al sottosuolo, è stata valutata la biodegradazione aerobica del CVM marcato con carbonio radioattivo in due diverse concentrazioni. Alla concentrazione di 1 mg/kg il CVM veniva rapidamente degradato nei campioni di acque sotterranee: il 25% del materiale testato veniva metabolizzato dopo una settimana di incubazione. Dopo 108 giorni più del 99% era degradato nei campioni biologicamente attivi e di questo il 65% veniva recuperato come  $^{14}\text{CO}_2$ .

L'azione di mineralizzazione da parte dei microrganismi presenti nei campioni analizzati è stata dimostrata anche a concentrazioni inferiori a 0,1 mg/kg, dove il recupero come  $\text{CO}_2$  dopo lo stesso tempo era del 50%.

Per quanto riguarda, invece, il meccanismo di biodegradazione del CVM in condizioni anaerobiche, uno studio mirato a valutare i meccanismi di trasformazione del CVM e dei fattori che ne favoriscono la sua degradazione anaerobica, è stato effettuato da Barrio-Lage nel 1990 [11] insieme ad altri ricercatori. Utilizzando microambienti statici e una colonna a flusso continuo impaccata con suolo proveniente dal sito in studio, è stato dimostrato che il meccanismo di biodegradazione del CVM in condizioni anaerobiche, sembra essere relativamente lento (circa cinque mesi). Comunque l'89% del CVM sciolto in acqua veniva trasformato quando i microbiota nella colonna venivano stimolati con una miscela di nutrienti. In presenza di metano, metanolo, fosfato di ammonio e fenolo, i principali prodotti di biotrasformazione erano composti organici non clorurati come il metano e l'etilene. In condizioni di totale anaerobiosi sono stati individuati quattro meccanismi di biodegradazione:

(\*) Solubilità CVM in acqua a 25 °C è pari allo 0,11%, ovvero pari a 1100 ppm: il punto di ebollizione è di -13,9 °C.

- 1) dechlorurazione riduttiva a etilene;
- 2) mineralizzazione a metano;
- 3) formazione di clorometano;
- 4) bioossidazione a CO<sub>2</sub>.

La formazione di CO<sub>2</sub> avviene solo in caso di aggiunta di nutrienti contenenti ossigeno. Comunque nel sottosuolo dove questi nutrienti non sono disponibili, i prodotti attesi della trasformazione finale del CVM sono metano e etilene. L'ambiente anaerobico e riduttivo favorisce la produzione di etilene.

Per quanto riguarda la presenza del CVM nei comparti ambientali aria ed acqua in prossimità dei siti di discarica, l'ipotesi più acclarata è che esso si formi all'interno dell'ammasso di rifiuti in condizioni anaerobiche per dealogenazione riduttiva di composti cloroeteni a più alto numero di atomi di cloro ad opera della carica microbica presente. In genere, nei rifiuti possono essere presenti composti quali ad esempio percloroetilene, tricloroetilene e gli isomeri del dicloroetilene, essendo utilizzati nelle pulizie a secco o come sgrassanti e come solventi industriali. Tali sostanze potrebbero essere dei precursori, sotto certe condizioni (anaerobiche), della formazione di CVM in un ammasso di rifiuti. Pertanto, in una discarica il CVM si forma *in situ* come prodotto di demolizione e, una volta formatosi, le condizioni anaerobiche ne favoriscono la persistenza [3].

### Presenza del CVM presso impianti di discarica

Tra le zone in cui è stata riscontrata la presenza del CVM nei vari comparti ambientali, rivestono particolare importanza i siti di discarica.

La letteratura offre alcuni esempi di contaminazione ambientale in varie regioni degli Stati Uniti d'America attribuibile alla presenza di impianti di discariche per rifiuti urbani, pericolosi e sanitari.

Per quanto riguarda il comparto aria, un'indagine condotta su un sito di discarica per rifiuti urbani non pericolosi localizzato nel sud della California, ha evidenziato un'emissione di CVM superiore di 10 µg/l rispetto allo standard di qualità dell'aria della California, per una media di 24 ore nelle immediate vicinanze della discarica stessa.

Gli stessi ricercatori hanno analizzato il gas proveniente da venti discariche di rifiuti urbani. Le indagini sull'aria ambientale sono state condotte solo intorno a cinque discariche. Circa il 90% delle discariche conteneva quantità misurabili di CVM e/o benzene; le concentrazioni superavano 1 mg/kg in circa metà dei siti studiati [3].

Sempre in California il Distretto per la gestione della qualità dell'aria della costa sud della California ha condotto uno studio di monitoraggio a lungo termine per il CVM per due discariche nell'area bacino costa sud, la OII e la BKK, la prima situata vicino Monterey

Park, la seconda vicino Covina ovest, ambedue nello Stato della California [28].

Per la discarica OII i dati appartengono al periodo gennaio-dicembre 1986, per la BKK al periodo gennaio-dicembre 1987. L'emissione cumulativa di CVM è stata stimata di 50-250 t/anno.

Nelle zone limitrofe alla discarica OII, le concentrazioni medie nelle 24 ore andavano da un valore inferiore a 2 µg/mc a 9,8 µg/mc con una media di 1-2 µg/mc mentre per la BKK si andava da valori inferiori a 2 µg/mc a 15 µg/mc con una media di 1,2-2,6 µg/mc.

Stime di esposizione della popolazione hanno mostrato che il valore di massima esposizione per un individuo che viva vicino alla OII è pari a una concentrazione media annuale compresa tra 0,6 e 9 µg/mc; corrispondentemente per la BKK il valore va da 2 a 10 µg/mc.

Un esame condotto sull'aria indoor delle abitazioni limitrofe alla discarica OII ha rilevato concentrazioni di CVM comprese tra 8 e 100 µg/mc [28].

Un altro sito esaminato, attivo dal 1964, è quello localizzato nella contea di Broward, in Florida. Tale sito consiste di una discarica di rifiuti solidi avente una estensione pari a circa 194 000 m<sup>2</sup> e di una per rifiuti sanitari di 275 000 m<sup>2</sup>. Nelle acque superficiali sono stati trovati ammoniaca, cloruri, solfati, nitrati e ferro mentre le acque sotterranee mostravano elevate concentrazioni di solfati, cloruri, piombo e ammoniaca. Nel monitorare i pozzi privati a sud della discarica sono stati rilevati benzene e CVM. Il sito è considerato a rischio per la salute umana per la possibilità di esposizione a sostanze pericolose attraverso l'ingestione, inalazione e contatto diretto a contaminanti presenti nel suolo, acque sotterranee, acque superficiali, sedimenti e aria [12].

Ancora una discarica attiva dal 1936 al 1974 per rifiuti urbani misti e rifiuti industriali, localizzata nella città di Oyster Bay, Contea di Nassau, è stata presa in considerazione per studiare il livello di contaminazione delle acque sotterranee *in situ*: ne è risultata una contaminazione organica e inorganica con presenza di metalli pesanti (Pb, As, Cr, Cd), segno di uno smaltimento di rifiuti industriali. In seguito alla alta permeabilità del suolo, la migrazione dei contaminanti nelle acque sotterranee, poteva essere rapida. Gli sfiati gassosi presenti lungo il fianco della discarica contenevano CVM, dicloroetene, tricloroetano, tricloroetene e tetracloroetene, per cui l'inalazione di gas migranti e l'uso di acque sotterranee contaminate costituivano le vie più probabili di esposizione [13].

Uno studio europeo di analisi di gas provenienti da discarica è stato effettuato da Janson che ha identificato composti organici e inorganici presenti in gas di discariche derivate da rifiuti urbani e industriali e ne ha misurato la concentrazione. Misure quantitative dai siti hanno rilevato concentrazioni di composti in traccia selezionati fino ad un valore di 300 mg/mc. I siti di rifiuti urbani e industriali sviluppavano gas ricchi di composti

pericolosi, i cui componenti più tossici, CVM, benzene e idrogeno solforato erano presenti in concentrazioni significative [14].

Un esempio di contaminazione dovuto a smaltimento in discarica di rifiuti sanitari è offerto dallo studio di Thompson condotto nel 1993 su un sito avente una estensione pari a 283 000 mq, localizzato a sud del fiume Savannah, negli USA. I risultati del monitoraggio effettuato nelle acque sotterranee nel corso del 1991 hanno evidenziato la presenza di molte sostanze pericolose al di sotto della discarica per rifiuti sanitari: trizio, CVM, radio, cadmio, tricloroetano, dicloroetano, diclorobenzene, tricloroetilene, tetracloroetilene e dicloroetilene, in quantità superiori agli standard fissati per l'acqua potabile. Il tricloroetilene e il CVM sono, tuttavia, i contaminanti organici primari rinvenuti nelle acque sotterranee al di sotto della discarica per rifiuti sanitari [15].

Un ulteriore studio è stato condotto presso la discarica per rifiuti sanitari di Mosley Road, localizzata ad est della città di Oklahoma, nella contea omonima. La discarica, avente un'estensione pari a 288 000 m<sup>2</sup>, era attiva come discarica per rifiuti sanitari tra il 1970 e il 1976. Nel 1976 vi sono stati scaricati circa 3 milioni di tonnellate di rifiuti pericolosi; successivamente, nel 1987, la discarica è stata chiusa. L'analisi di campioni raccolti prima che la discarica fosse chiusa ha messo in luce la presenza di piombo, cloruro di metilene, tricloroetene e CVM nel suolo, nelle acque sotterranee e nelle acque superficiali. Da qui il rischio di esposizione umana per ingestione di acque sotterranee e superficiali contaminate, contatto con il suolo e inalazione di metano, proveniente dalla decomposizione dei rifiuti [16].

Sempre nella lista delle priorità nazionali prevista dall'Environmental Protection Agency statunitense (USEPA) è contenuto il sito della discarica urbana di Haverhill (Massachusetts). Tale discarica ha funzionato per lo smaltimento di rifiuti industriali dal 1930 al 1940; dal 1960 la discarica ha iniziato ad accettare anche rifiuti urbani. In campioni prelevati dai pozzi di monitoraggio delle acque sotterranee è stata riscontrata la presenza di benzene, tricloroetilene, cloruro di metilene e CVM. Sempre nelle stesse acque sotterranee sono stati trovati As, Pb, Hg, Mn e Cr. In un campione di suolo composito prelevato alle profondità di 122 m, 457 m e 610 m sotto la superficie del terreno, è stato trovato benzoantracene; sempre nello stesso campione sono stati rilevati anche composti organici volatili (VOC). In un campione di suolo prelevato a circa 20 m di profondità, è stato trovato il dibenzofurano. Le acque superficiali contenevano As, alte concentrazioni di Cr, Pb e Cd oltre a tricloroetilene [17].

Un altro esempio è dato dalla discarica di Powersville che occupa circa 60 000 mq ed è localizzata nella Contea di Peach in Georgia. Dai registri di smaltimento risulta che i rifiuti derivanti dalla produzione di pesticidi venivano smaltiti nella sezione dei rifiuti urbani della

discarica, prima della metà del 1973 e nell'area dei rifiuti pericolosi tra il 1973 e il 1978. E' stata poi chiusa nel 1979 a causa della sua collocazione in un suolo altamente permeabile. I contaminanti principali che possono interessare il suolo e le acque sotterranee comprendevano: CVM, composti organici, metalli pesanti (Pb e Cr) [18].

Un altro sito monitorato dall'USEPA dal maggio 1986 è quello localizzato nel Monterey Park in California che riceveva fanghi urbani ed altri rifiuti liquidi industriali. E' stato riscontrato che il percolato proveniente dal sito è classificabile come un rifiuto pericoloso e contiene composti organici volatili comprendenti tricloroetene, CVM, benzene e toluene [19].

Ancora un esempio di contaminazione delle acque potabili a causa di smaltimento rifiuti è offerto dall'indagine effettuata su otto pozzi privati localizzati nelle vicinanze della discarica per rifiuti urbani di Dover, nella contea di Strafford (New Hampshire). Uno di essi conteneva 25 µg/l di CVM già nel 1981 ed in una successiva campagna analitica effettuata nel 1990 la concentrazione di CVM era di 62 µg/l [20].

Nei pressi del Porto di Hempstead, nella contea di Nassau (New York) è localizzata la discarica di Port Washington nelle cui vicinanze è presente la comunità residenziale omonima. Alla sezione L4 della discarica urbana (212 000 mq) è stata attribuita la contaminazione on-site e off-site delle acque profonde e del gas del suolo. In questa sezione venivano smaltite circa 260 000 t/anno di rifiuti provenienti da attività domestiche, commerciali, industriali ed edili. I principali contaminanti rinvenuti erano composti organici volatili derivati dallo smaltimento di rifiuti industriali nel sito. L'area residenziale, 30 m ad ovest della discarica, è servita da un rifornimento idrico che usa pozzi sotterranei. Nel 1981 il monitoraggio ambientale, indoor, e del gas del suolo ha rivelato nelle case, oltre a livelli di metano superiori ai limiti di esplosione, concentrazioni di CVM pari a 612 µg/mc e di 1,1,2-tricloroetano pari a 10,9 µg/mc. Nel 1980 campionamenti di acque provenienti dal pozzo Southport, 396 m ad ovest della discarica, hanno evidenziato concentrazioni di 33 µg/l e 47 µg/l di CVM in analisi consecutive, da cui la chiusura del pozzo in questione. Le operazioni di smaltimento erano iniziate nel 1974 e sono terminate nel 1983. Dati più recenti (1988-1989) indicano che la contaminazione *on-site* di CVM è presente nelle acque profonde (19-41 µg/l), nel percolato (6-12 µg/l) e nel gas del suolo (4-20 µg/mc). I pozzi di monitoraggio delle acque profonde a ovest e a nord-ovest della zona sono risultati anch'essi contaminati (1-16 µg/l). Per quanto concerne la contaminazione *off-site*, per l'aria ambientale, dai campionamenti effettuati nel 1989, si è visto che le concentrazioni di composti organici volatili non superavano i livelli di background (2-3 µg/mc) [21].

In un'indagine condotta sul sito di discarica Colesville, Contea di Broome, New York, è stata valutata la contaminazione ambientale sia on-site che off-site.

I dati *on-site* sono limitati alle acque sotterranee e riguardano inquinanti quali As, Cd, Pb, benzene e solventi clorurati. La contaminazione *off-site* è stata rilevata già a marzo 1983, durante il campionamento delle forniture idriche private vicine alla discarica. Nei pozzi poco profondi (3-7 m) i contaminanti comprendevano: CVM, 1,1 dicloroetano, 1,2 dicloroetano, cloroformio, tricloroetano, benzene, tricloro-fluorometano, dicloroetene, tricloroetene, Cu, Zn e tracce di As. Successivamente da marzo 1983 a dicembre 1987 altre indagini hanno evidenziato la presenza di composti volatili nei rifornimenti idrici residenziali che per il CVM sono risultate essere: 2 µg/l (marzo 1983), 6 µg/l (aprile 1983), 11 µg/l (dicembre 1987). E' stata anche documentata una contaminazione delle acque sotterranee nei pozzi di monitoraggio a sud e a ovest della discarica; i contaminanti organici nei suddetti pozzi off-site comprendevano benzene (70 µg/l), CVM (10 µg/l) e altri solventi clorurati.

Poiché gli standard federali (USEPA) e quelli dello stato di New York per le sostanze chimiche rilevate nelle acque sotterranee in prossimità della discarica prevedono per il CVM un valore di 2 µg/l sia per le acque sotterranee che per quelle potabili, le suddette concentrazioni di CVM superano il valore guida nella maggior parte delle analisi. Inoltre è stata fatta anche una determinazione di CVM nel percolato ed è stato trovato un valore di 61 µg/l [22].

La discarica localizzata nel sito di Woodlawn in Colorado, nella contea di Cecil, Maryland, è presente nella lista dei siti a priorità nazionali. La discarica ha un'estensione di 148 000 mq ed è situata in una cava abbandonata. L'utilizzo dell'area circostante la discarica è principalmente rurale e residenziale. E' stato stimato che la popolazione presente nell'area è di 3215 abitanti e che i residenti in tale area utilizzano come unica fonte di acqua potabile l'acqua proveniente da falde sotterranee. La data di inizio attività è il 1950; dal 1960 al 1971 la discarica funzionava tutto il giorno, ma le operazioni di smaltimento non erano controllate; fino al 1978 la discarica accettava rifiuti domestici, industriali e agricoli. In particolare l'industria Firestone Tire e Rubber Company inizialmente smaltivano fanghi contenenti PVC che a loro volta contenevano residui di CVM, presenti poi in ogni parte della discarica. Nel 1978 la discarica veniva chiusa e veniva avviata una campagna di monitoraggio. Un campionamento effettuato tra il 1981 e 1982 rivelava la presenza di acetone, metilcloruro, metanolo, CVM, benzene e toluene come contaminanti in campioni di acque profonde relativi a diversi pozzi di monitoraggio. In generale i contaminanti di interesse riscontrati nel suolo, detriti e acque profonde erano i VOC (incluso il CVM); altri composti organici (inclusi

gli idrocarburi policiclici aromatici, i pesticidi e gli ftalati); metalli (inclusi l'arsenico, il cadmio, il manganese e il mercurio).

In particolare il CVM aveva valori superiori ai "valori guida" nei pozzi on-site e inferiori nei pozzi *off-site* e in un pozzo privato localizzato a circa 300 m a nord del sito [23].

Un altro sito monitorato dall'EPA è quello di Ripon su cui insiste una discarica abbandonata che è stata attiva dal 1967 al 1983, localizzata ad un miglio a nord-ovest della città di Ripon nella Contea di Fond du Lac, Winsconsin. La discarica accettava rifiuti provenienti da attività domestiche, commerciali e industriali ed anche fanghi provenienti dalla depurazione delle acque di scarico. La contaminazione attribuibile alla discarica, quindi *on-site*, riguardava le acque profonde e il percolato, mentre quella *off-site* veniva riscontrata solo nelle acque sotterranee. Nel 1984 venivano raccolti campioni di acque profonde relativi ad un pozzo privato situato a 150 m a sud della discarica, all'esterno del territorio di pertinenza dell'impianto. In questi campioni veniva riscontrata una contaminazione da 1,2 dicloroetilene (18 µg/l); tricloroetilene (1,18 µg/l) e CVM (47 µg/l), non presente negli anni precedenti. E' stato inoltre eseguito anche un monitoraggio del CVM contenuto nell'aria delle case situate in prossimità del pozzo risultato contaminato. I valori di CVM riscontrati andavano da 10-60 µg/mc. Dopo tale campionamento le case venivano dichiarate inagibili e i pozzi chiusi.

Per quanto riguarda il comparto acque profonde, tra l'estate e l'autunno del 1993 venivano allestiti diciannove pozzi di monitoraggio. I contaminanti più mobili del comparto acque profonde sono i VOC, poi a seguire i metalli e i composti organici semivolatili (SVOC). Tali contaminanti venivano riscontrati in pozzi spia localizzati a sud e a ovest del sito, mentre i pozzi spia localizzati a nord e a est non mostravano contaminazione. Per quanto riguarda invece la situazione della contaminazione dei campioni di acque provenienti da pozzi spia situati *on-site*, i principali contaminanti erano: benzene (2,0 µg/l); 1,2 diclorobenzene (2,0 µg/l); cis 1,2 dicloroetilene (410 µg/l); tetracloroetilene (0,7 µg/l); tricloroetilene (2,0 µg/l); CVM (75 µg/l); arsenico (21,6 µg/l) e manganese (2150 µg/l). Le concentrazioni su indicate si riferiscono alle concentrazioni massime riscontrate [24].

Un esempio italiano di monitoraggio del CVM nel comparto acque profonde e percolato è rappresentato dalla discarica Ecolombardia 18 di seconda categoria, tipo B, località Gattera, nel comune di Cervesina (Pavia), da cui dista 3 km. L'abitato più prossimo all'impianto è quello di S. Gaudenzio ad una distanza minima di 650 m, mentre gli abitati di Torre Menapace ed Oriolo distano dall'impianto rispettivamente 1250 m e 1450 m. L'area di discarica è situata in due ex cave di argilla con una volumetria complessiva di circa 1 200 000 mc. L'attività

di discarica è iniziata nel 1988 ed attualmente un solo lotto è in attività. L'azione di monitoraggio delle acque di falda e del percolato è iniziata rispettivamente nel 1984 e nel 1987, in quanto vicino all'area di discarica ne era attiva un'altra per rifiuti speciali. Per quanto riguarda sia il percolato che le acque di falda, i valori riscontrati per il CVM sono risultati inferiori a 20 µg/l [25], ovvero una concentrazione di circa 10 volte maggiore degli standard federali (USEPA) e di quelli dello stato di New York per le sostanze chimiche rilevate nelle acque sotterranee in prossimità della discarica, che prevedono per il CVM un valore di 2 µg/l, sia per queste acque che per quelle potabili.

Il valore riscontrato di CVM in prossimità della discarica Ecolombardia sopracitata è peraltro superiore, anche di circa 40 volte, al limite stabilito in Italia sia per le acque sotterranee (DLvo n. 152/99 relativo alle disposizioni sulla tutela delle acque dall'inquinamento) [29] che nell'ambito della normativa relativa alle bonifiche dei siti inquinati (DM 471/99) [30]; tale limite è pari a 0,5 µg/l.

### Conclusioni

L'esposizione della popolazione o degli addetti a rifiuti può essere la più varia, comprendendo l'esposizione ai contaminanti volatilizzati in aria; l'inalazione di polveri aerotrasportate; l'ingestione o il contatto con suolo contaminato accidentali; il contatto dermico o l'ingestione di acque superficiali contaminate da percolato o da piogge che hanno dilavato i rifiuti; l'ingestione di acque profonde contaminate dal percolato.

Sicuramente le vie di esposizione maggiori per quanto concerne una discarica di rifiuti sono: l'inalazione di aria contaminata da inquinanti emessi con il biogas dalla discarica; l'ingestione di acque profonde contaminate da inquinanti trascinati dai rifiuti attraverso il percolato. Tuttavia, la via di esposizione che viene sempre considerata prioritaria in studi di valutazione dei rischi sanitari connessi alla gestione dei rifiuti, è l'ingestione di acque profonde in quanto può coinvolgere non solo la popolazione residente in prossimità del sito di discarica, ma anche la popolazione residente a vari chilometri dal sito.

A tal proposito, negli USA nell'ambito del Superfund Program, programma dedicato alla bonifica dei siti inquinati, la scelta delle "priorità di intervento" per quanto attiene le discariche, viene effettuata tramite un'analisi di valutazione del rischio che vede come pathways prioritaria considerata l'ingestione di acqua di falda [26].

Pertanto, una contaminazione da CVM delle acque profonde in prossimità di impianti di discarica costituisce una seria fonte di rischio sanitario, in quanto come è noto, il CVM è classificato come una sostanza tossica

(T), cancerogena e mutagena per l'uomo (nonché teratogena a livello sperimentale); infatti, essa può causare l'angiosarcoma epatico (ASE) e con minore incidenza altri tipi di tumori epatici, tumori ai polmoni, al tessuto linfatico ed ematopoietico, al sistema nervoso centrale, alla pelle e in altre sedi, dato che si tratta di un cancerogeno multipotente.

Come riportato nella presente rassegna, gli studi condotti in USA sulla presenza di CVM nelle acque profonde campionate da pozzi spia situati nei pressi delle varie discariche indagate, hanno evidenziato una presenza del CVM stesso in concentrazione fino a circa 100 µg/l, quindi ampiamente eccedente le concentrazioni limite ammesse in Italia per le acque destinate al consumo umano (30 µg/l come composti organoalogenati) e per le acque profonde (0,5 µg/l come cloruro di vinile monomero) in base ai criteri riportati nel D.Lvo n. 152/99 recante disposizioni sulla tutela delle acque dall'inquinamento.

Se si osservano i valori limite elaborati dall'USEPA - Regione 3 - per il CVM viene fissato nelle acque superficiali un valore limite di 0,019 µg/l, anch'esso ampiamente superato negli studi effettuati sulla presenza del CVM nei pressi dei siti di discarica.

Per quanto concerne la presenza del CVM in aria, anche qui gli studi condotti in USA e riportati nella presente nota, hanno evidenziato spesso un superamento delle concentrazioni limite stabilite sempre dall'USEPA, che è pari a 0,02 µg/mc. Tali studi hanno permesso di evidenziare che negli Stati Uniti dagli impianti di discarica vengono emessi 60-33 000 t/anno di CVM [27].

Le indagini riportate nella nota evidenziano la necessità di inserire il CVM tra i parametri da monitorare con sistematicità nel comparto acqua e aria nei pressi di una discarica. Solo quando saranno stati acquisiti sufficienti dati a livello nazionale, sarà possibile effettuare una prima valutazione del carico inquinante da CVM immesso nell'ambiente a causa della presenza degli impianti di discarica.

Si evidenzia, peraltro, a tal fine che la nuova normativa relativa alle acque destinate al consumo umano [31] prevede il controllo del parametro CVM mentre nella direttiva 99/31/CE relativa alle discariche di rifiuti, non viene previsto alcun monitoraggio per il parametro CVM [32]. Infatti quest'ultima direttiva prevede come parametri indicativi da ricercare nelle acque freatiche: pH, TOC, fenoli, metalli pesanti, fluoruri, arsenico e oli/idrocarburi.

Ricevuto il 22 novembre 2000.

Accettato il 23 aprile 2001.

### BIBLIOGRAFIA

1. Ministero dell'Ambiente. *Relazione sullo stato dell'ambiente*. Roma: Ministero dell'Ambiente, 2001.
2. International Programme on Chemical Safety (IPCS). Vinyl chloride. *Environ Health Criter* 1999;215.

3. Wood JA, Porter ML. Hazardous pollutants in class II landfills. *J Air Pollut Control Assoc* 1987;37(5):609-15.
4. Jury WA, Spencer WF, Farmer WJ. Behavior assessment model for trace organics in soil: III. Application of screening model. *J Environ Qual* 1984;13:573-79.
5. Swann RL, Laskowski DA, Mccall PJ, Vander Kuy K, Dishburger HJ. A rapid method for the estimation of the environmental parameters octanol/water partition coefficient, soil sorption constant, water to air ratio, and water solubility. *Residue Rev* 1983; 85:17-28.
6. Lyman WJ. *Handbook of chemical property estimation methods* New York: Mc Graw-Hill; 1982.
7. Callahan MA, Slimak MW, Gabel NW. *Water-related environmental fate of 129 priority pollutants*. Volume II. Washington, DC: US Environmental Protection Agency; 1979. (EPA-40/4-79-029b). p. 49-56.
8. Perry RA, Atkinson R, Pitts JN. Rate constants for the reaction of hydroxyl radicals with vinyl fluoride, vinyl chloride, and vinyl bromide over the temperature range 299-426.degree.K. *J Chem Phys* 1977;67:458-62.
9. Muller JPH, Korte F. Contributions to ecological chemistry. Short report on the unsensitized photooxidation of chloroethylene. *Chemosphere* 1977;6:341-6.
10. Davis JW, Carpenter CL. Aerobic biodegradation of vinyl chloride in groundwater samples. *Appl Envir Microbiol* 1990; 56(12):3878-80.
11. Barrio-Lage-Gladys A, Parsons-Frances Z, Narbaitz-Roberto M, Lorenzo-Pedro A, Archer-Horace E. Enhanced anaerobic biodegradation of vinyl chloride in ground water. *Environ Toxicol Chem* 1990;9(4):403-15.
12. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. *Health assessment for Broward county landfill, Davie, Broward county, Florida, Region 4. Cerclis no. FLD980602288*. Atlanta, GA: ATSDR; 1990. (Govt-Reports-Announcements-Index 1990; issue 07).
13. New York State Dept of Health. *Health assessment for Syosset landfill, Nassau County, Syosset, New York, Region 2. Cerclis No. NYD000511360*. Albany: New York State Dept of Health; 1990. (Govt-Reports-Announcements-Index 1990; issue 06).
14. Janson O. Analysis of trace-pollutants in landfill-gas. *GIT – Fachzeitschrift fur das Laboratorium*. 1989;33(6):558-68.
15. Thompson CY, Norrell GT, Bennett CB. *Sanitary landfill 1991 annual groundwater monitoring report*. (Govt-Reports-Announcements-Index 1993; issue 17).
16. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. *Health assessment for Mosley Road sanitary landfill, Oklahoma city, Oklahoma county, Oklahoma, Region 6. Cerclis no. OKD980620868*. Albany: New York State Dept of Health; 1990. (Govt-Reports-Announcements-Index; issue 19).
17. Massachusetts Dept of Public Health. *Health assessment for Haverhill municipal landfill, Haverhill Massachusetts, Region 1. Cerclis no. MAD980523336*. Boston: Massachusetts Dept of Public Health. (Govt-Reports-Announcements-Index 1990; issue 07).
18. Environmental Protection Agency. *Superfund record of decision (EPA region 4): powersville landfill Georgia (first remedial action)*. Washington, DC: USEPA September 1987. (Govt-Reports-Announcements-Index 1988; issue 19).
19. Environmental Protection Agency. *Superfund record of decision (EPA Region 9): Operating Industries, Monterey Park, California (first remedial action)*. Washington, DC: USEPA July 1987. (Govt-Reports-Announcements-Index 1988; issue 19).
20. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. *Public health assessment-Dover municipal landfill, Dover, Strafford county, New Hampshire*. Atlanta, GA: ATSDR, 1989 ([http://www.atsdr.cdc.gov/HAC/PHA/dover/dov\\_p2.html](http://www.atsdr.cdc.gov/HAC/PHA/dover/dov_p2.html)).
21. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. *Public health assessment-Port Washington landfill, North Hempstead, Nassau county, New York*. Atlanta, GA: ATSDR, 1991([http://www.atsdr.cdc.gov/HAC/PHA/portwash/por\\_p4.html](http://www.atsdr.cdc.gov/HAC/PHA/portwash/por_p4.html)).
22. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. *Public health assessment-Colesville municipal landfill, Colesville, Broome county, New York*. Atlanta, GA: ATSDR, 1993 ([http://www.atsdr.cdc.gov/HAC/PHA/colesville/cml\\_p2.html](http://www.atsdr.cdc.gov/HAC/PHA/colesville/cml_p2.html)).
23. Environmental Protection Agency (EPA). *Record of Decision (ROD) Abstract Woodlawn county landfill, Cecil county, Maryland*. Rod number:EPA/ROD/R03-93/171,1993(<http://www.epa.gov/superfund/sites/query/rods/r0393171.htm>).
24. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. *Public health assessment-Ripon city landfill, Ripon city, Fond Du Lac county, Wisconsin*. Atlanta: ATSDR, 1993 ([http://www.atsdr.cdc.gov/HAC/PHA/ripon/rcl\\_p2.html](http://www.atsdr.cdc.gov/HAC/PHA/ripon/rcl_p2.html)).
25. Ecolombardia 18. *Studio geologico ed idrogeologico discarica Ecolombardia 18*. Cervesia (Pavia): Ecolombardia, 1987.
26. Zamuda C. Risk at superfund sites: a national perspective. In: Bennett G, Bennett J. (Ed.) *Superfund '87: Proceedings of 8th national conference*; November 16-18; Washington, DC: The Hazardous Materials Control Research Institute; 1987; p. 56-60.
27. Lahl U, Hillebrand W, Wende H. Indirect discharges of industrial and factory effluents into the public sewer system. *Korresp Abwasser* 1991;38(5):614-23.
28. Air Resource Board-Department of Health Services, California. *Proposed identification of vinyl chloride as a toxic air contaminant*. Sacramento, 1990.
29. Italia. Decreto legislativo 11 maggio 1999, n. 152. Disposizioni sulla tutela delle acque dall'inquinamento e recepimento della direttiva 91/271/CEE concernente il trattamento delle acque reflue urbane e della direttiva 91/676/CEE relativa alla protezione delle acque dall'inquinamento provocato dai nitrati provenienti da fonti agricole. *Gazzetta Ufficiale - Serie Generale* n.124, 29 maggio 1999.
30. Italia. Decreto ministeriale 25 ottobre 1999, n. 471. Regolamento recante criteri, procedure e modalità per la messa in sicurezza, la bonifica e il ripristino ambientale dei siti inquinati, ai sensi dell'articolo 17 del Decreto legislativo 5 febbraio 1997, n. 22, e successive modificazioni e integrazioni. *Gazzetta Ufficiale - Serie Generale* n. 293, 15 dicembre 1999.
31. Italia. Decreto legislativo 2 febbraio 2001, n. 31. Attuazione della direttiva 98/83/CE relativa alla qualità delle acque destinate al consumo umano. *Gazzetta Ufficiale - Serie Generale* n. 52, 3 marzo 2001.
32. Comunità Europea. Direttiva 1999/31/CE del Consiglio del 26/4/99 relativa alle discariche di rifiuti. *Gazzetta Ufficiale delle Comunità Europee* L182, 16 luglio 1999.