

## **Aree Syndial esterne al sito multisocietario di Brindisi - Valutazione del rischio da inalazione vapori**

La presente appendice riporta le valutazioni effettuate in merito al percorso di inalazione dei vapori in quanto dal confronto tra le concentrazioni rilevate nelle acque sotterranee nell'ultimo monitoraggio dell'aprile 2012 e le Concentrazioni Soglia di Rischio (CSR) calcolate ed associate al percorso di inalazione vapori outdoor, risultano superamenti di queste ultime per cloruro di vinile ed 1,1-dicloroetilene in corrispondenza del piezometro GP032.

I "Criteri metodologici per l'applicazione dell'analisi di rischio assoluta ai siti contaminati", rev.2, 2008, indicano tra le opzioni di verifica del percorso di inalazione vapori il campionamento dell'aria ambiente e del gas, come segue:

*"Si evidenzia che le equazioni per il calcolo dei fattori di volatilizzazione, in ambienti aperti (outdoor) e chiusi (indoor) rappresentano la capacità attuale di descrizione matematica dei fenomeni nell'ambito di applicazione di un Livello 2 di Analisi di Rischio. Laddove l'applicazione di tali equazioni determini un valore di rischio non accettabile per la via di esposizione inalazione di vapori outdoor e/o indoor, dovranno essere eventualmente previste campagne di indagini (misure di soil-gas, campionamenti dell'aria indoor e outdoor) allo scopo di verificare i risultati ottenuti mediante l'applicazione del modello di analisi di rischio."*

Dal momento che in area G non è possibile effettuare il campionamento dei gas interstiziali, vista la prossimità della falda al piano campagna, syndial nel settembre 2013 ha attivato il campionamento del gas in uscita dal sottosuolo tramite flux chamber in corrispondenza del piezometro GP032. Inoltre, sono stati prelevati un campione di acqua di falda e un campione di aria ambiente al fine di verificare l'effettiva presenza dei composti di interesse nelle diverse matrici ambientali.

### **1. CAMPIONAMENTO DELLE MATRICI AMBIENTALI – ACQUE SOTTERRANEE, GAS E ARIA AMBIENTE**

Il campionamento delle acque sotterranee in corrispondenza del piezometro GP032 è stato effettuato secondo le indicazioni del "Piano di Caratterizzazione Aree Esterne", CH2M Hill, febbraio 2007. Il protocollo analitico ha previsto l'analisi dei composti già analizzati nelle campagne di giugno-luglio 2011, novembre 2011 e marzo-aprile 2012, ovvero:

- Arsenico;
- Idrocarburi Aromatici (BTEX);
- Composti Alifatici Clorurati Cancerogeni;
- Composti Alifatici Clorurati non Cancerogeni;
- Clorobenzeni;
- Idrocarburi totali (espressi come n-esano).

Dal momento che in area G non è possibile effettuare il campionamento dei gas interstiziali, vista la prossimità della falda al piano campagna, syndial ha effettuato il campionamento del

gas in uscita dal sottosuolo tramite camera di flusso posizionata nei pressi del piezometro GP032.

La camera di flusso è un sistema impiegato per valutare le emissioni di sostanze volatili dal piano campagna.

Una camera di flusso è un sistema chiuso costituito da una cappa di flusso utilizzata per isolare e campionare le emissioni gassose, provenienti da una superficie di terreno, dalle condizioni ambientali esterne, in particolar modo dall'influenza del vento. All'interno della camera, mediante una linea di collegamento posizionata sulla cupola, viene insufflata aria secca e pulita a portata controllata (l'aria è insufflata da bombola o pompata previo stadio di depurazione) al fine minimizzare il gradiente di concentrazione tra il gas interstiziale e l'atmosfera della camera e ottenere un buon miscelamento. La camera di flusso è in grado di captare le emissioni di vapore acqueo dalla superficie del terreno, così come le emissioni di composti organici volatili (VOCs). Il campionamento delle sostanze organiche volatili dalla camera di flusso è stato effettuato tramite canister, ovvero tramite contenitori in acciaio inox utilizzati per il campionamento "in toto" dei composti volatili. La foto seguente mostra la linea di campionamento.



Il campionamento dell'aria ambiente è stato effettuato in corrispondenza del piezometro GP032 tramite canister alla quota di 1,6 m dal piano di calpestio al fine di ottenere una misura delle concentrazioni in prossimità dell'altezza di normale respirazione (breathing zone).



## 2. RISULTATI ANALITICI

I risultati delle analisi di laboratorio effettuate sulle tre diverse matrici ambientali campionate sono riportati nella tabella seguente, in cui sono evidenziate in grassetto le concentrazioni superiori al limite di rilevabilità analitica (LR):

**Tabella 1 – Concentrazioni in acqua di falda, flux chamber e aria ambiente**

Analita	CSC acque (µg/l)	CSR acque (µg/l)	GP032 - acque (µg/l)	GP032 aria (camera di flusso) (µg/mc)	GP032 - aria (a 1,6 mt da p.c.) (µg/mc)
<b>benzene</b>	1	12.599	<b>3.070</b>	<b>1,97</b>	<0,26
<b>etilbenzene</b>	50	170.000	<b>150</b>	<b>0,53</b>	<0,32
stirene	25	310.000	<b>28</b>	<0,42	<0,41
<b>toluene</b>	15	530.000	<b>570</b>	<b>4,67</b>	<b>1,11</b>
<b>m,p-xilene</b>	20	190.000	<b>220</b>	<b>1,98</b>	<0,68
<b>o-xilene</b>	10	180.000	<b>170</b>	<b>0,66</b>	<0,31
<b>clorometano</b>	1,5	-	<0,0434	<b>8,39</b>	<b>1,69</b>
cloroformio	0,15	6.931	<b>6.270</b>	<0,43	<0,42
<b>cloruro di vinile</b>	0,5	<u>3.752</u>	<b>18.500</b>	<b>0,57</b>	<0,22
1,2-dicloroetano	3	9.583	<b>1.910</b>	<0,34	<0,33
<b>1,1-dicloroetilene</b>	0,05	<u>738</u>	<b>6.290</b>	<b>3,59</b>	<0,32
tricloroetilene	1,5	40.060	<b>1.350</b>	<0,45	<0,44
tetracloroetilene	1,1	8.048	<b>1.670</b>	<0,53	<0,52
esaclorobutadiene	0,15	3.200	<0,0114	<0,73	<0,72
<b>1,1-dicloroetano</b>	810	5.100.000	<b>14.500</b>	<b>10,9</b>	<0,28
1,2-dicloroetilene (cis+trans)	60	178.518	<b>3.350</b>	-	-
1,2-dicloroetilene (cis)	-	-	<b>2730</b>	<0,31	<0,30
<b>1,2-dicloroetilene (trans)</b>	-	-	<b>620</b>	<b>3,63</b>	<0,33
1,2-dicloropropano	0,15	8.910	<b>10,3</b>	<0,41	<0,40
1,1,2-tricloroetano	0,2	19.923	<b>1990</b>	<0,49	<0,47
1,2,3-tricloropropano	0,001	279	<0,00927	<0,67	<0,66
1,1,2,2-tetracloroetano	0,05	10.226	<0,00463	<0,52	<0,51
1,1,1-tricloroetano	-	-	<0,0695	<0,41	<0,40
metilene cloruro	0,15 (ISS)	10.000	<b>33,5</b>	<0,32	<0,31
bromoformio	-	-	-	<0,69	<0,68
1,2-dibromoetano	-	-	-	<0,59	<0,58
bromodichlorometano	-	-	-	<0,61	<0,59
dibromoclorometano	-	-	-	<0,63	<0,62
clorobenzene	40	470.000	<b>1.500</b>	<0,35	<0,34
1,2-diclorobenzene	270	-	<b>1,68</b>	-	-
<b>1,4-diclorobenzene</b>	0,5	33.435	<b>2,64</b>	<b>0,74</b>	<0,49
1,2,4-triclorobenzene	190	-	<b>0,45</b>	-	-
1,2,4,5-tetraclorobenzene	1,8	-	<0,219	-	-
pentaclorobenzene	5	-	<0,267	-	-
esaclorobenzene	0,01	-	<0,032	-	-
idrocarburi totali (come n-esano)	350	8.293	<b>6390</b>	-	-
<b>idrocarburi alifatici C5-C8</b>	-	-	-	<b>277</b>	<b>60,2</b>
<b>idrocarburi alifatici C9-C12</b>	-	-	-	<b>11,8</b>	<b>2,43</b>

Analita	CSC acque (µg/l)	CSR acque (µg/l)	GP032 - acque (µg/l)	GP032 aria (camera di flusso) (µg/mc)	GP032 - aria (a 1,6 mt da p.c.) (µg/mc)
idrocarburi aromatici C9-C10	-		-	<0,939	<0,917

I risultati delle analisi effettuate mostrano che i composti rilevati in concentrazioni superiori alle CSR sono 1,1-dicloroetilene e cloruro di vinile, in analogia a quanto emerso nel campionamento dell'aprile 2012.

Inoltre, gli unici composti che si ritrovano in tutte e tre le matrici analizzate in concentrazioni eccedenti i limiti di rilevabilità analitica sono il toluene e gli idrocarburi. Tutti i composti clorurati sono presenti in aria in concentrazioni inferiori al LR, ad eccezione del clorometano. Tale sostanza è stata rilevata in aria e nel gas mentre nelle acque sotterranee è stata rilevata in concentrazioni inferiori al LR.

Analizzando i risultati delle concentrazioni rilevate nelle acque sotterranee e dalla camera di flusso, si denota inoltre che unicamente i BTEX e 5 composti clorurati (cloruro di vinile, 1,1-dicloroetilene, 1,1-dicloroetano, 1,2-trans-dicloroetilene e 1,4 diclorobenzene) si ritrovano in entrambe le matrici mentre la maggior parte dei clorurati rilevati nelle acque sotterranee dal piezometro GP032 sono presenti nel gas in concentrazioni inferiori al LR. Le analisi effettuate in aria ambiente indicano poi, che i vapori in uscita dal sottosuolo dei 5 composti clorurati sopracitati miscelano con l'aria circostante ed arrivano al punto di esposizione in concentrazioni sempre inferiori ai limiti di rilevabilità analitica con l'unica eccezione del toluene.

### 3. CALCOLO DELLA CONCENTRAZIONE NELLA ZONA DI MISCELAZIONE E VERIFICA DEL RISCHIO DA INALAZIONE VAPORI

Il flusso di sostanze organiche volatile misurato tramite camera di flusso (e riportato dal laboratorio) è stato utilizzato per il calcolo dell'apporto del sottosuolo alle concentrazioni in aria ambiente inalata da un recettore umano presente sul sito ( $C_{out,max}$ ), in accordo al Box Model, utilizzando la seguente formula:

$$C_{out,max} = \frac{F_{max} L}{v h}$$

dove

$F_{max}$  [mg/(m<sup>2</sup>\*s)] flusso di inquinante in uscita dal sottosuolo

L [m] lunghezza della sorgente secondo la direzione del vento (410 m, sorgente E-G)

h [m] altezza del box model (6,3 m)

v [m/s] velocità del vento (3,56 m/s a 6,3 m di altezza)

Le concentrazioni in aria così determinate e riportate in tabella 2 sottostante, danno contezza dell'apporto del sottosuolo alle concentrazioni totali di contaminanti in aria ambiente e pertanto possono essere utilizzate per la verifica in modalità diretta dei rischi associati al percorso di inalazione vapori outdoor.

**Tabella 2 – Flusso di sostanze emesso dal sottosuolo e concentrazioni in zona di miscelazione**

<b>Analita</b>	<b>GP032 Flusso in uscita dal suolo mg/(mq*s)</b>	<b>Concentrazione nella zona di miscelazione mg/m3</b>
benzene	5,03E-07	2,65E-06
etilbenzene	1,34E-07	9,19E-06
toluene	1,19E-06	2,18E-05
m,p-xilene	5,04E-07	9,22E-06
o-xilene	1,67E-07	3,06E-06
clorometano	2,14E-06	3,91E-05
cloruro di vinile	1,45E-07	2,65E-06
1,1-dicloroetilene	9,17E-07	1,68E-05
1,1-dicloroetano	2,78E-06	5,08E-05
1,2-dicloroetilene (trans)	9,27E-07	1,69E-05
1,4-diclorobenzene	1,89E-07	3,45E-06
idrocarburi alifatici C5-C8	7,07E-05	1,29E-03
idrocarburi alifatici C9-C12	3,01E-06	5,50E-05

Le concentrazioni calcolate sono state quindi inserite in input al software RISC 5 per il calcolo del rischio in modalità diretta. Le proprietà chimico-fisiche e tossicologiche assunte per i composti rilevati corrispondono ai parametri riportati nella banca dati messa a punto dall'Istituto Superiore di Sanità (ISS) e dall'Istituto Nazionale per l'Assicurazione contro gli Infortuni sul Lavoro (INAIL ex ISPESL) e dall'Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale (ISPRA ex APAT), revisione del 2009. I parametri di esposizione sono i valori di default previsti dai Criteri Metodologici APAT Rev. 2 2008.

La tabella seguente mostra i risultati dei calcoli effettuati con il software RISC 5.

**Tabella 3 – Rischi da inalazione vapori outdoor**

<b>Analita</b>	<b>Concentrazione nella zona di miscelazione mg/m3</b>	<b>Rischio cancerogeno</b>	<b>Rischio tossico</b>
benzene	2,65E-06	1,1E-08	1,3E-04
etilbenzene	9,19E-06	ND	1,0E-06
toluene	2,18E-05	ND	1,8E-06
m,p-xilene	9,22E-06	ND	5,4E-06
o-xilene	3,06E-06	ND	1,8E-06
clorometano	3,91E-05	1,0E-08	1,8E-04
cloruro di vinile	2,65E-06	3,4E-09	1,1E-05
1,1-dicloroetilene	1,68E-05	1,2E-07	3,5E-05
1,1-dicloroetano	5,08E-05	ND	4,3E-05
1,2-dicloroetilene (trans)	1,69E-05	ND	9,9E-05
1,4-diclorobenzene	3,45E-06	3,5E-09	1,8E-06
idrocarburi alifatici C5-C8	1,29E-03	ND	2,7E-03
idrocarburi alifatici C9-C12	5,50E-05	ND	1,1E-04
<b>TOTALE</b>		<b>1,5E-07</b>	<b>3,3E-03</b>

La tabella soprastante mostra che il rischi singoli e cumulati determinati a partire dalle concentrazioni di sostanze organiche volatili che passano dal sottosuolo alla zona di miscelazione, sono sempre inferiori ai limiti di tollerabilità previsti dal D.Lgs 152/06 e s.m.i. e pertanto il rischio di inalazione vapori dalla falda per i recettori dell'area in esame risulta accettabile.

#### 4. ASSENZA DI RISCHIO IN AMBIENTE DI LAVORO

Nella Tabella 4 sottostante sono riportati i valori di concentrazione misurati in aria ambiente (e tramite camera di flusso) per tutti gli analiti riportati nei rapporti di prova.

Nella stessa tabella sono anche riportati i limiti di esposizione professionale TLV-TWA dell'ACGIH e quelli del D.Lgs. 81/2008 e s.m.i. Quali limiti di esposizione professionale da applicare sono stati considerati i valori del D.Lgs. 81/2008 e, ove mancanti, quelli dell'ACGIH.

**Tabella 4 – Rischi da inalazione vapori outdoor associati alle concentrazioni totali rilevate in aria ambiente**

Analita	GP032 GAS (tramite flux-chamber) (µg/mc)	GP032 - ARIA (a 1,6 mt da p.c.) (µg/mc)	D.Lgs. 81/2008 VALORE LIMITE 8hr (µg/mc)	ACGIH 2012 TLV-TWA (µg/mc)
<b>benzene</b>	<b>1,97</b>	<0,26	3.250	-
<b>etilbenzene</b>	<b>0,53</b>	<0,32	442.000	-
stirene	<0,42	<0,41	-	85.000
<b>toluene</b>	<b>4,67</b>	<b>1,11</b>	192.000	-
<b>m,p-xilene</b>	<b>1,98</b>	<0,68	221.000	-
<b>o-xilene</b>	<b>0,66</b>	<0,31	221.000	-
<b>clorometano</b>	<b>8,39</b>	<b>1,69</b>		103.000
cloroformio	<0,43	<0,42	1.0000	-
<b>cloruro di vinile</b>	<b>0,57</b>	<0,22	7.700	-
1,2-dicloroetano	<0,34	<0,33	-	40.500
<b>1,1-dicloroetilene</b>	<b>3,59</b>	<0,32	-	20.000
tricloroetilene	<0,45	<0,44	-	54.000
tetracloroetilene	<0,53	<0,52	-	170.000
esaclorobutadiene	<0,73	<0,72	-	210
<b>1,1-dicloroetano</b>	<b>10,9</b>	<0,28	412.000	-
1,2-dicloroetilene (cis)	<0,31	<0,30	-	793.000
<b>1,2-dicloroetilene (trans)</b>	<b>3,63</b>	<0,33	-	793.000
1,2-dicloropropano	<0,41	<0,40	-	46.000
1,1,2-tricloroetano	<0,49	<0,47	-	55.000
1,2,3-tricloropropano	<0,67	<0,66	-	60.000
1,1,2,2-tetracloroetano	<0,52	<0,51	-	6.900
1,1,1-tricloroetano	<0,41	<0,40	555.000	-
metilene cloruro	<0,32	<0,31	-	174.000
bromoformio	<0,69	<0,68	-	5.200
1,2-dibromoetano	<0,59	<0,58	-	-
bromodiclorometano	<0,61	<0,59	-	-
dibromoclorometano	<0,63	<0,62	-	-

Analita	GP032 GAS (tramite flux-chamber) (µg/mc)	GP032 - ARIA (a 1,6 mt da p.c.) (µg/mc)	D.Lgs. 81/2008 VALORE LIMITE 8hr (µg/mc)	ACGIH 2012 TLV-TWA (µg/mc)
clorobenzene	<0,35	<0,34	23.000	-
<b>1,4-diclorobenzene</b>	<b>0,74</b>	<0,49	122.000	-
<b>idrocarburi alifatici C5-C8</b>	<b>277</b>	<b>60,2</b>	72.000	-
<b>idrocarburi alifatici C9-C12</b>	<b>11,8</b>	<b>2,43</b>	-	-
idrocarburi aromatici C9-C10	<0,939	<0,917	-	-

Si evidenzia che le massime concentrazioni rilevate in aria ambiente sono inferiori di almeno 3 ordini di grandezza rispetto ai limiti di esposizione professionale.

Anche il confronto delle concentrazioni rilevate in emissione dal suolo con i limiti di riferimento, benché non appropriato, evidenzia che le concentrazioni in uscita dal sottosuolo sono inferiori ai limiti di qualità dell'aria in ambiente di lavoro di almeno 2 ordini di grandezza.

## 5. CONCLUSIONI

Alla luce delle valutazioni effettuate in merito al percorso di inalazione dei vapori outdoor attraverso le verifiche dirette delle concentrazioni rilevate nelle acque di falda fino all'aria ambiente, è emerso quanto segue.

1. le concentrazioni di composti organici volatili rilevate nelle acque sotterranee si attenuano attraverso i meccanismi di trasporto fino a valori tali da porre un rischio tollerabile, dimostrando la forte attenuazione che queste subiscono prima che i contaminanti possano interessare i lavoratori potenzialmente esposti;
2. i valori delle concentrazioni riscontrate in emissione dal terreno ed in aria ambiente risultano almeno di 2 ordini di grandezza inferiori rispetto ai limiti di riferimento in ambiente di lavoro;
3. le concentrazioni soglia di rischio calcolate, ed associate al percorso di inalazione vapori outdoor, sono sottostimate in quanto sovrastimano l'apporto di vapori dalla falda fino all'aria ambiente.

In conclusione, visti i risultati delle verifiche condotte che mostrano l'assenza di rischio da inalazione vapori outdoor, sarà predisposto un opportuno piano di monitoraggio che consenta di monitorare nel tempo e su base stagionale l'assenza di rischio da inalazione vapori.