



ISTITUTO SUPERIORE DI SANITÀ

**Impatto ambientale e sanitario degli stadi produttivi
e dello smaltimento del cloruro di polivinile (PVC)**

R. Miniero, P. Comba e G. Stacchini

ISSN 1123-3117

Rapporti ISTISAN

99/26

ISTITUTO SUPERIORE DI SANITÀ

**Impatto ambientale e sanitario degli stadi produttivi
e dello smaltimento del cloruro di polivinile (PVC)**

Roberto Miniero (a), Pietro Comba (b) e Giordano Stacchini (b)

(a) Laboratorio di Tossicologia Comparata ed Ecotossicologia

(b) Laboratorio di Igiene Ambientale

ISSN 1123-3117

Rapporti ISTISAN

99/26

Istituto Superiore di Sanità

Impatto ambientale e sanitario degli stadi produttivi e dello smaltimento del cloruro di polivinile (PVC).

Roberto Miniero, Pietro Comba e Giordano Stacchini

1999, 30 p. Rapporti ISTISAN 99/26

In questa rassegna sono riassunti gli impatti sanitari ed ambientali della produzione di polivinilcloruro. Questi impatti sono suddivisi in relazione ai differenti stadi produttivi (sintesi del vinilcloruro, polimerizzazione, "compounding", lavorazione e manifattura dei prodotti), agli usi, al riciclaggio e allo smaltimento. Il cloruro di vinile monomero nell'ambiente di lavoro ed i contaminanti come dibenzodiossine, dibenzofurani, metalli pesanti, esteri dell'acido ftalico ed acido cloridrico nell'ambiente esterno sembrano essere i punti più significativi da considerare per una valutazione dell'impatto di questa importante produzione. In particolare, questi ultimi xenobiotici sono differenzialmente coinvolti nelle emissioni durante il ciclo produttivo, in alcuni usi del prodotto finito, nello smaltimento del polivinilcloruro e in incidenti come gli incendi.

Parole chiave: Policlorodibenzodiossine, Policlorodibenzofurani, Polivinilcloruro, Vinilcloruro

Istituto Superiore di Sanità

Environmental and health impacts of the productive steps and the disposal of Polyvinylchloride (PVC).

Roberto Miniero, Pietro Comba and Giordano Stacchini

1999, 30 p. Rapporti ISTISAN 99/26 (in Italian)

In this review the environmental and health impacts of the polyvinylchloride production and uses are summarized. These impacts are divided according to the different steps of the production (synthesis of vinylchloride, polymerization, compounding, processing, manufacturing of the final products), uses, recycling and disposal. Vinylchloride in the work environment and contaminants as dibenzodioxins, dibenzofurans, heavy metals, phthalic acid esters, hydrochloric acid in the external environment appear to be the major issues to consider in the impact evaluation of this important production. Particularly, these xenobiotics are differentially involved in the emissions during the production, in the disposal of polyvinylchloride, in accidents like fires and in some uses of the finished product.

Key words: Polychlorinated dibenzodioxins, Polychlorinated dibenzofurans, Polyvinylchloride, Vinylchloride

INDICE

Introduzione.....	1
Premessa	2
1. Produzione del PVC grezzo	3
1.1. Processi di produzione	3
1.2. Materiali grezzi e prodotti intermedi	3
1.3. Emissioni e prodotti di scarico formati nei processi di sintesi del VCM e di polimerizzazione del PVC ..	4
1.4. Effetti sanitari e ambientali	6
2. "Compounding"	9
2.1. Descrizione del processo.....	9
2.2. Materiali grezzi	9
2.3. Effetti sanitari	10
2.4. Effetti ambientali.....	12
3. Lavorazione dei semi-prodotti	13
3.1. Emissioni e prodotti di scarico.....	13
3.2. Effetti sanitari	14
4. Uso	15
4.1. Emissioni e scarichi.....	15
4.2. Effetti sanitari e ambientali	16
5. Smaltimento dei rifiuti	17
5.1. Smaltimento dei rifiuti clorurati del processo di produzione.....	17
5.2. Recupero e riciclaggio dei rifiuti di PVC	17
5.3. Combustione dei rifiuti solidi urbani	17
5.4. Discariche	18
5.5. Compostaggio.....	19
5.6. Effetti sanitari e ambientali	19
Conclusioni	22
Bibliografia	24

INTRODUZIONE

Il polivinilcloruro (PVC) è il polimero del vinilcloruro monomero (VCM). E' una plastica utilizzata in applicazioni estremamente diversificate: imbottigliamento delle acque minerali, fabbricazione di tubi, scatole e pellicole, carte di credito, dischi, giocattoli, finestre, porte, rivestimenti murari, pannelli, pavimentazioni di interni, attrezzature sanitarie, guaine per l'isolamento dei cavi elettrici.

La prima sintesi del monomero di base sembra essere stata effettuata nel 1835 mentre nel 1992, la produzione mondiale si aggirava intorno ai 15-20 milioni di tonnellate.

Nelle valutazioni sulla compatibilità ambientale delle produzioni industriali si richiede che vengano analizzati i possibili effetti negativi, sull'ambiente naturale e sull'uomo, di ogni passaggio che compone quella data produzione. Questo approccio, nel caso del polivinilcloruro (PVC), si identifica nella valutazione degli effetti sanitari e ambientali dei processi che vanno dalla sintesi del vinilcloruro monomero allo smaltimento del prodotto usato.

Il PVC rientra nella grande famiglia dei composti organoalogenati. Questo gruppo di composti è stato oggetto di particolari attenzioni da parte di alcuni recenti trattati e convenzioni internazionali.

Il 3 novembre 1995, a Washington, in una riunione patrocinata dallo United Nations Environment Programme (UNEP, 1995a) le nazioni partecipanti hanno riconfermato il loro accordo nei confronti delle sostanze tossiche, bioaccumulabili e persistenti come i composti organoalogenati. In particolare, in accordo alla volontà globale di eliminazione delle emissioni di policlorodibenzodiossine (PCDD) e policlorodibenzofurani (PCDF) si è convenuto che devono essere garantite indagini sulle migliori tecnologie possibili e sostitutive per la riduzione delle sorgenti di contaminazione.

Entro il 2000 dopo una ulteriore serie di riunioni, si attende dalle Commissioni Intergovernative formatesi, uno strumento legale che obblighi tutti i Paesi coinvolti a tali operazioni.

Similmente, in una serie di Convenzioni Internazionali per la prevenzione dell'inquinamento marino come quelle di Oslo, Parigi e Barcellona, sono stati sanciti accordi per stabilire programmi di riduzione degli scarichi di metalli pesanti, organoalogenati ed altri contaminanti (UNEP, 1995b).

Il PVC è oggetto di questi trattati come processo produttivo, in quanto polimero di un organoalogenato, e anche come prodotto finito in quanto costituito da svariate componenti che direttamente, o come "by product", rientrano nelle categorie di sostanze individuate come prioritarie.

In questo rapporto ci si propone, quindi, di evidenziare l'esistenza o meno di possibili impatti sulla salute dell'uomo e dell'ambiente della produzione del PVC e delle fasi successive collegate tanto all'uso quanto allo smaltimento di questo polimero.

PREMESSA

Data la complessità della produzione di PVC in questa relazione sono stati individuati i punti principali del ciclo produttivo. Per ognuno di questi punti è stata effettuata una ricognizione dalle letterature scientifica mirata ad evidenziare l'esistenza o meno di eventuali impatti sulla salute e sull'ambiente. L'articolazione di tale materia e la varietà delle problematiche considerate non consentono una trattazione esaustiva dell'argomento che, tra l'altro, non è tra gli scopi di questa rassegna. Per un ulteriore approfondimento sui singoli argomenti trattati si rimanda perciò ad altri testi.

1. PRODUZIONE DEL PVC GREZZO

1.1. Processi di produzione

Il PVC (polivinilcloruro) viene prodotto dalla polimerizzazione del singolo monomero vinilcloruro (VCM).

Tale produzione si articola fundamentalmente in due fasi:

- a) Sintesi del vinilcloruro monomero (VCM)
- b) Polimerizzazione del VCM a polivinilcloruro (PVC)

1.1.1. Sintesi del vinilcloruro monomero - E' prodotto da un processo continuo bilanciato basato sul cloro e sull'etilene. La sintesi si basa su due stadi:

- Clorurazione dell'etilene (che può avvenire per clorurazione diretta o per ossiclorurazione) per formare EDC (etilene dicloruro)
- Pirolisi dell'EDC per produrre VCM

L'ossiclorurazione potrebbe causare problemi di natura igienico-sanitaria a causa della produzione di sostanze chimiche di scarto (side-product), ma il processo è necessario per consumare il cloruro di idrogeno generato nella pirolisi dell'1,2-dicloroetano.

Cloruro di ferro e di rame vengono utilizzati rispettivamente come catalizzatori per la clorurazione diretta e l'ossiclorurazione.

Durante la distillazione dell'1,2-dicloroetano si forma una frazione di composti bassobollenti, quali cloroetano, 1,2-dicloroetene, triclorometano, tetraclorometano. Nello stesso processo si forma anche una frazione di composti altobollenti: 1,1,2-tricloroetano, tetracloroetano, butani clorurati, composti aromatici clorurati (Cowfer and Magistro, 1983).

1.1.2. Polimerizzazione del VCM a polivinilcloruro (PVC) - Può essere effettuata secondo tre metodi tra cui la polimerizzazione in sospensione è il più importante. La scelta del metodo dipende fundamentalmente dall'uso cui è destinato il prodotto finito (Cowfer and Magistro, 1983).

1.2. Materiali grezzi e prodotti intermedi

I prodotti grezzi e intermedi più importanti nella produzione del PVC sono:

- etilene
- cloro
- 1,2-dicloroetano

- vinilcloruro monomeroⁱ
- idrogeno cloruro o acido cloridrico
- materiali sussidiari nella polimerizzazione.

Tra questi ultimi, i gruppi di composti che vanno sotto la denominazione di "iniziatori" ed "emulsificanti" servono ad ottimizzare il risultato del processo di polimerizzazione. In particolare come "iniziatori" vengono utilizzate sostanze chimiche che generano radicali liberi (e.g. perossidi), in concentrazioni pari allo 0.03-0.1% relativamente al monomero (Davidson and Gartner, 1983).

Gli emulsificanti vengono usati in concentrazioni fino allo 0.5% per mantenere la sospensione che fornisce al polimero la corretta dimensione.

1.3. Emissioni e prodotti di scarico formati nei processi di sintesi del VCM e di polimerizzazione del PVC

1.3.1. Sintesi del vinilcloruro monomero - La sintesi è un processo continuo e chiuso, perciò non c'è contatto con l'uomo quando il processo avanza regolarmente. Talvolta possono formarsi alcuni prodotti altobollenti ed allora si rende necessaria una pulizia manuale dell'impianto. Rilasci e incidenti naturalmente potrebbero anche causare contatto con i composti utilizzati nel processo.

I prodotti di scarto vengono generati dall'ossiclorurazione e dalla pirolisi dell'1,2-dicloroetano ed in quantità minore dalla clorurazione diretta.

Nella clorurazione diretta, i catalizzatori utilizzati nel processo vengono rimossi dall'1,2-dicloroetanoⁱⁱ lavandolo con acqua o per assorbimento su fase solida.

Nel processo di ossiclorurazione si formano, insieme con il cloro che non ha reagito, etilene, ossigeno, idrocarburi clorurati, acqua e un certo numero di gas (come anidride carbonica, monossido di carbonio e azoto). L'1,2-dicloroetano viene lavato con acqua e con una soluzione di idrossido di sodio per rimuovere la contaminazione dell'idrocarburo derivante dalle impurità idrosolubili che si formano durante il processo.

I prodotti di scarto che derivano dalla pirolisi dell'1,2-dicloroetano comprendono acetilene, etilene, clorometano, vinilacetilene, benzene, cloropropene, vinilidene cloruro, 1,1-dicloroetano, triclorometano, 1,1,1-tricloroetano e altri idrocarburi clorurati. Molti dei contaminanti vengono reimmessi in circolo con l'1,2-dicloroetano che non ha reagito.

Un'indagine su sedimenti del Reno ha mostrato un aumento delle concentrazioni di

ⁱ Per queste sostanze sono previsti dei limiti per l'esposizione professionale che spesso differiscono da nazione a nazione. Il limite tecnico di lunga durata per il vinilcloruro, ad esempio, viene fissato in Italia dal DPR 962 in 3 ppm (G.U. n.° 5, 1983). Negli Stati Uniti annualmente viene pubblicata dall'ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists) una lista di valori limite (TLV) per l'esposizione professionale. In questa lista il limite previsto per 8 ore d'esposizione continuativa al vinilcloruro, definito come TLV-TWA (Threshold Limit Value-Time Weighted Average) è di 5 ppm. Il National Institute of Safety and Health, ente governativo Statunitense, ha fissato il TLV-TWA per il vinilcloruro a 1 ppm (F.R., 1990). Questo limite coincide con quello Danese (AT, 1994).

ⁱⁱ L'1,2-dicloroetano è un idrocarburo alifatico pressoché immiscibile con acqua.

policlorodibenzodiossine (PCDD) in prossimità di un impianto di produzione del monomero. Il "pattern"ⁱⁱⁱ degli isomeri (dominano gli otta- ed epta- furani) individua sia qualitativamente sia quantitativamente che la causa di tale aumento di concentrazione, almeno nel recente passato, sia da attribuire all'impianto di VCM. La formazione di policlorodibenzodiossine (PCDD) è stata riconfermata da indagini di laboratorio in cui è stato osservato che il processo di ossiclorurazione è il responsabile della produzione di PCDD e PCDF (Evers et al., 1989).

In una indagine molto recente sulla laguna veneta del gruppo di Di Domenico e Colleghi - Istituto Superiore di Sanità, sono stati rilevati livelli piuttosto elevati di PCDF in un campione di sedimento raccolto nell'area industriale di Porto Marghera. Tale tipo di contaminazione è specifica per alcune produzioni industriali (di Domenico et al., 1995) e la presenza nelle vicinanze di un impianto di produzione del monomero, potrebbe essere messa in correlazione con questa contaminazione.

Rifiuti industriali clorurati provenienti da impianti di produzione di vinilcloruro monomero e del polivinilcloruro contengono sia policlorodibenzodiossine sia policlorodibenzofurani anche in quantità rilevanti. Questi rifiuti includono residui di distillazione, frazioni altobollenti, residui catramosi, prodotti di scarto derivanti dalla pulizia di reattori per la produzione di idrocarburi alifatici clorurati mediante catalizzatori, frazioni pesanti provenienti dalla distillazione del vinilcloruro monomero. Sembra opportuno sottolineare che in alcuni residui sono stati riscontrati 6.37 mg/Kg di TCDD-equivalenti (TE^{iv}) (Stringer et al., 1995).

In un rapporto tecnico della Norsk Hydro a.s., Petrochemical Division (1992), produttrice di VCM, vengono riportati i dati relativi alle emissioni di PCDD e PCDF nell'atmosfera e con le acque di scarico. Rispettivamente, in TE, nell'atmosfera vengono emessi approssimativamente 0.3 g/anno, mentre con le acque di scarico 0.04 g/anno.

Negli Stati Uniti sono state caratterizzate le emissioni di diossine e furani da impianti

ⁱⁱⁱ Il termine si riferisce al contributo di ciascun componente entro un singolo gruppo di isomeri. Esemplicando: diossine, furani ad altri composti sono presenti nell'ambiente e in altre matrici sempre come miscele formate da più composti. Nell'ambito di una struttura molecolare di base, entro il gruppo di sostanze chimiche che chiamiamo diossine, esistono numerose posizioni sulla struttura occupate da atomi di idrogeno che possono essere sostituiti da atomi di cloro. Distingueremo, quindi, i composti a seconda del grado di sostituzione (diossine, furani, ecc.) come tetra -, penta -, esa -, epta -, e otta-sostituiti. Poiché le posizioni in cui queste sostituzioni possono avvenire sono più numerose rispetto al numero di sostituenti presenti distingueremo 22 tetraclorodibenzodiossine, 28 pentaclorodibenzofurani, ecc.. Il pattern si riferisce, infatti, al contributo relativo di ogni componente al singolo gruppo di isomeri (tetra -, penta -, ecc.). Poiché le emissioni degli impianti industriali dipendono dalle produzioni industriali specifiche l'analisi del pattern è un tipo di indagine molto utile per rilevare l'origine della contaminazione.

^{iv} Come già osservato in una precedente nota le policlorodibenzodiossine e i policlorodibenzofurani si presentano sempre in miscele con un pattern definito. Come verrà osservato in seguito la "Diossina" o tetraclorodibenzodiossina (TCDD) più tossica è la 2,3,7,8-tetracloro-dibenzodiossina. Poiché le altre diossine hanno una tossicità inferiore a questa si è convenuto a livello internazionale di esprimere e di normare i quantitativi di PCDD con il termine TE (TCDD-equivalenti). A ogni componente della miscela si da un peso tossicologico numerico comparato al peso massimo che è attribuito alla 2,3,7,8-TCDD. A questo si sommano i singoli contributi di ogni componente e si ha il valore TE.

di produzione dell'etilene dicloruro, del vinilcloruro e polivinilcloruro. Nel PVC, in particolare, non sono stati rilevati livelli di diossine o furani mentre la presenza di questi xenobioti, per quanto molto ridotta, è stata confermata nelle acque di scarico (Carroll et al., 1996). In seguito, sempre nell'ambito dello stesso studio, sono stati caratterizzati i livelli di PCDD e PCDF nei solidi sospesi degli impianti di trattamento delle acque di scarico degli stessi impianti industriali (Carroll et al., 1997). I livelli riscontrati in questo studio variano tra 0.0028 e 5.9 ng/g mentre è stato calcolato che l'emissione annuale di PCDD/F con i solidi delle acque di scarico si colloca tra 1.3 e 40 grammi TE. La stima più probabile, però, sembra essere tra 2.7 e 11 grammi TE (Carroll et al., 1997).

1.3.2. Polimerizzazione del VCM a polivinilcloruro (PVC) - I processi di polimerizzazione sono processi definiti "batch" cioè il cloruro di vinile, gli iniziatori e materiali sussidiari vengono mescolati in un reattore. Durante queste operazioni è possibile il contatto professionale.

La polimerizzazione raggiunta mediante sospensione ed emulsione viene effettuata in soluzioni acquose. E' plausibile perciò che il processo possa causare emissioni con le acque di scarico, anche se il quantitativo può essere molto ridotto, al momento in cui la polimerizzazione raggiunga l'equilibrio ed il prodotto sia raffinato. L'acqua di scarico contiene vinilcloruro disciolto, gli iniziatori (che si degradano durante il processo), i materiali sussidiari utilizzati per la sospensione e i detergenti. Il vapore proveniente dallo "stripping" del vinilcloruro potrebbe contenere vinilcloruro, in quantitativi non conosciuti.

1.3.3. Incendi e incidenti - Il VCM è piuttosto infiammabile perciò il pericolo di incendi in caso di rilascio è consistente (Cowfer and Magistro, 1983).

1.4. Effetti sanitari e ambientali

1.4.1. Vinilcloruro - Il vinilcloruro monomero è un gas, pertanto l'esposizione umana riguarda principalmente l'ambiente di lavoro delle aziende che producono o che lavorano il VCM.

In indagini di una ventina di anni fa vengono riportati per l'esposizione professionale livelli nell'ambiente di lavoro oscillanti tra 0.1 e 30 ppm (IARC, 1979). Anche i residenti che vivono vicino agli impianti industriali o ad aree di scarico del PVC potrebbero essere esposti alle emissioni del monomero. In un lavoro è riportata una concentrazione media annuale di VCM nell'aria entro 1-3 Km di distanza dall'impianto industriale di 3 ppb (Janus et al., 1994).

L'azione cancerogena del VCM fu inizialmente dimostrata da Viola nei roditori (Viola 1969; Viola 1970; Viola et al., 1971). Successivamente, un vasto progetto sperimentale di Maltoni e coll. (Maltoni et al., 1974; Maltoni et al., 1975; Maltoni 1977; Maltoni et al., 1981) dimostrò che il VCM dopo somministrazione per via inalatoria e ingerimento, produceva angiosarcomi epatici in ratti, topi e criceti, e inoltre induceva un

ampio spettro di tumori a carico di diversi organi e tessuti.

I primi tre casi di angiosarcoma epatici in lavoratori esposti a VCM furono segnalati negli USA da Creech e Johnson (1974) e in Italia da Maltoni (1974). Il dato fu confermato da osservazioni effettuate in Gran Bretagna (Baxter et al., 1977) e in Canada (Dalorme et al., 1978). Altri casi italiani, negli anni seguenti, furono riportati da Chiappino et al. (1982), Brugnami et al. (1988), Chiozzini et al. (1988).

Al fine di avere un quadro sistematico della mortalità per causa specifica dell'incidenza dei tumori fra i lavoratori esposti a VCM, a partire dai primi anni settanta sono stati svolti studi di coorte in diversi paesi; rassegne di questi studi sono state presentate da Doll (1988) e Pirastu et al. (1991). Quest'ultimo lavoro riporta i risultati di uno studio di mortalità relativo a 5946 lavoratori dei nove impianti italiani per la produzione del cloruro di vinile, relativa al periodo 1952-1988; lo studio ha confermato l'accresciuto rischio di tumori epatici (angiosarcomi e altri istotipi) fra questi lavoratori. Sempre nel 1991 è stato pubblicato lo studio policentrico coordinato dall'Agenzia Internazionale per la Ricerca sul Cancro (Simonato et al., 1991), relativo ai lavoratori del VCM/PVC di Italia, Gran Bretagna, Norvegia e Svezia. Anche la coorte della IARC segnala l'accresciuto rilascio di neoplasie epatiche fra gli esposti a VCM. Lo studio italiano è stato aggiornato sino al 1995 per quanto riguarda la coorte di Porto Marghera (Pirastu et al., 1997). Nell'intero periodo in esame, fra i dipendenti del petrolchimico si sono avuti 11 decessi per tumore epatico contro 5.7 attesi; fra gli addetti alle autoclavi si sono osservati 6 decessi contro gli 0.8 attesi.

Quattro ulteriori casi sono stati identificati mediante la raccolta sistematica di dati clinici e patologici ("best evidence"); dei 15 casi complessivi, 5 erano angiosarcomi, 5 epatocarcinomi, 3 cancro-cirrosi e 2 di istotipo ignoto. Casi di tumori epatici primitivi diversi dall'angiosarcoma fra gli esposti a VCM sono stati riscontrati anche in Germania (Lelbach, 1996).

Segnalazioni di aumenti del rischio di tumore della vescica (Jones et al., 1988), melanoma (Storetvedt Heldeas et al., 1984 e 1987; Lundberg et al., 1993) e neoplasie linfomopoietiche (Smulevich et al., 1988) non hanno sinora avuto adeguate conferme, e non è stato possibile pervenire a conclusioni definitive sullo spettro d'azione del VCM al di fuori del tumore epatico.

Dati relativamente più consistenti suggeriscono un accresciuto rischio di tumore polmonare per gli addetti all'insacco del PVC. Questa ipotesi è stata formulata da Waxweiler et al. (1983), e supportata da Wagoner (1983) sulla base di dati epidemiologici, clinici e sperimentali (Szende et al., 1970; Frongia et al., 1974). Un significativo aumento di mortalità per tumore polmonare è stato osservato da Pirastu et al. (1997) fra gli addetti all'insacco del petrolchimico di Marghera e di alcune cooperative di insaccatori ivi operanti in regime di appalto.

Per quanto riguarda il rischio di angiosarcoma epatico nella popolazione residente in prossimità di stabilimenti per la produzione di VCM/PVC, lo studio condotto in Gran Bretagna sull'incidenza della patologia tra la metà degli anni 70 e 80 non ha rilevato la presenza di casi di origine diversa da quella professionale (Elliott e Kleinschmidt, 1997).

Un aumento statisticamente significativo di anomalie congenite è stato riportato in

comunità viventi vicino a impianti di produzione di VCM/PVC (Clement, 1991, cit. in Johnston and Troendle, 1993). Ad ogni modo il vinilcloruro è classificato internazionalmente come sostanza cancerogena. Negli animali causa il cancro in numerosi tessuti, sembra cioè una sostanza chimica il cui effetto non sia organo specifico. È classificato dall'UE nella categoria 1, cioè come sostanza nota per gli effetti cancerogeni sull'uomo (Direttiva 95/72/CEE, 1° settembre 1993). Una classificazione analoga viene data dalla Commissione Consultiva Tossicologica Nazionale (CCTN, 1992), e dall'Agenzia Internazionale per la Ricerca sul Cancro (IARC, 1987). Sembrerebbe perciò che il cancro debba essere preso in considerazione come effetto critico associato con le basse concentrazioni di VCM normalmente osservate.

1.4.2. Cloro - E' un gas molto reattivo che ha un effetto irritante sulle mucose, sugli occhi, sulla gola fino alle prime vie aeree inferiori.

Nessuna informazione è stata trovata sulle concentrazioni di cloro nella produzione di VCM, che, però, dovrebbe risultare più bassa di 0.15 ppm, la concentrazione media in una azienda statunitense produttrice cloro (Patty, 1981).

1.4.3. 1,2-dicloroetano (DCE, EDC) - E' assorbito rapidamente attraverso esposizione inalatoria, cutanea e attraverso il tratto gastrointestinale.

Il DCE è mutageno in colture cellulari, in batteri e in Drosophila melanogaster. Il composto, inoltre, è cancerogeno in topi e ratti dopo essere stato somministrato per via orale (IPCS, 1987).

Nessun dato è stato riscontrato sui livelli di concentrazione del DCE nell'industria del PVC; ma in industrie in cui il DCE è utilizzato come solvente sono stati misurati livelli da 0.1 a 800 mg/m³. I lavoratori esposti ad alte concentrazioni mostrano irritazioni degli occhi, nausea, vomito, perdita di appetito e perdita di peso (IPCS, 1987).

L'1,2-dicloroetano anche dopo un'efficiente purificazione delle acque di scarico può ritrovarsi nelle acque superficiali, nelle quali risulta solo leggermente degradabile.

Naturalmente anche i composti usati come iniziatori, che rilasciano radicali liberi, potrebbero presentare un rischio per la salute, nonostante vengano utilizzati in piccole quantità, a causa della loro reattività con i sistemi biologici.

2. "COMPOUNDING"

2.1. Descrizione del processo

In questo processo il PVC grezzo viene mescolato con un certo numero di additivi. Il tipo di polimero e la scelta degli additivi dipendono dalla manipolazione a cui deve essere sottoposto il PVC grezzo e all'uso finale cui è destinato.

2.2. Materiali grezzi

2.2.1. *Plastificanti* - Sono divisi in tre gruppi principali:

- esteri dell'acido carbossilico
- fosfatotriesteri
- trimellitati

I primi sono i più usati; gli ftalati, da soli costituivano nel 1979 il 61% della produzione dei plastificanti negli Stati Uniti (IPCS, 1992). Il 77% del milione di tonnellate di plastificanti prodotte annualmente in Europa sono impiegate nella manifattura del PVC. Il dietilesilftalato (DEHP) costituisce, in particolare, il 50% del mercato dei plastificanti (Norsk Hydro, 1992). Il rilascio di plastificanti nel corso della produzione di PVC morbido può rappresentare una quota significativa dell'immissione ambientale (Johnston and Troendle, 1993). Un altro plastificante, più di recente, ha in parte sostituito gli ftalati: il di-2-etilesiladipato (DHEA) (Page and Lacroix, 1995).

I diversi plastificanti potrebbero essere usati anche in combinazione per dare le proprietà richieste. Nel PVC flessibile si possono trovare contenuti in plastificanti fino al 50% del suo peso totale (Norsk Hydro, 1992).

2.2.2. *Stabilizzanti* - Sono usati per prevenire la degradazione causata dal calore o dai raggi UV. Come stabilizzanti vengono utilizzati sali metallici, organici e inorganici, composti epossidici e fosfati. I tubi in PVC sono normalmente stabilizzati con organostannici o con stabilizzatori al piombo, mentre calcio, zinco e stabilizzatori privi di metallo vengono usati nel PVC per alimenti. Il PVC trasparente non contiene piombo. Questa classe di composti viene usata nella misura dello 0.5-3.0% (peso/peso) in relazione alle varie formulazioni di PVC e al tipo di applicazione finale (Norsk Hydro, 1992).

Nel 1985 il 12% della produzione mondiale di cadmio era utilizzata come stabilizzante del PVC. Dal 1977 al 1985 l'uso del cadmio come stabilizzante ha subito un considerevole declino, principalmente come risultato di fattori economici (IPCS, 1992). Questo declino è continuato dopo il 1985 anche se sembra che il PVC contenente cadmio come stabilizzante, così come il piombo, sia ancora in circolazione (Vinyl

Institute, 1998; Federal Register, 1998).

2.2.3. Pigmenti e colori - Molti coloranti e pigmenti di origine organica ed inorganica vengono usati per colorare le formulazioni di PVC opache e trasparenti in cui possono essere presenti in concentrazioni comprese tra lo 0.1 e il 4.0% in peso del PVC grezzo (Norsk Hydro, 1992).

Nel 1985 circa il 22% della produzione mondiale di cadmio era destinata alla preparazione dei pigmenti (IPCS, 1992). Tali pigmenti risultano in genere molto stabili al calore e vengono usati, per esempio, per i materiali plastici delle automobili (Stoepler, 1991). Sebbene il suo uso sia stato bandito in alcuni Paesi è consistente l'ipotesi che PVC contenente cadmio sia ancora in circolazione in altri dove la normativa è meno restrittiva.

2.2.4. Ritardanti di fiamma - Sono usati specialmente nel PVC flessibile che ha un minor contenuto in cloro rispetto al PVC rigido a causa della percentuale inferiore di PVC nel prodotto finito e che risulta, perciò, facilmente infiammabile. Nel PVC vengono usati ritardanti di fiamma clorurati come, ad esempio, paraffine clorate. Inoltre vengono comunemente usati decabromobifenil -, esabromobifenil -, decabromobifenilettere e tetrabromobifenolo. In quest'area di applicazione si usano anche dei composti che agiscono sinergicamente con i ritardanti diretti di fiamma. Tali composti sono gli ossidi di stagno o zinco e di antimonio (Norsk Hydro, 1992). In particolare gli ossidi di antimonio e di molibdeno si usano a una concentrazione pari al 5% rispetto al peso del PVC grezzo (Norsk Hydro, 1992).

I ritardanti di fiamma quando risulta necessario, come nei materiali da costruzione, vengono utilizzati in concentrazioni fino al 10-20% del totale.

2.2.5. PVC - La presenza ipotizzata di PCDDs e PCDFs nelle sospensioni di PVC vergine è stata causa di grande preoccupazione nel recente passato. Il MAFF e l'EPA svedese hanno rilevato questa presenza in due occasioni (Swedish EPA, 1993; MAFF, 1995). Recentemente, però, è stato messo a punto un metodo analitico estremamente affidabile per l'estrazione di PCDDs e PCDFs dalle sospensioni di PVC (Wagenaar et al., 1996). Con questo metodo, contrariamente a quanto evidenziato in precedenza, non sono state riscontrate concentrazioni rilevabili di questi contaminanti, nonostante l'impiego di tecniche strumentali particolarmente sensibili (Wagenaar et al., 1996).

2.3. Effetti sanitari

2.3.1. Ftalati - E' stata ripetutamente dimostrata la migrazione del DEHP nel sangue dell'uomo a causa dell'uso di PVC in prodotti medicali come sacche per dialisi e plasmatiche, cateteri, tubi (Belegaud, 1987).

In un lavoro viene descritto un effetto avverso sulla funzione polmonare di neonati prematuri causato dal DEHP dei tubi dei respiratori meccanici (Roth et al., 1988).

Per quanto riguarda gli effetti a lungo termine, due vecchie indagini dell'Italia e dell'Unione Sovietica riportano di effetti neurotossici ed epatotossici, a seguito esposizioni industriali fino a 66 mg/m^3 anche se in uno studio successivo tali effetti non sono stati pienamente confermati (Nielsen et al., 1985).

Il DEHP mostra proprietà teratogene ed embriotossiche nei topi in relazione alla quantità di dose somministrata, mentre i saggi di mutagenesi hanno dato risultati negativi. In ogni caso è stato rilevato che questa sostanza ha la capacità di indurre la trasformazione cellulare e che, in particolare, evidenzia proprietà cancerogene sia nel topo sia nel ratto (IPCS, 1992). Attualmente il dibattito sul suo meccanismo d'azione è molto intenso.

2.3.2. Altri plastificanti - Il Di-Octil-Adipato (DOA) viene usato sempre più frequentemente come plastificante anche se non è stato sufficientemente testato per gli effetti tossicologici. Il DOA risulta, comunque, mutageno nei ratti e provoca una diminuzione di fertilità nel topo. Questo composto mostra una elevata specie-specificità d'azione come dimostrato dall'insorgenza di tumore epatico nel topo ma non nel ratto dopo esposizioni prolungate (IARC, 1982).

Tra i fosfatotriesteri viene usato il tri-*o*-cresil fosfato (ToCP). Intossicazioni di massa sono state osservate in molte popolazioni che hanno usato inavvertitamente olio di oliva mescolato con ToCP. Anche nell'ambiente di lavoro sono stati riportati casi di neurotossicità legata a questo composto (Cavalleri e Cosi, 1978).

2.3.3. Stabilizzanti - Composti del piombo come stearato di piombo, ftalato di piombo, solfato e carbonato di piombo vengono usati come stabilizzanti per il PVC. L'impatto potenziale dell'industria del PVC deve essere visto anche rispetto alle sostanze chimiche che entrano a far parte della produzione. Essendo il piombo un elemento neurotossico, i lavoratori esposti a composti del piombo possono andare incontro a problemi di natura neurofisiologica come amnesia e difficoltà nella concentrazione, fino a sindromi neurofisiologiche di maggior gravità. Ciò è stato descritto in altre lavorazioni in cui il piombo entrava come componente principale della produzione (Tsuchiya, 1979).

Un altro tipo di stabilizzatori sono i saponi al cadmio-bario costituiti da acidi grassi saturi e insaturi. Poiché risultano molto stabili alla temperatura e alla luce vengono usati per applicazioni particolari come il PVC delle finestre (Stoeppler, 1991). Non ci sono informazioni specifiche su esposizione e danni alla salute dovuti a questi composti anche se ciò non può essere escluso a causa della presenza di metalli come il cadmio ed il piombo (Vinyl Institute, 1998).

L'organo target del cadmio è il rene, dove produce danni irreversibili. Alcuni composti del cadmio sono anche considerati cancerogeni (Stoeppler, 1991).

2.3.4. Ritardanti di fiamma - Il PVC non è molto infiammabile anche se l'uso dei plastificanti può rendere necessaria l'aggiunta di composti come l'antimonio triossido, lo zinco borato e i composti del molibdeno.

L'antimonio triossido è irritante per la cute e manifesta un effetto dannoso a livello

cardiaco. Il composto risulta cancerogeno per gli animali (Groth, et al., 1986).

Il molibdeno è un metallo in tracce essenziale per l'uomo a livelli di 100-500 µg. Un intake maggiore può produrre un danno epatico simile a quello che si osserva nell'epatite. Questo effetto è stato osservato sia in individui esposti professionalmente sia in persone viventi in aree con un elevato contenuto di molibdeno nel suolo. La continua esposizione professionale ha causato nei lavoratori un aumento di pneumoconiosi (Friberg, 1979).

2.3.5. Pigmenti - I pigmenti inorganici includono pigmenti con metalli pesanti come piombo e cadmio, ferro o titanio sotto forma di ossidi. Questi composti possono causare problemi sanitari in seguito all'inalazione delle polveri.

2.4. Effetti ambientali

Gli effetti ambientali durante il processo di "compounding" sono probabilmente limitati ai plastificanti. Gli altri additivi sono generalmente usati solidi in piccole quantità e generalmente non vengono distribuiti nell'ambiente attraverso i condotti di ventilazione.

L'emissione di maggior rilevanza degli ftalati nell'ambiente è atmosferica. Solo una piccola frazione raggiunge direttamente l'ambiente acquatico, ma si può assumere, che una significativa ricaduta atmosferica contamina l'ambiente acquatico e terrestre (ICPS, 1992). Il DEHP biodegrada solo leggermente nell'ambiente acquatico. Gli ftalati vengono accumulati negli organismi acquatici con fattori di bioconcentrazione oscillanti tra 100 e 10000 (ICPS, 1992).

Esiste, infine, una significativa preoccupazione per la presenza di metalli altamente tossici tra gli additivi (Norsk Hydro, 1992). In caso di incendi o di processi di combustione in genere tali metalli potrebbero essere rimessi in circolazione in quanto non sono legati alla matrice polimerica del PVC.

3. LAVORAZIONE DEI SEMI-PRODOTTI

Vengono usati un gran numero di metodi differenti per la lavorazione del PVC, di cui alcuni sono specifici per PVC rigidi mentre altri lo sono per PVC flessibili anche se il confine tra le due categorie non risulta molto netto.

3.1. Emissioni e prodotti di scarico

Come nel processo precedente le emissioni più importanti sono costituite dal VCM e dai plastificanti, anche se la maggior parte del VCM e dei plastificanti evapora durante il precedente processo di "compounding". In particolare, negli impianti industriali che producono cavi elettrici le concentrazioni di VCM sono tipicamente al di sotto di 1 ppm (IARC, 1979).

Il PVC non è molto stabile al calore, ma l'aggiunta degli stabilizzanti può ovviare a ciò almeno temporaneamente. Uno stretto controllo del processo è in ogni caso necessario per prevenire la decomposizione termica. In caso di surriscaldamento accidentale o di rilascio di componenti calde possono essere emessi un certo numero di composti dal PVC che si degrada. La formazione del vinilcloruro è limitata, ma potrebbero formarsi monossido di carbonio, benzene e altri idrocarburi aromatici come in qualsiasi altro processo di combustione.

Gli effetti sanitari derivanti da incidenti professionali e gli effetti sull'ambiente sono già stati descritti in precedenza.

3.1.1. Produzioni difettose - I processi descritti producono un certo quantitativo di scarti che possono essere riciclati. Questa possibilità risulta significativamente ridotta qualora vengano utilizzati determinati additivi. Inoltre nel caso in cui i materiali siano andati incontro a surriscaldamento il riciclaggio è difficile in quanto l'inizio della decomposizione riduce la loro resistenza. Questo materiale sarà poi smaltito attraverso discariche e inceneritori.

3.1.2. Incendi e incidenti - Nel caso di incendi nelle industrie di produzione si potrebbero formare sia idrogeno cloruro sia un certo numero di composti clorurati incluse policlorodibenzodiossine (PCDD) e policlorodibenzofurani (PCDF)^v. La corrosione delle strutture indotta dalla formazione di acido cloridrico e la presenza delle policlorodibenzodiossine (PCDD), innalzano significativamente il costo degli interventi di decontaminazione.

^v Nel caso in cui tra i ritardanti di fiamma siano stati usati composti aromatici bromurati si potrebbero formare diossine e furani polibromurati (IPCS, 1994).

3.2. Effetti sanitari

L'inalazione di polveri in PVC produrrebbe effetti tossici di natura cancerogena nei polmoni con un meccanismo d'azione implicante tanto la particella in sé quanto la presenza di VCM in essa contenuto (Wagoner, 1983). Inoltre la probabilità che queste polveri siano anche causa di pneumoconiosi non può essere esclusa (Studnicka et al., 1995). Indagini sugli effetti che la lavorazione del PVC può avere su lavoratrici in gravidanza hanno evidenziato un aumento dell'incidenza di malformazioni nei nascituri, inclusa una riduzione di peso durante la crescita (Ahlborg et al., 1987). Inoltre, in studi condotti nel 1981 è stato riscontrato che il 3% dei lavoratori esposti a queste polveri mostrava delle alterazioni funzionali nei polmoni (Mastrangelo et al., 1981).

4. USO

4.1. Emissioni e scarichi

Problemi associati all'uso di prodotti in PVC sono principalmente dovuti all'evaporazione dei plastificanti (ftalati, primariamente DEHP, e adipati, soprattutto DEHA) e alla formazione di idrogeno cloruro, di policlorodibenzodiossine (PCDD) e di altre sostanze a causa degli incendi che possono svilupparsi in edifici nei quali sono presenti grandi quantità di PVC. Esiste però una possibilità teorica anche per l'evaporazione del vinilcloruro monomero perché tutti i prodotti in PVC contengono, anche se in minima parte, monomero libero. A tal riguardo, sembra che il PVC proveniente dall'Est Europeo abbia un contenuto di VCM libero molto elevato.

4.1.1. Emissioni durante l'uso - Gli ftalati evaporano dal PVC plastificato in quanto non sono chimicamente legati al polimero. La velocità di migrazione è determinata da proprietà fisiche e chimiche dell'ambiente o del mezzo circostante. Wams (1987) ha calcolato che il tasso di migrazione in acqua risulta essere dell'1% mentre quello in aria dello 0.1%.

Gli ftalati e gli adipati sono liposolubili e la migrazione dei plastificanti è facilitata dal contatto con i grassi. La velocità di migrazione aumenta con il contenuto di grasso dell'alimento. La migrazione di ftalati e adipati dai film in polivinilcloruro e polivinilidene cloruro agli alimenti è stata ripetutamente dimostrata. Alcune analisi effettuate in Canada hanno documentato livelli fino a 310 $\mu\text{g/g}$ di di-2-ethylhexyl adipato (DEHA) in formaggi avvolti in film di PVC (Page and Lacroix, 1995).

4.1.2. Incendi - La formazione di PCDD e PCDF in combustioni accidentali di PVC è stata dimostrata con certezza da vari autori. In laboratorio, simulando una situazione di incendio, sui tamponi usati per campionare il condensato dei fumi, sono stati riscontrati livelli di PCDD e PCDF nell'intervallo di 0.2-1.2 $\mu\text{g TE/m}^2$ (Christmann et al., 1989). I policlorodibenzofurani (PCDF) risultavano presenti in concentrazioni sostanzialmente maggiori delle policlorodibenzodiossine (PCDD) (Christmann et al., 1989; Theisen et al., 1989). Entrambi gli studi mostrano che la combustione del PVC rigido comporta la produzione di un maggior quantitativo di diossine rispetto ai furani della combustione del PVC plastificato. Recentemente una indagine sui fumi, provenienti da un incendio simulato di PVC, condotta da Merk et al. (1995), sono stati riscontrati alti livelli di PCDD e PCDF.

In un caso, dopo un incendio di un deposito di materiali contenenti PVC, una considerevole contaminazione da policlorodibenzodiossine e policlorodibenzofurani è stata rilevata in animali domestici usati per l'alimentazione ed in animali selvatici fino ad una distanza di 2.5 Km ca. dall'incendio (Theisen et al., 1997). A causa dell'elevata concentrazione di PCDF/PCDD evidenziata, si è reso necessario intraprendere misure

restrittive nell'ambito del consumo degli alimenti provenienti dalla zona, eliminare gli animali non più idonei per il consumo e decontaminare l'area colpita (Theisen et al., 1997).

In prodotti per l'infanzia sono ancora presenti stabilizzanti come piombo e cadmio, come già affermato nelle sezioni precedenti (Vinyl Institute, 1998), e in un numero del Federal Register dello stesso anno (1998) viene riportata una richiesta della "Consumer Product Safety Commission" rivolta ai produttori per eliminare l'uso del piombo dai prodotti per l'infanzia.

4.2. Effetti sanitari e ambientali

L'esposizione agli ftalati e adipati potrebbe avvenire attraverso:

- migrazione nel grasso di cibi attraverso il contatto PVC-alimento;
- uso clinico del PVC plastificato;
- inalazione in stanze parzialmente ricoperte con PVC plastificato;
- giocattoli per bambini;
- prodotti sanitari.

I fogli usati per l'impacchettamento di cibi sono primariamente utilizzati per la carne (80%) e in quantità minore per frutta e vegetali (15-20%). Il PVC utilizzato per l'impacchettamento degli alimenti è plastificato principalmente con gli adipati.

5. SMALTIMENTO DEI RIFIUTI

5.1. Smaltimento dei rifiuti clorurati del processo di produzione

Particolare attenzione meritano gli scarti ed i residui dei processi intermedi della linea produttiva. Valori elevati di TCDD-equivalenti come quelli riportati da Stringer et al. (1995) spingono a tenere in grande considerazione questo tipo di rifiuto ed il suo smaltimento.

5.2. Recupero e riciclaggio dei rifiuti di PVC

Il PVC scartato sia dalla produzione sia dopo l'uso viene riciclato in minima parte o smaltito attraverso l'incenerimento o in discarica. E' probabile che molto del PVC scartato dalla filiera produttiva venga riciclato nello stesso impianto di produzione.

Il PVC proveniente da consumatori privati e uffici non viene recuperato e viene smaltito in maniera tradizionale.

5.3. Combustione dei rifiuti solidi urbani

Durante il processo di combustione primaria, nella camera di combustione, avviene un'evaporazione di plastificanti e altri additivi.

I prodotti della prima reazione partecipano ad ulteriori reazioni e si formano un certo numero di prodotti di reazione secondari.

Alla completa combustione del PVC si formano solo anidride carbonica, acqua e acido cloridrico. Alla combustione incompleta si formano monossido di carbonio e un certo numero di composti organici incluse le policlorodibenzodiossine (PCDD) e i policlorodibenzofurani (PCDF).

5.3.1. Processi secondari coinvolgenti il cloro - Come descritto sopra, i prodotti di reazione della combustione primaria incompleta prende parte alle reazioni secondarie. Queste reazioni avvengono nelle zone di combustione dell'inceneritore, nel boiler o nel precipitatore elettrostatico; sono in genere molto complesse ed il loro studio è reso problematico dalle difficoltà nel campionamento e nell'analisi.

Poiché la presenza di PCDD e PCDF nelle ceneri degli inceneritori fu scoperta nel 1978, è stato effettuato un certo numero di studi per esaminare la formazione di questi prodotti da processi di combustione; ne è nato poi un lungo dibattito internazionale, tuttora in corso, riguardo al meccanismo di formazione di questi composti (Hansen and

Dean, 1987; NATO, 1988).

Diverse indagini di laboratorio hanno mostrato che PCDD e PCDF si formano durante il processo di combustione e di pirolisi del PVC puro (Rappe, 1987; Theisen et al., 1989; Christmann et al., 1989).

Molti studi hanno cercato di correlare la quantità di cloro presente nel combustibile di inceneritori con la formazione di composti policlorurati organici. Da alcuni di questi studi emerge che la quantità di cloro al di sopra di una certa soglia può rappresentare un fattore di incremento nella produzione di PCDD e PCDF. Questa soglia si collocherebbe tra l'1-2% del cloro dei rifiuti (Halonen et al., 1993; Mattila et al., 1992; Lenoir et al., 1991; Ruuskanen et al., 1994).

Altri studi, in maniera assolutamente contrastante, hanno ipotizzato l'assenza di una correlazione tra la presenza di PVC nel rifiuto e la formazione di PCDDs e PCDFs (Giuliano et al., 1989; Hassel et al., 1992; Mark, 1994).

In ogni caso è da sottolineare, che gli studi basati sull'utilizzo di impianti di incenerimento in scala reale sono poco controllabili dal punto di vista sperimentale e, soggetti a interferenze dovute a processi di combustione incontrollati.

Dopo una lunga indagine, il Ministero dell'Ambiente Danese ha concluso che la quantità di diossine formata durante l'incenerimento dei rifiuti era influenzata dalla proporzione di PVC presente (Miljøstyrelsen, 1989; cit. in Norsk Hydro, 1992).

Nel 1993 Rappe, nell'ambito del "Workshop on the state of the art of the determination of PCDDs and PCDFs", ancora una volta sottolinea la mancanza di prove certe che attestino con sicurezza che la riduzione del contenuto in PVC negli inceneritori ridurrebbe conseguentemente le emissioni di PCDD e PCDF (Rappe, 1994).

A questa problematica si aggiunge quella relativa alla presenza nella matrice polimerica di pigmenti e stabilizzanti. I metalli pesanti utilizzati in questi due gruppi di composti si ritrovano nel residuo solido dell'incenerimento o nei prodotti acidi della pulizia del camino. La quantità di prodotti acidi di pulizia è correlata alla quantità di acido cloridrico nel fumo del camino. Il quantitativo di acido cloridrico dipende dal contenuto di cloro presente nel PVC e in altre sorgenti che si trovano nei rifiuti. La presenza di ioni cloruro facilita la mobilizzazione dei metalli presenti richiedendo per questo prodotto di pulizia uno smaltimento in condizioni controllate.

5.4. Discariche

Il PVC si suppone sia degradato nelle discariche come risultato dell'influenza meccanica, microbica e chimica nel corso del tempo, risultante nel rilascio di esteri dell'acido ftalico, metalli pesanti e altri additivi.

Anche i prodotti residuali dell'incenerimento vengono smaltiti in discariche. L'applicazione di metalli alcalini, usati per prevenire il rilascio iniziale di alcuni elementi, può favorire la dissoluzione di metalli come il piombo sotto forma di composti idrossilati solubili (Förstner et al., 1991).

Le ceneri provenienti dal "boiler" e dallo "economizzatore" degli inceneritori

contengono elevate quantità di metalli pesanti che sono prontamente disponibili per il rilascio nelle normali condizioni di smaltimento. Persino i normali metodi di tamponamento con calce non sembrano essere efficaci per limitare questo rilascio. Questo fenomeno sembra essere dipendente dalla temperatura di combustione, dal pH delle ceneri risultanti, dalle loro dimensioni e dalla speciazione dei metalli (Sawell et al., 1988).

5.5. Compostaggio

5.5.1. Degradazione - Nel compostaggio dei rifiuti domestici c'è una grossolana divisione tra i componenti organici e soffici, grandi componenti in plastica e componenti metalliche che vengono scartate.

Nei composti finali il contenuto in plastica è presente nella misura dello 0.5-2%. Può essere stimato che il PVC e altre plastiche contribuiscono con il 10-15% al contenuto in piombo dei composti. Durante il processo di compostaggio la temperatura raggiunge i 60-70 °C e il PVC e altre plastiche si degradano parzialmente.

Metalli pesanti, esteri dell'acido ftalico e altri additivi possono essere rilasciati e possono contaminare il composto con la conseguenza che il suo uso come fertilizzante potrebbe produrre una contaminazione diffusa del suolo.

5.5.2. Emissioni - si stima che i metalli rilasciati siano relativamente immobili nei composti e che rappresentino un problema solo a seguito della degradazione che avviene nel caso del suo utilizzo in agricoltura.

Il cadmio può costituire un problema maggiore rispetto a quello del piombo a causa della sua maggiore mobilità nel suolo.

5.6. Effetti sanitari e ambientali

5.6.1. Policlorodibenzodiossine (PCDD) e policlorodibenzofurani (PCDF) (IPCS, 1989) - La 2,3,7,8-TCDD o TCDD è la più tossica delle policlorodibenzodiossine (PCDD) così come le clorosostituzioni, nelle posizioni 2,3,4,7,8, identificano il più tossico dei policlorodibenzofurani (PCDF) (2,3,4,7,8-PCDF). Le indagini sugli effetti acuti hanno infatti mostrato che i composti con le sostituzioni di cloro nelle posizioni 2,3,7,8 sono i più tossici e che la tossicità decresce con l'aumento del grado di sostituzione.

La tossicità acuta della 2,3,7,8-TCDD determinata in animali da esperimento mostra una grandissima variazione tra le specie. Il "range" di concentrazioni in grado di evocare risposte di tossicità acuta è molto ampia e vanno da circa 1 µg/Kg di peso corporeo a 5000 µg/Kg di peso corporeo.

Gli effetti osservati sugli animali sono molti, ma il principale effetto è il

cambiamento patologico nei tessuti epiteliali. Due effetti principali sono stati osservati in tutti gli animali saggiati: diminuzione del peso corporeo e atrofia del timo con conseguenze sul piano immunitario. Inoltre, in diverse specie sono stati osservati danni al fegato, agli organi riproduttivi, al tratto gastrointestinale, alla tiroide, al pancreas, alle ghiandole surrenali ed effetti sul sangue e sul midollo osseo.

La TCDD è stata esaminata anche per effetti a lungo termine. Il composto è cancerogeno per i ratti e i topi a bassissime dosi dopo la somministrazione orale. I tumori sono stati riscontrati in diversi tessuti.

Nei ratti si possono riscontrare effetti fetotossici con edema, emorragie e una fertilità ridotta con un aumento limitato di peso nella prole.

Altre indagini hanno dimostrato effetti immunotossici, induzioni enzimatiche, una riduzione di peso, e un'alterazione del metabolismo della vitamina A.

Alla luce di una valutazione delle evidenze epidemiologiche e sperimentali, la IARC ha recentemente inserito la TCDD nella prima classe di cancerogenesi (sicuramente cancerogeno per l'uomo) (IARC, 1997).

Nell'ambiente la prima via di dispersione delle policlorodibenzodiossine (PCDD) è l'atmosfera. Altre sorgenti di contaminazione menzionate in precedenza sono le acque di scarico degli impianti industriali.

In acqua, le policlorodibenzodiossine (PCDD) sono molto stabili e, fondamentalmente, nessun microrganismo è in grado di degradarle. L'assorbimento sulla matrice organica è il fattore più importante che, da un lato, contribuisce alla scomparsa dall'acqua delle PCDD, dall'altro, produce dei livelli di bioaccumulo elevatissimi negli organismi con fattori di bioconcentrazione^{vi} compresi tra 2000-30000.

Le PCDD si legano in maniera molto forte alle particelle del suolo con la conseguenza che la mobilità risulta estremamente ridotta. Esistono pochi dati relativi alla tossicità di queste sostanze nei confronti della fauna del suolo.

In questi ultimi anni sta emergendo il ruolo della diossina come agente in grado di interferire con il metabolismo ormonale degli organismi (EPA, 1997).

Pur in assenza di argomentazioni definitive, il potenziale impatto si manifesterebbe con uno squilibrio di alcune attività endocrine in grado di interferire con la riproduzione e l'accrescimento degli organismi con prevedibili conseguenze sulla dinamica delle popolazioni (EPA, 1997).

5.6.2. Cadmio - Il cadmio viene disperso nell'ambiente principalmente mediante l'atmosfera e le acque di scarico. Gli effetti dannosi per gli organismi acquatici sono molto diffusi e, in particolare, nelle acque dolci possono manifestarsi a partire da concentrazioni di 0.1-0.2 µg/l di metallo. Il cadmio si bioaccumula negli organismi con fattori di bioconcentrazione che arrivano fino a 1000.

Il cadmio nel suolo è mobile (Ihnat and Fernandes, 1996) e risulta biodisponibile per l'accumulo nelle piante. Grano e avena ritengono approssimativamente il 20% del

^{vi} Il fattore di bioconcentrazione è il rapporto che indica la capacità potenziale della sostanza di essere accumulata da organismi viventi. Ad es. se nell'ambiente acquatico riscontriamo una concentrazione della sostanza pari ad 1, nell'organismo - tenendo conto di un fattore di bioconcentrazione pari a 30000 - avremo una concentrazione potenziale della sostanza in esame pari a 30000.

cadmio atmosferico mentre cavoli e carote circa il 50%. Questo elemento costituisce ancora un'emergenza internazionale a livello alimentare, limitatamente ad alcuni prodotti carnei e ad alcuni prodotti vegetali, come si evince dal rapporto tecnico della Cooperazione Scientifica dell'Unione Europea sulle Questioni Correlate agli Alimenti (Scientific Co-operation on Questions Relating to Food, 1995).

Della tossicità del cadmio si è già accennato in precedenza. L'esposizione professionale, in particolare, comporta tanto problemi renali quanto polmonari. Il trasferimento dall'ambiente all'uomo attraverso la catena alimentare è altamente probabile (Stoeppler, 1991).

5.6.3. Piombo - Il piombo è un noto neurotossico i cui effetti sono stati osservati negli animali selvatici, in quelli domestici e nell'uomo. Rientra con facilità nella catena alimentare umana attraverso gli alimenti, esposizione che si aggiunge a quella ambientale tipica dei centri urbani ed a quella professionale. Possono essere ascritte al piombo anche nefropatie ed effetti cardiotoxici (Ewers and Schlipkötter, 1991). Recentemente, inoltre, è stata presa in seria considerazione la probabilità che il piombo ed i suoi composti possano risultare cancerogeni nell'esposizione professionale (Vainio, 1997).

Il piombo è distribuito nell'ambiente attraverso il trasporto atmosferico e attraverso le acque di scarico e la sua deposizione è spesso concentrata vicino alla sorgente di emissione. Le sue concentrazioni nei corsi d'acqua prospicienti insediamenti industriali possono raggiungere anche 100 µg/l. In aggiunta, nei fanghi degli impianti di depurazione urbani, si possono trovare concentrazioni di piombo varianti da 2000 a 8000 mg/Kg. Il piombo è pressoché immobile nel suolo dove forma un grande numero di composti organici e inorganici, mentre in ambiente acquatico si adsorbe sulle particelle organiche in sospensione e si bioaccumula in organismi come pesci e molluschi.

5.6.4. Acido cloridrico - E' un composto molto reattivo e che contribuisce all'acidificazione locale dell'area in cui viene emesso. E' stato stimato che l'acido cloridrico contribuisce con l'1.5% all'acidificazione totale atmosferica. Gli effetti sono visibili in maniera molto evidente in prossimità della sorgente di inquinamento ed i vantaggi ambientali derivanti da una sua riduzione nelle emissioni sono evidenti.

CONCLUSIONI

L'emissione di PCDD e PCDF come "by product" da parte dell'industria del VCM/PVC è certamente diminuita nel tempo ma permane, seppure a livelli inferiori, tanto come emissione atmosferica quanto come scarichi nel comparto acqua. I quantitativi prodotti, però, risultano inferiori ad altre sorgenti di emissione, almeno nei paesi industrializzati. Probabilmente, la fase della produzione che risulta il maggiormente coinvolta nella formazione di PCDD/F è il processo di ossiclorurazione. La produzione di queste sostanze durante la combustione incontrollata di PVC, soprattutto se sostenuta da agenti infiammabili, è stata sufficientemente provata anche se non è chiaro il loro meccanismo di formazione a partire dai loro precursori. Lo stesso può essere affermato nell'incenerimento da parte di inceneritori di rifiuti solidi contenenti PVC; questi inceneritori possono essere distinti grossolanamente in due categorie: la prima comprendente inceneritori di ultima generazione in grado di portare fino al limite della soglia di non rilevanza la presenza di PCDD e PCDF; la seconda comprendente inceneritori di vecchia generazione in cui è ancora possibile trovare una correlazione tra contenuto in PVC del rifiuto e la produzione di PCDD e PCDF. Ciò risulta più probabile per impianti di incenerimento specifici che trattano grandi quantità di PVC rispetto al volume totale dei rifiuti trattati.

Nel ciclo produttivo del PVC e nell'ambito della sua utilizzazione possono essere individuate due vie principali di esposizione degli organismi: professionale ed ambientale. Nel primo sembra essere ancora preminente l'esposizione al VCM soprattutto nel caso di incidenti e nello stadio produttivo della polimerizzazione, anche se l'esposizione nello stesso ambito ad altre sostanze chimiche che entrano nella composizione del prodotto finito non può essere trascurata. Particolare attenzione, a questo proposito, va fatta ai limiti di esposizione. Vi è infatti ampio e generalizzato accordo sul fatto che il VCM sia un cancerogeno umano; al tempo stesso i limiti proposti sono diversi e non sembrano riconducibili a procedure di "risk assessment" adeguatamente esplicitate. In campo ambientale, come già è stato affermato, possiamo distinguere esposizioni industriali propriamente dette e esposizioni relative all'incenerimento di materiali o rifiuti contenenti PVC. In quest'ambito, di particolare rilevanza appare l'emissione dovuta all'attività di recupero di metalli come ad esempio il rame proveniente da cavi rivestiti con PVC o in fonderie che utilizzano rottami ferrosi.

Nei paesi con economie in via di sviluppo, dove le leggi di tutela sanitaria ed ambientale sono meno restrittive, la situazione descritta potrebbe non essere la stessa ed il loro contributo al bilancio di massa globale per queste sostanze potrebbe essere di gran lunga superiore.

La tossicità di queste sostanze dovrebbe essere presa in considerazione anche in relazione a tematiche emergenti come le azioni tossiche sul sistema endocrino degli organismi. Fondamentalmente in quest'ambito non si conoscono ancora relazioni dose-risposta, ma la portata potenziale di questi effetti potrebbe essere ampia se correlata alla

presenza ubiquitaria di queste ed altre sostanze che presentano caratteristiche analoghe.

Sembrerebbe importante, tra l'altro, approfondire i vari aspetti relativi al destino ambientale ed alla tossicità dei plastificanti vista la situazione di esposizione a cui gli organismi, compreso l'uomo, vengono esposti.

Il rischio di incidente è un fattore da prendere in seria considerazione nella valutazione della compatibilità ambientale e sanitaria di una produzione industriale. In questo caso i rischi sono legati specialmente alle emissioni di VCM e cloro gassoso dalle industrie del polimero, ed alla formazione dell'acido cloridrico, policlorodibenzodiossine (PCDD) e policlorodibenzofurani (PCDF) negli incendi delle costruzioni abitative e commerciali.

In prospettiva, è da raccomandare una maggiore integrazione dei dati epidemiologici, tossicologici ed ecotossicologici al fine di fornire basi scientifiche alla formulazione di processi decisionali sulla compatibilità della produzione del VCM/PVC, e sulla messa a punto di nuove normative in questo settore.

BIBLIOGRAFIA

- ACGIH (1996). Threshold Limit Values for Substances and Physical Agents and Biological Exposure Indices. Compiled by the American Conference of Governmental Industrial Hygienists, Cincinnati, Ohio.
- AHLBORG, G., BJERKEDAHN, T., EGENÄS, J. (1987). Delivery outcome among women employed in the plastics industry in Sweden and Norway. *American Journal of Industrial Medicine* 12, 507-517.
- AT. At-auvisuig Nr. 3.1.0.2, Graensevaerdier for stoffer og materialer, Juli 1994, København: Arbejdstilsynet, 1994.
- BAXTER, P. J., ANTHONY, P. P., MACSWEEN, R. N. M., SCHEUER, P. J. (1977). Angiosarcoma of the liver in Great Britain, 1963-73. *Br Med. Journal* 1977; 919-921.
- BELEGAUD, J. (1987). Le di (2 ethylhexyl) phtalate, le di (2 ethylhexyl) adipate: Aspects toxicologiques. Evaluation des risques. *In* Le Dossier du PVC, GECOM, 1987.
- BRUGNAMI, G., ABBRITTI, G., MORELLI, A., MALTONI, C., SOLINAS, A., PELLICCIOLI, G. (1988). Liver Angiosarcoma in a vinyl chloride polymerisation plant worker. Report of the seventh Italian case. *Med. Lav.* 1988; 79, 34-41.
- CARROLL, W. F. JR, BORRELLI, F. E., GARRITY, P. J., JACOBS, R. A., LEWIS, J. W., MC CREEDY, R. L., WESTON, A. F. (1996). Characterisation of emissions of dioxins and furans from ethylene dichloride (EDC), vinyl chloride monomer (VCM) and polyvinyl chloride (PVC) facilities in the United States. I Resin, treated waste water, and ethylene dichloride. *Organohalogen Compounds* 1996; 27, 62-67.
- CARROLL, W. F. JR, BORRELLI, F. E., JACOBS, R. A., LEWIS, J. W., MC CREEDY, R. L., TUKOVAK, D. R., WESTON, A. F. (1997). Characterisation of emissions of dioxins and furans from ethylene dichloride (EDC), vinyl chloride monomer (VCM) and polyvinyl chloride (PVC) facilities in the United States. *Organohalogen Compounds* 1997; 32, 447-450.
- CAVALLERI, A., COSI, V. (1978). Polyneuritis incidence in shoe-factory workers: cases report and etiological considerations. *Arch. Environ. Health.* 192-197.
- CCTN (1992). Commissione Consultiva Tossicologica Nazionale. Raccolta dei pareri espressi nel 1991. Serie Relazioni Istituto Superiore della Sanità, ISTISAN 92/1, marzo 1992.
- CHIAPPINO, G., BERTAZZI, P. A., BARONI, M., MASINI, T. (1982) Hepatic Angiosarcoma from vinyl chloride. Report of a new Italian case. *Med. Lav.* 1982; 6, 555-563.
- CHIOZZINI, G., SAGGIORO, A., PALLINI, P., VALSECCHI, M., MAGAROTTO, G. C., SCATTOLIN, A., NARDIN, M., POLACCO, A., OLIBONI, E. (1988). Angiosarcoma epatico da cloruro di vinile: nuovo caso italiano. *Med. Lav.* 1988; 79, 24-33.
- CHRISTMANN, W., KASISKE, D., KLÖPPEL, K. D., PARTSCHT, H., ROTARD, W. (1989). Combustion of polyvinylchloride - an important source for the formation of PCDD/PCDF. *Chemosphere* 19; 1-6, 387-392.

- COWFER, J. A., MAGISTRO, A. J. (1983). Vinyl chloride and Polyvinyl chloride. In: Kirk-Othmer (Ed): Encyclopaedia of Chemical Technology.- John Wiley and Sons Inc., New York. 3rd Ed, pp. 865-885.
- CREECH, J. L., JOHNSON, M. N. (1974). Angiosarcoma of liver in the manufacture of polyvinyl chloride. *J Occup. Med. (special communication)* 1974; 16, 150-151.
- DALORME, F., THERIAULT, G. (1978). Ten cases of Angiosarcoma of the liver in Shawinigan, Quebec. *J Occup. Med.* 1978; 20, 338-340.
- DAVIDSON, J. A., GARDNER, K. L. (1983). Vinyl polymers (PVC). In: Kirk-Othmer (Ed): Encyclopaedia of Chemical Technology. John Wiley and Sons Inc., New York. 3rd Ed, pp. 886-936.
- DI DOMENICO, A., LA ROCCA, C., RODRIGUEZ, F., CONTI, L., CREBELLI, R., CROCHI, B., FERRI, F., IACOVELLA, N., TURRIO-BALDASSARRI, L., ZIEMACKI, G. (1995). Ecotossicologia ed effetti biologici di inquinanti inorganici e organici nel sistema lagunare veneziano. Caratterizzazione dei microinquinanti chimici a maggiore potenziale mutageno nei mitili e nel loro habitat. *Rapporti Istituzionali* 95/3.
- Direttiva 95/72/CEE della Commissione del 1° settembre 1993 recante diciannovesimo adeguamento al progresso tecnico della direttiva 67/548/CEE del Consiglio, concernente il riavvicinamento delle disposizioni legislative, regolamentari ed amministrative degli Stati Membri relative alla classificazione, all'imballaggio ed all'etichettatura delle sostanze pericolose (93/72/CEE). G. U. n° L. 258 del 16/10/1993.
- DOLL, R. (1988). Effects of exposure to vinyl chloride. An assessment of the evidence. *Scandinavian Journal of Work, Environment and Health* 14, 61-78.
- DPR 10 settembre 1982, n° 962; attuazione della Direttiva (CEE) n° 78/610 relativa alla protezione sanitaria dei lavoratori esposti al cloruro di vinile monomero; G.U. n° 5 del 6 gennaio 1983.
- ELLIOTT, P., KLEINSCHMIDT, K. (1997). Angiosarcoma of the liver in Great Britain in proximity to vinyl chloride sites. *Occup. Environ. Med.* 1997; 54, 14-18.
- EVERS, E. H. G., BURING, M., OLIE, K., GOVERS, H. (1989). Catalytic oxichlorination processes of aliphatic hydrocarbons of new industrial sources of PCDDs and PCDFs. In: *Dioxin '89*, Toronto, Canada.
- EWERS, V., SCHLIPKÖTER, H. W. (1991). Lead, In: *Metals and Their Compounds in the Environment*, E. Merian (Ed.), VCH Weinheim, 971-1014.
- Federal Register, Consumer product Safety Commission, Notice of Approval of Guidance Document on Lead in consumer product, 63 (14), January 22, 1998.
- FÖRSTNER, V., COLOMBI, C., KISTLER, R. (1991). Dumping of wastes, In: *Metals and Their Compounds in the Environment*, E. Merian (Ed.), VCH Weinheim, 333-356.
- FRIBERG, L. (1979). Molybdenum. In *Handbook on the Toxicology of Metals*, L. Friberg, G. F. Nordberg, V. B. Vouk (Ed), Elsevier, Amsterdam, 531-537.
- FRONGIA, N., SPINAZZOLA, A., BUCARELLI, A. (1974). Lesioni polmonari sperimentali da inalazione prolungata di polveri di PVC in ambiente di lavoro. *La Medicina del Lavoro*. 1974, 65 (9-10), 321-342.

- GIULIANO, M., CERNUSCHI, S., GHEZZI, U. (1989). The emissions of dioxins and related compounds from the incineration of municipal solid wastes with high contents of organic chlorine (PVC). *Chemosphere* 1989; 19, 407-411.
- GROTH, D. H., LLOYD, E. S., BURG, J. R., BUSEY, W. M., GRANT, G. C., WONG, L. (1986). Carcinogenic effects of antimony trioxide and antimony ore concentrate in rats. *Journal of Toxicology and Environmental Health* 18, 607-626.
- HALONEN, I., TARHANEN, J., KOPSA, T., PALONEN, J., VILOKKI, H., RUUSKANEN, J. (1993). Formation of Polychlorinated Dioxins and Dibenzofurans in incineration of refuse derived fuel and biosludge. *Chemosphere* 1993; 26, 1869-1880.
- HANSEN, A. A., DEAN, R. B. (Ed) (1987). Report: Seminar summary. Emissions of trace organics from municipal waste incinerators. *Waste management and research* 6, 227-238.
- HASSEL, G. R., BARTON, R. G., MCGRATH, T. P. (1992). Emission assessments from incineration of large volume Parenteral Plastic Containers. *Incineration Conf.* 1992; 11th, 483-488.
- HELDAAS, S. S., LANGÅRD, S. L., ANDERSEN, A. (1984). Incidence of cancer among vinyl chloride and polyvinyl chloride workers. *British Journal of Industrial Medicine* 41, 25-30.
- HELDAAS, S. S., ANDERSEN, A., LANGARD, S. (1987). Incidence of cancer among vinyl chloride and polyvinyl chloride workers: further evidence for an association with malignant melanoma. *Brit. J Ind. Med.* 1987; 44, 278-280.
- IARC (1979). Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Some monomers, Plastics and Synthetic Elastomers and Acrolein. Lyon, Volume 19, 377-268.
- IARC (1982). Monographs on the Carcinogenic Risk of Chemicals to humans. Some Industrial Chemicals and Dyestuffs. Lyon, Volume 29, 257-268.
- IARC (1987). Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Overall Evaluations of Carcinogenicity: An updating of IARC Monographs Volumes 1 to 42. Supplement 7, Lyon, 373-376.
- IARC (1997). Monographs on the Carcinogenic Risk of Chemicals to humans. Polychlorinated Dibenzop-dioxins and Dibenzofurans. Lyon, Volume 69.
- IHNAT, M., FERNANDES, L. (1996). Trace element characterisation of composted poultry manure. *Bioresour. Technol.* 57, 143-156, 1996.
- IPCS (1987). International Programme on Chemical Safety. Environmental Health Criteria 62: 1,2-dichloroethane. WHO, Geneva.
- IPCS (1989). International Programme on Chemical Safety. Environmental Health Criteria 88: Polychlorinated Dibenzop-dioxins and Dibenzofurans. WHO, Geneva.
- IPCS (1992). International Programme on Chemical Safety. Environmental Health Criteria 131: Diethylexyl Phthalate. WHO, Geneva.
- IPCS (1994). International Programme on Chemical Safety. Environmental Health Criteria 162: Brominated Biphenyl Ethers WHO, Geneva.

- JANUS, J. A., HESSE, J. M., RIKKEN, M. G. J. (Ed). Attention substances in the Netherlands policy for the environment survey 1994. Report n°. 601014006. National Institute for Public Health and Environment; Bilthoven, Netherlands, November 1994.
- JOHNSTON, P.; TROENDLE, S. (1993). PVC-An Environmental Perspective. PVC '93 The Future; 27-29 April 1993; Brighton, UK.
- JONES, R. D., SMITH, D. M., THOMAS, P. G. (1988). A mortality study of vinyl chloride monomer workers employed in the United Kingdom in 1940-1974. *Scand. J Work Environ Health* 1988; 14, 153-160.
- LELBACH, W. K. (1996). A 25-year follow-up study of heavily exposed vinyl chloride workers in Germany. *American Journal of Industrial Medicine* 1996, 29, 446-458.
- LENOIR, D., KAUNE, A., HUTZINGER, O., MUTZENICH, G., HORCH, K. (1991). Influence of operating parameters and fuel type on PCDD/PCDF emissions from fluidised bed incinerator. *Chemosphere* 1991; 23, 1491-1500.
- LUNDBERG, I., GUSTAVSSON, A., HOLMBERG, B., MOLINA, G., WESTERHOLM, P. (1993). Mortality and cancer incidence among PVC-processing workers in Sweden. *American Journal of Industrial Medicine* 1993, 23, 313-319.
- MALTONI, C., LEFEMINE, G., CHIECO, P., CARRETTI, D. (1974). Vinyl chloride carcinogenesis: current results and perspectives. *Med. Lav.* 1974; 65, 421-444.
- MALTONI, C. (1974). Angiosarcoma epatico in operai esposti a cloruro di vinile. Resoconto dei primi due casi riscontrati in Italia. *Med. Lav.* 1974; 65: 445-450.
- MALTONI C., CILIBERTI A., GIANNI L., CHIECO P.: Gli effetti oncogeni del cloruro di vinile somministrato per via orale nel ratto. *Gli Ospedali della Vita* 1975; 6, 102-104.
- MALTONI, C. (1977). Recent findings on the Carcinogenicity of chlorinated olefins. *Environ Health Perspec* 1977; 21, 1-5.
- MALTONI, C. (1977). Vinyl chloride Carcinogenicity: an experimental model for carcinogenesis studies. In "Origin of Human Cancer" Cold Spring Harbour, NY: Cold Spring Harbour Lab. 1977; 119-146.
- MALTONI, C., LEFEMINE, G., CILIBERTI, A., COTTI, G., CARRETTI, D. (1981). Carcinogenicity bioassays of vinyl chloride monomer: a model of risk assessment on an experimental basis. *Environ Health Perspec.* 1981; 41, 3-29.
- MARK, F. (1994). Energy recovery through co-combustion of mixed plastic waste and municipal solid waste. *Assoc. Plastics Manu. Eur. Tech. Rep.* 1994; June, 1-9.
- MASTRANGELO, G., SAIA, B., MARCER, G. (1981). Epidemiological study of pneumoconiosis in the Italian polyvinyl chloride industry. *Envir. Health Perspec.* 1981; 41, 153-157.
- MATTILA, H., VIRTANEN, T., VARTIAINEN, T., RUUSKANEN, J. (1992). Emissions of Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins and Dibenzofurans in flue gas from co-combustion of mixed plastic with coal and bark. *Chemosphere* 1992; 25, 1599-1609.
- MERK, M., SCHRAMM, K. W., LENOIR, D., HENKELMANN, B., KETTRUP, A. (1995). Determination of the PCDD/F concentration in the fumes of PVC fire. In: *Dioxin '95*, Edmonton, Canada.

- NATO (1988). Emissions of dioxins and related compounds from combustion and incineration sources. Pilot study on international information exchange on dioxins and related compounds. NATO CCMS Report No. 172.
- NIELSEN, J., ÅKESON, B., SKERFING, S. (1985). Phthalate ester exposure - air levels and health of workers processing polyvinylchloride. *American Industrial Hygiene Association Journal* 46, 643-647.
- NIOSH, 29 Code Federal Register 1910.1017, 7/1/90.
- Norsk Hydro (1992). PVC and the Environment, a Technical Report of Norsk Hydro a. s., Petrochemical Division, Oslo, Norway.
- Oslo and Paris Conventions (1992). Final Declaration of the Ministerial Meeting of the Oslo and Paris Commissions (Annex 2), Paris, 21-22 September 1992.
- PAGE, B. D., LACROIX, G. M. (1995). The occurrence of phthalate ester and di-2-ethylhexyl adipate plasticizers in Canadian packaging and food sampled in 1985-1989: a survey. *Food Addit. Contam.* 1995; 12(1), 129-151.
- Patty's Industrial Hygiene and Toxicology (1981). Clayton G. D., Clayton F. E. (Ed)- John Wiley Sons, New York - 3rd Edition.
- PIRASTU, R., BELLI, S., BRUNO, C., COMBA, P., DE SANTIS, M., FOÀ, V., MALTONI, C., MASINA, A., REGGIANI, A. (1991). La mortalità dei produttori di cloruro di vinile in Italia. *Med. Lav.* 1991; 82, 5, 388-423.
- PIRASTU, R., CHELLINI, E., CARNEVALE, F., DE SANTIS, M., BRACCI, C., COMBA, P. (1997). Indagine epidemiologica sui lavoratori di Porto Marghera esposti a cloruro di vinile nelle fasi di produzione, polimerizzazione ed insacco. *Rapporto Istisan 97/22*, 39 pp.
- RAPPE, C. (1987). Dioxines polychlorées (PCDD) et dibenzofuranes (PCDF), *In: Le Dossier du PVC*, GECOM, Paris.
- RAPPE, C. (1994). Dioxin, pattern and source identification. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 63-75.
- ROTH, B., HERKENRATH, P., LEHMANN, H. J., OHLES, H. D., HÖMIG, H. J., RENZ-BOHM, G., KRENDER, J., TOUNOSSI-HARTENSTEIRE, A. (1988). Di-(2-ethylhexyl)-phthalate as plasticizer in PVC respiratory tubing systems: indications of hazardous effects on pulmonary function in mechanically ventilated, preterm infants. *Eur. J. Pediatr.*, 147, 41-46.
- RUUSKANEN, J., VIRTANEN, T., KOJA, I., MANNINEN, H., OKSANEN, J., FRANKENAEUSER, M. (1994). Formation of Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins and Dibenzofurans in co-combustion of mixed plastics with coal, Exploratory Principal Component Analysis. *Chemosphere* 1994; 28, 1989-1999.
- SAWELL, S. F., BRIDLE, T. R., CONSTABLE, T. W. (1988). Heavy metal leachability from solid waste incinerator ashes. *Waste Management and Research*, 6, 227-238.
- Scientific Co-operation on Question Relating to Food: Cadmium Exposure Data. Second Draft Report, Rome, Istituto Superiore di Sanità, 20-21 November, 1995.

SIMONATO, L., L'ABBE, K. A., ANDERSEN, A., BELLI, S., COMBA, P., ENGHOLM, G., FERRO, G., HAGMAR, L., LANGARD, S., LUNDBERG, I., PIRASTU, R., THOMAS, P., WINKELMANN, R., SARACCI, R. (1991). Cancer incidence and mortality of vinyl chloride workers in the European multicentric cohort study. *Scand J Work Environ Health* 1991;17-159-169.

SMULEVITCH, V. B., FEDOTOVA, I. V., FILATOVA, V. S. (1988). Increasing Evidence of the rise of cancer in workers exposed to vinyl chloride. *British Journal of Industrial Medicine* 45, 93-97

STOEPLER, M. (1991). Cadmium. *In* *Metals and Their Compounds in the Environment*, E. Merian (Ed.) Weinheim, 803-852.

STRINGER, R. L., COSTNER, P., JOHNSTON, P. A. (1995). PVC manufacture as a source of PCDD/Fs. *In: Organohalogen Compounds*, Vol. 24, pp. 119-123. Adriaens P., Clement, R., Hunt, G., Muir, D. and Ramamoorthy, S., Eds. (Edmonton).

STUDNICKA, M. J., MEZINGER, G., DRLICEK, M., MARUNA, H., NEUMANN, M. G. (1995). Pneumoconiosis and systemic sclerosis following 10 years of exposure to polyvinyl chloride. *Aust. Thorax*. 50 (5), 583-585.

Swedish Environmental Protection Agency (11 Dec. 1993): Swedish Dioxin Survey, an open database.

SZENDE, B., LAPIS, K., NEMES, A., PINTER, A. (1970). Pneumoconiosis caused by the inhalation of polyvinylchloride dust. *La Medicina del Lavoro* 1970, 61 (8-9), 433-436.

THEISEN, J., FUNCKE, W., BALFANZ, E., KÖNIG, J. (1989). Determination of PCDDs and PCDFs in fire accidents and laboratory combustion tests involving PVC - containing materials. *Chemosphere* 19 (1-6), 423-428.

THEISEN, J., HAMM, S., MANESHAGEN, A. (1997). PCDF/D Contamination of foodstuffs affected by fumes from an accidental Fire involving PVC. *Organohalogen Compounds* 1997; 32, 293-298.

TSUCHIYA, K., FRIBERG, L., NORDBERG, G. F., VOUK, V. B. (1979). Lead, *In* *Handbook of the Toxicology of Metals*, (Ed) Elsevier, Amsterdam, 632-639.

U.K. Ministry of Agriculture, Fisheries and Food 1995: Food Surveillance Information Sheet n. 59.

UNEP (1995a). Global Programme of Action (Chapter IV, paragraphs 87-90), United Nations Environment Programme, Washington, 3 November 1995.

UNEP (1995b). Final Act of the Conference of Plenipotentiaries on the Convention for the Protection of the Mediterranean Sea (pp 93-100), Barcelona, 9-10 June 1995, United Nations Environment Programme, Athens, 1995.

U.S. Environmental Protection Agency (1997). Special Report on Environmental Endocrine Disruption: an effects assessment and analysis. EPA/630/R-96/012.

VAINIO, H. (1997). Lead and cancer - association or causation? *Scand. J. Work Environ. Health* 1997; 23, 1 -3.

Vinyl Institute, The/Environ. Corporation. Lead and Cadmium in Vinyl children's products: critical evaluation of a report prepared by Greenpeace. February 1998.

VIOLA, P. L. (1969). Pathology of vinyl chloride. 16th. International Congress of Occupational Health (Communication No. 38), Tokyo 1969.

VIOLA, P. L. (1970). Cancerogenic effect of vinyl chloride. X International Cancer Congress, Houston, Abstr. Vol. 29, 1970.

VIOLA, P. L., BIGOTTI, A., CAPUTO, A. (1971). Oncogenic response of rat skin, lungs and bones to vinyl chloride. *Cancer Res.* 1971; 31, 516-522.

WAGENAAR, H., LANGELAND, K., HARDMAN, R., SERGEANT, Y., BRENNER, K., SANDRA, P., RAPPE, C., TIEMAN, T. (1996). Analysis of PCDDs and PCDFs in virgin suspension PVC resin. *Organohalogen Compounds* 1996; 27, 72-77.

WAGONER, J. K. (1983). Toxicity of vinyl chloride and polyvinyl chloride: A critical review. *Environmental Health Perspectives* 52, 61-66.

WAMS, T. J. (1987). Diethylehexylphthalate as an environmental contaminant - a review. *The Science of the Total Environment* 66, 1-16.

WAXWEILER, R. J., BEAUMONT, J. J., HENRY, J. A. (1983). A modified life table analysis system for cohort studies. *J Occup Med.* 1983; 25, 115-124.

Bibliografia non citata nel testo

Questi due rapporti tecnici sono di estremo interesse per approfondire gli argomenti non trattati nel testo:

Danish Technological Institute (1993). PVC and alternative materials. Ministry of the Environment, Danish Environmental Protection Agency.

Håkan Björndal (1996). PCDD/Fs, Sources, emissions and measures, a compilation of recently published or presented material for the UNEP - process on POPs. In Alternatives to persistent organic pollutants, the Swedish input to IFCS Expert Meeting on persistent organic pollutants in Manila, Philippines, 17 - 19 June 1996. Swedish Environmental Protection Agency.

*Direttore dell'Istituto Superiore di Sanità
e Responsabile scientifico: Giuseppe Benagiano*

Direttore responsabile: Vilma Alberani

*Stampato dal Servizio per le attività editoriali
dell'Istituto Superiore di Sanità, Viale Regina Elena, 299 - 00161 ROMA*

*La riproduzione parziale o totale dei Rapporti e Congressi ISTISAN
deve essere preventivamente autorizzata.*

Reg. Stampa - Tribunale di Roma n. 131/88 del 1° marzo 1988

Roma, dicembre 1999 (n. 4) 6° Suppl.

***La responsabilità dei dati scientifici e tecnici
pubblicati nei Rapporti e Congressi ISTISAN è dei singoli autori***