

STRUTTURA COMPLESSA

DIPARTIMENTO TERRITORIALE PIEMONTE SUD EST

Struttura Semplice Produzione – Nucleo Operativo Qualità dell’Aria

COMUNE DI ALESSANDRIA
fraz. SPINETTA MARENGO

**CAMPAGNA DI RILEVAMENTO DI ESALAZIONE DI GAS
DALLA FALDA ALL’INTERNO DI ABITAZIONI**

RELAZIONE TECNICA

RISULTATO ATTESO B5.16
PRATICA N°G07_2020_00122_124

PERIODO DI MONITORAGGIO: gennaio/giugno 2020

Redazione	Funzione: Coll. tecnico professionale Nome: Laura Erbetta	
Verifica e Approvazione	Funzione: Responsabile S.C. Arpa dipartimento Sud-Est Nome: Alberto Maffiotti	

Arpa Piemonte

Codice Fiscale – Partita IVA 07176380017
Dipartimento territoriale Piemonte Sud Est
Struttura Semplice Attività di produzione
Spalto Marengo, 33 – 15121 Alessandria – tel. 0131276200 – fax 0131276231
Email: dip.sudest@arpa.piemonte.it PEC: dip.sudest@pec.arpa.piemonte.it

SOMMARIO

1. INTRODUZIONE.....	3
2. AREA DI INDAGINE.....	4
3. CONDIZIONI ATMOSFERICHE E DI FALDA.....	5
4. PUNTI E METODICHE DI CAMPIONAMENTO	8
5. CARATTERISTICHE CHIMICO FISICHE DEI COMPOSTI RICERCATI.....	10
6. RISULTATI.....	11
7 . CONCLUSIONI.....	17

1. INTRODUZIONE

Nel corso del 2020 il Dipartimento Arpa Piemonte Sud-Est ha attivato un monitoraggio periodico all'interno di abitazioni limitrofe allo stabilimento Solvay Speciality Polimers Italy di Spinetta Marengo - Alessandria allo scopo di indagare possibili vie di fuga di composti organici volatili ancora presenti in falda come inquinamento prodotto dal polo chimico attraverso il terreno e le fondamenta delle abitazioni.

Una conseguenza della contaminazione del terreno e delle acque sotterranee è infatti la migrazione di sostanze volatili pericolose, in genere di origine organica, verso la superficie. Tale processo, noto come "vapor intrusion" è tale per cui le sostanze chimiche volatili presenti nel suolo superficiale, nel suolo profondo e nelle acque sotterranee, migrano attraverso il suolo insaturo, raggiungendo gli ambienti sovrastanti ed alterando la qualità dell'aria indoor/outdoor, con potenziale rischio per la salute umana, per l'ambiente e per la sicurezza.¹²

Possibili vie di migrazione di composti volatilizzati da siti inquinati

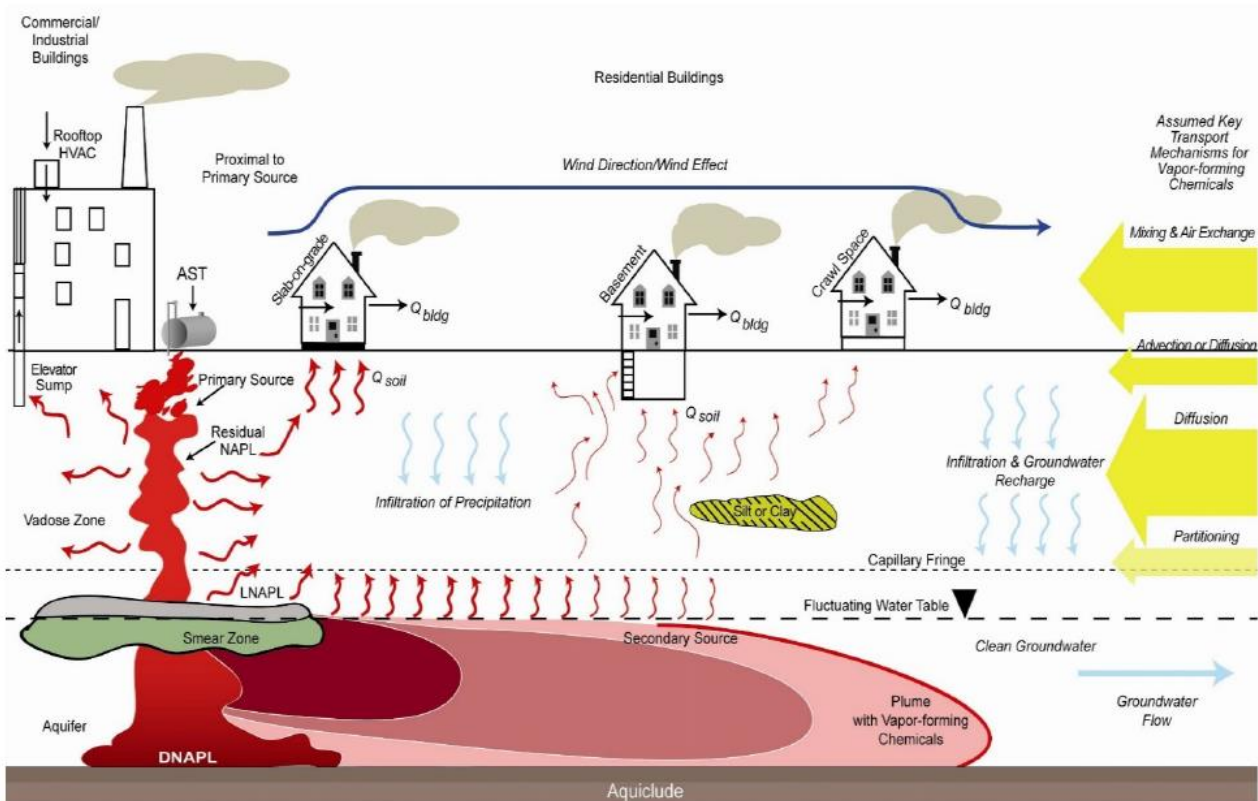


Figura 1 - "OSWER TECHNICAL GUIDE FOR ASSESSING AND MITIGATING THE VAPOR INTRUSION PATHWAY FROM SUBSURFACE VAPOR SOURCES TO INDOOR AIR" – 2015 Fonte : EPA

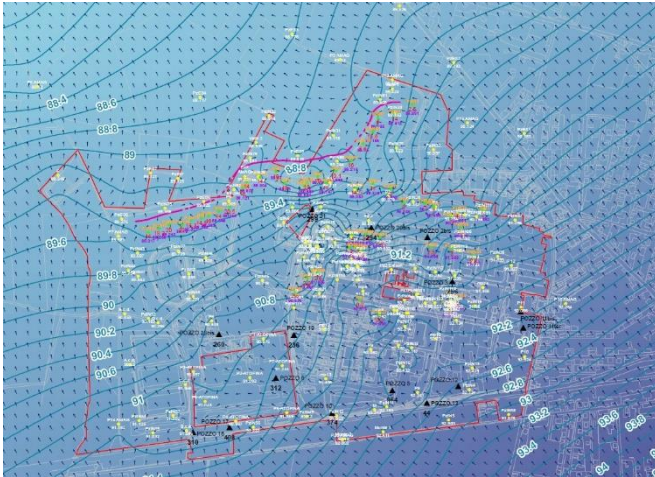
Allo scopo, sono state previste campagne stagionali collegate all'andamento della falda acquifera in abitazioni collocate nell'area sovrastante le zone di falda maggiormente inquinata da composti volatili a base di cloro. In particolare, ci si è concentrati su quattro composti che risultano presenti in concentrazioni significative come inquinanti della falda ed hanno, per loro caratteristiche fisico-chimiche, maggior propensione a volatilizzare esalando dal terreno sotto forma di gas: cloroformio, tetracloruro di carbonio, tetracloroetilene, tricloroetilene. Sono state scelte di preferenza abitazioni che avessero dei locali interrati, in quanto questi possono costituire una via di fuga preferenziale delle sostanze attraverso fondamenta, fori di aerazione, fessurazioni della struttura, condotte, etc.

¹ DTSC-CALEPA – "VAPOR INTRUSION GUIDANCE" 2011

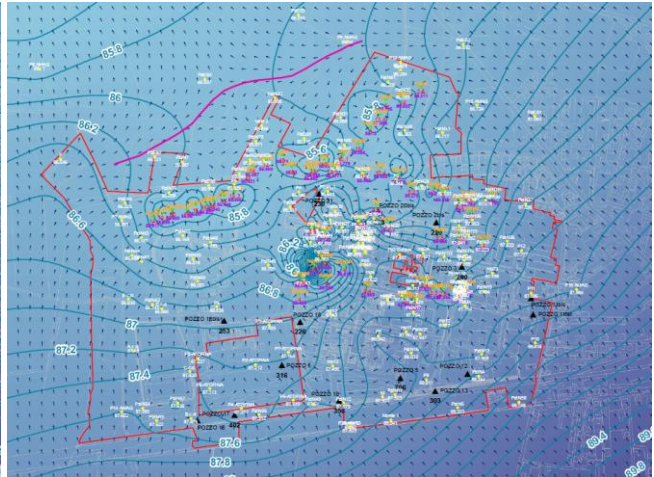
² US EPA – "Conceptual Model Scenarios for the Vapor Intrusion Pathway", EPA 530-R-10-003, 2012

2. AREA DI INDAGINE

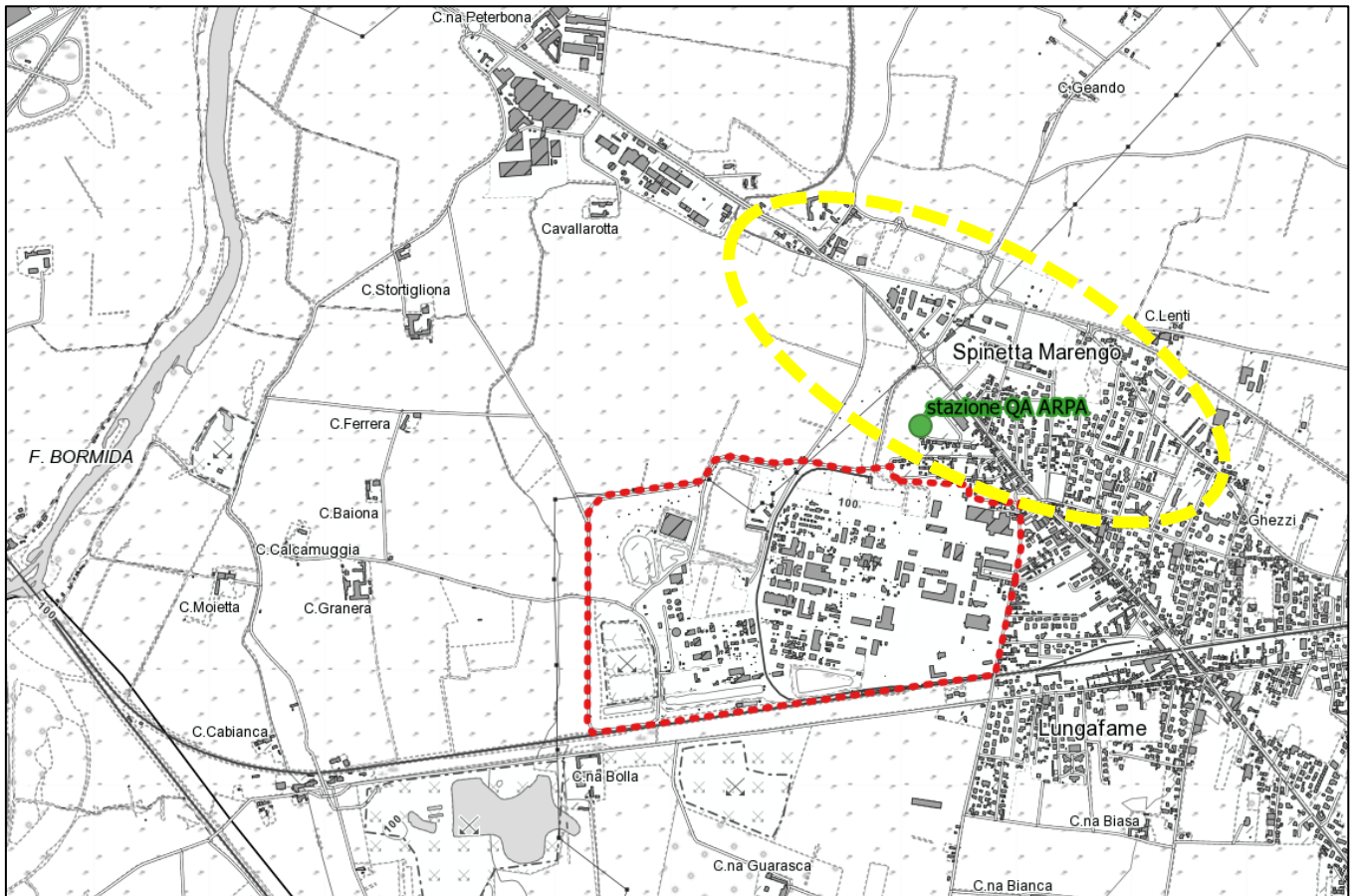
Le abitazioni da monitorare sono state individuate all'interno dell'area interessata dalle maggiori contaminazioni dell'acquifero (area gialla indicata in cartografia) posta a nord est del polo chimico Solvay a valle idrogeologica dello stabilimento rispetto all'attuale andamento di falda.



Andamento falda a dicembre 2019 – Dati Solvay



Andamento falda a giugno 2020 – Dati Solvay



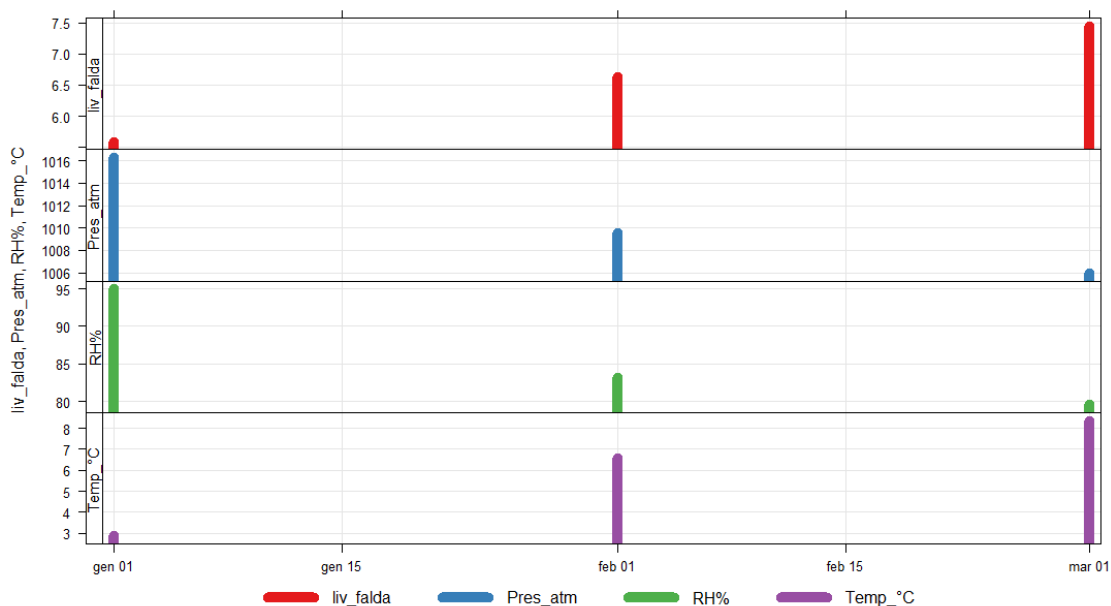
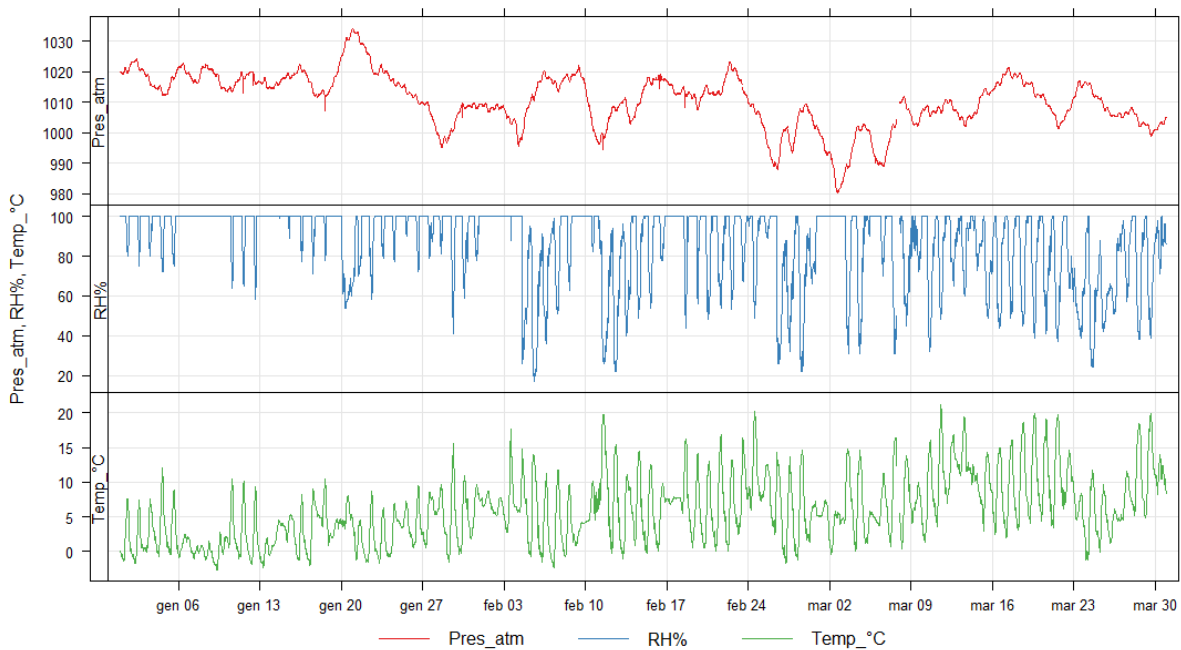
Area di indagine posta a nord-est del polo chimico

3. CONDIZIONI ATMOSFERICHE E DI FALDA

INVERNO 2020

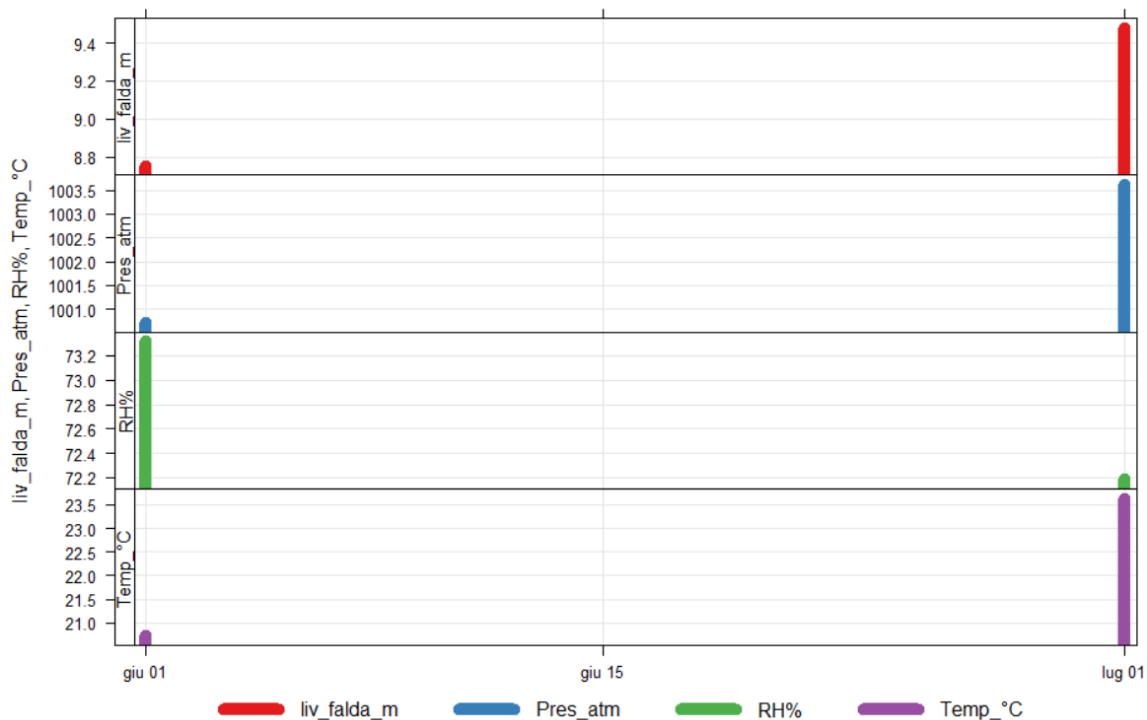
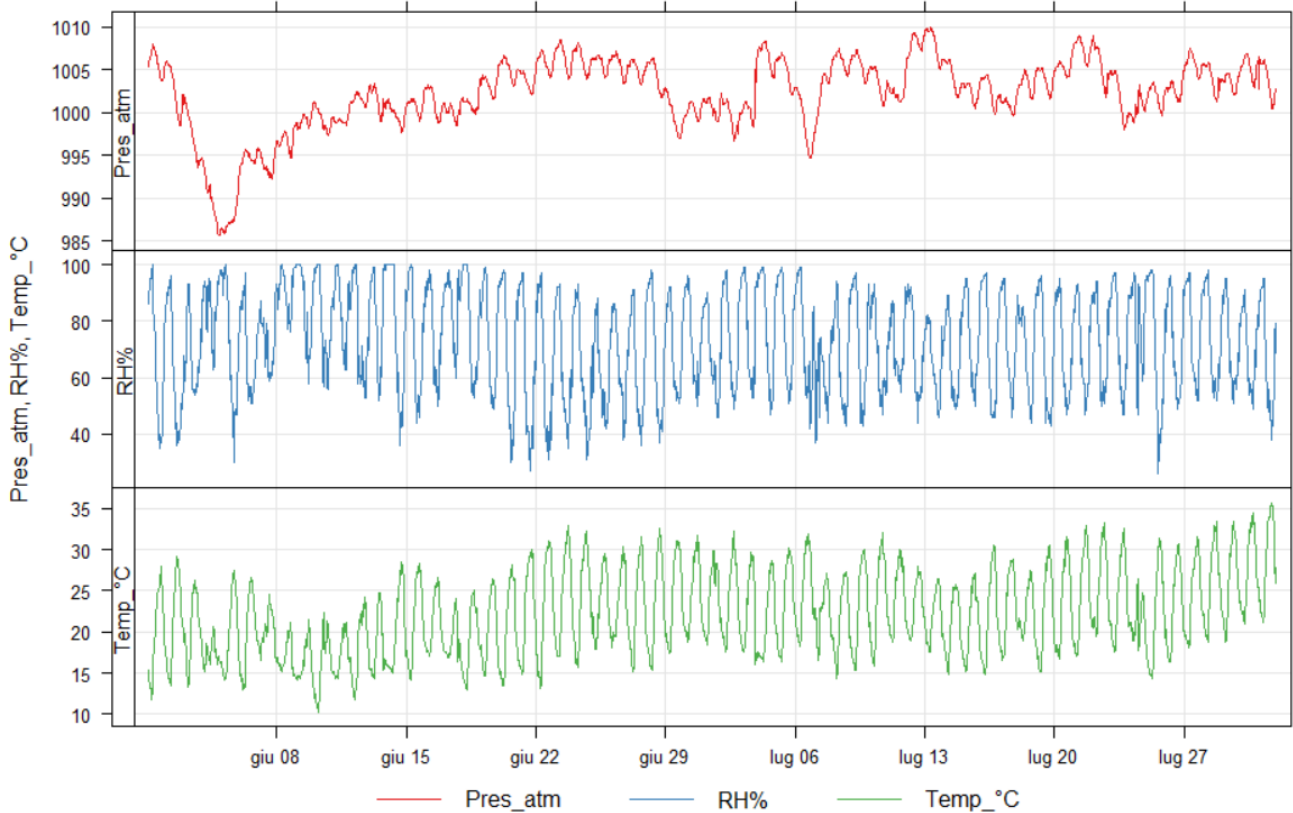
Le condizioni atmosferiche del periodo di campionamento sono state caratterizzate nel mese di gennaio da tempo freddo e stabile con alta pressione, temperature tra 0 e 5°C e umidità intorno al 100% come mostrano i dati della stazione meteo regionale Arpa di Alessandria Lobbi. Considerando i dati medi mensili insieme ai livelli di falda del primo trimestre 2020 si notano differenze tra i mesi:

- **Gennaio 2020:** alta pressione, umidità massima, temperatura attorno a zero, livello di falda massimo (-4m dal piano campagna)
- **Febbraio 2020:** pressione e umidità in discesa, temperatura in forte rialzo (+7°C), livello di falda in discesa (-6.5m dal piano campagna)
- **Marzo 2020:** pressione e umidità in discesa, temperatura in leggero rialzo (+8°C), livello di falda in discesa (-7.5m dal piano campagna)



ESTATE2020

In Piemonte giugno 2020 è stato caratterizzato da temperature nella media e da piogge nella prima parte del mese. Le condizioni atmosferiche del periodo di campionamento, dal 09 al 11 giugno, sono state caratterizzate da temperature fresche, inferiori a 20°C, bassa pressione e alcuni fenomeni piovosi come mostrano i dati della stazione meteo regionale Arpa di Alessandria Lobbi.



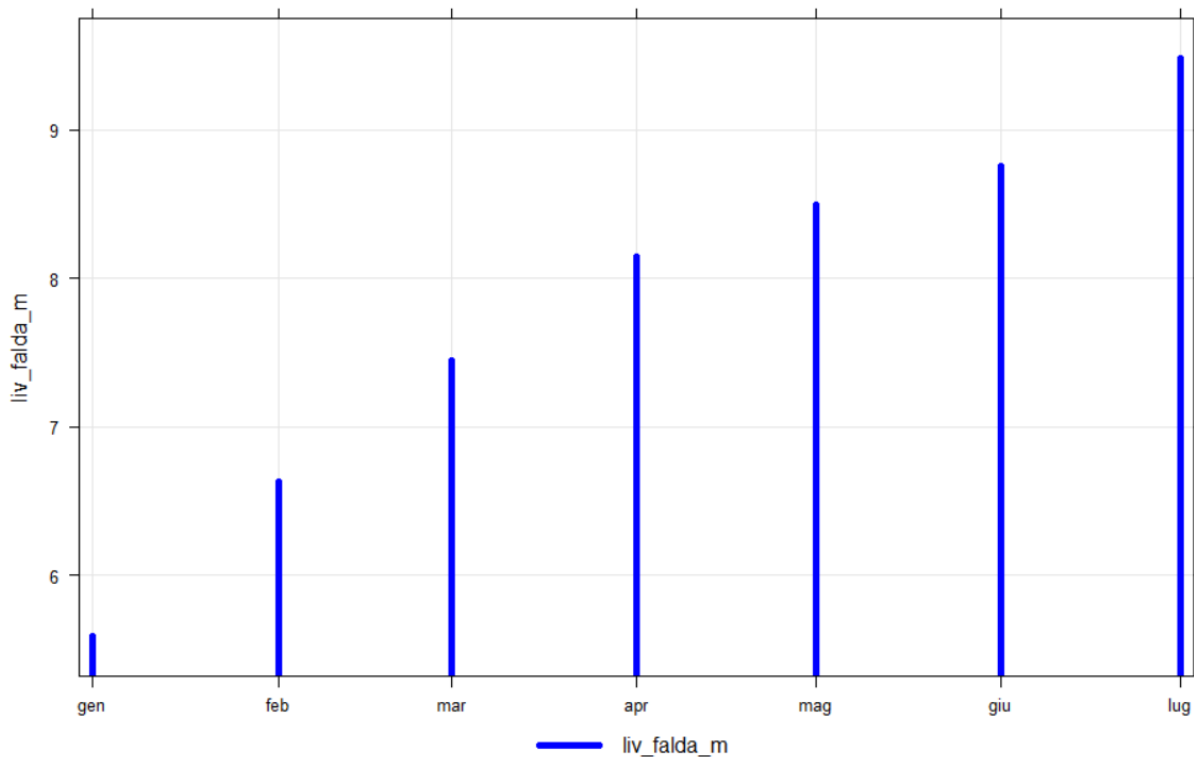
RELAZIONE TECNICA

Riguardo al livello di falda, inteso come la distanza in metri tra il piano campagna ed il livello dell'acquifero sottostante, si nota come tra dicembre 2019 e marzo 2020 questa si sia alzata a meno di 7 metri dal piano campagna per effetto delle piogge intense cadute nell'autunno, bel al di sopra dei livelli degli ultimi 5 anni che si sono mantenuti tra 10 e 12 metri dal p.c. Nel corso del 2020 la falda è tornata nuovamente ad abbassarsi anche se a fine luglio non aveva ancora raggiunto i livelli degli anni precedenti

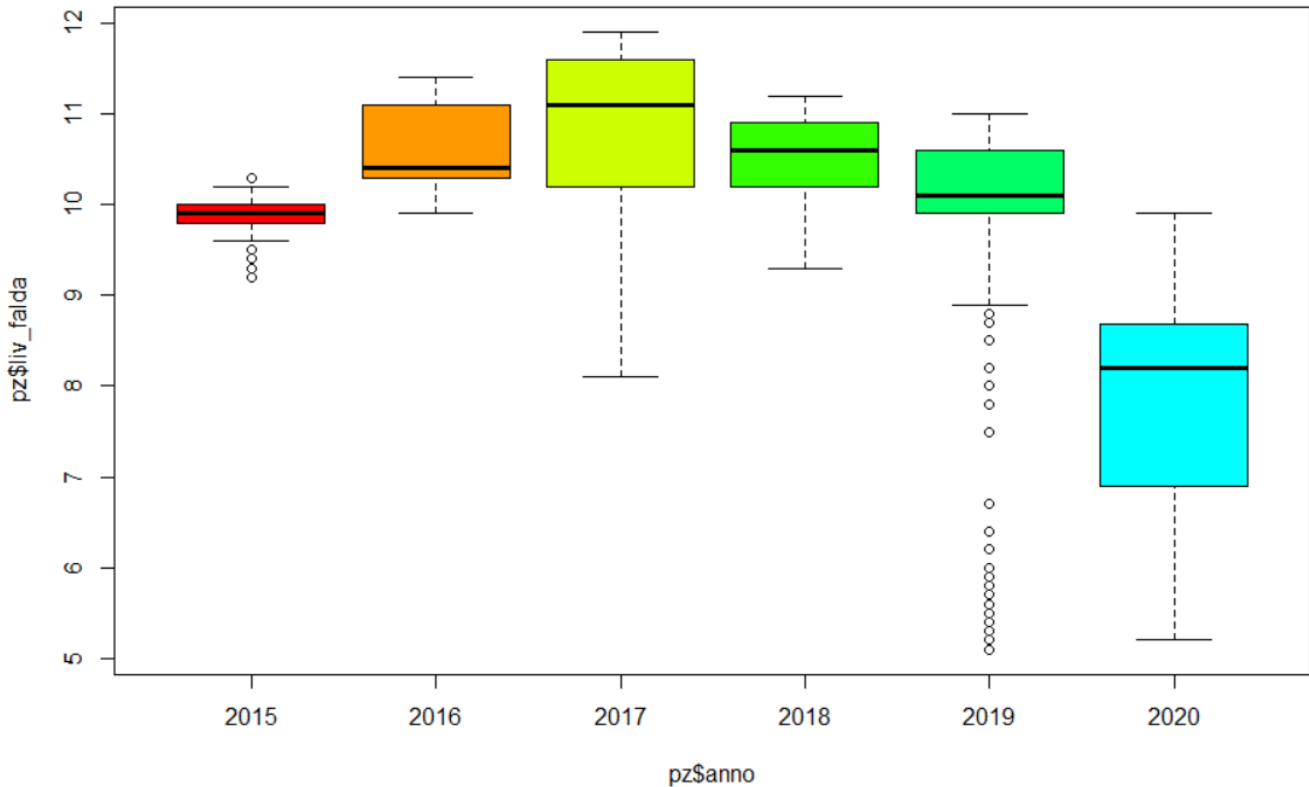
livello della falda mensile - anni 2015-2020



livello della falda mensile - anno 2020



Anche la distribuzione tramite box-plot dei dati di falda dal 2015 al 2020 mostra con evidenza l'anomalia del 2020 rispetto agli altri anni con una mediana dei livelli attorno a -8m dal piano campagna a confronto dei -10m degli altri anni con condizioni di altezza anomala della falda che già a fine 2019 aveva raggiunto i -5m dal piano campagna.



Box plot dei livelli di falda giornalieri raggruppati per anno


4. PUNTI E METODICHE DI CAMPIONAMENTO

La caratterizzazione chimica della matrice aria nelle vie di propagazione considerate prevede la captazione dell'inquinante su specifici supporti mediante:

- A. Adsorbimento dell'inquinante su un opportuno substrato (fiale adsorbenti)
- B. Raccolta di un'aliquota d'aria-campione in un idoneo contenitore (canister)

Le tipologie di campionamento e relative metodiche prescelte sono di seguito elencate

Tabella 1 – Elenco dispositivi e metodiche utilizzati

SUPPORTI	FOTO	TEMPI di campionamento/esposizione	METODI di campionamento e analisi
Fiala a carbone attivo "Small" 100/50mg		Campionamenti a flusso di aspirazione controllato e costante di 0.2lt/min	Metodo UNI EN 13649 Metodo NIOSH 1003

Canister 6lt



Flusso di aspirazione non controllato per differenza di pressione

Metodo EPA-TO15

Durata di aspirazione di 6-8 ore mediante riduttore di flusso

Le abitazioni individuate sono localizzate a Spinetta Marengo sopra l'area maggiormente interessata dall'inquinamento dell'acquifero. I punti di campionamento si collocano all'interno delle cantine interrato delle abitazioni. L'aria campionata è stata aspirata direttamente all'interno di canali di scolo, botole o fori sulla pavimentazione al fine di pescare direttamente quanto esalato da terreno e falda sottostanti come illustrato più sotto.

5. CARATTERISTICHE CHIMICO FISICHE DEI COMPOSTI RICERCATI

I composti contenenti esclusivamente carbonio, idrogeno e uno o più atomi di alogeno appartengono a tre gruppi principali: alogenuri alchilici (come CHCl_3 e CCl_4), alogenuri arilici (in cui l'alogeno è legato al carbonio di un anello aromatico) ed alogenuri vinilici (in cui l'alogeno è legato ad un carbonio che porta un doppio legame, come C_2Cl_4). Nella tabella seguente vengono riassunti le principali caratteristiche chimico fisiche di alcuni composti organici alogenati determinati nel monitoraggio. Tranne il fluoro, gli alogeni sono pesanti rispetto agli atomi di carbonio o di idrogeno. L'aumento di peso molecolare e l'aumento della polarizzabilità (che porta a più rilevanti interazioni di van de Waals) provoca un aumento del punto di ebollizione di un composto. In relazione alla massa dell'alogeno, anche la densità degli alogenuri alchilici e vinilici liquidi è generalmente superiore a quella di altri composti organici di riferimento.

Tutti i composti considerati sono molto volatili, ovvero evaporano facilmente. Sono considerate volatili le sostanze che, in determinate condizioni di pressione e temperatura, presentano elevata tensione di vapore. La legislazione italiana definisce "composti organici volatili" quei composti organici che, alla temperatura di 293,15 K (20 °C), abbiano una pressione di vapore di 0,01 kPa o superiore.

Tra quelli in elenco il carbonio tetracloruro e il cloroformio presentano la maggior volatilità.

Tabella 9 – caratteristiche chimico fisiche di alcuni composti volatili ricercati

Nome IUPAC	Nome comune	Formula	CAS	Massa mol (gr/mol)	Boiling point °C	Atmospheric OH Rate Constant* $\text{cm}^3/\text{molecole} \cdot \text{sec}$	Vapour pressure** $\text{kPa at } 20^\circ\text{C}$
triclorometano	cloroformio	CHCl_3	67-66-3	119.38	61	$1.03\text{e-}13$	212
tetraclorometano	tetracloruro di carbonio	CCl_4	56-23-5	153.8	77	$1.20\text{e-}16$	115
tetracloroetene	tetracloroetilene	C_2Cl_4	127-18-4	165.83	121,1	$1.67\text{e-}13$	1.9
1,1,2-tricloroetene	Tricloroetilene/trielina	C_2HCl_3	79-01-6	131.38	87.2	$2.36\text{e-}12$	7.8

* La costante di velocità di reazione della molecola con il radicale OH viene utilizzata per stimare il comportamento atmosferico (stabilità) del composto

** La tensione di vapore è la pressione di un vapore di un gas in equilibrio termodinamico con la sua fase condensata in un sistema chiuso. Misura il grado di volatilità di un composto

CLOROFORMIO

Il cloroformio, nome IUPAC triclorometano, è un alogenuro alchilico, noto anche come freon 20 o CFC 20. La struttura chimica della sua molecola è assimilabile a quella di una molecola di metano in cui tre atomi di idrogeno sono stati sostituiti da tre atomi di cloro. A temperatura ambiente è un liquido trasparente, abbastanza volatile, dall'odore caratteristico. Non è infiammabile da solo, ma lo è in miscela con altri composti infiammabili. Il cloroformio, esposto alla luce e in presenza di ossigeno atmosferico si trasforma nel ben più tossico e pericoloso Fosgene.

TETRACLORURO DI CARBONIO

Il tetracloruro di carbonio, nome IUPAC tetraclorometano, ha formula molecolare CCl_4 ed è un composto sintetico. È noto anche come freon 10 o CFC 10 o R-10. A temperatura ambiente è un liquido apolare, volatile, dal caratteristico odore dolciastro, avvertibile anche a basse concentrazioni. È un composto molto tossico perché capace di innescare reazioni a catena radicaliche che degradano le membrane cellulari. Non infiammabile, è stato usato in passato negli estintori come liquido di raffreddamento, ma è stato via via sostituito da altri composti per via della sua tossicità. È molto stabile in atmosfera e tende a permanervi per lunghi periodi.

TETRACLOROETILENE

Il tetracloroetene è un alogenuro organico. La sua struttura è assimilabile a quella di una molecola di etene i cui quattro atomi di idrogeno sono stati sostituiti da altrettanti atomi di cloro. A temperatura ambiente si presenta come un liquido incolore dall'odore di cloro, più denso dell'acqua. È un composto pericoloso per l'ambiente e tossico per gli organismi acquatici (come molti alogenuri organici è scarsamente biodegradabile). Non è infiammabile. Viene utilizzato nelle lavanderie a secco, come solvente per lo sgrassaggio dei metalli, nell'industria chimica e farmaceutica, nell'uso domestico.

TRICLOROETILENE

Il tricloroetilene, noto anche col nome commerciale di trielina, è un alogenuro alchilico la cui struttura chimica è quella di una molecola di etene in cui tre atomi di idrogeno sono sostituiti da tre atomi di cloro. È un prodotto sintetico, fotosensibile, volatile, incolore, miscibile con molti solventi organici non polari utilizzato principalmente come sgrassante per parti metalliche. A temperatura ambiente si presenta come un liquido non infiammabile, incolore e dall'odore caratteristico dolciastro. È considerato un cancerogeno di gruppo 1 (sicuramente cancerogeno per l'uomo).

6. RISULTATI

I risultati dei campionamenti estivi nelle cantine svoltisi dal 9 al 11 giugno confermano la presenza di esalazione di inquinanti volatili organo-clorurati dalla falda acquifera verso le case sovrastanti come mostrano i grafici e le tabelle di seguito riportate.

Delle due metodiche utilizzate, i canister sono stati utilizzati per uno screening di sostanze organiche più ampio mentre le fiale sono state utilizzate per la determinazione con maggior accuratezza dei 4 composti clorurati di maggior interesse (**cloroformio, tetracloruro di carbonio, tetracloroetilene, tricloroetilene**), la cui presenza nelle abitazioni era già stata riscontrata nei mesi di gennaio/febbraio 2020 e che continuano ed essere presenti in falda come inquinanti in concentrazioni significative.

I campioni effettuati con canister, oltre che le citate sostanze, hanno evidenziato la presenza come esalazione dalla falda in concentrazioni non elevate (poco oltre il limite di rilevabilità di 0.5ppb) anche di altri inquinanti peculiari clorurati e fluorurati riconducibili al polo chimico, quali: FREON11, FREON12, FREON113, FREON114, cloruro di metile, diclorometano. I FREON appartengono alla famiglia degli alogenuri alchilici. Sono più comunemente conosciuti come CFC (cloro-fluoro-carburi), noti per l'azione distruttiva dell'ozono troposferico.

Riguardo ai composti clorurati di interesse, di seguito si riporta una sintesi dei campionamenti effettuati in periodo estivo e invernale presso le cantine delle 5 abitazioni individuate.

Sintesi degli esiti delle misurazione di vapour intrusion nelle cantine - valori in microgrammi/m3

ESTATE 2020							
ID sito	punto di misura	tipo di misura	SUPPORTO	cloroformio	carbonio tetracloruro	tetracloroetilene	tricloroetilene
Via Genova ingresso Spinetta	foro sulla pavimentazione locale interrato	Esalazione dalla falda	fiala e canister	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0
Via Genova ingresso Spinetta	foro sulla pavimentazione locale interrato	Esalazione dalla falda	fiala e canister	1.0 - 3.0	<1.0	<1.0	<1.0
area limitrofa stabilimento	foro sulla pavimentazione locale interrato	Esalazione dalla falda	fiala e canister	800-1000	1900-2500	300-400	20-30
area limitrofa stabilimento	foro sulla pavimentazione locale interrato	Esalazione dalla falda	fiala e canister	60-300	70-450	25-140	3.0 - 15.0
area limitrofa stabilimento	foro sulla pavimentazione locale interrato	Esalazione dalla falda	fiala e canister	300-350	130-230	60-120	30-60
INVERNO 2020							
ID sito	punto di misura	tipo di misura	SUPPORTO	cloroformio	carbonio tetracloruro	tetracloroetilene	tricloroetilene
Via Genova ingresso Spinetta	foro sulla pavimentazione locale interrato	Esalazione dalla falda	fiala e canister	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Via Genova ingresso Spinetta	foro sulla pavimentazione locale interrato	Esalazione dalla falda	fiala e canister	<1.0	1.0-3.0	10.0-30.0	<1.0
area limitrofa stabilimento	foro sulla pavimentazione locale interrato	Esalazione dalla falda	fiala e canister	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
area limitrofa stabilimento	foro sulla pavimentazione locale interrato	Esalazione dalla falda	fiala e canister	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
area limitrofa stabilimento	foro sulla pavimentazione locale interrato	Esalazione dalla falda	fiala e canister	350-360	230-250	70-110	70-95

I dati evidenziano una zona abitata chiaramente interessata da vapour intrusion collocata sul lato nord-est dello stabilimento e, in alcuni casi, direttamente confinante con questo. Alcune abitazioni presentano esalazioni significative dalla falda sottostante dei quattro composti ricercati. Le abitazioni maggiormente distanti dal polo chimico non presentano esalazioni.

La campagna ESTIVA, svoltasi a giugno 2020, ha riguardato un numero maggiore di punti e fornisce dunque un quadro più chiaro delle aree interessate dal fenomeno. Tetracloruro di carbonio e cloroformio risultano essere presenti in maggiori quantità in quasi tutti i siti, seguiti da tetracloroetilene e tricloroetilene. Ciò si presume essere legato all'elevata volatilità di questi composti clorurati presenti in falda; in particolare proprio tetracloruro di carbonio e cloroformio risultano avere un grado di volatilità estremamente elevato, superiore agli altri due composti.

L'area abitata a nord-est limitrofa allo stabilimento risulta essere maggiormente esposta al fenomeno, con differenze significative anche tra abitazioni prossime tra loro. La differenza può essere imputabile alle differenti vie di fuga che si creano attraverso il contatto tra cantina ed terreno, ovvero a dimensioni e forma dei tombini e fori nelle cantine ed alle caratteristiche strutturali dell'edificio.

Di seguito una documentazione fotografica dei siti di prelievo che mostra le differenti caratteristiche delle aperture nei locali interrati delle abitazioni monitorate

Campionamento con fiala in botola aperta sul pavimento della cantina



Campionamento con fiala in foro sul pavimento della cantina

Campionamento con fiala in tombino sul pavimento della cantina

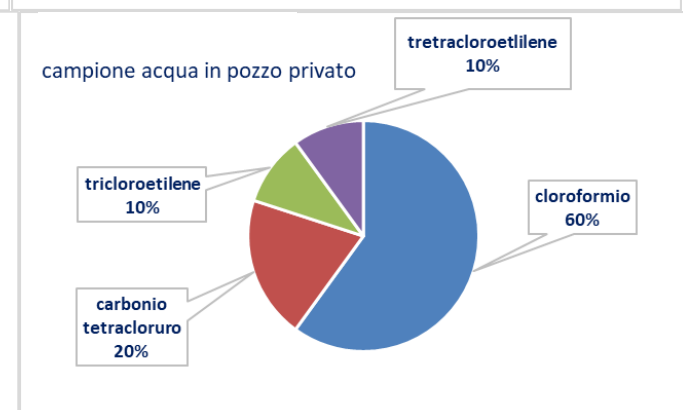
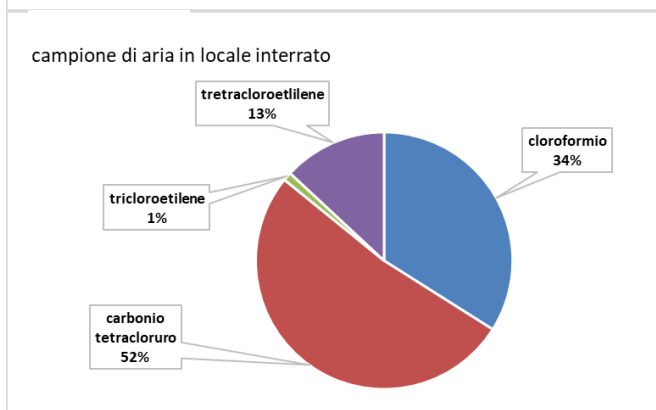
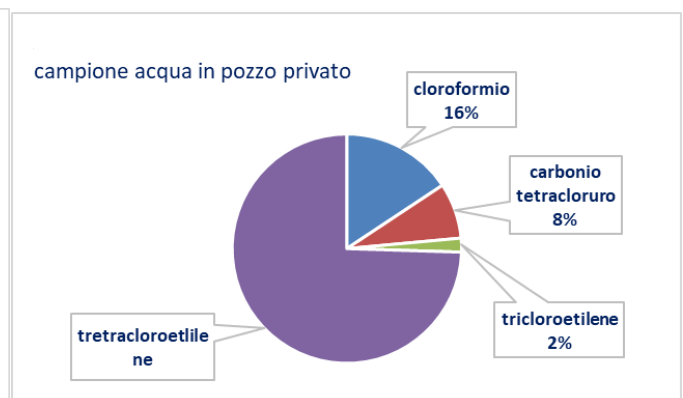
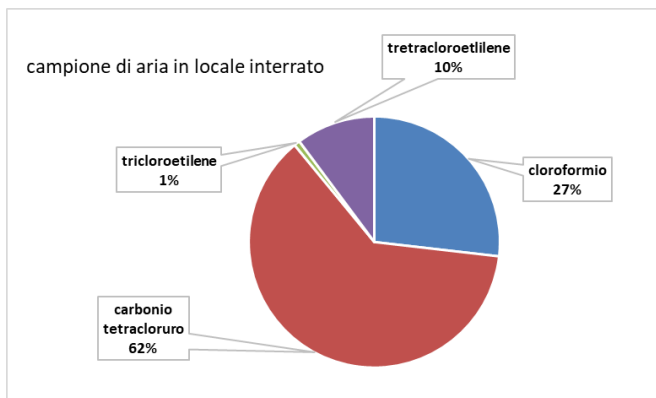


Campionamento con canister in foro sul pavimento della cantina

RELAZIONE TECNICA

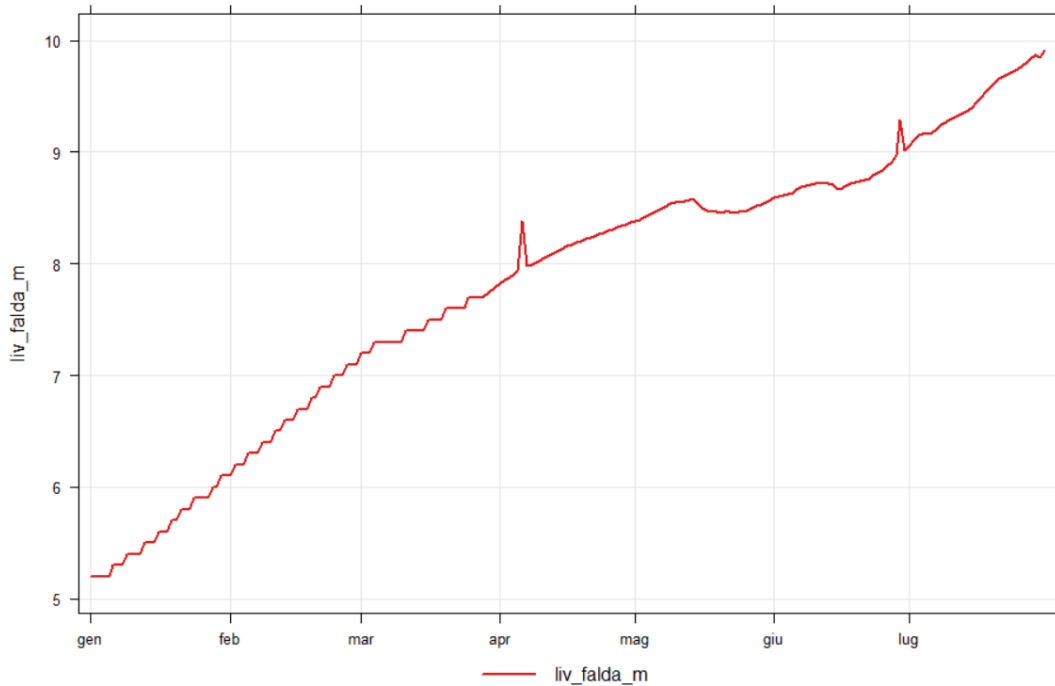


L'abbondanza percentuale dei vari composti nei due siti maggiormente interessati dalle esalazioni è riportata nei grafici a torta affiancati dai dati determinati nei campioni di acqua prelevati nei pozzi delle abitazioni. Per tutti e due i siti si tratta chiaramente della stessa provenienza di contaminazione dell'acquifero sottostante anche se le percentuali dei vari composti possono variare da acqua ad aria in funzione del grado di volatilizzazione di ciascun composto. I dati di esalazione nelle due cantine di Via S.Audina sono del tutto simili con maggior abbondanza di tetracloruro di carbonio seguito da cloroformio, tetracloroetilene e tricloroetilene.

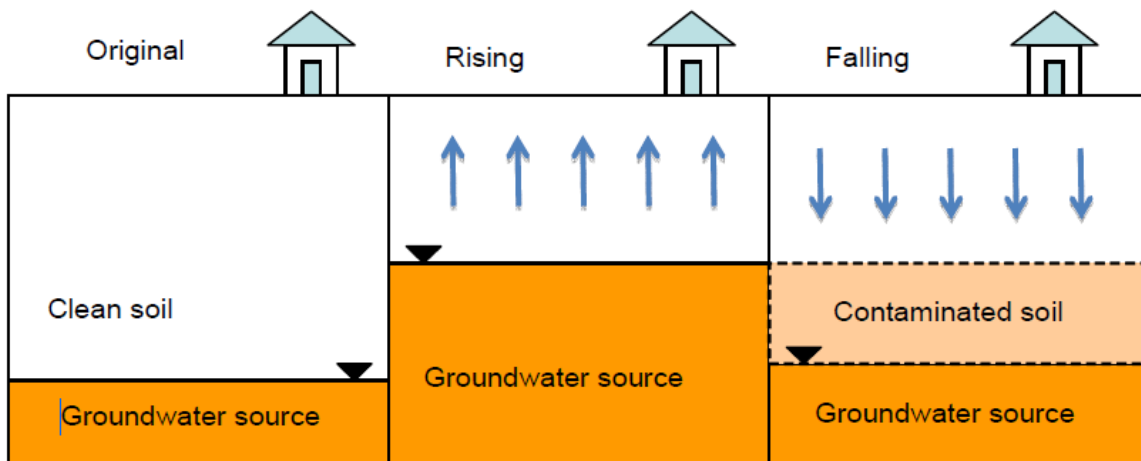


Alcuni siti di campionamento sono stati monitorati sia in inverno che in estate e sono dunque confrontabili in relazione alle mutate condizioni atmosferiche, di livello di falda e di concentrazione di inquinanti nell'acquifero di falda.

Livello giornaliero di falda da gennaio a luglio 2020



Le concentrazioni di inquinanti clorurati non sono mutate in maniera significativa da gennaio a giugno 2020 seppure l'altezza della falda sia passata da -5m a -8.5m circa dal piano campagna e le condizioni atmosferiche siano nettamente differenti. Questo può essere legato al fatto che la falda in inverno è salita andando a contaminare porzioni di suolo più superficiali e poi, ritirandosi verso il basso nel corso del 2020, ha lasciato una zona di suolo contaminata sopra la falda freatica in grado di rilasciare in aria gli inquinanti volatili³. La falda acquifera può agire infatti come un pistone, spingendo il gas verso l'alto o attirandolo verso il basso quando si alza e si abbassa.



Schema delle fluttuazioni della falda freatica e dell'aumento dell'area interessata da COV esalati da una sorgente di acque sotterranee³

³ EPA 530-R-10-003 "Conceptual Model Scenarios for the Vapor Intrusion Pathway" – Feb2012

7. CONCLUSIONI

Nel corso del 2020 il Dipartimento Arpa Piemonte Sud-Est ha attivato un monitoraggio periodico all'interno di alcune abitazioni limitrofe allo stabilimento Solvay Speciality Polimers Italy di Spinetta Marengo - Alessandria allo scopo di indagare possibili vie di fuga di composti organici volatili ancora presenti in falda come inquinamento prodotto dal polo chimico, attraverso il terreno e le fondamenta delle abitazioni sulla base dei noti fenomeni di "*vapour intrusion*".

Sono state previste campagne stagionali, collegate all'andamento della falda acquifera, in abitazioni collocate nell'area sovrastante le zone di falda maggiormente inquinata da composti volatili a base di cloro. In particolare, ci si è concentrati su quattro composti che risultano presenti in concentrazioni significative come inquinanti della falda ed hanno, per loro caratteristiche fisico-chimiche, maggior propensione a volatilizzare esalando dal terreno sotto forma di gas (cloroformio, tetracloruro di carbonio, tetracloroetilene, tricloroetilene). Sono state scelte di preferenza abitazioni che avessero dei locali interrati, in quanto questi possono costituire una via di fuga preferenziale delle sostanze attraverso fondamenta, fori di aerazione, fessurazioni della struttura, condotte, etc.

Le misure di esalazione dalla falda inquinata all'interno di abitazioni sono state effettuate a gen-feb 2020 e ripetute a giugno 2020. I dati della campagna estiva confermano la presenza di carbonio tetracloruro, cloroformio, tetracloroetilene e tricloroetilene negli scantinati di alcune abitazioni di Spinetta Marengo poste a nord-est del polo chimico per effetto della volatilizzazione dei composti dalla falda inquinata sottostante. In particolare, si riscontra una significativa presenza di carbonio tetracloruro e di cloroformio, misura minore di tricloroetilene e tetracloroetilene.

In abbinamento alle misure di esalazione dalla falda sono state effettuate ulteriori misure di inquinamento indoor/outdoor su più giorni presso le medesime abitazioni allo scopo di valutare i livelli di esposizione a tali inquinanti fuori e dentro gli ambienti di vita. I risultati saranno oggetto di una successiva relazione tecnica.

Alla luce dei risultati, si evidenzia la necessità di proseguire le campagne di misura di *vapour intrusion* al fine di monitorare gli andamenti degli inquinanti in aria in relazione alla stagionalità e agli andamenti della falda e di prevedere presso l'area interessata dalle esalazioni ulteriori misure di *SOIL GAS* in più punti.