

REGIONE TOSCANA

Dipartimento Sicurezza Sociale

Amministrazione Comunale di Rosignano Marittimo

Indagine sulla mortalità della popolazione di Rosignano Solvay
esposta ad inquinamento ambientale da Cloruro di Vinile

Firenze - giugno 1978

PREMESSA

In un convegno nazionale, svoltosi a Firenze il 3 settembre 1974 per iniziativa della FULC in collaborazione con la Regione Toscana, si è dato avvio ad una indagine sui rischi e danni da cloruro di vinile. L'indagine coordinata a livello nazionale dal la FULC ha interessato i reparti di CV e PVC di tutti gli stabi limenti esistenti in Italia. I risultati del lavoro sono stati presentati in un convegno svoltosi a Roma il 7 - 8 luglio 1977 e pubblicati nel Quaderno n° 4 della stessa FULC.

I dati relativi alla nocività della lavorazione del cloruro di vinile nell'unica azienda toscana interessata all'indagine (la Solvay di Rosignano Marittimo) sono anch'essi pubblicati nel l'ambito della ricerca nazionale.

Contemporaneamente la Regione Toscana ha promosso una indagi ne epidemiologica sulla "mortalità della popolazione di Rosignano Solvay esposta ad inquinamento da cloruro di vinile". I risul tati di tale indagine sono oggetto della presente pubblicazione. Le ragioni della promozione di questa indagine specifica sono so stanzialmente due:

- in primo luogo si è voluto accertare i possibili effetti nocivi sulle popolazioni interessate dalla lunga esposizione a inquinamento proveniente dalla lavorazione del vinile nella vicina azienda Solvay;
- in secondo luogo si è voluto realizzare un'esperienza di conti nuità di attenzione e di studio del problema inquinamento dal la fabbrica al territorio.

I dati che vengono di seguito presentati ci consentono una presa di coscienza più precisa e puntuale delle conseguenze che

le popolazioni e il territorio sono costretti a subire per effetto dell'attuale modo di essere dell'attività produttiva.

La situazione della mortalità viene analizzata fino al 31/12/1975 e ci permette di conoscere quanto è successo in passato. Allo stesso tempo da quella data in poi siamo in grado di avere un termine di confronto e un più preciso controllo sui fenomeni successivi.

Per lo svolgimento della presente indagine l'Assessorato alla Sanità del Comune di Rosignano Marittimo ha svolto una preziosa funzione di punto di coordinamento politico-amministrativo.

Al gruppo di lavoro che ha realizzato la ricerca hanno parteci
pato per le rispettive competenze:

RENZA CRISTOFANI

LUCIA A. INGINO

MARCO MARCHI

FABIO MARIANI

RODOLFO SARACCI

MARIANGELA VIGOTTI

del

Laboratorio di Fisiologia Clinica del C.N.R. - PISA

Reparto di BIostatistiche ed Epidemiologia

SOMMARIO

Capitolo I:

CLORURO DI VINILE (V.C.M.) E POLICLORURO DI VINILE (P.V.C.): CONSIDERAZIONI GENERALI	pag. 1
1-1 Caratteristiche e proprietà chimico-fi siche del V.C.M.....	" 1
1-2 Metodi di sintesi del V.C.M.....	" 2
1-3 Polimerizzazione del V.C.M.....	" 4
1-4 Caratteristiche e proprietà chimico-fi siche del P.V.C.....	" 5
1-5 Produzione e consumo di V.C.M. in Ita- lia e nel mondo.....	" 7

Capitolo II:

EFFETTI DEL V.C.M.: DATI SPERIMENTALI E RILIEVI EPIDEMIOLOGICI.....	" 10
2-1 Dati biologici disponibili sul V.C.M. A) Tossicità acuta del V.C.M. nell'uo mo per inalazione.....	" 10
B) Tossicità acuta e cronica negli ani mali.....	" 11
C) Tossicità cronica e cancerogenicità del V.C.M.....	" 13
D) Effetti cancerogeni nell'uomo.....	" 18
2-2 Risultati dell'indagine epidemiologica in Italia: dati di mortalità.....	" 24

Capitolo III:

L'INDAGINE AMBIENTALE A ROSIGNANO MARITTIMO	pag. 34
3-1 Notizie sul Comune di Rosignano Marittimo.....	" 34
3-2 Lo stabilimento di Rosignano Solvay....	" 40
3-3 Sintesi del V.C.M. a Rosignano: metodi ed impianti.....	" 42
3-4 Emissioni di V.C.M. nell'impianto Solvay	" 44
3-5 Rilevamento del V.C.M. nell'ambiente: metodologia proposta.....	" 47
a) Calcolo teorico delle concentrazioni	" 49
b) Messa a punto di un metodo analitico e apparecchiatura utilizzata.....	" 54
3-6 Presentazione e discussione dei risultati.....	" 57

Capitolo IV:

L'INDAGINE SULLA MORTALITA'.....	" 60
4-1 Precedenti indagini a livello internazionale.....	" 60
4-2 Impostazione della ricerca e raccolta dei dati a Rosignano M.mo.....	" 63
4-3 Raccolta ed elaborazione dei dati nazionali di mortalità.....	" 68
4-4 Strumenti metodologici di analisi.....	" 72
4-5 Proportional mortality ratio.....	" 80
4-6 Standardizzazione diretta.....	" 88
4-7 Standardizzazione indiretta.....	" 96

4-8 Mortalità nella popolazione della frazione di Rosignano Solvay.....	pag.106
A) Analisi mediante P.M.R. dei dati di mortalità nella frazione di Rosignano Solvay.....	" 107
B) Confronto fra le percentuali di decessi per alcune cause di morte nella frazione di Rosignano Solvay rispetto al resto del Comune di Rosignano M.mo.....	" 110
CONCLUSIONI.....	" 115
ALLEGATO N° 1 - Livelli di concentrazione del V.C.M. e misure preventive	
ALLEGATO N° 2 - Esempi di calcolo delle concentrazioni teoriche	
ALLEGATO N° 3 - Campionamenti diretti	
BIBLIOGRAFIA	

CAPITOLO I°

CLORURO DI VINILE (V.C.M.) E POLICLORURO DI VINILE
(P.V.C.): CONSIDERAZIONI GENERALI.

1-1 CARATTERISTICHE E PROPRIETA' CHIMICO-FISICHE
DEL V.C.M.

Formula chimica : $H_2C=CHCl$

Peso molecolare : 62,5

Descrizione: alle condizioni normali di temperatura e pressione si trova allo stato gassoso, é infiammabile, in colore, con odore dolciastro.

Punto di fusione: $-153,7^{\circ}C$

Punto di ebollizione: $-13,9^{\circ}C$

Indice di rifrazione: 1,4066

Densità : 0,9121 a $20^{\circ}C$

Punto di infiammabilità: $-78^{\circ}C$

Temperatura di auto-accensione: $472,22^{\circ}C$

Volatilità: la tensione di vapore é di 2660 mmHg a $25^{\circ}C$

Solubilità: scarsamente solubile in acqua; so lubile in acetilene; molto solubi le in etere, tetracloruro di carbonio e benzene.

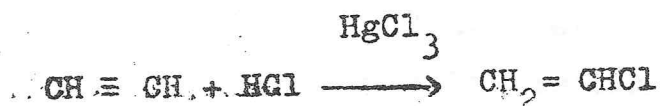
Il cloruro di vinile é il composto fondamentale per la produzione di materie plastiche a base di cloruro di polivinile largamente usato nel mondo. Il V.C.M. polimerizza per azione della luce o in presenza di un catalizzatore; per prevenire la polimerizzazione si usa come stabilizzatore il Fenolo ai livelli di 25/50 mg/Kg (IARC, 1974).

Il V.C.M. é usato come intermedio chimico, solvente, propellente ed in passato anche come anestetico.

1-2 METODI DI SINTESI DEL V.C.M.

Il V.C.M. può essere ottenuto industrialmente con diversi processi:

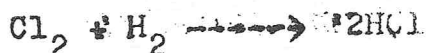
- 1) Addizione catalitica di acido cloridrico ad acetilene (Doc.n.2,1974), secondo la reazione:



che consiste nel far reagire, una miscela di acido cloridrico (HCl) e acetilene (C₂H₂), in opportuni reattori contenenti carbone attivo e cloruro mercurico (HgCl₃), come catalizzatore. I reattivi di partenza vengono ottenuti come sottoprodotti di altre lavorazioni e risultano quindi molto economici.

L' HCl é ottenuto dalla sintesi della soda caustica, secondo due possibili metodi di preparazione:

- a) Reazione diretta degli elementi, facendo bruciare l'idrogeno in atmosfera di cloro



- b) Dissoluzione di cloro in acqua



in questo caso l' HCl che si forma si deve rendere anidro, facendolo gorgogliare attraverso torri ad acido solforico concentrato.

L' C_2H_2 é ottenuto dalla reazione di cracking del metano o altri idrocarburi, si distinguono due reazioni:

- a) Reazione di cracking, nella quale del metano viene bruciato a 1400 °C con formazione di acetilene



- b) Reazione dell'acqua con carburo di calcio



Da ambedue le reazioni l'acetilene si ottiene impura, per cui si lava ripetutamente ed infine viene fatta gorgogliare attraverso acido solforico per la sua anidrifazione.

2) Produzione di cloruro di vinile da etilene (FULC, 1977).

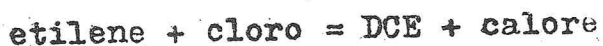
Tale processo, più moderno, tende a sostituire quello da acetilene, benchè si integri con esso, attraverso il dicloroetano (DCE): infatti gli impianti di V.C.M. da acetilene possono essere affiancati da un impianto di V.C.M. da DCE che funziona da fornitore di HCl.

In sintesi questo processo permette di ottenere V.C.M. per cracking termico del DCE; la reazione viene condotta a 500 °C

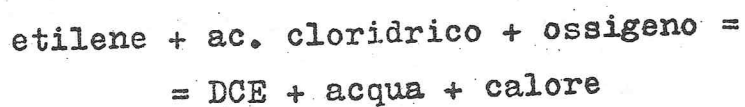


Il DCE è ottenuto in due modi:

1) Clorazione diretta:



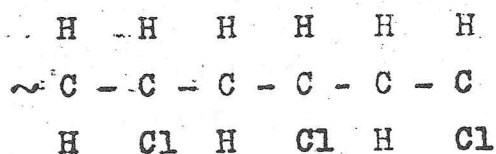
2) Per ossiclorurazione dell'etilene:



1-3 POLIMERIZZAZIONE DEL V.C.M.

Il V.C.M. (Doc.n.2,1974) viene impiegato per la preparazione del P.V.C. e suoi copolimeri. La reazione di polimerizzazione è dovuta alla reattività del doppio legame contenuto nel gruppo vinilico

(CH₂=CHCl), che in determinate condizioni si apre dando luogo alla formazione di catene polimeriche secondo lo schema seguente:



La reazione é esotermica (25 Kcal/mole) ed é necessario provvedere al raffreddamento per evitare che col surriscaldamento si abbia un'alterazione della struttura del polimero e quindi il conseguente decadimento delle proprietà del medesimo.

Le tecniche di polimerizzazione usate per il V.C.M. sono quattro: polimerizzazione in sospensione, polimerizzazione in emulsione, polimerizzazione in blocco e polimerizzazione in soluzione.

Comunque solo le prime due hanno avuto un'applicazione industriale e rappresentano i processi più diffusi su scala mondiale.

1-4 CARATTERISTICHE E PROPRIETA' CHIMICO-FISICHE DEL P.V.C.

Formula chimica : (CH₂CHCl)_n

Peso molecolare : 60000 - 150000

Stabilità: il P.V.C. (allo stato puro si presenta come polvere bianca) é relativamente in stabile in presenza di calore, luce e in assenza di catalizzatori aggiunti. Infatti é usato allo stato puro solo in casi particolari dal momento che su bisce una decomposizione al variare del la temperatura. Gli stabilizzanti usati sono i sali e saponi di metalli quali: Ca, Ba, Cd, Sn, Pb, (Doc. n. 2, 1974).

I sali di Pb sono quelli più economici e quindi i più usati, anche se ne é stata riconosciuta la loro azione to sica.

Solubilità: i solventi per il P.V.C. sono diversi e si dividono secondo il peso molecola re del polimero.

Prodotti tecnici ed impurità: esiste una grande varietà di omopolimeri e copolimeri del V.C.M. con proprietà diverse desti nate ad applicazioni specifiche.

Le resine del P.V.C. per la produ zione di plastiche rigide non contengo no plasticizzanti essenziali. Mentre la maggior parte dei cloruri di polivinile flessibili e semi-rigidi contengono pla sticizzanti dal 10 al 100% del peso del

la resina.

Le resine di P.V.C. vengono pure adoperate nella forma di plastisol (disperse in plasticizzanti), organosol (disperse in plasticizzanti e misce di solventi e diluenti) e lattici (disperse in H₂O).

1-5 PRODUZIONE E CONSUMO DI V.C.M. IN ITALIA E NEL MONDO.

La produzione mondiale di V.C.M. nel 1973 è stata di circa 12 milioni di tonnellate, si prevede che essa nel 1980 sarà di circa 16 milioni di tonnellate.

In un rapporto dello "Standard Research Institute" americano vengono paragonate le prospettive per la produzione nel mondo tra il 1970 e il 1980. Le percentuali valutate per ogni area mondiale sono elencate nella tab. n° 1.

Tab. n° 1

	1970	1980
Nord America	26,5%	26,5%
Europa Occidentale	41,3%	39,7%
Giappone	16,5%	17,9%
Altri	15,7%	15,9%
Totale	100,0%	100,0%

La struttura del consumo di V.C.M. negli S.U., Europa Occ. e Giappone é quasi simile: circa il 97% é destinato alla produzione di resine di cloruro di vinile e polivinile, il restante 3% é adoperato per applicazioni diverse.

Il consumo di P.V.C. che si é avuto in Europa Occ. fino dal 1962 si può osservare nella tab. n° 2.

Tab. n°2 - CONSUMO DI P.V.C. IN EUROPA OCC.
(Migliaia di tonn.)

Anno	CEE	EFTA	Spagna	Altre	Totale Europa Occ.
1962	506	227	17	40	795
1963	610	255	26	53	943
1964	769	308	99	72	1.178
1965	813	339	33	56	1.271
1966	950	359	46	55	1.410
1967	1.061	401	59	141	1.661
1968	1.287	472	71	155	1.925
1969	1.505	525	91	140	2.261
1970	1.598	557	97	148	2.400
Tasso di sviluppo (1962-1970)	15%	12%	24%	18%	15%
Consumo stimato (1975)	2.575	820	220	285	3.900
Tasso di sviluppo stimato (al 1975)	10%	8%	18%	14%	10%

Fonte: European Chemical News and Oil, Paint and Drug Reporter, Oct. 26, 1976, oltre a stime degli autori.