

I FUMI TOSSICI DERIVANTI DA INCENDI IN IMPIANTI INDUSTRIALI. UN CRITERIO PER L'INDIVIDUAZIONE DELLE AREE CONTAMINATE

Ing. Capponi Gianfranco, APAT – Viale Cesare Pavese 305, 00144 Roma, cappg@apat.it

Ing. Scalesse Alessandra, APAT – Viale Cesare Pavese 305, 00144 Roma, scalesse@apat.it

SOMMARIO

Le attività del Servizio Rischio Industriale del Dipartimento Nucleare, Rischio Tecnologico e Industriale dell'APAT, comprendono, tra l'altro, lo sviluppo di criteri e metodologie per l'analisi della sicurezza di sistemi tecnologici e industriali e per la valutazione delle conseguenze di incidenti rilevanti al fine di poter fornire supporto tecnico-scientifico alle Autorità preposte alla prevenzione e controllo dei rischi industriali.

In questo ambito si inserisce il presente lavoro che analizza il problema delle nubi tossiche generate da incendi in impianti industriali contenenti composti derivanti dalla pirolisi di plastiche solventi e pesticidi dannosi per l'uomo e per l'ambiente (PAHS, PCDDS, PCDFS, PCBS, sostituiti del benzene, ecc....) e propone un criterio di individuazione della zona potenzialmente impattata da diossine.

Nello studio si riportano i risultati di un'attività di raccolta ed esame della documentazione dei dati sperimentali e dei modelli di calcolo relativi alla valutazione del rischio connesso con la generazione di fumi durante un incendio.

Tali attività hanno portato alla elaborazione delle giustificazioni tecniche relative alla possibilità di formazione di diossine ed al loro destino nel corso dell'evento incidentale e quindi alla proposta di possibili azioni di controllo e prevenzione post incidentale.

In particolare l'attenzione è stata focalizzata sull'individuazione delle condizioni di incendio che favoriscono la formazione delle diossine e quindi sull'approfondimento di tale aspetto per ognuna della seguenti fasi:

1. Determinazione della composizione chimica della nube di gas e vapori e degli eventuali aerosols generati nelle diverse condizioni di incendio ipotizzabili (fase sviluppo iniziale, fase sviluppo completo, condizioni apporto di ossigeno, ecc.) ;
2. Determinazione del destino degli aerosols presenti (incombusti, metalli pesanti, ecc.) e della diffusione in atmosfera della nube di gas e vapori;
3. Valutazione della pericolosità della miscela di prodotti nelle possibili condizioni di esposizione.

Le diossine sono, infatti, riconosciute come essere sostanze altamente tossiche: il loro livello di tossicità si misura in miliardesimi di grammo. La pericolosità di questi composti deriva dalla loro capacità di alterare i meccanismi che controllano lo sviluppo e la crescita cellulare ed è potenziata dalla loro persistenza e diffondibilità nell'ambiente e dalla tendenza ad accumularsi negli organismi dai primi gradini della catena alimentare fino all'uomo. Tali composti possono essere potenzialmente prodotti in tutti i processi di combustione di materiali contenenti cloro che avvengono in difetto di ossigeno e a temperature inferiori agli 800°.

Nello studio si evidenzia il ruolo dei metalli pesanti, presenti nella formulazione chimica dei composti di partenza e nelle "fly ash" generate nell'incendio, come catalizzatori delle reazioni eterogenee che permettono la formazione delle diossine sulle "fly ash" stesse. Si evidenzia inoltre che, per le particolari condizioni chimico fisiche che si vengono a determinare, la maggior parte delle diossine rimangono adsorbite sul particolato e quindi si spostano nella nube tossica insieme con esso.

Sulla base di queste considerazioni viene proposto un criterio preliminare per l'individuazione dell'eventuale area contaminata, che prevede l'utilizzo, come marcatori della nube tossica, dei metalli pesanti essendo questi di più facile, rapida ed economica determinazione rispetto ai metodi di analisi necessari per una completa determinazione delle diossine presenti.

INTRODUZIONE

Gas, fumi e vapori che si sviluppano durante un incendio possono essere responsabili di danni anche ingenti sia sull'uomo che sull'ambiente. Il *fumo* è un particolato costituito da particelle solide molto fini e vapore condensato e costituisce la parte più visibile del prodotto di un fuoco. Il *gas* mantiene le sue caratteristiche anche per raffreddamento a temperatura ambiente. Il *vapore* diventa solido o liquido a temperature più basse di quelle prossime alla zona di combustione e può quindi, man mano che si allontana

dalla fiamma, condensare ed aderire su superfici fredde o formare particelle (aerosols) che rimangono in sospensione e vengono trascinate nelle correnti. Gas e vapori possono causare fastidio alla respirazione, irritazione, interazioni con i tessuti esterni (pelle) o interni (mucose nasali, polmoni, organi e sistemi interni) con effetti che possono variare a seconda della pericolosità della sostanza e dei tempi di esposizione.

Il problema di fumi, gas e vapori che si sviluppano in caso di incendio assume un ruolo importante soprattutto in campo industriale, in relazione all'utilizzo, la produzione e lo stoccaggio di sostanze potenzialmente fonti di composti tossici quali pesticidi, vernici e materiali polimerici. Tali composti, infatti, bruciando, liberano sostanze che, diffondendo in aria e/o sul terreno e/o nelle vie d'acqua delle zone circostanti, costituiscono un potenziale pericolo per l'uomo e per l'ambiente.

I principali gas e vapori causa di effetti patologici sull'uomo, prodotti a seguito di un incendio sono: *monossido di carbonio (CO)*; *diossido di carbonio (CO₂)*; *acido cianidrico (HCN)*; *acido cloridrico (HCl)*;

ossidi di azoto (ossido nitroso - N₂O -, nitrico - NO -, e due forme di diossido - NO₂ e N₂O₄ -); diossine e furani.

Per la maggior parte di questi composti possono essere valutate sia l'entità che l'estensione spaziale della contaminazione attraverso l'utilizzo di vari modelli di calcolo essendo legate, la prima, alla composizione dei composti di partenza e alle condizioni di incendio e, la seconda, al movimento della nube. Per questi composti, quindi, l'effetto tossico è temporalmente legato alla presenza della nube e cessa con il dissolversi di essa. Discorso diverso deve essere fatto per le diossine. Tali composti, infatti, depositandosi sulle piante, sul suolo, nei corsi d'acqua vengono ingerite dalla fauna che popolano queste zone accumulandosi negli organismi ed entrando in tal modo nella catena alimentare fino ad arrivare all'uomo. Da qui la necessità di studiare i possibili meccanismi di formazione delle diossine al fine di valutare l'entità e l'estensione dell'eventuale contaminazione.

In particolare, in questo lavoro viene valutata la possibilità di individuare la zona potenzialmente contaminata da diossine utilizzando i metalli pesanti come marcatori della nube tossica passando attraverso l'analisi della composizione chimica dei composti di partenza, dei possibili meccanismi di formazione di PCDD/Fs, l'esame dell'andamento del particolato all'interno della nube.

DIOSSINE

Con il termine "diossine" si fa riferimento a sostanze diverse con caratteristiche chimiche e proprietà simili: le policlorodibenzodiossine (PCDD) e i policlorodibenzofurani (PCDF). Per le simili caratteristiche di tossicità a queste due famiglie di composti si aggiungono anche i policlorobifenili (PCB). Le diossine sono formate da due anelli aromatici uniti tra loro da ponti ossigeno e caratterizzati dalla sostituzione di uno o più atomi di idrogeno con atomi di cloro. In particolare la tossicità è causata dalla simultanea presenza di atomi di cloro nelle posizioni 2,3,7,8, mentre, una volta verificata questa condizione, si osserva una diminuzione della tossicità con l'aumentare del grado di clorurazione.

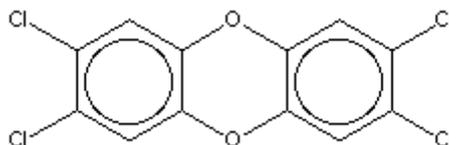


Fig. 1: 2,3,7,8-TCDD

La famiglia delle PCDD comprende 75 composti fra cui il più noto ed il più tossico è la 2,3,7,8-tetraclorodibenzodiossina (2,3,7,8-TCDD), forse la sostanza più tossica che si conosca la cui tossicità si misura in picogrammi, cioè miliardesimi di milligrammo (la Dose Giornaliera Tollerabile di diossina stabilita dall'OSM per l'uomo è pari a 4 pg/kg di peso corporeo). [1]

La famiglia dei PCDF è formata da 135 composti i cui effetti sono identici a quelli delle dibenzodiossine.

Purtroppo le molecole di questi composti sono estremamente resistenti (vengono distrutte solo per combustione a temperature superiori agli 800°C) e quindi una volta immesse nell'ambiente ne inquinano tutti i cicli vitali e si diffondono ovunque.

I PCB sono una categoria di composti organici derivati dal bifenile per sostituzione degli atomi di idrogeno con atomi di cloro. Si presentano sotto l'aspetto di olii a bassa viscosità, di colore giallino, ma di peso specifico superiore a quello dell'acqua.

Tutti gli studi effettuati sulla tossicità delle diossine sembrano concordare sul fatto che la 2,3,7,8-TCDD è la molecola più tossica tra tutti i possibili isomeri ed è anche una tra le più pericolose prodotte dall'uomo e quindi, quando si parla di diossine in genere ci si riferisce ad essa. Tale sostanza è degradabile in pochi giorni dalla radiazione solare ultravioletta in presenza di donatori di ioni idrogeno (ad esempio a contatto con il fogliame verde delle piante) ma, se dilavata nel terreno, si lega al materiale organico ivi presente e viene degradata molto lentamente nell'arco di molti mesi o anni [2]. L'elevata stabilità e liposolubilità conferisce a queste sostanze la pericolosa caratteristica di concentrarsi, anche di migliaia di volte, lungo la catena

alimentare, in particolare nei cibi ad alta concentrazione di grassi (burro, olii alimentari, latte formaggi, carne, etc....), fino ad arrivare all'uomo sul quale hanno effetti la cui entità è influenzata da: livello di esposizione; momento di esposizione; tempi e frequenza di esposizione; etc.... Le conoscenze più recenti sul meccanismo di azione della diossina hanno chiarito il ruolo di "perturbatore ormonale" di questa sostanza: la TCDD (unitamente ai suoi congeneri) interagisce con l'espressione del patrimonio genetico delle cellule, attraverso la mediazione di alcuni recettori [3]. L'effetto più conosciuto sull'uomo è la cloro-acne che consiste in lesioni della pelle che possono interessare sia il viso che il corpo. Altri effetti di tali composti sono: la possibilità di generare il cancro in soggetti adulti (potenziale potere cancerogeno accertato per TCDD ed altamente probabile per gli altri composti); danni all'apparato riproduttivo (agiscono sul sistema endocrino e quindi sugli ormoni da esso prodotti tra cui glucocorticosteroidi, steroidi sessuali, tirosina, ormone della crescita e prolattina); danni sul sistema immunitario (riducono la produzione di linfociti B e di linfociti T); etc....

Studi condotti su inceneritori e convalidati da prove sperimentali [4] hanno rilevato che le diossine vengono distrutte nella zona di combustione degli inceneritori, ma vengono rigenerate in quella di post combustione a basse temperature. Tale meccanismo di generazione di PCDD/PCDF è definito "de novo synthesis" e si basa sulla ossidazione di particolari strutture grafittiche degenerate del carbonio in presenza di ossigeno e piccole quantità di cloro e ioni metallici a temperature tra i 250°C e i 400°C.

La particolare morfologia del carbonio necessaria per tale sintesi è caratteristica delle particelle di fuliggine che possono formarsi per incompleta combustione durante reazioni omogenee in fase gassosa. La loro composizione è al 97-99% carbonio e all'1-3% idrogeno. Il carbonio presente è cristallino con struttura grafittica degenerata indipendente dal tipo di fiamma, dalla natura del combustibile usato e da altre condizioni di combustione. In alcuni casi, tali particelle di fuliggine possono lasciare la zona di combustione depositandosi sulle ciminiere come polvere scura o venendo scaricate con i gas esausti come fumo nero e trovarsi in tal modo in condizioni di più bassa temperatura. In particolare, se la T raggiunge i 250°C-400°C, in presenza di piccole quantità di ossigeno e ioni metallici, avvengono delle reazioni di catalisi eterogenea che portano alla completa combustione del carbonio incombusto e generano come sotto prodotto composti aromatici clorurati.

Considerando che le diossine sono termodinamicamente instabili alle temperature di combustione, che il meccanismo di reazione omogenea è insufficiente a spiegare la loro formazione e che, nella zona di post combustione considerata, la struttura grafittica degenerata insieme con ossigeno, cloro e ioni metallici costituiscono le condizioni ottimali per la sintesi "de novo", è molto probabile che le diossine si formino con tale meccanismo sulle particelle di fuliggine e che quindi la loro formazione sia legata alla tendenza della fiamma a formare cenere.

La formazione delle diossine può essere sintetizzata quindi come segue:

- Formazione del carbonio con struttura grafittica degenerata nella zona di combustione;
- Ossidazione del carbonio: le particelle non completamente bruciate continuano ad essere ossidate nella zona di post combustione a basse temperature formando PCCD/Fs come sottoprodotto della degenerazione ossidativa della struttura grafittica delle particelle stese. La reazione avviene attraverso i seguenti steps:
 1. adsorbimento ossidativo;
 2. formazione del complesso intermedio con il catalizzatore metallico;
 3. interazione con la struttura grafittica del carbonio;
 4. desorbimento dei prodotti.

Quindi il percorso per la formazione di PCDD/Fs prevede la reazione diretta del composto aromatico con il cloruro del metallo considerato attraverso il suo adsorbimento sulle "fly ash" dove avviene la clorurazione mediante sostituzione elettrofila aromatica secondo i seguenti meccanismi:



L'attività catalitica differisce a seconda del tipo di metallo considerato. Il rame è il più attivo catalizzatore per la formazione di diossine. In assenza del dicloruro di tale composto, infatti, si rilevano concentrazioni di PCDD notevolmente inferiori.

In più, data la bassa tensione di vapore delle diossine a temperature inferiori ai 200°C, si può pensare che la maggior parte di esse rimangano assorbite sulle fly ash.

VALUTAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DEI METALLI PESANTI IN PROSSIMITA' DI UN INCENDIO

Le principali sostanze potenzialmente fonti di diossine e furani per la loro composizione chimica di base contengono spesso anche metalli utilizzati come additivi per migliorare determinate proprietà dei composti stessi. Un esempio ne sono le materie plastiche e i pesticidi come evidenziato dal lavoro di Andrei A. Mehari

& Michael C. French [5] in cui si riportano i risultati di quattro test di rilevazione su larga scala nelle aree circostanti incendi reali avvenuti in depositi di stoccaggio di materie plastiche e pesticidi.

In tutti i casi, l'estensione spaziale della nube è stata determinata attraverso la misura della concentrazione dei metalli presenti nei composti stoccati, al suolo, nelle acque e sulla vegetazione, utilizzando uno spettrofotometro (ICP).

I casi esaminati sono relativi ad incendi avvenuti in impianti di: riciclaggio di materie plastiche, stoccaggio di clingfilm, stoccaggio di polietilene e stoccaggio di pesticidi.

Riciclaggio di materie plastiche (PVC, polietilene e altre materie plastiche)

Dall'analisi dei dati si nota un'alta concentrazione di Pb, Sb e Cd (tutti metalli utilizzati in alte concentrazioni (superiori al 4%) nella formulazione delle materie plastiche presenti) in prossimità dello stabilimento ed un successivo quasi immediato decremento del loro livello man mano che ci si allontana. Questo indica che l'impatto del fumo particellare è localizzato in prossimità della base del fuoco.

Stoccaggio di clingfilm

Il clingfilm è una forma di PVC in cui i plasticizzanti usati sono sali ftalati di Cd o Sb. L'analisi delle acque utilizzate per intervenire sull'incendio, in un canale di drenaggio lungo il perimetro del deposito, ha rilevato un alto livello di Sb presente. Non è stata rilevata presenza di altri metalli in alte concentrazioni nelle acque. Per quanto riguarda analisi sul suolo si sono ritrovate alte concentrazioni di Pb probabilmente a causa della sua scarsa solubilità in acqua.

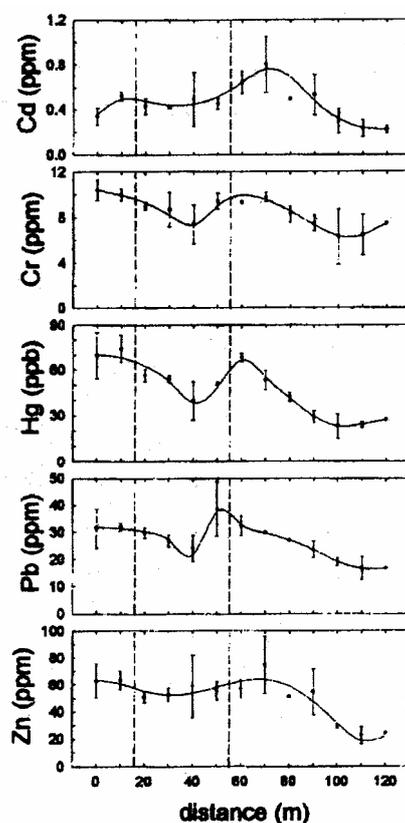
Anche in questo caso si è rilevata la presenza dei metalli, soprattutto Sb, solo in prossimità del fuoco.

Stoccaggio di polietilene

L'analisi del livello di contaminazione della vegetazione nelle vicinanze di un incendio in un deposito di polietilene ha mostrato la presenza di un discreto livello di Pb, Cd e Zn. Dall'analisi dei dati si nota che la nube di particelle generata dal fuoco si è estesa fino a circa 60 m attorno all'origine generando livelli di contaminazione dei tre metalli considerati circa 3, 5 e 4,5 volte più alti del livello di background.

Stoccaggio di pesticidi

I pesticidi trattati in questo caso contengono come composti di base Hg e Zn, ma l'analisi è stata fatta anche per Pb, Cr e Cd. Come mostrato dai grafici riportati in fig 2, i livelli di Hg e Zn diminuiscono lentamente tornando al valore di background solo oltre 90-100 m. Durante l'incendio sono state costruite due strutture di contenimento a diverse distanze rappresentate nei grafici dalle linee tratteggiate. Tra le due strutture si nota un generale decremento nel livello dei metalli presenti. E' praticamente impossibile determinare se la presenza di particelle è stata causata dall'impatto del plume con il suolo o dall'acqua utilizzata per combattere l'incendio o da entrambi.



VALUTAZIONE DELLA TRAIETTORIA DI DECADIMENTO DI CORPUSCOLI EVENTUALMENTE PRESENTI.

Come già precedentemente detto esiste un legame tra diossine e particelle solide formatesi durante un incendio ed è, quindi, determinante la valutazione della traiettoria di decadimento di tali particelle per poter individuare la zona potenzialmente impattata da diossine.

La predizione della caduta di particelle fini può essere relativamente complessa in quanto, essendo la loro velocità di caduta dell'ordine dei cm/s e la loro scala di inerzia al di sotto dei cm, in un fire plume tali particelle potrebbero essere indistinguibili dal materiale gassoso costituente il plume stesso [6]. Per quanto riguarda le particelle più grandi queste sono più difficili da trattare in quanto la loro velocità di caduta, dell'ordine dei m/s, è confrontabile con quella del vento e con quella del plume rise vicino al punto di scarico e la scala di inerzia, dell'ordine dei m, è paragonabile a quelle della costruzioni dei depositi di stoccaggio e al plume depths vicino alla sorgente. La nube di particelle grandi si divide velocemente da quella delle particelle più piccole o gassose dando deposizioni sempre piuttosto vicino alla sorgente del plume.

Nel lavoro di D. J. Hall sono stati effettuati esperimenti di deposizione in quattro diverse condizioni relative a due differenti tipi di plume e a due tipi di ambiente esterno, con e senza muretti di contenimento, e con una inclinazione del vento rispetto al plume di 90°. Sono stati testati due diversi tipi di particelle: ballotini, sferici ad alta densità con diametro nominale di 62 micron e 105 micron che corrisponde ad un diametro aerodinamico di 108 micron e 103 micron rispettivamente; aloxite, particelle abrasive di ossido di alluminio con diametro nominale di 4 micron e 21 micron corrispondente ad un diametro aerodinamico di 8 micron e 42 micron rispettivamente. Le particelle sono state iniettate nel condotto di uscita del plume da un condotto separato per un tempo di circa 10 min. E' stata misurata la massa di particelle depositate ricavandola dalla densità delle particelle stesse sulle superfici di misura.

La tabella n°1 seguente riporta i valori degli angoli di caduta e del rapporto D/H per i quattro tipi di particelle testate nelle diverse condizioni di sperimentazione:

vf/U	D/H	Velocità del vento	Diametro nominale delle particelle	Tipi di particelle	Diametro aerodinamico	vf	Velocità del vento equivalente e calore rilasciato	
		(m/s)	(um)		(um)	(cm/s)	(m/s)	(MW)
0,01	0,0006	0,2	4	Aloxite	8	0,2	2,5	0,7
0,1	0,04	0,3	21	Aloxite	42	5,1	6	8
1	0,1	0,5	62	Ballotini	108	28	3,6	1,8
1	0,6	0,6	105	ballotini	103	60	7,3	20

vf: velocità di caduta delle particelle;

U: velocità del vento;

D: lunghezza del percorso delle particelle per inerzia quando avviene un repentino cambiamento nella velocità del vento;

H: altezza dei muretti di contenimento.

Prendendo a riferimento la concentrazione adimensionale della dispersione gassosa:

$$K=(m/M) (UH^2/vf)$$

dove:

$$m=C*vf*t$$

M

C

$$C*vf$$

massa delle particelle depositate sulla superficie per unità di area

massa di particelle scaricate dalla sorgente nel tempo t

concentrazione di particelle nell'area considerata

velocità di deposizione

nelle figure seguenti si riportano i risultati della sperimentazione relativa alle particelle più grandi.

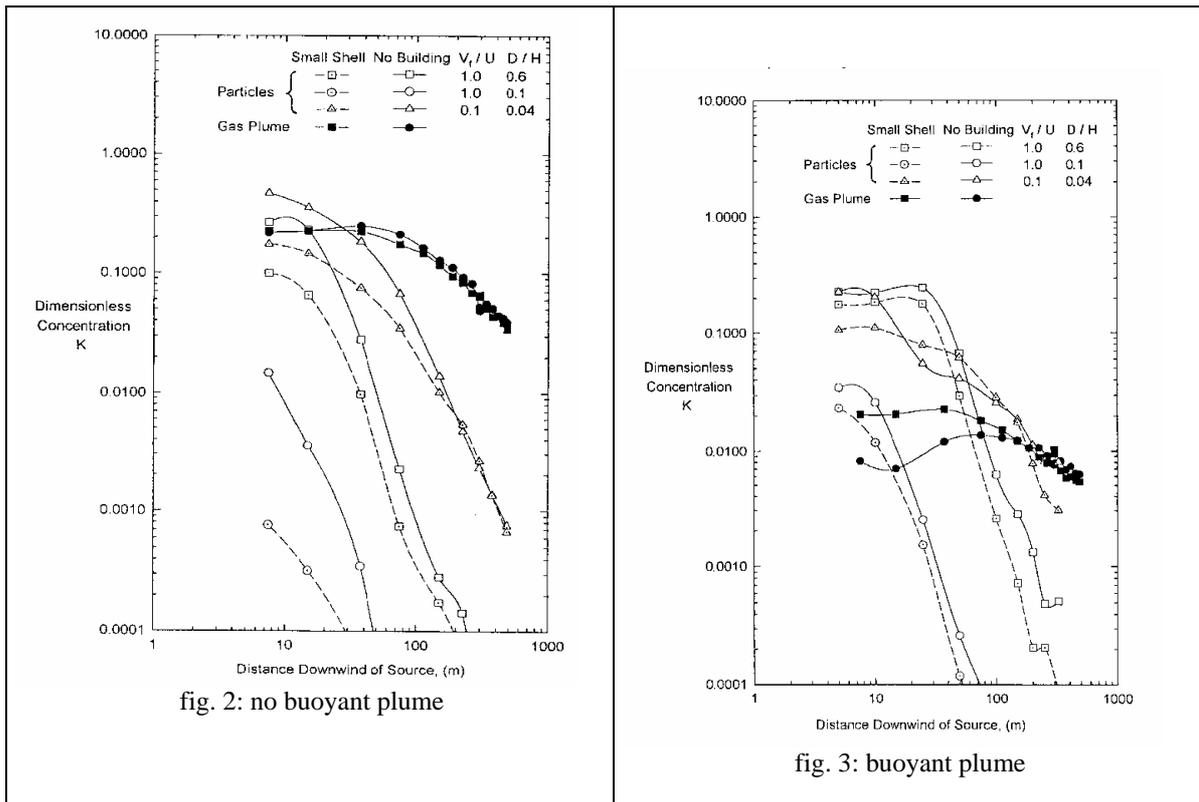


fig. 2: no buoyant plume

fig. 3: buoyant plume

I due tipi di particelle con lo stesso valore di v_f/U (1.0) ma con diversi valori di D/H mostrano differenze nella concentrazione dimensionale di circa un ordine di grandezza.

E' da notare che l'inerzia delle particelle potrebbe avere un effetto sostanziale sullo sviluppo della dispersione in quanto le particelle con valori più bassi di v_f/U ed inerzia mostrano un valore di K più alto delle altre ed una minore riduzione all'aumentare della distanza dalla sorgente.

L'effetto dei muretti è stato in tutti i casi quello di ridurre la concentrazione delle particelle al suolo.

Le particelle più grandi cadono velocemente al suolo vicino alla sorgente subendo solo un effetto limitato dovuto al flusso dell'aria, mentre quelle più piccole percorrono lunghe distanze prima di cadere al suolo. In particolare l'osservazione delle particelle più piccole (4 μ m aloxite) ha mostrato che queste formano un plume visibile della stessa consistenza di un fumo da olio e, a causa della loro bassa velocità di caduta, occupano l'intera regione del plume lungo tutto il tunnel del vento.

Dai dati ricavati si può notare una più rapida diminuzione della concentrazione delle particelle sulla superficie all'aumentare della distanza dalla sorgente rispetto al plume gassoso. Particelle con bassa velocità di caduta e bassa inerzia hanno concentrazioni maggiori rispetto a quelle con inerzia moderata che a loro volta hanno concentrazioni maggiori rispetto a quelle con sia velocità di caduta che inerzia alte.

L'effetto dei muretti sulla concentrazione delle particelle è relativamente limitato per il buoyant plume (i muretti riducono la concentrazione delle particelle sulla superficie in quanto, agendo da blocco, trattengono le particelle più grandi all'interno dei muretti stessi).

MODELLISTICA

La modellistica esaminata riguarda la possibilità di previsione della composizione chimica dei prodotti sviluppati e della dispersione degli inquinanti nell'atmosfera nell'ipotesi di un incendio in un deposito di fitofarmaci.

Nei vari modelli di calcolo analizzati relativi alla valutazione della composizione chimica della nube (codice POZZA e WHFIRE model) viene seguita, in linee generali, la stessa metodica di sviluppo [7-8]:

- Se la composizione chimica della miscela di partenza è sconosciuta, si ipotizza una composizione "tipo" di default;
- Vengono impostate le condizioni di sviluppo dell'incendio (a cura dell'utente);

- Sulla base della composizione di partenza si valutano i possibili composti tossici prodotti dalla combustione;
- La valutazione delle diossine, se effettuata, viene fissata a 10 mg di TEQ per kg di composto bruciato;
- La diffusione è poi lasciata ai modelli classici.

Per quanto riguarda la stima dell'area contaminata ed il livello della contaminazione (modello METEO) l'approccio al problema richiede una valutazione della velocità di rilascio dei gas, delle condizioni atmosferiche, delle temperature e delle pressioni di esercizio. Modelli complessi possono richiedere informazioni dettagliate sulla geometria e sul meccanismo di rilascio nonché sul rilascio stesso e sulle caratteristiche dell'ambiente circostante il luogo di emissione (presenza di edifici di dimensioni rilevanti, rilievi naturali ecc.).

In generale si può caratterizzare il comportamento delle emissioni secondo il rapporto tra le densità relative all'aria:

- Nube di gas neutra;
 - Nube di gas leggera;
 - Nube di gas densa o pesante
- e, con riferimento ai tempi di rilascio:

- Rilascio istantaneo (puff);
- Rilascio continuo (plumes);
- Rilascio variabile nel tempo.

Il ben noto modello gaussiano di dispersione descrive lo sviluppo di una nube neutra di gas e consente la valutazione dei valori di concentrazione in punti definiti. Per quanto riguarda una nube densa va considerato che questa rimane tale finché la diluizione con l'aria non ne riduca la densità media a valori per cui questa possa essere considerata una nube neutra trattabile quindi con il modello gaussiano precedente.

Nella formulazione del modello sono anche considerati l'influenza di parametri come stabilità atmosferica, velocità del vento, caratterizzazione del terreno nell'area circostante, altezza del rilascio, geometria del rilascio, ecc.....

Da un'analisi della modellistica precedentemente descritta emerge l'assenza di una trattazione adeguata relativa alla produzione di diossine nonché alla loro diffusione nell'atmosfera.

METODI RAPIDI PER LA DETERMINAZIONE DEI METALLI PESANTI AL SUOLO E NELLE ACQUE

Da quanto fin ora illustrato emerge un chiaro collegamento tra la presenza di diossine e quella di particolari metalli nelle ceneri prodotte da incendi di determinate sostanze potenzialmente fonti di tali composti. Questo legame risulta particolarmente interessante ai fini di una valutazione di primo impatto della zona potenzialmente contaminata da PCDD/Fs. Infatti, le basse concentrazioni a cui queste sostanze manifestano i loro effetti tossici rendono necessario l'utilizzo di tecniche analitiche molto complesse e, quindi, anche lunghe e costose, per la loro rilevazione creando problemi per la gestione delle emergenze e la valutazione del rischio post incidentale. Al fine di una rapida valutazione della zona potenzialmente impattata è possibile utilizzare i metalli come marcatori della nube tossica essendo disponibili per tali composti metodologie di analisi più rapide facili ed economiche [5]. Le valutazioni di dettaglio per la determinazione dei livelli effettivi di contaminazione con l'utilizzo di tecniche specifiche potrà, quindi, essere limitata alla zona precedentemente individuata.

Per effettuare la rilevazione di metalli pesanti possono essere utilizzati svariati metodi tra i quali, quelli che consentono una facile movimentazione delle apparecchiature necessarie, sono: la spettroscopia di assorbimento atomico a fiamma (FAAS); la spettroscopia di emissione atomica al plasma ad accoppiamento induttivo (ICP-AES); la spettrometria di fluorescenza a raggi x (XRF); la spettrometria di massa al plasma ad accoppiamento induttivo (ICP-MS, metodo utilizzato nelle sperimentazioni precedentemente riportate). Ne verranno qui di seguito descritti i più utilizzati:

INDUCTIVELY-COUPLED PLASMA MASS SPECTROMETRY (ICP-MS)

Il metodo più utilizzato per la determinazione della concentrazione di metalli pesanti è l'ICP-MS (Inductively-Coupled Plasma Mass Spectrometry). Le analisi chimiche effettuate utilizzando un metodo inductively-coupled plasma si basano sulla vaporizzazione, dissociazione e ionizzazione di degli elementi chimici introdotti nel plasma caldo. La base dei più commerciali strumenti ICP è costituita da plasma di argon mantenuto a temperatura maggiore di 7000K pur essendo spesso utilizzate anche miscele argon azoto. In alcuni sistemi il campione viene inserito nel plasma attraverso uno spray come aerosol fine e la

ionizzazione produce sia ioni semplici che complessi (poliatomici) [9]. Questi ultimi, formati attraverso l'interazione dei prodotti di dissociazione di acqua, plasma gassoso e vari soluti, possono generare aumenti isobarici, dando falsi risultati positivi, problema questo in parte superabile eliminando l'acqua dall'aerosol per esempio attraverso dissoluzione criogenica.

Gli ioni così generati vengono successivamente separati e contati in base al loro rapporto massa/carica utilizzando uno spettrofotometro di massa. L'ICP generalmente viene applicato ad uno spettrometro di massa quadruplo e gli ioni campionati nel plasma vengono attirati nello strumento attraverso una serie di orifizi a pompaggio differenziato. Tale spettrometro, pur essendo relativamente economico, consente una scansione veloce anche con un solo detector e può elaborare molto rapidamente i dati relativi a più elementi. Comunque, l'alta velocità di scansione su un intervallo di masse considerato abbastanza ampio, non consente di avere anche un'analisi isotopica di alta precisione come invece può essere ottenuta attraverso strumenti con multi collettori magnetici. I moderni spettrometri di massa hanno un range dinamico fermo a 10^9 e riescono a misurare contemporaneamente diverse quantità di elementi in range di parti per milione e parti per bilione.

L'ICP-MS è stata studiata in particolare per misurare tracce di elementi, ma non è ottimale per analisi isotopiche.

SPETTROMETRIA A FLUORESCENZA A RAGGI X (XRF)

Il principio su cui si basa il funzionamento di un apparecchio XRF è il seguente: un atomo viene colpito da un fotone ad alta energia cioè da un raggio X o gamma che parte da una sorgente radioattiva e, causa dell'urto, un elettrone di un anello interno viene espulso dalla struttura ed il suo posto viene preso da un elettrone di un altro anello con liberazione di un determinato quantitativo energetico che caratterizza il tipo di elemento in questione [10].

Questo metodo consente l'utilizzo di uno strumento portatile che da una misura rapida e vantaggiosa di metalli pesanti al suolo. Il suo utilizzo è quindi particolarmente indicato per analisi preliminari in sito.

CONCLUSIONI

In questo lavoro, attraverso l'analisi dei possibili meccanismi di formazione delle diossine durante processi di combustione, è stata rilevata l'esistenza di un legame con la presenza di metalli pesanti durante tali processi, legame convalidato anche a livello sperimentale da diversi documenti ritrovati. Tali metalli, infatti, sono i catalizzatori di una reazione eterogenea che porta alla completa combustione di particelle di carbonio incombuste e produce, come sottoprodotto, composti aromatici clorurati. Questi ultimi, data la loro bassa tensione di vapore a temperature intorno ai 200°C, rimangono prevalentemente adsorbiti sulle particelle solide vicine (metalli e particelle di carbonio) e, quindi, si spostano con esse nell'atmosfera. Da qui la possibilità di correlare qualitativamente la contaminazione da metalli pesanti con quella da diossine e, quindi, di poter velocemente delimitare la zona potenzialmente impattata da queste ultime attraverso i più veloci ed economici metodi di analisi disponibili per l'individuazione dei metalli. Il legame tra le diossine e le fly-ash della nube tossica che si sviluppa durante un incendio offre la possibilità di elaborare modelli di calcolo che, tenendo conto delle modalità di decadimento dei corpuscoli costituenti le ceneri su cui le diossine rimangono adsorbite, e, inseriti nei modelli di diffusione già disponibili, consentono di effettuare la stima della zona potenzialmente impattata da diossine.

La correlazione ad oggi ancora qualitativa tra metalli e PCDD/Fs potrebbe evolvere in un legame anche quantitativo se supportata da un'adeguata attività di sperimentazione.

L'approccio indicato nel presente lavoro può portare notevoli vantaggi a livello di prevenzione del rischio nella fase post incidentale da parte delle Autorità preposte alla gestione dell'evento, in quanto consente una rapida individuazione non solo dell'estensione spaziale della possibile contaminazione ma anche dell'effettiva entità del rischio.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Federico Valerio, Diossine ambiente e salute, <http://www.village.it/italianostra/diossine.html>
- [2] Abelson, P.H., *Science*, 220,786 (1983)
- [3] Dolwick K.M., Schmidt J.V., Carver L.A., Swanson H.I., Bradfield C.A., Cooling and expression of human Ah receptor cDNA, *Molec. Pharm.*, Vol 44, pp 911-917, (1993)

- Hoffmann E.C., Reyes H., et al, Cooling of a factor required for the activity of the Ah (dioxin receptor), *Science*, Vol 252, pp 954-958 (1991)
- Perdew G.H., Chemical cross-linking of the cytosolic and nuclear forms of the Ah receptor in hepatoma line 1c1c7, *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, Vol 182, pp 55-62, (1992)
- [4] Huang H., Buekens A., On the mechanisms of dioxin formation in combustion processes, *Chemosphere*, Vol 31, No 9, pp 4099-4117, (1995)
- [5] Andrew A., Meharg & Michael C. French, Heavy metals as markers for assessing environmental pollution from chemical warehouse and plastic fires, *Chemosphere*, Vol 30, No. 10, pp. 1987-1994, (1995)
- [6] Hall D.J., Kukadia V., Walker S., Marsland G.W., Deposition of large particles from warehouse fire plumes. A small-scale wind tunnel model study, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 59, pp. 13-29, (1998)
- [7] TNO Environmental and Energy Research, *Toxic combustion products from pesticide fires*, (1991)
- [8] Winslow B.G., Witlox H.W.M., Warehouse fire model (Whfire) Theory Manual
- [9] Solution ICP-MS, *USGS science for a changing world*,
<http://minerals.cr.usgs.gov/icpms/solution.htm>
- [10] Chan M.S.M., Lynch R. J., Rapid measurement of heavy metals in soil by XRF, *Chemex The business of science*, (2002)