

**PROBLEMATICHE CONNESSE ALLA DETERMINAZIONE DEL RISCHIO
AMBIENTALE ACUTO DERIVANTE DA RILASCIO MASSIVO DI SOSTANZE PERICOLOSE
CASO DI STUDIO: RILASCIO DI ACRILONITRILE IN LAGUNA DI VENEZIA**

De Dominicis D.¹, Zilli P.², Concion M.¹

¹ ARPAV, Dipartimento di Venezia, via Lissa, 6 – 30171 Mestre Venezia

² ARPAV, Dipartimento di Verona, via Dominutti, 8 – 37135 Verona

SOMMARIO

L'esperienza storica anche recente di eventi incidentali, quale il rilascio di cianuro di Baia Mare, o il più recente sversamento di benzene in Cina, mostra chiaramente come rilasci di sostanze pericolose in ambiente acquatico non possano essere sottovalutati per le loro vaste e distruttive conseguenze sull'ecosistema. In tale direzione si è già mossa la Comunità Europea con la Direttiva 96/81/CE nella quale, per la prima volta, ha ampliato il campo di applicazione del controllo dei rischi di incidente rilevante anche alle conseguenze ambientali, e, ancora in misura maggiore, nella direttiva 2003/105/CE, in cui viene adottata una sensibile riduzione delle quantità limite previste per le sostanze pericolose per l'ambiente.

L'ambiente acquatico è sicuramente un ambiente "critico" per il trasporto delle sostanze pericolose, poiché, essendo caratterizzato da fenomeni di trasporto e migrazione piuttosto veloci, la propagazione delle sostanze stesse interessa vaste aree.

Proprio per tali ragioni si è ritenuto fondamentale, in un'area unica quale la Laguna di Venezia, che costituisce un sistema complesso sia in termini idrodinamici, sia in termini del delicato equilibrio instaurato a livello di ecosistema con l'area industriale di Porto Marghera e le infrastrutture logistiche del Porto di Venezia, sviluppare un'analisi rigorosa e sistematica delle conseguenze acute di eventi incidentali che riguardano sversamenti massivi in acqua superficiale di sostanze pericolose. Questo sia per sostanze pericolose per l'ambiente sia per sostanze che, sebbene non classificate pericolose per l'ambiente, l'esperienza storica ha dimostrato possano, se rilasciate in quantità ingenti, causare conseguenze ambientali non trascurabili.

Come caso di studio, si è quantificato il rischio ambientale connesso ad uno scenario incidentale desunto da un Rapporto di Sicurezza, che prevede, come scenario incidentale, il rilascio nel Canale Industriale Sud di Acrilonitrile in fase di scarico da nave in banchina.

La metodologia proposta può comunque essere applicata a tutte le sostanze solubili in acqua.

1.0 DESCRIZIONE DELLA METODOLOGIA APPLICATA

La metodologia proposta per la valutazione degli effetti acuti di rilasci massivi di sostanze pericolose in acqua si compone di quattro step fondamentali:

- Valutazione delle fonti di rischio e caratterizzazione del modello sorgente per le diverse ipotesi incidentali;
- Stima previsionale delle concentrazioni nello spazio e nel tempo derivanti dai rilasci massivi ipotizzati;
- Determinazione di un valore di salvaguardia per la protezione dell'ecosistema lagunare specifico per le singole sostanze individuate;
- Quantificazione del rischio ambientale mediante il Quoziente di Rischio.

1.1 Caratterizzazione del modello sorgente per l'ipotesi incidentale

Le fonti di rischio principali individuate nell'area di Porto Marghera sono le attività di carico/scarico da banchina e le condotte sottomarine. La base di partenza per le valutazioni sono state le ipotesi incidentali previste nei Rapporti di Sicurezza delle aziende che hanno appunto attività di banchina o condotte

sottomarine, per le quali si sono effettuate ulteriori analisi e verifiche sui tempi e sulle portate di rilascio credibili. Tale analisi è stata compiuta con i consueti strumenti di analisi di rischio.

Per quanto riguarda il comportamento chimico-fisico di una sostanza solubile in acqua, non appena sversata, essa inizia a formare una pozza di fase pura che immediatamente comincia ad evaporare e contemporaneamente a disciogliersi con un rateo di dissoluzione dipendente dalla massa di sostanza pura disponibile, dalla dimensione della pozza e dalle condizioni meteo e marine (velocità del vento ed altezza dell'onda). Nel tempo, i fenomeni concorrenti di evaporazione e dissoluzione, instaurano un equilibrio con la portata rilasciata arrestando l'allargamento della pozza, la quale raggiunge pertanto un raggio massimo, che successivamente inizia a contrarsi fino all'estinzione. Tale comportamento è tipico di eventi in cui la portata di rilascio è limitata ad un tempo marginale rispetto all'evoluzione complessiva del fenomeno. Questa trattazione è stata analiticamente sviluppata con riferimento al modello di Dodge et al.[1] implementato nel software Phast 6.42. L'equazione che regola il bilancio di massa e di conseguenza la dimensione della pozza di sostanza pura è la seguente:

$$\frac{dM_{pool}}{dt} = S(t) - E_{vap}(t) - E_{sol}(t) \quad (1)$$

dove $S(t)$ è la portata di fuoriuscita [kg/s], $E_{vap}(t)$ è il rateo di evaporazione [kg/s], $E_{sol}(t)$ è il rateo di dissoluzione in acqua [kg/s] e M_{pool} , la massa di sostanza della pozza [kg] data da:

$$M_{pool}(t) = \pi r^2(t) h(t) \rho_L \quad (2)$$

L'equazione (2) correla la massa di sostanza pericolosa nel tempo $M_{pool}(t)$ con il raggio equivalente della pozza di sostanza pura nel tempo $r(t)$, lo spessore della pozza nel tempo $h(t)$ e la densità della sostanza ρ_L .

Il rateo di dissoluzione, che rappresenta, nel tempo, la massa di sostanza disciolta in acqua e quindi effettivamente disponibile per l'ambiente acquatico, viene utilizzato come valore di input nella fase successiva.

1.2 Stima previsionale delle concentrazioni nello spazio e nel tempo derivanti da rilasci massivi di sostanze in Laguna

La distribuzione nello spazio e nel tempo delle concentrazioni di sostanza sversata è fortemente influenzata dal comportamento idrodinamico della Laguna, che risulta dipendente essenzialmente dalle maree e dal vento.

Nella metodologia proposta, l'idrodinamica della Laguna viene descritta attraverso il modello bidimensionale ad elementi finiti SHYFEM (Shallow Water HYdrodynamic Finite Element Model), sviluppato dal CNR di Venezia - Istituto per lo Studio delle Dinamica delle Grandi Masse [2] [3].

La griglia del modello è costituita da elementi di forma triangolare e di dimensioni variabili, in maniera tale da affinare la griglia stessa sia nelle zone fondamentali per la comprensione dell'idrodinamica del sistema, come ad esempio le bocche di porto, sia nelle zone di interesse per lo studio degli scenari incidentali relativi a sversamenti massivi di sostanze, come ad esempio i canali della Zona Industriale. In figura 1 si riporta la griglia del modello idrodinamico utilizzato.

Il modello SHYFEM utilizza le equazioni delle acque basse SWE (Shallow Water Equation) integrate verticalmente, nella formulazione con i livelli d'acqua e i trasporti:

$$\frac{\partial U}{\partial t} + gH \frac{\partial \zeta}{\partial x} + RU + X = 0 \quad (3)$$

$$\frac{\partial V}{\partial t} + gH \frac{\partial \zeta}{\partial y} + RV + Y = 0 \quad (4)$$

$$\frac{\partial \zeta}{\partial t} + \frac{\partial U}{\partial x} + \frac{\partial V}{\partial y} = 0 \quad (5)$$

dove g è l'accelerazione di gravità [m/s^2], $H = h + \zeta$ è lo spessore totale della colonna d'acqua [m], h è il livello del liquido non soggetto a rimescolamento [m], ζ è la profondità di mescolamento del corpo acquifero [m], R è il coefficiente di frizione al fondo [s^{-1}], u e v [m/s] sono le velocità in direzione x e y , t è il tempo di integrazione, $U = \int_{-h}^{\zeta} u dz$ rappresenta il trasporto in direzione x e $V = \int_{-h}^{\zeta} v dz$ rappresenta il trasporto in direzione y . Infine X ed Y sono termini aggiuntivi che tengono conto di quelle componenti che, essendo meno influenti sulle variabili del modello, non necessitano di essere trattate in maniera esplicita nell'integrazione temporale.

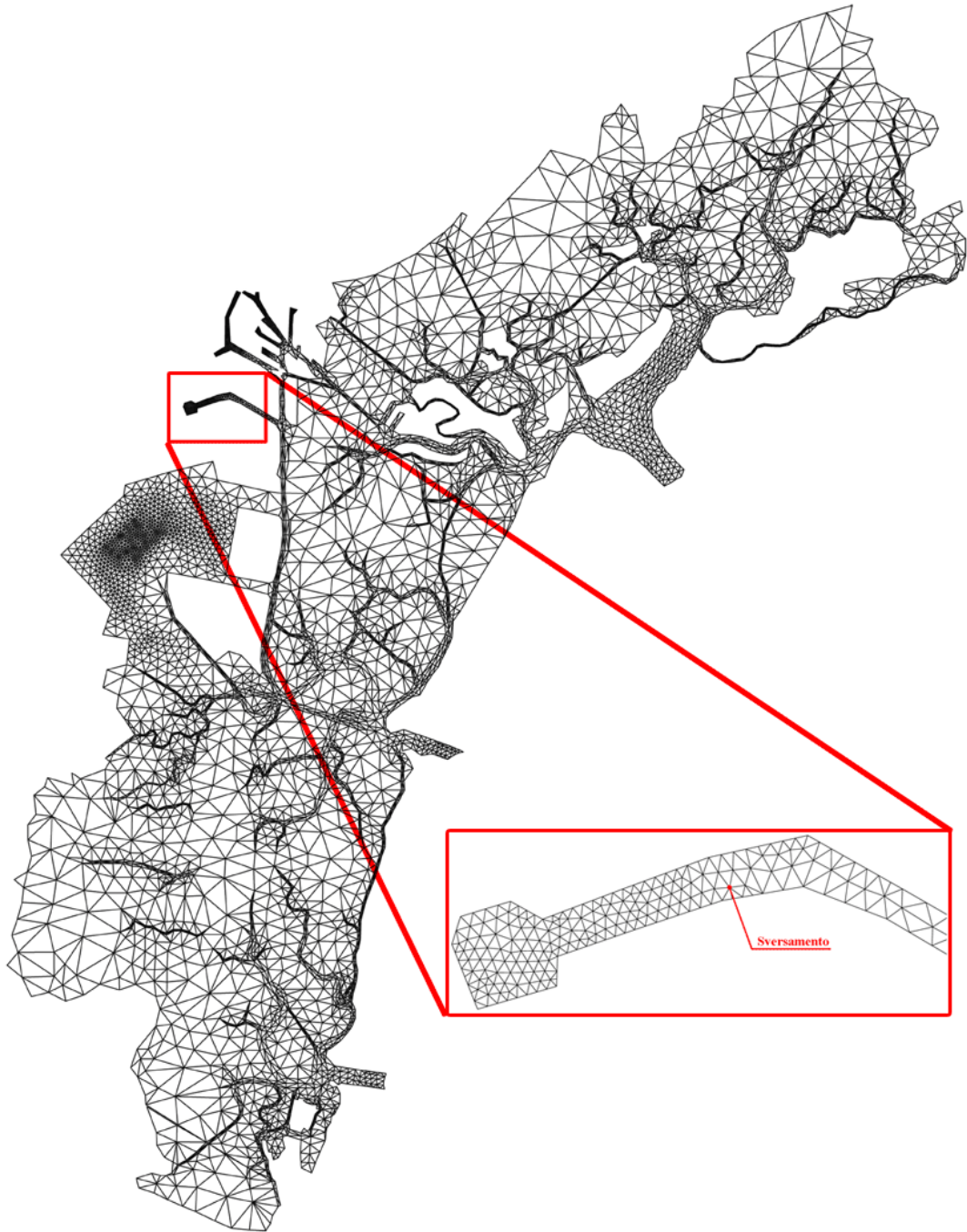


Figura 1. Discretizzazione della Laguna di Venezia e particolare del Canale Industriale Sud

Il modello idrodinamico, che tratta unicamente la diffusione ed il trasporto delle sostanze come se le stesse fossero dei traccianti (e quindi inerti), è stato integrato con la modellistica inerente la degradazione e la trasformazione delle sostanze tossiche, attraverso il computo dei principali fenomeni, sia chimico-fisici (volatilizzazione, idrolisi, fotolisi, equilibrio acido-base, adsorbimento), sia biologici (biodegradazione, bioconcentrazione), cui sono soggette le sostanze una volta immesse nell'ambiente acquatico.

Ognuna delle trasformazioni può essere rappresentata con una cinetica dello pseudo primo ordine ($\frac{dC}{dt} = \sum_i -k_i C$ dove la sommatoria va estesa a tutti i fenomeni di trasformazione considerati) potendo assumere che la seconda concentrazione nell'espressione del rateo di reazione può essere considerata relativamente costante [5]. In tal modo, per ciascun nodo, le equazioni di bilancio di massa relative al trasporto ed alla diffusione sono state opportunamente integrate tenendo conto dei contributi dei fenomeni degradativi e di trasporto interfase delle sostanze, per ogni step di tempo considerato.

L'evoluzione temporale e spaziale della concentrazione di una qualsiasi sostanza disciolta nella laguna è governata, pertanto, dalla seguente equazione:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial uC}{\partial x} + \frac{\partial vC}{\partial y} = K_H \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right) - (k_v + k_b + k_f + k_i + k_o)C + Q_s + I \quad (6)$$

dove $C = \int_{-h}^{\zeta} cdz$ [mg.m/l] è l'integrale della concentrazione della sostanza disciolta c [mg/l], u e v sono le velocità in direzione x e y [m/s], t è il tempo di integrazione, K_H è la diffusività turbolenta orizzontale [m/s], I il flusso di sostanza entrante attraverso i bordi della cella [mg/(m²s)], Q_s il flusso entrante attraverso la superficie della cella [mg/(m²s)], k_v , k_b , k_f , k_i , k_o sono rispettivamente le costanti cinetiche dello pseudo primo ordine relative ai fenomeni di volatilizzazione, biodegradazione, fotolisi, idrolisi, ossidazione.

1.3 Determinazione del valore di salvaguardia per la protezione dell'ecosistema lagunare

Scopo di questa fase della metodologia è valutare una concentrazione di salvaguardia per l'ecosistema relativa al rilascio massivo di sostanze pericolose. Per fare ciò si è utilizzata la metodologia della "distribuzione di sensitività della specie" (*Species Sensitivity Distribution, SSD*), con la quale si riesce a passare da dati di tossicità acuta specifici, come ad esempio i singoli LC_{50} per le varie specie acquatiche, al valore di salvaguardia dell'ecosistema, attraverso un approccio tipicamente probabilistico.

Infatti, considerando che gli organismi acquatici differiscono tra loro per livello tassonomico, fisiologia, morfologia, comportamento, distribuzione geografica, è evidente che risponderanno in maniera differente se esposti ad una data sostanza chimica; ciò che si rappresenta con la distribuzione di sensitività della specie (SSD) è proprio la variazione di sensitività di un certo numero rappresentativo di specie ad un contaminante, descritta attraverso una funzione di distribuzione empirica o statistica.

Il metodo SSD può essere utilizzato sia in senso diretto che in senso inverso [4]. Per l'uso inverso, come ad esempio la derivazione di un criterio di salvaguardia ambientale, si sceglie un valore percentuale pari a p di specie colpite (necessario per proteggere (100- p)% di specie) e si determina il corrispondente valore di concentrazione di salvaguardia o concentrazione pericolosa HC_p (*Hazardous Concentration for p% species*). Diversi enti internazionali suggeriscono di utilizzare il valore di HC_5 come criterio di salvaguardia per l'ecosistema [4].

L'uso diretto, ossia la valutazione del rischio ecologico, prevede, invece, la stima della concentrazione ambientale di un composto in un sito contaminato e si determina la corrispondente frazione di specie potenzialmente compromessa da quella concentrazione (*Potentially Affected Fraction, PAF*).

Il numero di dati utilizzati per costruire la funzione SSD risulta cruciale per trarre conclusioni corrette e varia notevolmente: da nessun dato disponibile (per molti composti) a più di 50 o 100 valori di sensitività (per pochi composti, ad esempio metalli pesanti).

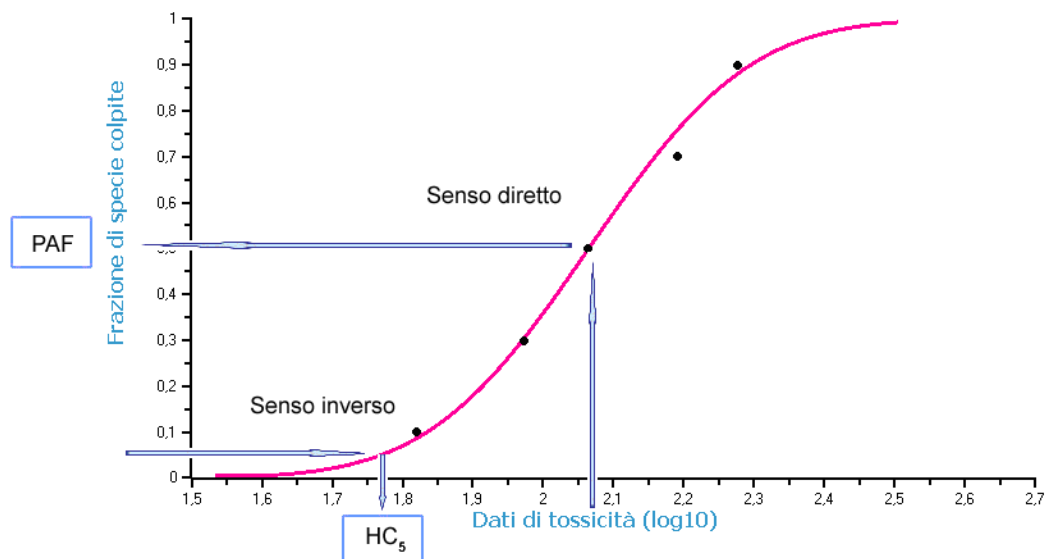


Figura 2. Curve SSD, PAF, HC₅

Nella valutazione dell'HC₅, proprio in considerazione del fatto che il numero di dati sperimentali a disposizione per la costruzione della curva sia piuttosto limitato, non esiste solamente un'unica funzione che "fitti" i dati stessi, bensì un intero gruppo di funzioni; ne consegue che il valore di HC₅ non è più un unico valore, ma diventa esso stesso statisticamente distribuito. Pertanto, la determinazione del valore puntuale di HC₅ deve essere associata ad un possibile errore di stima (intervallo di confidenza), e per tali motivi si parla, ad esempio, di 5°, 50° e 95° percentile. Un intervallo di confidenza al valore x percentuale viene definito come quell'intervallo che contiene il vero valore di HC₅ con una probabilità pari a x %.

1.4 Quantificazione del rischio ambientale connesso al rilascio massivo di sostanze in Laguna

In termini numerici, in prima istanza, l'entità del rischio ambientale può essere quantificata in maniera deterministica, attraverso la metodologia del Quoziente di Rischio, ovvero un "margine di sicurezza", che definisce lo scostamento della concentrazione ambientale (prevista o misurata) da quella di salvaguardia dell'ecosistema oggetto di studio.

Se il bersaglio è rappresentato, in particolare, dalla singola specie, il quoziente di rischio sarà definito dal valore del rapporto tra una prevedibile concentrazione di esposizione *EC* (*Exposure Concentration*) e la concentrazione di danno (LC₅₀ nel caso di eventi acuti):

$$RQ = \frac{EC}{LC_{50}} \quad (7)$$

Qualora invece, come target, si prenda in considerazione l'intero ecosistema, il quoziente di rischio sarà quantificato dal rapporto tra la concentrazione di salvaguardia dell'ecosistema (HC_p) e la concentrazione di esposizione stimata:

$$RQ = \frac{EC}{HC_p} \quad (8)$$

Nel caso in cui il valore di HC_p dell'intero ecosistema sia di molto superiore alla concentrazione ambientale prevedibile, ossia il quoziente di rischio sia molto inferiore ad uno, il rischio ambientale sarà ridotto o nullo.

Chiaramente, tanto più alto è il valore di tale rapporto, tanto maggiore sarà il rischio potenziale. In particolare, se il valore del rapporto tende ad uno, ciò significa che ci stiamo avvicinando ad una condizione di pericolo non più trascurabile, dal momento che la concentrazione ambientale prevedibile o misurata risulta pressoché uguale alla concentrazione di salvaguardia dell'intero ecosistema. Qualora il valore del rapporto risulti maggiore di uno, la concentrazione presente nell'ambiente rappresenta un concreto pericolo ambientale.

È ovvio che la precisione della valutazione del rischio ambientale, definito dalla distanza tra EC ed HC_p , dipenderà dalla precisione e dal livello di approssimazione con cui vengono quantificate queste due grandezze e quindi anche dalla quantità di informazioni e studi disponibili sulla sostanza in esame.

La metodologia del quoziente di rischio fino ad ora descritta porta ad una stima puntuale del rischio, data dal quoziente tra il valore numerico assunto dalla grandezza EC ed il valore derivante da un approccio probabilistico assunto dalla grandezza HC_p . Secondo un'ulteriore affinazione, per tenere conto dell'intrinseca variabilità delle grandezze naturali, quali ad esempio le concentrazioni di un determinato composto in una certa matrice ambientale, si potrebbe trattare, oltre che la tossicità, anche la concentrazione ambientale (EC) come una variabile casuale caratterizzata da una certa distribuzione probabilistica, piuttosto che come stima puntuale. Pertanto, come risultato, il quoziente di rischio diviene esso stesso una variabile descritta da una certa funzione di probabilità, denominata curva di rischio, fortemente dipendente dalla tipologia di distribuzioni probabilistiche ECD (*Exposure Concentrations Distribution*) e SSD (*Species Sensitivity Distribution*) [6].

2.0 CASO DI STUDIO: RILASCIO MASSIVO DI ACRILONITRILE IN LAGUNA

L'ipotesi oggetto del caso di studio si riferisce a rottura di un braccio di travaso durante le operazioni di scarica di una nave di acrilonitrile.

La zona di travaso in oggetto è collocata sul Canale Industriale Sud nella parte ovest della Laguna di Venezia ed è individuata in Figura 3, nella quale si può osservare la sua posizione rispetto alla città di Venezia, alla Zona Industriale di Porto Marghera, ed alle bocche di Porto della Laguna di Venezia.

È stato ipotizzato il collasso del braccio di travaso, considerando pertanto un diametro equivalente del foro pari al 100% del diametro del braccio stesso. La portata di fuoriuscita, trattandosi di ipotesi di collasso del braccio, è stata assunta pari alla portata di mandata della pompa (100 kg/s), sommata alla quantità di sostanza che fuoriesce dalla tubazione lato banchina a causa del battente di liquido presente nel serbatoio (circa 1000 kg). Trattandosi di attività non automatizzata, ma comunque presidiata da operatori per tutta la durata delle operazioni, si è scelto di utilizzare 60 secondi come tempo di intervento da parte degli operatori per accorgersi della perdita di contenimento ed azionare il pulsante di emergenza per l'intercetto della linea [7].

È stato scelto, come caso di studio, lo sversamento di acrilonitrile anche perché, a differenza del caso di rilascio di gasolio o benzina in cui le panne stese preliminarmente alle operazioni di scarico sono in grado di confinare il prodotto in una zona definita per le successive operazioni di recupero, questa sostanza, essendo solubile in acqua, inizia rapidamente a disciogliersi e non viene trattenuta dalle panne galleggianti.

Le ipotesi caratterizzanti il termine sorgente sono riassunte nella seguente tabella:

Tabella 1. Termine sorgente per il caso di studio.

Sostanza coinvolta	Acrilonitrile
Pressione	8 bar
Temperatura	293 K
Diametro del braccio	0,15 m
Diametro equivalente del foro	0,15 m
Portata tubazione	100 kg/s
Tempo di rilascio	60 s
Hold-up tubazione	1000 kg
Quantità totale rilasciata	7000 kg

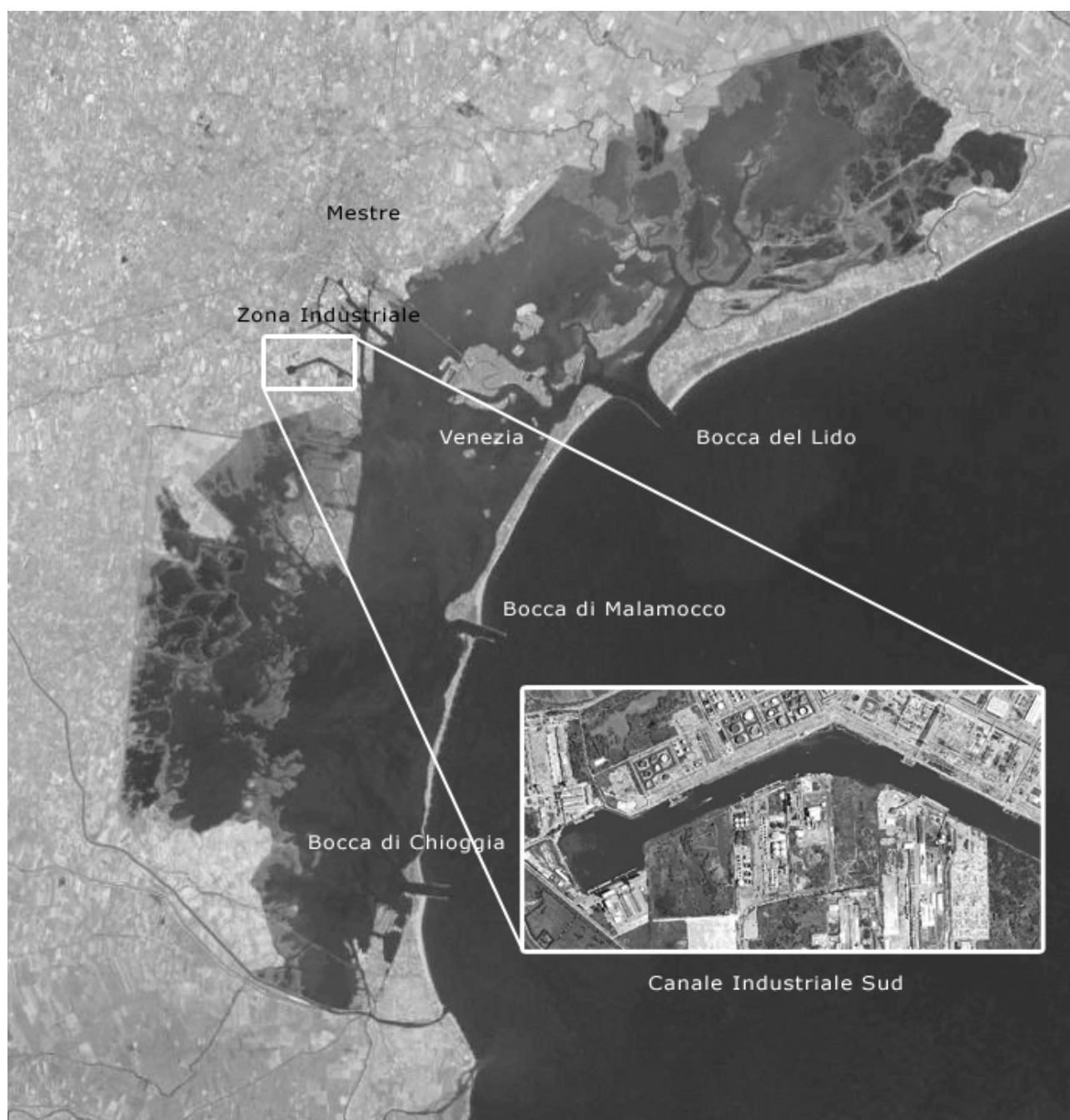


Figura 3. La Laguna di Venezia e l'area del caso di studio

Sulla base dei dati forniti dall'Ente Zona e ricavati da una stazione meteo posizionata a Porto Marghera a circa 40 metri di altezza, si è individuata una velocità del vento media, nel corso degli ultimi 5 anni, pari a $2\div 4$ m/s che, ipotizzando un profilo logaritmico delle velocità del vento, porta ad un valore di circa 1-2 m/s ad un'altezza di 10 m dal suolo. Pertanto, nel caso analizzato, nella fase di dissoluzione della pozza di sostanza, che dura meno di 25 minuti, si è utilizzato come velocità del vento a 10 m dal suolo il valore di 2 m/s.

Una volta sversato in acqua, l'acrilonitrile inizia a formare la pozza di sostanza pura e a disciogliersi. Si riporta in figura 4 l'andamento nel tempo della dimensione della pozza, espressa in termini di raggio equivalente, e il rateo di dissoluzione, entrambi valutati secondo la metodologia illustrata nel paragrafo 1.1.

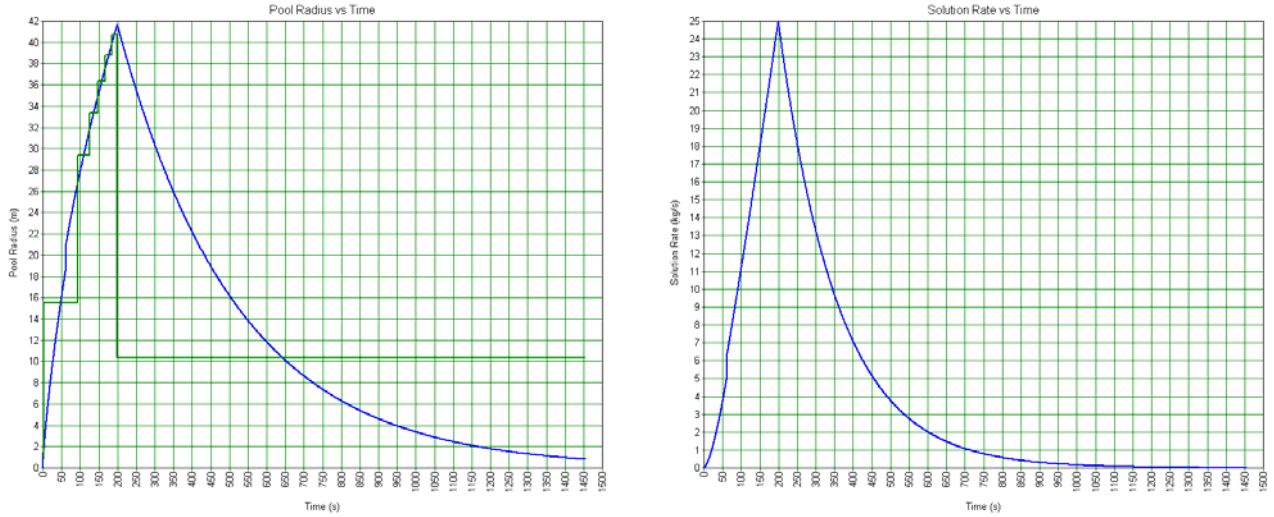


Figura 4. Andamento temporale della dimensione della pozza e rateo di dissoluzione

Da letteratura [8] si è riscontrato che gli unici fenomeni di trasformazione e trasporto significativi in acqua per l'acrilonitrile risultano essere la volatilizzazione e la biodegradazione. In realtà un ulteriore processo che assume un marginale interesse per la degradazione dell'acrilonitrile è la bioconcentrazione, ma in questa trattazione si è volutamente deciso di trascurarla poiché lo scopo dell'indagine è la valutazione delle conseguenze acute derivanti da rilasci massivi di sostanze pericolose. Pertanto il tempo di indagine è limitato all'ordine di grandezza di ore o giorni, mentre per propria natura i fenomeni di bioconcentrazione iniziano solo dopo un periodo di tempo più lungo, non comparabile con quelli di interesse.

La costante di volatilizzazione $k_v = \frac{k_{OG}}{z}$ è stata determinata utilizzando la teoria del doppio film laminare di

Lewis e Whitman, in cui il coefficiente globale di scambio di materia risulta funzione della costante di Henry, della temperatura della fase liquida, e dei coefficienti di trasferimento di massa sia in fase liquida che in fase gas:

$$\frac{1}{K_{OG}} = \frac{K_H}{k_L} + \frac{1}{k_G} \quad (9)$$

dove K_{OG} è il coefficiente globale di scambio [m/s], K_H è la costante di Henry, k_L e k_G rispettivamente i coefficienti di trasferimento di massa in fase liquida e in fase gas [m/s].

I coefficienti di trasferimento di massa in fase liquida e in fase gas, sono stati calcolati secondo le equazioni sperimentali di Mackay [8] come funzioni della velocità del vento. Tali formulazioni sono valide per acque quiescenti come possono essere in prima approssimazione considerate quelle della Laguna e per condizioni di velocità del vento nelle quali rientrano quelle tipiche della zona di interesse.

Per quanto riguarda il fenomeno della biodegradazione si è scelto, anche in considerazione dell'elevato numero di dati di input di cui la teoria classica avrebbe necessitato, di utilizzare la seguente formulazione che prevede la determinazione della costante di pseudo primo ordine a partire da dati sperimentali valutati ad una certa temperatura di riferimento T_0 :

$$k_b = k_{b0} \mathcal{Q}^{(T-T_0)} \quad (10)$$

dove k_{b0} è la costante cinetica sperimentale [h^{-1}] alla temperatura T_0 , θ è un coefficiente dimensionale di temperatura per la biodegradazione che assume valori compresi tra 1,047 e 1,072 [10], T e T_0 [K] sono rispettivamente le temperature di riferimento per k_b e k_{b0} .

Per l'acrilonitrile si è utilizzato come k_{b0} a 293 K il valore di $4,62 \cdot 10^{-3}$ giorni⁻¹ [8].

La distribuzione delle concentrazioni di acrilonitrile a seguito del rilascio ipotizzato viene riportata in figura 5. Si è ipotizzato l'inizio del rilascio al tempo 0; in figura si riporta la situazione a 10 minuti, a 24, 48, 72 e 96 ore di distanza dallo sversamento.

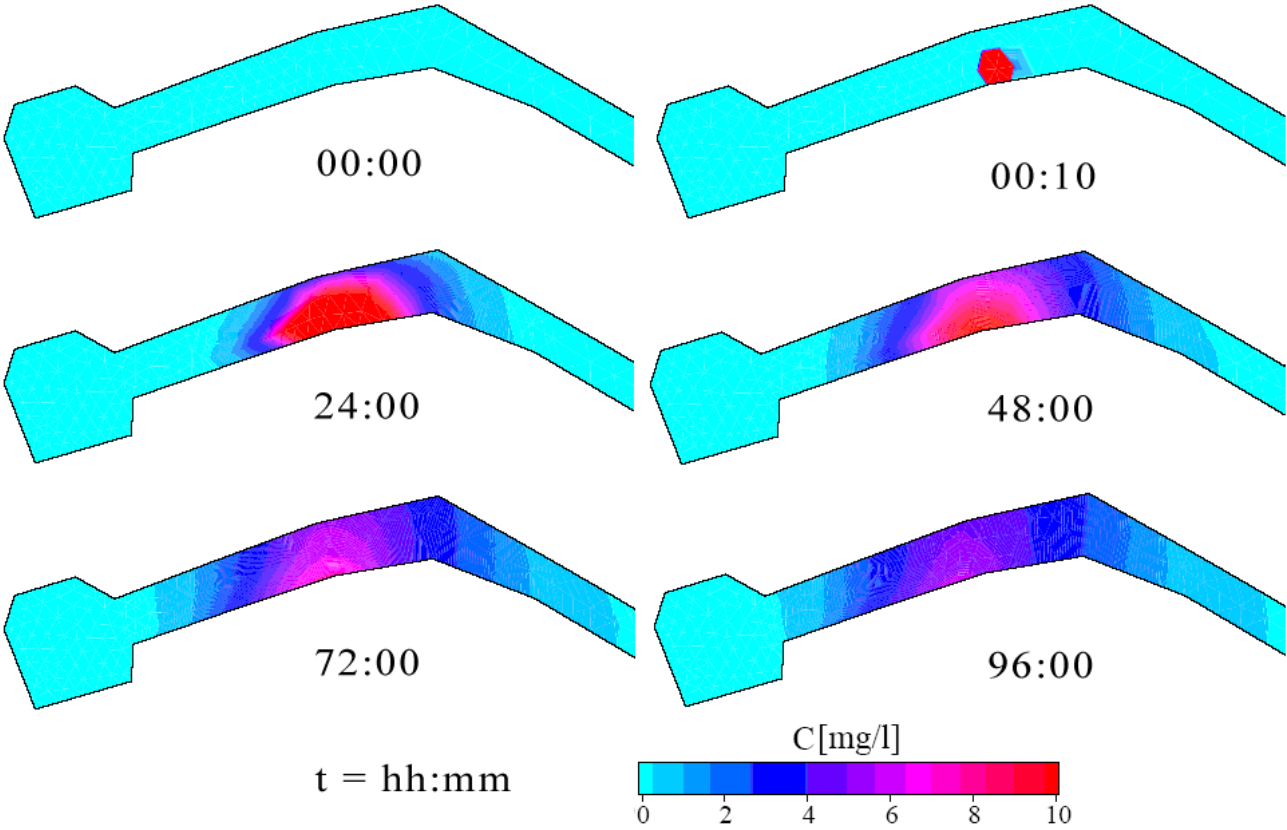


Figura 5. Distribuzione delle concentrazioni di acrilonitrile nel tempo

Una volta determinata l'evoluzione della concentrazione di acrilonitrile in acqua, il successivo passo per poter valutare le conseguenze ambientali del rilascio, in termini di danno all'ecosistema, è la determinazione del valore di salvaguardia dell'ecosistema per l'acrilonitrile, secondo la metodologia esposta nel paragrafo 1.3.

In tabella 2, si riportano i valori di ecotossicità acuta reperiti in letteratura per l'acrilonitrile [8]

Tabella 2. Dati di letteratura per i valori di ecotossicità acuta.

Pesci	Specie	LC ₅₀ (96 h)	Riferimento
	Cyprinodon variegatus	8,6 mg/l	Gruppo AN (1997)
	Lepomis machrochirus	11,8 mg/l	Henderson et al. (1980)
	Cyprinus carpio	19,64 mg/l	Zhang et al. (1996)
	Ctenophayngodon idellus	5,16 mg/l	Zhang et al. (1996)
	Gobius minutes marine	14,0 mg/l	Adema (1976)
	Lebistes reticulatus	33,5 mg/l	Henderson et al. (1961)
	Pimephales promelas	18,1 mg/l	Henderson et al. (1961)
Invertebrati	Specie	LC ₅₀ (48 h)	Riferimento
	Daphnia magna	7,6 mg/l	Le Blanc (1980)
	Crangon crangon	20 mg/l	Adema (1976)

Alghe	Specie	EC ₅₀ (72 h)	Riferimento
	Scenedesmus subspicatus	3,1 mg/l (biomassa)	Bayer AG (1995)
	Skeletonema costatum	1,63 mg/l (biomassa)	Gruppo AN (1997)

Utilizzando la metodologia SSD, a partire dai dati sopra indicati, si è descritta la variabilità della tossicità delle specie alla sostanza attraverso una distribuzione di tipo lognormale, riportata in figura 6.

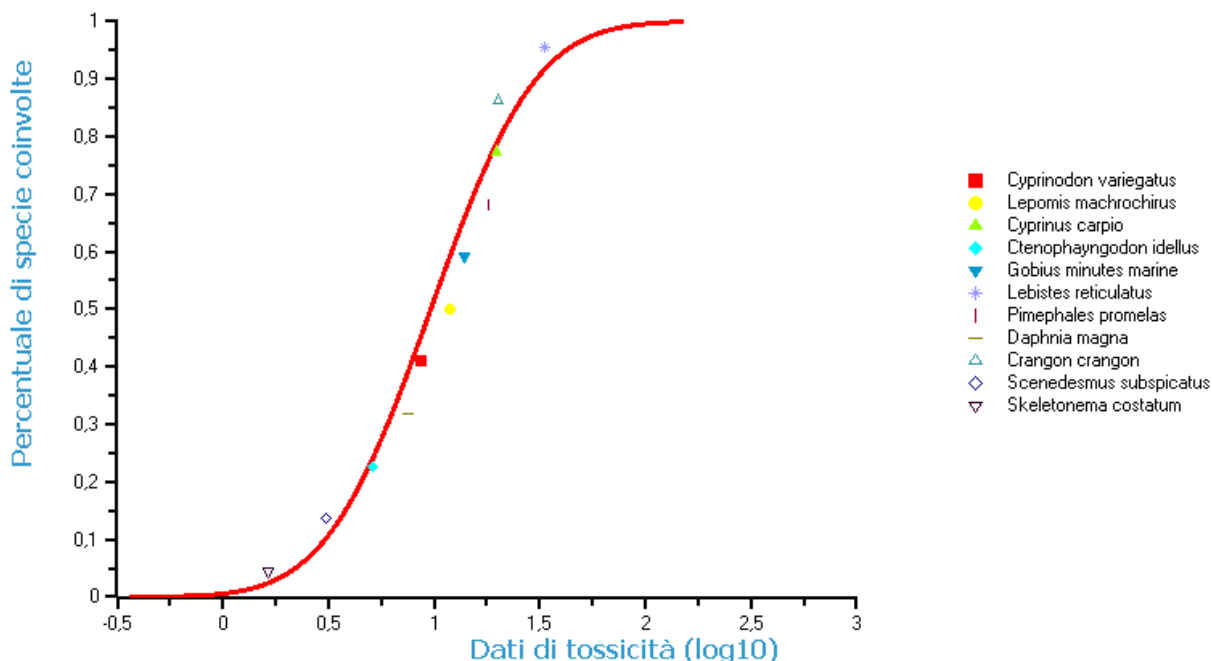


Figura 6. Curva SSD per l'acrilonitrile

Di seguito viene riportata la stima del valore di HC₅ al valore mediano (50° percentile) e i due valori limite che delimitano l'intervallo di confidenza pari al 90%.

Tabella 3. Stime inferiore, mediana e superiore per HC₅.

Nome	Valore (mg/l)	Valore (log10)	Descrizione
SI HC ₅	0,7686	-0,1143	Stima inferiore di HC ₅
HC ₅	2,101	0,3225	Stima mediana di HC ₅
SS HC ₅	3,783	0,5779	Stima superiore di HC ₅

La stima inferiore rappresenta il 5° percentile della distribuzione normale dei valori di HC₅, mentre la stima superiore rappresenta il 95° percentile della medesima distribuzione. Pertanto, la probabilità che il vero valore di HC₅, relativo ai dati elaborati, sia compreso nell'intervallo (0,7686 mg/l e 3,783 mg/l) è pari al 90%.

Per il nostro caso di studio si è utilizzato il valore mediano di HC₅, ovvero 2,101 mg/l. È interessante notare come tale valore, relativo ad effetti acuti per l'ecosistema, sia di alcuni ordini di grandezza inferiore rispetto a valori reperibili in letteratura per il PNEC (*Predicted No-Effect Concentration*) dell'acrilonitrile, ovvero il valore di salvaguardia per l'ecosistema relativamente ad effetti cronici, che secondo [7] è di 0,17 µg/l.

Si può constatare che il tempo di osservazione considerato risulta sufficientemente lungo per poter apprezzare l'inizio della riduzione delle dimensioni della macchia di inquinante. A questo punto, si è in grado di circoscrivere la superficie del Canale Industriale Sud entro la quale la concentrazione del composto pericoloso studiato supera il valore di salvaguardia per l'ecosistema HC₅, prescelto quale criterio di

salvaguardia ambientale. Nei limiti della scelta di tale parametro, si è pertanto riusciti a discriminare la porzione di area di Canale non interessata da conseguenze ambientali serie per l'ecosistema, da quella in cui, essendo la concentrazione di inquinante stimata superiore al valore di HC_5 , si può ritenere che l'evento incidentale abbia compromesso in maniera rilevante la sopravvivenza delle specie acquatiche presenti.

Una stima quantitativa dell'area compromessa può essere dunque effettuata analizzando la figura che riporta la macchia al momento della sua massima estensione.

A causa dello spostamento dell'acqua inquinata, che oscilla avanti e indietro lungo il canale per via dell'andamento della marea, è possibile individuare due diverse situazioni estreme di massima estensione dell'area inquinata: una in cui l'area interessata raggiunge il punto più orientale e l'altra quello più occidentale. In tali situazioni estreme si possono costruire delle mappe di distribuzione del quoziente di rischio. Le due situazioni estreme sono rappresentate nella figura 7 per velocità del vento pari a 2 m/s.

In tali figure viene anche messo in evidenza il punto più estremo, a oriente o a occidente, in cui il quoziente di rischio RQ raggiunge il valore unitario, in corrispondenza del quale la concentrazione di esposizione è pari al valore di HC_5 . Tale valore del quoziente di rischio permette di effettuare una discriminazione tra area compromessa dall'incidente, caratterizzata da valori di $RQ > 1$, e area non compromessa dal punto di vista ambientale, caratterizzata invece da valori di $RQ < 1$.

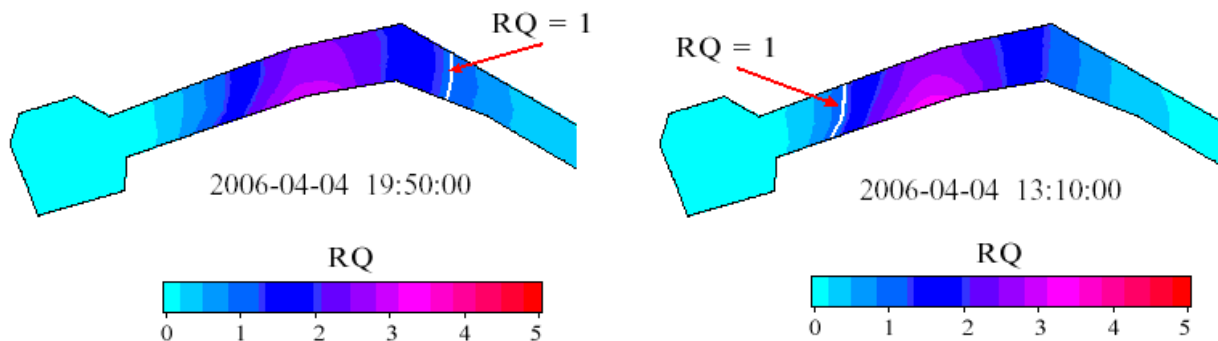


Figura 7. Mappatura di RQ per la massima estensione verso oriente e verso occidente della macchia con vento a 2 m/s (le frecce indicano i punti estremi in cui $RQ=1$)

Confrontando le due precedenti figure, riferite a momenti diversi, è possibile individuare graficamente l'estensione complessiva dell'area che ha visto, anche considerando il trasporto dovuto all'onda di marea, il raggiungimento di valori di $RQ \geq 1$, riportato in figura 8.

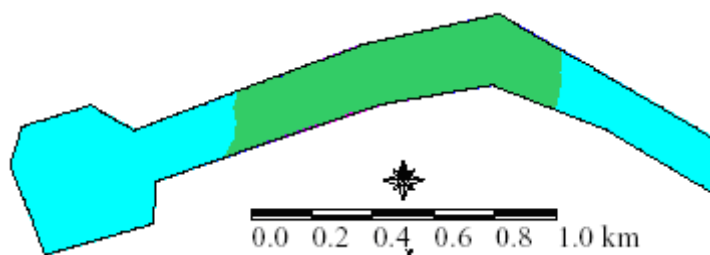


Figura 8. Massima area di danno ($RQ \geq 1$) per velocità del vento pari a 2 m/s.

2.0 CONCLUSIONI

Nell'ambito dell'analisi di rischio delle aziende soggette alla normativa Seveso, ancora oggi la valutazione delle conseguenze degli scenari ambientali su matrice acqua è poco dettagliata e scarsamente giustificata. La metodologia proposta e descritta nel presente documento, applicata come caso pratico per l'acrilonitrile, ma estendibile a tutte le sostanze solubili in acqua, potrà essere utilizzata per lo studio di scenari incidentali con conseguenze ambientali nella stesura di analisi di rischio, di valutazioni di impatto ambientale, o per strumenti di programmazione quali Studi d'Area o Rapporti Integrati di Sicurezza Portuale. I risultati ottenuti

dall'applicazione di questa metodologia hanno portato ad una stima meno cautelativa della porzione di area compromessa rispetto a quella ottenuta dall'applicazione di metodi speditivi, e, cosa ben più importante, ha permesso di applicare una metodologia con fondamenti scientifici per la valutazione del danno ambientale attraverso il quoziente di rischio.

RIFERIMENTI

1. Dodge, F. T., Park, J. T., Buckingham, J. C. and Maggott, R. J., Revision and experimental verification of the hazard assessment computer system models for spreading, movement, dissolution and dissipation of insoluble chemicals spilled onto water, US Coast Guard CG-D-35-83 (1983)
2. Umgiesser, G., Melaku Canu, D., Cucco, A., Solidoro C., A finite element model for the Venice Lagoon. Development, set up, calibration and validation, Journal of Marine Systems 51 (2004)
3. Umgiesser, G., Melaku Canu, D., Cucco, A., Solidoro C., A partition of the Venice Lagoon based on physical properties and analysis of general circulation, Journal of Marine Systems 51 (2004).
4. Posthuma, L., Suter, G. W., Traas, T. P., Species sensitivity distributions in ecotoxicology, Lewis Publishers, 2002.
5. J. L. Schnoor, Environmental modelling fate and transport of pollutant in water, air and soil, Wiley Interscience, 1996
6. Verdonck, F.A.M., Jaworska, J., Janssen, C. R., Vanrolleghem, P. A., "Probabilistic ecological risk Assessment Framework for chemical substances", Proceedings International Conference on Integrated Assessment and Decision Support (iEMSs2002). 2002, pp. 144-149.
7. DECAL, Rapporto di Sicurezza 2005
8. ECB, European Chemicals Bureau, Acrylonitrile European Union Risk Assessment Report, European Commission Joint Research Centre, 2004.
9. Mackay D., Wan Ying Shiu, Bobra, A., Billington, J., Chau E., Yeun, A., Ng, C., Szeto, F., Volatilisation of organic pollutants from water, EPA Report No. 600/3-82-019, 1982.
10. Mills, W. B. Water Quality Assessment: a screening procedure for Toxic and Conventional Pollutants, EPA, Environmental Protection Agency Lab. Athens, GA, 1982.