

IL RISCHIO INTRINSECO DOVUTO ALLA FORMAZIONE INDESIDERATA DI PRODOTTI PERICOLOSI: PROCEDURE DI VALUTAZIONE BASATE SU PROTOCOLLI SPERIMENTALI DI RIFERIMENTO

Barontini, F.¹, Zanelli, S.¹, Morra, P.², Cordella, M.², Tugnoli, A.², Cozzani, V.²

**(1) Dipartimento di Ingegneria Chimica, Chimica Industriale e Scienza dei Materiali,
Università di Pisa, via Diotisalvi n.2, Pisa, 56126, Italia**

**(2) Dipartimento di Ingegneria Chimica, Mineraria e delle Tecnologie Ambientali,
Alma Mater Studiorum - Università di Bologna, viale Risorgimento n.2, Bologna, 40136, Italia**

SOMMARIO

Nelle attività industriali che utilizzano o producono sostanze chimiche sono ben noti ed evidenziati dal punto di vista normativo i pericoli derivanti dalla formazione e il rilascio di sostanze intrinsecamente pericolose. Particolarmente preoccupante è la formazione di composti indesiderati a seguito di eventi incidentali o di reazioni imprevedute e instabilità, che possono risultare nella sintesi di sostanze anche molto più pericolose di quelle inizialmente presenti, come avvenuto nel caso dell'incidente di Seveso. Nonostante ciò non esistono ancora metodologie e procedure consolidate e condivise per l'individuazione, la quantificazione e la valutazione dei composti che possono formarsi in tali scenari. Nel presente lavoro la problematica viene affrontata su due differenti livelli: da un lato si descrive lo sviluppo di una procedura basata su protocolli sperimentali di riferimento per la valutazione e l'individuazione delle tipologie e quantità di possibili prodotti formati a partire da un sistema di composizione nota, dall'altro si propone un approccio alla classificazione delle proprietà di tali prodotti col fine di tracciare il profilo degli impatti potenziali dovuti al rilascio di queste sostanze. Nella prima parte del lavoro è stata sviluppata una matrice di protocolli sperimentali di riferimento basati sull'integrazione di diverse tecniche calorimetriche (quali termogravimetria, calorimetria differenziale in scansione, calorimetria adiabatica) e analitiche (quali tecniche spettroscopiche, di spettrometria di massa, tecniche cromatografiche), finalizzati all'identificazione di un insieme rappresentativo di prodotti attesi in eventi incidentali coinvolgenti sostanze pericolose. Per quanto riguarda invece l'attività di definizione dei profili di impatto, essa è stata distinta in due fasi: la prima ha richiesto l'individuazione di indici che descrivano il profilo di impatto di una sostanza; nella seconda fase è stato sviluppato un approccio semplificato per descrivere il profilo di impatto dell'insieme di sostanze basato su valori caratteristici appositamente ricavati in funzione della struttura chimica delle sostanze.

1 INTRODUZIONE

La formazione ed il conseguente rilascio di prodotti pericolosi a seguito di reazioni chimiche non volute o non previste costituisce un'importante componente dei rischi associati alla manipolazione o allo stoccaggio di sostanze chimiche in impianti industriali. E' noto infatti come la presenza di condizioni anomale a seguito di eventi incidentali oppure il verificarsi di condizioni di instabilità o di reazioni imprevedute, possa causare la generazione di composti altamente pericolosi non presenti nelle condizioni di normale funzionamento dell'impianto; un ben noto esempio di questo genere di situazioni è rappresentato dall'incidente di Seveso.

Il rischio intrinseco associato ai possibili prodotti di decomposizione o di reazioni non volute si trova tra gli elementi che dovrebbero essere segnalati tra le informazioni delle schede di sicurezza delle sostanze, ai sensi della Direttiva Europea 67/548/EEC e successivi aggiornamenti. La valutazione dei rischi dovuti alla formazione indesiderata di sostanze pericolose è altresì richiesta dalla Direttiva Europea 96/82/EC (meglio nota come Direttiva "Seveso II"), recepita da parte della legislazione italiana con il DL 334/99. L'articolo 2 della Direttiva prevede infatti che, ai fini dell'applicazione degli obblighi di notifica o di rapporto di sicurezza, nell'inventario dell'impianto vengano incluse anche le sostanze pericolose che "è ragionevole supporre si possano formare a seguito della perdita di controllo di un processo chimico industriale". A dispetto di questi riconoscimenti anche in campo normativo, sono ad oggi ancora assenti metodologie e procedure consolidate e condivise per l'individuazione e la stima delle quantità di prodotti pericolosi la cui formazione è possibile a seguito della perdita di controllo di processi chimici industriali.

Il presente lavoro riporta i risultati ottenuti nello sviluppo di una procedura basata su protocolli sperimentali di riferimento per la valutazione delle tipologie e delle quantità di prodotti pericolosi potenzialmente formati in un sistema chimico di composizione nota. Il punto di partenza della procedura è stato lo sviluppo di metodi semplificati per la determinazione dei possibili prodotti formati nella decomposizione o a seguito di reazioni non volute. La rappresentazione del pericolo associato ai prodotti potenzialmente formati è basata su un insieme di parametri specificamente sviluppato per rappresentare le caratteristiche di pericolosità delle sostanze. E' stato inoltre valutato il possibile impiego di una procedura di aggregazione per la determinazione di indici numerici di pericolosità dei prodotti. Infine è stata sviluppata una procedura di classificazione che permette la stima del profilo di pericolosità sulla base di elementi della struttura molecolare valutati per diverse famiglie di sostanze. La procedura, nel suo complesso, consente la stima preliminare della possibile pericolosità delle sostanze in un sistema chimico di composizione nota.

Alla procedura è connessa una matrice di protocolli sperimentali di riferimento che permettono l'ottenimento di dati sperimentali specifici sui prodotti potenzialmente formati in scenari incidentali di riferimento (incendio, reazioni fuggitive, etc.). In particolare, i protocolli sviluppati prevedono l'integrazione di diverse tecniche calorimetriche (quali termogravimetria, calorimetria differenziale in scansione, calorimetria adiabatica) utili per la simulazione di condizioni operative anomale, con tecniche analitiche (quali tecniche spettroscopiche, di spettrometria di massa, tecniche cromatografiche) idonee per la caratterizzazione dei prodotti formati. I protocolli sono stati validati mediante l'applicazione ad un numero significativo di sistemi chimici di interesse industriale. L'utilizzo delle tecniche e delle procedure sviluppate ha permesso di riprodurre il tipo di atmosfera ed i profili di temperatura e pressione caratteristici di diversi scenari incidentali (ad esempio, incendi, "runaway"), e di caratterizzare i prodotti generati.

2 PROTOCOLLI SPERIMENTALI DI RIFERIMENTO

Lo sviluppo di tecniche sperimentali per l'ottenimento di dati sui prodotti formati nella perdita di controllo di sistemi chimici industriali è un problema a cui la comunità scientifica ha dedicato grande attenzione. Sono state sviluppate numerose tecniche sperimentali, sia con il fine di riprodurre le condizioni operative incontrate in un sistema chimico in situazioni incidentali (temperatura, pressione, velocità di riscaldamento), sia allo scopo di identificare i prodotti formati. Tuttavia, i risultati ottenuti nell'applicazione delle varie tecniche proposte a diversi sistemi chimici di interesse industriale ha evidenziato come le condizioni operative impiegate, quali ad esempio la pressione e la velocità di riscaldamento, possano diventare fattori determinanti qualora sia richiesta una caratterizzazione quantitativa dei prodotti formati. Appare dunque evidente la necessità di disporre di procedure standardizzate per l'acquisizione di dati di riferimento sui prodotti formati nella perdita di controllo di un sistema chimico.

Nel presente lavoro è stata definita una matrice di protocolli sperimentali per l'ottenimento di dati sperimentali specifici sui prodotti potenzialmente formati in scenari incidentali di riferimento (incendio, reazioni fuggitive, ecc.). In particolare, i protocolli sviluppati prevedono l'integrazione di diverse tecniche calorimetriche (quali termogravimetria, calorimetria differenziale in scansione, calorimetria adiabatica) utili per la simulazione di condizioni operative anomale, con tecniche analitiche (quali tecniche spettroscopiche, di spettrometria di massa, tecniche cromatografiche) idonee per la caratterizzazione dei prodotti formati. La Tabella 1 offre un quadro riassuntivo delle principali caratteristiche dei diversi protocolli sviluppati. Tali protocolli sono stati validati mediante l'applicazione ad un numero significativo di sistemi chimici di interesse industriale.

Un primo protocollo sviluppato è basato sull'impiego della tecnica combinata TG-FTIR, e consente l'analisi di prodotti gassosi formati in processi di degradazione termica o di combustione. Il sistema sperimentale è costituito da un analizzatore termogravimetrico (TG), o da un analizzatore termico simultaneo TG-DSC (DSC: calorimetria differenziale in scansione), interfacciato, tramite una linea di collegamento termostabile, ad uno spettrometro FTIR per l'analisi on-line dei prodotti di reazione o di degradazione rilasciati in fase gas.

Il punto di partenza del protocollo consiste nella definizione dello scenario incidentale da simulare, che implica la definizione della temperatura, del profilo temperatura-tempo e dell'atmosfera di reazione da riprodurre nella prova sperimentale. Le condizioni operative così definite sono riprodotte nell'analizzatore

termico mediante l'impiego di uno specifico programma termico e di un gas di flussaggio di specifica composizione. L'analisi dei dati TG fornisce indicazioni circa la stabilità termica e la cinetica di decomposizione del campione, mentre gli eventuali dati DSC possono essere correlati agli effetti termici del processo. L'analisi dei dati IR consente l'identificazione delle specie chimiche gassose generate; mediante l'utilizzo di specifiche calibrazioni sperimentali [1] è possibile effettuare anche determinazioni quantitative.

Il principale vantaggio dell'utilizzo di questa tecnica è legato alle quantità assai limitate di campione necessarie per l'effettuazione delle prove sperimentali (dell'ordine dei pochi mg); ciò si traduce in una riduzione dei costi e dei problemi di sicurezza e di smaltimento. Limitazioni nell'uso della tecnica possono invece derivare da difficoltà nell'interpretazione dei risultati IR, legate all'eventuale formazione contemporanea di un elevato numero di composti volatili durante i processi di degradazione termica. Deve inoltre essere ricordato che le molecole biatomiche omodinucleari (quali H_2 , Cl_2 , Br_2 , etc.) non assorbono nell'infrarosso e quindi non possono essere individuate con questo metodo. Un'ulteriore limitazione è legata al fatto che i dati sono generalmente acquisiti a pressione ambiente, e che in ogni caso non è possibile riprodurre uno specifico profilo pressione-tempo durante le prove sperimentali. Infine occorre sottolineare che gli analizzatori termogravimetrici sono idonei per lo studio di reazioni primarie di decomposizione, ma non di reazioni secondarie in fase gas.

A titolo di esempio la tecnica TG-FTIR può permettere l'individuazione dei prodotti volatili primari formati dal substrato di interesse in condizioni di incendio; le condizioni di un incendio tipo possono essere infatti simulate mediante l'impiego di opportuni programmi termici e gas di flussaggio.

Ovviamente i prodotti ad alto peso molecolare non possono essere individuati attraverso prove TG-FTIR. Per lo studio di queste tipologie di composti è necessario ricorrere ad altre tecniche sperimentali, quali reattori a letto fisso. I reattori a letto fisso sono oggi ampiamente utilizzati per lo studio sperimentale di processi di pirolisi o combustione, e la scala di questa tipologia di prove è ampiamente variabile. È stato quindi definito un ulteriore protocollo basato sull'impiego di reattori a letto fisso per la simulazione di condizioni di degradazione termica o di combustione, e la determinazione dei prodotti gassosi e ad alto peso molecolare formati.

Anche in questo caso il punto di partenza del protocollo consiste nella definizione dello scenario incidentale da simulare, che implica la definizione della temperatura, del profilo temperatura-tempo e dell'atmosfera di reazione. Le condizioni operative specificamente definite sono riprodotte mediante l'impiego di uno specifico programma termico e di uno specifico gas di flussaggio. Il protocollo definisce quindi le procedure per il campionamento e l'analisi delle diverse frazioni di prodotti formate (residuo solido, condensabili, gas). Il residuo solido e la frazione condensabile sono recuperati al termine della prova. Diversi tipi di indagine (ad esempio, analisi elementare, analisi SEM) condotte sul residuo solido forniscono indicazioni specifiche sulla relativa composizione. La caratterizzazione qualitativa della frazione condensabile è effettuata off-line mediante tecniche cromatografiche (es., gascromatografia, gascromatografia accoppiata alla spettrometria di massa). Dati quantitativi possono essere ottenuti mediante l'utilizzo di calibrazioni. L'analisi FTIR on-line del flusso gassoso in uscita dal reattore permette l'identificazione dei prodotti gassosi. La determinazione quantitativa di specifici composti gassosi può essere condotta mediante analisi FTIR quantitativa, o mediante assorbimento della corrente gassosa in soluzioni contenenti reattivi specifici, seguito da titolazione della soluzione risultante. Il vantaggio principale dell'uso di reattori a letto fisso è correlato alla potenziale acquisizione di dati specifici, sia di tipo qualitativo che quantitativo, sulle diverse frazioni di prodotti generati.

Per l'analisi dei prodotti formati nel "runaway" di processi chimici è stato definito uno specifico protocollo basato sull'utilizzo della calorimetria adiabatica. La calorimetria adiabatica è una tecnica largamente impiegata per la simulazione e lo studio delle condizioni che possono portare un reattore chimico in condizioni di "runaway", ossia alla perdita di controllo causata dall'esotermicità delle reazioni, volute o impreviste, che possono aver luogo nel reattore; in particolare lo sviluppo di calorimetri adiabatici a basso fattore di inerzia ha permesso di disporre di apparecchiature che possono simulare con efficacia i processi chimici che possono aver luogo nella perdita di controllo di un reattore industriale a causa di reazioni fuggitive. Recentemente sono state sviluppate tecniche di interfacciamento della calorimetria adiabatica con tecniche analitiche per il campionamento e l'acquisizione di dati qualitativi e quantitativi sui prodotti pericolosi formati in condizioni di "runaway" [2].

Il protocollo sviluppato prevede l'impiego di specifici profili temperatura-tempo e pressione-tempo, sulla base delle caratteristiche dello scenario incidentale che deve essere simulato, e di informazioni preliminari quali l'onset delle reazioni coinvolte. L'analisi dei dati ottenuti nelle prove sperimentali fornisce indicazioni in merito ai massimi incrementi e alle massime velocità di incremento di temperatura e pressione, alla cinetica ed al calore di reazione. L'utilizzo di una specifica strategia di campionamento, unito a dati di calibrazione, consente la determinazione qualitativa e quantitativa dei prodotti gassosi formati mediante analisi FTIR off-line [2]. I prodotti ad alto peso molecolare sono recuperati dalla cella di misura al termine delle prove sperimentali e caratterizzati, qualitativamente e quantitativamente, mediante tecniche cromatografiche.

Attraverso i protocolli sviluppati è quindi possibile ottenere una rappresentazione significativa dei prodotti la cui formazione potenziale è possibile a seguito della perdita di controllo di un processo chimico industriale. La rappresentazione del pericolo e del rischio associato agli scenari in cui è attesa la formazione dell'insieme complesso di sostanze identificato attraverso le tecniche di riferimento qui illustrate, richiede però una procedura per l'analisi e la determinazione del profilo di impatto potenziale delle sostanze potenzialmente emesse.

Tabella 1. Caratteristiche dei protocolli sperimentali di riferimento sviluppati per l'identificazione dei prodotti potenzialmente formati nella perdita di controllo di sistemi chimici

		<i>Tecnica</i>		
		TG-FTIR	Reattore a letto fisso	Calorimetria adiabatica
Tipo di scenario incidentale simulato		degradazione termica, combustione (incendio)	degradazione termica, combustione (incendio)	runaway
Modalità operativa		isoterma, a vel. costante di riscaldamento	isoterma, a vel. costante di riscaldamento	“heat-wait-search”, “open cell”, “closed cell”
Massima velocità di riscaldamento		100°C/min	100°C/min	
Temperatura		25-1600°C	25-1000°C	25-400°C
Pressione		1 bar	1 bar	0-140 bar
Quantità di campione		1-50 mg	0,02-2 g	0,5-50 g
Dati sui prodotti formati	Prodotti gassosi	dati qual./quantitativi mediante analisi FTIR on-line	dati qual./quantitativi mediante analisi FTIR on-line e/o assorbimento + titolazione	dati qual./quantitativi mediante analisi FTIR off-line
	Prodotti ad alto peso molecolare	non idonea	dati qual./quantitativi mediante analisi cromatografica off-line	dati qual./quantitativi mediante analisi cromatografica off-line

3 ATTRIBUZIONE DEL PROFILO DI IMPATTO DI UNA SOSTANZA

3.1 Elementi per la valutazione della sicurezza intrinseca di una sostanza

La valutazione del profilo di pericolo delle sostanze coinvolte negli eventi incidentali in impianti di processo non può prescindere dalla definizione, in via preliminare, di un approccio finalizzato all'attribuzione del profilo di pericolo di una singola sostanza. Ciò costituisce una base omogenea nella valutazione delle sostanze chimiche, siano esse *primarie* o *secondarie* (cioè generate a seguito di incidente), sulla quale si andrà successivamente a definire, nel capitolo 4, l'analisi del complesso dei prodotti derivanti dalla perdita di controllo di un sistema.

La valutazione delle caratteristiche di pericolosità intrinseca di una sostanza deve tenere conto che esistono differenti generi di proprietà, anche molto diverse tra loro, che portano a classificarla come potenzialmente dannosa. In primo luogo va sottolineato come la pericolosità si possa esplicitare nei confronti di diversi obiettivi; questi possono essere la salute degli esseri umani, sia dal punto di vista di effetti acuti sia cronici, la

salute dell'ecosistema, vista sia nel suo equilibrio globale sia nei confronti delle singole specie, e la contaminazione stessa dei comparti ambientali. In secondo luogo, devono essere tenute in considerazione la potenzialità della sostanza di raggiungere l'obiettivo e la capacità di arrecare danno.

Un'analisi approfondita delle metodologie per la valutazione dei rischi alla salute umana, dei rischi ecologici e delle vulnerabilità dei comparti ambientali ha condotto all'individuazione dei principali parametri operativi dipendenti dalle caratteristiche proprie delle sostanze. Tali parametri sono stati raccolti in quattro principali gruppi di proprietà che contribuiscono a definire la pericolosità di un composto.

Il primo gruppo è rappresentato dalle proprietà di natura *tossicologica* ed *eco-tossicologica*, che rappresentano il risultato di studi sulle relazioni dose-risposta per gli effetti di danno alla salute delle diverse specie. Per quanto riguarda il caso della salute umana, sono disponibili dati di tossicità acuta, cronica e di potenziale cancerogeno; tali dati possono poi essere suddivisi in funzione della via di esposizione a cui sono riferiti: per ingestione, inalazione o contatto cutaneo. Per quanto riguarda gli altri organismi viventi dell'ecosistema, il quadro dei parametri rilevanti si configura ulteriormente complesso in conseguenza delle diverse vulnerabilità specifiche di ciascuna specie. Tuttavia gli studi tossicologici reperibili dalla letteratura si concentrano prevalentemente su alcune specie, considerate di riferimento, ad esempio *Onchorhynchus Mykiss*, *Pimephales Promelas* e *Cyprinus Carpio* per i pesci, *Daphnia Magna* per il plancton, *Clorella Vulgaris* per le alghe, *Agelaius Phoenicius* per i volatili, senza contare i mammiferi tipicamente usati come base per estrapolare dati per l'uomo (ratto, topo, cavia, coniglio, ecc.). Per quanto riguarda le piante superiori i dati sono invece più frammentari.

Il secondo gruppo comprende le proprietà che influenzano *la dispersione e il destino ambientale* delle sostanze, ovvero la loro tendenza a diffondersi e ripartirsi in maniera differenziale tra i vari comparti ambientali. Tali proprietà costituiscono i parametri di input dei più diffusi modelli per il calcolo del destino ambientale delle sostanze. Fanno parte di questo gruppo proprietà di natura chimico-fisica delle sostanze come ad esempio il peso molecolare, il punto di ebollizione, il punto di fusione, la densità relativa (con riferimento ai vari stati di aggregazione nei diversi comparti), la tensione di vapore, la costante di Henry (ripartizione di equilibrio tra acqua e aria), la solubilità a saturazione in acqua, la lipofilicità, la diffusività in aria e la diffusività in acqua.

Il terzo gruppo raccoglie le proprietà che determinano *l'assorbimento delle sostanze da parte degli organismi* e rappresenta pertanto un passaggio di collegamento tra la presenza delle sostanze nei compartimenti, determinata dai parametri del secondo gruppo, e la loro potenzialità di danneggiare la salute, descritta nel primo gruppo. I principali rappresentanti del terzo gruppo di parametri sono i coefficienti di ripartizione che tipicamente interessano le attività biologiche; tra di essi si annoverano: coefficiente di ripartizione ottanolo-acqua, coefficiente di ripartizione carbonio organico-acqua, fattore di bioconcentrazione, fattore di bioaccumulazione, coefficiente di ripartizione solidi sospesi-acque superficiali, coefficiente di ripartizione sedimento-acqua nei pori.

Il quarto gruppo di parametri descrive *la persistenza nell'ambiente* delle sostanze. In definitiva si tratta di una proprietà trasversale all'insieme dei tre gruppi precedenti poiché determina per quanto tempo una sostanza è disponibile per esplicare le sue potenzialità dannose. La persistenza di una sostanza risulta legata alla velocità con cui essa viene degradata a sostanze diverse; la cinetica di questa degradazione può essere rappresentata attraverso parametri caratteristici, come, ad esempio, tempi di dimezzamento. Nella realtà dei fatti, i meccanismi chimici responsabili della degradazione di una sostanza sono diversi e vari a seconda del comparto ambientale e delle condizioni al contorno (presenza di altre sostanze chimiche, presenza di organismi responsabili di biodegradazione e di condizioni opportune per la loro azione), risultando in un ampio spettro di cinetiche possibili. Tuttavia risulta possibile individuare un set generale di meccanismi degradativi caratteristici che permettono, a seguito di adeguate ipotesi operative, la valutazione di tempi di dimezzamento tipici per i tre principali comparti ambientali: aria, acqua e suolo.

A partire dall'insieme delle proprietà fin qui delineato, è stata definita una procedura per l'attribuzione del profilo di impatto di una sostanza. Lo schema di flusso di tale procedura è riportato in Figura 1 e verrà discusso nei paragrafi seguenti.

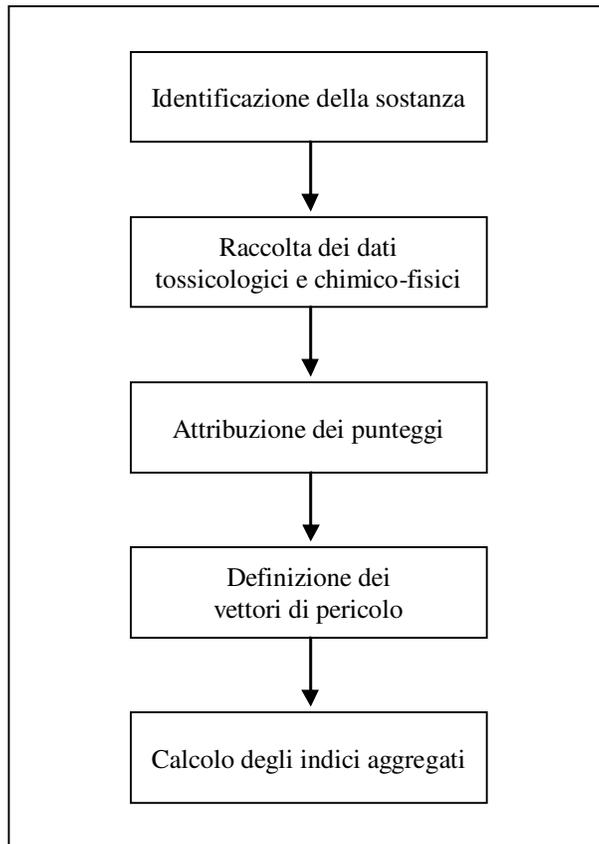


Figura 1. Attribuzione del profilo di pericolo di una sostanza

Nella presente analisi non sono state considerate proprietà di pericolosità intrinseca delle sostanze quali l'infiammabilità o l'esplosività. Ciò dipende dal contesto della procedura sviluppata, che è quello di valutare i potenziali impatti di sostanze rilasciate e formate a seguito di eventi incidentali. L'analisi storica mostra che le conseguenze attese della formazione di sostanze pericolose sono infatti eventi legati alla tossicità acuta o alla contaminazione ambientale [3].

3.2 Definizione del vettore di pericolo per una sostanza

L'insieme dei parametri elencati nel paragrafo precedente risulta abbastanza ampio e di difficile gestione sia dal punto di vista del reperimento dei dati per una data sostanza, sia per l'analisi dei risultati. Tuttavia è stato possibile ricavare da fonti di letteratura correlazioni ben consolidate che permettono di esprimere alcuni dei parametri in funzione di un numero limitato di essi. A titolo di esempio si cita il caso dei parametri tipici del terzo gruppo che possono essere correlati, nella loro quasi totalità, al coefficiente di ripartizione ottanolo-acqua, come riportato in [4]. A fianco di questa riduzione del numero di parametri significativi basata sull'esistenza di correlazioni, un'ulteriore selezione è stata compiuta al fine di scartare quelli caratterizzati da influenza più blanda sulle proprietà considerate e di individuare quali fossero quelli caratterizzati da dati concretamente disponibili. Il risultato è l'insieme dei parametri riportato in Tabella 2.

I parametri di Tabella 2 fanno riferimento a dati di natura tossicologica e chimico-fisica che risultano reperibili da svariate banche dati disponibili in letteratura [5-12]. Sono inoltre disponibili modelli predittivi in grado di stimare le proprietà a partire da dati riguardanti la struttura molecolare della sostanza (metodi a contributi di gruppo, metodi struttura-attività (SAR), relazioni quantitative struttura-attività (QSAR)); tuttavia va sottolineato come l'applicazione di tali modelli sia, in genere, limitata alle sostanze organiche.

I parametri elencati in Tabella 2 vengono numericamente espressi, nel presente approccio, in termini di valori discreti: in pratica ad ognuno è attribuito un punteggio nella forma di un numero intero che varia da 0 a 3. L'assegnazione di tali punteggi è effettuata sulla base di tabelle che collegano i vari punteggi a intervalli di valori delle proprietà che influenzano tale parametro. Il punteggio è inteso essere tanto più alto quanto più

la proprietà è potenzialmente pericolosa; pertanto non necessariamente si ha un accordo tra l'aumento del punteggio e l'aumento del valore numerico della proprietà che va a determinarlo. A titolo di esempio si riporta in Tabella 3 l'assegnazione dei punteggi per il parametro Tossicità acuta in funzione delle proprietà riguardanti esperimenti su animali da laboratorio, o direttamente in base alle frasi di rischio dettate dalla normativa europea sull'etichettatura [13].

Tabella 2. Gruppi di parametri utilizzati nella valutazione dei vettori di pericolo e proprietà considerate per la loro determinazione.

<i>Gruppo</i>	<i>Parametro</i>	<i>Proprietà considerate</i>
Proprietà tossicologiche ed ecotossicologiche	1a Tossicità acuta	LC ₅₀ , LD ₅₀ , frasi R
	1b Ecotossicità	LC ₅₀ , LD ₅₀ , EC ₅₀
	1c Tossicità cronica	RfD, RfC
	1d Cancerogenicità	CSF
Dispersione e destino ambientale	2a Peso molecolare	M
	2b Costante di Henry	H
	2c Temperatura di ebollizione	T _b
	2d Solubilità in acqua	S
Assorbimento delle sostanze	3a Coefficiente di partizione ottanolo-acqua	K _{ow}
Persistenza nell'ambiente	4a Tempo di persistenza globale	T _O

Tabella 3. Criteri di assegnazione dei punteggi per il parametro tossicità acuta

PUNTEGGIO		0	1	2	3
Inalazione gas o vapori	LC ₅₀ (4h) inalazione ratto (mg/l)	> 20	2 ÷ 20	0,5 ÷ 2	< 0,5
	Frasi di rischio	-	R20	R23	R26
Inalazione aerosol o particelle	LC ₅₀ (4h) inalazione ratto (mg/l)	> 5	1 ÷ 5	0,25 ÷ 1	< 0,25
	Frasi di rischio	-	R20	R23	R26
Contatto cutaneo	LD ₅₀ cutaneo coniglio (mg/kg)	> 2000	400 ÷ 2000	50 ÷ 400	< 50
	Frasi di rischio	-	R21	R24	R27
Ingestione	LD ₅₀ ingestione ratto (mg/kg)	> 2000	200 ÷ 2000	25 ÷ 200	< 25
	Frasi di rischio	-	R22	R25	R28

Per alcuni parametri (vedi Tabella 3) possono essere molteplici le proprietà che vanno a definire il punteggio per un singolo parametro; in tali casi viene effettuata la scelta maggiormente conservativa, così da considerare il parametro che presenta l'effetto più rilevante. Tale approccio comporta altresì un vantaggio nel caso di mancanza di dati, poiché permette comunque l'attribuzione di un punteggio anche se i valori di alcune proprietà dovessero risultare ignoti e non valutabili attraverso metodi di stima.

Gli intervalli di variazione delle proprietà per l'attribuzione dei punteggi sono stati arbitrariamente stimati a partire dall'analisi dei valori tipicamente ritrovati nella valutazione di un ampio numero di tipologie diverse di composti; in taluni casi sono stati di supporto riferimenti derivati da disposizioni di carattere normativo [13,14] e fonti bibliografiche [15,16]. Per quanto riguarda i punteggi, essi variano, come riferito precedentemente, tra 0 e 3. Tuttavia il valore 0 può essere assunto solo da quei parametri per cui ha senso definire una trascurabilità dell'effetto, ovvero quelli del primo gruppo; in tutti gli altri casi il valore minimo attribuibile è 1.

Il parametro utilizzato per la valutazione della persistenza richiede alcune ulteriori precisazioni. Come riferito nel paragrafo 3.1, tale parametro dipende dalla stima dei tempi di dimezzamento tipici dei vari comparti ambientali. Tuttavia correlare direttamente la persistenza a tali valori risulta una scelta inappropriata dal momento che la velocità di degradazione risulta, in generale, influenzata dalla effettiva presenza e concentrazione della sostanza nei vari comparti. Per tale motivo si è ricorsi all'applicazione ai dati di partenza di un semplice modello di calcolo della ripartizione ambientale [16], che ha permesso, sotto opportune ipotesi, di valutare un tempo di persistenza globale della sostanza nell'ambiente.

Seguendo lo schema di Figura 1, una volta completata la raccolta dei dati necessari all'attribuzione dei punteggi è possibile rappresentare i valori secondo una forma che è quella del vettore di pericolo. Tale vettore non è altro che la sequenza ordinata dei punteggi attribuiti ai vari parametri. Di esso si possono dare differenti rappresentazioni grafiche. Ad esempio, in Tabella 5 sono riportati i vettori di pericolo per alcune ammine alifatiche.

3.3 Indici aggregati di pericolosità

L'informazione contenuta nel vettore di pericolo può essere rielaborata in maniera da esaltarne il significato. Ciò è ottenuto attraverso il calcolo di alcuni indici finalizzati a esprimere un valore rappresentativo degli effetti combinati di più parametri.

Il primo di tali indici è il più generale, quello che combina in sé tutti gli elementi del vettore di pericolo, così da quantificare il complesso della *pericolosità intrinseca* di una sostanza; da questo fine trae anche il proprio nome (*Inherent Hazard Index*). La combinazione avviene attraverso il prodotto tra le medie dei punteggi dei parametri di ciascun gruppo, come riportato in Tabella 4. L'indice, per come è definito, assume valori nell'intervallo tra 0 e 81.

Benché l'*indice di pericolosità intrinseca* sia utile per il confronto della pericolosità di sostanze diverse, l'alto grado di aggregazione che lo caratterizza, determina una perdita di dettaglio riguardo alle singole specificità di pericolo, inaccettabile in altre occasioni di confronto. Pertanto sono stati definiti quattro *indici di pericolosità specifica*. Tali indici si rivolgono, appunto, a specifiche tipologie di pericolosità, andando a combinare i parametri che le influenzano (Tabella 4); tali tipologie vengono individuate nelle quattro possibili manifestazioni del danno alla salute contemplate nella struttura fin qui descritta. Gli indici vengono tutti calcolati secondo uno schema comune, che prevede il prodotto di tre fattori caratterizzati da significati ben precisi:

- *Fattore di pericolosità*: rappresenta la potenzialità della sostanza di arrecare danno alla salute del bersaglio
- *Fattore di disponibilità*: rappresenta la disponibilità e l'intensità con cui la sostanza interessa il bersaglio
- *Fattore di probabilità di contatto*: quantifica la possibilità, nel tempo, che il bersaglio venga a contatto con la sostanza

Il primo degli indici (*Indice di Tossicità Acuta I_{AT}*) valuta la pericolosità della sostanza dovuta alla sua tossicità acuta, in riferimento al rilascio di una sostanza volatile in un evento incidentale. In questo caso, il fattore di pericolosità è legato al parametro di tossicità per inalazione, il fattore di disponibilità alla tendenza del composto a trovarsi in aria (media dei parametri di punto di ebollizione e di costante di Henry), la probabilità di contatto al peso molecolare, in quanto la diffusività in aria, che influenza la diluizione di una nube tossica, è correlabile in maniera forte a una funzione decrescente del peso molecolare.

Il secondo degli indici (*Indice di Ecotossicità I_{ET}*), che valuta danni all'ecosistema, è assunto come il più alto tra i valori calcolati per specie che vivano in aria o in acqua. Nel primo caso i tre fattori sono rispettivamente tossicità per organismi acquatici (alghe o daphnia o pesci), solubilità e tempo di persistenza della sostanza; nel secondo caso sono tossicità per volatili, costante di Henry e tempo di persistenza.

Il terzo indice (*Indice di Tossicità Cronica I_{CT}*) mira alla quantificazione degli effetti di tossicità cronica sugli esseri umani delle sostanze rilasciate a seguito di eventi incidentali. Nel suo calcolo i tre fattori sono rappresentati rispettivamente dal punteggio di tossicità cronica, da quello del coefficiente di ripartizione ottanolo-acqua (visto qui come parametro base della bioconcentrazione) e da quello di tempo di persistenza della sostanza.

Il quarto e ultimo indice (*Indice di Cancerogenicità I_C*) è del tutto simile al precedente, salvo che qui sono gli effetti di cancerogenicità, quelli di interesse. Come ovvia conseguenza il fattore di pericolosità è, in questo caso, il punteggio di cancerogenicità della sostanza.

Tabella 4. Indici aggregati usati per descrivere il profilo di pericolo di una sostanza; i parametri sono indicati nelle formule con la simbologia di Tabella 2.

<i>Indice</i>	<i>Metodo di calcolo</i>
pericolosità intrinseca (I _{HI})	$(1a+1b+1c+1d)/4 \cdot (2a+2b+2c+2d)/4 \cdot 3a \cdot 4a$
tossicità acuta (I _{AT})	$1a_{inh} \cdot (2b+2c)/2 \cdot 2a$
ecotossicità (I _{ET})	$max(1b_{wat} \cdot 2d \cdot 4a ; 1b_{air} \cdot 2b \cdot 4a)$
tossicità cronica (I _{CT})	$1c \cdot 3a \cdot 4a$
cancerogenicità (I _C)	$1d \cdot 3a \cdot 4a$

4 ATTRIBUZIONE DEL PROFILO DI PERICOLO PER I RILASCI DA EVENTI INCIDENTALI

4.1 Definizione delle matrici di pericolo

Negli eventi di natura incidentale che coinvolgono i processi chimici può avvenire, come è già stato sottolineato, il rilascio contemporaneo di più di una sostanza. Inoltre è possibile la formazione di ulteriori composti a causa delle condizioni operative che possono verificarsi nella perdita di controllo di un processo chimico industriale. La definizione di un profilo di pericolosità delle sostanze rilasciate risulta quindi un elemento fondamentale nella comprensione delle conseguenze degli scenari incidentali.

Nella sezione precedente si è descritta una procedura volta alla determinazione di un profilo di impatto di una singola sostanza, che è approdato alla definizione di un vettore di pericolo e di alcuni indici aggregati. E' però utile sviluppare un approccio al confronto dei profili di impatto per tipologie diverse di sostanze. Il diagramma della Figura 2 mostra la procedura sviluppata nel presente lavoro.

Il profilo di pericolo di un insieme di sostanze può essere semplicemente confrontato avvicinando tra loro i vettori di pericolo in uno schema che li riporti organizzati per colonne. In tale maniera si va a costruire quella che è la matrice di pericolo per il sistema di sostanze analizzato. Le diverse caratteristiche di pericolo riguardanti i vari parametri possono essere agevolmente confrontate lungo le righe, anche con l'ausilio di opportuni artifici grafici volti a esaltare le differenze di punteggio. In maniera del tutto analoga, possono essere confrontati tra loro gli indici aggregati, così da poter facilmente individuare le sostanze caratterizzate da una maggiore pericolosità in assoluto o per specifiche tipologie di pericolo, a seconda che si focalizzi l'attenzione sull'indice complessivo o sui quattro indici specifici.

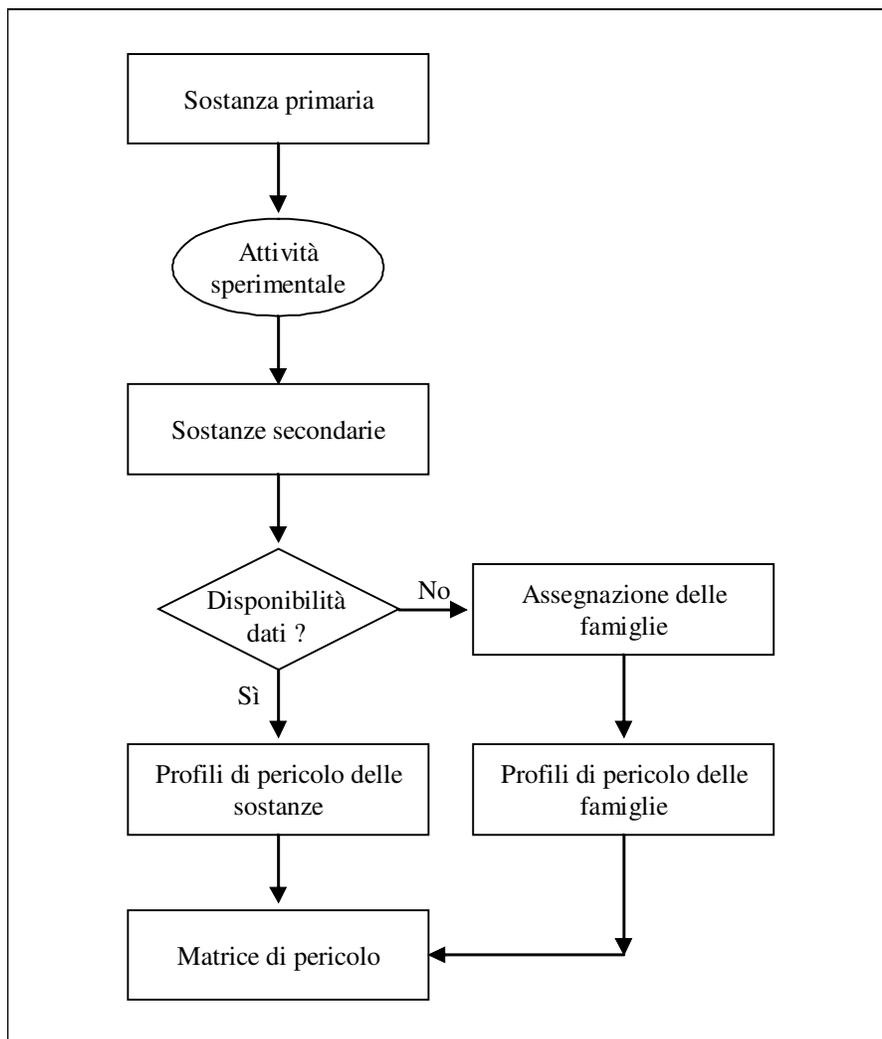


Figura 2. Analisi del profilo di pericolo per rilasci da eventi incidentali

4.2 Categorizzazione delle sostanze

La definizione dei profili di pericolo per le singole sostanze risulta essere una procedura a volte laboriosa e limitata dalla disponibilità di dati riguardo ad alcuni parametri. Per questo motivo si è esplorata la possibilità di attribuire ad ogni sostanza un vettore di pericolo in funzione della struttura chimica. Si tratta, come ovvio, di un approccio di natura semplificata, che tuttavia porta a risultati di interesse, soprattutto per i casi di penuria di informazioni. Per contro, là dove si abbia la possibilità di un'analisi di dettaglio sulle singole sostanze, i vettori possono essere valutati con gli approcci precedentemente descritti (Figura 2).

Le basi di questo approccio sono fondate sull'esistenza di correlazioni tra la struttura chimica di una molecola e le proprietà macroscopiche che essa mostra. E' noto come tali correlazioni siano alla base di metodologie per la valutazione delle proprietà chimico/fisiche delle sostanze, come ad esempio le già citate SAR e QSAR. Per quanto riguarda invece le proprietà di natura tossicologica, queste risultano particolarmente sensibili a modeste variazioni strutturali, soprattutto nel caso di sostanze complesse; non è infrequente il caso in cui due isomeri della medesima molecola mostrino comportamenti significativamente diversi. Tuttavia anche per questo genere di proprietà indicazioni generali sono valutabili e attribuibili alle singole sostanze. Si aggiunga inoltre che comunque le reazioni che avvengono negli scenari incidentali sono perlopiù poco prevedibili in termini di selettività, portando spesso alla formazione di miscele di isomeri differenti.

A partire da queste premesse è stata condotta una attività di identificazione dei composti che più frequentemente possono formarsi a seguito di reazioni indesiderate, nonché un'estesa attività di ricerca bibliografica per la determinazione, con la procedura descritta nel capitolo 3, dei loro profili di pericolo. E' quindi stato definito un insieme di categorie di sostanze rappresentative. Ciascuna delle categorie è stata definita in modo da presentare un profilo di pericolo omogeneo per le sostanze appartenenti alla categoria. A titolo di esempio, si riportano in Tabella 5 i composti sulla base dei quali è stata identificata la categoria delle ammine alifatiche. Dai dati forniti, si può osservare come l'andamento delle proprietà sia simile all'interno della categoria, sia in termini di vettori di pericolo che di indici aggregati.

Tabella 5 – Composti appartenenti alla famiglia ammine alifatiche; la colonna evidenziata corrisponde alla sostanza tipo scelta.

		Dietilammina 109-89-7	Metilammina 74-89-5	Etilammina 75-04-7	Trietilammina 121-44-8	Butilammina 109-73-9	Dimetilammina 124-40-3	Tributilammina 102-82-9	Esamtilenetetrammina 100-97-0
1a	Tossicità Acuta	1	2	2	1	1	1	2	1
1b	Ecotossicità	1	1	1	1	1	1	2	0
1c	Tossicità Cronica	2	2	2	2	2	3	3	1
1d	Cancerogenicità	0	0	0	0	1	0	0	1
2a	M	3	3	3	2	3	3	2	2
2b	H	2	2	2	2	2	2	2	1
2c	T _e	2	3	3	2	2	3	1	1
2d	S	3	3	3	3	3	3	2	3
3a	K _{ow}	1	1	1	1	1	1	3	1
4a	T _o	1	1	1	1	1	1	1	2
I	Pericolosità intrinseca (IHI)	2.50	3.44	3.44	2.25	3.13	3.44	9.19	2.63
N	Tossicità acuta (I _{AT})	6	7.5	7.5	4	6	7.5	6	0
D	Ecotossicità (I _{ET})	3	3	3	3	3	3	4	0
I	Tossicità cronica (I _{CT})	2	2	2	2	2	3	9	2
C	Cancerogenicità (I _C)	0	0	0	0	1	0	0	2

Vale la pena di sottolineare che la procedura di raggruppamento dei profili di pericolo in famiglie di composti simili è resa possibile anche da un'accurata scelta degli intervalli di ampiezza per l'assegnazione dei punteggi in sede di determinazione dei profili delle sostanze, che ha permesso di contenere nei confronti del punteggio finale le fluttuazioni dei valori mostrati dalle diverse sostanze.

Per ogni famiglia di sostanze è stato altresì individuato un composto tipo, rappresentativo di quella famiglia. Tale composto è quello che presenta, di fatto, come valori delle proprietà quelli che maggiormente sono rappresentativi della media dei composti nella famiglia. I valori del profilo di pericolo del composto rappresentativo vengono considerati come valori tipici del profilo di pericolo della famiglia di appartenenza.

Come mostrato in Figura 2, la diretta conseguenza dell'individuazione delle famiglie è la possibilità di effettuare una determinazione semplificata del profilo di pericolo dei prodotti di decomposizione di una

sostanza. L'individuazione delle famiglie di appartenenza dei prodotti di decomposizione porta, in modo quasi immediato attraverso le sostanze tipo, alla definizione di una matrice di pericolo semplificata.

5 CONCLUSIONI

Il presente lavoro è stato finalizzato alla definizione di protocolli sperimentali di riferimento e di metodologie di classificazione delle proprietà per la valutazione della pericolosità dei possibili prodotti formati nel caso di eventi anomali in impianti che trattano o stoccano sostanze chimiche. La definizione dei protocolli sperimentali di riferimento ha portato alla descrizione di una matrice di tecniche sperimentali, derivanti dall'integrazione di tecniche calorimetriche e analitiche, utili ai fini della determinazione dei prodotti formati in condizioni operative anomale. E' stato quindi possibile individuare un ristretto numero di parametri, tra i vari che determinano la pericolosità intrinseca di una sostanza, che possono essere utilizzati per definire in via speditiva il vettore di pericolo. A partire dal vettore di impatto sono stati proposti indici aggregati in grado di definire in maniera sintetica i diversi impatti potenziali attesi. Questo ha consentito di tracciare il profilo di pericolo di una sostanza. E' così possibile valutare un profilo di impatto dei prodotti formati nella perdita di controllo di un processo chimico industriale. Per semplificare la definizione del profilo di impatto, è stato sviluppato un approccio semplificato, basato sulle relazioni esistenti tra i parametri dei vettori di impatto e la struttura chimica delle sostanze. I risultati permettono di valutare il possibile aumento di rischio e la tipologia attesa di impatti potenziali derivanti dalla formazione non voluta di sostanze pericolose a seguito della perdita di controllo di un processo chimico industriale.

RIFERIMENTI

1. Marsanich, K., Barontini, F., Cozzani, V. and Petarca, L., Advanced pulse calibration techniques for the quantitative analysis of TG-FTIR data, *Thermochimica Acta*, 390, 2002, pp. 153-168.
2. Marsanich, K., Barontini, F., Cozzani, V., Creemers, A. and Kersten, R., Different scale experimental techniques to approach the problem of substances generated in the loss of control of chemical systems: a study on ethyl diazoacetate decomposition, *J. Loss Prevention Process Ind.*, 17, 2004, pp. 9-22.
3. Cozzani, V. and Zanelli, S., EUCLID Project, Emission of Unwanted Compounds Linked to Industrial Disasters, EUR 17351 EN, Commission of the European Communities, Luxembourg, 1997.
4. U.S.EPA, Human Health Risk Assessment Protocol for Hazardous Waste Combustion Facilities, EPA530-R-05-006, Settembre 2005.
5. Lewis, R.J., Sax's Dangerous Properties of Industrial Materials, 1992, 8th Ed., Van Nostrand Reinhold, New York.
6. TOXNET (HSDB, IRIS, ITER), <http://toxnet.nlm.nih.gov/>
7. RTECS, <http://www.cdc.gov/niosh/npg/>
8. IUCLID, <http://ecb.jrc.it/home.php?CONTENU=/IUCLID-Data-Sheet/>
9. SCORECARD, <http://www.scorecard.org/chemical-profiles/>
10. SIRI, <http://www2.siri.org/msds/index.php>
11. OEHHA, <http://www.oehha.ca.gov/risk/ChemicalDB/index.asp>
12. PESTICIDEINFO, http://www.pesticideinfo.org/Search_Chemicals.jsp
13. Direttiva 2001/59/CE del 06/08/2001. Direttiva della Commissione recante ventottesimo adeguamento al progresso tecnico della direttiva 67/548/CEE del Consiglio concernente il ravvicinamento delle disposizioni legislative, regolamentari ed amministrative relative alla classificazione, all'imballaggio e all'etichettatura delle sostanze pericolose. G.U.C.E. 21 agosto 2001, n. L.225.
14. Decreto Pres. Cons. Ministri n.1757 del 31/03/1989, Applicazione dell'art. 12 del decreto del Presidente della Repubblica 17 maggio 1988, n. 175, concernente rischi rilevanti connessi a determinate attività industriali. G.U. n° 93 del 21/04/1989.
15. Allen, D.T. and Shonnard, D.R., Green Engineering, 2002, Prentice Hall PTR, Upper Saddle River.
16. Mackay, D., Multimedia Environmental Models – The Fugacity Approach, 2001, 2nd Ed., Lewis Publishers.