

**APPENDICE VI**  
**ANALISI DI RISCHIO**

## INDICE

1.1	INTRODUZIONE .....	2
1.2	INQUADRAMENTO DELL'AREA DI STUDIO .....	3
1.3	DESCRIZIONE DEGLI IMPIANTI .....	3
1.4	METODOLOGIA DI ANALISI DI RISCHIO UTILIZZO .....	4
1.4.1	<i>Procedura utilizzata</i> .....	5
1.4.2	<i>Generalità</i> .....	5
1.4.3	<i>Scelta degli indicatori dell'analisi di rischio</i> .....	6
1.4.4	<i>Caratteristiche chimico-fisiche delle sostanze chimiche di interesse</i> .....	7
1.4.5	<i>Valutazione tossicologica delle sostanze di interesse</i> .....	9
1.4.6	<i>Caratterizzazione del rischio</i> .....	11
1.5	ANALISI DELL'AREA DI INTERESSE .....	12
1.5.1	<i>Modello concettuale del sito</i> .....	12
1.5.2	<i>Concentrazione di riferimento</i> .....	14
1.5.3	<i>Modelli utilizzati</i> .....	14
1.6	RISULTATI .....	15
1.7	CONCLUSIONI .....	18

## INDICE DEGLI ALLEGATI

Allegato I	Risultati per le singole aree
Allegato II	Immagine fotografiche delle singole aree
Allegato III	Modello analitico di Domenico
Allegato IV	Formule di riferimento

## INDICE DELLE FIGURE

Figura 1	Ubicazione aree analizzate
Figura 2	Diagramma di flusso per le aree 1,2,3
Figura 3	Diagramma di flusso per le aree 4,5,6,7,8

## INDICE TABELLE FUORI TESTO

Tabella A	Parametri chimico-fisici e tossicologici per le sostanze chimiche potenzialmente critiche (C.O.P.C.).
Tabella B	Parametri caratteristici del sito
Tabella C	Concentrazioni rilevate nelle acque sotterranee ( $\mu\text{g/l}$ ) che in almeno un punto superano il limite fissato dal DM 471/99
Tabella D	Concentrazioni rilevate nei terreni ( $\text{mg/kg}$ ) che in almeno un punto superano il limite fissato dal D.M. 471/99

## 1.1 Introduzione

La presente Appendice VI, che costituisce parte integrante del Progetto Definitivo di Bonifica della Raffineria Erg Med di Priolo, descrive l'analisi di rischio condotta nelle otto aree dello stabilimento di Priolo (SR) indicate in figura 1.

Le aree oggetto della presente analisi di rischio sono quelle in cui, in fase di caratterizzazione, è stata rilevata una contaminazione nei terreni da metalli a profondità maggiore di 1 metro e per le quali non è prevista alcuna attività di bonifica mediante "Dig and Disposal".

Le aree individuate e mostrate in Figura 1 vengono qui di seguito descritte:

- **Area 1:** area limitrofa alla Zona XXXIX, comprende i sondaggi *S87* (contaminazione da arsenico e rame a 3m di profondità), *S197* (contaminazione da arsenico a 4m di profondità, da rame a 4m, 11m e 13m di profondità e da zinco a 11m e 13m di profondità) e *S198* (contaminazione da arsenico e rame a 3m di profondità);
- **Area 2:** vicino all'area SG2, comprende il sondaggio *S86* (contaminazione da zinco a 3m di profondità);
- **Area 3:** nella zona tubazioni, comprende il sondaggio *S97* (contaminazione da mercurio a 3m di profondità);
- **Area 4:** vicino alla strada A e al Vallone della Neve, comprende l'area intorno al piezometro *P107* (contaminazione da zinco e rame a 3m di profondità);
- **Area 5:** vicino al Vallone della Neve, comprende l'area intorno al piezometro *P106* (contaminazione da mercurio a 4m di profondità);
- **Area 6:** in zona V, comprende il piezometro *P79* (contaminazione da mercurio a 5m di profondità);
- **Area 7:** lungo la strada 1/1, comprende il piezometro *P68* (contaminazione da arsenico e rame a 4m di profondità), i sondaggi *S243* (contaminazione da arsenico e rame a 6m di profondità), *S240* (contaminazione da arsenico e rame a 4m e 6m di profondità e mercurio a 6m di profondità) e *S241* (contaminazione da arsenico, selenio e rame a 6m di profondità);
- **Area 8:** lungo la strada 1/1, comprende il piezometro *P69* (contaminazione da arsenico e mercurio a 6m di profondità), *S236* (contaminazione da mercurio a 4 e 7m di profondità), *S238* (contaminazione da arsenico, zinco e rame a 4m di profondità), *S239* (contaminazione da arsenico e rame a 4m e a 7m di profondità), *S155* (contaminazione da mercurio a 8m di profondità);

L'obiettivo del presente studio è quello di analizzare, utilizzando metodologie riconosciute a livello internazionale, lo stato ambientale del sito alla luce dei dati di caratterizzazione disponibili e delle destinazioni d'uso dell'area interessata e di individuare eventuali non conformità per le matrici suolo e acque sotterranee, in relazione a valori di riferimento comunemente riconosciuti; valutare inoltre se le concentrazioni riscontrate e lasciate in sito pongono eventuali rischi per l'ambiente e la salute umana.

La valutazione è stata effettuata sia in riferimento alla normativa ambientale vigente in Italia sia traendo spunto dai più recenti orientamenti metodologici della

ricerca in ambito internazionale.

Lo studio effettuato può essere così riassunto:

1. Revisione e rielaborazione dei dati esistenti, in particolare per quanto riguarda le concentrazioni di metalli nei terreni con specifico riferimento alla campagna di caratterizzazione effettuate da URS Dames & Moore tra Luglio 2001 e Giugno 2002;
2. Valutazione della qualità delle matrici ambientali di interesse, utilizzando come standard di riferimento le concentrazioni limite riportate nella normativa italiana vigente (D.M. n. 471/99);
3. Individuazioni di eventuali situazioni di non conformità rispetto agli standard sopra citati;
4. Valutazione del rischio per la salute umana e per l'ambiente derivante da tali situazioni di non conformità, effettuate tramite il calcolo del rischio cronico e il raffronto con valori di rischio ritenuti accettabili ai sensi della vigente normativa (D.M. n. 471/99);

## **1.2 Inquadramento dell'area di studio**

Per quanto riguarda la descrizione geologica ed idrogeologica dell'area della raffineria di Priolo (SR) si rimanda a quanto descritto nell'Appendice I del presente Progetto Definitivo di Bonifica.

## **1.3 Descrizione degli impianti**

Come previsto dai Piani Regolatori approvati ed in vigore presso i Comuni di Priolo, Melilli ed Augusta, il territorio su cui si insedia la Raffineria appartiene alla classe urbanistica di tipo industriale.

La raffineria è stata suddivisa in aree omogenee dal punto di vista funzionale ed operativo (reparti produttivi, aree stoccaggio prodotti, trincee tubazioni ecc.).

L'attuale ciclo di produzione della Raffineria di Priolo, meglio descritto nel Piano della Caratterizzazione approvato nel novembre 2000, si realizza a partire dagli impianti primari (Topping e Vacuum) nei quali, attraverso il processo di distillazione, il petrolio greggio viene separato nelle diverse frazioni o tagli: Gas, GPL, Nafta, Kerosene, Gasoli e Residuo.

I principali impianti che ricevono i prodotti intermedi della raffinazione sono l'impianto Cracking catalitico (FCC), l'impianto Cumene, l'impianto MTBE, l'impianto di Alchilazione, l'impianto Visbreaking, l'impianto di Reforming e l'impianto di desolfurazione gasoli.

Nello stabilimento le principali reti di collettamento delle acque reflue sono la fogna oleosa e la fogna acque bianche; la rete della fogna oleosa lunga circa 7 chilometri raccoglie tutte le acque cadute sulle superfici impermeabili nelle aree di produzione e delle aree stoccaggio. Tali acque vengono incanalate verso l'impianto di disoleazione, ubicato a sud-est, per la separazione degli olii dalle acque. Dopo il trattamento primario all'impianto di disoleazione, sia le acque provenienti dalla fogna oleosa che quelle di zavorra delle navi, sono convogliate mediante un collettore all'impianto biologico consortile (I.A.S.) dove, dopo ulteriore trattamento biologico, vengono scaricate a mare.

Per lo stoccaggio del greggio e dei prodotti finiti (GPL, Nafta, Jet-Fuel, Gasoli, Oli

combustibili, Benzine, Gasoli forniti agli impianti petrolchimici del polo di Priolo), la raffineria dispone di un parco serbatoi della capacità complessiva di oltre 2,5 milioni di m<sup>3</sup>.

Questa grande capacità è distribuita geograficamente in due aree denominate rispettivamente Parco Serbatoi 1 (PS-1) e Parco Serbatoi 2 (PS-2).

- PS-1: del PS-1 fanno parte i reparti SG10, CR3/4, CR6, CR10 e SG12. In particolare dei 47 serbatoi che costituiscono l'SG10, 4 hanno una capacità di 150.000 m<sup>3</sup> e 4 di 100.000 m<sup>3</sup>;
- PS-2: è composto dai reparti SG13 ed SG11. Il reparto SG13 occupa una superficie di circa 800.000 m<sup>2</sup> e si trova ad Est della Ferrovia SR-CT. Il reparto SG11 si estende su un'area di circa 57.000 m<sup>2</sup> ed ha una capacità complessiva di 65.000 m<sup>3</sup>, dei quali 35000 m<sup>3</sup> circa adibiti a stoccaggio di gas liquidi.

All'interno dell'area si sviluppa un'importante rete di trasporto costituita da circa 70 km di strade e 30 km di rete ferroviaria.

La Raffineria movimentata i grezzi ed i prodotti sia via mare che via terra.

Le attrezzature per la movimentazione via mare si articolano in due pontili che si estendono nella rada di Augusta in direzione Est-NordEst, sono:

- Il *pontile Superpetroliere*, lungo 1140 metri, e dotato di 8 accosti laterali,
- Il *pontile Liquidi*, lungo circa 1000 metri, e dotato di due accosti laterali e di uno poppiere.

Le spedizioni via terra possono aver luogo per caricamento su autobotti, su ferrocisterne e attraverso oleodotti. La movimentazione interna dei prodotti avviene attraverso una rete di tubazioni (pipeway). La raffineria è collegata, mediante oleodotti con:

- gli impianti petrolchimici della EniChem e Sasol (ex Condea) con i quali scambia virgin nafta, keroseni e gasoli in cambio di semilavorati trasformabili a benzina e jet – fuel.
- la raffineria Isab.

## **1.4 Metodologia di analisi di rischio utilizzo**

L'analisi di rischio applicata alla valutazione di siti contaminati può essere definita come:

“Una valutazione scientifica della possibilità che effetti negativi possano interessare specifici recettori e che si fonda su informazioni reali del sito, teorie scientifiche riguardanti il comportamento dell'ambiente e la tossicità delle sostanze presenti, assunzioni per sopperire a lacune nella conoscenza e/o nei dati e criteri predeterminati di accettabilità”.

In pratica l'utilizzo dell'analisi di rischio nel processo di valutazione di siti contaminati consente di:

- accertare eventuali pericoli per la salute e l'ambiente connessi alla presenza di inquinanti;
- supportare le strategie di gestione dei rischi sulla base di dati

scientificamente sostenibili e riproducibili;

- individuare le sostanze e i composti che caratterizzano il rischio di un dato sito e le modalità di esposizione di eventuali recettori sensibili.

#### 1.4.1 *Procedura utilizzata*

L'analisi di rischio è stata effettuata applicando metodologie internazionalmente riconosciute per la valutazione del rischio assoluto per la salute umana, derivante da situazioni di contaminazione di suoli ed acque sotterranee. In particolare la valutazione è stata condotta in accordo con le linee guida dell'American Standard for Testing and Materials, metodologia RBCA – Risk-Based Corrective Action (standard E1739-95 e PS104-98) ed implementando modelli di dettaglio riconosciuti per l'inalazione indoor da acque sotterranee e suolo superficiale. È stato utilizzato il software RBCA Tool KIT for Chemical Releases (Groundwater Services, INC.)

#### 1.4.2 *Generalità*

L'analisi di rischio si basa su quattro attività identificate dall'Accademia delle Scienze degli Stati Uniti (NAS, 1983) così definite:

1. *revisione e valutazione dei dati*: consiste in visite al sito, raccolta e revisione dei dati disponibili per caratterizzare lo stato ambientale del sito, definirne la natura e le condizioni ambientali; identificare i possibili recettori e le sostanze che potenzialmente potrebbero essere pericolose per i recettori individuati;
2. *analisi dell'esposizione*: valutazione dell'esposizione dei recettori alle sostanze potenzialmente pericolose ("Contaminants of Potential Concern - COPC" nella terminologia anglosassone) in base a parametri che definiscono l'esposizione e le modalità attraverso le quali questa avviene (dimensioni, frequenza, durata e percorsi teorici di esposizione); questa valutazione tiene conto sia degli usi attuali che di quelli futuri del sito, ovviamente limitatamente a percorsi d'esposizione efficaci ("completi" nella terminologia di analisi) verso i potenziali recettori;
3. *analisi della tossicità*: esame delle informazioni disponibili allo scopo di identificare la natura ed il grado di tossicità delle sostanze di potenziale pericolosità e di caratterizzare il rapporto dose-risposta per ogni sostanza (il rapporto tra l'entità dell'esposizione e l'entità degli effetti potenzialmente nocivi sui recettori);
4. *caratterizzazione del rischio*: utilizzo dei dati di esposizione e di tossicità allo scopo di ottenere stime quantitative del rischio sanitario associato alla situazione ambientale esaminata.

La procedura completa di analisi di rischio sanitario ed ambientale assoluti richiede l'acquisizione di una significativa mole di dati e l'utilizzo di procedure di elaborazione sofisticate (sia di tipo statistico che di modellazione), spesso non giustificate dallo stato ambientale dei siti e dalla tipologia dei potenziali recettori.

Questo problema è stato riconosciuto a livello internazionale; la soluzione proposta

sia dall'Environmental Protection Agency statunitense (USEPA) che dall'American Society for Testing and Materials (ASTM) consiste nell'approccio graduale, ossia nello sviluppo di uno studio articolato su livelli di approfondimento successivi: l'applicazione completa della metodologia di analisi risulta così necessaria in un numero limitato di casi. I vari livelli di approfondimento sono concepiti introducendo inizialmente semplificazioni nel calcolo delle esposizioni e utilizzando assunzioni generiche molto cautelative, in luogo dei parametri reali del sito. Il risparmio di risorse che ne consegue non va a discapito della salvaguardia della salute dei recettori in quanto le semplificazioni introdotte vanno tutte nel senso della cautela, ossia della sovrastima dei rischi posti dalla contaminazione.

L'analisi di rischio oggetto della presente relazione è stata anch'essa condotta, in accordo con le linee guida dell'ASTM (metodologia RBCA – Risk-Based Corrective Action, standard E1739-95 e PS104-98), utilizzando un approccio graduato nel quale:

1. il **Livello 1** ("Tier 1" nella terminologia anglosassone) ha funzione di screening delle sostanze e dei composti rilevati sul sito di interesse, ed è costituito dal confronto tra i valori di concentrazione rilevati e tabelle di valori di concentrazione ammissibili, calcolati sulla base di un'analisi di rischio applicata ad un sito generico ed utilizzando delle ipotesi molto conservative definibili come il peggiore scenario di rischio ragionevolmente possibile ("reasonable worst case") per una determinata destinazione d'uso. Per questo primo livello di approfondimento non vengono utilizzati i parametri specifici del sito e per i calcoli si utilizzano modelli semplificati, costituiti da semplici equazioni lineari; i valori così elaborati (RBSL – Risk Based Screening Levels) hanno la funzione di valori guida o di screening per il sito in esame. Nel caso specifico dell'analisi di rischio in oggetto, le tabelle di valori guida utilizzate sono state direttamente derivate dalla normativa vigente sui siti contaminati (D.Lgs. n. 471/99);
2. il **Livello 2** ("Tier 2") definisce limiti di accettabilità specifici per il sito in esame (SSTL's - Site Specific Target Levels); in questo livello si utilizzano dati specifici del sito, all'interno di modelli analitici semplificati che tengono conto dei processi di attenuazione delle concentrazioni delle sostanze nell'ambiente a seguito di processi naturali di degradazione e trasporto;
3. il **Livello 3** ("Tier 3") costituisce il livello più complesso dell'analisi di rischio, applicabile nei casi in cui ciò sia effettivamente giustificato; in questo livello si utilizzano i parametri specifici del sito nell'ambito di modelli sofisticati di degradazione e trasporto, associati ad elaborazioni statistiche complesse.

L'analisi di rischio condotta per il sito di interesse è stata approfondita fino al Livello 2 della metodologia RBCA, non essendo stata ravvisata la necessità di un ulteriore approfondimento al livello 3.

### 1.4.3

#### *Scelta degli indicatori dell'analisi di rischio*

La valutazione del rischio per tutte le sostanze chimiche ritrovate su un'area potenzialmente contaminata richiede una complessa elaborazione di dati.

Per questo motivo, USEPA raccomanda di considerare solo le "sostanze chimiche

potenzialmente critiche” (C.O.P.C. Chemical Of Potential Concern) che permettono di valutare il rischio in modo esauriente, escludendo dall’analisi sostanze e composti poco significativi per una valutazione del rischio per la salute umana e per l’ambiente.

**1.4.3.1 Identificazione delle sostanze chimiche di interesse (C.O.P.C.)**

Nel presente studio è stata considerata solo la contaminazione da metalli nella zona a Nord del Vallone della Neve (area impianti produttivi e SG13).

Sono stati considerati i metalli le cui concentrazioni superano i limiti previsti dal DM 471/99, in quanto per le altre sostanze eccedenti i limiti, sono previste attività di bonifica in grado di ridurre la concentrazione a livelli inferiori di quelli previsti dal decreto.

Sono state considerate quali sostanze chimiche potenzialmente critiche per i terreni e per le acque sotterranee tutte quelle sostanze che possiedono i seguenti requisiti di base:

1. concentrazioni superiori ai limiti di accettabilità previsti per suolo e acque sotterranee;
2. caratteristiche chimico-fisiche e tossicologiche reperibili dalla letteratura scientifica;
3. significatività per la valutazione di rischio.

Nella tabella seguente è riportato l’elenco delle sostanze e dei composti che sono state considerate “sostanze chimiche potenzialmente critiche” (COPCs) per l’analisi di rischio, rispettivamente per i terreni e per le acque sotterranee.

<b>Composto</b>	<b>Acqua</b>	<b>Suolo</b>
Arsenico	X	X
Mercurio	X	X
Selenio	X	X
Zinco		X
Rame		X

Tabella 3.1 *Sostanze chimiche potenzialmente critiche (C.O.P.C. Chemical Of Potential Concern).*

**1.4.4 Caratteristiche chimico-fisiche delle sostanze chimiche di interesse**

Il destino ambientale cui va incontro una sostanza in seguito al suo rilascio nell’ambiente dipende dalle proprietà chimico-fisiche della sostanza stessa e dalle caratteristiche specifiche del sito. I possibili processi ai quali la sostanza può essere soggetta sono: il trasporto da una matrice ad un’altra; la trasformazione fisica,



chimica e/o biologica da parte degli agenti atmosferici o dei microorganismi presenti; l'accumulo nel comparto ambientale di maggiore affinità.

Nella valutazione del rischio dell'area in esame, le proprietà chimico-fisiche delle sostanze vengono utilizzate come parametri nelle equazioni inerenti le vie di esposizione. I parametri considerati sono i seguenti:

- costante di Henry: **H** (adimensionale);
- coefficiente di ripartizione tra il carbonio organico del terreno e l'acqua: **K<sub>oc</sub>** (ml/g);
- coefficiente di ripartizione terreno-acqua (per i metalli): **K<sub>d</sub>** (ml/g);
- costante di ripartizione n-ottanolo/acqua: **LogK<sub>ow</sub>** (adimensionale);
- solubilità: **S** (mg/l);
- pressione di vapore: **VaPr** (mm Hg);
- coefficiente di diffusione nell'aria: **D<sub>air</sub>** (cm<sup>2</sup>/s);
- coefficiente di diffusione nell'acqua: **D<sub>water</sub>** (cm<sup>2</sup>/s);
- entalpia di vaporizzazione: **ΔH<sub>vap</sub>** (cal/mol).

**Costante della legge di Henry (H):** fornisce una misura della partizione di un composto chimico tra le fasi aria e acqua all'equilibrio. Più è alta la costante di Henry, più è probabile che un composto chimico tenda a volatilizzarsi piuttosto che a rimanere in fase acquosa.

**Coefficiente di adsorbimento al suolo (K<sub>oc</sub>):** fornisce una misura dell'affinità di un composto chimico verso il carbonio organico presente nel suolo. Numericamente è dato dal rapporto tra le frazioni di composto che, all'equilibrio, si trovano legate al carbonio organico del suolo e all'acqua. Più è alto il K<sub>oc</sub>, più è probabile che un composto chimico sia legato al suolo o al sedimento piuttosto che disciolto in acqua.

**Costante di ripartizione suolo/acqua (K<sub>d</sub>):** fornisce, per uno specifico suolo o sedimento, una misura della partizione di un composto chimico tra il suolo o sedimento e l'acqua. Questa costante è legata all'affinità del composto al carbonio organico presente nel suolo (K<sub>oc</sub>) e alla frazione di carbonio organico nel suolo (F<sub>oc</sub>); in particolare risulta che  $K_d = K_{oc} \times F_{oc}$ , cioè la frazione di composti organici idrofobici nella fase solida aumenta linearmente con il contenuto di carbonio organico. Il K<sub>d</sub>, che generalmente varia tra 0 e 30 ml/kg, è una costante sito-specifica e spesso dipende dal pH locale. Più elevato è il K<sub>d</sub>, più è probabile che il composto chimico sia legato al suolo o sedimento piuttosto che disciolto in acqua.

**Costante di ripartizione n-ottanolo/acqua (LogK<sub>ow</sub>):** fornisce una misura della partizione di un composto chimico tra le fasi liquide normal-ottanolo e acqua all'equilibrio. Più è alto il K<sub>ow</sub>, più è probabile che un composto chimico sia associato all'ottanolo piuttosto che disciolto in acqua. L'ottanolo è usato come un surrogato dei lipidi, e il K<sub>ow</sub> può essere usato per predire la bioconcentrazione in organismi acquatici.

**Solubilità (S):** è un limite superiore della concentrazione di un composto chimico disciolto in acqua a una determinata temperatura. Concentrazioni acquose in eccesso di solubilità possono indicare assorbimento su sedimenti, la presenza di

composti chimici che solubilizzano come solventi, o la presenza di una fase liquida non-acquosa.

**Pressione di vapore (VaPr):** è la pressione esercitata da un composto chimico allo stato di vapore in equilibrio con la sua forma liquida o solida ed è una funzione della temperatura. E' usata per calcolare la velocità di volatilizzazione di un composto e nella stima della costante di Henry per composti con una bassa solubilità in acqua. Più alta è la pressione di vapore, più è probabile che un composto esista allo stato gassoso.

**Diffusività (Dair – Dwater):** è una costante che misura la facilità con cui un composto chimico si muove per differenza di concentrazione in un mezzo liquido o gassoso. Più è alta la diffusione, più è probabile che un composto si muova in risposta ai gradienti di concentrazione.

**Entalpia di Vaporizzazione ( $\Delta H_{vap}$ ):** rappresenta la quantità di energia richiesta per convertire una mole di liquido in vapore, senza che si verifichi un corrispondente aumento della temperatura.

Questi parametri sono stati desunti, per i COPC, in prevalenza da pubblicazioni dell'USEPA e, quando non presenti, da altre pubblicazioni scientifiche di provata affidabilità.

#### 1.4.5

#### *Valutazione tossicologica delle sostanze di interesse*

Nel presente studio, ai fini del calcolo del rischio derivante dall'esposizione ad agenti chimici presenti sul sito, sono state condotte opportune valutazioni di carattere tossicologico per definire il tipo e il grado di tossicità associato alle sostanze chimiche di interesse.

La Tossicologia è la disciplina che studia gli effetti indesiderati delle sostanze chimiche sugli organismi viventi. L'elevato numero dei potenziali effetti tossici indesiderati e la diversità delle sostanze chimiche presenti nel nostro ambiente fanno della Tossicologia una scienza estremamente vasta e multidisciplinare, che attinge conoscenze e tecniche da diverse branche della medicina, della biologia, della fisiologia, della chimica, della fisica. Di recente, l'interesse della tossicologia si è rivolto anche al campo ambientale, per la valutazione dell'impatto che gli inquinanti hanno sugli organismi biologici; i tossicologi ambientali studiano il trasporto, il destino e le interazioni delle sostanze chimiche con l'ecosistema, partecipando allo sviluppo di standard e di norme atti a proteggere la salute dell'uomo e l'ambiente.

In tutti i rami della tossicologia gli scienziati utilizzano metodologie comuni per ottenere dati sulla tossicità delle varie sostanze e per utilizzare responsabilmente queste informazioni per predire entro limiti ragionevoli i rischi per l'uomo e per l'ambiente delle sostanze esaminate.

##### 1.4.5.1

##### **Studi di tossicità**

Per produrre una manifestazione tossica un agente chimico o un suo metabolita deve poter interagire con specifici siti dell'organismo ed essere presente ad una appropriata concentrazione per un sufficiente periodo di tempo. In Tossicologia, esiste una fondamentale relazione, definita dose-risposta, tra la dose e lo spettro degli effetti tossici di una sostanza: la tossicità è proporzionale alla quantità di sostanza che raggiunge l'organo bersaglio. Tale quantità (quota biodisponibile)

dipende dalla dose di esposizione, dalle caratteristiche chimico-fisiche della sostanza, e dai processi di assorbimento, distribuzione, biotrasformazione ed escrezione cui essa va incontro.

L'entità di una manifestazione tossica dipende, inoltre, dalla sensibilità del soggetto esposto e dalle condizioni di esposizione (via, durata e frequenza di esposizione). Le più importanti vie attraverso cui gli agenti tossici hanno accesso all'organismo sono: le vie respiratorie (inalazione), il tratto gastrointestinale (ingestione) e la pelle (contatto dermico). Per quanto riguarda la durata e la frequenza di esposizione, i tossicologi suddividono gli studi condotti su animali da esperimento in quattro categorie: studi di tossicità acuta, subacuta, subcronica e cronica.

Nel presente studio, è stata presa in considerazione l'esposizione cronica, caratterizzata da esposizioni ripetute a basse dosi all'agente chimico, per un periodo minimo di 6 mesi. I test di tossicità cronica servono per valutare l'effetto tossico cumulativo e il potenziale effetto cancerogeno delle sostanze in esame.

#### **1.4.5.2 Effetti tossici**

Gli agenti tossici possono essere classificati in svariati modi, basati su differenti criteri quali: l'uso (pesticidi, additivi alimentari, solventi, etc.), l'origine (animale o vegetale), l'etichetta (irritante, esplosivo, infiammabile, ossidante, etc.), l'organo bersaglio (fegato, rene, sistema nervoso, etc.), i meccanismi d'azione implicati. Nel presente studio la classificazione utilizzata è invece quella più generale, basata sui possibili effetti nocivi per la salute umana causati dall'esposizione a sostanze chimiche. Tali effetti possono essere suddivisi in 2 categorie:

- effetti tossici non cancerogeni;
- effetti tossici cancerogeni.

#### **1.4.5.3 Sostanze non cancerogene**

Per le sostanze non cancerogene si ritiene che esista una dose-soglia al di sotto della quale un agente chimico non produce alcuna azione tossica. Tale dose viene determinata nel corso degli studi di tossicità cronica in termini di NOAEL (No Observed Adverse Effect Level), che rappresenta la più alta dose somministrata priva di effetti tossici. Dividendo il valore di NOAEL per un appropriato fattore di sicurezza è possibile calcolare la massima dose che un individuo può assumere giornalmente, "Tolerable Daily Intakes-TDI" (mg/kg/giorno), in una esposizione di tipo cronico. Tale valore costituisce il parametro tossicologico utilizzato nel calcolo del rischio non cancerogeno. Generalmente, nel calcolo del TDI, viene impiegato un fattore di sicurezza 1000, comprendente un fattore 10 per tenere conto delle differenze tra le specie, un fattore 10 per considerare le differenze di sensibilità nell'ambito della popolazione umana, e un ulteriore fattore 10 per l'incertezza associata ai dati provenienti da studi su animali. I valori di TDI possono essere considerati come livelli di esposizione di sicurezza per i quali è improbabile che si verifichino effetti negativi nell'uomo: esposizioni a dosi inferiori al TDI non presentano probabilità significative di causare effetti tossici neanche nei sottogruppi di popolazione più sensibili (anziani, bambini, etc).

#### **1.4.5.4 Sostanze cancerogene**

Per le sostanze cancerogene si ritiene che non sia possibile definire una dose-soglia di assunzione al di sotto della quale non vengano generati effetti nocivi per

la salute umana; in altre parole, una qualsiasi dose, anche minima, è associata a un valore finito di rischio cancerogeno.

Sulla base di dati epidemiologici e di studi su animali disponibili per una data sostanza, la USEPA ha classificato le sostanze come segue:

**Gruppo A-** cancerogeno umano certo: sufficiente evidenza per supportare un legame causale fra esposizione chimica e cancro nell'uomo;

**Gruppo B-** cancerogeno umano probabile;

**B1-** evidenza di cancerogenicità nell'uomo;

**B2-** sufficiente evidenza di cancerogenicità in animali, con inadeguata o nessuna evidenza nell'uomo;

**Gruppo C-** cancerogeno umano possibile; evidenza limitata di cancerogenicità in animali e dati sull'uomo inadeguati o mancanti;

**Gruppo D-** non classificabile come cancerogeno umano; evidenza inadeguata o mancante di carcinogenicità;

**Gruppo E-** evidenza di non cancerogenicità nell'uomo; nessuna evidenza di cancerogenicità in studi adeguati su uomo o animali.

Per il calcolo del rischio derivante da sostanze cancerogene, si utilizza come parametro tossicologico il parametro definito "Slope Factor – SF" (mg/kg/giorno)-1: si tratta del coefficiente angolare della curva dose-risposta, estrapolata a basse dosi, risultante da esperimenti di laboratorio condotti su animali.

In tabella A sono raccolti i parametri chimico-fisici e tossicologici delle sostanze potenzialmente critiche.

#### 1.4.6

#### *Caratterizzazione del rischio*

Nelle situazioni pratiche di esposizione a sostanze inquinanti, il fattore critico da tenere in considerazione non è la tossicità intrinseca della sostanza, ma il rischio ad essa associato. La valutazione del rischio viene definita come "la caratterizzazione dei potenziali effetti sfavorevoli sulla salute dell'uomo dovuti ad esposizioni a sostanze pericolose presenti nell'ambiente" (NAS, 1983). La caratterizzazione del rischio può essere eseguita soltanto se l'agente chimico, il soggetto, e le condizioni di esposizione sono ben definiti.

Il calcolo del rischio viene differenziato a seconda del composto chimico esaminato. Per le sostanze cancerogene il parametro di riferimento è costituito dalla probabilità incrementale di contrarre il cancro ("rischio cancerogeno"), ottenuta moltiplicando la dose assunta per lo "Slope Factor" (MDI\*SF). E' opportuno notare che solo se la dose assunta è nulla l'esposizione potrà avere un effetto nullo, in quanto il parametro "Slope Factor" è sempre diverso da zero. Nella presente analisi, per le sostanze cancerogene è stato individuato un valore limite di rischio pari a  $1 \times 10^{-5}$ . Questo valore è utilizzato dall'OMS per le linee guida per la potabilità delle acque (OMS, 1993) ed è in linea con le indicazioni dell'USEPA riportate nella direttiva OSWER. Rientra, inoltre, nel campo di valori indicato nel D.M. n. 471/99. Nel caso in cui il rischio calcolato sia superiore a  $1 \times 10^{-5}$ , esso viene considerato "non accettabile".

Per le sostanze non cancerogene il rischio viene espresso in termini di Hazard Index (HI - indice di pericolosità) costituito dalla sommatoria, estesa a tutti i percorsi di esposizione relativi ad ogni matrice ambientale, dei rapporti tra la dose massima giornaliera assunta di una data sostanza e la dose tollerabile (MDI/TDI). Nel caso in cui questo rapporto sia maggiore di 1 (HI>1), ovvero nel caso in cui

complessivamente le dosi assunte siano maggiori di quelle tollerabili, il rischio viene considerato "non accettabile". Seguendo le indicazioni del D.M. 471/99, affinché il rischio venga considerato accettabile, anche la somma degli indici di pericolosità per tutti i composti presenti e per tutti i mezzi di immissione non deve essere superiore ad 1.

È importante osservare che nella metodologia adottata si considera che il lavoratore presente sul sito non sia esposto contemporaneamente a tutte le vie di esposizione attive nell'area di studio, non essendo plausibile adottare ipotesi cautelative simultaneamente per tutte le vie di esposizione.

## **1.5 Analisi dell'area di interesse**

Definite le sostanze critiche di interesse e le caratteristiche chimico fisiche dei contaminanti e i valori di riferimento tossicologico per quest'ultime; viene analizzata l'area di interesse definendo:

- il modello concettuale del sito;
- la parametrizzazione del modello e l'analisi delle vie di diffusione potenzialmente attive;
- la valutazione dell'esposizione dei recettori individuati;
- il calcolo del rischio e il confronto con i livelli di rischio ritenuti accettabili.

### *1.5.1 Modello concettuale del sito*

L'elaborazione del modello concettuale delle aree in studio ha la finalità di riassumerne le caratteristiche specifiche e di identificare i potenziali recettori eventualmente interessati dallo stato di contaminazione dell'area.

Per la definizione del modello concettuale vengono prese in esame la storicità del sito, le caratteristiche dominanti (idrogeologiche, ambientali, ecc.), le fonti di contaminazione (tipologia delle sorgenti e delle sostanze di interesse) e le possibili vie di trasmissione dei contaminanti (dirette e indirette) nei diversi ambiti e matrici ambientali, allo scopo di valutare l'esposizione di potenziali recettori.

Per l'area in studio è stata considerata una destinazione d'uso di tipo industriale. Come possibili recettori per i quali è stato valutato il rischio sono stati considerati: il personale che si occupa della manutenzione degli impianti, gli operatori degli impianti stessi e la falda.

Le matrici ambientali considerate nel presente studio sono: il *suolo* e la *falda* sottostante. Per il suolo è stato effettuato il calcolo del rischio proveniente da:

- **suolo superficiale** (profondità inferiore o uguale a 1 metro dal piano campagna);
- **suolo profondo** (profondità maggiore di 1 metro).

#### **1.5.1.1 Analisi delle esposizioni**

Le aree considerate ed indicate in figura 1 sono ubicate generalmente lungo strade asfaltate o vicino agli impianti, quindi l'unica via d'esposizione considerata è quella

relativa ad ambienti outdoor ed all'eluizione e trasporto in falda. Quindi le vie potenzialmente attive nelle aree considerate sono le seguenti:

Da suolo superficiale:

- Inalazione di vapori e polveri;
- Contatto dermico con il suolo;
- Ingestione di suolo e polvere;
- Eluizione e trasporto nelle acque sotterranee;
- Inalazione di polveri e vapori all'aperto;

Da suolo profondo:

- Inalazione di polveri e vapori in caso di un eventuale scavo del terreno;
- Eluizione e trasporto nelle acque sotterranee;

Da falda:

- Inalazione di vapori;

Nelle Figure 2 e 3 è mostrato un diagramma relativo alle vie potenzialmente attive.

Si osserva che le metodiche di analisi di rischio comunemente utilizzate negli altri paesi prevedono il confronto diretto con valori di tossicità del contaminante derivanti dall'ingestione di due litri di acqua al giorno; nella legislazione italiana invece è previsto il confronto diretto tra le acque al limite di proprietà e i valori di potabilità. Tale approccio è stato simulato nel software RBCA ipotizzando un recettore virtuale al limite di proprietà (che in questo caso coincide con il mare) che ingerisse l'acqua sotterranea.

Per il sito di Priolo tale valutazione verrà inserita nel progetto per valutare l'effetto degli interventi previsti.

In allegato IV sono mostrate le foto delle diverse aree considerate all'interno del petrolchimico e per ognuna sono indicati contaminanti per i quali si è verificato il superamento dei limiti previsti dal DM 471/99.

Potenziali vie di esposizione attive				
Aree	Caratteristiche dell'area	Meccanismi di trasporto	Vie di possibile esposizione	Potenziali Recettori
<ul style="list-style-type: none"> <li><input type="checkbox"/> Area nord Vallone della neve</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li><input type="checkbox"/> Presenza di impianti attivi e serbatoi per lo stoccaggio di greggio</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li><input type="checkbox"/> Dispersione in atmosfera</li> <li><input type="checkbox"/> Volatilizzazione in spazi aperti</li> <li><input type="checkbox"/> Eluizione e trasporto in falda</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li><input type="checkbox"/> Contatto dermico e ingestione</li> <li><input type="checkbox"/> Inalazione di vapori e polveri</li> <li><input type="checkbox"/> Ingestione di acque sotterranee (analogia limiti acqua potabile del D.M. 471)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li><input type="checkbox"/> Lavoratore presente sul sito</li> <li><input type="checkbox"/> Falda identificata da un potenziale fruitore della risorsa al limite di proprietà</li> </ul>

Tabella 3.2. *Analisi riassuntiva delle potenziali vie di esposizione attive.*

**1.5.2** *Concentrazione di riferimento*

Le sostanze considerate sono i metalli per i quali, in almeno un campione, si è riscontrato un superamento del limite di legge (DM 471/99). Nelle tabelle C ed D allegate sono riportate le concentrazioni di riferimento per acque e suoli.

L'analisi è stata condotta considerando separatamente le diverse zone (numerate da 1 a 8) e, per ognuna delle quali, è stato effettuato il calcolo del rischio considerando la concentrazione massima di ogni sostanza analizzata. Nelle aree dov'erano disponibili i dati sono state considerate anche le concentrazioni di metalli ritrovate nelle acque.

**1.5.3** *Modelli utilizzati*

Qui di seguito vengono descritti sommariamente i modelli utilizzati per valutare le concentrazioni al bersaglio per la successiva quantificazione del rischio.

I parametri relativi al sito che sono necessari per la caratterizzazione del rischio sono riportati in Tabella B, mentre le formule utilizzate dal software RBCA for chemical releases sono riportate in allegato II.

**1.5.3.1** **Contatto dermico, inalazione di polveri e ingestione di suolo**

Nella presente analisi non sono state individuate contaminazioni nel primo metro di terreno, per questo il rischio per ingestione e contatto dermico riferito alle contaminazioni nel terreno è da considerarsi attivo solo nel caso in cui si realizzino scavi e lavori interrati.

**1.5.3.2** **Inalazione di vapori**

E' stata utilizzata la modalità di combinazione tra il modello di volatilizzazione da suolo superficiale e il modello di Johnson-Ettinger. In questo modo vengono utilizzati due modelli di diffusione in spazi aperti:

- i) ASTM modello di volatilizzazione superficiale per il terreno superficiale (Eqn.CM-5; Fig.B.2 del manuale del software RBCA);

- ii) modello di volatilizzazione di Johnson-Ettinger per il terreno considerato sotto quello superficiale. Il software dà la possibilità di inserire lo spessore di terreno superficiale, in questo caso considerato pari a 1 metro. Il modello di volatilizzazione di Johnson-Ettinger è utilizzato per calcolare il rilascio di vapori dalla falda (Eqn. CM-3: Fig. B.2 del manuale del software RBCA);

### **1.5.3.3 Diffusione in falda**

Il fattore di diluizione in falda (DAF) per un determinato composto è definito come la concentrazione nella zona sorgente rapportata alla concentrazione prevista al recettore, in condizioni statiche di flusso. Per determinare il fattore di diluizione in falda è stato scelto di utilizzare il modello di trasporto di Domenico

Il software utilizzato dà la possibilità di selezionare varie opzioni per la scelta del tipo di fattore di diluizione. In questo caso è stata scelta di utilizzare il modello di trasporto di Domenico considerando solo fenomeni di dispersione senza considerare la biodegradazione. Per quanto riguarda la descrizione del modello di Domenico si rimanda all'allegato III.

## **1.6 Risultati**

Vengono qui esposti i risultati dell'analisi di rischio per le aree considerate nel sito di Priolo.

Il recettore acque sotterranee considerato nella valutazione del rischio prevede una gestione del rischio in un'ottica di messa in sicurezza a livello di sito; infatti è già previsto un sistema di sbarramento idraulico per la messa in sicurezza d'emergenza che impedisce la fuoriuscita di contaminante a mare per tutto il petrolchimico.

Qui di seguito vengono analizzati i risultati per le singole aree. Il dettaglio dei risultati è riportato nelle tabelle in Allegato I differenziato per le diverse zone.

Per tutte le aree in esame è stata considerata solo l'esposizione outdoor non essendo presenti ambienti confinati. Come premesso, nel calcolo del rischio sono stati utilizzati i valori massimi delle concentrazioni ritrovate nel terreno e nell'acqua per le singole aree i cui valori, insieme alle profondità, sono riportati nelle tabelle seguenti 5.1.a e 5.1.b.



<b>Terreno (mg/kg)</b>					
<b>Area</b>	<b>As</b>	<b>Hg</b>	<b>Se</b>	<b>Zn</b>	<b>Cu</b>
<b>1</b>	227.56 (4m)	3.99 (11m)	5.53 (4m)	6222.5 (11m)	4657.05 (11m)
<b>2</b>	2.12 (1m)	0.5 (1-5m)	1.02 (3m)	2654.47 (3m)	7.84 (1m)
<b>3</b>	6.70 (3m)	12.31 (3m)	0.5 (1-5m)	22.50 (3m)	18 (3m)
<b>4</b>	6.73 (3m)	0.5 (1-6m)	1.0 (1-6m)	2020.37 (3m)	3679.96 (3m)
<b>5</b>	5.22 (2m)	5.86 (4m)	1.68 (2m)	16.93 (4m)	8.15 (4m)
<b>6</b>	2.08 (5m)	8.54 (5m)	0.1 (1-6m)	2.01 (5m)	14.72 (5m)
<b>7</b>	126.9 (6m)	22.21 (6m)	163.2 (6m)	624.46 (6m)	7025.26 (6m)
<b>8</b>	123.37 (4m)	12.17 (6m)	2.73 (4m)	1588.85 (4m)	4039.70 (4m)

Tab. 5.1.a valori per terreni (mg/kg) (con indicazione della profondità di campionamento)

<b>Acqua (µg/l)</b>					
<b>Area</b>	<b>As</b>	<b>Hg</b>	<b>Se</b>	<b>Zn</b>	<b>Cu</b>
<b>1</b>	-	-	-	-	-
<b>2</b>	-	-	-	-	-
<b>3</b>	-	-	-	-	-
<b>4</b>	10.2	5	5	6.9	10
<b>5</b>	1.0	0.5	12.7	7.0	10
<b>6</b>	34.4	0.5	10.2	42	68
<b>7</b>	1.0	2.4	5.0	14.1	32
<b>8</b>	42.7	0.5	5.0	8.0	10

Tab. 5.1.b valori per acque (µg/l) utilizzate per il calcolo dei rischi nelle diverse aree

Si sottolinea che nel caso delle aree 1, 2 e 3 l'analisi è stata condotta considerando solo la contaminazione proveniente dai terreni in quanto nell'area non sono presenti piezometri nei quali è possibile campionare le acque.

Il calcolo è stato effettuato sia considerando come recettori il personale addetto alla manutenzione per il quale si considera un tempo di esposizione pari a 180 giorni per un anno, sia considerando i lavoratori del petrolchimico per i quali il tempo di d'esposizione è 250 giorni per 25 anni.

Come mostrato nell'Allegato I relativo ai risultati dell'analisi, le aree 2, 3, 4, 5 e 6 non presentano rischio per il recettore umano.

Per le restanti aree è stato individuato un rischio da suolo profondo (profondità

maggiore di 1m da piano campagna) per i lavoratori, legato all' ingestione di suolo e polveri in caso di scavi e attività di rimozione di terreno; i risultati vengono qui di seguito esposti ricordando che il valore massimo per l'HI (Hazard Index) è 1 ed il limite per il rischio cancerogeno è 1.0E-05:

- *area 1:* rischio da sostanze cancerogene (arsenico in S197 pari 228 mg/kg a 4 m di profondità) pari a 6.0E-5. In tale area la soggiacenza della falda è pari a 15 m, quindi la contaminazione che genera il rischio si trova nella zona insatura;
- *area 7:* rischio da sostanze cancerogene (arsenico in S240 127 mg/kg a 6 m di profondità) pari a 3.3E-5. In tale area la soggiacenza è pari a 3 m, quindi lo strato di terreno contaminato si trova in falda;
- *area 8:* rischio da sostanze cancerogene (arsenico S239 123 mg/kg a 4 m di profondità) pari a 3.2E-5; In tale area la soggiacenza della falda è pari a circa 3.5 m, quindi lo strato di terreno contaminato si trova nella zona satura;

Per quanto riguarda il recettore falda sotterranea sono stati ottenuti i seguenti risultati:

- *area 1:* è stato calcolato un rischio per effetti cancerogeni pari a 3.0E-5 legato alla presenza di arsenico in S197 a 4 m di profondità.
- *area 6:* è stato individuato un rischio legato agli effetti cancerogeni dell'arsenico presente in falda (concentrazione di arsenico in acqua in P79 34.4 µg/l) pari a 6.1E-4 e degli effetti tossici per la presenza nel terreno di arsenico (HI pari a 3.1) e di mercurio (HI pari a 2);
- *area 7:* esiste rischio per gli effetti cancerogeni dell'arsenico presente nella zona satura (contaminazione a 6 m di profondità dove si ha una soggiacenza della falda di 3m) pari a 1.4E-2 ed effetti tossici legati alla presenza di arsenico (HI 73), mercurio (HI 7.4), selenio (HI 60) e rame (HI 3.1);
- *area 8:* rischio per effetti cancerogeni da arsenico presente sia nel suolo che nella falda (concentrazione di arsenico in P69 pari a 42.7µg/l e in S239 123.38 mg/kg a 4m profondità) pari a 1.6E-2 ed effetti tossici legati alla presenza di arsenico (HI 81), mercurio (HI 5.5), selenio (HI 3) e rame (HI 2.2). In quest'area, come nella precedente, vi è contatto diretto tra la zona di terreno contaminata e la falda, situazione che favorisce la dispersione di contaminate in acqua.

Nella seguente Tabella 5.2 sono riassunti i valori di rischio individuati nella presente analisi.

Area	Rischio per la falda		Rischio per ingestione di suolo e polveri	
	Effetti cancerogeni	Effetti tossici	Effetti cancerogeni	Effetti tossici
1	3.0E-5	1.6E-1	6.0E-5	-
6	6.1E-4	5.3E+0	-	-
7	1.4E-2	1.4E+2	3.3E-5	-
8	1.6E-2	9.1E+1	3.2E-5	-

Tab. 5.2 *Rischi individuati nelle singole aree*

## 1.7 Conclusioni

La presente analisi di rischio ha preso in considerazione le aree che, in fase di caratterizzazione, hanno mostrato una contaminazione da metalli nel suolo profondo come indicato in Figura 1. Come recettori sono stati considerati i lavoratori operanti sugli impianti, gli addetti alle manutenzioni e la falda sottostante. Alla luce dei risultati presentati nel paragrafo precedente si possono trarre le seguenti conclusioni:

- non essendo stata individuata alcuna concentrazione di metalli eccedente i limiti del DM 471/99 nel primo metro di terreno, è possibile escludere il rischio legato all'ingestione di suolo e polveri da suolo superficiale;
- per quanto riguarda il rischio teorico di ingestione di suolo e polveri da suolo profondo (profondità maggiore di 1m) nelle aree 1, 7 e 8, il superamento riguarderebbe solo i lavoratori in un'ipotetica fase di scavo (presenza nel terreno di arsenico). In questo caso saranno adottate misure di protezione individuale. Nelle aree 7 e 8 le zone contaminate si trovano inoltre nella zona satura (soggiacenza della falda di circa 3m e contaminazioni a 4-6m di profondità) e risulta quindi comunque ridotta l'emissione di polveri e particolato anche in un eventuale azione di movimentazione dei terreni.
- Per quanto riguarda il rischio ottenuto per la falda individuato nelle aree 1, 6, 7 e 8, è prevista la realizzazione di uno sbarramento idraulico in grado di impedire la fuoriuscita di contaminante a mare.

Si osserva che i valori di rischio indicati rappresentano un rischio potenziale simulato; qualora necessario, sarà possibile realizzare un monitoraggio in campo orientato alle vie di esposizione identificate al fine di quantificare il rischio reale.