

Studio Integrato d'Area

di Porto Marghera





**Agenzia Regionale per la Prevenzione e
Protezione Ambientale del Veneto**

Dipartimento Provinciale di Venezia
Direttore Dr. Renzo Biancotto
Via Lissa, 6
30172 Mestre Venezia



**Ente della Zona Industriale
di Porto Marghera**

Presidente Ing. Lucio Pisani
Direttore Dr. Gianluca Palma
via delle Industrie 19
VEGA 1 - Palazzo LYBRA
30175 Marghera Venezia

AUTORI

Servizio Rischio Industriale e Bonifiche (SRIB)

Responsabile del progetto

Ing. Loris Tomiato (Dirigente SRIB)

Ing. Davide De Dominicis (Uff. Rischio Industriale ed Emergenze)

Ing. Marco Concion

Ing. Carlo Ferrari

Ing. Alessandro Monetti

Ing. Paolo Zilli

Ing. Marco Ziron

Dr. Fabio Zulato

Illustrazione di copertina:

Francesca Gobbo

Foto:

Ente della Zona Industriale di Porto Marghera

Studio Integrato d'Area

di Porto Marghera



Quando venni a Marghera la prima volta in qualità di vicedirettore dello stabilimento Anic mi convinsi che questo sito industriale rappresentava un “unicum” nel panorama della chimica nazionale ed internazionale, se non altro per il fatto che le tipologie di processi produttivi esistenti, le professionalità presenti, le tecnologie adottate, i miglioramenti impiantistici realizzati e la ricerca scientifica effettuata raffiguravano una realtà difficilmente confrontabile con altri siti produttivi.

E’ un dato di fatto che, per molti livelli aziendali, e non solo del settore chimico, Porto Marghera abbia rappresentato un’importante palestra per affinare gli strumenti per una corretta gestione dei diversi comparti di uno stabilimento.

Io stesso, quando successivamente ho ricoperto il ruolo di Direttore della Divisione olefine ed aromatici della società Enichem, ho potuto in più occasioni far tesoro delle esperienze industriali, umane ed interpersonali che hanno caratterizzato i miei 8 anni presso lo stabilimento, conclusisi poi con la direzione dell’intero Petrolchimico.

A distanza di qualche anno, pertanto, quando le Aziende industriali mi hanno onorato di presiedere l’Ente della Zona Industriale di Porto Marghera, la più antica associazione presente nell’area industriale, devo ammettere che per me ha rappresentato un importante suggello, al complesso delle mie esperienze professionali.

E proprio nella particolarità che ha sempre contraddistinto il polo industriale di Marghera, si sono andate a creare quelle specificità che raffigurano ancora oggi esempi successivamente ripresi ed imitati in altri siti industriali del panorama nazionale.

Due esempi per tutti:

- *l’Accordo di Programma per la Chimica;*
- *lo Studio Integrato di Area.*

Il primo rappresenta un importante esempio di come si possano conciliare le esigenze di sviluppo industriale con la perfetta compatibilità per l’ambiente ed il territorio; infatti con la realizzazione del Sistema Integrato per il Monitoraggio Ambientale e la Gestione delle Emergenze (SIMAGE), su cui l’Ente Zona e l’ARPAV hanno collaborato attivamente, il sistema delle imprese ha aperto i propri cancelli alle Amministrazioni e all’opinione pubblica fornendo tutte le informazioni sulle attività di stabilimento.

E’ proprio sulla scia di quanto indicato nell’Accordo di Programma che il secondo esempio, lo Studio Integrato di Area, ha trovato la sua elaborazione.

Nato da una precisa e specifica esigenza normativa questo studio ha incontrato notevoli difficoltà prima di essere avviato, per il fatto che, a tutt’oggi, mancano precise indicazioni ministeriali sulla sua redazione specifica; nell’ambito tuttavia di un sereno confronto tra rappresentanti delle Aziende ed Amministrazioni Pubbliche, nel marzo del 2003, è stato sottoscritto un Accordo con cui tutte le Aziende, soggette alla normativa sul rischio di incidente rilevante, si impegnavano a realizzare lo studio al fine di consentire una “valutazione integrata del rischio industriale finalizzata alla ottimizzazione delle misure di sicurezza preventiva, fornendo uno studio propedeutico alle attività pubbliche in materia di politica del territorio e fornendo altresì le basi per la completa realizzazione del SIMAGE”.

E’ in questo spirito che tutte le Aziende, coordinate dall’Ente Zona hanno affidato la redazione di questo importante strumento di analisi e programmazione all’ARPAV. Solo da una stretta collaborazione e da un confronto serrato tra Aziende private e Pubbliche Amministrazione poteva del resto scaturire un documento ampiamente condiviso quale quello pubblicato in questo volume.



INDICE

INTRODUZIONE	1
1 Lo Studio Integrato d'Area a Porto Marghera	3
1.1 Inquadramento normativo	3
1.2 Scopi del SIA	4
1.2.1 Scambio di informazioni tra le aziende.....	4
1.2.2 Ricomposizione del rischio d'Area	4
1.2.3 Studio sulle interconnecting	5
1.2.4 Analisi dell'effetto domino nell'area	5
1.2.5 Valutazione degli effetti ambientali acuti sull'Area di Porto Marghera	5
1.2.6 Descrizione aggiornata dell'assetto impiantistico-produttivo (linee produttive)	6
PARTE I: INFORMAZIONI PRELIMINARI ALLO STUDIO.....	7
2 Area di studio.....	9
2.1 Perimetrazione e descrizione dell'area.....	9
2.2 Caratterizzazione meteo-climatica.....	11
2.3 Classificazione ed etichettatura delle Sostanze e dei preparati	12
2.3.1.1 Classificazione in base alle proprietà fisico-chimiche.	14
2.3.1.2 Classificazione in base alle proprietà tossicologiche.	16
2.3.1.3 Classificazione in base agli effetti specifici sulla salute umana.	19
2.3.1.4 Classificazione in base agli effetti sull'ambiente.	21
2.4 Descrizione di attività industriali e sostanze prodotte e trattate	26
2.4.1 Descrizione sommaria delle attività	28
2.4.1.1 ALCOA	28
2.4.1.2 ARKEMA	29
2.4.1.3 CRION.....	31
2.4.1.4 DECAL	33
2.4.1.5 DOW.....	34
2.4.1.6 ENI – Divisione Refining & Marketing Raffineria di Venezia.....	37
2.4.1.7 INEOS Vinyls Italia.....	39
2.4.1.8 MONTEFIBRE	40

2.4.1.9	PETROVEN.....	42
2.4.1.10	POLIMERI EUROPA.....	42
2.4.1.11	SAN MARCO PETROLI.....	46
2.4.1.12	SERVIZI PORTO MARGHERA.....	47
2.4.1.13	SOLVAY FLUOR ITALIA.....	49
2.4.1.14	SYNDIAL.....	51
2.4.2	Schema a blocchi.....	56
2.5	Rete antincendio petrolchimico.....	56
2.6	Elementi infrastrutturali vulnerabili.....	59
2.6.1	Rete ferroviaria.....	60
2.6.1.1	Premessa.....	60
2.6.1.2	Movimentazione merci pericolose.....	60
2.6.1.3	Procedure operative.....	62
2.6.1.4	Modalità di trasporto.....	63
2.6.1.5	Caratteristiche del raccordo base.....	63
2.6.1.6	Rete ad alta tensione.....	64
2.6.1.7	Rete a media tensione.....	65
2.6.2	Rete fognaria.....	66
2.6.3	Rete acqua industriale.....	67
2.6.4	Rete stradale.....	68
2.7	Scarichi dell'area industriale.....	69
2.8	Elementi ambientali e territoriali vulnerabili: l'ambiente lagunare.....	72
2.9	Caratterizzazione demografica.....	73
3	Scenari incidentali analizzati dalle aziende.....	75
3.1	Fonti dei dati e modalità di conduzione dell'analisi degli scenari incidentali.....	75
3.2	Tipologie degli scenari incidentali analizzati.....	75
3.3	Incongruenze riscontrate nei RdS durante lo svolgimento del SIA.....	77
3.3.1	Condizioni meteo degli scenari incidentali.....	77
3.3.2	Frequenza degli scenari in funzione della probabilità della classe atmosferica.....	78
3.3.3	Eventi da rotture “random” e da “operabilità”.....	80
3.3.4	Mancanza di un approccio all'effetto domino.....	80
3.4	Database relativo agli scenari incidentali ipotizzati.....	81



3.4.1	Database degli scenari incidentali ipotizzati nei RdS	81
3.4.2	Mappa georeferenziata dell'area, scenari ipotizzati e relative zone d'impatto	82
4	Gli strumenti utilizzati.....	87
4.1	Codice di calcolo Variar Gis.....	87
4.1.1	Descrizione dei dati in ingresso	88
4.1.2	Modelli fisici per l'interpolazione degli effetti	90
4.1.2.1	<i>Dispersione gaussiana in aria di nubi neutre</i>	<i>91</i>
4.1.2.2	<i>Altri scenari incidentali: calcolo degli effetti fisici e della probabilità di danno secondo Variar.....</i>	<i>94</i>
4.1.2.3	<i>Esplosione di una apparecchiatura.....</i>	<i>94</i>
4.1.2.4	<i>Esplosione non confinata di nube di vapori (UVCE).....</i>	<i>96</i>
4.1.2.5	<i>Incendio in pozza (pool fire) o getto incendiato (jet fire)</i>	<i>97</i>
4.1.2.6	<i>Vaporizzazione esplosiva (BLEVE) e combustione di nube di vapori (Fire-Ball)</i>	<i>98</i>
4.2	Codice di calcolo per la valutazione degli effetti da irraggiamento	100
4.2.1	Criterio di cedimento.....	102
4.2.1.1	<i>Serbatoi atmosferici</i>	<i>103</i>
4.2.1.2	<i>Serbatoi cilindrici verticali in pressione.....</i>	<i>103</i>
4.2.1.3	<i>Serbatoi sferici in pressione.....</i>	<i>104</i>
4.2.1.4	<i>Serbatoi cilindrici orizzontali in pressione</i>	<i>104</i>
4.2.2	Dati in input.....	104
4.2.3	Modellazione sfiato da valvola di sicurezza	106
4.2.4	Validazione dei risultati	107
4.3	<i>PHAST Professional 6.42</i>	<i>107</i>
4.4	<i>S.T.A.R.....</i>	<i>108</i>
5	Interconnecting.....	111
5.1	<i>Descrizione dell'ambito di studio.....</i>	<i>111</i>
5.2	<i>Descrizione dell'interconnecting di sito</i>	<i>112</i>
5.2.1	Elenco delle sostanze	112
5.2.2	Quantità movimentate	112
5.2.3	Caratteristiche chimico-fisiche nelle condizioni di trasporto.....	113
6	Trasporto di sostanze pericolose.....	115

6.1	<i>Il problema del trasporto merci pericolose.....</i>	115
6.2	<i>Organismi e regolamenti relativi al trasporto delle materie pericolose</i>	118
6.2.1	Trasporto su strada	119
6.2.1.1	<i>Norme internazionali.....</i>	<i>119</i>
6.2.1.2	<i>Norme nazionali</i>	<i>119</i>
6.2.2	Trasporto ferroviario	120
6.2.2.1	<i>Norme internazionali e nazionali.....</i>	<i>120</i>
6.3	<i>Classificazione ADR e RID delle sostanze pericolose.....</i>	121
7	<i>Scenari incidentali ambientali.....</i>	123
7.1	<i>Rilasci di inquinanti sul terreno</i>	123
7.1.1	Benzina.....	123
7.1.2	Gasolio	124
7.1.3	Reflui.....	125
7.2	<i>Rilasci di inquinanti in laguna</i>	125
7.2.1	Metanolo.....	125
7.2.2	Gasolio	126
7.2.3	Acrilonitrile	126
7.2.4	Soda (soluzione 50%).....	126
7.2.5	Acido solforico 98%.....	127
7.2.6	Greggio.....	127
PARTE II: METODOLOGIE ANALITICHE SVILUPPATE		129
8	<i>Interconnecting.....</i>	131
8.1	<i>Approccio allo studio.....</i>	131
8.2	<i>Descrizione e risultati di alcuni studi del rischio d'area internazionali.....</i>	132
8.3	<i>Descrizione di eventi incidentali storicamente accaduti.....</i>	134
8.3.1	Sito di Porto Marghera	135
8.3.2	Eventi internazionali	136
8.4	<i>Studi statistici su eventi incidentali relativi a sostanze pericolose in pipeline</i>	140
8.5	<i>Analisi della sequenza degli eventi e stima delle probabilità.....</i>	141
8.5.1	Cause di rottura	141



8.5.2	Rotture per corrosione.....	142
8.5.2.1	<i>Meccanismi di danneggiamento per corrosione.....</i>	<i>142</i>
8.5.2.2	<i>La corrosione atmosferica.....</i>	<i>143</i>
8.5.2.3	<i>Rottura di una tubazione per corrosione esterna.....</i>	<i>144</i>
8.5.2.4	<i>Rottura delle tubazioni per corrosione interna.....</i>	<i>144</i>
8.5.2.5	<i>Rottura per cause esterne.....</i>	<i>144</i>
8.5.2.6	<i>Rotture per difetti di realizzazione.....</i>	<i>144</i>
8.5.2.7	<i>Rotture causate da errori operativi.....</i>	<i>144</i>
8.5.2.8	<i>Rotture determinate da cause naturali.....</i>	<i>145</i>
8.5.3	Fonti e frequenze utilizzate nell'analisi.....	145
8.5.4	Probabilità d'innesco e di esplosione non confinata.....	146
8.6	<i>Descrizione degli scenari individuati.....</i>	<i>147</i>
8.6.1	Dimensioni delle rotture.....	147
8.6.2	Tempi di intervento.....	148
8.6.3	Scenari incidentali.....	148
8.6.4	Georeferenzazione dello scenario incidentale.....	151
9	Analisi dell'effetto domino.....	153
9.1	<i>Premessa.....</i>	<i>153</i>
9.2	<i>Analisi storica dell'effetto domino nell'industria di processo.....</i>	<i>154</i>
9.3	<i>Metodologia di approccio all'effetto domino.....</i>	<i>161</i>
9.3.1	Sorgenti di effetto domino ed effetti fisici di uno scenario incidentale.....	161
9.3.2	Apparecchiature bersaglio.....	162
9.3.2.1	<i>Individuazione.....</i>	<i>162</i>
9.3.2.2	<i>Pericolosità intrinseca e legata al posizionamento.....</i>	<i>163</i>
9.3.2.3	<i>Pericolosità dei bersagli in base all'area di danno.....</i>	<i>164</i>
9.3.2.4	<i>Caratteristiche delle apparecchiature e cedimento dovuto a sovrappressione ed irraggiamento.....</i>	<i>164</i>
9.3.3	Effetto fisico sul bersaglio e probabilità di cedimento.....	165
9.3.3.1	<i>Irraggiamento.....</i>	<i>165</i>
9.3.3.2	<i>Sovrappressione.....</i>	<i>166</i>
9.3.3.3	<i>Proiezione di frammenti.....</i>	<i>167</i>
9.3.3.4	<i>Influenza del tempo di intervento sulla probabilità di cedimento.....</i>	<i>167</i>
9.3.4	Fattori di mitigazione.....	174
9.3.4.1	<i>Schermatura tra apparecchiature.....</i>	<i>174</i>

9.3.4.2	<i>Protezioni attive</i>	175
9.3.5	Scenari indotti	176
9.3.5.1	<i>Valutazione del termine sorgente</i>	178
9.3.6	Valutazione delle conseguenze sugli elementi infrastrutturali vulnerabili	185
9.3.6.1	<i>Irraggiamento</i>	185
9.3.6.2	<i>Sovrappressione</i>	185
9.3.7	Algoritmo dell' effetto domino	187
9.3.8	Limiti del modello proposto ed ulteriori ipotesi.....	188
9.4	<i>Esempio di calcolo dell'effetto domino</i>	189
9.4.1	Primo caso. Incidente sorgente: pool fire.....	190
9.4.1.1	<i>Sorgente ed effetto fisico dell'incidente primario</i>	190
9.4.1.2	<i>Effetto fisico sul bersaglio e probabilità di cedimento</i>	191
9.4.1.3	<i>Fattori di mitigazione</i>	191
9.4.1.4	<i>Scenari indotti</i>	191
9.4.1.5	<i>Riepilogo</i>	192
9.4.2	Secondo caso. Incidente sorgente: esplosione.....	193
9.4.2.1	<i>Sorgente ed effetto fisico dell'incidente primario</i>	193
9.4.2.2	<i>Effetto fisico sul bersaglio e probabilità di cedimento</i>	194
9.4.2.3	<i>Fattori di mitigazione</i>	194
9.4.2.4	<i>Scenari indotti</i>	194
9.4.2.5	<i>Riepilogo</i>	194
9.5	<i>I risultati ottenibili</i>	195
9.5.1	Tabella delle interazioni dirette.....	197
9.5.2	Tabella dei concatenamenti per effetto domino	199
9.5.3	Tabella della frequenza di collasso dei bersagli.....	202
10	Ricomposizione del rischio	203
10.1	<i>Il rischio di evento incidentale rilevante</i>	203
10.2	<i>Stima del rischio e rappresentazione</i>	204
10.2.1	Rischio individuale.....	204
10.2.2	Rischio collettivo: curva FN	209
10.3	<i>Esempio di ricomposizione del rischio</i>	213
10.4	<i>Accettabilità del rischio</i>	217



10.4.1	La percezione del rischio.....	217
10.4.2	Criteri di confronto.....	219
10.4.2.1	<i>Rischio individuale</i>	219
10.4.2.2	<i>Rischio sociale</i>	224
11	Trasporto merci pericolose.....	227
11.1	<i>Metodologia trasporto merci pericolose</i>	227
11.1.1	Frequenza dell'evento incidentale.....	227
11.1.1.1	<i>Primo approccio</i>	227
11.1.1.2	<i>Secondo approccio</i>	228
11.1.1.3	<i>Terzo approccio</i>	229
11.1.2	Grafo stradale	229
11.2	<i>Analisi delle conseguenze di un incidente da trasporto</i>.....	231
11.2.1	Identificazione sostanze di riferimento	231
11.2.2	Identificazione delle ipotesi incidentali.....	232
11.2.3	Criteri e soglie di riferimento per la determinazione delle aree di interesse...	234
11.2.4	Modelli di calcolo utilizzati.....	235
11.2.5	Condizioni meteorologiche	235
11.2.6	Criteri di scelta degli scenari di riferimento.....	235
11.2.7	Casi studio analizzati.....	236
12	Il rischio ambientale acuto	239
12.1	<i>L'analisi storica degli incidenti ambientali rilevanti</i>.....	239
12.2	<i>Sostanze chimiche pericolose per l'ambiente</i>.....	242
12.3	<i>Nozioni di base per la valutazione dell'impatto ambientale</i>	244
12.3.1	Tipologie di inquinamento	244
12.3.2	L'ecosistema e i comparti ambientali.....	245
12.3.3	I fenomeni di trasporto dei composti nell'ambiente.....	247
12.3.4	La dinamica ambientale e i modelli multimediali.....	249
12.3.5	Ambito di applicazione dello studio: il comparto ambientale idrosfera	255
12.3.6	Tipologie di danni all'ecosistema: la tossicità e i suoi effetti	256
12.3.6.1	<i>Fattori legati all'esposizione</i>	258
12.3.6.2	<i>Fattori legati al tossico</i>	259

12.3.6.3	Fattori ambientali	260
12.3.6.4	Fattori biologici	260
12.3.7	I test di tossicità sulle singole specie.....	260
12.3.7.1	Test di tossicità a breve termine (acuti).....	262
12.3.7.2	Test di tossicità a lungo termine (cronici)	263
12.3.8	La PNEC: concentrazione di salvaguardia per le specie.....	265
12.3.9	Stima della PNEC dell'ecosistema attraverso i fattori di sicurezza.....	266
12.3.10	Stima della PNEC attraverso i modelli SSD e Hazard Concentration (HC)...	269
12.3.11	Stima del valore di Hazard Concentration (HC) per una fase di esposizione ambientale acuta.....	274
12.3.12	Limiti dei metodi statistici SSD	275
12.3.13	Potenziale di bioaccumulabilità	276
12.3.14	Bioconcentrazione.....	276
12.3.15	Biomagnificazione o magnificazione biologica.....	278
12.4	Ranking di pericolosità ambientale per le sostanze chimiche.....	279
12.4.1	Ecotossicità.....	279
12.4.2	Comportamento fisico delle sostanze in acqua	280
12.4.3	Biodegradazione e persistenza	283
12.4.4	Bioaccumulo.....	284
12.5	Metodologia concettuale previsionale per il rischio ambientale.....	285
12.5.1	Definizione del rischio ambientale.....	285
12.5.2	Modalità di conduzione di un'indagine finalizzata alla determinazione del rischio ambientale	286
12.5.3	Quantificazione del rischio ambientale	287
PARTE III: I RISULTATI OTTENUTI.....		293
13	Interconnecting.....	295
13.1	Frequenze di rottura.....	295
13.2	Scenari incidentali individuati.....	296
13.3	Conclusioni generali emerse.....	297
14	Analisi dell'effetto domino.....	299
14.1	Statistiche dell'analisi	299



14.1.1	Gli scenari incidentali indotti ipotizzati	299
14.2	Considerazioni generali emerse.....	300
15	Ricomposizione del rischio	305
15.1	Rischio individuale.....	305
15.2	Rischio sociale.....	309
16	Il rischio di danno ambientale.....	311
16.1	Ranking di pericolosità ambientale per le sostanze chimiche.....	311
16.1.1	1,2 – Dicloroetano	311
16.1.2	1,4 Diclorobenzene.....	312
16.1.3	Acetoncianidrina	313
16.1.4	Acido cloridrico.....	314
16.1.5	Acrilonitrile	314
16.1.6	Ammoniaca (soluzione acquosa)	315
16.1.7	Benzene	316
16.1.8	Cloro.....	317
16.1.9	Cloruro di vinile monomero	318
16.1.10	Dinitrotoluene.....	319
16.1.11	Metanolo.....	320
16.1.12	Toluene.....	320
16.1.13	Toluendiisocianato	321
16.2	Determinazione del rischio ambientale per alcune sostanze.....	322
16.2.1	Casi studio: 1,4 Diclorobenzene (DCB).....	323
16.2.2	Caso studio: acrilonitrile	327
16.2.3	Caso studio: 1,2 Dicloroetano (DCE)	330
16.3	Scenari incidentali ambientali: casi studio	334
16.3.1	Rilasci di sostanze insolubili in acqua: il greggio	334
16.3.1.1	Comportamento e destino del greggio in ambiente acquatico.....	335
16.3.1.2	Fonti di rischio: le pipelines	340
16.3.2	Rilasci di sostanze solubili in acqua: esempio di utilizzo dell'HC ₅	345
GLOSSARIO	349

BIBLIOGRAFIA.....	361
APPENDICE: Schema a blocchi dell'Area Industriale.....	367





INTRODUZIONE



1 LO STUDIO INTEGRATO D'AREA A PORTO MARGHERA

1.1 Inquadramento normativo

Già con il DPCM 12/2/1999, in cui si approvava, primo nel suo genere, l'Accordo di Programma per la Chimica di Porto Marghera, veniva definito un ambito di intervento individuando un'area di circa 2000 ettari tra insediamenti industriali e canali portuali, stretti tra la laguna e la città. L'Accordo di Programma prevedeva come obiettivi costituire e mantenere nel tempo a Porto Marghera condizioni ottimali di coesistenza tra tutela dell'ambiente e sviluppo produttivo nel settore chimico, attraverso diverse azioni ed obiettivi intermedi.

Il DPCM anticipava quindi il concetto di area industriale ad elevata concentrazione di stabilimenti ripreso poi all'articolo 13 del Decreto Legislativo del 17 agosto 1999, n° 334 (*"Attuazione della direttiva 96/82/CE relativa al controllo dei pericoli di incidenti rilevanti connessi con determinate sostanze pericolose"*, denominata Seveso II), in cui si predispose:

- l'individuazione di aree ad elevata concentrazione di stabilimenti, in conformità a criteri stabiliti da un decreto attuativo successivo;
- il coordinamento, fra tutti i gestori degli stabilimenti soggetti ad articolo 6 e 8 dello stesso Decreto, avvalendosi dello scambio di informazioni per valutare i rischi d'area e i pericoli d'incidente rilevante e predisponendo la stesura di uno Studio di Sicurezza Integrato d'Area (SIA), da parte degli stessi gestori degli stabilimenti, periodicamente aggiornato.

Sempre nell'articolo 13, viene stabilito di predisporre, nelle aree ad elevata concentrazione di stabilimenti, un piano d'intervento preventivo nel quale compaiono le misure urgenti atte a ridurre o eliminare i fattori di rischio, che si basa su indicazioni contenute in uno studio di sicurezza integrato.

In attesa di quanto previsto dall'articolo 72 del D.Lgs. n° 112/98, il Ministero dell'Ambiente sentita la Regione interessata e il Comitato Tecnico Regionale provvede all'individuazione delle aree ad elevata concentrazione di stabilimenti.

In seguito, i soggetti determinati dalla perimetrazione preliminare dell'area, devono redigere lo Studio di Sicurezza Integrato d'Area, con l'obbligo di aggiornarlo periodicamente.

In realtà sia l'identificazione delle aree ad elevata concentrazione di stabilimenti, sia le modalità di estensione dello Studio Integrato d'Area non sono ancora previste per legge.

Pur in attesa del succitato decreto attuativo, è apparsa comunque come una logica conseguenza degli impegni assunti dalle aziende la decisione dei Gestori di predisporre il presente Studio Integrato d'Area, individuando nell'Ente della Zona Industriale di Porto Marghera quanto previsto dall'articolo 13 punto 2 lettera b) del D.Lgs. 334/99.

Per tale motivo, nell'ottica di effettuare una analisi dei rischi dell'area industriale nel suo complesso, i principi ispiratori su cui si è basata l'analisi sono stati individuati nello stato dell'arte anche sulla base dei documenti di lavoro sul tema che costituiscono i presupposti per l'emanando decreto ministeriale attuativo sopra citato.

Su tale base il presente lavoro propone come passi fondamentali ed indispensabili di uno Studio Integrato d'Area i seguenti:

- la creazione di un data-base del “rischio d'area”;
- l'introduzione del problema dell'effetto domino nella valutazione del rischio da incidente rilevante;
- la problematica della sicurezza nel trasporto di merci pericolose;
- la ricomposizione dei rischi d'area;
- la valutazione dei rischi da danno ambientale.

1.2 Scopi del SIA

Lo Studio Integrato d'Area è stato sviluppato per aderire alla lettera ed allo spirito di quanto previsto dalla Direttiva Seveso II. Di seguito vengono elencati sinteticamente gli obiettivi prefissi dal SIA.

1.2.1 Scambio di informazioni tra le aziende

Così come previsto dall'articolo 13 del D.Lgs. 334/99, uno scopo dello Studio Integrato d'Area è *“lo scambio delle informazioni necessarie per accertare la natura e l'entità del pericolo globale d'incidenti rilevanti ed acquisisce e fornisce ai gestori stessi ogni altra informazione ai fini della valutazione dei rischi dell'area, compresi studi di sicurezza relativi agli altri stabilimenti esistenti nell'area in cui sono presenti sostanze pericolose”*. In tal modo i gestori di stabilimenti che potenzialmente potrebbero essere investiti da incidenti originatisi in impianti limitrofi, possono provvedere a predisporre misure di sicurezza e piani di emergenza idonei ad affrontare simili rischi.

1.2.2 Ricomposizione del rischio d'Area

Un risultato fondamentale dello Studio Integrato d'Area di Porto Marghera è la ricomposizione del Rischio, effettuata secondo tecniche descritte in letteratura tecnica specialistica, considerando tutte le possibili sorgenti di rischio. Questo permette di avere una visione globa-



le del rischio rappresentato dagli stabilimenti industriali dell'area, nonché l'individuazione delle zone in cui tale rischio è maggiormente concentrato e quindi dove è più conveniente apportare interventi migliorativi sulla sicurezza.

1.2.3 Studio sulle interconnecting

Obiettivo del presente lavoro è anche quello di valutare quali siano i rischi connessi al trasporto di sostanze pericolose in condotta nel complesso sito industriale di Porto Marghera.

Tale problematica è resa tutt'oggi maggiormente critica dalla situazione multi-societaria del sito industriale precedentemente caratterizzato da un'unica gestione.

La presenza di molteplici attori nella gestione dell'interconnecting ha determinato la necessità di rendere omogenee le procedure operative afferenti a diversi sistemi di gestione della sicurezza, anche in termini di responsabilità operative e manutentive.

Lo studio permetterà di valutare il rischio individuale e sociale connesso alle attività di trasferimento di sostanze pericolose, stimando quali siano le probabilità di accadimento di eventi incidentali e valutando la magnitudo dei probabili scenari connessi.

1.2.4 Analisi dell'effetto domino nell'area

Lo studio dell'*effetto domino* è la stima delle conseguenze imputabili al coinvolgimento di apparecchiature contenenti significative quantità di sostanze pericolose in un incidente non direttamente conducibile alle apparecchiature stesse (ad esempio: il coinvolgimento di un serbatoio di sostanza pericolosa in un incendio causato da una perdita di sostanza infiammabile da tubazione).

Per questo studio serve:

- Delimitare le aree di danno ipotizzate nell'analisi di sicurezza dei gestori;
- Individuare all'interno di tali aree le apparecchiature a rischio d'incidente rilevante che potrebbero venir coinvolte;
- Valutare la probabilità di un loro coinvolgimento e di un potenziale danno.

L'analisi di dettaglio che ha caratterizzato lo studio in questione, permette di individuare gli elementi impiantistici più critici. In tal modo si ha la possibilità di individuare eventuali interventi futuri per una maggior sicurezza.

1.2.5 Valutazione degli effetti ambientali acuti sull'Area di Porto Marghera

Una delle maggiori novità della Direttiva Seveso II è stata l'introduzione della valutazione degli scenari incidentali con conseguenze ambientali, nonché l'introduzione delle sostanze classificate pericolose per l'ambiente. Proprio in ragione di tale fatto, ed in particolare

in un'area dalle caratteristiche uniche come la Laguna di Venezia, è importante poter disporre di una metodologia che permetta l'individuazione di soglie di salvaguardia dell'ecosistema e la previsione riguardo gli effetti acuti di rilasci massivi di sostanze pericolose nell'ambiente.

1.2.6 Descrizione aggiornata dell'assetto impiantistico-produttivo (linee produttive)

Con la collaborazione di tutte le aziende interessate, si è arrivati ad una accurata descrizione di tutto il ciclo produttivo dell'intera area industriale di Porto Marghera. Tale lavoro ha portato ad una descrizione delle interconnessioni tra i vari impianti e stabilimenti del polo industriale, ottenendo un articolato schema descrittivo dei flussi di materia, sia per singolo impianto di produzione, sia per l'intera area, suddivisi per modalità di trasporto (pipe, gomma, ferrocisterna, nave, ecc.) e per tipologia di sostanza, con specificati anche i quantitativi movimentati. Questo lavoro potrà essere in futuro utilizzato dai quadri direttivi, dai vari enti e come mezzo di informazione per l'esterno, per far meglio comprendere le articolate produzioni dell'area stessa.



PARTE I: INFORMAZIONI PRELIMINARI ALLO STUDIO



2 AREA DI STUDIO

2.1 Perimetrazione e descrizione dell'area

L'area di studio presa in considerazione comprende la zona dove si trovano tutte le aziende che hanno sottoscritto l'accordo per il SIA, nonché tutto il territorio circostante, per un raggio complessivo di circa cinque chilometri.

Sulla base di una cartografia digitalizzata, è stata riportata l'area che comprende l'intera zona industriale, gli stabilimenti isolati, le zone d'impatto di tutti gli scenari incidentali considerati nelle analisi di sicurezza, nonché le zone che non rientrano nei requisiti precedenti, ma che possono essere coinvolte da effetti fisici di incidenti gravosi o propagatisi per un eventuale effetto domino.

Ai fini del presente lavoro sono state individuate quattro zone accorpabili in funzione della loro collocazione geografica e delle relative affinità e interconnessioni produttive:

- l'area petroli
- l'area del petrolchimico
- l'insula portuale
- gli stabilimenti isolati

Per insula portuale si intendono le aree su terraferma di pertinenza alle operazioni di carico/scarico sostanze. A tali aree si aggiungeranno le valutazioni afferenti agli stabilimenti isolati.

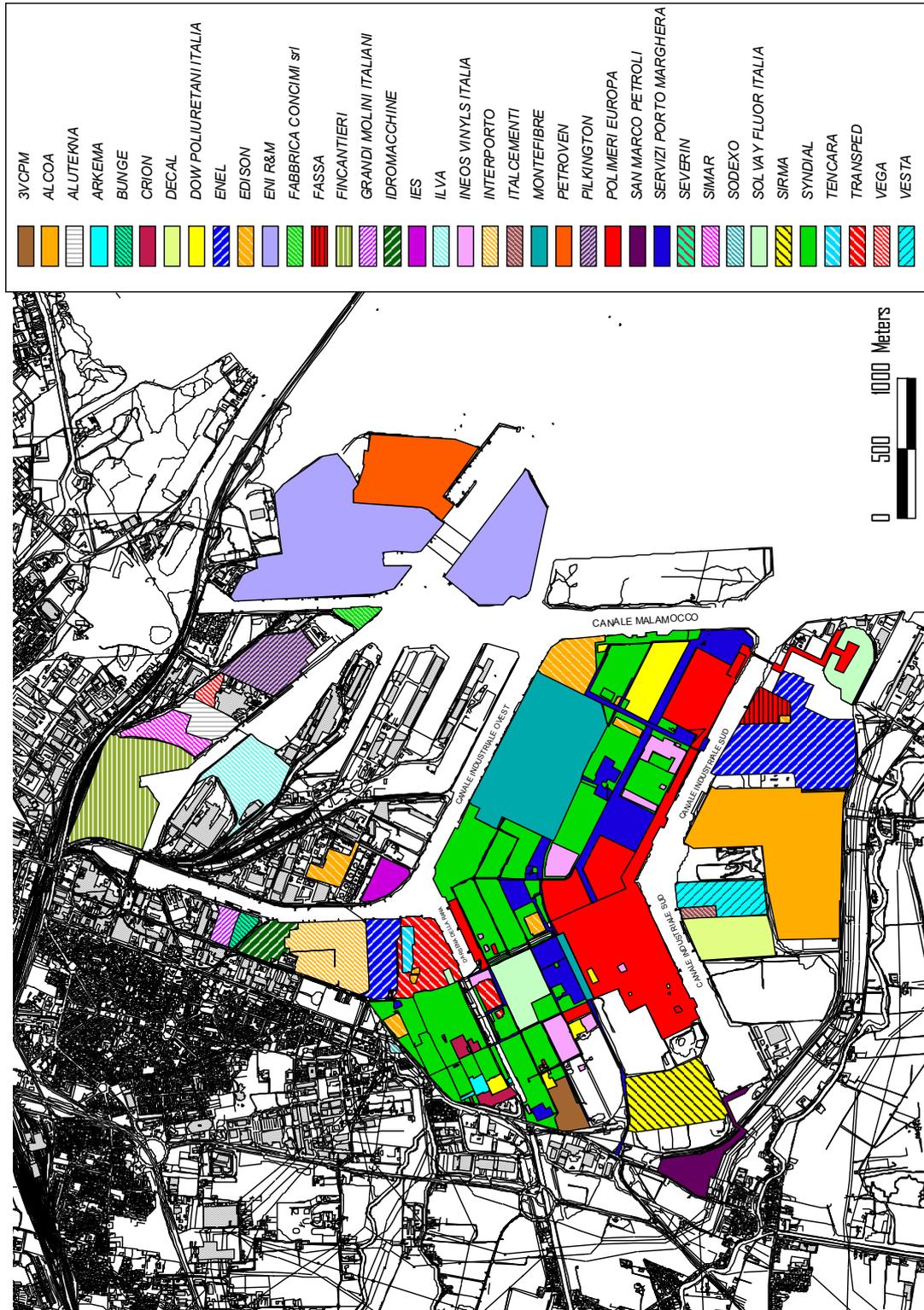


Figura 1: Area Industriale di Porto Marghera



2.2 Caratterizzazione meteo-climatica

Sono stati richiesti ad Ente Zona, ai fini della ricomposizione del rischio d'area, i dati meteo/ climatici degli ultimi 5 anni della zona di interesse. Questi dati sono quelli relativi alla distribuzione di frequenza delle classe di stabilità atmosferica media tra gli anni 1999÷2003, rilevati dalla Stazione meteo n.22 alla quota di 40 m (vedi Figura 2) nonché la distribuzione di frequenza di direzione e velocità del vento per singola classe di stabilità atmosferica e per mese delle quali si riporta a titolo di esempio esemplificato la classe A del mese di gennaio in Tabella 1. Si sono raccolti inoltre i dati meteo divisi per giornata tipo mensile, dei quali si riporta a titolo di esempio la giornata tipo del mese di gennaio in Tabella 2.

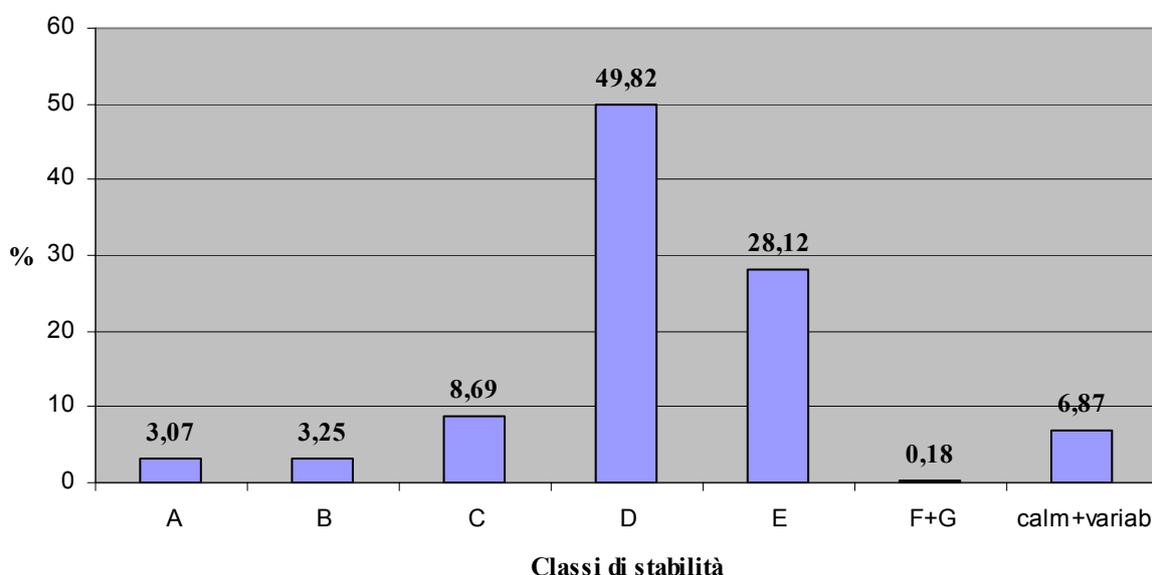


Figura 2: Distribuzione % nell'anno delle classi di stabilità atmosferica a Porto Marghera

I dati rappresentativi delle condizioni meteorologiche, utilizzati per l'elaborazione del SIA, sono serviti per verificare la congruenza dei parametri di riferimento e per l'omogeneizzazione dei dati utilizzati per la modellazione degli eventi incidentali.

Tabella 1: Distribuzione % della direzione del vento nella classe A in gennaio

Gennaio – Classe A Direzione di provenienza in gradi	Settore	0,5 - 1 m/s	1 - 2 m/s	2 - 4 m/s	4 - 6 m/s	6 - 12 m/s	>12 m/s	TOTALE %
348,75÷11,25	N	0,00	0,91	0,00	0,00	0,00	0,00	0,91
11,25÷33,75	NNE	0,00	6,36	2,73	0,00	0,00	0,00	9,09
33,75÷56,25	NE	0,00	3,64	0,91	0,00	0,00	0,00	4,55
56,25÷78,75	ENE	0,00	10,00	1,82	0,00	0,00	0,00	11,82

Gennaio – Classe A Direzione di provenienza in gradi	Settore	0,5 - 1 m/s	1 - 2 m/s	2 - 4 m/s	4 - 6 m/s	6 - 12 m/s	>12 m/s	TOTALE %
78,75÷101,25	E	1,82	4,55	0,91	0,00	0,00	0,00	7,27
101,25÷123,75	ESE	0,00	0,91	0,91	0,00	0,00	0,00	1,82
123,75÷146,25	SE	0,00	2,73	0,00	0,00	0,00	0,00	2,73
146,25÷168,75	SSE	0,00	5,46	0,00	0,00	0,00	0,00	5,46
168,75÷191,25	S	0,00	0,91	0,00	0,00	0,00	0,00	0,91
191,25÷213,75	SSW	0,00	3,64	0,91	0,00	0,00	0,00	4,55
213,75÷236,25	SW	2,73	3,64	0,00	0,00	0,00	0,00	6,36
236,25÷258,75	WSW	0,00	4,55	0,91	0,00	0,00	0,00	5,46
258,75÷281,25	W	0,00	8,18	0,91	0,00	0,00	0,00	9,09
281,25÷303,75	WNW	1,82	2,73	0,00	0,00	0,00	0,00	4,55
303,75÷326,25	NW	0,91	8,18	2,73	0,00	0,00	0,00	11,82
326,25÷348,75	NNW	0,91	9,09	3,64	0,00	0,00	0,00	13,64
Totali		8,18	75,46	16,36	0,00	0,00	0,00	100,0

Tabella 2: Distribuzione % nel "giorno tipo" di gennaio delle classi di stabilità atmosferica a Porto Marghera

Gennaio 1999-2003	Ore del giorno																								Tot %
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	
CLASSE																									
A (%)	0,12	0,21	0,14	0,14	0,14	0,23	0,14	0,23	0,36	0,12	0,06	0,28	0,28	0,23	0,20	0,14	0,15	0,21	0,19	0,24	0,20	0,17	0,17	0,23	4,57
B (%)	0,12	0,15	0,09	0,06	0,06	0,11	0,17	0,06	0,18	0,24	0,44	0,25	0,31	0,29	0,25	0,14	0,21	0,21	0,25	0,09	0,17	0,23	0,11	0,14	4,32
C (%)	0,29	0,29	0,40	0,44	0,57	0,45	0,29	0,34	0,24	0,47	0,65	0,62	1,07	0,69	0,59	0,52	0,27	0,39	0,50	0,39	0,49	0,37	0,45	0,31	11,11
D (%)	2,53	2,38	2,32	2,39	2,36	2,25	2,37	2,50	2,66	2,93	2,69	2,90	2,25	2,50	2,63	2,78	2,84	2,42	2,21	2,52	2,24	2,18	2,41	2,45	59,70
E (%)	1,11	1,14	1,22	1,14	1,01	1,13	1,19	1,03	0,72	0,41	0,33	0,12	0,25	0,46	0,50	0,58	0,60	0,94	1,03	0,93	1,06	1,19	1,02	1,04	20,16
F+G (%)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,15
Tot (%)	4,17	4,17	4,17	4,17	4,17	4,17	4,17	4,17	4,17	4,17	4,17	4,17	4,17	4,17	4,17	4,17	4,17	4,17	4,17	4,17	4,17	4,17	4,17	4,17	100

2.3 Classificazione ed etichettatura delle Sostanze e dei preparati

La valutazione dei rischi connessi con determinate sostanze chimiche, in fase di produzione, impiego e distribuzione passa inevitabilmente attraverso lo studio accurato delle loro proprietà intrinseche e del loro interagire con differenti supporti, matrici e recettori.



La valutazione delle proprietà chimico-fisiche, tossicologiche ed ecotossicologiche delle sostanze chimiche rappresenta la base per l'identificazione degli effetti dannosi potenziali che possono esercitare nei confronti dell'uomo e dell'ambiente.

La Direttiva 67/548/CEE relativa alla classificazione, imballaggio ed etichettatura delle sostanze pericolose, recepita in Italia con il D.M. del 3/12/1985 nasce dalla necessità di definire i rischi connessi con la manipolazione di sostanze chimiche e di preparati pericolosi. Tale direttiva comprende norme di base e norme di carattere tecnico che sono contenute in allegati specifici costituenti parte integrante della legge. Essa si è evoluta nel corso degli anni attraverso 8 modifiche che aggiornano le norme quadro e 29 adeguamenti che modificano gli aspetti tecnici e quindi gli allegati.

La Direttiva 67/548/CEE e s.m.i. prevede una classificazione delle sostanze in relazione alle loro caratteristiche chimico-fisiche, tossicologiche ed ecotossicologiche determinate in base a metodi standard descritti negli allegati tecnici, ed una etichettatura per l'immissione sul mercato.

Dopo che una sostanza o un preparato sono stati classificati vengono etichettati in conformità a quanto disposto dalla direttiva.

L'etichettatura tiene conto dei pericoli potenziali connessi con la normale manipolazione ed utilizzazione delle sostanze e dei preparati pericolosi nella forma in cui vengono commercializzati ma non necessariamente nelle altre possibili forme di utilizzazione finale, ad esempio allo stato diluito. L'etichetta contiene le informazioni seguenti:

- per i preparati: nome commerciale o designazione;
- per le sostanze: nome della sostanza. Per i preparati: nomi delle sostanze contenute nel preparato in conformità a quanto disposto dalla Direttiva 1999/45/CE;
- nome, indirizzo completo e numero di telefono del responsabile dell'immissione sul mercato della sostanza o del preparato, a prescindere che si tratti del fabbricante, dell'importatore o del distributore;
- simboli e indicazioni di pericolo;
- frasi indicanti rischi specifici (frasi R);
- frasi indicanti i consigli di prudenza (frasi S);
- per le sostanze, il numero CE; inoltre, per le sostanze che figurano nell'allegato I della Direttiva 67/548/CEE anche la dicitura «etichetta CE»;
- per i preparati proposti o venduti liberamente al pubblico: quantità nominale del contenuto se non già specificata altrove sulla confezione.

Anche se la scelta finale delle frasi di rischio e di prudenza più opportune è dettata soprattutto dall'esigenza di fornire tutte le informazioni necessarie, è opportuno tenere conto anche della chiarezza e dell'impatto dell'etichetta sul consumatore. Per salvaguardare la chiarezza, le informazioni necessarie devono essere espresse con un numero minimo di frasi.

Il processo di classificazione consiste nell'inserire una sostanza in una o più categorie attribuendole la o le corrispondenti frasi di rischio. Ogni singola categoria di pericolo è generalmente indicata da un'abbreviazione che rimanda alla categoria di pericolo e/o alle corrispondenti frasi di rischio. In alcuni casi (ad esempio per le sostanze classificate come infiammabili o sensibilizzanti e per alcune sostanze classificate come pericolose per l'ambiente) compaiono solo le frasi di rischio.

Le sostanze e i preparati vengono classificati in 15 classi o categorie in base alle loro proprietà fisico-chimiche, tossicologiche ed ecotossicologiche secondo i metodi elencati nell'allegato V della Direttiva 67/548/CEE.

La classificazione e l'etichettatura sono due procedure distinte. L'una classifica le sostanze sulla base delle loro caratteristiche chimico-fisiche, tossicologiche ed ecotossicologiche, l'altra fondamentalmente tiene conto dei pericoli potenziali connessi con la normale manipolazione ed utilizzazione. La classificazione ha generalmente implicazioni dirette per l'etichettatura ma non è detto che una sostanza etichettata in un certo modo contenga le stesse informazioni della sua classificazione. Per esempio alcune sostanze, come il benzene o l'1,2-dicloroetano sono etichettate tossiche ma classificate cancerogene.

I simboli illustrati si riferiscono all'etichettatura, le frasi di rischio si riferiscono alla classificazione.

2.3.1.1 Classificazione in base alle proprietà fisico-chimiche.

<p>Etichettatura</p>  <p>E = Esplosivo</p>	<p>Esplosivi (simbolo E): sostanze e preparati solidi, liquidi, pastosi o gelatinosi che, anche senza l'azione dell'ossigeno atmosferico, possono provocare una reazione esotermica con rapida formazione di gas e che, in determinate condizioni di prova, detonano, deflagrano rapidamente o esplodono in seguito a riscaldamento in condizione di parziale contenimento (sensibilità termica) o ad urti o sfregamenti (sensibilità agli stimoli meccanici).</p>
<p>Classificazione R2: Rischi di esplosione per urto, sfregamento, fuoco o altre sorgenti di agnizione. R3: Elevato rischio di esplosione per urto, sfregamento, fuoco o altre sorgenti di agnizione.</p>	
<p>Etichettatura</p>  <p>O = Comburente</p>	<p>Comburenti (simbolo O): sostanze e preparati che a contatto con altre sostanze, soprattutto se infiammabili, provocano una forte reazione esotermica.</p>
<p>Classificazione R7: Può provocare un incendio. - Perossidi organici che possono infiammarsi anche quando non sono a contatto con altri materiali combustibili. R8: Può provocare l'accensione di materiali combustibili. - Altre sostanze e preparati comburenti, compresi i perossidi organici, che possono infiammarsi o aggravare il rischio di incendio quando sono a contatto con materiali combustibili. R9: Esplosivo in miscela con materiali combustibili. - Altre sostanze e preparati, compresi i perossidi organici, che diventano esplosivi se miscelati con materiali combustibili, ad esempio alcuni clorati.</p>	



<p>Etichettatura</p>  <p>F+ = estremamente infiammabile</p>	<p>Estremamente infiammabili (simbolo F+)</p>
<p>Classificazione R12: Estremamente infiammabile. - Sostanze e preparati liquidi con punto di infiammabilità¹ inferiore a 0 °C e un punto di ebollizione inferiore o uguale a 35 °C. - Sostanze e preparati gassosi che a temperatura e pressione ambiente si infiammano a contatto con l'aria.</p>	
<p>Etichettatura</p>  <p>F = facilmente infiammabile</p>	<p>Facilmente infiammabili (simbolo F)</p>
<p>Classificazione R11: Facilmente infiammabile. - Sostanze e preparati solidi che possono facilmente infiammarsi dopo un breve contatto con una sorgente di accensione e che continuano a bruciare o a consumarsi anche dopo il distacco della sorgente di accensione. - Sostanze e preparati liquidi il cui punto di infiammabilità è inferiore a 21°C ma che non sono estremamente infiammabili. R15: A contatto con l'acqua libera gas estremamente infiammabili: - Sostanze e preparati che, a contatto con l'acqua o l'aria umida, sprigionano gas estremamente infiammabile in quantità pericolose. R17: Spontaneamente infiammabile all'aria. - Sostanze e preparati che, a contatto con l'aria, a temperatura ambiente e senza apporto di energia, possono subire innalzamenti termici e da ultimo infiammarsi.</p>	
	<p>Infiammabili (nessun simbolo, R10): sostanze e preparati liquidi con basso punto di infiammabilità (compreso fra 21°C e 55°C). In base all'esperienza pratica una sostanza che ha una temperatura di infiammabilità compresa fra 21°C e 65°C non deve essere classificata come infiammabile se non può in alcun modo alimentare una combustione e nella misura in cui non sussiste motivo per temere di esporre a pericolo coloro che manipolano i preparati in questione o altre persone.</p>
<p>Classificazione R10: Infiammabile.</p>	

¹ Minima temperatura alla quale l'incendio di una miscela aria-vapore che sovrasta un liquido si autosostiene qualora ci sia un adeguato innesco.

2.3.1.2 *Classificazione in base alle proprietà tossicologiche.*

<p>Etichettatura</p>  <p>T+ = molto tossico</p>	<p>Molto tossici (simbolo T+): sostanze e preparati che, in caso di inalazione, ingestione o assorbimento cutaneo, in piccolissime quantità, possono essere letali oppure provocare lesioni acute o croniche.</p>
<p>Classificazione R26: Molto tossico per inalazione. R27: Molto tossico a contatto con la pelle. R28: Molto tossico per ingestione. R39: Pericolo di effetti irreversibili molto gravi. Quest'ultima frase di rischio viene usata in combinazione con una o più frasi che indicano la via di somministrazione, rispettivamente R26, R27 e R28. In base alla tossicità acuta vengono considerati cioè anche gli effetti non letali, che comprendono i danni irreversibili causati da un'unica esposizione per via appropriata.</p>	
<p>Etichettatura</p>  <p>T = tossico</p>	<p>Tossici (simbolo T): sostanze e preparati che, in caso di inalazione, ingestione o assorbimento cutaneo in piccole quantità, possono essere letali oppure provocare lesioni acute o croniche.</p>
<p>Classificazione R23: Tossico per inalazione. R24: Tossico a contatto con la pelle. R25: Tossico per ingestione. R39: Pericolo di effetti irreversibili molto gravi. Quest'ultima frase di rischio viene usata in combinazione con una o più frasi che indicano la via di somministrazione, rispettivamente R26, R27 e R28. In base alla tossicità acuta vengono considerati cioè anche gli effetti non letali, che comprendono i danni irreversibili causati da un'unica esposizione per via appropriata. Si applica per la categoria tossici anche la frase di rischio R48 "Pericolo di gravi danni per la salute in caso di esposizione prolungata" quando i gravi danni vengono osservati a livelli di esposizione di un ordine di grandezza inferiore a quelli specificati in Tabella 1 per la frase di rischio R48 per le sostanze classificate nocive (ad esempio 10 volte).</p>	
<p>Etichettatura</p>  <p>Xn = nocivo</p>	<p>Nocivi (simbolo Xn): sostanze e preparati che, in caso di inalazione, ingestione o assorbimento cutaneo, possono essere letali oppure provocare lesioni acute o croniche.</p>

**Classificazione****R20:** Nocivo per inalazione.**R21:** Nocivo a contatto con la pelle.**R22:** Nocivo per ingestione.**R65:** Nocivo: può causare danni ai polmoni in caso di ingestione.

- Sostanze e preparati liquidi che presentano un rischio di aspirazione per l'uomo data la loro ridotta viscosità.

R68: Possibilità di effetti irreversibili. (In combinazione con una o più frasi che indicano la via di somministrazione, rispettivamente R20, R21 e R22)**R48:** Pericolo di gravi danni per la salute in caso di esposizione prolungata.

Per quest'ultima frase di rischio, R48, le sostanze e i preparati sono classificati almeno come nocivi quando si osservano questi effetti in corrispondenza di livelli elencati in Tabella 3.

Tabella 3: livelli di esposizione per l'applicazione della frase di rischio R48 per i nocivi.

Livelli di somministrazione		
Orale (mg/kg/giorno)	Cutanea (mg/kg/giorno)	Inalatoria (mg/l/6h/giorno)
50	100	0,25

La classificazione delle sostanze e preparati in base alle proprietà tossicologiche si basa sugli effetti acuti a lungo termine, siano essi dovuti ad un'unica esposizione o ad un'esposizione ripetuta e prolungata.

Dopo che l'organismo ha assorbito sostanze tossiche, vari cambiamenti molecolari si possono verificare attraverso processi metabolici. La maggior parte delle sostanze tossiche sono infatti parzialmente o completamente metabolizzate con possibilità di decomporsi e di venire del tutto eliminate.

La penetrazione delle sostanze tossiche nell'organismo può avvenire per inalazione, assorbimento cutaneo, e ingestione, producendo sull'uomo effetti locali o generali.

Gli effetti tossici generali che derivano dall'assorbimento di sostanze tossiche possono essere primari, secondari, terziari, stimolanti o inibitori, con danni reversibili o irreversibili. L'esposizione contemporanea a due o più sostanze tossiche può produrre fenomeni sinergici o contrari. Una sufficiente lunga esposizione ad una adeguata quantità di sostanza o sostanze tossiche provocherà sintomi di intossicazione e sindromi derivanti dall'azione del tossico sui tessuti e sugli organi a livello cellulare-molecolare.

Sono anche possibili effetti cumulativi (tossicità cronica) derivanti da esposizioni ripetute a concentrazioni anche basse di sostanza tossica che viene eliminata in quantità inferiore a quella assorbita o quando gli effetti biologici di ciascuna esposizione si sommano.

Fattori fondamentali quindi in tutti i fenomeni di tossicità sono:

- natura delle sostanze,
- tempo di esposizione,
- dose assorbita,
- via di introduzione e soggettività dell'organismo.

L'assegnazione alle categorie molto tossiche, tossiche o nocive è effettuata mediante la determinazione della tossicità acuta della sostanza o del preparato commercializzato, su ani-

mali espressa in CL50 o in DL50, prendendo come riferimento i parametri riportati in Tabella 4.

Tabella 4: parametri di riferimento per l'assegnazione delle categorie molto tossiche, tossiche e nocive.

Categoria	DL50 orale ratto (mg/kg)	DL50 cutanea ratto o coniglio (mg/kg)	CL50 inalatoria ratto (mg/litro/4ore) ²
Molto tossiche	≤ 25	≤ 50	≤ 0,25
Tossiche	25 - 200	50 - 400	0,25 - 1
Nocive	200 - 2000	400 - 2000	1 - 5

dove:

DL50: dose che provoca la morte nel 50% degli animali da esperimento, va definita anche la via (orale, cutanea); per la DL50 orale viene previsto l'uso del ratto come animale da esperimento, per la DL50 cutanea è previsto l'uso del ratto o del coniglio;

CL50: concentrazione in aria che provoca la morte nel 50% degli animali da esperimento, se inalata per un periodo di tempo pari a 4 ore, è previsto l'uso del ratto come animale da esperimento.

<p>Etichettatura</p>  <p>C = corrosivo</p>	<p>Corrosivi (simbolo C): sostanze e preparati in grado di provocare danni alle persone (caustiche) attaccando la cute, le mucose, i tessuti organici, gli occhi, causando irritazione e talvolta effetti distruttivi, ma anche alle cose (corrosive) pregiudicando per esempio la tenuta dei contenitori o favorendo lo sviluppo di gas infiammabili (per esempio idrogeno dalla corrosione del ferro da parte dell'acido solforico diluito).</p>
<p>Classificazione R35: Provoca gravi ustioni. R34: Provoca ustioni.</p>	

<p>Etichettatura</p>  <p>Xi = irritante</p>	<p>Irritanti (simbolo Xi): sostanze e preparati, non corrosivi, il cui contatto diretto, prolungato o ripetuto con la pelle o le mucose può provocare una reazione infiammatoria. Gli effetti dannosi delle sostanze e preparati irritanti sono diversi a seconda del loro stato fisico.</p>
<p>Classificazione R36: Irritante per gli occhi. R37: Irritante per le vie respiratorie. R38: Irritante per la pelle. R41: Rischio di gravi lesioni oculari</p>	

² Per gas e vapori sotto forma di aerosol o particella può risultare difficile o impossibile disporre in modo omogeneo nell'atmosfera ambiente una concentrazione di sostanza sufficiente da produrre effetti letali. In tal caso i limiti sono: molto tossico 0,25 mg/l/4h, tossico 0,25-1 mg/l/4h, nocivo 1-5 mg/l/4h.



Xi = irritante	Sensibilizzanti (nessun simbolo, R42 e/o R43): sostanze o preparati che, per inalazione o assorbimento cutaneo, possono dar luogo ad una reazione di ipersensibilizzazione per cui un'a successiva esposizione alla sostanza o al preparato produce reazioni avverse caratteristiche.
Classificazione R42: Può provocare sensibilizzazione per inalazione. R43: Può comportare una sensibilizzazione per contatto con la pelle.	

2.3.1.3 Classificazione in base agli effetti specifici sulla salute umana.

Cancerogeni (Car. Cat.): sostanze e preparati che, per inalazione, ingestione o assorbimento cutaneo, possono provocare il tumore aumentandone la frequenza.

Il legame esistente tra alcuni tumori e l'esposizione professionale a sostanze e preparati chimici o a particolari processi lavorativi è stato evidenziato con approfonditi studi.

Le ricerche in questo senso sono effettuate da numerosi ed autorevoli organismi internazionali che eseguono studi continui sugli agenti chimici al fine di dare una definizione più chiara delle proprietà cancerogene o meno degli stessi.

La classificazione UE prevede 3 categorie di sostanze cancerogene.

Una sostanza viene inserita nella categoria 1 in base a dati epidemiologici, mentre la collocazione nelle categorie 2 e 3 si basa soprattutto sugli esperimenti sugli animali.

Etichettatura  T = tossico	Cancerogeno cat. 1 e 2 (simbolo T): sostanze e preparati che, per inalazione, ingestione o assorbimento cutaneo, possono provocare il tumore aumentare la frequenza. - Categoria 1: sostanze note per essere cancerogene per l'uomo. Esistono sufficienti evidenze per stabilire una associazione tra l'esposizione dell'uomo alle sostanze e lo sviluppo di tumori. - Categoria 2: sostanze che dovrebbero essere considerate cancerogene per l'uomo. Esistono sufficienti evidenze, basate su studi a lungo termine su animali e su altre rilevanti informazioni, per poter presumere che l'esposizione ad esse produca sviluppo di tumori;
Classificazione R45: Può provocare il cancro. R49: Può provocare il cancro per inalazione.	

Etichettatura  Xn = nocivo	Cancerogeno cat. 3 (simbolo Xn): sostanze e preparati che, per inalazione, ingestione o assorbimento cutaneo, possono provocare il tumore aumentare la frequenza. - Categoria 3: sostanze che presentano la possibilità di effetti cancerogeni sull'uomo ma che, sulla base delle informazioni scientifiche a disposizione si devono ritenere ancora non sufficientemente studiate, e quindi definite, per poter esprimere su di esse un giudizio finale e per poterle inserire nella categoria 2. Nella categoria 3 sono comprese due sottoclassi. a: sostanze attentamente studiate ma per le quali l'evidenza di fatti tumorali è insufficiente per poterle inserire nella categoria 2, b: sostanze che non sono ancora state sufficientemente studiate e per le quali i dati a disposizione sono inadeguati e per le quali quindi sono necessari ulteriori esperimenti, ai fini di una decisione definitiva.
---	---

Classificazione**R39:** Possibilità di effetti cancerogeni – prove insufficienti.

Mutageni (Muta. Cat.): sostanze e preparati che per inalazione, ingestione o assorbimento cutaneo, possono produrre difetti genetici ereditari o aumentare la frequenza.

Sono definite tre categorie in base alla conoscenza effettiva degli effetti mutageni sull'uomo:

<p>Etichettatura</p>  <p>T = tossico</p>	<p>Mutageno cat. 1 e 2 (simbolo T): sostanze e preparati che per inalazione, ingestione o assorbimento cutaneo, possono produrre difetti genetici ereditari o aumentare la frequenza.</p> <ul style="list-style-type: none"> - Categoria 1: sostanze di cui si conoscono gli effetti mutageni sull'uomo. Esistono prove sufficienti per stabilire un nesso causale tra l'esposizione dell'uomo ad una sostanza e alterazioni genetiche ereditarie. - Categoria 2: sostanze che dovrebbero essere considerate mutagene per l'uomo. Esistono prove sufficienti per ritenere verosimile che l'esposizione dell'uomo alla sostanza possa provocare lo sviluppo di alterazioni genetiche ereditarie, in generale sulla base di: adeguati studi su animali o altre informazioni rilevanti.
<p>Classificazione</p> <p>R46: Può provocare alterazioni genetiche ereditarie.</p>	

<p>Etichettatura</p>  <p>Xn = nocivo</p>	<p>Mutageno cat. 3 (simbolo Xn): sostanze e preparati che per inalazione, ingestione o assorbimento cutaneo, possono produrre difetti genetici ereditari o aumentare la frequenza.</p> <ul style="list-style-type: none"> - Categoria 3: sostanze da considerare con sospetto per i loro possibili effetti mutageni. Esistono prove fornite da studi specifici sugli effetti mutageni, che tuttavia non sono sufficienti per classificare la sostanza nella categoria 2.
<p>Classificazione</p> <p>R68: Possibilità di effetti irreversibili.</p>	

Tossici per il ciclo produttivo (Repr. Cat.): sostanze e preparati che, per inalazione, ingestione o assorbimento cutaneo, possono provocare o rendere più frequenti effetti nocivi non ereditari nella prole o danni ma carico della funzione o delle capacità riproduttive maschili o femminili.

Sono definite tre categorie in base alla conoscenza effettiva degli effetti sulla fertilità dell'uomo

<p>Etichettatura</p>  <p>T = tossico</p>	<p>Tossici per il ciclo produttivo cat. 1 e 2 (simbolo T): sostanze e preparati che, per inalazione, ingestione o assorbimento cutaneo, possono provocare o rendere più frequenti effetti nocivi non ereditari nella prole o danni ma carico della funzione o delle capacità riproduttive maschili o femminili.</p> <ul style="list-style-type: none"> - Categoria 1: sostanze che danneggiano la fertilità negli esseri umani e che hanno effetti tossici sul loro sviluppo. - Categoria 2: sostanze da considerare potenzialmente in grado di danneggiare la fertilità negli esseri umani e di provocare effetti tossici sul loro sviluppo.
--	---



<p>Classificazione R60: Possibile rischio di ridotta fertilità. R61: Può danneggiare i bambini non ancora nati.</p>
--

<p>Etichettatura</p> <div style="text-align: center;">  </div> <p>Xn = nocivo</p>	<p>Mutageno cat. 3 (simbolo Xn): sostanze e preparati che per inalazione, ingestione o assorbimento cutaneo, possono produrre difetti genetici ereditari o aumentare la frequenza.</p> <p>- Categoria 3: sostanze da considerare con sospetto per i loro possibili effetti mutageni. Esistono prove fornite da studi specifici sugli effetti mutageni, che tuttavia non sono sufficienti per classificare la sostanza nella categoria 2.</p>
<p>Classificazione R62: Può ridurre la fertilità. R63: Possibile rischio di danni ai bambini non ancora nati.</p>	

2.3.1.4 Classificazione in base agli effetti sull'ambiente.

<p>Etichettatura</p> <div style="text-align: center;">  </div> <p>N = pericoloso per l'ambiente</p>	<p>Pericolosi per l'ambiente (N o/e R52, R53, R59): sostanze e preparati che, qualora si diffondano nell'ambiente, presentano rischi immediati diversi per una o più delle componenti ambientali.</p> <p>Si osserva che ai fini della legislazione inerente i rischi di incidente rilevanti sono considerate solo le frasi di rischio R50 R51 R53, relative alla tossicità in ambiente acquatico³.</p>
<p>Classificazione Per l'ambiente acquatico si applicano le frasi di rischio: R50: Altamente tossico per gli organismi acquatici. R51: Tossico per gli organismi acquatici R52: Nocivo per gli organismi acquatici R53: Può provocare a lungo termine effetti negativi per l'ambiente acquatico. Per l'ambiente non acquatico si applicano le frasi di rischio: R54: Tossico per la flora R55: Tossico per la fauna R56: Tossico per gli organismi del terreno R57: Tossico per le api R58: Può provocare a lungo termine effetti negativi per l'ambiente</p>	

Nel D.Lgs 334/99 si tiene conto della classificazione delle sostanze e non dell'etichettatura. In tale ottica è stata elaborata la Tabella 5. Tale tabella raccoglie le principali informazioni relative alle proprietà chimico-fisiche, tossicologiche ed ecotossicologiche delle sostanze pericolose considerate nel SIA e presenti nell'Area di Porto Marghera.

³ Per quanto riguarda le sostanze pericolose per l'ambiente acquatico si rimanda al § 5.2

La definizione del termine sorgente e la valutazione degli effetti degli scenari ipotizzati per ogni sostanza (vedi Parte II, § 2.3.5.1) sono state fatte anche sulla scorta delle informazioni riportate in Tabella 5. Si vuole fornire uno strumento semplice e di rapida consultazione per avere un confronto immediato per la comprensione delle ipotesi fatte. Per disporre di ulteriori e più approfondite informazioni si rimanda alle più complete schede di sicurezza specifiche per ciascuna sostanza.

Per la lettura di Tabella 5:

- 1) La densità del liquido e del vapore sono riferite ad una temperatura di 20 °C (a meno che non sia indicato diversamente) ed alla pressione di 1 Atm.
- 2) La solubilità in acqua è riferita ad una temperatura di 20 °C (a meno che non si indicato diversamente).
- 3) Per i valori di LC50 e IDLH si rimanda al capitolo sulla valutazione degli effetti. Nella tabella vengono riportati solo i coefficienti di probit a, b e n.
- 4) La tensione di vapore è valutata alla temperatura di 20 °C (a meno che non sia indicato diversamente).
- 5) Sono indicate in corsivo le sostanze che in condizioni normali si presentano come gas.
- 6) Significato dei simboli:

PM = Peso Molecolare
Teb = Temperatura di ebollizione
Ts = Temperatura di solidificazione
 ρ_l = densità del liquido
 ρ_v = densità del vapore

n.d.:non disponibile

n.a.:non applicabile

completa:in tutti i rapporti



Tabella 5: Proprietà sostanze.

SOSTANZA	Num. CAS	Simboli	Frasi di rischio	PM	Teb [°C]	Ts [°C]	pl [kg/m ³]	pv [kg/m ³]	Tensione di vapore [kPa]	Tinf. [°C]	Limiti di infiammabilità in aria [vol%]		Coefficienti di probit			Solubilità in acqua [g/100 ml]
											INF.	SUP.	a	b	n	
1,2-DICLOROETANO	107-06-2	F, T	45-11-22-36/37/38	99,0	83,5	-35,7	1250	4,30	8,50	13,0	6,2	16,0	-12,05	1	2	0,87
ACETATO DI VINILE	108-05-4	F	11	86,1	72,5	-92,8	930	3,80	11,80	-8,0	2,6	13,4	-	-	-	2,5
ACETONCIANIDRINA*	75-86-5	F+, N	26/27/28-50/53	85,1	171,0	-20,0	932	3,50	0,27	74,0	2,2	12,0	9,56	1	2,4	completa
ACETONE	67-64-1	F, Xi	11-36-66-67	58,1	56,3	-94,7	790	2,50	24,70	-16,4	2,6	12,8	-	-	-	completa
ACIDO ACETICO	64-19-7	C	10-35	60,0	118,0	16,7	1050	2,10	1,56	40,0	5,4	16,0	-	-	-	completa
ACIDO CIANIDRICO	74-90-8	F+, T+, N	12-26-50/53	27,0	25,7	-13,2	688	1,20	81,60	-18,0	5,6	40,0	-9,56	1	2,4	completa
ACIDO CLORIDRICO	7647-01-0	T, C	23-35	36,5	-85,0	-114,2	1190 (a Teb) 850 (a 20 °C)	1,55	4200,00	n.a.	n.a.	n.a.	-16,85	2	1	67 (a 30°C)
ACIDO CLORIDRICO 33%	7647-01-0	C	34-37	36,5	57,0	-46,2	1170	12,60	12,60	n.a.	n.a.	n.a.	-	-	-	completa
ACIDO FLUORIDRICO	7664-39-3	T+, C	26/27/28-35	20,0	19,5	-83,4	970	0,85	102,70	n.a.	n.a.	n.a.	-25,87	3,354	1	reazione
ACIDO NITRICO**	7697-32-2	O, C	8-35	63,0	83,0	-41,6	1520	2,70	6,40	n.a.	n.a.	n.a.	-13,79	1,4	2	completa
ACIDO SOLFORICO	7664-93-9	C	35	98,1	290,0	10,3	1830	4,25	<0,01	n.a.	n.a.	n.a.	-	-	-	completa
ACIDO SOLFIDRICO	7783-06-4	F+, T+, N	12-26-50	34,1	-60,4	-85,5	1539 (a Teb) 1100 (a 20 °C)	1,43	1781,00	-82	4,3	45,5	-31,42	3,008	1,43	0,5
ACRILONITRILE	107-13-1	F, T, N	11-41-43-51/53-23/24/25-37/38	53,0	77,4	-83,5	806	2,30	11,50	-1	3,0	17,0	-7,59	1	1,3	70 (a 20°C)
AMMONIACA	7664-41-7	T, N	10-23-34-50	17,0	-33,4	-77,7	682 (a Teb) 610 (a 20 °C)	0,72	860,00	11	15,0	28,0	-35,90	1,85	2	54
ANIDRIDE SOLFORICA	7446-11-9	-	-	80,1	44,9	16,9	1920	3,40	25,70	n.a.	n.a.	n.a.	-6,56	1	2	reazione
ANIDRIDE SOLFOROSA	7446-09-5	T	23-34	64,1	-10,0	-73,2	1460 (a Teb) 1380 (a 20 °C)	2,70	336,00	n.a.	n.a.	n.a.	-15,67	2,1	1	9,4
BENZENE	71-43-2	F, T	11-45-46-36/38-48/23/24/25-65	78,1	80,1	5,5	880	3,40	10,00	-11	1,2	8,0	-109,78	5,3	2	0,18
BENZINA	68783-12-0	F+, T, N	12-45-38-51/53-65	Mix idrocarburi C4-C12	30-215	n.d.	725-780 (a 15°C)	4,50	35-90 (a 37,8 °C)	<40	1,4	7,4	-	-	-	0,003 - 0,01
BENZINA BK***	86290-81-5	F+, T	12-45-48/23/24/25-52-65	n.d.	30-222	n.d.	760-781	4,50	39,2 (a 37,8 °C)	<0	1,4	7,4	-	-	-	3

SOSTANZA	Num. CAS	Simboli	Frasi di rischio	PM	Teb [°C]	Ts [°C]	pv [kg/m³]	Tensione di vapore [kPa]	Tinf. [°C]	Limiti di infiammabilità in aria [vol%]		Coefficienti di probit			Solubilità in acqua [g/100 ml]
										INF.	SUP.	a	b	n	
BITUME***	8052-42-4	nessuno	nessuna	>350	>250	35-55 (cambio stato)	n.d.	trascurabile	>230	n.d.	n.d.	-	-	-	insolubile
BUTANO	106-97-8	F+	12	58,1	-0,5	-138,3	2,50	208,00	-60	1,5	9,0	-	-	-	0,0061
Miscela C4	87741-01-3	F+, T	12-45-46	Mix Idrocarburi C3-C5 (-55)	-6÷2	-120 ÷ -115	1,78	202,60	-76	1,5	10-11	-	-	-	0,074
CICLOESANONE	108-94-1	Xn	10-20	94,1	155,4	-31,2	4,50	0,50	44	1,1	9,4	-	-	-	8,7
CLORO	7782-50-5	T, N	23-36/37/38/50	70,9	-34,0	-101,0	3,00	680,00	n.a.	n.a.	n.a.	-8,29	0,92	2	0,7
CLORURO DI VINILE	75-01-4	F+, T	12-45	62,5	-13,9	-153,8	2,65	342,00	-78	3,6	33,0	-19,47	1	2	0,0003
CUMENE	98-82-8	Xn, N	10-37-51/53-65	120,2	152,4	-96,0	5,60	0,44	31	0,9	6,5	-	-	-	0,005
(o) DICLOROBENZENE	95-50-1	Xn, N	22-36/37/38-50/53	147,0	180,4	-17,0	6,00	0,13	65,5	2,2	9,2	-	-	-	0,049
DIMETILACETAMMIDE	127-19-5	Xn	20/21-36	87,1	166,1	-20,0	4,00	0,20	70	1,8	11,5	-	-	-	completa
DIMETILAMMINA	124-40-3	F+, Xn	12-20-37/38-41	45,1	6,9	-92,2	1,90	170,00	-6,6	2,8	14,4	-	-	-	reazione
DINITROTOLUENE	25321-14-6	T, N	45-23/24/25-48/22-51/53-62	182,1	250-300°C	54-71	1300 sopra Ts	0,00	207	n.a.	n.a.	2,31	1	2	scarsa
ESANO	110-54-3	F, Xn, N	11-38-50/53-65-67	86,2	68,7	-95,3	3,80	16,50	-22	1,1	7,5	-	-	-	0,0013
ETILBENZENE	100-41-4	F, Xn	11-20	106,2	136,2	-95,0	4,80	0,95	18	1,0	6,7	-	-	-	0,015
ETILCLOROFORMIATO	541-41-3	F, T+	11-22-26-34	108,5	92,9	-81,2	4,80	2,10	16	3,5	12,8	-17,94	1	2	reazione
ETILENE	74-85-1	F+	12	28,1	-103,7	-169,1	1,20	6270,00	-136	2,7	36,0	-	-	-	0,013
FOSGENE	75-44-5	T+	26-34	98,9	7,6	-127,8	4,20	160,00	n.a.	n.a.	n.a.	-19,27	3,686	1	reazione
GASOLIO	68334-30-5	Xn, N	40-51/53-65-66	Mix idrocarburi C9-C20	150 (inizio distill.)	n.d.	n.d.	0,4(a 37,8 °C)	>55	1,0	6,0	-	-	-	insolubile
GPI (propano/butano)	68476-85-7	F+	12	da 44,1 (p) a 58,1 (b)	da -42 (p) a -0,5 (b)	da -187,7 (p) a -138,3 (b)	da 1,85 (p) a 2,5 (b)	da 837,5 (p) a 202,6 (b)	<-60 (b)	1,9	9,5	-	-	-	da 0,007 (p) a 0,0061 (b)

2.3 Classificazione ed etichettatura delle Sostanze e dei preparati



SOSTANZA	Num. CAS	Simboli	Frasi di rischio	PM	Teb [°C]	Ts [°C]	pl [kg/m³]	pv [kg/m³]	Tensione di vapore [kPa]	Tinf. [°C]	Limiti di infiammabilità in aria [vol%]		Coefficienti di probit			Solubilità in acqua [g/100 ml]
											INF.	SUP.	a	b	n	
KEROSENE	8008-20-6	Xn, N	10-38-51/53-65	Mix idrocarburi C9-C16	140 (inizio distill.)	n.d.	770-830	n.d.	max. 20 (a 37,8 °C)	21-55	0,7	5,0	-	-	-	insolubile
METANOLO	67-56-1	F, T	11-23/24/25-39/23/24/25	32,0	65,0	-97,7	790	0,07	12,60	11	6,0	36,0	-19,81	1	2	completa
MEG (2-metossietanolo, metilenglicole)	110-80	T	10-20/21/22-60-61	90,1	135	-59	930	4,00	0,50	44	1,7	15,6	-	-	-	completa
MTBE	1634-04-4	F, Xi	11-38	88,2	55,2	-108,6	740	3,90	27,00	-28	2,0	15,1	-	-	-	4,2
NONENE	27215-95-8	F	11	112-140	134-143	-80 ÷ -90	745	3,9-4,8	6,7 (a 50 °C)	20-23	n.d.	n.d.	-	-	-	insolubile
OLEUM 105% *****	8014-95-7	C	14-35-37	178,1	130,0	-1,0	1930	3,50	<0,1	n.a.	n.a.	n.a.	-6,56	1	2	completa
OLIO COMBUSTIBILE	68476-34-6	T	45-52/53-66	n.d.	160 (inizio distill.)	n.d.	fluido: 920-995 denso: 930-1010	n.d.	<0,01 (a 37 °C)	>65	0,6	7,0	-	-	-	insolubile
OLIO FOK	68513-69-9	T	45-20/22-52/53	360-420	160/180-360/400	n.d.	1100	n.d.	n.d.	66	n.d.	n.d.	-	-	-	0,01
PERCLOROETILENE	127-18-4	Xn, N	40-51/53	165,8	121,3	-22,4	1620	7,40	1,90	n.a.	n.a.	n.a.	-	-	-	0,015
PETROLIO GREZZO	8002-05-9	F+, T	12-38-45-52/53-65	Mix idrocarburi		n.d.	700-1100	n.d.	Varia ampiamente	<21	1,5	9,0	-	-	-	insolubile
PROPYLENE	115-07-1	F+	12	42,1	-47,7	-185,3	610 (a Teb) 512 (a 20 °C)	1,78	1023,00	-108	2,0	11,0	-	-	-	0,0384
TOLUENDISOCIANATO	584-84-9	T+	26-36/37/38-40-42/43-52/53	174,2	251,0	13,9	1220	7,20	0,00	132	0,9	9,5	-8,90	1	2	reazione
TOLUENE	108-88-3	F, Xn	11-20	92,1	110,6	-95,0	870	4,10	2,93	6	1,2	7,1	-	-	-	0,053
TRIELINA	79-01-6	T	36/38-45-52/53-67	131,4	87,0	-84,8	1465	5,70	7,80	nessuna	8,0	10,5	-	-	-	0,1
VIRGIN NAFTA	n.d.	F+, T, N	12-38-45-51/53-65	Mix idrocarburi C5-C11	n.d.	n.d.	725-750	n.d.	<60	<40	1,4	7,4	-	-	-	insolubile

* Per conservatività si sono presi come coefficienti di probit quelli dell'acido cianidrico.

** Per la dispersione dei vapori di acido nitrico si sono assunti come coefficienti di Probit i valori del biossido di azoto considerando cautelativamente che tutto l'HN03 passi a NO2.

*** Per la dispersione dei vapori di benzina BK si considerano cautelativamente i valori di LC50 e IDLH del benzene che costituisce il 20-45% della miscela.

**** Non essendo classificato dalla normativa come sostanza pericolosa, il bitume non ha simboli né frasi di rischio.

***** Per l'oleum 105 si valutano gli effetti dell'anidride solforosa libera di cui sono costituiti fondamentalmente i vapori dell'acido fumante. I valori di LC50 e di IDLH sono pertanto riferiti, cautelativamente, alla SO3.

2.4 Descrizione di attività industriali e sostanze prodotte e trattate

La nascita dell'area industriale di Porto Marghera è databile nel luglio 1917, quando lo Stato e il comune di Venezia firmarono una convenzione con un consorzio di industriali e banchieri, guidato dalla società Sade (Società adriatica di elettricità), per realizzare la costruzione del nuovo porto di Venezia in zona Marghera. Fu questo l'atto ufficiale che diede inizio allo sviluppo di una zona industriale destinata a guidare lo sviluppo industriale del Nord d'Italia, in un momento storico in cui forte era la richiesta di prodotti per l'agricoltura, di refrattari, di coke per scaldarsi e cokerie per produrre il vetro, alluminio, zinco e soprattutto acciaio. All'inizio degli anni '30 gli addetti erano circa 6000 e subirono un rapido incremento tanto che nel 1939 raggiungevano circa le 15000 unità ripartiti in vari stabilimenti.

Negli anni successivi lo sviluppo dell'area fu massiccio arrivando ad un picco di 35000 unità nella prima metà degli anni '70, per poi scendere gradualmente fino ai circa 3500 di oggi.

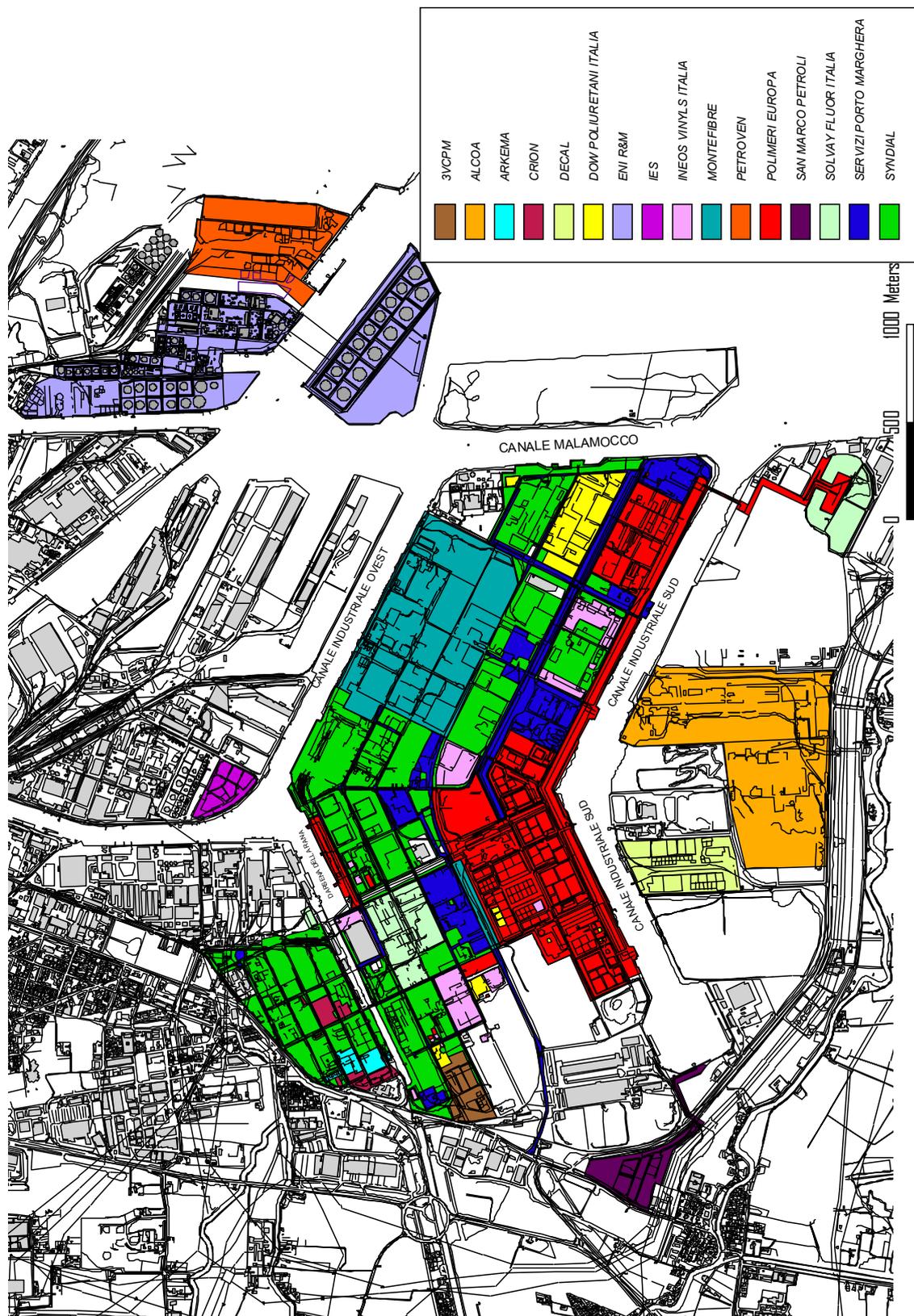


Figura 3: Area Industriale di Porto Marghera: Aziende "Seveso" oggetto di studio

2.4.1 Descrizione sommaria delle attività

Di seguito si riporta una breve descrizione delle attività per ogni azienda.

2.4.1.1 ALCOA

Le attività nello stabilimento si possono suddividere come di seguito descritto:

- 1) ricevimento materie prime (allumina, coke di petrolio calcinato, fluoruro di alluminio, criolite, pece liquida)
- 2) produzione degli anodi per la conduzione delle celle elettrolitiche
- 3) acquisto a fornitori esterni dei catodi
- 4) produzione dell'alluminio elettrolitico
- 5) fusione dell'alluminio in placche
- 6) laminazione delle placche con produzione di nastri o lamiere in alluminio
- 7) taglio lamiere
- 8) attività e servizi generali.

La produzione di alluminio avviene nelle celle elettrolitiche i cui catodi vengono acquistati da ditte esterne mentre gli anodi vengono prodotti in situ. La produzione degli anodi avviene in tre fasi distinte:

- formatura
- cottura
- rodding.

La produzione dell'alluminio elettrolitico è realizzata in un fabbricato alto 25 m, di lunghezza pari a 567 m e larghezza pari a 27 m, con strutture portanti in cemento armato, tamponamenti in elementi prefabbricati in cemento armato e copertura in laterocemento. In esso trovano posto 100 celle elettrolitiche alimentate da energia elettrica in corrente continua, che vengono rifornite di allumina e, con funzione di fondenti, da criolite e fluoruro di alluminio.

L'attività si svolge al piano primo, dove avviene in automatico l'alimentazione delle celle, la cui base si trova a piano terra del fabbricato.

Sul solaio di copertura, cui si accede tramite scala esterna, sono installati degli estrattori per il ricambio d'aria.

All'interno del fabbricato sono installati tre carri ponte che consentono lo svolgimento delle operazioni necessarie all'esercizio delle celle.

In corrispondenza all'area sud-ovest dell'edificio viene effettuata la manutenzione delle siviere utilizzate per il trasporto del metallo fuso aspirato dalle celle elettrolitiche, ai forni di fonderia.

Tutte le 100 celle sono coperte e dotate di idoneo impianto di aspirazione ed abbattimento fumi con allumina.

Nel reparto laminatoio la capacità produttiva massima è di 105.000 t/anno.



Le placche di alluminio vengono fresate su tutte e sei le facce, al fine di asportare le disomogeneità superficiali (quali pieghe fredde, liquazioni, macrosegregazioni, ossidi e cristallizzazioni differenziate).

L'attività di fresatura viene svolta tramite la fresatrice placche Knovenagel a controllo numerico, dotata di impianto di aspirazione ed imballaggio trucioli.

Il 90% dell'attività è volta alla produzione di laminati di ridotto spessore.

I semi prodotti trattati come sopra descritto, vengono quindi caricati nei forni a pozzo e nel forno continuo di preriscaldamento, alimentati a gas metano, dove vengono portati alla temperatura utile alle successive lavorazioni (500-550 °C).

La fase di preriscaldamento placche avviene all'interno di 9 forni a pozzo, di cui 7 STOROY e 2 FERRÈ, della capacità di 55 t ciascuno e di un forno a spinta EBNER, predisposto per ricevere placche di dimensioni superiori alle precedenti, della capacità pari a 408 t per carico. Il semi lavorato viene quindi inviato alla sbazzatura in corrispondenza al IV sbazzatore a caldo IBK.

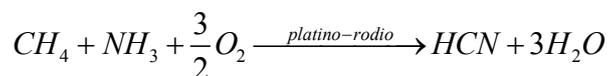
Il processo comporta numerosi passaggi che riducono la placca di partenza, del peso massimo di 17 t, allo spessore minimo di 6 - 10 mm.

Il prodotto così ottenuto viene avvolto a caldo su aspi e condotto in apposito magazzino dove avviene la fase di raffreddamento. Dopo la fase di raffreddamento il materiale viene ricondotto in laminatoio dove subisce la fase di laminazione finale a freddo. Le lavorazioni si concludono con il taglio del materiale nel formato finale con l'ausilio di attrezzature quali stiatrici, linee di taglio trasversale o longitudinale e seghe, spazzolatrice.

2.4.1.2 ARKEMA

AM7

Il reparto produce acido cianidrico per reazione catalitica esotermica in fase gas tra metano, ammoniaca ed aria arricchita fino al 30% di ossigeno, secondo la seguente reazione:



La reazione avviene ad una pressione di circa 1,4 bar e alla temperatura di 1140 °C. I reagenti vengono preriscaldati, filtrati e dosati nel reattore DC2. Il reattore DC1 non viene utilizzato.

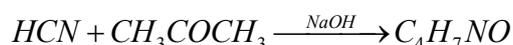
L'ammoniaca viene fornita in pressione via pipe dal Parco Serbatoi Ovest.

I prodotti di combustione caldi vengono raffreddati in un recuperatore di calore e in due scambiatori di calore (EA6 e EA06). Successivamente vengono inviati nella colonna DA1 dove viene abbattuta l'ammoniaca mediante lavaggio con una soluzione acida di solfato ammonico e di acido solforico al 5%. I prodotti di fondo della colonna vengono inviati nella colonna DA2 per lo stripping dell'acido cianidrico, il cui prodotto di fondo, soluzione di solfato ammonico al 30%, viene inviata al AM8 per la cristallizzazione. I prodotti di testa vengono inviati nella colonna DA3 per ulteriore raffreddamento. I gas uscenti dalla testa di

quest'ultima colonna vengono mandati nella colonna DA4 dove l'acido cianidrico viene abbattuto ed assorbito in soluzione acquosa acida diluita. La soluzione che esce dal fondo della DA4 viene inviata alla colonna DA5 dalla cui testa fuoriescono i vapori di acido cianidrico inviati a loro volta alla colonna di arricchimento DA6. Nella colonna DA6 si strappa l'acido cianidrico con vapore diretto. Dalla testa esce acido cianidrico al 99,5% che viene condensato e raffreddato ed inviato al reparto AM9.

AM9

Il reparto AM9 produce acetoncianidrina partendo da acetone e acido cianidrico secondo la seguente reazione esotermica catalizzata dalla soda:



L'acetone proviene dal Parco Serbatoi Sud.

La reazione viene condotta in due coppie di reattori in serie, a temperature decrescenti fra 15 e 20 °C il I° stadio (R1-R1/A) e 0 °C il II° stadio (R2-R2/A). Il controllo della temperatura nel reattore viene assicurato con dei serpentine di raffreddamento alimentati da ammoniaca del circuito frigorifero. L'ammoniaca vaporizzata viene successivamente condensata in un gruppo frigorifero dell'impianto AM8.

I prodotti della reazione uscenti dal II° stadio vengono neutralizzati nel reattore R3 con acido solforico per evitare la decomposizione dell'acetoncianidrina. Per effetto dell'acidificazione si forma solfato acido di sodio ($\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$), insolubile nella miscela di reazione. Dal reattore R3, la soluzione passa nel riscaldatore/maturatore di cristalli R4, che ha la funzione di ingrossare i cristalli di sale favorendone la precipitazione. Il reattore R4 lavora alla temperatura di 70-90 °C. L'acetoncianidrina grezza trabocca dall'R4 al sottostante serbatoio D13 e da qui viene inviata in tre filtri P9A-B-C disposti in parallelo, dai quali si separano i fanghi. Questi vengono inviati nel serbatoio D12.

In uscita dalla filtrazione l'acetoncianidrina viene evaporata (E5, E2-E2/A) al fine di separarla dall'acido cianidrico. Dal fondo degli E2 si estrae l'acetoncianidrina parzialmente purificata che viene mandata al serbatoio D16. Da qui viene alimentata alla colonna di purificazione C1 dalla cui testa esce acido cianidrico che, dopo raffreddamento, viene inviato al serbatoio D12. Dal fondo della colonna, la miscela viene inviata ai refrigeranti E6A-B-C e poi allo stoccaggio di reparto D17. Dallo stoccaggio di reparto D17 l'ACH viene inviata ai serbatoi di stoccaggio per essere successivamente caricata su ferrocisterne (di capacità circa 60 t.) per la spedizione allo stabilimento Arkema di Rho.

Gli effluenti cianidrici del serbatoio D12 vengono inviati alla colonna di decomposizione C8, previo addizionamento di soda caustica. I prodotti di testa vengono raffreddati ed inviati al reattore primario R1/A, mentre quelli di coda, acque cianidriche, vengono inviati al trattamento ossidante

AM8/2

Il reparto AM8 è deputato alla cristallizzazione del solfato ammonico ed alla condensazione dell'Ammoniaca evaporata.



La parte riguardante la cristallizzazione del solfato si compone di una sezione di stoccaggio, di una sezione di neutralizzazione con ammoniaca gas, di una sezione di cristallizzazione, di una sezione di centrifugazione ed una finale di essiccamento. Il prodotto finale viene caricato sfuso su autocarri per la spedizione e la vendita come fertilizzante.

Per la condensazione dell'ammoniaca gassosa evaporata derivante dall'impianto AM 9, si utilizza un circuito frigo a 1,1,1,2 tetrafluoroetano. L'ammoniaca condensata ritorna in ciclo all'impianto AM9.

2.4.1.3 CRION

I processi tecnologici impiegati negli impianti di produzione e di liquefazione dello Stabilimento sono processi che stanno alla base di tutti gli impianti di produzione di Ossigeno, Azoto ed Argon per distillazione frazionata dell'aria, attualmente funzionanti nel mondo.

Il processo di produzione è costituito dai seguenti impianti, come indicato nel rapporto di sicurezza dell'Ottobre 2002:

- 1) Impianto di frazionamento aria AL/6
 - Sezione refrigerazione acqua
 - Sezione booster aria e gruppi di riciclo
 - Sezione scambiatori di calore
 - Sezione frazionamento aria
 - Sezione di stoccaggio e spedizione Ossigeno liquido
 - Sezione di stoccaggio e spedizione Azoto liquido
 - Sezione di stoccaggio e spedizione Argon liquido
- 2) Impianto di produzione AL1 (fermo di riserva);
- 3) Impianto di produzione Ossigeno ed Azoto reparto AL2/1 e AL2/2 (impianti di pari potenzialità inattivi a tempo indeterminato);
- 4) Impianto di produzione Ossigeno ed Azoto Rep. AL3 e AL5;



Figura 4: Colonna di distillazione di Crion Produzioni Sapio

5) Stoccaggi e piazzole di carico automezzi.

I serbatoi di stoccaggio dei liquidi criogenici derivati dal frazionamento aria sono sostanzialmente simili tra loro, indipendentemente dal prodotto contenuto (ossigeno, azoto od argon) e dalla capacità, siano essi a montaggio verticale od orizzontale. Essenzialmente sono costituiti da un contenitore a doppio involucro, uno interno in acciaio inossidabile per il gas liquefatto ed uno esterno in acciaio al carbonio. L'intercapedine fra i due involucri è riempita di isolante termico, perlite; inoltre per migliorarne l'isolamento, viene sottoposta a vuoto spinto (pressione assoluta residua < 1 mbar). L'area su cui sono montati i gruppi di serbatoi è contornata da cordolo continuo in calcestruzzo dell'altezza di circa 15 cm che funge da contenitore di eventuali spanti dei gas liquefatti contenuti nei serbatoi ed è cosparsa di ghiaia per uno spessore di 15-20 cm, mantenuta a quota superiore pari a quella della strada esterna, per favorire l'evaporazione degli eventuali spanti.

6) Impianto di compressione Idrogeno

In questo impianto sono installati due compressori, di cui uno di riserva, che ricevono l'idrogeno a bassa pressione dall'adiacente consociata SAPIO e quindi provvedono ad immetterlo ad una pressione di 50 bar nella rete di distribuzione agli utenti previo passaggio nelle sezioni di disoleazione ed essiccamento. Sono presenti inoltre due polmoni (VI22 e VI23) aventi capacità geometrica di 50 m³ ciascuno, all'interno dei quali è stoccato Idrogeno a circa 45 bar. Presso l'impianto è predisposta una rampa per lo scarico di un carro bombolaio costituito da bomboloni caricati ad idrogeno alla pressione di 200 bar ed utilizzato per fornire le utenze in emergenza in caso di indisponibilità dell'Idrogeno proveniente dall'impianto, una stazione di decompressione provvede a ridurre la pressione dell'Idrogeno al valore di esercizio.

7) Stoccaggio pacchi bombole

All'interno dell'apposito locale, chiuso su tre lati sono depositati alcuni pacchi bombole costituiti da bombole caricate con idrogeno alla pressione di 200 bar. Lo stoccaggio è utilizzato, analogamente al carro bombolaio, per rifornire le utenze in emergenza in caso di indisponibilità dell'Idrogeno proveniente dall'impianto. Anche in questo caso una stazione di decompressione provvede a ridurre la pressione dell'idrogeno al valore di esercizio.

8) Impianto di compressione Ossigeno

All'interno di un capannone di ampia metratura sono installati i compressori centrifughi a tre stadi per la compressione dell'ossigeno da valore gasometro alla pressione di 10 bar. L'ossigeno compresso può essere distribuito mediante idonea rete di distribuzione agli utenti. (Attualmente l'impianto non è in servizio). I compressori sono circondati da un muro anti-scoppio costruito secondo i più recenti criteri di sicurezza per la compressione dell'Ossigeno.

9) Gruppi frigorifero ad Ammoniaca

Il gruppo frigorifero ad ammoniaca è costituito da tre compressori alternativi che comprimono l'ammoniaca a circa 12 bar e la inviano ad un condensatore dove viene liquefatta. Da qui l'ammoniaca anidra e liquida passa in due evaporatori sormontati da un separatore liquido/vapore ove scambia con l'acqua di raffreddamento in circuito chiuso e torna allo stato gassoso, producendo acqua refrigerata. L'ammoniaca viene successivamente aspirata dai compressori e ripercorre il ciclo. Per quel che riguarda il secondo gruppo frigo, avente una capacità analoga di 1.000.000 di frigorifici/h, ha lo stesso compito di refrigerare l'acqua a circa



3-5°C. Il fluido frigorifero è sempre ammoniaca anidra a circuito chiuso. Il gruppo frigorifero è costituito da 2 compressori a vite (in marcia a seconda delle necessità) che comprimono ammoniaca a circa 12 bar, quindi vi è un separatore di olio con recupero per ciascun compressore, il condensatore ed il serbatoio di stoccaggio. Da qui l'ammoniaca liquida, in regolazione di livello alimenta due scambiatori a piastre dove si ha l'evaporazione ed il conseguente raffreddamento dell' acqua. Successivamente, attraverso un separatore di gocce, l'Ammoniaca gas va in aspirazione dei compressori. In generale l'ammoniaca viene prelevata per il carico dei gruppi dalla rete del Petrolchimico, mentre lo svuotamento dei circuiti avviene nella rete gas. Le operazioni di carico/scarico sono effettuate solo in caso di manutenzioni agli impianti. È presente in ogni caso un serbatoio polmone.

10) Gruppi evaporazione

I gruppi di evaporazione hanno la funzione di far evaporare l'azoto o l'ossigeno liquidi in emergenza, nel caso di indisponibilità dei suddetti gas dall'impianto di produzione. Gli evaporatori possono utilizzare il vapore come sorgenti di calorie oppure l'aria atmosferica.

11) Tubazione di trasferimento.

2.4.1.4 **DECAL**

L'impianto è un deposito operante per conto terzi.

Esso vende i seguenti servizi relativi alla movimentazione alla rinfusa di prodotti liquidi petroliferi e chimici:

- ricezione via mare
- stoccaggio
- denaturazione
- additivazione
- spedizione via terra/nave/tubazione

Le sostanze detenute sono:

- gasolio
- gasolio agricolo
- olio combustibile
- meg (mono etilen glicole)
- deg (dietilen glicole)
- benzina
- toluene
- xilene
- acetone
- ethylol
- nonene
- metanolo
- acrilonitrile
- etilbenzene
- nitrotoluene
- cicloesanone

2.4.1.5 DOW

Il processo può essere suddiviso nelle seguenti fasi:

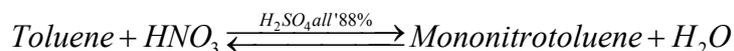
- 1) produzione e lavaggio dinitrotoluene;
- 2) riciclo acido solforico;
- 3) abbattimento sfiati e smaltimento effluenti;
- 4) distillazione acque acide;
- 5) idrogenazione;
- 6) ciclo idrogeno;
- 7) distillazione acque amminiche;
- 8) forno inceneritore;
- 9) produzione fosgene;
- 10) fosgenazione;
- 11) recupero fosgene;
- 12) recupero solvente;
- 13) evaporazione e distillazione TDI;
- 14) trattamento altobollenti TDI;
- 15) abbattimento sfiati acidi;
- 16) abbattimento sfiati TDI;
- 17) olio diatermico;
- 18) stoccaggio e spedizione TDI.

Vengono descritte di seguito le fasi più importanti del processo.

Produzione e lavaggio dinitrotoluene (reparto TD1)

La produzione di dinitrotoluene avviene su tre linee identiche poste in parallelo ognuna delle quali prevede in serie la sezione di mononitrazione, di nitrazione e lavaggio.

Si riporta di seguito la reazione di mononitrazione:



Il mononitrotoluene ottenuto è una miscela di tre isomeri: 59% orto, 36% para, 5% meta.

La reazione è esotermica ed avviene in tre reattori agitati in serie (D102, D103, D104). Il toluene proviene dal Parco Serbatoi Sud ed è stoccato nel serbatoio D108, mentre l'acido nitrico al 99% proviene dal reparto AS5 ed è stoccato nei serbatoi D110/1-2. L'acido solforico all'88% proviene dal reparto TD7 ed è stoccato nel serbatoio D131/3.

Si riporta di seguito la reazione di dinitrazione:

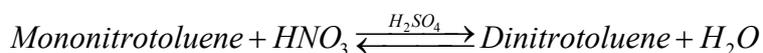




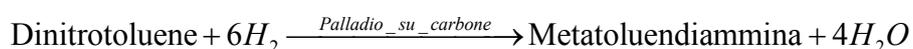
Figura 5: Impianto TD12 di Dow Poliuretani Italia

Il dinitrotoluene (DNT) ottenuto è una miscela di isomeri: 18-20% DNT 2,6, 75-80% DNT 2,4, 4% altri isomeri. Anche questa è una reazione esotermica condotta in due reattori agitati in serie (D113, D114) alla temperatura di 70 °C, dopo che i prodotti della mononitratura sono passati attraverso il separatore D105. nel di nitratore D113 è prevista anche un'alimentazione di proveniente dal D132 e costituita principalmente da mononitrotoluene separato dall'acido solforico raccolto nel D109.

Il DNT prima di essere stoccato (D 126/1-4) subisce tre lavaggi in serie: acido (D118), basico (D120) e neutro (D122).

Idrogenazione (reparto TD3)

In questo reparto viene prodotta la metatoluendiammina (MTD) per idrogenazione del DNT:



L'idrogeno arriva dal reparto TD12, dal CR e dal CS23/25. L'idrogeno proveniente da quest'ultimo reparto subisce un trattamento di demercurizzazione prima di essere inviato ai reattori.

La reazione è esotermica, avviene alla temperatura di 135 °C ed alla pressione di 3,2-3,6 bar, in due reattori primari in parallelo (R301/1-2), un reattore secondario in serie (R 302) ed un reattore terziario (R 303) in serie al secondario.

La MTD grezza in uscita dai reattori viene separata dal catalizzatore all'interno delle centrifughe e poi inviata ai serbatoi di raccolta (D312/1-2). Successivamente la MTD viene distillata nella colonna C 301 al fine di separarla dall'isomero orto che è indesiderato nella successiva fase di fosgenazione. La MTD pura che esce dal fondo della colonna viene inviata a stoccaggio (D315/1-2).

Produzione ossido di carbonio (TD12)

Il processo di produzione dell'ossido di carbonio può essere diviso in tre parti:

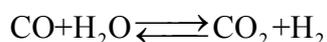
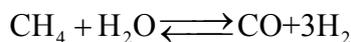
- 1) produzione del syngas da steam reforming del metano
- 2) assorbimento chimico dell'anidride carbonica
- 3) separazione criogenica dell'ossido di carbonio.

Produzione del syngas da steam reforming del metano

Il processo utilizzato è lo steam reforming che permette di convertire gli idrocarburi presenti, nello specifico il metano, dalla reazione con vapore d'acqua in presenza di catalizzatore a base di ossido di nichel.

Prima di effettuare la reazione per la produzione del syngas, il metano deve essere desolfurato. L'operazione viene eseguita facendo reagire il metano con idrogeno in presenza di catalizzatori a base di cobalto-molibdeno e ossido di zinco alla temperatura di circa 380 °C. in questo modo tutti i prodotti solforati vengono trasformati in acido solfidrico che poi successivamente, mediante l'utilizzo di ossido di zinco, viene convertito in solfuro di zinco (ZnS) e acqua.

Le principali reazioni dello steam reforming sono:



La prima reazione è endotermica mentre la seconda è esotermica.

Assorbimento chimico dell'anidride carbonica

Per la rimozione dell'anidride carbonica dal syngas si utilizza il processo BASF. Il processo è basato sull'uso di una soluzione acquosa di Nmetildietilatanolamina (MDEA) attivata con piperazina. Il processo di rimozione di anidride carbonica è basato sulla differenza di solubilità del gas ad alta pressione parziale (assorbimento) e quella a bassa pressione parziale (desorbimento). Per tale motivo, la rigenerazione viene condotta a pressione molto bassa.

Separazione criogenica dell'ossido di carbonio.



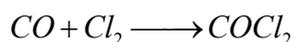
La miscela di gas principalmente costituita da idrogeno, ossido di carbonio e metano, dopo decarbonatazione e essiccamento viene convogliata alla sezione criogenica, sfruttando le caratteristiche termodinamiche dei gas presenti in miscela.

La liquefazione viene eseguita con un processo in cascata che consente la condensazione del gas, utilizzando, in serie, compressioni e raffreddamenti. La sezione criogenica è costituita da tre colonne: la prima (T=-180°C, P=16 bar) consente la condensazione dell'ossido di carbonio utilizzando metano liquido; la seconda (T=-171 °C, P=3.8 bar) consente lo stripping dell'idrogeno residuo; la terza (T=-180 °C, P=1.6 bar) distilla l'ossido di carbonio dal metano liquido.

L'impianto TD12 consente nel suo complesso di produrre ossido di carbonio per la produzione di fosgene e idrogeno per la produzione di metatoluendiammina.

Produzione fosgene (TD4)

Il fosgene si ottiene dalla seguente reazione:



La reazione è esotermica e viene condotta in reattori a fascio tubiero (R401/1-3, R401/4). Il prodotto in uscita dal reattore viene raffreddato (E 402, E403), separato dal CO non reagito (D402) ed inviato a stoccaggio nel D404/4-5. La fase gas in uscita dal D402 viene inviata nella colonna di assorbimento del fosgene C503.

Fosgenazione, recupero e purificazione fosgene (TD5)

La reazione di fosgenazione viene condotta da due linee in parallelo, ciascuna costituita da 3 reattori R501/1-2, R502/1-2 e R503/1-2 in cascata, partendo da MTD e fosgene, utilizzando diclorobenzene (DCB) come solvente. Nel primo reattore si ha la formazione di cloruro di carbammile, nel secondo e nel terzo la formazione di toluendiisocianato (TDI) con sviluppo di acido cloridrico gas.

Il liquido proveniente dalla fosgenazione passa attraverso il serbatoio di raccolta D504 e viene inviato alla sezione stripping per la purificazione da bassobollenti quali fosgene e acido cloridrico e segue la purificazione del TDI.

2.4.1.6 ENI – Divisione Refining & Marketing Raffineria di Venezia

La raffineria ENI R&M Raffineria di Venezia è divisa in tre aree fondamentali:

- 1) isola petroli: adibita allo stoccaggio di greggio, collegata tramite oleodotto sblagnare al Pontile San Leonardo per l'attacco delle navi di rifornimento greggio;
- 2) raffineria: si trovano stoccaggi di vari prodotti come benzine, petroli, gasoli, bitume, oli combustibili, GPL e tutti gli impianti di processo;

- 3) zona nord-est: adibita allo stoccaggio ed alla spedizione via terra di prodotti finiti quali GPL, benzine, petroli, gasoli e oli combustibili, oltre al ricevimento via terra di greggio di provenienza nazionale.



Figura 6: ENI –Divisione Refining &Marketing Raffineria di Venezia

Gli impianti di processo della raffineria possono essere suddivisi nelle seguenti fasi principali:

- 1) distillazione atmosferica e sottovuoto per ottenere prodotti semilavorati;
- 2) trattamento di cracking ad alta temperatura del residuo per ottenere frazioni più leggere;
- 3) reforming catalitico delle benzine per innalzare il numero di ottano;
- 4) isomerizzazione catalitica della Virgin Nafta leggera;
- 5) desolforazione GPL;
- 6) frazionamento GPL in butano e propano;
- 7) desolforazione catalitica del gasolio e del petrolio;
- 8) recupero zolfo dai gas solforati mediante processo Claus e trattamento gas di coda.



2.4.1.7 INEOS Vinyls Italia

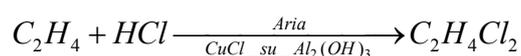
CV 22/23

L'impianto è articolato in tre fasi produttive successive:



Figura 7: Impianto CV 22/23 di Ineos Vinyls Italia

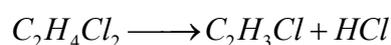
- 1) Nella prima fase produttiva si produce dicloroetano (DCE) da etilene, acido cloridrico e aria attraverso la reazione di ossiclorurazione (esotermica) in tre reattori con catalizzatore a letto fluido operanti in parallelo (R 101/A/B/C) condotta a 220-230 °C e a circa 8 bar, secondo la seguente reazione:



L'etilene proviene dal reparto CR 1/3 di Polimeri Europa, mentre l'acido cloridrico proviene in parte dal riciclo interno d'impianto e in parte dal reparto CS 28/30 di Syndial.

I prodotti di reazione, che contengono DCE, acqua, sottoprodotti clorurati ed inerti, vengono raffreddati e neutralizzati con soda al 22% (colonne di quench C201 A/B/C) e poi condensati; si effettua quindi la separazione dell'acqua per decantazione (D 202) ottenendo DCE grezzo (99%) che viene stoccato. Gli inerti vengono trattati in un'apposita sezione di assorbimento (colonna C203) e quindi inviati al termocombustore vent gas. Il DCE puro viene quindi ottenuto nella sezione di purificazione dove si eliminano per distillazione nelle colonne C 301-302-303 i composti bassobollenti e altobollenti presenti nel DCE grezzo.

- 2) Nella seconda fase produttiva si ottiene il cloruro di vinile monomero (CVM) per cracking termico del DCE nei forni B401-A/B/C/D/E, ovvero esposizione del gas a temperature elevate, circa 505 °C, in base alla seguente reazione:



Il DCE proviene sia dalla produzione interna che dal reparto DL 1/2 di Syndial. I prodotti della reazione consistono, oltre al CVM e acido cloridrico, anche DCE non reagito. Per tale motivo è necessario purificare il CVM nella successiva sezione di distillazione nelle colonne C 501-502-503-504.

- 3) Nella terza fase produttiva si ha la termocombustione ad alte temperature di tutti gli sfiati inerti derivanti dalle due fasi precedenti.

CV 24/25

L'impianto è organizzato su due linee di produzione linea "A" e linea "B". Ogni linea può essere suddivisa nelle seguenti sezioni:

- 1) polimerizzazione: composta da 6 autoclavi in acciaio al carbonio vetrificato e da un autoclave da 80 m³ in acciaio inox equipaggiata con un condensatore per il CVM gas della superficie di 189 m². In tutto 14 reattori (R24101/A/B/C/D/E/F/G/H/L/M/N/P/R/S);
- 2) strippaggio: composta da due serbatoi da 250 m³ per lo stoccaggio della torbida da strippare (D25501 A/B e D25501 C/D), una colonna di strippaggio a piatti forati e un serbatoio della torbida strippata da 50 m³ (D25502 A/B);
- 3) essiccamento: composto da due centrifughe (P25502 A/B e P25502 C/D), una linea di essiccamento a due stadi, flash e tamburo rotante;
- 4) stoccaggio prodotto finito: 3 silos da 250 m³ dedicati esclusivamente alla linea A, 3 silos da 250 m³ dedicati esclusivamente alla linea B ed altri 8 silos da 300 m³ che possono caricare prodotto da entrambe le linee.

Entrambe le linee hanno in comune:

- 1) selezione stoccaggio e dosaggio materie prime (CVM, acqua demineralizzata, sospendenti, additivi vari, additivi per la preparazione del catalizzatore "in-situ");
- 2) sezione recupero CVM;
- 3) servizi di linea: vapore 5-8 ate, acqua demi e industriale, metano, azoto, aria e un gruppo frigorifero.

2.4.1.8 MONTEFIBRE

L'impianto produce fibre acriliche. La filatura della fibra viene eseguita su una soluzione di polimero e di solvente.

Il polimero viene ottenuto attraverso la reazione tra acrilonitrile e acetato di vinile freschi provenienti dal reparto AT1 e monomeri di recupero provenienti dall'impianto di stripping. Prima di effettuare la reazione è necessario preparare la miscela entro 4 serbatoi mixer.

La reazione di polimerizzazione viene eseguita nel reparto AT2 utilizzando un sistema catalitico di tipo ossido-riduttivo, dove le specie chimiche che catalizzano le reazioni sono



prodotte dalla combinazione di persolfato di potassio, bisolfito di sodio e solfato ferroso. La reazione viene condotta in 6 reattori.



Figura 8: Lo stabilimento di Montefibre

Il solvente è costituito da dimetilacetammide ottenuto direttamente nel reparto AT4 per reazione diretta tra acido acetico e dimetilammina. La reazione viene condotta a circa 60 °C e pressione di circa 1 atmosfera. Il solvente prodotto viene separato:

- dall'acido attraverso la colonna C8;
- dall'acqua e dalla dimetilammina attraverso la colonna C11.

Nella colonna C14 viene separata la dimetilammina dall'acqua.

Dal reparto di filatura (AT8) proviene una soluzione acquosa di dimetilacetammide che viene recuperata nel reparto AT5 attraverso l'utilizzo di una serie di colonne con recupero termico.

Il polimero proveniente dal reparto di stoccaggio AT7 e il solvente proveniente dal reparto AT5 vengono dosati, in rapporti ben stabiliti, in un mescolatore, dove viene effettuato il processo di dissoluzione. La soluzione ottenuta viene filtrata ed inviata al reparto di filatura.

La filatura avviene nel reparto AT8 utilizzando delle macchine di filatura che preparano delle bavelle di una certa consistenza e che poi vengono riunite per formare un unico nastro. Segue poi la lavatura, la stiratura e l'essiccamento. Il nastro di fibra è quindi sottoposto ad un'operazione di rinvenimento in apposita autoclave e quindi inviato al taglio ed imballo.

2.4.1.9 PETROVEN

L'impianto svolge attività di stoccaggio di idrocarburi liquidi; non si effettuano operazioni di processo ma solo operazioni di scarico da navi cisterna, ricevimento via tubazione dalla raffineria ENI, stoccaggio, trasferimento additivazioni e colorazioni, carico su autobotti di idrocarburi liquidi.



Figura 9: Lo stabilimento Petroven

I prodotti stoccati sono:

- benzina
- benzina agricola
- gasolio
- gasolio agricolo
- petrolio lampante

2.4.1.10 POLIMERI EUROPA

CR 1/3

Partendo dalla virgin nafta si esegue il cracking termico in presenza di vapore di diluizione in 15 forni. Si opera ad una temperatura variabile tra 810 e 840 °C. I gas in uscita dai forni vengono immediatamente raffreddati in un TLE (transfer line exchangers) con olio di quench ed inviati al frazionatore primario (C151). Dal fondo colonna esce olio combustibile (olio FOK),



che dopo filtrazione e raffreddamento, viene inviato a stoccaggio. I vapori di testa del frazionatore primario vengono raffreddati e condensati parzialmente nella colonna di quench da un sistema di quench ad acqua. I vapori provenienti dalla colonna di quench vengono compressi in cinque stadi (P201/285) a circa 32 bar. Tra il terzo e il quarto stadio il gas compresso viene lavato con soda diluita per rimuovere i gas acidi (idrogeno solforato e anidride carbonica).

Il gas che esce dalla mandata finale del compressore viene essiccato a 15 °C in essiccatori a letto fisso e poi viene raffreddato a -37 °C nei circuiti frigoriferi ad etilene e propilene. Il gas, a circa 30 bar, entra nella colonna demetanatrice (C 203). In testa colonna esce metano ad alta purezza, che dopo essere passato nell'espansore (FTP229) viene inviato nella rete del gas combustibile. L'eventuale eccesso viene inviato nella rete SNAM. I prodotti di fondo



Figura 10: Impianto di cracking di Polimeri Europa

colonna vengono inviati alla colonna deetanatrice (C205) che opera ad una pressione di 22 bar. I vapori di testa passano ai reattori di idrogenazione dell'acetilene (R 201), mediante reazione catalitica esotermica, passano attraverso un separatore del green-oil e quindi vanno in alimentazione al frazionatore etilene. Dal fondo colonna di frazionamento etilene (C 206) esce etano che, dopo vaporizzazione, viene inviato a cracking o al sistema gas combustibile. Da un prelievo laterale della colonna esce etilene ad un elevato grado di purezza. I vapori che escono dalla testa vengono inviati alla rete etilene bassa purezza per la produzione di CVM, oppure riciclate al compressore gas di processo.

I prodotti del fondo colonna della deetanatrice passano al depropanatore (C 207) che lavora a circa 8-10 bar. Dalla testa si ottiene una miscela propilene e propano, dal fondo C4 e composti più pesanti. A causa della tendenza a polimerizzare del prodotto di fondo colonna, è

installata un'altra colonna (C 2075) che opera come fondo, consentendo continuità nel processo anche nelle fasi di pulizia. Il prodotto di testa viene inviato nei reattori R202, dove mediante idrogenazione selettiva vengono eliminati il metil-acetilene e il propadiene. I prodotti in uscita vengono raffreddati ed introdotti nella colonna di stripping, dalla testa della quale escono i prodotti più leggeri che vengono inviati al compressore di processo (recupero componenti). Il prodotto di fondo va ad alimentare la colonna di rerun del propilene, che ha lo scopo di separare i composti pesanti del propilene. Dalla testa della colonna di rerun si estrae propilene (con contenuto di propano al massimo del 5%) che viene mandato a stoccaggio. Il prodotto di fondo della colonna di rerun viene riciclato al depropanatore.

Il prodotto di fondo della depropanatrice, per differenza di pressione, passa direttamente al debutanatore (C 208), il quale lavora a circa 3 bar. Dalla testa di questa colonna si ottiene una miscela di butani e butadiene, mentre dal fondo esce una benzina leggera mandata allo stoccaggio.

CR 20/23

Il reparto CR 20/23 si articola nei seguenti quattro impianti:

- 1) CR 20: distillazione della benzina BK;
- 2) CR 21: idrogenazione del taglio C6/C7;
- 3) CR 22: estrazione e produzione di benzene e toluene;
- 4) CR 23: produzione di dicitlopentadiene

Nel reparto CR20, partendo dalla benzina BK derivante dalla colonna debutanatrice (C 208) e dallo stripper C104 del reparto CR1/3, si eseguono una serie di distillazioni in serie nelle colonne depentanatrice (C 2001), deeptanatrice (C 2002). Il prodotto che esce dalla testa della colonna depentanatrice viene inviato al reparto CR 23.

Il prodotto che esce dalla testa della colonna deeptanatrice viene inviato al reparto CR 21 dove avviene l'idrogenazione delle olefine e la desolforazione in due reattori in serie R 2101 e R2102, e la stabilizzazione (C 2101) il cui prodotto di fondo della colonna stabilizzante viene inviato al reparto CR 22.

Dal reparto CR 22 si ottengono benzene e toluene mediante un processo di estrazione liquido - liquido e successive distillazioni. L'operazione viene condotta con l'utilizzo di una serie di colonne e serbatoi di separazione: estrattore (C 2201), riestratore (C2202), lavaggio estratto (C 2203), lavaggio finale (DP 2205), riconcentrazione solvente (C 2204), debutanatore (C 2206) ed infine separatore aromatici (C 2207) dal quale si ottiene benzene in testa e toluene al fondo.

Il prodotto di testa della colonna depentanatrice (C2001), ricco di ciclopentadiene, viene inviato nel reparto CR 23 nei reattori di dimerizzazione di primo stadio. La carica viene preriscaldata nell'E2301 e poi introdotta nel reattore R2301 con tempo di permanenza di 4 minuti. L'effluente in uscita viene introdotto nell'E2303 per un raffreddamento e poi inviato al reattore R2302 con un tempo di permanenza di 30 minuti. Successivamente l'effluente viene raffreddato nell'E2304 e poi inviato nell'ultimo reattore di prima dimerizzazione R2303. Il prodotto viene inviato nella colonna C2301 debutanatore. Il fondo della colonna viene riscaldato nell'E2307 e poi inviato nella C2302 depentanatore.



Le successive fasi di processo sono attualmente non esercitate. Poiché le apparecchiature sono comunque ancora disponibili, si esegue la descrizione di tali fasi processuali.

Il prodotto di fondo della colonna C2302 viene inviato nel reattore di cracking R2304 e poi raffreddato nell'E2313. Successivamente l'effluente viene separato dalla fase liquida, inviata all'R2304, ed inviato alla colonna C2303 dalla testa della quale si ottiene ciclopentadiene al 94%. Questo viene introdotto nel reattore di seconda dimerizzazione R2305 o nel reattore di riserva R2305/S, i cui prodotti vengono poi separati nella colonna C2304 la cui testa viene inviata al CR20, mentre i prodotti di fondo, costituiti da dicitoclopentadiene puro, vengono mandati a stoccaggio.

Parco Serbatoi Sud

Presso il Parco Serbatoi Sud vengono stoccati prodotti chimici e petroliferi a pressione atmosferica. Si riportano di seguito le sostanze stoccate come riportato nel Rapporto di Sicurezza della Polimeri Europa del gennaio 2004:

- Acetone;
- Acido cloridrico 33%;
- Acido solforico;
- Ammoniaca soluzione al 25%;
- Benzene;
- Benzina "K";
- Cumene;
- Dicloroetano tecnico;
- Etilbenzolo;
- Olio combustibile;
- Olio fok;
- Toluendiisocianato;
- Toluene;
- Virgin nafta.

Le apparecchiature più significative utilizzate nell'impianto sono le seguenti:

- serbatoi per lo stoccaggio a tetto fisso;
- serbatoi per lo stoccaggio a tetto fisso e con tetto galleggiante interno;
- serbatoi per lo stoccaggio a tetto galleggiante;
- elettrocompressori;
- scambiatori di calore;
- pompe varie;
- tubazioni di vario diametro.

CR4

Nel reparto CR4 vengono stoccate prodotti petroliferi e chimici in pressione e/o in condizioni criogeniche.

Si riportano di seguito le sostanze stoccate come riportato nel Rapporto di Sicurezza della Polimeri Europa del gennaio 2004:

- Etilene;
- Propilene;

- Frazione C4;
- Diciclopentadiene.

Le apparecchiature più significative utilizzate nell'impianto sono le seguenti:

- serbatoi per lo stoccaggio di gas liquefatti criogenica;
- serbatoi per lo stoccaggio di gas liquefatti a pressione (sfere);
- serbatoi per lo stoccaggio a tetto fisso;
- elettrocompressori;
- scambiatori di calore;
- pompe varie;
- tubazioni di vario diametro.

BANCHINE LIQUIDI E RAMPE DI TRAVASO

Le banchine liquidi e le rampe di carico/scarico movimentano i prodotti legati alle lavorazioni dello Stabilimento Polimeri Europa e di altre società comprese nel Sito Multisocietario.

L'attività di movimentazione complessiva di materie prime e prodotti finiti interessa 18 sostanze, di cui:

- 13 di proprietà di Polimeri Europa;
- 5 di proprietà di Syndial;
- 2 di proprietà di Ineos;
- 1 di proprietà di DOW Poliuretani Italia.

Le singole unità di travaso possono essere come di seguito suddivise:

1) Movimentazione via mare

- Banchina liquidi sul Canale Industriale Ovest – Darsena della Rana (Pontili Nord)
- Banchina liquidi sul Canale Industriale Sud (Pontili Sud)
- Impianto di abbattimento e trattamento dei vapori organici

2) Movimentazione via terra

- Rampe CR5
- Rampe PSS
- Impianti di abbattimento e trattamento di vapori organici
- Pontili Nord
- Impianto V.O.C. – Area CR5.

2.4.1.11 SAN MARCO PETROLI

L'impianto svolge l'attività di stoccaggio di prodotti petroliferi e di bitume (sia per conto proprio che di terzi) e la relativa commercializzazione. I prodotti vengono ricevuti via mare e via terra (ferrocisterna e autobotti), immagazzinati nei serbatoi, effettua eventuali miscele richieste e provvede infine alla loro spedizione via terra o via mare.

I prodotti stoccati sono i seguenti:



- gasolio
- gasolio agricolo
- olio combustibile
- bitume
- benzina



Figura 11: Lo stabilimento San Marco Petroli

2.4.1.12 SERVIZI PORTO MARGHERA

La Società Consortile SERVIZI PORTO MARGHERA è stata costituita in data 01.03.2005 per consociazione delle aziende Syndial, Polimeri Europa, Montefibre, Ineos Vinyls Italia, DOW Poliuretani Italia, Arkema, Crion Produzioni Sapio, Transped e Solvay Fluor Italia operanti nel sito multisocietario “Petrolchimico” di Porto Marghera per la gestione delle attività ausiliarie e di servizio di comune interesse nell’ambito del citato sito produttivo:

- 1) impianti ed infrastrutture del reparto denominato SA3 per la derivazione d’acqua ad uso industriale dal “Naviglio di Brenta” e la distribuzione/vettoriamento della stessa agli impianti utenti del sito produttivo;
- 2) impianti ed infrastrutture del reparto denominato SA10 per la derivazione d’acqua ad uso industriale dall’opera di presa acqua di mare su Canale industriale sud e la distribuzione/vettoriamento della stessa agli impianti utenti del sito produttivo;
- 3) impianto denominato SA9 per la produzione di acqua demineralizzata ad uso industriale e la distribuzione della stessa agli impianti utenti del sito produttivo;

- 4) strutture ,infrastrutture, beni mobili ed immobili e mezzi del “Servizio di Pronto Intervento Emergenza”(Vigili del Fuoco Aziendali);
- 5) strutture , infrastrutture , beni mobili ed immobili e mezzi del “Servizio di Vigilanza Guardiania”;
- 6) strutture di supporto/appoggio tubazioni:”pipe-rack” e “pipe-way” (ad esclusione di quelle ubicate nell’area nord dello stabilimento convenzionalmente denominata “Vecchio Petrolchimico”;
- 7) controllo delle linee di interconnecting di proprietà delle società coinsediate al di fuori dei limiti di batteria degli impianti;
- 8) gestione , manutenzione e pulizia delle aree comuni(strade e piazzali);
- 9) gestione del servizio di guardiania;
- 10) gestione del servizio di Primo Soccorso;
- 11) attività di laboratorio ed analisi ambientali;
- 12) impianto di trattamento chimico-fisico-biologico (reparto SG31);
- 13) impianto di incenerimento fanghi e residui liquidi annesso al sopraccitato impianto di trattamento (reparto SG31).

La Società Servizi Porto Marghera S.r.l., risulta soggetta agli obblighi e disposizioni di cui all’art. 8 del D.Lgs334/99 limitatamente all’impianto di trattamento chimico-fisico-biologico acque reflue e di incenerimento fanghi ,denominato SG31.

Sezione trattamento acque reflue.

L’attività consiste nel trattamento chimico-fisico-biologico delle acque provenienti da vari reparti di produzione del Sito Industriale di Porto Marghera.

L’intero processo di trattamento comprende le seguenti sezioni:

- accumulo ed equalizzazione reflui;
- flocculazione;
- chiarificazione primaria
- trattamento biologico
- chiarificazione secondaria
- ispessimento, accumulo, omogeneizzazione fanghi
- disidratazione fanghi.

Sezione termocombustione.

La sezione è suddivisibile nelle seguenti zone:

- pensiline di scarico autobotti reflui tossici ed infiammabili
- sezione di stoccaggio per reflui tossici ed infiammabili
- incenerimento fanghi e residui liquidi + linee di adduzione ossigeno, metano ed ammoniacca anidra gassosa
- lavaggio e filtrazione fumi
- ispessimento e filtrazione ceneri.

La zona di incenerimento è costituita da un forno a “letto fluido” BE551/A dotato di una camera di preriscaldamento aria comburente completa di bruciatore a metano BE 552/A, una griglia di supporto per sabbia quarzifera o magnesite che costituiscono il letto fluido, una camera statica cilindrica a sviluppo verticale dove vengono spruzzati i reflui e i fanghi tramite



lance atomizzati. La temperatura di esercizio della camera statica viene mantenuta a valori di circa 800 °C.

Segue una camera di post-combustione B-701 dotata di camera di combustione B-702. Nella camera di post-combustione vengono mantenute temperature dell'ordine dei 950-1200 °C a seconda della scelta operativa dell'impianto.

In uscita dalla camera di post-combustione è inserito un sistema a due livelli "DeNOx" per la riduzione degli ossidi di azoto attraverso l'introduzione di ammoniaca anidra. Tra i due livelli è inserito il recuperatore E-701, il cui fluido di raffreddamento è aria che, una volta riscaldata, viene inviata al preriscaldatore.

I fumi in uscita dal recuperatore entrano nella sezione di post-combustione costituita dal seguente sistema:

- lavatore venturi C601/A per il raffreddamento a 80 °C e rimozione di parte delle ceneri e di ammoniaca residua;
- lavatore radiale C602 per la completa rimozione delle ceneri e dell'acidità.

I fumi in uscita dal lavatore radiale vengono ulteriormente raffreddati nella colonna a riempimento C603 ad una temperatura compresa tra i 20 °C e 55°C, al fine di ridurre il contenuto di umidità.

Successivamente i fumi vengono riscaldati tramite il bruciatore B650 a 120 °C. Segue una filtrazione dei fumi con un filtro a maniche che realizza la separazione del particolato, dei metalli e degli eventuali microinquinanti organici residui presenti nei fumi stessi. Sulla corrente in ingresso viene iniettata della sorbalite che forma un pannello sulla superficie delle maniche.

I fumi a questo punto, previa analisi, possono essere inviati al camino B600.

2.4.1.13 SOLVAY FLUOR ITALIA

Le produzioni che vengono effettuate presso lo stabilimento Solvay Fluor Italia possono essere suddivise sostanzialmente in tre parti:

- 1) produzione e stoccaggio acido fluoridrico (impianti FO);
- 2) produzione idrofluorocarburi e idroclorofluorocarburi (impianto Meforex);
- 3) produzione policloruro di alluminio (PAC 18%).

Impianto FO

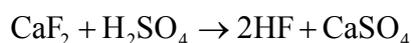
L'impianto FO per la produzione di acido fluoridrico può essere suddiviso nelle seguenti sezioni:

- 1) FO1 essiccamento fluorina;
- 2) FO2 produzione acido fluoridrico tecnico;
- 3) FO5 distillazione acido fluoridrico tecnico;
- 4) FO8 preparazione soluzione acquosa di acido fluoridrico al 70%
- 5) Rampa di carico AHF e SHF 70%;
- 6) Sistema di abbattimento sfiumi centralizzato;
- 7) SA30 decantazione ed ispessimento fanghi di neutralizzazione effluenti liquidi;

- 8) SG3 neutralizzazione reflui;
- 9) GG1 granulazione gessi.

La prima fase del processo consiste nell'essiccamento della fluorina (CaF_2) attraverso un tamburo rotante inclinato per contatto diretto tra il minerale e i fumi caldi inviati in controcorrente e provenienti da un apposito forno di combustione alimentato a metano. All'uscita dall'essiccatore la fluorina subisce un raffreddamento e viene inviata a stoccaggio.

Il processo di produzione di acido fluoridrico è basato sull'attacco della fluorina con acido solforico secondo la seguente reazione:



La reazione è endotermica e viene condotta ad una temperatura compresa tra i 200 °C e i 250 °C e in depressione allo scopo di evitare fuoriuscite di gas dalle connessioni delle apparecchiature e delle tubazioni. I reattori sono dotati di camicia di riscaldamento rivestita di refrattario sulla quali vengono inviati i fumi caldi della combustione del metano. La reazione viene condotta in 4 linee di produzione in parallelo.

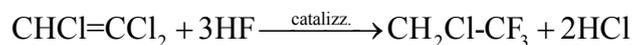
Quello ottenuto è un acido fluoridrico definito tecnico (THF) e, dopo essere mandato a stoccaggio interno, viene inviato alla sezione di distillazione. Questa operazione viene compiuta in due colonne. Si viene ad ottenere un acido fluoridrico ad elevata concentrazione (>99%) che in parte viene miscelato con acqua per ottenere soluzioni al 70% e 80%.

Il materiale granulato inerte proveniente dalla reazione (CaSO_4) viene inviato alla sezione di granulazione gessi che permette di ottenere un prodotto utilizzabile nel settore dell'edilizia e dell'industria dei cementi.

Impianto Meforex

L'impianto Meforex è stato realizzato per produrre a campagne alterne, marce produzioni di idrofluorocarburi della "serie 130" e della "serie 120". L'impianto può, occasionalmente, produrre anche idroclorofluorocarburi (S123 e S124). In particolare, attualmente, l'impianto produce S134a (1,1,1,2-tetrafluoroetano) e S125 (pentafluoroetano).

La produzione di S134a avviene mediante due reazioni in serie, la prima tra trielina e acido fluoridrico

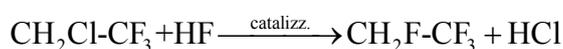


in presenza di ricicli organici costituiti soprattutto da S133 ($\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CF}_3$), ad una temperatura di 340-350 °C circa, la seconda tra S133 e acido fluoridrico:

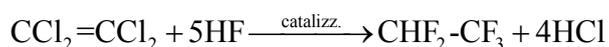
Tra una reazione e l'altra vengono effettuate una serie di operazioni di purificazione attraverso passaggi in colonne. Segue una distillazione per ottenere S134a ad uno stato di purezza desiderato.



Figura 12: Impianto Meforex dello stabilimento Solvay Fluor Italia



La produzione di S125 avviene secondo la seguente reazione tra percloroetilene e acido fluoridrico:



2.4.1.14 SYNDIAL

AS2-9-11

Presso il reparto AS2-9-11 si produce acido solforico al 96÷98% e oleum al 105%. Il processo produttivo si può suddividere in nelle seguenti sezioni:

- 1) Sezione di riscaldamento, scarico e stoccaggio zolfo e sezione di recupero sfiati;
- 2) sezione di produzione acido solforico e oleum “Linea 7”;
- 3) sezione di recupero SO₂ da gas di coda – Sezione AS9;
- 4) sezione di stoccaggio acido solforico e oleum ed annessa sezione di recupero sfiati;
- 5) sezione di trattamento acque di lavaggio;
- 6) sezione di recupero sfiati “Ragno”;
- 7) sezione di stoccaggio in area ex PR15.



Figura 13: Impianti AS di Syndial

L'acido solforico viene ottenuto esclusivamente a partire da zolfo liquido. La tecnologia di base consiste nella combustione dello zolfo nel forno B181.

Il gas solforoso in uscita dal forno (temperatura $1040\div 1060$ °C) viene raffreddato a $320\div 400$ °C passando in una caldaia di recupero (B182) con produzione di vapore. Il gas, con una concentrazione in anidride solforosa pari a $7,5\div 8,5$ %, viene inviato nel convertitore 1430 dove, in presenza del catalizzatore al pentaossido di vanadio, avviene la reazione di ossidazione ad anidride solforica.

Il gas contenente anidride solforica viene utilizzato per il riscaldamento dell'aria essiccata inviata al forno B181 e ulteriormente raffreddato nello scambiatore 1431.

La maggior parte dei gas in uscita dallo scambiatore 1431 alimenta la torre C1 per la produzione di oleum 105% e successivamente la torre assorbente 1440 nella quale entrano anche gli off-gas della torre C1, per l'assorbimento dell'anidride solforica con acido solforico al 98%.

La quota di gas rimanente del gas in uscita allo scambiatore 1431 viene ulteriormente raffreddata nello scambiatore 331 prima di essere alimentata alla torre 340, per l'assorbimento dell'anidride solforica con acido solforico al 98%.



Gli off-gas in uscita dalla torre 340 vengono inviati alla torre 010 della sezione AS9 ed abbattuti con soluzione acquosa di NH_3 .

La soluzione di solfito/bisolfito/solfato ammonico viene prodotta nella sezione AS9 mediante gli assorbimenti dei gas di coda provenienti dalla torre 340, 1140, 010 e 020.

AS5

Nel reparto AS5 viene effettuata la concentrazione dell'acido nitrico al 99%. Si parte da acido nitrico al 53% che viene convogliato in due colonne a piatti dove, mediante distillazione azeotropica e alla pressione assoluta di 100 mbar, si concentra fino al 66%. L'acido nitrico preconcentrato uscente dal fondo delle colonne di preconcentrazione alla temperatura di 87 °C viene inviato ad un'ulteriore sezione di concentrazione.

Tale sezione di concentrazione è formata da tre colonne a riempimento in parallelo dove mediante distillazione estrattiva, alla pressione di 100 mbar, con acido solforico all'86%, viene incrementata la concentrazione dell'acido nitrico fino al 99%.

Il distillato di testa delle tre colonne di concentrazione costituisce l'acido nitrico al 99%, mentre il prodotto di fondo è costituito da acido solforico al 68%, con tracce di acido nitrico. L'acido solforico uscente dal fondo delle colonne di concentrazione, alla temperatura di 162 °C viene inviato alla successiva sezione di riconcentrazione e da qui riammesso in ciclo.

AM4

L'impianto AM4 prepara l'ammoniaca in soluzione al 25% partendo sia da ammoniaca gas o liquida, assorbendo la prima o solubilizzando la seconda in acqua demineralizzata.

La lavorazione, a ciclo continuo, può essere suddivisa nelle seguenti fasi di lavorazione:

Fase 1 - Assorbimento Ammoniaca gas in acqua demineralizzata: l'ammoniaca gas viene inviata alle colonne C370 e C380 dove viene assorbita in acqua demineralizzata. I gas incondensabili presenti nella colonna e costituiti in massima parte da azoto, vengono inviati alla sezione abbattimento sfiati.

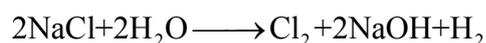
Fase 2 - Solubilizzazione Ammoniaca liquida in acqua demineralizzata: l'ammoniaca liquida viene inviata nei serbatoi D332 e D333 dove avviene la solubilizzazione dell'ammoniaca ad una pressione di 0,8 barg e a circa 40 °C. anche in questo caso i gas incondensabili presenti nella colonna e costituiti in massima parte da azoto, vengono inviati alla sezione abbattimento sfiati.

Fase 3 – Evaporazione dell'Ammoniaca liquida: l'ammoniaca liquida viene inviata nello scambiatore E350 (tipo Kettle) o E351 (due scambiatori a fascio tubiero) per essere evaporata ed immessa nella rete di fabbrica.

Fase 4 – Abbattimento sfiati ammoniacali: la sezione è costituita dalla colonna a piatti C334/B dove dal basso vengono inviati i gas di sfiato provenienti dalle sezioni precedenti e dall'alto dell'acqua demineralizzata. La soluzione ammoniacale che si forma viene inviata in continuo alle colonne C370 e C380. i gas residui uscenti dalla testa della colonna C334/B vengono convogliati alle torce BT101/1 o BT325 ubicate nell'ex reparto AC1.

CS23/25

Nel reparto CS23/25 si produce cloro, soda caustica, idrogeno attraverso l'elettrolisi della salamoia con celle con catodo di mercurio. La reazione globale di elettrolisi è la seguente:



Nel reparto viene anche prodotto ipoclorito di sodio secondo la seguente reazione:



La carica di salamoia prima di entrare nelle celle elettrolitiche viene filtrata, acidificata

Il processo di elettrolisi è costituito da 40 celle equipaggiate con anodi in titanio. Il cloro si libera sugli anodi, viene aspirato in leggera depressione e convogliato all'essiccamento. L'amalgama di sodio che si forma in cella fluisce per gravità nel decompositore dove reagisce con acqua demineralizzata per produrre soda caustica in soluzione al 50% e idrogeno. Il mercurio rigenerato fluisce dal fondo del decompositore nella pompa e da questa viene rimandato nuovamente in cella.

All'uscita dalle celle il cloro viene raffreddato e filtrato dalle nebbie di salamoia trascinata. In uscita dai filtri il cloro viene essiccato in colonne a corpi di riempimento alimentate con acido solforico concentrato. Il cloro secco viene compresso in un compressore centrifugo a 4 stadi fino a 4,5-5 at e mandato alle utenze o allo stoccaggio dopo liquefazione.

L'idrogeno che si sviluppa dai decompositori viene raffreddato in refrigeranti a piastre e poi viene mandato ad un gasometro e da qui ai reparti utilizzatori tramite soffianti o compressori.

La soda caustica che fluisce dai decompositori viene raccolta in due serbatoi sotto sala celle e da qui viene inviata allo stoccaggio di reparto previo raffreddamento. Dai serbatoi di stoccaggio la soda viene poi inviata in discontinuo al parco serbatoi di stabilimento.

DL1/2

Nel reparto DL1/2 viene prodotto dicloroetano su due linee di produzione (DL1 e DL2) mediante reazione di clorurazione diretta dell'etilene. La reazione è debolmente esotermica ed avviene in due reattori in parallelo (R1220 e R1130) a riciclo forzato. Il cloro proviene dal reparto CS23/25 mentre l'etilene dal reparto CR1/3. Il controllo della temperatura di reazione avviene mediante la ricircolazione di dicloroetano raffreddato negli scambiatori ad acqua di mare (E1220/A/B e/o E1135/A-B-C).

Il dicloroetano liquido in uscita dai reattori R1220 e/o R1130 viene inviato rispettivamente nel serbatoio D1130 e/o D1132 e da qui può essere mandato direttamente (dicloroetano grezzo) al reparto CV22 oppure può essere inviato alla colonna C1330. In questa colonna si effettua il recupero in testa di acido cloridrico e clorurati basso bollenti riciclati ai reattori, e



sul fondo il recupero di dicloroetano che, dopo raffreddamento nello scambiatore E1432, viene inviato direttamente tramite linea al reparto CV22.

PARCO SERBATOI OVEST

Il deposito Parco Serbatoi Ovest ha la funzione di stoccare e movimentare prodotti che sono legati alle lavorazioni dello stabilimento e di altre Unità Produttive. Le sezioni costituenti il deposito sono di seguito riportate:

- Butano-Isobutano;
- Ammoniaca anidra (criogenica e in pressione);
- Acido nitrico al 56%;
- Cloruro di vinile monomero;
- Pontili.



Figura 14: Serbatoi sferici di stoccaggio presso il Parco Serbatoi Ovest

CS 28/30

Le acque contenenti clorurati provenienti dai vari reparti di stabilimento vengono stoccate nei serbatoi D901 e D903 e quindi distillate in corrente di vapore nelle colonne C901 e C901/S dell'impianto CS 30 ad una pressione assoluta di 60 mmHg. I vapori uscenti dalla testa vengono condensati nei condensatori E904/A-B-C a circa 40 °C e successivamente nei condensatori E905/A-B a circa 4 °C. Le acque depurate vengono inviate al trattamento biologico. Le fasi organiche liquide e gassose vengono inviate alla sezione CS28 per combustione.

Nella sezione CS 28 i clorurati organici provenienti dallo stabilimento, da terzi e dalla sezione CS 30, vengono inviati ai forni di combustione. Gli idrocarburi clorurati liquidi vengono nebulizzati nelle camere di combustione per mezzo di vapore con atomizzatore ad ultrasuoni ed inceneriti alla temperatura di 1450 °C in eccesso di ossigeno. I gas di combustione entrano in camera di postcombustione dove si completa la reazione e si effettua un raffreddamento a 1250 °C con immissione di acido cloridrico e aria. Successivamente i gas di combustione passano nel quench alimentato ad acido cloridrico al 28%.

I gas residui vengono inviati alle colonne C3 e C03 di abbattimento dove vengono lavati con una soluzione di idrato sodico e metabisolfito sodico prima dell'immissione all'atmosfera.

L'acido cloridrico al 28% prodotto viene filtrato e stoccato per essere concentrato al 32% o distillato per ottenere HCl soluzione al 32% da condensazione da utilizzare al reparto CS23.

2.4.2 Schema a blocchi

In Appendice si riportano le principali interconnessioni tra le aziende presenti all'interno del petrolchimico. Vengono in particolare indicate le sostanze prodotte nei rispettivi reparti e le linee, comprese le interconnecting, che le collegano.

2.5 Rete antincendio petrolchimico

Il petrolchimico di Porto Marghera è dotato di una rete antincendio interna costituita fondamentalmente da 2 maglie che coprono rispettivamente la zona Nord del Vecchio Petrolchimico e la zona Sud del Nuovo Petrolchimico.

La struttura a maglie è stata pensata per consentire di effettuare le necessarie manutenzioni mettendo fuori servizio solo brevi tratti ed assicurando comunque la possibilità di intervento presso tutti gli impianti. Le due maglie sono collegate tra di loro tramite una valvola motorizzata (FV9). In totale la linea è costituita da circa 30 km di tubazioni di vari diametri interrati ad una profondità di circa 1 metro e protette esternamente dalla corrosione mediante un rivestimento a base di catrame.

La rete può essere alimentata sia da acqua di fiume dal canale Bretella, sia da acqua di mare dal Canale Industriale Sud, utilizzando rispettivamente due stazioni di pompaggio: SA3 e SA10. La stazione di pompaggio SA10 viene messa in funzione solo in caso di necessità in quanto nelle normali condizioni di emergenza si utilizza la stazione SA3. La stazione SA10 è dotata di 2 valvole motorizzate (FV10 e FV11) che vengono chiuse solamente durante le pro-



ve delle pompe della stazione medesima al fine di non immettere acqua di mare nella rete che comporterebbe problemi di corrosione. L'alimentazione elettrica proviene da differenti cabine con possibilità di commutazione automatica ad un'altra linea elettrica nel caso di fuori servizio della linea primaria. Entrambe le stazioni sono completamente automatizzate grazie ad un sistema a controllo distribuito dotato delle opportune ridondanze nonché asservito da un sistema di alimentazione supplementare costituito da batterie.

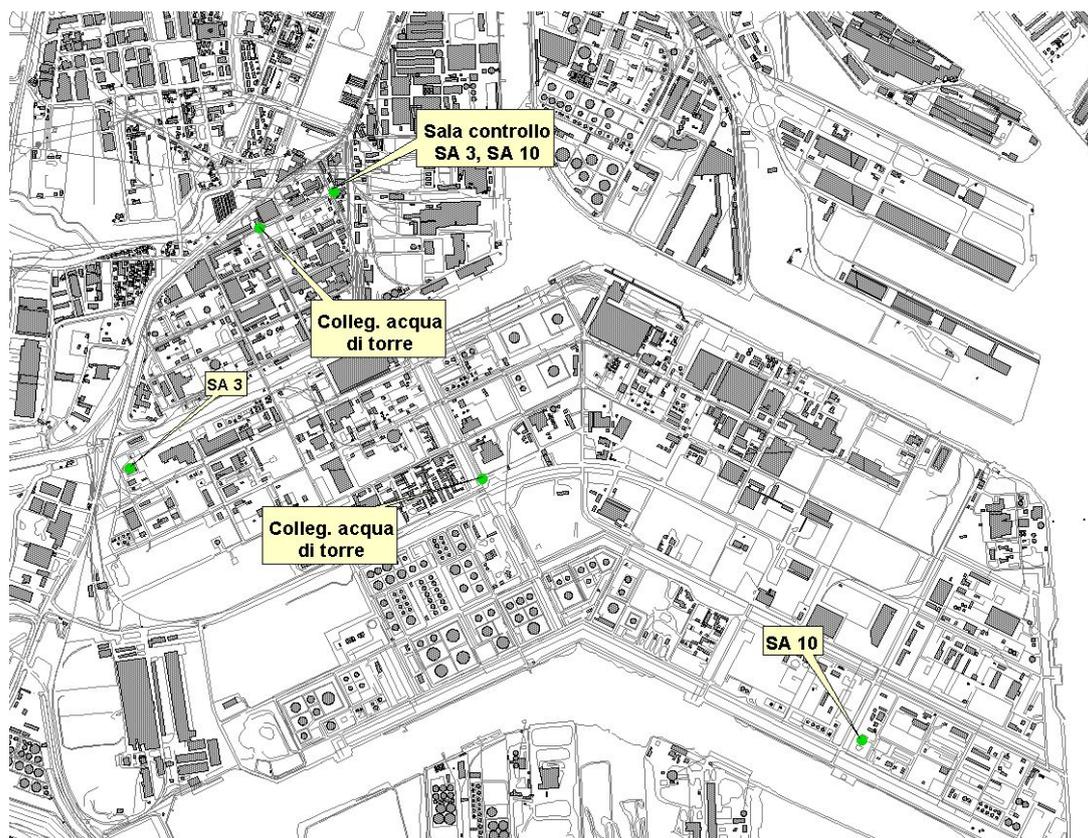


Figura 15: Cartografia punti critici rete antincendio

Nella tabella seguente si riassumono le caratteristiche delle pompe presenti nelle due stazioni:

Tabella 6: Caratteristiche delle stazioni pompaggio acqua antincendio

Stazione SA3		
Identificazione	Tipologia	Portata [m ³ /h]
G321	Elettropompa	900
G322	Elettropompa	900
G324	Diesel	900
G325	Diesel	900
Portata totale disponibile		3600

Stazione SA10		
Identificazione	Tipologia	Portata [m ³ /h]
G101	Elettropompa	500
G301	Diesel	1000
G401	Diesel	1000
Portata totale disponibile		2500

Si riporta di seguito uno schema che esemplifica la rete antincendio.

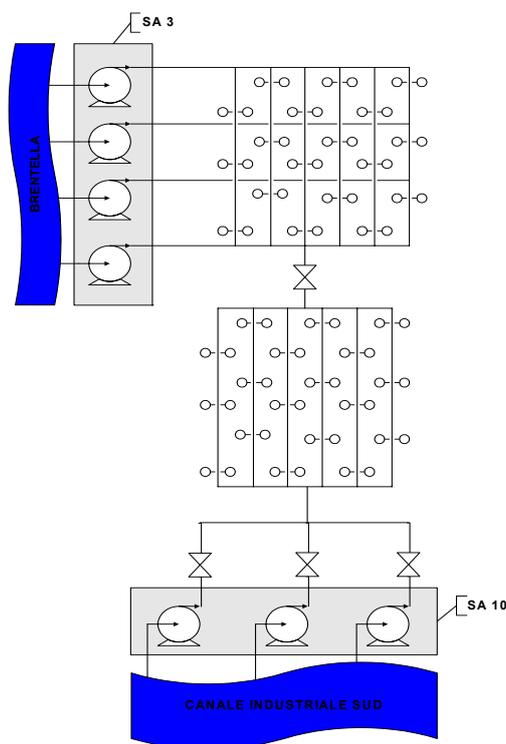


Figura 16: Schema semplificato rete antincendio

Per il controllo della pressione di rete sono inseriti due manometri nei pressi delle due stazioni di pompaggio.

Le attività del reparto SA3 e SA10 sono state conferite, a partire dal 1 marzo 2005, alla società Consortile S.P.M. che è subentrata alla società Syndial da tale data nella titolarità e gestione del servizio.

In condizioni di non emergenza la rete viene tenuta sempre piena con l'apporto dell'acqua di fiume da torre gestita dalla società Consortile S.P.M. S.c.a.r.l., assicurando una pressione di circa 3 bar. In caso di emergenza, l'accensione delle pompe consente di ottenere una prevalenza massima di circa 10 bar assicurando pressione immediata sulla linea nelle vicinanze della stazione di pompaggio e ritardata al massimo di 2-3 minuti nelle zone più lontane. Una valvola di non ritorno permette il flusso di acqua dalle torri alla rete antincendio ma non il viceversa, onde evitare di mandare in pressione la rete dell'acqua di torre.



La rete è provvista di circa 850 idranti ciascuno dotato di 2 bocchelli da 70 mm e uno da 125 mm di diametro attraverso il quale si registra una portata a pieno regime di 11000 l/min.

La rete è inoltre fornita di scorte di prodotti estinguenti nelle seguenti quantità (comprese le scorte a magazzino e le dotazioni degli automezzi):

Tabella 7: Tipologia e scorte prodotti estinguenti

Tipologia	Quantità	Note
Schiumogeno	43 m ³	Compresa la dotazione presente negli impianti fissi
Polvere chimica	50000 kg	Compresi gli estintori portatili e carrellati
Anidride carbonica	8700 kg	Compresi gli estintori portatili e carrellati

Con cadenza settimanale vengono effettuate le prove di accensione di tutte le pompe delle 2 stazioni

È allo studio un progetto per rendere autonoma l'acqua presente nel circuito in caso di non emergenza dal sistema delle acque di torre prelevando l'acqua dal canale Brentella.

Si sta valutando anche la possibilità di inserire un sistema automatico di attivazione delle pompe delle stazioni SA3 e SA10 all'apertura di un qualsiasi monitor dislocato lungo la rete antincendio.

2.6 Elementi infrastrutturali vulnerabili

All'interno dell'area di studio sono stati individuati gli elementi infrastrutturali vulnerabili al fine di valutare, in caso di eventi incidentali rilevanti, eventuali ripercussioni che comporterebbe un aggravio per la sicurezza dei lavoratori degli stabilimenti e delle zone abitate limitrofe e per l'ambiente. Si riportano di seguito tali elementi:

- rete ferroviaria;
- rete elettrica;
- rete fognaria;
- rete acqua industriale;
- rete stradale.

2.6.1 Rete ferroviaria

Per quanto concerne la rete ferroviaria è stata riservata particolare attenzione alla complessa rete di interconnessione relativa ai raccordi ferroviari. A tal proposito sono state raccolte una serie di informazioni direttamente presso l'azienda "Esercizio Raccordi Ferroviari di Porto Marghera S.p.A." (ERF).

2.6.1.1 Premessa

Con la costruzione di Porto Marghera, dal 1917, è stata creata una complessa rete di binari, denominata "raccordo base", per collegare la stazione ferroviaria di Mestre con le singole fabbriche dotate di una rete ferroviaria interna, "raccordi particolari". Attualmente il raccordo base si estende su sei direttrici principali e assomma, tra linee e parchi, oltre 30 km di binari collegando una trentina di "raccordi particolari".

La società "Esercizio Raccordi Ferroviari di Porto Marghera S. p. A", è l'attuale gestore unico del "raccordo base", avendo in concessione dal Comune di Venezia, dal 1974 al 2023, la sua rete di binari completata da ulteriori parti in concessione demaniale e del "Consorzio obbligatorio per il nuovo ampliamento del porto e della zona industriale di Venezia - Marghera" e un contratto con le FS per l'esercizio e la manutenzione del raccordo base della zona industriale.

Per la movimentazione di cisterne o carri ferroviari sul "raccordo base" in nome e per conto dei propri soci raccordati e per le altre Aziende, che esercitano attività industriali o commerciali nella zona di Marghera, e per permettere il loro collegamento con la rete ferroviaria nazionale, le attività principali che ERF svolge sono:

- movimentazione di carri e cisterne ferroviarie, vuoti o pieni, tra la stazione di Mestre e gli utenti dell'area Industriale di Marghera;
- selezione di detti carri per utente e per destinazione;
- potenziamento e manutenzione degli impianti ferroviari gestiti.

Inoltre ERF svolge le attività di movimentazione ferroviaria all'interno di alcuni stabilimenti della Zona Industriale (come Eni Refining, Syndial, AFV Beltrame, S. Marco Petroli) e, per conto della soc. S.F.L. s.r.l. (Servizi Ferroviari e Logistici), esegue la terminalizzazione al Porto Commerciale di Marghera.

2.6.1.2 Movimentazione merci pericolose

Le merci pericolose movimentate da ERF nel "raccordo base" sono destinate o provengono dai seguenti raccordati:

- 1) Syndial S.p.A;
- 2) Solvay Fluor Italia (c/o raccordo Syndial);
- 3) Arkema (c/o raccordo Syndial);
- 4) Montefibre (c/o raccordo Syndial);



- 5) DOW Chemical (c/o raccordo Syndial);
- 6) Polimeri Europa (c/o raccordo Syndial e c/o racc. Decal);
- 7) Eni Refining & Marketing;
- 8) Decal;
- 9) S. Marco Petroli;
- 10) Veneta Lavaggi;
- 11) Centro Intermodale Adriatico (C.I.A.).

La modalità di trasporto delle merci pericolose movimentate da ERF, nel raccordo base è solo di tipo ferroviario.

Nel 2003 sono state movimentate da ERF sul raccordo base, le i merci pericolose riportate in Tabella 8 e in Tabella 9:

Tabella 8: Merci pericolose ricevute (arrivate a Mestre e portate ai vari stabilimenti della zona industriale)

Nome materia	Classificazione	N° pericolo e di identif.	Imballaggio	Ton. Movim.
Diossido di zolfo	cl 2, 2TC	268/1079	Cisterna	110
Butano (racc. Syndial)	cl. 2, 2F	23/1011	Cisterna	223
Ferrosilicio	cl.4.3, WT2	462/1408	Carro	1723
Diossido di zolfo	cl 2, 2TC	268/1079	Cisterna	570
Acrilonitrile	cl 3, FT1	336/1093	Cisterna	380
Acque nitril(liq. org. toss.) ⁴	cl 6.1, TI	60/2810	Cisterna	2027
Tricloroetilene	cl.6.1, TI	60/1710	Cisterna	11869
T etracloroetilene	cl 6.1, TI	60/1897	Cisterna	1083

Tabella 9: Merci pericolose spedite dai vari stabilimenti della zona industriale (consegnate a FS per l'inoltro a destino)

Nome materia	Classificazione	N° pericolo e di identif.	Imballaggio	Ton. Movim.
Toluendiisocianato	cl.6.1, TI	60/2078	Cisterna	273
Idrossido di sodio soluz.	cl. 8, C5	80/1824	Cisterna	2098
Fluoruro idrogeno anidro	cl.8, CTI	886/1052	Cisterna	20118
Meforex	c1.8, CTI	86/2922	Cisterna	1328
Cianidrina di acetone	cl.6.1, TI	669/1541	Cisterna	52399

⁴ Le acque nitriliche (cl.6.1, TI) vengono spedite dal deposito Decal e introdotte nello stabilimento Montefibre per lo scarico (movimento interno al "raccordo base").

Nome materia	Classificazione	N° pericolo e di identif.	Imballaggio	Ton. Movim.
Benzina	cl. 3, FI	33/1203	Cisterna	106472
Gasolio	cl. 3, FI	30/1202	Cisterna	250655
Gasolio	cl. 3, FI	30/1202	Cisterna	1105
Gasolio	cl. 3, FI	30/1202	Cisterna	26490
Acetone (da racc. Decal)	cl. 3, FI	33/1090	Cisterna	2501

Le cisterne e i carri contenenti le merci pericolose descritte nelle tabelle precedenti sono messi a disposizione dai mittenti/destinatari (per quanto riguarda le cisterne) e dalle FS per quanto riguarda i carri per le merci in sacchi, fusti o bombole. Le attività di carico/scarico competono esclusivamente ai relativi raccordati, i quali controllano l'idoneità del materiale ferroviario al carico/scarico ed emettono l'opportuna documentazione in caso di spedizione (Lettera di Vettura) consegnata direttamente a FS.

E' evidente che per effettuare il caricamento o il ricevimento di merci pericolose in ferrocisterna vengono spedite o ricevute un pari numero di cisterne vuote, generalmente non bonificate, che hanno contenuto il relativo prodotto ricevuto o da spedire.

ERF come sopra precisato, per tutto ciò che attiene alle merci pericolose, svolge solamente l'attività di movimentazione ferroviaria. Non si occupa di carico/scarico né di presa in consegna della merce in quanto agisce in nome e per conto delle società raccordate.

2.6.1.3 Procedure operative

ERF svolge la propria attività sul "raccordo base" normalmente nei giorni feriali in orario giornaliero 8 - 12 e 13 - 17. La terminalizzazione al Porto Commerciale viene eseguita con una squadra in semiturno 14 - 22 (anche nella giornata di sabato) e, se richiesto, anche con una squadra in orario giornaliero.

Le squadre di manovra sono composte da tre agenti: un macchinista e due manovratori (di cui uno con mansioni di "capotradotta").

I macchinisti e i manovratori sono tutti abilitati allo svolgimento delle loro funzioni dalle FS con il rilascio delle relative patenti, ottenute dopo una visita medica, un corso teorico/pratico (tenuto dalle FS) e una fase di apprendimento ed istruzione effettuata presso ERF.

Tutto il personale operativo è stato istruito sulle "Norme e Procedure di Sicurezza", redatte da ERF (ognuno dovrebbe averne una copia), in cui sono contenute le disposizioni alle quali i dipendenti si devono attenere durante le manovre ferroviarie e le varie attività lavorative. Sono state procedurate anche le operazioni che si devono compiere in caso di un eventuale incidente. ERF, inoltre, ha costituito una squadra di emergenza in grado di intervenire, in caso di necessità, per svolgere una prima azione di soccorso. Il personale della squadra di emergenza è stato istruito per un intervento di primo soccorso presso l'Unità Sanitaria Territoriale



delle FS, e ha partecipato ad un corso di formazione tipo "B" per la prevenzione e lotta antincendio (secondo quanto previsto dal D.M. 10/3/1998).

Tutti i locomotori sono dotati di estintori (di tipo idrico da 6 litri), di una cassetta contenente n. 3 maschere di emergenza con filtro universale di tipo ABEK per il personale di manovra e di un pacchetto di medicazione (secondo quanto previsto dal D.M. n. 388/2003). Tutti i locomotori sono dotati di apparecchio radio ricetrasmittente in collegamento continuo con i rispettivi manovratori (dotati di ricetrasmittente portatile) e con l'ufficio movimento ERF che coordina le manovre. Questo per garantire non solo una corretta esecuzione delle manovre, ma anche per poter tempestivamente comunicare con l'ufficio movimento in caso di incidenti o comunicazioni urgenti.

L'ufficio movimento o la Direzione ERF possono così richiedere l'intervento delle autorità preposte (Vigili del Fuoco, Pronto Soccorso, Forze dell'ordine, etc...) e delle squadre di emergenza dei vari stabilimenti di competenza della merce pericolosa eventualmente coinvolta in un incidente.

2.6.1.4 Modalità di trasporto

ERF svolge solamente l'attività di traino delle tradotte ferroviarie con propri locomotori e agenti.

Le merci pericolose, citate in Tabella 8 e Tabella 9, sono trasportate prevalentemente su carri cisterna e la spedizione/ricevimento viene effettuata solitamente a carro singolo o a piccoli gruppi. Fanno eccezione la Acetoncianidrina (Arkema), il Fluoruro di Idrogeno anidro (Solvay Fluor Italia), il Gasolio e la Benzina (Eni R&M Raffineria di Venezia, Decal e S. Marco Petroli) che vengono spediti principalmente a mezzo treno blocco mediamente composto da 10/12 cisterne.

Tutte le manovre sono eseguite a velocità moderata e all'interno degli stabilimenti non vengono superati i 6 km/h.

2.6.1.5 Caratteristiche del raccordo base

Il "Raccordo Base" gestito da ERF si estende su gran parte dell'area Industriale di Marghera e comprende sei direttrici principali:

- linea Petroli: dal parco di presa e consegna denominato "Breda", situato lungo via dell'Industria, fino alla raffineria Eni R&M Raffineria di Venezia di via dei Petroli;
- linea via dell'Industria: da "parco Breda" si snoda parallela a via dell'Industria fino al canale Bretella;
- linea Uva: dal parco di presa e consegna denominato "parco Nuovo", parallelo a via dell' Atomo, fino allo stabilimento ILVA di via del Commercio;
- linea Azotati: dal "parco Nuovo" a via Banchina dell' Azoto;

- linea Molini: dal "parco Nuovo" allo stabilimento Cereol di via Banchina dei Molini;
- linea EniChem-Fusina: da parco Nuovo fino all'incrocio con via Cruto, si svolge lungo via dell'Elettricità, poi, per un breve tratto, parallela alla S.S. n. 11 e poi lungo via dell'Elettronica fino alla centrale Enel di Fusina.

Gran parte del "raccordo base" si snoda parallelo a strade o zone facilmente accessibili ad automezzi o eventuali mezzi di soccorso, come si evince dalla planimetria allegata.

2.6.1.6 Rete ad alta tensione

Nell'area industriale di Porto Marghera sono dislocate tre stazioni elettriche di trasformazione e distribuzione in alta tensione a 220kV, denominate Stazioni 1[^], 3[^] e 4[^].

Tutto quanto concerne l'alta tensione (220 e 130kV) e i montanti AT/MT fino agli interruttori di arrivo MT compresi, è proprietà della società EDISON. La proprietà della società SYNDIAL inizia dalle celle a media tensione, 30 e 10kV, di distribuzione.

Stazione 1[^]. La stazione è equipaggiata con un sistema di distribuzione a 220 e 130 kV connesso alle seguenti linee:

- linea 220kV aerea da Dugale n. 209;
- linea 220kV aerea da Malcontenta n. 212;
- linea 220kV in cavo da staz. 3[^] cavo M01;
- linea 220kV in cavo da staz. 4[^] M03;
- linea 130kV area da Villabona n. 728;

A detto sistema di distribuzione si attestano inoltre una linea 130 kV in cavo per la cabina A3 (proprietà EDISON) e due trasformatori 220/130/10 kV.

I trasformatori di stazione 1[^] denominati TR1 e TR2, della potenza nominale di 66MVA, alimentano ciascuno una sbarra (A e B) del quadro a giorno a 10kV.

Dal quadro di distribuzione sono derivate le alimentazioni a 10kV per le cabine MT/BT, della zona denominata convenzionalmente "area nord" e che si riferisce ai primi insediamenti della zona (anni 50 e antecedenti).

Stazione 3[^]. La stazione è equipaggiata con un sistema di distribuzione a 220 kV connesso alle seguenti linee:

- linea 220kV in cavo da staz.1[^] cavo M01;
- linea 220kV in cavo da staz.4[^] M02.

A detto sistema di distribuzione si attestano inoltre due trasformatori, di cui uno a 220/30kV denominato TRB della potenza di 80MVA e l'altro a 220/30/10kV denominato TRA della potenza di 66MVA.

In stazione 3[^] si dispone anche dell'energia erogata da due alternatori denominati G4 (31,5 MVA) e G5 (28 MVA) che alimentano parte dei carichi di stabilimento.



La rete elettrica afferente ai generatori è interconnessa normalmente, con interruttori di parallelo, alla rete normale 10kV e 30kV. In questo modo è possibile lo scambio di energia tra le due reti.

Il trasformatore TRA (IEL 220/30/10 kV) e il trasformatore del G5 denominato TG5 possiedono un terzo avvolgimento a 10kV utilizzato per alimentare le rispettive sbarre del quadro a 10kV installato in staz.3[^].

Dalla stazione 3[^] si alimentano mediante trasformatori 30/10kV e direttamente con linee a 10kV le cabine della zona denominata convenzionalmente "area sud" che corrispondono in genere agli insediamenti industriali degli anni '60.

Stazione 4[^]. La stazione è equipaggiata con un sistema di distribuzione a 220 kV connesso alle seguenti linee:

- linea 220kV in cavo da staz.1[^] M03;
- linea 220kV in cavo da staz.3[^] M02
- linea 220kV mista (in cavo all'interno dello stabilimento ed aerea all'esterno) da Malcontenta n.213;
- linea 220kV mista (in cavo all'interno dello stabilimento ed aerea all'esterno) da Malcontenta n.214.

A detto sistema di distribuzione si attestano inoltre due trasformatori 220/30kV (TRA e TRB) della potenza di 110-145 MVA ed i cinque montanti dei generatori della centrale termoelettrica Marghera Levante (proprietà Edison).

I trasformatori TRA e TRB alimentano le sbarre A e B a 30kV della stazione 4[^]; da queste si derivano le linee della rete di distribuzione a 30kV per l'alimentazione mediante ulteriori trasformazioni a 6 e 0.4 kV, di tutta l'area denominata "nuovo petrolchimico" (insediamenti produttivi dagli anni 70 in poi).

Da questa stazione viene alimentato l'impianto cloro soda direttamente alla tensione 30 kV.

2.6.1.7 Rete a media tensione

La distribuzione elettrica è impostata secondo lo schema di distribuzione doppio radiale con commutazione automatica a zero di tensione. Questo significa che le cabine elettriche sono alimentate con due linee facenti capo a fonti indipendenti. In caso di indisponibilità di una linea o di una fonte di alimentazione il carico si trasferisce automaticamente sull'altra linea. Questo trasferimento avviene con una temporanea disalimentazione delle utenze.

Le linee di distribuzione sono costituite da cavi interrati (profondità di posa minima 0.8 m).

In alcuni casi vi sono cabine che dispongono di un'unica alimentazione, citiamo ad esempio le cabine 66, 8H, P, 56.

Tabella 10: Elenco delle cabine di proprietà SYNDIAL ed esercite dal reparto ENE/SA2

Zona	Cabine
Zona Nord	NG, S4, AM6, 69, Stazione 1A, A, 13, 15,28,31,36, S1, 18
Zona Sud	Stazione 3A, 1 H, 2H, 4H, 4Hbis, 8H, Forno Boldrocchi, 53, 25, 22, 9H, 26, 21, 3H, 19, 5H, 7H
Zona Est	Stazione 4A, 33, 34, 37, 56, P, 40, 61, Mensa 8, CS22

2.6.2 Rete fognaria

Si riporta di seguito la planimetria della rete fognaria bianca della zona industriale di Porto Marghera. In proposito si veda anche il § 2.7.

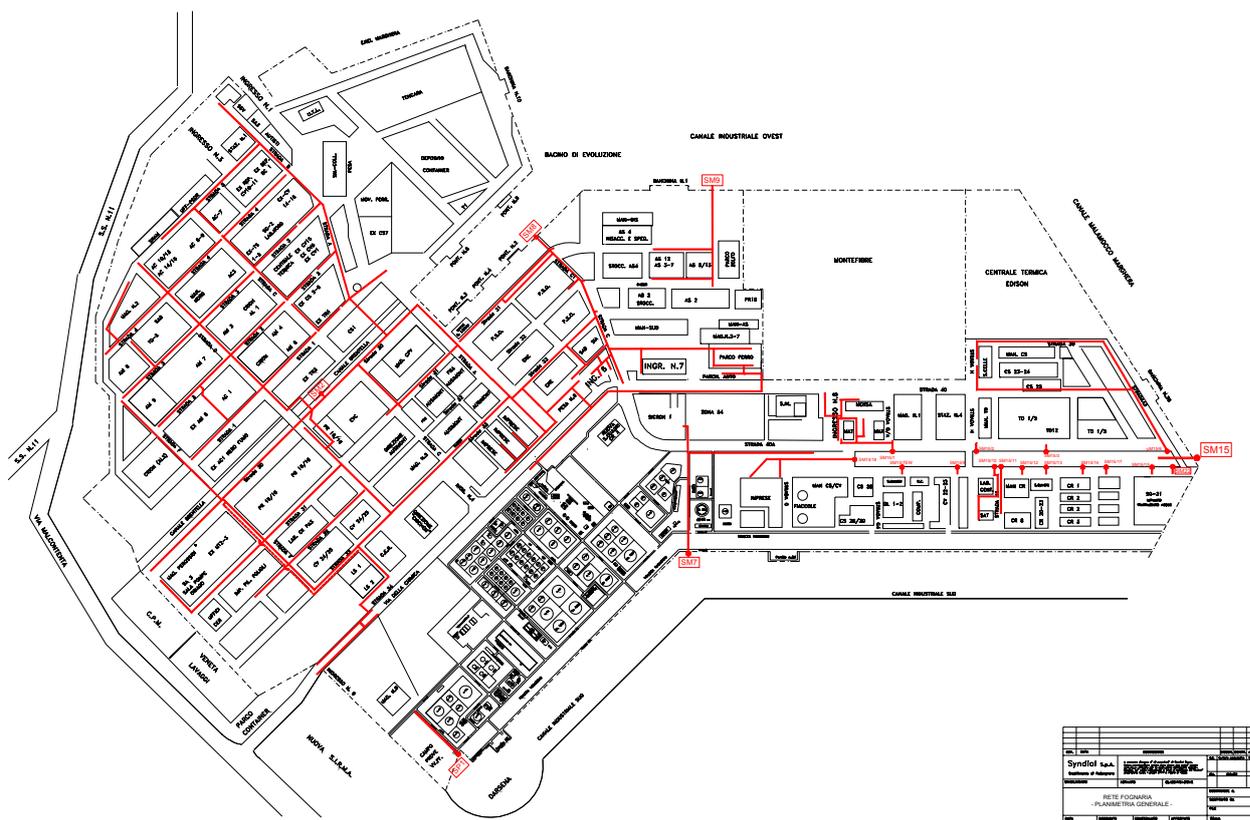


Figura 17: Rete fognaria del Petrolchimico



2.6.3 Rete acqua industriale

Le reti di distribuzione delle acque possono essere raggruppate come di seguito:

- acqua di fiume;
- acqua potabile;
- acqua di mare.

Le reti di distribuzione dell'acqua di fiume e dell'acqua potabile sono ad "anello" per cui in caso di anomalie nella rete di distribuzione è possibile comunque garantire la fornitura di acqua ai B.L. (Boundary Limits) degli impianti.

La rete di distribuzione dell'acqua di mare non è ad "anello" ma è costituita da tre rami indipendenti che si staccano dalla stazione di pompaggio ed alimentano gli utenti.

Con gli attuali assetti degli impianti di produzione Syndial e delle Società coinsediate i ritiri di acqua di fiume, comprensivi dei vettoriamenti, sono pari a 7.700 m³/h circa (valore medio ad agosto 2004; progressivo ad Agosto 2004 = 45.272.000 m³) di cui 6.250 m³/h di acqua del Brenta e 1.450 m³/h di acqua del Sile.

I 1.450 m³/h di acqua del Sile sono così ripartiti:

- 1.050 m³/h vettoriati alle diverse Società;
- 400 m³/h per la produzione di acqua semipotabile.

Di seguito vengono riportati gli utenti dell'acqua di fiume.

Tabella 11: Utenti acqua fiume

Acqua fiume (Brenta + Sile)		
Utente	Servizio fornitura	Servizio vettoriamento
S.P.M. (ex Ma.S.I.)	X	
Arkema	X	
Solvay Fluor	X	
Crion	X	
Dow Poliuretani Italia	X	
INEOS Vinyls Italia	X	
Montefibre	X	
Polimeri Europa	X	
Syndial	X	
Edison Azotati		X
Edison Marghera Levante		X
VESTA		X
ENEL		X
SAPIO		X

I ritiri di acqua potabile dall'acquedotto comunale sono attualmente pari a 78 m³/h circa (valore medio ad Agosto 2004; progressivo ad Agosto 2004 = 455.950 m³).

Di seguito vengono riportati gli utenti dell'acqua potabile:

Tabella 12: Utenti acqua potabile

Utenti acqua potabile
S.P.M. (ex Ma.S.I.)
Arkema
Solvay Fluor
Crion
Dow Poliuretani Italia:
INEOS Vinyls Italia
Montefibre
Polimeri Europa
Syndial
Edison Azotati
SAPIO
Sodexo
3VCPM
SAM

Con gli attuali assetti di produzione degli impianti Syndial e delle Società coinsediate, i ritiri di acqua di mare risultano pari a 45000 m³/h circa (valore medio ad agosto 2004; progressivo ad Agosto 2004 = 262.950.000 m³).

Di seguito vengono riportati gli utenti dell'acqua di mare.

Tabella 13: Utenti acqua di mare

Utenti acqua di mare
Polimeri Europa.
Dow Poliuretani Italia
Ineos Vinyls Italia
Syndial

Non si hanno delle condizioni di carichi minimi da garantire.

2.6.4 Rete stradale

Per quanto concerne la rete stradale si rimanda al Capitolo 6 relativo al trasporto di merci pericolose.



2.7 Scarichi dell'area industriale

Gli scarichi dell'area industriale del Petrolchimico si possono distinguere sia per la tipologia dei reflui scaricati in laguna, sia per la modalità di funzionamento.

Vi sono scarichi di acque reflue di processo, di acqua di raffreddamento, di acque meteoriche, di acque di servizio e scarichi misti di due o più tipologie precedenti.

Gli scarichi si possono dividere inoltre in scarichi continui o permanentemente attivi ed in scarichi discontinui. In taluni punti confluiscono poi diversi scarichi parziali anche di diverso tipo.

Nella tabella seguente si definiscono i criteri di classificazione e denominazione degli scarichi, la cui sigla viene seguita da un ordinale e dal nome dell'azienda di appartenenza, secondo anche la denominazione seguita dal Magistrato alle Acque.

Tabella 14: Tipologia scarichi

Sigla	Tipologia	Descrizione
SI	Scarichi industriali	Scarichi che raccolgono esclusivamente acque di processo
SP	Scarichi Pluviali	Scarichi che raccolgono esclusivamente acque meteoriche
SS	Scarichi di servizi	Scarichi che raccolgono esclusivamente acque di servizi (wc, lavabi, docce, ...)
SM	Scarichi misti	Scarichi che risultano dalla commistione di due o più tipologie di scarico

Oggetto della presente analisi sono le modalità di possibile sversamento massivo incontrollato di inquinanti in laguna. Pertanto non si focalizza l'attenzione sugli scarichi autorizzati nelle normali condizioni di esercizio, ma si valutano le possibili aree in cui gli scarichi non sono segregati da bacini o vasche di contenimento ma sono collegati direttamente con le reti di fognatura. Con tali premesse appare chiaro che viene posta particolare attenzione ai possibili scarichi derivanti da fognatura, continui o discontinui, poiché in caso di evento incidentale con fuoriuscita di sostanza pericolosa questa potrebbe essere raccolta da pozzetti, inviata in fognatura, e tramite scarico venire rilasciata in canali industriali.

Gli scarichi continui attivi del polo industriale di Porto Marghera diretti in laguna sono 21, e vengono riportati nella seguente tabella.

Tabella 15: Scarichi continui dell'area industriale

Azienda	Scarico
3V CPM	SM1
3V CPM	SM131
Alcoa	SM1
Sapio Industrie	SM1

Azienda	Scarico
Edison	SM1
Edison Marghera Levante	SM1
Edison Marghera Levante	SM2
Edison Marghera Levante	SM3
Enel Termoelettrica	SM1
Enel Termoelettrica	SI1
Enel Fusina Ovest	SM1
Enel Fusina Ovest	SI1
ENI	SM1
Nuova Sirma	SM1
Nuova Sirma	SM2
Petrolchimico	SM2
Petrolchimico	SM7
Petrolchimico	SM8
Petrolchimico	SM9
Petrolchimico	SM15
Vesta	SM1

Come si può notare, alcuni di questi scarichi appartengono ad aziende non soggette alla normativa Seveso. Tali scarichi, che non sono rilevanti ai fini del presente studio, sono comunque quelli che per quantità immettono la maggior parte delle acque scaricata in laguna.

Si ritiene più interessante valutare quali tra gli scarichi possono ricevere acque di prima pioggia da zone di impianti a rischio, quelle in cui presumibilmente potrebbero avvenire i rilasci di sostanze pericolose. A tal proposito occorre sottolineare come tutti gli impianti abbiano a disposizione dei volumi proprio per fronteggiare situazioni di emergenza ove poter eventualmente spazzare rilasci e sversamenti di sostanze pericolose. Tutti i tratturi in cui scorrono le linee di interconnecting sono separati dalla fognatura, e vanno per pendenza a volumi di raccolta. Pertanto in caso di rilascio da tubazione in tratturo questa non è ragionevolmente possibile che causi sversamento in laguna, neanche indirettamente tramite fognatura. Diverso è il discorso per le tubazioni lungo rack, in particolare quelle che corrono in zone non pavimentate o quelle che attraversano i canali industriali.

Particolare attenzione si deve porre infine a valutare gli scarichi in fognatura, poiché la maggior parte degli scarichi di emergenza o discontinui sono in diretto collegamento con i canali industriali.

La fognatura dispone di una certa capacità di accumulo ed indubitabilmente potrebbe, in caso di rilascio di sostanza pericolosa, fornire un'alta diluizione prima dello scarico in laguna. È però vero che ciò dipende dallo stato meteo-climatico nel periodo immediatamente prima e successivo allo sversamento. Pertanto è essenziale che le squadre di intervento dispongano di procedure chiare ed immediate ad indicare quali sono le caditoie che devono essere intercettate in ogni zona, per prevenire il rilascio di sostanze pericolose e acque di spegnimento in fognatura e di lì successivamente in laguna, procedure che sono già in via di emissione.



Nella figura che segue sono evidenziati gli scarichi di interesse. Gli scarichi discontinui nella maggioranza dei casi non sono chiusi fisicamente, ma sono una sorta di sfioro nei canali industriali per il sistema fognario.

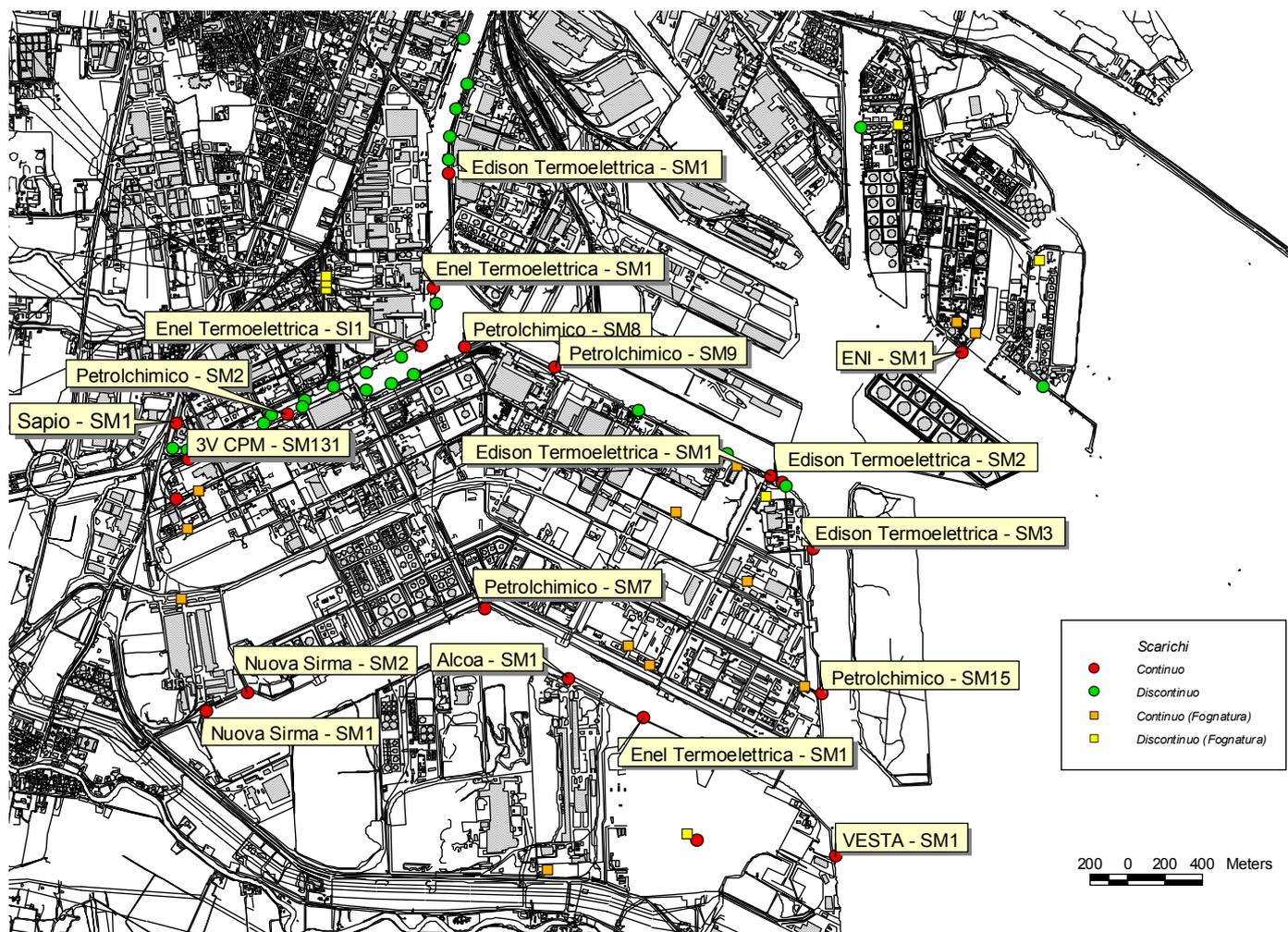


Figura 18: Scarichi dell'area industriale

2.8 Elementi ambientali e territoriali vulnerabili: l'ambiente lagunare

L'ecosistema lagunare è una delle aree naturali più importanti d'Europa, ed è sicuramente un sistema complesso sia in termini idrodinamici, sia in termini del delicato equilibrio che ha instaurato in termini di ecosistema. L'ecosistema lagunare è una delle aree naturali più importanti d'Europa, ed è sicuramente un sistema complesso sia in termini idrodinamici, sia in termini del delicato equilibrio che ha instaurato in termini di ecosistema.



Figura 19: La laguna di Venezia e le Bocche di Porto

La laguna di Venezia, situata a nord ovest nel mare Adriatico, è caratterizzata da una superficie di circa 550 Km², da un volume d'acqua di $600 \cdot 10^6$ m³ e da una profondità media di 1,2 m. Per la sua configurazione e per la sua posizione in una zona collegata al mare da tre bocche di porto (Lido, Malamocco e Chioggia), ma anche molto ricca di corsi d'acqua, mostra una morfologia singolare composta da bassifondi, velme, barene, isole e da una fitta rete di canali, che subisce un continuo rimodellamento sia ad opera di agenti naturali, sia ad opera dell'uomo, e che ne complica il modello idrodinamico di circolazione.

I tre ingressi della laguna, che permettono lo scambio di acqua con il mare Adriatico, sono larghi 500-1000 metri circa e profondi fino a 15 metri. La circolazione dell'acqua è dovuta principalmente al livello del mare agli ingressi, e la propagazione dell'onda di marea è sostenuta principalmente dai canali più profondi (fino a 15 metri) ed in seguito si estende alle zone di fondale più basso (circa 1 metro).

La sola marea astronomica ha una escursione di ± 50 centimetri durante le normali maree, ma sono state osservati livelli di marea fino a +170 cm in occasione di eventi eccezionali.

Per quanto riguarda la salinità, questa è molto variabile in tutta l'estensione della laguna, poiché risulta molto influenzata dalle disomogeneità derivanti dallo scambio tra i canali profondi e le parti più lontane dei bassi fondali. Si sono riscontrati valori minimi intorno a 22



psu⁵ e massimi di 34 psu. Come appare intuibile i valori minori di salinità sono in prossimità della costa presso le immissioni dei fiumi. Nei pressi della zona industriale la salinità risulta intorno a 27 psu.

La laguna è sottoposta ai sistemi di venti principali del mare adriatico, quello della Bora proveniente da nord est, e quello di Scirocco, proveniente da sud ovest. Il vento di Bora, il di gran lunga più forte in questa zona, soffia approssimativamente parallelo all'asse principale della laguna.

All'interno di questo territorio relativamente poco esteso coesistono una zona umida con un inestimabile patrimonio di biodiversità, una città che è uno dei luoghi più ricchi di significato per la storia e l'arte del mondo ed il polo industriale di Porto Marghera.

Per quanto riguarda il biota, negli ecosistemi marini costieri e lagunari, la comunità dei produttori primari appare molto diversificata e coinvolge più livelli funzionali quali macro e microalghe bentoniche, fitoplancton e fanerogame marine. La comunità autotrofa microalgale nella Laguna di Venezia è caratterizzata dalla coesistenza di forme pelagiche e bentoniche, soprattutto diatomee.

Anche lo zooplancton (macro e microfiltratori, meroplancton) svolge un ruolo molto importante nella dinamica produttiva degli ecosistemi lagunari.

Le specie più significative individuate sono:

- *Zosterisessor ophiocephalus*
- *Tapes philippinarum*
- *Mytilus galloprovincialis*
- *Dunaliella tertiolecta* alga
- *Paracentrotus lividus* echinodermi ricci
- *Corophium orientale* crostacei antipodi

2.9 Caratterizzazione demografica

Presso le Autorità competenti sono state raccolte le informazioni relative alla distribuzione della popolazione nell'area definita dalla perimetrazione effettuata.

È stato deciso un criterio sulla scorta dello stato dell'arte e del D.M. 9/5/2001 per individuare gli elementi demografici vulnerabili. Si sono raccolti ed utilizzati per lo studio i valori

⁵ practical salinity unit (psu): Usata per descrivere la concentrazione dei Sali disciolti nell'acqua, la scala proposta dall'UNESCO nel 1978 Practical Salinity Scale (PSS78) definisce la salinità in termini rapporto di conducibilità di un campione a quella di una soluzione di 32,4356 g di KCl a 15°C in una soluzione da 1 chilogrammo. Un campione di acqua di mare a 15°C con una conducibilità uguale a questa soluzione del KCl ha una salinità di esattamente 35 unità pratiche di salinità. In realtà in quanto rapporto di conducibilità il valore di salinità è dimensionale, ma in genere per prassi si aggiunge il termine psu (practical scale unit).

relativi al censimento del 2001, sia ai fini della valutazione del rischio collettivo, sia per una corretta futura predisposizione dei piani di emergenza esterni.



3 SCENARI INCIDENTALI ANALIZZATI DALLE AZIENDE

3.1 Fonti dei dati e modalità di conduzione dell'analisi degli scenari incidentali

Per la stesura del SIA si utilizzano i dati forniti dalle analisi di sicurezza delle aziende insediate nell'area industriale di Porto Marghera. Le aziende soggette alla legislazione Seveso possono essere soggette agli obblighi di cui all'articolo 8 oppure all'articolo 6. Le prime provvedono alla stesura di un Rapporto di Sicurezza (secondo le direttive contenute nel D.P.C.M. 31 marzo 1989), le altre forniscono informazione tramite l'allegato V del D.Lgs. 334/99 o l'analisi di rischio che effettua il Gestore dell'impianto nell'ambito del Sistema di Gestione della Sicurezza. Vengono inoltre considerate anche le valutazioni dell'autorità competente secondo l'art. 21 del D.Lgs. 334/99, per quanto riguarda le istruttorie già concluse dal CTR.

La raccolta delle predette informazioni e la successiva analisi ed omogeneizzazione rappresentano di fatto la prima fase per la valutazione e la stima dei rischi nell'area industriale. Su questi dati è necessario eseguire una serie di verifiche preliminari al fine di attestarne l'omogeneità e la consistenza, per poi passare ad una fase successiva di elaborazione per ottenere il risultato finale.

3.2 Tipologie degli scenari incidentali analizzati

Il rischio industriale è connesso, ai sensi del D.Lgs. n. 334/99, alla probabilità che "un evento quale un'emissione, un incendio o una esplosione di grande entità, dovuto a sviluppi incontrollati che si verificano durante l'attività di uno stabilimento, dia luogo ad un pericolo grave, immediato o differito, per la salute umana e per l'ambiente, all'interno o all'esterno dello stabilimento, e in cui intervengano una o più sostanze pericolose".

In Figura 20 sono riportati i possibili scenari che possono verificarsi in seguito ad una perdita di contenimento di sostanze pericolose.

Le metodologie analitiche per ottenere i dati relativi ai vari scenari incidentali, che possono verificarsi all'interno dell'impianto industriale, sono ampiamente descritte nella letteratura tecnica specialistica.

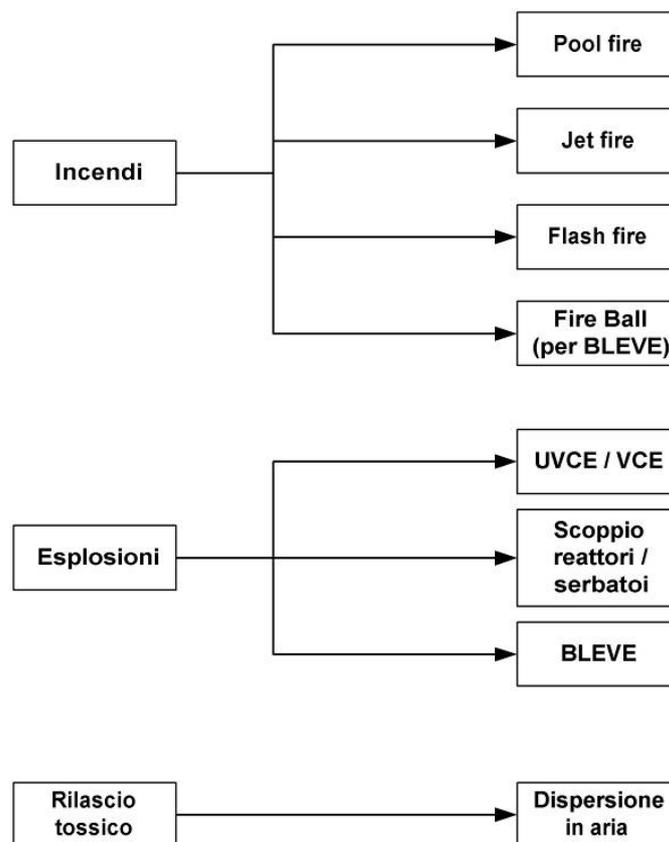


Figura 20: Scenari incidentali.

I dati forniti dalle analisi di sicurezza degli stabilimenti, sono sostanzialmente:

- le frequenze attese di accadimento (espresse solitamente in occasioni/anno): indicano quante volte è ipotizzabile che l'incidente si verifichi nell'arco di un anno;
- la magnitudo del danno: la distanza alla quale si presentano gli effetti fisici dell'incidente in questione.

Questi dati vengono calcolati secondo le tradizionali tecniche dell'analisi del rischio e attraverso l'ausilio di adeguati modelli di simulazione ampiamente convalidati in campo internazionale.

Metodologicamente si procede analizzando singolarmente le varie attività, localizzandole, individuando le ipotesi di guasto credibili, e valutandone gli effetti.

Nel Decreto del Ministero dei Lavori Pubblici del 9 maggio 2001 sono riportati i valori di soglia minimi, per ogni tipologia di scenario incidentale, al di sopra dei quali insorgono determinati effetti (vedi Tabella 16).

L'utilizzo di queste soglie è una metodologia di tipo "deterministico".

Dalle fonti si ottengono le coppie di informazioni *frequenza scenario* – *distanze di danno*, in cui la distanza è riferita, di volta in volta, ad una delle soglie sopraccitate.



Tabella 16: Valori di soglia da D.M. 09/05/2001.

Scenario Incidentale	Elevata letalità	Inizio Letalità	Lesioni irreversibili	Lesioni reversibili	Danni alle strutture / Effetti Domino
	1	2	3	4	5
Incendio (radiazione termica stazionaria)	12,5 kW/m ²	7 kW/m ²	5 kW/m ²	3 kW/m ²	12,5 kW/m ²
BLEVE/Fireball (radiazione termica variabile)	Raggio fireball	350 kJ/m ²	200 kJ/m ²	125 kJ/m ²	200-800 m ₆
Flash-fire (radiazione termica istantanea)	LFL	½ LFL			
VCE (sovrappressione di picco)	0,3 bar (0,6 bar spazi aperti)	0,14 bar	0,07 bar	0,03 bar	0,3 bar
Rilascio tossico (dose assorbita)	LC50 (30min, hmn)		IDLH		

3.3 Incongruenze riscontrate nei RdS durante lo svolgimento del SIA

Le elaborazioni condotte nello Studio Integrato d'Area sono state compiute a partire dalle informazioni contenute nelle analisi di sicurezza svolte dai gestori degli stabilimenti. Tali analisi, nonostante vengano solitamente sviluppate secondo una linea guida comune, si differenziano su alcune ipotesi poste alla base delle modellazioni degli scenari incidentali. Poiché i risultati di tali modellazioni vengono utilizzati per una comune analisi di sicurezza, appare evidente la necessità renderli omogenei a partire proprio dalle ipotesi iniziali che normalmente vengono poste. A tale scopo è stata effettuata un'operazione preliminare per verificare le ipotesi dei termini sorgenti utilizzati nei RdS. Successivamente, dove vi erano delle carenze di dati caratterizzanti alcuni scenari incidentali, sono state apportate delle modifiche ed integrazioni, in parte dai gestori, ed in parte attraverso l'utilizzo di metodologie analitiche e modelli di simulazione.

3.3.1 Condizioni meteo degli scenari incidentali

Per effettuare la modellazione della dispersione di sostanze tossiche ed infiammabili è necessaria la conoscenza di alcuni parametri in input legati alle condizioni meteorologiche, quali velocità e direzione del vento e classe di stabilità atmosferica. L'area di impatto degli scenari incidentali è notevolmente influenzata da questi parametri. In particolare le distanze

⁶ Secondo la tipologia del serbatoio

umentano al diminuire della velocità del vento e all'aumentare della stabilità atmosferica in quanto con queste condizioni il fenomeno della dispersione è sfavorito. Appare evidente quindi che per avere dei risultati completi sarebbe opportuno effettuare le simulazioni per diverse velocità del vento e classi di stabilità atmosferica.

Le analisi di sicurezza condotte dalle aziende non valutano gli effetti di uno stesso scenario incidentale in tutte le classi di stabilità e velocità del vento, ma solo per le condizioni che si presentano più frequentemente e per quelle che risultano essere più gravose, ovvero alle quali si hanno le maggiori distanze di danno. La modellazione degli scenari incidentali da parte delle aziende è stata condotta utilizzando i seguenti dati meteo più rappresentativi della zona di Porto Marghera:

- velocità del vento: 2–4 m/s;
- classe di stabilità D ed E (le più frequenti) e classe di stabilità F (la più gravosa).

I dati provengono dalle centraline anemometriche dell'Ente Zona poste a circa 40 metri di altezza (vedi §2.2). A 10 metri dal suolo, ovvero all'altezza alla quale vengono ipotizzati la maggior parte degli scenari incidentali, la velocità è di circa di 1-2 m/s (visto il profilo logaritmico della velocità del vento).

Per alcuni scenari ipotizzati non sono state fornite le distanze di danno in una delle classi D, E o F. Per tale motivo è stato necessario eseguire il calcolo utilizzando i software di simulazione S.T.A.R. e Phast. In tal modo si è potuti giungere ad omogeneizzare i risultati delle analisi di sicurezza di tutte le aziende dell'area, accorgimento indispensabile per ottenere durante le successive analisi dei risultati attendibili.

3.3.2 Frequenza degli scenari in funzione della probabilità della classe atmosferica

La frequenza con la quale si evolve un determinato scenario incidentale si calcola attraverso la costruzione del cosiddetto “albero degli eventi”, tecnica ampiamente descritta nella letteratura specialistica. La determinazione dell'area d'impatto richiede di imporre, come visto nel paragrafo precedente, una determinata classe meteo e velocità del vento, caratterizzate da una propria probabilità di presentarsi nell'arco dell'anno.

Il modo di procedere di questa fase dell'analisi differisce spesso tra un'azienda e l'altra. Infatti vi possono essere due distinti modi di procedere:

- 1) Per lo stesso scenario, le cui distanze d'impatto sono state calcolate per più classi di stabilità atmosferica, viene mantenuta la frequenza base, cioè quella ottenuta dall'albero degli eventi, senza fare distinzione per le varie classi di stabilità. Ciò significa ad esempio che non viene ridotta la frequenza di uno scenario in classe F2 considerando che questa, invece, si presenta raramente. Questo approccio risulta eccessivamente cautelativo e poco veritiero, anche in considerazione che in effetti le distanze calcolate in F2 risultano le più elevate. In tal modo, la somma delle frequenze dei vari scenari incidentali risulta essere superiore a quella dei Top Event. (vedi Figura 21). Quest'ultimo aspetto fornisce tra l'altro una forte incongruenza.

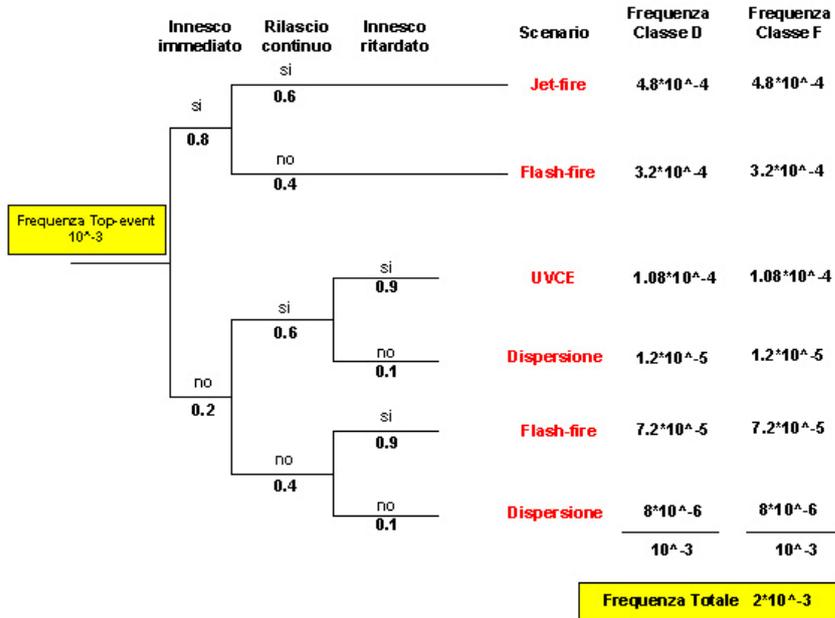


Figura 21: Albero degli eventi per il caso 1

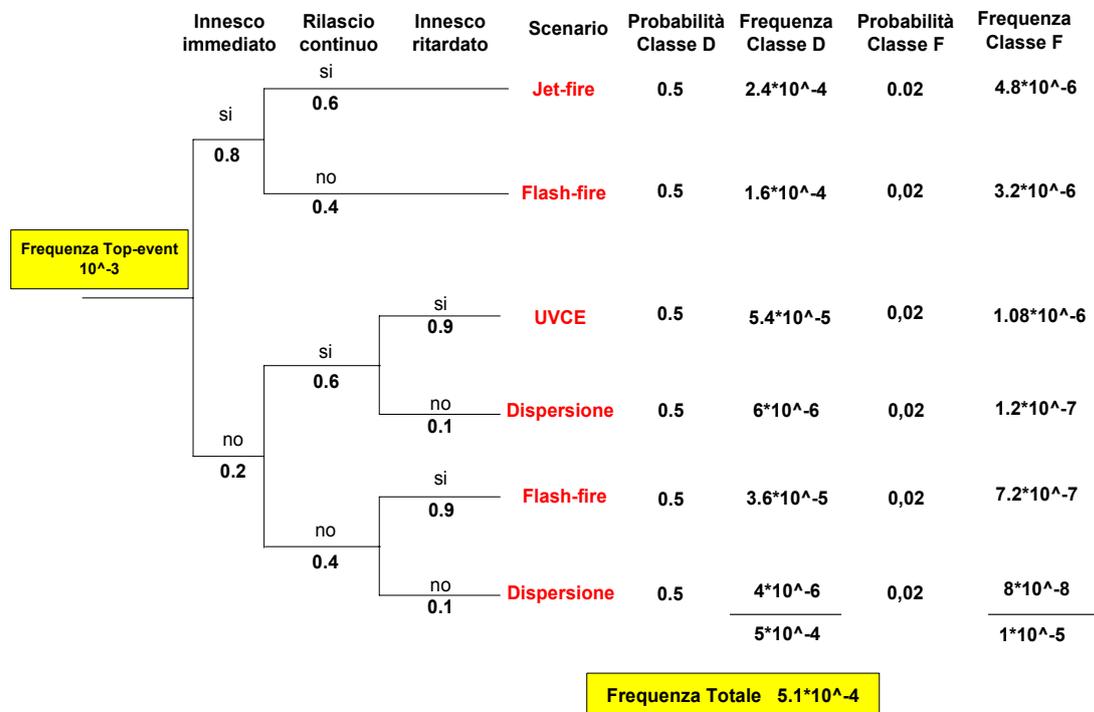


Figura 22: Albero degli eventi per il caso 2

- 2) La frequenza dello scenario calcolato per una certa classe di stabilità viene moltiplicata per la probabilità reale che tale classe si presenti. In tal modo alla distanza di danno calcolata per quella classe di stabilità viene associata frequenza reale dello scenario incidentale. Se tuttavia gli scenari non vengono considerati per tutte le varie classi meteo, ma solamente per alcune, alla fine la somma delle frequenze degli scenari sarà senz'altro inferiore a quella del Top Event (vedi Figura 22).

Poiché i dati reperiti dalle analisi di sicurezza delle aziende fanno riferimento in alcuni casi al primo modo ed in altri al secondo, al fine di omogeneizzare i dati relativi alle frequenze di accadimento è stato adottato un criterio generale: si sono considerate le effettive frequenze degli scenari (cioè quelle ottenute attraverso l'analisi con l'albero degli eventi, riportate nei vari Rapporti di Sicurezza) e, a seconda delle classi di stabilità atmosferica con cui sono stati modellati i vari rilasci, si sono moltiplicate le frequenze degli scenari per la probabilità con cui si presenta la classe atmosferica considerata (vedi Figura 2, §2.2).

3.3.3 Eventi da rotture “random” e da “operabilità”

Dall'analisi dei Rapporti di Sicurezza si è potuto osservare che la maggior parte dei guasti elementari è imputabile alle “rotture random”. Con tale termine si è soliti indicare tutte le rotture che non sono imputabili ad “errori operativi”.

Tale esame lascia una certa perplessità in relazione del fatto che dall'analisi storica di alcuni di questi eventi incidentali si osserva come in realtà questi avvengono più frequentemente a seguito di circostanze riconducibili all'analisi di operatività.

Si intravede quindi la necessità di approfondire in futuro lo studio di scenari incidentali derivanti da errori di operativi

3.3.4 Mancanza di un approccio all'effetto domino

La mancanza di una approfondita valutazione dell'effetto domino nelle analisi di sicurezza è una problematica di particolare importanza. Questo perché il verificarsi di una concatenazione di eventi incidentali può cambiare sensibilmente le aree d'impatto interessate e le frequenze di accadimento. Considerando che la probabilità dell'effetto domino e le conseguenze aumentano con la densità di apparecchiature presenti nel sito industriale, appare evidente come Porto Marghera rappresenti un tipico esempio in tal senso. Uno studio di dettaglio, correttamente sviluppato, che prenda in considerazione tutta l'area industriale, ha richiesto nuove metodologie di approccio, (si vedrà a tal proposito il Capitolo 9). In particolare sono state individuate le apparecchiature di processo potenzialmente pericolose perché in grado di innescare una catena incidentale con effetti gravosi per lavoratori, popolazione ed ambiente. Su queste poi si è condotta una analisi puntuale per determinare la probabilità di un loro coinvolgimento negli eventi incidentali primari analizzati dai gestori.



3.4 Database relativo agli scenari incidentali ipotizzati

3.4.1 Database degli scenari incidentali ipotizzati nei RdS

In Tabella 17 e in Figura 23 sono riportati rispettivamente il numero e le percentuali di tutti gli scenari incidentali ipotizzati dalle aziende nelle analisi di rischio, divisi per tipologia.

Tabella 17: Numero degli scenari incidentali ipotizzati nei Rapporti di Sicurezza

Scenari di riferimento	Numero
Dispersioni	125
Pool Fire	155
Jet Fire	128
Flash Fire	118
Fire Ball	0
Esplosioni	2
UVCE	9
Totale	537
<i>Numero sorgenti</i>	<i>270</i>

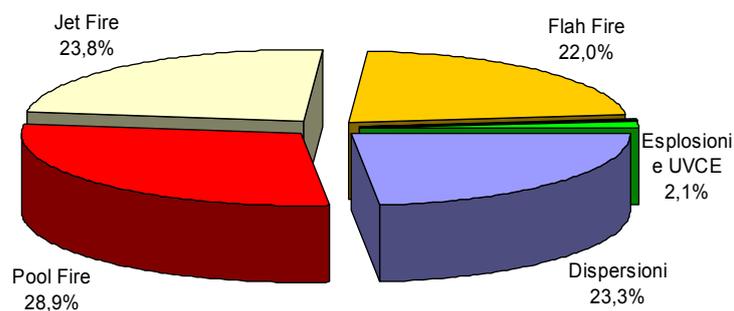


Figura 23: Valori % degli scenari incidentali ipotizzati

3.4.2 Mappa georeferenziata dell'area, scenari ipotizzati e relative zone d'impatto

Installazioni fisse

Per quanto riguarda il censimento delle sorgenti connesse con installazioni fisse, si è provveduto ad individuare, analizzare e georeferenziare i vari scenari ipotizzati nelle analisi dei rischi dei gestori. Per i top event e per gli scenari analizzati si sono omogeneizzati i dati relativi alle frequenze di accadimento top event/scenario. Inoltre si è provveduto a simulare quegli scenari incidentali che non erano stati calcolati nei rapporti di sicurezza in tutte le classi di stabilità rappresentative.

In Figura 24, Figura 25, Figura 26 e Figura 27 si riportano le mappe con gli involuipi degli effetti degli scenari incidentali ipotizzati nei Rapporti di Sicurezza.

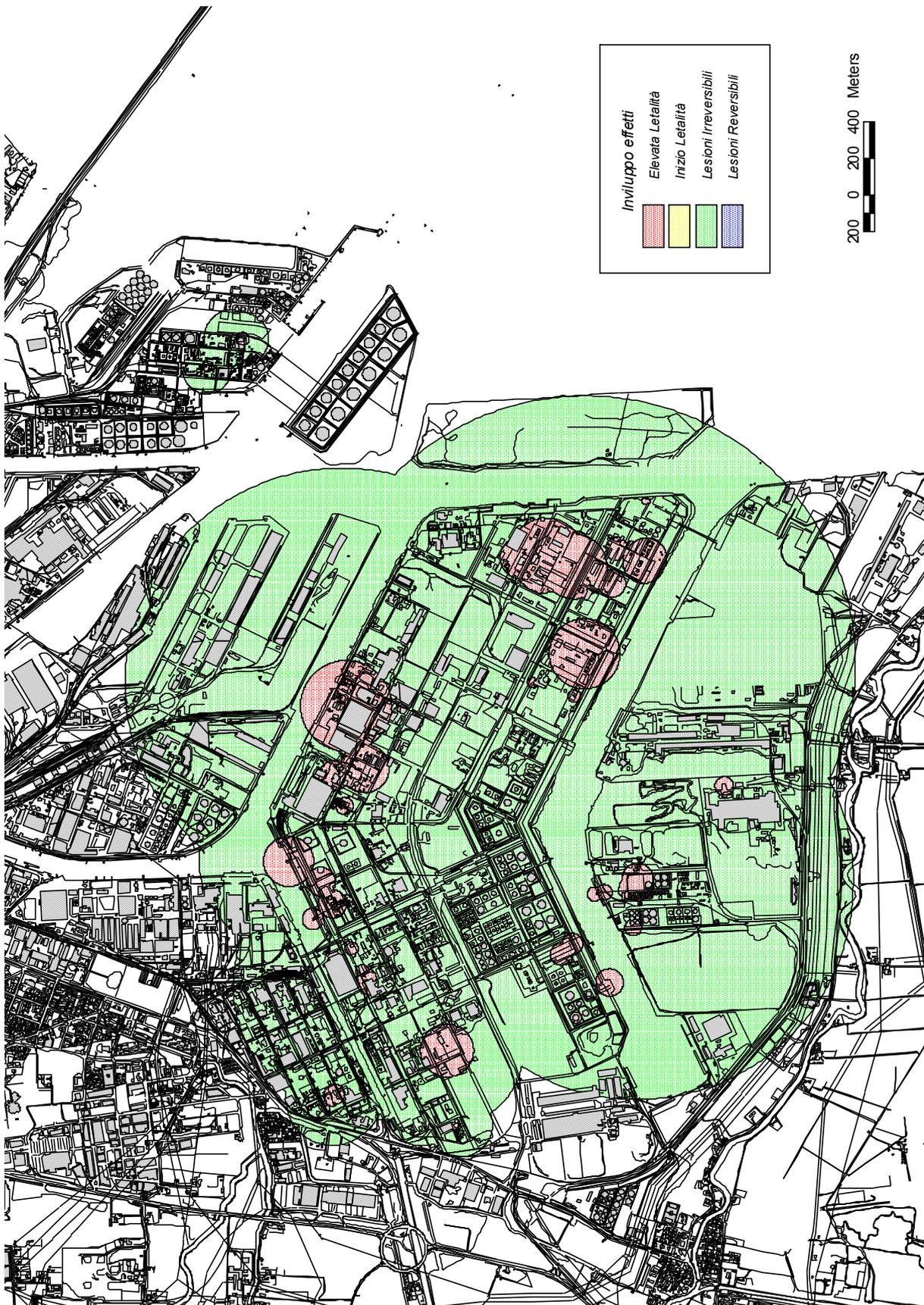


Figura 24: Inviluppo degli effetti da scenari di dispersione da RdS

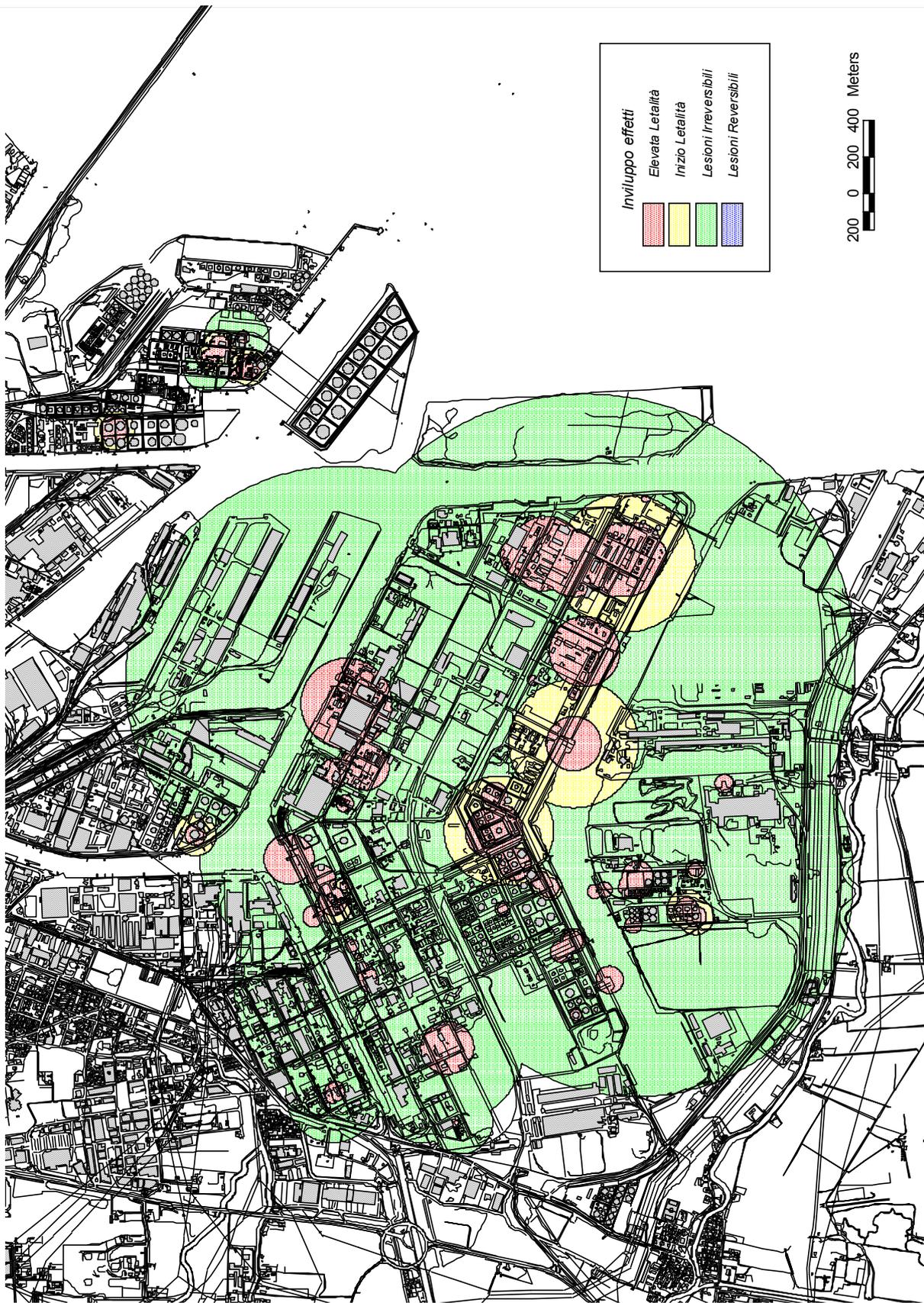


Figura 25: Inviluppo degli effetti da scenari di dispersione e flash fire da Rds

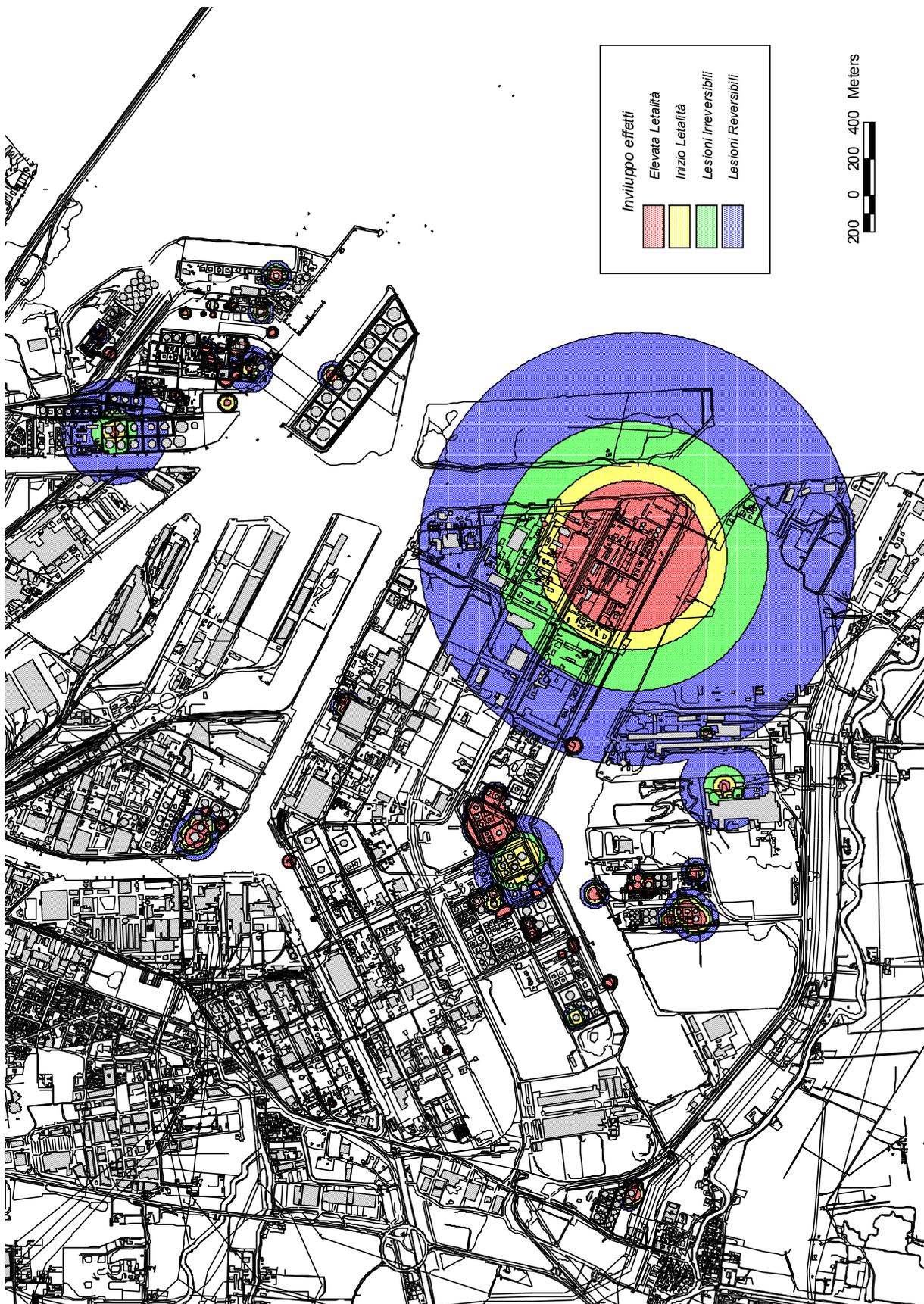


Figura 26. Inviluppo degli effetti da scenari sorgenti primari da RdS



Figura 27: Inviluppo degli effetti di tutti gli scenari da RdS



4 GLI STRUMENTI UTILIZZATI

4.1 Codice di calcolo Variar Gis

Uno strumento fondamentale utilizzato per lo Studio Integrato d'Area è senz'altro il codice di calcolo Variar Gis. Questo software permette di eseguire la ricomposizione dei rischi in aree ad elevata concentrazione di attività industriali a rischio di incidente rilevante.

Partendo dai dati incidentali forniti dalle analisi di sicurezza condotte dai gestori degli stabilimenti insediati in un polo industriale e utilizzando le informazioni territoriali e demografiche dell'area occupata, il codice permette di considerare sia il rischio individuale, rappresentato graficamente da curve iso-rischio, sia il rischio sociale, valutato tramite l'approccio delle curve F-N, associabile all'area stessa.

ARPAV ha recentemente elaborato una nuova versione del codice di calcolo Variar. Tale nuova versione, prevede una serie di modifiche e migliorie alla teoria di base ed in particolare è stata implementata una nuova metodologia per la valutazione quantitativa dell'effetto domino. Tale metodologia permette di effettuare un'analisi più approfondita dell'effettivo livello di rischio del fenomeno.

Le teorie che stanno alla base di Variar sono il frutto di una ricerca tra le conoscenze tecniche internazionali più conosciute ed importanti nell'ambito dell'analisi di rischio. Inoltre, si è studiata una metodologia per la valutazione quantitativa dell'effetto domino, che è stata inserita nel codice di calcolo e che permette una valutazione più aderente alla realtà di quello che è l'effettivo livello del rischio. Attualmente, Variar è ancora in fase di sviluppo e ad esso vengono continuamente apportate nuove migliorie, sia dal punto di vista teorico, che per quanto riguarda l'interfaccia grafico, per rendere il codice il più possibile agevole e facilmente utilizzabile da parte dell'utente.

Variar è user-friendly e completamente compatibile con gli standard GIS attualmente presenti nel mercato mondiale, quindi notevolmente più semplice da utilizzare per qualsiasi utente, anche per chi non ha confidenza con il programma, ma i cui risultati possono essere facilmente interpretati e utilizzati anche dagli esperti GIS. Il codice presenta le seguenti caratteristiche:

- Gli algoritmi di calcolo sono ottimizzati per permettere una migliore gestione della memoria e un minore tempo di esecuzione;
- Le curve iso-rischio sfruttano differenti tonalità di colore per rappresentare zone con rischio diverso;
- L'inserimento dei dati può avvenire sia tramite caricamento di tabelle excel o file access, sia tramite l'interfaccia GIS, con un sistema a finestre che permette, oltre al preciso e semplice posizionamento delle sorgenti, anche la definizione di tutti i parametri dei top events e degli scenari;

- Il sistema permette di mantenere in memoria e visualizzare, anche contemporaneamente, più griglie su cui effettuare il calcolo, permettendo di visualizzare in maniera semplice il risultato di più simulazioni e di poterne vedere la correlazione spaziale;
- Un sistema di finestre multiple permette di interagire in tempo reale con le impostazioni delle condizioni meteo, degli scenari da analizzare e con le griglie su cui effettuare le simulazioni, senza dover modificare file excel o access;
- Il sistema garantisce un corretto inserimento dei valori e una corretta scelta dei parametri di simulazione tramite un'efficiente sistema di gestione degli errori, anch'essa effettuata attraverso l'utilizzo di finestre che avvertono l'utente appena inserisce o sceglie un valore fuori range.

4.1.1 Descrizione dei dati in ingresso

DENSITA' DI POPOLAZIONE

Per quanto riguarda il calcolo delle curve FN, il codice valuta la densità di popolazione e di lavoratori all'interno dell'area presa in considerazione, oltre ai punti sensibili, quelli cioè dove si possono trovare elevate concentrazione di popolazione, come ad esempio asili, scuole, chiese, ospedali, ecc..

DATI SU BASE ANNUA

Variar utilizza i dati relativi alla distribuzione della popolazione sia in tutti i 12 mesi dell'anno, che tra giorno e notte.

Analogamente si richiede anche di inserire i dati meteo per i 24 momenti dell'anno di cui sopra: i dati di cui si necessita sono in pratica quelli relativi alla distribuzione con cui si presentano le varie classi di stabilità atmosferica nella zona, la direzione del vento, nonché la sua velocità.

DIMENSIONE DELLA GRIGLIA

Per quanto riguarda le dimensioni della griglia che ricopre l'intera area su cui si vuole attuare la ricomposizione del rischio, servono in input sia le dimensioni orizzontali o verticali della stessa, sia il numero di nodi in cui si vuole suddividere la griglia. E' possibile modificare direttamente le dimensioni della griglia stessa (che può essere quindi un qualsiasi rettangolo) nel momento in cui essa compare sopra la cartografia. In tal modo si possono considerare altre aree se queste sono state omesse, oppure è possibile ridurre le dimensioni all'area effettivamente d'interesse, così da diminuire il numero di iterazioni che opera il compilatore: in tal modo si incrementa la velocità di calcolo. Fissando poi le dimensioni dei nodi, il loro numero varia automaticamente a seconda delle dimensioni scelte dall'utente.

PROBABILITA' DI ACCADIMENTO

La probabilità di accadimento di uno scenario incidentale viene suddivisa nei dodici mesi dell'anno e per ogni mese, resa unitaria in tal caso la "probabilità mensile", si suddivide in probabilità che l'incidente avvenga di giorno o di notte. Si può esemplificare il tutto inse-



rendo i dati in una tabella, nella quale si inseriscono i dati relativi alla probabilità di accadimento, per ogni scenario incidentale.

I dati in input sono la “Prob mese” (cioè la probabilità con cui lo scenario "i" si può presentare nei vari mesi dell'anno) e la probabilità “Prob. N/D” (cioè quella con cui lo scenario in un mese si potrebbe presentare di giorno o di notte). In questo modo si può ripartire la frequenza dello scenario incidentale considerato, in 24 momenti "m" dell'anno (12 mesi per ognuno dei quali si ha la probabilità di notte e di giorno).

Nelle analisi di sicurezza, solitamente, gli scenari incidentali sono calcolati solo per qualche classe di stabilità e qualche velocità del vento. Questo per evitare la modellazione di uno stesso scenario per un gran numero di condizioni al contorno. In particolare, ad esempio, si calcolano le distanze di danno per la classe D ed E, in quanto si presentano più frequentemente, e per la classe F (poiché in tal caso le dispersioni arrivano alle maggiori distanze, ed è quindi la più conservativa). Per quanto riguarda poi la velocità del vento che viene considerata nella modellazione, si fa riferimento solitamente a 2 m/s, poiché è quella che si presenta con maggior probabilità ad una altezza di interesse di 10 m dal suolo. Tuttavia non tutte le aziende forniscono i dati relativi agli scenari incidentali con le stesse condizioni al contorno. Variar è strutturato in modo da permettere l’inserimento degli scenari per qualsivoglia condizioni al contorno, fornendo in input la frequenza con cui lo scenario si presenta (quella cioè che risulta dall’albero degli eventi), senza considerare la frequenza delle classi meteo: il codice provvederà a calcolarsi la probabilità con cui lo scenario si può presentare nelle varie classi. Per quanto riguarda le distanze di danno, visto che queste dipendono dalle condizioni al contorno (soprattutto le dispersioni), si mantengono quelle fornite dall’analisi di sicurezza (Variar infatti, non è un modello di simulazione degli scenari incidentali, ma attinge i dati già calcolati). Le classi di stabilità che non sono state prese in considerazione nella modellazione, verranno incorporate da Variar automaticamente in una delle classi che invece è stata considerata, considerando per queste la stessa distanza di danno della classe di riferimento.

Questo passaggio, nonostante porti a dei risultati cautelativi, risulta essere indispensabile per omogeneizzare i dati forniti dai gestori delle varie aziende operanti sul territorio.

E’ chiaro comunque che in quante più classi viene fatta la modellazione degli scenari durante le analisi di sicurezza da parte dei gestori, tanto più si avrà una risposta aderente alla realtà e meno catastrofica.

PROBABILITA' DI EVOLUZIONE VERSO UN PUNTO

Per la ricomposizione del rischio è necessario determinare, per ogni punto ad una qualsiasi distanza dalla sorgente, la probabilità con cui lo scenario incidentale considerato evolva nella direzione del punto stesso. Naturalmente a questo punto emergono le complicazioni relative alla scarsa conoscenza del layout d’impianto e alla disposizione di strutture interposte tra la sorgente dell’incidente ed il punto in considerazione.

Per quanto riguarda la probabilità $p_{i,xy,m}$ che lo scenario "i", nel momento "m", evolva verso il punto P(x,y) in questione, si possono distinguere vari casi:

- 1) Se l'evento è un UVCE, un BLEVE, oppure un irraggiamento da pozza o da flash fire si può cautelativamente considerare unitaria tale probabilità, supponendo che l’incidente produca gli stessi effetti su ogni punto di una circonferenza con centro nel punto stesso in cui si trova la sorgente.

2) Nel caso di jet fire si può calcolare approssimativamente nel modo seguente:

$$p_{i,xy,m} = \alpha_{jet} / 360^\circ$$

Dove α_{jet} è l'angolo di apertura medio del jet, stimato solitamente di 20° , sulla base di osservazioni sperimentali riportate da A. L. Cude ed altri. Nel caso di dispersione, tale probabilità varia a seconda della probabilità di direzione del vento: nel codice si tiene conto di questo, in base ai dati meteo caricati nel database, come già visto.

PROBABILITA' DI PRESENZA

La popolazione, nel database di Variar, è suddivisa in 15 categorie predefinite, ad ognuna delle quali può venir assegnata una probabilità di presenza di indoor o outdoor, in uno dei 24 momenti dell'anno di cui già abbiamo accennato.

Per ogni categoria sono poi definiti dei coefficienti di mitigazione nel caso questa si trovasse all'interno: tali coefficienti differiscono a seconda del tipo di scenario incidentale.

Le categorie di popolazione in Variar sono di seguito elencate:

Categoria n° 1:	Residenti
Categoria n° 2:	Lavoratori giornalieri
Categoria n° 3:	Lavoratori turnisti
Categoria n° 4:	Studenti
Categoria n° 5:	Frequentatori di alberghi
Categoria n° 6:	Frequentatori di ristoranti, bar, pizzerie
Categoria n° 7:	Utenti luoghi turistici
Categoria n° 8:	Frequentatori di ospedali
Categoria n° 9:	Frequentatori di camping
Categoria n° 10:	Utenti luoghi di svago
Categoria n° 11:	Utenti centri sportivi indoor
Categoria n° 12:	Utenti centri sportivi outdoor
Categoria n° 13:	Utenti commercio outdoor
Categoria n° 14:	Utenti commercio indoor
Categoria n° 15:	Utenti luoghi di culto

Oltre a quanto già detto per quanto riguarda la suddivisione della probabilità di presenza della popolazione nei 24 momenti dell'anno (che chiaramente va data in input per le 15 diverse categorie), Variar utilizza dati relativi alla "mitigazione indoor" oppure "outdoor" reperiti dalla letteratura specialistica in tema di analisi del rischio, così come dati relativi alla probabilità indoor o outdoor dei residenti.

4.1.2 Modelli fisici per l'interpolazione degli effetti

I dati in input per la ricomposizione del rischio sono quelli forniti dai rapporti di sicurezza. Vengono fornite sostanzialmente le distanze a cui si hanno gli effetti fisici descritti dalle soglie presenti in normativa. In questo modo si ottengono la distanza di "inizio danno" d_2



(equivalente ad 1% di letalità) e quella di "danno elevato" \mathbf{d}_1 (equivalente ad una certa % di danno), per cui $\mathbf{d}_2 > \mathbf{d}_1$. Ad una distanza \mathbf{d} superiore a \mathbf{d}_2 ($\mathbf{d} > \mathbf{d}_2$) si avrà una probabilità di danno nulla. Per utilizzare un "modello continuo" rispetto al "modello a soglie", emerge la necessità di valutare l'effetto fisico a distanze intermedie a \mathbf{d}_1 e \mathbf{d}_2 in maniera rapida, implementando nel codice Variar dei modelli fisici per l'interpolazione degli effetti, basati su considerazioni e passaggi analitici ampiamente consolidati e descritti in letteratura.

Di seguito verranno illustrati i modelli per interpolare gli effetti fisici, a seconda delle varie tipologie di scenari incidentali.

4.1.2.1 Dispersione gaussiana in aria di nubi neutre

CALCOLO DEGLI EFFETTI FISICI IN UN PUNTO

Per il calcolo della concentrazione di una emissione tossica in funzione della distanza dal punto di rilascio, solitamente si fa riferimento alla dispersione di nubi neutre. Ogni rilascio tossico può essere esaminato sulla base di queste considerazioni, se nella fase gassosa non intervengono reazioni e se il rilascio gassoso ha una densità paragonabile a quella dell'aria.

Vari modelli fisici sono stati sviluppati sulla base di queste considerazioni ed in particolare, tra i più noti, si utilizza quello di Pasquill-Gifford, che è basato su due equazioni distinte, a seconda che lo scenario incidentale sia un rilascio istantaneo oppure continuo.

Per quanto riguarda i **rilasci continui** lungo la direzione x del vento, provenienti da sorgente puntiforme posizionata a livello del suolo, l'equazione di riferimento utilizzata per l'interpolazione è la seguente:

$$\chi(x, y, z) = \frac{Q}{\pi \sigma_y \sigma_z u} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{y^2}{\sigma_y^2} + \frac{z^2}{\sigma_z^2} \right) \right] \quad ($$

Essendo:

χ = concentrazione dell'inquinante (kg/m^3)

x, y, z = coordinate misurate dal punto di rilascio (rispettivamente: parallela, ortogonale orizzontale, ortogonale-verticale, rispetto alla direzione del vento) .

Q = portata fuoriuscita (kg/s)

u = velocità del vento considerata (m/s)

σ_y = coefficiente di dispersione orizzontale nella direzione y , ortogonale all'asse della nube (m)

σ_z = coefficiente di dispersione verticale (m)

Se invece la sorgente, sempre continua e puntiforme, è elevata, si utilizza la seguente equazione:

$$\chi(x, y, z, h) = \frac{Q}{2\pi \sigma_y \sigma_z u} \exp \left[-\frac{1}{2} \frac{y^2}{\sigma_y^2} \right] \left\{ \exp \left[-\frac{1}{2} \frac{(z-h)^2}{\sigma_z^2} \right] + \exp \left[-\frac{1}{2} \frac{(z+h)^2}{\sigma_z^2} \right] \right\}$$

Essendo:

h = altezza del rilascio (m)

Alla base di queste equazioni vi è l'ipotesi:

$$t \geq d_x / u$$

Essendo:

t = durata del rilascio (s)

d_x = distanza alla quale viene calcolata la concentrazione (m)

Nel caso di **rilasci istantanei** da sorgenti puntiformi, poste a livello del suolo:

$$\chi(x, y, z, t) = \frac{2Q^*}{(2\pi)^{3/2} \sigma_x \sigma_y \sigma_z} \exp\left\{-\frac{1}{2}\left[\frac{(x-ut)^2}{\sigma_x^2} + \frac{y^2}{\sigma_y^2} + \frac{z^2}{\sigma_z^2}\right]\right\}$$

Essendo:

σ_x = coefficiente di dispersione orizzontale nella direzione x (m) , normalmente assunto = σ_y

Q^* = massa rilasciata (kg)

Secondo tale equazione, il centro della nube è nel punto di coordinate ($x = ut$; $y = 0$; $z = 0$).

Nel caso di rilasci istantanei, da sorgente puntiforme in quota si utilizza:

$$\chi(x,y,z,t) = \frac{Q^*}{(2\pi)^{3/2} \sigma_x \sigma_y \sigma_z} \cdot \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{y^2}{\sigma_y^2}\right)\right] \cdot \left\{ \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{(z-h)^2}{\sigma_z^2}\right)\right] + \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{(z+h)^2}{\sigma_z^2}\right)\right] \right\} \cdot \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{(x-ut)^2}{\sigma_x^2}\right)\right]$$

I coefficienti di dispersione σ_x , σ_y , σ_z dipendono dalla classe di stabilità meteorologica e dalla distanza della sorgente. Questi sono stati stimati sperimentalmente; ne vengono riportate di seguito delle stime o alcune equazioni approssimate per il loro calcolo.

Tabella 18: Valori di σ_y e σ_z per rilasci puntiformi continui (Turner, 1970)

Classe di stabilità	σ_y	σ_z	Distanza
A	$0.493x^{0.88}$	$0.087x^{1.10}$	$100 < x < 300$
		$10^{[-1.67 + 0.902 \log_{10} x + 0.181(\log_{10} x)^2]}$	$300 < x < 3000$
B	$0.337x^{0.88}$	$0.135x^{0.95}$	$100 < x < 500$
		$10^{[-1.25 + 1.09 \log_{10} x + 0.0018(\log_{10} x)^2]}$	$500 < x < 2 \cdot 10^4$
C	$0.195x^{0.90}$	$0.112x^{0.91}$	$100 < x < 10^5$
D	$0.128x^{0.90}$	$0.093x^{0.85}$	$100 < x < 500$
		$10^{[-1.22 + 1.08 \log_{10} x - 0.061(\log_{10} x)^2]}$	$500 < x < 10^5$
E	$0.091x^{0.91}$	$0.082x^{0.82}$	$100 < x < 500$
		$10^{[-1.19 + 1.04 \log_{10} x - 0.070(\log_{10} x)^2]}$	$500 < x < 10^5$
F	$0.067x^{0.90}$	$0.057x^{0.80}$	$100 < x < 500$
		$10^{[-1.91 + 1.37 \log_{10} x - 0.119(\log_{10} x)^2]}$	$500 < x < 10^5$



Tabella 19: Valori di σ_y e σ_z per rilasci puntiformi istantanei (Slade, 1968)

Condizioni di stabilità	x = 100 m		x = 4000 m		Equazioni approssimate	
	σ_y	σ_z	σ_y	σ_z	σ_y	σ_z
Instabile	10	15	300	220	$0.14x^{0.92}$	$0.53x^{0.73}$
Neutra	4	3.8	120	50	$0.06x^{0.92}$	$0.15x^{0.70}$
Molto stabile	1.3	0.75	35	7	$0.024x^{0.89}$	$0.05x^{0.61}$

CALCOLO DELLE CONSEGUENZE IN UN PUNTO

Lo schema logico corretto per determinare la probabilità di danno in un punto (intesa come probabilità di letalità per il bersaglio uomo che si trova in quel punto, all'aperto, privo di qualsiasi protezione, per 24 ore al giorno e impossibilitato a scappare) è riportato nel flow chart seguente:

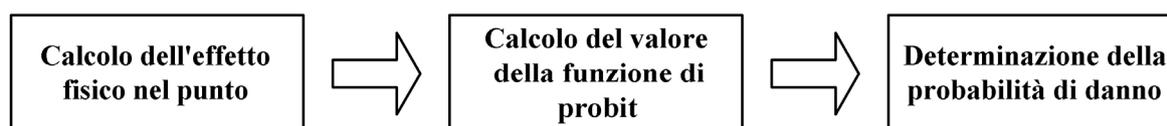


Figura 28: Calcolo della probabilità di danno in un punto

Per quanto riguarda la dispersione in aria di una sostanza tossica, dopo aver calcolato l'effetto fisico in un punto (inteso come concentrazione che si riscontra teoricamente nel punto stesso), la funzione di probit da utilizzare per determinare la probabilità di danno varia a seconda della sostanza in considerazione, ma ha comunque una forma del tipo:

$$Pr = a + b \cdot \ln(C^n \cdot t)$$

Essendo:

Pr = valore della funzione di probit;

C = concentrazione dell'inquinante (mg/m^3);

t = tempo (s)

a, b, n = parametri che dipendono dalla sostanza considerata, presenti nel database di Variar.

Dal valore della funzione di probit si determina quindi la probabilità di danno in un particolare punto d'interesse. Variar, date in ingresso le distanze alle quali si riscontrano le concentrazioni relative a IDLH e LC50, si determina la distanza a cui si ha una concentrazione pari a LC01 (che si considera come soglia di inizio letalità, cioè 1%) e per ogni distanza inferiore a questa, si estrapolano le varie concentrazioni alle varie distanze, da cui si può risalire quindi ad un valore di probit ed in seguito ad una % di letalità.

4.1.2.2 Altri scenari incidentali: calcolo degli effetti fisici e della probabilità di danno secondo Variar

Secondo la teoria di Variar, si riferiscono i dati derivanti dall'analisi del rischio a percentuali particolari di danno: in particolare, l'effetto fisico di inizio letalità viene legato all'1% di danno, mentre quello di elevata letalità viene legato ad una % di letalità variabile a seconda della tipologia di scenario incidentale considerato. Ciò che risulta da questo tipo di approccio è schematizzato nella tabella seguente.

Tabella 20: Percentuali di danno considerate da Variar

Tipologia di scenario	Danno: 1 % (riferito ad inizio letalità)	Danno: % variabile (riferito ad elevata letalità)
Esplosioni	0,14 bar	0,3 bar
Irraggiamento (stazionario)	7 kW/m ²	12,5 kW/m ²
Fire Ball	350 kJ/m ²	Raggio del Fire Ball

Le funzioni di probit utilizzate per le tre tipologie di scenari, derivano dalla letteratura tecnica riguardante l'analisi di rischio e verranno descritte di seguito. I parametri caratteristici "a" e "b" sono calcolati da un sistema di due equazioni, che legano l'effetto fisico a cui si è riferito il danno di 1% al valore di probit corrispondente di 2,67 e l'effetto fisico a cui si è riferito il danno di 100% al valore di probit corrispondente di 8,09.

4.1.2.3 Esplosione di una apparecchiatura

CALCOLO DEGLI EFFETTI FISICI IN UN PUNTO

Per l'interpolazione degli effetti fisici relativi ad una qualsiasi esplosione, si utilizza il metodo del TNT equivalente, ampiamente descritto in letteratura.

Si utilizza il grafico in cui si evidenzia la correlazione tra la "distanza scalare" (z) e il picco di sovrappressione ad una determinata distanza, i cui punti sono interpolati da una funzione implementata in Variar. La "distanza scalare" (z) si calcola a partire dalla "distanza reale" (r), secondo la seguente correlazione:

$$z = r / W^{0.33}$$

Essendo:

r = distanza dalla sorgente (m)

z = distanza adimensionale

W = quantità totale di esplosivo (kg)

$$z_{0,3 \text{ bar}} = r_{0,3 \text{ bar}} / (W)^{0.33}$$



$$Z_{0,14 \text{ bar}} = r_{0,14 \text{ bar}} / (W)^{0.33}$$

$$Z_{0,07 \text{ bar}} = r_{0,07 \text{ bar}} / (W)^{0.33}$$

Date le coppie di dati in ingresso: *picco di sovrappressione / distanza alla quale si presenta tale picco*, ed in particolare (p=0,3 bar; r_{0,3 bar}), (p=0,14 bar; r_{0,14 bar}) e (p=0,07 bar; r_{0,07 bar}).

In seguito si trova z:

$$z = r / (W)^{0.33}$$

Si risale quindi al valore di p° (picco di sovrappressione nel punto posizionato alla distanza r dalla sorgente) utilizzando il grafico tratto da “*Explosion in Air*”, Baker (1973) e “*The Effects of Nuclear Weapons*”, Glasstone (1962).

Alternativamente al grafico, si possono sfruttare le relazioni descritte da Kinney e Graham in “*Explosive Shock in Air*” ottenute da esperimenti condotti con esplosioni di 1 kg di TNT:

$$p_s = \frac{808 \cdot \left[1 + \left(\frac{z}{4.5} \right)^2 \right]}{\left[1 + \left(\frac{z}{0.048} \right)^2 \right]^{1/2} \cdot \left[1 + \left(\frac{z}{0.32} \right)^2 \right]^{1/2} \cdot \left[1 + \left(\frac{z}{1.35} \right)^2 \right]^{1/2}}$$

Da questo valore di p_s si ottiene p°:

$$p^\circ = p_s \times p_a$$

Essendo:

p_a = la pressione atmosferica espressa in Pa

Inoltre, l'impulso i_p è dato dalla seguente relazione:

$$i_p = \frac{0.067 \cdot \left[1 + \left(\frac{z}{0.23} \right)^4 \right]^{1/2}}{z^2 \cdot \left[1 + \left(\frac{z}{1.55} \right)^3 \right]^{1/2}}$$

Altri metodi più precisi, per determinare gli effetti fisici dovuti all'esplosione di un apparecchio (serbatoi in particolare) sono descritti in letteratura. Questi richiedono per ogni punto l'utilizzo di un grafico (da cui comunque si potrebbe estrapolare una tabella o una funzione continua per utilizzarli nel Variar).

CALCOLO DELLE CONSEGUENZE IN UN PUNTO

Gli effetti di un'onda di sovrappressione dipendono da vari fattori, tra cui il picco di sovrappressione, la durata della fase positiva (tempo in cui si ha l'aumento di pressione), la posizione del soggetto investito.

In letteratura sono reperibili una vasta serie di funzioni di probit per determinare gli effetti dovuti alle diverse cause di danno, come ad esempio per danni alla testa, danno al polmone, proiezione del soggetto su ostacoli, proiezione di frammenti e crollo di edifici.

Per tale motivo, per il calcolo degli effetti fisici dovuti ad esplosione si utilizza una funzione di probit i cui coefficienti vengono calcolati dalle soglie considerate nella normativa italiana.

La funzione di probit che si utilizza è descritta nel paragrafo successivo.

4.1.2.4 Esplosione non confinata di nube di vapori (UVCE)

Non è corretto utilizzare il metodo TNT equivalente per UVCE perché:

- 1) Non è ragionevole considerare puntiforme la nube;
- 2) Nel centro dell'esplosione la sovrappressione è inferiore rispetto a quella descritta dal metodo TNT;
- 3) La differente forma iniziale dell'onda d'urto;
- 4) La maggior durata temporale dell'onda.

Si trovano le relazioni proposte da Considine e Grint per determinare il picco di sovrappressione dovuto ad un UVCE. Essi utilizzano il metodo ACMH basato del metodo del TNT equivalente.

$$p^o = 138 \left(\frac{M^{1/3}}{r_C} \right)^{1.558} \quad \text{se } r < r_C; 0.05 < p^o < 1$$

$$p^o = 138 \left(\frac{M^{1/3}}{r} \right)^{1.558} \quad \text{se } r > r_C; 0.05 < p^o < 1$$

M = Massa di vapore nella nube (te);

p^o = Picco di sovrappressione (bar)

r_C = Raggio della nube (m)

r = Distanza del punto da cui si vuole calcolare la sovrappressione dal centro della nube

Gli stessi Considine e Grint citano "Canvey Report" dove si associa 50% e 1% di letalità alla sovrappressione di 0.36 e 0.18 bar rispettivamente. Si possono utilizzare questi valori per ottenere una funzione di probit con i relativi parametri "a" e "b", come di seguito riportato.



Al 50% di letalità è associato un valore probit di 5, mentre a 1% il valore 2.67. Questi risultati sono piuttosto coerenti con quanti riportati dalla normativa italiana, secondo cui al valore di 0.3 bar è associato il concetto di elevata letalità, mentre a quello di 0.14 è associato l'inizio letalità. Un approccio cautelativo è quello di associare i valori della normativa 0.3 e 0.14 bar rispettivamente al 50% e 1% di letalità.

Si ottiene quindi una funzione di probit del tipo $Pr = a + b \cdot \ln p^o$, risolvendo il sistema:

$$\begin{cases} 5.00 = a + b \cdot \ln 0.3 \\ 2.67 = a + b \cdot \ln 0.14 \end{cases}$$

Si ottengono così i valori:

$$a = 8.68$$

$$b = 3.06$$

La funzione di probit per la sovrappressione diviene:

$$Pr = 8.68 + 3.06 \cdot \ln p^o$$

Secondo questa funzione, il valore di sovrappressione a cui si avrebbe il 100% di letalità è di circa 0.82 bar.

4.1.2.5 Incendio in pozza (pool fire) o getto incendiato (jet fire)

CALCOLO DEGLI EFFETTI FISICI IN UN PUNTO

Per il calcolo dell'irraggiamento ad una determinata distanza, si utilizza il semplice modello di Hearfield, secondo cui il calore che incide in un punto è dato da:

$$I \approx \frac{Q \cdot \cos \theta}{(4 \cdot \pi \cdot R^2)}$$

Essendo:

Q = quantità totale di calore radiato

θ = angolo tra l'orizzonte e la retta che collega la sorgente con il punto d'incidenza.

CALCOLO DELLE CONSEGUENZE IN UN PUNTO

Secondo la normativa vigente, l'irraggiamento di 7 kW/m² è detto di "inizio letalità" per la popolazione esposta, mentre quello di 12,5 kW/m² provoca "elevata letalità".

Questi valori sono supportati anche dai dati reperibili in letteratura, che fornisce la seguente funzione di probit, con la quale si può determinare la probabilità di danno per esposizione all'irraggiamento:

$$Pr = -36.38 + 2.56 \ln [t \cdot (I \cdot 1000)^{4/3}]$$

Essendo:

t = tempo di esposizione all'irraggiamento (s)

I = irraggiamento (kW/m^2)

In letteratura si raccomanda di considerare un tempo di esposizione pari a circa 30 secondi, come valore cautelativo. Con questo tempo si ottiene che il valore di $7 \text{ kW}/\text{m}^2$ è associato ad un valore di probit pari a 2,67 (che corrisponde ad probabilità di danno, intesa come letalità, pari a circa 1%), mentre il valore di irraggiamento di $12,5 \text{ kW}/\text{m}^2$ è associato ad una probabilità di morte di circa 32%, in linea con quanto riporta la normativa italiana, che non definisce che percentuale si intenda per “elevata letalità”, a parte per LC50 (che si riferisce alla letalità del 50% della popolazione esposta). Per distanze intermedie a quelle a cui si riferiscono i due precedenti valori soglia, occorre calcolare il valore dell'irraggiamento e stimare quindi le conseguenze con l'utilizzo della funzione di probit, così come per distanze inferiori (a quelle superiori si ritiene nulla la probabilità): la probabilità unitaria si ha infatti per una esposizione di 30 secondi ad un irraggiamento di circa $35,5 \text{ kW}/\text{m}^2$.

4.1.2.6 Vaporizzazione esplosiva (BLEVE) e combustione di nube di vapori (Fire-Ball)

CALCOLO DEGLI EFFETTI FISICI IN UN PUNTO

Per determinare l'irraggiamento di un Fireball su di un bersaglio posto ad una determinata distanza “ x ” dal Fireball e per tutto il tempo in cui persiste il fenomeno, si utilizza l'equazione seguente:

$$I(x) = \tau \cdot E \cdot F_{21}$$

Essendo:

$I(x)$ = irraggiamento (kW/m^2)

τ = trasmissività dell'aria

E = frazione del calore irraggiato rispetto al calore totale di combustione (kW/m^2)

F_{21} = fattore di vista tra una sfera e una superficie normale alla sfera stessa

Tali valori si determinano attraverso le seguenti equazioni.

La prima di queste, che viene raccomandata da Pietersen e Huerta (1985), calcola la trasmissività dell'aria tenendo in considerazione l'umidità presente:

$$\tau = 2.02 \left(P_w \cdot (x - R_{FB}) \right)^{-0.09}$$

Dove:

P_w = pressione parziale del vapore in aria (Pa)

R_{FB} = raggio del Fireball (m)

La precedente espressione si può applicare solamente ad una distanza dalla superficie della fiamma superiore a 1,5 metri, altrimenti perderebbe di significato.

Per quanto riguarda il calcolo del flusso termico sulla superficie del Fireball, Roberts (1981) e Hymes (1983) suggeriscono:



$$E = \frac{W \cdot F_{RAD} \cdot H_C}{\pi \cdot (2 \cdot R_{FB})^2 \cdot t_{BLEVE}}$$

Essendo:

W = massa di combustibile nel BLEVE (kg)

H_C = calore di combustione (kJ/kg)

F_{RAD} = frazione del calore di irraggiamento rispetto al calore di combustione totale

t_{BLEVE} = durata del Fireball (s), che si ottiene dalla correlazione seguente:

$$t_{BLEVE} = 0.825 \cdot \left(\frac{2 \cdot R_{FB}}{6.48} \right)^{\frac{0.26}{0.325}}$$

Per il calcolo del fattore di vista si utilizza la seguente:

$$F_{21} = \frac{2 \cdot R_{FB}}{4x^2}$$

CALCOLO DELLE CONSEGUENZE IN UN PUNTO

Per determinare la probabilità di danno legata all'irraggiamento prodotto da un Fireball, si utilizzano le equazioni per la determinazione degli effetti, cioè l'irraggiamento in un determinato punto e ancora l'equazione di Probit per il calcolo della probabilità di danno.

Ad una distanza pari al raggio del Fireball si considera una letalità del 100%, per cui si ha un valore di Probit di 8,09

In questo modo si determinano gli effetti fisici legati all'irraggiamento prodotto dal Fireball, a qualsiasi distanza, avendo ipotizzato una letalità pari al 100% per distanze inferiori a quelle del raggio del Fireball e nulle per distanze superiori a quelle a cui si ha la dose termica di 350 kJ/m².

4.2 Codice di calcolo per la valutazione degli effetti da irraggiamento

La determinazione degli effetti degli scenari da irraggiamento sui serbatoi è stata valutata con l'ausilio di un modello sviluppato in collaborazione con il DICMA (Dipartimento di Ingegneria Chimica, Mineraria e delle Tecnologie Ambientali) dell'Università di Bologna. Il modello si basa sulla suddivisione del serbatoio oggetto dello studio in varie zone, dette 'nodi termici', nelle quali la temperatura viene supposta uniforme ad ogni istante di tempo.

L'andamento della temperatura dei vari 'nodi termici' è determinabile andando a risolvere il relativo bilancio energetico (discusso ampiamente nel documento "Metodologia di approccio per l'identificazione e la valutazione del rischio di effetto domino nell'industria di processo") nel quale si deve tenere conto dell'interazione di ogni nodo con i nodi circostanti ed eventualmente con l'ambiente esterno.

Si riportano di seguito i nodi caratteristici di cui è costituito il modello:

- NODO1) Parete del serbatoio a contatto con il liquido non direttamente investita dalle fiamme;
- NODO2) Parete del serbatoio a contatto con il vapore non direttamente investita dalle fiamme;
- NODO3) Parete dell'isolante al livello del liquido non direttamente investita dalle fiamme;
- NODO4) Parete dell'isolante al livello del vapore non direttamente investita dalle fiamme;
- NODO5) Parete del serbatoio a contatto con il liquido direttamente investita dalle fiamme;
- NODO6) Parete del serbatoio a contatto con il vapore direttamente investita dalle fiamme;
- NODO7) Parete dell'isolante a contatto con il liquido direttamente investita dalle fiamme;
- NODO8) Parete dell'isolante a contatto con il vapore direttamente investita dalle fiamme;
- NODO9) Liquido;
- NODO10) Vapore.

Il modello è stato realizzato per 6 tipologie di serbatoi: verticale a tetto fisso atmosferico, verticale a tetto fisso in pressione, verticale a tetto galleggiante, orizzontale atmosferico, orizzontale in pressione, sfera.

Nel caso in cui il serbatoio non sia dotato di isolante i nodi 3), 4), 7) e 8) non compaiono e, in totale, i nodi scendono a 6.

Se il serbatoio è soggetto ad un irraggiamento a distanza o ad un avvolgimento da fiamma, i nodi sulla parete saranno solo 2, ovvero il nodo a contatto con la fase liquida e quello a contatto con la fase vapore. In pratica, in queste condizioni, il serbatoio sarà suddiviso in totale in 4 nodi numerati nelle figure di sopra come 1), 2), 9), 10).

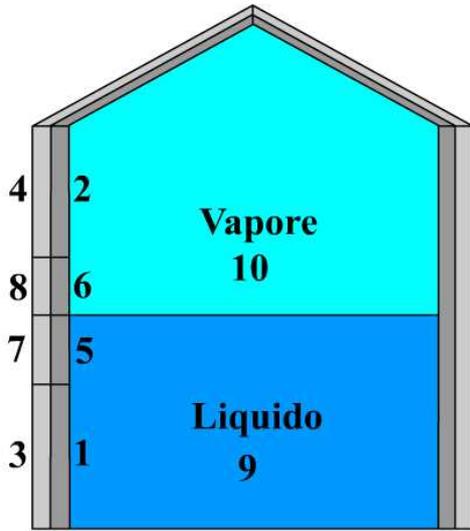


Figura 29: Rappresentazione schematica dei 'nodi termici': serbatoio atmosferico a tetto fisso



Figura 30: Rappresentazione schematica dei 'nodi termici': serbatoio atmosferico a tetto galleggiante

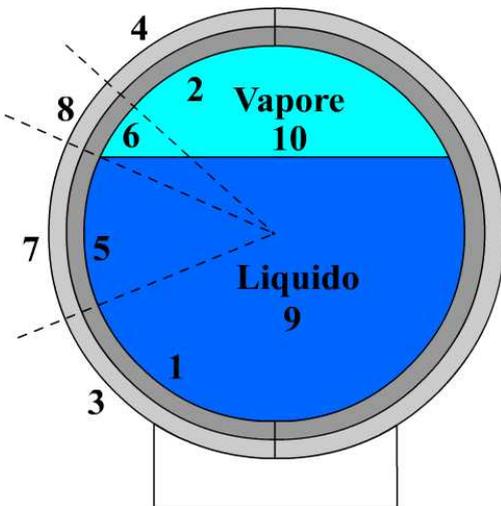


Figura 31: Rappresentazione schematica dei 'nodi termici': serbatoio orizzontale

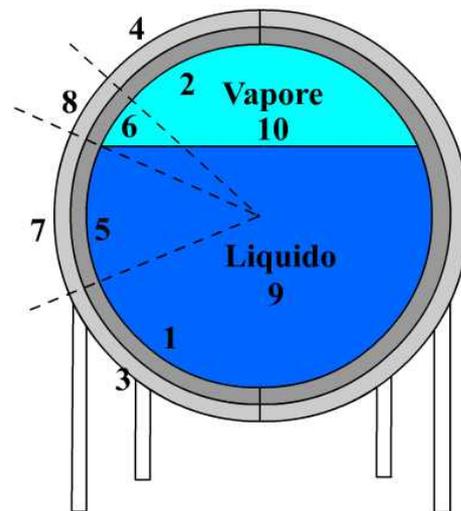


Figura 32: Rappresentazione schematica dei 'nodi termici': sfera

4.2.1 Criterio di cedimento

L'utilizzo di un modello a nodi termici esclude la possibilità di tener conto delle tensioni locali. Per tale motivo è stato adottato un criterio di cedimento basato su criteri empirici.

Un serbatoio soggetto ad irraggiamento termico subisce un innalzamento della temperatura del mantello e, per trasmissione del calore, un incremento della temperatura della sostanza contenuta.

Il materiale del serbatoio è dotato di una tensione ammissibile (tensione di rottura ridotta di un opportuno fattore di sicurezza) funzione decrescente della temperatura. Si riporta nella Figura 33, a titolo di esempio, l'andamento della tensione ammissibile per l'acciaio AISI 316 in funzione della temperatura.

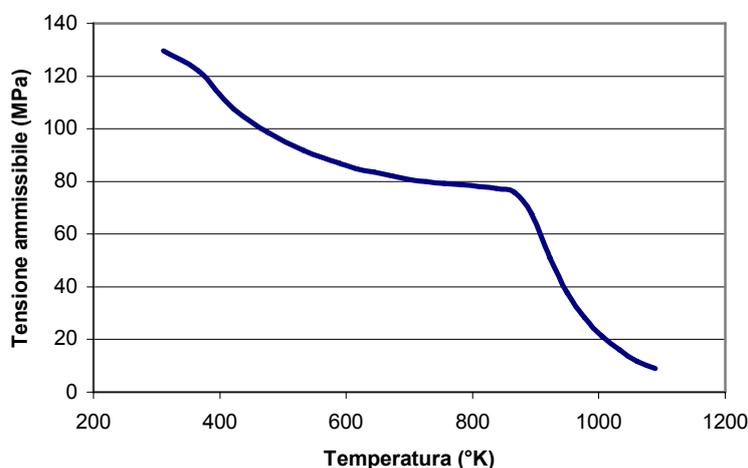


Figura 33: Andamento della tensione ammissibile con la temperatura

Al tempo stesso il serbatoio è soggetto ad una tensione equivalente, che esprime l'insieme delle tensioni a cui una struttura è sottoposta, e che è funzione delle seguenti variabili:

- Caratteristiche costruttive del serbatoio (diametro e spessore);
- Condizioni di esercizio: pressione di stoccaggio (per serbatoi in pressione) e battente di liquido (per serbatoi atmosferici).

L'incremento della temperatura del mantello a seguito dell'irraggiamento termico comporta:

- la diminuzione della tensione ammissibile del materiale;
- l'aumento della tensione equivalente a causa dell'incremento della pressione interna (aspetto preponderante nel caso di serbatoi in pressione).

Il criterio di cedimento del modello prevede il confronto tra la tensione ammissibile e la tensione equivalente: nell'istante in cui la tensione equivalente eguaglia la tensione ammissibile viene ipotizzata la rottura dell'apparecchiatura.



Per calcolare il tempo di cedimento è quindi necessario valutare, ai fini della variazione della tensione ammissibile, l'incremento della temperatura nel tempo, e, ai fini della variazione della tensione equivalente, l'incremento della pressione interna.

Si riportano di seguito le formulazioni utilizzate dal modello per valutare la tensione equivalente per le varie tipologie di serbatoi.

4.2.1.1 Serbatoi atmosferici

La tensione equivalente è definita come

$$\sigma_{eq} = \sqrt{\sigma_{circ}^2 + \sigma_{ass}^2 - \sigma_{amm} \cdot \sigma_{circ}}$$

dove la tensione circolare σ_{circ} e assiale σ_{ass} sono definite come:

$$\sigma_{circ} = \frac{P \cdot r}{s_{max}} \qquad \sigma_{ass} = \frac{M_s \cdot g}{\pi \cdot [r^2 - (r^2 - s_{max})]}$$

dove:

P: pressione interna del serbatoio (trascurando il battente);

r: raggio del serbatoio;

s_{max} : massimo spessore delle virole del serbatoio.

4.2.1.2 Serbatoi cilindrici verticali in pressione

La tensione equivalente è definita come:

$$\sigma_{eq} = \sqrt{\sigma_{circ}^2 + \sigma_{ass}^2 - \sigma_{amm} \cdot \sigma_{circ}}$$

dove la tensione circolare σ_{circ} e assiale σ_{ass} sono definite come:

$$\sigma_{circ} = \frac{P \cdot r}{s}$$

$$\sigma_{ass} = \frac{P \cdot r}{2s}$$

dove:

P: pressione interna del serbatoio (trascurando il battente);

r: raggio del serbatoio;

s: spessore della parete.

4.2.1.3 Serbatoi sferici in pressione

La tensione equivalente è definita come:

$$\sigma_{eq} = \frac{P \cdot r}{2s}$$

dove:

P: pressione interna del serbatoio (trascurando il battente);

r: raggio del serbatoio;

s: spessore della parete.

4.2.1.4 Serbatoi cilindrici orizzontali in pressione

La tensione equivalente è definita come:

$$\sigma_{eq} = \sqrt{\sigma_{circ}^2 + \sigma_{ass}^2 - \sigma_{amm} \cdot \sigma_{circ}}$$

dove la tensione circolare σ_{circ} e assiale σ_{ass} sono definite come:

$$\sigma_{circ} = \frac{P \cdot r}{s}$$

$$\sigma_{ass} = \frac{P \cdot r}{2s}$$

dove:

P: pressione interna del serbatoio (trascurando il battente);

r: raggio del serbatoio;

s: spessore della parete.

4.2.2 Dati in input

L'utilizzo del codice di calcolo richiede la conoscenza di numerosi dati in ingresso che possono essere distinti in dati del serbatoio, della sostanza e caratteristiche dell'irraggiamento.

I dati in ingresso riguardanti il serbatoio sono:

- diametro



- altezza o lunghezza
- spessore mantello (di più virole se presenti)
- % di riempimento
- pressione di progetto
- pressione di scatto della valvola di sicurezza (se presente)
- tipo di materiale

La scelta del tipo di materiale presuppone di inserire nel codice di calcolo la funzione della variazione della tensione ammissibile con la temperatura.

I dati in ingresso riguardanti la sostanza sono:

- caratteristiche termodinamiche
- T e P di esercizio.

Per quanto riguarda le caratteristiche dell'irraggiamento, il modello è in grado di simulare 3 distinte tipologie:

- 1) irraggiamento a distanza;

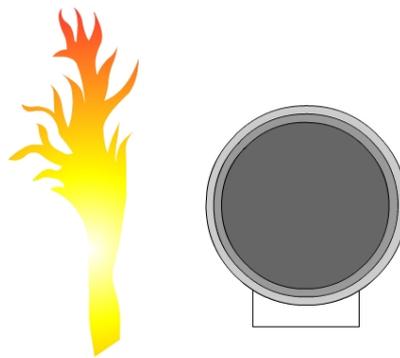


Figura 34: irraggiamento a distanza

- 2) avvolgimento da fiamme;



Figura 35: avvolgimento da fiamme

- 3) jet-fire.

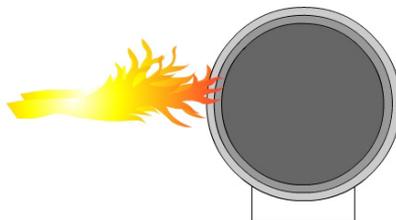


Figura 36: jet-fire

4.2.3 Modellazione sfiato da valvola di sicurezza

I serbatoi in pressione sono dotati di valvole di sicurezza, ovvero dispositivi atti a ridurre la pressione interna nel caso in cui un evento esterno, come ad esempio un irraggiamento termico, comporti un'evaporazione della sostanza e quindi un incremento di pressione nel serbatoio.

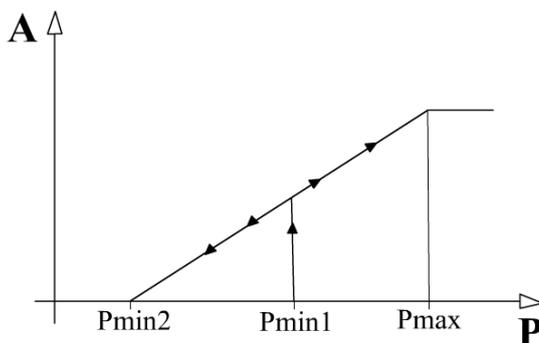


Figura 37: schema di funzionamento della valvola di sicurezza

Per la simulazione del comportamento della valvola di sicurezza è stato ipotizzato un andamento lineare, ovvero un aumento della pressione comporta una variazione lineare dell'area di efflusso. Devono essere definiti tre parametri:

- F_o : fattore di apertura ("opening pressure factor")
- F_r : fattore di reset ("reset pressure factor")
- F_{max} : fattore di massima apertura ("max pressure factor")

In pratica viene simulato il seguente comportamento:

- la valvola si apre ad una pressione $P_{min1} = P_{set} \cdot F_o$, con $F_o < 1$;
- la valvola si richiude ad una pressione $P_{min2} = P_{set} \cdot F_r$;



- la valvola raggiunge la massima apertura per una pressione pari a $P_{max} = F_{max} \cdot P_{set}$;
- la sezione di passaggio ha un andamento lineare tra P_{min2} e P_{max} ;

dove:

P_{set} : pressione a cui viene registrata l'apertura della valvola

P_{max} : la pressione di progetto del serbatoio.

4.2.4 Validazione dei risultati

Il modello a nodi termici sviluppato è stato convalidato con un approfondimento del comportamento termico e strutturale utilizzando un metodo agli elementi finiti. Tale metodo, implementato in un apposito codice di calcolo, prevede:

- la discretizzazione dell'oggetto di studio;
- analisi puntuale delle sollecitazioni dei vincoli ed il corrispondente stato pensionale.

In questo modo si è ottenuta in maniera estremamente dettagliata:

- la distribuzione della temperatura nel caso di irraggiamento da sorgente distante e da jet fire
- la distribuzione delle tensioni equivalenti e delle tensioni assiali sul mantello

4.3 PHAST Professional 6.42

Per la stima delle conseguenze di eventi incidentali che presentano un rischio per la vita e per l'ambiente è stato utilizzato il pacchetto software *PHAST Professional 6.42* prodotto dalla DNV Technica (Det Norske Veritas).

Il software PHAST permette di analizzare l'evolversi di un potenziale incidente quantificandone la severità, a partire dal rilascio iniziale, attraverso la formazione di una nube o di una pozza, fino alla sua dispersione o incendio o esplosione, applicando automaticamente i corretti modelli di trasporto e dispersione e identificando l'eventuale incidente di una sostanza infiammabile, per diverse condizioni. PHAST permette di calcolare le distanze relative alle soglie di interesse, per concentrazioni di sostanze tossiche, irraggiamento termico, e sovrappressioni da esplosione.

Per la dispersione in atmosfera di rilasci da suolo o da una certa altezza, in pressione e non, viene utilizzato il modello UDM 6.0 (Unified Dispersion Model), una revisione ed estensione in tutte le sue parti del modello originale di Woodward and Cook . Tale modello riconosce rilasci continui, istantanei, di durata definita e di durata variabile. L'Unified Dispersion Model include un modello unificato per jet, dispersione passiva e di gas/vapori pesanti tossici

ed infiammabili, allargamento della pozza ed evaporazione. Esso calcola la distribuzione di fase e la temperatura della nube utilizzando entrambe un modello termodinamico di non equilibrio e di equilibrio in assenza di reazione e un modello di equilibrio specifico per l'HF (che include gli effetti della polimerizzazione).

Per valutazioni dell'irraggiamento da incendi, forma ed intensità della fiamma, vengono utilizzati modelli basati sulle equazioni di calcolo che fanno riferimento alle norme API, ai modelli del TNO olandese o sviluppati dalla DNV.

Per le esplosioni vengono utilizzati tre modelli; il modello del TNT equivalente, il modello Multi-Energy Explosion del TNO e il modello di Baker-Strehlow.

E' presente inoltre un modello per il calcolo delle conseguenze di BLEVE di serbatoi contenenti sostanze infiammabili e non. Il modello basato sulla metodologia raccomandata dalle linee guida del CCPS (Center for Chemical Process Safety) per la valutazione delle caratteristiche di VCE, Flash fire e BLEVE, predice i parametri dello spostamento d'aria dei picchi di pressione e l'impulso positivo di fase risultante dall'esplosione di serbatoi in pressione pieni di gas, vapore, liquido sopra il normale punto di ebollizione o di una miscela di vapore e liquido.

4.4 S.T.A.R.

S.T.A.R. (Safety Techniques for Assessment of Risk), sviluppato dalle società "Prometeo S.r.l." e "Artes S.r.l.", analogamente al Phast, è un pacchetto software per la stima delle conseguenze di eventi incidentali.

Il software STAR consiste in una raccolta di diversi modelli riconosciuti da varie istituzioni e validati attraverso comparazioni con risultati sperimentali e altri modelli. Il programma permette di calcolare le conseguenze di uno scenario incidentale in modo automatico a partire dal rilascio oppure di applicare un modello specifico. STAR contiene più modelli per la simulazione dei fenomeni più complessi, quali la dispersione atmosferica, o l'esplosione di recipienti, elaborati ed inseriti nel programma allo scopo di favorire la scelta della teoria più adeguata allo scenario da simulare, sulla base dei risultati delle comparazioni e validazioni.

Per il calcolo della portata di efflusso sono adottati modelli di calcolo basati sulla teoria classica di Bernoulli. Per la valutazione delle concentrazioni in aria la scelta del modello di calcolo si basa sulla velocità di efflusso, privilegiando modelli tipo jet con alte velocità e modelli di dispersione passiva per basse velocità.

In generale, nel caso di rilasci di gas liquefatto in fase liquida si adottano le equazioni del modello HEM (Faust & Epstein 1987) riportate anche nei testi AIChE e DIERS e convalidate sulla base delle indicazioni fornite dal HSE (Health and Safety Executive).



Quando applicabile, l'evaporazione da pozza viene simulata con un modello che incorpora le equazioni del TNO e del modello SRD (SPILL) e calcola anche l'eventuale flash isentalpico.

Per lo studio della dispersione di gas o vapori pesanti con densità maggiore dell'aria sono utilizzati modelli diversi a seconda dello scenario e del tipo di riflusso:

- Per rilasci comportanti una notevole fase di flash si utilizzano modelli di tipo box tratti dalla teoria pubblicata dal SRD (Safety and Reliability Directorate – UKAEA-A): DENZ per rilasci istantanei, CRUNCH per rilasci continui.
- In considerazione delle caratteristiche delle sostanze coinvolte la scelta della simulazione istantanea o continua viene fatta sulla base della durata della fuoriuscita: con tempi inferiori a 4÷5 minuti si usano modelli istantanei, con tempi maggiori modelli continui.
- Per rilasci con basso rateo di flash o per pozze evaporanti si usa un modello basato sulla teoria che supporta anche i codici HEGADAS (Shell-API) e DEGADIS (US Coast Guard).
- Per emissioni di vapori a densità maggiore dell'aria da pozze o da sorgenti non puntiformi è adottato il modello non gaussiano di Huang, ricavato dall'analogo codice di calcolo utilizzato dal FISBAT CNR.
- Per emissioni o rilasci di gas ad alta velocità (con numero di Reynolds > 20000) si usa il modello jet di Ooms.
- Per emissioni o rilasci di vapori o di gas con velocità di efflusso contenute (da camini o sfiati) si usa il modello gaussiano ricavato dalla teoria delle norme ASME.

Per valutazioni dell'irraggiamento da incendi viene usato un modello basato sulle equazioni di calcolo delle norme API e del TNO olandese (non risultano ipotizzabili casi di BLEVE), mentre per le esplosioni di recipienti o comunque per scoppi si adotta un modello elaborato dal SwRI per conto della NASA.



5 INTERCONNECTING

5.1 Descrizione dell'ambito di studio

Lo studio comprende sia le condotte all'interno del sito industriale di Porto Marghera tra società coinsediate che le pipeline e gli oleodotti che trasportano sostanze pericolose da e verso altri siti industriali.

Le linee prese in considerazione sono quelle che contengono sostanze pericolose ai sensi del D.Lgs. 334/99, che quindi possono dar luogo ad incidenti rilevanti intesi come eventi che possano dare luogo ad un pericolo grave, immediato o differito, per la salute umana o per l'ambiente, all'interno o all'esterno dello stabilimento.



Figura 38: Linee di Interconnecting

5.2 Descrizione dell'interconnecting di sito

5.2.1 Elenco delle sostanze

L'elenco delle sostanze oggetto dello studio vengono riportate di seguito con la relativa classificazione secondo il recepimento della direttiva 2001/59/CE recante XXVIII adeguamento al progresso tecnico della direttiva 67/548/CEE, in materia di classificazione imballaggio ed etichettatura delle sostanze pericolose, e con il loro codice identificativo CAS.

Tabella 21 Sostanze pericolose

Numero indice CAS	Sostanza	Classificazione di Pericolo
7664-41-7	Ammoniaca anidra	R10; T R23; C R34; N R50
7782-50-5	Cloro	T R23; Xi R36/37/38; N R50
7697-32-2	Acido nitrico 99%	O R8; C R34
8014-95-7	Oleum 105 %	R14; C R35; Xi R37
7782-44-7	Ossigeno	O R8
74-82-8	Metano	F+ R12
67-64-1	Acetone	F R11; Xi R36; R66; R67
1333-74-0	Idrogeno	F+ R12
106-97-8	Butano	F+ R12
7647-01-0	Acido cloridrico	T R23; C R35
7647-01-0	Acido cloridrico 33%	C R34; Xi R37
584-84-9	TDI	T+ R26; Xi R36/37/38; Carc. C3 R40; Xn R 42/43; R52/53
107-13-1	Acrilonitrile	F R11; Carc.Cat 2 R45; T R23/24/25
75-01-4	CVM	F+ R12; Carc. Cat. 1 R45
107-06-2	DCE	F R11; Carc.Cat2 R45; Xn R22; Xi R 36/37/38
8002-05-9	Greggio	F+ R12; Carc.Cat 2 R45; Xi R38; N R52/53; R65; R67
74-85-1	Etilene	F+ R12
115-07-1	Propilene	F+ R12

5.2.2 Quantità movimentate

Si riportano nella tabella seguente le quantità di sostanze annualmente movimentate. Come riferimento si sono presi gli ultimi tre anni di produzione, trascurando annate non significative a causa di eventi straordinari.



Tabella 22 Sostanze trasferite all'interno dell'area di studio

Sostanza	Quantità movimentata in t/anno
Ammoniaca anidra	65000
Cloro	90000
Acido nitrico 99%	90000
Oleum 105 %	15000
Ossigeno	26000
Metano (gas naturale)	170000
Etilene	100326
Acetone	65000
Idrogeno	7000
Butano	225,7
HCl gas	87500
Acido cloridrico 33%	27000
TDI	25000
acrilonitrile	113200
CVM liquido	244000
DCE liquido	75000

Tabella 23 Sostanze trasferite in entrata/uscita dal sito industriale

Sostanza	Quantità movimentata in t/anno
Propilene	272000
Etilene	372000
Benzolo	150000
Cumene	230000
Etilbenzolo	60000
grezzo	25000000

5.2.3 Caratteristiche chimico-fisiche nelle condizioni di trasporto

Nella seguente tabella vengono riportate le condizioni operative normali di trasferimento delle sostanze pericolose.

Tabella 24 Sostanze trasferite all'interno dell'area di studio

Società	Sigla della linea	Sostanza trasportata	Temperatura	Pressione	Stato
Syndial	Z 091	Ammoniaca liquida	Ambiente	15,00	gas/liquido
Syndial	X 019	Cloro gas	40,00	7,50	gas
Syndial	X 030	Idrogeno	30,00	1,50	gas
Syndial	X 031	Idrogeno	30,00	0,20	gas

Società	Sigla della linea	Sostanza trasportata	Temperatura	Pressione	Stato
Syndial	X 032	Idrogeno	Ambiente	1,50	gas
Syndial	W 265	Acido nitrico 99%	50,00	6,00	liquido
Syndial	W 337	Oleum 105 %	50,00	6,00	liquido
Syndial	X 038	ossigeno	60,00	2,00	gas
Syndial	X 036	metano	20,00	0,10	gas
Syndial	W 241	metano	Ambiente	64,00	gas
Polimeri Europa	W 011	Acetone	Ambiente	5,00	liquido
Polimeri Europa	W 153	Toluene	Ambiente	7,00	liquido
Polimeri Europa	X 023	Etilene	Ambiente	15,00	gas
Polimeri Europa	W 260	Idrogeno	Ambiente	13,00	gas
Polimeri Europa	W 058	Butano Saturo	Ambiente	18,00	liquido
DOW	Y 007	Acido cloridrico gas	-10,00	0,45	gas
DOW	Y 002	Acido cloridrico 33%	40,00	6,00	liquido
DOW	W 230	TDI	35,00	4,00	liquido
INEOS CV 22/23	W 077	DCE	40,00	9,00	liquido
INEOS CV 22/23	W 074	Acido cloridrico	35,00	10,00	gas
INEOS CV 22/23	W 046	CVM	Ambiente	15,00	liquido
Crion Produzioni Sapio	X/066	Ossigeno	Ambiente	2,00	gas
Crion Produzioni Sapio	W/240	Idrogeno	Ambiente	45,00	gas
Montefibre		Acilonitrile	Ambiente	5,00	liquido
IES	oleodotto	Greggio	Ambiente	4,00	liquido

Tabella 25 Sostanze trasferite dal sito industriale

Società	Sostanza trasportata	Temperatura	Pressione	Stato
Polimeri Europa	Propilene	Ambiente	36-42	liquido
Polimeri Europa	Etilene	Ambiente	40-45	gas
Polimeri Europa	Benzolo	Ambiente	40-70	liquido
Polimeri Europa	Cumene	Ambiente	40-70	liquido
Polimeri Europa	Etilbenzolo	Ambiente	40-70	liquido
Raffineria di Venezia	Greggio	Ambiente	8,00	liquido
IES	Greggio	Ambiente	95,00	liquido
IES	Greggio	Ambiente	4,00	liquido



6 TRASPORTO DI SOSTANZE PERICOLOSE

6.1 Il problema del trasporto merci pericolose

L'emissione accidentale di sostanze pericolose può avvenire essenzialmente in due situazioni: durante la fase di produzione, utilizzo/deposito o durante il trasporto dal luogo di produzione ai siti di utilizzo e/o trasformazione.

Il primo caso è affrontato a livello comunitario dalla Direttiva 96/82/CE, recepita dal legislatore nazionale con D.Lgs. 334/99; per quanto riguarda invece il trasporto di merci pericolose non è presente un equivalente quadro normativo. Ci sono stati alcuni tentativi di parziale risoluzione del problema inserendo gli interporti e gli scali ferroviari tra le installazioni assoggettate a Direttiva Seveso, si è cercato di puntare su una più corretta gestione della difficile questione sicurezza nell'ambito dei trasporti (Direttiva 96/35/CE), ma non si è mai arrivati a prevedere un'effettiva analisi del rischio per le attività di trasporto. Le motivazioni possono essere identificate nell'estrema variabilità del contesto e delle modalità in cui quest'attività si realizza, dal numero considerevole di trasporti effettuati giornalmente, nel carattere transnazionale degli stessi.

Anche per questi motivi, la maggior parte delle volte, le informazioni reperite risultano essere scarse e frammentarie. Un altro aspetto riguarda la qualità dei dati raccolti, intesa come affidabilità degli stessi; una qualità elevata risulta di fondamentale importanza durante l'attività di valutazione del rischio poiché il procedimento prevede spesso di effettuare delle estrapolazioni da una quantità esigua di dati.

Il risultato di uno studio condotto al Centro Comune di Ricerca di Ispra mostra che spesso i dati storici relativi agli incidenti avvenuti durante il trasporto di prodotti chimici pericolosi sono poco affidabili. Da questa ricerca, che ha preso in esame alcuni incidenti riportati da diverse fonti autorevoli, è emerso che mentre le informazioni relative alla data e al luogo dell'incidente sono di "alta qualità", ossia mostrano una elevata corrispondenza, e quelle sulla modalità di accadimento e sul numero di morti di "media qualità", quelle riguardanti il nome e la quantità della sostanza coinvolta sono di "bassa qualità" e quindi troppo spesso non concordanti.

In Italia, per esempio, si stima che i prodotti petroliferi costituiscano circa il 7,5% del totale delle merci trasportate su strada, mentre i prodotti chimici pericolosi movimentati sono circa il 3% del totale. I prodotti infiammabili (liquidi o gas) risultano essere le sostanze più trasportate in assoluto. La situazione è illustrata nel grafico di Figura 1 (Fonte: Bertelle A. Haasstrup P., *Trasporto di merci pericolose* (Cineas CCr, Il Sole 24 Ore Libri) 1996).

Il trasporto di merci pericolose risulta essere quindi una realtà piuttosto sottovalutata sia in termini di entità che in termini di incidentalità: allo stato attuale nonostante l'elevato quan-

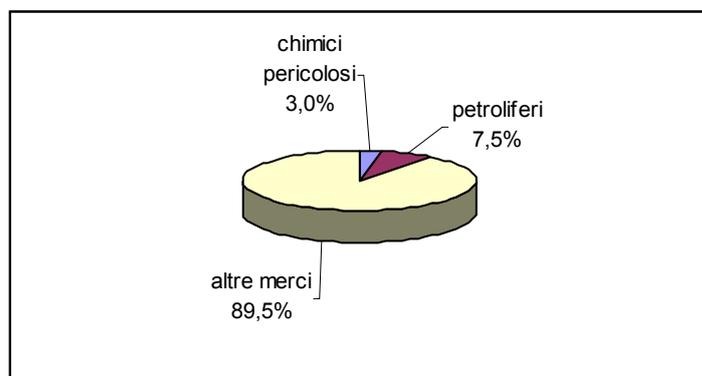


Figura 39: Incidenza merci pericolose sul totale delle merci trasportate su strada in Italia.

tativo di sostanze pericolose trasportate, non esiste ancora un concreto monitoraggio quantitativo o qualitativo dell'attività, e soprattutto non esistono in questo settore valutazioni di rischio o analisi di sicurezza mirate così come sono invece per le installazioni fisse.

Eppure alcuni studi hanno dimostrato che l'entità del rischio da trasporto di merci pericolose è paragonabile a quello relativo agli impianti fissi; in Europa gli incidenti che avvengono durante il trasporto di prodotti chimici rappresentano un terzo degli incidenti che coinvolgono prodotti chimici

in generale e sono responsabili per un terzo della perdita di vite umane.

Uno studio avente come scopo il confronto tra i rischi derivanti dal trasporto e quelli dall'impiego di sostanze pericolose in impianti fissi (Bertelle et al., 1996), ha comparato l'entità delle conseguenze derivate dagli incidenti esprimendole in numero di persone decedute. Considerando il corrispondente valore della frequenza di accadimento, si è ottenuto il seguente grafico (Figura 40) che riporta l'andamento della distribuzione degli incidenti in funzione dei parametri probabilità di accadimento - numero di morti. Si nota che l'andamento delle due "spezzate" è simile nonostante la probabilità di accadimento di incidenti negli impianti fissi sia in media pari al doppio di quella relativa al trasporto.

Inoltre alcuni studi sul rischio a livello d'area, tra cui ARIPAR - 1992, hanno dimostrato che la frequenza di accadimento degli incidenti e l'entità delle conseguenze variano a seconda della sorgente. In Figura 41 sono rappresentate le curve di rischio associate a varie sorgenti comprendenti sia gli impianti fissi sia le diverse modalità di trasporto. Risulta evidente il considerevole contributo al rischio d'area da parte del trasporto di merci pericolose.

Se ne deduce che la gravità degli incidenti nel trasporto risulta di fatto assimilabile a quella negli impianti fissi ma più difficilmente controllabile. Ciò è evidente considerando alcuni aspetti della realtà che si va ad analizzare:

- il sistema trasporti risulta essere non "confinato" all'interno di una ben definita area,
- il veicolo è in continuo movimento e si sposta nell'ambito di un sistema (la strada) in cui gli stessi parametri caratteristici cambiano in continuazione;
- sulla strada possono verificarsi interferenze con l'esterno, non c'è un controllo dettagliato sugli accessi e sulla localizzazione.

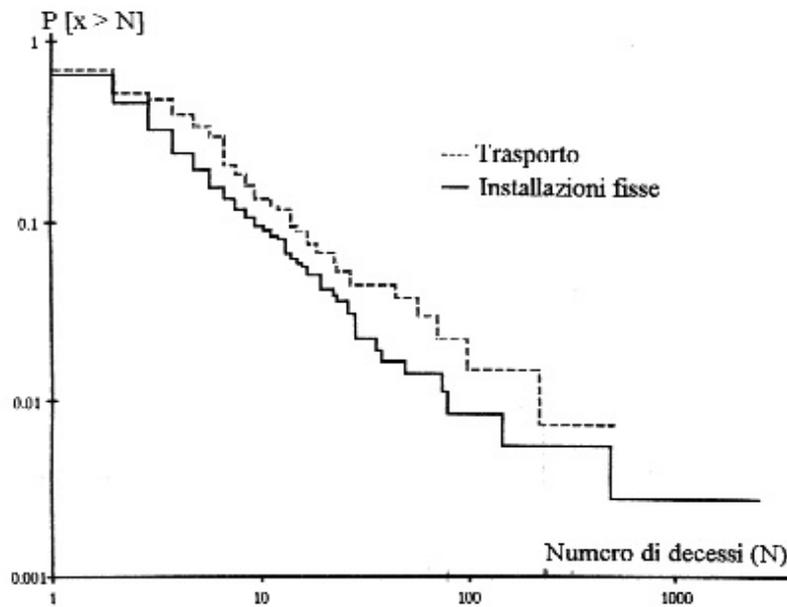


Figura 40: Andamento della distribuzione degli incidenti in funzione dei parametri probabilità di accadimento - numero di morti.

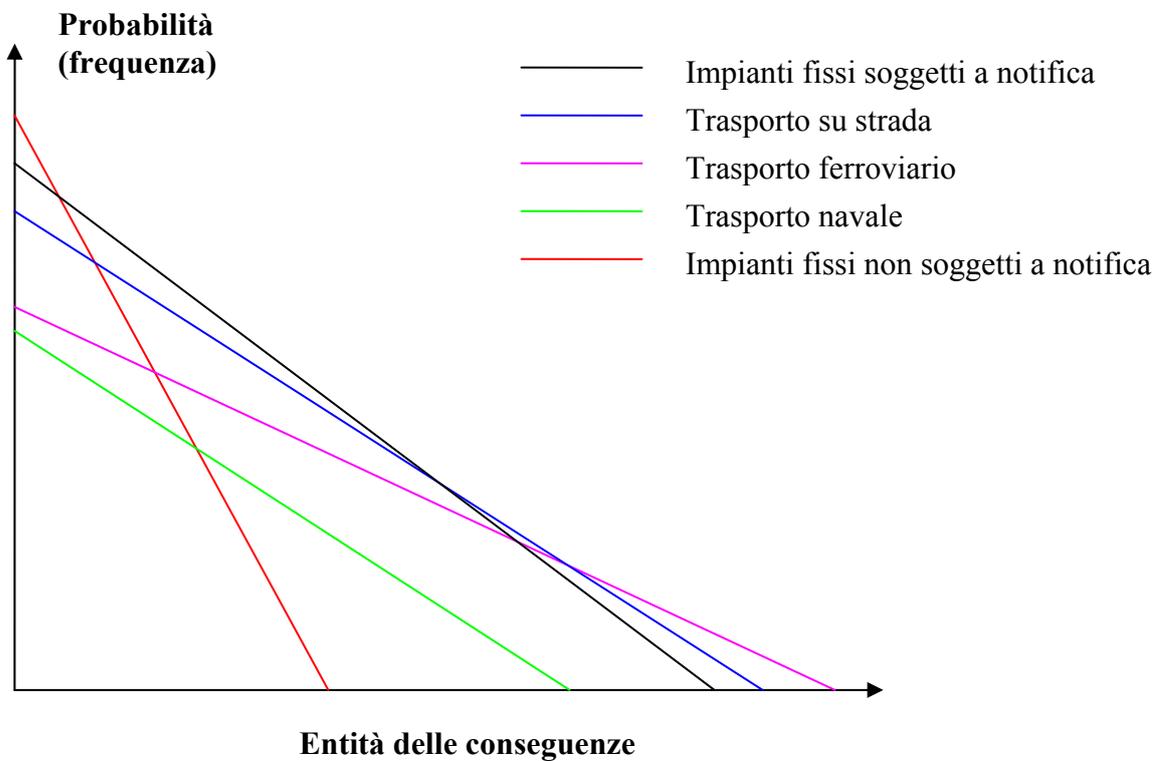


Figura 41: Curve di rischio associate a varie sorgenti

Ne risulta quindi un sistema complesso e vulnerabile, in cui concorrono diverse problematiche: quelle connesse all'affidabilità del sistema veicolo (avaria degli apparati, rottura dei componenti) e quelle della sicurezza stradale.

6.2 Organismi e regolamenti relativi al trasporto delle materie pericolose

A livello internazionale l'attività di trasporto delle materie pericolose in generale è regolamentata da convenzioni e accordi che derivano dalle raccomandazioni di due organizzazioni internazionali quali:

- Organizzazione delle Nazioni Unite (O.N.U.);
- Agenzia Internazionale dell'Energia Atomica (I.A.E.A.), solo per le materie radioattive.

Altri organismi internazionali (Organizzazione Marittima Internazionale, Organizzazione dell'Aviazione Civile Internazionale, Comitato dei Trasporti Interni della Commissione Economica per l'Europa, Commissione Centrale per la Navigazione del Reno), hanno il compito di elaborare e aggiornare i regolamenti tecnici relativi alle diverse modalità di trasporto ogniqualvolta vi siano delle nuove indicazioni da parte delle due fonti sopra citate. Si elencano di seguito i diversi regolamenti:

- R.I.D.: regolamento internazionale relativo al trasporto ferroviario di merci pericolose;
- A.D.R.: Accord European Relatif Au Transport International Des Merchandises Dangereuses Par Route, accordo europeo relativo al trasporto internazionale di merci pericolose;
- I.M.D.G.: codice internazionale marittimo per le merci pericolose;
- A.D.N.R.: accordo relativo al trasporto in acque interne di merci pericolose;
- I.C.A.O.: istruzioni tecniche allegate alla Convenzione di Chicago sull'aviazione civile.

Va precisato che tali regolamenti sono operanti solo a livello internazionale; necessitano quindi di essere ratificati o recepiti mediante disposizioni di legge nazionali per diventare operativi all'interno dei singoli Paesi contraenti.

Ai fini di questo lavoro verranno considerati in modo particolare il trasporto su strada e il trasporto su ferrovia.



6.2.1 Trasporto su strada

6.2.1.1 Norme internazionali

In Europa il trasporto stradale di materie pericolose è regolato dalle prescrizioni contenute nell'A.D.R., accordo che è stato adottato a Ginevra il 30 settembre 1957 e ratificato dall'Italia con la legge n. 1839 del 12.08.62. In seguito l'accordo è stato aggiornato più volte, l'ultima con la direttiva comunitaria 2001/7/CE recepita con D.M. 21.12.2001.

Tale accordo, è composto di poche pagine (per un totale di 17 articoli) e un protocollo d'intesa, che demanda tutte le disposizioni a due corposi allegati. Il testo, denominato anche "libro arancione", risulta essere quindi strutturato in tre sezioni contenenti:

- la prima il testo dell'Accordo e il protocollo delle sottoscrizioni,
- la seconda (Allegato A) l'elenco delle materie pericolose a cui è consentito il trasporto e le prescrizioni di etichettatura e imballaggio dei materiali,
- la terza (Allegato B) i requisiti tecnici dei mezzi adibiti al trasporto di tali sostanze.

Questo regolamento, il cui scopo è quello di garantire che le merci pericolose siano trasportate in modo adeguato in condizioni di massima sicurezza, è applicato anche nei Paesi non aderenti all'Accordo se non soggetti ad altra normativa in materia; in ogni caso, in linea di principio, l'A.D.R. prevale sulle corrispondenti norme dei Paesi aderenti.

Ciascun Paese può tuttavia porre sul proprio territorio ulteriori condizioni per il trasporto di alcune materie ritenute particolarmente pericolose.

L'Accordo specifica inoltre le materie pericolose escluse dal trasporto internazionale e quelle il cui trasporto è ammesso solo sotto determinate condizioni.

6.2.1.2 Norme nazionali

In Italia la normativa di riferimento per la regolamentazione del trasporto di merci pericolose è composta da:

- il nuovo Codice della Strada (art. 168 del D.L. n. 285 del 30.04.92) e relativo Regolamento di Esecuzione (artt. dal 364 al 370 del D.P.R. 16.12.92 n. 495);
- il D.M. del 21.12.2001, Ministero dei Trasporti.

Attualmente tuttavia restano in vigore le norme emanate ai sensi della legge n. 579 del 10 luglio 1970 in quanto si è ancora in attesa dei decreti ministeriali previsti dall'art. 168 del C.d.S. e d'altra parte non sono state emanate le disposizioni per l'allineamento delle norme nazionali a quelle internazionali previste dall'art. 2 del Decreto Ministeriale predetto. La normativa di riferimento pertanto è la seguente:

- Artt. dal 352 al 461 del Regolamento di Esecuzione del vecchio Codice della Strada;
- D.M. 5 giugno 1971;

- Decreti Ministeriali 8 e 9 agosto 1980 e successive modificazioni e integrazioni (trasporto delle merci pericolose in cisterna).

Tale impianto normativo fornisce essenzialmente elementi di prevenzione quali accorgimenti tecnici costruttivi per i recipienti ed i mezzi, procedure operative per le fasi di trasporto delle diverse sostanze e norme di comportamento per gli autisti. Le misure adottate sono quindi indirizzate al processo di “trasporto” per minimizzare gli effetti di un possibile incidente; una vera e propria prevenzione dell’evento non è stata ancora affrontata, né si intravede una possibile soluzione al problema. Come detto in precedenza, il trasporto su strada è, per natura, soggetto ad una serie di fattori esterni che sfuggono alla possibilità di prevederne gli effetti e quindi impostare una misura preventiva; in effetti eventuali misure, in tale ottica, riguarderebbero la pianificazione urbanistica (creazione di percorsi “sicuri” cioè dedicati al trasporto merci e lontani dal tessuto urbano) o la gestione del traffico veicolare (orari prestabiliti per il trasporto, scorta dei mezzi pericolosi,...) che non si dimostrano, attualmente, praticabili a livello nazionale ma solamente, ed in casi sporadici, su scala locale. Tale dimensione, in effetti, appare la più idonea per interventi di questo tipo, fermo restando la necessità di un coordinamento che renda omogenee le misure adottate.

A queste considerazioni si aggiunge la peculiarità del sistema di trasporti nella Provincia di Venezia caratterizzato dalla concentrazione di aziende nel Polo di porto Marghera, e di un terminal portuale dove transitano notevoli quantità di merci pericolose.

Per una maggiore completezza del lavoro si è quindi scelto di inserire il Porto come polo di provenienza o di arrivo delle merci:

- nel primo caso il Porto funge da “sorgente”: i mezzi caricano le merci trasportate dalle navi e le portano alle diverse destinazioni;
- nel secondo caso il Porto funge da “ricevitore” merci: accoglie i mezzi che scortano merci pericolose; queste verranno caricate su navi porta container per essere trasportate via mare.

Grazie alla collaborazione dell’Autorità Portuale, che ha fornito i documenti di autorizzazione allo sbarco di merci pericolose nel Porto di Venezia, è stato possibile identificare il tipo di merce (tramite il numero Onu), la provenienza e la destinazione della stessa: è emerso un dato interessante che registra, nel 2001, un traffico di 500 navi/anno trasportanti merci pericolose.

I dati sono stati raccolti tramite l’utilizzo di un database Access “dbPortoVenezia” a cura dell’Ufficio Protezione Civile.

6.2.2 Trasporto ferroviario

6.2.2.1 Norme internazionali e nazionali

Il trasporto ferroviario di merci pericolose in Europa è disciplinato dal regolamento RID, che fa riferimento alla Convenzione COTIF (Convenzione internazionale per il trasporto delle merci), adottata a Berna il 2/5/1980 e ratificata dall’Italia con Legge 18/12/1984 n. 976.



Tale convenzione comprende due appendici, di cui la B, recante la sigla RU/CIM raggruppa le regole uniformi concernenti il contratto di trasporto. L'allegato 1 alle RU/CIM regola il trasporto delle merci pericolose e costituisce pertanto il regolamento tecnico comunemente noto con la sigla RID.

Il RID, al pari dell'ADR per i trasporti su strada, si applica ai trasporti nazionali su ferrovia a seguito del recepimento della Direttiva Europea 96/49/CE e dei successivi aggiornamenti.

E' importante ricordare che il RID, fatte salve le ovvie differenze dovute alle diverse caratteristiche dei mezzi di trasporto, è in termini di contenuti molto simile, in alcune parti coincidente, al testo dell'ADR. Per questa ragione anche il RID viene aggiornato con periodicità biennale e attualmente è disponibile nella revisione del 2003, pubblicata sulla G.U. n. 49 del 28/2/2003.

6.3 Classificazione ADR e RID delle sostanze pericolose

L'A.D.R. e il R.I.D. classificano una sostanza pericolosa ai fini del trasporto, collocandola all'interno di una categoria o classe di pericolo.

La classe di pericolosità raggruppa materie, miscele, preparati o oggetti che presentano caratteristiche di pericolosità simili dal punto di vista fisico, chimico o biologico ed individua il pericolo principale. Di seguito sono riportate, a seconda del tipo di pericolo le 13 classi di pericolosità:

- Classe 1: Materie ed oggetti esplosivi.
- Si considera esplosiva la materia che, per reazione chimica, può emettere gas ad una temperatura, ad una pressione e ad una velocità tali da produrre danni all'ambiente circostante.
- Classe 2: Gas compressi, liquefatti o disciolti sotto pressione.
- Queste sono sostanze che hanno una temperatura critica inferiore a 50°C, oppure che a 50°C hanno una tensione di vapore superiore a 300 kPa (3 bar).
- Classe 3: Materie liquide infiammabili.
- Appartengono quelle sostanze che sono liquide o viscoso ad una temperatura non superiore ai 15°C, che hanno una tensione di vapore massima a 50°C di 300 kPa (3 bar) e un punto di infiammabilità fino a 100°C. In funzione del valore di questo ultimo parametro si identificano tre gruppi di diversa pericolosità.
- Classe 4.1: Materie solide infiammabili.
- In questo caso viene fornito un elenco delle sostanze e non un criterio di appartenenza (es. zolfo, gomma, naftalina).
- Classe 4.2: Materie soggette ad accensione spontanea.

- In questo caso viene fornito un elenco delle sostanze e non un criterio di appartenenza (es. fosforo e suoi composti, composti organometallici).
- Classe 4.3: Materie che a contatto con l'acqua sviluppano gas infiammabili.
- In questo caso viene fornito un elenco delle sostanze e non un criterio di appartenenza (metalli alcalini, polvere o trucioli di alluminio, di zinco, carburo di calcio, di alluminio).
- Classe 5.1: Materie comburenti.
- In questo caso viene fornito un elenco delle sostanze e non un criterio di appartenenza (es. perossido d'idrogeno stabilizzato, diserbanti inorganici contenenti clorati, cloriti di sodio e di potassio, concimi con nitrato di ammonio).
- Classe 5.2: Perossidi organici.
- In questo caso viene fornito un elenco delle sostanze e non un criterio di appartenenza.
- Classe 6.1: Materie tossiche.
- I parametri che distinguono le varie sostanze in base al loro grado di tossicità (molto tossiche, tossiche e nocive) sono la Ld50 (Ld = Letal dose) per ingestione e assorbimento cutaneo e di Lc50 (Lc = Letal concentration) per ingestione nel ratto.
- Classe 6.2: Materie ripugnanti o suscettibili di produrre infezioni.
- In questo caso viene fornito un elenco delle sostanze e non un criterio di appartenenza (es. pelli fresche, pezzi anatomici di animali, letame).
- Classe 7: Materie radioattive.
- Rientrano i materiali con attività specifica superiore a 0,002 microcurie per grammo.
- Classe 8: Materie corrosive.
- Vi appartengono quelle sostanze che, per la loro azione chimica, attaccano i tessuti epiteliali della pelle, delle mucose o degli occhi con le quali esse vengono a contatto o che, in caso di dispersione, possono causare danni ad altre merci o ai mezzi di trasporto; sono comprese anche le sostanze che formano un composto liquido corrosivo in presenza di acqua o vapori o nebbie corrosivi in presenza di umidità. Si suddividono in molto corrosive, corrosive, poco corrosive.
- Classe 9: Materie *ed oggetti pericolosi vari*.
Rientrano in genere soluzioni e miscele (es. preparati, rifiuti) che non compaiono nelle classi precedenti



7 SCENARI INCIDENTALI AMBIENTALI

Una delle maggiori novità della Direttiva Seveso II è stata l'introduzione della valutazione degli scenari incidentali con conseguenze ambientali, nonché l'introduzione delle sostanze classificate pericolose per l'ambiente.

In effetti, se pur alla fine degli anni 90 tali valutazioni erano spesso superficiali o ancora solo parzialmente sviluppate, negli ultimi anni in Italia l'intervento del legislatore, con il D.Lgs. 334/99 ed in particolare con il D.Lgs. 471/99, ha dato un grande impulso allo sviluppo ed all'utilizzo di modellistica previsionale della realtà in particolare per scenari ambientali quali rilasci di contaminanti sul terreno, che possono poi eventualmente interessare la falda.

L'altra grande area di studio e ricerca è lo sviluppo di modelli revisionali riguardanti gli effetti di sversamenti di inquinanti in acque dolci o in mare, sia per quanto riguarda sostanze solubili in acqua, sia per quanto riguarda sostanze immiscibili.

Nei Rapporti di Sicurezza presentati dalle aziende della Zona Industriale di Porto Marghera sono stati analizzati 13 scenari aventi conseguenze ambientali, di seguito brevemente descritti.

7.1 Rilasci di inquinanti sul terreno

7.1.1 Benzina

I.E.S. S.p.A.

Si ipotizza una perdita significativa da un serbatoio in un bacino di contenimento non pavimentato, con fuoriuscita di 250 m³ di prodotto in un'area di circa 2850 m². Si stima come tempo necessario per la migrazione dell'inquinante fino alla falda superficiale, livello di falda, circa 20 giorni. I parametri idrogeologici utilizzati per la valutazione sono i seguenti:

Conduttività idraulica (cm/s)	1·10 ⁻⁴
Porosità (%)	15
Profondità falda superficiale (m)	1
Gradiente idraulico	0,007

PetroVen Srl

Si ipotizza la perdita significativa in zona con bacino di contenimento non pavimentato. Lo scenario ipotizzato è il sovrariempimento di un serbatoio, e considerando la presenza di affidabili sistemi di controllo del livello ed intercettazione, il rilascio risulta essere pari a circa 150 m³, cioè 112,5 tonnellate.

Dalle simulazioni ipotizzate risulta che il rilascio può interessare la falda superficiale discontinua presente nel terreno di riporto dopo circa 6 giorni di rilascio, mentre non raggiunge la prima falda, situata mediamente alla profondità di 7 metri e separata dai terreni superiori da un livello argilloso dello spessore medio di 2 m.

7.1.2 Gasolio*San Marco Petroli*

Si prende in considerazione un rilascio di gasolio in bacino di contenimento al fine di stimare il grado di esposizione delle falde acquifere al rischio di contaminazione da percolamento. Il volume totale ipotizzato è pari a 165 m³.

Vengono considerate due ipotesi, in relazione alla possibilità di interessamento dei due acquiferi più prossimi alla superficie. I parametri idrogeologici utilizzati sono i seguenti:

Permeabilità verticale substrato di sabbia debolmente limosa (cm/s)	1·10 ⁻³
Spessore minimo substrato sabbioso/limoso (m)	1,5
Permeabilità verticale substrato di "caranto" – argilloso compatto (cm/s)	1·10 ⁻⁶
Spessore minimo "caranto" (m)	2,5
Profondità falda superficiale (m)	0,4
Profondità prima falda (m)	5,5

Ipotesi 1 – falda superficiale

Si prende a riferimento un substrato di sabbia debolmente limosa, dello spessore minimo di circa 1,5 metri. Il prodotto viene assorbito dal terreno superficiale entro le prime ore dal rilascio, e raggiunge la falda superficiale nei giorni successivi.

Ipotesi 2 – prima falda

Si prende a riferimento il "caranto", una formazione di argilla limosa compatta considerata continua, caratterizzato da elevati valori di resistenza alla compressione semplice e bassissimo grado di permeabilità, dello spessore minimo di circa 2,5 metri. Anche senza considerare il sovrastante substrato di sabbia debolmente limosa, si stima che il fronte inquinante all'interno del "caranto" sia non superiore ai 20 cm, date le quantità ipotizzate. Pertanto non appare possibile l'interessamento della prima falda.



7.1.3 Reflui

Servizi Porto Marghera

L'evento prende in considerazione un rilascio di reflui per perdita significativa della tubazione lungo il rack posizionato su terreno non pavimentato con una copertura in ghiaia.

Si ipotizza il rilascio di una miscela di reflui contenente 80% acqua, 10% benzene e 10% metanolo, per una quantità totale di 8352 kg. Il rilascio comporta la formazione di una pozza di raggio di circa 9 metri sul suolo, e la frequenza di accadimento stimata per l'evento è di $1,4 \cdot 10^{-4}$ occasioni/anno.

Le simulazioni riguardo la migrazione dell'inquinante nel terreno evidenziano i seguenti risultati:

Tempo (giorni)	Profondità (metri)
0,5 giorni (12 h)	-1,30
1 giorno (24 h)	-1,39
2 giorni (48 h)	-1,67
5 giorni (120 h)	-2,10
10 giorni (240 h)	-2,44
11 giorni (264 h)	-2,49

Considerando (prudenzialmente) la posizione della falda superficiale a circa 2,5 metri di profondità, e considerando il tempo e le modalità di intervento che comprendono adsorbimento con materiali idonei e eventuale asportazione del terreno, il rilascio non comprometterebbe la qualità della falda superficiale.

7.2 Rilasci di inquinanti in laguna

7.2.1 Metanolo

Decal S.p.A.

L'evento incidentale riguarda la rottura del braccio di carico da nave di metanolo, con rilascio di 12.000 kg di prodotto che si ipotizza venga tutto versato nel Canale Industriale Sud, avente una profondità di circa 10 m. ed una larghezza di circa 150 m. Il metanolo è completamente miscibile in acqua. Dopo alcune ore dal rilascio il volume di canale interessato pari al massimo volume d'acqua compromesso corrispondente ad una concentrazione pari al limite di tossicità del metanolo (100 ppm) è pari a 120.000 m^3 , volume contenuto in un semicilindro di raggio circa 90 metri.

7.2.2 Gasolio

Decal S.p.A.

L'evento incidentale riguarda la perdita di contenimento del tratto di circuito per il travaso di gasolio con navi, che interessa il Canale Industriale Sud. Il rilascio di gasolio ipotizzato al pontile 1 ammonta a 20.000 kg, e la pozza che esso genera galleggia sull'acqua ed è delimitata dalla banchina, dallo scafo della nave e dalle panne galleggianti il cui dispiego avviene preliminarmente alle operazioni di travaso. La pozza di gasolio può espandersi fino ad una superficie massima di circa 400 metri, raggiungendo lo spessore minimo uniforme di circa 5 cm. Le procedure di intervento prevedono l'eliminazione della pozza nel tempo massimo di 20 ore.

7.2.3 Acrilonitrile

Decal S.p.A.

L'evento incidentale riguarda la rottura del braccio di carico da nave di acrilonitrile, con rilascio di 9.000 kg di prodotto che si ipotizza venga tutto versato nel Canale Industriale Sud. Data la limitata solubilità dell'acrilonitrile in acqua, la dinamica della miscelazione dopo il rilascio è piuttosto complessa, e richiede tempi più lunghi. Si può comunque valutare che il volume d'acqua interessato da una concentrazione pari al limite di tossicità assunto a riferimento per l'acrilonitrile (10 ppm) sia di 900.000 m^3 , che può essere riferito ad un tratto di canale lungo 600 metri.

7.2.4 Soda (soluzione 50%)

Polimeri Europa

Evento Random 7

Si ipotizza una rottura alla manichetta del pontile 2, ad un'altezza di 6 metri. La frequenza dello scenario è pari a $5,97 \cdot 10^{-5}$ eventi/anno. La quantità totale di prodotto rilasciato è ipotizzata in 7 tonnellate, delle quali si ipotizza che la metà possano finire in acqua. Con tali quantità si ritengono possibili gravi danni alla flora e fauna subacquea presenti nelle vicinanze della banchina.

Evento Random 23

Si ipotizza che la rottura possa interessare il braccio di carico alla rampa 9 del Parco Serbatoi Sud. La frequenza dello scenario è pari a $1,28 \cdot 10^{-4}$ eventi/anno. Il prodotto sversato, pari ad una quantità massima di circa 2,5 tonnellate, viene raccolto dal pozzetto della baia ed inviato a trattamento, senza causare effetti dannosi sull'ambiente.

Evento Random 24



Si ipotizza che la rottura possa interessare il braccio di carico alla rampa I504. La frequenza dello scenario è pari a $7,43 \cdot 10^{-3}$ eventi/anno. Il prodotto sversato, pari ad una quantità massima di circa 1,5 tonnellate, viene raccolto dal pozzetto della baia ed inviato a trattamento, senza causare effetti dannosi sull'ambiente.

7.2.5 Acido solforico 98%

Polimeri Europa

Evento Random 7

Si ipotizza una rottura alla manichetta del pontile 4, ad un'altezza di 6 metri. La frequenza dello scenario è pari a $1,23 \cdot 10^{-4}$ eventi/anno. La quantità totale di prodotto rilasciato è ipotizzata in circa 4 tonnellate, delle quali si ipotizza che la metà possano finire in acqua. Con tali quantità si ritengono possibili gravi danni alla flora e fauna subacquea presenti nelle vicinanze della banchina.

7.2.6 Greggio

Eni R&M Raffineria di Venezia

Top 3 Darsena S. Leonardo

Si ipotizza una rottura all'oleodotto nel tratto che va dal pontile di San Leonardo all'isola dei Petroli. Lo scenario è ipotizzato con un rilascio da un foro equivalente di 1 pollice. La frequenza dello scenario è pari a $2,52 \cdot 10^{-4}$ eventi/anno. Nel caso considerato si avrebbe una perdita di greggio pari a circa 31,5 tonnellate, che comporterebbe la creazione di un film di greggio di circa 34 metri di raggio che galleggia sulla superficie dell'acqua.

Top 7 Stoccaggio, Blending, Pensiline di caricamento

Si ipotizza una perdita in laguna dall'oleodotto sottomarino di invio greggio a DP2/DP3. La frequenza dello scenario ipotizzata è pari a $3,17 \cdot 10^{-5}$ eventi/anno. La quantità massima rilasciata è ipotizzata in 21,3 tonnellate di greggio, che comporterebbe la creazione di un film di greggio di circa 28 metri di raggio che galleggia sulla superficie dell'acqua.



PARTE II: METODOLOGIE ANALITICHE SVILUPPATE



8 INTERCONNECTING

8.1 Approccio allo studio

Lo studio del rischio associato ad una linea è caratterizzato da una serie di peculiarità rispetto alle altre unità impiantistiche presenti in uno stabilimento.

In primo luogo la difficoltà di identificare i termini sorgenti degli scenari associati agli eventi incidentali.

Negli studi internazionali di seguito riportati al §8.4 e in tutti i rapporti di sicurezza presentati dai gestori, l'individuazione del punto sorgente dell'evento incidentale è lasciato alla discrezione degli analisti che lo individuano il più delle volte utilizzando dei criteri qualitativi; lo scenario viene disposto localmente sulla linea e viene assunto come rappresentativo.

Nel presente studio i tratti di linea omogenei sono stati suddivisi in ragione dei termini sorgente, poiché lungo una linea possono esserci sia variazioni delle specifiche di progetto che dei parametri di esercizio.

Tale approccio permette un successivo impiego dei dati per le valutazioni di un possibile effetto domino e per la ricomposizione del rischio.

Lo studio può essere suddiviso sostanzialmente in cinque fasi:

- acquisizioni delle informazioni;
- stima della frequenza di accadimento degli scenari incidentali;
- stima della magnitudo degli scenari;
- valutazione dell'effetto domino;
- ricomposizione del rischio relativo al trasporto di sostanze pericolose in condotta e creazione delle curve FN.

Nella prima fase dello studio sono state raccolte le informazioni relative alle caratteristiche operative (pressioni, temperatura ecc..) e alle caratteristiche costruttive (DN, PN modalità di posa ecc..) delle pipe, inoltre si è proceduto alla georeferenziazione delle linee utilizzando sia rilevazioni visive (ovvero seguendo direttamente sul campo lo svolgersi della condotta) sia planimetrie fornite dai gestori, sia foto satellitari georeferenziate.

Nella seconda fase sono state raccolte informazioni in merito alle frequenze generali di accadimento degli eventi incidentali da bibliografia internazionale, tali fonti sono di seguito riportate al §8.5.7, specifiche per tipologia della rottura, diametro della linea interessata dall'evento, posa della linea e tipologia della sostanza coinvolta.

Sono stati quindi valutati gli scenari incidentali utilizzando delle frequenze d'ignizione immediata e ritardata, valutando criticamente lo scenario incidentale possibile in funzione, tra l'altro, di condizioni atmosferiche, quantità coinvolte ecc... Tali considerazioni sono state effettuate nello specifico per ogni scenario preso in esame.

Il software utilizzato nella valutazione delle conseguenze incidentali è il PHAST (vedi §4.3).

Nella quarta e quinta fase si è utilizzato il software VARIAR GIS (per la relativa descrizione del software si rimanda al §4.1) mediante il quale si è valutato il rischio individuale e sociale.

8.2 Descrizione e risultati di alcuni studi del rischio d'area internazionali

Di seguito verranno descritti alcuni scenari incidentali del rapporto Rijnmond, e dei rapporti di Canvey. Lo scopo è quello di verificare come la problematica della perdita da tubazione sia stata storicamente trattata. Tali informazioni non sempre saranno complete per quanto riguarda i termini sorgente dello scenario incidentale; rappresentano comunque un utile strumento di confronto per le valutazioni del presente lavoro.

Canvey Report

Il rapporto è uno dei maggiori studi a livello internazionale di valutazione del rischio connesso a stabilimenti industriali.

Lo Scopo dello studio era quello di valutare l'insediamento di una nuova raffineria nel sito industriale di Canvey island situata alle foci del fiume Tamigi.

Al primo studio, datato 1978, seguì nel 1981, un secondo rapporto commissionato dal HSE (Britain's Health and Security Executive) che ridimensionò i risultati del primo lavoro.

Nel sito industriale di Canvey erano allocate le diverse attività di seguito elencate:

- raffinazione del grezzo
- stoccaggio prodotti petroliferi
- terminal di gas naturale e gas di petrolio liquefatto
- produzione di nitrato d'ammonio e stoccaggio d'ammoniaca
- trasporto di sostanze pericolose

Tra i vari scenari individuati dagli analisti del rischio alcuni erano relativi al trasporto in pressione di gas di petrolio liquefatto e gas naturale via pipeline.

Venne ipotizzata la rottura di una delle quattro linee di gas naturale dal terminal della British gas Corporation.

La frequenza di rottura significativa della linea (DN 350) venne stimata pari ad $1 \cdot 10^{-4}$ occasioni/anno, per tale evento, tuttavia, non venne presa in considerazione la possibilità della



formazione di una nube di sostanza infiammabile, data la bassa densità del gas in questione che tende a disperdersi velocemente nell'aria.

Venne poi presa in esame una linea di butano liquido dal terminal della British gas Corporation alla raffineria della Shell Oil U.K. La linea (DN 200) è lunga circa 4 km.

Venne ipotizzata la rottura significativa di tale linea utilizzando una frequenza base pari a $3 \cdot 10^{-4}$ occasioni/km-anno (SRS Data Bank), considerato che la linea intersecava per circa 1,5 km un'area abitata, la probabilità di effetti letali alla popolazione venne stimata pari ad $4,5 \cdot 10^{-4}$ occasioni/anno.

Lo scenario incidentale stimato prevedeva la possibilità di un rilascio di 50 t – 100 t in pochi minuti.

Rijnmond report

Rijnmond, porto industriale di Rotterdam, è il maggior porto industriale del mondo per tonnellaggio in transito dove vengono movimentati sia idrocarburi che prodotti chimici anche pericolosi.

Nell'area, attualmente, sono concentrati circa 80 stabilimenti ricadenti nell'ambito di applicazione della direttiva Seveso.

Lo studio, edito nel 1982, venne commissionato dal COVO (Contactgroep Veiligheid Omwonenden) ovvero dalla commissione per la sicurezza della popolazione olandese alla Cramer and Warner L.T.D. come progetto pilota per la valutazione di sei installazioni a rischio di incidente rilevante.

Nello studio vengono analizzate le sei attività di seguito riportate:

- stoccaggio di acrilonitrile;
- stoccaggio di ammoniaca;
- stoccaggio di cloro;
- stoccaggio di GPL;
- stoccaggio di propilene;
- idrodesolforazione (sezione di uno stabilimento Shell).

Per quanto riguarda lo stoccaggio di acrilonitrile, venne considerata sia la rottura catastrofica che la perdita con un foro di diametro pari a 25 mm di una linea in trincea. Le probabilità di accadimento dei due succitati scenari sono pari a $8,8 \cdot 10^{-6}$ occasioni/anno e $2,6 \cdot 10^{-4}$ occasioni/anno.

La valutazione della magnitudo dello scenario per piccola rottura con un LC50 a 10 minuti pari 1540 ppm comportò il seguente risultato:

Tabella 26 distanze di danno per rottura linea di trasferimento acrilonitrile (Report Rijnmond)

Scenario	Distanze per LC50 ₁₀ (m)		
	2 F	4,5 D	1,5 D
Dispersione da piccola rottura	47	19	-
Dispersione per rottura catastrofica	-	-	24

Per quanto attiene allo stoccaggio di ammoniaca furono ipotizzati diversi scenari relativi al rilascio sia di ammoniaca gassosa che liquefatta.

La frequenza base considerata per la rottura completa delle linee prese in esame è stata pari a $3 \cdot 10^{-11}$ occasioni/m·anno. Questa frequenza è stata quindi moltiplicata per la lunghezza della linea e per le effettive ore di funzionamento, conducendo alle seguenti probabilità di rottura:

Tabella 27 Frequenze di rottura per rottura linea di trasferimento ammoniaca (Report Rijnmond)

Evento	Frequenze
Frequenza di rottura durante il trasferimento del prodotto	$2,6 \cdot 10^{-5}$ occasioni/anno
Frequenza di rottura della linea isolata	$1,3 \cdot 10^{-4}$ occasioni/anno

Considerando la probabilità che la linea non venisse intercettata rapidamente ($p = 0,0022$), la frequenza di un rilascio non intercettato durante la fase di trasferimento venne valutata pari a $5,7 \cdot 10^{-8}$ occasioni/anno.

Tale frequenza non fu distribuita uniformemente su tutta la linea ma si associò una probabilità pari a 0,75 di rottura nella parte centrale della linea e 0,25 nella parte finale della condotta.

Inoltre nel rapporto si prese in esame il fattore ambientale relativo alle caratteristiche del terreno d'appoggio della linea che facevano ritenere credibile la possibilità di un cedimento nella parte terminale della condotta. Venne quindi assunto un fattore moltiplicativo di incertezza pari a 5, e una probabilità di rottura della linea nella sua parte finale pari a $7 \cdot 10^{-8}$ occasioni/anno.

Per quanto riguarda il trasferimento di ammoniaca gassosa, venne preso come rateo base di rottura totale pari a $3 \cdot 10^{-11}$ occasioni/m·anno, (il medesimo delle linee liquide).

Considerata la lunghezza della linea e una probabilità che la linea non fosse intercettata pari a 0,99, la probabilità di rottura con rilascio e mancato intervento in emergenza dell'operatore in 300 secondi (probabilità pari a 0,1) venne assunta pari a $1,6 \cdot 10^{-5}$ occasioni/anno.

8.3 Descrizione di eventi incidentali storicamente accaduti

Viene di seguito riportata una breve relazione su alcuni eventi incidentali accaduti sia livello internazionale che nell'ambito di Porto Marghera su pipeline e linee di interconnecting.



8.3.1 Sito di Porto Marghera

Rottura del soffietto della linea Y002 - 2004

La fessurazione di un giunto di dilatazione flangiato in PTFE con anelli di rinforzo in acciaio inox AISI 316 ha causato la perdita di circa 2,5 m³ di acido cloridrico al 33%.

La causa principale dell'evento è da imputare alla scelta dell'acciaio AISI 316 per gli anelli di rinforzo dei giunti dilatatori. In effetti, per concentrazioni di carbonio non estremamente basse, le temperature raggiunte nell'operazione di saldatura provocano la precipitazione intergranulare di carburi. Ciò rende il materiale suscettibile all'attacco da parte di alcuni composti, tra cui gli ioni Cl⁻.

La rottura dell'anello di rinforzo ha determinato la riduzione di resistenza meccanica del soffietto quindi il rilascio della sostanza.

L'evento è stato rilevato da un operatore di turno che durante il routinario giro di controllo, accortosi del rilascio dal coprigiunto del soffietto, allertò via radio il proprio responsabile in turno per far sospendere immediatamente il trasferimento di acido cloridrico in soluzione e chiamare la squadra di pronto intervento, la quale ha immediatamente circoscritto la diffusione di vapori nella zona con barriere d'acqua e trattato l'acido fuoriuscito sul terreno con carbonato sodico, calce spenta e acqua. Il prodotto risultante è stato poi aspirato e tramite autobotti inviato a idoneo trattamento.

Per lo scenario incidentale sono state valutate le conseguenze mediante un modello di simulazione utilizzando i seguenti valori di input:

Velocità del vento: 1,7 m/s
 Stabilità (Pasquill): E
 Superficie della Pozza: 50 m²

Tabella 28 Stima delle conseguenze incidentali per il rilascio di acido cloridrico diluito

Tossicità	Distanze
LC50 = 1852 ppm	Superficie Pozza
IDLH = 50 ppm	1 m
LOC = 5 ppm	100 m

Le soglie di danno calcolate, per una esposizione di 30 minuti, sono riportate in Tabella 28:

I risultati della simulazione hanno confermato che l'evento ha interessato solo l'area circoscritta alla perdita.

Rottura dell'oleodotto translagunare - 29/11/1995

Alle ore 12:00 circa, mentre erano in corso da parte di Enti Esterni operazioni di carteggio del fondo lagunare, fu danneggiato l'oleodotto sublagunare che collega il Pontile di

San Leonardo con l'Isola dei Petroli. Il danneggiamento ha causato una fessurazione di 15,7 mm² sulla superficie dell'oleodotto, dalla quale sono fuoriusciti circa 14,5 m³ di petrolio greggio, in quanto era in corso lo scarico di una nave cisterna. L'evento non provocò alcun danno alle persone, lo spanto venne circoscritto e assorbito.

8.3.2 Eventi internazionali

Bealeton, Virginia – Giugno 1974

I dati di questo evento sono stati raccolti dall' "USA National Transportation Safety Board".

La cronologia dell'evento è di seguito descritta:

Tempo	Azione
22:05	Ora presunta della rottura
22:05	Rilevazione dell'incendio
23:00	Intercettazione della linea parallela integra
23:50	Riconoscimento della rottura della linea (le valvole automatiche hanno intercettato la perdita)
01:50	Riduzione dell'incendio
02:30	Soppressione dell'incendio

L'evento interessò una linea di trasporto di gas naturale da 30 pollici in un'area rurale in prossimità del centro abitato di Bealton, Virginia. La rottura venne causata probabilmente da un fenomeno di stress cracking da idrogeno, il seguente incendio interessò un'area di larghezza pari a 120 m e di lunghezza pari a 210 m.

Una intera tratto linea venne catapultato nella direzione opposta del flusso del prodotto, con la formazione di un cratere profondo 5 m, largo 17 m e lungo 13 m.

Cartwright Louisiana - Agosto 1976

L'evento consiste nella rottura di una linea da 20 pollici operante alla pressione operativa di 55 bar.

La rottura venne causata da una livellatrice stradale che determinò la rottura della parte superiore della condotta.

Il pochi secondi la piccola foratura si estese sino alla rottura completa della linea, il gas rilasciato trovò innesco probabilmente da una scintilla elettrica della livellatrice lasciata sul posto in funzione dall'operatore che accortosi della perdita si diede alla fuga.

Il jet-fire formatosi venne defletto parzialmente a causa della rottura irregolare della tubazione. L'incidente interessò un'area di circa 35-40 m di raggio distruggendo delle abitazioni limitrofe.



La cronologia dell'evento è di seguito descritta:

Tempo	Azione
13:05	Ora presunta della rottura
13:15	Rivelazione della rottura da parte del sistema di monitoraggio in continuo
14:15	Sezionamento della linea

Cideville, Normandy - Giugno 1994

L'evento è piuttosto singolare perché si tratta della rottura di una linea con diametro nominale pari a 450 mm esercita alla pressione di 45 bar interrata per circa un metro, causata da un fulmine.

La linea venne rotta in due distinti punti. L'incendio venne lasciato continuare per diverse ore non essendo pericoloso.

IL fulmine provocò tre fori in un tratto di linea pari a 1,1 m, il foro maggiore aveva un'area pari a 30 mm² gli altri erano pari a 0,8 mm² e 4,9 mm².

La cronologia dell'evento è di seguito descritta:

Tempo	Azione
5:44	Probabile ora di fulminazione
6:00	Il fuoco venne notato da un conducente di un treno di passaggio
6:15	Tentativo di estinzione dell'incendio da parte della squadra di intervento dei Vigili del Fuoco
7:10	Viene contattata Gaz de France gestrice della linea
8:00	Si decide che l'incendio non è pericoloso
13:00	L'incendio si autoestingue

Edison, New Jersey - Marzo 1994

Si trattò della rottura di una linea da 36 pollici esercita alla pressione di circa 70 bar causato da un cricca sulla linea sottoposto in precedenza a scavo. La radiazione risultata dal jet fire formatosi determinò incendi in numerosi edifici nelle vicinanze. La massima altezza di fiamma fu pari a 120 m

La cronologia dell'evento è di seguito descritta:

Tempo	Azione
23:55	Rottura della linea
23:56	Ignizione
2:00	Intercettazione a valle della rottura
2:25	Intercettazione a monte della rottura

Houston, Texas - Settembre 1969

L'evento è relativo alla rottura di una linea che trasportava gas naturale del diametro pari a 14 pollici alla pressione di 57 bar in un'area urbana. Il gas disperso entrò all'interno delle case vicine dove trovò un innesco e seguì un'esplosione che determinò la distruzione di 13 case in un raggio di circa 75 m.

La cronologia dell'evento è di seguito descritta:

Tempo	Azione
15:40	Rottura della linea
17:08	Intercettazione della valvola a monte
17:10	Intercettazione a valle della rottura
22:00	Estinzione dell'incendio

La Salle, Manitoba - Aprile 1996

L'evento è relativo alla rottura di una linea da 864 mm esercita alla pressione di 50 bar.

Alla rottura localizzata sul fondo di un fiume, seguì una perdita e un successivo incendio che coinvolse una casa a 178 m di distanza e la vegetazione su entrambi i lati del fiume. Nell'evento incidentale vennero dispersi 97.800 m³ di gas naturale.

Prima dell'innesco venne osservata la formazione di un geysir di fango e acqua.

L'ignizione si localizzò in un punto in prossimità della sommità del geysir formatosi.

Una possibile spiegazione dell'innesco viene attribuita a una scintilla formata dai frammenti lanciati in aria, o più probabilmente, ad un accumulo di energia elettrostatica dell'acqua nebulizzata.

La cronologia dell'evento è di seguito descritta:

Tempo	Azione
18:15	Rottura della linea
18:29	Ignizione
18:45	Fase iniziale di intercettazione
18:46	A 6 km dalla rottura la pressione scese a 3450 kPa
18:48	Intercettazione completata
19:00	Estinzione spontanea dell'incendio maggiore
21:28	Estinzione degli incendi minori

Lancaster, Kentucky - Febbraio 1986

Una linea da 30 pollici operante alla pressione di 70 bar si ruppe a causa di una riduzione dello spessore dovuto a corrosione. Ne seguì un incendio che coinvolse un'area di 6 ettari.

La cronologia dell'evento è di seguito descritta:



Tempo	Azione
02:05	Rottura della linea
02:15	Chiusura della valvola a monte della rottura
02:46	Chiusura della valvola a valle della rottura
03:14	Estinzione dell'incendio

Berre L'Etang (Francia) - Marzo 1991

Il giorno della rottura un addetto alla movimentazione dei prodotti petroliferi rilevò una perdita dalla linea che trasportava etilene (pressione operativa 45 bar, DN 10 pollici) all'interno della raffineria. Immediatamente l'operatore dava l'allarme, si allontanava dalla perdita e allertava la squadra di pronto intervento della raffineria.

Non seguendo l'allarme, un veicolo di una ditta esterna passò per la nube di gas formatasi. L'elevata concentrazione di etilene determinò lo spegnimento del motore dell'autoveicolo. Il conducente nei vari tentativi di riavviare il motore determinò la formazione di una scintilla che innescò la nube causando una UVCE e un successivo Jet-Fire.

La deflagrazione causò la rottura sia della linea oggetto dell'evento iniziatore che di una ulteriore linea posta sul medesimo rack, anch'essa utilizzata per il trasferimento di etilene (pressione operativa della linea 90 bar, diametro nominale 6 pollici) determinando un secondo UVCE.

L'evento proseguì con un jet-fire dalla linea danneggiata diretto verso un vicino deposito che si incendiò. Nel deposito erano stoccati 69 fusti da 200 litri di dimetilcicloottadiene, 44 fusti da 200 litri di etilacetato e 1000 tonnellate di caucciù.

Gli stoccaggi di prodotti infiammabili situati a circa 50 metri dall'incendio del magazzino vennero protetti dai sistemi di raffreddamento onde evitare un ulteriore peggioramento dello scenario incidentale.

L'incidente determinò il ferimento di quattro operatori uno dei quali gravemente.

Le cause della rottura della linea non sono state ancora chiaramente identificate.

L'evento dimostra come uno scenario incidentale associato ad una linea può dare luogo ad una serie di eventi che aggravano le conseguenze dello scenario iniziale.

La cronologia dell'evento è di seguito descritta:

Tempo	Azione
10:25	Rilevamento della rottura
10:35	Ignizione
15:00	Utilizzo di schiume estinguenti
16:00	Estinzione dell'incendio e spegnimento di focolai residui

8.4 Studi statistici su eventi incidentali relativi a sostanze pericolose in pipeline

Si riportano di seguito alcuni risultati di studi statistici internazionali sulla rottura di linee sia on-shore che off-shore

EGIG (European Gas Pipeline Data Group) report

Nello studio sono stati raccolti gli eventi incidentali relativi a condotte di trasporto di gas naturale in Europa occidentale tra il 1970 e il 2001.

Di seguito si riportano le evidenze raccolte:

- Nel periodo compreso tra il 1976 e il 2001 non si sono verificati eventi che hanno determinato morti o feriti alla popolazione.
- Non si evidenzia alcuna correlazione tra invecchiamento della linea e rotture dovute a corrosione o difetti costruttivi.
- La maggior probabilità di rottura delle linee è da imputare a interferenze esterne seguite da difetti costruttivi e da corrosione.
- Maggiore è la profondità di posa minore è il rischio di rottura per cause esterne.
- La maggior parte delle perdite sono state rilevate dal pubblico.
- Solo una piccola parte delle perdite si sono innescate (circa 4%).

Western European Cross-Country Oil Pipelines 30-Year Performance Statistics

Si tratta di uno studio relativo agli eventi incidentali su oleodotti on-shore di trasporto grezzo a partire dal 1971 con dimensione della perdita maggiore di 1 m³.

Di seguito si riportano alcune evidenze raccolte:

- Nel periodo compreso tra il 1971 e il 2001 ci sono stati 5 eventi con perdite umane. Per quattro di questi, l'innescò è risultato ampiamente ritardato (ore se non addirittura giorni) dal momento della perdita. In uno dei casi l'innescò è stato immediato, causato probabilmente dalla presenza dello stesso bulldozer responsabile della rottura.
- La maggior parte degli eventi (45%) è stato individuato da terzi.
- Il 3,2% delle perdite ha determinato un inquinamento delle fonti di acqua potabile.
- La maggior perdita rilevata è stata pari a 6200 m³.
- La causa principale di rottura è imputabile cause terze (43%) seguito da corrosione (34%).
- La rottura cause terze risulta maggiormente frequente per linee di piccolo diametro
- La rottura per corrosione interna è quattro volte meno frequente della corrosione esterna.



The Update Of Loss Of Containment Data For Offshore Pipelines

Si tratta di un estensivo e approfondito studio su rotture di pipeline off-shore, nel mare del Nord nell'area britannica, norvegese, danese, tedesca e olandese installate sino al 2000.

Nello studio sono state raccolte informazione sia da enti istituzionali che aziende private.

Il numero totale di eventi incidentali raccolti è pari a 248 per le linee in fase operativa.

Di seguito si riportano alcune evidenze raccolte:

- In caso di rotture causate da corrosione e da difetti costruttivi per linee con una lunghezza maggiore di 5 km c'è una tendenza a ridursi la frequenza di rottura all'aumentare del diametro.
- Le pipeline di lunghezza inferiore a due chilometri presentano una frequenza d'incidenti per chilometro di linea all'anno maggiore rispetto a linee più lunghe.
- I gasdotti presentano una minor frequenza di rottura rispetto agli oleodotti.

MARS (Major Accident Reporting System) Database

Il database raccoglie gli eventi classificati come incidenti rilevanti in ambito europeo ai sensi dell'allegato VI del D.Lgs. 334/99.

Tra gli eventi maggiormente significativi si riporta la rottura di una pipeline della raffineria Shell accaduto nel Marzo del 1991 alle ore 10:25 a Berre L'Etang (Francia). Il caso è particolarmente interessante in quanto si tratta di un evento che ha determinato un successivo effetto domino.

8.5 Analisi della sequenza degli eventi e stima delle probabilità

8.5.1 Cause di rottura

Gli eventi presi in esame nello studio sono raggruppate nelle seguenti categorie:

- Rotture per corrosione
- Rotture per cause esterne
- Rotture per difetti di realizzazione
- Rotture causate da errori operativi
- Rotture determinate da cause naturali

8.5.2 Rotture per corrosione

La corrosione di una linea coinvolge una serie di variabili di complessa interpretazione.

In primo luogo si deve distinguere il caso di corrosione interna e di corrosione esterna della linea. La prima dipende da una molteplicità di fattori tra i quali la tipologia del fluido trasportato, le condizioni operative, il materiale costruttivo della linea. La seconda è legata alle condizioni meteorologiche dell'area di studio, alle modalità di protezione della linea, al materiale costruttivo impiegato ecc..

8.5.2.1 Meccanismi di danneggiamento per corrosione

Per la definizione dei possibili termini sorgente di possibili scenari incidentali è necessario definire quali siano le tipologie di corrosione. L'elenco di seguito riportato riassume con buona approssimazione alcuni possibili meccanismi di danneggiamento:

Corrosione uniforme e corrosione generalizzata: si tratta di una tipologia di corrosione che coinvolge diffusamente un'intera porzione di materiale. Per la sua stessa natura è tuttavia facilmente controllabile scegliendo materiali adatti al fluido trasportato e dimensionando la linea utilizzando adeguati sovrassessori in ragione della vita utile della linea.

Pitting: si tratta di una forma di corrosione localizzata a cavità di dimensioni in generale molto piccole, di solito comprese tra 0,1 e 2 mm. Le cavità possono assumere diverse conformazioni: ad ulcera, a cratere, a caverna, a punta di spillo ecc... La pericolosità dell'attacco è da imputare al fatto che pur avendo una piccola perdita di materiale tuttavia si concentra puntualmente determinando la foratura della tubazione.

Corrosione in fessura: è una forma di attacco localizzato causata dalla penetrazione dell'ambiente aggressivo in interstizi che si possono formare nelle zone schermate delle superfici dei materiali metallici suscettibili a transizione attiva-passiva.

Gli interstizi che possono provocare la corrosione sono molto sottili, di dimensioni comprese tra 0,025 e 0,1 mm, e possono essere causati ad esempio nelle zone di assemblaggio flangia tubatura, o da particolari conformazioni del pezzo (intagli, saldature porose ecc...)

Corrosione filiforme: è un particolare tipo di corrosione in fessura che si verifica alla superficie di una linea ricoperta da vernici, lacche ecc...

L'attacco si manifesta con la crescita, a partire da difetti presenti nel rivestimento, di sottili solchi lunghi e sottili (qualche decimo di millimetro).

Corrosione integranulare : si tratta di un tipo di attacco selettivo che coinvolge zone disomogenee che si vengono a formare tra i grani del materiale causandone la drastica riduzione delle proprietà meccaniche. Gli acciai austenitici sono suscettibili a tale corrosione in un ambiente aggressivo.



Corrosione sotto sforzo: L'azione simultanea di un ambiente non particolarmente aggressivo e di uno stato di sollecitazione compatibile con la resistenza meccanica dello stesso possono portare alla formazione di cricche sia intergranulari che transgranulare, le quali propagandosi possono portare alla rottura della linea.

Le tensioni possono essere anche semplicemente indotte per la presenza di saldature, per condizioni di non adeguato montaggio ecc...

Esula dagli scopi di questo lavoro descrivere nel particolare quali siano i meccanismi coinvolti, che d'altronde non sono stati del tutto chiariti. Si evidenzia che gli acciai al carbonio possano subire questo attacco in presenza di nitrati.

Corrosione per erosione: la corrosione per erosione è l'aumento di velocità di deterioramento della linea a causa del movimento del fluido. Lo strato di film passivante viene asportato dalla superficie interna della linea determinando un continuo asporto di metallo e causando l'assottigliamento dello spessore della tubazione.

Corrosione galvanica: è la corrosione imputabile alla differenza di potenziale che si crea accoppiando materiali con diversi potenziali.

8.5.2.2 *La corrosione atmosferica*

La corrosione atmosferica è un fenomeno di grande importanza pratica coinvolgendo in maniera diffusa tutte le linee di trasferimento di sostanze pericolose dell'area oggetto dello studio. Il meccanismo di corrosione è di tipo elettrochimico ed è quindi necessaria la presenza di un elettrolita e quindi di una fase liquida. Dunque le condizioni di elevata umidità di un ambiente costiero quale quello di Porto Marghera sono da considerarsi ottimali per l'instaurarsi di tale tipologia di danneggiamento.

In ambienti costieri sono anche possibili fenomeni di condensazione chimica a causa della presenza di sali fortemente igroscopici che passando da stati meno idratati a stati a maggior idratazione legano molecole d'acqua. Gli stessi Sali idratati (cloruri, solfati, ecc...) all'aumentare della pressione parziale dell'acqua atmosferica possono passare in soluzioni particolarmente aggressive per gli acciai al carbonio.

Un altro fattore da prendere in esame è la presenza di inquinanti atmosferici tra i quali l'anidride solforica e l'acido cloridrico, entrambi possono favorire la condensazione ad umidità relative inferiori al 100% formando soluzioni acide aggressive.

L'attacco è caratterizzato da un meccanismo crateriforme, visibile esternamente, e quindi facilmente individuabile se l'ispezione viene effettuata su tutta la superficie della linea comprese le zone di difficile ispezione.

8.5.2.3 Rottura di una tubazione per corrosione esterna

Le rotture determinate da corrosione esterna, che sono da imputare principalmente a corrosione atmosferica, possono essere eventualmente accelerate in caso di errata scelta dei materiali in ragione dell'impiego previsto. portano nella maggior parte dei casi a rotture di piccola dimensione.

8.5.2.4 Rottura delle tubazioni per corrosione interna

La rottura per corrosione interna è imputabile alle caratteristiche di corrosività del fluido trasportato e sono legate alla corretta scelta dei materiali costruttivi della linea e alla normale conduzione operativa. Ad esempio un'errata tracciatura di linee calde adibite al trasporto di cloro potrebbe innescare una reazione tra cloro gas e ferro portando alla foratura della linea.

8.5.3 Rottura per cause esterne

Rientrano in questa casistica gli eventi che portano alla rottura della linea imputabili non direttamente alla normale operatività ma piuttosto ad operazioni di terzi non direttamente connesse alla linea in esame.

Ad esempio rientrano in questa categoria la rottura di tubazioni interrato durante le fasi di scavo, la rottura di linee poste su rack da parte di autoveicoli di sagoma non adeguata, la rottura di linee a causa di manutenzioni effettuate su di un'errata linea ecc...

8.5.4 Rotture per difetti di realizzazione

Rientrano in questa categoria le rotture dovute a difetti di realizzazione delle condutture quali saldature non conformi, scelta di materiali non adatti (guarnizioni, materiali di costruzione della linea, scelta della coibentazione ecc..), difetti di costruzione della linea che possano indurre sovratensioni localizzate.

8.5.5 Rotture causate da errori operativi

Gli errori operativi che possono condurre alla rottura di una linea sono essenzialmente imputabili all'errato azionamento di valvole e pompe che possano provocare repentini aumenti di pressione o a colpi d'ariete che possono indebolire o determinare la rottura della tubazione.



La scelta delle classi di linea e quindi delle relative pressioni nominali sono state effettuate in tutta l'area in esame in ragione delle massime pressioni di mandate delle relative pompe. E' stata tuttavia presa in esame anche la possibile errata scelta della classe di linea, o che, a causa dei fenomeni corrosivi, le pressioni sopportabili siano localmente inferiori alle pressioni nominali.

8.5.6 Rotture determinate da cause naturali

Sono le rotture imputabili ad eventi naturali quali fenomeni di cedimento del terreno che possono portare ad una rottura catastrofica della linea.

8.5.7 Fonti e frequenze utilizzate nell'analisi

Le fonti impiegate nella valutazione della frequenza di accadimento di eventi incidentali sono state:

- Committee for the Prevention of Disaster, Risk Evaluation
- Failure rate and incident database for major hazard
- Risk Analysis J.R.Taylor (API e altri)
- Hurst Davies *et al.*

Committee for the Prevention of Disaster, Risk Evaluation

Le frequenze di rottura derivano da uno studio condotto basandosi su:

- *“Risk analysis of six potential industrial object in the Rijnmond area”*
- *“US Atomic Energy commission. Reactor safety study”*
- *“SRS Data Bank”*
- *“A survey of defects in pressure vessels built to high standard of construction and its relevance to nuclear primary circuits”*
- *“The second survey of defects in pressure vessels built to high standard of construction and its relevance to nuclear primary circuits”*

Lo studio individua una frequenza sia per rotture di piccole dimensioni comprese tra i 5 mm e i 15 mm sia per rotture catastrofiche (intese come rotture di grosse dimensioni) in funzione del diametro della tubatura.

Failure rate and incident database for major hazard

Si tratta di uno studio condotto da Hurst N.W. et al. presentato al “7th International Symposium On Loss Prevention And Safety Promotion in Process Industry” tenutosi a Taormina nel 1992. Nello studio sono state proposte delle frequenze di rottura in funzione del diametro del foro.

Risk Analysis J.R.Taylor (API e altri)

Si tratta di frequenze ricavate da dati API come base, da dati ricavati dall'esperienza dell'autore e da altre fonti internazionali

Hurst Davies et al (Citato in Loss Prevention of Process Industry)

Hurst Davies et al. nel 1994 hanno proposto uno studio per valutare la distribuzione delle frequenze di rottura catastrofica (rottura a ghigliottina) delle tubature dimostrando che le frequenze sono distribuite secondo una distribuzione lognormale .

Nell'analisi viene sottolineato come al 95 % di confidenza si trovano valori di due ordini maggiori rispetto il valor medio.

Hazardous waste tank failure (Citato in Process Equipment Reliability Data CCPS)

Si tratta di un estensivo studio della probabilità di perdita da condutture che trasportano sostanze pericolose.

8.5.8 Probabilità d'innescò e di esplosione non confinata

L'ignizione di un rilascio di sostanza infiammabile può essere immediato o ritardato e determina degli scenari sensibilmente diversi.

La probabilità di ignizione è legata principalmente alle caratteristiche della sostanza dispersa, al quantitativo rilasciato e all'area che viene interessata dal rilascio.

Le frequenze di ignizione ricavate dalle seguenti fonti:

- "Guideline for quantitative risk assessment" – CPR 18 E – Committe For The Prevention Of Disaster- 1999
- "A.W. Cox, Lees and Ang"-1990

La media dei valori in letteratura e riassunta nella seguente tabella

Tabella 29 Probabilità di innescò in funzione della perdita immediato per gas reattivi

	< 10 kg/s	<100 kg/s	> 100 kg/s
Innescò immediato	0.1	0.4	0,5

Tabella 30 Probabilità di innescò in funzione della perdita immediato per gas poco reattivi

	< 10 kg/s	<100 kg/s	> 100 kg/s
Innescò immediato	0.02	0.04	0,09



Per quanto riguarda la probabilità di scoppio dato un innesco della nube formatasi, *A.W. Cox* ^[10] propongono una probabilità di esplosione in funzione della portata della perdita; inoltre per masse nel campo di infiammabilità inferiori ad un quantitativo limite viene esclusa la possibilità di una esplosione non confinata.

Tali limite è in funzione delle tipologia della sostanza. Così ad esempio il limite per l'idrogeno viene stimato in 200 kg, mentre per il metano un quantitativo pari a 5000 kg.

Dall'esperienza storica il minor rilascio che ha determinato l'esplosione non confinata di un gas altamente reattivo è stato un quantitativo pari a 200 kg.

Il D.M. 20/10/1998 ^[2] prevede per la valutazione dell'UVCE un quantitativo limite pari a 1500 kg nel campo di infiammabilità, tale valore era già stato proposto nel D.M. 15/5/1996 ^[1].

La valutazione della probabilità d'innesco ritardato coinvolge una molteplicità di fattori di complessa interpretazione. Qualitativamente maggiore è l'area coinvolta allo scenario maggiore è la probabilità che la nube incontri una possibile sorgente d'innesco.

Le frequenze utilizzate nel presente studio per un innesco ritardato sono riportate in Tabella 31

Tabella 31 Probabilità di innesco ritardato

	Piccola rottura	Grande rottura
Innesco ritardato ^[43]	0,2	0,5

8.6 Descrizione degli scenari individuati

8.6.1 Dimensioni delle rotture

Le rotture presi in esame nel presente studio sono state suddivise in piccole e grandi rotture.

Le prime sono imputabili statisticamente con maggior probabilità a fenomeni di corrosione interna e/o esterna, le seconde sostanzialmente in tutti gli studi internazionali sono dovute a cause terze o ad errori di manovra da parte degli operatori, anche se questa classificazione qualitativa non indica necessariamente un nesso causale.

Per le piccole rotture è stata scelta una dimensione tipica del foro pari a 15 mm mentre per le rotture di grosse dimensioni si è scelto di seguire quanto indicato nel D.M. 20/10/1998 ^[2] che specifica una dimensione di rottura in funzione del diametro della linea interessata.

Tale impostazione trova riscontro nelle classificazioni delle dimensioni di rottura in tutti gli studi internazionali citati nel presente lavoro

Tabella 32 Dimensioni delle foro per grande rottura

Diametro della tubazione	Diametro del foro (mm)
Fino a 4"	50
6"	70
8"	90
10"	110
12"	140
16"	180

8.6.2 Tempi di intervento

Nell'ambito dell'area del petrolchimico di Porto Marghera per piccole rotture si è ipotizzata una durata massima del rilascio pari a 30 minuti.

Tale assunzione è in linea sia con quanto indicato nella normativa vigente sia con quanto sperimentalmente verificato nelle prove di emergenza su rilasci da linee di interconnecting nell'ambito del sito industriale.

Per quanto riguarda le piccole rotture da pipeline che escono dal sito industriale i tempi sono da considerarsi maggiori e stimabili dell'ordine di alcune ore così come risulta evidente dalle informazioni desunte al §8.3.

Per quanto riguarda le rotture di grosse dimensioni sia per le linee di interconnecting nell'ambito di Porto Marghera che per le pipeline che escono dal sito, la durata del rilascio è funzione dell'hold-up della linea, contenuto tra le due intercettazioni. Infatti si ipotizza che la rapida depressurizzazione comporti l'intervento o dei sistemi automatici o degli operatori.

8.6.3 Scenari incidentali

Gli scenari individuati sono essenzialmente riconducibili a cinque tipologie in funzione di molteplici variabili che verranno di seguito discusse.

Gli scenari possibili derivanti da dalla rottura di una linea sono i seguenti:

- Dispersione
- Jet-fire
- Pool-fire
- Flash-Fire
- UVCE

Tali scenari sono riconducibili a tipici alberi degli eventi in funzione delle caratteristiche di pericolosità della sostanza e dal suo stato in condizioni ambientali.

Per quanto riguarda un gas infiammabile e/o tossico si faccia riferimento all'albero degli eventi proposto in Figura 42.

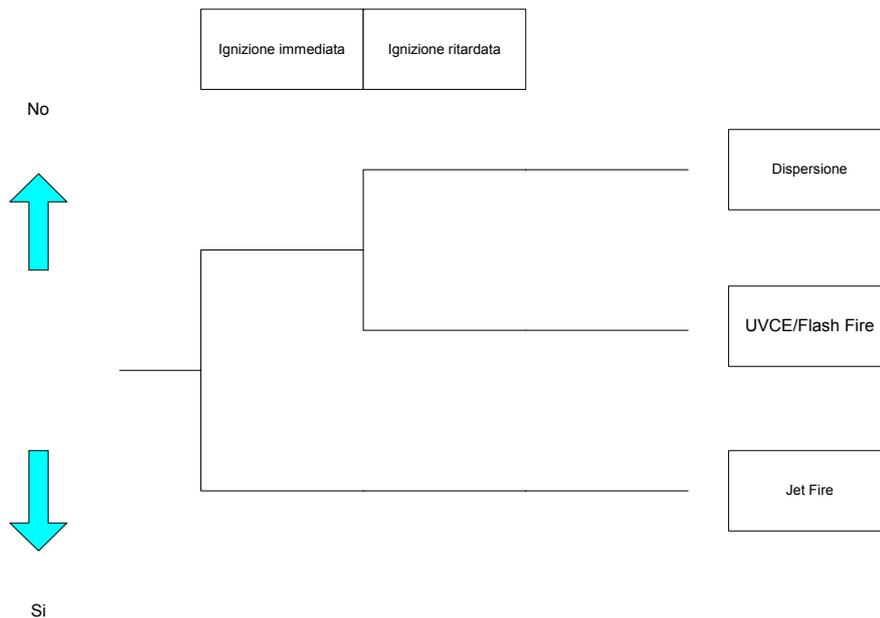


Figura 42: Tipico di albero degli eventi per rilascio di gas infiammabile e/o tossico

Nel caso che il gas non sia infiammabile l'unico scenario ipotizzabile è la dispersione mentre nel caso in cui il gas sia infiammabile andranno considerati anche gli scenari con effetti termici e/o di sovrappressione.

La possibilità che si verifichi una esplosione è legata alle caratteristiche della sostanza, al quantitativo nel campo di infiammabilità e al grado di confinamento del rilascio.

La quantità di prodotto preso in esame nella valutazione dello scenario è pari all'hold-up della linea.

Per piccola rottura tale assunto fa sì che siano state raggiunte le condizioni stazionarie anche nel caso di intervento delle valvole di chiusura ai limiti di batteria, mentre per grande rottura tale assunzione si ritiene che sia sufficientemente cautelativa dato che la rottura comporta una rapida depressurizzazione della linea con conseguente intervento degli operatori o dei sistemi di blocco automatici.

Per un gas liquefatto è possibile la formazione di una pozza, conseguentemente il contributo alla quantità che si disperde è fornito sia dalla quota-parte di prodotto che evapora dal getto formatosi a causa della rottura che dalla parte evaporata dalla pozza.

In caso di un innesco ritardato della perdita sono possibili sia la formazione di un flash-fire che di un UVCE ed eventualmente un seguente pool-fire. Nella valutazione della magnitudo degli scenari possibili si è cautelativamente considerato quello con maggiore area di danno. In effetti non è possibile stabilire a priori l'esatta dinamica dell'evento ovvero il momento esatto dell'innesco.

Tutti gli inneschi che non portassero alla formazione di un jet-fire sono stati considerati come inneschi ritardati.

Nella valutazione dello scenario non è stata fatta alcuna ipotesi sulla dimensione della pozza formatasi, non essendo presente nel sito dei bound di marginamento di eventuali perdite

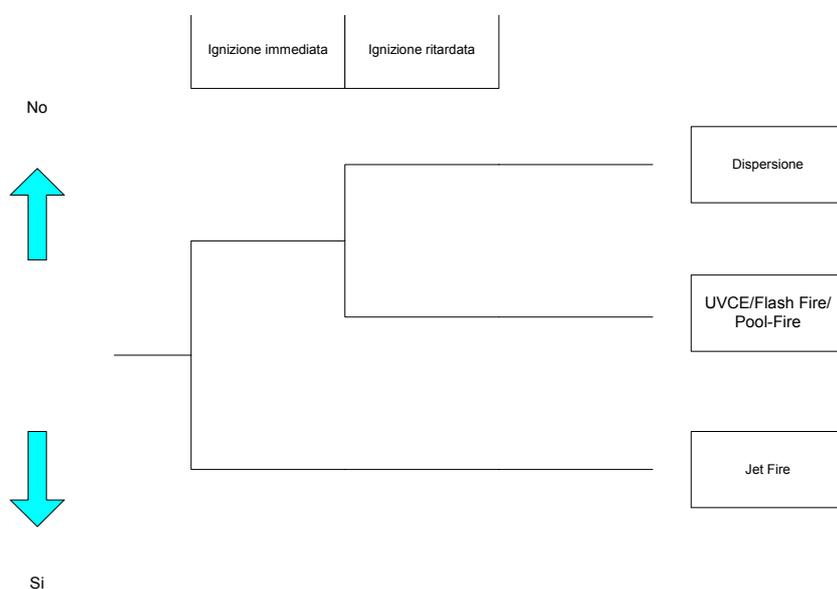


Figura 43: Tipico di albero degli eventi per rilascio di gas liquefatto infiammabile e/o tossico

da linea, Le dimensioni della pozza sono funzione del rateo di evaporazione, delle condizioni meteo, dalla tipologia della sostanza e dalle caratteristiche del suolo. Tali variabili sono state tenute in considerazione dal modello utilizzato nella simulazione dello scenario.

Per quanto attiene ad un liquido infiammabile e/o tossico la dispersione è essenzialmente dovuta all'evaporazione della pozza formata e in minima parte dalla frazione evaporata del getto sia la linea posta su rack o in trincea.

Gli scenari individuabili sono quelli riportati nella Figura 44, nel caso di un liquido infiammabile la quantità di prodotto evaporato nel campo di infiammabilità è tale per cui è possibile escludere un'esplosione non confinata.

Per quanto riguarda la grande rottura le dimensioni della pozza potrebbero essere eccessivamente sovrastimate dal modello, conseguentemente, in taluni casi specificati nelle monografie delle singole aziende, si è deciso di limitare la dimensione della pozza in analogia a quanto indicato nel metodo speditivo olandese che prevede delle dimensioni di pozza in ragione del quantitativo di sostanza ipotizzabile coinvolta nell'evento.

Tale assunzione è giustificata dal fatto che il modello non prende in considerazione la specifica conformazione del terreno. Conseguentemente la massima pozza ipotizzata per un rilascio di liquido da oleodotto in pressione (95 bar) è stato pari a 2000 m² (diametro della pozza pari a 50 m). Per linee interrato è difficile correlare la dimensione della pozza con la dimensione del rilascio.

Tale problematica è messa in evidenza nel report CONCAWE (Western European Cross-Country Oil Pipelines, 30-Year Performance Statistics) nel quale si evidenzia che dal punto di vista statistico pesa sia la locazione della rottura sulla circonferenza, che la conformazione del terreno interessato nell'evento.

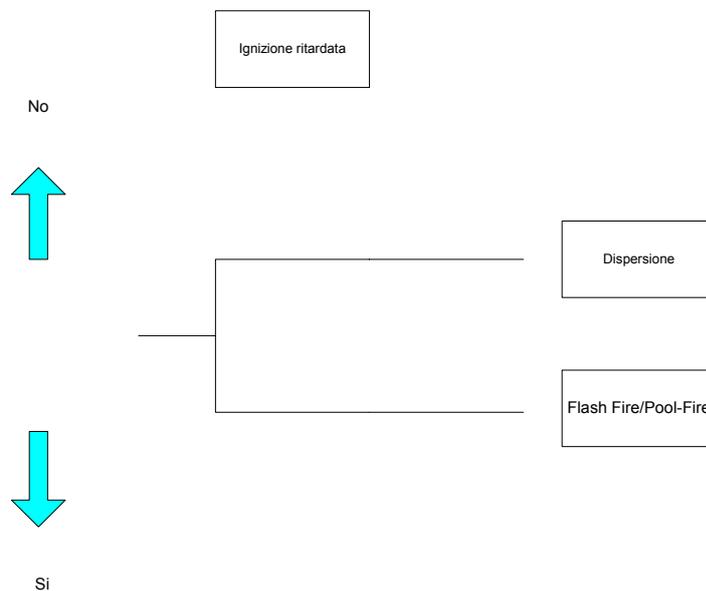


Figura 44: Tipico albero degli eventi per rilascio di liquido infiammabile e/o tossici

La relazione tra la dimensione della perdita e l'area interessata dall'evento non è sempre proporzionale, in effetti è possibile che una grossa perdita avente origine dai quadranti inferiori della linea interessi minori aree superficiali, così come è possibile che una piccola perdita, per la presenza di corsi d'acqua superficiali, interessi vaste aree.

Nel caso d'ignizione di un liquido infiammabile e/o tossico tra Flash-fire o Pool-Fire è stato scelto lo scenario con le maggiori aree di danno.

8.6.4 Georeferenzazione dello scenario incidentale

Gli scenari incidentali valutati sono stati georeferenziati sulla relativa linea, discretizzando la linea in tronconi da 20 m. Nella valutazione degli scenari incidentali, tra l'altro, si è tenuto in considerazione la posa della linea, la pressione al punto di rottura (qualora gli scenari valutati implicassero sensibili differenze nello scenario incidentale). Quindi nella planimetria georeferenziata per una stessa linea gli scenari possono variare in funzione del tratto preso in esame. Tale approccio non è stato impiegato sulle linee per le quali il gestore aveva già fornito alle Autorità Competenti la valutazione degli scenari di danno, e quindi lo stesso scenario è stato distribuito lungo tutta linea.

I risultati ottenuti hanno consentito una successiva valutazione dell'effetto domino evidentemente influenzato anche dal posizionamento della rottura sulla linea.

Nella valutazione degli scenari si è preso in considerazione anche la possibile presenza di valvole automatizzate d'intercetto in funzione della loro posizione sulla linea oltre a quelle presenti ai limiti di batteria.



9 ANALISI DELL'EFFETTO DOMINO

9.1 Premessa

L'indagine storica svolta sugli scenari incidentali avvenuti nell'industria di processo, mostra come risulta indispensabile focalizzare l'attenzione anche sul così detto "effetto domino", termine con cui si intende la propagazione di singoli eventi incidentali concatenati da un nesso causa-effetto. L'analisi di possibili effetti domino è molto complessa e, nonostante l'importanza di questo tipo di incidenti per le conseguenze che possono provocare in aree industriali ad elevata concentrazione di stabilimenti, al momento non sono ancora state tracciate delle linee guida comuni, né a livello nazionale né internazionale, per la sua valutazione.

Nell'ambito dello Studio Integrato d'Area di Porto Marghera, si è affrontato il problema, elaborando una metodologia di approccio ^[72] e ^[73] volta ad identificare tutti i possibili effetti domino più gravosi che potrebbero verificarsi. Tale metodologia è stata applicata all'intera area industriale ed ha permesso di ottenere risultati significativi nella fase di Ricomposizione del Rischio (vedi Capitolo 10)

Il risultato principale è stato l'individuazione degli scenari incidentali "primari" e delle apparecchiature più pericolose del petrolchimico, quelle cioè che hanno la potenzialità di incrementare notevolmente il rischio d'area.

L'individuazione di questi punti critici permette di focalizzare l'attenzione e le misure di sicurezza in maniera mirata, per diminuire l'indice di rischio della zona.

Data la complessità del sito industriale, la moltitudine di industrie chimiche presenti sul territorio e le innumerevoli sostanze trattate e prodotte, lo studio che ne è risultato, considerando anche il carattere molto puntuale con cui è stato condotto, ha portato all'ottenimento di una elevatissima quantità di dati da utilizzare per le analisi di sicurezza successive e a ragguardevoli risultati per quanto riguarda l'applicazione delle più innovative tecniche analitiche del rischio, descritte nella letteratura internazionale specialistica.

L'effetto domino può incrementare in maniera significativa gli indici di rischio di una zona industriale dove sono molteplici le sorgenti di rischio relativamente vicine tra di loro, a causa dell'elevata concentrazione degli impianti di processo. Gli effetti domino possono essere interni allo stabilimento in cui l'incidente ha avuto origine ma si possono estendere anche all'esterno. Nel primo caso, uno studio dell'effetto domino comporta solamente un completamento dell'analisi del rischio nello stabilimento stesso e una revisione del rapporto di sicurezza. Nel secondo caso invece, il problema è ben più complesso e deve prevedere uno scambio di informazioni tra gestori dei vari stabilimenti nonché una pianificazione territoriale ed urbanistica che tenga conto di questo tipo di incidenti. Questo costituisce uno degli obiettivi del seguente Studio Integrato d'Area.

9.2 Analisi storica dell'effetto domino nell'industria di processo

Per una migliore comprensione del fenomeno, per individuare i più importanti meccanismi di propagazione degli eventi incidentali e le principali cause iniziali di propagazione, è stata effettuata una indagine storica su incidenti caratterizzati da effetto domino, con riferimento ad installazioni ed impianti di natura simile a quelli presenti nell'area di Porto Marghera, in funzione delle sostanze ivi trattate e considerate pericolose ai sensi del D.Lgs 334/99.

Le fonti dalle quali sono stati tratti i dati riportati in Tabella 33, sono:

- Lees, "Loss Prevention in the process industries";
- Rijnmond Report;
- MARS, (Major Accident Reporting System).

Le informazioni disponibili sono risultate a volte scarse e affette da alcune incertezze. Gli incidenti descritti sono stati selezionati per la più chiara dinamica incidentale fornita dalle fonti e per le devastanti conseguenze degli effetti che li caratterizzano (area di danno, numero di morti e feriti). Sono messi in evidenza dati significativi in relazione alle sostanze coinvolte, agli elementi di impianto a maggiore rischio e ai fenomeni di propagazione più probabili.

Appare evidente sulla base dei dati storici, che il rischio legato ad effetto domino, più degli incidenti singoli, è caratterizzato da incertezza e variabilità, e poco si presta a valutazioni definitive. Diventa fondamentale quindi, nello studio di questo problema, disporre di un metodo il più possibile rigoroso per la sua valutazione in termini di probabilità di accadimento e propagazione del danno. E' necessario poter disporre di modelli di calcolo per la stima degli effetti (quantità dell'irraggiamento termico, sovrappressioni, proiezione di frammenti, distanze) procurati dagli scenari primarie e della risposta a sollecitazione termico-strutturale da parte dei bersagli.

I risultati dell'analisi storica condotta sono schematizzati in. Da questa si evince che:

- le sostanze infiammabili sono la causa più frequente di effetto domino, in particolare i vapori di idrocarburi.
- i principali scenari incidentali induttori di effetto domino, provenienti da unità primarie sono gli incendi: pool fire, jet fire e incendi di varia natura. Seguono le esplosioni di nubi infiammabili: VCE e UVCE.

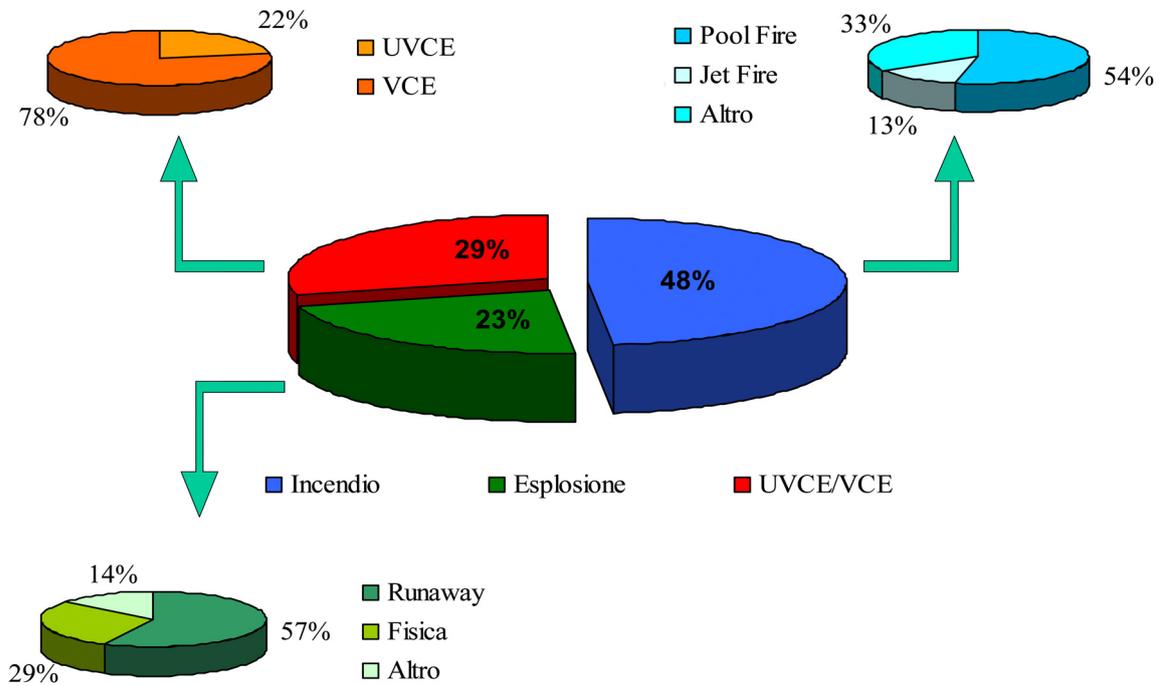


Figura 45: Distribuzione degli effetti fisici degli incidenti primari

Tabella 33: Elenco degli incidenti più significativi in cui si è verificato effetto domino

Data	Località	Sostanza	Tipo impianto	Evento	Causa incidente	Descrizione incidente
07/07/1951	Port Newark, New Jersey, USA	LPG	Stoccaggio (70 serbatoi cilindrici orizzontali di 100 m ³ di capacità più altri 30 a 107 metri di distanza)	VCF	Rottura di una linea di efflusso del diametro di 3/4". La fuoriuscita di LPG è durata 3 minuti.	Una piccola esplosione verificatasi in seguito alla fuoriuscita, ha provocato un incendio; pochi minuti dopo si sono verificate altre 4 piccole esplosioni intorno al fuoco, seguite da un flash, una esplosione smorzata e un ampio fireball. Dopo 15 minuti il BLEVE di un serbatoio. Nei successivi 100 minuti esplosioni e BLEVE ogni 3-4 minuti (25 kg TNT eq.) I BLEVE sono stati accompagnati da fireball alti fino anche a 750 m. Sono andati distrutti tutti i 70 serbatoi cilindrici più altri 3 serbatoi della zona stoccaggio vicina. Sono stati coinvolti 11400 m ³ di GPL. Un frammento di serbatoio di 17 metri è stato ritrovato a più di mezzo chilometro di distanza. (14 feriti)
08/01/1957	Montreal, Quebec, Canada	Butano	Stoccaggio (3 serbatoi sferici di grandi dimensioni, 800 m ³ , 1900 m ³ e 2400 m ³)	BLEVE	Fuoriuscita nella sfera da 800 m ³ per sovrariempimento in seguito alla rottura di un indicatore di livello	L'innescò della nube che si è venuta a formare si è verificato in una stazione di servizio a 183 m di distanza. La fiamma di ritorno, che ha raggiunto un'altezza di 1500 m, ha provocato un pool fire tra i serbatoi. Dopo 30 minuti il BLEVE del serbatoio da 1900 m ³ . Dopo 15 minuti il BLEVE degli altri 2 serbatoi. (1 morto)
28/05/1959	Mc Kitric, California, USA	LPG	Stoccaggio (6 serbatoi cilindrici orizzontali, da 25-60 m ³)	BLEVE	Rottura del nipplo di una connessione di drenaggio del diametro di 1"	L'ignizione della vapore formatosi dalla pozza di LPG fuoriuscito, è avvenuta dopo 1 minuto, causata da un motore a gas collocato a 15 m di distanza. Il fuoco ha causato il BLEVE di uno dei serbatoi dopo 10 minuti. I frammenti in seguito all'esplosione sono arrivati fino a 686 m di distanza. La distruzione di tutti i serbatoi è avvenuta in 35 minuti. (2 feriti)
04/01/1966	Feyzin, Francia	Propano, butano	Stoccaggio raffineria (4 serbatoi sferici da 1200 m ³ pieni di propano e 4 serbatoi sferici da 2000 m ³ pieni di butano)	BLEVE	Congelamento di una valvola di campionamento di un serbatoio di propano durante una operazione di prosciugamento di uno strato acquoso	La nube che si è formata in seguito al rilascio ha viaggiato lungo la strada dove, 35 minuti dopo, è stata innescata dal motore di una macchina a 160 m di distanza. La fiamma di ritorno ha provocato un violento fuoco che ha avvolto la zona di stoccaggio. Dopo 90 minuti l'esplosione del serbatoio dal quale è fuoriuscito il propano. Dopo 30 minuti il BLEVE di un altro serbatoio. Alcuni frammenti sono arrivati fino a 150-350 m di distanza. Altri 3 serbatoi sono andati distrutti. (18 morti, 81 feriti)
08/08/1967	Lake Charles, Louisiana, USA	Isobutano	Unità di alchilazione	VCE	Fessurazione di una valvola per corrosione	In seguito alla fuoriuscita di isobutano (si è stimato circa 3150 m ³) si è formata una nube che ha ricoperto un'area di 2 ettari. L'esplosione aveva le caratteristiche di una detonazione. Conseguenza dell'esplosione (10-12 t TNT eq.) un incendio durato due settimane fino a che il materiale infiammabile non si è consumato. (7 morti, 13 feriti)
21/01/1968	Pemis, Olanda	Petrolio di scarto	Serbatoi di petrolio di scarto della raffineria	VCE	Fuoriuscita (per "slopover") in seguito ad una operazione di riscaldamento del petrolio contenuto in serbatoio di 1633 m ³	La nube di idrocarburi formatasi in seguito alla fuoriuscita si è lentamente dispersa nell'area adiacente al serbatoio. Dopo qualche minuto si sono verificate due piccole esplosioni e un'esplosione (20 t TNT eq.) più grande che ha causato diversi danni per sovrappressione e un esteso incendio. Il fuoco ha coperto un'area di 250x300 m. (2 morti, 85 feriti)
23/10/1969	Texas City, Texas, USA	Butadiene	Unità di recupero del butadiene	Esplosione inter-nazionale, VCE	Decomposizione termica di vinilacetilene e di etilacetilene in testa alla colonna in seguito ad una perdita di butadiene dalla valvola di linea dopo che la colonna è stata messa a riflusso	Si sono verificate due esplosioni, una interna alla colonna avvenuta in seguito alla decomposizione che ha provocato la disintegrazione della colonna stessa, l'altra in seguito all'ignizione della fuga di gas. Tutte le 5 colonne della sezione del butadiene sono state coinvolte, le quali o sono crollate o sono andate severamente danneggiate. Numerosi frammenti sono stati protetti entro un raggio di 200 m, alcuni larghi frammenti di



Data	Località	Sostanza	Tipo impianto	Evento	Causa incidente	Descrizione incidente
21/06/1970	Crescent City, Illinois, USA	Propano	Ferrocisterna	BLEVE	Deragliamento	<p>involuceri hanno viaggiato fino a 450 m di distanza. Una sezione di 350 kg è finita a 950 m di distanza. (3 feriti)</p> <p>Sono deragliati 9 vagoni serbatoio carichi di GPL. Il deragliamento ha provocato la spinta in avanti del 27-esimo vagone. Il suo gancio ha colpito il serbatoio del 26-esimo vagone perforandolo. Il propano fuoriuscito si è infiammato. Le valvole di sicurezza degli altri vagoni serbatoio sono scattate provocando la fuoriuscita di altro propano che è andato ad alimentare il fuoco. Dopo un'ora dal deragliamento si è verificato il BLEVE del 27-esimo vagone serbatoio. 4 frammenti sono stati lanciati in differenti direzioni a diverse distanze, 90, 180 e 230 metri. Dopo 2 ore l'esplosione del 28-esimo vagone serbatoio i cui frammenti sono stati proiettati a 490 metri di distanza. Il fireball ha raggiunto un'altezza di 250 metri. Sono stati danneggiati 4 vagoni serbatoio dai quali è fuoriuscito propano. (66 feriti)</p> <p>La nuvola che si è formata in seguito al rilascio di GPL ha raggiunto la vicina raffineria. Dopo 20 minuti l'innescò causato dal motore di una torre di raffreddamento. Il fuoco sviluppatosi in seguito alla fiamma di ritorno ha provocato il BLEVE del serbatoio sferico nel quale era stata aperta la valvola di drenaggio. Sono seguite 3 violente esplosioni. (37 morti, più di 53 feriti)</p> <p>I vapori si sono incendiati dopo 40 minuti. Si è formato, dalla perdita, un jet fire che ha surriscaldato la parte superiore di un serbatoio sferico provocando il BLEVE. Si sono sviluppati 2 fireball; uno al suolo e uno ascendente. Sono state coinvolte 45 t di propano. Il BLEVE di 150 m di diametro ha raggiunto un'altezza di 120 m ed è durato 10-15 secondi. Sono stati provocati danni fino a 500 m di distanza. (13 morti, 95 feriti)</p> <p>In 50 secondi sono fuoriuscite 30-50 t di cicloesano. Si è formata quindi una nube esplosiva che ha trovato l'innescò in una fornace posta vicino all'impianto. L'esplosione ha causato estesi danni nell'impianto dal quale è fuoriuscito il cicloesano e in quelli vicini. Inoltre ha acceso numerosi fuochi che sono stati estinti dopo diversi giorni. (28 morti, 104 feriti)</p>
30/03/1972	Rio de Janeiro, Brasile	Butano	Stoccaggio (5 serbatoi sferici da 1600 m ³ , 16 serbatoi cilindrici orizzontali)	BLEVE	Drenaggio non custodito. Congelamento valvole	
5/07/1973	Kingman, Arizona, USA	Propano	Ferrocisterna	BLEVE	Perdita durante lo scarico	
01/06/1974	Flixborough, Regno Unito	Cicloesano	Caprolattame	VCE	Una sovrappressione ha provocato un aumento delle forze di taglio nella temporanea tubazione di collegamento collocata tra due reattori e il successivo distacco da uno di questi	
07/11/1975	Beek, Olanda	Propilene	Petrochimico	VCE	Abbassamento della temperatura sulla batteria di alimentazione della colonna depropanatrice sulla quale sono state trovate 5 fratture a causa di un infragilimento	<p>Si è formata una fredda e bianca foschia alta 1-2 m e di un diametro di circa 100 m. L'innescò è avvenuto dopo 2 minuti. L'esplosione (59 t TNT eq.) ha causato estesi danni e acceso numerosi fuochi. Un incendio scoppiato nei sistemi di tubazioni nell'area serbatoi ha completamente bruciato 6 serbatoi di capacità tra 1500-6000 m³. (14 morti, 107 feriti)</p> <p>L'esplosione ha lanciato la testa del reattore a 430 m di altezza. I frammenti che si sono formati hanno provocato la rottura di un vicino serbatoio di poliglicol etere mettendo fuori uso il sistema di sprinkler montato. Ossido di etilene, ossido di propilene e altri composti di reazione non reagiti sono fuoriusciti alimentando il fuoco che ha avvolto reattore e le aree stoccaggio.</p>
24/05/1976	Geismar, Louisiana, USA	Ossido di etilene	Reattore di poliglicol etere	Esplosione interna	Poca agitazione combinata con un mal funzionamento di un trasmettitore di temperatura e/o insufficiente quantità di catalizzatore nel reattore	<p>Dal serbatoio sono uscite 23000 t di liquido il quale ha superato il bacino di contenimento raggiungendo le aree di processo dove ha trovato l'innescò. La nube formatasi ha viaggiato per 150 m senza trovare l'ignizione. L'incendio sviluppatosi in seguito, fuori dal controllo per due giorni, è stato estinto dopo 8 giorni ed ha provocato la distruzione dell'impianto. (7 morti, più di 13 feriti)</p>
03/04/1977	Umm Said, Qatar, Golfo Persico	GPL	Serbatoio refrigerato a pressione atmosferica	Incendio	Rottura saldatura serbatoio atmosferico di propano di 37000 m ³	

Data	Località	Sostanza	Tipo impianto	Evento	Causa incidente	Descrizione incidente
23/12/1977	Westwego, Louisiana, USA	Polvere di grano	Silos (73, di cemento armato rinforzato, contenenti grano frumento e soia)	Esplosione di polveri	Non è stata determinata	Si sono verificate una serie di esplosioni. Più della metà dei silos sono andati completamente distrutti ed altri severamente danneggiati. Tale incidente è tra i più disastrosi per quanto riguarda l'esplosione di polveri. (Il 29/12/1977 si è avuta una serie di esplosioni simile nel deposito di grano di Galveston, Texas). (36 morti, 10 feriti)
30/03/1978	Texas City, Texas, USA	GPL	Stoccaggio	BLEVE	Sovrappressione in uno dei 3 serbatoi sferici a causa del mal funzionamento del misuratore di pressione e di un guasto alla valvola di sicurezza	Il serbatoio sferico si è rotto ed è fuoriuscito del GPL. La perdita ha trovato l'innescò e si è sviluppato un imponente fireball. Dopo 20 minuti si è verificato il BLEVE di un altro serbatoio sferico e la rottura della parte superiore del terzo serbatoio sferico vuoto causato dall'induzione termica. 5 serbatoi cilindrici orizzontali e 4 serbatoi cilindrici verticali sono stati danneggiati dai frammenti. È stato coinvolto anche un serbatoio di butano a 300 m di distanza. I frammenti sono arrivati fino a 1500 m di distanza. (7 morti, 10 feriti)
10/11/1979	Mississauga, Ontario, Canada	Cloro	Ferrocisterna. I vagoni serbatoio contenevano: propano, toluene, stirene, soda caustica e cloro	Rilascio tossico	Deragliamento causato da insufficiente lubrificazione dell'asse portante di uno dei vagoni serbatoio contenente propano in coda al treno	Scoppiò un incendio in seguito alla rottura di diversi vagoni serbatoio a cui seguirono una serie di esplosioni. Ci fu il BLEVE di un serbatoio di propano il quale si è interrato per 6 m, e i cui frammenti hanno viaggiato fino a 700 m di distanza. C'era un solo serbatoio di cloro di 90 t di capacità. Questo, perse parte del suo isolamento termico. Una fiamma è quindi venuta a contatto con la parete metallica provocando una reazione tra cloro e ferro e la conseguente foratura del serbatoio (quasi 1 m di diametro) dal quale è fuoriuscito un grande quantitativo di cloro. 215000 persone furono evacuate dalle aree circostanti al disastro.
20/01/1980	Borger, Texas, USA	Idrocarburi leggeri	Raffineria, unità di alchilazione	VCE	Serbatoio soggetto ad una pressione superiore a quella di taratura. La valvola di sicurezza ha funzionato ma si è bloccata a causa della formazione di ghiaccio	In seguito alla rottura del serbatoio fuoriuscirono 34 m ³ di idrocarburi liquidi. La nube formata si ha trovata l'innescò provocando una forte esplosione (15 t TNT eq.). L'esplosione distrusse l'unità di alchilazione e abbatté l'intera raffineria. (41 feriti)
28/09/1982	Livingston, Louisiana, USA	Varie sostanze chimiche	Ferrocisterna	BLEVE ritardato	Deragliamento in seguito ad uso erroneo dei freni da parte di un viaggiatore non autorizzato nella cabina del macchinista	L'incidente si è sviluppato per un periodo di qualche giorno. La prima esplosione si è avuta dopo tre giorni dall'incidente. La seconda il quarto giorno. La terza dopo l'ottavo giorno. (nessun morto, nessun ferito)
30/08/1983	Milford Haven, Regno Unito	Petrolio	Stoccaggio raffineria	Incendio	Fessurazione del tetto galleggiante di un serbatoio di 94100 m ³ di capacità	La nube formata si ha trovata l'innescò su un cumulo di carbone caldo collocato nelle vicinanze. Il fuoco formatosi dalla fiamma di ritorno ha coinvolto il serbatoio bruciando un rateo di 300 t/h di petrolio. Dopo dodici ore sono traboccate centinaia di tonnellate di petrolio che hanno dato vita ad una colonna di fuoco alta 900 m. Si sono organizzati interventi immediati per proteggere due serbatoi a 61 m di distanza. (20 feriti)
19/11/1984	S.J.Jxhuatpec, Messico City, Messico	GPL	6 serbatoi sferici, 48 serbatoi cilindrici orizzontali	UVCE, BLEVE	Rottura di una tubazione da 8" a causa di un aumento improvviso di pressione	La nube formata si ha trovata l'innescò in seguito alla fuoriuscita ha raggiunto, dopo 10 minuti, le dimensioni di 200x150 m di superficie e 2 m di altezza, e ha trovato l'innescò nella vicina torcia a terra. Le fiamme formatesi in seguito all'UVCE causarono dopo 1 minuto il BLEVE di un serbatoio sferico. I frammenti di questo provocarono una falla sul serbatoio vicino e il successivo BLEVE, il più devastante. Il fireball derivante ha coperto una superficie di 300-400 m di diametro. Dopo circa 20 minuti il BLEVE di un altro serbatoio. Nei successivi 90 minuti, si sono susseguite 12 esplosioni e altre di seguito. I frammenti sono stati trovati fino a 800 m di distanza. Un serbatoio cilindrico è stato proiettato a 120 m di distanza. Rimase incenerita un'area di 500000 m ² . (500 morti circa)
19/05/1985	Priolo (SR).	Idrocarburi	Impianto dell'etilene	Incendio	Inadeguato controllo a causa di	Nello stesso momento in cui degli operatori stavano provando a ristabilire



Data	Località	Sostanza	Tipo impianto	Evento	Causa incidente	Descrizione incidente
	Italia				una sonda della temperatura difettosa nella sezione di raffreddamento nell'unità di idrogenazione	re il controllo si è verificato un piccolo incendio alla base della colonna deatanatrice. Vi fu un rilascio di idrocarburi che provocò un intenso fuoco il quale travolse le vicine colonne di distillazione dell'etilene e del propilene estendendosi poi nell'area di stoccaggio. 5 degli 8 serbatoi di etilene e propilene esplosero o crollarono. Un troncone di serbatoio è stato ritrovato a 125 m di distanza.
24/02/1986	Thessalonika, Grecia	Petrolio	Stoccaggio (oil terminal) di petrolio, olio combustibile, gasolio e naphtha	Incendio	Rottura di una tubazione	Il fuoco è partito da un serbatoio di naphtha e si è propagato attraverso i canali di drenaggio tra gli altri serbatoi. Si sono verificate delle esplosioni e un BLEVE di un serbatoio di 70 m ³ . Dei 12 serbatoi dello stoccaggio si sono salvati solamente un serbatoio di olio combustibile e uno di petrolio. Le sostanze tossiche che sono state rilasciate nell'ambiente a causa della combustione incompleta dei prodotti del petrolio sono state coinvolte nel fuoco.
02/06/1987	Port Herriot, Lyon, Francia	Petrolio	Stoccaggio (76 serbatoi)	Incendio	Formazione di spray nella sala pompe	Durante delle modifiche a dei cavi elettrici non in tensione si è verificato un flash fire nella sala pompe seguita, un minuto dopo, da una esplosione nell'area. Dieci minuti dopo ci fu l'esplosione del primo serbatoio che è stato proiettato come un missile a 200 m di distanza. Il fuoco invase circa 2/3 del deposito arrivando fino a 60 m fuori l'area di stoccaggio. Seguirono le esplosioni di altri 5 serbatoi e di un sesto che produsse un fireball di alto 450 m. (2 morti, 8 feriti)
03/07/1987	Antwerp, Belgio	Ossido di etilene	Colonna di distillazione di purificazione dell'ossido di etilene	Esplosione	L'ipotesi più accreditata: perdita di ossido di etilene dal materiale isolante, successivo innescò e riscaldamento dell'ossido di etilene in colonna	L'esplosione verificatasi in seguito alla decomposizione dell'ossido di etilene è stata accompagnata da un fireball. Sono seguiti una serie di fuochi secondari, scoppi e missili che hanno causato danni estesi.
07/03/1989	Antwerp, Belgio	Ossido di etilene	Colonna di distillazione	Esplosione	Rottura di una saldatura	Si sono verificate due esplosioni accompagnate da due fireball. La prima nella colonna di separazione dell'ossido di etilene dall'acetaldeide. La colonna si è disintegrata. La tubazione della colonna vicina si è rotta provocando la sua depressurizzazione. Le fiamme di ritorno hanno causato l'esplosione interna, 26 secondi dopo l'esplosione della prima colonna.
20/03/1989	Jonova, Lituania	Ammoniaca	Stoccaggio ammoniacale, fertilizzanti, nitrato di ammonio	Esplosione inter-sferica. Incendio, rilascio tossico	Rottura di un serbatoio atmosferico refrigerato in seguito all'errato trasferimento di ammoniacale calda	La rottura improvvisa causò lo spostamento laterale del serbatoio che urtò disastrosamente il muro di cemento armato di contenimento finendo 40 m più in là. L'ammoniaca liquida fuoriuscita ha formato una pozza. Il vapore sopra la pozza ha improvvisamente preso fuoco e l'intera area venne avvolta dalle fiamme. Un serbatoio di fertilizzanti continuò a bruciare per 3 giorni. Dopo 12 ore la pozza di ammoniacale era evaporata. Una estesa nube di ammoniacale e fumi nitrosi coprì un'area di 400 km ² . 32000 persone sono state evacuate. (7 morti, 57 feriti)
23/10/1989	Pasadena, Texas, USA	Isobutano	Impianto produzione polietilene	VCE	Errata operazione di manutenzione	Dall'unità di polimerizzazione dell'etilene mediante reazione catalitica in pressione, in soluzione di isobutano (vettore del catalizzatore), è fuoriuscita, in pochi secondi, una massa di vapore valutata intorno alle 40 t. La massiccia nube di vapori si è rapidamente mossa per effetto del vento. Nel giro di 2 minuti la nube ha trovato l'innescò. Si sono manifestate successivamente 10 esplosioni nell'arco di 2 ore. (23 morti, circa 107 feriti)
24/12/1989	Baton Rouge, Louisiana, USA	Etano, propano	Raffineria	VCE	Rottura di una tubazione dovuta probabilmente ad una diminuzione della temperatura	La miscela di etano-propano fuoriuscita ha trovato una sorgente di agnizione. L'esplosione ha provocato la rottura di una batteria contenente una settantina di tubi. Erano incluse linee di potenza, del vapore e dell'acqua per incendi, che subirono una parziale perdita. Il fuoco coinvolse due grandi serbatoi, 12 piccoli serbatoi e due unità di separazione.

Data	Località	Sostanza	Tipo impianto	Evento	Causa incidente	Descrizione incidente
30/03/1990	Stanlow, Regno Unito	Miscela di reazio- ne: 2-4 difluoro- nitrobenzene (DFNB) e N,N dimetil- acetamide (DMAC), come solvente	Reattore batch per pro- duzione di 2,4-difluoro- anilina (DFA)	Esplosione inter- na	Reazione runaway, elevato au- mento di pressione	La reazione incontrollata ha provocato uno scoppio, un fireball e dei mis- sili. Dei frammenti sono arrivati fino a 500 m di distanza. La struttura del reattore è crollata, l'impianto dei fluororomatici è stato devastato, sono stati provocati danni nelle vicine strutture. La maggior parte dei danni è stata provocata dalle onde di pressione. (1 morto, 5 feriti)
06/11/1990	Nagothane, Bombay, India	Etano, propano	Impianto Produzione etilene	VCE	Rottura di una tubazione che trasportava etano e propano verso l'unità di cracking	La nube di vapore formatasi ha trovato l'innescò in una istallazione e- sterna per il trattamento e la compressione del gas. L'unità di cracking non è stata danneggiata ma numerosi danni si sono avuti nelle istallazio- ne e unità limitrofe. (31 morti)



9.3 Metodologia di approccio all'effetto domino

Verrà di seguito illustrata schematicamente la metodologia utilizzata^[73] per la valutazione dell'effetto domino a Porto Marghera, la quale è ampiamente descritta nell'Allegato "Metodologia di approccio per l'identificazione e la valutazione del rischio di effetto domino nell'industria di processo".

Sostanzialmente la metodologia può essere schematizzata in cinque step:

- 1) individuazione delle **sorgenti** di effetto domino;
- 2) individuazione dei **bersagli** a rischio di incidente rilevante;
- 3) determinazione dell'**effetto fisico** sul bersaglio e della relativa **probabilità di cedimento**;
- 4) determinazione dei **fattori di schermatura** e **fattori di protezione attiva**;
- 5) valutazione degli scenari incidentali indotti

Per lo studio si è utilizzato il codice di calcolo per la ricomposizione dei rischi Variar Gis, nel quale sono stati posizionati puntualmente sorgenti e bersagli, e inserite le distanze di danno dei relativi scenari incidentali, rispettivamente primari ed indotti, nonché i fattori di schermatura e di protezione attiva. In modo automatico, sfruttando un algoritmo di calcolo, elaborando le precedenti informazioni e valutando le distanze effettive tra apparecchiature coinvolte, il codice Variar Gis permette di ottenere le probabilità di propagazione di tutti gli scenari indotti, valutando i possibili scenari sorgente da cui può essere investito ogni bersaglio.

Nei capitoli seguenti vengono inizialmente descritti gli step elencati e poi riportati i risultati ottenuti per ogni stabilimento e per l'intera area di studio.

9.3.1 Sorgenti di effetto domino ed effetti fisici di uno scenario incidentale

Nell'analisi dell'effetto domino si devono distinguere le "unità sorgenti", di un determinato scenario incidentale, da quelle "bersaglio". Le unità sorgenti sono quelle che, in caso di guasto, possono danneggiare altre unità, a seguito di un incidente che si definisce "primario". Le unità bersaglio, invece, sono quelle che, una volta investite dall'evento primario, possono dar luogo ad un incidente rilevante, definito "incidente secondario" o "indotto". Mentre gli effetti primari possono essere solamente meccanici o termici (perché si ipotizza che un rilascio tossico non comporti il cedimento di una struttura bersaglio), tra gli effetti secondari sono considerate anche le emissioni di sostanze tossiche.

La propagazione di un evento incidentale, quindi, è legata a tre cause:

- **IRRAGGIAMENTO**, che può essere distinto, sostanzialmente, in due tipologie:
Incendio da pozza (nel caso di liquidi infiammabili). In tal caso si può avere il collasso strutturale di apparecchiature non protette da rivestimento e non irrogate

d'acqua, anche in una decina di minuti, oppure il cedimento dei supporti dell'apparecchiatura, con caduta e successiva rottura della stessa.

Getto incendiato (nel caso di gas compressi o liquefatti). Si può avere collasso termico localizzato di apparecchiature, anche in un breve periodo di tempo, per esempio in pochi minuti, soprattutto se queste contengono gas.

- ONDA DI SOVRAPPRESSIONE: generalmente, essa è generata da UVCE o VCE di nubi di vapori, oppure da scoppio di recipienti in pressione (dovuto ad esplosione interna, reazioni esotermiche fuggitive, Bleve, ecc). La propagazione dell'onda di pressione ("shock wave"), provoca ribaltamenti, spostamenti, rottura di apparecchiature e tubazioni connesse, con successiva fuoriuscita di liquido pericoloso in esse contenuto.
- PROIEZIONE DI FRAMMENTI: spesso si tratta di frammenti metallici, proiettati dall'esplosione di apparecchiature limitrofe, nel caso ad esempio di BLEVE. I frammenti possono provocare ammaccature o forature nelle tubazioni e nei serbatoi, con conseguenti fuoriuscite.

Le sorgenti considerate nel SIA sono quelle ipotizzate dai gestori durante l'analisi del rischio delle singole aziende e riportate nei Rapporti di Sicurezza, considerando i relativi scenari incidentali ad esse associati. Tutte queste sorgenti sono state posizionate in maniera puntuale nel punto preciso riportato dal Rapporto di Sicurezza.

L'incertezza dei termini sorgente è legata alla mancanza di un più approfondito studio dell'incidente "primario", in particolare:

- Fluidodinamica del getto o della pozza incendiati;
- Modalità di propagazione delle onde, per la sovrappressione;
- Meccanismi e direzioni preferenziali nella proiezione di frammenti.

Queste analisi richiederebbero studi molto approfonditi.

9.3.2 Apparecchiature bersaglio

9.3.2.1 Individuazione

I bersagli individuati all'interno dei vari stabilimenti sono quelli che, una volta investiti dall'incidente primario, potenzialmente potrebbero dar luogo ad un incidente indotto in grado di incrementare le conseguenze del primo in maniera considerevole, rispettando così il concetto fondamentale di effetto domino.

Di tali apparecchiature si sono raccolti nell'azienda interessata tutti i dati tecnici di progetto e di esercizio al fine di caratterizzarne il comportamento strutturale in caso di esposizione ad irraggiamento o sovrappressione e per poi modellarne gli scenari indotti.

I principali fattori, che contribuiscono a rendere più "pericoloso" un bersaglio rispetto ad un altro, sono di seguito elencati, raggruppati in due categorie:

- 1) Rischio intrinseco dell'apparecchiatura:



- Tipo di sostanza;
 - Hold-up;
 - Condizioni di esercizio (pressione e temperatura);
 - Caratteristiche costruttive dell'apparecchio;
 - Presenza ed efficienza di protezioni attive e passive.
- 2) Rischio legato al posizionamento e al tipo di scenario:
- Layout dell'impianto e di tutta l'area considerata;
 - Fattori di vista.

La prima di queste categorie è legata alla pericolosità in sé del bersaglio ed è quella sulla quale si è basata l'identificazione iniziale. La seconda, invece, contiene elementi da prendere in considerazione quando si valuta la probabilità di propagazione dell'evento incidentale.

Sono state considerate tutte le apparecchiature, ed in particolar modo gli stoccaggi, contenenti sostanze infiammabili con un quantitativo medio superiore a 5 tonnellate e le apparecchiature contenenti sostanze tossiche al di sopra dei limiti previsti dalla tecnica internazionale, in particolare dalla norma API 581, oppure da considerazioni riguardanti la sostanza stessa. Dove la norma suddetta non prendeva in considerazione alcune sostanze stoccate, sono state considerate le apparecchiature che potenzialmente potevano incrementare l'area di danno di scenari primari.

Per quanto riguarda la presenza di **protezioni passive**, la loro efficacia si valuta in funzione dello scenario incidentale considerato. Dall'elenco dei bersagli presenti nell'area sono stati esclusi quelli dotati di adeguate protezioni passive (ad esempio i serbatoi tumulati per stoccaggio di GPL soggetti a normativa nel D.M. 14/04/1994), salvo però, verificare se tali protezioni sono in grado di resistere a una determinata sovrappressione, o ad un certo irraggiamento, relativi proprio allo scenario considerato.

L'efficacia e l'efficienza delle **protezioni attive** verrà invece approfondita in una fase successiva.

9.3.2.2 Pericolosità intrinseca e legata al posizionamento.

Lo studio del rischio legato al posizionamento e al layout d'impianto risulta essere molto complesso. Questo aspetto, infatti, richiede una rassegna della disposizione di apparecchiature e tubazioni direttamente nell'impianto. È molto importante calcolare il rischio connesso con il posizionamento dell'apparecchiatura e col tipo di scenario considerato, in quanto, dai fattori che lo compongono, si stima la probabilità con cui un dato bersaglio può essere investito. La considerazione di questo aspetto si esplica con la determinazione dei fattori di schermatura di cui si parlerà oltre.

9.3.2.3 Pericolosità dei bersagli in base all'area di danno.

I vari elementi che contribuiscono ad aumentare il rischio intrinseco, concorrono tutti ad incrementare l'area di danno generata da rottura catastrofica di un bersaglio, se questo viene investito dall'incidente primario. Per questo, si è gerarchizzata la pericolosità dei bersagli in base all'area di danno del possibile incidente indotto, proprio perché essa si ritiene direttamente proporzionale al rischio intrinseco del bersaglio.

9.3.2.4 Caratteristiche delle apparecchiature e cedimento dovuto a sovrappressione ed irraggiamento

Le apparecchiature investite da un'onda di sovrappressione hanno una diversa risposta meccanica e strutturale a seconda che appartengano ad una delle seguenti tipologie:

- serbatoi in pressione;
- serbatoi atmosferici;
- piccole apparecchiature (es. pompe, compressori, ecc.);
- apparecchiature allungate (es. colonne, scambiatori, tratti di linea, ecc.);

queste sono le uniche informazioni relative ai bersagli che è necessario avere per valutare l'effetto domino dovuto a sovrappressione.

Per quanto riguarda il cedimento dovuto ad irraggiamento, essendo il problema più complesso^[72], è necessario conoscere numerosi altri dati. Questi possono essere distinti in dati del serbatoio, della sostanza e caratteristiche dell'irraggiamento.

I dati in ingresso riguardanti il serbatoio sono:

- diametro;
- altezza o lunghezza;
- spessore mantello (di più virole se presenti);
- percentuale di riempimento;
- pressione di progetto;
- pressione di scatto della valvola di sicurezza (se presente);
- tipo di materiale.

La scelta del tipo di materiale permette di valutare la funzione della variazione della tensione ammissibile con la temperatura.

I dati in ingresso riguardanti la sostanza sono:

- caratteristiche termodinamiche;
- T e P di esercizio.

Per quanto riguarda le caratteristiche dell'irraggiamento è necessario ipotizzare il tipo di radiazione termica, riassunto di seguito:

- Irraggiamento a distanza;
- Avvolgimento da fiamme;
- Jet-fire.



9.3.3 Effetto fisico sul bersaglio e probabilità di cedimento

9.3.3.1 Irraggiamento

La probabilità di cedimento di un'apparecchiatura sottoposta ad irraggiamento termico è somma di una "probabilità di non intervento" dei sistemi di emergenza o dei VVF e di una "probabilità di non efficacia dell'intervento".

Mentre la prima è facilmente reperibile (ad esempio nelle analisi di affidabilità per le reti antincendio di un'area industriale e di uno stabilimento, oppure da dati di letteratura), la valutazione della probabilità di non efficacia dell'intervento è difficilmente determinabile. Il codice Variar è basato sulla seguente metodologia per la valutazione della probabilità di rottura P_{rott} .

In base alle informazioni fornite dai VVF all'interno della zona industriale o dell'impianto considerato, le squadre di intervento, nel caso di propagazione di un incendio in uno stabilimento, impiegano un tempo "t" per intervenire sul luogo dell'incidente. Questo tempo è stato fissato per lo studio in questione pari a 10 minuti, che si dimostra essere in linea con i tempi di intervento dichiarato dai vari gestori degli stabilimenti dell'area industriale.

Attraverso l'analisi termico-strutturale di una particolare apparecchiatura investita da incendio (sia esso pool fire o jet fire), si determina il valore dell'irraggiamento I_1 (kW/m^2) che porta l'apparecchiatura considerata al collasso strutturale nel tempo $t = 10$ minuti.

Per valori di irraggiamento $I > I_1$ (I viene determinato per interpolazione dal codice Variar una volta che si conoscono le distanze di danno degli scenari incidentali primari e secondari) il tempo di cedimento t_{tf} è inferiore a t ($t_{tf} < t$) e quindi la probabilità di collasso è unitaria (i VVF non fanno in tempo ad intervenire).

Nel caso in cui $I < I_1$ si possono distinguere due casi:

- 1) Per $I < I_2 = 12.5 \text{ kW/m}^2$ la probabilità di collasso viene ipotizzata nulla ($P_{rott} = 0$). Il valore di 12.5 kW/m^2 è stato assunto considerando la normativa italiana (vedi Tabella 16).
- 2) Per i valori intermedi di irraggiamento ($I_2 < I < I_1$), si determina la probabilità di cedimento P_{rott} attraverso una funzione di probit, ponendo come dose il valore di irraggiamento I per un tempo t :
- 3)

$$Pr = a + b \ln(I \cdot t)$$

Dalla funzione di probit è possibile risalire alla probabilità di collasso P_{rott} al variare dell'irraggiamento per valori compresi tra I_1 e I_2 .

La valutazione dell'irraggiamento (I_1) viene condotta utilizzando il codice di calcolo Radmod (vedi Capitolo 4).



Figura 46: Intervento di una squadra di emergenza

9.3.3.2 Sovrappressione

Per quanto riguarda la probabilità di danno su altre apparecchiature generata da un'onda di sovrappressione, in letteratura si trovano delle correlazioni semiempiriche riguardanti l'argomento ^[21], oltre a varie pubblicazioni internazionali, riguardanti convegni sulle tematiche specifiche dell'analisi del rischio. Sono state implementate alcune di queste correlazioni, così da rendere la ricomposizione del rischio più aderente alla realtà.

Le percentuali di danno legate alla propagazione dell'onda d'urto, variano diversamente con il valore di sovrappressione a seconda delle diverse tipologie di cui sopra. In particolare, si veda la Tabella 34.

Tabella 34: Picco di sovrappressione che provoca l'1% e il 100% di danno alle apparecchiature

Tipologia di apparecchiatura	Sovrappressione (in bar) relativa a 1% di danno	Sovrappressione (in bar) relativa a 100% di danno
Serbatoio atmosferico	0,07	0,65
Serbatoio pressurizzato	0,33	1,17
Apparecchiature allungate	0,17	0,93
Piccole apparecchiature	0,12	1,43



9.3.3.3 Proiezione di frammenti

Nello studio presente non è stata analizzata la possibilità che la proiezione di frammenti generi effetto domino. Questo essenzialmente per i due seguenti motivi:

- 1) Per i possibili “bersagli” di un’esplosione che genera la proiezione di frammenti (Bleve o altre esplosioni di serbatoi), la probabilità di essere colpiti da frammenti, data la sua valenza essenzialmente puntuale, è solitamente molto inferiore di quella di essere investiti dall’onda di pressione;
- 2) Uno studio sul moto effettivo dei missili è molto complicato, nonostante in letteratura ne esistano vari casi. Si cercherà allora di valutare solamente la probabilità per i bersagli di venire interessati dalla sola onda di pressione, qualora l’incidente origine sia appunto un’esplosione.

Si deve considerare comunque la possibilità di analizzare in futuro anche questa valutazione probabilistica.

9.3.3.4 Influenza del tempo di intervento sulla probabilità di cedimento

Dai dati reperiti sulle prove antincendio nelle aziende del petrolchimico di Porto Marghera è emerso, come è già stato specificato nei paragrafi precedenti, che 10 minuti può essere considerato un tempo medio di intervento dei vigili del fuoco. Tale valore è appunto da considerarsi medio, ovvero alcune aziende poste più o meno nelle vicinanze della caserma dei vigili avranno un tempo di intervento minore o maggiore dei 10 minuti.

Al fine di valutare tale specificità e più in generale un’analisi di sensibilità del tempo di intervento dei vigili del fuoco sulla probabilità di cedimento, è stato condotto uno studio su 4 serbatoi: due cilindri orizzontali in pressione, un cilindro verticale in pressione ed un cilindro verticale atmosferico presenti nell’area industriale di Porto Marghera. In particolare si sono confrontati i risultati ottenuti con un tempo di intervento di 10 minuti con quelli con un tempo di intervento di 8 minuti.

Lo studio è stato condotto in tre step per ogni apparecchiatura:

- 1) calcolo della correlazione irraggiamento termico vs tempo di cedimento;
- 2) calcolo delle funzioni di probit;
- 3) confronto delle probabilità di collasso.

Si riportano nella Tabella 35 le caratteristiche costruttive ed operative dei serbatoi studiati ed i risultati ottenuti.

Tabella 35: caratteristiche apparecchiature studiate

ID	Tipo	Volume (m3)	Diametro (m)	Spessore (mm)	Coibentaz.	P es. (bar)	T es. (°C)	P apertura PSV (bar)
Serbatoio.1	CilOrizz	27.9	2.20	c: 13 t,f: 18	no	12.5	28	23.5
Serbatoio.2	CilOrizz	14.3	1.80	t,f: 14 c: 12	no	16.1	36	19.6
Serbatoio.3	CilVert	32.0	2.50	c: 9 t: 13 f: 14	no	10.6	22	13.7
Serbatoio.4	CilVertG	500.0	9.15	f: 7 c:5	no	1	25	-

Serbatoio.1

Si riporta nella Figura 47 la correlazione tra irraggiamento e tempo di cedimento per il Serbatoio.1.

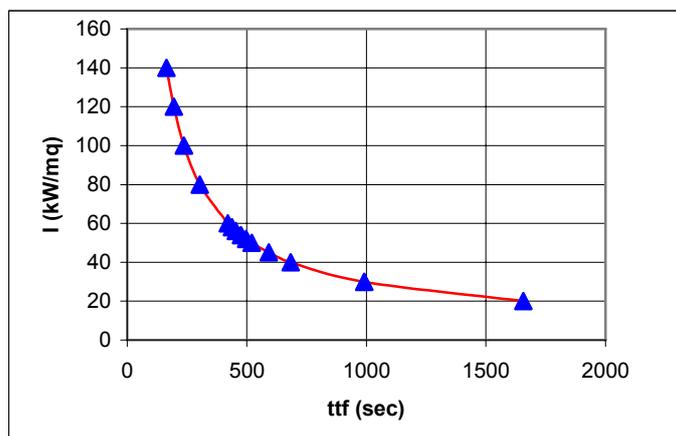


Figura 47: Serbatoio.1 - Correlazione tra irraggiamento e tempo di cedimento

Tabella 36: valori irraggiamento critico e coefficienti di probit per il serbatoio 1

	Tempo interv. 10 minuti	Tempo interv. 8 minuti
Irraggiamento critico (kW/m²)	45	54
a	- 35.153	- 29.614
b	4.239	3.711

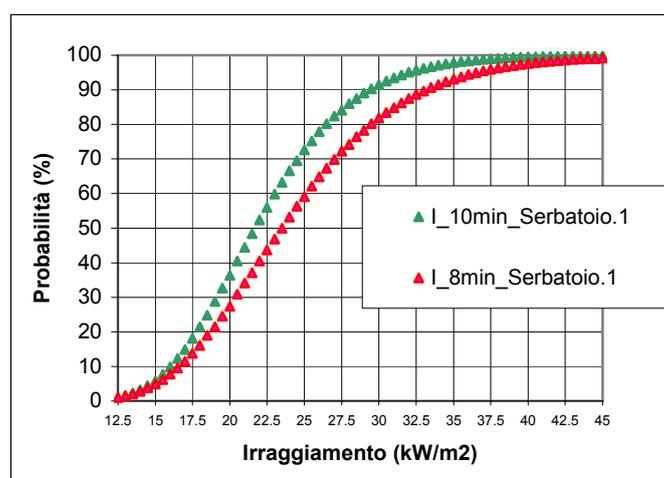


Figura 48: Serbatoio.1 - Correlazione tra probabilità e irraggiamento

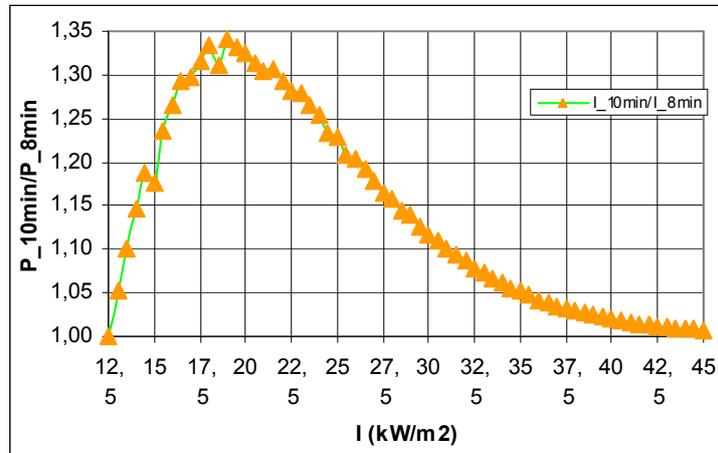


Figura 49: Serbatoio.1 - Correlazione tra rapporto delle probabilità e irraggiamento

Si può notare dal grafico che il valore massimo raggiunto dal rapporto tra le due probabilità è al massimo di poco inferiore a 1.35.

Serbatoio.2

Si riporta di seguito la correlazione tra irraggiamento e tempo di cedimento per il Serbatoio.2.

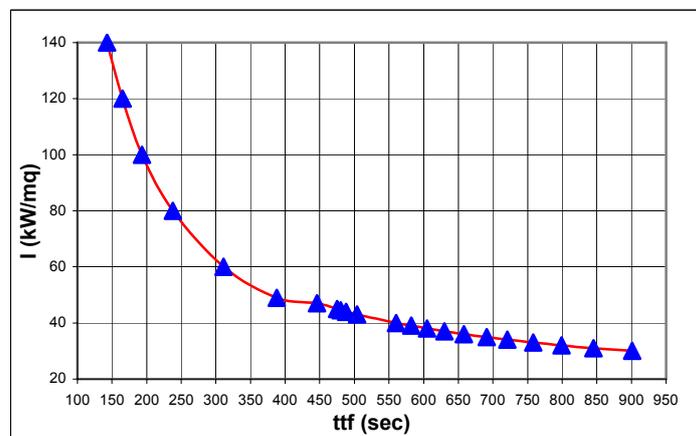


Figura 50: Serbatoio.2 - Correlazione tra irraggiamento e tempo di cedimento

Tabella 37: irraggiamento critico e coefficienti di probit per il Serbatoio.2

	Tempo interv. 10 minuti	Tempo interv. 8 minuti
Irraggiamento critico (kW/m ²)	38	44.5
a	- 40.908	- 34.529
b	4.884	4.276

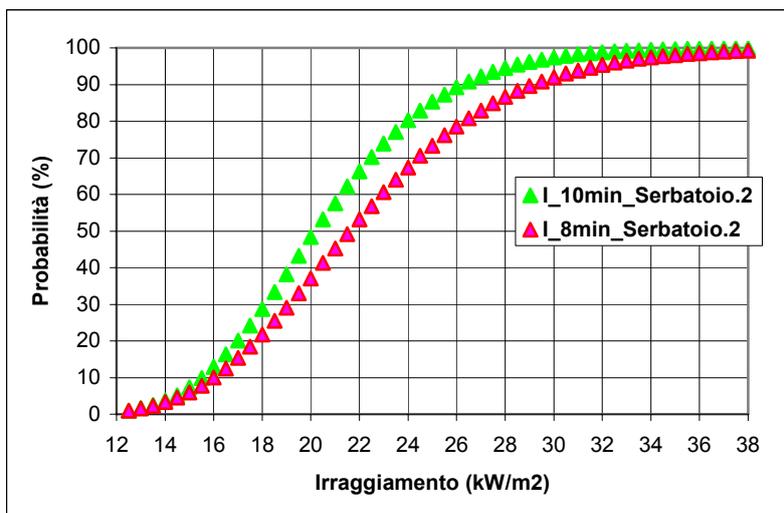


Figura 51: Serbatoio.2 - Correlazione tra probabilità e irraggiamento

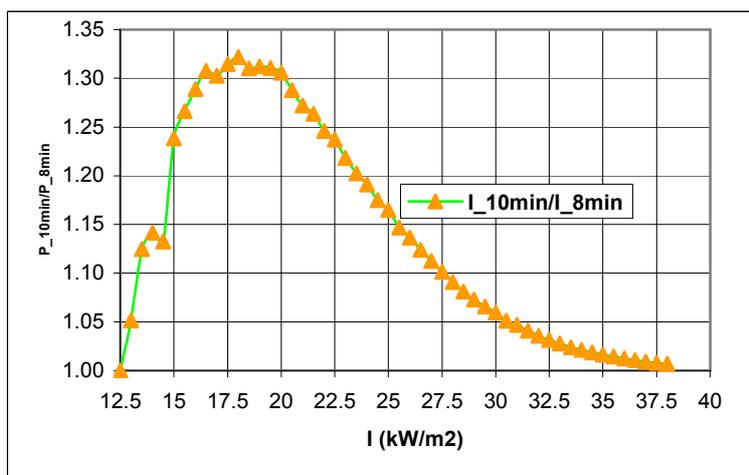


Figura 52: Serbatoio.2 - Correlazione tra rapporto delle probabilità e irraggiamento



Serbatoio.3

Si riporta di seguito la correlazione tra irraggiamento e tempo di cedimento per il Serbatoio.3.

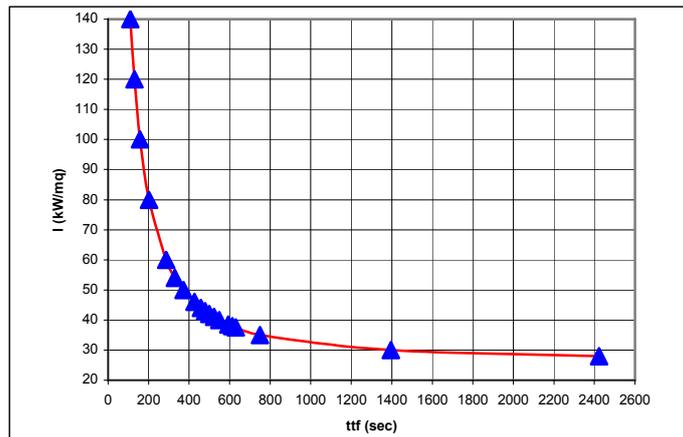


Figura 53: Serbatoio.3- Correlazione tra irraggiamento e tempo di cedimento

Tabella 38: irraggiamento critico e coefficienti di probit per il Serbatoio.3

	Tempo interv. 10 minuti	Tempo interv. 8 minuti
Irraggiamento critico (kW/m²)	38	43
a	- 40.908	- 35.564
b	4.884	4.395

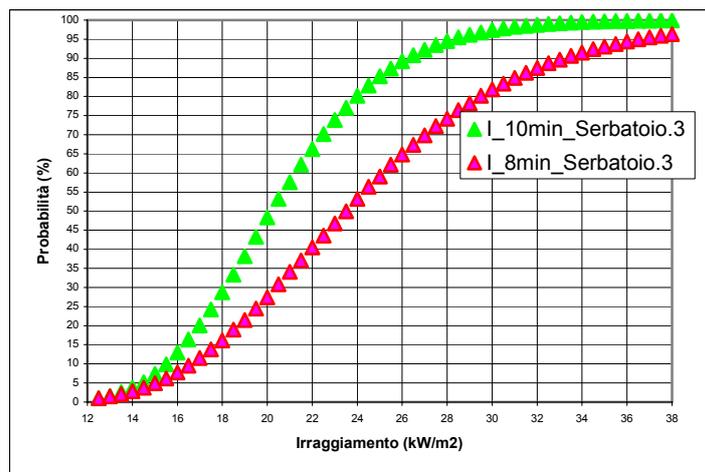


Figura 54: Serbatoio.3 - Correlazione tra probabilità e irraggiamento

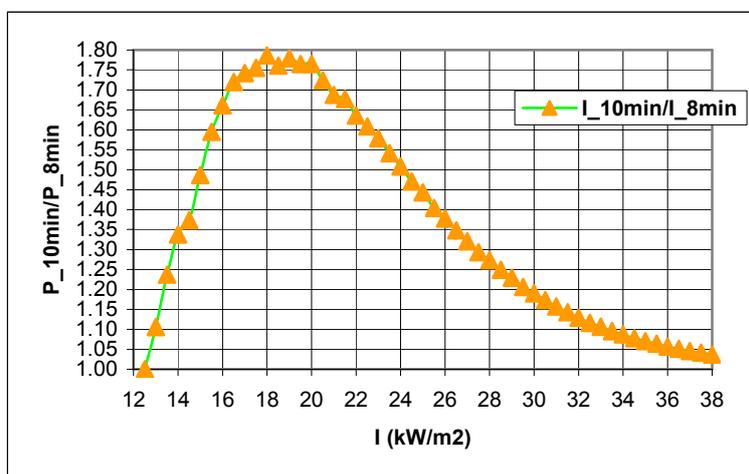


Figura 55: Serbatoio.3 - Correlazione tra rapporto delle probabilità e irraggiamento

Serbatoio.4

Si riporta di seguito la correlazione tra irraggiamento e tempo di cedimento per il Serbatoio.4.

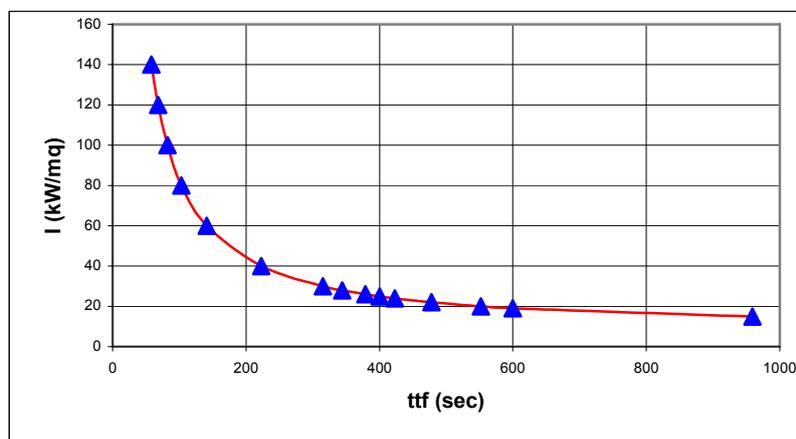


Figura 56: Serbatoio.4 - Correlazione tra irraggiamento e tempo di cedimento

Tabella 39: irraggiamento critico e coefficienti di probit per il Serbatoio.4

	Tempo interv. 10 minuti	Tempo interv. 8 minuti
Irraggiamento critico (kW/m²)	19	22
a	- 113.039	- 80.889
b	12.968	9.605

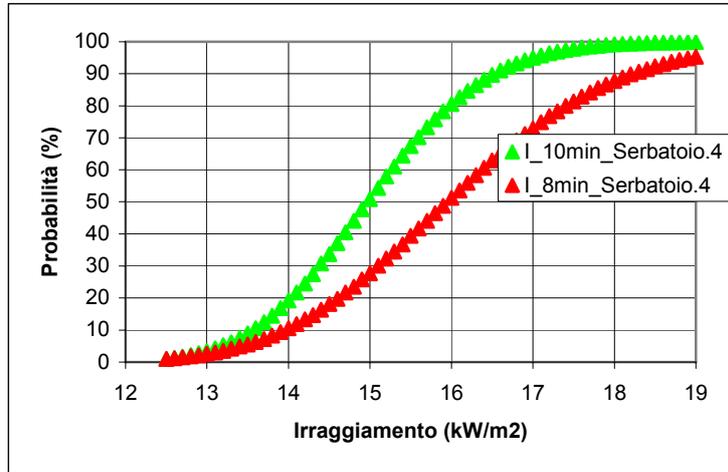


Figura 57: Serbatoio.4 - Correlazione tra probabilità e irraggiamento

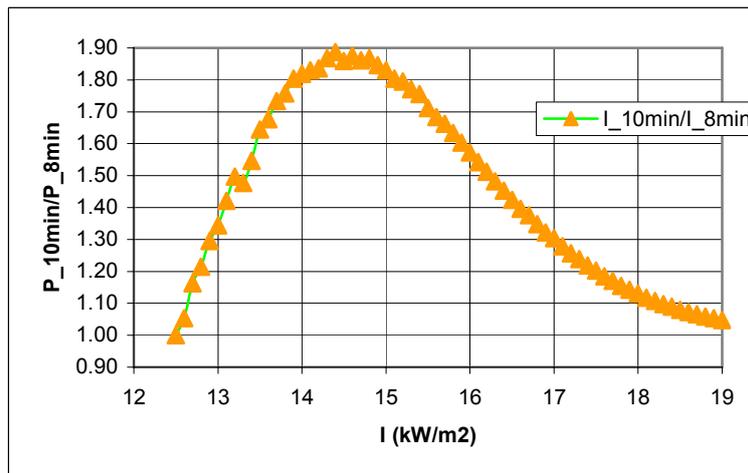


Figura 58: Serbatoio.4 - Correlazione tra rapporto delle probabilità e irraggiamento

Si riportano nella Tabella 40 le coppie ordinate di irraggiamento e rispettivo massimo rapporto di P_{10min}/P_{8min} (probabilità di collasso con tempo di intervento di 10 minuti su probabilità di collasso con tempo di intervento di 8 minuti).

Tabella 40: Irraggiamento relativo al massimo rapporto P_{10}/P_8 .

Serbatoio	I; $(P_{10min}/P_{8min})_{max}$
Serbatoio.1	19; 1.339
Serbatoio.2	18; 1.320
Serbatoio.3	18; 1.786
Serbatoio.4	14.4; 1.887

Si può notare che i rapporti massimi ottenuti sono inferiori a 2 e comunque sono da considerarsi valori di picco come dimostrano gli andamenti delle curve delle figure precedenti.

Per tale motivo si può ragionevolmente asserire che lo scostamento dei risultati tra il tempo di intervento dei 10 minuti e degli 8 minuti non influisce particolarmente nella ricomposizione del rischio proprio in virtù del fatto che i valori numerici tipici sono tali da essere influenzati se il rapporto è almeno di un ordine di grandezza (ad esempio un valore gravoso di frequenza di accadimento di $5 \cdot 10^{-3}$ diverrebbe al massimo $(5/1.887) \cdot 10^{-3} = 2.65 \cdot 10^{-3}$, variazione non significativa nel caso della ricomposizione del rischio).

Appare al tempo stesso opportuno comunque sottolineare un aspetto di non poca importanza desunto dal presente studio: diminuire da 10 a 8 minuti il tempo di intervento dei vigili del fuoco comporta, in certi casi e per determinati valori di irraggiamento, quasi il dimezzamento della probabilità di cedimento. Dal punto di vista della sicurezza dell'impianto emerge quindi l'importanza che assume il tempestivo intervento dei vigili del fuoco, unitamente a frequenti prove di emergenza e formazione del personale mirati a ridurre al minimo il tempo di intervento.

9.3.4 Fattori di mitigazione

9.3.4.1 Schermatura tra apparecchiature

Per un'analisi più aderente alla realtà, nel caso in cui vi fossero degli ostacoli che potessero in qualche modo schermare l'apparecchiatura, è necessario attribuire al bersaglio dei fattori di mitigazione. Si potrebbe avere un effetto di schermo sia per quanto riguarda un incendio ed il conseguente irraggiamento, sia nel caso della propagazione di un'onda d'urto, la quale può incontrare nel suo cammino un ostacolo, riducendo così il picco di sovrappressione nel punto in cui si trova il bersaglio considerato.

Per questo andranno inizialmente analizzati gli effetti di uno scenario primario (irraggiamento o propagazione di un'onda di sovrappressione) sul bersaglio, come se questo si trovasse in campo aperto, determinando la probabilità di collasso come visto nella trattazione dell'effetto domino. In seguito tale probabilità andrà moltiplicata per uno dei seguenti fattori mitigativi, ipotizzati per lo studio in questione.

Tabella 41: Fattori mitigativi di schermatura

Indice	% vista	Note	Fattore mitigativo
0	0 %	Il bersaglio è completamente schermato, possono esserci apparecchiature di processo, muri, grossi serbatoi e altro che si frappongono rispetto alla sorgente dello scenario iniziale considerato	0.01
1	< 25 %	Il bersaglio è quasi completamente schermato (dalla parte da cui può venir coinvolto dallo scenario primario)	0.10
2	25 – 75 %	Il cono ottico che va dalla sorgente al bersaglio è schermato	0.50



Indice	% vista	Note	Fattore mitigativo
		parzialmente	
3	> 75 %	L'incendio primario o l'onda di sovrappressione incontrano pochissimi ostacoli nel cammino ottico che va dalla sorgente al bersaglio	0.90
4	100 %	Non vi è assolutamente nulla che schermi in qualche modo il bersaglio dal punto in cui ha origine lo scenario primario	1.00

9.3.4.2 Protezioni attive

In genere le apparecchiature di stoccaggio di sostanze infiammabili sono dotate di sistemi antincendio automatici, la cui finalità è di proteggerle dalla totalità o da una quota parte dell'irraggiamento a cui sono soggette in caso di un evento incidentale.

Per valutare il corretto intervento di questi sistemi di protezione è necessario considerare due aspetti differenti che devono essere soddisfatti contemporaneamente: l'efficienza e l'efficacia dell'intervento. La prima è legata all'analisi affidabilistica mentre la seconda al corretto dimensionamento dei sistemi antincendio.

Si può quindi determinare, tramite le consuete tecniche dell'analisi di rischio, la probabilità di failure dei sistemi di protezione, ovvero la frequenza di non intervento del sistema.

Accanto all'efficienza della protezione attiva è necessario valutare il suo grado di efficacia, verificando se il sistema riesce effettivamente ad asportare il calore necessario a garantire la protezione dell'apparecchiatura. Le norme tecniche maggiormente usate per il dimensionamento dei sistemi antincendio considerano efficace un impianto che fornisca un determinato valore minimo di flusso in uscita dagli ugelli. È prassi consolidata porre il flusso minimo pari a $10 \text{ l}/(\text{min}\cdot\text{m}^2)$ e tale valore è stato preso come riferimento per valutare l'efficacia di una protezione attiva. In questo senso, se un sistema antincendio è dotato di un flusso di almeno $10 \text{ l}/(\text{min}\cdot\text{m}^2)$ e si attiva, si assume nulla la probabilità di collasso. In caso invece il sistema sia in grado di erogare flussi specifici di acqua inferiori a tali valori si è assunto comunque che fino ad un flusso di $6 \text{ l}/(\text{min}\cdot\text{m}^2)$ l'efficacia è garantita, mentre per valori inferiori si può effettuare un bilancio per verificare la quantità di irraggiamento asportato dal film di liquido, ed in tal modo si modifica il valore dell'irraggiamento effettivamente incidente sulla parete dell'apparecchiatura.

Il valore di $6 \text{ l}/(\text{min}\cdot\text{m}^2)$ è stato scelto sulla base degli studi effettuati dalla Shell e proposti in particolare nel PIPA ("Pre-incident Planning Assessment"), dove si dimostra che un valore di $6 \text{ l}/(\text{min}\cdot\text{m}^2)$ garantisce la protezione per l'irraggiamento fino a circa $110 \text{ kW}/\text{m}^2$, con l'ipotesi cautelativa che il sistema antincendio abbia una perdita di efficienza del flusso d'acqua sulla parete dell'apparecchiatura pari al 50%.

In realtà il problema dell'efficacia dell'intervento è ben più complesso in quanto il corretto dimensionamento di un sistema antincendio non può prescindere dalla tipologia di irraggiamento a cui l'apparecchiatura può essere soggetta. In effetti, come alcuni studi specifici^{[70], [71]} hanno dimostrato, il valore minimo del flusso di erogazione di $10 \text{ l}/(\text{min}\cdot\text{m}^2)$ risulta essere efficiente nel caso di irraggiamenti a distanza ma non nel caso di jet fire. Il jet fire infatti,

oltre ad essere caratterizzato da un valore di irraggiamento superiore all'irraggiamento a distanza, opera anche un'azione di erosione nei confronti del film d'acqua oltre che della parete dell'apparecchiatura. Inoltre, essendo l'efficacia di un sistema antincendio legata al grado di bagnabilità della superficie di un'apparecchiatura, appare riduttivo valutarla tenendo in considerazione come unica variabile il flusso d'acqua uscente dagli ugelli. Infatti studi condotti ^[70], ^[71] hanno dimostrato che influiscono numerosi altri parametri, quali: la pressione di scarica sugli ugelli, il loro numero, la loro distanza e la loro distribuzione rispetto alla parete dell'apparecchiatura, il loro diametro e l'angolo di scarica.

Si capisce dunque come le valutazioni riguardo le protezioni attive siano estremamente complesse e dipendano da numerosi fattori. Per tale motivo in questo studio si è scelto di valutare l'efficienza e l'efficacia delle protezioni attive solo per le apparecchiature che per frequenza di collasso e per magnitudo di effetti secondari risultassero critiche.

9.3.5 Scenari indotti

Serbatoi, tubazioni e apparecchiature contenenti sostanze infiammabili o esplosive, se investiti direttamente dal **fuoco** o da **radiazione termica**, possono collassare dando luogo ai seguenti scenari indotti:

- Jet fire (nel caso di gas, gas compressi o liquefatti);
- Pool fire (nel caso di liquidi o gas liquefatti);
- Esplosione dell'apparecchio (nel caso di gas, gas compressi o liquefatti e liquidi che durante il riscaldamento raggiungono la temperatura di ebollizione);
- Uvce (nel caso di gas, gas compressi o liquefatti). Molto meno probabile dei precedenti, si ha quando l'apparecchio non è lambito dalla fiamma, ma collassa per effetto della radiazione termica, la quale però non è in grado di innescare il combustibile istantaneamente. Questo permette la formazione di una nube esplosiva, che in seguito può trovare un innesco ritardato nell'impianto;
- Emissione di una nube tossica (se la sostanza contenuta è tossica e non ha caratteristiche d'infiammabilità, altrimenti s'incendirebbe). Una nube tossica può anche seguire un'esplosione.

Quando le apparecchiature di processo sono interessate da **sovrappressione**, poiché l'onda d'urto può provocare ribaltamenti, rotture e fuoriuscite, si possono generare i seguenti scenari:

- Jet fire e pool fire, qualora il fluido fuoriuscito si inneschi istantaneamente;
- Uvce, se la nube esplosiva formata si trova un innesco ritardato;
- Emissione di una *nube tossica*.

Gli scenari indotti e le relative probabilità che caso per caso si possono verificare dipendono dalla sostanza contenuta nel bersaglio e dall'incidente sorgente. Nel SIA sono state fatte delle ipotesi riassunte nella Tabella 44: e derivanti da considerazioni sulla letteratura di riferimento ^[10].

La Tabella 44 è stata redatta secondo le seguenti ipotesi, prendendo in considerazione i valori della probabilità di innesco da ^[10] riportati in Tabella 42.



Inoltre sono state fatte le seguenti ipotesi:

- 1) Le precedenti probabilità valgono per la fuoriuscita casuale di prodotto infiammabile, quindi per un incidente primario. Nel caso in esame, invece, si sta affrontando il problema di una rottura catastrofica dovuta ad un incidente in altra parte dell'impianto, quindi le probabilità di "non innesco" sono considerate troppo elevate nel caso in cui l'incidente primario sia un incendio, che fornisce un innesco pressoché sempre presente. Si ipotizza quindi che la probabilità di non innesco sia ridotta a 0.1, e vengano aumentate invece le probabilità di innesco immediato.
- 2) Per la fuoriuscita di liquido infiammabile, in seguito rottura catastrofica dovuta a irraggiamento, non si considera lo scenario UVCE come indotto poiché risulta improbabile. Si può infatti considerare praticamente immediato l'innesco dei vapori.
- 3) Nel caso di gas liquefatto infiammabile e liquido infiammabile, si è supposto che un flash fire sia causa di un conseguente pool fire;
- 4) Sempre in letteratura ^[10] si trova che, dato l'innesco ritardato, l'UVCE avviene circa 1 volta su 10 e che le restanti si tratta di Flash Fire.

Con le precedenti ipotesi si giunge ad avere le probabilità di Tabella 43.

Tabella 42: Probabilità di innesco immediato, ritardato, non innesco da letteratura

Stato della sostanza infiammabile	Probabilità innesco immediato	Probabilità innesco ritardato	Probabilità non innesco
Liquido	0.08	0.10	0.82
GAS	0.30	0.10	0.60

Tabella 43: Probabilità di innesco immediato, ritardato, non innesco rielaborate

Stato della sostanza infiammabile	Probabilità di innesco immediato	Probabilità di innesco ritardato	Probabilità di non innesco
Liquido	0.08 (da sovrappressione)	UVCE: 0.01	0.82 (da sovrappressione)
	0.80 (da irraggiamento)	Flash Fire: 0.09	0.10 (da irraggiamento)
GAS	0.30 (da sovrappressione)	UVCE: 0.01	0.60 (da sovrappressione)
	0.80 (da irraggiamento)	Flash Fire: 0.09	0.10 (da irraggiamento)

Tabella 44: Probabilità di evoluzione di scenari indotti

Sostanza contenuta	Incidente sorgente	Incidente indotto	Probabilità
Gas infiammabile	Onda di sovrappressione (esplosione o UVCE)	Dispersione	0.6
		Esplosione	0.3
		Flash fire	0.09
		UVCE	0.01
	Irraggiamento (jet fire o pool fire)	Dispersione	0.1
		Esplosione	0.8
		Flash fire	0.09
		UVCE	0.01

Sostanza contenuta	Incidente sorgente	Incidente indotto	Probabilità	
Gas tossico non infiammabile	Onda di sovrappressione (esplosione o UVCE)	Dispersione	1	
	Irraggiamento (jet fire o pool fire)	Dispersione	1	
Gas liquefatto infiammabile	Onda di sovrappressione (esplosione o UVCE)	Dispersione	0.6	
		Pool fire	0.39	
		Esplosione	0.3	
		Fireball	0.3	
		Flash fire	0.09	
		UVCE	0.01	
	Irraggiamento (jet fire o pool fire)	Dispersione	0.1	
		Pool fire	0.89	
		Esplosione	0.8	
		Fireball	0.8	
	Flash fire	0.09		
	UVCE	0.01		
	Gas liquefatto tossico non infiammabile	Onda di sovrappressione (esplosione o UVCE)	Dispersione	1
			Esplosione	1
	Irraggiamento (jet fire o pool fire)	Dispersione	1	
		Esplosione	1	
Liquido infiammabile	Onda di sovrappressione (esplosione o UVCE)	Dispersione	0.82	
		Pool fire	0.17 (0.08 senza flash)	
		Flash fire	0.09	
		UVCE	0.01	
	Irraggiamento (jet fire o pool fire)	Dispersione	0.1	
		Pool fire	0.89 (0.8 senza flash)	
	Flash fire	0.09		
Liquido tossico non infiammabile	Onda di sovrappressione (esplosione o UVCE)	Dispersione	1	
	Irraggiamento (jet fire o pool fire)	Dispersione	1	

9.3.5.1 Valutazione del termine sorgente

Ai fini della valutazione delle conseguenze dell'eventuale accadimento delle ipotesi incidentali per le apparecchiature "bersaglio" considerate, soggette a danneggiamento a seguito di un evento incidentale primario o indotto, vengono forniti nel presente capitolo i riferimenti e le condizioni di base adottati per la definizione del termine sorgente e il calcolo degli effetti.

Gli scenari attesi per ciascuna delle apparecchiature considerate possono evolvere dando origine a dispersioni, incendi ed esplosioni di vapori.



In considerazione delle ipotesi di cedimento catastrofico fatte in relazione agli eventi sorgente viene valutata l'evoluzione dell'evento incidentale secondario considerando il coinvolgimento dell'intero contenuto dell'apparecchiatura "bersaglio".

Per ogni apparecchiatura sono stati valutati tutti gli scenari che potrebbero potenzialmente verificarsi in relazione alla modalità incidentale, il suo collasso, e alla sua intrinseca pericolosità legata alla sostanza infiammabile e/o tossica contenuta.

La quantificazione degli effetti in termini di aree di danno è stata eseguita mediante modelli di calcolo specifici per ciascuna tipologia di scenario tramite l'uso dei software PHAST 6.42 e STAR (vedi Capitolo 4)

Per ogni azienda sono state valutate le conseguenze, in termini di distanze di danno, per ciascuna apparecchiatura considerata (vedi §9.3.2.1) in relazione alla sostanze contenuta e agli scenari ipotizzabili in seguito al collasso.

Per le condizioni atmosferiche si è fatto riferimento ai Rapporti di Sicurezza. Le simulazioni di ogni azienda sono riferite alla temperatura ambiente ed umidità relativa dichiarate nel proprio Rapporto di Sicurezza. Per le velocità del vento e le classi di stabilità atmosferica si rimanda al § 1.2.

Le soglie di riferimento per il calcolo degli effetti sono quelle indicate dal Ministero dell'Ambiente con il DM 9 maggio 2001 e il DM 20 ottobre 98, riportate in Tabella 16 (vedi §3.2).

Di seguito vengono brevemente descritte le diverse tipologie incidentali ipotizzabili e le ipotesi fatte in relazione alla definizione dei parametri che influiscono nelle simulazioni:

Dispersione

La sostanza rilasciata si diluisce in atmosfera in funzione della sua natura, delle modalità di rilascio e delle condizioni atmosferiche presenti. Gli effetti dannosi per l'uomo e il pericolo di innesco derivano dal raggiungimento di determinate soglie di concentrazione.

Per la dispersione di sostanze tossiche i valori corrispondenti alla concentrazione di soglia LC₅₀ sono stati ricavati per ciascuna sostanza considerata mediante la funzione di probit seguente:

$$Pr = a + b \cdot (C^n \cdot t)$$

dove a , b ed n sono coefficienti specifici per ciascuna sostanza determinati sulla base di correlazioni tra osservazioni sperimentali e conoscenza del metabolismo umano. C e t sono rispettivamente la concentrazione espressa in ppm ed il tempo di esposizione espresso in minuti.

I coefficienti di probit sono stati tratti da fonti riconosciute di letteratura ^[2], ^[8], ^[10] e ^[12].

Dove tali coefficienti non erano forniti si è provveduto a stimarli sulla base dei criteri riportati in ^[12]. In generale si sono utilizzati sempre come tempi di riferimento per l'esposizione 30 minuti; nei rari casi in cui le peculiari condizioni dello scenario incidentale valutato hanno portato a considerare tempi di riferimento diversi si sono utilizzate le concentrazioni equivalenti ottenute dalla stessa equazione di probit.

I valori corrispondenti alla concentrazione di soglia IDLH sono stati ricavati per ciascuna sostanza considerata dal *National Institute for Occupational Safety and Health – USA*.

Per la soglia corrispondente al rischio di ospedalizzazione per tempi di esposizione diversi da 30 minuti si è proceduto ad una estrapolazione sulla scorta di criteri di letteratura.

In Tabella 45 sono riassunti i valori corrispondenti alle concentrazioni di soglia per ciascuna sostanza di cui si sono valutati gli effetti della dispersione, per un tempo di esposizione pari a 30 minuti.

Tabella 45 - Soglie di concentrazione LC50 e IDLH.

Sostanza	Soglie di concentrazione		Rif. LC ₅₀
	LC ₅₀ [ppm]	IDLH [ppm]	
1,2 –DICLOROETANO	922	50	[2]
ACETONCIANIDRINA ⁷ Per conservatività con l'acido cianidrico	105	50	[8]
ACETONE	-	2500	-
ACIDO ACETICO	-	50	-
ACIDO CIANIDRICO	105	50	[8]
ACIDO CLORIDRICO 33% ⁸	-	50	-
ACIDO FLUORIDRICO	331	30	[10]
ACIDO NITRICO ⁹	150	20	[12]
ACIDO SOLFORICO	-	3,7	-
ACRILONITRILE	1176	85	[8]
AMMONIACA	11539	300	[10]/[12]
ANIDRIDE SOLFOROSA	627	100	[12]
BENZENE	9207	500	[12]
BENZINA BK ¹⁰	9207	500	[12]
CICLOESANONE	-	800	-
CORO	250	10	[10]/[12]
CLORURO DI VINILE	37500	3750	[8]
CUMENE	-	900	-
DICLOROBENZENE	-	200	-

⁷ Per l'acetoncyanidrina non sono disponibili valori di LC₅₀ e IDLH. Si sono considerati per conservatività gli stessi valori adottati per l'acido cianidrico.

⁸ Le concentrazioni di riferimento dell'acido cloridrico al 33% sono quelle dell'acido cloridrico puro. Si considerano tali concentrazioni per il calcolo delle distanze di danno perché dallo studio delle pressioni parziali dell'acido cloridrico e dell'acqua sopra la miscela [35] risulta che oltre il 90% del vapore in equilibrio con il liquido è costituito da acido cloridrico. Cautelativamente si è pertanto assunto che tutto quello che si disperde sia acido cloridrico. Non essendo però considerata tossica la sostanza, gli effetti vengono valutati solo per la concentrazione di IDLH.

⁹ Si considerano per la dispersione dei vapori di acido nitrico i valori di LC₅₀ e IDLH del biossido di azoto considerando cautelativamente che tutto l'HNO₃ passi a NO₂.

¹⁰ Per la dispersione dei vapori di benzina BK si considerano cautelativamente i valori di LC₅₀ e IDLH del benzene che costituisce il 20-45% della miscela.



Sostanza	Soglie di concentrazione		Rif. LC ₅₀
	LC ₅₀ [ppm]	IDLH [ppm]	
DIMETILACETAMMIDE	-	300	-
DIMETILAMMINA	-	500	-
DINITROTOLUENE	66	6,6	[8]
ETILBENZENE	-	800	-
ETILCLOROFORMIATO	333	17484	Da Scheda sicurezza EVC
FOSGENE	24,1	2	[10]/[12]
METANOLO	44500	6000	
MEG (2-metossietanolo, metiletilenglicole)	-	500	-
OLEUM 105% (SO ₃)	59	6	[2]
OLIO FOK	-	500	-
PERCLOROETILENE	-	150	-
TOLUENDIISOCIANATO	190	2,5	[2]
TOLUENE	26964	500	[12]
TRIELINA	-	1000	-
XILENE	-	900	-

Sono stati valutati anche gli effetti della dispersione di sostanze non propriamente classificate dalla normativa né etichettate tossiche ma delle quali è tuttavia possibile trovare da NIOSH un valore di IDLH. Si è scelto di considerare tali concentrazione al fine della valutazione del rischio individuale e sociale da effetto domino in riferimento agli elevati quantitativi rilasciati.

I diametri di pozza sono stati valutati in relazione alla presenza di bacini di contenimento o dove questi vengono a mancare si tengono conto di eventuali ostacoli come cordolature, pendenze della pavimentazione, presenza di drenaggi (cunicoli, caditoie), condutture, fognature... Per depositi con contenimenti che raccolgono più serbatoi si è utilizzato anche il metodo svedese Olandese^[62] il quale riporta le dimensioni caratteristiche della pozza che si può formare a seguito di uno sversamento in fase liquida, in funzione del tipo di attività associata ad un quantitativo tipico dell'attività stessa. Per un deposito con contenimento vengono forniti i dati presentati nella Tabella 3.

Tabella 46 - Dimensione pozza in funzione in funzione del quantitativo tipico di una attività in presenza di un contenimento che raccogli più serbatoi^[62]

Attività	Volume contenuto [m ³]	Area standard della pozza [m ²]
Deposito	<3000	1500
	3000 – 10000	Volume/2
	>10000	Volume/2,5 (al max 10000)

Ai fini del calcolo della dispersione in aria viene assunta come sorgente la portata evaporante massima calcolata durante la fase di evaporazione, quando non precisato diversamente.

Per il parametro di rugosità si sono considerati i valori 1 m per serbatoi contenuti in impianto e 0,3 m per i parchi serbatoi.

Le concentrazioni per il rischio di tossicità vengono calcolate al suolo.

Pool Fire

Incendio di una certa quantità di liquido infiammabile rilasciato su terreno o su acqua in seguito ad un innesco. La combustione di tipo diffusivo viene sostenuta dai vapori di combustibile che si producono a causa del calore ceduto al liquido dalla fiamma sovrastante. Gli effetti dannosi derivano dall'irraggiamento stazionario dell'energia termica rilasciata.

Poiché nella valutazione degli effetti dello POOL FIRE le differenze nelle distanze calcolate alle soglie di riferimento, per le quattro classi di stabilità considerate B3, D3, E2, ed F2, hanno differenze molto piccole, si è scelto di considerare come classe di stabilità rappresentativa la D3, la più frequente nell'area di Porto Marghera.

Il diametro del POOL FIRE viene determinato nello stesso modo descritto nel paragrafo precedente relativo alla dispersione.

Jet Fire

Incendio di un getto gassoso o bifase (vapore più goccioline diffuse nel gas) rilasciato in atmosfera ad elevata velocità e che da luogo ad una lunga fiamma turbolenta la cui durata è legata alla durata del rilascio stesso. Gli effetti dannosi derivano dall'irraggiamento stazionario dell'energia termica rilasciata.

Considerando la rottura catastrofica dell'apparecchiatura non verrà mai considerato lo scenario Jet Fire, significativo solo come evento primario.

Fireball

Incendio, non stazionario di una grande quantità di fluido rilasciata istantaneamente in atmosfera. Il combustibile viene bruciato per miscelazione turbolenta della massa in espansione che assume forma sferica (cosiddetta "palla di fuoco") mentre si innalza nell'atmosfera per il marcato effetto di galleggiamento dovuto all'elevata temperatura che si sviluppa durante la combustione. Solitamente questo fenomeno è legato al rilascio di gas infiammabile liquefatto a seguito del collasso del recipiente (BLEVE). La durata (dell'ordine delle decine di secondi) e le dimensioni di un Fireball dipendono dalla quantità di prodotto coinvolto.

Le distanze degli effetti di un Fireball, per valori di irraggiamento espressi in kJ/m^2 , sono state ottenute moltiplicando gli irraggiamenti espressi in kW/m^2 calcolati con il PHAST per il tempo di durata dello stesso. La durata del Fireball è un output del PHAST, come lo è pure il raggio.

BLEVE (Boiling Liquid Expanding Vapour Explosion)

Esplosione fisica connessa al rapido cambiamento di fase di un gas liquefatto come conseguenza di una violenta depressurizzazione.

Quando un serbatoio in pressione contenente un gas liquefatto è soggetto ad un incendio esterno, il liquido si riscalda e la sua tensione di vapore aumenta. Mentre nella zona del serbatoio interessata dalla fase liquida il calore esterno è assorbito dal liquido stesso, nella zona in-



teressata dalla fase vapore il trascurabile scambio termico determina l'innalzamento della temperatura del mantello che perde le sue caratteristiche meccaniche con conseguenti formazioni di fratture anche di apprezzabili dimensioni.

La formazione di fratture determina una veloce depressurizzazione all'interno del serbatoio e, se la temperatura del liquido raggiunge un determinato valore (dipendente dalla sostanza), si verifica il fenomeno della "nucleazione spontanea" cioè si sviluppa una rapidissima evaporazione accompagnata da una forte sovrappressione con conseguente scoppio del contenitore e proiezione di grossi frammenti ad elevate distanze.

Se la sostanza rilasciata è infiammabile ed entra in contatto immediato con una fonte di innesco si ha il fenomeno del Fireball sopra descritto.

Flash Fire

Incendio di una nube di gas infiammabile non ancora ben miscelata con l'aria. Il fenomeno di Flash Fire è solitamente di breve durata e, poiché la velocità di propagazione della fiamma sono dell'ordine di pochi metri al secondo, non sono attese generazioni di onde d'urto. Gli effetti del Flash Fire sono esclusivamente di tipo termico e risultano letali solo per coloro che dovessero trovarsi all'interno della nube. Sono inoltre da tenere in conto gli incendi secondari che possono prodursi a seguito del Flash.

UVCE (Unconfined Vapour Cloud Explosion)

Combustione esplosiva di una nube infiammabile. Il fenomeno avviene quando una miscela di gas infiammabile che ha raggiunto concentrazioni interne al campo di infiammabilità, viene innescata permettendo l'instaurarsi di un fronte di fiamma che si propaga con elevata velocità in funzione delle caratteristiche intrinseche della miscela (reattività), della quantità della stessa, della natura dell'innesco e del confinamento e/o congestionamento operato dalla presenza di eventuali ostacoli.

A seguito del rapido aumento di temperatura si ha un'espansione istantanea dei gas combustibili a monte del fronte di fiamma che pertanto accelera con conseguente generazione di onde di pressione che si propagano nell'atmosfera circostante. Il fronte di fiamma si comporta come un pistone che accelera spingendo i gas non ancora combustibili a valle del fronte di fiamma.

È stato fissato come limite per la valutazione dello scenario UVCE una massa evaporata o liberata pari a 1,5 tonnellate. Per quantitativi inferiori a 1,5 tonnellate si trascura la possibilità di un UVCE. Il limite è quello riportato nel DM 20/10/1998.

La probabilità che l'innesco di una nube di vapori generati dal rilascio di liquidi infiammabili determini un'esplosione di nube in ambiente non confinato anziché un FLASH-FIRE, dipende essenzialmente dalla geometria del luogo ove la nube si estende e dalla massa nei limiti di infiammabilità. Non è irragionevole supporre che tale probabilità sia non trascurabile solo quando:

- il rilascio interessi un ambiente essenzialmente chiuso;
- la quantità di vapore entro i limiti di infiammabilità sia maggiore di 1,5 t, se in ambiente parzialmente confinato (es. in presenza di grossi edifici o apparecchiature industriali nello spazio di sviluppo della nube).

Al di sotto dei limiti predetti, il contributo dell'esplosione di nube al rischio globale può ritenersi marginale e pertanto non rilevante ai fini di una valutazione complessiva del deposito. Nel caso di rilasci di liquidi infiammabili stoccati a temperatura ambiente è estremamente difficile che vengano superati i quantitativi minimi tali da produrre una esplosione di nube di tipo non confinato.

Nel DM 31/07/74 le sostanze combustibili vengono classificate in 3 categorie:

Categoria A. - *Liquidi i cui vapori possono dare luogo a scoppio.*

Derivati del petrolio e liquidi aventi un punto di infiammabilità inferiore a 21° C.: petroli greggi per raffinazione, etere di petrolio, benzine; e inoltre alcune sostanze che entrano nella composizione di miscele carburanti, come benzolo ed etere solforico, nonché le miscele medesime quando contengono più del 10 per cento di benzina, di benzolo, o di etere. Queste miscele possono anche contenere speciali sostanze antidetonanti.

Categoria B. - *Liquidi infiammabili.*

Petrolio raffinato, e liquidi aventi un punto di infiammabilità fra 21° C. e 65° C. compresi; acqua ragia minerale (white spirit); e inoltre gli alcoli (etilico e metilico) in quanto usati per la composizione di miscele carburanti.

Categoria C. - *Liquidi combustibili.*

Oli minerali combustibili (cioè residui della distillazione, per combustione), nonché liquidi aventi un punto di infiammabilità da oltre 65° C. sino a 125° C. compreso; ed oli minerali lubrificanti (nonché oli minerali bianchi), con un punto di infiammabilità superiore a 125° C. Il limite di 65° C per la temperatura degli oli combustibili è in relazione a peculiari caratteristiche di alcuni prodotti non completamente scevri di tracce di oli leggeri. Qualora il punto di infiammabilità sia inferiore a 65°, ma non sotto i 55°, la prova del grado di infiammabilità deve essere completata da una prova di distillazione frazionata, nella quale non si dovrà avere, a 150°, più del 2 per cento di distillato. In questa categoria C sono anche compresi i residui della distillazione, per raffinazione, da rilavorare con piroscissione (cracking o altri processi); nonché i residui distillati per motori a combustione interna (Gasoil, Motol, Carburol, Petrolina, Motorina, ecc.).

Fra le varie specie di prodotti petroliferi derivati dagli oli minerali o in ciclo di lavorazione, sono infine da annoverare: la vaselina, la paraffina, il bitume del petrolio e il coke del petrolio.

Si è scelto di non valutare lo scenario UVCE per gli idrocarburi di categoria B e C cioè combustibili con temperatura di infiammabilità (la più bassa temperatura alla quale un liquido combustibile emette vapori in quantità tali, da formare con l'aria una miscela che si accende in presenza di un innesco) superiore a 21°C. Per i vapori di tali sostanze, a meno che la sostanza rilasciata non sia ad una temperatura superiore a quella di infiammabilità (questo dipenderà dalle condizioni di stoccaggio) alla quale la fiamma può sostenersi, lo scenario di UVCE si considera poco credibile. Il pericolo di incendio e di esplosione è molto basso dato che i vapori formano con l'aria miscele esplosive solo a temperatura superiore a quella di infiammabili-



tà. Da un'analisi storica inoltre per tali sostanze non sono contemplati scenari di UVCE. È possibile secondo la stessa analisi poter trascurare anche il Flash Fire.

Per la quantità esplosiva coinvolta nell'UVCE viene considerata la massima quantità evaporata calcolata in fase di dispersione.

Poiché nella valutazione degli effetti dello scenario UVCE le differenze nelle distanze calcolate alle soglie di riferimento, per le quattro classi di stabilità considerate B3, D3, E2, ed F2, hanno differenze molto piccole, si è scelto di considerare come classe di stabilità rappresentativa la D3, la più frequente nell'area di Porto Marghera.

Data la complessità di trattazione del termine sorgente nell'evoluzione degli eventi secondari e l'uso al limite dei modelli di calcolo impiegati, i risultati delle simulazioni, soprattutto per quanto riguarda i fenomeni di dispersione e di UVCE, vanno considerati talora stime cautelative.

9.3.6 Valutazione delle conseguenze sugli elementi infrastrutturali vulnerabili

Nel caso in cui le infrastrutture vengano coinvolte da uno scenario incidentale che possa causare danno alle stesse (es. nel caso di irraggiamenti o propagazione di onda d'urto), si valuta tale danno attraverso approcci analoghi a quelli descritti nel capitolo relativo all'effetto domino, tramite funzioni di probit. Di seguito verrà illustrato lo sviluppo teorico dell'approccio utilizzato per la determinazione della risposta meccanica ad irraggiamento o sovrappressione di strutture in cemento armato, quali potrebbero essere le cabine elettriche di trasformazione, edifici e fabbricati, o altro.

9.3.6.1 Irraggiamento

Si premette che, difficilmente gli irraggiamenti interni all'area industriale, ipotizzati nelle analisi del rischio o indotti per effetto domino, andranno a interessare significativamente le infrastrutture esterne all'area industriale stessa ed oggetto di questo studio.

Se comunque questo dovesse avvenire, le tensioni indotte da irraggiamenti su strutture in cemento armato, quali potrebbero essere le cabine di trasformazione elettrica, possono essere trattate come quelle per i serbatoi, variando le caratteristiche di trasmissione del calore della superficie esposta ed inserendo quelle relative al cemento.

9.3.6.2 Sovrappressione

In letteratura tecnica, l'analisi riguardante la risposta meccanica di edifici investiti da un'onda d'urto, ha evidenziato diversi approcci. Il risultato finale dei diversi studi è volto co-

munque ad individuare delle funzioni di probit che legano il picco di sovrappressione, a cui le strutture sono sottoposte, ad una percentuale di danno delle stesse. Tale metodologia è la stessa considerata nel presente documento nel caso di effetto domino, che parte dal calcolo dell'effetto fisico nel punto in cui è presente il bersaglio e attraverso una specifica funzione di probit, dipendente dall'incidente primario e dal bersaglio, permette di calcolare la percentuale di danno strutturale su quest'ultimo. Vengono di seguito analizzati alcuni tra gli approcci più importanti.

Primo approccio:

Secondo alcuni studi condotti da Glassatone (1962)^[10], la sovrappressione che comporta la distruzione di un muro non rinforzato in cemento è di circa 2-3 psi, che corrispondono a circa 0.14-0.20 bar. Questi risultati sono confermati da Clancey (1972)^[10].

Ugualmente si potrebbe utilizzare l'approccio di Eisenberg et. Al.^[10] secondo i quali fa fede la Tabella 47.

Tabella 47: Relazione tra % di danno strutturale e sovrappressione

Danno strutturale (%)	Picco di sovrappressione	
	Psi	bar
1	0.9	0.062
50	3.0	0.207
99	5.0	0.345

Volendo ottenere una funzione continua che lega la probabilità di danno al picco di sovrappressione si può ricavare, interpolando sui tre punti di sovrappressione di Tabella 47, la seguente funzione di probit, che costituisce la migliore rappresentazione:

$$Pr = -23.8 + 2.92 \cdot \ln(10^5 \cdot p^0)$$

dove:

p^0 = picco di sovrappressione nel punto (bar)

Alle tre percentuali 1-50-100% di interesse si ottengono i valori elencati in Tabella 48:

Tabella 48: Relazione tra % di danno strutturale e sovrappressione

Danno strutturale (%)	Picco di sovrappressione (bar)
1	0.086
50	0.192
100	0.553



Secondo approccio:

Nel Green Book del TNO [8] si trovano anche altre funzioni con riferimento alla Tabella 49:

Tabella 49: Relazione tra % di danno strutturale e sovrappressione

Danno strutturale	Picco di sovrappressione
	bar
Si iniziano ad avere seri danni alle strutture portanti delle abitazioni	0.07-0.15
Il danno è irreparabile, il 50-75% dei muri vengono distrutti	0.35
Collasso di pareti per più del 75%	0.70

Da questi dati si può ricavare la funzione di probit seguente:

$$Pr = - 31.158 + 3.518 \cdot \ln(10^5 \cdot p^0)$$

dalla quale si ottengono i seguenti valori:

Tabella 50: Relazione tra % di danno strutturale e sovrappressione

Danno strutturale (%)	Picco di sovrappressione (bar)
1	0.15
50	0.30
100	0.70

Questo secondo approccio è quello che si è considerato nello Studio Integrato d'Area in quanto più in linea con la normativa italiana (vedi Tabella 16).

9.3.7 Algoritmo dell' effetto domino

L'analisi dell'intera zona industriale di Porto Marghera, comporta di andare oltre la valutazione delle semplici relazioni scenario primario–bersaglio. Vi è infatti una fitta rete di interazioni da prendere in considerazione; uno scenario indotto può divenire sorgente di altri incidenti e coinvolgere più apparecchiature. E' stato necessario quindi elaborare un algoritmo per la valutazione di tutte le possibili concatenazioni, che automaticamente eseguisse il calcolo delle probabilità di collasso e delle frequenze di accadimento. Tale algoritmo è stato implementato nel codice di calcolo Variar e prevede un processo iterativo che valuta tutte le possibili concatenazioni di scenari incidentali sia primari che secondari.

Il calcolo dell'effetto domino si svolge essenzialmente in due step distinti:

- 1) valutazione di quali potrebbero essere tutti i possibili bersagli (che presentino almeno uno scenario indotto) e le concatenazioni relative, se tutti gli scenari inseriti avvenissero con frequenza non nulla;
- 2) calcolo delle probabilità di collasso per tutte le possibili interazioni dello step precedente e le frequenze degli scenari indotti (a partire da quelle degli scenari sorgente che vanno ad impattare sui bersagli in questione).

9.3.8 Limiti del modello proposto ed ulteriori ipotesi

La metodologia così come proposta ed illustrata fin qui, e stata applicata con parziali modifiche, questo perché la sua particolare complessità e la presenza di alcune incertezze rendono ipotizzabili alcune ulteriori ipotesi, studiate ed illustrate di seguito.

La stessa definizione di effetto domino porta a definire come scenario di domino uno scenario connesso al cedimento catastrofico di un apparecchiatura bersaglio. Pertanto la frequenza associata allo scenario incidentale indotto, come più sopra illustrato, dipende dalla frequenza di accadimento dello scenario primario sorgente e dalla probabilità che tale evento provochi il collasso dell'apparecchio bersaglio. Tipicamente nell'analisi di rischio i valori credibili ipotizzati per gli eventi primari possono variare nel range $10^{-2} - 10^{-6}$. Per quanto riguarda le probabilità di collasso delle apparecchiature in linea generale si può osservare come i valori tipici di variabilità possono essere nel range 0,01 - 1, poiché probabilità di collasso inferiori all'uno per cento sono poco credibili.

Appare chiaro in una analisi di sensibilità che il valore assoluto ed il range associato alle frequenze è estremamente inferiore rispetto a quelli associati alla probabilità, e che moltiplicando questi due fattori il termine di probabilità assume un'importanza accentuata rispetto al termine di frequenza. Probabilità remote di collasso di apparecchiature quali 1 o 2 per cento possono, se associate a frequenze elevate o medie di accadimento ($10^{-2} - 10^{-4}$), portare a frequenze associate a scenari di effetto domino credibili dell'ordine di 10^{-6} o più elevate, proprio come probabilità elevate di collasso (50 - 100%) associate a frequenze di accadimento più ridotte ($10^{-5} - 10^{-6}$).

Per tali motivi, per diminuire l'importanza del termine legato a probabilità basse, che si ritengono poco significative, si può ipotizzare un taglio legato alla probabilità di collasso delle apparecchiature, che porti a non considerare le probabilità di collasso più remote le quali porterebbero ad enfatizzare risultati poco credibili. Il taglio proposto nel presente studio è la probabilità di collasso del 5%, un numero arbitrario ma che ci permette di riscaldare la variabilità del collasso, eliminando le ipotesi meno credibili che pure moltiplicate per la frequenza acquisirebbero importanza.

Tale ipotesi viene inoltre rafforzata dal fatto che probabilità di collasso remote sono legate ai limiti delle distanze di danno ipotizzate per gli scenari incidentali primari, ed è proprio in tale zona estrema che le incertezze dei modelli sono più marcate, propagando ed amplificando tali incertezze anche nell'analisi del collasso delle apparecchiature bersaglio.



Per quanto riguarda poi il cedimento di apparecchiature sottoposte ad onda di sovrappressione, il taglio fatto sulla probabilità di coinvolgimento è stato del 20%. Questo significa che si considera come catastrofica la rottura delle apparecchiature al di sopra di questa percentuale, mentre per rotture inferiori al 20% non si sono ipotizzati scenari incidentali indotti, in quanto tali scenari non si ritengono in grado di incrementare significativamente le conseguenze degli scenari sorgente.

9.4 Esempio di calcolo dell'effetto domino

Si propongono di seguito due esempi, non riferiti a casi reali, per rendere più chiara la metodologia proposta per il calcolo dell'effetto domino. Il primo caso è riferito alle modalità di cedimento di un'apparecchiatura soggetta ad irraggiamento, mentre nel secondo caso vengono calcolate le probabilità di collasso di una apparecchiatura per effetto della sovrappressione. Irraggiamento e sovrappressione vengono da uno scenario incidentale primario.

Verranno illustrati i vari passaggi della metodologia e le modalità di calcolo utilizzate dal codice Variar.

In entrambi i casi l'apparecchiatura bersaglio sarà un serbatoio di benzina, avente le caratteristiche costruttive ed i dati di esercizio di seguito riportati.

Tabella 51: Caratteristiche del bersaglio considerato

ID Serb	Serbatoio A
Sostanza	Benzina
CilVert / CilOrizz	Tetto Galleggiante
Volume (m³)	6229
Hold-up	80% della capacità totale
Diametro (m)	23
Altezza (m) o lunghezza (m)	15
Spessore virole (mm)	12 - 10 - 8 - 7 - 6 - 6 - 6 (dal basso)
Materiale	EN 10025 FE 430 C / FE 360 / FE 340
Coibentazione	Non presente
Spessore coibentazione (mm)	Non presente
P progetto (bar assoluti)	N.P.
T progetto (°C)	N.P.
P esercizio (bar)	P atm
T esercizio (°C)	T amb
P apertura PSV (bar)	N.P.
Fattore apertura psv	N.P.

9.4.1 Primo caso. Incidente sorgente: pool fire.

9.4.1.1 Sorgente ed effetto fisico dell'incidente primario

Si ipotizza che da una tubazione contenente benzina vi sia un rilascio con formazione di una pozza, che la nube formatasi successivamente trovi un innesco dando luogo ad un pool fire avente le distanze di danno, calcolate alle soglie della Tabella 16, riportate in Tabella 52.

Tabella 52: Distanze di danno del pool fire

Soglia dell'effetto fisico (kW/m ²)	Distanza (m)
12.5	80
7	94
5	110
3	136

Le distanze di danno precedentemente calcolate e inserite nel database del Variar possono essere graficamente rappresentate come in Figura 59 (il Variar supporta la pianta dello stabilimento). Sono individuati e localizzati il punto in cui si ha la fuoriuscita di benzina (puntino rosso) ed il serbatoio che si considera come bersaglio (puntino verde).

Si suppone che il pool fire abbia una frequenza di accadimento pari a $1 \cdot 10^{-4}$ occ/anno.

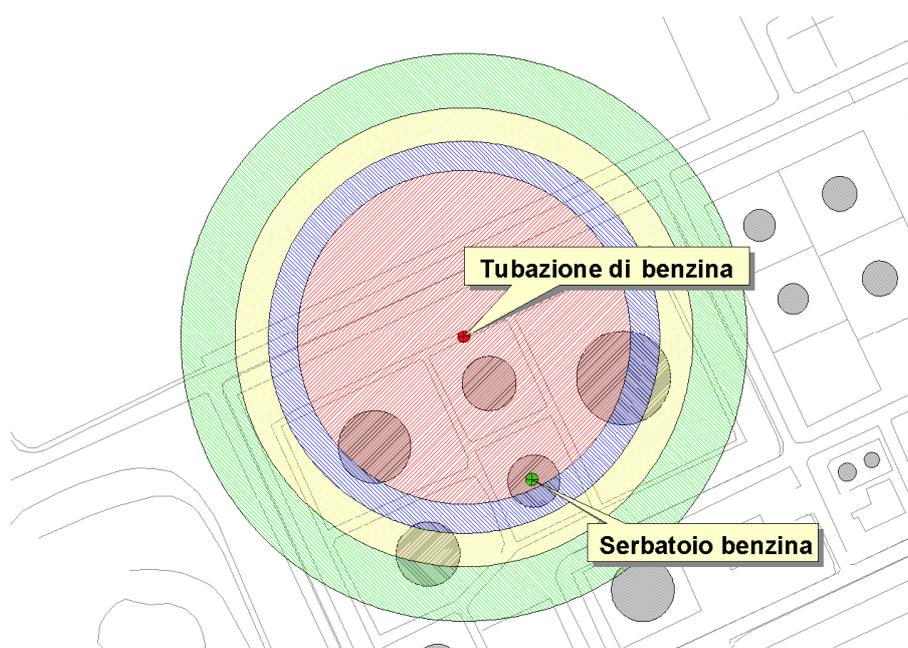


Figura 59: Rappresentazione grafica delle quattro distanze di danno del pool fire



9.4.1.2 Effetto fisico sul bersaglio e probabilità di cedimento

Si nota in Figura 59 come l'area rossa (relativa alla zona in cui si ha un irraggiamento superiore a $12,5 \text{ kW/m}^2$) coinvolga di fatto il serbatoio di benzina. Si è considerato, come detto precedentemente, che l'irraggiamento di $12,5 \text{ kW/m}^2$ sia quello minimo affinché si abbia una certa probabilità di cedimento del bersaglio.

La distanza tra il punto di rilascio e il serbatoio viene calcolata dal Variar automaticamente e in questo caso risulta essere di circa 76 m. A tale distanza il codice calcola un irraggiamento di circa $13,8 \text{ kW/m}^2$.

Utilizzando la funzione di probit per l'irraggiamento (vedi §9.3.3.1), specifica per il serbatoio in questione, la probabilità di collasso risulta essere pari a circa 0,16 (il valore di probit calcolato è circa uguale a 4).

9.4.1.3 Fattori di mitigazione

Come si vede bene dall'immagine, il bersaglio è quasi completamente schermato rispetto allo scenario primario da un altro serbatoio. Quest'ultimo mitigherà in maniera considerevole l'effetto dell'irraggiamento. Si ipotizza di utilizzare un fattore di schermatura pari a 0,5 (vedi Tabella 41, § 9.3.4.1). In tal modo la probabilità effettiva di cedimento risulta essere 0.08.

9.4.1.4 Scenari indotti

Essendo la frequenza di accadimento dello scenario sorgente pari a $1 \cdot 10^{-4}$ occ/anno, ne risulta che il cedimento del serbatoio di benzina accadrà con una frequenza di $8,0 \cdot 10^{-6}$ occ/anno.

In Tabella 53 sono fornite le probabilità di evoluzione degli scenari indotti. Il cedimento di un serbatoio contenente un liquido infiammabile dovrebbe comportare i seguenti scenari indotti, con le relative probabilità e frequenze.

Tabella 53: Probabilità e frequenza dei vari scenari indotti

Scenario indotto	Note	Probabilità di evoluzione	Frequenza di evoluzione (occ/anno)
Dispersione	Solo se si raggiungessero le soglie di tossicità	0.1	$8,0 \cdot 10^{-7}$
Pool fire		0.8	$6,4 \cdot 10^{-6}$
Flash fire	Se vi fosse formazione di nube infiammabile	0.09	$7,2 \cdot 10^{-7}$
UVCE	Se vi fosse formazione di nube infiammabile	0.01	$8,0 \cdot 10^{-8}$

Date le caratteristiche del serbatoio e le condizioni atmosferiche (nell'esempio riportato si fa riferimento alla classe di stabilità D e velocità del vento di 3 m/s), gli effetti fisici degli

scenari indotti valutati con riferimento alle soglie di Tabella 16, in termini di distanze (espresse in metri), sono riportate di seguito.

Pool Fire

3 kW/m²	5 kW/m²	7 kW/m²	12,5 kW/m²
79	60	45	25

UVCE

0,03 bar	0,07 bar	0,14 bar	0,3 bar
544	239	137	-

Per quanto riguarda il flash fire, le distanze di danno si possono ritenere trascurabili. I valori di LFL e 1/2LFL vengono infatti raggiunti solo in prossimità della pozza e quindi un ipotetico flash fire porterebbe come unica conseguenza l'innesco del pool fire.

La dispersione non viene contemplata non essendo classificata tossica la benzina.

9.4.1.5 Riepilogo

Lo schema seguente può essere di aiuto per riepilogare il metodo e sintetizzare i risultati

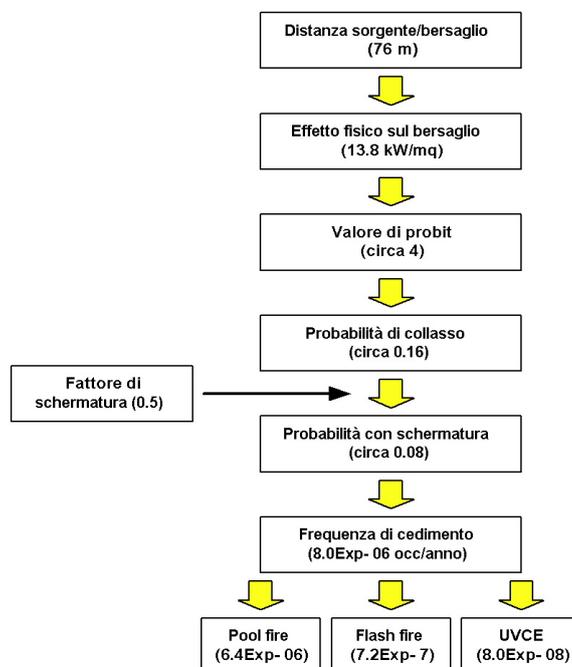


Figura 60: Schema logico dei passaggi



9.4.2 Secondo caso. Incidente sorgente: esplosione

9.4.2.1 Sorgente ed effetto fisico dell'incidente primario

In questo secondo caso si suppone che l'incidente primario sia un'esplosione localizzata nel punto di rottura della tubazione di benzina. Le distanze di danno, calcolate alle soglie della Tabella 16 sono riportate in Tabella 54.

Tabella 54: Distanze di danno dell'esplosione

Soglia dell'effetto fisico (bar)	Distanza (m)
0.3	80
0.14	94
0.07	110
0.03	136

Le quattro aree al cui interno si hanno effetti fisici al di sopra delle soglie considerate sono rappresentate in.

La frequenza di accadimento è sempre di $1 \cdot 10^{-4}$ occ/anno.

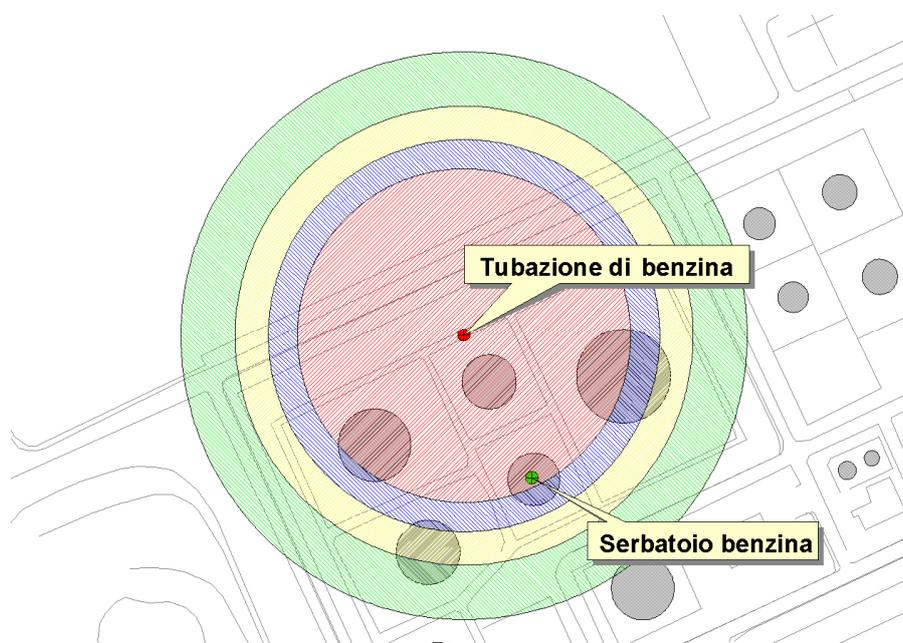


Figura 61: Rappresentazione grafica delle quattro distanze di danno dell'UVCE

9.4.2.2 Effetto fisico sul bersaglio e probabilità di cedimento

Alla distanza di circa 76 m tra i due punti, il codice calcola un picco di sovrappressione pari a circa 0,313 bar.

Utilizzando la funzione di probit per la sovrappressione relativa ai serbatoi atmosferici, la probabilità di collasso risulta essere pari a circa 0,9 (il valore di probit è circa uguale a 6,3).

9.4.2.3 Fattori di mitigazione

Anche in tal caso si ipotizza di utilizzare il fattore di schermatura 0,5: la probabilità effettiva di cedimento risulta essere 0,45.

9.4.2.4 Scenari indotti

In questo caso il cedimento del serbatoio di benzina per effetto domino avrà una frequenza di $4,5 \cdot 10^{-5}$ occ/anno.

Tabella 55: Probabilità e frequenza dei vari scenari indotti

Scenario indotto	Note	Probabilità di evoluzione	Frequenza di evoluzione (occ/anno)
Dispersione	Solo se si raggiungessero soglie di tossicità	0.82	$3,69 \cdot 10^{-5}$
Pool fire		0.08	$3,6 \cdot 10^{-6}$
Flash fire	Se vi fosse formazione di nube infiammabile	0.09	$4,05 \cdot 10^{-6}$
UVCE	Se vi fosse formazione di nube infiammabile	0.01	$4,5 \cdot 10^{-7}$

Poiché si ipotizza che gli effetti degli scenari indotti non dipendano dallo scenario sorgente, ma che il primario possa solamente influire sulle probabilità di propagazione, il riepilogo degli effetti degli scenari indotti ipotizzati, riportati in Tabella 55, è lo stesso del §9.4.1.4.

9.4.2.5 Riepilogo

Anche in questo caso si riporta lo schema riassuntivo per riepilogare il metodo e sintetizzare i risultati, vedi Figura 62.

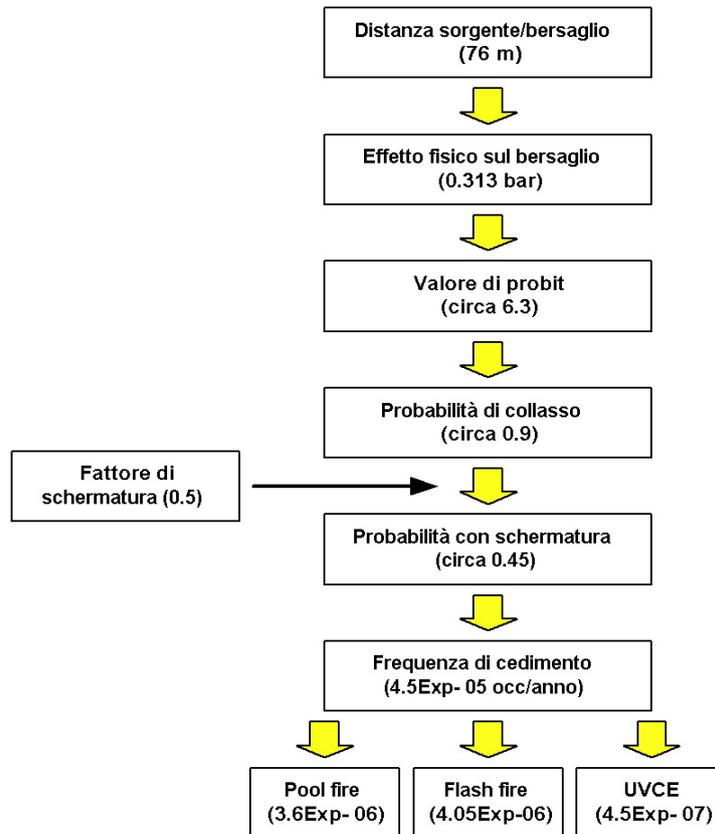


Figura 62: Schema logico dei passaggi

9.5 I risultati ottenibili

I risultati relativi all'effetto domino ottenuti nello studio, sono rappresentati da una serie di tabelle, che vengono di seguito illustrate servendosi di un esempio.

Si suppone vi siano in un'area due sorgenti (ad esempio ipotizzate dall'analisi del rischio) e due bersagli (vedi Figura 63).

Ognuna delle due sorgenti ha un solo scenario incidentale, avente le caratteristiche indicate in Tabella 56 (in Figura 63 sono riportate in rosso, per ogni sorgente, le aree relative alla distanza 1, quella cioè al di sopra della quale si ipotizza vi sia effetto domino).

Per quanto riguarda poi gli scenari secondari (o indotti) relativi ai bersagli, essi sono riassunti in Tabella 57 e in Tabella 58).

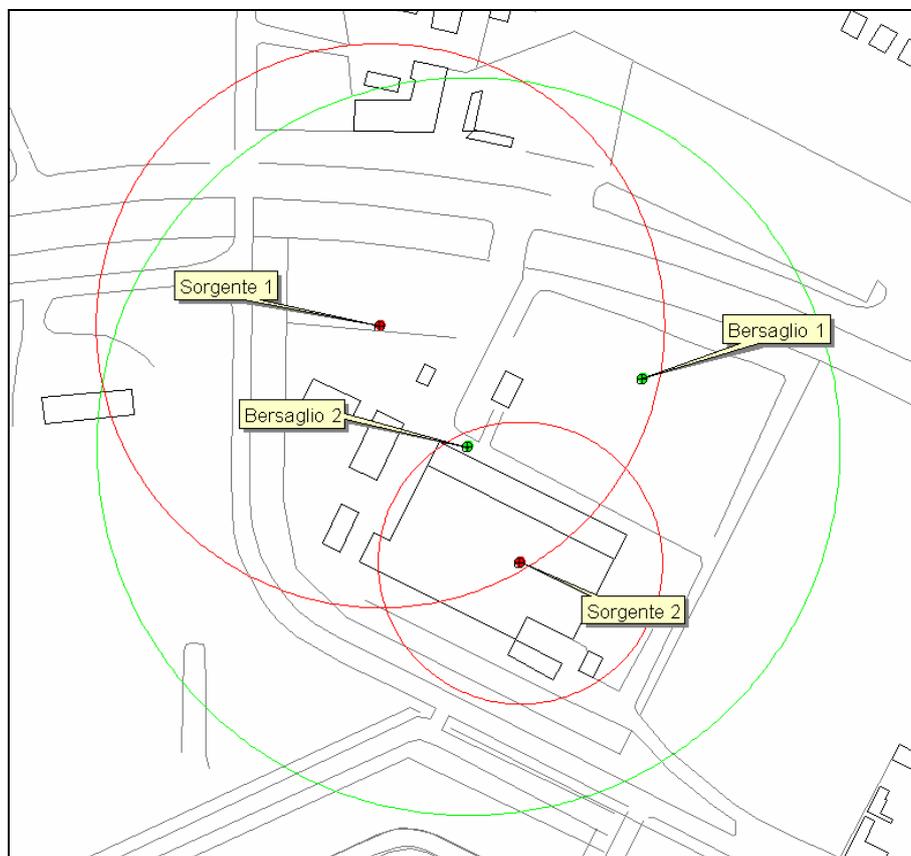


Figura 63: Disposizione apparecchiature e aree di danno

Tabella 56: Scenari primari ipotizzati

Sorgente	Scenario	Frequenza (occ/anno)	Distanza 1 (12,5 kW/m ²)	Distanza 2 (7 kW/m ²)	Distanza 3 (5 kW/m ²)	Distanza 4 (3 kW/m ²)
Sorgente 1	Pool Fire	5 · 10 ⁻⁴	130	140	150	160
Sorgente 2	Jet Fire	1 · 10 ⁻³	65	75	105	120

Tabella 57: Scenario indotto ipotizzato per il Bersaglio 1

Bersaglio	Scenario	Frequenza (occ/anno)	Distanza 1 (LC50)	Distanza 2 (IDLH)
Bersaglio 1	Dispersione	0	70	120

Tabella 58: Scenario indotto ipotizzato per il Bersaglio 2

Bersaglio	Scenario	Frequenza (occ/anno)	Distanza 1 (0,3 bar)	Distanza 2 (0,14 bar)	Distanza 3 (0,07 bar)	Distanza 4 (0,03 bar)
Bersaglio 2	Esplosione	0	150	160	170	180



L'inserimento nel codice Variar di tutti i dati elencati in Tabella 56, Tabella 57 e Tabella 58, nonché il preventivo posizionamento delle sorgenti e dei bersagli, permette di ottenere in modo automatico (attraverso l'utilizzo dell'algoritmo di calcolo dell'effetto domino implementato) le varie probabilità e frequenze di collasso.

Gli effetti, le interazioni e le probabilità di danno che questi scenari possono comportare tra le varie apparecchiature, sono esemplificati in Figura 64.

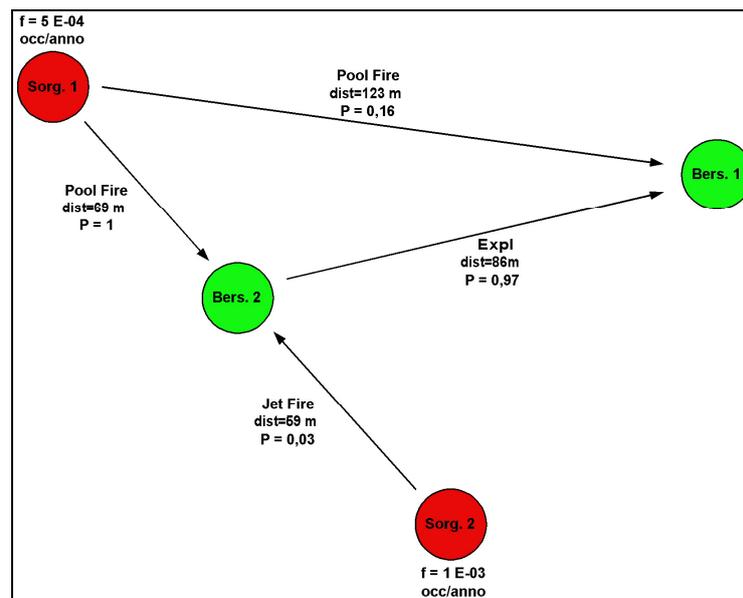


Figura 64: Caratteristiche degli scenari incidentali coinvolti

Di seguito verranno analizzate tre tabelle che riportano diversi risultati di output ottenuti dal codice Variar relativamente a questo esempio. Tali risultati sono stati ottenuti anche per tutte le possibili interazioni dell'intera area industriale di Porto Marghera, considerando le centinaia di apparecchiature sorgenti e bersaglio di cui si è discusso in precedenza.

Per comprendere meglio i risultati verranno passate in rassegna le tre tabelle, illustrandone i principali contenuti.

9.5.1 Tabella delle interazioni dirette

Nella seguente tabella vengono riportati tutti i dati riguardo le interazioni dirette che si possono avere tra le varie apparecchiature.

Colonna 1: "Sorgente"

Sono elencate tutte le apparecchiature da cui partono scenari incidentali che possono comportare danno su altre apparecchiature (bersaglio). In tale colonna compaiono non solo le apparecchiature con scenari incidentali ipotizzate durante le analisi di sicurezza o comunque

con frequenza non nulla, ma anche quelle dove vengono ipotizzati scenari indotti da effetto domino e che in qualche modo, una volta arrivate a cedimento perché coinvolte in uno scenario incidentale, interagiscono su altri bersagli (come ad esempio il Bersaglio 2). Tra le sorgenti si possono considerare anche le pipeline che sono state analizzate a parte come interconnecting.

Tabella 59: Interazioni dirette

Colonna (1)	Colonna (2)	Colonna (3)	Colonna (4)	Colonna (5)	Colonna (6)
Sorgente	Scenario sorgente	Frequenza scenario sorgente	Bersaglio	Probabilità massima di collasso	Frequenza di collasso
Sorgente 2	Jet Fire	1,0E-03	Bersaglio 2	0,03	3,0E-05
Sorgente 1	Pool Fire	5,0E-04	Bersaglio 1	0,16	8,0E-05
Sorgente 1	Pool Fire	5,0E-04	Bersaglio 2	1	5,0E-04
Bersaglio 2	Esplosione	0	Bersaglio 1	0,97	0

Colonna 2: “Scenario sorgente”

Lo scenario sorgente è quello che parte dall'apparecchiatura sorgente (colonna 1) e va ad impattare sui vari bersagli.

Colonna 3: “Frequenza scenario sorgente”

La frequenza dello scenario sorgente è maggiore di zero se lo scenario preso in considerazione è uno di quelli che sono stati ipotizzati nelle analisi di sicurezza delle aziende o nelle analisi effettuate durante lo Studio Integrato d'Area, come ad esempio le interconnecting. La frequenza dello scenario è nulla se questo è uno indotto, che si verifica solamente a seguito di cedimento della relativa apparecchiatura di colonna 1.

Colonna 4: “Bersaglio”

In questa colonna si riportano le sigle identificative dei bersagli coinvolti direttamente dai vari scenari incidentali della colonna 2. Tra queste non compaiono le interconnecting, perché non sono state prese in considerazione tra i possibili bersagli, secondo la metodologia sviluppata, in quanto gli hold up non sono mai così considerevoli come in alcune apparecchiature bersaglio oggetto invece di studio.

Colonna 5: “Probabilità massima di collasso”

La probabilità con cui lo scenario sorgente può far collassare l'apparecchiatura viene calcolata secondo i criteri descritti nella parte riguardante l'effetto domino del volume generale relativa alle metodologie sviluppate. Per quanto riguarda le linee, questa non è la probabilità calcolata per tutta la linea, ma la massima probabilità, cioè quella calcolata dal tratto di linea più prossimo all'apparecchiatura bersaglio.



Colonna 6: “Frequenza di collasso”

Nel caso il sorgente sia un punto questa frequenza coincide con il prodotto tra la frequenza dello scenario sorgente e la probabilità di collasso. Sarà nulla qualora la frequenza del sorgente sia nulla (cioè se si tratta di uno scenario che si può verificare solo se indotto da altri scenari), poiché, ovviamente, se tale sorgente non viene investito da scenari, non farà nemmeno collassare il bersaglio.

Nel caso invece che il sorgente sia una linea, tale frequenza non coinciderà con il prodotto tra la colonna 3 e la colonna 5, ma dipenderà dal posizionamento reciproco della linea nei confronti del bersaglio. Ogni tratto di linea avrà infatti, a seconda della distanza dal bersaglio, una certa probabilità di far collassare il bersaglio stesso. Verranno quindi considerati tutti questi vari contributi nel calcolo finale della frequenza di collasso.

La Tabella 59 può essere riportata in due modi diversi: ordinata per sorgente oppure per bersaglio coinvolto.

9.5.2 Tabella dei concatenamenti per effetto domino

Nella tabella seguente vengono riportati tutti i bersagli coinvolti da effetto domino e gli scenari relativi che in tali bersagli vengono indotti. I bersagli possono non essere colpiti direttamente dallo scenario sorgente, ma attraverso una concatenazione di domino.

Tabella 60: Coinvolgimento dei bersagli attraverso concatenazioni

Colonna (1)	Colonna (2)	Colonna (3)	Colonna (4)	Colonna (5)	Colonna (6)	Colonna (7)	Colonna (8)
Sorgente	Scenario sorgente	Frequenza scenario sorgente	Bersaglio	Probabilità di collasso	Frequenza di collasso	Scenario indotto	Frequenza scenario indotto
Sorgente 1	Pool Fire	5,0E-04	Bersaglio 1	0,9748	4,874E-04	Dispersione	4,874E-04
Sorgente 1	Pool Fire	5,0E-04	Bersaglio 2	1	5,00E-04	Esplosione	5,00E-04
Sorgente 2	Jet Fire	1,0E-03	Bersaglio 1	0,0291	2,91E-05	Dispersione	2,91E-05
Sorgente 2	Jet Fire	1,0E-03	Bersaglio 2	0,03	3,0E-05	Esplosione	3,00E-05

Colonna 1: “Sorgente”

Sono elencate tutte le apparecchiature da cui partono scenari incidentali che possono comportare danno su altre apparecchiature (bersaglio). In tale colonna compaiono solo le apparecchiature con scenari incidentali ipotizzate durante le analisi di sicurezza o comunque con frequenza non nulla. Tra le sorgenti si possono considerare anche le pipeline che sono state analizzate a parte come interconnecting.

Colonna 2: “Scenario sorgente”

Lo scenario sorgente è quello che parte dall'apparecchiatura sorgente (colonna 1) e va ad impattare sui vari bersagli.

Colonna 3: "Frequenza scenario sorgente"

La frequenza dello scenario sorgente è maggiore di zero, poiché lo scenario preso in considerazione è uno di quelli che sono stati ipotizzati nelle analisi di sicurezza delle aziende o nelle analisi effettuate durante lo Studio Integrato d'Area, come ad esempio quelli relativi alle interconnecting.

Colonna 4: "Bersaglio"

In questa colonna si riportano le sigle identificative dei bersagli che possono venire coinvolti dai vari scenari incidentali della colonna 2, sia per impatto diretto dello scenario sorgente, sia indirettamente, attraverso una serie di concatenazioni di scenari scaturiti da quello sorgente. Tra queste non compaiono le interconnecting, che non sono state prese in considerazione tra i possibili bersagli, secondo la metodologia sviluppata, in quanto gli hold up non sono mai così considerevoli come in alcune apparecchiature bersaglio oggetto invece di studio.

Colonna 5: "Probabilità di collasso"

La probabilità con cui lo scenario sorgente può far collassare l'apparecchiatura viene calcolata secondo i criteri descritti nella parte riguardante l'effetto domino del volume generale relativa alle metodologie sviluppate. Le probabilità di collasso tengono conto di tutte le possibili concatenazioni che, a partire dallo scenario sorgente, possono portare al cedimento del bersaglio in questione. A tal proposito, nell'esempio proposto, si noti come il Sorgente 1 possa interagire sul Bersaglio 1 sia direttamente (pool fire), sia indirettamente attraverso il Bersaglio 2: la probabilità di collasso del Bersaglio 1 terrà conto di entrambi i contributi. La sorgente 1 può infatti far collassare il Bersaglio 1 direttamente, con probabilità pari a 0,16. La stessa Sorgente 1, però, può far collassare il Bersaglio 2 con probabilità unitaria ed il Bersaglio 2 a sua volta porta al collasso del Bersaglio 1 con probabilità pari a 0,97 (vedi Tabella 59). Considerando entrambi questi contributi, la Sorgente 1, attraverso le varie concatenazioni di domino, può far collassare il Bersaglio 1 con una probabilità pari a 0,9748.

Per quanto riguarda le linee, questa non è la probabilità calcolata per tutta la linea, ma la massima probabilità con cui un tratto di linea può far collassare il bersaglio in questione. Non è detto che (contrariamente a quanto avveniva nella Tabella 59) tale tratto sia quello più prossimo all'apparecchiatura bersaglio: potrebbe essere infatti che un tratto più lontano, impatti in maniera considerevole un altro bersaglio e che questo a sua volta sia molto vicino al bersaglio che si sta considerando. Per la comprensione di questo concetto si veda la Figura 65, in cui appunto si nota come è più probabile che la linea (in cui è ipotizzato un pool fire) porti al collasso del Bersaglio 1 attraverso il Bersaglio 2 (quindi attraverso una concatenazione di domino), che non direttamente.

Colonna 6: "Frequenza di collasso"

Nel caso il sorgente sia un punto questa frequenza coincide con il prodotto tra la frequenza dello scenario sorgente e la probabilità di collasso.

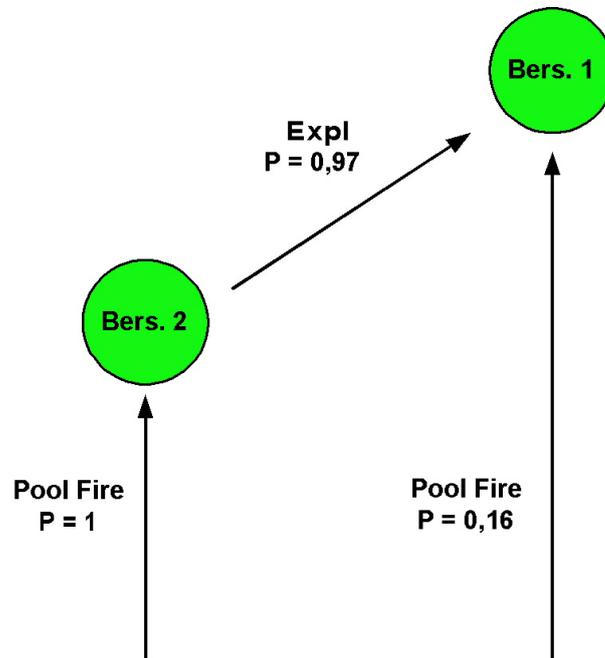


Figura 65: Esempio di coinvolgimento di bersagli in maniera diretta o in maniera indiretta

Nel caso invece il sorgente sia una linea, tale frequenza non coinciderà con il prodotto tra la colonna 3 e la colonna 5, ma dipenderà molto dal posizionamento reciproco della linea nei confronti del bersaglio e dalle apparecchiature che possono, una volta collassate per colpa della linea, dar luogo a scenari indotti che colpiscono il bersaglio: ogni tratto di linea avrà infatti, a seconda della distanza dal bersaglio e delle apparecchiature che vi sono intorno, una certa probabilità di far collassare il bersaglio stesso. Verranno quindi considerati tutti questi vari contributi nel calcolo finale della frequenza di collasso del bersaglio per colpa della linea.

Colonna 7: “Scenario indotto”

Dato il cedimento dell'apparecchiatura bersaglio, si avrà uno scenario incidentale indotto, la cui tipologia viene riportata in colonna 7. Quindi è possibile avere delle righe in Tabella 60 che si ripetono uguali fino alla colonna 6 e che cambiano le ultime due colonne, se uno stesso bersaglio può dar luogo a due scenari indotti distinti.

Colonna 8: “Frequenza scenario indotto”

Nell'ultima colonna si riporta la frequenza dello scenario indotto, che sarà il prodotto tra la frequenza di collasso del bersaglio (da cui lo scenario indotto si origina) per la probabilità che si verifichi lo scenario indotto in questione: quest'ultima è deducibile dalla Tabella 44.

La Tabella 60, così come la Tabella 59, può essere riportata in due modi diversi, ossia ordinate per sorgente oppure per bersaglio coinvolto.

9.5.3 Tabella della frequenza di collasso dei bersagli

Questa tabella è costruita considerando tutti gli scenari sorgente che impattano su di uno stesso bersaglio, o direttamente, o attraverso una catena di domino. Nella fase di studio non si sono considerate le apparecchiature che potrebbero collassare con frequenze inferiori a 10^{-8} occasioni/anno.

Tabella 61: Frequenza di collasso dei bersagli

Colonna (1)	Colonna (2)	Colonna (3)			
Bersaglio	Frequenza di collasso	Contributi			
		UVCE	Pool fire	Esplosione	Jet fire
Bersaglio 1	5,30E-04	0	13,2 %	86,8 %	
Bersaglio 2	5,165E-05	0	95 %		5 %

Colonna 1: "Bersaglio"

In questa colonna si riportano le sigle identificative dei bersagli che possono venire coinvolti da tutti gli scenari incidentali sorgenti dell'area, sia per impatto diretto dello scenario sorgente, sia indirettamente, attraverso una serie di concatenazioni di scenari scaturiti da quello sorgente. Tra queste non compaiono le interconnecting, che non sono state prese in considerazione tra i possibili bersagli, secondo la metodologia sviluppata, in quanto gli hold up non sono mai così considerevoli come in alcune apparecchiature bersaglio oggetto invece di studio.

Colonna 2: "Frequenza di collasso"

Questa frequenza si ottiene sommando le varie frequenze di collasso del bersaglio stesso per ognuno di essi. In pratica, si sommano le frequenze di collasso, relative ad uno stesso bersaglio, della Tabella 60.

Colonna 3: "Contributi"

In questa colonna vengono riportati i contributi (espressi in %) delle quattro tipologie di scenari che possono causare effetto fisico sul bersaglio e provocare il cedimento. In pratica sono riportati percentualmente il contributo alla frequenza di collasso derivante dalle quattro tipologie di scenario incidentale che impattano sul bersaglio. Questi scenari sono gli ultimi della catena di domino causata dagli scenari sorgente, cioè quelli che effettivamente vanno a coinvolgere il bersaglio, deducibili dalla Tabella 59.



10 RICOMPOSIZIONE DEL RISCHIO

10.1 Il rischio di evento incidentale rilevante

Il rischio può essere definito come una misura della perdita economica o del danno nei confronti dell'uomo o dell'ambiente in termini sia di probabilità sia di estensione del danno.

Dal punto di vista matematico, il rischio è rappresentato dalla seguente espressione come combinazione di due fattori:

$$\text{Rischio} = f[(\text{Frequenza prevista per l'evento}) \cdot M (\text{Magnitudo delle conseguenze})]$$

La determinazione della frequenza prevista e della magnitudo delle conseguenze (cioè le distanze a cui si presentano gli effetti fisici e tossicologici di uno scenario incidentale) si definisce “*valutazione probabilistica del rischio*”. Questa valutazione viene condotta in modo qualitativo e quantitativo essenzialmente attraverso tre step distinti:

- 1) individuazione degli eventi che potenzialmente possono dar luogo ad un incidente rilevante;
- 2) analisi dell'affidabilità dei sistemi e determinazione delle frequenze di accadimento;
- 3) analisi delle conseguenze.

Le principali tecniche di analisi delle frequenze derivano dalla letteratura tecnica specialistica. La magnitudo viene determinata attraverso specifici modelli di calcolo (ad esempio quelli utilizzati nel presente documento, vedi Capitolo 4).

Si presentano tre diversi modi di combinare tra loro i due parametri suddetti, ottenendo:

- gli indici di rischio, che costituiscono singoli numeri o posizioni tabellari e che permettono una rappresentazione estremamente semplice, ma scarsamente definita, del rischio;
- il rischio individuale, che rappresenta il rischio a cui è esposto un singolo individuo presente in un determinato punto dell'area;
- il rischio collettivo, che rappresenta il rischio per la popolazione dell'area nel suo insieme.

Il calcolo della ricomposizione del rischio nell'area industriale di Porto Marghera e nella zona civile circostante è stato eseguito con il codice Variar. Per tale calcolo sono state prese in considerazione le soglie di danno relative al bersaglio uomo. Viene trascurato il rischio connesso alla proiezione di frammenti in seguito ad esplosione. La ricomposizione dei rischi d'area considera sia la distribuzione della popolazione su tutta l'area di studio, dal punto di vista degli effetti, sia la possibilità che si verifichi effetto domino, dal punto di vista degli eventi.

Di seguito verranno illustrate le caratteristiche più importanti relative al calcolo e alla valutazione dei risultati della ricomposizione.

10.2 Stima del rischio e rappresentazione

10.2.1 Rischio individuale

Il rischio individuale è quello a cui è soggetto un particolare individuo nelle vicinanze di una fonte di pericolo. Questa definizione include la natura del danno subito, la sua probabilità di accadimento e il periodo di tempo nel quale esso può realizzarsi. In pratica, per la rilevanza e il maggior significato analitico, ma anche a causa dell'effettiva disponibilità di dati, l'attenzione viene volta essenzialmente ai danni di letalità. Il rischio individuale può essere stimato con riferimenti diversi, secondo la particolare finalità dello studio.

Una stima del rischio individuale è rappresentato dal *rischio locale*, peraltro di significato puramente funzionale al calcolo stesso e non rispondente ad un'effettiva situazione reale. Esso rappresenta il rischio a cui sarebbe soggetto un individuo che fosse permanentemente presente in un determinato luogo (24 ore su 24), in totale assenza di protezioni o di comportamenti autoprotettivi (può essere considerato, in tal senso, il rischio individuale massimo teorico).

Le *curve iso-rischio*, così come le *aree iso-rischio*, costituiscono una rappresentazione dell'andamento geografico del rischio individuale. Esse forniscono la frequenza attesa di un evento in grado di provocare uno specifico tipo di danno in un determinato punto dell'area, e ciò indipendentemente dal fatto che vi sia o meno l'effettiva presenza di qualche individuo in quel particolare punto nel momento in cui si estrinseca la potenzialità di provocare il danno.

In pratica, ogni punto dell'area analizzata sarà contraddistinto da un valore di frequenza, espresso in "occasioni di morte/anno". Ciò significa che se in quel punto vi fosse continuamente un individuo presente, questo è esposto al rischio di morte determinato da tale frequenza. In realtà però l'individuo non è sempre sottoposto a tale rischio, poiché la sua presenza nel punto non è costante ed inoltre, qualora vi fosse presente possono ridurre il rischio il fatto che sia protetto dai vestiti o che si può trovare all'interno di un edificio.

Si noti quindi la sostanziale differenza tra questi risultati e le frequenze attese di incidente, tipiche delle analisi di rischio con cui si redigono i rapporti di sicurezza.

Il rischio individuale locale è sostanzialmente una frequenza (occasioni di morte/anno), che si può ottenere attraverso una serie di passaggi:

- 1) nel punto P di coordinate (x,y) si conosce l'effetto fisico dovuto allo scenario incidentale "i" e da questo si valuta la funzione di probit legata a tale effetto;



- 2) dal valore della funzione di probit si determina la probabilità di morte ($p_{d,i,xy}$) nel punto $P(x,y)$, per lo scenario "i" considerato. La probabilità è quella per l'individuo, all'aperto e sprovvisto di qualsiasi protezione. Questa dipende solamente dalla distanza e dalla magnitudo dello scenario incidentale;
- 3) la probabilità di morte calcolata andrà moltiplicata per la frequenza dello scenario. In tal modo si conoscerà il rischio (in termini di occ/anno) dello scenario nel punto.

Si riportano di seguito tutti i passaggi analitici per la determinazione del rischio individuale e delle sue rappresentazioni grafiche.

Per ogni scenario incidentale "i" si valutano le probabilità " $p_{evento,m}$ " con cui lo scenario si può presentare nei vari mesi dell'anno, ripartite anche tra giorno e notte.

Tabella 62 Esempio di ripartizione probabilità giorno/notte nel mese

Mese	Prob. mese	N/D	Prob. N/D	$p_{evento,m} = (\text{Prob. Mese}) \times (\text{Prob. N/D})$
Gennaio		Giorno		
		Notte		
			$\Sigma = 1$	
Febbraio		Giorno		
		Notte		
			$\Sigma = 1$	
Marzo		Giorno		
		Notte		
			$\Sigma = 1$	
Ecc..		Giorno		
		Notte		
			$\Sigma = 1$	
	$\Sigma = 1$			$\Sigma = 1$

In questo modo si può ripartire la frequenza dello scenario incidentale considerato in 24 momenti "m" dell'anno (12 mesi per ognuno dei quali ho una probabilità di notte e di giorno).

Nel punto P, il rischio individuale $R_{i,xy,m}$ (occ di morte/anno), per lo scenario "i" considerato e per il momento "m", si determina moltiplicando la probabilità di morte $p_{d,i,xy}$ per la frequenza reale $f_{i,xy,m}$ con cui il punto $P(x,y)$ viene investito dall'effetto fisico dello scenario "i" nel momento "m":

$$R_{i,xy,m} = p_{d,i,xy} \times f_{i,xy,m}$$

con:

$$f_{i,xy,m} = (f_i \times p_{evento,m}) \times p_{i,xy,m}$$

dove:

f_i = frequenza con cui si presenta lo scenario i .

$p_{i,xy,m}$ = probabilità che lo scenario " i ", nel momento " m ", evolva verso il punto in questione.

Per la probabilità $p_{i,xy,m}$ si possono distinguere i seguenti casi:

- se l'evento è un UVCE, un BLEVE, oppure un irraggiamento da pozza o da flash fire si può cautelativamente considerare unitaria;
- nel caso di dispersione varia a seconda della probabilità di direzione del vento;
- nel caso di jet fire si può calcolare approssimativamente nel modo seguente:

$$p_{i,xy,m} = \alpha_{jet} / 360^\circ$$

dove α_{jet} è l'angolo di apertura medio del jet, stimato solitamente di 20° , sulla base di osservazioni sperimentali riportate da A. L. Cude ed altri [10].

Uno scenario incidentale le cui distanze di danno sono diverse a seconda della classe di stabilità, va considerato come una serie di scenari distinti che si presentano nei vari momenti " m " con frequenza $f_{i,m,CS}$:

$$f_{i,m,CS} = f_i \times p_{evento,m} \times p_{CS,m}$$

dove:

$p_{CS,m}$ = probabilità con cui si presenta la classe di stabilità "CS" che si sta considerando, nel momento " m ".

e che si presentano nell'anno con frequenza:

$$f_{i,CS} = \sum_m f_{i,m,CS}$$

Dalla tabella delle velocità del vento (vedi § 2.2) si ottiene il valore di $p_{CS,m}$, come prodotto tra la probabilità della classe nel mese per la probabilità notte/giorno di quella classe nel mese (la somma delle probabilità che le varie classi si presentino in ogni momento dell'anno deve essere unitaria).

Il prodotto ($p_{d,i,xy} \times p_{i,xy,m}$) indica la "probabilità effettiva" di letalità nel punto $P(x,y)$, dovuta allo scenario incidentale " i " considerato, nel momento dell'anno " m ".

Per la ricomposizione del rischio di più scenari incidentali che hanno effetti fisici nel punto $P(x,y)$ si calcola poi il valore di R_{xy} nel punto, come sommatoria dei vari termini $R_{i,xy}$ (fissate le coordinate xy e variando lo scenario):

$$R_{i,xy} = \sum_m R_{i,xy,m}$$

La frequenza associata ad R_{xy} viene rappresentata in cartografia con scale cromatiche diverse a seconda del valore che assume. Si ha così la rappresentazione delle aree isorischio.



Viene riportata di seguito una rappresentazione delle curve isorischio relative ad un rilascio tossico con una frequenza di $1 \cdot 10^{-4}$ occ/anno.

La rappresentazione cosiddetta “a soglie” che normalmente si ritrova nei rapporti di sicurezza prevede che le distanze calcolate a cui corrispondono le concentrazioni di soglia IDLH e LC50, costituiscano il raggio di un’area di rischio circolare, come mostrato in Figura 66.

In Figura 66: Distanze relative a IDLH (linea verde) e LC50 (linea rossa), è riportato un esempio di rappresentazione di aree a soglie di danno. In Figura 67 e Figura 68 viene riportato un confronto tra la rappresentazione delle aree isorischio e la rappresentazione a soglie di danno. Si nota come la rappresentazione delle aree isorischio non sia concentrica. Questo perché la probabilità $p_{i,xy,m}$ considera anche la direzione del vento nei diversi periodi dell’anno; nelle zone “sottovento” vi sarà probabilità maggiore di letalità.

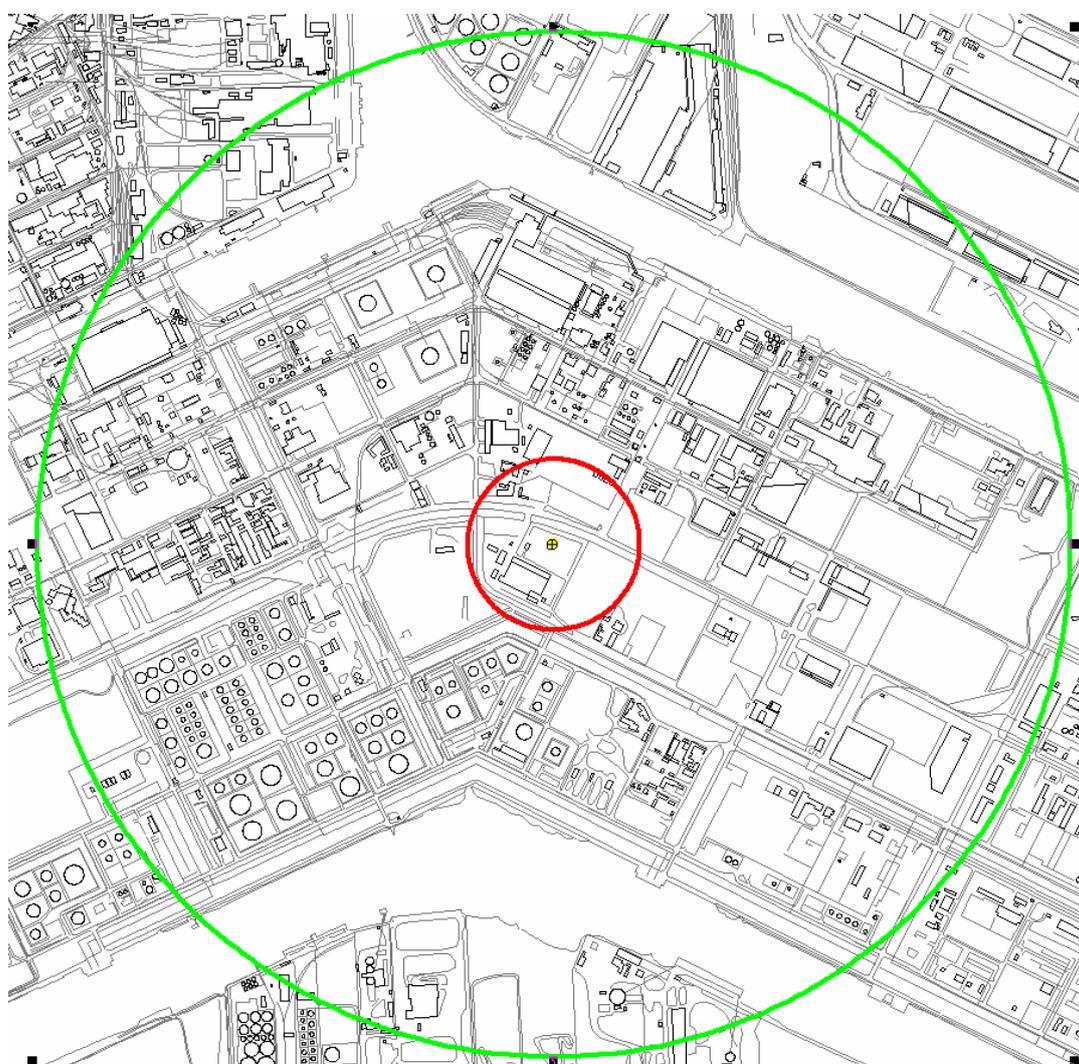


Figura 66: Distanze relative a IDLH (linea verde) e LC50 (linea rossa)

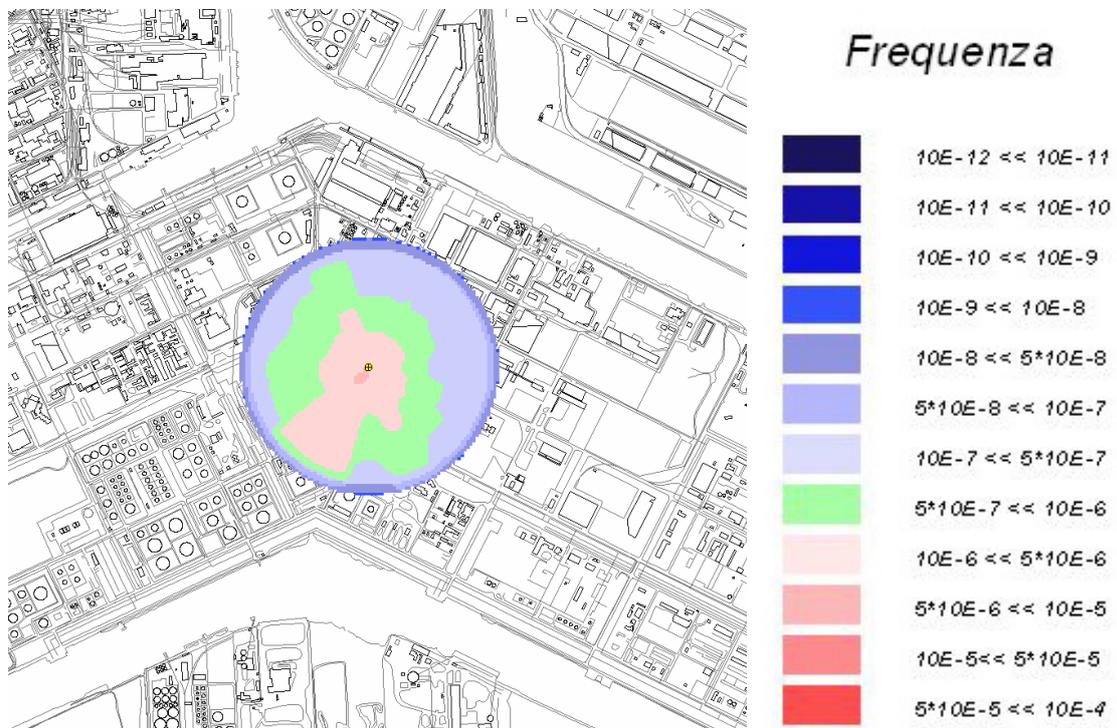


Figura 67: Rappresentazione delle aree isorischio e legenda

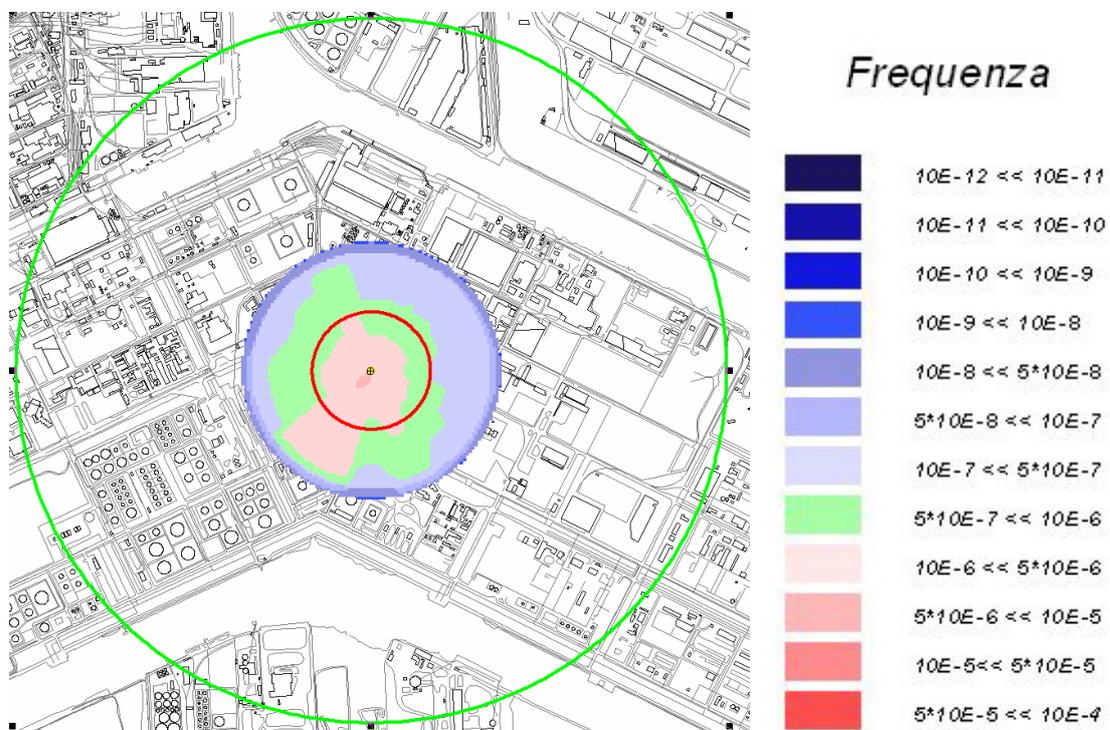


Figura 68: Confronto tra rappresentazione delle aree isorischio e rappresentazione a soglie di danno (IDLH e LC50)

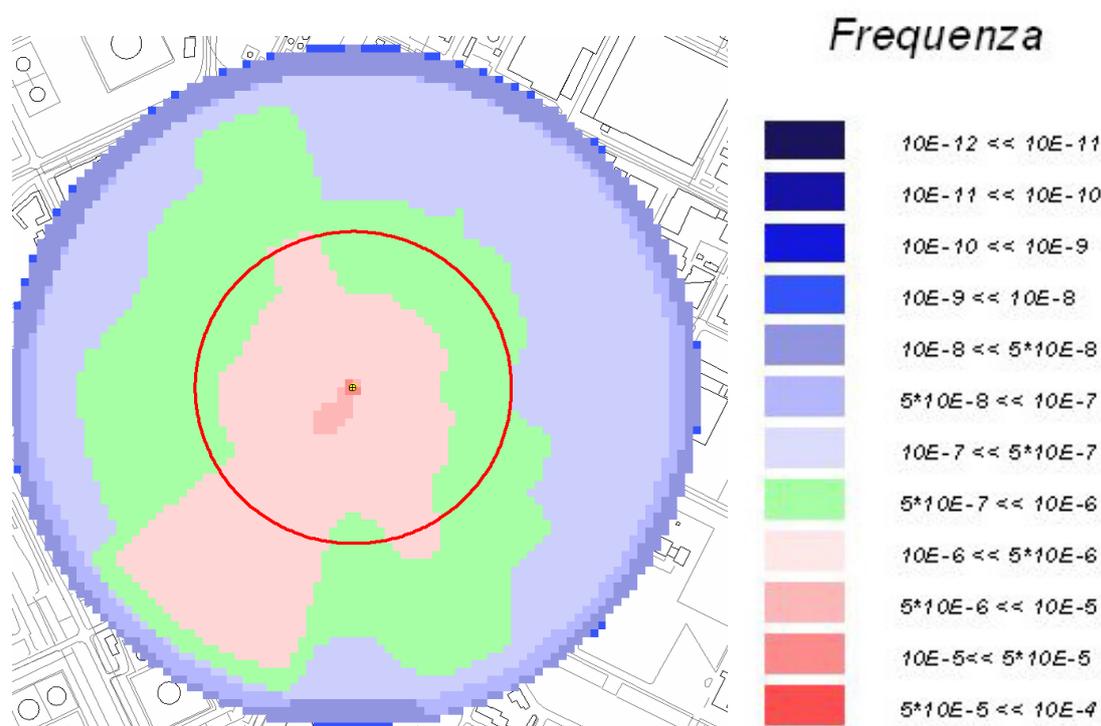


Figura 69: Confronto tra la rappresentazione delle aree isorischio e la rappresentazione a soglie di danno (LC50)

10.2.2 Rischio collettivo: curva FN

Il rischio collettivo rappresenta una misura del rischio globale a cui è esposta l'intera popolazione presente nelle vicinanze della sorgente di rischio.

Il calcolo del rischio collettivo richiede, oltre alle stesse informazioni necessarie per la stima del rischio individuale, anche una definizione della situazione demografica all'interno dell'area. Occorre cioè considerare il tipo di popolazione (lavoratori, residenti, studenti, ecc.), il fattore di presenza (fissa, fluttuante, occasionale, ecc.), il numero di presenze ed i fattori di mitigazione applicabili.

Il rischio individuale e quello collettivo costituiscono diverse rappresentazioni delle stesse circostanze combinatorie di frequenze e conseguenze incidentali.

Il rischio collettivo rappresenta una misura del numero di persone che, nella loro globalità, possono essere vittime degli incidenti ipotizzati nell'area. Per misura del rischio collettivo si intende la frequenza complessiva degli incidenti possibili nell'area di studio, ciascuno dei quali possa provocare il decesso di un numero di persone maggiore od uguale a N. Una comune forma di presentazione del rischio collettivo è costituita dalle curve F-N (frequenza-numero di vittime). Tale rappresentazione è visibile nella Figura 70.

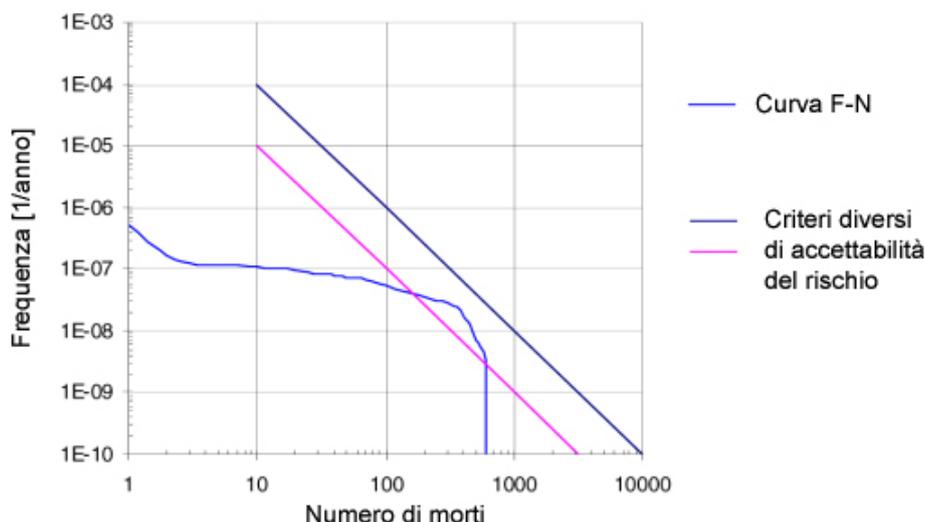


Figura 70: Rappresentazione curva F-N

Per determinare la curva F_N vs N (dove F_N è la frequenza di incidenti che hanno un numero di morti maggiore di N), serve riempire la Tabella 63, per tutti gli scenari ipotizzati, elencandoli in ordine decrescente rispetto al numero di vittime N_i che provoca ognuno di essi e riportando le frequenze relative.

Tabella 63: Tabella per la costruzione della curva F-N

Scenario: i	Frequenza dello scenario: f_i	Numero di vittime: N_i	F_N
1			$= f_1$
2			$= f_1 + f_2$
3			$= f_1 + f_2 + f_3$
4			$= f_1 + f_2 + f_3 + f_4$
Ecc			

$$F_N = \sum_i f_i \text{ per } i \text{ soli scenari in cui } N_i \geq N.$$

Per determinare il numero di vittime, legati allo scenario incidentale i , si deve seguire un procedimento particolare, che valuta la presenza della popolazione sul territorio, suddivisa per le varie categorie e nei vari momenti dell'anno che si vogliono considerare.

Per ogni punto (x,y) si deve determinare il numero di vittime $N_{i,xy}$ nel punto di coordinate (x,y) che lo scenario i provoca, sommando il numero di vittime ($N_{i,xy,cat}$), valutato nel punto, per ogni categoria di popolazione:

$$N_{i,xy} = \sum_{cat} N_{i,xy,cat}$$



In seguito, si calcola il numero di vittime su tutta l'area (sempre in termini di occasioni/anno), dovute allo scenario incidentale i:

$$N_i = \sum_{cat} N_{i,xy,cat}$$

Per determinare $N_{i,xy,cat}$ si deve considerare ogni categoria di popolazione. Si prendono quindi singolarmente le varie categorie di popolazione presenti nel punto stesso e si valuta il rischio per tale categoria, considerando il diverso coefficiente di mitigazione nel caso di indoor o outdoor, la probabilità di presenza della categoria nell'arco dei vari momenti dell'anno e la probabilità di presenza indoor o outdoor negli stessi momenti:

$$N_{i,xy,cat} = P_{xy,cat} \cdot \sum_m (R_{i,xy,m} \cdot p_{cat,m} \cdot (p_{cat,m,in} \cdot mit_{i,in} + p_{cat,m,out} \cdot mit_{i,out}))$$

dove:

$N_{i,xy,cat}$ = numero di morti/anno di una categoria nel punto, dovuti allo scenario i

$P_{xy,cat}$ = presenza nel punto per la categoria (max n° di persone che potrebbero essere presenti)

$p_{cat,m}$ = probabilità di presenza della categoria nel momento m

$p_{cat,m,in}$ = probabilità che la categoria in questione, nel momento m (di 24), si trovi all'interno

$p_{cat,m,out}$ = probabilità che la categoria in questione, nel momento m (di 24), si trovi all'esterno

$mit_{i,in}$ = fattore di mitigazione per lo scenario i, nel caso di indoor

$mit_{i,out}$ = fattore di mitigazione per lo scenario i, nel caso di outdoor

$R_{i,xy,m}$ = rischio individuale (occasioni di morte/anno), nel punto P, per lo scenario "i" considerato e per il momento "m"

$R_{i,xy,m}$ si determina moltiplicando la probabilità $p_{d,i,xy}$ per la frequenza reale ($f_{i,xy,m}$) con cui il punto viene investito dall'effetto fisico:

$$R_{i,xy,m} = p_{d,i,xy} \cdot f_{i,xy,m}$$

$$R_{i,xy} = \sum_m R_{i,xy,m}$$

Essendo:

$$f_{i,xy,m} = (f_i \cdot p_{evento,m} \cdot p_{CS,m}) \cdot p_{i,xy,m} \cdot mit_{i,xy}$$

Dove:

f_i = frequenza con cui si presenta lo scenario i.

$p_{CS,m}$ = probabilità con cui si presenta la classe di stabilità considerata, nel momento "m".

La somma ($p_{cat,m,in} + p_{cat,m,out}$) deve essere unitaria.

La probabilità indoor o outdoor dei residenti è data dalla tabella seguente ^[9]:

Tabella 64: Probabilità indoor ed outdoor dei residenti

	Prob. In	Prob. Out
Giorno (8:00 – 18:30)	0,93	0,07
Notte (18:30 – 8:00)	0,99	0,01

Il procedimento precedente si può applicare in questo modo nel caso di pool fire, jet fire, flash fire, BLEVE (considerando onda d'urto e fireball come due scenari distinti, aventi la stessa frequenza) oppure UVCE. Per questi poi (tranne per il flash fire) andrà considerata anche la probabilità di propagazione, legata al danneggiamento di altre apparecchiature.

Una stima dei fattori di mitigazione indoor ed outdoor è riportata nella seguente tabella [9].

Tabella 65: Fattori di mitigazione in relazione agli scenari incidentali

Fattori di mitigazione	Rilascio tossico	Flash fire	Fire (pool fire, jet fire, Bleve)			UVCE	
			Nella fiamma	All'esterno della fiamma		> 0,3 bar	> 0,1 bar
				> 35 kW/m ²	< 35 kW/m ²		
mit _{in}	0.1	0	1	1	0	1	0.025
mit _{out}	1	1	1	1	0,14	1	0

Si nota come i fattori di mitigazione variano tra 0 (mitigazione è totale) e 1 (mitigazione è nulla).

Per quanto riguarda il rilascio tossico, il valore di mit_{in}, è piuttosto generico: si trova in letteratura [9] un metodo per determinarne un valore più corretto, il quale prende in considerazione la ventilazione all'interno durante e successivamente il passaggio della nube, e l'intervallo di tempo in cui questo avviene. Queste caratteristiche variano a seconda della distanza, di ogni diversa tipologia di rilascio e delle condizioni meteorologiche, quindi ogni caso necessita una trattazione diversa.

Il fattore di mitigazione di 0,14, che si avrebbe per un individuo all'aperto, sottoposto ad un irraggiamento inferiore a 35 kW/m² e non lambito dalla fiamma, deriva dalla protezione che in un certo modo offrono i vestiti: si suppone infatti che gli abiti si incendino per valori dell'irraggiamento superiori a 35 kW/m².

Il fattore di mitigazione di 0,025 all'interno, per valori di sovrappressione compresi tra 0,1 e 0,3 bar tiene conto della possibilità di venir colpiti da frammenti di vetro o altro materiale proiettato dall'onda d'urto, o da alcuni pezzi pesanti che possono crollare dal soffitto.

Il rischio collettivo sarà rappresentato mediante curve F-N su base logaritmica, sia nei suoi termini globali, sia in termini separati, al fine di evidenziare le varie categorie di contribuenti al rischio.



10.3 Esempio di ricomposizione del rischio

Per comprendere meglio la metodologia con cui si opera la ricomposizione del rischio ci si riferisce allo stesso esempio riportato nel §9.4, distinguendo i due casi in cui lo scenario primario sia il pool fire oppure l'esplosione.

Innanzitutto occorre disegnare una griglia che copra l'area d'interesse per l'analisi che ci si accinge a compiere.

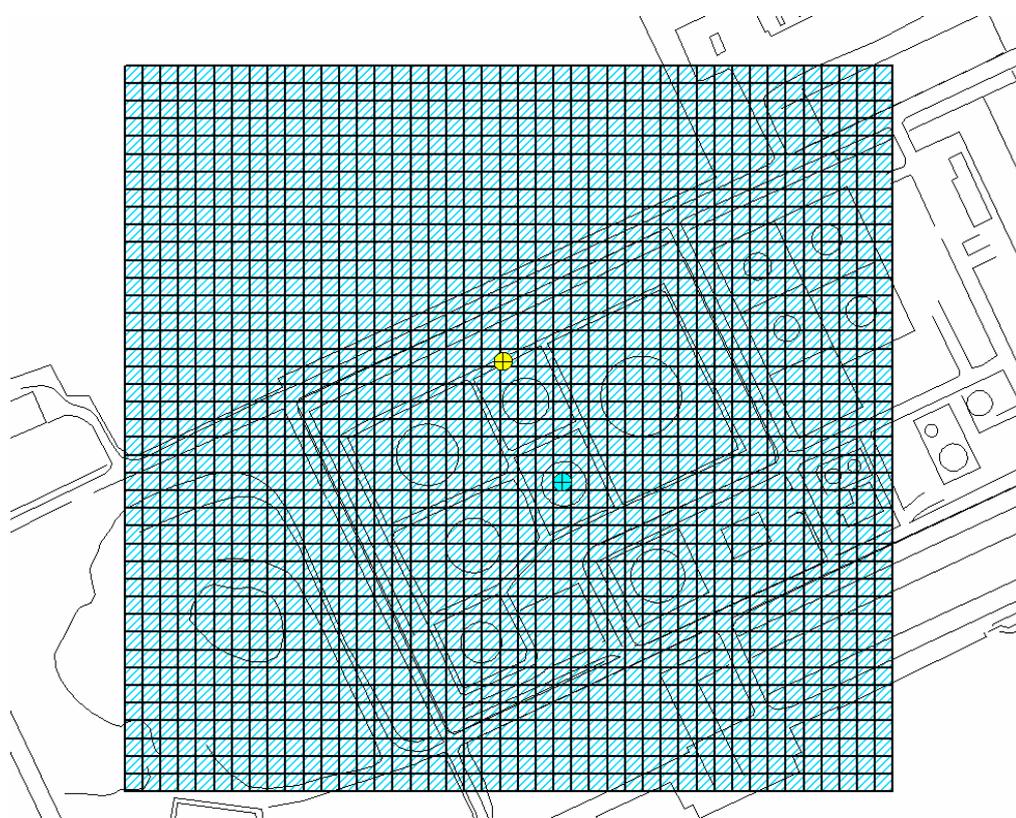


Figura 71: Rappresentazione grafica della griglia sull'area in esame

Per ogni punto della griglia il codice Variar carica in automatico tutte le informazioni riguardanti popolazione, i punti sensibili e i lavoratori presenti nell'area.

In seguito, cella per cella, viene calcolato il rischio individuale (vedi §10.2.1) e rappresentato sulla griglia attraverso le aree isorischio, distinte cromaticamente a seconda del valore di probabilità. In Figura 72 e in Figura 73 sono rappresentate le aree isorischio dovute al solo scenario sorgente; per irraggiamento nella prima e per sovrappressione nella seconda.

Considerando poi anche l'effetto domino, si ottengono le aree isorischio di Figura 74. Chiaramente le aree coinvolte dagli scenari indotti hanno valori di rischio molto più bassi per il fatto che, dato lo scenario primario, la probabilità di quello indotto è inferiore all'unità.

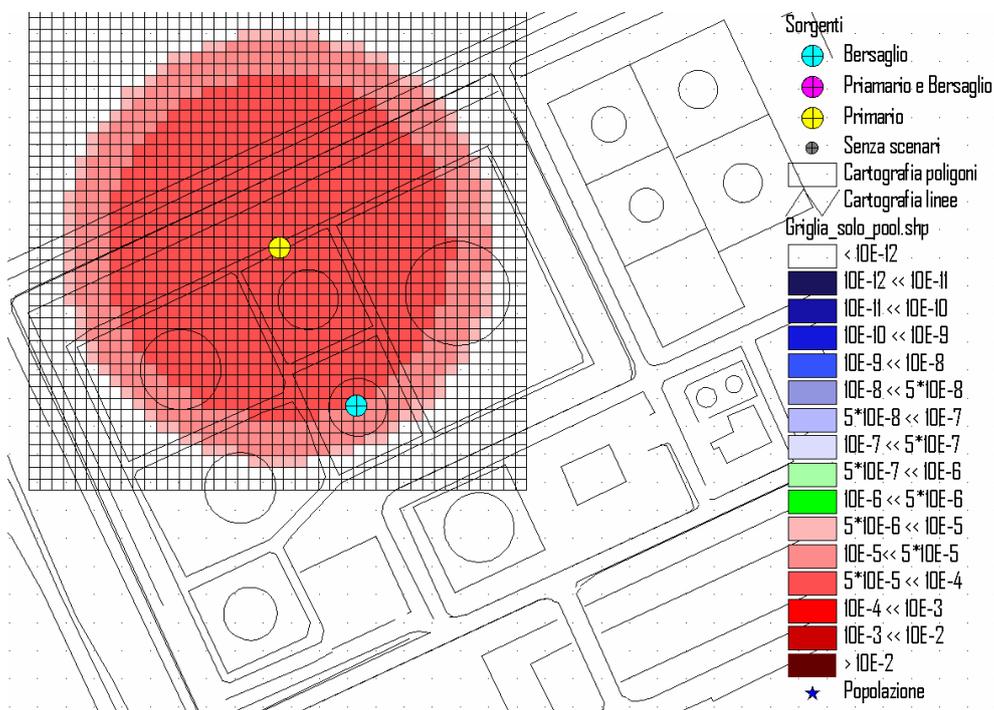


Figura 72: Aree isorischio per il pool fire (caso 1)

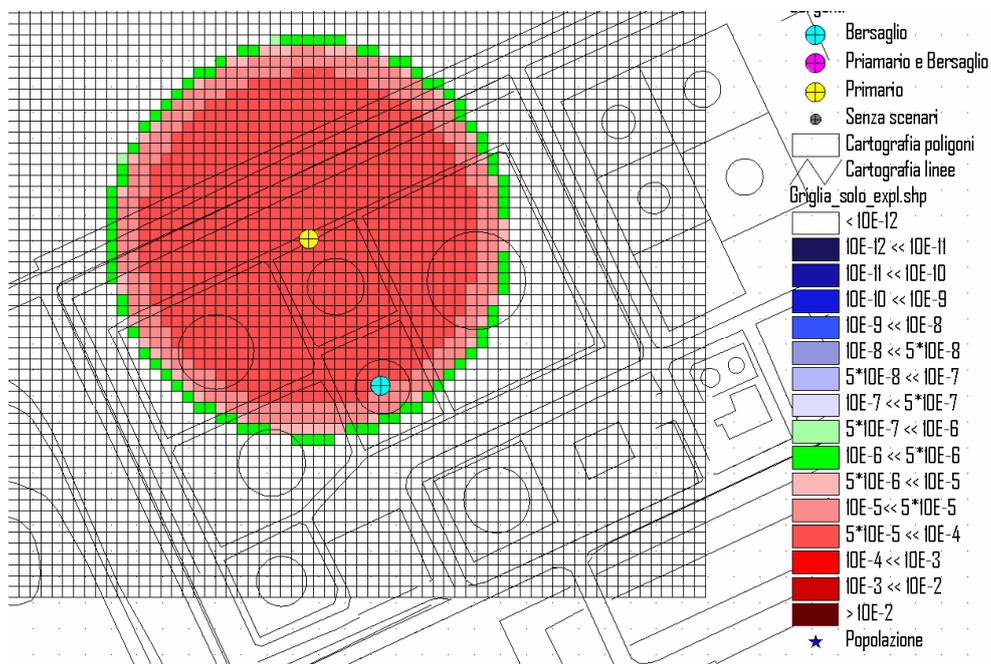


Figura 73: Aree isorischio per l'esplosione (caso 2)

Considerando poi anche l'effetto domino, si ottengono le aree isorischio di Figura 74 e Figura 75. Chiaramente le aree coinvolte dagli scenari indotti hanno valori di rischio molto



più bassi per il fatto che, dato lo scenario primario, la probabilità di quello indotto è inferiore all'unità.

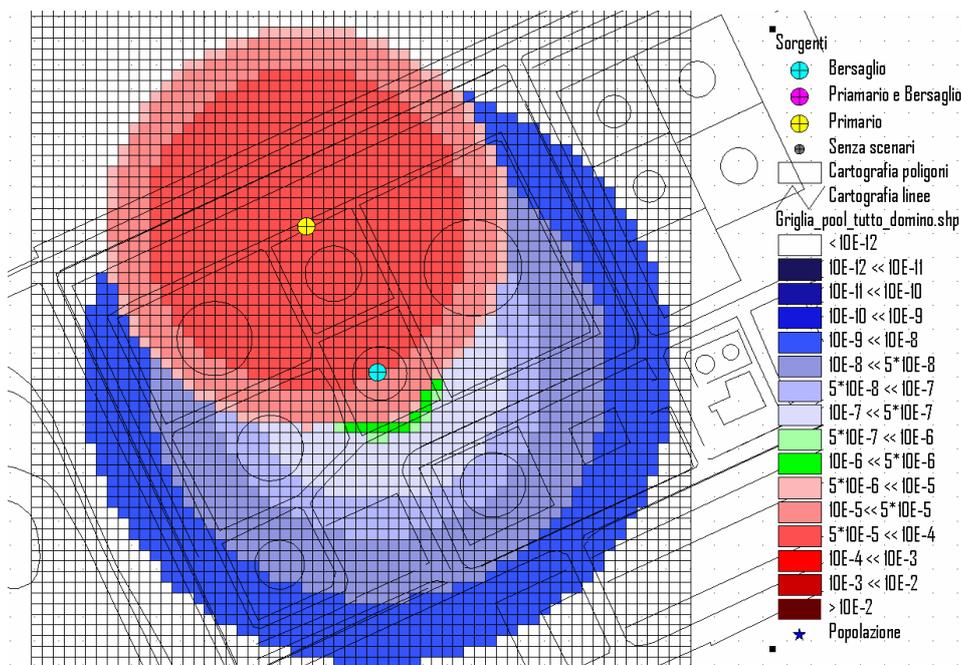


Figura 74: Effetto domino per il pool fire (caso 1)

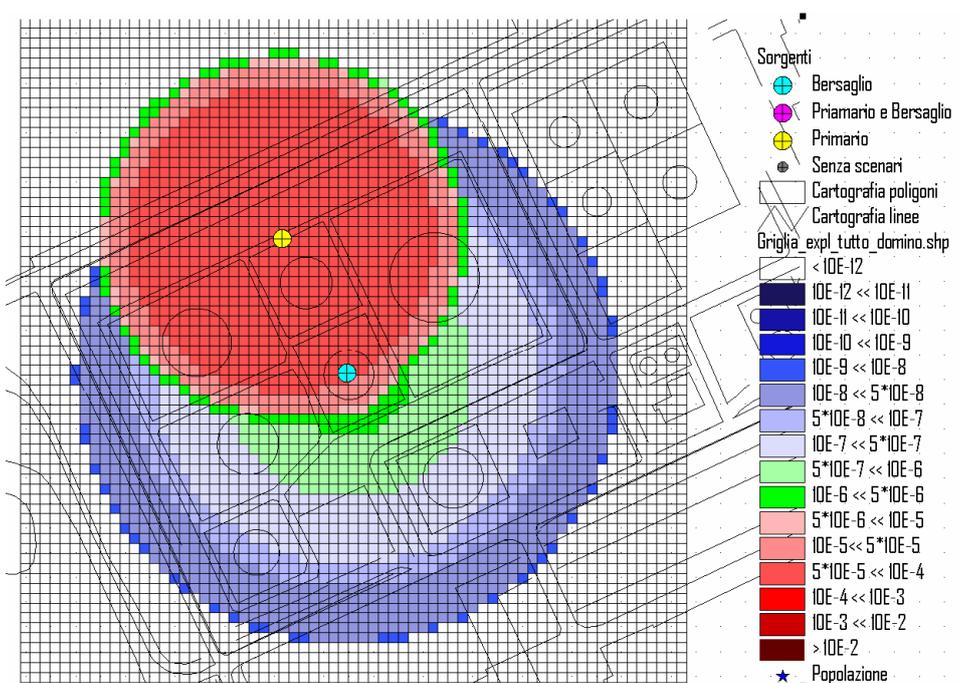


Figura 75: Effetto domino per l'esplosione (caso 2)

Nel secondo caso, essendo maggiore la probabilità di propagazione dovuta all'esplosione, le aree isorischio sono contraddistinte da una scala cromatica più alta rispetto al primo caso e quindi anche da valori più elevati.

In Figura 76 è riportata la rappresentazione delle aree isorischio dovute alla sola dispersione della benzina. In tal caso la rappresentazione non è più simmetrica perché si devono considerare oltre che alla velocità del vento, e le varie classi di stabilità anche le direzioni del vento. A tutti questi parametri è associata la relativa probabilità.

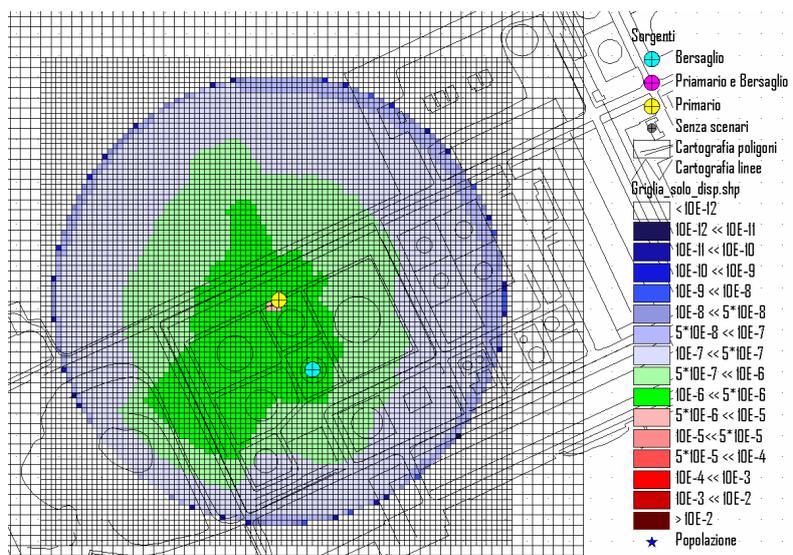


Figura 76: Aree isorischio per la dispersione da sorgente puntiforme

Nel caso di dispersione da sorgente lineare (una fuoriuscita da linea interconnecting) si ottengono aree isorischio simili a quelle rappresentate, a titolo esemplificativo, in Figura 77.

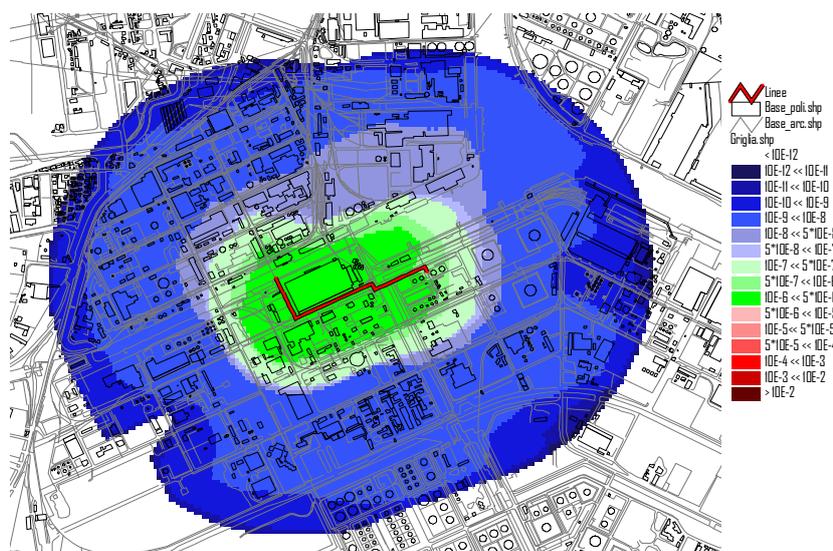


Figura 77: Aree isorischio per la dispersione da sorgente lineare



10.4 Accettabilità del rischio

10.4.1 La percezione del rischio

Nella quotidianità si convive sempre con dei rischi, considerandoli parte integrante della vita, ma questo non necessariamente comporta la loro incondizionata accettabilità, giacché essa dipende da variazioni incontrollabili, alcune estremamente soggettive, altre legate alla cultura sociale di riferimento, altre al tipo di rischio a cui si è sottoposti. Il rischio quindi non è prerogativa delle sole attività industriali, oggetto di questo studio, ma è insito in ogni azione dell'uomo e presente in ogni attività.

In ogni caso non avviene quasi mai una valutazione probabilistica, per cui il rischio oggettivo, definito dal prodotto frequenza per conseguenze, non coincide con l'immagine che ne ha la gente potenzialmente coinvolta. Ad esempio i fattori di "frequenza" e le "conseguenze" non sono percepiti linearmente, poiché al fattore conseguenze è attribuita un'importanza maggiore. Questo spiega come mai eventi con elevata frequenza di accadimento e conseguenze modeste abbiano un minore impatto sull'opinione pubblica di altri eventi rari ma con effetti rilevanti. La popolazione è molto più colpita dalla magnitudo dell'evento che non dalla frequenza di accadimento.

Il rischio tecnologico è quello che maggiormente risente di questo scollamento tra rischio reale e rischio percepito dalla gente. Infatti, la forma matematica scelta per la definizione di rischio, porta ad alcune riflessioni. In particolare, lo stesso rischio risulta per un evento che, verificandosi presumibilmente una volta all'anno, può provocare 1 vittima, così come per l'evento che, potendosi verificare una volta ogni cento anni, porta alla morte di 100 persone.

Il caso può essere quello del diverso modo di percepire il rischio del trasporto aereo da quello del trasporto in auto. Il primo mezzo di trasporto, comunemente, si ritiene molto più rischioso, nonostante l'uso di un velivolo di linea sia circa 50 volte meno pericoloso di quello dell'automobile, se prendiamo come riferimento i chilometri percorsi (vedi Tabella 66). Questo dipende dal fatto che la percezione del pericolo è influenzata da varie cause^[15]:

- il grado di controllo personale sulla variabilità del rischio (nullo sull'aereo ed importante nell'auto);
- la probabilità di rimanere vivi una volta che si verifica l'incidente;
- la natura acuta e catastrofica nel caso di incidente aereo.

In^[15] si legge: "La reazione delle popolazioni al pericolo che presenta la vicinanza ai centri di produzione, di trasporto e di commercializzazione di sostanze pericolose, si è evoluta nel tempo. Da un primo stadio di indifferenza, si è passati a quello di percezione del rischio, all'organizzazione di una opposizione a volte razionale, a volte querula, a volte pregiudizialmente ostile, a volte responsabilmente partecipativa...". E ancora: "Il fenomeno è indubbiamente a favore della sicurezza: le industrie finiscono con il ricevere stimoli di varia natura e da varie parti, per una maggiore attenzione a questo tipo di problemi. E' infatti nell'interesse delle aziende evitare le azioni giudiziarie ed i risarcimenti che ne conseguono... Ma c'è un grosso pericolo in questa conflittualità di tipo endemico: quello di esagerare, minando le basi

del diritto, dirottando le risorse, distorcendo le leggi dell'economia del mercato, mettendo a rischio l'esistenza stessa di molte aziende ed il mantenimento dell'occupazione... Secondo Conrad i rischi che derivano da attività di tipo chimico appaiono ingigantiti, quindi sono difficilmente accettati, quando si presentano, o concorrono, queste condizioni: l'esposizione non è indispensabile in quanto l'attività in questione ha delle alternative; la probabilità di accadimento degli incidenti, così come l'entità delle conseguenze, non è determinabile con precisione; le conseguenze sono irreversibili o possono manifestarsi in ritardo, od essere catastrofiche; il rischio non è di tipo volontario...".

Proprio per i problemi suddetti, per stabilire o meno l'accettabilità del rischio rappresentato da indici ben definiti, si ricorre ad una comparazione di tale indice, con altri termini di paragone.

Le difficoltà incontrate durante questo approccio e l'arbitrarietà che ne può derivare sono legate anche al fatto che vi è una totale assenza di normative nazionali, o di Direttive Comunitarie sui rischi di incidente rilevante, che fissino i livelli di accettabilità del rischio per gli impianti industriali potenzialmente pericolosi e che stabiliscano delle soglie.

Se il rischio calcolato dovesse essere ritenuto intollerabile, si potrà diminuirlo agendo o sulla magnitudo delle conseguenze (quindi con opere di protezione) oppure sulla frequenza di accadimento degli scenari incidentali (vedi Figura 78, in cui sono rappresentate linee di isorischio $r_1 > r_2 > r_3$).

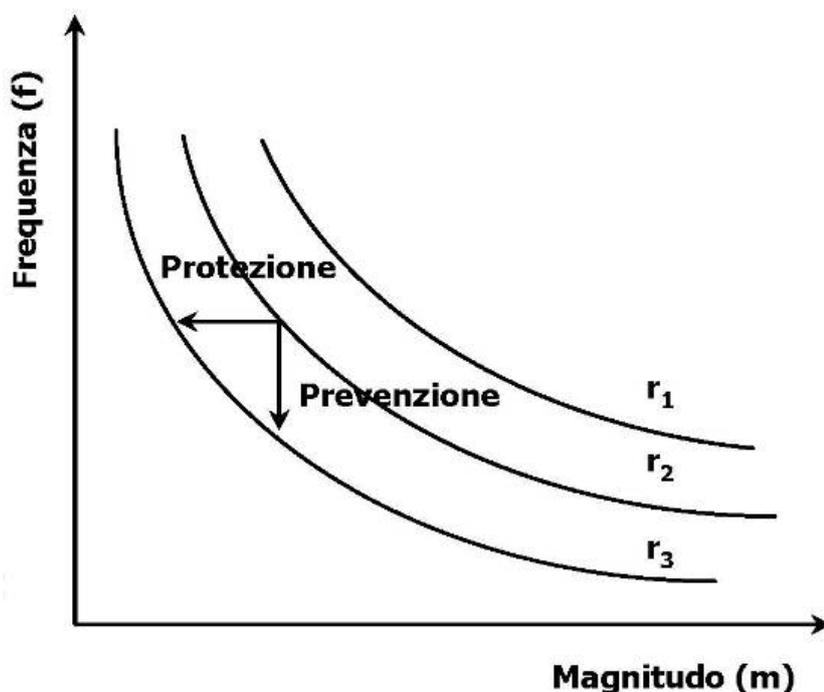


Figura 78: Linee isorischio. Azioni di prevenzione e protezione



10.4.2 Criteri di confronto

Negli Stati Uniti ed in vari paesi europei è stato ufficializzato un criterio di confronto per i rischi connessi con determinate attività industriali, definendo soglie di accettabilità o tollerabilità del rischio sulla base dei benefici sociali ed individuali apportati da un'economia industriale.

Queste soglie sono in genere riferite al rischio individuale o al rischio sociale e sono basate sul concetto del "as low as reasonably practicable" (o "achievable" negli Stati Uniti) che correla la soglia di tollerabilità del rischio alla miglior tecnologia ragionevolmente disponibile.

10.4.2.1 Rischio individuale

Un criterio di accettabilità del rischio individuale tra i più diffusi è quello adottato in Gran Bretagna, che adotta soglie di rischio individuale (vedi Figura 79).

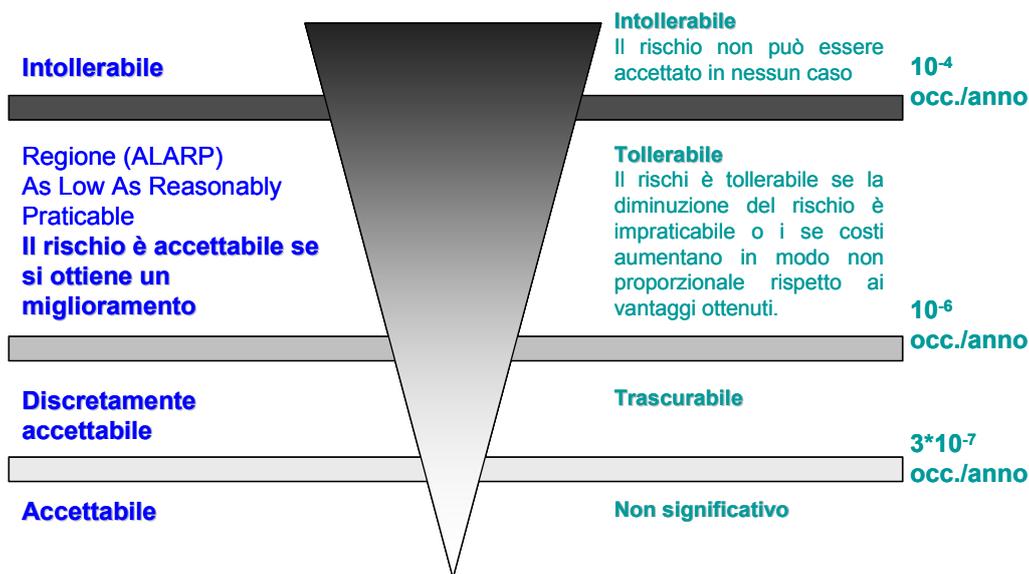


Figura 79: Soglie di accettabilità inglesi

Dalla Figura 79 si può vedere che la soglia di tollerabilità è pari ad un rischio individuale di 10^{-4} occasioni/anno, tollerabile solo se la riduzione del rischio risulta non ragionevole o se i costi sono sproporzionati al miglioramento acquisibile ed, ovviamente, solo se vi sono benefici sociali consistenti e desiderabili. La soglia del rischio individuale accettabile, cioè dell'equilibrio tra rischio trascurabile e beneficio apportato è pari a 10^{-6} occasioni/anno, mentre il rischio non significativo è determinato da una soglia di $3 \cdot 10^{-7}$ occasioni/anno.

Secondo alcune pubblicazioni ^[14] il metodo migliore per la valutazione del rischio legato all'esposizione accidentale a fenomeni anomali negli impianti industriali è la sua comparazione con rischi più legati agli spetti comuni della vita.

Per quanto riguarda i termini di confronto del rischio individuale, vari dati sono stati raccolti negli anni e offrono un buon termine di paragone (vedi Tabella 66 e Tabella 67).

Kletz ^[14] raccomanda almeno un valore del rischio di $1 \cdot 10^{-6}$ nelle vicinanze degli impianti, tale valore viene usato nelle analisi di sicurezza in molte industrie americane, inglesi e olandesi.

Nell'analisi del rischio per una grossa pipeline, Ramsey raccomanda un massimo livello di $4 \cdot 10^{-6}$ occasioni anno di letalità nei pressi della linea stessa.

Secondo il criterio olandese di accettabilità del rischio, il livello di Rischio Massimo Tollerabile o MTR (Maximus Tolerable Risk) per le nuove installazioni è stato fissato pari a $10E-6$ all'anno. Inoltre, in considerazione della difficoltà che emerge nell'applicare le misure di riduzioni del rischio sulle installazioni esistenti, il valore di MTR fissato è di $1 \cdot 10^{-5}$ per le installazioni esistenti. Per quanto riguarda il livello di rischio "trascurabile" bisogna sempre applicare il principio ALARA (As Low As Reasonably Achievable).

Tabella 66: Frequenza di mortalità per varie cause

Cause di decesso	Freq. (occ/anno)	Stato	Fonte	Riferimento bibliografico
Incidente stradale in moto	2,00E-02	USA e UK	Ingles (1980), Kletz (1977); Pochin (1975)	[13]; [14]
Fumo (più di 20 sigarette al giorno)	5,00E-03		Pochin (1975); Ingles (1980), Kletz (1977)	[10]; [13]
Costruzioni	1,23E-03	UK	S.B. Gibson (1976)	[14]
Tollerabile per lavoratori	1,00E-03	UK	HSE (1988)	[10]
Trasporto attrezzatura in ferro	8,10E-04	Danimarca	Autori vari	[14]
Estinzione incendi	8,00E-04	USA	Crouch e Wilson	[14]
Costruzioni	6,62E-04	Danimarca	Autori vari	[14]
Pesca	6,44E-04	UK	S.B. Gibson (1976)	[14]
Estrazione del carbone	6,30E-04	USA	Crouch e Wilson	[14]
Agricoltura	2,40E-04	USA	Crouch e Wilson	[14]
Incidente stradale in auto	1,70E-04		Roach (1970); Ingles (1980), Kletz (1977)	[10]; [13]
Incidente stradale in auto	1,45E-04	UK	Kletz T. (1978)	[14]
Incidente stradale in auto	1,14E-04	Italia	Dati Istat: 6600 morti nel 99	
Caduta	1,11E-04	UK	Autori vari	[14]
Incidente stradale in auto	1,00E-04	UK	HSE (1988)	[10]
Suicidio	1,00E-04		Ingles (1980), Kletz (1977)	[13]
Tollerabile per la popolazione	1,00E-04	UK	HSE (1988)	[10]
Omicidio	9,00E-05		Ingles (1980), Kletz (1977)	[13]
Leucemia	8,00E-05		S.B. Gibson (1976)	[10]
Abuso di alcool	7,50E-05		Ingles (1980), Kletz (1977)	[13]
Estrazione del carbone	7,36E-05	UK	S.B. Gibson (1976)	[14]
Investimento da auto	5,00E-05		Ingles (1980), Kletz (1977)	[13]
Poliziotto	5,00E-05	USA	Crouch e Wilson	[14]
Annegamento	4,00E-05		Ingles (1980), Kletz (1977)	[13]



Cause di decesso	Freq. (occ/anno)	Stato	Fonte	Riferimento bibliografico
Arrampicata su roccia	4,00E-05		Pochin (1975)	[10]
Giocando a football	4,00E-05		Pochin (1975)	[10]
Rodeo	3,00E-05	USA	Crouch e Wilson	[14]
Trasporto ferroviario	3,00E-05	UK	Autori vari	[14]
Avvelenamento	1,60E-05	UK	Autori vari	[14]
Soffocamento	1,60E-05	UK	Autori vari	[14]
Incendio	1,50E-05		Melinek (1974 BRE CP 88/74)	[10]
Annegamento	1,10E-05	UK	Autori vari	[14]
<i>Accettabile per la popolazione</i>	<i>5,00E-06</i>	<i>USA</i>		<i>[14]</i>
Cause naturali ed ambientali	3,60E-06	UK	Kletz T. (1978)	[14]
Schianto aereo	3,30E-06	UK	Autori vari	[14]
Incidente di mezzo di trasporto su acqua	2,60E-06	UK	Kletz T. (1978)	[14]
Elettrocuzione	2,40E-06	UK	Autori vari	[14]
Inondazione	2,20E-06	USA	Autori vari	[14]
<i>Accettabile per la popolazione</i>	<i>2,00E-06</i>	<i>Norvegia</i>		<i>[14]</i>
Terremoto, California	2,00E-06	USA	Ingles (1980), Kletz (1977)	[13]
Tornado, mid west	2,00E-06	USA	Ingles (1980), Kletz (1977); Autori vari	[13]; [14]
Incendio	1,80E-06	UK	Autori vari	[14]
Incidente medico	1,60E-06	UK	Kletz T. (1978)	[14]
Terremoto	1,10E-06	USA	Autori vari	[14]
Cedimento di dighe	1,00E-06		Ingles (1980), Kletz (1977)	[13]
<i>Accettabile per la popolazione</i>	<i>1,00E-06</i>	<i>UK</i>	<i>HSE (1988)</i>	<i>[10]</i>
Elettrocuzione in casa	1,00E-06	UK	HSE (1988)	[10]
Uragano	8,00E-07	USA	Autori vari	[14]
Trasporto ferroviario	5,00E-07		Ingles (1980), Kletz (1977)	[13]
Morso di serpente velenoso	2,00E-07		Ingles (1980), Kletz (1977)	[13]
Fulmine	1,00E-07	UK	HSE (1988); Bulloch (1975); Kletz (1977)	[10]; [13], [14]
Schianto aereo	1,00E-07	USA	Bulloch (1975); Ingles (1980), Kletz (1977)	[14]; [13]
Esplosione serbatoio pressurizzato	5,00E-08	UK, USA	Wall (1976); Ingles (1980), Kletz (1977)	[10]; [13]
Schianto aereo	2,00E-08	UK	Gibson (1976); Kletz T. (1978)	[10]; [14]
Esplosione di una supernova	1,00E-10	UK	Kletz T. (1978)	[14]
Meteorite	6,00E-11	UK	Wall (1976); Kletz T. (1978); Ingles (1980)	[10]; [14]; [13]

Tabella 67: Frequenza di mortalità per incidenti nell'industria

Cause di decesso	Freq. (occ/anno)	Stato	Fonte	Riferimento bibliografico
<i>Tollerabile per lavoratori</i>	<i>1,00E-03</i>	<i>UK</i>	<i>HSE (1988)</i>	<i>[10]</i>
Lavoratori industria chimica	5,89E-04	Danimarca	Autori vari	[14]
Lavoratori in industria (in generale)	5,34E-04	Danimarca	Autori vari	[14]
Lavoratori in industria dell'acciaio	1,47E-04	UK	S.B. Gibson (1976)	[14]
<i>Tollerabile per il pubblico</i>	<i>1,00E-04</i>	<i>UK</i>	<i>HSE (1988)</i>	<i>[10]</i>
Lavoratori in industria (in generale)	7,36E-05	UK	S.B. Gibson (1976)	[14]

Cause di decesso	Freq. (occ/anno)	Stato	Fonte	Riferimento bibliografico
Lavoratori industria chimica	6,44E-05	UK	S.B. Gibson (1976)	[14]
Lavoratori in industria manifatturiera	3,00E-05	UK	HSE (1988)	[10]
Accettabile per il pubblico	1,00E-06	UK	HSE (1988)	[10]
Esplosione di un serbatoio pressurizzato	5,00E-08	UK, USA	Wall (1976); Ingles (1980), Kletz (1977)	[10]; [13]
Trasporto petrolio e sostanze chimiche	5,00E-08	USA	Kletz T. (1978)	[14]
Trasporto petrolio e sostanze chimiche	2,00E-08	UK	Kletz T. (1978)	[10]; [14]

Un altro termine di confronto può essere rappresentato dai dati relativi ai decessi sul luogo di lavoro, ricavati dal sito dell'INAIL e riferiti a pubblicazioni EUROSTAT (Ufficio centrale di statistica della Comunità Europea). Tali dati sono elencati in Tabella 68 e in Tabella 69.

In tali dati “sono inclusi, altresì, quelli causati da avvelenamenti acuti, da atti volontari di altre persone, quelli occorsi in luogo pubblico o in un mezzo di trasporto utilizzato nel corso del lavoro, quelli avvenuti nella sede di un'altra impresa.

Sono esclusi:

- Gli infortuni in itinere
- Gli infortuni che determinano lesioni intenzionalmente autoprocurate
- Gli infortuni e malattie professionali dovuti esclusivamente a cause mediche (infarto cardiaco, ictus).

La popolazione di riferimento, persone occupate di età superiore a 15 anni, viene ricavata dai dati dell'indagine sulle forze di lavoro della Comunità (I.F.L.).

I tassi sono calcolati per tutti gli Stati membri della UE considerando le cosiddette "8 sezioni comuni", che comprendono:

- Agricoltura;
- Industria Manifatturiera;
- Elettricità, Gas e Acqua;
- Costruzioni;
- Commercio e Riparazioni;
- Alberghi e Ristoranti;
- Trasporti, Magazzinaggio e Comunicazioni;
- Intermediazione Finanziaria e Attività *Immobiliari*.

Per quanto riguarda gli infortuni mortali, nel calcolo dei tassi standardizzati riferiti agli Stati membri vengono esclusi anche gli incidenti stradali e a bordo di qualsiasi mezzo di trasporto, allo scopo di fornire tassi di incidenza comparabili, in quanto in alcuni Stati membri essi non vengono registrati come infortuni sul lavoro.

C'è da sottolineare, infine, che se è vero che il processo di normalizzazione e di omogeneizzazione fra i vari Paesi europei ha fatto molti passi in avanti, è altrettanto vero però che sussistono ancora oggi grossi problemi di confrontabilità connessi alla incompletezza nella raccolta dei dati infortunistici da parte di alcuni Stati membri.



Nei Paesi che, nell'ambito dell'assicurazione sociale, dispongono di uno specifico sistema di assicurazione antinfortunistica (fra i quali l'Italia, la Germania e la Francia), i dati forniti ad EUROSTAT sono sufficientemente completi. Altrettanto non si può dire per i dati prodotti da quei Paesi, per lo più di estrazione anglosassone, in cui il collegamento denuncia-assicurazione non esiste o è molto più labile. In queste aree la significatività dei dati è fortemente compromessa per l'esistenza di livelli di sottodenuncia non quantificabili con esattezza ma comunque molto consistenti: EUROSTAT ritiene che in tali Paesi solo una parte viene effettivamente dichiarata e i sistemi basati sulla responsabilità del datore di lavoro di dichiarare gli infortuni sul lavoro alle autorità fanno registrare pertanto un livello di dichiarazione medio di soltanto il 30 - 50% per l'insieme di tutti i settori di attività economica".

Tabella 68: Mortalità sul lavoro nella CE, suddivisi per attività economica e anno [morti/lavoratori anno]

Attività economica	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002
9 settori NACE comuni	6,1E-5	5,9E-5	5,3E-5	5,2E-5	5,0E-5	4,8E-5	4,6E-5	4,2E-5	4,1E-5
Agricoltura	1,4E-4	1,4E-4	1,3E-4	1,3E-4	1,2E-4	1,3E-4	1,3E-4	1,2E-4	1,1E-4
Totale Industria Manifatturiera	4,6E-5	4,2E-5	3,9E-5	4,0E-5	3,7E-5	3,4E-5	3,2E-5	3,1E-5	2,9E-5
Elettricità, Gas e Acqua	0	4,4E-5	5,7E-5	3,6E-5	3,2E-5	3,2E-5	3,7E-5	4,1E-5	3,8E-5
Costruzioni	1,5E-4	1,5E-4	1,3E-4	1,3E-4	1,3E-4	1,2E-4	1,1E-4	1,1E-4	1,1E-4
Commercio	2,8E-5	2,9E-5	2,5E-5	2,4E-5	3,0E-5	2,3E-5	2,1E-5	1,8E-5	1,8E-5
Alberghi e Ristorazione	1,9E-5	1,8E-5	1,1E-5	1,2E-5	1,3E-5	1,4E-5	1,3E-5	8,0E-6	9,0E-6
Trasporti, magazzinaggio e comunicazioni	1,4E-4	1,4E-4	1,2E-4	1,2E-4	1,2E-4	1,1E-4	1,1E-4	1,0E-4	9,2E-5
Intermediazione Finanziaria e Attività Immobiliari	2,2E-5	1,8E-5	1,6E-5	1,8E-5	1,7E-5	1,6E-5	1,4E-5	1,4E-5	1,6E-5

Tabella 69: Mortalità sul lavoro nella CE, suddivisi per Stati membri e anno [morti/lavoratori anno]

Stati membri	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002
UE - 15	3,9E-5	3,7E-5	3,6E-5	3,4E-5	3,4E-5	2,9E-5	2,8E-5	2,7E-5	2,5E-5
UE - 12	4,6E-5	4,2E-5	4,1E-5	3,8E-5	4,0E-5	3,3E-5	3,2E-5	3,1E-5	2,9E-5
Belgio	6,0E-5	5,9E-5	5,5E-5	3,1E-5	3,1E-5	3,3E-5	3,1E-5	3,8E-5	2,6E-5
Danimarca (*)	2,8E-5	3,3E-5	3,0E-5	2,3E-5	3,1E-5	2,2E-5	1,9E-5	1,7E-5	2,0E-5
Germania	3,7E-5	3,0E-5	3,5E-5	2,7E-5	3,0E-5	2,4E-5	2,1E-5	2,0E-5	2,5E-5
Grecia	4,3E-5	4,3E-5	3,7E-5	2,8E-5	3,7E-5	6,3E-5	2,7E-5	2,9E-5	3,8E-5
Spagna	7,0E-5	7,0E-5	5,9E-5	6,3E-5	5,5E-5	5,0E-5	4,7E-5	4,4E-5	4,3E-5
Francia	4,3E-5	3,5E-5	3,6E-5	4,1E-5	4,0E-5	3,4E-5	3,4E-5	3,2E-5	2,6E-5
Irlanda (*)	3,9E-5	4,2E-5	3,3E-5	7,1E-5	5,9E-5	7,0E-5	2,3E-5	2,6E-5	2,6E-5
Italia	5,3E-5	4,8E-5	4,1E-5	4,2E-5	5,0E-5	3,4E-5	3,3E-5	3,1E-5	2,1E-5
Lussemburgo	-	-	-	-	-	-	6,8E-5	1,7E-5	2,4E-5
Olanda (*)	-	-	-	3,0E-5	-	2,3E-5	2,3E-5	1,7E-5	1,9E-5
Austria	5,3E-5	6,7E-5	6,0E-5	5,3E-5	5,1E-5	5,1E-5	5,1E-5	4,8E-5	5,1E-5
Portogallo	8,4E-5	7,9E-5	9,8E-5	8,3E-5	7,7E-5	6,1E-5	8,0E-5	9,0E-5	9,0E-5

Stati membri	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002
Finlandia	3,6E-5	2,8E-5	1,7E-5	2,8E-5	2,4E-5	1,8E-5	2,1E-5	2,4E-5	2,0E-5
Svezia ¹¹	2,1E-5	2,3E-5	2,1E-5	2,2E-5	1,3E-5	1,1E-5	1,1E-5	1,4E-5	1,2E-5
Gran Bretagna ⁹	1,7E-5	1,6E-5	1,9E-5	1,6E-5	1,6E-5	1,4E-5	1,7E-5	1,5E-5	1,3E-5

10.4.2.2 Rischio sociale

Per quanto riguarda il rischio sociale, uno dei criteri di accettabilità tra i più consolidati in campo internazionale è quello dei Paesi Bassi, che hanno una lunga tradizione nella gestione dei rischi sia naturali che industriali. Le misure di rischio presentate dai proprietari degli impianti vengono paragonate con criteri di accettabilità predeterminati, riportati in Tabella 70 e in Figura 80.

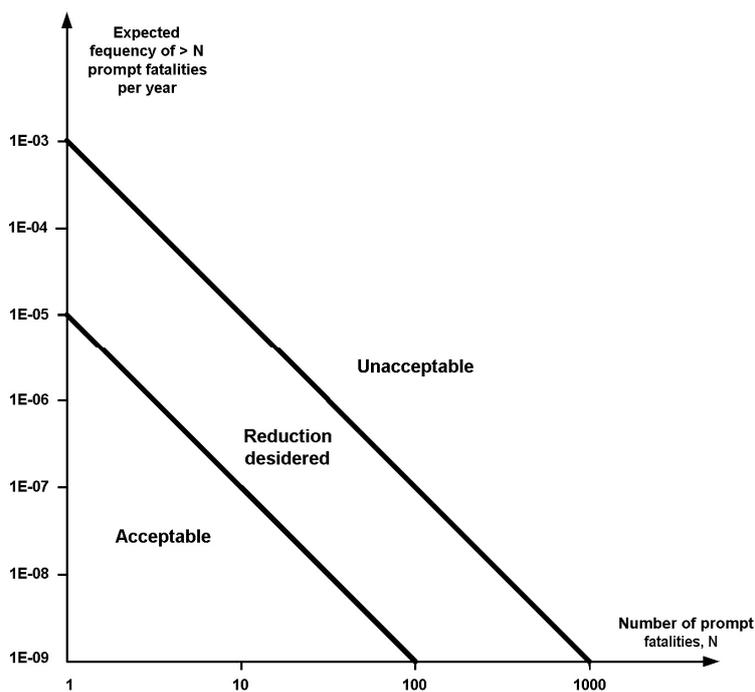


Figura 80: Criterio olandese di accettabilità del rischio

¹¹ Paesi in cui i dati non provengono dal sistema assicurativo e presentano livelli consistenti di sottodenuncia.

Nota: nei tassi standardizzati per Stati Membri sono esclusi, oltre che gli infortuni in itinere, anche gli incidenti stradali e a bordo di qualsiasi mezzo di trasporto.



La Figura 80 è stata presentata da Ale (1991) e Pasman, Duxbury and Bjordal (1992), in “Courtesy of Elsevier Science Publisher” [10].

Tabella 70: Criteri olandesi di accettabilità del rischio

	Livello di Rischio Massimo Tollerabile per le installazioni esistenti	Livello di Rischio Massimo Tollerabile per le nuove installazioni
Rischio individuale	10E-5 occasioni/anno	10E-6 occasioni/anno
Rischio sociale	10E-3/N ² (valori più alti possono venire ammessi in situazioni particolari)	10E-3/N ² (valori più alti possono venire ammessi in situazioni particolari)

Per quanto concerne il rischio sociale, l’MTR (Maximus Tolerable Risk) è stato fissato a $10E-3/N^2$, come mostrato nella Figura 80, ed è indice dell’avversione della società per incidenti comportanti un gran numero di vittime. Anche in questo caso non è stato determinato un livello di rischio “trascurabile” ed è previsto l’utilizzo del principio ALARA per i valori al di là della curva di accettabilità.

I risultati finali dello Studio Integrato d’Area, per quanto riguarda le installazioni fisse, saranno confrontati con questi limiti di accettabilità, che al momento attuale risultano i più utilizzati in ambito internazionale. Nel caso invece di trasporto di merci pericolose, il riferimento più consono sembra essere la rappresentazione pubblicata in “ACDS Transport Hazard Report” (1991) pubblicata appunto da ACDS (Advisory Committee on Dangerous Substances, 1991) e riportato di seguito.

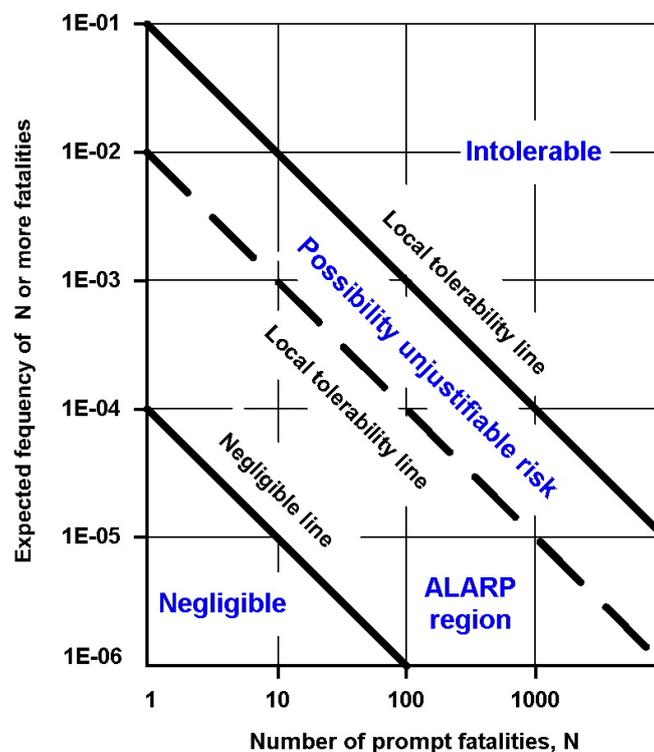


Figura 81: ACDS FN curve risk criterion



11 TRASPORTO MERCI PERICOLOSE

11.1 Metodologia trasporto merci pericolose

La presente analisi riguarda il trasporto di sostanze pericolose su strada e ferrovia nella zona industriale di Porto Marghera per un'area di circa 100 km².

La valutazione del rischio connesso con il trasporto di merci pericolose viene valutato come funzione di due variabili:

- frequenza dell'evento incidentale
- magnitudo del danno dell'evento incidentale

ovvero, utilizzando una nota relazione: $\text{Rischio} = f(\text{frequenza}, \text{magnitudo})$.

11.1.1 Frequenza dell'evento incidentale.

La frequenza di un evento incidentale da trasporto di merci pericolose può essere determinata con vari metodi in funzione dei dati di base in possesso. L'obiettivo è quello di ot-

tenere un valore espresso come $\left[\frac{\text{n. leak}}{\text{anno}} \right]_{\text{tratta, sost}}$, ovvero ottenere il numero di incidenti che comportano una rottura su base annua, con riferimento ad una particolare tratta stradale o ferroviaria e ad un determinata sostanza pericolosa.

Nel presente studio si sono presi come riferimento 3 metodi di seguito riportati, di cui il primo prende spunto da ^[66], il secondo da ^[67], il terzo da ^[68].

11.1.1.1 Primo approccio

$$\left[\frac{\text{n. leak}}{\text{anno}} \right]_{\text{tratta sost}} = \left[\frac{\text{n. inc.}}{\text{veic.} \cdot \text{km}} \right]_{\text{tratta}} \cdot \left[\frac{\text{n. veic.}}{\text{anno}} \right]_{\text{sost}} \cdot [\text{km}]_{\text{tratta}} \cdot [P_{\text{leak}}]_{\text{tipo autom.}}$$

I termini a destra del segno di uguaglianza si ottengono nel seguente modo:

$\left[\frac{\text{n. inc.}}{\text{veic.} \cdot \text{km}} \right]_{\text{tratta}}$: può essere ottenuto da dati generici di letteratura o dati più puntuali derivanti da studi condotti dagli enti competenti su determinate tratte.

$\left[\frac{\text{n. veic.}}{\text{anno}} \right]_{\text{sost}}$: si ottiene dai dati raccolti presso le aziende di Porto Marghera.

$[\text{km}]_{\text{tratta}}$: è legato al termine $\left[\frac{\text{n. inc.}}{\text{veic} \cdot \text{km}} \right]_{\text{tratta}}$.

$[P_{\text{leak}}]_{\text{tipo autom.}} = \left[\frac{\text{n. leak}}{\text{n. inc.}} \right]_{\text{tipo autom.}}$: si ricava da dati di letteratura.

11.1.1.2 Secondo approccio

$$\left[\frac{\text{n. leak}}{\text{anno}} \right]_{\text{tratta sost.}} = \left[\frac{\text{n. inc. tot}}{\text{anno}} \right] \cdot \left[\frac{1}{\frac{\text{n. veic. tot}}{\text{anno}}} \cdot \left[\frac{1}{\text{km}} \right] \right] \cdot \left[\frac{\text{n. inc. TSP}}{\text{n. inc. tot}} \right]_{(**)} \cdot \left[\frac{\text{n. veic. TSP}}{\text{anno}} \right]_{\text{sost}} \cdot [\text{km}]_{\text{tratta}} \cdot \frac{1}{\left[\frac{\text{n. veic. TSP}}{\text{n. veic. tot}} \right]} \cdot [P_{\text{leak}}]_{\text{tipo autom.}}$$

I termini a destra del segno di uguaglianza si ottengono nel seguente modo:

$\left[\frac{\text{n. inc. tot}}{\text{anno}} \right] \cdot \left[\frac{1}{\frac{\text{n. veic. tot}}{\text{anno}}} \cdot \left[\frac{1}{\text{km}} \right] \right]$: può essere ottenuto da dati generici di letteratura o dati più puntuali derivanti da studi condotti dagli enti competenti su determinate tratte.

$\left[\frac{\text{n. inc. TSP}}{\text{n. inc. tot}} \right]$: può essere ottenuto da dati generici di letteratura o dati più puntuali derivanti da studi condotti dagli enti competenti su determinate tratte.

$\left[\frac{\text{n. veic. TSP}}{\text{n. veic. tot}} \right]$: può essere ottenuto da dati generici di letteratura o dati più puntuali derivanti da studi condotti dagli enti competenti su determinate tratte.

$\left[\frac{\text{n. veic. TSP}}{\text{anno}} \right]_{\text{sost}}$: si ottiene dai dati raccolti presso le aziende di Porto Marghera.

¹² Il termine $\left[\frac{1}{\frac{\text{n. veic. tot}}{\text{anno}}} \cdot \left[\frac{1}{\text{km}} \right] \right]$ è riferito al campione di veicoli e alla lunghezza della tratta considerati. Per termine

$\frac{\text{n. veic. TSP}}{\text{n. veic. tot}}$ è da definire la competenza della tratta (ovvero se il dato si riferisce a determinate tipologie di tratte, es. autostrade, statali, provinciali, o se è riferito ad una competenza stradale generica che incorpora tutte le tipologie di strade)



$[km]_{tratta}$: è legato al termine $\left[\frac{n. inc.}{veic \cdot km} \right]_{tratta}$.

$[P_{leak}]_{tipo\ autom.} = \left[\frac{n. leak}{n. inc} \right]_{tipo\ autom.}$: si ricava da dati di letteratura.

11.1.1.3 Terzo approccio

$$\left[\frac{n. leak}{anno} \right]_{tratta\ sost} = \left[\frac{n. leak}{veic \cdot km} \right]_{tratta, tipo\ autom.} \cdot \left[\frac{n. veic}{anno} \right]_{sost} \cdot [km]_{tratta}$$

$\left[\frac{n. leak}{veic \cdot km} \right]_{tratta, tipo\ autom.}$: si ricava da dati di letteratura.

$\left[\frac{n. veic.}{anno} \right]_{sost}$: si ottiene dai dati raccolti presso le aziende di Porto Marghera.

$[km]_{tratta}$: è legato al termine $\left[\frac{n. inc.}{veic \cdot km} \right]_{tratta}$.

Non esiste a rigore un approccio migliore di un altro. La scelta di uno o dell'altro è dettata dalla possibilità di avere a disposizione i singoli termini della formulazione, possibilmente congruenti con lo specifico scenario che si sta analizzando. Ad esempio se per il termine

$\left[\frac{n. inc.}{veic \cdot km} \right]_{tratta}$ si è in possesso sia di dati generici da letteratura che dati derivanti da studi specifici di enti del territorio di competenza dello studio, è evidente che i secondi sono da preferire ai primi in quanto molto più specifici.

11.1.2 Grafo stradale

Dalle tre metodologie di sopra appare indispensabile costituire un grafo stradale e ferroviario che descrivano i percorsi compiuti dai mezzi (vedi Figura 82). I grafi ottenuti saranno somma di singole tratte, che in particolare saranno caratterizzate da una propria frequenza incidentale.

Si riporta nella figura seguente un grafo stradale rappresentativo per le sostanze pericolose per la zona di competenza del presente studio.

Su ogni singola tratta del grafo stradale verranno successivamente caricati, oltre al valore della frequenza incidentale, i dati relativi al movimentato per ogni singola sostanza e agli scenari incidentali ipotizzati. Per quest'ultimo aspetto si rimanda ai paragrafi successivi

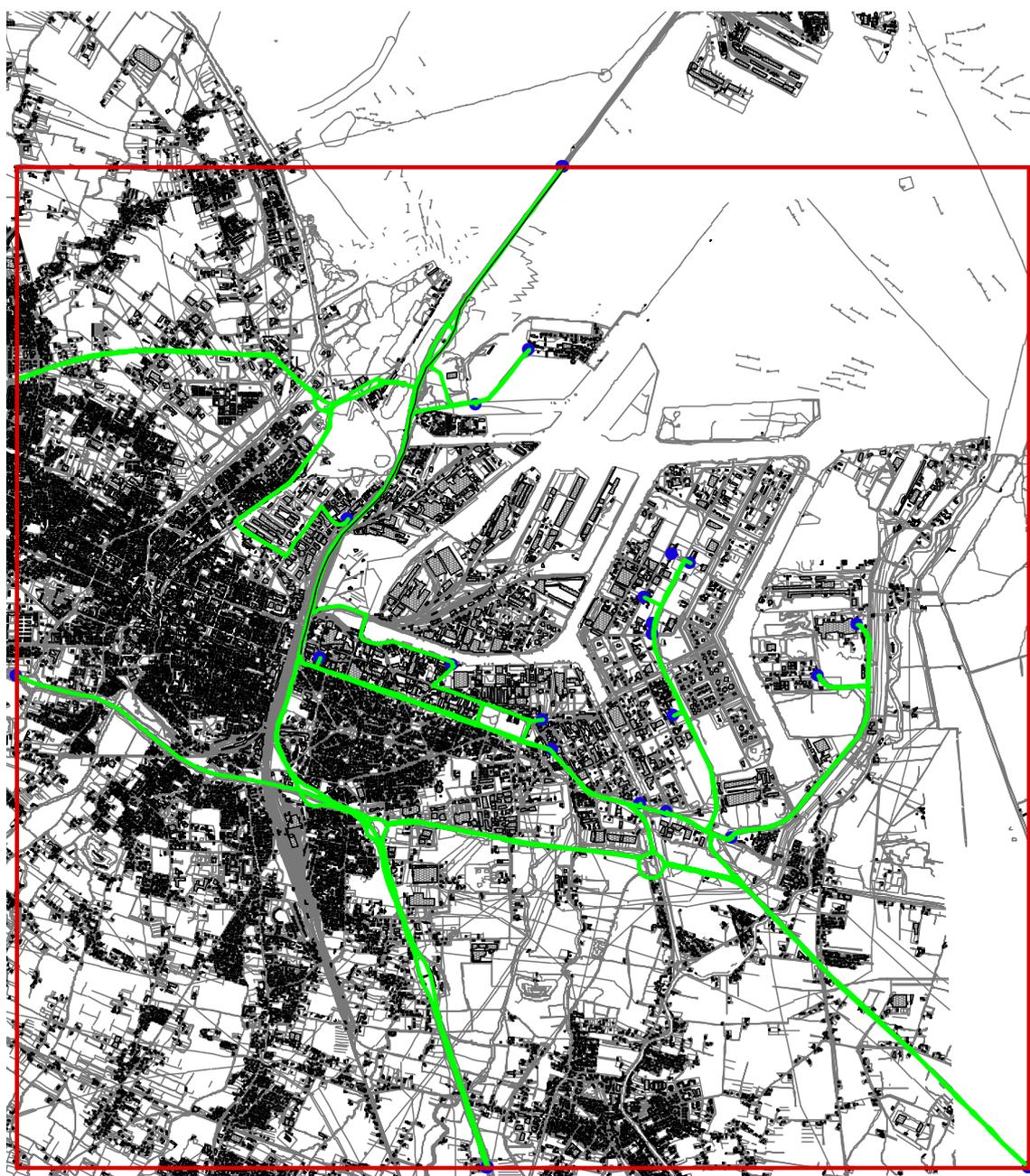


Figura 82: Grafo stradale



11.2 Analisi delle conseguenze di un incidente da trasporto

L'analisi delle conseguenze incidentali da trasporto è finalizzata all'individuazione di casi incidentali tipici, rappresentativi (sotto il profilo delle conseguenze attese) di tutti gli eventi incidentali ragionevolmente credibili riferiti al trasporto su strada, la cui varietà dipende sia dal notevole numero di merci diverse movimentate sulle strade delle provincia che dalla tipologia stessa di trasporto (autobotti, autocisterne, ferrocisterne carrellate, autotreni ecc.).

L'evoluzione di ogni caso tipico è stata successivamente studiata al fine di identificare tutti gli scenari incidentali credibili o verosimili e infine, tramite l'ausilio di modelli di simulazione, sono state stimate le distanze di danno associabili a ciascuno degli scenari individuati.

Il lavoro si è quindi composto essenzialmente di due fasi:

- I. Identificazione delle sostanze.
- II. Valutazione delle ipotesi incidentali e stima delle conseguenze attese per ogni scenario individuato

11.2.1 Identificazione sostanze di riferimento

Per l'analisi della conseguenze si sono individuate le sostanze che vengono trasportate nell'ambito del territorio dell'area di Porto Marghera considerata sulla base delle informazioni dalle aziende ivi insediate. La scelta delle sostanze per l'analisi delle conseguenze, riportate in Tabella 71 si è basata essenzialmente sulla classificazione di legge delle sostanze pericolose in base alla normativa, sui trasporti A.D.R. e R.I.D., al quantitativo movimentato (in entrata/uscita) ossia alla frequenza con cui esse vengono trasportate ed alla significatività degli effetti, in caso di rilascio a seguito di incidente stradale. In Tabella 72 vengono riportati i flussi totali di materia in entrata e uscita per classificazione.

Tabella 71: Sostanze selezionate e rispettivo mezzo di trasporto.

Sostanza	Mezzo di Trasporto
Benzina	Autocisterna
Gasolio, Olio Combustibile	Autocisterna, Autobotte, Ferrocisterna, Bettoline di varie misure
Virgin Nafta	Autocisterna
Toluene	Autocisterna
Acetone	Autocisterna
GPL	Autocisterna, Cassonati
Acido cloridrico	Tank
Acido Fluoridrico	Ferrocisterna

Sostanza	Mezzo di Trasporto
Acido Nitrico	Autocisterna, Ferrocisterna
Ammoniaca 30%	Autocisterna
Oleum 105	Autobotte
Acetoncianidrina	Ferrocisterna
Toluendiisocianato	Autobotte, Fusti
Acetilene	Cassonati
Idrogeno	Cassonati
o-Nitrotoluolo	Autocisterna
Percloroetilene	Isotank
Tricloroetielene	Tank, Ferrocisterna

Tabella 72: Flussi entrata/uscita per classificazione

Classe ADR/RID	Totale Movimentato Entrata [t/anno]	Totale Movimentato Uscita [t/anno]
2	9.000	86.600
3	3.673.000	5.015.000
4.2	40	-
5.1	120	-
5.2	30	-
6.1	21.400	140.700
8	57.500	277.800
9	19.300	15.500

11.2.2 Identificazione delle ipotesi incidentali

L'identificazione delle ipotesi incidentali di riferimento è stata effettuata sulla scorta di un criterio di credibilità, o di ragionevolezza, dei possibili scenari incidentali conseguenti ad un incidente stradale che veda coinvolto un automezzo che trasporti sostanze pericolose.

La scelta è stata supportata da un'indagine basata su una rassegna di casi storici tratti dalle banche dati internazionali di seguito elencate:

- MHIDAS Major Hazard Incident Data Service (Health&Safety Executive – UK)
- FACTS Failure and Accidents Technical Information System (TNO – NL)

Inoltre, sono stati consultati anche le fonti:

- Loss Prevention Bulletin – I.Ch.E.UK
- F.P. Lees – Loss Prevention in the Process Industries

Nonostante l'incompletezza di alcuni dati, è stato possibile condurre un'analisi finalizzata all'identificazione del tipo di rottura (**catastrofica, significativa o minore**) dei mezzi coinvolti in incidenti, allo scopo di valutare i termini sorgente per i modelli di simulazione.



Dall'esame dei case-histoires selezionati, quello che traspare è che la rottura catastrofica sembra limitarsi ad un numero molto ristretto di casi, ed è legata a condizioni particolari; rottura per età, cadute da cavalcavia o strade sopraelevate, ecc. Più frequenti sono le rotture significative e i danni minori (sono registrati anche diversi casi in cui non vi è stato alcun danno a seguito dell'incidente) con rilascio del prodotto nell'arco di tempo che va da alcuni minuti fino ad un'ora o più.

Le conseguenze finali dipendono dall'evoluzione dello scenario e dalla sostanza coinvolta; nel caso di gas o liquidi infiammabili, l'innesco della perdita si è verificato con una certa frequenza.

Per quel che riguarda i recipienti per il **trasporto di gas infiammabili e/o tossici in pressione** (botticelle e bilici, con volumi variabili dai 20 ai 50 m³), caratterizzati da spessori delle lamiere dell'ordine dei 10 mm, si è riscontrato che le rotture sono dovute essenzialmente all'urto di parti sporgenti (valvole o bocchelli) contro un ostacolo fisso a seguito per esempio ad un ribaltamento. Per lo studio, ci si è quindi riferiti ad autobotti di non recente costruzione, poiché quelle più moderne sono tutte dotate di coperchio a protezione dei gruppi valvolari. Si è ipotizzata una rottura a seguito di incidente con **foro equivalente pari a 50 mm**, dovuta ad esempio a urto con conseguente distacco di connessioni sporgenti dal mantello. Tale scenario comprende anche quello, meno verosimile, riguardante le autobotti di più recente costruzione, della rottura del mantello per collisione con oggetti appuntiti e penetrazione nella lamiera.

Per il trasporto in cassonati si considera il coinvolgimento di almeno un terzo del quantitativo trasportato.

Riferendosi al **trasporto di liquidi infiammabili** mediante autocisterna (volumi compresi tra 20 e 40 m³), l'analisi storica evidenzia che non sono da escludersi rotture di dimensioni maggiori di quelle considerate per i gas infiammabili. Sono registrati casi in cui a seguito di collisione si sono verificate rotture significative come lo squarcio della lamiera del mantello. Le autocisterne, che non sono progettate per il trasporto in pressione, hanno spessori delle lamiere variabili tra i 3 e i 4 mm e sono divise in compartimenti da 5 a 10 taniche, per cui alla rottura di una parte della lamiera può venire associato lo svuotamento di 1 o 2 taniche al massimo. Rotture maggiori rientrerebbero nell'ambito degli scenari catastrofici che l'analisi storica appare collocare nel novero degli eventi improbabili. Sulla scorta di questi ragionamenti, si è stimato un foro equivalente a seguito di rottura con **diametro equivalente pari a 100 mm**.

Infine, con riguardo al **trasporto di liquidi tossici** (volumi delle autobotti dell'ordine dei 18-25 m³), è necessario sottolineare che solitamente i mezzi adibiti a tale scopo sono dotati di roll-bar di protezione in acciaio, sia sulla parte superiore (attacchi e connessioni) che sulle fasce laterali, che consentono di limitare i danni in caso di urto o ribaltamento. In virtù della protezione offerta dalle barre, si è ipotizzato un foro equivalente a seguito di rottura pari a **25 mm**.

11.2.3 Criteri e soglie di riferimento per la determinazione delle aree di interesse

Le soglie di danno in genere adottate allo scopo di definire l'entità delle possibili conseguenze e l'estensione delle zone interessate da tali conseguenze, con la relativa definizione ed indicazione del valore di concentrazione o energia associato a ciascuna, sono riportate nella tabella seguente:

Tabella 73: Soglie secondo effetto fisico

Fenomeno fisico	Soglia 1 (elevata probabilità di letalità)	Soglia 2 (danni gravi a popolazione sana)
Esplosioni UVCE	0,6 bar (0,3 bar)	0,07 bar
BLEVE (sovrappressione)	0,6 bar (0,3 bar)	0,07 bar
Fireball	raggio	250 kJ/m ²
Incendio (pool-fire e jet-fire)	12,5 kW/m ²	5 kW/m ²
Flash-fire	LFL	½ LFL
Dispersione tossici	LC ₅₀	IDLH

I valori di concentrazione da correlare alla soglia LC₅₀ sono stati determinati per ciascuna sostanza utilizzando la funzione matematica di probit descritta nel § 2.3.5.1.

I coefficienti di probit sono stati tratti da fonti riconosciute di letteratura ^[2], ^[8], ^[10] e ^[12].

Tabella 74: Soglie di concentrazione LC₅₀ e IDLH.

Sostanza	Soglie di concentrazione		Rif. LC ₅₀
	LC ₅₀ [ppm]	IDLH [ppm]	
ACETONCIANIDRINA ¹³ Per conservatività con l'acido cianidrico	105	50	[8]
ACETONE	-	2500	-
ACIDO CLORIDRICO	-	50	-
ACIDO FLUORIDRICO	331	30	[10]
ACIDO NITRICO ¹⁴	150	20	[12]
AMMONIACA 30%	11539	300	[10]/[12]
OLEUM 105% (SO ₃)	59	6	[2]
PERCLOROETILENE	-	150	-
TOLUENDIISOCIANATO	190	2,5	[2]
TOLUENE	26964	500	[12]
TRIELINA	-	1000	-

¹³ Per l'acetonecianidrina non sono disponibili valori di LC₅₀ e IDLH. Si sono considerati per conservatività gli stessi valori adottati per l'acido cianidrico.

¹⁴ Si considerano per la dispersione dei vapori di acido nitrico i valori di LC₅₀ e IDLH del biossido di azoto considerando cautelativamente che tutto l'HNO₃ passi a NO₂.



In Tabella 74 sono riassunti i valori corrispondenti alle soglie di interesse, per ciascuna sostanza tossica considerata e per tempi di esposizione pari a 30 minuti, nonché i riferimenti bibliografici da cui sono stati tratti i coefficienti di Probit.

I valori corrispondenti alla concentrazione di soglia IDLH sono stati ricavati per ciascuna sostanza considerata dal *National Institute for Occupational Safety and Health – USA*.

11.2.4 Modelli di calcolo utilizzati

La quantificazione degli effetti in termini di aree di danno è stata eseguita mediante modelli di calcolo specifici per ciascuna tipologia di scenario tramite l'uso dei software PHAST 6.42 e STAR descritti in § 3.3 e § 3.4.

11.2.5 Condizioni meteorologiche

Le condizioni meteorologiche assunte per le simulazioni sono le seguenti:

- classi di stabilità B3, D3, E2 ed F2 (vedi capitolo 1.2);
- umidità relativa 70%;
- irraggiamento solare 85%;
- Temperatura media 20°C.

La scelta si è basata sulle indicazioni riportate nelle Linee Guida e nel D.M. Ambiente 15/05/1996. Per tenere conto della conformazione orografica del sito, è stato inserito un valore del parametro di rugosità medio (0,6 m), senza considerare eventuali ostacoli o fabbricati che possono influenzare la dispersione di gas o vapori.

11.2.6 Criteri di scelta degli scenari di riferimento

Per i casi trattati, si è considerato che la perdita perduri per circa mezz'ora (coerentemente con il tempo di esposizione assunto per il rilascio di tossici) prima che essa subisca una riduzione sostanziale, per intervento dell'autista del mezzo o delle squadre di emergenza o per raggiungimento della superficie massima evaporante (nel caso di pozze di gas liquefatti o liquidi a seguito di rilascio per rottura significativa).

La stima delle conseguenze è basata sulla simulazione di scenari che rappresentano fenomeni fisici diversi (Dispersione, Pool Fire, Jet Fire, Fireball, BLEVE, Flash Fire, UVCE)..

Per la presente analisi, a favore della sicurezza, si sono ipotizzati gli scenari più gravi sotto il profilo delle conseguenze attese, valutandone la credibilità sulla base dell'analisi storica e dell'esperienza in casi analoghi.

11.2.7 Casi studio analizzati

Di seguito sono elencati alcuni casi studio di sostanze tipiche trasportate da e per la zona industriale. Vengono analizzati gli scenari conseguenti all'evoluzione degli incidenti ipotizzati, con le distanze di danno relative. Tali distanze sono da considerarsi puramente indicative in quanto il verificarsi di tali scenari nella realtà dipende da varie condizioni, quali la presenza e l'intervento delle squadre di emergenza dei vigili del fuoco, dalle particolari condizioni chimico-fisiche e termodinamiche che caratterizzano il rilascio, dall'orografia e conformazione del sito, ecc...

Caso 1: Rilascio da autobotte (1a) o botticella (1b) di gas infiammabile liquefatto.

1a) rilascio da autobotte (50 m³ – 20 t) contenente GPL.

Si ipotizza cautelativamente una rottura sulla fase liquida, sul mantello della cisterna o su connessione saldata o flangiata in prossimità del mantello stesso, con DN equivalente pari a 50 mm, fuoriuscita di gas liquefatto (senza instaurarsi di flusso bifase) e formazione di pozza evaporante. Gli scenari che possono verificarsi possono essere individuati come segue:

- BLEVE e Fireball, nel caso di "flame-engulfment" o "jet-impingement" della cisterna a seguito di innesco immediato della perdita (per tempi >10 min di esposizione alle fiamme)
- Flash fire, in caso di innesco immediato o quasi della nube di vapori, senza apprezzabili effetti di sovrappressione;
- UVCE, nel caso di innesco ritardato della perdita (è necessario che fuoriesca o si accumuli una massa di miscela infiammabile tale da fornire energia sufficiente e possibilità di accelerazione della fiamma, in modo da generare quelli che sono comunemente definiti come "effetti esplosivi").
- Jet-fire nel caso di perdita innescata in fase gas

I risultati delle simulazioni sono riportati nella tabella seguente, dalla quale si evince che lo scenario più gravoso sotto il profilo delle distanze di danno è rappresentato dal BLEVE e successivo fire-ball dell'autobotte per quanto riguarda la 2a soglia (danni gravi a popolazione sana), mentre per la 1a soglia la distanza maggiore è relativa al flash-fire.

Fenomeno fisico	Soglia 1 (elevata probabilità di letalità)	Soglia 2 (danni gravi a popolazione sana)
BLEVE (sovrappressione)	31 m (46 m)	110m
Fireball	75 m	150
UVCE [F/2]	n.r. (70 m)	125 m
Flash fire [F/2]	82 m	125 m
Flash fire [D/5]	35 m	65 m
Jet-fire [F/2]	8 m	16 m



Fenomeno fisico	Soglia 1 (elevata probabilità di letalità)	Soglia 2 (danni gravi a popolazione sana)
Jet-fire [D/5]	10 m	17 m

n.r.=non raggiunto

1b) Rilascio da botticella (25 m³ – 10 t) contenente GPL.

Valgono le stesse considerazioni del caso precedente, l'unica differenza sta nella quantità totale di GPL coinvolta che passa da circa 20 t a circa 10 t. I risultati sono riportati nella seguente tabella:

Fenomeno fisico	Soglia 1 (elevata probabilità di letalità)	Soglia 2 (danni gravi a popolazione sana)
BLEVE (sovrappressione)	25 m (37 m)	87 m
Fireball	60 m	125
UVCE [F/2]	n.r. (65 m)	120 m
Flash fire [F/2]	78 m	115 m
Flash fire [D/5]	34 m	65 m
Jet-fire [F/2]	8 m	16 m
Jet-fire [D/5]	10 m	17 m

n.r.=non raggiunto

Caso 2: Rilascio da autocisterna di liquido infiammabile (benzina).

Il presente caso tratta della rottura su autocisterna di benzina: il foro equivalente assunto è pari a DN 100 mm. La particolare conformazione delle autocisterne di questo tipo (suddivisione in 5, 6, 7, o più taniche separate da setti), consente di ipotizzare, cautelativamente, la rottura di due taniche (nel caso in cui il foro sia posizionato proprio all'altezza del setto divisorio), per un totale di circa 10 t di prodotto rilasciato. Il liquido viene supposto spandersi occupando tutta la carreggiata della strada (circa 12 m nel caso di una autostrada) per una lunghezza che è funzione dello spessore minimo raggiungibile dalla pozza (dipendente dalla rugosità e conformazione del terreno). Ipotizzando uno spessore medio di circa 2 cm, la pozza si estende per circa 50 m in lunghezza.

Gli scenari conseguenti sono due: l'incendio della pozza (pool-fire) dopo un certo periodo di tempo, sufficiente a che la cisterna si svuoti, oppure incendio quasi immediato della pozza con "flame-engulfment" della cisterna e successivo scoppio per sovrappressione (senza BLEVE).

Le distanze di danno per entrambe le ipotesi sono riportate nella tabella che segue

Fenomeno fisico	Soglia 1 (elevata probabilità di letalità)	Soglia 2 (danni gravi a popolazione sana)
Sovrappressione per scoppio atb	n.r. (5 m)	20 m

Incendio da pozza [F/2]	16 m	40 m
Incendio da pozza [D/5]	18 m	38 m

n.r.=non raggiunto

Caso 3: Rilascio da autobotte (3a) o ferrocisterna (3b) di liquido tossico.

3a) Rilascio da autobotte di Oleum 22 (H_2SO_4 105%)

Si ipotizza una rottura sulla cisterna con DN equivalente pari a 25 mm. La portata di efflusso risulta di poco superiore ai 3 kg/s, mediata nell'arco di mezz'ora circa, tempo trascorso il quale si ipotizza l'intervento degli operatori o comunque una riduzione sostanziale della perdita o un confinamento della pozza evaporante.

In mezz'ora fuoriescono circa 10 t di prodotto, che spandendosi sul terreno possono formare una pozza estesa per circa 150 m². Sulla base della tensione di vapore dell'oleum 22, la portata di evaporazione da pozza risulta di 0,013 kg/s nelle configurazione F/2 e di 0,026 kg/s nella configurazione D/5; tali dati, congiuntamente ai termini sorgente (altezza e larghezza iniziali della nube di gas che evapora) vengono utilizzati nel modello di dispersione He-GaDAS (adatto alla simulazione della dispersione di gas/vapori pesanti rilasciati da pozza), che fornisce le distanze di danno di seguito riportate:

Fenomeno fisico	Soglia 1 (elevata probabilità di letalità)	Soglia 2 (danni gravi a popolazione sana)
Dispersione tossici [F/2]	adiacenze pozza (150 m ²)	335 m
Dispersione tossici [D/5]	adiacenze pozza (150 m ²)	130 m

3b) Rilascio da ferrocisterna di acido fluoridrico.

Anche per questa ipotesi incidentale valgono le considerazioni svolte al caso 3: la rottura equivalente viene ipotizzata essere di 5 mm, con formazione di jet turbolento bifase di acido fluoridrico. La simulazione è stata effettuata considerando che l'angolo che descrive la traiettoria del jet sia pari a 0° (getto parallelo al terreno) o a 45° (getto con direzione intermedia tra il piano del terreno e la verticale),

Anche in questo caso la dispersione è stata simulata col codice di calcolo "Ooms": i risultati, relativi alle due combinazioni classe/velocità del vento, sono di seguito riportati:

Fenomeno fisico	Soglia 1 (elevata probabilità di letalità)	Soglia 2 (danni gravi a popolazione sana)
Dispersione liquidi tossici [F/2]	30 m	150 m
Dispersione liquidi tossici [D/5]	30 m	130 m



12 IL RISCHIO AMBIENTALE ACUTO

12.1 L'analisi storica degli incidenti ambientali rilevanti

Esistono diverse banche dati contenenti informazioni su eventi incidentali rilevanti e non, sviluppate da agenzie pubbliche e organizzazioni internazionali. Chiaramente ogni database tratta determinate tipologie di sostanze in relazione alle esigenze e agli obiettivi che si prefigge.

Come evidenziato da analisi statistiche ^[56] la tipologia di incidenti più diffusa è sicuramente quella delle perdite e sversamenti, seguita dagli incendi e a decrescere da rilasci gassosi, reazioni divergenti ed esplosioni. Il trasporto di sostanze pericolose, che non è soggetto alla Direttiva Seveso II, è comunque l'attività principalmente responsabile di contaminazioni per tutte le componenti ambientali.

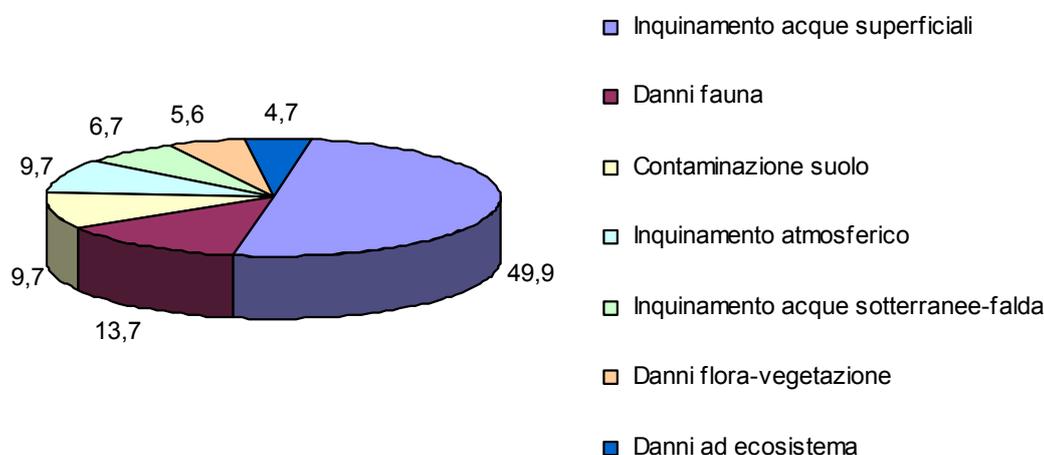


Figura 83: Incidenti con impatto ambientale: conseguenze sull'ambiente (casi 791)

Da studi di letteratura ^[56] le componenti ambientali che appaiono maggiormente coinvolte a seguito dei diversi scenari incidentali sono, in ordine decrescente, le acque superficiali, la fauna (soprattutto ittica), il suolo ed infine l'atmosfera. Inoltre tali studi indicano che gli incidenti con impatto ambientale derivano per circa l'85% da scenari di rilascio/perdita di sostanze chimiche.

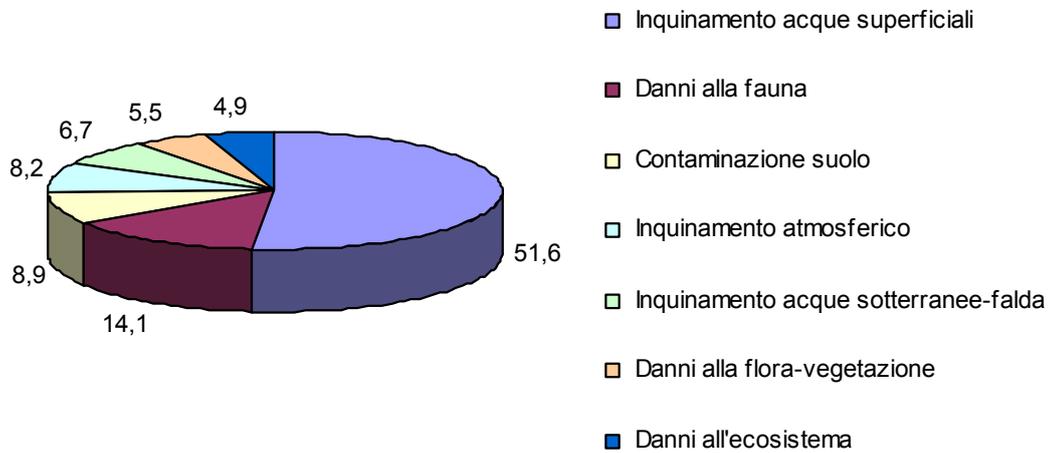


Figura 84: Componenti ambientali contaminate da rilasci (672 casi)

Al primo posto per gravità delle conseguenze dovute ad incidenti ambientali ci sono gli incidenti marini: infatti, secondo un'analisi APAT, negli ultimi 50 anni, si sono verificati circa 1300 incidenti di petroliere. Dai dati riportati in ^[56] si osserva come gli incidenti da trasporto incidano sul destino degli inquinanti soprattutto nell'ambiente acquatico.

Le sostanze maggiormente coinvolte in scenari di incidenti ambientali risultano essere gli idrocarburi liquidi per i quali il trasporto risulta essere di gran lunga la causa maggiore, contribuendo per il 68% dei casi di incidenti totali.

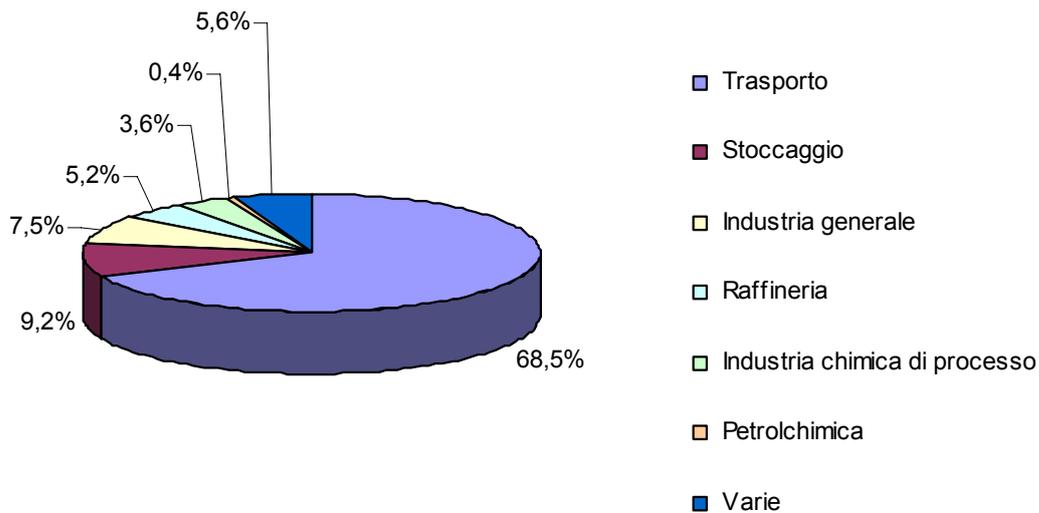


Figura 85: Principali attività coinvolte in scenari incidentali ambientali di rilascio di idrocarburi



Tra le attività a rischio, per i non idrocarburi, il trasporto incide per il 32%, dato paragonabile con l'industria chimica di processo, che incide per il 27%; seguono l'industria generale ed infine lo stoccaggio.

Prendendo in considerazione la distribuzione degli incidenti con impatto ambientale suddivisi per stato fisico delle sostanze coinvolte, è interessante notare che i liquidi ed i gas liquefatti refrigerati incidono per più dell'80% sui casi totali: tale dato è dovuto principalmente al fatto che gli idrocarburi risultano i responsabili del maggior numero di incidenti ambientali.

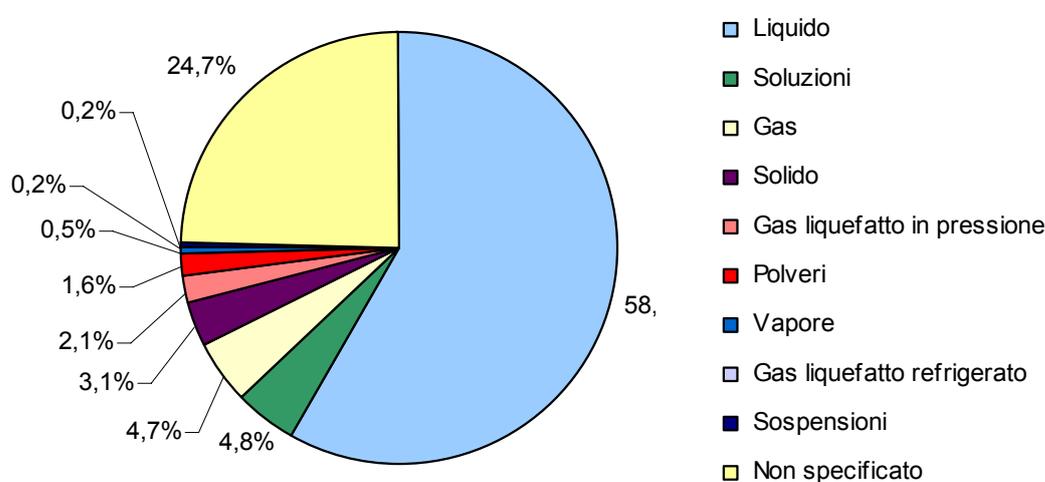


Figura 86: Distribuzione degli incidenti con impatto ambientale per stato fisico delle sostanze coinvolte

L'analisi storica evidenzia come l'impianto ambientale associato agli eventi incidentali rilevanti dipenda da un considerevole numero di variabili, tra le quali:

- tipo di sostanze coinvolte
- persistenza della sostanza nell'ambiente
- matrici ambientali inquinate a seguito dell'incidente
- topografia del sito
- meteorologia del sito

La valutazione dell'impatto è resa ancora più complessa dall'eterogeneità delle cause, dalle componenti ambientali potenzialmente soggette a contaminazione, ma anche dalla carenza di dati ecotossicologici per molte sostanze e dalla difficoltà di determinare la reale esposizione degli organismi agli inquinanti, modificata dalle componenti fisiche, chimiche e biologiche dell'ambiente.

12.2 Sostanze chimiche pericolose per l'ambiente

La Direttiva CEE/CEEA/CE n° 548 del 27/06/1967 stabilisce i criteri per l'attribuzione delle frasi di rischio R alle sostanze pericolose per l'ambiente.

Nel dettaglio, le frasi di rischio per gli effetti ambientali acuti sono:

- R50, altamente tossico per gli organismi acquatici;
- R51, tossico per gli organismi acquatici;
- R52, nocivo per gli organismi acquatici.

Invece, per quanto riguarda gli effetti ambientali a lungo termine:

- R53: può provocare a lungo termine effetti negativi per l'ambiente acquatico

Le frasi di rischio sopra riportate possono essere utilizzate anche in combinazione per descrivere sia gli effetti acuti sia quelli a lungo termine di una sostanza, ad esempio: R50/53, R51/53, R52/53.

I criteri per la classificazione delle sostanze pericolose per l'ambiente, previsti dalla Direttiva CEE/CEEA/CE n°548 del 27/06/1967 e s.m.i. sono basati sui seguenti tre parametri:

- la tossicità su specie acquatiche;
- la degradabilità
- la capacità di bioaccumulo.

Relativamente alla tossicità delle specie acquatiche, al fine di ottenere una valutazione complessiva degli effetti di una sostanza sull'intero ecosistema, è necessario disporre di un set minimale di dati di tossicità acuta, relativi ai tre principali anelli delle catene trofiche (produttori primari, consumatori primari e consumatori secondari):

- CL50 (concentrazione in acqua di letalità) a 96 h per i pesci (consumatori secondari)
- EC50 (concentrazione di immobilizzazione) a 48 h per la *Daphnia Magna* (consumatore primario)
- CI50 (concentrazione di inibizione della crescita) a 72 h per le alghe (produttori primari)

La degradabilità, invece, si desume o dai valori della biodegradazione rapida a 28 giorni o dal valore del rapporto BOD/COD (domanda biologica di ossigeno/domanda chimica di ossigeno), che esprime la tendenza della sostanza a degradarsi per via biotica.

Infine, la capacità di bioaccumulo viene valutata attraverso il valore del fattore di bioconcentrazione (BCF), misurato sperimentalmente determinando la concentrazione della sostanza nell'organismo (di solito pesce), rispetto alla concentrazione nel mezzo (in genere acqua), in funzione del tempo.

In assenza di attendibili dati sperimentali su questo fattore, l'accumulo negli organismi acquatici può essere stimato sulla base di una caratteristica chimico-fisica della molecola, definita dal coefficiente di ripartizione n-ottanolo/acqua (Pow), ossia la tendenza della sostanza a distribuirsi prevalentemente in una soluzione grassa o acquosa, in altre parole, la probabilità che possa accumularsi negli organismi.



È fondamentale però precisare che il coefficiente di ripartizione n-ottanolo/acqua è un ottimo indice per la previsione del bioaccumulo “potenziale”, ma non tiene conto di eventuali trasformazioni metaboliche nell'organismo. Ciò significa che una sostanza con un elevato Pow, ma facilmente biodegradabile per via metabolica, potrà dare elevati valori di BCF teorico senza che si verifichi un reale bioaccumulo.

Nel dettaglio, le sostanze sono classificate come pericolose per l'ambiente e contrassegnate con il simbolo «N», l'opportuna indicazione di pericolo e le frasi di rischio, in conformità dei seguenti criteri:

Tabella 75: Caratteristiche di ecotossicità e classificazione.

Categoria	Biodeg.	Log Pow	LC50 96 h	EC50 48 ore	IC50 72 ore
R50			≤ 1 mg/l	≤ 1 mg/l	≤ 1 mg/l
R50/53	non facilmente biodegradabile	oppure log Pow ≥ 3,0 ¹⁵	≤ 1 mg/l	≤ 1 mg/l	≤ 1 mg/l
R51/53	non facilmente biodegradabile	oppure log Pow ≥ 3,0 ¹	>1 mg/l ≤ 10 mg/l	>1 mg/l ≤ 10 mg/l	>1 mg/l ≤ 10 mg/l
R52/53	non facilmente biodegradabile		>10 mg/l ≤ 100 mg/l	>10 mg/l ≤ 100 mg/l	>10 mg/l ≤ 100 mg/l
R52	Sostanze che non rientrano in questi criteri, ma che presentano un pericolo per l'ambiente acquatico				
R53	Sostanze che non rientrano in questi criteri, ma che presentano un pericolo per l'ambiente acquatico. (Esempio: scarsa solubilità in acqua (<1 mg/l) + non facilmente biodegradabile + log Pow ≥ 3)				

¹⁵ Log Pow > 3, tranne se il BCF misurato sperimentalmente è inferiore o uguale a 100, per cui il BCF prevale sul log Pow

12.3 Nozioni di base per la valutazione dell'impatto ambientale

12.3.1 Tipologie di inquinamento

Nell'ambito della legislazione europea e nazionale, è possibile ritrovare alcune definizioni di inquinamento, riferite, in particolare, alla matrice ambientale acqua superficiale.

Ad esempio, l'articolo 2 della Convenzione per la Protezione, contro l'inquinamento, del Mar Mediterraneo (nota anche come convenzione di Barcellona) definisce l'inquinamento nella seguente maniera:

“Inquinamento significa l'introduzione, da parte dell'uomo, direttamente o indirettamente, di sostanze ed energie nell'ambiente marino tali da provocarvi effetti deleteri dannosi per le risorse viventi, pericolosi per la salute umana, di ostacolo alle attività marine incluse la pesca, di compromissione delle qualità dell'acqua in relazione al suo uso, compresi gli usi ricreativi ed estetici”.

Altra definizione di inquinamento è quella contenuta nella Direttiva del Consiglio dell'Unione Europea (ex CEE) n°76/464 del 4 Maggio 1976, concernente l'inquinamento provocato da certe sostanze pericolose scaricate nell'ambiente idrico della Comunità.

“Inquinamento è lo scarico effettuato direttamente o indirettamente dall'uomo nell'ambiente idrico di sostanze o di energia le cui conseguenze siano tali da mettere in pericolo la salute umana, nuocere alle risorse viventi e al sistema ecologico idrico, compromettere le attrattive o ostacolare altri usi legittimi delle acque”.

In ambito nazionale, una definizione di inquinamento viene riportata all'articolo 2 del D.Lgs. 372/99, attuazione della direttiva 96/61/CE relativa alla prevenzione e riduzione integrate dell'inquinamento:

“inquinamento è l'introduzione diretta o indiretta, a seguito di attività umana, di sostanze, vibrazioni, calore o rumore nell'aria, nell'acqua o nel suolo, che potrebbero nuocere alla salute umana o alla qualità dell'ambiente, causare il deterioramento di beni materiali, oppure danni o perturbazioni a valori ricreativi dell'ambiente o ad altri suoi legittimi usi”.

Si noti che, in questo caso, il termine inquinamento viene riferito a qualsiasi matrice ambientale, in considerazione del fatto che l'obiettivo di tale direttiva, ossia la protezione dell'ambiente inteso nel suo complesso, è realizzabile esclusivamente attraverso un approccio integrato nel controllo delle emissioni nell'aria, nell'acqua e nel terreno, tale da impedire il trasferimento dell'inquinamento tra i vari settori ambientali.

In ogni caso, come risulta da ognuna delle tre definizioni sopra riportate, l'inquinamento è sempre riferito ad un uso, diretto od indiretto, per il quale la risorsa ambientale viene destinata. Ad esempio, per quanto riguarda l'ambiente acquatico, i principali usi diretti da parte dell'uomo, che richiedono specifiche caratteristiche qualitative, sono l'uso irriguo, domestico, industriale, acquicoltura, ecc..



Un'acqua non idonea per la pesca o per gli usi potabili può esserlo invece per uso agricolo o raffreddamento. Pertanto, una particolare risorsa ambientale si dovrà definire inquinata solamente quando una o più sostanze tossiche per l'ambiente saranno presenti a livelli tali da pregiudicare l'uso che si vuole fare della risorsa stessa.

L'obiettivo che ci si prefigge in questo studio è quello di verificare se l'immissione, in acqua superficiale, di una o più sostanze pericolose per l'ambiente, sia in grado di pregiudicare l'uso più legittimo di tale risorsa ambientale, ossia il mantenimento della vita acquatica: in altre parole, la protezione delle specie e delle relazioni ecologiche esistenti nell'ambiente acquatico.

Esistono diverse tipologie di inquinamento.

Con riferimento all'estensione, possiamo distinguere tra inquinamento diffuso ed inquinamento puntuale.

L'inquinamento diffuso si verifica quando sostanze inquinanti immesse nell'ambiente interessano superfici estese, in modo spazialmente distribuito, ad intervalli temporali irregolari. Un esempio tipico di inquinamento diffuso è quello di origine agricola.

L'inquinamento puntuale è quello invece determinato da sorgenti localizzate, in grado di immettere sostanze inquinanti attraverso superfici limitate e ben localizzate.

Con riferimento alla durata, possiamo distinguere, inoltre, tra inquinamento acuto e cronico.

Parleremo di inquinamento acuto quando la sostanza chimica viene immessa nell'ambiente per un breve periodo di tempo (minuti-ore-giorni) ad alte concentrazioni, causando generalmente la morte di organismi viventi e la compromissione visibile ed immediata di parte dell'ecosistema; parleremo invece di inquinamento cronico, quando le sostanze vengono immesse a basse concentrazioni per lunghi periodi di tempo (settimane, mesi, anni), causando effetti ritardanti negli organismi, che spesso si presentano come malattie croniche, danni cromosomici, disfunzioni riproduttive e fisiologiche, ecc..

12.3.2 L'ecosistema e i comparti ambientali

Il sistema ambientale si può dividere in cinque comparti fondamentali: la troposfera, l'idrosfera, la pedosfera, i sedimenti e la biosfera o biomassa, costituita da tutti gli animali e le piante che vivono sul suolo, nel suolo, nell'acqua e nei sedimenti.

Nella tabella che segue vengono riportate le principali caratteristiche dei vari comparti che compongono il sistema ambientale.

In termini di circolazione di materia, è necessario considerare anche il ruolo svolto nell'ecosistema da ulteriori due sotto comparti, che sono le particelle sospese nell'atmosfera (il cosiddetto aerosol) ed i solidi sospesi nell'acqua.

Tabella 76: Comparti ambientali dell'ecosfera.

Sfera geochemica	Definizione e principali caratteristiche
Troposfera	Strato più basso dell'atmosfera, che ricopre la superficie terrestre per uno spessore variabile da 10 a 20 km (in funzione della latitudine). I continui rimescolamenti mantengono pressoché costante la sua composizione, indipendentemente dall'elevazione: azoto 78% (in volume) ossigeno 21% argon 0,9% anidride carbonica 0,03% neon 0,002% elio 0,0005%. Caratterizzata da elevata capacità di trasporto.
Idrosfera	Comprende tutte le acque terrestri (interne, sotterranee, marine). Volume totale circa $1,5 \times 10^9 \text{ km}^3$ (pari al 70% della superficie terrestre) Composizione variabile dalle acque dolci al mare. Capacità di trasporto elevata.
Pedosfera	Parte più superficiale della terra. Spessore variabile, da pochi centimetri sino a un metro e più. Composizione molto variabile. Capacità di trasporto praticamente nulla. Sede di fondamentali processi bio-ecologici (ad esempio, decomposizione di residui organici). A contatto con la biosfera.
Sedimenti	Strato superficiale che ricopre il letto dei fiumi e i fondali di laghi, mari ed oceani. Il contenuto di acqua e di ossigeno diminuisce scendendo in profondità nel sedimento. La maggior parte dei processi degradativi di norma avviene nei primi 5-10 cm. I sedimenti sono in genere il destino finale di molti composti, disciolti in acqua, che sedimentano (sinking) o vengono assorbiti e/o annichiliti nel sedimento stesso (buried). Nel sedimento avvengono importanti trasformazioni di tipo chimico-fisico, come ad esempio sequele di reazioni d'ossidazione-riduzione (con riciclo degli inquinanti), d'idrolisi e di "calmierazione" dell'emissione di nutrienti attraverso la formazione di complessi tra metalli/fosforo/acidi umici.
Biosfera	Si possono dare a questo termine due diversi significati: <ul style="list-style-type: none"> • Insieme di tutti gli organismi viventi presenti negli ecosistemi acquatici e terrestri (meglio definita come Biomassa Globale). • Sfera entro la quale si svolgono i processi biologici ed ecologici. Si estende in tutti i comparti precedenti, ad eccezione della litosfera.

Infatti, le particelle di aerosol presenti nella troposfera, la cui origine può essere sia di tipo naturale (ad esempio, particelle provenienti dal suolo e trascinate dal vento) che antropica (particelle solide e liquide provenienti da fumi di combustione), possiedono, per unità di massa, un'elevata superficie specifica e pertanto possono adsorbire tutti quegli inquinanti organici la cui tensione di vapore sia sufficientemente bassa, trasportandoli anche a notevoli distanze rispetto ai luoghi in cui sono stati prodotti.

I solidi sospesi nell'acqua, invece, rappresentano quella frazione particolata, in parte di origine minerale, in parte di origine organica, che, inizialmente disciolta nelle acque superficiali, col passare del tempo si deposita sul letto dei corsi d'acqua e sui fondali di mari, laghi ed oceani, concorrendo a seppellire i contaminanti nei sedimenti.



L'ecosfera dunque può essere considerata come un enorme reattore ambientale nel quale i vari comparti ambientali sono rappresentati da varie fasi (acqua, aria, suolo e sedimenti, nonché biomassa) tra le quali avvengono continui scambi di materia.

La conoscenza delle caratteristiche di questi comparti ambientali è indispensabile se si considera che il destino ambientale di una sostanza è controllato non solo dalle sue proprietà intrinseche, legate alla struttura molecolare ed atomica (solubilità nell'acqua o nei lipidi, tensione di vapore, ripartizione tra fasi dettata dal potenziale chimico ecc.), ma anche dalla natura dell'ambiente o matrice in cui la sostanza stessa viene scaricata (temperatura, velocità dell'aria, velocità dell'acqua, porosità dei mezzi, ecc.).

12.3.3 I fenomeni di trasporto dei composti nell'ambiente

Quando una sostanza viene immessa nell'ambiente attraverso uno qualsiasi dei comparti sopra considerati, essa tenderà a distribuirsi e a disperdersi in tutti gli altri, passando attraverso le interfacce intercompartimentali (gas-liquido, gas-solido, acqua-solido, e liquido o gas-membrana cellulare/citoplasma) con tempi e modi che saranno condizionati da vari processi (solubilizzazione, adsorbimento, volatilizzazione, ecc..).

Ciascuno di questi processi sarà determinato da un gradiente di concentrazione della sostanza nei due comparti attraverso i quali avviene lo spostamento. Si tratta cioè di un processo di trasporto per diffusione.

Il processo di diffusione avviene secondo la prima legge di Fick, espressa dalla seguente relazione:

$$J = -D \cdot \frac{dC}{dx}$$

dove:

J = velocità di diffusione o "diffusività";

D = coefficiente di diffusione molecolare, avente le dimensioni di una superficie/tempo.

DC/dx = gradiente di concentrazione che esprime il variare della concentrazione C della specie diffondente lungo una prefissata direzione e secondo un determinato verso, al variare della distanza (x) dalla sorgente o dalla zona di massima concentrazione.

Secondo la prima legge di Fick, quando tra due matrici ambientali si viene a formare, in una certa direzione x e per un certo composto, un gradiente di concentrazione, avrà origine un flusso netto di materia, che tenderà ad annullare la forza motrice, ossia il gradiente di concentrazione, che lo ha generato. In altre parole, il composto si sposterà dal comparto a maggior concentrazione verso quello a minor concentrazione, passando attraverso un'interfaccia intercompartimentale che provocherà una resistenza, espressa globalmente dal coefficiente D .

All'interno poi dei singoli comparti ambientali, la sostanza sarà soggetta a specifici fenomeni di trasporto e di trasformazione chimica in altri composti, che ne faranno variare la concentrazione iniziale nello spazio e nel tempo.

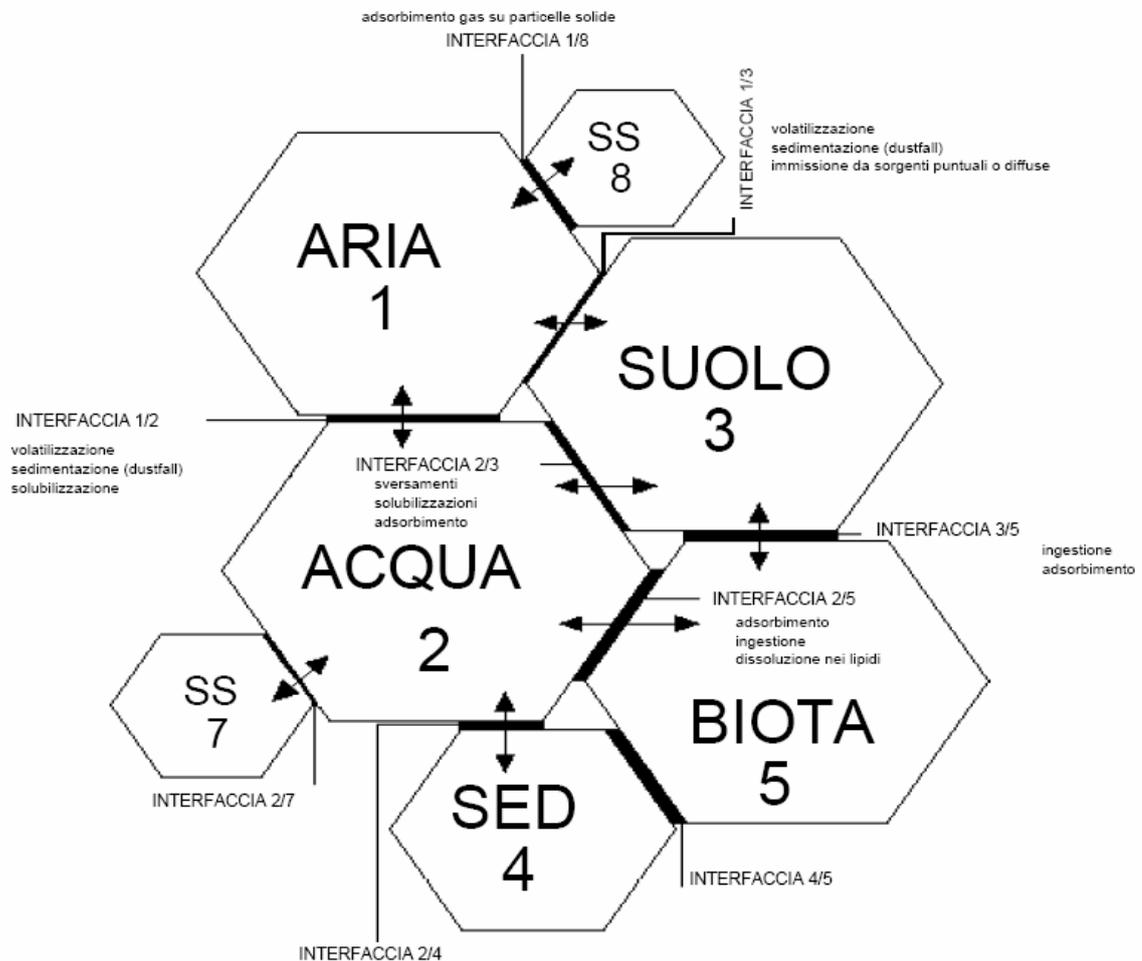


Figura 87: L'ecosfera e l'interazione tra le sue parti [57]

I processi di trasporto, che consentono il trasferimento di una sostanza da un punto all'altro all'interno dello stesso comparto ambientale, possono essere sia di tipo diffusivo che di tipo advettivo (flusso di massa). Per trasporto advettivo si intende lo spostamento di un composto dovuto ad un fenomeno di trascinamento da parte del mezzo, dotato di moto proprio, in cui il composto stesso si trova. Per avere un'idea di tale fenomeno, basti pensare a tutti quei composti organici adsorbiti alle polveri che vengono trascinate via dal vento in aria o da correnti marine e/o fluviali in acqua.

Poiché i trasferimenti per advezione sono molto più veloci di quelli che avvengono per diffusione, è chiaro che la circolazione dei composti nell'ecosfera sarà sicuramente veloce attraverso i comparti più mobili (ad esempio, acqua e aria), più lenta nei comparti meno mobili (ad esempio, i sedimenti profondi e gli strati profondi del sottosuolo).



12.3.4 La dinamica ambientale e i modelli multimediali

Per studiare la dinamica ambientale di un composto chimico, cioè il suo andamento dalla sua emergenza nell'ambiente al suo destino finale, si utilizzano dei modelli multimediali, ovvero delle entità matematiche che racchiudono informazioni sulle caratteristiche di ripartizione delle molecole organiche nei vari comparti ambientali e costituiscono uno tra i più efficaci strumenti per un'analisi integrata del complessivo contenuto informativo racchiuso nelle proprietà fisiche e chimiche delle sostanze e in una schematica descrizione dell'ambiente.

Si tratta generalmente di modelli semplici, che richiedono un numero di dati di input ridotto, basati su schemi concettuali e su algoritmi di facile comprensione e soluzione, che producono risultati facilmente gestibili e di semplice utilizzazione pratica, tanto da poter essere proposti per procedure ufficiali di valutazione del rischio chimico. La maggior parte di questi modelli deriva da quelli sviluppati all'Università di Toronto da Donald Mackay e collaboratori, basato sul concetto di "fugacità" (Mackay, 2001; Mackay et al., 1996 a,b,c). La fugacità è una quantità termodinamica che può essere definita come la tendenza di uno specifico composto chimico a sfuggire da una fase (ad esempio dall'acqua). Si misura in unità di pressione (Pa) e rappresenta la pressione parziale prodotta dalla sostanza in ciascuna fase di un sistema multicompartimentale. In condizioni di equilibrio, la fugacità è uguale in tutti i comparti del sistema, ma le concentrazioni sono diverse, determinate dalle diverse affinità della sostanza per i vari comparti.

Il criterio è quello di considerare tutto il sistema ecologico dei cinque compartimenti (acqua, aria, suolo, sedimento, biomassa) come un sistema in cui i vari inquinanti migreranno da un compartimento all'altro attraverso le interfacce raggiungendo, sia in condizioni d'equilibrio sia di non-equilibrio, concentrazioni che si possono predire in base alle caratteristiche chimiche e chimico-fisiche del composto stesso.

Se il composto non subisce processi chimici di degradazione (idrolisi, fotolisi, metabolismo, ecc.) è possibile, indipendentemente dai tempi, prevedere in modo semplice quale sarà la sua distribuzione nei vari comparti e sub-comparti all'equilibrio.

Se il composto subisce invece reazioni ambientali, si introdurranno le opportune correzioni quantitative.

Nei modelli più semplici si lavora su sistemi chiusi, con fasi in equilibrio, dove, con l'impiego di coefficienti di ripartizione e con i calcoli di "fugacità" si arriva alla valutazione della distribuzione della massa del contaminante tra i vari comparti ambientali a seguito di una singola immissione. Questo livello di complessità (Livello I) non tiene conto dei processi di degradazione e di trasformazione né di meccanismi di trasporto di massa entro o tra i vari comparti. Ipotizzando una data immissione pressoché istantanea di un composto inquinante nel sistema, il modello consente di calcolare le quantità presenti e le concentrazioni in ciascuno dei comparti ambientali. Il significato di tale modello risiede nel confronto complessivo delle proprietà di ripartizione delle molecole in un ambiente "ben miscelato" e in ultima analisi rappresenta il confronto dell'affinità della molecola per le diverse fasi.

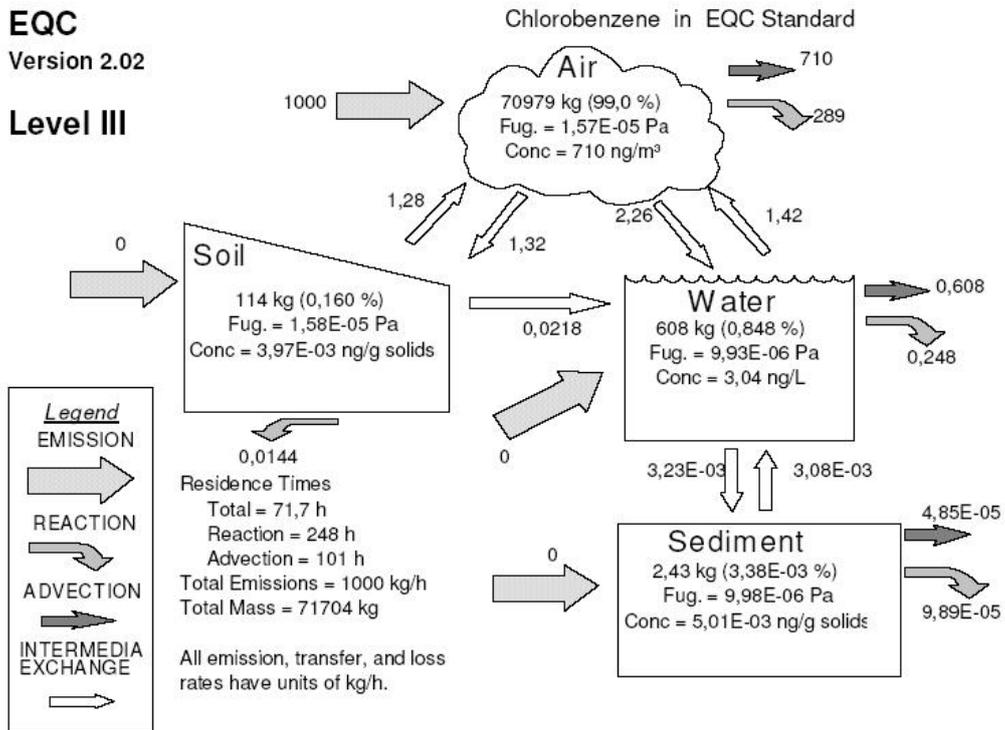
Ad un superiore livello di complessità (Livello II), vengono considerate emissioni continue di un composto che subisce varie trasformazioni chimiche e biologiche (ad esempio, idrolisi, ossidazione, biodegradazione) durante i meccanismi di trasporto advettivo.

Un ulteriore livello (Livello III), si avvicina sempre di più alle condizioni reali, in quanto prevede input in un sistema a stato stazionario in condizioni di disequilibrio fra le fasi ambientali (generate dall'esistenza di resistenze al movimento delle molecole all'interfaccia fra una fase ed un'altra) con trasformazioni e trasferimenti intercompartimentali. In questo modo si può valutare l'intensità dei fenomeni di trasporto fra le varie fasi.

L'ultimo livello (Livello IV) contiene le stesse caratteristiche di disequilibrio fra le fasi ambientali in condizioni, in questo caso, di stato non stazionario, ovvero quando l'immissione del composto nell'ambiente cambia nel tempo. Questo livello è pertinente, quindi, per composti che subiscono idrolisi, ossidazione ecc. e la cui emissione nell'ambiente è cessata ad un certo tempo. Il livello consente di valutare la loro persistenza e quanto tempo necessita perché si instaurino concentrazioni di un certo valore (limiti e/o standard di qualità).

Negli ultimi due livelli (III e IV) le immissioni di sostanze possono essere riferite ad un comparto singolo (ad esempio solo nel comparto aria) o a due o più comparti nello stesso momento. Il vantaggio di tale possibilità risiede nel fatto di poter valutare come potrebbe cambiare il destino ambientale di una sostanza variando il comparto di immissione, caratteristica che in alcuni casi può assumere una notevole rilevanza.

In particolare il modello EQC (Equilibrium Criterion) (Mackay et al., 1996 b) è composto di una serie di livelli di crescente complessità (dal livello I al III) ed è in grado di calcolare la ripartizione ed il destino ambientale di molecole di varie tipologie. In questo caso l'ambiente simulato è un tipico ambiente terrestre valutativo regionale avente di 105 km² con il 10% dell'area coperto dall'acqua. Si riportano nelle figure seguenti i risultati di simulazione (% di ripartizione nei quattro comparti principali) del clorobenzene nel livello III variando lo scenario di emissione (1000 kg/h solo in aria, solo in acqua, solo in suolo e solo in sedimenti).



Livello III - % nei comparti ambientali

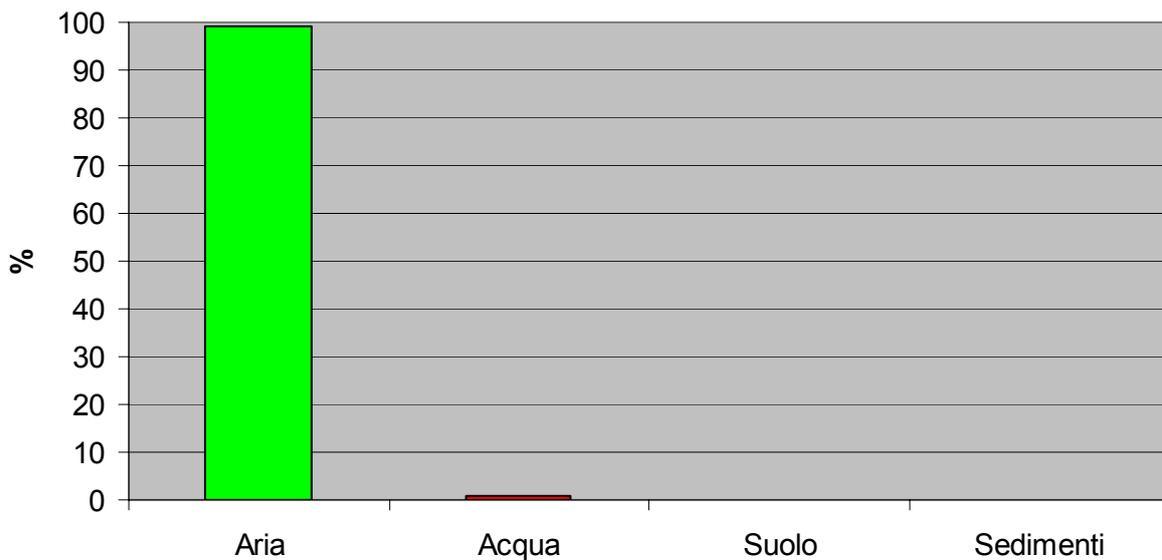
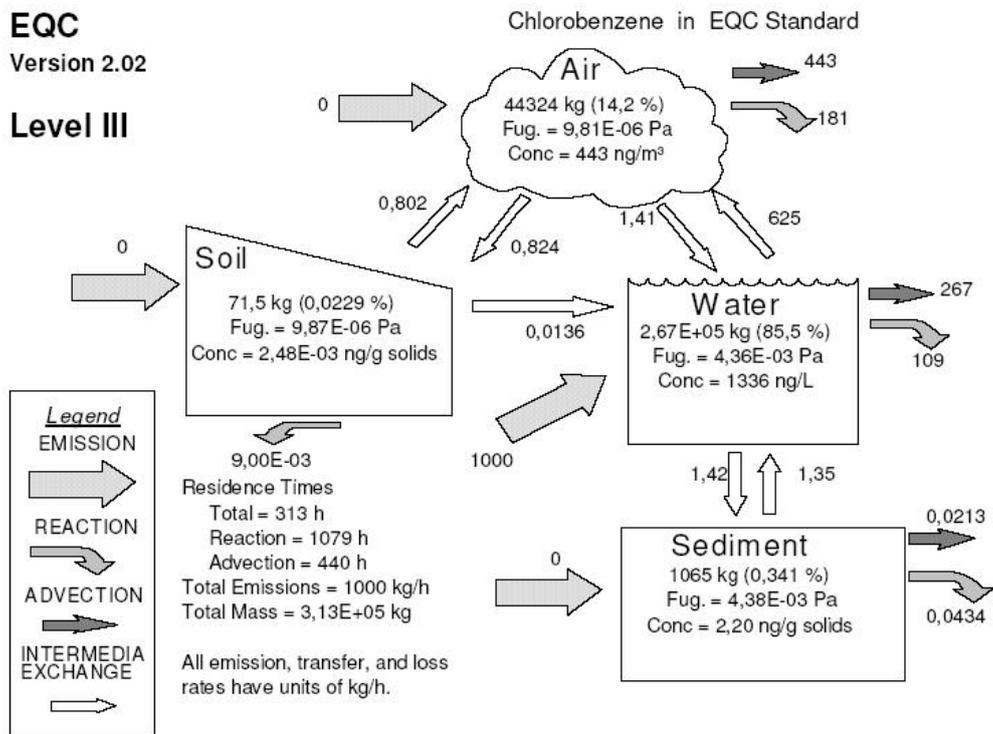


Figura 88: Emissione di clorobenzene nel solo comparto aria (portata di emissione pari a 1000 kg/h)



Livello III - % nei comparti ambientali

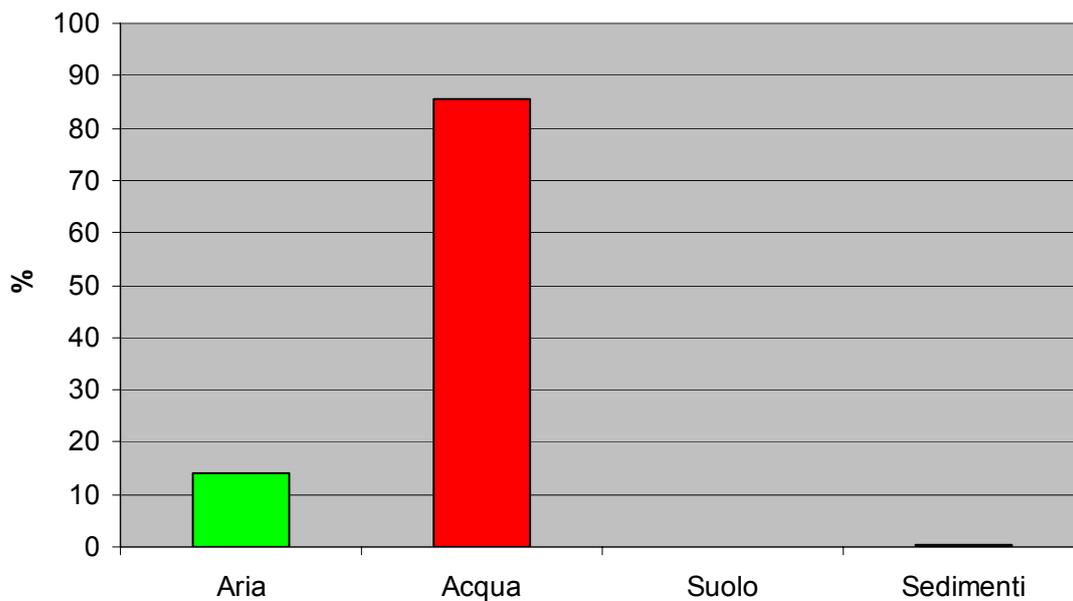
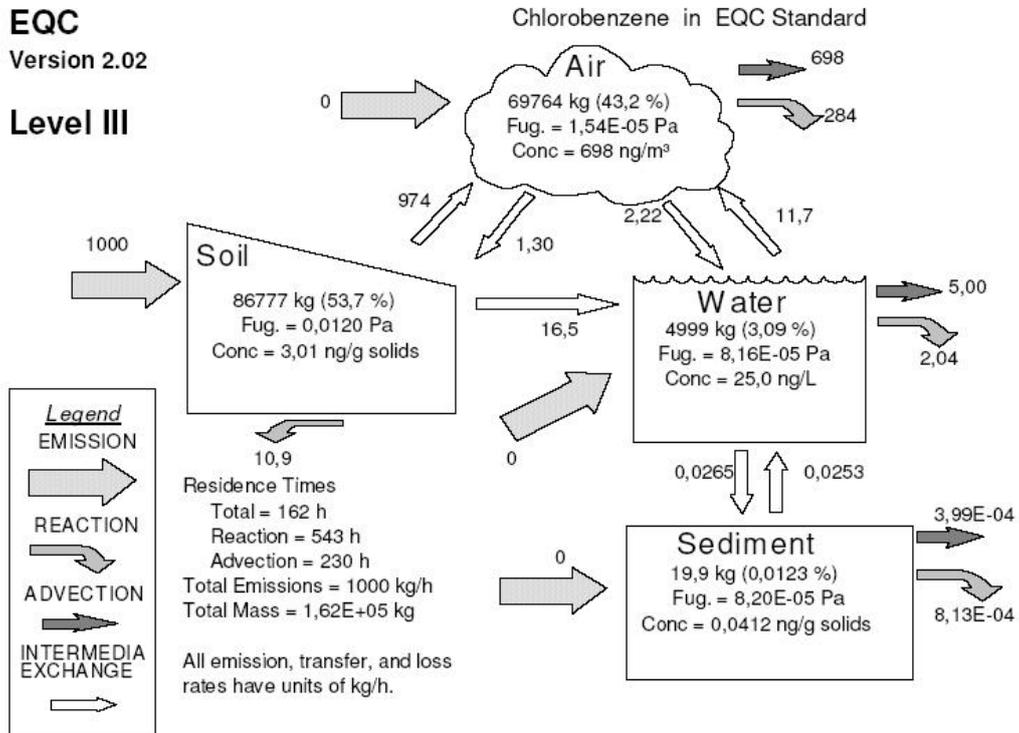


Figura 89: Emissione di clorobenzene nel solo comparto acqua (portata di emissione pari a 1000 kg/h)



Livello III - % nei comparti ambientali

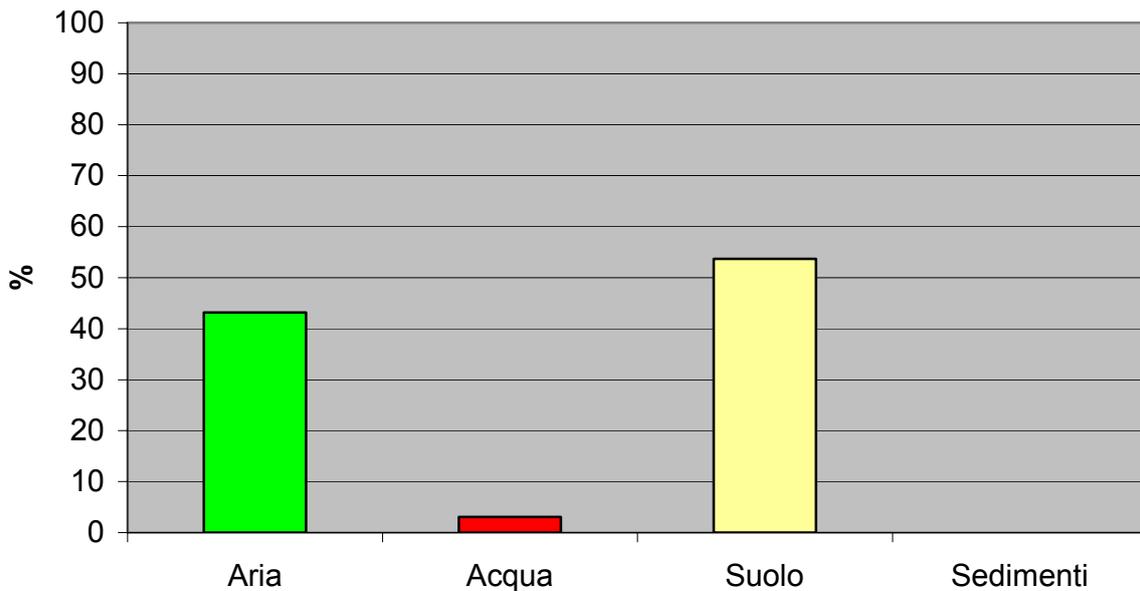
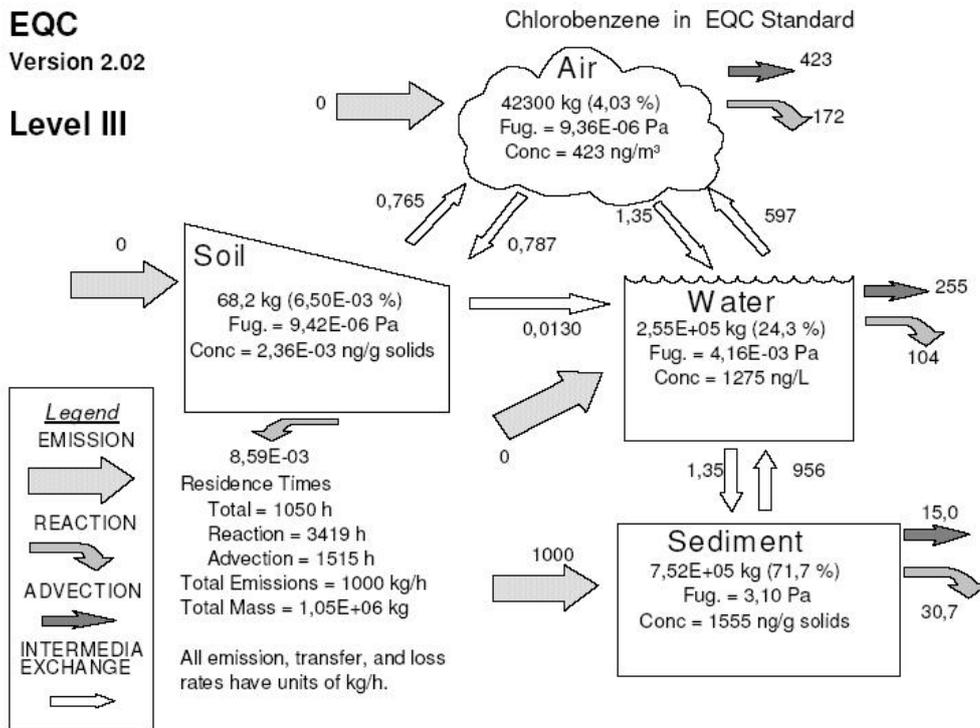


Figura 90: Emissione di clorobenzene nel solo comparto suolo (portata di emissione pari a 1000 kg/h)



Livello III - % nei comparti ambientali

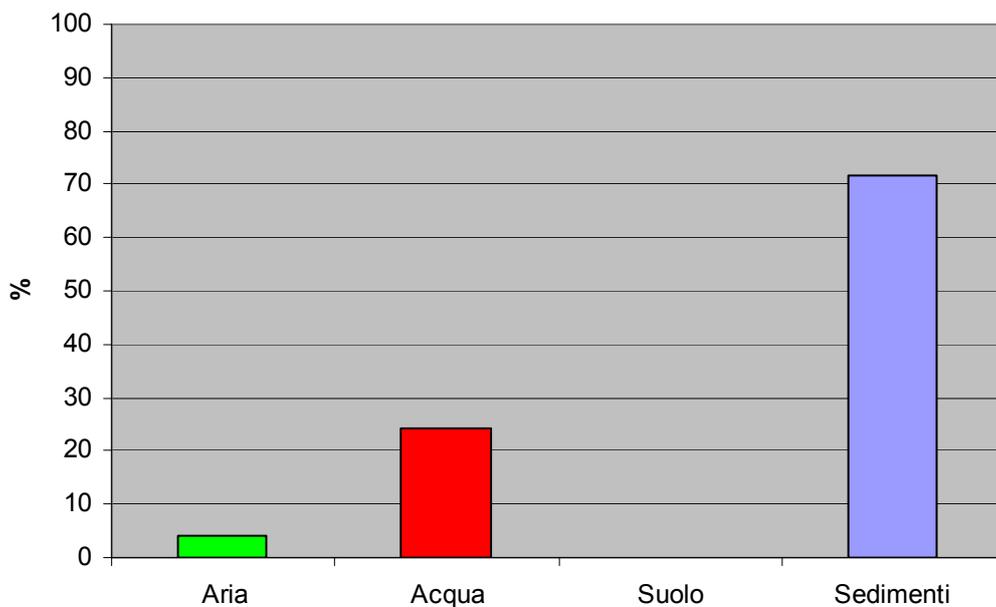


Figura 91: Emissione di clorobenzene nel solo comparto sedimento (portata di emissione pari a 1000 kg/h)



L'esempio dimostra che una sostanza volatile come il clorobenzene (tensione di vapore pari a 1580 Pa) è soggetta ad un destino ambientale diverso a seconda del comparto di immissione. Questo dipende, come detto precedentemente, dalle resistenze al trasporto che esistono fra i comparti.

Le informazioni che si ottengono con i modelli multimediali "valutativi" come EQC sono relative all'importanza che le diverse proprietà delle molecole hanno nel determinare la ripartizione, il trasporto e la trasformazione nell'ambiente. L'attenzione è focalizzata sulle molecole piuttosto che sull'ambiente. Questo approccio permette così di confrontare le molecole e le loro proprietà in un ambiente standardizzato. La valutazione può essere quindi condotta al di là delle singole realtà locali ed i risultati confrontati fra loro a livello internazionale.

Questi modelli, per quanto semplificati, costituiscono, inoltre, un utile strumento di screening iniziale in uno studio di rischio ambientale, dal momento che permettono di individuare, a seconda della modalità di immissione della sostanza nell'ambiente, il comparto ambientale più a rischio, sul quale poi si dovranno focalizzare le necessarie azioni di monitoraggio e contenimento.

Tuttavia, i dati di input richiesti da questi modelli, ovvero solamente le proprietà chimico-fisiche delle sostanze, non ne consentono una agevole applicazione a sistemi reali, caratterizzati da situazioni e condizioni ambientali ben specifiche.

Pertanto, i meccanismi distribuzione e destino ambientale di sistemi reali dovranno essere studiati più dettagliatamente con modelli di maggior complessità, i quali richiederanno, come dati di input, oltre alle proprietà molecolari della sostanza, anche i principali dati ambientali in grado di descrivere il sistema reale allo studio.

12.3.5 Ambito di applicazione dello studio: il comparto ambientale idrosfera

Nei paragrafi 12.3.2 e 12.3.3, si è visto che le sostanze hanno una diversa mobilità a seconda dei comparti ambientali in cui si trovano.

Le sostanze immesse nell'ambiente, pertanto, saranno soggette ad una circolazione che consentirà alle stesse di venire in contatto con l'ecosistema in tempi diversi a seconda del comparto allo studio.

In particolare, se il comparto in cui vengono immesse è caratterizzato da fenomeni di trasporto particolarmente veloci, come ad esempio la troposfera ed idrosfera, le sostanze compiranno, a parità di tempo, distanze maggiori, impattando porzioni di ecosistema decisamente più estese, con conseguenze ambientali più gravose.

Per questa ragione, il campo di applicazione del presente studio è riferito al comparto ambientale idrosfera. Esso è costituito dalle acque superficiali e dalle acque di falda; tuttavia, nel seguito della trattazione, considereremo solamente le prime, ritenute più vulnerabili rispetto alle seconde.

Infatti, le sostanze immesse nelle acque di falda saranno soggette ad un trasporto decisamente più lento di quello che avrebbero in acque superficiali, dal momento che il movimen-

to del mezzo in cui esse sono disciolte (acqua), nelle acque di falda, avviene in un ambiente poroso e caratterizzato da gradienti idraulici generalmente poco significativi.

Inoltre, le acque di falda sono comunque protette da una porzione soprastante di terreno insaturo il quale garantisce, nel caso di rilasci massivi di sostanze nell'ambiente, che i tempi di intervento siano decisamente più lunghi rispetto a quelli necessari per le acque superficiali.

12.3.6 Tipologie di danni all'ecosistema: la tossicità e i suoi effetti

Un tossico è una sostanza chimica che interagendo con le molecole di un sistema biochimico provoca effetto dannoso, diretto o mediato dai suoi metaboliti, con compromissione di una o più funzioni (respirazione, movimento, crescita, fotosintesi, riproduzione e sviluppo embrionale, sopravvivenza).

Affinché una sostanza possa esercitare un effetto tossico su una specie deve innanzitutto esistere su quella specie il bersaglio, il recettore con cui la sostanza è in grado di reagire (organo sensibile a quel tossico). Deve poter entrare in contatto e reagire con esso (esposizione dell'organismo al tossico) in quantità sufficiente da raggiungere il livello soglia (numero minimo di molecole di tossico necessario perché si manifesti l'effetto).

La scienza che studia sintomi, meccanismi e trattamenti degli avvelenamenti di persone e animali prende il nome di tossicologia. Nella tossicologia classica, l'organismo viene esposto direttamente al tossico, il quale viene generalmente introdotto in quantità nota (dose) nell'animale per via parenterale o sottocutanea. L'ecotossicologia studia gli effetti tossici degli agenti chimici e fisici in tutti gli organismi viventi, in modo particolare nelle popolazioni e comunità all'interno di ecosistemi definiti, inoltre studia il trasporto di questi agenti e le loro interazioni con l'ambiente, quindi il suo campo di applicazione è l'intero ecosistema.

In particolare, in tossicologia acquatica, gli organismi vengono esposti al tossico disciolto nel mezzo in cui essi vivono, ossia l'acqua, ma la dose che viene assorbita realmente dall'animale dipende dalla maggiore o minore affinità della sostanza con l'organismo stesso.

Si può comunque ritenere che l'esposizione, espressa in termini di concentrazione del mezzo, e la dose assunta dall'organismo siano direttamente proporzionali. Pertanto, le relazioni risposta/esposizione sono, a meno di una costante, uguali alle relazioni risposta/dose. La misura della risposta biologica (o danno) può avvenire solo dopo l'identificazione dell'effetto dovuto all'esposizione all'agente tossico. Spesso accade che ci si riferisca, erroneamente, all'effetto come alla quantificazione del danno (risposta) subito da un sistema biologico. Effetto e risposta in ecotossicologia possono essere definiti come segue:

- l'effetto indica il tipo di danno, ovvero la funzione biologica compromessa (come la sopravvivenza, la velocità di crescita);
- la risposta è la quantificazione dell'effetto, e viene generalmente espressa come percentuale di incidenza su un gruppo omogeneo di individui, esposto ad una stessa concentrazione di una data molecola.

Esiste una precisa relazione tra la dose di una sostanza e il manifestarsi di una risposta in un sistema biologico. Di norma, si può assumere che esista un livello di esposizione (geneticamente determinato) al di sotto del quale la presenza del tossico non determina alcuna rea-



zione da parte dell'organismo (stato fisiologico di salute). Basti pensare a sostanze naturali come alcuni metalli pesanti che esplicano un ruolo di micronutrienti, la cui assenza potrebbe addirittura provocare fenomeni di carenza.

Oltre tale concentrazione di soglia, si entra nel campo di rischio entro la quale l'organismo, mettendo in atto una serie di meccanismi fisiologici di resistenza e difesa (detossificazione, escrezione), riesce a compensare, attraverso un maggior dispendio energetico, il fattore che tende a modificare la condizione di equilibrio ottimale (stato fisiologico di sforzo). Oltre un certo limite d'intensità dello stimolo, i meccanismi di compensazione non risultano più efficaci a contrastare l'azione tossica (stato fisiologico di intossicazione), pertanto, hanno origine manifestazioni croniche e, a dosi più elevate, fenomeni di tipo acuto.

Si deve comunque sottolineare che la risposta biologica non dipende solamente dal livello di esposizione, che produce la dose assunta dall'organismo, ma anche dal tempo di esposizione (o durata).

Le tre variabili di stato, che sono quindi risposta biologica, concentrazione di esposizione e durata, sono correlate tra loro in maniera tale da ottenere la superficie riportata in figura seguente, che è valida solamente se sussistono le seguenti tre condizioni:

- l'effetto osservato è stato causato dalla sostanza cui è stato esposto l'organismo;
- la % di incidenza varia in funzione del livello e del tempo di esposizione;
- la dose assunta è direttamente proporzionale al livello di esposizione.

Tale superficie solitamente viene ridotta bidimensionalmente, tenendo costante una delle tre variabili e costruendo così quella che viene comunemente chiamata curva di tossicità.

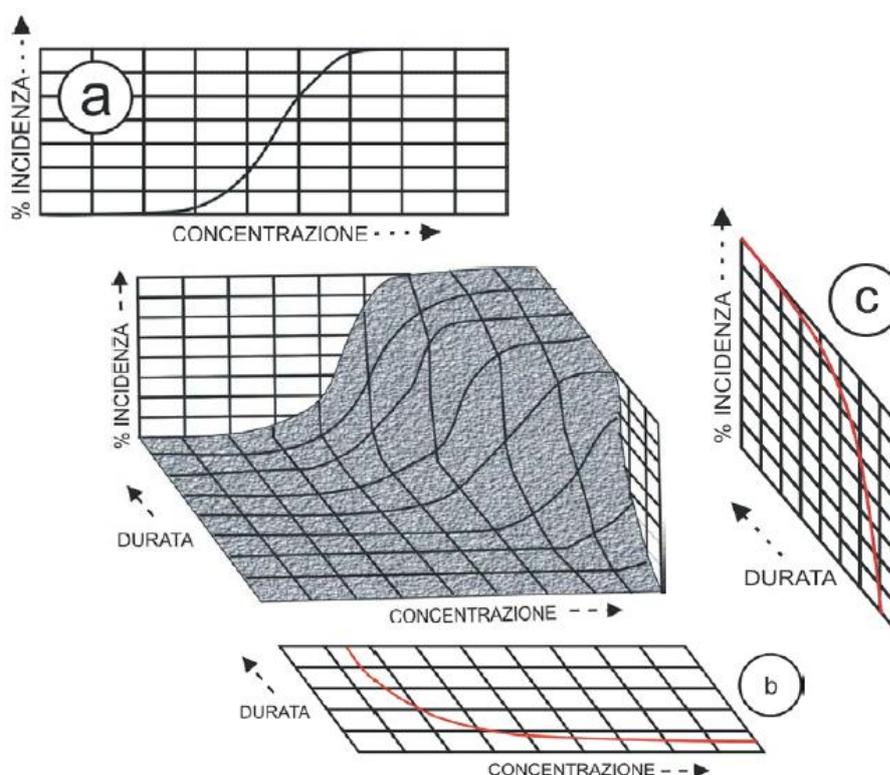


Figura 92: Superficie concentrazione/durata/risposta.^[63]

La risposta è la quantificazione dell'effetto e viene espressa come percentuale d'incidenza in una certa popolazione. Nella Figura 91, in a) la durata è costante, ne risulta la relazione classica % di incidenza/concentrazione (correntemente detta curva concentrazione/risposta). In b) la risposta (espressa con la % di incidenza) è costante: si ottiene la curva durata/concentrazione (in questo caso la durata rappresenta il tempo necessario affinché l'effetto si manifesti). In c) è tenuta costante la concentrazione del tossico ^[63].

A seconda di come variano la concentrazione e la durata di esposizione, si parlerà di tossicità acuta quando l'organismo esposto rimane a contatto per un breve periodo di tempo (minuti-ore-giorni) con alte concentrazioni di sostanza, mentre si parlerà di tossicità cronica, quando l'organismo viene esposto a basse concentrazioni per lunghi periodi di tempo (settimane, mesi). È necessario puntualizzare che ciò che caratterizza l'esposizione acuta o cronica non è la durata in assoluto, ma la durata in relazione al ciclo vitale dell'organismo. Ad esempio, nel caso della tossicità acquatica acuta, si parlerà di minuti nel caso di microrganismi, di ore nel caso dei pesci.

In relazione all'effetto derivante da un'esposizione all'agente tossico, si dovrà distinguere tra:

TOSSICITÀ ACUTA: azione tossica i cui effetti si manifestano velocemente;

TOSSICITÀ CRONICA: azione tossica i cui effetti si manifestano dopo un lungo periodo di tempo;

TOSSICITÀ LETALE: azione tossica risultante nella morte dell'organismo;

TOSSICITÀ SUBLETALE: azione tossica risultante in effetti per l'organismo diversi dalla morte, ma che potrebbero risultare letali per la popolazione.

È un errore comune trovare usati come sinonimi i termini acuto/letale ed altrettanto i termini cronico/subletale. Infatti ci sono numerosi esempi di effetti tossici subletali che si manifestano velocemente e di organismi che muoiono solo dopo prolungati periodi di esposizione ad un tossico. È quindi corretto parlare di TOSSICITÀ ACUTA SUBLETALE E LETALE, TOSSICITÀ CRONICA SUBLETALE E LETALE ed è perciò importante discriminare correttamente tra questi diversi casi.

La tossicità è influenzata da una serie di fattori, tra i quali:

- fattori legati all'esposizione
- fattori legati al tossico
- fattori ambientali
- fattori biologici

12.3.6.1 Fattori legati all'esposizione

La tossicità è influenzata non solo dalla durata, ma anche dalla frequenza di esposizione: mentre infatti un'esposizione unica ad elevata concentrazione può avere effetto immediato e di grande entità, due successive esposizioni, cumulativamente uguali alla precedente, possono avere effetto minore o nullo, in quanto, nel secondo caso, nell'intervallo tra le due esposizioni, può intervenire ed agire in modo efficace l'attività detossificante (complessazione, metabolizzazione, deposito) dell'organismo. Inoltre, la tossicità è legata anche al tipo di esposi-



zione: una stessa quantità di tossico può determinare effetti molto diversi in relazione alla forma in cui si trova nell'ambiente: da questa dipende la sua biodisponibilità e di conseguenza diverse possono essere le vie di esposizione e gli organismi bersaglio.

12.3.6.2 Fattori legati al tossico

Poiché la tossicità non è altro che il risultato di reazioni chimiche tra la sostanza in esame e le strutture molecolari degli organismi viventi, è facile supporre che anche le caratteristiche intrinseche della sostanza (peso molecolare e struttura chimica) giochino un ruolo fondamentale nella definizione della tossicità: ad esempio, quando il peso molecolare è particolarmente elevato, la probabilità per la molecola di raggiungere il bersaglio è bassa, in quanto difficilmente riesce a superare le membrane biologiche (eccetto sostanze altamente lipofile). Esiste cioè una specificità tra la struttura della molecola del tossico e quella del recettore e cambiamenti anche minimi nella struttura della molecola, come l'aggiunta e la sostituzione di determinati gruppi in una serie di molecole congeneri, possono alterarne anche in modo determinante l'effetto biologico.

Il problema va affrontato su basi quantitative, attraverso l'approccio del QSAR (Quantitative Structure Activity Relationship), che rappresenta una branca della Ecotossicologia con lo scopo di quantificare, per mezzo di un'equazione matematica, l'effetto prodotto su una struttura biologica da parte di diverse sostanze in funzione di caratteristiche strutturali o di proprietà chimico-fisiche, esprimibili anch'esse in termini quantitativi. Il vantaggio che ne deriva è notevole, se si pensa che con tale approccio è possibile valutare in termini previsionali il livello di tossicità di una serie di molecole che differiscono tra loro per qualche gruppo chimico, senza necessariamente dover effettuare saggi di tossicità per ciascuna di esse.

Interviene successivamente anche la selettività di azione del tossico: si parlerà di tossico selettivo, quando ha un'azione specifica nei confronti di un certo tipo di cellule o tessuti (bersaglio specifico), mentre si parlerà di tossico non selettivo, quando agisce a livello di cellule e tessuti diversi.

Anche lo stato chimico-fisico in cui si trova la molecola è determinante per la definizione della sua tossicità: i metalli pesanti, ad esempio, possono esistere in un diverso stato di ossidazione, in forma disciolta, colloidale o legati a particolato; come ioni semplici o complessi inorganici od organici. Chiaramente, ciascuna di queste forme avrà differenti proprietà tossiche.

Quanto detto finora si riferisce alla tossicità determinata dall'esposizione ad una singola sostanza. In realtà, nell'ambiente, spesso si verifica la presenza simultanea di più tossici, i cui effetti possono essere additivi, sinergici o antagonisti. Questo è un fattore che va tenuto in considerazione, in quanto spesso gli standard di qualità, definiti sulla base delle concentrazioni di non effetto valutate grazie ad esposizioni a lungo termine al singolo tossico, non necessariamente sono in grado di proteggere gli organismi, dato che, il biota acquatico è in genere esposto a diversi inquinanti contemporaneamente.

12.3.6.3 Fattori ambientali

I fattori ambientali, quali ad esempio la temperatura, il pH, la durezza, la salinità, ecc., influenzano sia la forma chimico-fisica della sostanza (quindi la biodisponibilità e l'attività biologica) sia la sensibilità degli organismi.

12.3.6.4 Fattori biologici

La tossicità è definita anche dalle caratteristiche degli organismi bersaglio: lo stato fisiologico e nutrizionale (dal momento che la debilitazione aumenta la sensibilità), le reazioni comportamentali e gli adattamenti morfo-fisiologici, l'età (gli organismi giovani sono in genere i più sensibili a causa delle minori dimensioni e del minore sviluppo dei meccanismi di detossificazione), sesso (gli organismi di sesso maschile sono in genere più resistenti), efficacia dei sistemi di detossificazione ed escrezione.

I fattori biologici possono essere interspecifici, ossia variabili a seconda della specie esposta. Ciascuna specie è infatti sensibile ad una sostanza in maniera differente dalle altre, perché geneticamente è definita la sensibilità della specifica specie. Sono, ad esempio, geneticamente definiti la presenza dei recettori, delle vie di accesso e di trasporto e dei meccanismi di detossificazione in una specie. Le differenze di sensibilità alle diverse categorie di sostanze tossiche si accentuano nel caso di organismi lontani nella scala evolutiva.

Ma i fattori biologici possono essere anche intraspecifici, ossia variabili all'interno di un gruppo di individui della stessa specie. Infatti, la variabilità genetica e biologica (età, sesso, stato di salute) determina una loro diversa risposta quantitativa ad una certa concentrazione di tossico. I giovani sono in genere molto più sensibili degli adulti in quanto i sistemi di detossificazione non sono ancora completamente sviluppati pertanto l'effetto sarà tanto maggiore quanto più precoce lo stadio di sviluppo.

Le popolazioni naturali sono in genere meno sensibili all'inquinamento di quelle allevate in laboratorio a causa dell'adattamento evolutivo (selezione naturale degli organismi geneticamente più adatti) e dell'acclimatazione alle condizioni ambientali. Pertanto, nell'impiego di popolazioni per la valutazione della tossicità in laboratorio, quanto più gli individui saranno omogenei da un punto di vista genetico e fisiologico, tanto più le differenze di risposta al tossico saranno minime e tanto più affidabile sarà quindi la stima dell'effetto che si vuole calcolare. È inoltre necessario impiegare organismi sani, omogenei da un punto di vista biologico e non sottoposti a stress di alcun genere.

12.3.7 I test di tossicità sulle singole specie

Lo scopo dei test di tossicità condotti su una singola specie è quello di determinare, in condizioni sperimentali standardizzate, il range di concentrazione di una sostanza o di una miscela di sostanze che è in grado di produrre uno specifico tipo di effetto, definito come "en-



dpoint”, che può essere sia di tipo acuto che cronico, facilmente osservabile e quantificabile in un campione di organismi scelto come rappresentativo dell'intera specie reale.

Per quanto si possa studiare come varia la risposta degli organismi esposti ad una data concentrazione di tossico al variare del tempo di esposizione, generalmente si vanno a studiare le curve concentrazione-risposta: cioè si valuta come varia la risposta (espressa come % di incidenza dell'effetto) degli animali assunti come campione della popolazione ed esposti a concentrazioni progressivamente crescenti di tossico.

Questo tipo di relazione si estende a tutti i tipi di risposta ed implica che, per ogni tossico, esista una concentrazione “soglia”, al di sotto della quale non si hanno effetti dannosi.

La curva concentrazione-risposta è tipicamente:

- sigmoide, dal momento che le risposte osservate ad ogni singola concentrazione sono cumulative;
- asintotica, in quanto tutte le concentrazioni sotto il livello soglia non danno effetto (% effetto = 0), mentre oltre una certa concentrazione la % di effetto è massima (100%).

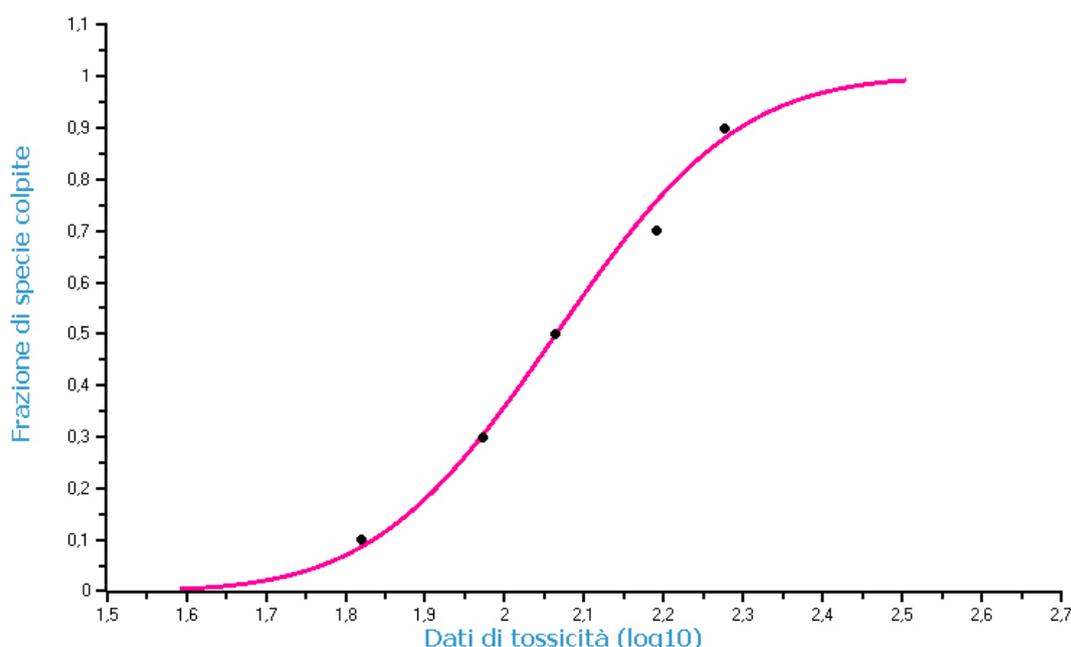


Figura 93: Curva risposta/concentrazione a durata costante.

A livello sperimentale, molti sono gli endpoint che si possono prendere in considerazione. L'ideale sarebbe conoscere ed evidenziare l'effetto a livello molecolare, ma ciò non è semplice da realizzare, bisogna allora prendere come endpoint qualche parametro sicuro, facilmente osservabile, misurabile, biologicamente significativo e riproducibile.

L'endpoint più comunemente utilizzato è la mortalità che consente di comparare la tossicità di molecole che hanno diversi meccanismi d'azione e che è indubbiamente una misura precisa ed inequivocabile.

Ma per valutare effetti subletali possono essere utilizzati anche altri endpoint:

- Immobilizzazione;
- Effetti sulla riproduzione (% di uova fecondate o di embrioni anomali);
- Effetti sulla crescita degli individui (lunghezza, peso);
- Alterazione di parametri metabolici o fisiologici (ad esempio, respirazione);
- Alterazione di caratteristiche comportamentali.

Sono tutte risposte misurabili e trasformabili in % di incidenza quando confrontate con le risposte dei "controlli" (organismi non esposti al tossico ma solo al mezzo usato per la diluizione del tossico): si confrontano, cioè, le risposte di organismi non esposti al tossico con quelle di organismi esposti e si determina se le differenze rilevate sono statisticamente significative.

Qualunque sia l'endpoint scelto, la relazione concentrazione-risposta ha comunque un andamento sigmoide.

Esistono una serie di saggi di tossicità standardizzati secondo procedure ufficiali accettate a livello Europeo:

- Tossicità acuta su pesci;
- Tossicità acuta su Daphnia;
- Inibizione della crescita algale;
- Saggio a breve termine su embrioni di pesci;
- Saggio di crescita su stadi giovanili di pesci;
- Saggio di riproduzione su Daphnia;
- Saggio di bioaccumulo in flusso continuo su pesci.

È importante sottolineare che, mentre nel caso di esposizione ad un tossico attraverso la dieta, la tossicità può essere espressa come quantità di tossico assunta dall'organismo, rapportata al peso corporeo ($LD_{50} = \text{mg/kg bw}$ mg di tossico per kg di peso corporeo (body weight) dell'organismo), nel caso di esposizione ambientale la tossicità viene espressa in termini di concentrazione (peso/volume o peso/peso) del tossico nel mezzo (acqua, suolo). Ad esempio $LC_{50} 96h = \text{mg/L}$, mg/kg .

12.3.7.1 Test di tossicità a breve termine (acuti)

Per tossicità acuta si intende l'insorgenza dell'effetto, dopo l'esposizione di un organismo, in un breve lasso di tempo (generalmente un arco temporale ridotto rispetto al ciclo di vita dell'organismo saggiato). L'obiettivo dei test di tossicità acuta è quello di misurare l'effetto dovuto all'esposizione di una certa sostanza, la cui durata sia compresa tra 15 minuti e 96 ore.

I test di tossicità acuta più utilizzati sono i seguenti:

- 96 ore per pesci;



- 48 ore per crostacei planctonici;
- 15-30 minuti per microrganismi.

I saggi di tossicità acuti sono impiegati per:

- definire l'attività biologica di sostanze di nuova introduzione o rilevate nell'ambiente
- classificare le sostanze
- trarre informazioni sugli effetti a breve termine di immissioni più o meno accidentali di contaminanti nell'ambiente acquatico (sostanze pure, effluenti, contaminanti).

Gli indici di tossicità stimati sono:

- LC50 (Lethal Concentration 50; concentrazione letale mediana) = Concentrazione letale per il 50% degli organismi di una data specie in condizioni sperimentali controllate. Corrisponde alla mediana della distribuzione (normale) della sensibilità degli organismi. Deve essere sempre riferita al tempo di esposizione (es. LC50 96h);
- EC50 (Effective Concentration 50; concentrazione efficace mediana): rappresenta la concentrazione che produce nel 50% degli individui esposti effetti diversi dalla morte (immobilizzazione, arresto della crescita, ecc...) Deve essere anch'essa riferita al tempo di esposizione.

Tali parametri vengono generalmente calcolati trasformando i dati sperimentali, originariamente espressi come % di incidenza, in Probit e riportando le dosi o concentrazioni in passo logaritmico.

In questo modo si trasforma la curva di tossicità sigmoide in una retta chiamata curva Log-Probit.

I valori di EC50 e LC50 vengono stimati con relativi parametri di dispersione (ad esempio, i limiti fiduciali al 95%).

12.3.7.2 Test di tossicità a lungo termine (cronici)

Nei saggi di tossicità cronica, viene calcolato quel particolare livello di esposizione massimo che traccia il confine tra livelli efficaci e livelli non efficaci per tempi di trattamento lunghi, tali da coprire una parte significativa del ciclo vitale o l'intero ciclo vitale o più cicli riproduttivi dell'organismo saggiato (e quindi anche gli stadi di sviluppo più sensibili, tipo stadi larvali ed embrionali). Lo scopo è quello di individuare le concentrazioni in corrispondenza delle quali si osservano effetti subletali di vario tipo: ad esempio, effetti sulla velocità di crescita, sulla riproduzione, sullo sviluppo embrionale, ecc..

Chiaramente, le concentrazioni efficaci risultanti da tali test sono molto più contenute di quelle risultanti dai test di tossicità a breve termine.

Una volta scelto l'effetto subletale da stimare, si ottengono livelli di esposizione efficaci e livelli non efficaci, attraverso i quali si determinano i seguenti parametri:

- LOEC (Lowest Observed Effect Concentration = concentrazione minima efficace) o, più genericamente, il LOEL (Lowest Observed Effect Level) = Rappresenta il più basso livello (concentrazione o dose) al quale si è osservato un effetto. Deve sempre

essere riferito alle specifiche condizioni sperimentali e non rappresenta un effettivo livello di sicurezza.

- NOEC (No Observed Effect Concentration = concentrazione massima non efficace) o, più genericamente il NOEL (No Observed Effect Level) = Rappresenta il più alto livello (concentrazione o dose) al quale non si è manifestato alcun effetto. Deve sempre essere riferito alle specifiche condizioni sperimentali.

La durata dei test di tossicità cronica è legata alla specie testata: per la pulce d'acqua, *Daphnia magna*, 21 giorni sono sufficienti per osservare gli effetti su più generazioni, mentre nel caso dei pesci i saggi devono essere di durata maggiore, in modo da poterne osservare la crescita, lo sviluppo e la produzione almeno della prima generazione.

L'elaborazione dei dati sperimentali ottenuti con tali test differisce da quella impiegata in tossicologia acuta: in questo caso, si tratta di discriminare quanto la risposta biologica osservata nei trattati risulti significativamente diversa da quella dei controlli. Si tratta, in pratica, di condurre un'analisi della varianza (dopo opportuna trasformazione dei dati sperimentali) tra controlli e trattati, analisi che permette di individuare quali differenze di risposta ottenute nei diversi livelli di trattamento risultino statisticamente significative e quali no.

I maggiori problemi nella conduzione dei test di tossicità a lungo termine sono:

- Tempi lunghi e pertanto costi elevati di personale per la manutenzione degli acquari, ecc.;
- Difficoltà a mantenere costanti le condizioni sperimentali per tutta la durata dell'esperimento con conseguenti rischi di fallimenti;
- Difficoltà nel discriminare le risposte "patologiche" da quelle "fisiologiche". Si rende necessario pertanto condurre esperimenti con moltissime repliche sia per i trattamenti che per i controlli per poter ottenere endpoint sicuri, inequivocabili.

Possibili forme di distorsione delle prove di tossicità sono:

- l'impiego di un basso numero di animali può portare a valutazioni di tipo ottimistico.
- l'insorgenza di effetti a basse concentrazioni può confondersi con le risposte dei controlli
- il trasferimento dei risultati ricavati dal campione sperimentale all'intera popolazione (inferenza statistica)
- l'estrapolazione dei risultati conseguiti con una specie ad altre.

Nella valutazione della soglia di tossicità non sempre si procede sperimentalmente. Data la difficoltà di conduzione, la complessità, i tempi lunghi e i costi dei test cronici, sono stati fatti degli studi con l'obiettivo di trovare, per le diverse specie, la relazione tra la tossicità acuta e quella cronica che consentisse di ricavare i dati della seconda dalla prima. È stato individuato un "fattore di applicazione" o "AF", definito come rapporto tra una soglia di tossicità cronica, ed una LC50, ad esempio la 96 h LC50.

$$AF = \frac{LOEC}{96hLC_{50}} \text{ oppure } AF = \frac{NOEC}{96hLC_{50}}$$



Si assume che il valore del fattore di applicazione sia costante per ogni sostanza indipendentemente dall'organismo considerato; pertanto, il valore di AF ricavato sperimentalmente per una specie può essere applicato anche ad altre specie acquatiche mediante le corrispondenti relazioni:

$$LOEC = AFLC_{50} \text{ oppure } NOEC = AFLC_{50}$$

12.3.8 La PNEC: concentrazione di salvaguardia per le specie

Abbiamo visto nel paragrafo precedente, che i risultati forniti dalla sperimentazione, limitatamente ai saggi di tossicità cronica disponibili, sono un livello di non effetto osservato NOEL e un livello minimo per il quale viene osservato un effetto statisticamente significativo LOEL.

Purtroppo però, le concentrazioni LOEL e NOEL sono semplicemente identificate con le concentrazioni sperimentalmente utilizzate, ma non con punti reali della relazione causa – effetto. Ad esempio, se la sperimentazione prevedeva concentrazioni (unità arbitrarie) pari a 1000, 500, 250, 125, 62,5 e 0 (controllo) e se l'analisi statistica indica che la concentrazione 62,5 non è distinguibile dal controllo, ma la concentrazione 125 dà un effetto statisticamente significativo, si avrebbe LOEL = 125 e NOEL = 62,5. Non si ha però nessuna indicazione nel campo compreso tra 62,5 e 125. Una successiva sperimentazione, con concentrazioni 100, 75, 50, 25, 0, potrebbe, infatti, produrre una NOEL di 25 ed una LOEL di 75, e così via cambiando il piano sperimentale di indagine.

È chiaro quindi che il reale livello di non effetto, denominato **NEC (No Effect Concentration)**, è impossibile da determinare sperimentalmente, anche se di sicuro è compreso tra i valori di NOEC e LOEC determinati sperimentalmente:

$$NOEC < NEC < LOEC$$

Pertanto il valore di NEC può essere solamente stimato, a differenza dei valori di NOEC e LOEL: per questo motivo, si parla più correttamente di una **prevedibile NEC (PNEC = Predicted No Effect Concentration)**.

Poiché i valori di NOEL e LOEL sono specifici per la singola specie, anche la PNEC sarà riferibile ad una sola specie. Tuttavia, dal momento che molto spesso, in uno studio di ecotossicologia, si vuole tutelare un intero ecosistema, e quindi non solo una singola specie, il parametro PNEC viene prevalentemente utilizzato per sistemi multispecie e viene determinato attraverso la metodologia dei fattori di sicurezza, oppure attraverso metodi di estrapolazione statistica (SSD).

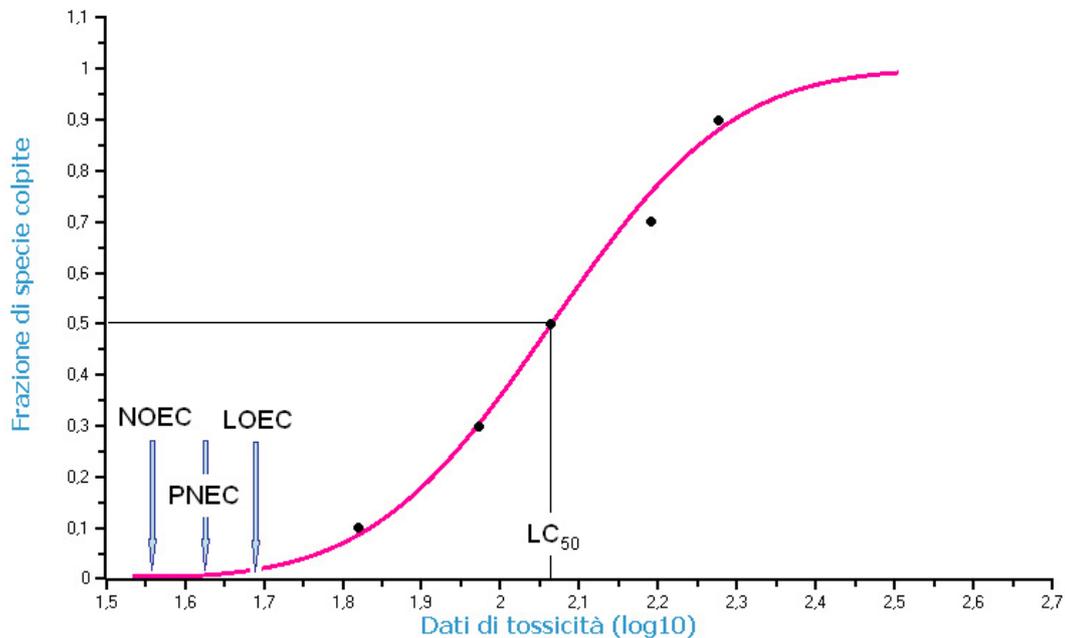


Figura 94: risposta/concentrazione con indicati LC₅₀, NOEC, LOEC e PNEC.

12.3.9 Stima della PNEC dell'ecosistema attraverso i fattori di sicurezza

Quando sono disponibili valori di tossicità acuta e cronica per meno di 4 gruppi tassonomici, per la determinazione del valore di PNEC, vengono utilizzati i fattori di sicurezza, derivati dal documento della Comunità Europea "Technical Guidance Document on Risk Assessment".

I fattori di sicurezza sono sostanzialmente dei coefficienti numerici che, applicati ad un dato ecotossicologico determinato sperimentalmente, permettono di determinare il livello di non effetto per l'intero ecosistema.

Qualora, siano disponibili solamente valori di tossicità acuta, si dovrà applicare, al più basso valore di L(E)C₅₀ tra i dati tossicologici disponibili, un fattore pari a 1000, indipendentemente dal fatto che le specie testate siano o meno organismi standard. Invece, un fattore di sicurezza più basso viene applicato al valore più basso di NOEC derivato da studi cronici su organismi rilevanti.

Per alcuni composti, può essere disponibile un gran numero di valori validati di tossicità acuta L(E)C₅₀. In tal caso, se più di un valore di L(E)C₅₀ è disponibile per la stessa specie e per lo stesso endpoint, viene proposto di calcolare la media geometrica. In ogni caso, prima di procedere a questo calcolo, si dovrebbero analizzare attentamente le condizioni in cui sono stati condotti i test sperimentali, al fine di individuare le motivazioni che possano giustificare le differenze di risposta della stessa specie nei test effettuati.



È importante sottolineare che, per ottenere un quadro esauriente degli effetti sugli ecosistemi acquatici, il documento della Comunità Europea considera saggi su organismi rappresentativi dei principali anelli delle catene trofiche:

- Produttori primari (microalghe);
- Consumatori primari (microcrostacei planctonici, esempio *Daphnia magna*);
- Consumatori secondari (pesci).

Il test di inibizione della crescita algale è sostanzialmente un test multigenerazionale. Comunque, per le finalità intrinseche al metodo dei fattori di sicurezza, il valore di EC50 derivante da tale test viene trattato come un valore di tossicità acuta. Il valore di NOEC derivante da tale test può essere utilizzato come un valore addizionale di NOEC, nel caso in cui siano disponibili altri dati su tossicità cronica.

In generale, un valore di NOEC riferito ad una specie algale non dovrebbe essere utilizzato, a meno che non sia supportato anche da valori di tossicità cronica NOEC di specie appartenenti ad altri livelli trofici.

Comunque, se i risultati del test di tossicità acuta sulle alghe sono più sensibili tra tutti quelli derivanti dagli altri test di breve durata, il valore di NOEC derivante da un test su alga dovrebbe essere supportato dai risultati di un altro test condotto su una seconda specie di alga.

I fattori di sicurezza di seguito riportati dovrebbero essere considerati come fattori del tutto generali che, in determinate circostanze, possono anche variare. Infatti, i fattori di sicurezza possono essere modificati, per via di una o più delle seguenti motivazioni:

- evidenze relative a composti strettamente correlati, da un punto di vista strutturale, a quello in esame, possono dimostrare che può essere appropriato assumere un fattore di sicurezza più alto o più basso.
- la conoscenza del modo di azione (specifico o non specifico);
- la disponibilità di dati tossicologici relativi ad un'ampia selezione di specie che copra gruppi tassonomici addizionali rispetto a quelli rappresentati dalle specie del set di base (ovvero pesci, *Daphnia* e alghe);
- la disponibilità di dati tossicologici relativi ad una varietà di specie che copra i gruppi tassonomici delle specie del set di base, almeno attraverso tre livelli trofici. In questo caso, i fattori di sicurezza possono essere abbassati se tali valori multipli di tossicità sono disponibili per il gruppo tassonomico più sensibile.

Specifici commenti sull'uso dei fattori di sicurezza in relazione alla disponibilità di dati vengono forniti nelle note riportate al di sotto della tabella seguente:

Tabella 77: Fattori di sicurezza per la determinazione del valore di PNEC per l'ambiente acquatico

Dati disponibili	Fattore di sicurezza
Almeno un dato di tossicità acuta L(E)C ₅₀ per uno qualsiasi dei tre livelli trofici del set di base (pesci, <i>Daphnia</i> e alga)	1000
1 valore di tossicità cronica NOEC (o pesce o <i>Daphnia</i>)	100 a)
2 valori di tossicità cronica NOECs relativi a specie rappresentanti due livelli trofici (pesce e/o <i>Daphnia</i> e/o alga)	50 b)
Valori di tossicità cronica NOECs per almeno tre specie (normalmente pesce, <i>Daphnia</i> e alga) rappresentanti tre distinti livelli trofici della catena alimentare	10 c)

Dati disponibili	Fattore di sicurezza
acquatica	
Metodo della distribuzione di sensitività delle specie (SSD)	5-1

Note alla tabella:

- 1) Un fattore di sicurezza di 100 dovrebbe essere applicato ad un valore di NOEC (relativo a pesce o Daphnia), qualora tale valore di tossicità a lungo termine sia stato ottenuto per il livello trofico che ha mostrato il più basso valore di L(E)C50 nei test di tossicità a breve termine.
Qualora invece sia disponibile solamente un valore di NOEC relativo ad una specie che non ha mostrato il più basso valore di L(E)C50 nei test di tossicità a breve termine, l'utilizzo di un fattore di sicurezza pari a 100 non può essere considerato come una garanzia di protezione per specie più sensibili. Pertanto, in tal caso, la valutazione degli effetti dovrà essere basata sui risultati dei test di tossicità acuta, tramite l'utilizzo di un fattore di sicurezza pari a 1000. In ogni caso, comunque, il valore di PNEC risultante sulla base dei valori di tossicità acuta non dovrebbe essere più alto del PNEC ottenuto sulla base dei valori di tossicità cronica.
Un fattore di sicurezza pari a 100 si applica anche al più basso tra due valori di NOEC relativi a due livelli trofici, qualora tali valori di NOECs non siano relativi al livello trofico che ha mostrato il più basso valore di L(E)C50 nei test di tossicità a breve durata. Comunque, ciò non dovrebbe essere applicato nei casi in cui la specie più sensibile sulla base dei test di tossicità acuta abbia un valore di L(E)C50 più basso del valore di NOEC più basso. Se ciò fosse vero, il PNEC dovrebbe essere calcolato applicando un fattore di sicurezza pari a 100 al più basso valore di L(E)C50 derivante dei test di tossicità a breve termine.
- 2) Si deve applicare un fattore di sicurezza pari a 50 al valore più basso tra 2 NOEC relativi a due livelli trofici, qualora tali valori di NOEC includano quel livello che ha mostrato il valore più basso di L(E)C50 nei test di tossicità a breve termine. Si può anche applicare al più basso di 3 valori NOEC relativi a tre livelli trofici, qualora tali valori di NOEC non provengano da quel livello trofico che ha mostrato il valore più basso di L(E)C50 nei test di tossicità a breve termine.
Un fattore di sicurezza pari a 50 non si applica nei casi in cui la specie più sensibile, dal punto di vista della tossicità a breve termine, abbia un valore di L(E)C50 più basso del valore di NOEC più basso. In tal caso, il valore di PNEC dovrebbe essere derivato usando un fattore di sicurezza pari a 100 al più basso valore di L(E)C50 ricavato dai test di tossicità acuta.
- 3) Un fattore di sicurezza pari a 10 sarà generalmente applicabile quando i valori NOEC di tossicità a lungo termine siano disponibili per almeno tre specie appartenenti a tre livelli trofici (ossia, pesci, Daphnia e alghe).
Il valore di PNEC, in tal caso, potrà essere calcolato a partire dal valore di NOEC più basso disponibile.



Riduzioni del fattore di sicurezza sono possibili qualora si sia certi che la specie più sensibile sia stata esaminata, il che significa che ulteriori valori di NOEC per differenti gruppi tassonomici non potrebbero essere più bassi dei dati già disponibili. In tali circostanze, sarebbe appropriato un fattore pari a 10 applicato al più basso valore di NOEC tra quelli relativi a due sole specie. Questo è particolarmente importante per le sostanze che non abbiano un potenziale bioaccumulo. Qualora non sia possibile fare tale tipo di giudizio, dovrà essere applicato un fattore di sicurezza pari a 50 per tener conto di qualsiasi variazione di sensibilità tra le varie specie.

Come si può notare, la metodologia descritta in questo paragrafo si basa sostanzialmente sul principio della estrapolazione del criterio di salvaguardia dell'ecosistema a partire da dati sperimentali di tossicità, mediante l'applicazione di specifici fattori di sicurezza.

Questo principio, sebbene utile e all'atto pratico efficace, non può essere esente, per la sua stessa struttura, da arbitrarietà e soggettività.

Infatti, nell'utilizzo di queste regole di estrapolazione, la scelta del fattore di sicurezza può essere basata su valutazioni soggettive relative soprattutto alla qualità dei dati ecotossicologici a disposizione, dal momento che, in molti casi, tali valori sono ricavati da sperimentazioni di laboratorio condotte in condizioni non ben specificate o comunque non standardizzate. Infine, non sempre viene dato lo stesso peso ad altri fattori che possono, direttamente o indirettamente, contribuire al rischio determinato dalla sostanza in esame, quali la persistenza, il potenziale di bioaccumulo, le proprietà cancerogene e mutagene.

Il metodo dei fattori di sicurezza è comunque intrinsecamente riduttivo, in quanto consente di ricavare il valore di salvaguardia dell'ecosistema a partire da un solo valore di tossicità, relativo ad una sola specie. È chiaro quindi che non è l'approccio più corretto se si vuole determinare il valore di salvaguardia per uno specifico ecosistema, quale la Laguna di Venezia, costituito da un numero limitato di specie ben definite, i cui dati ecotossicologici devono essere valutati nel loro complesso.

12.3.10 Stima della PNEC attraverso i modelli SSD e Hazard Concentration (HC)

Come evidenziato nel paragrafo precedente, il metodo dei fattori di sicurezza, nonostante la sua immediatezza, soffre di alcuni grossi limiti:

- l'arbitrarietà dei fattori di sicurezza, ossia non esistono basi scientifiche o studi statistici che giustifichino l'ordine di grandezza dei fattori stessi,
- il grado di protezione conseguente alla scelta di un certo fattore è generalmente sconosciuto
- applicare un fattore di sicurezza al valore più basso di un gruppo di NOEC o LC50 determinati sperimentalmente, è penalizzante per quelle sostanze sulle quali esiste un gran numero di valori. Infatti, più grande sarà il gruppo di dati ecotossicologici a disposizione, maggiore sarà la possibilità di una sottostima del valore di salvaguardia per l'ecosistema: ossia, si arriverà alla situazione paradossale che il valore di

PNEC derivato sarà sempre più basso al crescere del numero di dati a disposizione. Nella realtà dovrebbe succedere il contrario, in quanto se ci sono più informazioni a disposizione, il livello di incertezza nella determinazione del PNEC sarà inferiore e il valore finale sarà sicuramente più alto, e quindi meno restrittivo.

Un ulteriore approccio che consente di superare questi limiti è offerto dai modelli ecotossicologici di estrapolazione noti come: modelli di “distribuzione di sensitività della specie” (SSD), con i quali si passa dal dato di tossicità specifico, al valore di qualità ambientale o di salvaguardia dell'ecosistema, attraverso un rigoroso calcolo statistico, che, sia pur con la dovuta cautela, dovrebbe offrire adeguate garanzie di oggettività. (L'uso dell'SSD è raccomandato da OECD 1992).

Tali modelli sono stati proposti circa 20 anni fa come strumento ecotossicologico per un duplice scopo:

- derivare i criteri di qualità ambientale (EQC);
- valutare il rischio ecologico in un ecosistema contaminato (ERA).

Considerando che gli organismi acquatici differiscono tra loro per livello tassonomico, fisiologia, morfologia, comportamento, distribuzione geografica, è evidente che risponderanno in maniera differente se esposti ad una data sostanza chimica.

La distribuzione di sensitività della specie (SSD) rappresenta proprio la variazione di sensitività di un certo gruppo di specie ad un contaminante e viene descritta attraverso una funzione di distribuzione empirica o statistica, in genere parametrica come la triangolare, normale o logistica.

I dati ecotossicologici che vengono reperiti in letteratura sono considerati come un campione casuale di questa distribuzione e sono usati per la stima dei relativi parametri, come ad esempio la media e la varianza nel caso della distribuzione normale.

I valori di un certo endpoint tossicologico (LC50, NOEC, ecc.) relativi alle diverse specie in qualunque comunità biologica sono indipendenti tra loro e rappresentano una stima di sensibilità. Con diverse di queste stime può essere valutato l'ambito completo di variabilità della sensibilità per tutte le specie della comunità.

Il metodo SSD può essere utilizzato sia in senso diretto che in senso inverso [60]. Per l'uso inverso, come ad esempio la derivazione di un criterio di qualità ambientale, si sceglie un valore percentuale pari a p di specie colpite (necessario per proteggere $(100-p)\%$ di specie) e si determina il corrispondente valore di concentrazione di salvaguardia o concentrazione pericolosa (Hazardous Concentration) HC_p .

Se viene politicamente individuata una soglia di effettivo rischio per la protezione dell'ecosistema (ad esempio, in molti paesi, vengono ritenuti inaccettabili effetti su più del 5% di specie, ossia $p=5$), qualsiasi concentrazione superiore al valore di HC_5 può essere considerata in grado di creare un rischio significativo per l'ecosistema.

L'uso diretto, ossia la valutazione del rischio ecologico, prevede la stima della concentrazione ambientale di un composto in un sito contaminato o la concentrazione che si prevede per un determinato utilizzo e si determina la corrispondente frazione di specie potenzialmente influenzate da quella concentrazione (PAF, potentially affected fraction).

Il tipo di danno è definito scegliendo un opportuno endpoint ecotossicologico per costruire l'SSD.

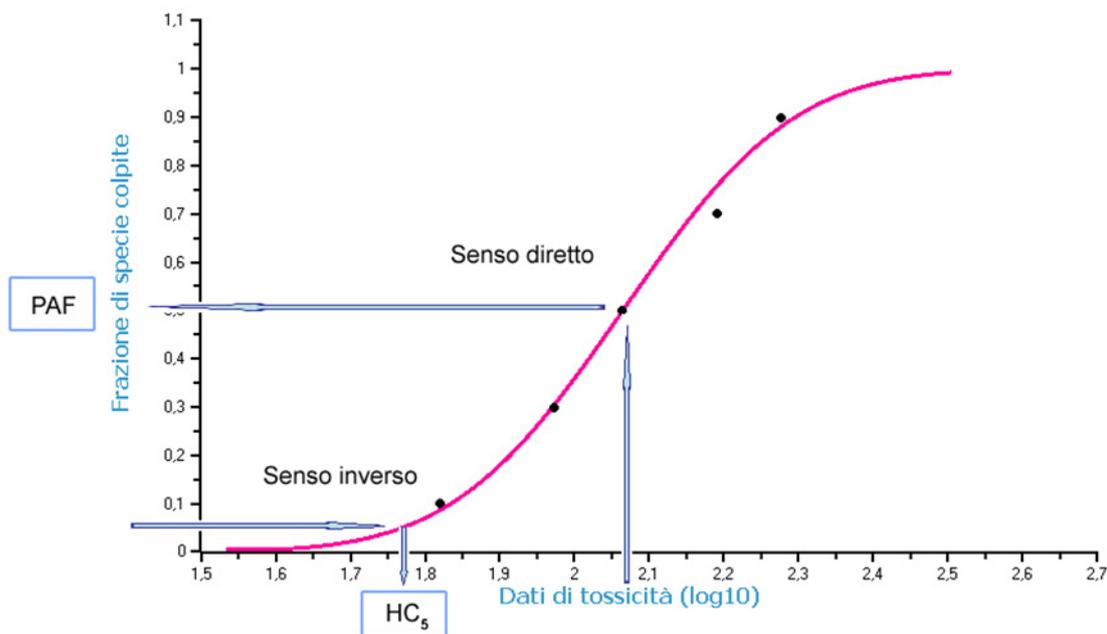


Figura 95: Curve SSD, PAF e HC5

Ad esempio, una serie di valori di tossicità cronica (ad esempio NOEC) ottenuti con specie rappresentative di diversi gruppi tassonomici, può essere utilizzata per calcolare l'HC5 di un ecosistema per una fase cronica. Naturalmente lo stesso concetto è applicabile a valori di LC50.

Un vantaggio offerto da tale approccio statistico è quello di utilizzare l'intera distribuzione di sensibilità delle specie per derivare un valore di PNEC dell'ecosistema, anziché prendere in considerazione solamente un valore di tossicità, come nel caso dell'approccio dei "fattori di sicurezza".

La PNEC dell'ecosistema viene cautelativamente stimata applicando un fattore di sicurezza (FS) al valore di HC5:

$$PNEC = \frac{HC_5}{FS}$$

FS può assumere un valore variabile da 1 a 5 (TD, Unione Europea).

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

Qualora i dati ecotossicologici siano pochi (inferiori a 20), è necessario ricorrere a tecniche statistiche parametriche (Aldenberg, Jaworska, Trass, 2000). L'usuale approccio parametrico è quello di assumere che il modello SSD sia continuo, ossia che la comunità conside-

rata come bersaglio sia considerata praticamente “infinita”. Ormai a livello internazionale è prassi assumere delle funzioni statistiche continue di densità di probabilità (FDP), come ad esempio la FDP normale (Gaussiana), al fine di fornire una descrizione matematica alla variazione di sensitività delle specie appartenenti alla comunità bersaglio.

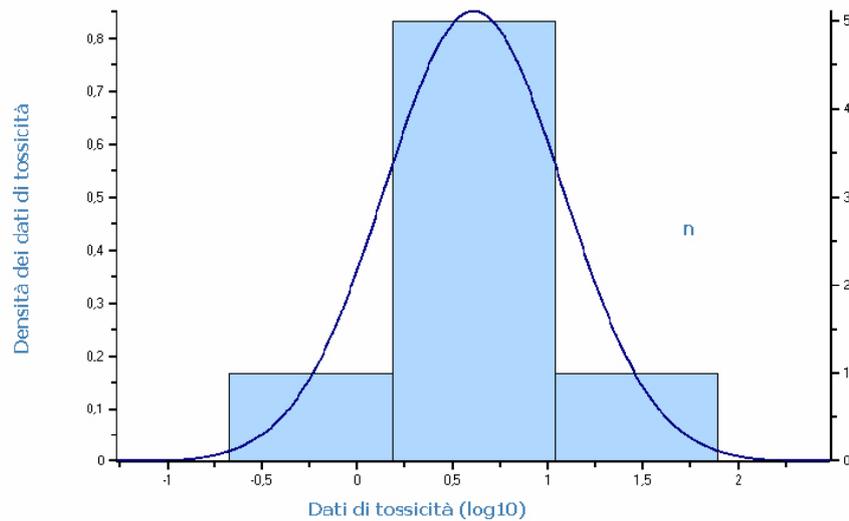


Figura 96: Funzione di densità di probabilità FDP

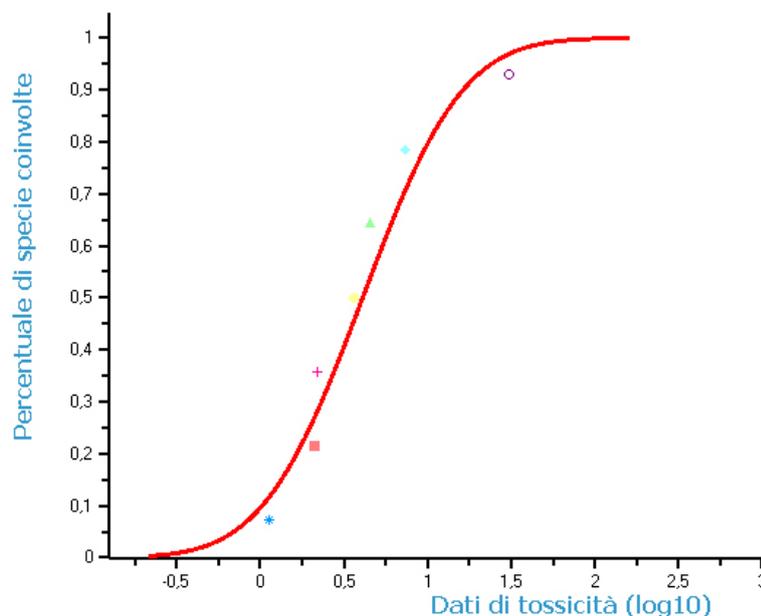


Figura 97: Funzione di densità cumulata FDC

Generalmente i dati ecotossicologici vengono però diagrammati come funzione di distribuzione cumulata (FDC). La FDC rappresenta l'integrale della FDP associata



La FDC segue la distribuzione dei dati di sensitività ottenuti da test ecotossicologici, graficando le concentrazioni di effetto derivate da test di tossicità acuta o cronica, come, ad esempio, LC50 o NOEC rispettivamente.

Il fatto che il numero di dati sperimentali a disposizione per la costruzione della curva FDP log-normale sia piuttosto limitato, fa sì che non esista solamente un'unica funzione di densità di probabilità che "fitti" i dati stessi, bensì un intero gruppo di funzioni.

In corrispondenza di un determinato valore di concentrazione, il valore assunto dalla funzione FDP, pertanto, è caratterizzato da un certo grado di incertezza, che può essere stimato attraverso i valori percentili della FDP (ad esempio, 5°, 50° e 95° percentile).

Lo stesso identico discorso va fatto per la funzione di distribuzione cumulata (FDC).

Da ciò consegue che il valore di HC5, ossia il valore di concentrazione in corrispondenza del quale la percentuale di specie coinvolte è pari a 5, non è più un unico valore, ma diventa esso stesso statisticamente distribuito secondo una curva gaussiana. Pertanto, la determinazione del valore puntuale di HC5 deve essere associata ad un possibile errore di stima (intervallo di confidenza).

Un intervallo di confidenza al valore x percentuale viene definito come quell'intervallo che contiene il vero valore di HC5 con una probabilità pari a x %.

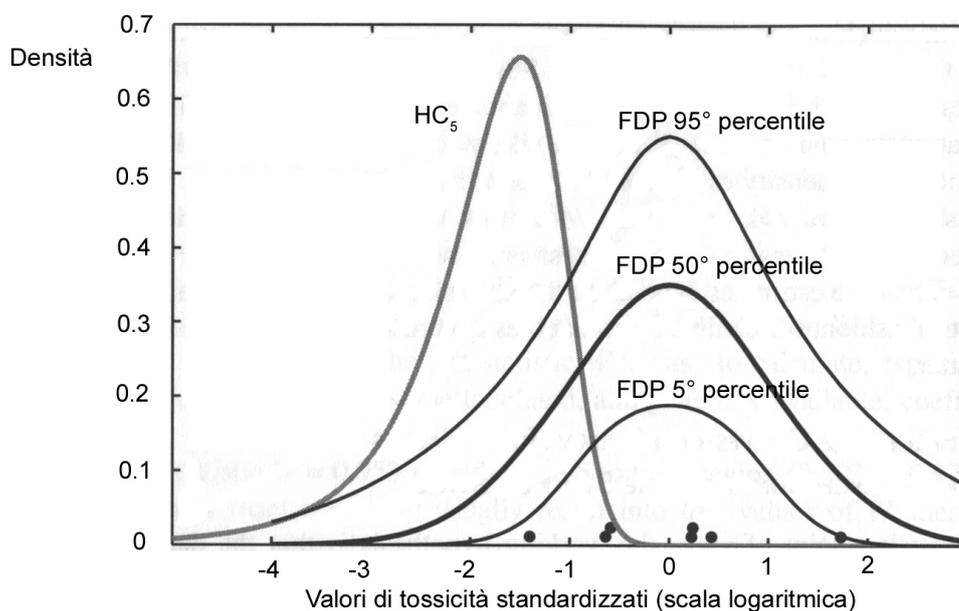


Figura 98: Incertezza di FDP e HC5 - Curve di fitting baesyane. [60]

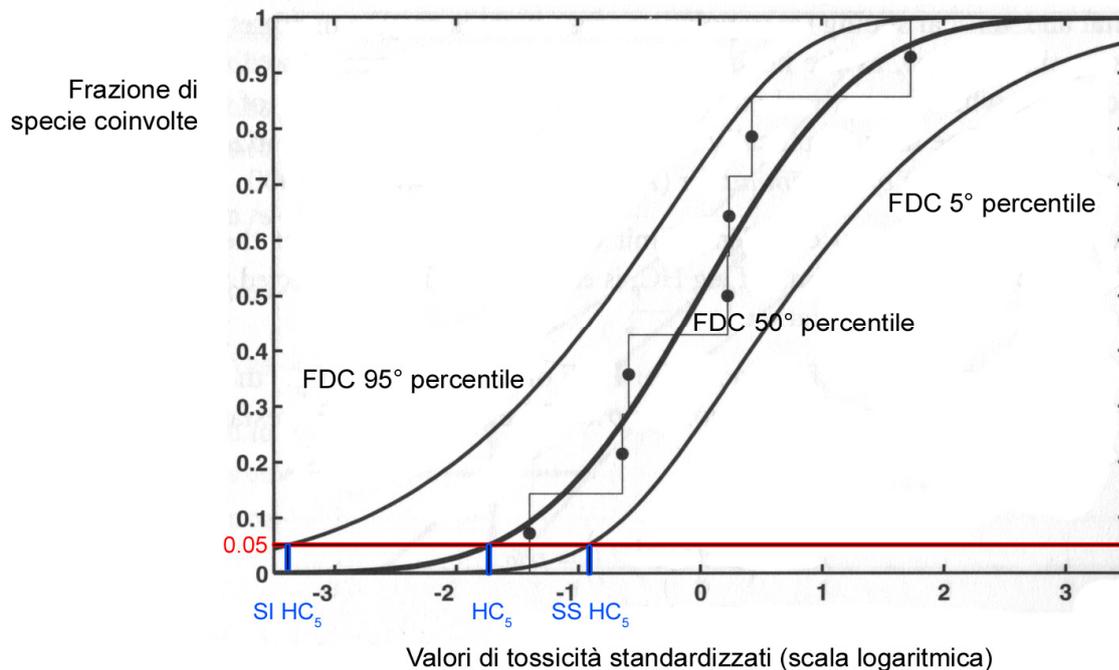


Figura 99: Incertezza di FDC e HC5 - Curve di fitting baesyane. [60]

12.3.11 Stima del valore di Hazard Concentration (HC) per una fase di esposizione ambientale acuta

L'approccio SSD viene generalmente utilizzato per stimare la PNEC a partire da dati ecotossicologici relativi ad una esposizione cronica (NOEC). In realtà, come già anticipato nel paragrafo precedente, la metodologia può essere utilizzata anche per calcolare i valori di salvaguardia dell'ecosistema relativi a esposizioni acute, utilizzando in tal caso i dati di LC50.

In effetti si sono avuti casi storici in cui effetti ambientali sono derivati da rilasci di sostanze non classificate come pericolose per l'ambiente. Uno dei casi più eclatanti è sicuramente quello avvenuto il 21 Gennaio 1995 in Quebec, Canada. In tale occasione, a seguito di deragliamento di un treno che trasportava acido solforico concentrato, si verificò il rilascio di 234 m³ di prodotto, con successivo inquinamento del lago e fiume vicini. Sebbene la sostanza sia classificata come corrosiva (C, R35), le conseguenze ambientali furono gravi in quanto la vita acquatica nel lago fu eliminata ^[56].

Similmente, sono stati registrati altri casi incidentali coinvolgenti sostanze non attualmente classificate come pericolose per l'ambiente che hanno avuto conseguenze sull'ecosistema colpito.



È per tale motivo che nel presente lavoro si è cercato di valutare una concentrazione di salvaguardia per l'ecosistema relativa a rilasci massivi di sostanze pericolose ma non necessariamente classificate come pericolose per l'ambiente, indicandone il relativo HC5 quale soglia limite.

12.3.12 Limiti dei metodi statistici SSD

I metodi statistici per la determinazione dei criteri di qualità ambientale rappresentano certamente uno strumento di notevole interesse che però non è esente da problemi o limitazioni, schematicamente indicati nel seguito:

- I vari metodi richiedono un numero rilevante di prove sperimentali, essendo necessari saggi su non meno di 7 diverse specie, opportunamente selezionate.
- La selezione delle specie è un fattore di notevole importanza, che può significativamente influenzare il risultato finale. Se le specie saggiate rappresentano solo una parte della curva di distribuzione, la varianza tra le specie sarebbe sottostimata e questo determinerebbe un elevato fattore di incertezza. Di conseguenza, il livello di sicurezza calcolato potrebbe essere troppo elevato rispetto alle reali necessità. Non è sempre possibile avanzare previsioni, sia pure indicative, della variabilità della sensibilità delle diverse specie nei riguardi di una sostanza tossica. Pertanto, sarebbe necessario lo sviluppo di una procedura idonea a verificare se un certo set di specie da saggiare sia adeguatamente rappresentativo dell'ecosistema.
- Sebbene siano basati su una rigorosa procedura di calcolo statistico-matematico, i metodi presentano comunque un certo margine di soggettività relativo alla scelta del livello di protezione che si vuole conseguire. L'assunzione secondo la quale il funzionamento dell'ecosistema sarebbe protetto se venisse protetto il 95% delle specie, è assolutamente arbitraria e priva di fondamento scientifico. È intuitivo supporre che il funzionamento del sistema non sarebbe adeguatamente protetto se nel 5% di specie sacrificate fossero incluse specie chiave di elevato significato ecologico per la comunità. Inoltre, il principio del sacrificio di alcune specie si scontra drasticamente con la necessità, avvertita con crescente preoccupazione negli ultimi anni, di salvaguardare la biodiversità degli ecosistemi. Le classiche definizioni di criterio o obiettivo di qualità ambientale prevedono la protezione di tutti i diversi organismi di un ecosistema, in tutte le diverse fasi del loro ciclo vitale. D'altra parte, per le stesse caratteristiche del metodo di calcolo e per l'andamento asintotico delle curve di distribuzione, un eccessivo abbassamento del livello di P ($P \rightarrow 0\%$) determinerebbe valori di HC_p estremamente bassi, inaccettabili dal punto di vista pratico.

Comunque nonostante le critiche che si possono fare a tale metodo, molti sono i test effettuati su specie diverse che sperimentalmente sembrano indicare come il valore di HC5 corrisponda effettivamente alla concentrazione a cui si riscontra un primo effetto negativo nell'ambiente.^[60]

12.3.13 Potenziale di bioaccumulabilità

Il bioaccumulo è un fenomeno che riguarda sia alcuni metalli pesanti sia composti organici (persistenti, poco solubili e con elevato coefficiente n-ottanolo/acqua) e prevede l'arricchimento di una sostanza negli organismi viventi per una qualsiasi via (respirazione, ingestione, contatto). Il fenomeno si realizza quando l'organismo animale o vegetale è poco sensibile, cioè è in grado di tollerare concentrazioni anche molto elevate di tali sostanze e quando la velocità di escrezione è molto inferiore alla velocità di assunzione del tossico.

Il bioaccumulo di tossici può avvenire o direttamente dal mezzo in cui l'organismo vive (tipicamente dall'acqua) o attraverso l'ingestione lungo le catene trofiche o in entrambi i modi. Nel primo caso il fenomeno che si verifica è quello della "bioconcentrazione", nel secondo caso si ha invece il fenomeno della "biomagnificazione".

12.3.14 Bioconcentrazione

Il termine bioconcentrazione si riferisce all'assorbimento di una sostanza dal mezzo circostante (di solito acqua) per la via dell'ossigeno (branchie, polmoni, pelle, foglie) e quindi attraverso meccanismi respiratori, in maniera tale che le concentrazioni della sostanza nei tessuti dell'organismo (formati in gran parte di acqua) diventano più alte di quelle presenti nell'ambiente circostante. Il più semplice modello di bioconcentrazione è il seguente: si suppone che ci siano solo due compartimenti: il mezzo circostante e l'organismo. Indichiamo con A la concentrazione del tossico nell'ambiente circostante (ad es. misurata in mg/l) e con C la concentrazione del tossico nell'organismo (ad es. in mg/kg). È spesso ragionevole assumere che ogni organismo assorbe nell'unità di tempo una quantità di tossico proporzionale alla concentrazione del medesimo nell'ambiente, per esempio attraverso la respirazione branchiale se si tratta di pesci:

$$V_1 = k_1 A(t)$$

dove k_1 è la costante di velocità in ingresso (assorbimento) della sostanza nell'organismo

D'altra parte gli organismi sono anche in grado di espellere o metabolizzare una parte del tossico presente nei loro tessuti per esempio attraverso l'escrezione. È spesso ragionevole supporre che il rilascio del tossico nell'unità di tempo sia proporzionale alla concentrazione nei tessuti:

$$V_2 = k_2 C(t)$$

dove k_2 è la costante di velocità di uscita (rilascio) della sostanza dall'organismo

Nell'ipotesi di assenza di fenomeni di trasformazione chimica ed assumendo che la concentrazione di tossico nell'ambiente sia costante e pari ad A , l'espressione formale del fenomeno di accumulo-eliminazione per via respiratoria nella sua forma più semplice risulta:



$$\frac{dC}{dt} = V_1 - V_2 = k_1 A(t) - k_2 C(t)$$

ossia:

$$C(t) = \left(\frac{k_1 A(t)}{k_2} \right) [1 - \exp(-k_2 t)]$$

che è una curva di saturazione; per $t = \infty$, la concentrazione $C(t)$ di tossico nell'organismo tende verso la concentrazione massima raggiungibile in quelle determinate condizioni di esposizione (quella per cui $dC/dt = 0$):

$$C_{eq} = \frac{k_1}{k_2} A$$

Quando si è in presenza di saturazione derivante da fenomeni partitivi, e quindi reversibili, che avvengono in tempi sufficientemente brevi, rispetto alla durata di vita dell'organismo (o di una sua parte), tali che valori prossimi all'asintoto C_{eq} possono essere effettivamente raggiunti, allora si può parlare di fattore di bioconcentrazione (BCF, BioConcentration Factor). Questo esprime il fattore di arricchimento organismo/acqua o organismo/aria conseguente a fenomeni reversibili di scambio per via respiratoria. Pertanto:

$$BCF = \frac{k_1}{k_2}$$

dove BCF è adimensionale.

Il BCF sarà tanto più alto quanto maggiore è la costante di assorbimento e quanto minore è la costante di rilascio. Naturalmente per ogni dato tossico il BCF varia da specie a specie, mentre all'interno di ogni specie il BCF è diverso per ogni diversa sostanza assorbita. Ad esempio nella pulce d'acqua (*Daphnia magna*, uno dei più importanti filtratori dello zooplankton, organismo molto usato nei saggi di tossicità) il BCF per tre diverse sostanze è riportato in tabella seguente.

Tabella 78: Fattori di bioconcentrazione in *Daphnia magna*, misurati in $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}/\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, per tre diverse sostanze

Sostanza	BCF
Benzo(a)pirene	12762
Bis (2-etilesile) ftalato	5200
Cloruro di manganese	911

Quindi, se consideriamo che un kg di biomassa contiene un po' meno di un litro d'acqua, possiamo notare come la concentrazione del tossico nell'ambiente possa ritrovarsi nei tessuti

degli organismi aumentata anche di diversi ordini di grandezza. Spesso i tossici si accumulano nei tessuti grassi di un organismo essendo lipofili. Infatti molto spesso il BCF di un organismo cresce al crescere del coefficiente K_{ow} di ripartizione tra acqua e n-ottanolo (che con la sua lunga catena idrocarburica e la funzione terminale alcolica è assimilabile ai lipidi), una costante che può venire misurata facilmente per ogni sostanza.

Poiché esiste una relazione inversa tra lipofilità (K_{ow}) e solubilità in acqua, è la solubilità in acqua che regola l'accumulo (i composti meno solubili sono i più accumulabili). Fanno eccezione a questa regola molecole molto grosse come i siliconi o alcuni PCB ad elevato contenuto di cloro che sebbene abbiano bassissima solubilità non hanno una capacità di accumulo commisurata al loro K_{ow} perché incontrano notevoli difficoltà nel superare le membrane cellulari.

Il famigerato DDT è pochissimo solubile in acqua e ha un BCF di circa $24000 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}/\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Questo vuol dire che se il DDT è presente in acqua al livello di 1 ng l^{-1} , valore che è al limite della sensibilità delle analisi chimiche, viene poi ritrovato per effetto della bioconcentrazione, ad esempio nei pesci, come $24 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ di peso fresco.

Tabella 79: Coefficiente di ripartizione n-ottanolo/acqua per alcune sostanze

Composto	K_{ow}
benzene	130
naftalene	2300
anilina	7,9
1-esanolo	34
benzaldeide	30

12.3.15 Biomagnificazione o magnificazione biologica

Solo quando la via di assunzione alimentare della sostanza è preponderante sulle altre e, in particolare, su quella respiratoria, si può parlare di biomagnificazione: con tale termine si intende, infatti, un processo di trasferimento degli inquinanti attraverso le reti trofiche.

È il fenomeno per cui una sostanza persistente aumenta la sua concentrazione negli organismi appartenenti ai livelli trofici più elevati tramite assunzione attraverso il cibo.

Nel 1949, a causa della presenza di un moscerino del tutto innocuo (*Chaoborus astictopus*) nella zona circostante Clear Lake in California, venne spruzzato del DDD (un composto meno tossico del DDT) ad una concentrazione di circa 0.02 ppm. L'insetto scomparve inizialmente, ma nel 1951 ricomparve e l'applicazione dell'insetticida fu ripetuta regolarmente fino al 1954 quando un gran numero di cadaveri di svassi, uccelli piscivori, furono ritrovati nel lago. La ragione di tale moria è proprio dovuta alla biomagnificazione. Infatti, generalmente, ad ogni livello trofico i consumatori devono ingerire un mucchio di biomassa dal livello trofico inferiore per costruire un'unità della propria biomassa. Se la biomassa consumata contiene un contaminante, necessariamente i consumatori ingeriranno una grande quantità di tale contaminante. Se esso è di difficile metabolizzazione o rilascio, grandi quantità di tossico



si concentreranno quindi nei consumatori. Ad ogni passaggio trofico si ha perciò un'amplificazione della concentrazione del contaminante.

È complesso studiare la biomagnificazione in quanto non sono stati trovati modelli appropriati dato che è difficile discriminare l'accumulo diretto dall'acqua dall'accumulo attraverso la rete trofica.

Le cose si complicano nel caso di accumulo dal suolo o dai sedimenti.

12.4 Ranking di pericolosità ambientale per le sostanze chimiche

Come più sopra evidenziato, non solo le sostanze classificate pericolose per l'ambiente possono creare danni ambientali in caso di rilasci massivi come quelli previsti dalla normativa sui rischi di incidente rilevante. Si è focalizzata l'attenzione al comparto idrosfera, più specificatamente alle acque superficiali, per la maggiore possibilità che questa matrice ha di propagare in tempi brevi l'inquinamento creato da eventuali rilasci.

Pertanto, per poter classificare le sostanze chimiche, dal punto di vista della loro pericolosità ambientale, si è scelto di valutarne i seguenti parametri:

- la ecotossicità, ovvero la soglia di letalità per gli organismi rappresentativi dei principali anelli delle catene trofiche (alghe, pesci, invertebrati);
- il comportamento fisico in acqua, il quale determina la biodisponibilità e la facilità o meno di recupero della stessa;
- il potenziale di bioaccumulo, ovvero la tendenza della sostanza ad accumularsi nei tessuti degli organismi con cui essa viene in contatto;
- la biodegradazione o persistenza.

Il risultato atteso è la creazione di una scala relativa di pericolosità ambientale per le sostanze chimiche, finalizzata all'individuazione di un criterio per la scelta degli interventi prioritari.

12.4.1 Ecotossicità

In Tabella 80 viene riportata una proposta di scala di valutazione dell'ecotossicità, più dettagliata di quella riportata nella Direttiva CEE/CEE/CE n° 548 del 27/06/1967 (vedi § 5.2):

Nel caso in cui i valori di tossicità acuta dei vari gruppi tassonomici presentino ordini di grandezza diversi, si prende, in via del tutto cautelativa, il punteggio relativo al valore di tossicità più basso.

Tabella 80: Ecotossicità: punteggi proposti per il ranking

Punteggio	Descrizione	LC50, EC50, IC50 (mg/l)	Classificazione UE
0	Non tossico	>1000	-
1	Praticamente non tossico	>100 - ≤1000	-
2	Leggermente tossico	>10 - ≤100	R52
3	Moderatamente tossico	>1 - ≤10	R51
4	Altamente tossico	>0,1 - ≤1	R50
5	Molto altamente tossico	>0,01 - ≤0,1	R50
6	Estremamente tossico	≤0,01	R50

Nel caso in cui i valori di tossicità acuta dei vari gruppi tassonomici presentino ordini di grandezza diversi, si prende, in via del tutto cautelativa, il punteggio relativo al valore di tossicità più basso.

12.4.2 Comportamento fisico delle sostanze in acqua

Le sostanze chimiche, una volta rilasciate in acqua, hanno un comportamento determinato dalle loro principali caratteristiche chimico-fisiche (solubilità, densità, pressione di vapore). Ad esempio, sostanze liquide con una densità maggiore rispetto a quella dell'acqua, tenderanno a precipitare verso il fondo del corpo idrico in cui vengono immesse; al contrario, sostanze liquide con una densità minore rispetto a quella dell'acqua, tenderanno a galleggiare sulla superficie stessa.

Un rilascio di sostanza chimica in acqua può anche presentare contemporaneamente diversi comportamenti: ad esempio, una sostanza può galleggiare sulla superficie dell'acqua ma allo stesso tempo anche evaporare, a seconda della sua pressione di vapore, e a disciogliersi, in base alla sua solubilità.

Chiaramente il destino ambientale delle sostanze determina la facilità o difficoltà di recupero delle stesse, una volta sversate in un corpo idrico superficiale: una sostanza che galleggia ed è poco solubile sarà quindi più facilmente recuperabile di una sostanza che solubilizza in acqua e che, per via della propria densità, tende a depositarsi sul fondo.

Tutte queste considerazioni sono state prese in considerazione per stilare la scala DI Tabella 81, modificata dal European Behaviour Classification Groups:

Il comportamento delle sostanze viene determinato sulla base delle caratteristiche chimiche secondo le modalità descritte in Figura 100 o alternativamente in Figura 101.

I punteggi più bassi vengono chiaramente attribuiti alle sostanze che, alla temperatura ambiente, si presentano allo stato gassoso o a quelle naturalmente allo stato liquido che, in virtù della loro bassa tensione di vapore, tendono ad evaporare molto velocemente.

Punteggi intermedi vengono invece attribuiti alle sostanze che, oltre a galleggiare per via della loro densità, inferiore a quella dell'acqua, o ad evaporare, tendono anche a solubilizzare, consentendone più difficile il recupero.



Tabella 81: Comportamento delle sostanze: punteggi proposti per il ranking

Punteggio	Classificazione	Comportamento della sostanza	Esempi
0	G (GAS)	Fase gas	Propano Butano Cloruro di vinile
0	GD (GAS/DISSOLVER)	Fase gas/ Solubilizza	Ammoniaca
0.5	E (EVAPORATOR)	Evapora	Benzene Esano Cicloesano Eptano
0.5	ED (EVAPORATOR/DISSOLVER)	Evapora/Solubilizza	MTBE Acetato di vinile
1	FE (FLOATER/EVAPORATOR)	Galleggia/Evapora	Toluene Cilene Eptano
1.5	F (FLOATER)	Galleggia	Ftalati Oli vegetali
1.5	FED (FLOA- TER/EVAPORATOR/DISSOLVER)	Galleggia / Evapora / Solu- bilizza	butil acetato butil acrilato
2	FD (FLOATER/DISSOLVER)	Galleggia/Solubilizza	Anilina Cicloesano
2	DE (DISSOLVER/EVAPORATOR)	Solubilizza/Evapora	Acetone Acrilnitrile
2.5	D (DISSOLVER)	Solubilizza	Isobutanolo n-butanolo
2.5	SD (SINKER/DISSOLVER)	Affonda/Solubilizza	Diclorometano 1,2 - Dicloroetano
2.5	S (SINKER)	Affonda	Diclorobenzene

I punteggi massimi sono infine attribuiti a tutte quelle sostanze che prevalentemente sono soggette a solubilizzazione e a quelle sostanze che, per via della loro maggiore densità rispetto all'acqua, tendono ad affondare, andando ad accumularsi nei sedimenti profondi.

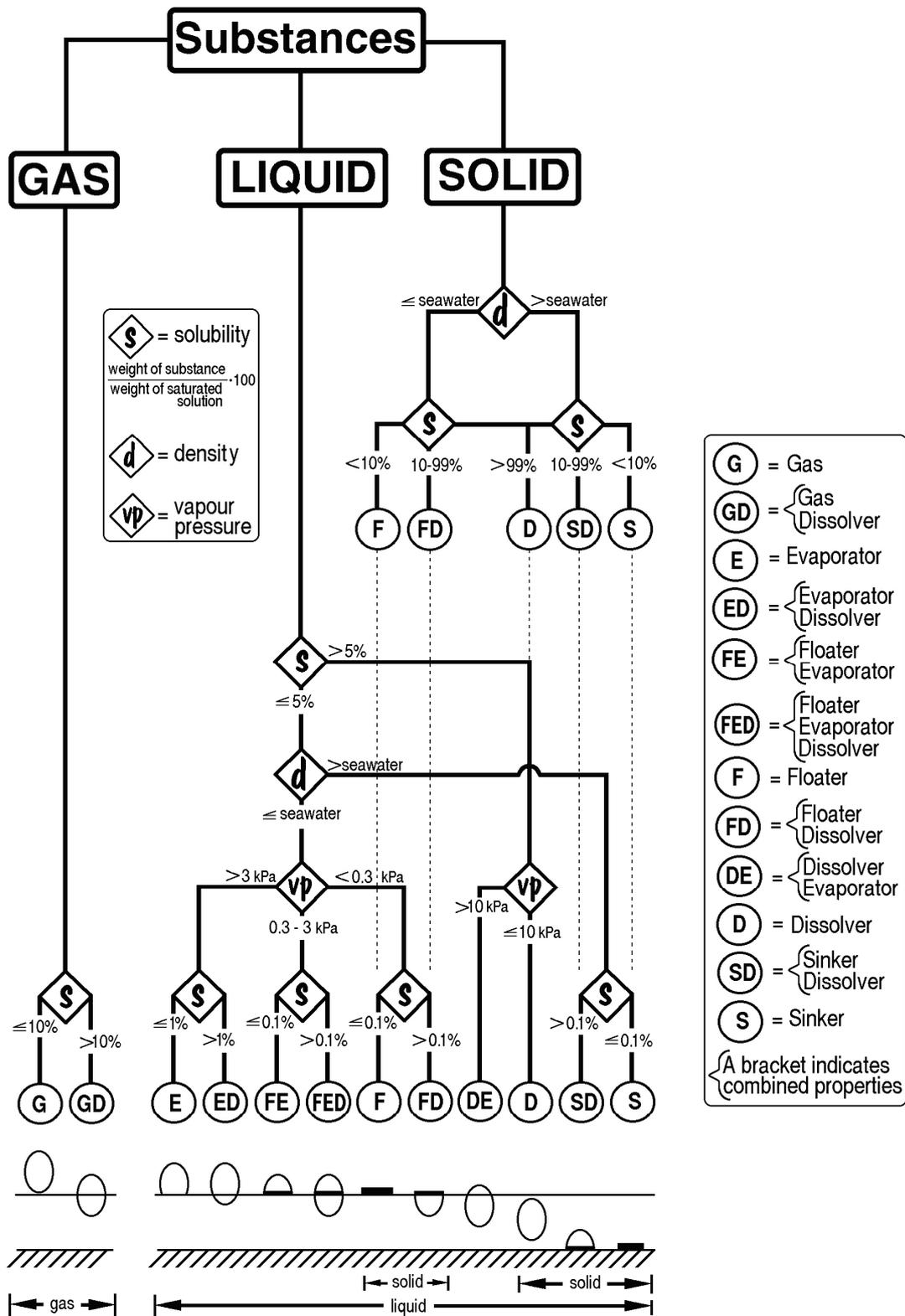


Figura 100: Percorso per la determinazione del comportamento fisico delle sostanze

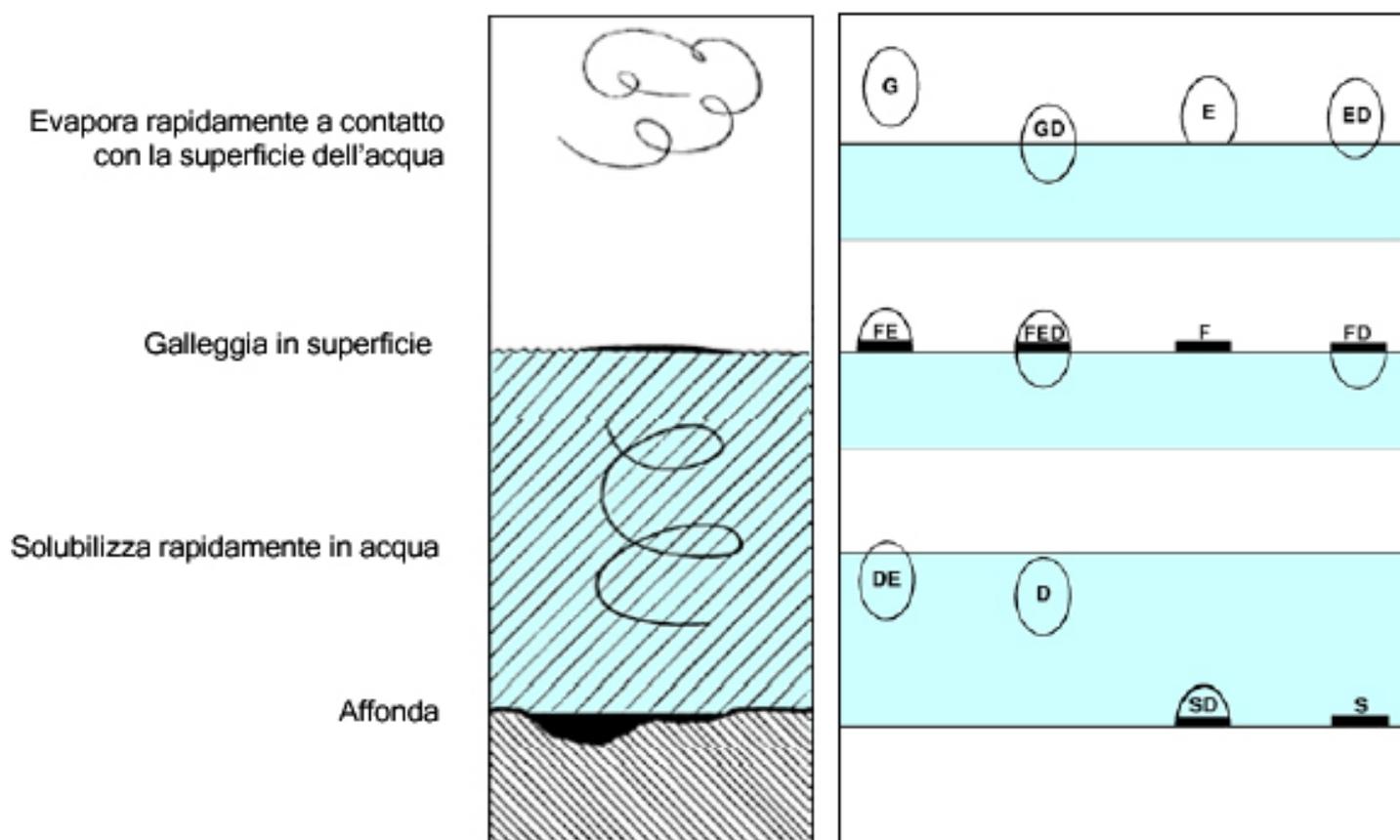


Figura 101: Comportamento fisico delle sostanze.

12.4.3 Biodegradazione e persistenza

Per poter valutare la pericolosità ambientale di una sostanza, è necessario considerare anche la sua persistenza o biodegradazione.

Secondo la Direttiva CEE/CEEA/CE n° 548 del 27/06/1967, le sostanze sono considerate facilmente degradabili se valgono i seguenti criteri:

- 1) Se negli studi di biodegradazione di 28 giorni si raggiungono i seguenti livelli di degradazione:
 - a. nei saggi basati sul carbonio organico disciolto: 70 %,
 - b. nei saggi basati sull'impoverimento dell'ossigeno o sulla formazione di anidride carbonica: 60 % dei valori massimi teorici.
- 2) Questi livelli di biodegradazione devono essere raggiunti entro 10 giorni dall'inizio del processo di degradazione, considerato come il momento in cui il 10 % della sostanza è stato degradato; oppure
- 3) se nei casi in cui siano disponibili solo i dati relativi al COD e al BOD5, qualora il rapporto tra BOD5 e COD sia maggiore o uguale a 0,5; oppure

- 4) se esistono altre prove scientifiche fondate a dimostrazione che la sostanza può essere degradata nell'ambiente acquatico (in maniera biotica e/o abiotica) a un livello > 70 % entro 28 giorni.

Al riguardo, le sostanze vengono suddivise in due macro gruppi, a seconda che siano facilmente o non facilmente biodegradabili.

Tabella 82: Biodegradazione e persistenza: punteggi proposti per il ranking

Punteggio	Descrizione
0	Facilmente biodegradabile
2	Non facilmente biodegradabile

Per la valutazione della biodegradazione o persistenza, in assenza di dati di letteratura si usano i valori derivati dai metodi QSAR.

12.4.4 Bioaccumulo

Per la valutazione del bioaccumulo, si può fare riferimento al valore assunto dal logaritmo del coefficiente di ripartizione ottanolo/acqua, secondo il seguente schema oppure, qualora siano reperibile in letteratura, direttamente al valore del BCF:

Tabella 83: Bioaccumulo: punteggi proposti per il ranking

Punteggio	Descrizione	Criterio per log Pow	Criterio per BCF
0	Nessun potenziale di bioaccumulo		BCF non misurabile
0.5	Potenziale di bioaccumulo molto basso	≥ 1 -- < 2	≥ 1 -- < 10
1	Potenziale di bioaccumulo basso	≥ 2 -- < 3	≥ 10 -- < 100
1.5	Potenziale di bioaccumulo moderato	≥ 3 -- < 4	≥ 100 -- < 500
2	Potenziale di bioaccumulo alto	≥ 4 -- < 5	≥ 500 -- < 4000
3	Potenziale di bioaccumulo molto alto	≥ 5 -- $< \text{ca. } 7$	≥ 4000



12.5 Metodologia concettuale previsionale per il rischio ambientale

12.5.1 Definizione del rischio ambientale

La presenza di un effettivo rischio ambientale associato ad una determinata sostanza potenzialmente nociva (ad esempio, una sostanza tossica) è determinata dalla concomitanza di tre diversi fattori, ovvero:

- l'esposizione alla sostanza
- gli effetti associati a tale esposizione
- un recettore o "bersaglio" (target), sottoposto all'esposizione della sostanza.



Qualora manchi anche soltanto uno dei tre fattori, non si potrà parlare di rischio ambientale.

È chiaro infatti che, per quanto tossica o comunque pericolosa possa essere una determinata sostanza, non esiste rischio senza esposizione. Ossia, affinché si manifesti un certo effetto, è necessario che la sostanza entri nell'organismo e rimanga in contatto con le sue strutture cellulari (eventualmente con uno specifico organo bersaglio) in quantità e per un tempo sufficienti.

Inoltre, deve esserci anche la possibilità che la sostanza a cui siano esposti gli organismi sia in grado di cagionare determinati effetti nocivi, in dipendenza della sua capacità di intervenire sui processi metabolici degli organismi. In realtà esposizione ed effetti sono strettamente correlati, in quanto l'entità della prima determina la gravità dei secondi.

La relazione tra lo studio degli effetti sugli organismi viventi e lo studio dell'esposizione consente di valutare il pericolo ambientale potenziale.

Tuttavia, per parlare di un effettivo rischio ambientale, oltre alla presenza di una certa sostanza pericolosa a livelli sufficientemente elevati ed alla possibilità di effetti nocivi, è necessaria la terza componente, rappresentata dal recettore o "bersaglio" (target), ossia dalla

componente ambientale (sia esso un organismo, una popolazione, una comunità o un intero ecosistema), sottoposta all'esposizione di una sostanza contaminante e sulla quale gli effetti si possono manifestare e devono essere valutati.

In definitiva, la stima del rischio ambientale si può, quindi, definire come la valutazione qualitativa della probabilità che si verifichi, su un dato sistema ambientale, un certo effetto, come risultato dell'esposizione ad una sostanza contaminante in grado di determinare effetti nocivi.

12.5.2 Modalità di conduzione di un'indagine finalizzata alla determinazione del rischio ambientale

Il rischio ambientale determinato da una certa sostanza potenzialmente pericolosa può essere stimato attraverso un'indagine ecotossicologica, schematicamente rappresentabile come in Figura 102.

Come si può notare, per la stima del rischio, si dovranno preliminarmente considerare i fattori intrinseci alla sostanza in esame (attività biologica, caratteristiche chimico-fisiche, ecc.), che regolano il destino ambientale e quindi le modalità di ripartizione nell'ambiente della sostanza stessa: già da questo punto di partenza, dunque, si potrà valutare, sulla base di un ipotetico ecosistema, il comparto ambientale più a rischio.

Inoltre, le caratteristiche chimico-fisiche della sostanza consentiranno, mediante approcci previsionali (QSAR), di determinare, almeno in linea preliminare ed approssimativa, l'entità degli effetti cagionati sugli organismi viventi. Una valutazione più raffinata e realistica di tali effetti potrà essere compiuta mediante studi ecotossicologici di laboratorio (saggi a breve e lungo termine) condotti sulle singole specie.

Lo studio per la determinazione del rischio non potrà, inoltre, essere disgiunto da un'attenta valutazione delle specifiche e reali proprietà dell'ecosistema recettore, attraverso l'individuazione dei sistemi biologici coinvolti e delle relazioni ecologiche esistenti a livello di strutture e funzionamento di specie, gruppi e popolazioni: soltanto così, si potranno scegliere i dati ecotossicologici sperimentali più appropriati per ottenere una distribuzione di sensibilità delle specie che sia il più rappresentativa possibile del reale ecosistema allo studio. Attraverso i vari approcci statistici, oppure, nel caso di una scarsa disponibilità di dati ecotossicologici, attraverso il metodo deterministico dei fattori di sicurezza, si potrà quindi valutare il valore di Hazardous Concentration (HCp), ovvero il valore di soglia per la salvaguardia dell'intero ecosistema esposto al rischio.

Sul versante opposto, il livello di esposizione alla sostanza in esame potrà essere misurato sperimentalmente, attraverso campagne di monitoraggio ambientale, oppure stimato teoricamente, attraverso l'applicazione di modelli previsionali, che siano in grado di quantificare le presumibili concentrazioni in uno o più comparti ambientali nei quali la sostanza è stata immessa o nei quali potrà essere presente a seguito dei processi di distribuzione, a breve o lungo termine, successivi all'emissione (PEC: Predicted Environmental Concentration).

Come dati di input per questi modelli, dovranno essere fornite non solo le caratteristiche fisiche specifiche dell'ecosistema allo studio, ma anche quelle relative alla sorgente (ovvero,

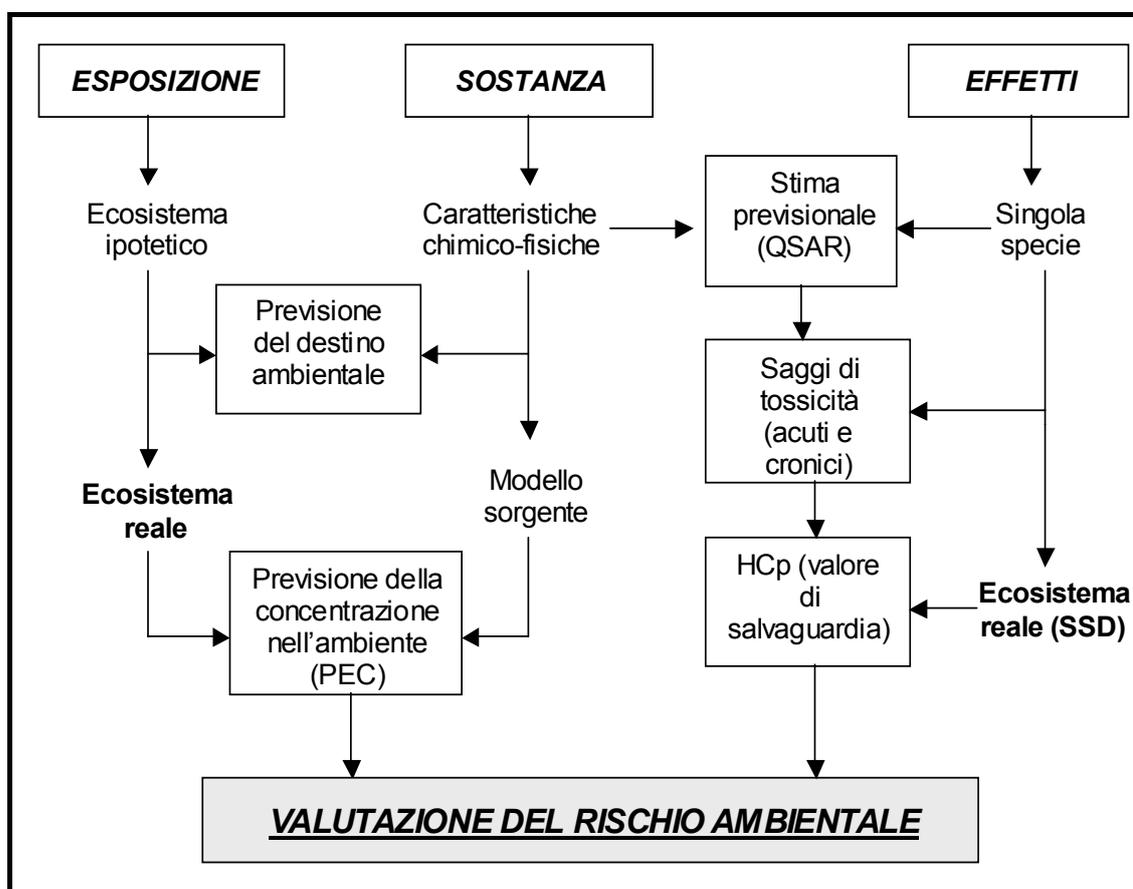


Figura 102: Valutazione del rischio ambientale

quantità e modalità di immissione della sostanza nell'ambiente), affinché possa essere simulata, il più realisticamente possibile, la variazione di concentrazione della sostanza nello spazio e nel tempo.

In ultima analisi, la stima del rischio ambientale nasce dal confronto tra la concentrazione ambientale con il valore di salvaguardia ottenuto per l'ecosistema, ossia quel livello che non dovrebbe determinare nessun tipo di effetto dannoso su di esso.

12.5.3 Quantificazione del rischio ambientale

In termini numerici, l'entità del rischio ambientale può essere quantificata attraverso la metodologia del quoziente di rischio, ovvero un "margine di sicurezza", che definisce lo scostamento della concentrazione ambientale (prevista o misurata) da quella di salvaguardia del sistema biologico oggetto di studio.

Nella valutazione del rischio ambientale, il quoziente di rischio è un indice di rischio calcolato dividendo un valore di esposizione stimato o misurato (EC) per un valore di tossicità

(SS). Il numeratore ed il denominatore sono espressi nella stessa unità di misura (esempio, mg/l), pertanto il rapporto tra i due è adimensionale.

Se il bersaglio è rappresentato, in particolare, dalla singola specie, tale “margine di sicurezza” sarà definito dal valore del rapporto tra la concentrazione di danno (LC_{50} nel caso di eventi acuti) ed una prevedibile concentrazione di esposizione:

$$\frac{EC}{LC_{50}} \quad \text{per la singola specie}$$

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

$$\frac{EC}{HC_p} \quad \text{per l'intero ecosistema}$$

Nel caso in cui il valore di HC_p dell'intero ecosistema sia di molto superiore alla concentrazione ambientale prevedibile, ossia:

$$\frac{EC}{HC_p} \ll 1$$

il rischio ambientale sarà ridotto o nullo.

Chiaramente, tanto più alto è il valore di tale rapporto, tanto maggiore sarà il rischio potenziale.

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

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

La metodologia del quoziente di rischio fino ad ora descritta porta ad una stima puntuale del rischio, data dal rapporto tra i valori numerici assunti dalle due grandezze EC ed HC_p . In una visione probabilistica, però, la concentrazione ambientale (EC) e la sensibilità delle specie (SS) vengono trattate come distribuzioni di probabilità, piuttosto che come stime puntuali. Come risultato, il quoziente di rischio sarà quindi esso stesso una funzione di probabilità. La probabilità che la concentrazione ambientale (EC) superi la sensibilità delle specie (SS)



equivale alla probabilità che il quoziente EC/SS diventi maggiore di 1. Questo concetto può essere scritto nella seguente formula:

$$\mathbf{Rischio} = \mathbf{P}(\mathbf{EC} > \mathbf{SS})$$

La probabilità che delle concentrazioni ambientali (EC = environmental concentrations) scelte arbitrariamente superino alcune sensibilità delle specie (SS = specie sensitivities) scelte altrettanto arbitrariamente può essere considerata come una quantificazione del rischio (Aldenberg et al. 2001).

Quando, in particolare, la distribuzione della concentrazione ambientale (ECD) e la distribuzione di sensibilità delle specie (SSD) sono assunte di tipo lognormale, il rischio può essere calcolato analiticamente. Il risultato del rapporto tra due distribuzioni lognormali sarà ancora una distribuzione anch'essa lognormale, i cui parametri potranno essere facilmente calcolati usando le seguenti equazioni (Aldenberg et al., 2001):

$$\mu_{RISCHIO} = \mu_{EC} - \mu_{SS}$$

$$\sigma_{RISCHIO} = \sqrt{(\sigma_{EC}^2 + \sigma_{SS}^2)}$$

con μ e σ rispettivamente media e deviazione standard dei valori espressi in scala logaritmica.

Qualora invece la distribuzione delle concentrazioni ambientali (ECD) e la distribuzione di sensibilità delle specie (SSD) avessero differenti distribuzioni di probabilità, il rischio potrebbe essere calcolato numericamente attraverso l'analisi di Monte Carlo.

È comunque opportuno fare due puntualizzazioni. Innanzitutto, una condizione fondamentale per utilizzare le equazioni sopra descritte è che la concentrazione ambientale (EC) e la sensibilità delle specie (SS) siano due variabili indipendenti e questo è il nostro caso. Secondariamente, per poter valutare overlap di ECD e SSD, entrambi i set di valori devono essere compatibili. Ossia non si possono confrontare i risultati dei test ecotossicologici condotti sulle 96 h con le concentrazioni ambientali valutate o misurate di ora in ora nei pressi del punto di rilascio della sostanza.

L'intervallo di tempo delle misure di concentrazione ambientale o dei risultati delle simulazioni dovrebbe essere uguale allo stesso intervallo di tempo dei test di tossicità utilizzati per costruire la distribuzione SSD.

Supponiamo ora, come esempio, di avere a disposizione una distribuzione SSD di tipo normale e i relativi parametri media e deviazione standard che la descrivono, nonché i dati di concentrazione ambientali (stimati o misurati) indicati nella tabella seguente.

<i>Numero di valori SSD</i>	7
<i>Media dei valori SSD</i>	0,612
<i>Deviazione standard dei valori SSD</i>	0,469
<i>Dati di concentrazione ambientale</i>	0,4; 0,25; 0,7; 0,02; 0,5; 1; 0,1; 0,01; 0,3.

Il test di Anderson-Darling accetta l'ipotesi che tali dati di concentrazione ambientale possano essere distribuiti secondo una funzione log-normale.

Calcoliamo ora la media e la deviazione standard della distribuzione log normale del rischio:

$$\mu_{RISCHIO} = \mu_{EC} - \mu_{SS} = -2,889$$

$$\sigma_{RISCHIO} = \sqrt{(\sigma_{EC}^2 + \sigma_{SS}^2)} = 1,479$$

Andiamo ora a costruire un grafico cumulativo che riporta sull'asse y le percentuali di specie coinvolte provenienti dalla distribuzione SS e sull'asse x i valori della distribuzione di concentrazione ambientale (ECD) relativi alle concentrazioni di esposizione (esprese in scala logaritmica) corrispondenti alle varie percentuali di specie coinvolte.

L'asse x cioè rappresenta la probabilità della funzione ECD di superare un certa concentrazione di esposizione, espressa in scala logaritmica, in corrispondenza della quale si ha il coinvolgimento della specifica percentuale di specie derivante dalla funzione SSD determinata.

Il rischio ecologico relativo ad una concentrazione di esposizione fissata è intuitivamente fornito dal prodotto di due probabilità:

- la probabilità che, in corrispondenza della concentrazione di esposizione fissata, una certa percentuale di specie subisca danni (espressa dall'asse y);
- la probabilità che la concentrazione nell'ambiente superi la concentrazione di esposizione fissata (espressa dall'asse x).

Se noi quindi andiamo ad integrare il rischio ecologico nel campo di variabilità (-infinito; + infinito) delle concentrazioni di esposizione, otterremo il rischio ecologico previsto, che, graficamente, è rappresentato dall'area sottesa dalla curva.

Sulla base delle due distribuzioni SSD e ECD ottenute dai dati utilizzati, il rischio ecologico medio previsto, corrispondente alla percentuale di specie probabilmente coinvolte, è pari al **5,28%**

Supponiamo ora di avere a disposizione altri dati di concentrazione ambientale: 1; 2; 1,5; 0,9; 0,4; 0,8; 2,5; 3; 4.

Il test di Anderson-Darling accetta l'ipotesi che tali dati di concentrazione ambientale possano essere distribuiti secondo una funzione log-normale.

Calcoliamo ora la media e la deviazione standard della distribuzione log normale del rischio:

$$\mu_{RISCHIO} = \mu_{EC} - \mu_{SS} = -0,9708$$

$$\sigma_{RISCHIO} = \sqrt{(\sigma_{EC}^2 + \sigma_{SS}^2)} = 0,6823$$



In questo caso, il rischio ecologico medio previsto è pari al **21,13%**.

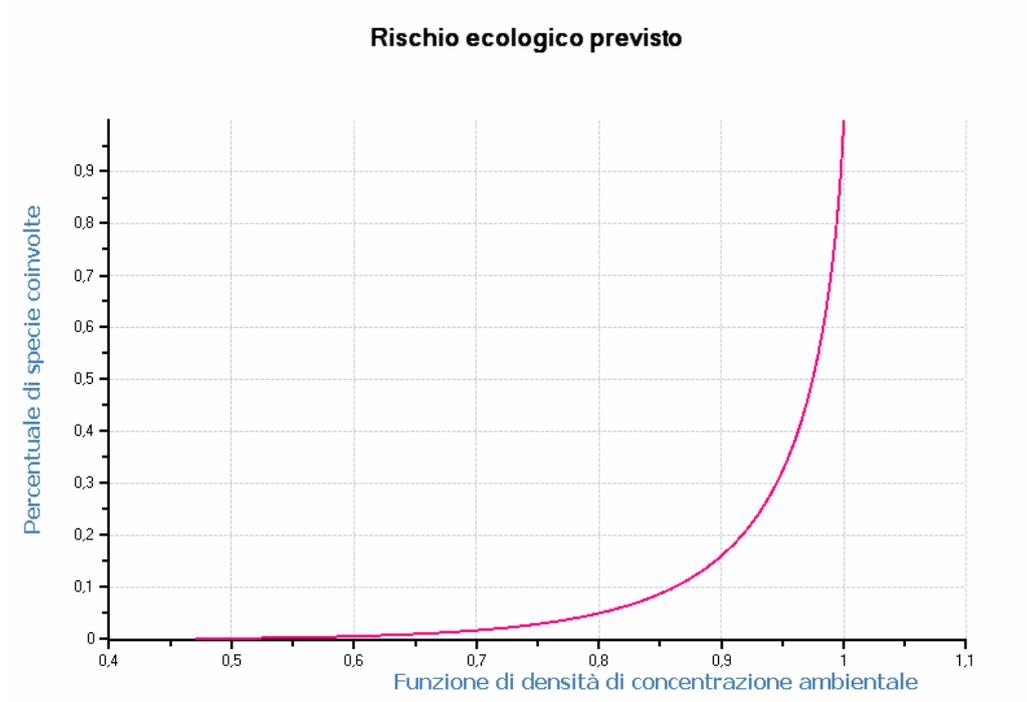


Figura 103: Rischio ecologico previsto. Esempio 1

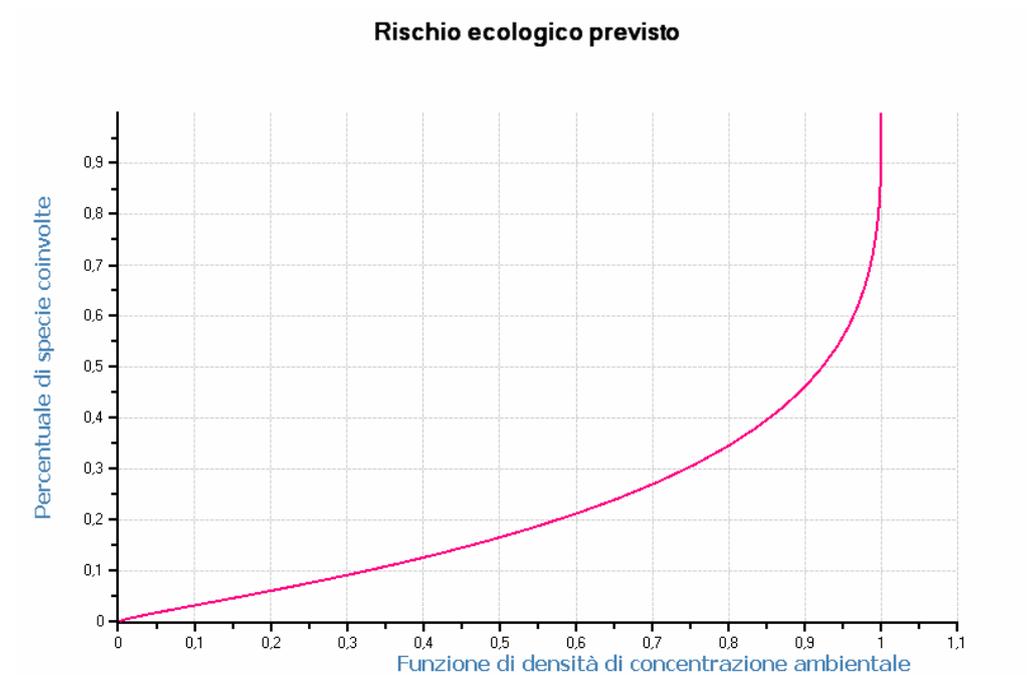


Figura 104: Rischio ecologico previsto. Esempio 2

Supponiamo, infine, di avere a disposizione i seguenti dati di concentrazione ambientale: 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10.

Il test di Anderson-Darling accetta l'ipotesi che tali dati di concentrazione ambientale possano essere distribuiti secondo una funzione log-normale.

Calcoliamo ora la media e la deviazione standard della distribuzione log normale del rischio:

$$\mu_{RISCHIO} = \mu_{EC} - \mu_{SS} = -0,2494$$

$$\sigma_{RISCHIO} = \sqrt{(\sigma_{EC}^2 + \sigma_{SS}^2)} = 0,4970$$

In quest'ultimo caso, il rischio ecologico medio previsto è pari al **58,84%**.

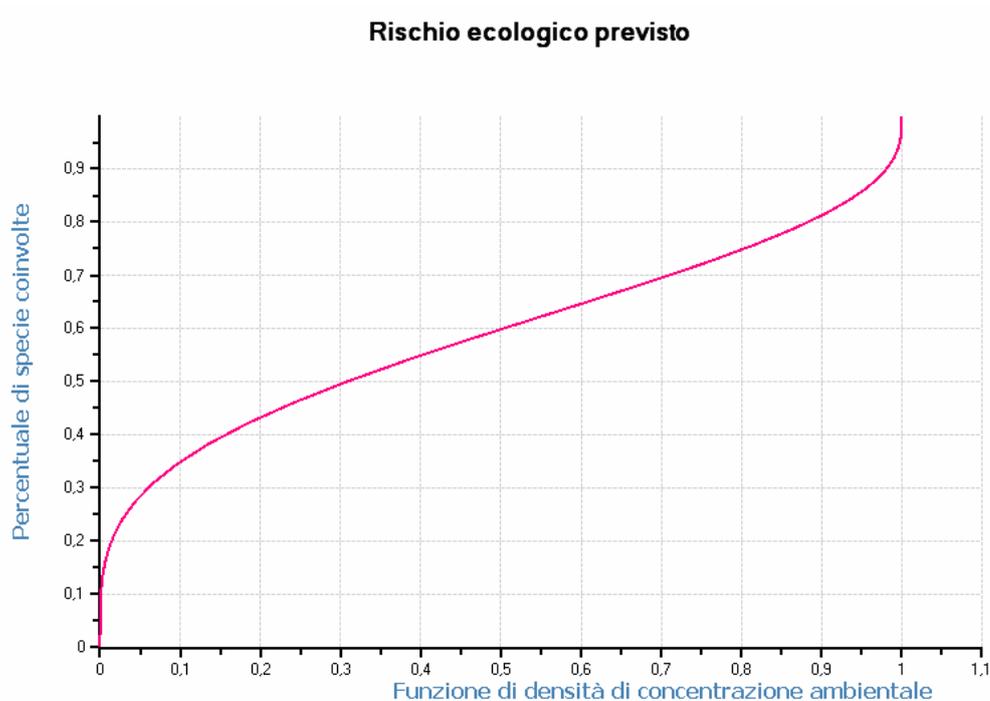


Figura 105: Rischio ecologico previsto. Esempio 3



PARTE III: I RISULTATI OTTENUTI



13 INTERCONNECTING

13.1 Frequenze di rottura

In Figura 106 è riassunta la distribuzione delle probabilità di rottura maggiore delle linee oggetto dello studio.

Le frequenze rappresentano le frequenze cumulate per tutti i diametri che compongono le linee. Le frequenze sono relative alla probabilità di rottura, mentre la distribuzione degli scenari associati è riportata in Figura 108.

Le frequenze di rottura maggiore risultano principalmente concentrate tra $1 \cdot 10^{-5}$ occasioni/anno e $1 \cdot 10^{-3}$ occasioni/anno.

Per le frequenze di rottura minore si rimanda alla Figura 107. Le frequenze sono prevalentemente concentrate tra $1 \cdot 10^{-4}$ occasioni/anno e $1 \cdot 10^{-2}$ occasioni/anno.

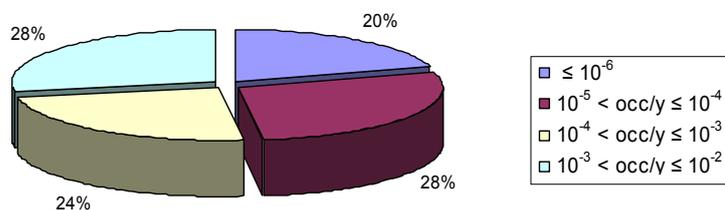


Figura 106: Distribuzione delle frequenze di rottura maggio

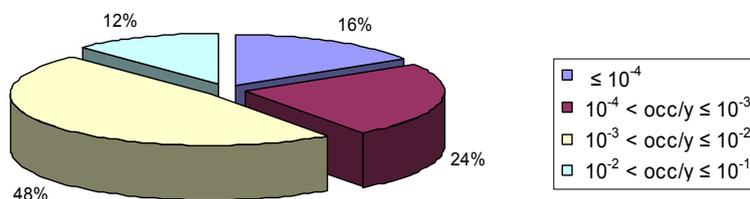


Figura 107: Distribuzione delle frequenze di rottura minore

13.2 Scenari incidentali individuati

Si riporta in Tabella 84 la distribuzione degli scenari individuati nell'analisi del rischio.

Gli scenari relativi ad UVCE sono specifici di rilasci di gas o gas liquefatti infiammabili. Per i rilasci di liquidi infiammabile la quantità di prodotto nel campo di infiammabilità è tale per cui si può escludere un'esplosione in ambiente non confinato.

Tabella 84: Numero degli scenari incidentali ipotizzati dalle pipeline

Scenari di riferimento	Numero
Dispersioni	38
Flash Fire	28
Jet Fire	44
Pool Fire	30
UVCE	6
Totale	146
<i>Numero sorgenti</i>	36

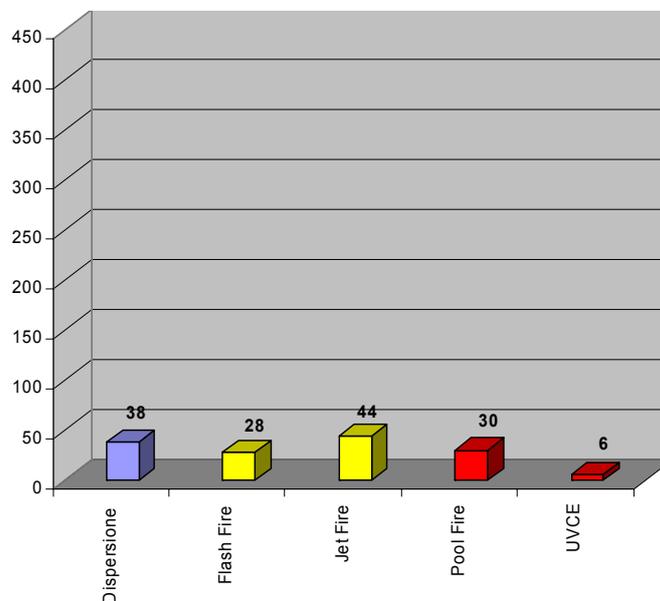


Figura 108: Statistica degli scenari incidentali ipotizzati per le linee



13.3 Conclusioni generali emerse

Lo studio del rischio relativo al trasporto di sostanze pericolose in condotta ha permesso di riportare in primo piano la problematica dell'interconnecting nell'area di Porto Marghera e del trasporto su pipeline di sostanze pericolose extrasito.

Nello studio sono state utilizzate delle frequenze di rottura da fonti internazionali, che in quanto tali sono da considerarsi come stime della probabilità di accadimento di un incidente rilevante in termini generali. Nello specifico, quindi, potranno essere o sottostimate o sovrastimate.

Non per questo lo studio perde di significatività ma eventualmente può essere inteso come punto di partenza per il miglioramento, sia a livello gestionale che a livello impiantistico, dell'interconnecting, con lo scopo di ridurre le frequenze e la magnitudo degli scenari ipotizzabili.

I recenti cambiamenti nell'assetto di proprietà degli stabilimenti hanno determinato il nascere di disomogeneità nell'approccio alle tematiche di manutenzione, gestione e controllo dell'interconnecting e quindi diverse soglie di attenzione devono essere poste sullo specifico rischio delle linee.

Realtà consolidate di gestione degli impianti nell'area si sono dimostrate maggiormente attente alla problematica, probabilmente anche perchè maggiormente strutturate a tal fine.

Con la nascita della società consortile Servizi Porto Marghera tali differenze potranno essere smussate, sempre che i vari attori si accordino su comuni elevati standard di analisi, manutenzione e gestione che evidentemente necessitano di investimenti in risorse umane e in capitali da destinarsi al controllo e al rinnovamento impiantistico.

Si aggiunga che durante l'analisi è nata la necessità di valorizzare, quantificandoli, i miglioramenti ottenibili dal controllo delle variabili che possano condurre ad un evento incidentale.

A livello internazionale esistono standard per la valutazione del rischio in funzione del grado di manutenzione delle linee. Tali standard dovrebbero essere resi comuni a tutte le società insediate nel area del petrolchimico, così da utilizzare un unico e comune strumento di analisi.

Per quanto concerne i risultati ottenuti nel presente studio si evidenzia come il rischio da linea giochi un ruolo di primo piano sia per il problema dell'effetto domino sia per quanto riguarda il rischio sociale.

Tale conclusione deve essere un punto di partenza per un piano di controlli e di rinnovamento dell'interconnecting che coinvolga l'intera area industriale. Gli obiettivi di tale piano dovranno essere quindi monitorati attraverso standard di valutazione dell'efficacia degli interventi e dovranno essere seguiti da una rivalutazione complessiva del rischio individuale e sociale.

In tal modo le autorità e quindi la popolazione potranno essere informati sui reali rischi dell'area ma soprattutto sugli interventi di miglioramento dei gestori.

Tabella 85: Linee critiche considerate dall'analisi dell'interconnecting

Gestore	Linea	Sostanza
Syndial	X012	Ammoniaca anidra
Syndial	X019	Cloro
Syndial	W265	Acido nitrico concentrato
INEOS Vinyls Italia	W074	CVM
INEOS Vinyls Italia	W076	CVM
Dow Poliuretani Italia	Y007	Acido cloridrico anidro
Polimeri Europa	Pipeline	Etilene, propilene

In Tabella 85 sono indicate le linee che presentano maggiori criticità dall'analisi effettuata, pur se per motivi diversi.

Con le limitazioni dello studio, precedentemente esposte, relative alla probabilità di rottura e alla magnitudo degli scenari connessi, la linea X012 soprattutto nel tratto di DN 50, le linee W074 e W076 meritano particolare attenzione per i possibili effetti domino indotti. La linea W265 merita attenzione per la magnitudo dello scenario in caso di rottura.

Nel novero dei punti critici dell'interconnecting è da citare anche la linea Y007 di trasferimento HCl gas. Tale linea coibentata a freddo è soggetta a corrosione esterna sotto coibente, anche se le rotture probabilmente connesse con una corrosione esterna (fori di diametro massimo attorno ai 20 mm) e la pressione ridotta della linea comportano scenari con aree di danno ricomprese all'interno dell'area del Petrolchimico.

Tra le linee comprese nel presente studio già valutate dai gestori nei relativi rapporti di sicurezza, per la magnitudo di un eventuale scenario connesso, risulta critica la linea di trasferimento cloro gas in pressione (linea X019). Tale linea è già oggetto di un'intensa attività di controllo e ispezione con scadenza annuale. E' comunque da considerarsi un punto critico nell'area di Porto Marghera.

Per quanto riguarda le pipeline di propilene e etilene extrasito, pur sottolineando il continuo e assiduo controllo da parte del gestore, la criticità è da individuarsi sulle possibili conseguenze di una rottura con il coinvolgimento principalmente della popolazione.



14 ANALISI DELL'EFFETTO DOMINO

14.1 Statistiche dell'analisi

14.1.1 Gli scenari incidentali indotti ipotizzati

Tabella 86: Numero degli scenari incidentali ipotizzati indotti

Scenari di riferimento	Numero
Dispersioni	172
Flash Fire	135
Fire Ball	38
Pool Fire	437
UVCE	149
Esplosioni	47
Totale	978
<i>Numero di bersagli</i>	<i>502</i>

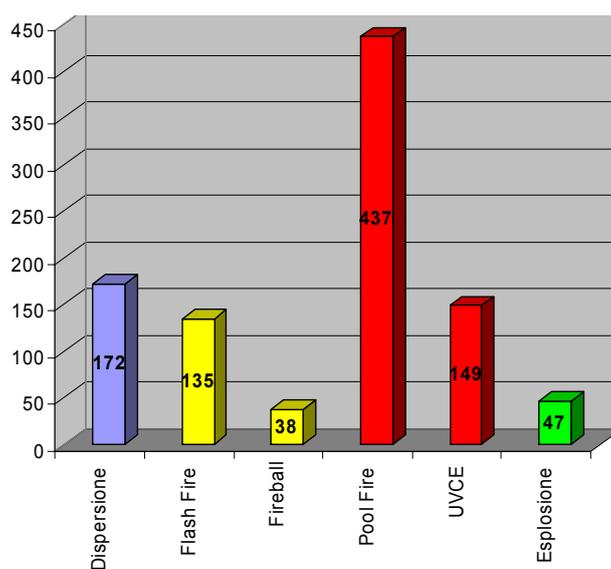


Figura 109 Distribuzione degli scenari indotti

In Tabella 86 e Tabella 87 viene riportato un riassunto schematico di quelli che sono gli incidenti ipotizzati per le apparecchiature bersaglio, qualora queste arrivino al collasso strutturale perché coinvolte da uno scenario incidentale primario

14.2 Considerazioni generali emerse

Lo studio relativo alla possibilità di accadimento di effetti domino all'interno dell'area a elevata densità di stabilimenti di Porto Marghera ha evidenziato come una corretta analisi di rischio d'area non può prescindere da tali valutazioni.

Il presente studio è stata la prima occasione di applicare criteri unitari di approccio al problema dell'effetto domino per tutta l'area, poiché nelle varie analisi di rischio relative ai Rapporti di Sicurezza l'effetto domino interno aveva metodiche di analisi eterogenee e con differenti gradi di approfondimento.

Inoltre la segmentazione delle proprietà nell'area aumenta la difficoltà nello scambio di informazioni tra Gestori diversi relativamente agli scenari incidentali, rendendo complessa la analisi dell'effetto domino tra i diversi Gestori.

In effetti si è verificato che, oltre agli effetti domino intra-societari, sono possibili effetti domino inter-societari, e che questi, pur avendo frequenze di accadimento piuttosto basse (dell'ordine di 10^{-5} occ/anno o inferiori), hanno distanze di danno tali che li rendono critici per la sicurezza dell'area stessa.

In linea generale dall'analisi svolta si è osservato che pochi risultano essere gli effetti domino che derivano dagli eventi ipotizzati nei Rapporti di Sicurezza, e che questi solitamente non incrementano in maniera consistente il rischio dell'area, essendo paragonabili agli stessi eventi sorgenti. Questo però è disatteso nelle aree a più elevata densità di apparecchiature dove sono presenti sostanze infiammabili e/o esplosive, in cui gli effetti vengono amplificati dalla relativa vicinanza delle apparecchiature stesse.

Diversa appare tuttavia la situazione degli eventi derivanti da interconnecting, che risultano essere la principale causa di effetti domino rilevanti nell'area. Questo perché le linee sono estremamente ramificate in tutta l'area, e corrono vicino ai Parchi Serbatoi, le cui grandi capacità determinano effetti di elevata magnitudo in caso di cedimento catastrofico. A ciò va aggiunto il fatto che una non adeguata analisi dell'interconnecting societario aveva in precedenza fatto sottovalutare la problematica del collasso dei serbatoi non di processo.

Oltre a ciò merita di essere menzionato il tempo di intervento delle squadre di emergenza in caso di evento incidentale. All'interno del Petrolchimico sono i Vigili del Fuoco di Syndial, recentemente passati sotto la responsabilità della società consortile Servizi Porto Marghera, che effettuano il primo intervento in emergenza, mentre all'esterno del Petrolchimico le squadre di emergenza di reparto attendono i Vigili del Fuoco Nazionali. Il tempo medio di inter-



vento, comprendente la chiamata, l'arrivo delle squadre e getto dell'acqua sugli apparecchi, è stato stimato, anche sulla base di prove di emergenza effettuate, in 10 minuti. L'analisi effettuata ha evidenziato che la diminuzione del tempo di intervento di soli due minuti può ridurre la probabilità di collasso dei serbatoi anche di metà in alcuni casi. Questo, se pure non è apprezzabile nella ricomposizione del rischio in quanto non cambia l'ordine di grandezza dell'effetto domino, conferma l'importanza dell'addestramento e delle continue prove di emergenza, poiché anche una riduzione dei tempi di solo un minuto può significare il collasso o meno di un serbatoio.

Nel seguito si evidenziano i principali risultati emersi per ciascuna azienda.

Azienda	Note
Decal	Le apparecchiature che possono collassare con frequenze di accadimento credibili sono sei, contenenti Benzina, Toluene e Xilene. Tra queste, osservando le frequenze "cumulate" degli scenari indotti, unitamente alla magnitudo degli effetti ipotizzati, si nota come in realtà, nonostante le frequenze di collasso per effetto domino siano elevate, gli effetti degli scenari indotti non sono così rilevanti non incrementando significativamente il rischio dell'area. I risultati ottenuti sono confrontabili con quelli dell'analisi di sicurezza dell'azienda.
Dow	Le apparecchiature dell'azienda che possono collassare con una frequenza significativa per effetto dei vari scenari incidentali, ipotizzati dall'azienda stessa o da altre aziende, sono quattordici, contenenti Toluene, Diclorobenzene e Toluendiisocianato. Tra questi, osservando le frequenze "cumulate" degli scenari indotti, unitamente alla magnitudo degli effetti ipotizzati, si nota come in realtà la maggioranza non creano scenari incidentali indotti particolarmente gravosi o con frequenze particolarmente alte, ma che i risultati ottenuti sono confrontabili con quelli dell'analisi di sicurezza dell'azienda. Infatti, a parte i serbatoi D110/1, D110/2 e D521, che possono dar luogo a dispersioni significative, ma con frequenze $<10^{-6}$, gli altri serbatoi non incrementano significativamente il rischio dell'area, nemmeno in seguito ad effetto domino.
Eni R&M	Vi sono in tutto una decina di apparecchiature dell'azienda che possono collassare con una frequenza significativa per effetto dei vari scenari incidentali, ipotizzati dall'azienda stessa o da altre aziende, contenenti prevalentemente benzina e GPL. Nonostante le frequenze di collasso per effetto domino siano piuttosto elevate, gli scenari indotti non sono così rilevanti e quindi non incrementano significativamente il rischio dell'area. L'effetto domino generato dall'azienda è confrontabile con l'analisi di rischio effettuata.
INEOS	Possono collassare con una frequenza significativa per effetto dei vari scenari incidentali, ipotizzati dall'azienda stessa o da altre aziende, circa una decina. apparecchiature contenenti prevalentemente CVM e DCE. In particolare, i serbatoi critici risultano essere tre sostanzialmente: D707-B, D707-C e D707-D, contenenti tutti CVM, i quali potrebbero indurre scenari incidentali rilevanti, qualora dovessero collassare per effetto domino. Le linee di interconnecting critiche sono quelle che adducono CVM e DCE identificate con le sigle W074, W076 e W077, che possono causare effetto domino sia interno sia esterno.
IES	L'unico serbatoio dell'azienda che potrebbe collassare con una frequenza significativa per effetto dei vari scenari incidentali, ipotizzati dall'azienda stessa o da altre aziende, è quello identificato con la sigla 3 che contiene petrolio grezzo, ma il collasso di questo serbatoio non da luogo ad incidenti con effetti rilevanti. Si nota tra l'altro come i risultati ottenuti siano confrontabili con quelli dell'analisi di sicurezza dell'azienda.
Montefibre	Le apparecchiature dell'azienda che possono collassare con una frequenza significativa per effetto dei vari scenari incidentali, ipotizzati dall'azienda stessa o da altre aziende, so-

Azienda	Note
	no circa una trentina. Non vi sono, però, scenari incidentali indotti particolarmente gravosi o con frequenze particolarmente alte ed i risultati ottenuti in fase di studio sono comunque confrontabili con quelli dell'analisi di sicurezza dell'azienda. Diversa è la situazione per la linea dell'acrilonitrile che risulta critica poiché in grado di generare effetto domino sia interno che esterno.
Petroven	L'unico serbatoio dell'azienda che potrebbe collassare con una frequenza significativa per effetto dei vari scenari incidentali, ipotizzati dall'azienda stessa o da altre aziende, è uno contenente blue diesel, ma lo scenario indotto non è di magnitudo tale da incrementare significativamente il rischio dell'area
Polimeri Europa	Le apparecchiature dell'azienda che possono collassare con una frequenza significativa per effetto dei vari scenari incidentali, ipotizzati dall'azienda stessa o da altre aziende, sono circa venti, contenenti principalmente etilene, propilene e DCE (nel Parco Serbatoi Sud di Polimeri ma di proprietà INEOS). In particolare, i serbatoi critici risultano essere sostanzialmente alcuni del reparto CR1-3 che generano flash fire o fireball con frequenze superiori a 10^{-6} (scenari che comunque non generano effetto domino), ma anche onda di sovrappressione associata al fireball. Altri serbatoi che risultano generare scenari indotti abbastanza significativi per magnitudine e frequenze sono il DA402 del reparto CR4, che può dar luogo ad un pool fire, il DA044 del Parco Serbatoi che può dar luogo ad un pool fire rilevante e ad una dispersione e, sempre del Parco Serbatoi, i DA084 e DA085 con le loro dispersioni indotte. Per quanto riguarda le interconnecting analizzate durante lo Studio Integrato d'Area, risultano importanti le pipeline di etilene e propilene, che possono causare effetto domino esterno e interno.
San Marco Petroli	Ci sono circa ventina di apparecchiature dell'azienda che possono collassare con una frequenza significativa per effetto dei vari scenari incidentali, ipotizzati dall'azienda stessa o da altre aziende, che contengono principalmente benzina, gasolio e olio combustibile. Le frequenze di scenari indotti per effetto domino non sono elevate e gli stessi scenari non appaiono così rilevanti (e quindi non incrementano significativamente il rischio dell'area, nemmeno in seguito ad effetto domino). I risultati ottenuti sono confrontabili con quelli dell'analisi di sicurezza dell'azienda.
Syndial	Le apparecchiature dell'azienda che possono collassare con una frequenza significativa per effetto dei vari scenari incidentali, ipotizzati dall'azienda stessa o da altre aziende, sono circa una decina, e contengono principalmente CVM, Ammoniaca, Butano e DCE. Alcuni scenari incidentali indotti in queste apparecchiature sono anche gravosi, se pur con frequenze basse (dell'ordine di 10^{-6}). Non vi sono scenari incidentali ipotizzati nel Rapporto di Sicurezza dell'azienda che creano effetto domino interno o esterno all'azienda. Diversa invece è la situazione per l'interconnecting. Infatti risultano critiche le linee identificate con le sigle X012 (relativa all'ammoniaca liquida) e W241 (relativa a metano in pressione) che possono verificare effetto domino con conseguenze sia esterne che interne.

Per le altre aziende considerate, 3V CPM, Alcoa, Arkema, Crion, Servizi Porto Marghera, Solvay Fluor, il problema dell'effetto domino non risulta significativo.

È necessario comunque osservare che le presenti considerazioni sono strettamente legate alle ipotesi assunte e alle analisi del rischio svolte dalle singole aziende, che rappresentano il punto di partenza dello studio compiuto. La presente analisi può essere utilmente incorporata nei futuri Rapporti di Sicurezza per costituire un primo nucleo di valutazione degli effetti domino, tuttavia qualora vi siano nuovi scenari incidentali o variazioni dei precedenti, sia per frequenza sia per le distanze di danno, anche la presente analisi dovrà essere rivista alla luce dei nuovi scenari sorgenti.



A tal proposito si osserva anche che più accurate risulteranno le analisi di rischio dei Gestori, maggiore sarà il grado di dettaglio e di confidenza dello studio relativo all'effetto domino.



15 RICOMPOSIZIONE DEL RISCHIO

15.1 Rischio individuale

Di seguito vengono riportate le aree isorischio ottenute dalla ricomposizione del rischio su tutta l'area industriale, considerando distintamente come sorgenti di rischio:

- tutte le sorgenti puntuali dell'intera area, così come considerate dai rapporti di sicurezza, senza valutare la possibilità di verificarsi dell'effetto domino;
- tutte le sorgenti lineari (interconnecting) analizzate durante lo studio, senza valutare la possibilità di verificarsi dell'effetto domino;
- tutte le sorgenti puntuali e lineari, considerando la possibilità di queste di generare effetto domino.

Per ogni cartografia relativa ai punti precedenti, viene riportata la rappresentazione con un "taglio" = $5 \cdot 10^{-8}$ occasioni/anno, in considerazione del fatto che il rischio di morire per colpa di uno schianto aereo è di circa $2 \cdot 10^{-8}$ occasioni/anno (vedi paragrafo sull'accettabilità del rischio della parte generale).



Figura 110. Aree Isorischio – Ricomposizione degli scenari da RdS senza considerare l'effetto domino



Figura III: Aree Isorischio – Ricomposizione degli scenari ipotizzati dalle linee senza considerare l'effetto domino

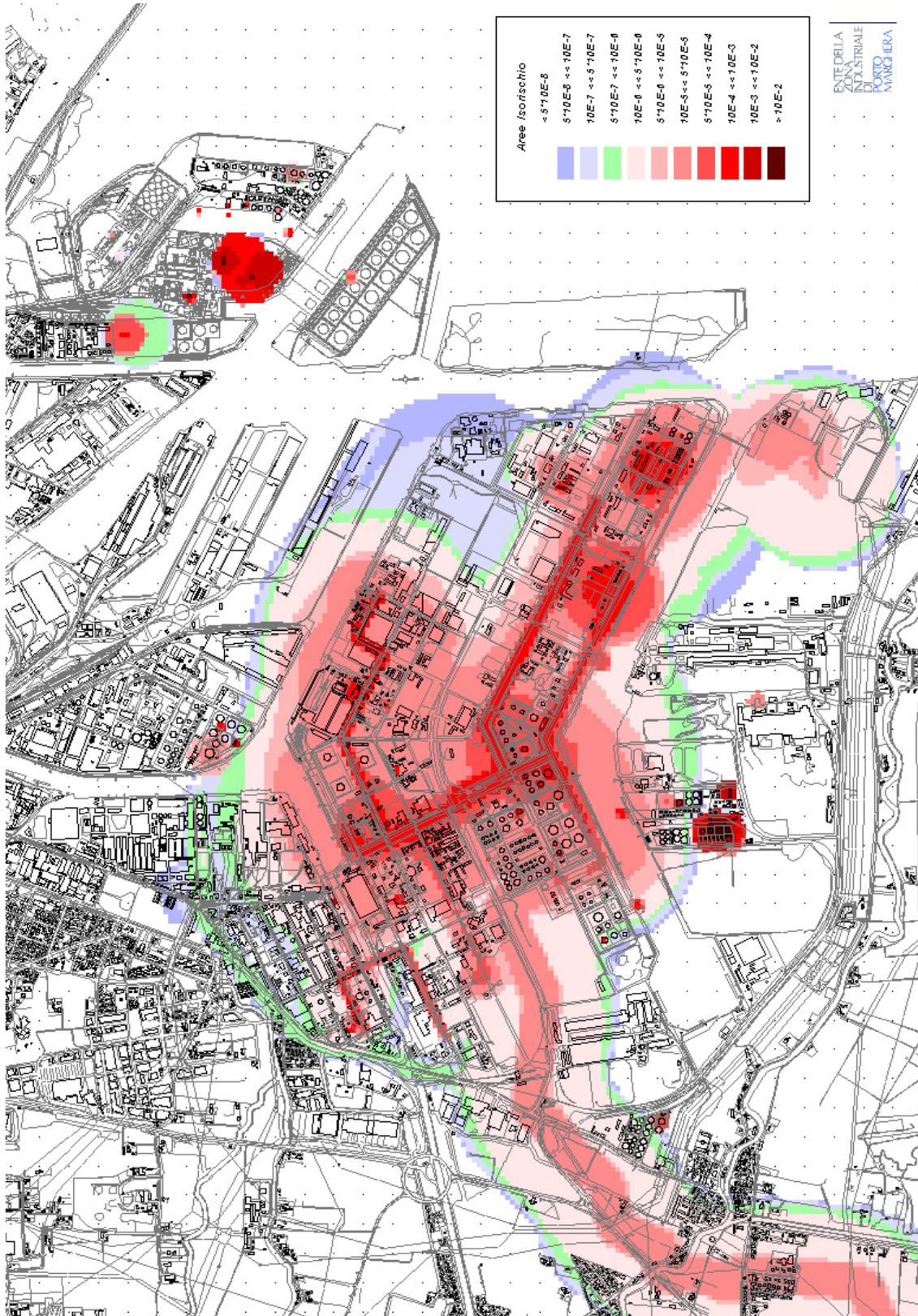


Figura 112: Aree Isorischio – Ricomposizione degli scenari considerando l'effetto domino



15.2 Rischio sociale

In Figura 113 sono rappresentate:

- la curva FN per scenari incidentali ipotizzati dalle analisi del rischio svolte da tutte le aziende, senza considerare la possibilità che si verifichi effetto domino;
- la curva FN per scenari incidentali ipotizzati dalle analisi del rischio per le pipeline, senza considerare la possibilità che si verifichi effetto domino;
- la curva FN complessiva, che considera gli eventi incidentali ipotizzati nei Rapporti di Sicurezza, quelli da interconnecting, e l'effetto domino.

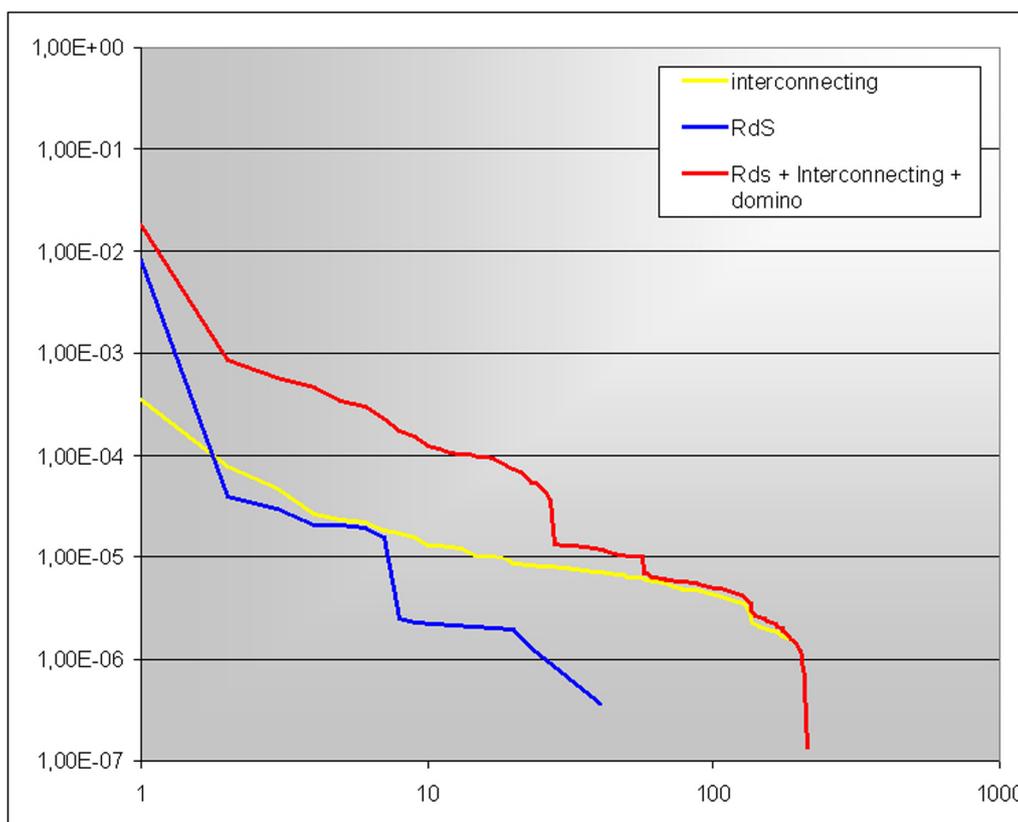


Figura 113: Rappresentazione delle curve FN



16 IL RISCHIO DI DANNO AMBIENTALE

16.1 Ranking di pericolosità ambientale per le sostanze chimiche

Di seguito, sulla base dei criteri individuati nel §12.4, viene determinata una scala di pericolosità ambientale per alcune sostanze presenti nell'area di Porto Marghera. In ciascuna "scheda sostanza", vengono attribuiti dei punteggi alle voci "tossicità in ambiente acquatico", "comportamento fisico in acqua", "Bioaccumulo" e "Persistenza/Biodegradazione". Per ogni sostanza, oltre alla relativa scheda, viene anche riportato il comportamento ed il destino ambientale così come determinato da vari studi di letteratura.

16.1.1 1,2 – Dicloroetano

	Valori	Descrizione	Punteggio
<i>Tossicità in ambiente acquatico</i>	66 mg/l (LC50, 96 h, fish) 155 (EC50, 48 h, Daphnia magna)	Leggermente tossico	2
<i>Comportamento fisico in acqua</i>	SD	Affonda/Solubilizza	2.5
<i>Bioaccumulo (log Pow o BCF)</i>	BCF = 2	Potenziale di bioaccumulo molto basso	0.5
<i>Persistenza/Biodegradazione</i>	Non rapidamente biodegradabile		2
			7

1,2-Dicloroetano una volta rilasciato nell'ambiente va in atmosfera (infatti volatilizza velocemente) e viene trasportato a grande distanza, prima di essere eliminato dalla pioggia o degradato.

Considerando la costante di Henry di 1.1×10^{-3} atm-m³/mol 20°C (Staudinger e Roberts, 1996), il DCE volatilizza rapidamente se presente in acque superficiali con tempo di emi-vita pari a 28-29 minuti come stimato da Dilling, (Dilling 1977, Dilling et al., 1975) per 1mg/l a 25°C in una colonna d'acqua rimescolata a 200 giri al minuto. Il 90% del composto nelle stesse condizioni viene rimosso in 96 minuti. Stime ricavate con il modello EXAMS (EPA) danno un tempo di emi-vita per l'evaporazione di 10 giorni in laghi eutrofici.

Dal valore del log K_{oc} pari a 1.28-1.62 (Borisover e Graber, 1997; Chiou et al., 1980; Sabljic et al., 1995), si può concludere che il DCE non viene facilmente adsorbito sul sedimento o sui solidi in sospensione nella colonna d'acqua. Un BCF sperimentale pari a 2

indica che tale sostanza non si bioconcentra nei pesci e negli organismi acquatici (Banerjee e Baughman, 1991) e non accumula nella catena alimentare (Farrington, 1991).

Il DCE è stato rilevato in acque sotterranee in prossimità di siti contaminati (EPA 1985a), infatti in base al log K_{oc} sopra riportato ci si aspetta che tale composto abbia un'elevata mobilità in suoli superficiali e quindi può raggiungere facilmente le acque sotterranee. E' stato dimostrato che percola verticalmente a causa della sua alta densità (Corapcioglu e Hossain, 1990).

Il DCE non viene rimosso in modo significativo per ossidazione con ozono o radicali nitrato e per fotolisi diretta.

In atmosfera il principale meccanismo di degradazione è la reazione con radicali idrossilici prodotti fotochimicamente con un tempo di emi-vita di 73 giorni in presenza di una concentrazione di radicali pari a 5x10⁵ molecole/cm³ (ATSDR).

In acque superficiali e sotterranee il processo principale di rimozione del DCE è la biodegradazione, l'ossidazione e l'idrolisi abiotiche sono troppo lente per essere importanti dal punto di vista ambientale.

Il tempo di emi-vita del DCE per biodegradazione in acque aerobiche è stato determinato di 100 giorni e in acque anaerobiche di 400 (Capel e Larson, 1995). In acque sotterranee da esperimenti in situ il range dei tempi di emi-vita va da meno di un anno a 30 anni dipendendo dalle condizioni ambientali (Bosma et al., 1998). I tempi di emi-vita rappresentano il tempo che serve affinché il 50% della sostanza venga rimossa, ma il tempo richiesto per rimuovere ciò che rimane è più lungo e aumenta progressivamente.

Evidenze sperimentali indicano che il co-metabolismo del DCE avviene in condizioni aerobiche. Per l'idrolisi i tempi di emi-vita sono stati stimati pari a 65 e 72 anni; in presenza di acido solfidrico il tempo si abbassa a 6 anni (Barbash e Reinhard, 1989).

Anche nel suolo e nei sedimenti il principale processo di rimozione è la biodegradazione. In sedimenti anaerobici si è determinato un tempo di emi-vita di 52 giorni (Peijnenburg et al., 1998). All'aumentare della concentrazione del DCE la biodegradazione diminuisce a causa dell'effetto tossico della sostanza sui batteri.

16.1.2 1,4 Diclorobenzene

	Valori	Descrizione	Punteggio
<i>Tossicità in ambiente acquatico</i>	1,12 mg/l (LC50, 96 h, fish) 0,7 mg/l (EC50, 48 h, Daphnia magna)	Altamente tossico	4
<i>Comportamento fisico in acqua</i>	S	Affonda	2.5
<i>Bioaccumulo (log Pow o BCF)</i>	Log Pow = 3,43 – 3,53	Potenziale di bioaccumulo moderato	1.5
<i>Persistenza/Biodegradazione</i>	Non rapidamente biodegradabile		2
			10



Gli isomeri 1,2-1,3 e 1,4 DCB tendono a volatilizzare in atmosfera sia dall'acqua che dal suolo. Il tempo di emi-vita per la volatilizzazione è stato stimato con un modello pari ai 4 ore per un fiume e 120 ore per un lago (HSDB, 2004). L'adsorbimento sul particolato inibisce la volatilizzazione (Wilson et al., 1981). I DCB sono moderatamente solubili in acqua (80-156 mg/l ATSDR), la costante di Henry varia da 1.74×10^{-3} a 2.63×10^{-3} atm-m³/mol a 25°C (Shiu e Mackay, 1997) ed indica che la volatilizzazione è un processo importante, queste sostanze possono essere trasportate a grande distanza attraverso l'atmosfera. Dai valori di Koc che vanno da 275 a 1.833 per suoli diversi, i DCB hanno una moderata tendenza ad essere assorbiti su suolo e sedimento, ciò dipende dal contenuto di materiale organico presente. Essendo questo processo reversibile, i DCB possono percolare fino in acque sotterranee.

Il potenziale di bioaccumulo da moderato ad elevato dei DCB in organismi acquatici è rilevabile dal valore del $\log K_{ow} = 3.43-3.53$ (Hansch et al., 1995). I range per i BCF in pesci di 1,2-DCB, 1,3-DCB e 1,4-DCB sono rispettivamente 89-560, 66-740, 15-720 (ATSDR).

In aria il principale processo di rimozione è la reazione con i radicali idrossilici generati fotochimicamente (EPA, 1985a). Il tempo di emi-vita stimato è di 14-31 giorni (Howard, 1989). Dal momento che il processo di degradazione è relativamente lento, i DCB vengono dispersi a grande distanza.

In acqua la biodegradazione in condizioni aerobiche è un processo importante, ma non in condizioni anaerobiche (Tabak et al., 1981).

Comunque la volatilizzazione rimane il processo principale di rimozione.

Tale processo è predominante rispetto alla biodegradazione anche nel suolo. I DCB possono percolare in acque sotterranee in certe condizioni (EPA, 1985a).

16.1.3 Acetoncianidrina

	Valori	Descrizione	Punteggio
<i>Tossicità in ambiente acquatico</i>	0,22 mg/l (LC50, 96 h, fish) 0,13 mg/l (EC50, 48 h, Daphnia magna)	Altamente tossico	4
<i>Comportamento fisico in acqua</i>	DE	Solubilizza/Evapora	2
<i>Bioaccumulo (log Pow o BCF)</i>	Log Pow = -0.54	Nessun potenziale di bioaccumulo	0
<i>Persistenza/Biodegradazione</i>	Rapidamente biodegradabile		0
			6

Nell'ambiente la tossicità dell'acetoncianidrina è attribuibile prevalentemente alla formazione di acido cianidrico che penetra facilmente nelle membrane degli organismi acquatici inibendo la respirazione.

16.1.4 Acido cloridrico

	Valori	Descrizione	Punteggio
<i>Tossicità in ambiente acquatico</i>	4,92 mg/l (LC50, 96 h, fish) 0,492 mg/l (LC50, 48 h, Daphnia magna)	Altamente tossico	4
<i>Comportamento fisico in acqua</i>	GD	Fase gas/Solubilizza ¹	0
<i>Bioaccumulo (log Pow o BCF)</i>	BCF=3,16 (stimato)	Potenziale di bioaccumulo molto basso	0.5
<i>Persistenza/Biodegradazione</i>	Rapidamente biodegradabile (stimato)		0
			4.5

L'HCl rilasciato in atmosfera viene rimosso dalle precipitazioni. In acqua si dissocia (H⁺, Cl⁻) e ne abbassa il pH. Se rilasciato su suoli secchi evapora, su suoli umidi si dissocia. L'acido cloridrico non si accumula nella catena alimentare (ToxFAQs-ATSDR).

HCl anidro può reagire in atmosfera, con i radicali idrossilici per formare a sua volta radicali liberi e acqua con tempo di emi-vita di 11 giorni. HCl non si accumula negli organismi viventi data la sua elevata solubilità e le sue proprietà dissociative. Il pericolo associato a questo composto è da attribuire alla sua influenza sul pH, il suo effetto sugli organismi dipende dalla capacità tamponante dell'ecosistema acquatico (ad es. i valori di LC50 per pesci va da 4.92 a 282 mg/l). Non viene considerato utile il calcolo della PNEC per HCl perché la capacità tamponante, il pH e le sue variazioni, sono specifiche di ogni ecosistema (OECD-SIDS).

16.1.5 Acrilonitrile

	Valori	Descrizione	Punteggio
<i>Tossicità in ambiente acquatico</i>	3 mg/l (LC50, 96 h, fish) 7,6 mg/l (EC50, 48 h, Daphnia magna)	Moderatamente tossico	3
<i>Comportamento fisico in acqua</i>	DE	Solubilizza/Evapora	2
<i>Bioaccumulo (log Pow o BCF)</i>	BCF=48	Basso potenziale di bioaccumulo	1
<i>Persistenza/Biodegradazione</i>	Rapidamente non biodegradabile		2
			8

L'acrilonitrile è volatile e molto solubile in acqua, queste due caratteristiche dominano il suo comportamento nell'ambiente. In aria non adsorbendosi al particolato, viene trasportato dal vento. Anche in acqua l'acrilonitrile non tende ad adsorbirsi su particelle in sospensione o sul sedimento, perciò il suo trasporto viene regolato dal flusso dell'acqua. Data la sua solubili-

¹ L'acido cloridrico reagisce con l'acqua



tà in acqua il composto ha un'elevata mobilità in suoli umidi. Può penetrare in acque sotterranee ed evapora rapidamente da suoli secchi. Dal valore della costante di Henry calcolato pari a 8.8×10^{-5} atm-m³/mole (Mabey et al., 1982) si rileva che l'acrilonitrile, una volta rilasciato, è presente sia in aria che in acqua e il trasferimento tra le due fasi è molto lento. E' stato stimato un tempo di emi-vita per la rimozione dovuta alla pioggia di più di 10 mesi.

Basandosi sul valore di $\log K_{ow} = -0.92$ (Verschueren, 1983) relativamente basso, l'acrilonitrile non si bioaccumula in maniera rilevante nei tessuti degli organismi acquatici. E' stato stimato un BCF = 30 (EPA 1980a) per la parte edibile di specie d'acqua dolce e marina.

In aria il processo di degradazione principale consiste nella reazione con i radicali idrossilici (fotoossidazione) con tempi di emi-vita che vanno da 5 a 50 ore (Harris et al., 1981).

In acqua l'acrilonitrile viene ossidato da forti ossidanti come il cloro, non ci sono comunque dati su reazioni di idrolisi o fotochimiche. Viene facilmente degradato da microrganismi aerobici. Evidenze sperimentali hanno dimostrato che in condizioni anaerobiche la degradazione in acque sotterranee non procede in modo efficiente se la concentrazione è elevata a causa di uno sversamento incidentale perché sopraggiungono meccanismi di inibizione.

Nel suolo la biodegradazione è paragonabile a quella che avviene in acqua, chiaramente con velocità diverse.

16.1.6 Ammoniaca (soluzione acquosa)

	Valori	Descrizione	Punteggio
<i>Tossicità in ambiente acquatico</i>	0.56-2.48 mg/l (LC50, 96 h, fish) <1 mg/l (LC50, 48 h, Daphnia magna)	Altamente tossico	4
<i>Comportamento fisico in acqua</i>	DE	Solubilizza/Evapora	2
<i>Bioaccumulo (log Pow o BCF)</i>	BCF = 3,16 (stimato)	Potenziale di bioaccumulo molto basso	0.5
<i>Persistenza/Biodegradazione</i>	Rapidamente biodegradabile (stimato)		0
			6.5

L'ammoniaca è un intermedio chiave nei cicli biologici naturali, tutti gli organismi contribuiscono, direttamente o indirettamente, ai processi che ne governano il destino nell'ambiente.

L'ammoniaca è una base e come tale le sue proprietà chimico-fisiche e i processi ad essa relativi, dipendono dal pH anche se in misura diversa. Anche la temperatura che influisce sull'equilibrio ione ammonio-ammoniaca, è una variabile importante da tenere in considerazione.

La sostanza se presente in atmosfera viene rimossa dalle precipitazioni o, qualora la sua concentrazione sia elevata, viene assorbita in acque superficiali. Può inoltre essere assorbita dalle piante (la quantità varia con le stagioni), che però in particolari condizioni possono rilasciarla. Reagisce con H₂SO₄, HNO₃ o HCl presenti in atmosfera formando aerosols che vengono rimossi attraverso deposizione secca (Allen et al., 1989).

Se rilasciata in acque superficiali, l'ammoniaca volatilizza in atmosfera o viene assunta dalle piante acquatiche. La velocità di tale processo aumenta all'aumentare del pH e della temperatura, ma può essere influenzata anche da altri fattori ambientali.

In opportune condizioni l'ammoniaca viene assorbita dal sedimento e dal materiale organico sospeso in maniera rilevante (Ankley et al., 1990). Anche nel suolo, sia secco che umido, vi è assorbimento ed è presente quasi esclusivamente sotto forma di ione ammonio. L'assorbimento dipende da numerosi fattori ad esempio diminuisce all'aumentare del pH e aumenta all'aumentare del contenuto di materiale organico presente. Oltre alla volatilizzazione e all'assunzione da parte delle piante, l'ammoniaca può essere anche utilizzata da microrganismi presenti nel suolo perciò non percola facilmente in acque sotterranee, invece NO₂- e NO₃- da questa derivati possono invece percolare.

Il processo principale in aria accanto alla rimozione dovuta alle precipitazioni, è la reazione con acidi come H₂SO₄ o HNO₃ che porta alla formazione di composti di NH₄⁺ particolato che vengono rimossi attraverso deposizioni secche o umide. Tale processo è importante in aree industriali o dove c'è un traffico veicolare sostenuto.

La reazione con radicali idrossilici avviene con un tempo di emi-vita di 100 giorni in presenza di una concentrazione di radicali pari a 5x10⁵ molecole/cm³ (Graedel, 1978).

Il tempo di emi-vita complessivo dell'ammoniaca è stato stimato di alcuni giorni (Moller e Schieferdecker, 1985).

In acque superficiali, sotterranee e nei sedimenti l'ammoniaca viene trasformata da due processi: la nitrificazione processo aerobico che porta alla formazione di NO₂- e NO₃- e la denitrificazione anaerobica che porta alla formazione di azoto elementare.

Nel suolo l'ammoniaca serve da nutriente per le piante, viene inoltre convertita in nitrato da microrganismi.

In caso di sversamento incidentale l'elevata concentrazione di ammoniaca provoca una netta diminuzione dei processi di trasformazione dell'azoto, la sua rimozione dipenderà dalle proprietà chimico-fisiche della sostanza (ad es. volatilizzazione, assorbimento) fino a quando non verrà ristabilito il suo livello naturale.

16.1.7 Benzene

	Valori	Descrizione	Punteggio
<i>Tossicità in ambiente acquatico</i>	4,9 mg/l (LC50, 96 h, fish) 10 mg/l (EC50, 48 h, Daphnia magna)	Moderatamente tossico	3
<i>Comportamento fisico in acqua</i>	E	Evapora	0.5
<i>Bioaccumulo (log Pow o BCF)</i>	BCF=13	Potenziale di bioaccumulo Basso	1
<i>Persistenza/Biodegradazione</i>	rapidamente biodegradabile		0
			4.5



L'alta volatilità del benzene (pressione di vapore 95.2 mmHg a 25°C) ne condiziona il trasporto e la distribuzione nell'ambiente. La solubilità moderata (1.780 mg/l a 25°C) e la costante di Henry = 5.5×10^{-3} atm-m³/mole a 20°C indicano che il benzene passa in atmosfera se presente in acque superficiali, è stato stimato un tempo di emi-vita per la volatilizzazione pari a 4.81 ore per un corpo d'acqua profondo un metro a 25°C (Mackay e Leinonen, 1975).

Il benzene rilasciato sulla superficie del suolo passa in atmosfera per volatilizzazione, in acqua per dilavamento e percola in acque sotterranee.

Composti con Koc <100 sono considerati da moderatamente a molto mobili (Kenga, 1980), per il benzene il valore è di 60-83 (Karickhoff, 1981; Kenga, 1980) e quindi può essere considerato molto mobile. Il tipo di suolo, la quantità di pioggia, la profondità della falda e la degradazione sono dei fattori che influiscono sulla percolazione del benzene.

Il valore relativamente basso del log Kow = 2.13 o 2.15 (Gossett et al., 1983; HSDB, 1996) indica un modesto bioaccumulo in organismi acquatici. Non c'è evidenza di biomagnificazione nella catena alimentare acquatica. (BCF = 40 calcolato per l'alga *Chlorella* (Geyer et al., 1984)).

In atmosfera il benzene esiste prevalentemente in fase vapore e reagisce con i radicali idrossilici prodotti fotochimicamente con tempo di emi-vita di 8 giorni se la concentrazione di radicali è di 1.1×10^6 molecole/cm³, mentre per concentrazioni di 1×10^8 corrispondenti a una atmosfera inquinata, il tempo si riduce a 2.1 ore (Lyman, 1982).

La fotodegradazione del benzene in presenza di ossidi di azoto e SO₂ ha una velocità superiore rispetto a quella che si rileva in aria pura. Il tempo di emi-vita è di 4-6 ore con il 50% di mineralizzazione a CO₂ in 2 giorni (Korte e Klein, 1982).

La fotolisi diretta non avviene perché il benzene non assorbe lunghezze d'onda maggiori di 260nm (Bryce-Smith e Gilbert, 1976).

In acqua la volatilizzazione rende conto di circa il 5-10% della naturale rimozione della sostanza (McAllister e Chiang, 1994). Per la reazione con i radicali idrossilici il tempo di emi-vita è di 0.71 anni molto maggiore rispetto a quello calcolato per l'aria (Anbar e Neta, 1967).

Il benzene è biodegradabile sia in acque superficiali che sotterranee, tale processo è influenzato da fattori quali la popolazione di microrganismi, l'ossigeno disciolto, i nutrienti, altre sorgenti di carbonio, inibitori, temperatura e pH. La biodegradazione in condizioni anaerobiche risulta molto più lenta rispetto a quella che avviene in condizioni aerobiche. In letteratura riporta tempi di emi-vita per acque superficiali (fiume) e acque sotterranee di 16 e 28 giorni rispettivamente (ATSDR). Anche nel suolo il benzene viene biodegradato.

16.1.8 Cloro

	Valori	Descrizione	Punteggio
<i>Tossicità in ambiente acquatico</i>	14 µg/l 85 µg/l (LC50, 48 h, Daphnia magna)	Molto altamente tossico	5
<i>Comportamento fisico in acqua</i>	G	Fase Gas	0

	Valori	Descrizione	Punteggio
<i>Bioaccumulo (log Pow o BCF)</i>	BCF = 3,16 (stimato)	Potenziale di bioaccumulo molto basso	0.5
<i>Persistenza/Biodegradazione</i>	Rapidamente biodegradabile (stimato)		0
			5.5

Il cloro rilasciato in aria reagisce con l'umidità formando acido ipocloroso e acido cloridrico, che vengono rimossi dalle precipitazioni. Il cloro è moderatamente solubile in acqua. Gli acidi che si formano si dissociano e abbassano il pH del mezzo.

IL cloro essendo a temperatura ambiente un gas si trova difficilmente nel suolo, in ogni caso reagisce con l'acqua presente producendo gli acidi sopra riportati che a loro volta possono reagire con altre sostanze presenti. Il cloro non si accumula nella catena alimentare (ToxFAQs-ATSDR).

Una volta rilasciato in aria o in acqua il cloro può reagire con altri composti chimici e formare cloruri o composti organici clorurati. Data la sua reattività non arriva nelle acque sotterranee. Può causare danni ambientali anche a basse concentrazioni soprattutto ad organismi che vivono in acqua o nel suolo (OPPT-EPA- Chemical Fact Sheet).

16.1.9 Cloruro di vinile monomero

	Valori	Descrizione	Punteggio
<i>Tossicità in ambiente acquatico</i>	210 mg/l (LC50, 96 h, fish)	Praticamente non tossico	1
<i>Comportamento fisico in acqua</i>	G	Fase Gas	0
<i>Bioaccumulo (log Pow o BCF)</i>	Log Pow = 1,58	Potenziale di bioaccumulo molto basso	0.5
<i>Persistenza/Biodegradazione</i>	Rapidamente biodegradabile (stimato)		0
			1.5

Dal valore della pressione parziale del CVM pari a 2.660 mmHg a 25°C, questo esisterà in atmosfera come gas (Eisenreich et al., 1981; Verschuere, 1983). Il processo di trasporto principale da sistemi acquatici all'atmosfera è la volatilizzazione. La costante di Henry misurata è pari a 0.0278 atm·m³/mol, a 24.8°C (Gossett, 1987), indica che il CVM passa in atmosfera rapidamente. I tempi di emi-vita per la volatilizzazione da stagno, fiume, lago sono stati stimati pari a 43.3, 8.7, 34.7 ore rispettivamente.

La presenza di sali altera la volatilità del CVM quindi i dati soprariportati vanno considerati con cautela. I tempi di emi-vita in acqua dipendono anche dalla profondità e dalla torpidità.

Molti sali formano complessi con il composto aumentandone la solubilità in acqua e quindi la sua permanenza in questo comparto.



Volatilizza rapidamente anche da suoli secchi, inoltre data la sua solubilità percola attraverso il suolo e giunge nelle acque sotterranee prima di evaporare (Cowfer e Magistero, 1983). Questo è confermato dal valore del K_{oc} (da 14 a 131 ATSDR) che suggerisce un modesto adsorbimento e una elevata mobilità nel suolo.

Il CVM è solubile nei più comuni solventi organici, perciò in casi in cui questi siano presenti in concentrazione relativamente elevata, la co-solvatazione può ridurre la volatilità, causando un aumento della mobilità.

Il basso valore di $\log K_{ow} = 1.23$ indica che la bioconcentrazione non è rilevante (EPA, 1982a) $BCF = 3$. Misure sperimentali su pesci hanno dimostrato che non avviene biomagnificazione nella catena alimentare acquatica.

In atmosfera, il meccanismo principale di degradazione del CVM è la reazione con i radicali idrossilici generati fotochimicamente (Cox et al., 1974; Howard, 1976; Perry et al., 1977). Ad una concentrazione di 1.5×10^6 molecole/cm³ di radicali il tempo di emi-vita in atmosfera è di 18 ore che si riducono a poche ore in presenza di smog fotochimica (Parassiti et al., 1977).

Il CVM in acqua volatilizza, non assorbe radiazioni sopra i 218nm perciò la fotolisi diretta avviene molto lentamente, in presenza di humus la fotolisi indiretta costituisce un meccanismo importante di rimozione (EPA, 1976a).

Il tempo di emi-vita dovuto a idrolisi è stato stimato pari a circa 10 anni a 25°C, dal momento che la volatilizzazione è più rapida, l'idrolisi non è importante. In acque naturali il CVM non viene degradato dall'ossigeno molecolare (EPA, 1976a).

Il CVM viene biodegradato in condizioni aerobiche mentre in condizioni anaerobiche la degradazione avviene più lentamente, a meno che non ci si trovi in presenza di condizioni riducenti.

Se presente sul suolo il CVM volatilizza in atmosfera. Ha un'elevata mobilità e può percolare (Lyman et al., 1982). La presenza di solventi organici altera la mobilità (Cowfer e Magistero, 1983). Numerosi studi effettuati in laboratorio indicano che nel suolo avviene la biodegradazione sia in condizioni aerobiche che anaerobiche, anche se i processi sono generalmente lenti.

16.1.10 Dinitrotoluene

	Valori	Descrizione	Punteggio
<i>Tossicità in ambiente acquatico</i>	1-10 mg/l (LC50, 96 h, fish)	moderatamente tossico	3
<i>Comportamento fisico in acqua</i>	S	Affonda	2.5
<i>Bioaccumulo (log Pow o BCF)</i>	Log Pow = 2.18	Potenziale di bioaccumulo basso	1
<i>Persistenza/Biodegradazione</i>	non rapidamente biodegradabile		2
			8.5

Il 2,4 ed il 2,6 Dinitrotoluene sono moderatamente solubili in acqua e i loro $\log K_{ow}$ sono bassi, 1.98-2.01 e 2.05-2.28 rispettivamente (Mabey et al., 1982), e questo indica facile trasporto sia in acque superficiali che sotterranee e assenza di bioaccumulo.

In atmosfera DNT subisce sia fotolisi diretta che indiretta.

In acqua DNT viene degradato attraverso una serie di processi che includono la fotolisi, la biodegradazione, la reazione con ozono e cloro, l'ossidazione con forti ossidanti.

In letteratura (Spangord et al., 1980) si riportano valori del tempo generale di emi-vita in acque naturali pari a 3-10 ore. La fotolisi è probabilmente la via principale di degradazione in acque ossigenate.

In ambienti aerobici il tempo di emi-vita per la biodegradazione è inferiore ad un ora, in condizioni anaerobiche per il 2,6-DNT è di 28 giorni.

Non ci sono dati rilevanti per quel che riguarda la trasformazione di DNT nel suolo.

16.1.11 Metanolo

	Valori	Descrizione	Punteggio
<i>Tossicità in ambiente acquatico</i>	8530 mg/l (LC50, 96 h, fish) >10000 mg/l (EC50, 24 h, Daphnia magna)	Non tossico	0
<i>Comportamento fisico in acqua</i>	DE	Solubilizza/Evapora	2
<i>Bioaccumulo (log Pow o BCF)</i>	BCF<10	Potenziale di bioaccumulo molto basso	0.5
<i>Persistenza/Biodegradazione</i>	rapidamente biodegradabile		0
			2.5

16.1.12 Toluene

	Valori	Descrizione	Punteggio
<i>Tossicità in ambiente acquatico</i>	6,3 mg/l (LC50, 96 h, fish) 11,5 mg/l (EC50, 48 h, Daphnia magna)	Moderatamente tossico	3
<i>Comportamento fisico in acqua</i>	FE	Galleggia/Evapora	1
<i>Bioaccumulo (log Pow o BCF)</i>	BCF=13.2-90	Basso potenziale di bioaccumulo	1
<i>Persistenza/Biodegradazione</i>	rapidamente biodegradabile		0
			5



Il toluene, liquido a temperatura ambiente, è sufficientemente volatile (pressione di vapore = 28.4 mmHg a 25 °C) quindi se rilasciato nell'ambiente per la maggior parte va in atmosfera. La velocità di volatilizzazione da acque superficiali dipende se l'acqua è statica (tempo di emi-vita da 1 a 16 giorni) o turbolenta (tempo di emi-vita da 5 a 6 ore) (Mackay e Leinonen, 1975; Wakeham et al., 1983). Più del 90% del toluene volatilizza se presente su suolo superficiale in 24 ore (Balfour et al., 1984; Thibodeaux e Hwang, 1982), la velocità di volatilizzazione comunque dipende dalla temperatura, umidità e tipo di suolo.

Il valore del log K_{oc} pari a 2.25 indica che il toluene viene adsorbito moderatamente in suoli ad alto contenuto organico (Wilson et al., 1981). Benché il contenuto di carbonio organico sia determinante per il trasporto del composto nelle acque sotterranee, altri fattori sono altrettanto importanti come ad esempio fattori idrogeologici che possono avere effetti imprevedibili sulla migrazione del toluene (Adams e Golden, 1992). Anche la presenza di componenti della benzina quali benzene e xilene che competendo nell'adsorbimento con il toluene ne diminuiscono l'interazione con il suolo, gli permettono di percolare più rapidamente negli acquiferi (Stuart et al., 1991).

Il toluene ha una bassa tendenza a bioconcentrarsi nei tessuti grassi degli organismi acquatici (Franke et al., 1994). Un BCF = 10.7 è stato stimato nei pesci (EPA, 1980a). Il livello di accumulo nelle specie acquatiche dipende da come viene metabolizzato il toluene, ad esempio i granchi hanno una bassa velocità di metabolismo quindi lo accumulano. Il metabolismo del toluene limita la sua tendenza alla biomagnificazione nella catena alimentare.

In atmosfera il toluene viene rapidamente degradato per reazione con i radicali idrossilici con tempo di emi-vita di 13 ore (Davis et al., 1979; Hoshino et al., 1978; Kenley et al., 1973). In realtà il tempo di emi-vita dipende dalle condizioni atmosferiche e può variare da 10 a 104 ore (Howard et al., 1991).

Reazioni di ossidazione e fotolisi non sono significative nella degradazione del toluene.

In acqua il processo principale di rimozione del toluene è la biodegradazione, in condizioni favorevoli il tempo di emi-vita è pari a meno di un giorno (Wakeham et al., 1983). In acque superficiali è stato stimato da 4 a 22 giorni, mentre in acque sotterranee da 7 a 28 giorni (Howard et al., 1991). In quest'ultimo caso la biodegradazione viene aumentata dalla presenza di solfati, nitrati, potassio e fosfati (Acton e Barker, 1992; Armstrong et al., 1991; Hutchins 1991).

La velocità di biodegradazione risulta ridotta in acqua di mare rispetto a quella di acqua dolce, pur rimanendo sempre rilevante (Price et al., 1974).

Nel suolo il tempo di emi-vita per la biodegradazione rilevato in laboratorio è inferiore a 1 ora (Claus e Walzer, 1964), mentre va da 1 a 7 giorni nell'ambiente (API, 1984). Altri autori riportano un range da 4 a 22 giorni (Howard et al., 1991).

16.1.13 Toluendiisocianato

	Valori	Descrizione	Punteggio
<i>Tossicità in ambiente acquatico</i>	10-100 mg/l (LC50, 96 h, fish)	Leggermente tossico	2

	Valori	Descrizione	Punteggio
<i>Comportamento fisico in acqua</i>	S	Affonda	2.5
<i>Bioaccumulo (log Pow o BCF)</i>	BCF=3,162 (stimato)	Potenziale di bioaccumulo molto basso	0.5
<i>Persistenza/Biodegradazione</i>	rapidamente biodegradabile*	*TDA rap. Biodeg.; TDI protetto da Urea	0
			5

Il modello di MacKay indica che il TDI rilasciato nell'ambiente tende a ripartirsi in acqua. La sua presenza è limitata nelle vicinanze del rilascio. Sulla base dei pochi studi relativi al TDI nell'ambiente, si può affermare che in atmosfera si ha la reazione con radicali idrossilici fotochimicamente prodotti e fotolisi. La deposizione secca è un importante fenomeno di rimozione.

La volatilizzazione è praticamente nulla (tensione di vapore a 20 °C = 1.3 Pa).

Il TDI viene idrolizzato dall'acqua con formazione di urea polimerica solida, CO₂ e piccole quantità di toluendiammina in relazione alla quantità di acqua presente (tempo di emivita dell'ordine di 1 minuto in condizioni di vigorosa agitazione). Se viene a contatto con acqua in assenza di agitazione (quindi con condizioni ambientali tipiche), il TDI precipita sul fondo e reagisce lentamente all'interfaccia con l'acqua. In queste condizioni di assenza di agitazione, si è visto che il TDI persiste per molte settimane sotto l'acqua, protetto dalla crosta cristallina di urea polimerica.

Con lo scopo di simulare uno sversamento di TDI in acqua stagnante, a livello sperimentale, sono stati immessi 0,5 litri di sostanza in 20 litri di acqua a pH 5, 7 e 9 a 20°C. In corrispondenza dell'interfaccia TDI-acqua, si è formata una crosta dura e compatta. Tale crosta si è assottigliata in un periodo di 30 giorni fino a quando il TDI liquido non si è esaurito. Dopo 35 giorni, la crosta solida conteneva una quantità di TDI inferiore allo 0,5% di quella iniziale.

Nel suolo l'adsorbimento del TDI è buono, con permanenza in caso di sversamento. La mobilità è quasi nulla, in quanto polimerizza e si indurisce.

Non ci sono dati sulla degradazione microbica né sul suo bioaccumulo.

16.2 Determinazione del rischio ambientale per alcune sostanze

In questo capitolo vengono applicate le tecniche indicate al Capitolo 12 ad alcune sostanze pericolose presenti nella zona industriale di Porto Marghera.



Obiettivo di tale analisi è determinare una concentrazione di salvaguardia per un'esposizione acuta che potrebbe verificarsi nel caso di rilascio massivo di sostanza in acqua.

Pertanto viene utilizzata la metodica della distribuzione di sensitività delle specie (SSD, *Species Sensitivity Distributions*) utilizzando i valori di tossicità acuta (LC₅₀).

I dati ecotossicologici reperibili in letteratura vengono considerati come un campione casuale di valori appartenenti a una distribuzione SSD di tipo normale e, pertanto, vengono utilizzati per stimarne i relativi parametri ovvero media e varianza.

A rigore, i valori di tossicità acuta da utilizzare per la determinazione dell'HC₅ dovrebbero essere relativi a specie acquatiche caratteristiche della Laguna di Venezia; tuttavia, ad oggi non sono reperibili dati di questo tipo, particolarmente per le sostanze oggetto del presente studio. In letteratura, infatti, esistono prevalentemente dati ecotossicologici relativi a sperimentazioni effettuate con inquinanti inorganici (ad esempio metalli pesanti). Nel caso delle sostanze organiche xenobiotiche, oggetto del presente studio, i dati a disposizione sono pochi e per lo più relativi a specie o di acqua dolce o di acqua salata.

In ogni caso, il fatto di utilizzare, per la costruzione della curva SSD, i dati di tossicità sia per le specie di acqua dolce che per quelle di acqua salata, costituisce una certa garanzia sul fatto che comunque la curva ottenuta fitti anche i valori per le specie tipiche della laguna, caratterizzata da valori di salinità intermedi tra quelli di acqua dolce e di mare. Inoltre, i dati relativi alle specie utilizzate possono essere considerati dati tipici di specie appartenenti allo stesso gruppo tassonomico.

16.2.1 Casi studio: 1,4 Diclorobenzene (DCB)

In letteratura, per il 1-4 DCB vengono riportati i seguenti valori di ecotossicità acuta:

	Specie	LC50 (96 h)	Riferimento
<i>Pesci</i>	Brachydanio rerio (zebra fish)	2,1 mg/l	Roderer (1990)
	Pimephales promelas	3,6 mg/l	Mayes et al. (1983)
	Oncorhynchus mykiss	1,12 mg/l	Call et al. (1983)
	Jordanella floridae	4,5 mg/l	Smith et al. (1991)
	Cyprinodon variegatus	7,4 mg/l	Heitmuller et al. (1981)
	Lepomis macrochirus	4,25	USEPA 1985

	Specie	LC50 (48 h)	Riferimento
<i>Invertebrati</i>	Daphnia magna	2,2 mg/l	Canton et al. (1985)

	Specie	EC50 (72 h)	Riferimento
<i>Alge</i>	Scenedesmus pannonicus	31 mg/l	Canton et al. (1985)

Tali valori di tossicità sono stati fittati con una distribuzione log-normale, al fine di poter determinare un valore di HC₅ per una fase acuta, ossia un valore di tossicità che garantisca, in caso di sversamento massivo in acqua superficiale, la salvaguardia del 95 % dell'ecosistema.

La funzione di densità di probabilità normale relativa al gruppo di dati ecotossicologici della sostanza 1,4 - DCB è riportata Figura 114.

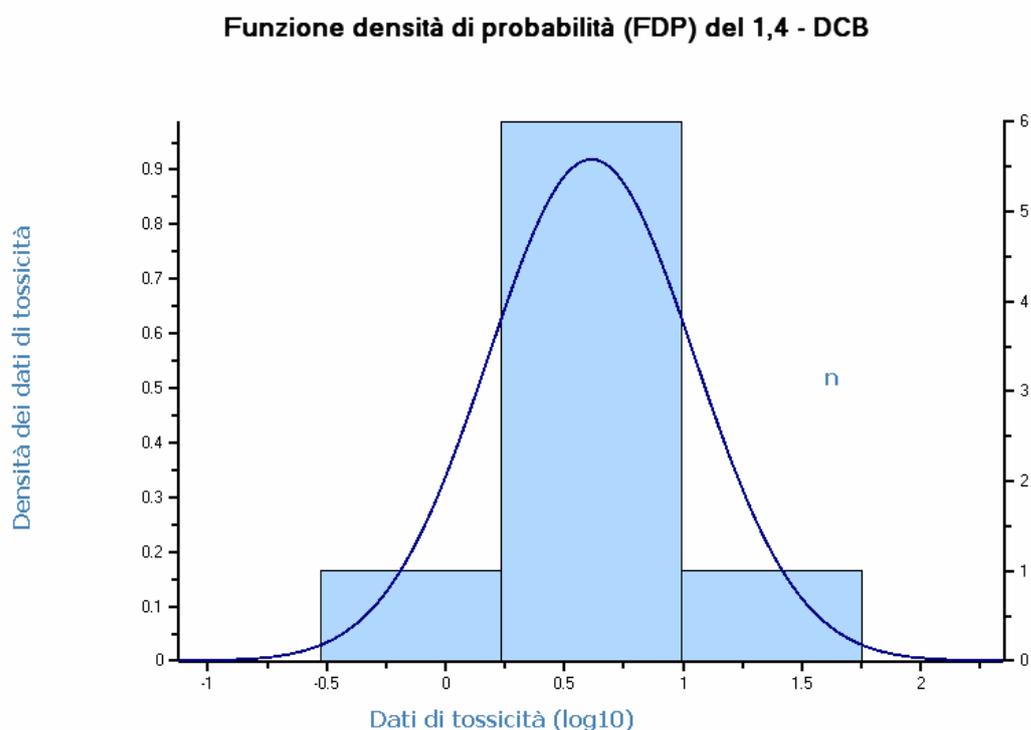


Figura 114: Funzione di densità di probabilità per 1,4 DCB

I parametri che definiscono la distribuzione FDP log-normale, determinata sulla base dei dati sperimentali considerati, sono:

Nome	Valore
<i>Numero di valori</i>	8
<i>Media dei valori (log10)</i>	0,614
<i>Deviazione standard dei valori</i>	0,434



La funzione di distribuzione cumulata (FDC) relativa ai valori ecotossicologici dell'1,4 - DCB viene di seguito riportata:

1,4 - DCB: distribuzione di sensitività delle specie

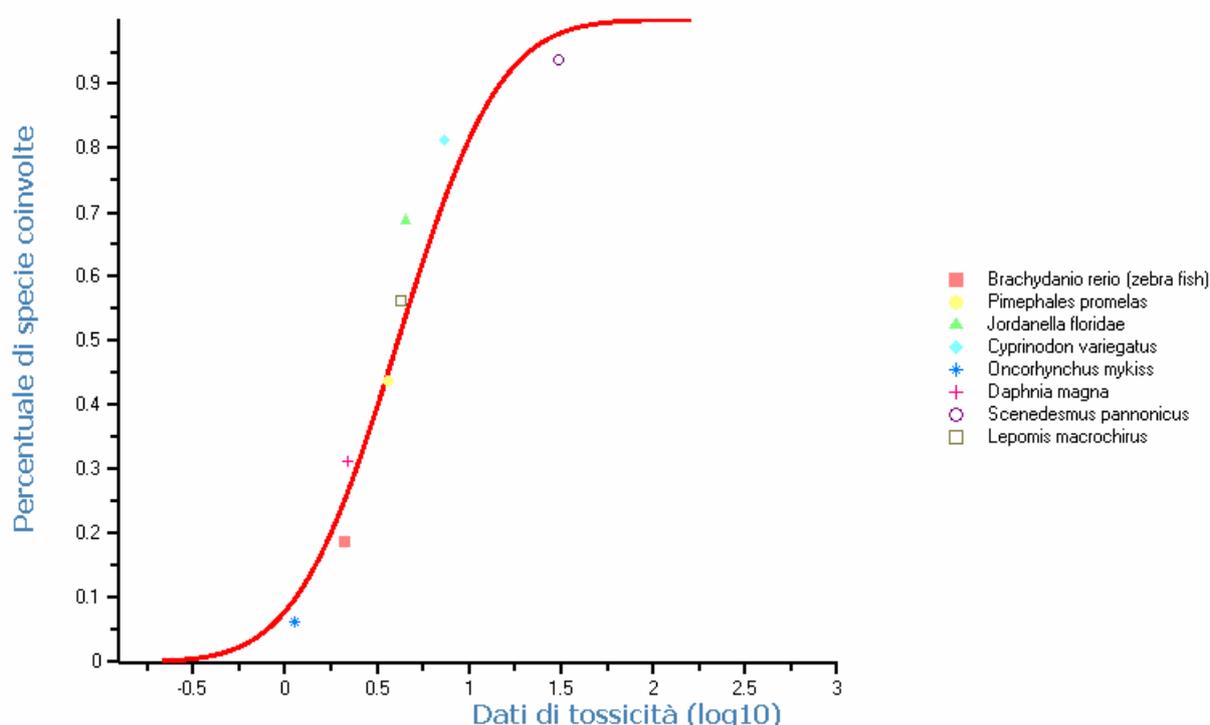


Figura 115: Distribuzione di sensitività della specie per 1,4 DCB

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

Nome	Valore (mg/l)	Valore (log10)	Descrizione
SI HC5	0,1703	-0,7689	Stima inferiore di HC5
HC5	0,7384	-0,1317	Stima mediana di HC5
SS HC5	1,579	0,1984	Stima superiore di HC5

La stima inferiore rappresenta il 5° percentile della distribuzione normale dei valori di HC5, mentre la stima superiore rappresenta il 95° percentile della medesima distribuzione. Pertanto, la probabilità che il vero valore di HC5, relativo ai dati elaborati, sia compreso nell'intervallo (0,1703 mg/l e 1,579 mg/l) è pari al 90%.

La frazione di specie coinvolte (FC) calcolata in corrispondenza della stima mediana di HC5 (pari a 0,7384 mg/l) viene riportata nella seguente tabella:

Nome	Valore (%)	Descrizione
<i>FC inferiore</i>	0,44	<i>Limite confidenziale al 5% della FC calcolato in corrispondenza del valore di logHC5 mediano</i>
<i>FC media</i>	5,00	<i>Limite confidenziale al 50% della FC calcolato in corrispondenza del valore di logHC5 mediano</i>
<i>FC superiore</i>	22,59	<i>Limite confidenziale al 95% della FC calcolato in corrispondenza del valore di logHC5 mediano</i>

A partire dai dati ecotossicologici disponibili, è stato determinato anche il valore di HC50 mediano ed i valori di HC50 relativi all'intervallo di confidenza del 90%:

Nome	Valore (mg/l)	Valore (log10)	Descrizione
<i>SI HC50</i>	2,106	0,3234	<i>Stima inferiore di HC50</i>
<i>HC50</i>	4,112	0,6140	<i>Stima mediana di HC50</i>
<i>SS HC50</i>	8,029	0,9047	<i>Stima superiore di HC50</i>

La frazione di specie coinvolte (FC) calcolata in corrispondenza della stima mediana di HC50 (pari a 4,112 mg/l) viene riportata nella seguente tabella:

Nome	Valore (%)	Descrizione
<i>FC inferiore</i>	28,04	<i>Limite confidenziale al 5% della FC calcolato in corrispondenza del valore di logHC50 mediano</i>
<i>FC media</i>	50,00	<i>Limite confidenziale al 50% della FC calcolato in corrispondenza del valore di logHC50 mediano</i>
<i>FC superiore</i>	71,96	<i>Limite confidenziale al 95% della FC calcolato in corrispondenza del valore di logHC50 mediano</i>

La normalità della distribuzione dei dati di tossicità è stata testata attraverso criteri statistici.

In particolare, per valutare se i dati seguono realmente una distribuzione log-normale, sono stati utilizzati tre test, conosciuti come test di Kolmogorov-Smirnov, test di Anderson-Darling e test di Cramér-von Mises.

Tutti e tre i test non hanno rifiutato l'ipotesi che i dati ecotossicologici utilizzati siano effettivamente distribuiti secondo una gaussiana.

I dati tossicologici relativi al 1-4 DCB sono stati fittati anche con la distribuzione di Burr del terzo tipo, secondo l'approccio della Nuova Zelanda. I risultati ottenuti sono riassunti nella seguente tabella:



Nome	Valore (mg/l)	Descrizione
<i>SI HC5</i>	0,87	<i>HC5 al 5%</i>
<i>HC5</i>	1,20	<i>HC5 al 50%</i>

Come si può notare, i risultati ottenuti con l'approccio neozelandese sono meno cautelativi rispetto a quelli trovati precedentemente, assumendo una distribuzione dei valori ecotossicologici di tipo log-normale.

16.2.2 Caso studio: acrilonitrile

In letteratura, per l'acrilonitrile vengono riportati i seguenti valori di ecotossicità acuta:

	Specie	LC50 (96 h)	Riferimento
<i>Pesci</i>	<i>Cyprinodon variegatus</i>	8,6 mg/l	Gruppo AN (1997)
	<i>Lepomis macrochirus</i>	11,8 mg/l	Henderson et al. (1980)
	<i>Cyprinus carpio</i>	19,64 mg/l	Zhang et al. (1996)
	<i>Ctenophayngodon idellus</i>	5,16 mg/l	Zhang et al. (1996)
	<i>Gobius minutes marine</i>	14,0 mg/l	Adema (1976)
	<i>Lebistes reticulatus</i>	33,5 mg/l	Henderson et al. (1961)
	<i>Pimephales promelas</i>	10,1 mg/l	Henderson et al. (1961)

	Specie	LC50 (48 h)	Riferimento
<i>Invertebrati</i>	<i>Daphnia magna</i>	7,6 mg/l	Le Blanc (1980)
	<i>Crangon crangon</i>	20 mg/l	Adema (1976)

	Specie	EC50 (72 h)	Riferimento
<i>Alghe</i>	<i>Scenedesmus subspicatus</i>	3,1 mg/l (biomassa)	Bayer AG (1995)
	<i>Skeletonema costatum</i>	1,63 mg/l (biomassa)	Gruppo AN (1997)

La funzione di densità di probabilità normale relativa al gruppo di dati ecotossicologici della sostanza acrilonitrile è riportata in Figura 116

I parametri che definiscono la distribuzione FDP log-normale, determinata sulla base dei dati sperimentali considerati, sono:

Nome	Valore
<i>Numero di valori</i>	11
<i>Media dei valori (log10)</i>	0,961
<i>Deviazione standard dei valori</i>	0,380

La funzione di distribuzione cumulata (FDC) relativa ai valori ecotossicologici dell'acrilonitrile viene riportata in Figura 117:

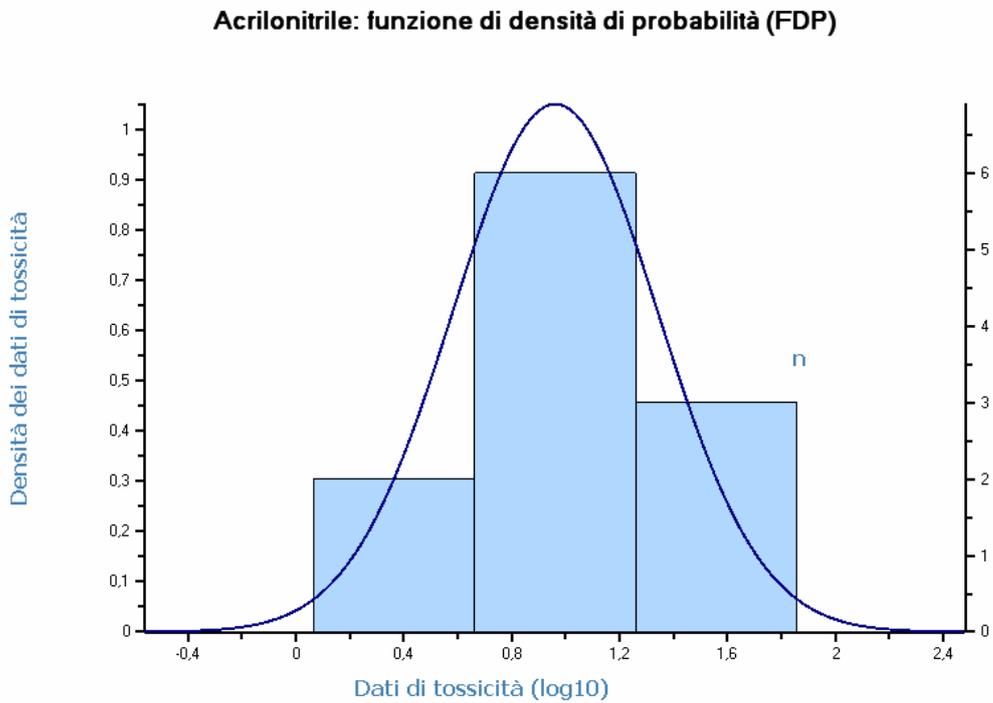


Figura 116: Funzione di densità di probabilità per Acrilonitrile

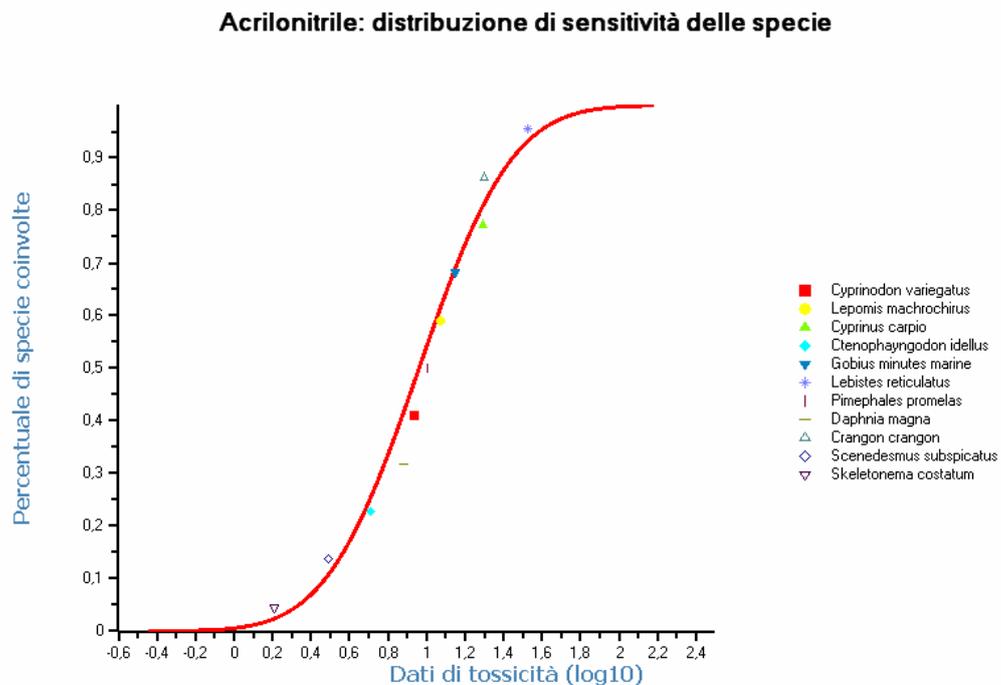


Figura 117: Distribuzione di sensibilità della specie per Acrilonitrile



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

Nome	Valore (mg/l)	Valore (log10)	Descrizione
<i>SI HC5</i>	0,7798	-0,1080	<i>Stima inferiore di HC5</i>
<i>HC5</i>	2,075	0,3171	<i>Stima mediana di HC5</i>
<i>SS HC5</i>	3,679	0,5657	<i>Stima superiore di HC5</i>

La stima inferiore rappresenta il 5° percentile della distribuzione normale dei valori di HC5, mentre la stima superiore rappresenta il 95° percentile della medesima distribuzione. Pertanto, la probabilità che il vero valore di HC5, relativo ai dati elaborati, sia compreso nell'intervallo (0,7798 mg/l e 3,679 mg/l) è pari al 90%.

La frazione di specie coinvolte (FC) calcolata in corrispondenza della stima mediana di HC5 (pari a 2,075 mg/l) viene riportata nella seguente tabella:

Nome	Valore (%)	Descrizione
<i>FC inferiore</i>	0,70	<i>Limite confidenziale al 5% della FC calcolato in corrispondenza del valore di logHC5 mediano</i>
<i>FC media</i>	5,00	<i>Limite confidenziale al 50% della FC calcolato in corrispondenza del valore di logHC5 mediano</i>
<i>FC superiore</i>	18,96	<i>Limite confidenziale al 95% della FC calcolato in corrispondenza del valore di logHC5 mediano</i>

A partire dai dati ecotossicologici disponibili, è stato determinato anche il valore di HC50 mediano ed i valori di HC50 relativi all'intervallo di confidenza del 90%:

Nome	Valore (mg/l)	Valore (log10)	Descrizione
<i>SI HC50</i>	5,671	07536	<i>Stima inferiore di HC50</i>
<i>HC50</i>	9,145	0,9612	<i>Stima mediana di HC50</i>
<i>SS HC50</i>	14,75	1,169	<i>Stima superiore di HC50</i>

La frazione di specie coinvolte (FC) calcolata in corrispondenza della stima mediana di HC50 (pari a 9,145 mg/l) viene riportata nella seguente tabella:

Nome	Valore (%)	Descrizione
<i>FC inferiore</i>	31,00	<i>Limite confidenziale al 5% della FC calcolato in corrispondenza del valore di logHC50 mediano</i>
<i>FC media</i>	50,00	<i>Limite confidenziale al 50% della FC calcolato in corrispondenza del va-</i>

Nome	Valore (%)	Descrizione
		lore di logHC50 mediano
FC superiore	69,00	Limite confidenziale al 95% della FC calcolato in corrispondenza del valore di logHC50 mediano

La normalità della distribuzione dei dati di tossicità è stata testata attraverso criteri statistici.

In particolare, per valutare se i dati seguono realmente una distribuzione log-normale, sono stati utilizzati tre test, conosciuti come test di Kolmogorov-Smirnov, test di Anderson-Darling e test di Cramér-von Mises.

I dati tossicologici relativi all'acrilonitrile sono stati fittati anche con la distribuzione di Burr del terzo tipo, secondo l'approccio della Nuova Zelanda. I risultati ottenuti sono riassunti nella seguente tabella:

Nome	Valore (mg/l)	Descrizione
SI HC5	0,72	HC5 al 5%
HC5	1,76	HC5 al 50%

Come si può notare, i risultati ottenuti con l'approccio neozelandese sono più cautelativi rispetto a quelli trovati precedentemente, assumendo una distribuzione dei valori ecotossicologici di tipo log-normale.

16.2.3 Caso studio: 1,2 Dicloroetano (DCE)

	Specie	LC50 (96 h)	Riferimento
<i>Pesci</i>	Gobius minutus	185 mg/l	Adema, 1976
	Limanda limanda	115 mg/l	Pearson et McConnell, 1975
	Pimephales promelas	116 mg/l	Ahmad et al,1984 Walbridge et al, 1983
	Micropterus salmoides	66 mg/l	Rinehart, 1971
	Lepomis macrochirus	94 mg/l	Rinehart, 1971

	Specie	LC50 (48 h)	Riferimento
<i>Invertebrati</i>	Eliminius modestus	186 mg/l	Pearson & McConnell, 1975
	Daphnia magna	268 mg/l	Ahmad,1984 Call et al,1983 Richter et al,1983



	Specie	EC50 (72 h)	Riferimento
<i>Alge</i>	Scenedesmus subspicatus	166 mg/l	Behechti et al, 1995

La funzione di densità di probabilità normale relativa al gruppo di dati ecotossicologici della sostanza 1,2 Dicloroetano è riportata nella seguente figura:

1,2 - DCE: distribuzione di sensitività delle specie

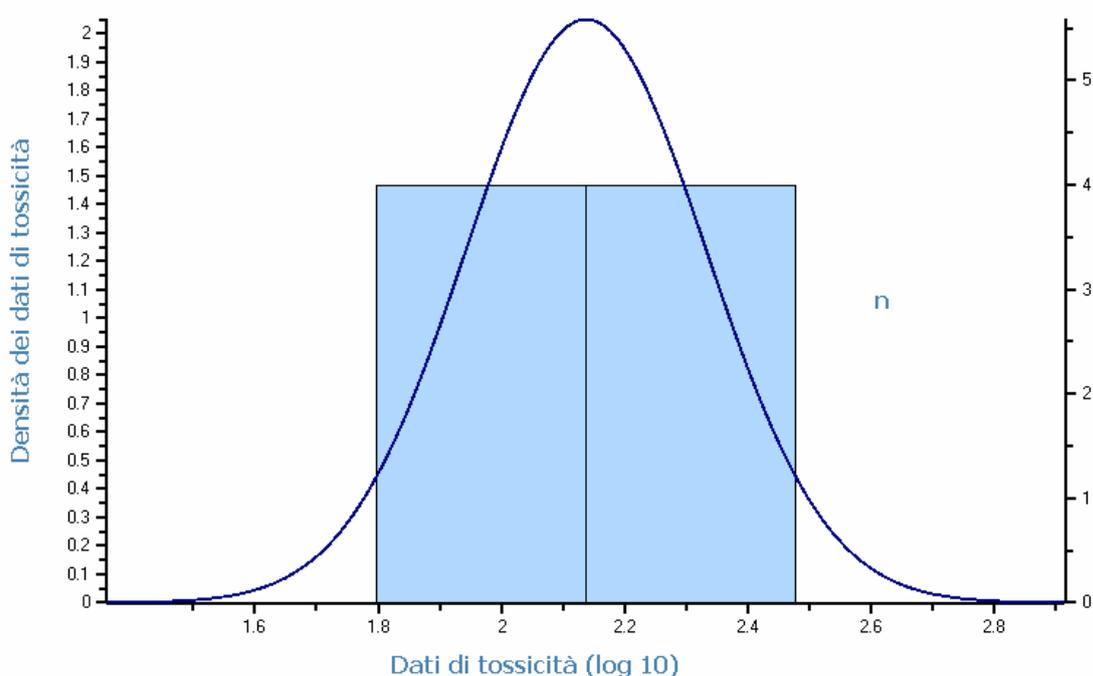


Figura 118: Funzione di densità di probabilità per 1,2 DCE

I parametri che definiscono la distribuzione FDP log-normale, determinata sulla base dei dati sperimentali considerati, sono:

Nome	Valore
<i>Numero di valori</i>	8
<i>Media dei valori (log10)</i>	2,14
<i>Deviazione standard dei valori</i>	0,195

La funzione di distribuzione cumulata (FDC) relativa ai valori ecotossicologici dell' 1,2 DCE viene di seguito riportata:

1,2 - DCE: distribuzione di sensitività delle specie

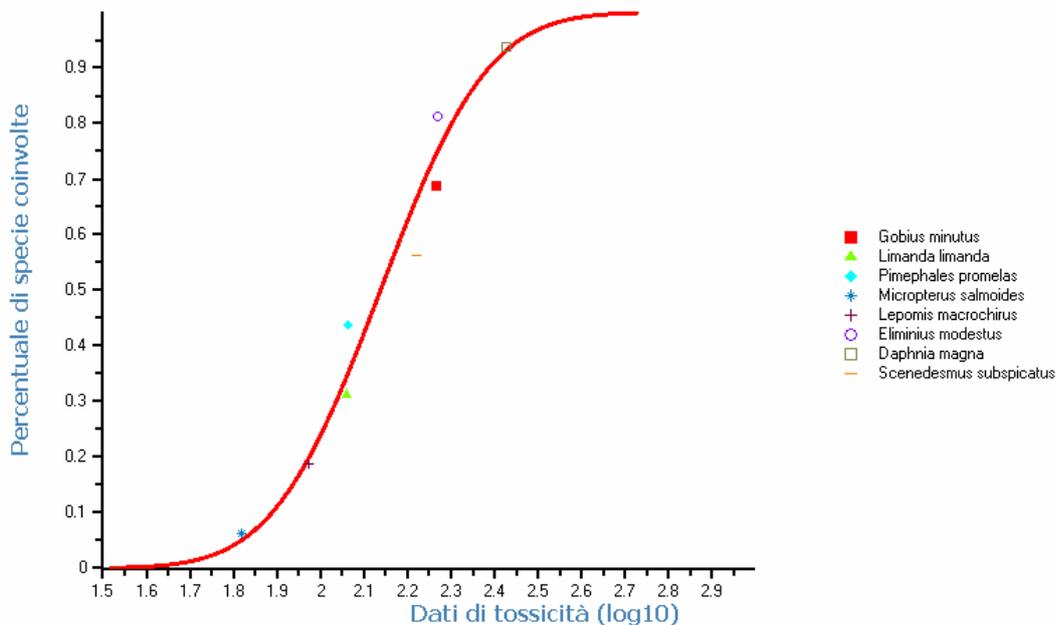


Figura 119: Distribuzione di sensitività della specie per 1,2 DCE

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

Nome	Valore (mg/l)	Valore (log10)	Descrizione
SI HC5	32,95	1,518	Stima inferiore di HC5
HC5	63,61	1,804	Stima mediana di HC5
SS HC5	89,43	1,951	Stima superiore di HC5

La stima inferiore rappresenta il 5° percentile della distribuzione normale dei valori di HC5, mentre la stima superiore rappresenta il 95° percentile della medesima distribuzione. Pertanto, la probabilità che il vero valore di HC5, relativo ai dati elaborati, sia compreso nell'intervallo (32,95 mg/l e 89,43 mg/l) è pari al 90%.

La frazione di specie coinvolte (FC) calcolata in corrispondenza della stima mediana di HC5 (pari a 63,61 mg/l) viene riportata nella seguente tabella:

Nome	Valore (%)	Descrizione
FC inferiore	0,44	Limite confidenziale al 5% della FC calcolato in corrispondenza del valore di logHC5 mediano



Nome	Valore (%)	Descrizione
<i>FC media</i>	5,00	<i>Limite confidenziale al 50% della FC calcolato in corrispondenza del valore di logHC5 mediano</i>
<i>FC superiore</i>	22,95	<i>Limite confidenziale al 95% della FC calcolato in corrispondenza del valore di logHC5 mediano</i>

A partire dai dati ecotossicologici disponibili, è stato determinato anche il valore di HC50 mediano ed i valori di HC50 relativi all'intervallo di confidenza del 90%:

Nome	Valore (mg/l)	Valore (log10)	Descrizione
<i>SI HC50</i>	101,8	2,008	<i>Stima inferiore di HC50</i>
<i>HC50</i>	137,4	2,138	<i>Stima mediana di HC50</i>
<i>SS HC50</i>	185,4	2,268	<i>Stima superiore di HC50</i>

La frazione di specie coinvolte (FC) calcolata in corrispondenza della stima mediana di HC50 (pari a 137,4 mg/l) viene riportata nella seguente tabella:

Nome	Valore (%)	Descrizione
<i>FC inferiore</i>	28,04	<i>Limite confidenziale al 5% della FC calcolato in corrispondenza del valore di logHC50 mediano</i>
<i>FC media</i>	50,00	<i>Limite confidenziale al 50% della FC calcolato in corrispondenza del valore di logHC50 mediano</i>
<i>FC superiore</i>	71,96	<i>Limite confidenziale al 95% della FC calcolato in corrispondenza del valore di logHC50 mediano</i>

La normalità della distribuzione dei dati di tossicità è stata testata attraverso criteri statistici.

In particolare, per valutare se i dati seguono realmente una distribuzione log-normale, sono stati utilizzati tre test, conosciuti come test di Kolmogorov-Smirnov, test di Anderson-Darling e test di Cramér-von Mises.

I dati tossicologici relativi al 1,2 DCE sono stati inoltre fittati anche con la distribuzione di Burr del terzo tipo, secondo l'approccio della Nuova Zelanda. I risultati ottenuti sono riassunti nella seguente tabella:

Nome	Valore (mg/l)	Descrizione
<i>SI HC5</i>	48,49	<i>HC5 al 5%</i>
<i>HC5</i>	64,30	<i>HC5 al 50%</i>

Come si può notare, i risultati ottenuti con l'approccio neozelandese sono leggermente superiori a quelli trovati precedentemente, assumendo una distribuzione dei valori ecotossicologici di tipo log-normale.

16.3 Scenari incidentali ambientali: casi studio

Gli scenari incidentali ambientali presi in considerazione, secondo lo spirito e la lettera della normativa Seveso, sono quelli riguardanti rilasci massivi in ambiente di sostanze pericolose, ovvero si riferiscono agli effetti acuti di rilasci incidentali, non agli effetti cronici dovuti a modeste quantità di rilasci continuati nel tempo.

Le ipotesi di scenari incidentali ambientali possono in generale dividersi in due grandi categorie: i rilasci su suolo ed i rilasci in ambiente acquatico.

La velocità di migrazione degli inquinanti è notevolmente minore in caso di rilasci su matrice suolo, il che significa che una maggior estensione di ecosistema verrà affetto in caso di rilasci in acqua a parità di tempo. Le caratteristiche della migrazione degli inquinanti nel terreno, solitamente dell'ordine di metri/giorni nella zona in oggetto, rende possibile per la maggior parte dei rilasci interventi successivi mirati a minimizzazione degli effetti, quali in particolare l'adsorbimento con materiali adatti e l'eventuale asportazione del terreno. Invece il rilascio in acqua superficiale, soprattutto per quanto riguarda sostanze solubili in acqua ed in parte minore anche per le sostanze non miscibili, non permette di avere a disposizione molto tempo per la minimizzazione degli effetti.

Questo, unito al fatto che per rilasci sul terreno sono ad oggi disponibili vari software e casi studio di letteratura, modellistica e casi studio che sono ancora piuttosto carenti per quanto riguarda rilasci in ambiente lagunare, ha portato a concentrare le attenzioni del presente studio nei riguardi dei rilasci in ambiente lagunare delle sostanze pericolose.

Per quanto riguarda i rilasci in acqua di sostanze pericolose, questi possono essere ulteriormente divisi in due grandi categorie: rilasci di sostanze insolubili in acqua, quali ad esempio il greggio, e rilasci di sostanze a diverso grado di solubilità in acqua.

16.3.1 Rilasci di sostanze insolubili in acqua: il greggio

La presenza di una raffineria, di depositi costieri, di un oleodotto ed infine del trasporto via nave rende la zona di Porto Marghera vulnerabile al pericolo di rilasci in acqua di greggio.

Solitamente, nell'immaginario collettivo, sono gli incidenti relativi alle petroliere che attraggono la maggiore preoccupazione ed attenzione. In realtà su scala globale questi sono solo una delle cause dell'inquinamento marino di greggio.

In effetti stime riportano che reflui derivanti da attività urbane/industriali e la ricaduta di particelle inquinanti dall'atmosfera, contano rispettivamente per il 50% ed il 13% nell'inquinamento marino globale da greggio, mentre gli scarichi da navi totali ammontano al 24% (dato che tuttavia sconta il grande contributo dovuto allo scarico a mare di acque di zavorra da parte delle navi cisterna e petroliere) [44]. Questi dati di tipo generale possono poi variare anche in maniera netta su scala locale, ma queste fonti diffuse, che possono creare per lunghi tempi un impatto relativamente basso ma persistente, fanno parte degli impatti di tipo cronico, e non sono oggetto di questo studio.



In questo studio si propone la valutazione degli effetti di sversamenti accidentali di grandi quantità di greggio dovute a cause non previste.

In laguna storicamente è accaduto un evento di questo tipo, in data 29.11.1995, quando durante operazioni di carotaggio del fondo lagunare è stato danneggiato l'oleodotto sublagunare che collega il Pontile di San Leonardo con l'Isola dei Petroli. Il danneggiamento ha causato una fessurazione di 15,7 mm² dalla quale sono fuoriusciti circa 14,5 m³ di petrolio greggio.

Altri casi mondiali tra i più eclatanti di rilasci da oleodotti sono stati quello accaduto nell'ottobre del 1994 nei pressi di Usinsk, non lontano dal Circolo polare artico, quando da una falla aperta in un oleodotto fuoriuscirono tra le 60.000 e le 80.000 tonnellate di greggio, e quello del 1 gennaio 1990 quando più di 2000 m³ di petrolio sono fuoriusciti da un oleodotto sommerso della Exxon nell'Arthur Kill (la striscia d'acqua che divide Staten Island dalle coste del New Jersey).

16.3.1.1 Comportamento e destino del greggio in ambiente acquatico

Il greggio ed in generale gli altri combustibili sversati in ambiente acquatico formano sulla superficie dell'acqua pellicole oleose che, impedendo l'assorbimento dell'ossigeno atmosferico, provocano gravi danni alla fauna ed alla flora dell'ecosistema.

In realtà fin dai primi secondi del contatto del greggio con l'acqua iniziano a svilupparsi complessi processi di trasformazione del greggio. Nell'ecosistema acquatico il petrolio è sottoposto alla stretta interazione di meccanismi fisici, chimici e biologici di dispersione e di degradazione dei suoi componenti, che nel lungo tempo porterebbero fino alla sua completa scomparsa come sostanza originaria.

L'insieme di tutti i processi e delle complesse trasformazioni cui il greggio è soggetto prendono il nome di "weathering", ed avvengono in diversi periodi di tempo.

In Figura 120 sono illustrati i tempi in cui avvengono i più importanti processi da considerare nel caso di sversamento di greggio in acqua.

La progressione, la durata ed il risultato di queste trasformazioni dipendono dalla distribuzione e dalla composizione degli idrocarburi del petrolio, la loro persistenza e conseguentemente la loro biodisponibilità, e sono inoltre funzione dei parametri del rilascio e delle condizioni ambientali. Gli idrocarburi alifatici a catena lunga sono effettivamente solidi ed impiegano i loro effetti attraverso i mezzi fisici, attraverso la creazione di una superficie ricoprente che soffoca gli organismi. Gli idrocarburi a catena corta e a basso punto di ebollizione, gli idrocarburi insaturi e gli idrocarburi aromatici esplicano i loro effetti principalmente attraverso mezzi chimici/tossici.

È comunque importante sottolineare che i diversi tipi di greggio di diversa origine hanno caratteristiche chimico fisiche che possono variare in maniera anche molto marcata, come illustrato in Tabella 87 per 3 tipologie esemplificative di greggio, e pertanto rilasci di uguali quantità di diversi tipi di petrolio possono avere evoluzioni anche molto diverse.

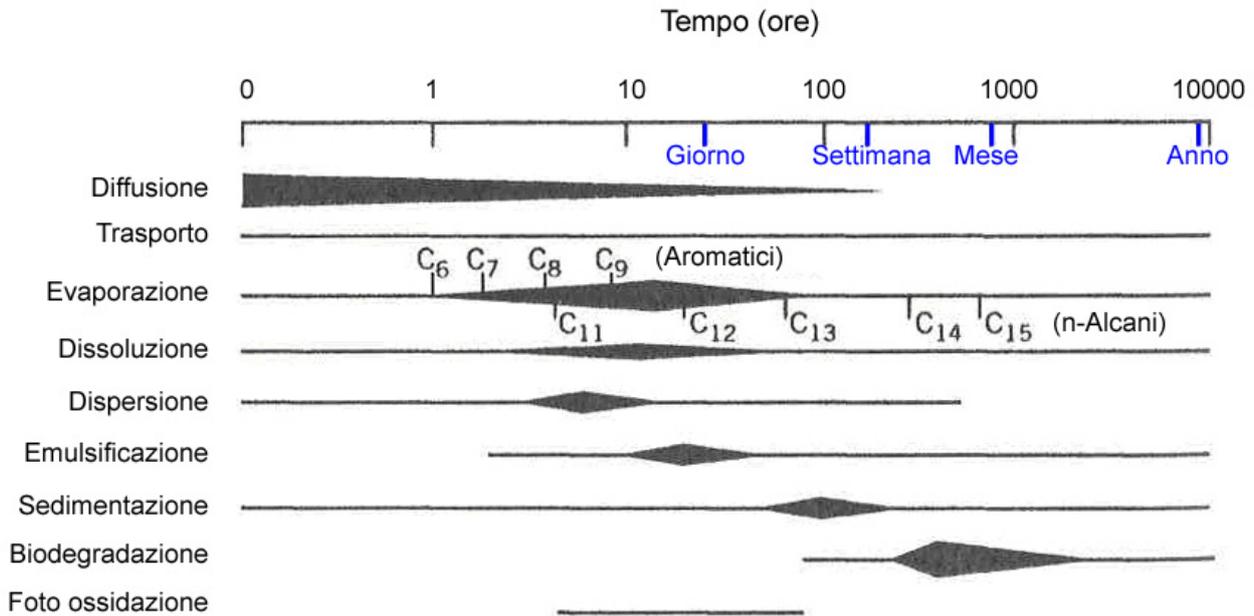


Figura 120: Processi nel tempo a partire dallo sversamento [52]

Tabella 87: Caratteristiche chimico-fisiche di diversi tipi di greggio [49]

	Arabian super light	Bonny light	Merey
Provenienza	Arabia Saudita	Nigeria	Venezuela
°API	48.5	34.6	15.7
Gravità specifica (15° C)	0.79	0.85	0.96
Contenuto di paraffine	12%	13%	10%
Asfaltene ¹	7%	N.D.	9%
Punto di scorrimento ²	-29°C	12°C	-18°C

Oltre alle differenze dovute alle caratteristiche tipiche del greggio, molto importanti sono poi le caratteristiche ambientali in cui avviene lo sversamento.

Gli effetti differiscono nelle acque aperte e nei sistemi parzialmente chiusi. In acque aperte, l'azione delle onde e le correnti possono fare diminuire velocemente le concentrazioni degli agenti inquinanti. Nei sistemi parzialmente chiusi, quali gli estuari o le lagune, il poten-

¹ Materiali organici che consistono dei composti ciclici aromatici e cicloparaffinici (naftalenici) che contengono molecole di azoto, di zolfo e di ossigeno. La frazione di asfaltene nel greggio è definita come la parte organica dell'olio che non è solubile in solventi a catena lineare quali pentano o l'eptano.

² la temperatura più bassa alla quale il greggio si comporta come un fluido.



ziale per la dispersione non è così grande e, sulle linee di costa, un certo numero di fattori determinano la relativa persistenza: le proprietà del greggio, la porosità dei sedimenti, presenza di tane di animali, azione dell'onda e tipo di vegetazione ^[44].

Diffusione e trasporto

La diffusione del greggio sversato in acqua avviene principalmente sotto la spinta delle forze meccaniche e di gravitazione, ed è controllata dalla viscosità dell'olio e dalla tensione superficiale dell'acqua. Galleggiando sull'acqua, il greggio si allarga rapidamente in un'ampia chiazza, disponendosi in strati di vario spessore, che le correnti e i venti trasportano a grandi distanze e dividono in "banchi", disposti parallelamente alla direzione dei venti prevalenti.

Soltanto dieci minuti dopo lo sversamento di una tonnellata di greggio, questo può diffondersi in una zona di 50 metri, formando una pellicola spessa circa 10 millimetri. La pellicola di greggio diviene man mano sempre più sottile (meno di un millimetro) mentre la chiazza di greggio continua a spandersi, e può interessare nelle condizioni peggiori una superficie ampia fino a 12 km² [45].

Durante i primi giorni dallo sversamento, una parte considerevole di greggio passa in fase gassosa, ed oltre a questa parte volatile, la chiazza perde rapidamente gli idrocarburi solubili in acqua. La parte rimanente, comprendente la frazione degli idrocarburi più viscosi, rallenta la dispersione della pellicola.

Man mano che la chiazza di greggio si assottiglia, in particolare dopo lo spessore critico di circa 0,1 millimetri, la stessa inizia a disintegrarsi in frammenti separati che si diffondono in zone sempre più ampie e distanti. La turbolenza attiva e forti venti accelerano la diffusione del greggio e dei relativi frammenti.

Evaporazione

L'evaporazione accade quando gli idrocarburi più leggeri nella miscela del greggio si trasformano in vapori e lasciano la superficie dell'acqua trasferendosi in atmosfera. Questo processo lascia in acqua la parte più pesante, densa e viscosa.

Dissoluzione

Una parte dei componenti del greggio sono solubili in acqua per un certo grado, in particolare idrocarburi aromatici e idrocarburi alifatici a basso peso molecolare. Inoltre anche i composti polari formati come conseguenza dell'ossidazione di alcune frazioni di greggio in ambiente marino si dissolvono in acqua di mare. Rispetto all'evaporazione, la dissoluzione necessita di tempi più lunghi, ed è fortemente dipendente dalle condizioni idrodinamiche e fisico-chimiche delle acque superficiali.

Dispersione

In aggiunta alla dissoluzione, il greggio può entrare nella colonna d'acqua come sospensione di goccioline finissime di diametro tra 1 e 1000 micron, causate dalla turbolenza dell'acqua. Oltre a questa dispersione meccanica può avvenire anche una dispersione spontanea. Questo fenomeno spesso è più rilevante della dissoluzione

Ossidazione e rottura delle molecole

Le trasformazioni chimiche del greggio sulla superficie dell'acqua e nella colonna d'acqua iniziano circa dopo un giorno dallo sversamento. Principalmente sono fenomeni di tipo ossidativo e spesso coinvolgono le reazioni fotochimiche sotto l'influenza delle onde ultraviolette dello spettro solare. Avvengono principalmente nelle parti periferiche delle chiazze di greggio. Questi processi sono catalizzati da alcuni oligoelementi (per esempio, vanadio) e sono inibiti o rallentati dai composti dello zolfo. I prodotti finali di ossidazione (perossidi d'idrogeno, fenoli, acidi carbossilici, chetoni, aldeidi ed altri) solitamente hanno una maggiore solubilità in acqua, ma nel contempo una ricerca sperimentale indica che hanno anche una maggiore tossicità [46]. Le reazioni di fotoossidazione, in particolare la fotolisi, iniziano la polimerizzazione e la decomposizione delle molecole più complesse nella composizione del greggio. Ciò aumenta la viscosità del greggio e promuove la formazione di aggregati solidi di greggio [44].

Emulsioni

La formazione di emulsioni di greggio in ambiente marino dipende, in primo luogo, dalla composizione del greggio stesso e dal regime di turbolenza della massa d'acqua.

Le emulsioni sono formate dall'azione delle onde e possono aumentare il volume dell'inquinante di un fattore tra 3 e 4.

Le emulsioni più stabili di acqua in greggio possono contenere dal 30 all'80% di acqua. Compaiono solitamente dopo forti tempeste nelle zone di sversamenti di greggi pesanti con un alto contenuto di frazioni non volatili. La stabilità di queste emulsioni aumenta solitamente con la diminuzione di temperatura. Queste emulsioni sono molto viscosi e stabili e creano il cosiddetto fenomeno detto della "mousse di cioccolato".

Le emulsioni opposte, di greggio in acqua (goccioline di greggio sospese in acqua), sono molto meno stabili perché le forze di tensione superficiale fanno rapidamente diminuire la dispersione del greggio. Questo processo può essere ritardato con l'aiuto di emulsionanti: sostanze tensioattive con forti proprietà idrofile usate per eliminare sversamenti di greggio. Gli emulsionanti contribuiscono a stabilizzare le emulsioni di greggio ed a promuovere la dispersione del greggio fino a formare goccioline microscopiche e invisibili. Ciò accelera la decomposizione dei prodotti petroliferi nella colonna dell'acqua ed i processi di degradazione microbica.

Sedimentazione

Il processo di sedimentazione è dovuto alla forza di gravità che fa affondare una parte di greggio fino al fondo. In effetti solo una parte molto piccola di greggio è abbastanza pesante da affondare, mentre la maggior parte di tale processo, che può interessare fino al 10-30% del greggio, è dovuto all'adsorbimento del greggio su particelle sospese che poi si depositano sul fondo.

Ciò accade principalmente nelle zone litoranee strette e nelle acque poco profonde in cui le particelle sono abbondanti e l'acqua è sottoposta ad una intensa miscelazione. Nelle zone più profonde a distanza dalla costa, la sedimentazione di greggio (tranne le frazioni pesanti) è un processo estremamente lento.



Simultaneamente avviene il processo di biosedimentazione. Il plancton ed altri organismi assorbono il greggio emulsionato e lo sedimentano sul fondo con i loro metaboliti e resti.

Le parti sospese di greggio sono sottoposti ad una intensa decomposizione chimica e fisica (microbica in particolare) nella colonna dell'acqua. Tuttavia, questa situazione cambia radicalmente quando il greggio sospeso raggiunge il fondo. Numerosi studi sperimentali indicano che il tasso di decomposizione del greggio sepolto sul fondo decade bruscamente. I processi di ossidazione rallentano, specialmente nelle condizioni anaerobiche del fondo. Le frazioni pesanti del greggio accumulate all'interno dei sedimenti possono essere conservate per molti mesi e perfino anni.

Degradazione microbica

Il destino della maggior parte delle sostanze del petrolio nell'ambiente marino infine è definito dalla loro trasformazione e degradazione dovuto ad attività microbica. Circa cento specie conosciute di batteri e di funghi possono usare i componenti del greggio per sostenere il loro sviluppo e metabolismo.

Nelle zone incontaminate, le loro proporzioni non eccedono solitamente 0,1-1,0% dell'abbondanza totale delle comunità batteriche eterotrofiche. In zone inquinate da greggio tuttavia, questa proporzione aumenta a 1-10% [47]. I processi biochimici di degradazione del greggio con partecipazione di microorganismi includono parecchi tipi di reazioni enzimatiche basate sulle ossigenasi, sulle deidrogenasi e sulle idrolasi. Questi causano idroossidazione aromatica ed alifatica, la deamminazione ossidativa, l'idrolisi ed altre trasformazioni biochimiche delle sostanze originali del petrolio e dei prodotti intermedi della loro degradazione.

Il grado ed i tassi della biodegradazione dell'idrocarburo dipendono principalmente dalla struttura delle loro molecole. I composti paraffinici (alcani) vengono biodegradati più velocemente delle sostanze aromatiche e nafteniche. Con l'aumento della complessità della struttura molecolare (che aumenta il numero di atomi di carbonio ed il grado di ramificazione della catena) così come con l'aumento di peso molecolare, solitamente il tasso della decomposizione microbica diminuisce.

I fattori ambientali più importanti che influenzano la biodegradazione degli idrocarburi includono la temperatura, la concentrazione delle sostanze nutrienti e dell'ossigeno e, naturalmente, l'abbondanza dei microorganismi.

Aggregazione

Aggregati solidi di petrolio sotto forma di grumi, sfere di catrame, si può trovare sia nelle acque aperte che costiere così come sulle spiagge. Derivano dal petrolio greggio dopo l'evaporazione e la dissoluzione delle relative frazioni relativamente leggere, dall'emulsificazione dei composti del greggio e dalla trasformazione chimica e microbica.

La composizione chimica di tali aggregati è piuttosto variabile.

16.3.1.2 Fonti di rischio: le pipelines

In laguna le principali fonti di rischio riguardanti sversamenti di greggio derivano dall'oleodotto che porta il petrolio dal Pontile di San Leonardo all'Isola dei Petroli, e dall'approvvigionamento del petrolio stesso via nave.

L'oleodotto sublagunare che collega la raffineria ed il Pontile di San Leonardo ha diametro di 107 cm ed è lungo circa 11 km. Le petroliere ormeggiate al Pontile (che offre un pescaggio utile di 13.70 metri) immettono nell'oleodotto sublagunare il greggio con portate intorno a 5000 m³/h.

Nella tabella successiva si indicano i diversi tratti di oleodotto presi in considerazione, con le rispettive condizioni.

Tabella 88: Caratteristiche pipelines di greggio

Società	Tratto	Sostanza trasportata	Temperatura	Pressione	DN [pollici]	DN [mm]	Lunghezza (metri)
ENI	Sublagunare da Pontile	grezzo	ambiente	8,00	42	1066,8	~11000
IES	Sublagunare da Isola dei Petroli	grezzo	ambiente	4,00	20	508,0	430
IES	Attraversamento canale per MN	grezzo	ambiente	95,00	10 ¾	273,0	110

Nel capitolo riguardante lo studio dell'interconnecting, cui si rimanda, si indicano i criteri di rottura seguiti nel presente studio.

Nello specifico per la determinazione della frequenza annua attesa di rottura si sono utilizzati dati del Concawe, relativi a pipelines interrato, poiché le condotte di cui trattasi sono a tutti gli effetti classificabili come oleodotti interrati. In effetti tutto il tratto di circa 11 km che va dal Pontile di San Leonardo all'isola dei Petroli è sotto sedime, ad una profondità variabile tra -1.20 e -3.40 metri, così come sono sotto sedime i tratti di oleodotto dall'Isola dei Petroli e quello diretto a Mantova che attraversa il Canale industriale Ovest.

L'analisi dei dati Concawe mostra come secondo le statistiche degli ultimi 30 anni di rottura da linee interrato si possa applicare un rateo di rottura pari a $1,2 \cdot 10^{-3}$ eventi/km anno, ma si evidenzia anche come il trend negli ultimi anni stia migliorando, sia in relazione ad elevati standard costruttivi e di controllo, sia in relazione alla maggiore diffusione dell'uso di Pig intelligenti per il monitoraggio periodico delle linee.

Sia l'oleodotto ENI sia quello IES vengono controllati con pig intelligenti (ENI ha verificato l'ultimo controllo nel 2002, IES nel 2005), ed inoltre entrambi gli stabilimenti applicano procedure idonee nell'ambito del Sistema di Gestione della Sicurezza per minimizzare i rischi di perdita dovuta alle diverse cause più oltre illustrate. Proprio tali motivazioni permettono in maniera realistica di utilizzare i più recenti ratei forniti dal Concawe, ed in particolare si è scelto di utilizzare la media dei dati relativi agli ultimi 5 anni pubblicati (1999-2003). Utilizzando questo periodo di riferimento per le motivazioni sopra riportate si ottiene il rateo di rottura di $2,96 \cdot 10^{-4}$ eventi / km anno.



Da tali presupposti si ottengono, per i diversi tratti di oleodotto, le frequenze di rottura indicate nella tabella seguente.

Società	Tratto	Frequenza attesa [occ/anno]
ENI	Sublagunare da Pontile	$3,26 \cdot 10^{-3}$
IES	Sublagunare da Isola dei Petroli	$1,27 \cdot 10^{-4}$
IES	Attraversamento canale per MN	$3,26 \cdot 10^{-5}$

Da dati specifici relativi alle condotte marine americane [51] si osservano le distribuzioni delle cause principali di rottura delle pipeline, e la distribuzione delle dimensioni degli sversamenti: la corrosione (interna ed esterna) conta per quasi il 50% delle cause di sversamenti, le attività marine contano per il 14%, eventi naturali per il 12% e altre genericamente per il 25% [50].

Per quanto riguarda invece le pipelines di greggio interrate, i dati relativi alla distribuzione delle cause di rottura per gli anni 1999 – 2003 evidenziano che quasi il 60 % delle rotture è dovuto a cause esterne, quasi il 20% è dovuto a corrosione (sia interna sia esterna), per il 16 % circa a cause meccaniche (costruttive e materiali), e per il resto cause operative e eventi naturali [69].

Su scala mondiale gli sversamenti da condutture sono rimasti relativamente costanti attraverso le decadi 1971-1980, 1981-1990 e 1991-2000, assommando tra i 2 e 3 milioni di barili. Dal momento che il volume degli sversamenti da conduttura è rimasto relativamente costante attraverso le decadi mentre gli sversamenti dalle altre fonti primarie è calato anche in maniera notevole, le condutture sono diventate responsabile di una parte sempre maggiore del greggio sversato totale, dall' 8% (1971-1980), all' 11% (1981-1990), al 25% (1991-2000).

Molto importanti risultano i dati relativi alla dimensione degli sversamenti, poiché rilasci di grandi quantità sono estremamente pericolosi per il danneggiamento significativo dell'ecosistema, mentre modesti e piccoli rilasci possono essere considerati poco rilevanti per l'ambiente.

Uno studio sulla dimensione degli sversamenti da pipelines marine avvenuti sul continente americano tra il 1967 e il 1987 (vedi Figura 121) evidenzia come più dell'80% degli sversamenti da pipelines risultano minori o uguali a 10 barili (1590 litri), ed ammontano a circa il 95% includendo tutti gli sversamenti minori o uguali a 100 barili. Tali dati sono confermati anche dai dati dell'OCS (Outer Continental Shelf) dell'U.S. Mineral Management Service, secondo i quali tra il 1971 ed il 2000 gli sversamenti di greggio da pipelines per il 75% risultano inferiori a 10 barili, per il 95% inferiori a 100 barili, e per oltre il 97% inferiori a 1000 barili.

Anche se i dati sopra riportati si riferiscono unicamente alla quantità di greggio sversato e nonostante dai dati aggregati manchino informazioni fondamentali quali la lunghezza delle

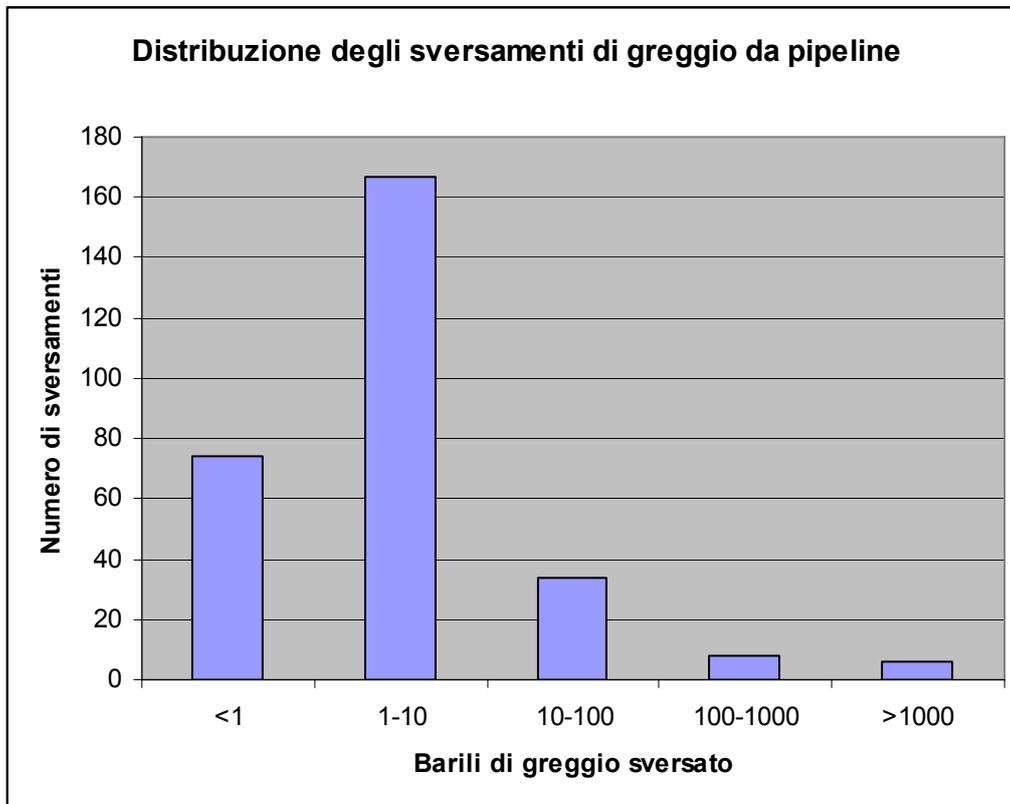


Figura 121: Distribuzione della dimensione degli sversamenti da pipeline 1967-1987 [50] [51]

pipelines considerate, le pressioni di esercizio e i diametri equivalenti di rottura, da tali dati si può ragionevolmente ipotizzare che le rotture credibili siano quelle relative a piccola rottura, essendo quelle relative a rottura catastrofica di quasi due ordini di grandezza inferiori.

Ipotizzando fori di 15 mm di diametro equivalente, ed utilizzando come sostanza di riferimento il n-ottano, si ottengono le seguenti portate massive di fuoriuscita dai diversi tratti considerati.

Società	Tratto	Portata di rilascio [kg/s]
ENI	Sublagunare da Pontile	3,57
IES	Sublagunare da Isola dei Petroli	2,52
IES	Attraversamento canale per MN	12,31

Per quanto riguarda il tratto sublagunare dal pontile di San Leonardo all'Isola dei Petroli in considerazione della lunghezza del tratto appare difficile un rapido rilevamento della perdita, vista anche l'esiguità della portata fuoriuscita rispetto alla portata totale dell'oleodotto. Si può ragionevolmente ipotizzare comunque che la fuoriuscita (dell'ordine di 13 tonnellate ora) possa essere rilevata nell'arco di alcune ore. L'ipotesi del Gestore nel RdS di considerare cautelativamente 5 ore come tempo di intervento è ragionevole, tempo in cui devono essere atti-



vate le procedure operative di intervento per evitare venga interessato l'intero hold-up della tubazione.

Con tali ipotesi la quantità massima ipotizzabile di greggio sversata risulta di circa 64 tonnellate.

Diversa appare la situazione degli altri due tratti, in particolare per la loro lunghezza nettamente inferiore. Si ritiene plausibile che per tali tratte il tempo necessario al rilevamento dello sversamento ed all'attuazione delle misure protettive possa essere quantificato in circa 2 ore per il tratto Sublagunare da Isola dei Petroli, mentre di circa 1 ora per il tratto relativo all'attraversamento del canale per Mantova, in ragione del fatto della presenza di valvole di sezionamento alle estremità del attraversamento del canale, che permette di bloccare la fuoriuscita dell' hold-up di greggio nella tubazione.

Con tali ipotesi la quantità sversata per i due tratti sarebbe rispettivamente circa 18 e circa 44 tonnellate.

Una volta determinate le quantità sversate, si devono andare a valutare i vari fenomeni di trasporto e trasformazione che il greggio subisce nell'ambiente acquatico. Come riportato più sopra, i fenomeni che sono i più rilevanti nei primi giorni dallo sversamento di greggio sono i fenomeni relativi alla diffusione ed al trasporto, all'evaporazione delle parti volatili, all'eventuale dissoluzione e dispersione. Nelle zone di interesse, in ragione della relativa calma ed assenza di alte onde che caratterizza l'ambiente lagunare, si può ragionevolmente ipotizzare che in condizioni di vento tipiche il fenomeno della dispersione non sia influente. Per quanto riguarda la valutazione degli altri fenomeni, ed in particolare della evaporazione, il fenomeno predominante nella prima parte della dispersione di greggio in acqua, questa dipende strettamente dal tipo di greggio.

Nel seguito si illustrano due diverse simulazioni con due greggi tra i più lavorati dalla raffineria di Venezia che hanno però comportamenti e caratteristiche molto diverse: il Sahara Blend Bejaia, proveniente dall'Algeria, ed il Belayim proveniente dall'Egitto.

Le caratteristiche del rilascio utilizzate nelle simulazioni sono quelle dell'ipotesi di rottura del tratto sublagunare dal Pontile di San Leonardo e la Raffineria, con rilascio di circa 65 tonnellate in 5 ore.

In Figura 122e Figura 123 si indicano i comportamenti dei due diversi tipi di greggio presi a riferimento in termini di evaporazione e greggio disponibile in acqua nel tempo.

Si può osservare come i risultati, in particolare la quantità di greggio evaporato, possano variare in maniera anche molto decisa a seconda delle diverse tipologie di greggio. Per questo motivo nel caso della simulazione di rilasci di greggio in ambiente acquatico è indispensabile conoscere le caratteristiche del greggio stesso, e casi specifici sono difficilmente generalizzabili.

Il caso del rilascio in laguna di greggio Belayim appare il più gravoso in termini di effetti ambientali, poiché porta ad una quantità in acqua massima di circa 55 tonnellate, mentre nel caso del greggio Saharian Blend Bejaia la quantità massima è di circa 35 tonnellate.

Per quanto riguarda il worst case dunque, relativo al rilascio di circa 64 tonnellate nel tratto dal pontile di San Leonardo all'Isola dei Petroli, nell'ipotesi di condizioni ambientali peggiori, e nel caso considerato di greggio Belayim, dopo alcune ore l'area interessata potrebbe estendersi per circa 0.098 km², ovvero (nell'ipotesi di uno sviluppo rozzamente circolare

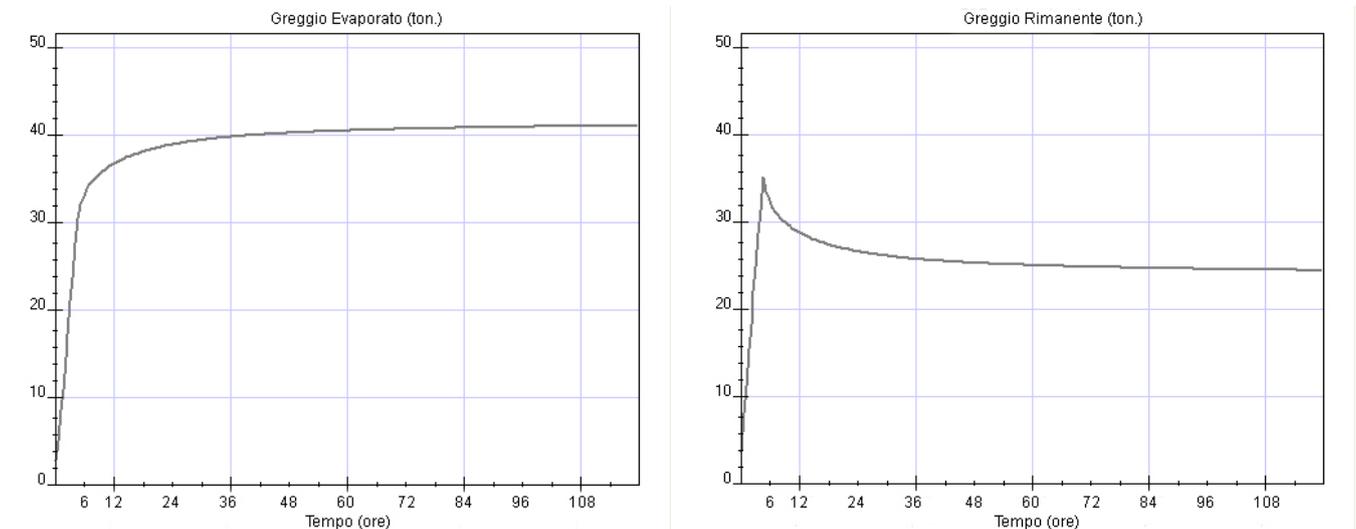


Figura 122: Comportamento del greggio Saharian Blend Bejaia in laguna - greggio evaporato e greggio rimanente

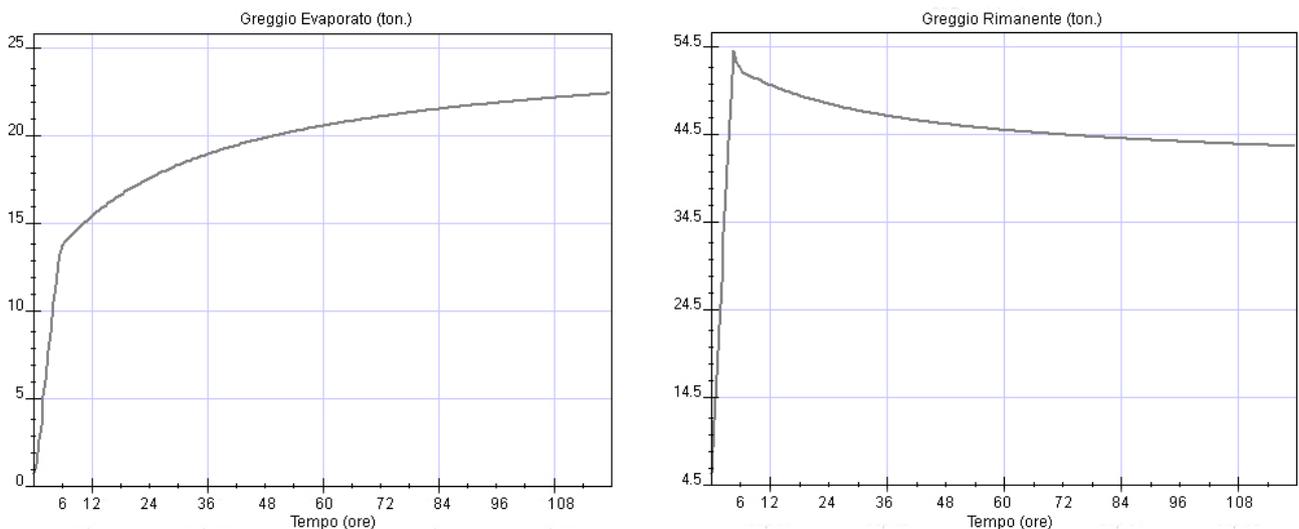


Figura 123: Comportamento del greggio Belayim in laguna - greggio evaporato e greggio rimanente

della sversamento, che peraltro appare tra i meno probabili) una chiazza con raggio di circa 175 metri.

Per quanto riguarda invece il tratto dell'attraversamento del canale verso Mantova, si avrebbe uno sversamento di circa 44 tonnellate, che potenzialmente potrebbe estendersi fino ad interessare una lunghezza di circa 500 metri del Canale Industriale Ovest. Da notare che in questo caso la velocità del rilascio (che dura 1 ora) e la grande portata massiva rilasciata non permette all'evaporazione di giocare un ruolo importante come nel caso delle ipotesi prese a riferimento nel caso precedente.



16.3.2 Rilasci di sostanze solubili in acqua: esempio di utilizzo dell'HC₅

Al paragrafo 12.3 abbiamo determinato un valore di salvaguardia dell'ecosistema in una fase di esposizione acuta, quale potrebbe essere quella che si viene a creare a seguito di uno sversamento di sostanze chimiche in acqua.

A questo punto, in assenza di una modellistica specifica tarata sulla peculiarità della Laguna, è possibile preliminarmente ed in via del tutto speditiva, andare a definire la volumetria di acqua interessata da concentrazioni superiori a quella di salvaguardia dell'ecosistema attraverso la semplice relazione:

$$V = \frac{M}{HC_5}$$

dove:

M = rappresenta la massa totale di sostanza sversata

HC₅ = rappresenta la Hazardous concentration determinata attraverso la metodologia SSD.

In effetti la semplice formula proposta sopra appare cautelativa se si utilizza la massa totale sversata. Calcoli più rispondenti alla realtà si possono effettuare se si conosce la effettiva quantità di massa che è disponibile in acqua al tempo t, valutando i fenomeni di evaporazione e la velocità di solubilizzazione che a seconda delle diverse sostanze possono assumere una grande importanza. In effetti a seconda delle caratteristiche della sostanza rilasciata in acqua i due contributi possono essere molto diversi, dando risultati anche molto distanti.

Il modello usato per l'evaporazione di liquidi che in prima istanza formano pozze su acqua e che solubilizzano, è basato sulla teoria sviluppata da Dodge et al. (1983).

Tale modello prende in considerazione la rugosità dell'acqua e l'altezza delle onde sull'acqua, fattori che dipendono entrambi dalla velocità del vento.

Come esempio di applicazione della metodologia, si è calcolato il volume di acqua interessato da danni potenziali all'ecosistema nel caso di sversamento di 1 tonnellata di acrilonitrile a seguito della rottura catastrofica del braccio di carico in fase di scarico nave.

È necessario, innanzitutto, evidenziare che l'acrilonitrile è una sostanza sia solubile in acqua sia volatile: pertanto, non tutto l'acrilonitrile fuoriuscito a causa della rottura del braccio di carico è disponibile per l'ambiente acquatico, ma lo sarà solamente per la frazione non evaporata.

Nella condizioni di stabilità atmosferica tipiche della Laguna, la massa di acrilonitrile sversata in acqua che evapora è pari a circa 105 kg, in un tempo complessivo pari a 2700 sec. In Figura 124 si riporta l'andamento della massa di acrilonitrile evaporata in funzione del tempo. Si osserva come in 20 minuti siano già evaporate circa 95 tonnellate, e come in circa 30 minuti si sia pressoché raggiunto lo stato stazionario.

L'acrilonitrile sversato in acqua, in virtù del suo valore di solubilità, si scioglie in acqua con un rateo, espresso in kg/s, rappresentato da Figura 125.

Si può notare come, in virtù del fatto che l'acrilonitrile è molto solubile, in circa mezz'ora la quasi totalità della massa disponibile solubilizza nell'ambiente acquatico.

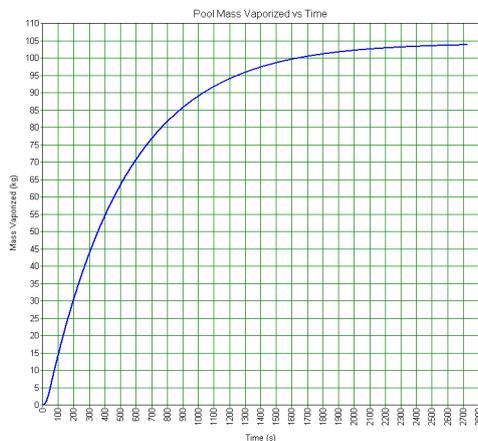


Figura 124: Andamento della massa evaporata nel tempo

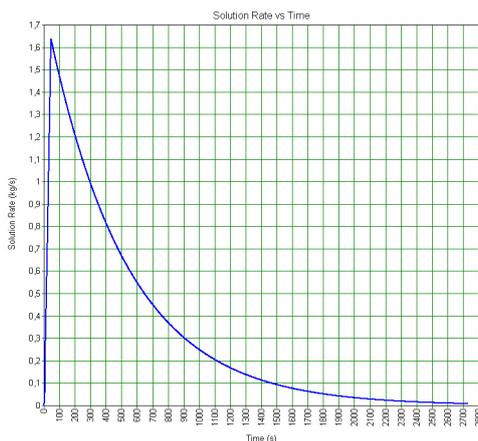


Figura 125: Andamento del rateo di dissoluzione nel tempo

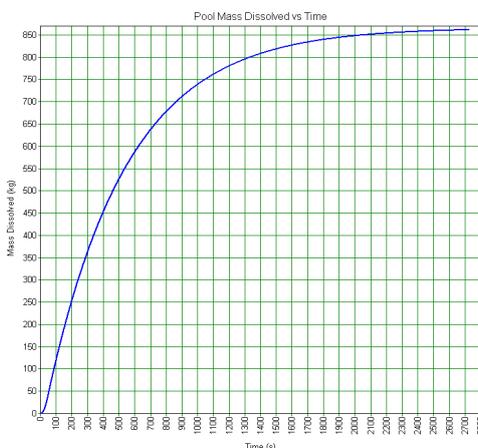


Figura 126: Andamento della massa dissolta nel tempo



La massa disciolta complessiva, in condizioni stazionarie è pari a circa 870 kg ed è questa la massa di acrilonitrile effettivamente disponibile per l'ambiente acquatico, come si vede in Figura 126. A questo punto, considerato che il valore di HC₅ per l'acrilonitrile (con un intervallo di confidenza al 50%) è pari a 2,075 mg/l, si avrà che il volume di acqua impattato sarà pari a:

$$V = \frac{8,7 \cdot 10^8 \text{ mg}}{2,075 \text{ mg/l}} = 419.277 \text{ m}^3$$

Considerando ora l'ipotesi di sversamento di acrilonitrile in Canale Industriale Ovest, che ha una larghezza di circa 150 metri e una profondità media di 10 metri, si potrà valutare la lunghezza del tratto di canale interessato da potenziali danni all'ecosistema:

$$L = \frac{419.277 \text{ m}^3}{1500 \text{ m}^3} = 279,5 \text{ m}$$



GLOSSARIO

Affidabilità: capacità di un elemento (componente, sistema o servizio) nel compiere una determinata funzione per un intervallo di tempo continuo e determinato, ogni qual volta è richiesto.

Albero dei guasti: metodo induttivo (top-down) per calcolare la frequenza di accadimento di un *Top Event*. A partire dal top event, si scende verso il basso per calcolare le concatenazioni di eventi che lo causano.

Albero degli eventi: metodo deduttivo per la valutazione della frequenza di accadimento del *Top-Event*. Per ogni componente si valutano le conseguenze relative al verificarsi o meno di una data azione che il componente deve compiere.

Analisi del rischio: Varie fasi di un processo per l'identificazione di tutti i possibili guasti elementari (con relative frequenze) che possono portare ad un evento incidentale (*Top event*) nell'industria di processo.

Analisi operativa o di operabilità: con lo "Studio di Operabilità" si svolge un'analisi sistematica di un impianto, allo scopo di precisare e chiarirne tutti gli aspetti nonché di identificarne quelle aree che, per la loro complessità o per altri motivi, richiedono un esame più attento ed approfondito. In questo esame l'attenzione si fissa essenzialmente sulla funzione che un particolare *elemento* dell'impianto svolge nel processo.

Attivo o attivato: *componente* in utilizzo (acceso, collegato,...).

Availability: vedi *disponibilità*.

Bersaglio: struttura o area di rilevante interesse soggetta agli effetti di un incidente chimico.

Bleve: Boiling Liquid Expanding Vapour Explosion – Evento di rottura duttile delle lamiere di un serbatoio sottoposte contemporaneamente alla pressione interna del fluido e ad un riscaldamento che ne attenua la resistenza meccanica. In tal caso si ha il cedimento del serbatoio con brusca espansione del fluido contenuto e proiezione di frammenti di lamiera a notevoli distanze. Il fluido rilasciato comporta la formazione di una sfera di gas infuocato (fireball) che si dilata e si eleva nell'aria irraggiando calore. Per quanto riguarda il BLEVE ed il conseguente FIREBALL si precisa che non è un evento determinato dal solo innesco di una perdita ma, perché abbia luogo, si deve verificare una concatenazione di cause. Infatti, il BLEVE avviene perché un incendio coinvolge un serbatoio contenente gas compresso liquefatto e questo incendio permane ed interessa direttamente una zona del mantello non in contatto con il liquido, per cui si ha il cedimento del serbatoio prima che tutto il liquido sia evaporato.

Componente: la più piccola entità riscontrabile in grado di compiere una data funzione.

CVE: Confined Vapour Explosion – Esplosione confinata all'interno di un'apparecchiatura o di un elemento impiantistico.

Deflagrazione: combustione di gas o vapore infiammabili con formazione di un'onda di pressione che precede il fronte della fiamma a velocità inferiore a quella del suono.

Detonazione: combustione di gas o vapore infiammabili con formazione di un'onda di pressione che precede il fronte della fiamma a velocità superiore a quella del suono.

Deposito: presenza di una certa quantità di sostanze pericolose a scopo di immagazzinamento, deposito per custodia in condizioni di sicurezza o stoccaggio.

Disattivato: *componente* non utilizzato (spento, scollegato, ...).

Dispersione: rilascio di sostanze tossiche, infiammabili o pericolose per l'ambiente.

Disponibilità: capacità di un *componente* di rimanere in uno stato *operativo* per poter compiere la funzione richiestagli, sotto certe condizioni, ad un dato istante di tempo.

Effetto domino: sequenza d'incidenti in cui il precedente evento è la causa del successivo

Fireball: combustione rapida dei vapori prodotti dalla vaporizzazione di gas compressi liquefatti con un fenomeno classico di innalzamento della palla di fuoco.

Flash fire: incendio in massa di una nuvola di vapore infiammabile con effetto non esplosivo.

Gestione del rischio: insieme di più azioni coordinate con lo scopo di attenuare il più possibile un rischio.

Gestore: la persona fisica o giuridica che gestisce o detiene lo stabilimento o l'impianto.

GPL: gas di petrolio liquefatto. Miscela di idrocarburi leggeri (soprattutto propano e butano), gassosa a pressione atmosferica ma facilmente liquefattibile a temperatura ambiente, attraverso una limitata compressione.

Guasto: *componente* che si trova in uno stato tale per cui non è in grado di svolgere correttamente la propria funzione. Esso può guastarsi mentre è *attivo* o *disattivato*.

Haz-Op Analysis: vedi *Analisi operativa o di operabilità*.

IDLH: concentrazione in aria, espressa in mg/l, di sostanza tossica fino alla quale l'individuo sano, in seguito ad esposizione di 30 minuti, non subisce per inalazione danni irreversibili alla salute e sintomi tali da impedire l'esecuzione delle appropriate azioni protettive

Impianto: una unità tecnica all'interno di uno stabilimento, in cui sono prodotte, utilizzate, manipolate o depositate sostanze pericolose. Comprende tutte le apparecchiature, le strutture, le condotte, i macchinari, gli utensili, le diramazioni ferroviarie particolari, le banchine, i pontili che servono all'impianto, i moli, i magazzini e le strutture analoghe, galleggianti o meno, necessari per il funzionamento dell'impianto.

Inaffidabilità: la capacità di **non** compiere una data funzione in un dato intervallo di tempo.

Incendio: sviluppo stabile per periodi prolungati di tempo di irraggiamento termico con conseguenze dirette sugli individui impossibilitati a sottrarsi per tempo dall'irraggiamento sulle strutture con conseguenti eventi derivati per effetto domino.

Incidente rilevante: avvenimento rilevante quale un'emissione, un incendio o un'esplosione di rilievo connessi ad uno sviluppo incontrollato di una attività industriale che dia luogo ad un



pericolo grave, immediato o differito per l'uomo, all'interno o all'esterno dello stabilimento, e per l'ambiente e che comporti l'uso di una o più sostanze pericolose. Tali sostanze sono composti chimici che provocano effetti nocivi sull'organismo umano quando sono inalati, ingeriti o assorbiti per via cutanea (*sostanze tossiche*), oppure che possono liberare grandi quantità di energia termica (*sostanze infiammabili*) e/o energia dinamica (*sostanze esplosive*).

Indisponibilità: la capacità di un *componente* di **non** trovarsi in uno stato *operativo* per poter compiere la funzione richiestagli ad un dato istante.

Jet fire: incendio di un getto gassoso turbolento infiammabile, effluente da un componente impiantistico in pressione.

LC50: concentrazione di sostanza tossica, letale per il 50% dei soggetti esposti per un determinato tempo.

LFL: limite inferiore di infiammabilità

Magnitudo: quantificazione qualitativa e quantitativa delle conseguenze di accadimento del *Top-Event*.

Maintainability: vedi *Riparabilità*.

Manutenzione: controlli ed interventi periodici eseguiti sull'impianto. Per manutenzione si può intendere anche il "sistema organizzativo" che li regola.

Minimal-Cut-Set: minima concatenazione di eventi che porta al *Top-Event* identificabile nell'*albero dei guasti*.

Operativo: *Componente* che si trova in uno stato tale per cui è in grado di svolgere la propria funzione. Esso può essere *attivo* o *disattivato*.

Pericolo: la proprietà intrinseca di una sostanza pericolosa o della situazione fisica esistente in uno stabilimento di provocare danni per la salute umana o per l'ambiente.

Pool fire: incendio di una pozza di liquido infiammabile al suolo.

Prevenzione: adozione di "sistemi" mirati alla diminuzione della frequenza di accadimento di un evento indesiderato (*stand-by, ridondanza, manutenzione, ...*).

Protezione: adozione di "sistemi" mirati alla diminuzione delle conseguenze (*magnitudo*) di un evento indesiderato (autoprotettori, piani di evacuazione, cortine d'acqua, ...).

Rapporto di Sicurezza (RdS): Documento redatto dalle aziende soggette ad articolo 8 del Decreto 334/99, in cui il gestore è tenuto a: descrivere dettagliatamente l'attività svolta; analizzare sistematicamente i rischi connessi; garantire l'adozione delle necessarie misure di sicurezza e di prevenzione, nonché dei programmi di informazione e addestramento del personale addetto; riportare le informazioni di supporto alle decisioni in merito all'insediamento di nuovi stabilimenti o alla costruzione di insediamenti attorno agli stabilimenti già esistenti.

Rateo: frequenza con cui un elemento passa da uno stato ad un altro. In particolare distinguiamo tra:

- rateo di guasto per chiamata: frequenza di accadimento evento di transizione dallo stato operativo a quello guasto misurata rispetto al numero di volte in cui il componente o sistema viene attivato;

- **rateo di guasto:** frequenza di accadimento evento di transizione dallo stato operativo a quello guasto misurata rispetto al tempo;
- **rateo di riparazione:** frequenza di accadimento evento di transizione dallo stato *guasto* a quello *operativo* misurata rispetto al tempo.

Reazione runaway: reazioni esotermiche fuggitive a decorso indesiderato.

Reliability: vedi *Affidabilità*

Ridondanza: introduzione di *componenti* in soprannumero rispetto alle esigenze di impianto per far fronte all'eventuale *guasto* di alcuni di loro.

Riparabilità: la capacità di un *componente* di essere di nuovo *operativo* all'istante T , essendosi guastato (*guasto*) al tempo $T_0=0$.

Rischio: danno incerto a cui un soggetto e/o l'ambiente si trova esposto in seguito a possibili incidenti o concatenazioni di eventi sfavorevoli.

Scenario: insieme delle condizioni al contorno che descrivono l'accadimento del *Top-Event*.

Scenario incidentale: prefigurazione del tipo d'incidente che si può verificare in un impianto tecnologico. I principali scenari incidentali sono il rilascio di gas o vapori, il rilascio di liquidi, l'incendio, l'esplosione confinata o semiconfinata, l'esplosione fisica, l'esplosione chimica, lo scoppio di un recipiente.

Sostanze pericolose: le sostanze, miscele o preparati elencati nel Decreto 334/99, che sono presenti come materie prime, prodotti, sottoprodotti, residui o prodotti intermedi, ivi compresi quelli che possono ragionevolmente ritenersi generati in caso d'incidente.

Stabilimento: tutta l'area sottoposta al controllo di un gestore, nella quale sono presenti *sostanze pericolose* all'interno di uno o più impianti, comprese le infrastrutture o le attività comuni o connesse.

Stand-By: *componente disattivato* pronto da attivarsi (*attivato*) in caso di emergenza. Esso può essere *operativo* o *guasto*.

Tempo di esposizione: periodo di tempo durante il quale si è sottoposti ad una concentrazione in atmosfera superiore ad livello prefissato.

Top Event: evento incidentale indesiderato che si trova alla fine di una catena di eventi.

UVCE: Unconfined Vapour Cloud Explosion – Esplosione non confinata di una nuvola di vapore.

Unreliability: vedi *inaffidabilità*.

Unavailability: vedi *indisponibilità*.

Vessel: serbatoio.



Indice delle figure

Figura 1: Area Industriale di Porto Marghera	10
Figura 2: Distribuzione % nell'anno delle classi di stabilità atmosferica a Porto Marghera	11
Figura 3: Area Industriale di Porto Marghera: Aziende "Seveso" oggetto di studio.....	27
Figura 4: Colonna di distillazione Crion Produzioni Sapio.....	27
Figura 5: Impianto TD12 di Dow Poliuretani Italia.....	35
Figura 6: ENI –Divisione Refining &Marketing Raffineria di Venezia	38
Figura 7: Impianto CV 22/23 di Ineos Vinyls Italia.....	39
Figura 8: Lo stabilimento di Montefibre.....	41
Figura 9: Lo stabilimento Petroven	42
Figura 10: Impianto di cracking di Polimeri Europa	43
Figura 11: Lo stabilimento San Marco Petroli.....	47
Figura 12: Impianto Meforex dello stabilimento Solvay Fluor Italia	51
Figura 13: Impianti AS di Syndial.....	52
Figura 14: Serbatoi sferici di stoccaggio presso il Parco Serbatoi Ovest	55
Figura 15: Cartografia punti critici rete antincendio	57
Figura 16: Schema semplificato rete antincendio.....	58
Figura 17: Rete fognaria del Petrolchimico	66
Figura 18: Scarichi dell'area industriale.....	71
Figura 19: La laguna di Venezia e le Bocche di Porto	72
Figura 20: Scenari incidentali.....	76
Figura 21: Albero degli eventi per il caso 1.....	79
Figura 22: Albero degli eventi per il caso 2.....	79
Figura 23: Valori % degli scenari incidentali ipotizzati	81
Figura 24: Inviluppo degli effetti da scenari di dispersione da RdS.....	83
Figura 25: Inviluppo degli effetti da scenari di dispersione e flash fire da RdS	84
Figura 26: Inviluppo degli effetti da scenari sorgenti primari da RdS	85
Figura 27: Inviluppo degli effetti di tutti gli scenari da RdS.....	86
Figura 28: Calcolo della probabilità di danno in un punto	93
Figura 29: Rappresentazione schematica dei 'nodi termici': serbatoio atmosferico a tetto fisso.....	101
Figura 30: Rappresentazione schematica dei 'nodi termici': serbatoio atmosferico a tetto galleggiante	101
Figura 31: Rappresentazione schematica dei	101
Figura 32: Rappresentazione schematica dei	101
Figura 33: Andamento della tensione ammissibile con la temperatura	102
Figura 34: irraggiamento a distanza	105
Figura 35: avvolgimento da fiamme	105
Figura 36: jet-fire	106
Figura 37: schema di funzionamento della valvola di sicurezza.....	106

Figura 38: Linee di Interconnecting	111
Figura 39: Incidenza merci pericolose sul totale delle merci trasportate su strada in Italia.....	116
Figura 40: Andamento della distribuzione degli incidenti in funzione dei parametri probabilità di accadimento - numero di morti	117
Figura 41: Curve di rischio associate a varie sorgenti.....	117
Figura 42: Tipico di albero degli eventi per rilascio di gas infiammabile e/o tossico	149
Figura 43: Tipico di albero degli eventi per rilascio di gas liquefatto infiammabile e/o tossico	150
Figura 44: Tipico albero degli eventi per rilascio di liquido infiammabile e/o tossici	151
Figura 45: Distribuzione degli effetti fisici degli incidenti primari	155
Figura 46: Intervento di una squadra di emergenza.....	166
Figura 47: Serbatoio.1 - Correlazione tra irraggiamento e tempo di cedimento.....	168
Figura 48: Serbatoio.1 - Correlazione tra probabilità e irraggiamento.....	168
Figura 49: Serbatoio.1 - Correlazione tra rapporto delle probabilità e irraggiamento	169
Figura 50: Serbatoio.2 - Correlazione tra irraggiamento e tempo di cedimento.....	169
Figura 51: Serbatoio.2 - Correlazione tra probabilità e irraggiamento.....	170
Figura 52: Serbatoio.2 - Correlazione tra rapporto delle probabilità e irraggiamento	170
Figura 53: Serbatoio.3- Correlazione tra irraggiamento e tempo di cedimento.....	171
Figura 54: Serbatoio.3 - Correlazione tra probabilità e irraggiamento.....	171
Figura 55: Serbatoio.3 - Correlazione tra rapporto delle probabilità e irraggiamento	172
Figura 56: Serbatoio.4 - Correlazione tra irraggiamento e tempo di cedimento.....	172
Figura 57: Serbatoio.4 - Correlazione tra probabilità e irraggiamento.....	173
Figura 58: Serbatoio.4 - Correlazione tra rapporto delle probabilità e irraggiamento	173
Figura 59: Rappresentazione grafica delle quattro distanze di danno del pool fire	190
Figura 60: Schema logico dei passaggi	192
Figura 61: Rappresentazione grafica delle quattro distanze di danno dell'UVCE.....	193
Figura 62: Schema logico dei passaggi	195
Figura 63: Disposizione apparecchiature e aree di danno	196
Figura 64: Caratteristiche degli scenari incidentali coinvolti	197
Figura 65: Esempio di coinvolgimento di bersagli in maniera diretta o in maniera indiretta.....	201
Figura 66: Distanze relative a IDLH (linea verde) e LC50 (linea rossa)	207
Figura 67: Rappresentazione delle aree isorischio e legenda	208
Figura 68: Confronto tra rappresentazione delle aree isorischio e rappresentazione a soglie di danno (IDLH e LC50)	208
Figura 69: Confronto tra la rappresentazione delle aree isorischio e la rappresentazione a soglie di danno (LC50).....	209
Figura 70: Rappresentazione curva F-N.....	210
Figura 71: Rappresentazione grafica della griglia sull'area in esame.....	213
Figura 72: Aree isorischio per il pool fire (caso 1).....	214
Figura 73: Aree isorischio per l'esplosione (caso 2).....	214
Figura 74: Effetto domino per il pool fire (caso 1)	215
Figura 75: Effetto domino per l'esplosione (caso 2).....	215



Figura 76: Aree isorischio per la dispersione da sorgente puntiforme.....	216
Figura 77: Aree isorischio per la dispersione da sorgente lineare.....	216
Figura 78: Linee isorischio. Azioni di prevenzione e protezione.....	218
Figura 79: Soglie di accettabilità inglesi.....	219
Figura 80: Criterio olandese di accettabilità del rischio.....	224
Figura 81: ACDS FN curve risk criterion.....	225
Figura 82: Grafo stradale.....	230
Figura 83: Incidenti con impatto ambientale: conseguenze sull'ambiente (casi 791).....	239
Figura 84: Componenti ambientali contaminate da rilasci (672 casi).....	240
Figura 85: Principali attività coinvolte in scenari incidentali ambientali di rilascio di idrocarburi.....	240
Figura 86: Distribuzione degli incidenti con impatto ambientale per stato fisico delle sostanze coinvolte.....	241
Figura 87: L'ecosfera e l'interazione tra le sue parti [57].....	248
Figura 88: Emissione di clorobenzene nel solo comparto aria (portata di emissione pari a 1000 kg/h).....	251
Figura 89: Emissione di clorobenzene nel solo comparto acqua (portata di emissione pari a 1000 kg/h).....	252
Figura 90: Emissione di clorobenzene nel solo comparto suolo (portata di emissione pari a 1000 kg/h).....	253
Figura 91: Emissione di clorobenzene nel solo comparto sedimento (portata di emissione pari a 1000 kg/h).....	254
Figura 92: Superficie concentrazione/durata/risposta. ^[63]	257
Figura 93: Curva risposta/concentrazione a durata costante.....	261
Figura 94: risposta/concentrazione con indicati LC50, NOEC, LOEC e PNEC.....	266
Figura 95: Curve SSD, PAF e HC5.....	271
Figura 96: Funzione di densità di probabilità FDP.....	272
Figura 97: Funzione di densità cumulata FDC.....	272
Figura 98: Incertezza di FDP e HC5 - Curve di fitting baesyane. [60].....	273
Figura 99: Incertezza di FDC e HC5 - Curve di fitting baesyane. [60].....	274
Figura 100: Percorso per la determinazione del comportamento fisico delle sostanze.....	282
Figura 101: Comportamento fisico delle sostanze.....	283
Figura 102: Valutazione del rischio ambientale.....	287
Figura 103: Rischio ecologico previsto. Esempio 1.....	291
Figura 104: Rischio ecologico previsto. Esempio 2.....	291
Figura 105: Rischio ecologico previsto. Esempio 3.....	292
Figura 106: Distribuzione delle frequenze di rottura maggio.....	295
Figura 107: Distribuzione delle frequenze di rottura minore.....	295
Figura 108: Statistica degli scenari incidentali ipotizzati per le linee.....	296
Figura 109 Distribuzione degli scenari indotti.....	299
Figura 110: Aree Isorischio – Ricomposizione degli scenari da RdS senza considerare l'effetto domino.....	306
Figura 111: Aree Isorischio – Ricomposizione degli scenari ipotizzati dalle linee senza considerare l'effetto domino.....	307
Figura 112: Aree Isorischio – Ricomposizione degli scenari considerando l'effetto domino.....	308
Figura 113: Rappresentazione delle curve FN.....	309

<i>Figura 114: Funzione di densità di probabilità per 1,4 DCB</i>	324
<i>Figura 115: Distribuzione di sensitività della specie per 1,4 DCB</i>	325
<i>Figura 116: Funzione di densità di probabilità per Acrilonitrile</i>	328
<i>Figura 117: Distribuzione di sensitività della specie per Acrilonitrile</i>	328
<i>Figura 118: Funzione di densità di probabilità per 1,2 DCE</i>	331
<i>Figura 119: Distribuzione di sensitività della specie per 1,2 DCE</i>	332
<i>Figura 120: Processi nel tempo a partire dallo sversamento [52]</i>	336
<i>Figura 121: Distribuzione della dimensione degli sversamenti da pipeline 1967-1987 [50] [51]</i>	342
<i>Figura 122: Comportamento del greggio Saharian Blend Bejaia in laguna - greggio evaporato e greggio rimanente</i>	344
<i>Figura 123: Comportamento del greggio Belayim in laguna - greggio evaporato e greggio rimanente</i>	344
<i>Figura 124: Andamento della massa evaporata nel tempo</i>	346
<i>Figura 125: Andamento del rateo di dissoluzione nel tempo</i>	346
<i>Figura 126: Andamento della massa dissolta nel tempo</i>	346



Indice delle tabelle

<i>Tabella 1: Distribuzione % della direzione del vento nella classe A in gennaio.....</i>	<i>11</i>
<i>Tabella 2: Distribuzione % nel “giorno tipo” di gennaio delle classi di stabilità atmosferica a Porto Marghera.....</i>	<i>12</i>
<i>Tabella 3: livelli di esposizione per l'applicazione della frase di rischio R48 per i nocivi.....</i>	<i>17</i>
<i>Tabella 4: parametri di riferimento per l'assegnazione delle categorie molto tossiche, tossiche e nocive.....</i>	<i>18</i>
<i>Tabella 5: Proprietà sostanze.....</i>	<i>23</i>
<i>Tabella 6: Caratteristiche delle stazioni pompaggio acqua antincendio.....</i>	<i>57</i>
<i>Tabella 7: Tipologia e scorte prodotti estinguenti.....</i>	<i>59</i>
<i>Tabella 8: Merci pericolose ricevute (arrivate a Mestre e portate ai vari stabilimenti della zona industriale).....</i>	<i>61</i>
<i>Tabella 9: Merci pericolose spedite dai vari stabilimenti della zona industriale (consegnate a FS per l'inoltro a destino).....</i>	<i>61</i>
<i>Tabella 10: Utenti acqua fiume.....</i>	<i>67</i>
<i>Tabella 11: Utenti acqua potabile.....</i>	<i>68</i>
<i>Tabella 12: Utenti acqua di mare.....</i>	<i>68</i>
<i>Tabella 13: Tipologia scarichi.....</i>	<i>69</i>
<i>Tabella 14: Scarichi continui dell'area industriale.....</i>	<i>69</i>
<i>Tabella 15: Valori di soglia da D.M. 09/05/2001.....</i>	<i>77</i>
<i>Tabella 16: Numero degli scenari incidentali ipotizzati nei Rapporti di Sicurezza.....</i>	<i>81</i>
<i>Tabella 17: Valori di σ_y e σ_z per rilasci puntiformi continui (Turner, 1970).....</i>	<i>92</i>
<i>Tabella 18: Valori di σ_y e σ_z per rilasci puntiformi istantanei (Slade, 1968).....</i>	<i>93</i>
<i>Tabella 19: Percentuali di danno considerate da Variar.....</i>	<i>94</i>
<i>Tabella 20 Sostanze pericolose.....</i>	<i>112</i>
<i>Tabella 21 Sostanze trasferite all'interno dell'area di studio.....</i>	<i>113</i>
<i>Tabella 22 Sostanze trasferite in entrata/uscita dal sito industriale.....</i>	<i>113</i>
<i>Tabella 23 Sostanze trasferite all'interno dell'area di studio.....</i>	<i>113</i>
<i>Tabella 24 Sostanze trasferite dal sito industriale.....</i>	<i>114</i>
<i>Tabella 25 distanze di danno per rottura linea di trasferimento acrilonitrile (Report Rijnmond).....</i>	<i>133</i>
<i>Tabella 26 Frequenze di rottura per rottura linea di trasferimento ammoniacca (Report Rijnmond).....</i>	<i>134</i>
<i>Tabella 27 Stima delle conseguenze incidentali per il rilascio di acido cloridrico diluito.....</i>	<i>135</i>
<i>Tabella 28 Probabilità di innesco in funzione della perdita immediato per gas reattivi.....</i>	<i>146</i>
<i>Tabella 29 Probabilità di innesco in funzione della perdita immediato per gas poco reattivi.....</i>	<i>146</i>
<i>Tabella 30 Probabilità di innesco ritardato.....</i>	<i>147</i>
<i>Tabella 31 Dimensioni delle foro per grande rottura.....</i>	<i>148</i>
<i>Tabella 32: Elenco degli incidenti più significativi in cui si è verificato effetto domino.....</i>	<i>156</i>
<i>Tabella 33: Picco di sovrappressione che provoca l'1% e il 100% di danno alle apparecchiature.....</i>	<i>166</i>
<i>Tabella 34: caratteristiche apparecchiature studiate.....</i>	<i>167</i>
<i>Tabella 35: valori irraggiamento critico e coefficienti di probit per il serbatoio 1.....</i>	<i>168</i>
<i>Tabella 36: irraggiamento critico e coefficienti di probit per il Serbatoio.2.....</i>	<i>169</i>
<i>Tabella 37: irraggiamento critico e coefficienti di probit per il Serbatoio.3.....</i>	<i>171</i>

Tabella 38: irraggiamento critico e coefficienti di probit per il Serbatoio.4	172
Tabella 39: Irraggiamento relativo al massimo rapporto P_{10}/P_8	173
Tabella 40: Fattori mitigativi di schermatura.....	174
Tabella 41: Probabilità di innesco immediato, ritardato, non innesco da letteratura	177
Tabella 42: Probabilità di innesco immediato, ritardato, non innesco rielaborate	177
Tabella 43: Probabilità di evoluzione di scenari indotti	177
Tabella 44 - Soglie di concentrazione LC50 e IDLH.	180
Tabella 45 - Dimensione pozza in funzione in funzione del quantitativo tipico di una attività in presenza di un contenimento che raccogli più serbatoi [62]	181
Tabella 46: Relazione tra % di danno strutturale e sovrappressione.....	186
Tabella 47: Relazione tra % di danno strutturale e sovrappressione.....	186
Tabella 48: Relazione tra % di danno strutturale e sovrappressione.....	187
Tabella 49: Relazione tra % di danno strutturale e sovrappressione.....	187
Tabella 50: Caratteristiche del bersaglio considerato.....	189
Tabella 51: Distanze di danno del pool fire	190
Tabella 52: Probabilità e frequenza dei vari scenari indotti.....	191
Tabella 53: Distanze di danno dell'esplosione	193
Tabella 54: Probabilità e frequenza dei vari scenari indotti.....	194
Tabella 55: Scenari primari ipotizzati.....	196
Tabella 56: Scenario indotto ipotizzato per il Bersaglio 1.....	196
Tabella 57: Scenario indotto ipotizzato per il Bersaglio 2.....	196
Tabella 58: Interazioni dirette.....	198
Tabella 59: Coinvolgimento dei bersagli attraverso concatenazioni	199
Tabella 60: Frequenza di collasso dei bersagli.....	202
Tabella 61 Esempio di ripartizione probabilità giorno/notte nel mese	205
Tabella 62: Tabella per la costruzione della curva F-N	210
Tabella 63: Probabilità indoor ed outdoor dei residenti.....	212
Tabella 64: Fattori di mitigazione in relazione agli scenari incidentali	212
Tabella 65: Frequenza di mortalità per varie cause	220
Tabella 66: Frequenza di mortalità per incidenti nell'industria.....	221
Tabella 67: Mortalità sul lavoro nella CE, suddivisi per attività economica e anno [morti/lavoratori anno]	223
Tabella 68: Mortalità sul lavoro nella CE, suddivisi per Stati membri e anno [morti/lavoratori anno]	223
Tabella 69: Criteri olandesi di accettabilità del rischio	225
Tabella 70: Sostanze selezionate e rispettivo mezzo di trasporto.....	231
Tabella 71: Flussi entrata/uscita per classificazione.....	232
Tabella 72: Soglie secondo effetto fisico.....	234
Tabella 73: Soglie di concentrazione LC ₅₀ e IDLH.....	234
Tabella 74: Caratteristiche di ecotossicità e classificazione.....	243
Tabella 75: Comparti ambientali dell'ecosfera.....	246



<i>Tabella 76: Fattori di sicurezza per la determinazione del valore di PNEC per l'ambiente acquatico.....</i>	<i>267</i>
<i>Tabella 77: Fattori di bioconcentrazione in Daphnia magna, misurati in mg kg-1/mg l-1, per tre diverse sostanze</i>	<i>277</i>
<i>Tabella 78: Coefficiente di ripartizione n-ottanolo/acqua per alcune sostanze</i>	<i>278</i>
<i>Tabella 79: Ecotossicità: punteggi proposti per il ranking.....</i>	<i>280</i>
<i>Tabella 80: Comportamento delle sostanze: punteggi proposti per il ranking</i>	<i>281</i>
<i>Tabella 81: Biodegradazione e persistenza: punteggi proposti per il ranking.....</i>	<i>284</i>
<i>Tabella 82: Bioaccumulo: punteggi proposti per il ranking</i>	<i>284</i>
<i>Tabella 83: Numero degli scenari incidentali ipotizzati dalle pipeline</i>	<i>296</i>
<i>Tabella 84: Linee critiche considerate dall'analisi dell'interconnecting.....</i>	<i>298</i>
<i>Tabella 85: Numero degli scenari incidentali ipotizzati indotti</i>	<i>299</i>
<i>Tabella 86: Caratteristiche chimico-fisiche di diversi tipi di greggio [49].....</i>	<i>336</i>
<i>Tabella 87: Caratteristiche pipelines di greggio.....</i>	<i>340</i>



BIBLIOGRAFIA

- [1] D.M. 15 maggio 1996. “*Criteri di analisi e valutazione dei rapporti di sicurezza relativi ai depositi di gas e petrolio liquefatto (G.P.L.)*”. Ministero dell’ambiente (1996), supplemento ordinario alla “Gazzetta ufficiale” n. 159 del 9 luglio 1996 – Serie Generale.
- [2] D.M. 20 ottobre 1998, “*Criteri di analisi e valutazione dei Rapporti di Sicurezza relativi ai depositi di liquidi facilmente infiammabili e/o tossici*”. Ministero dell’ambiente (1998), Gazzetta Ufficiale n. 262 del 9 novembre 1998.
- [3] Decreto Legislativo 17 agosto 1999, n. 334, “*Attuazione della direttiva 96/82/CE relativa al controllo dei pericoli di incidenti rilevanti connessi con determinate sostanze pericolose*”, pubblicato nella Gazzetta Ufficiale n. 228 del 28 settembre 1999, Supplemento Ordinario n. 177.
- [4] D.M. dei Lavori Pubblici 9 maggio 2001 “*Requisiti minimi di sicurezza in materia di pianificazione urbanistica e territoriale per le zone interessate da stabilimenti a rischio di incidente rilevante*”, Ministero dell’ambiente (2001), supplemento ordinario alla “Gazzetta ufficiale” n. 138 del 10 giugno 2001.
- [5] UNI 9503, “*Procedimento analitico per valutare la resistenza al fuoco degli elementi costruttivi di acciaio*”, aprile 1989.
- [6] “*Methods for determining and processing probabilities*”, *Red Book*, Committee for the prevention of Disasters, CPR 12E, TNO (1997).
- [7] “*Methods for the calculation of physical effects*”, *Yellow Book* C.J.H. van den Bosh, R.A.P.M. Weterings, Committee for the prevention of Disasters, CPR 14E, TNO, Third edition, (1997).
- [8] “*Methods for the determination of possible damage*”, *Green Book*, Ir. E. Rombouts, Committee for the prevention of Disasters, C.J.H. van den Bosh, R.A.P.M. Weterings, CPR 16E, TNO, First edition (1992).
- [9] “*Guidelines for quantitative risk assessment*”, *Purple Book*, Sdu Uitgevers, Den Haag, Committee for the prevention of Disasters, CPR 18E, TNO, First edition (1999).
- [10] “*Loss prevention in the process industries*”, F. P. Lees et. al., London and Boston: Butterworths, 1996.
- [11] “*Chemical Process Safety: Fundamentals with Applications*”. Daniel A. Crowl, Joseph F. Louvar. Prentice Hall International and Chemical Engineering Sciences (1990).
- [12] “*Guidelines for Chemical Process Quantitative Risk Analysis*”. Center for Chemical Process of the American Institute of Chemical Engineers.
- [13] Alessandro e Antonio Lovati, “*L’analisi del rischio*”, EPC Roma.

- [14] J.R. Taylor, *"Risk analysis for process plant, pipelines and transport"*, 1994.
- [15] Ragusa, *"Introduzione all'analisi del rischio nell'industria"*, Safety Improvement S.R.L.
- [16] Roy Billinton, Ronald N. Allan, *"Reliability evaluation of engineering system"*, 1983.
- [17] Dow Chemical, *"Fire & Explosion index hazard classification guide"*, 1994.
- [18] V. Cozzani, S. Zanelli, *"Strategies for the quantitative risk assessment of knock-on scenarios"*, Proc. 9 th meeting Eur. Soc. Risk Analysis, Delft University Press, Delft (NL), 1999.
- [19] Cozzani, Franchi, Pierno, Vitale, Zanelli, *"Il contributo dell'effetto domino al R.I."*, 3° convegno nazionale valutazione e gestione del Rischio negli insediamenti civili ed industriali", Pisa, 2002.
- [20] Zanelli, Foschi, Francalanza, Cozzani, *"Metodologie quantitative per l'analisi dell'effetto domino in studi di rischio d'area"*, Convegno nazionale valutazione e gestione del rischio negli insediamenti civili ed industriali.
- [21] E. Salzano, V. Cozzani, *"The use of probit functions in the quantitative risk assessment of domino accident caused by overpressure"*.
- [22] Pubblicazioni ANPA, *"Valutazione dei rischi d'area"*.
- [23] ARPAV, *"Rapporto Ambientale d'Area della Zona Industriale di Porto Marghera"*.
- [24] Y. Jaluria, K. E. Torrance, *"Computational Heat Transfer"*.
- [25] McAdams, *"Heat Transmission"*.
- [26] Howell, Siegel, John R., *"Thermal radiation heat transfer"*, Washington <etc.>, Hemisphere, 3th edition, 1992.
- [27] Wiebelt J.A. *"Engineering radiation heat transfer"*, New York, 1966.
- [28] C. Bonacina, A. Cavallini, L. Mattarolo, *"Trasmissione del calore"*.
- [29] Rohsenow, Choi, *"Heat, Mass and Momentum Transfer"*.
- [30] Modie, Cowley, Denny, Williams, *"Fire Engulfment Tests on a 5 Tonne LPG Tank"*.
- [31] J. N. Davenport, S. M. Richardson, G. Saville, *"Thermal Response of Vessels and Pipework Exposed to Fire"*, OTI 92 610.
- [32] T. A. Roberts, S. Medonos, L. C. Shirvill *"Review of the Response of Pressurised Process Vessels and Equipment to Fire Attack"*, OTO 2000 051.
- [33] The Steel Construction Institute for HSE, *"Experimental Data Relating to the Performance of Steel Components at Elevated Temperatures"*, OTI 92 604.



- [34] P.K. Ramskill “*Engulf II – A Computer Code to Model the Thermal Response of a Tank Partially or Totally Engulfed in Fire*”, United Kingdom Atomic Energy Authority SRD/HSE/ R 480.
- [35] Robert H. Perry, Don W. Green. “*Perry’s Chemical Engineers Handbook*”. Mac Graw Hill Editor.
- [36] R. C. Reid, J. M. Prausnitz, B. E. Poling, “*The Properties of Gases and Liquids*”.
- [37] McCabe, Smith, “*Unit Operations of Chemical Engineering*”.
- [38] API “*Guide for Pressure-Relieving and Depressuring Systems*”, Recommended Practice 521, Fourth Edition, marzo 1997.
- [39] G. Grint , G. Purdy “*Sulphur trioxide and oleum hazard assessment*”, Journal Loss Prevention Process Industries, Vol. 3 January pp 177-184 (1990).
- [40] R. C. Reid, T. K. Sherwood, “*Properties of Gases and Liquids*”, McGraw-Hill, Book Co. (UK) Ltd, Maidenhead, 1966.
- [41] Mars G. Fontana “*Corrosion Engineering*”, McGraw-Hill, International Edition
- [42] The chlorine institute Inc. 2001 “*Piping system for dry Chlorine*”
- [43] Health and Safety Executive “*Second Canvey Report*”, 1981
- [44] GESAMP, “*Impact of Oil and Related Chemicals and Wastes on the Marine Environment*”, 1993
- [45] Ramade F., “*Les catastrophes écologiques*“, McGraw Hill 1987
- [46] Izrael Yu. A., Tsiban A. V., Gidrometeoizdat, “*Anthropogenic Ecology of the Ocean*”, 1989
- [47] “*Microbial Ecology: Fundamentals and Applications 3rd Ed*”, Atlas R. M. 1993
- [48] S. Patin, “*Environmental Impact of the Offshore Oil and Gas Industry*”, Ecomonitor Publishing, 1999
- [49] “*Fate of Marine Oil Spills*”, ITOPF Technical Paper
- [50] J. S. Mandke, “*Corrosion causes most pipeline failures in Gulf of Mexico*”, in Oil and Gas Journal, 1990
- [51] “*Improving the Safety of Marine Pipelines*”, National Research Council, 1994
- [52] L. J. Thibodeaux, “*Environmental Chemodynamics*” SE, Wiley-interscienze, 1996
- [53] H. B. Fisher, “*Transport models for inland and coastal waters*”, Academic Press, 1981
- [54] Georg Umgiesser, Donata Melaku Canu, Andrea Cucco, Cosimo Solidoro, “*A finite element model for the Venice Lagoon. Development, set up, calibration and validation*”, in Journal of Marine Systems 51 (2004)

- [55] Georg Umgiesser, Donata Melaku Canu, Andrea Cucco, Cosimo Solidoro, "A partition of the Venice Lagoon based on physical properties and analysis of general circulation", in *Journal of Marine Systems* 51 (2004)
- [56] APAT, "Valutazione dell'impatto sull'ambiente degli incidenti rilevanti". Rapporto 36/2003
- [57] G. Perin, "Ecotossicologia", 2004
- [58] HELCOM Manual "Response to accidents at sea involving spills of hazardous substances and loss of packaged dangerous goods", December 2002
- [59] "Australian and New Zealand guidelines for fresh and marine water quality", October 2000
- [60] L. Posthuma, G. W. Suter, T.P. Traas, "Species sensitivity distributions in ecotoxicology", Lewis Publishers, 2002
- [61] F.A.M. Verdonck, J. Jaworska, C.R. Janssen, P.A. Vanrolleghem, "Probabilistic ecological risk Assessment Framework for chemical substances" In: *Proceedings International Conference on Integrated Assessment and Decision Support (iEMSS2002)*. 2002
- [62] "Guide to hazardous industrial activities", Ministry of the interior, crisis management and fire directorate, The Netherlands, 1988
- [63] M. Vighi, E. Bacci (a cura di), "Ecotossicologia", UTET Torino, 1998.
- [64] Mackay D., "Multimedia environmental models", Lewis Publisher, Boca Raton, 2001.
- [65] Mackay D., Di Guardo A., Paterson S., Cowan C. E., "Evaluating the Environmental Fate of a Variety of Types of Chemicals Using the EQC Model", *Environmental Toxicol. Chem.*, 1996b.
- [66] V. Cozzani, S. Bonvicini, L. Vanni, G. Spadoni, S. Zanelli "Trasporto merci pericolose", *Chimica e ... sicurezza*, RICHMAC Magazine, Novembre 2001.
- [67] Provincia di Venezia, ARPAV "Rischio da trasporto di sostanze pericolose", Maggio 2003.
- [68] TNO "Road transport – Loss of containment", Purple Book, pag. 3.2-3.5, 1999.
- [69] Concawe, Report no. 3/05 "Performance of european cross-country oil pipelines statistical summary of reported spillages – 2003"
- [70] T.A. Roberts, "Directed deluge system designs and determination of the effectiveness of the currently recommended minimum deluge rate for the protection of LPG tanks", *Journal of Loss Prevention in Process Industries*, Volume 17, Number 2, March 2004
- [71] G.F. Davies, P.F. Nolan "Experimental investigation of the parameters affecting the water coverage of a pressure vessel protected by a deluge system", *Journal of Loss Prevention in Process Industries*, Volume 17, Number 2, March 2004



- [72] C. Ferrari, “Il rischio di effetto domino nell’industria di processo. Problematiche connesse con l’analisi termica e strutturale di apparecchiature soggette ad irraggiamento termico”. Università degli Studi di Padova, Facoltà di Ingegneria, 2003.
- [73] A. Monetti, “Il rischio di effetto domino nell’industria di processo. Metodo di identificazione e valutazione nell’ambito della realizzazione dello Studio Integrato per l’Area di Porto Marghera. Caso di studio: impianto di cracking”. Università degli Studi di Padova, Facoltà di Ingegneria, 2003.



APPENDICE: Schema a blocchi dell'Area Industriale





**Ente della Zona Industriale
di Porto Marghera**

Presidente Ing. Lucio Pisani
Direttore Dr. Gianluca Palma
via delle Industrie 19
VEGA 1 - Palazzo LYBRA
30175 Venezia - Marghera



ARPAV
Agenzia Regionale
per la Prevenzione e
Protezione Ambientale
del Veneto

Direzione Generale
Via Matteotti 27
35137 Padova
Italy
Tel. +39 049 8239301
Fax +39 049 660966
e-mail: info@arpa.veneto.it
www.arpa.veneto.it

Direzione Area Tecnico Scientifica
Direzione Area Ricerca e Informazione
Tel. +39 049 8767610-633
Fax +39 049 8767670