Valutazione del rischio chimico

CdL Magistrale Interateneo in Scienze e Tecnologie per l'Ambiente e il Territorio Università di Udine e Università di Trieste

CdL Magistrale in Chimica Università di Trieste

Docente Pierluigi Barbieri

SSD Chimica dell'ambiente e dei beni culturali, CHIM/12

ANALISI DI RISCHIO Valutazione del rischio e gestione del rischio

Valutazione del r. (tecnica e scienza)

Gestione del r. (economia e politica)

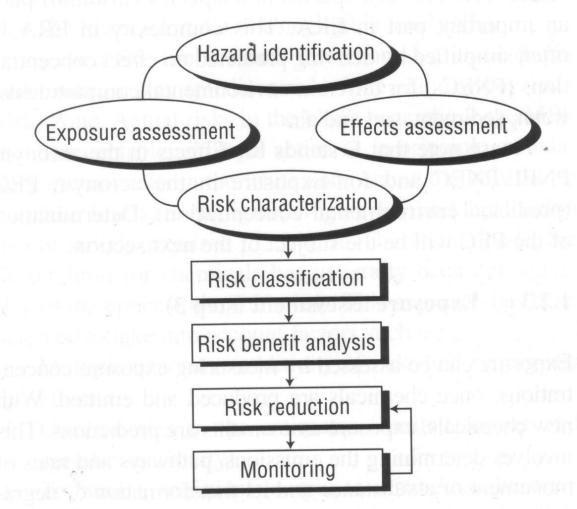


Figure 1.3. Steps in the risk management process.

Valutazione del rischio chimico

Processo chimico

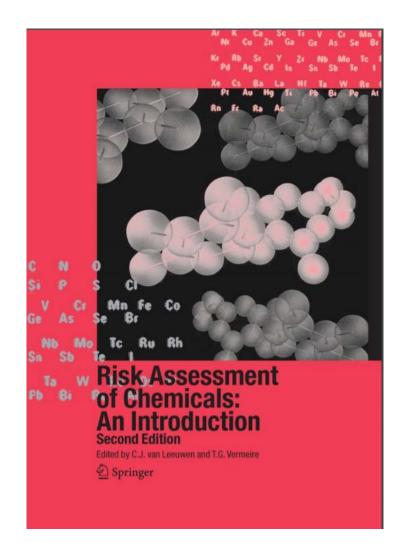
(Emissioni)

(Dispersione Trasferimenti di fase trasformazioni ambientali)

Esposizione / PEC

Valutazione del rischio

Valutazione degli **effetti** dell'esposizione a sostanze singole e a miscele / NOAEC /tossicologia EXPOSURE ASSESSMENT
EMISSIONS OF CHEMICALS
TO THE ENVIRONMENT
Chemical substances
Emissions and sources
Data availability and generation

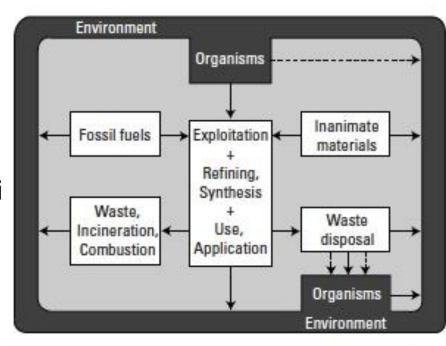


Sostanze diverse

- Le sostanze chimiche emesse nell'ambiente posson provenire da:
- (a) materiali inanimati (es. rocce, sali, azoto e gas inerti; estratti, utilizzati, trasformati (HM));
- (b) combustibili fossili (trasformazione di sostanza organica -> forme stabili e ricche di carbonio);
- (c) organismi (biomassa carboidrati, gliceridi, proteine; impiego diretto o modificazioni chimiche; degradabilità)
- (d) sintesi chimica (anche xenobiotici)

substances from biomass, fossil fuels or lifeless materials, byproducts in chemical synthesis, synthesized substances and combustion or degradation products.

La classificazione non è univoca, es. Cd



substances and pathways into the environment. Original

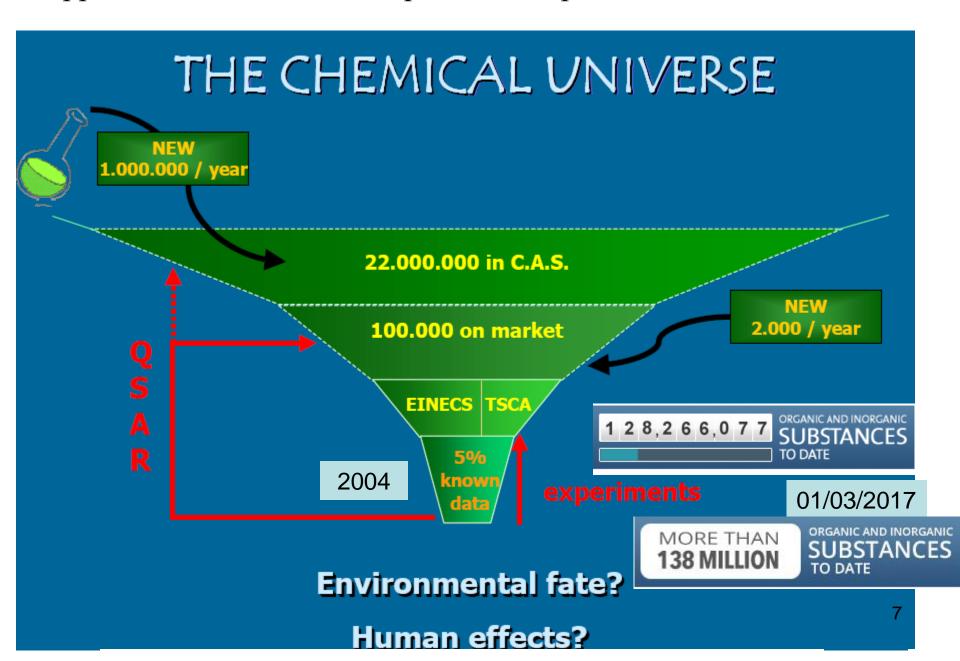
Figure 2.1 Simplified diagram showing possible origin of

Substances

As the authoritative source for chemical names, structures and <u>CAS Registry Numbers</u>[®], the CAS substance collection, <u>CAS REGISTRY</u>[®], serves as a universal standard for chemists worldwide.

- 160 million organic and inorganic substances disclosed in literature since the early
 1800s
- Includes alloys, coordination compounds, minerals, mixtures, polymers and salts
- 68 million protein and nucleic acid sequences

Applicazioni: valutazioni di pericolosità per sostanze chimiche



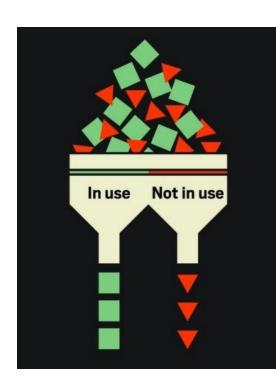
 C&En Volume 95 Issue 9 | pp. 23-24: February 27, 2017

How many chemicals are in use today?

EPA struggles to keep its chemical inventory up to date

By Britt E. Erickson

No one, not even the Environmental Protection Agency, knows how many chemicals are in use today. EPA has more than 85,000 chemicals listed on its inventory of substances that fall under the Toxic Substances Control Act (TSCA). But the agency is struggling to get a handle on which of those chemicals are in the marketplace today and how they are actually being used



Regolamento europeo CE n. 1907/2006 EU "No data, no market"



ECHA > Stampa > Archivio > All news



21 551 chemicals on EU market now registered

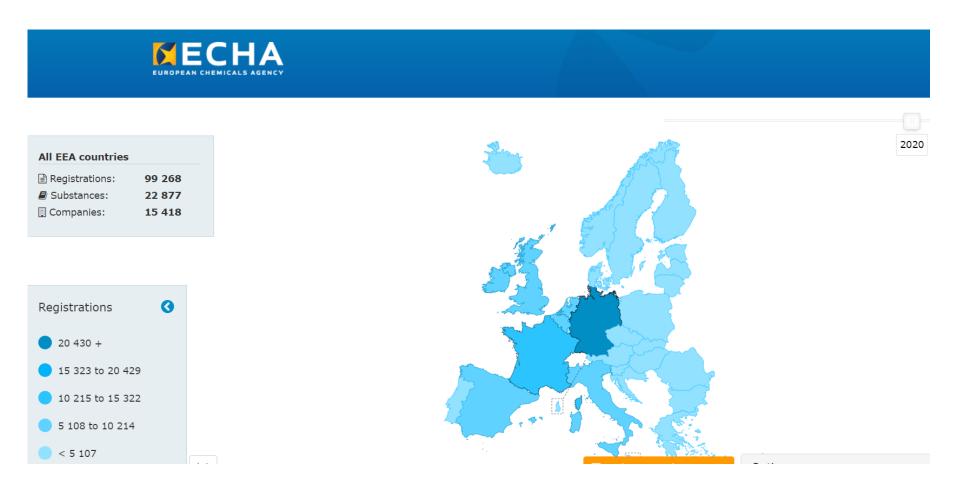
ECHA/PR/18/10

The 10-year registration period for existing chemicals is now complete following the last REACH registration deadline on 31 May 2018. 13 620 European companies have submitted information to ECHA in nearly 90 000 registrations for chemicals manufactured in or imported to the EU and EEA at above one tonne a year.

Helsinki, 1 June 2018 – Today we know more about the chemicals used in Europe than ever before. This knowledge, generated by industry, is stored and published by ECHA in the world's largest public regulatory database on chemicals and forms the basis for protecting citizens and the environment from the risks posed by chemicals. ECHA, the EU Member States and the European Commission will use the increased knowledge to take action where necessary, for example, by restricting or authorising certain uses of chemicals.

Over the first 10 years of the REACH Regulation, the EU has established a fair and transparent internal market for chemicals with strict safety rules. This promotes innovation towards safer substances and strengthens EU competitiveness.

https://echa.europa.eu/reach-registrations-since-2008 https://echa.europa.eu/registration-statistics-infograph#



Per la stima delle

concentrazioni d'esposizione

- Dati di concentrazione disponibili in tutti i comparti ambientali? \$ £ €
- 2. Dati su **emissioni reali** (non sempre disponibili) + dispersione e reattività nell'ambiente
- 3. Dati su **emissioni stimate** + dispersione e reattività nell'ambiente -> modelli/scenari di emissione
- Emissione = risultato di attività umana che genera il rilascio di sostanze dalla tecnosfera all'ambiente; correlata a come risorse vengon gestite

QUANTITA'

Il primo fattore è la quantità prodotta, utilizzata, formata o trasporta, compresa la frazione di sostanza chimica che può essere scaricata nell'ambiente durante l'uso. Alcuni prodotti chimici, come il benzene, sono usati in quantità molto grandi di combustibili, ma solo una piccola frazione (possibilmente meno di una frazione di un percento) viene emessa nell'ambiente attraverso combustione incompleta o perdite durante la conservazione. Altre sostanze chimiche, come pesticidi, sono usate in quantità molto minori ma sono scaricate completamente e direttamente nell'ambiente, cioè 100% viene emesso.

All'altro estremo, ci sono **intermedi chimici** che possono essere **prodotti in grandi quantità, ma sono emessi solo in quantità minuscole** (a meno che non si verifichi un incidente industriale).

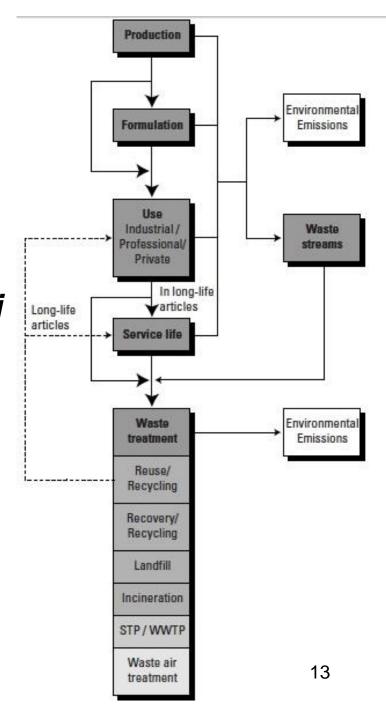
E 'difficile confrontare i quantitativi emessi da queste diverse categorie, perché sono molto variabili e episodici. E 'essenziale, però, di prendere in considerazione questo fattore, molte sostanze chimiche tossiche non hanno impatti negativi rilevabili, entrando nell'ambiente in quantità molto basse.

Centrale per l'importanza della quantità è l'adagio ha dichiarato anzitutto da Paracelso, quasi cinque secoli fa, che è la dose a fare il veleno. Questo può essere rideterminato nella forma che tutte le sostanze chimiche sono tossiche se somministrato alla "vittima" in quantità sufficienti.

Un corollario è che, in dosi sufficientemente piccole, tutte sostanze chimiche sono sicure.

Ingresso nell'ambiente

- Il focus è sugli xenobiotici e sostanze naturali prodotte o rilasciate a causa di attività umane. Con sostanze prodotte intenzionalmente - e loro sottoprodotti - le emissioni possono avvenire in qualsiasi fase del ciclo di vita della sostanza. La vita di ogni sostanza inizia con la fase di produzione o di formazione.
- Una distinzione può essere fatta tra sostanze prodotte come materia prima per la sintesi di altre sostanze (intermedi) e tutte le altre sostanze.
- Il ciclo di vita inizia dall'industria chimica o petrolchimica o dall'estrazione e dalla raffinazione di minerali.



potenziali emissioni e:

- Formulazione: Sostanze miscelate per ottenere dei preparati (es: pitture; anche due stadi: sostanza formulata per ottenere un pigmento, che viene poi aggiunta ad una vernice)
- Uso: la sostanza (come tale o in un preparato/formulato)
 è usata o applicata per un certo scopo. Si può avere un
 uso privato, professionale o industriale; L'uso privato ha
 maggior diffusione spaziale e le modalità/efficacia di
 riduzione delle emissioni son diverse.
- La vita di servizio di un articolo che contiene la sostanza può esser lunga e i rilasci possono avvenire in maniera diffusa anche per deterioramento dei manufatti

potenziali emissioni e:

 Trattamento dei rifiuti (fine vita): rifiuti (wastes) liquidi, solidi o gassosi.

Impianti di trattamento delle acque di scarico (WWTP, STP), che raccolgono emissioni da abitazioni civili, attività professionali ed industriali: sorgente puntuale per l'ambiente acquatico



Ci sono anche zone del Fvg fra le oltre 100 le aree del nostro Paese bocciate dall'Europa per via di una procedura di infrazione sulla depurazione, aperta dal 2009, sugli agglomerati superiori ai 15.000 abitanti, che scaricano in aree 'normali. Il 19 luglio di quest'anno la Corte di Giustizia Ue ha infatti condannato l'Italia. La sanzione rischia di essere pesante, se non ci si adegua al più presto: la penalità di mora potrà andare da un minimo di circa 12.000 euro a un massimo di 715.000 euro per ogni giorno di ritardo nell'adeguamento; oltre a una somma forfettaria calcolata sulla base del Pil, e alla possibile sospensione di finanziamenti europei, fino all'attuazione della sentenza.

Es. farmaci nelle acque

Tabella 4.9: Efficacia di rimozione delle diverse tipologie di trattamento.

	Composti farmaceutici acidi		Estrogeni		Antibiotici		Farmaci neutri		Mezzi di contrasto iodati					
44	lbu	Dicl	Bezf	Clof	E1	E2	EE2	SMX	Rox	Carb	Diaz	lopr	Diatr	lopam
Trattamento di acque	e reflue													
Trattamento primario					+	+	+							
Nitrificazione	+++	+	+++		+++	+++	+++	+++	+			++		
Fanghi attvi	+++	+	+++		+++	+++	+++	++	++			++		
Membrane bioreattori	+++	+	+++		+++	+++	+++	nd	++		nd	++		
Biofiltri	nd	+	nd		+++	+++	++	nd	+		nd	++		
Ozonazione per scarichi	+/++	+++	++		+++	+++	+++	+++	+++	+++	+	+		+
Trattamento per la p	otabilizza	zione												
Bank filtration	+++	+++	++	()	+++	+++	+++	++	+++			++		
Flocculazione					nd	nd	nd							
Ozonazione	+	+++	++	+	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+	+		+
AOPs	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	+	++
GAC	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	++	+++	+++	+++	++	+	++
Ultrafiltrazione/PAC	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	++	+++	+++	+++	++	(+)	(++)
Nanofiltrazione	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	(+++)	(+++)
Clorazione		++			(++)	(++)	(++)	(+++)	(++)			()	()	()
CIO ₂		+++			+++	+++	+++	+++	++					

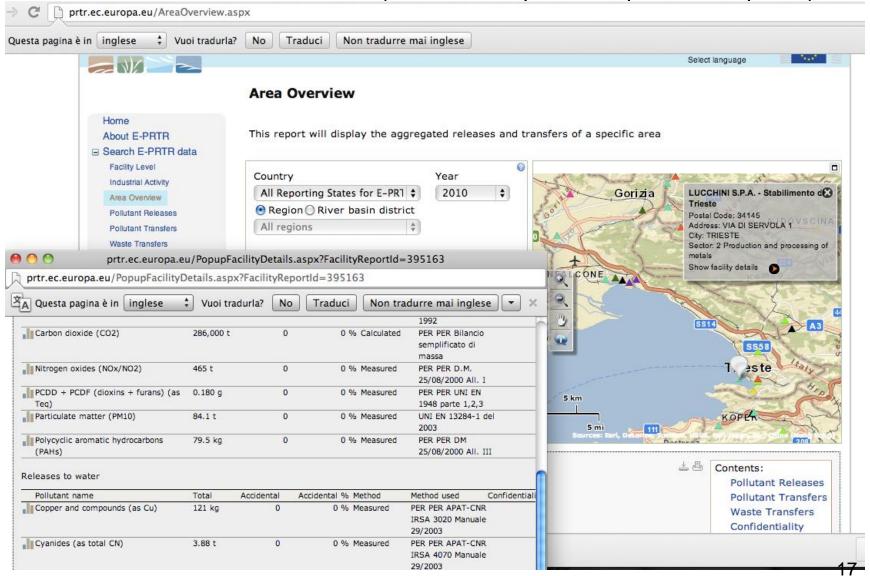
Legenda: Ibu: Ibuprofene; Dicl: Diclofenac; Bezf: Bezafibrato; Clof: acido clofibrico; E1: estrone; E2: 17β-Estradiolo; EE2: 17α-Etinilestradiolo; SMX: Sulfametoxazolo; Rox: Roxitromicina; Carb: Carbamazepina; Diaz: Diazepam; Iopr: Iopromide; Diatr: Diatrizoato; Iopam: Iopamidolo.

--: < 10%; +: da 10 a 50%; + +: da 50 a 90 %; + + +: > 90%; nd: nessun dato. 1¹⁶ valori fra parentesi sono predetti

Per quel che riguarda le emissioni industriali

https://prtr.eea.europa.eu/#/home

(Una volta http://www.eper.ec.europa.eu)

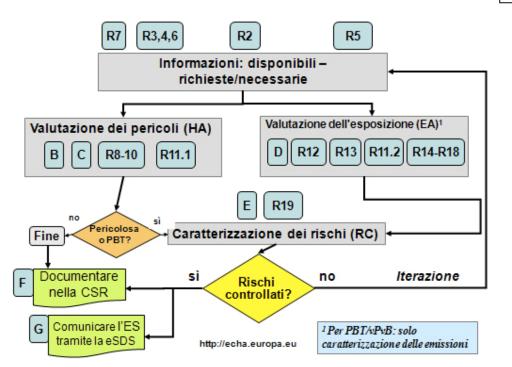


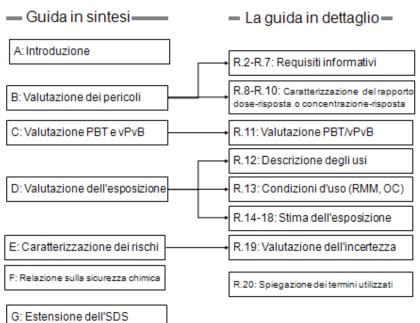
Emissione = risultato di attività umana che genera il rilascio di sostanze dalla tecnosfera all'ambiente; correlata a come risorse vengon gestite

Scenari di esposizione

Necessità di conoscere il processo che genera il rilascio della sostanza chimica nell'ambiente o nel luogo di lavoro

Guida alle disposizioni in materia d'informazione e valutazione della sicurezza chimica

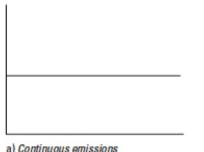


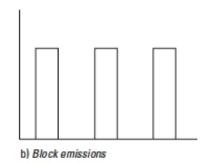


http://echa.europa.eu/it/ web/guest/guidancedocuments/guidanceon-informationrequirements-andchemical-safetyassessment 19

Tipi e sorgenti di emissioni

In dipedenza dalle finalità della VR Attenzione a concentrazioni di picco per valutare effetti acuti, o a emissioni totali che danno concentrazioni medie (conc. di background)





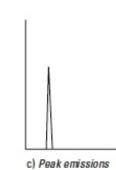


Figure 2.5. Types of emission.

Туре	Definition and example
Continuous emission	emissions with an almost constant emission flow rate over a prolonged period.
	Example: the emission of a substance from a continuous production process such as an oil refinery.
Block emissions	emissions with a flow rate which is reasonably constant over certain time periods with regular intervals
	with a low or even zero background emission. Example: the emissions from traffic; emissions are high
	during rush hours and low at night.
Peak emissions	emissions where a relatively large amount is discharged in a short time; the time intervals between peaks and the peak height can vary greatly.
	Example: the discharge of spent liquid (reaction mixture) after isolation of a synthesized substance in a
	batch process, or a discharge after a process failure.
Point sources	sources, either single or multiple, which can be quantified by means of location and the amount of

s. Puntuali s. Mobili

Point sources sources, either single or multiple, which can be quantified by means of location and the amount of substance emitted per source and emission unit (e.g. amount per time unit).

Example: a chemical plant or a power plant (usually a factory with several plants is considered a single point source).

Diffuse sources large numbers of small point sources of the same type.

Example: emission of solvents from painted objects (maintenance of buildings, boats, vehicle, fence 20 etc.).

Tipi e sorgenti di emissioni

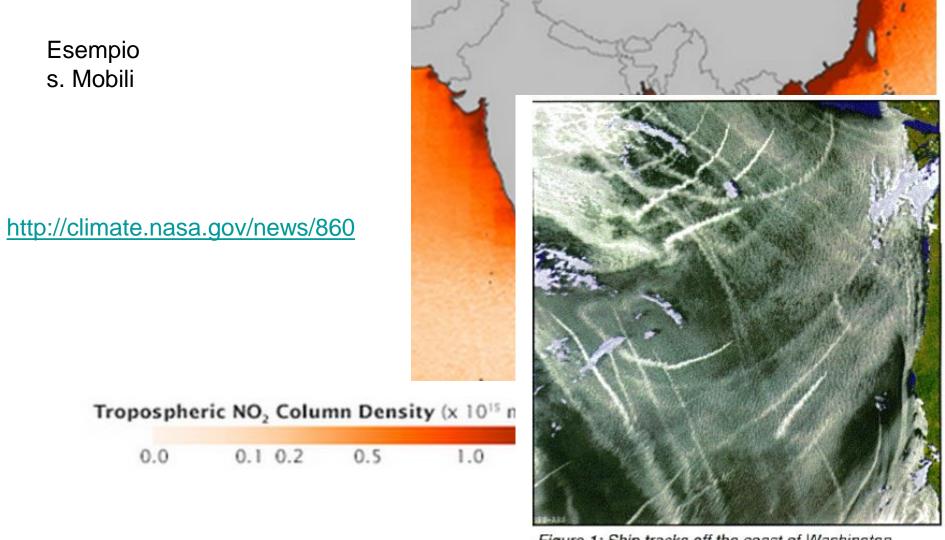


Figure 1: Ship tracks off the coast of Washington

http://geo.arc.nasa.gov/sge/jskiles/fliers/all_flier_prose/aerosols_ackerman/aerosols_ackerman.html

Es. Costruzione di *Backward Trajectories* con HYSPLIT

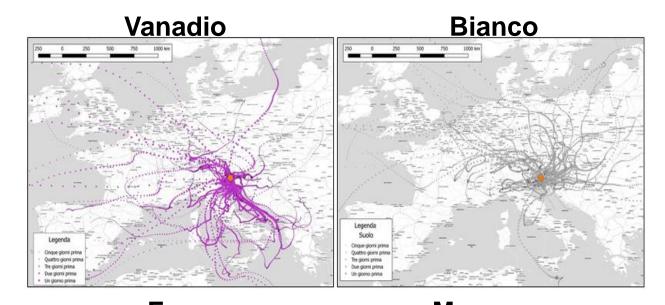
Caso studio di Udine:

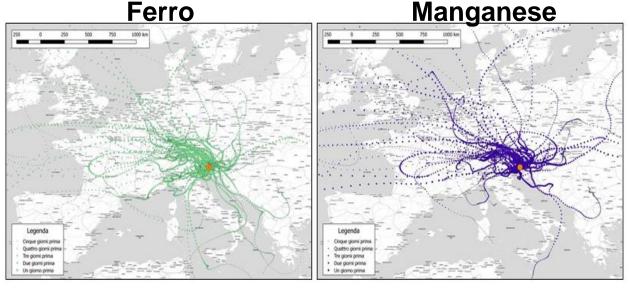
Dataset (As, Cd, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, V, Zn, Sb e Cu) relativo al periodo temporale compreso tra il 2006 e il 2017



Backward TrajectoriesV, Fe e Mn

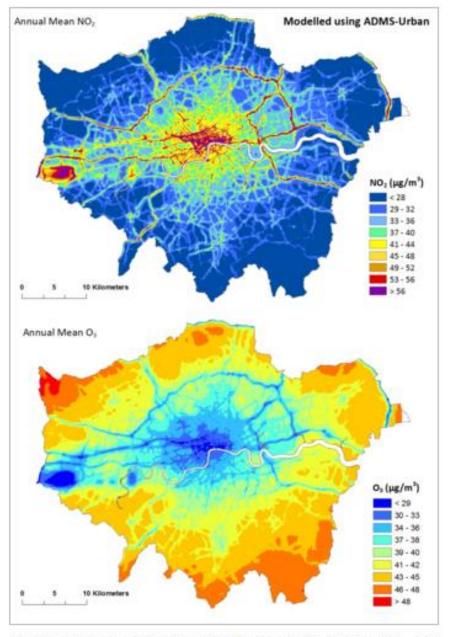
TESI AGA
Zvezdana Ignjatovic





Tipi e sorgenti di emissioni

Esempio s. Mobili



Contour plot of London showing the annual average NO₂ ar<u>23</u> O₃ concentrations predicted by ADMS-Urban for 2010. Areas shown in yellow, orange or red are predicted to exceed the UK NAQS targets.

Emissioni in relazione alla valutazione del rischio

Emissioni

Son cosa diversa dal **Carico** (*load*) in un comparto ambientale in cui si manifesta il rischio

Il carico nell'aria, acqua o suolo è dovuto non solo alle emissioni, ma anche a processi di trasporto e distribuzione nell'ambiente

Emissioni in aria posson avvenir per vie diverse: evaporazioni (anche da STP), spolvero durante trasferimenti di materiale, rilascio dai camini (emissioni convogliate), da sorgenti areali (emissioni diffuse), da sorgenti incontrollate (emissioni fuggitive/perdite)

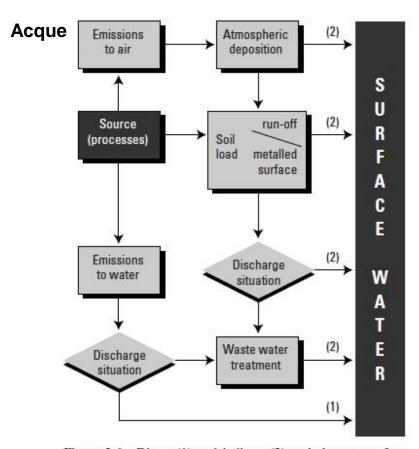


Figure 2.6. Direct (1) and indirect (2) emissions to surface water from processes.

Sostanze raggiungono il **suolo** con deposizioni Secche o umide dall'aria (risultato indiretto da emissioni in aria). Rilasci diretti associati a perdite da siti industriali o serbatoi interrati, o ad applicazioni di pesticidi/biocidi, fertilizzanti su suoli agricoli. Modo indiretto attraverso acque reflue impiegate₂¢ome fertilizzanti

Nel paragone tra concentrazioni di esposizione e di effetti, in molti casi bisogna Definire "luogo" (dove?) e "periodo" (quando?)

Es.

acque superficiali vs acque profonde (groundwaters)

Suoli agricoli, industriali, altri (urbani / rurali)

Aria outdoor usualmente facilmente rinnovata ma possono verificarsi anomalie locali (es. street canyons) anche in dipendenza di momenti della giornata o stagioni (rischi

maggiori)

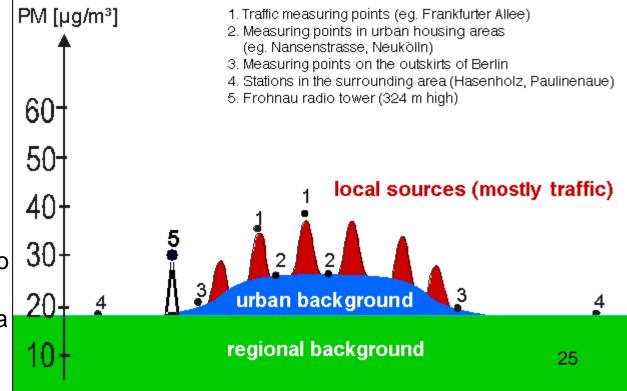
Il problema della corretta

Definizione della scala

Spaziale e temporale

nella valutazione del rischio

Es. studio benzene Servola

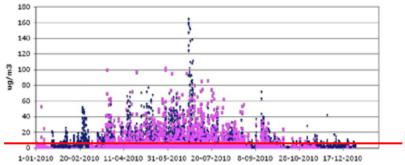


Es. di variabilità temporale e spaziale di concentrazioni ambientali (misurate)

Sono stati rilevati **episodi di significativa contaminazione dell'aria** (2010 benzene, 2012 ammoniaca) **a seguito di segnalazioni della popolazione**

BENZENE
VALORE DI RIFERIMENTO:
MEDIA ANNUA 5 ug/m³

Concentrazioni orarie di benzene in prossimità di un impianto industriale





MEDIA MASSIMA PER BENZENE

(campionatori passivi esposti per 5 giorni/settimana, in 4 settimane di campionamento successive, 2012)

http://www.regione.fvg.it/rafvg/comunicati/ comunicato.act?dir=/rafvg/cms/RAFVG/no tiziedallagiunta&nm=20140214135452011

INFRASTRUTTURE

LAVORI PUBBLICI



Prevenzione e misure di riduzione delle emissioni per la riduzione del rischio

Interventi sui flussi di materia

Ottimizzazione di processo

Trattamento alla fine del tubo (end of pipe)

Box 2.1. Examples of risk reduction measures (RRMs)

Substance flow measures:

- recycling of waste
- substitution of substances in products
- quality of raw materials and products

Process optimization:

- good housekeeping
- process-internal recycling
- substitution of processing aids
- · process optimization

End-of-pipe treatment

- waste-water treatment
- gas-flow treatment
- waste destruction and disposal

(6CFU Impianti di trattamento degli effluenti inquinanti)

https://corsi.units.it/in11/modulo/impianti-trattamento-effluenti-inquinanti-052mi-2029-in111-ord-2016-ambientale

Table 2.5. Some options for reducing or preventing emissions for a number of example substances.

Substance	Process (chain leakage)	Substance flow measures	Process optimization	End-of-pipe measures
Cadmium	waste incineration	substitution of Cd in products		electrostatic filtration
	agriculture	reduction of Cd-content in phosphate products		
	metal plating		electrolysis	precipitation
2,3,7,8-TCDD	waste incineration	avoidance of strong variation in waste composition	temperature control in process	scrubbing and adsorption
Dieldrin	agriculture	substitution by less harmful pesticides		
Chloroform	pharmaceutical industry	solvent substitution	improvement process control (closed equipment, vapour return)	adsorption, incineration
2-Propanol	chemical industry			scrubbing and treatment in STP
PCB 153	(all processes)	substitution by other substances		;

Disponibilità e produzione di dati

Misure

- Per ottenere informazioni sulle emissioni il modo più diretto è effettuare misure negli effluenti liquidi e nei flussi di gas emessi.
- Una misura però si riferisce soltanto ad un campione preso in un particolare momento da un flusso che può variare nel tempo anche per quel che riguarda le concentrazioni dei composti d'interesse.
- Il risultato deve quindi essere trasformato in dati di emissione più generalmente applicabili, sulla base delle conoscenze del processo o attività durante il campionamento ed in generale nel tempo (specie per emissioni a blocchi o di picco).
- Informazioni sulle condizioni di processo, spesso più difficili da ottenere di uno o più campioni. Posson esser utili informazioni su qualità e quantità di materie prime e prodotti e sulle emissioni in impianti pilota o su piccola scala.

Per molte sostanze non ci sono dati di emissione misurati.

Calcoli specifici

1) Calcoli di bilancio di massa

Se in un sistema sono misurati tutti i flussi eccetto uno, questo può esser calcolato. Per un certo processo o attività e per un certo periodo vale:

$$I = E_w + E_a + E_s + W + P + dS + D$$
 (2.1)

where

I = input (amount produced, purchased, etc.)

 $E_{\rm w}$ = amount discharged with wastewater

 $E_{\rm a}$ = amount emitted into the air

 E_s = amount released to the soil

W =amount in outgoing waste

P = amount in outgoing product

dS = difference in amount in storage at start and end of period

D = amount degraded (thermally, biologically and chemically).

Esempio

Determinazione delle emissioni di CHCl₃ in aria in un impianto farmaceutico che usa il cloroformio come solvente

L'input (il quantitativo comperato dalla compagnia) dovrebbe essere uguale all'output (il quantitativo - misurabile -rilasciato negli effluenti liquidi e nei rifiuti più quello emesso in aria e al suolo - difficile da misurare)

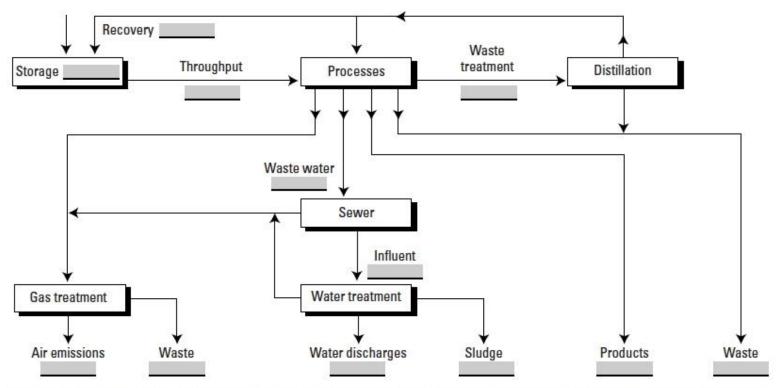


Figure 2.8. Simplified diagram of the processing and composition of mass balances of solvents. Each grey block contributes to the mass balance of the solvents [7].

2. Calcoli basati su caratteristiche del processo e proprietà della sostanza

Per stimare il rilascio di una sostanza in un solo comparto (es. evaporazione di solvente da un serbatoio aperto o di IPA da un legno trattato con creosoto (derivanto dalla distillazione o di legna, o di catrami minerali).

1.+ 2.

Si impiegano modelli che accoppian bilanci di massa con calcoli basati su caratteristiche di processi e sostanze in particolare per composti organici; si deve tener conto di solubilità in acqua, tensione di vapore, coefficiente di partizione tra ottanolo e acqua, assieme a caratteristiche definite dei processi (T, P, flussi). Risulta non banale incorporare cinetiche di biodegradazione in considerazione delle incertezze sugli adattamenti delle popolazioni microbiche e sulle bio-cinetiche (popolazioni di microorganismi es. negli impianti di trattamento dei reflui non sono stabili nei fanghi e variano tra impianto e impianto).

Es.: http://www.epa.gov/opptintr/exposure/pubs/episuite.htm

- WVOLWIN™: Estimates the rate of volatilization of a chemical from rivers and lakes; and calculates the half-life for these two processes from their rates. The model makes certain default assumptions with respect to water body depth, wind velocity, etc.
- STPWIN™: Using several outputs from EPI Suite™, this program predicts the removal of a chemical in a typical activated sludge-based sewage treatment plant. Values are given for total removal and three processes that may contribute to removal: biodegradation, sorption to sludge, and air stripping. The program assumes a standard system design and set of default operating conditions.
- LEV3EPI™: This program contains a level III multimedia fugacity model and predicts
 partitioning of chemicals among air, soil, sediment, and water under steady state
 conditions for a default model "environment". Some (but not all) system default values can be changed by the user.

Table 2.6. Fate and behaviour of some solvents in active-sludge plants with a low load, based on model calculations^a [8].

Substance	Water	Air	Sludge	Degradation
Toluene	1- 2	31 - 69	0-1	32-67
Methanol	<<1	<<1	<<1	> 99
Acetone	1 - 2	<<1	<<1	98 - 99
Dichloromethane	2-3	20 - 56	<<1	40 - 77
Tetrachloromethane	1-2	94 - 99	0-2	0 - 2
1,2-Dichloroethane	19 - 30	30 - 50	0 - 1	20 - 50
Trichloroethylene	1-2	84 - 95	0-1	3-12
Monochlorobenzene	2-4	63 - 85	1-8	6-25

^a Numbers represent percentages.

Applicazione di fattori di emissione

- Misure e calcoli specifici vengono effettuati solo per un numero limitato di sorgenti e sostanze.
- I risultati di queste misure possono essere impiegati per derivare fattori di emissione, che devono essere correlati alle dimensioni dell'attività (il volume di produzione del processo).
- Questi fattori di emissione possono essere usati per calcolare le emissioni di altre sostanze trattate in modo simile per cui misure on site non siano pratiche o possibili.

I fattori di emissione possono esser usati a livello di:

- 1) Apparato o impianto
- 2) Settore industriale
- 3) Nazione

Possono essere significativamente diversi.

Vengono determinati per ben definite situazioni tecniche (tipo di pompe, bruciatori, tecnologie di abbattimento) o mediando e considerando tecnologie antiquate

- http://www.eea.europa.eu/publications/emepeea-guidebook-2013
- http://www.eea.europa.eu/publications/emepeea-emission-inventory-guidebook-2009/part-bsectoral-guidance-chapters/1-energy/1-bfugitives/1-b-1-b-solid-fuel-transformation.pdf
- www.epa.gov/ttnchie1/ap42/ch12/bgdocs/b12s0
 may08.pdf