
**Emisiones de mezclas
de sustancias químicas provocadas
por accidentes industriales:
alcance tóxico para la planificación
de emergencias**

**Enrique González Ferradas
y Esther González Duperón**

Ayudas a la investigación 2008

Directores

Enrique González Ferradas

Dr. en Ciencias Químicas
Profesor de la Universidad de Murcia
Director del Grupo de Investigación de Seguridad e Higiene en la Industria

Esther González Duperón

Dra. en Ciencias Químicas
Profesora de la Universidad de Murcia
Investigadora del Grupo de Investigación de Seguridad e Higiene en la Industria

Índice

	Página
Prólogo	4
Capítulo I. Planteamientos generales	4
Capítulo II. La toxicidad de las mezclas. Antecedentes	5
II.1. El método del índice de peligro (HI) para las mezclas emitidas al aire	8
II.2. Otras metodologías para la evaluación del peligro de mezclas de sustancias	8
II.3. Metodología propuesta para la evaluación del peligro de emisiones multicomponentes tóxicos	9
Capítulo III. Las emisiones de multicomponentes tóxicos: consideraciones generales	11
III.1. La dispersión de multicomponentes en aire	14
III.2. Las zonas objeto de planificación para nubes multicomponentes	15
Capítulo IV. Ejemplo de aplicación	16
IV.1. Características de la emisión: sustancia representativa de la mezcla	16
IV.2. Características toxicológicas de los componentes de la mezcla. Grupos de sustancias que provocan los mismos efectos	17
IV.3. Dispersión en aire de la sustancia representativa de la mezcla	18
IV.3.1. Comentarios sobre los aspectos relevantes del programa ALOHA e INPUTS utilizados en el ejemplo	18
Acrónimos	22
Referencias Bibliográficas	22
Agradecimientos	24

PRÓLOGO

En las últimas dos décadas las metodologías de análisis de riesgos aplicadas a las instalaciones químicas y conexas han experimentado un gran desarrollo, habiendo contribuido a ello los requerimientos reglamentarios nacionales o supranacionales (normativas SEVESO) y, principalmente, la cada vez mayor cultura preventiva de los propios industriales con relación a la seguridad de dichas instalaciones. Aunque, como es sabido, el objetivo básico de estas técnicas es disminuir los riesgos hasta niveles económicos y socialmente asumibles, desafortunadamente no es posible garantizar la seguridad total (el riesgo nulo), al poder manifestarse la peligrosidad intrínseca de muchos productos químicos, derivada de fallos humanos o materiales, o por la incidencia de fenómenos naturales o acciones provocadas que pueden poner en serio peligro la integridad u operatividad de dichas instalaciones.

Aunque la mayor parte de la inversión de los industriales en materia de seguridad está dirigida a mejorar la prevención, no debemos olvidar la importancia de la protección post-accidental para mitigar las consecuencias derivadas de accidentes razonablemente posibles. Pero para ello, es necesario un profundo conocimiento de los fenómenos peligrosos asociados a los accidentes, su evolución, extensión afectada y vulnerabilidad del entorno de las instalaciones. En este contexto se integra esta monografía que pretende contribuir a un mayor conocimiento de la formación, evolución e incidencia de emisiones tóxicas de mezclas de productos, con objeto de proponer metodologías que permitan estimar la extensión de los posibles daños que pueden provocar, aún a sabiendas de las incertidumbres que conllevan las evaluaciones de estos accidentes.

El interés sobre este tema del Grupo de Investigación de Seguridad e Higiene en la Industria de la Universidad de Murcia comenzó hace algunos años como continuación de trabajos sobre la evaluación tóxica provocada por la emisión y dispersión de sustancias puras en aire.

CAPÍTULO I. PLANTEAMIENTOS GENERALES

En las últimas décadas la industria química ha experimentado un elevado desarrollo como respuesta a la creciente demanda de nuevos productos utilizados directamente como materiales finales o como intermedios en otras actividades productivas, lo que la convierte en uno de los sectores con mayor dinamismo innovador. Pero en muchas ocasiones estos productos tienen características peligrosas que pueden originar accidentes industriales graves, tales como incendios, explosiones o impactos tóxicos o ecotóxicos, que podrían afectar a los propios trabajadores y a la población circundante y ocasionar daños en las instalaciones, edificaciones próximas o en elementos ambientales vulnerables.

Entre los accidentes citados, las emisiones de productos tóxicos al aire y la subsiguiente formación e impacto de nubes constituyen una de las tipologías de mayor peligrosidad, dada la posibilidad de afectar a grandes extensiones del territorio en cortos periodos de tiempo y por la dificultad de aplicar medidas que mitiguen los efectos una vez producida la emisión y dispersión en aire de los productos tóxicos. Por ello, resulta evidente la necesidad de efectuar evaluaciones de riesgos predictivas realistas que, en función de los resultados, sirvan sobre todo para reforzar las medidas preventivas y, en la medida de lo posible, prever las medidas de protección más idóneas.

Los mecanismos de los fenómenos dispersivos de las sustancias en aire son muy complejos, habiéndose desarrollado modelos fluidodinámicos que se han implementado en diversos programas informáticos para facilitar el cálculo, pero algunos de los criterios y parámetros utilizados en los modelos son diferentes, de tal manera que para un mismo escenario los resultados obtenidos pueden ser significativamente distintos, lo que plantea serias incertidumbres a la hora de decidir la selección del programa más realista. Así pues, sería necesario aunar esfuerzos y “la puesta en común” de los investigadores en este campo para desarrollar y seleccionar metodologías que puedan aplicarse con suficiente rigor y fiabilidad a los diferentes escenarios que pueden presentarse en las instalaciones industriales.

Uno de los accidentes que no ha sido resuelto en toda su extensión en la literatura técnica y científica es la emisión simultánea de varias sustancias tóxicas y la subsiguiente formación de nubes, tanto en relación con la evaluación de la dispersión en aire de estas mezclas, como el establecimiento de criterios de toxicidad que tengan en cuenta la acción conjunta y simultánea de los distintos componentes, diferenciando sus modos de acción. Por ello, se ha estimado de interés llevar a cabo una prospección sobre el “estado del arte” actual de este tema y proponer una metodología que permita abordar el análisis de consecuencias de este tipo de accidentes, con objeto de establecer las zonas de planificación (intervención y alerta), de acuerdo con los criterios de la legislación española, promulgada en el *Real Decreto 1196/2003, de 19 de septiembre* [1].

Dada la extensión de estos temas, el estudio se subdivide en tres capítulos. En primer lugar (capítulo II) se describen los efectos tóxicos agudos más comunes sobre los seres humanos que pueden provocar las mezclas multicomponentes en aire en situaciones de emergencia y se propone un método para cuantificar los efectos esperables.

En el capítulo III se expone una metodología para determinar las concentraciones en aire de los componentes de la mezcla en cuestión, considerándola como una única sustancia con propiedades ponderadas respecto a la de los componentes que la forman y, por otro lado, se establecen los criterios para determinar las zonas objeto de planificación (ZOP). No se han publicado programas informáticos que traten la emisión y dispersión de mezclas, por lo que la determinación de los perfiles de concentraciones de los componentes se hace utilizando el programa

ALOHA [2] (desarrollado por EPA,USA), que está diseñado para tratar emisiones de componentes puros.

Esta adaptación necesita la utilización de hipótesis y criterios que simplifiquen los procedimientos. En este sentido se propone modelizar la mezcla como una sustancia pura representativa (SRM) con propiedades medias ponderadas respecto a las de los componentes. La modelización de la dispersión con ALOHA se lleva a cabo con dicha SRM, y a partir de los datos encontrados se obtiene lo que hemos denominado “*curva característica*” de la SRM (que relaciona en cada punto del recorrido de la nube la concentración máxima y el tiempo de paso) y a partir de dicha “*curva*” se determina la de cualquier componente *i* o grupo de componentes *j* que tengan el mismo efecto tóxico. Por otro lado, se expone un procedimiento para obtener un valor límite ponderado de cada grupo de componentes *j* a partir de los valores límite de los componentes que lo forman. Estos valores son combinaciones de concentraciones y tiempos de exposición que pueden originar determinados niveles de efectos. Para cada grupo *j*, dichas combinaciones configuran lo que hemos denominado “*curva característica del valor límite*”.

La estimación de los alcances tóxicos y, más concretamente, de cada ZOP se lleva a cabo de forma gráfica, representando las “*curvas características*” de cada grupo de isoeffecto y la del valor límite del conjunto de componentes del grupo evaluado, antes citados, con los criterios que se exponen.

Finalmente en el capítulo IV se desarrolla un ejemplo que aplica lo tratado en los capítulos anteriores a un hipotético accidente con objeto de facilitar la comprensión de las metodologías expuestas.

CAPÍTULO II. LA TOXICIDAD DE LAS MEZCLAS. ANTECEDENTES

Si bien en las últimas dos décadas se han producido notables contribuciones al estudio de la toxicología de mezclas –*Yang et al.* [3] y *Mumtaz et al.* [4]–, no hay suficiente información sobre la evaluación del riesgo derivado de la inhalación simultánea de sustancias a elevadas concentraciones, situación que puede presentarse en algunos accidentes industriales graves. La mayor parte de las publicaciones relacionadas con las mezclas de tóxicos, hacen referencia a los ámbitos de la Higiene Industrial, la Calidad Ambiental y la Seguridad Alimentaria y tratan de evaluar efectos crónicos o subcrónicos, cuyas características y conclusiones no son extrapolables en la mayoría de los casos a las exposiciones agudas, dado que las respuestas biológicas en estos casos pueden ser diferentes a las producidas por las exposiciones crónicas. Así, por ejemplo, los efectos agudos de la exposición al benceno afectan predominantemente al sistema nervioso central produciendo narcosis, en tanto que la exposición crónica a bajos niveles puede ocasionar la depresión de la médula ósea y a más largo plazo provocar leucemia –*OCDE* [5]–.

El estudio de la actuación conjunta sobre el organismo de varias sustancias presenta una gran complejidad, debido a la diversidad de modos de acción y efectos posibles (independientes, aditivos, antagonistas y sinérgicos) expuestos en la tabla II.1 –*Mumtaz et al.* [4], *Teuschler* [6], *McCarty y Borget* [7], *EPA* [8,9], *Hertzberg et al.* [10], *Mumtaz y Hertzberg* [11].

TABLA II.1. Interacciones toxicológicas que se pueden producir como consecuencia de la exposición a mezclas de tóxicos.

TIPOS BÁSICOS DE INTERACCIÓN	SUBTIPOS		
SIN INFLUENCIA Ningún componente tóxico influye en el nivel de efectos individuales que provocan los demás.	CON EFECTOS INDEPENDIENTES Los efectos tóxicos provocados por un componente sobre un determinado órgano o sistema no se modifican por la presencia de otros componentes que son tóxicos para otros órganos o sistemas.		
	CON EFECTOS ADITIVOS Los efectos de dos o más tóxicos sobre el mismo órgano o sistema pueden estimarse mediante una ley aditiva.		
CON INFLUENCIA El efecto de la mezcla es diferente al esperado por la aditividad de los efectos de los componentes individuales.	SINÉRGICO El efecto de la mezcla es mayor que el estimado por aditividad de la toxicidad de los componentes.	POTENCIACIÓN Es un caso particular de sinergismo. Un componente que no tiene efecto tóxico sobre un órgano o sistema, incrementa el efecto de un segundo componente sobre dicho órgano o sistema.	
	ANTAGÓNICO El efecto de la mezcla es menor que el estimado por aditividad de la toxicidad de los componentes.	INHIBICIÓN Un componente que no tiene efecto tóxico en cierto órgano o sistema, impide en parte el efecto esperado de un segundo componente sobre dicho órgano o sistema.	
		ENMASCARAMIENTO Los componentes “compiten” en el efecto que provocan sobre un órgano, de modo que disminuyen sus efectos entre sí, o bien, uno anula el efecto de otro.	

Nota: Se entiende por “efecto” la medida de la respuesta de un grupo de individuos expuestos a las sustancias tóxicas.

La figura II.1 permite explicar de forma sencilla los comportamientos aditivo, sinérgico o antagónico para una mezcla de dos hipotéticos tóxicos (1 y 2) a través de líneas de isoeffecto. Como se observa, los ejes representan dosis de ambos componentes (D_1 y D_2) y las líneas definen diferentes proporciones entre ambos, hasta un máximo de 2.700 unidades genéricas de la sustancia 1 y de 200 unidades genéricas de la sustancia 2. Según esta representación, una dosis de 2.700 del componente 1 puro provocaría el mismo efecto que una dosis de 200 del componente 2 puro. La línea recta de isoeffecto indica que el comportamiento de la mezcla sigue una ley aditiva simple, mientras que las líneas discontinuas indican comportamientos antagónicos o sinérgicos, respectivamente.

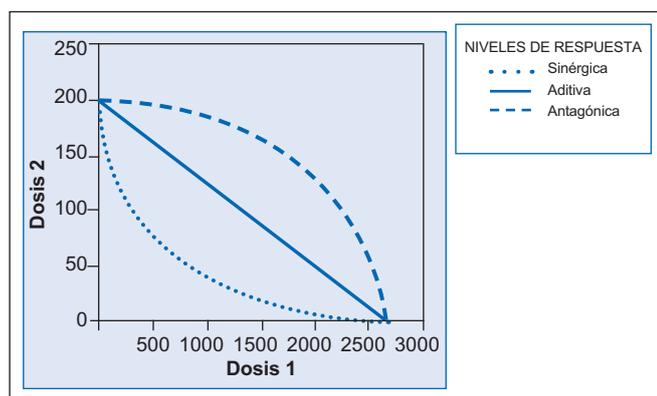


Figura II.1. Isoléneas de respuesta para mezclas binarias con comportamiento aditivo, sinérgico o antagónico.

Conviene observar que la ecuación de la recta aditiva para las dos sustancias tóxicas es la siguiente:

$$\frac{D_1}{2700} + \frac{D_2}{200} = 1 \quad (\text{Ec. II.1})$$

que es la función representativa de la metodología del Índice de Peligro (Hazard Index, HI), como se indica posteriormente.

Las predicciones de la naturaleza y magnitud de los efectos que producen las mezclas de tóxicos en el organismo tienen una gran incertidumbre, como consecuencia de la complejidad de los mecanismos bioquímicos y la diversidad de respuestas orgánicas, por lo que, en la mayoría de los casos, no se puede o no es fácil establecer a priori el tipo y nivel de afectación –EPA [12]–.

En general, como punto de partida, puede indicarse que la evaluación de los efectos sobre la salud derivados de la exposición a mezclas de tóxicos se puede plantear a través de tres sistemas metodológicos –ATSDR [13]–:

1. Los que disponen de datos toxicológicos concretos de las mezclas estudiadas.
2. Los que se apoyan en datos toxicológicos de mezclas suficientemente similares.
3. Los que parten de los datos toxicológicos de cada componente de la mezcla.

El primer sistema es el más adecuado y seguro para la estimación del peligro, dado que la interacción tóxica

de la mezcla ha sido evaluada y se han determinado índices de exposición específicos para ella. La investigación de dichos índices es muy laboriosa y no suele llevarse a cabo, salvo para casos muy concretos y utilidades específicas, por lo que se dispone de muy pocos datos toxicológicos de mezclas. Así, en el ámbito de la Higiene Industrial se han publicado valores límite para ciertos productos o composiciones como cementos, humos de soldadura, materia particulada “inerte”, hidrocarburos alifáticos gaseosos, asbestos, aceites minerales, etc. –Mumtaz et al. [4] e INSHT [14]–. En accidentes industriales, donde las concentraciones son más elevadas que las que pueden producirse en circunstancias normales en el ámbito laboral, no se conocen publicaciones de valores límite concretos para mezclas.

El segundo sistema metodológico se basa en la idea de que los efectos de una mezcla pueden conocerse a partir de la toxicología de otras similares –EPA [9,12]–, que son aquellas que tienen los mismos componentes pero en proporciones ligeramente distintas, o las que tienen los mismos componentes mayoritarios en proporciones similares y siempre que los minoritarios tengan niveles toxicológicos menores a los mayoritarios. Debe verificarse también que los componentes afecten al mismo órgano y tengan la misma ruta metabólica e iguales efectos. Por ejemplo, se considera que los combustibles de aviación tipo JP-5 de diferentes procedencias son mezclas suficientemente similares al estar fabricados bajo especificaciones estrictas y uniformes y, por tanto, las diferencias cualitativas y cuantitativas son mínimas. Por consiguiente, se supone que los efectos tóxicos de estos combustibles son muy similares, aunque tengan distintas procedencias. Sin embargo, para las gasolinas, la utilización de este método conlleva mayor incertidumbre, ya que estos combustibles pueden tener composiciones con amplios rangos de formulación. Tampoco en este caso se han encontrado publicaciones relevantes y menos aún para su aplicación a los accidentes aquí considerados.

El procedimiento más habitual para abordar el problema de la determinación de los efectos de mezclas es aquel que utiliza los índices toxicológicos o límites de exposición de los componentes que las forman, tal y como lo recomiendan ACGIH [15], EPA [8,9,12], NIOSH [16] y OSHA(17), siendo el más utilizado en los ámbitos de la Higiene Industrial, Calidad Ambiental y Seguridad Alimentaria y, por extensión, los autores de este trabajo lo proponen para evaluar consecuencias derivadas de las emisiones accidentales de multicomponentes tóxicos, aunque conlleva incertidumbres de difícil evaluación.

A este tercer sistema pertenece el método basado en la aditividad de las dosis –Bliss [18], Finney [19]– que puede aplicarse a aquellas mezclas cuyos componentes tóxicos provoquen el mismo efecto, actúen sobre el mismo órgano o sistema, con la misma ruta toxicológica y no estén afectados por fenómenos de interacción (que corresponde al caso de “efectos aditivos” de la tabla II.1).

Los criterios e hipótesis cuantitativas de esta metodología son los siguientes

-EPA [12]-:

1. El tipo de efecto provocado por las sustancias debe ser el mismo, aunque las dosis de isoeftos sean distintas. Si así fuera, las diferencias deben mantenerse en todo el rango del efecto. Este criterio hace que las pendientes de las relaciones cuantitativas dosis-respuesta de cada uno de los componentes deban ser iguales. En efecto, con referencia a la figura II.2, donde se representan los PROBIT de efectos en función de las dosis para dos sustancias (A y B), si las pendientes fueran distintas las rectas se cruzarían en algún punto, lo que implica que en dicho punto las mismas dosis producirían los mismos efectos, lo cual estaría en contra del criterio de partida antes citado.

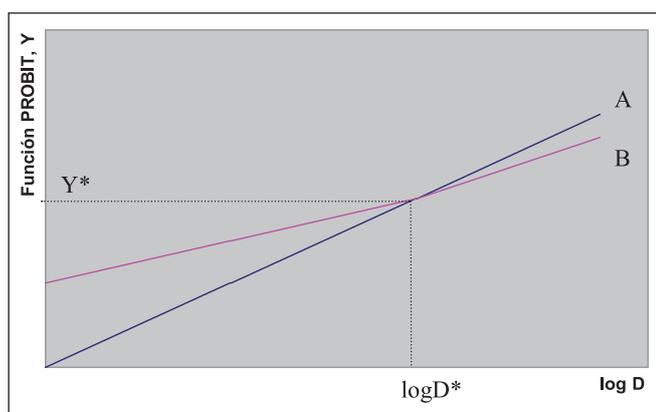


Figura II.2. Relaciones dosis-respuesta de dos sustancias, A y B, de acuerdo con la metodología PROBIT, donde se supone que las pendientes son diferentes. Si así fuera, ambos PROBIT tendrían una dosis D^* de isoefto para A y B, de manera que para $D < D^*$ el nivel de efecto de A sería inferior al de B, pero para $D > D^*$ ocurriría lo contrario.

2. Según lo anterior, las funciones PROBIT individuales que relacionan las dosis (D) y el efecto (Y) de N sustancias que componen una determinada mezcla y provocan el mismo tipo de efecto sobre un mismo órgano o sistema, pueden expresarse mediante las expresiones siguientes:

$$\begin{aligned} Y_A &= K_A + m \log D_A \\ \dots \\ Y_I &= K_I + m \log D_I \\ \dots \\ Y_N &= K_N + m \log D_N \end{aligned} \quad (\text{Ec. II.2})$$

donde $K_A \dots K_I \dots K_N$ pueden ser diferentes pero m es igual para todas las sustancias, tal y como lo exige el primer criterio, obteniéndose funciones PROBIT análogas a las de la figura II.3, donde para simplificar sólo se han representado tres componentes.

3. Se selecciona como referencia uno de los componentes, por ejemplo el menos tóxico (que en la figura II.3 es el A) y se determina la potencia de toxicidad relativa de cualquier componente I respecto a la referencia, p_i , definida mediante la relación siguiente:

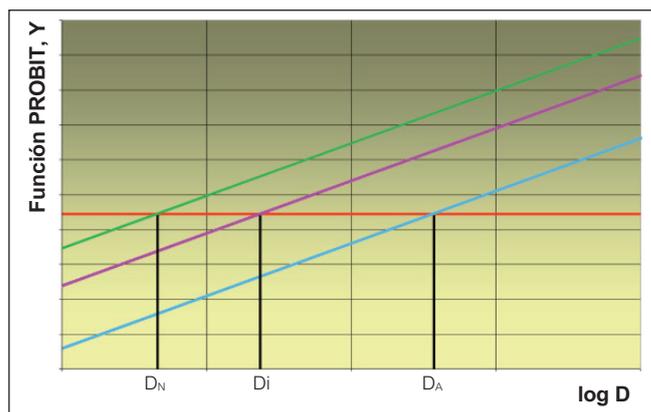


Figura II.3. PROBITs de efecto para diferentes componentes de la mezcla (A, \dots, I, \dots, N). Cada una de las dosis $D_A, \dots, D_I, \dots, D_N$ ocasionaría el mismo nivel de efecto.

$$p_i = \frac{D_A}{D_i} \quad (\text{Ec. II.3})$$

donde D_A y D_i son las dosis de A e I que producen el mismo efecto.

4. Para obtener los valores de p de las distintas sustancias se igualan sus ecuaciones PROBIT con la de referencia A. Así, para el componente I se verifica:

$$K_I + m \log D_i = K_A + m \log D_A = K_A + m \log p_i D_i \quad (\text{Ec. II.4})$$

Operando con el primer y último miembro de la ecuación anterior se obtiene:

$$p_i = 10^{\frac{K_I - K_A}{m}} \quad (\text{Ec. II.5})$$

Dado que el exponente $\frac{K_I - K_A}{m}$ es constante, también lo es p_i .

5. La idea de dosis aditiva sugiere que la respuesta (esto es, el nivel del efecto analizado) a cualquier mezcla de N químicos (Y_m) se puede estimar a través de la siguiente expresión:

$$Y_m = K_A + m \log (D_A + \dots + p_i D_i + \dots + p_N D_N) \quad (\text{Ec. II.6})$$

donde se ha sustituido en la función PROBIT de A las dosis equivalentes de las otras $N-1$ sustancias. Esta ecuación es el punto de partida para deducir la expresión cuantitativa de la metodología denominada Índice de Peligro que se comenta en el apartado siguiente.

Aunque desde un punto de vista estricto, el concepto de dosis aditiva es aplicable sólo a mezclas cuyos componentes afectan al mismo órgano diana y a través del mismo modo de acción, *Plackett y Hewlett* [20] y *Svendsgaard y Hertzberg* [21] han sugerido que estos requerimientos son demasiado exigentes, proponiendo que para

las mezclas con componentes minoritarios en los que se haya constatado que la respuesta es lineal, puede ser aplicable el método de dosis aditiva, aunque el modo de acción de los minoritarios no sea igual a los mayoritarios. *Omae* [22] indica que el método HI se puede aplicar también a sustancias que originen efectos similares sobre el mismo órgano diana.

II.1. El Método del Índice de Peligro (hi) para las mezclas emitidas al aire

La metodología del Índice de Peligro (Hazard Index -HI-), se basa en el concepto de aditividad de la dosis y está especialmente indicado para evaluar los efectos no cancerígenos de una mezcla a partir de la información toxicológica de sus componentes.

EPA adoptó la expresión Hazard Index (HI), para referirse a este método, que aparece originariamente en 1972 y posteriormente lo usaron o recomendaron varias agencias, como *ACGIH* [15], *National Academy of Sciences (NAS)* [23], *National Research Council (NRC)* [24] y *OSHA* [17].

El método se basa en referir las exposiciones o dosis de cada componente de la mezcla (D_i) con su respectivo valor o dosis límite (VL_i). La ecuación general del Índice de Peligro (HI) para una mezcla de N componentes tóxicos que produzcan el mismo efecto es:

$$HI = \frac{D_A}{VL_A} + \dots + \frac{D_I}{VL_I} + \dots + \frac{D_N}{VL_N} \quad (\text{Ec.II.7})$$

Cada uno de los sumandos recibe la denominación de Cociente de Peligro (Hazard Quotient -HQ-), por lo que la ecuación II.7 puede expresarse también mediante:

$$HI = \sum_{i=1}^n HQ_i \quad (\text{Ec.II.8})$$

Si el Índice de Peligro excede la unidad, indica que se ha sobrepasado el nivel del efecto establecido para dicha mezcla, mientras que si es inferior a la unidad no se alcanzará el nivel de dicho efecto.

Este índice puede utilizarse también para estudios toxicológicos preliminares de mezclas de compuestos que causen efectos diferentes sobre el mismo órgano, proporcionando así una primera información, aunque probablemente conservadora, de su peligrosidad. Este análisis tiene sólo carácter orientativo y siempre debe considerarse con las evidentes reservas.

El método del Índice de Peligro no considera ningún tipo de interacción entre las sustancias que componen la mezcla, por lo tanto (figura II.1):

- Si se producen interacciones de tipo sinérgico entre dos o más componentes, el efecto tóxico de la mezcla será superior al estimado por el Índice de Peligro.
- Si, por el contrario, se dan interacciones de tipo antagónico (bien por inhibición o por enmascaramiento tóxicos), el efecto de la mezcla será inferior al que determina el índice.

A partir de la ecuación PROBIT obtenida para una mezcla de N componentes (ecuación II.6), se puede obtener la expresión del índice de peligro (ecuación II.7), mediante:

1. Partiendo de la ecuación II.6 para una dosis de la sustancia A igual a $x \cdot VL_A$ (donde x puede ser igual, menor o mayor que la unidad), el PROBIT, Y_{xVL_A} , se expresa mediante:

$$Y_{xVL_A} = K_A + m \log (x \cdot VL_A) \quad (\text{Ec.II.9})$$

2. Si los efectos de una mezcla de N componentes, Y_m , son iguales a los producidos por una dosis de A igual a $x \cdot VLA$, se tiene:

$$Y_m = K_A + m \log (D_A + \dots + p_1 \cdot D_1 + \dots + p_N \cdot D_N) = K_A + m \log (xVL_A) \quad (\text{Ec.II.10})$$

de donde:

$$D_A + \dots + p_1 \cdot D_1 + \dots + p_N \cdot D_N = x \cdot VL_A \quad (\text{Ec.II.11})$$

o bien:

$$\frac{D_A}{VL_A} + \dots + \frac{p_1 D_1}{VL_A} + \dots + \frac{p_N D_N}{VL_A} = x \quad (\text{Ec.II.12})$$

3. Sustituyendo en la ecuación II.12 los respectivos valores de p:

$$p_1 = \frac{VL_A}{VL_1}; \dots; p_N = \frac{VL_A}{VL_N} \quad (\text{Ec.II.13})$$

se obtiene:

$$\frac{D_A}{VL_A} + \dots + \frac{D_I}{VL_I} + \dots + \frac{D_N}{VL_N} = x \quad (\text{Ec.II.7})$$

que es la expresión cuantitativa del Índice de Peligro, siendo x el valor de HI. Si x es igual a la unidad, la suma de las dosis de todos los componentes de la mezcla provocarían el mismo efecto que VL_A (ver ecuación II.11).

II.2. Otras metodologías para la evaluación del peligro de mezclas de sustancias

Posteriormente a la metodología del Índice de Peligro, se ha propuesto el *Método de Dosis Tóxica en Órgano Diana (Target-organ Toxicity Dose -TTD-)* que es una variante del primero. Este método permite la evaluación de mezclas en las que no todos los componentes provocan el mismo tipo de efecto tóxico y tiene en cuenta que algunos componentes pueden afectar a más de un órgano. El procedimiento no se recomienda para la evaluación de altas exposiciones y de efectos agudos -*ATSDR* [13]-, por lo que no es aplicable al ámbito de los accidentes graves.

Un intento de perfeccionar el método HI es el denominado *Método del Peso de la Evidencia (Weight Of Evidence –WOE–)* –Mumtaz y Durkin [25], Muntaz et al. [26], Teuschler [6]–, propuesto con el objetivo de considerar las interacciones de los efectos tóxicos de los componentes, de modo que se pueda predecir, aproximadamente, si el efecto tóxico global de la mezcla puede ser superior o inferior al previsto por el método del Índice de Peligro. Consiste en evaluar la información disponible sobre la acción tóxica conjunta de cada posible pareja de sustancias que forman la mezcla. Por cada dos sustancias (A y B) se determinan dos factores binarios –denominados BINWOEs (BINary Weight Of Evidence)– con valores comprendidos entre –1 y +1. El primer factor evidencia de un modo cualitativo cómo el componente A modifica la capacidad tóxica del B y el segundo indica cómo el componente B altera la capacidad tóxica de A. Una mezcla compuesta de n sustancias requiere el cálculo de n(n-1) factores BINWOEs. La obtención de cada BINWOE requiere evaluar información compleja sobre la acción tóxica conjunta de cada pareja de componentes, como por ejemplo los datos de la experimentación que señalen la dirección de la interacción (aditiva, sinérgica, ó antagónica), el nivel de conocimiento de los mecanismos toxicológicos que forman parte en la acción combinada, el nivel de fiabilidad del grado de interacción establecido, la ruta de exposición, la evaluación de los análisis experimentales “in vivo” o “in vitro”, etc. Con el conjunto de factores binarios BINWOEs estimados se realiza un tratamiento analítico que permite obtener una valoración global – WOE_N –, que expresa las interacciones globales establecidas para la mezcla en estudio.

El WOE_N se utiliza como exponente de un factor de incertidumbre (UF_{Int}) que corrige el resultado del método del índice de peligro simple (HI), a través de la siguiente expresión:

$$HI_{Int} = HI \cdot UF_{Int}^{WOE_N} \quad \text{Ec.II.14)}$$

El HI_{Int} es el “Índice de Peligro corregido por las interacciones”, de modo que si se produce antagonismo tóxico entre los componentes de la mezcla, el HI_{Int} resultará menor que el HI; por el contrario, si se producen interacciones globales de tipo sinérgico entre los componentes, HI_{Int} resultará mayor que HI. Al igual que el método del Índice de Peligro simple, la experiencia sugiere que el

método del Peso de la Evidencia debe ser aplicado para cada órgano diana de forma individualizada. Como se deduce de lo anterior, la información requerida para aplicar este método se apoya en evaluaciones toxicológicas experimentales muy específicas de todas las parejas que se puedan formar con los componentes de la mezcla, por lo que, en la mayoría de los casos, resulta impracticable, dada la enorme diversidad y composiciones de mezclas que pueden utilizarse.

Otra propuesta aditiva para evaluar los efectos tóxicos de las mezclas es el *Método de Equivalencia Tóxica y Potencia Relativa*. Ha sido aplicado para la evaluación de los efectos de productos químicos muy similares, como es el caso de los policloro dibenzo-p-furanos (CDFs) o los bifenilos policlorados (PCBs) –Ahlborg et al. [27], ATDSR [28], Safe [29], Van den Berg et.al. [30]–, en los que son conocidos los efectos que provoca uno de los componentes, pero es menos completa la información toxicológica del resto de sustancias análogas, aunque se sabe que ejercen efectos equivalentes y a través de las mismas rutas biológicas. El método estima *factores de equivalencia tóxica (TEFs)* para cada uno de los componentes en relación al más tóxico (referencia), a través de estudios toxicológicos *in vitro* o *in vivo*. Al componente de referencia se le asigna un TEF unidad y para el resto se obtienen TEF inferiores. La valoración final consiste en multiplicar la concentración o dosis de cada componente por su factor TEF y la suma de todos estos factores proporciona la equivalencia tóxica global de la mezcla respecto al componente de referencia.

Este método es generalmente inaplicable a situaciones de emergencia por multicomponentes tóxicos, dado que sólo es adecuado para la evaluación del peligro de sustancias muy similares y requiere una información toxicológica muy específica que, en la mayoría de los casos, no se dispone.

II.3. Metodología propuesta para la evaluación del peligro de emisiones multicomponentes tóxicos

Como se deduce de lo anterior, en la mayoría de los casos el único modo razonable de afrontar la estimación del peligro en instalaciones industriales donde se pueden producir accidentes que den lugar a nubes tóxicas multicomponentes es hacer uso del método del Índice de Peligro (HI). En la figura II.4 se indica la situación de la metodología dentro de las diferentes alternativas antes citadas.

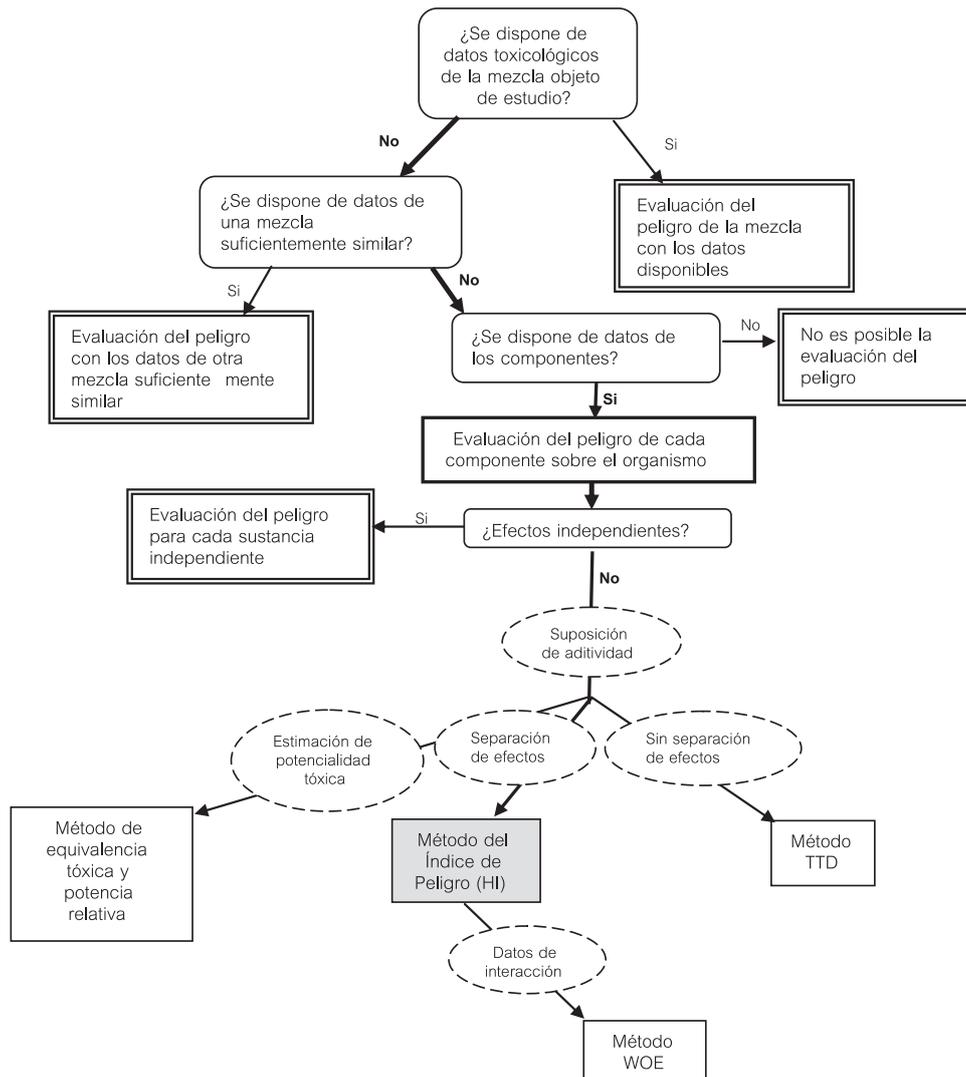


Figura II.4. Esquema general para la evaluación del riesgo debido a la exposición a mezclas de tóxicos y situación del método HI propuesto.

- ✓ OSHA [17] recomienda el uso del Índice de Peligro en ámbitos laborales utilizando la dosis y el PEL (Permissible Exposure Limit) para cada sustancia. Si la suma de los cocientes de peligro (HQ) excede la unidad se considera que la mezcla ha superado el límite permisible. Este organismo extiende el uso de esta metodología a sustancias que provoquen distintos efectos.
- ✓ NIOSH [16] también ha utilizado la suma de los HQ teniendo en cuenta los límites IDLH (Immediately Dangerous to Life or Health) para un estudio de toxicidad conjunta del cloruro de metilo y de monóxido de carbono, concluyendo que la exposición es aceptable si HI no excede la unidad.
- ✓ EPA [12], en la publicación “Guidelines for the Health Risk Assessment of Chemical Mixtures” y en el posterior suplemento “Supplementary Guidance for Conducting Health Risk Assessment of Chemical Mixtures) –EPA [9]–, recomienda el uso del Índice de Peligro para la evaluación de los efectos no cancerígenos de mezclas de tóxicos. También

aconseja que si la mezcla incluye sustancias con diferentes efectos tóxicos, se realice el cálculo de los índices separados por cada efecto y de este modo, el método determina los efectos que pueden manifestarse en el escenario estudiado y cuál de ellos es el predominante (que corresponde al que tenga mayor HI).

- ✓ NAS/NRC [23,24] recomiendan asimismo el uso del Índice de Peligro para efectos no cancerígenos y proponen una modificación de éste, que incorpora un factor de incertidumbre por posible sinergismo entre los componentes. Para ello se basa en la información disponible sobre las interacciones toxicológicas que se puedan establecer entre ellos. Este organismo también aconseja determinar los Índices de Peligro separados para cada efecto tóxico.
- ✓ El Reglamento (CE) nº 1272/2008, del Parlamento y del Consejo, de 16 de diciembre de 2008 (conocido como Reglamento CLP) [31], utiliza para la clasificación de peligro de las mezclas los criterios

del cociente de peligro para cada componente de una mezcla y el índice de peligro de la mezcla.

- ✓ En 1999, *Craig et al.* [32], componentes del Grupo de Trabajo de Mezclas de Químicos del *Subcomité de Evaluación de Consecuencias y Acciones Protectoras (SCAPA)* del Departamento de Energía de Estados Unidos (DOE) propusieron por primera vez esta metodología para el análisis de exposiciones a mezclas de tóxicos en la atmósfera derivadas de accidentes. En el documento se plantea la importancia de considerar conjuntamente la acción de los componentes de la mezcla para proteger de forma más adecuada a los seres humanos y también para facilitar el estudio de mezclas tan variadas como las que se pueden producir en las emisiones accidentales industriales, agrupando los componentes según su acción tóxica, identificados mediante un código numérico *-HCN: Health Code Number-* que indica el efecto tóxico sobre cada órgano diana. Asimismo, recomiendan usar el Índice de Peligro de forma separada para cada grupo de sustancias que provocan las mismas consecuencias tóxicas.

En definitiva, este método es el más aceptado y aplicado por la mayoría de las agencias y organismos relacionados con el estudio de la evaluación del riesgo sobre la salud derivada de la exposición a mezclas de sustancias tóxicas, dado que ofrece una razonable seguridad en la estimación del efecto y es sencillo de aplicar.

En base a lo anteriormente expuesto, para su aplicación al ámbito de los accidentes químicos derivados de la emisión de varias sustancias tóxicas, se propone la metodología siguiente:

1. Llevar a cabo la información toxicológica que permita determinar **los efectos que pueden provocar en los seres humanos cada uno de los componentes de la mezcla** en cuestión. Dado que en los accidentes industriales las exposiciones son generalmente agudas, los únicos efectos relevantes son aquellos que se producen de forma inmediata o en cortos periodos de tiempo –de minutos a pocas horas después de la exposición–. En la mayoría de los casos los efectos más significativos que se manifiestan en situaciones de emergencia son:
 - Irritación del tracto respiratorio.
 - Asfixia por bloqueo químico.
 - Depresión del sistema nervioso central.
2. **Agrupar las sustancias componentes de la mezcla en función de sus efectos toxicológicos.** Si una sustancia puede producir más de un efecto, incluirla en los correspondientes grupos.
3. **Para cada sustancia, seleccionar el valor límite utilizado en situaciones de emergencia.** Se recomienda:
 - Para la población general utilizar la siguiente jerarquía:
 - AEGL (en su estado final)
 - ERPG
 - TEEL

- Para determinar zonas de planificación, según las definiciones de la Directriz Básica (Real Decreto 1196/2003, de 19 de septiembre)(1), se utilizan:

Para el límite inferior de la zona de intervención el nivel de efectos 2 del índice seleccionado.

Para el límite inferior de la zona de alerta el nivel de efectos 1 del índice seleccionado.

- Si interesa determinar las zonas de **peligro para la población laboral utilizar los índices IDLH de NIOSH** [33]. Este índice sólo dispone de un nivel de efecto que suele considerarse como criterio para establecer la zona de intervención. Para delimitar la zona de alerta se utiliza habitualmente la décima parte del IDLH.

CAPÍTULO III. LAS EMISIONES DE MULTICOMPONENTES TÓXICOS: CONSIDERACIONES GENERALES

Conviene ante todo describir las causas accidentales iniciales que pueden dar origen a fugas de mezclas, las características más relevantes de las emisiones de multicomponentes y los mecanismos y comportamientos generales de su dispersión en el aire.

Las **causas iniciales o primarias** de las emisiones son: la rotura o rebose de contenedores que almacenen, transporten o traten mezclas líquidas o gaseosas y las formadas en los incendios de materiales más o menos complejos.

En el primer caso, pueden llegar a ser especialmente graves los accidentes que se produzcan como consecuencia de fugas en recipientes de almacenamiento y tuberías de alta capacidad (dadas las grandes cantidades que pueden verse involucradas); en los reactores químicos, donde participarían todos los componentes (iniciales, finales, intermedios e incluso el propio catalizador); en los hornos, considerados como elementos críticos, dada la posibilidad de provocar grandes emisiones de vapores a elevadas temperaturas y en los equipos donde se producen operaciones de separación (columnas de destilación, absorción o extracción, recipientes de mezclado, sedimentación, cristalización...).

En cuanto a las emisiones de productos tóxicos en los incendios, pueden proceder de la combustión de materiales que en su estado normal no son peligrosos (como es el caso de muchos plásticos o polímeros estables) o de precursores que pueden serlo (fitosanitarios, agroquímicos, monómeros u otras sustancias o preparados con heteroátomos, etc.). Este caso presenta dos diferencias respecto a la fuga directa anterior; en primer lugar, la formación de sustancias tóxicas distintas a las precursoras y, en segundo lugar, el mecanismo dispersivo que en los incendios está condicionado por una intensa emisión convectiva (vertical) ocasionada por la elevada temperatura

derivada de la exotermicidad de las reacciones de combustión.

En cuanto a las emisiones citadas en primer lugar (sin combustión), la duración de la fuga depende principalmente del estado físico, composición, cantidad y condiciones de almacenamiento (presión y temperatura), geometría y volumen del equipo, posición y tamaño del orificio o zona de fuga y efectividad de la intervención (bloqueo del equipo o tubería, utilización de espuma, agua u otros medios de control). Así, como primera aproximación, se considera que la fuga es “instantánea” cuando la rotura del contenedor es total (catastrófica) o el tamaño del orificio formado por la rotura o zona de salida, es considerable con relación al volumen total del equipo o sección aislable. En otras condiciones la fuga se produce durante un periodo más o menos dilatado, generando un caudal “continuo” generalmente decreciente.

Una vez producida la fuga, la fluidodinámica y composición de la emisión dependen en gran medida del estado físico del producto, de manera que:

- **Los gases** se emiten como tales sin variación de su composición.
- Los vertidos de **líquidos “no hirvientes”** formarán un charco, produciéndose la emisión por evaporación. La composición del vapor difiere en general de la del líquido, de manera que, inicialmente, la fase vaporizada estará enriquecida en los componentes más ligeros. Una evaluación rigurosa de la emisión exige conocer las relaciones de equilibrio líquido-vapor de los componentes de la mezcla, lo que origina un flujo complejo de composición variable, por lo que conviene adoptar planteamientos y simplificaciones que dependen de cada caso (composición y presión de vapor de los componentes, extensión del derrame, condiciones ambientales, eficacia de la intervención...).
- La fuga de gases **licuados mantenidos** a presiones más o menos elevadas, plantea situaciones diversas. Así, si la rotura es catastrófica, el producto sufre una evaporación brusca (“flash”), produciendo, en teoría, vapor y líquido siguiendo los principios de la termodinámica y las leyes de los equilibrios entre fases. Como antes, la fase vapor (más concentrada en los componentes ligeros) formaría una nube cuya composición es diferente a la de la mezcla original, y el líquido remanente (que concentra los componentes más pesados) se extendería sobre el suelo y se evaporaría más lentamente, incorporándose a la emisión inicial. En la mayoría de los casos, el flash inicial suele provocar un aerosol (gas y gotículas), de manera que la masa inicial emitida al aire es superior a la obtenida por cálculo, donde se supone la separación nítida de las fases líquida y vapor. Por otro lado, si el orificio de fuga es pequeño, la emisión o vertido se considera continuo, con caudal decreciente, y el estado físico de la fuga estará condicionado por la posición del orificio en el recipiente, de manera que si está en la zona superior ocupada

por el vapor, la emisión es gaseosa (salvo que se produzca el denominado “efecto champán”, consistente en la formación de espuma dentro del depósito, ocasionada por la evaporación rápida del líquido y que sale con el gas). Si el recipiente está aislado térmicamente la evaporación del gas en el interior provoca el enfriamiento del líquido que permanece en el recipiente, hasta que éste alcance la temperatura de equilibrio, que ocurre cuando la presión interior (que es la presión de vapor de la mezcla) se iguala a la atmosférica; a partir de ese momento se puede considerar que, prácticamente, cesa la emisión. Si el recipiente no está térmicamente aislado, la evolución de la fuga depende de las características del producto, superficie de transferencia de calor y de las condiciones térmicas exteriores. Si, por el contrario, el orificio de fuga está en la zona ocupada por la fase líquida, se produciría el vertido, que, al salir, sufriría un continuo flash, cuyo comportamiento evaporativo sería similar al comentado para la rotura catastrófica. La fuga bifásica continuaría hasta que el nivel del líquido en el interior del recipiente disminuya hasta alcanzar el orificio de fuga. A partir de entonces el comportamiento de la emisión es igual al anteriormente citado.

El cálculo de la fuga y emisión de los diferentes casos anteriores se tratan en la bibliografía especializada, destacando las publicaciones de Lees [34], Casal [35], Santamaría y Braña [36], TNO [37] y AIChE [38].

Tras la fuga, la emisión al aire formará una nube multicomponente, de menor o mayor duración, que en la mayoría de las ocasiones tiene mayor densidad que el aire (nube pesada) de tal manera que, en los primeros momentos, la nube se abatirá y extenderá sobre el suelo y su evolución dependerá de las características del terreno y meteorológicas, aspectos suficientemente tratados en artículos o monografías, como las publicadas por Hanna [39] o la Dirección General de Protección Civil, Madrid [40]. La progresiva dispersión en aire y las características toxicológicas de los componentes de la nube condicionarán los efectos y la extensión de la superficie afectada.

Los parámetros meteorológicos fundamentales que influyen en la dispersión de estas emisiones son los que conforman las denominadas matrices de estabilidad, esto es: la clase de estabilidad y la velocidad y dirección del viento. Generalmente, en los análisis de riesgos y con relación a la planificación ante posibles escenarios accidentales, se suelen utilizar dos combinaciones estabilidad-velocidad de aire: la más frecuente de la zona considerada y la más desfavorable; esta última dará origen a los mayores alcances de los efectos. Para las emisiones con temperaturas iguales o menores a la ambiental, la combinación más desfavorable suele ser la que corresponde a la clase de estabilidad F de Pasquill y velocidades pequeñas de aire (de 1 a 2 m/s).

La formación de multicomponentes tóxicos en incendios industriales es un tema complejo como conse-

cuencia de los numerosos factores, circunstancias y parámetros que pueden influir en los mecanismos implicados, destacando:

- El proceso de combustión en los incendios no es uniforme, estando condicionado por el estado físico del material (sólido, líquido o gas), por su ubicación (en recintos interiores o en exteriores), tipo de almacenamiento, embalajes, geometría y volumen de los apilamientos, que condicionan las disponibilidades y entradas de aire al producto que arde.
- La zona combustionada en los incendios de sólidos y líquidos se produce en la superficie expuesta al aire. Así, en el interior de los apilamientos de sólidos –donde apenas accede el aire– la elevada temperatura transmitida provoca la pirólisis del mismo, dando origen a quemados y productos de composición muy diversa. En las últimas décadas, se han publicado numerosos trabajos sobre los componentes tóxicos formados en los incendios, destacando algunas monografías tales como las publicadas por Purser [41], Babrauskas [42], Anderson [43] y Stec et al. [44]. En otros trabajos se ha prestado especial atención a la combustión de polímeros y plásticos, sobre todo a raíz de haberse detectado la presencia de para-benzo dioxinas y para-benzofuranos en los incendios de los mencionados materiales que contienen cloro; así, Christmann et al. [45], Theisen et al. [46], Mansson et al. [47], Vikelsøe et al. [48], Katami et al. [49], Zhu et al. [50] y Valavanidis et al. [51], entre otros, han publicado estudios sobre incendios de plásticos de PVC y otras sustancias químicas conteniendo diversos heteroátomos, como, por ejemplo, metales pesados. También hay que destacar los trabajos publicados por Riso National Laboratory (Dinamarca) [52,53,54] sobre la combustión y pirólisis de fitosanitarios, que ha permitido demostrar la formación de componentes muy tóxicos, que dependen de las composiciones de los materiales y de las disponibilidades de oxígeno en las masas que arden. En la tabla III.1 se indican los componentes más destacables procedentes de la combustión o pirólisis de los citados preparados, que también pueden extenderse a otros productos químicos que contengan los heteroátomos que se indican.

Para llevar a cabo los análisis de riesgos de estos accidentes es necesario conocer la composición cuantitativa de los productos formados, pero en muchas ocasiones no se dispone de esta información, dada la diversidad de materiales y mezclas que pueden verse involucradas y la variabilidad de composiciones obtenidas, incluso en experimentos controlados, por lo que se suelen utilizar aproximaciones conservadoras. Así, por ejemplo TNO utiliza en su programa informático EFFECTS-Plus versión 5.5 (55), los siguientes criterios sobre los productos formados a partir de los heteroátomos implicados en el incendio:

- La totalidad del azufre pasa a dióxido de azufre.

Tabla III.1. Principales componentes tóxicos detectados en los humos de combustión de fitosanitarios y otros compuestos químicos.

Heteroátomos contenidos en materiales. Derivados del carbono y nitrógeno del aire	Componentes tóxicos en los humos
Azufre	Dióxido de azufre, sulfuro de carbonilo.
Cloro	Cloruro de hidrógeno, fosgeno. Dioxinas y furanos.
Flúor y Bromo	Fluoruro y bromuro de hidrógeno.
Nitrógeno	Óxidos de nitrógeno y cianuro de hidrógeno.
Metales	Óxidos y sales estables de los metales.
Derivados del carbono	Monóxido de carbono y gran variedad de sustancias desde muy ligeras (por ejemplo, formaldehído o acroleína) a muy pesadas (hidrocarburos policíclicos) y humo (partículas carbonosas).
Nitrógeno del aire	Óxidos de nitrógeno (inicialmente NO y conforme se enfría NO ₂)

- Todos los halógenos –flúor, cloro y/o bromo– pasan a sus correspondientes combinaciones binarias con hidrógeno –HF, HCl y HBr–.
- El nitrógeno pasa parcialmente (el 35% del contenido inicial) a dióxido de nitrógeno.

En cuanto a la emisión, el mencionado programa utiliza una tasa de 25 g/ s m² referida al producto original que arde.

Los criterios y tasa de material consumido citados pueden servir para obtener una aproximación de los caudales máxicos de emisión de los posibles productos formados.

La emisión y dispersión de los componentes generados en los incendios tienen una fluidodinámica diferente a las fugas directas sin arder. En los incendios se forma una emisión convectiva provocada por la elevada temperatura de los productos y, como consecuencia de ello, la nube de humo y gases, de baja densidad, se eleva hasta alturas que pueden ser considerables (centenares de metros) mezclándose en su ascenso con el aire circundante hasta que su temperatura disminuye y, consecuentemente, su densidad aumenta, igualando a la del aire. La altura máxima alcanzada por los humos depende principalmente del caudal volumétrico formado (incluyendo el nitrógeno del aire involucrado), de la temperatura y de la meteorología reinante, destacando la clase de estabilidad y la velocidad del aire. Una vez que los humos alcanzan su altura máxima, la dispersión subsiguiente depende fundamental-

mente de la clase de estabilidad, siendo la más desfavorable la más inestable (A de Pasquill), dado que las turbulencias verticales del aire, típicas de esta situación atmosférica, rompen el penacho y lo pueden abatir sobre el suelo (fenómeno conocido como “fumigación”) provocando la afectación de los receptores vulnerables que se encuentran en o próximos al suelo, principalmente los seres vivos y otros elementos ambientales. Por el contrario, las clases atmosféricas estables alteran poco el penacho una vez que este alcanza su altura máxima, de manera que se forma un flujo cuasi cilíndrico que es transportado por el aire casi inalterado a grandes distancias (kilómetros). Cuando el penacho cae finalmente sobre el suelo el impacto suele ser irrelevante debido a su baja concentración, aunque debe estimarse.

III.1. La dispersión de multicomponentes en aire

Uno de los principales objetivos de este estudio es proponer un procedimiento simplificado que permita determinar las concentraciones en aire de cada uno de los componentes de la mezcla y sus tiempos de paso en cada punto del recorrido de la nube. Para ello, se establecen las hipótesis y criterios siguientes:

1. Se supone conocida la emisión cualitativa (componentes) y cuantitativa (masa o caudal y duración de la emisión), aspectos comentados en el apartado anterior.
2. Para facilitar el cálculo, se considera que la composición de cualquier emisión continua permanece invariable durante el episodio accidental. Si no fuera así, se debe operar con composiciones medias constantes.
3. Durante la dispersión, la composición de la nube es homogénea, esto es, no se produce la transferencia a otros medios (deposición húmeda o seca) ni la transformación o separación de los componentes, bien como consecuencia de la reactividad, estado físico (gaseoso o en forma particulada) o por sus diferentes masas moleculares. Esta última hipótesis es realista dado que en aire ambiente los mecanismos dispersivos turbulentos predominan sobre los originados por difusión molecular (Ley de Fick); en otros términos, la mezcla dentro de la propia nube, provocada por la dinámica del aire, predomina sobre la originada por movimientos de las especies debido a gradientes moleculares.
4. Dado que no se han publicado procedimientos de cálculo que traten la dispersión de estas mezclas en aire y, como consecuencia de ello, no se dispone de modelos informatizados que faciliten el tratamiento de dicho fenómeno, se propone la utilización de programas informáticos que resuelvan la dispersión de sustancias puras en aire. En este

sentido, se ha seleccionado el programa ALOHA (versión 5.4.2) [2] dadas las ventajas siguientes:

- Ha sido desarrollado por la Environmental Protection Agency (EPA) de Estados Unidos, siendo de reconocido prestigio entre los expertos en este ámbito.
 - Permite introducir nuevas sustancias, lo que resulta de gran interés para la metodología aquí propuesta.
 - Dispone de un módulo que determina fugas para los equipos más habituales (depósitos y tuberías).
 - La presentación de los resultados es la más idónea para la metodología de cálculo que se propone en este trabajo.
 - Es de acceso libre y gratuito.
5. Para poder operar con ALOHA [2] es obligado modelizar la mezcla como si se tratara de una sustancia pura. Utilizando el programa citado se han llevado a cabo ejemplos de dispersión de varias especies y se ha evaluado la influencia de las propiedades físicas de las mismas –que deben introducirse en la base de datos del programa–, sobre los perfiles de concentraciones a lo largo del recorrido de la nube, encontrando que la densidad de la sustancia en estado gaseoso es la única variable significativa. Se ha adoptado el criterio de modelizar una **Sustancia Representativa de la Mezcla (SRM)**, de tal manera que la densidad de la fase gas se obtiene por ponderación de las densidades de los componentes. Las demás propiedades (que, aunque no influyen, deben introducirse para que el programa pueda operar) pueden ser también las ponderadas o las del componente mayoritario de la mezcla.
 6. Teniendo en cuenta las hipótesis de considerar constante la composición de la emisión continua (punto 2) y de suponer que la nube es homogénea (punto 3), se deduce:

- 6.1. Que la fracción másica de cualquier componente i en la nube (X_i) permanece constante a lo largo de su recorrido, lo que implica:

$$X_{i,0} = X_{i,d} = X_i = \text{cte.} \quad (\text{Ec.III.1})$$

donde los subíndices 0 y d corresponden al origen de la emisión y a cualquier distancia de dicho origen, respectivamente.

- 6.2. Que la concentración de cualquier componente i de la mezcla y de la SRM en cualquier punto del recorrido (d) y en cualquier momento (t) está relacionada mediante:

$$C_{i,d,t} = X_i C_{\text{SRM},d,t} \quad (\text{Ec.III.2})$$

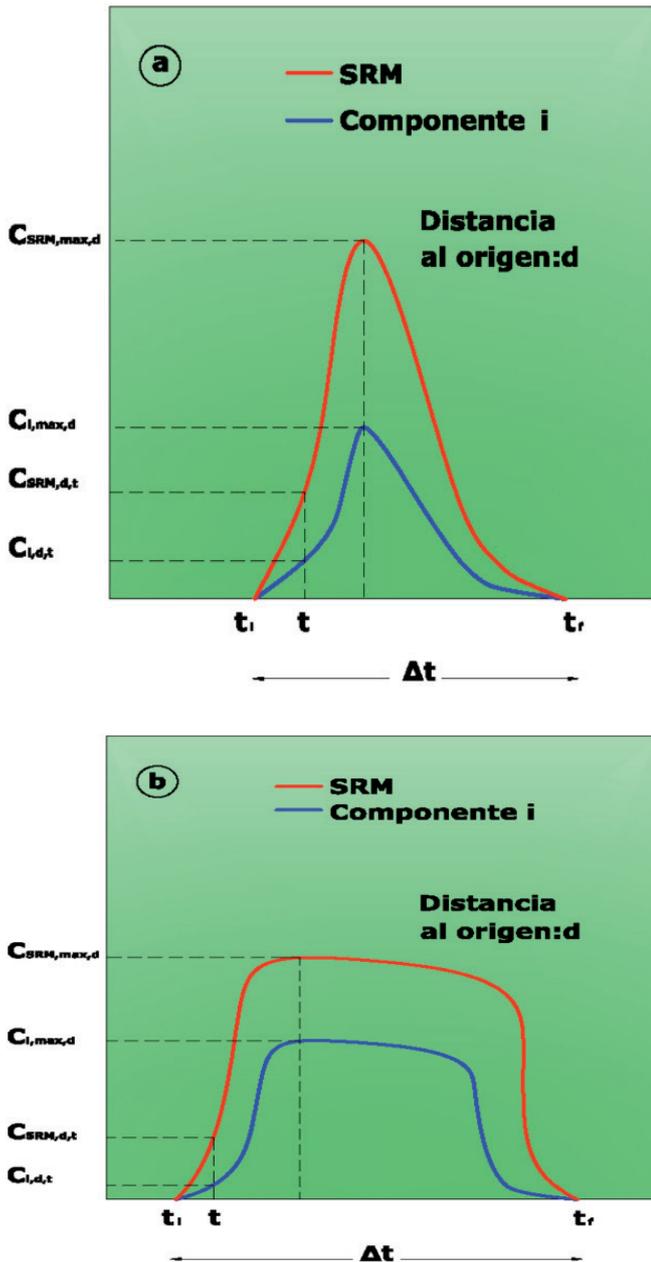


Figura III.1. Perfiles de concentraciones de la SRM y de un componente i de la mezcla en un punto del recorrido de la nube, alejado una distancia d del origen del accidente. La figura III.1a es la representación típica de un perfil para una emisión de corta duración (“instantánea”) y la figura III.1b corresponde al de una emisión de mayor duración (“continua”).

Particularmente, para los valores máximos (max) de las concentraciones de i y de SRM en cualquier punto del recorrido (d), se verifica:

$$C_{i,max,d} = X_i C_{SRM,max,d} \quad (\text{Ec.III.3})$$

Para clarificar lo anterior, en la figura III.1 se representan perfiles de concentraciones de la SRM y de uno de los componentes (i) para emisiones instantáneas (figura III.1a) y continuas (figura III.1b) en un punto d del recorrido de la nube.

Con relación a las figuras III.1a y III.1b, los parámetros t_i , t_f y Δt (siendo este último la diferencia $t_f - t_i$) son los tiempos de llegada, salida y de paso de la nube en cada punto d del recorrido, respectivamente.

ALOHA (2) proporciona, en cada punto del recorrido de la nube, información gráfica de los perfiles concentración-tiempo para la SRM, como se muestra en la figura III.1, a partir de la cual se obtiene para cada componente lo que hemos denominado “**curva característica**”, que está definida por los parámetros $C_{i,max,d}$ y Δt en cada punto d del recorrido.

La “**curva característica**” de cualquier componente i se representa en la figura III.2, utilizando los parámetros que la definen.

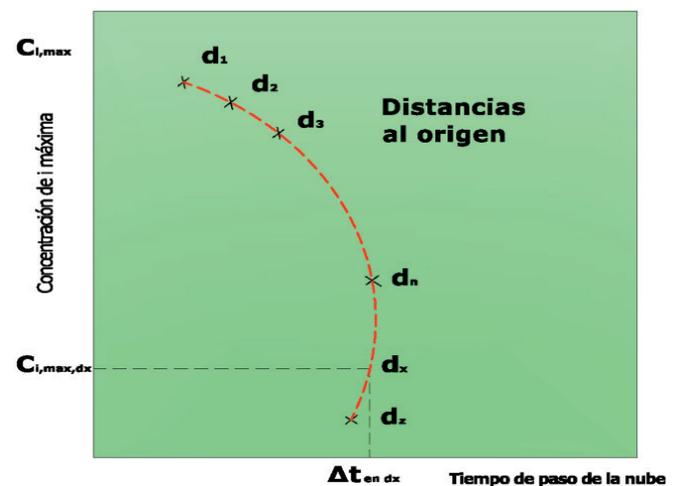


Figura III.2. “Curva característica” del componente i .

Para representar las “**curvas características**” de SRM se han tomado como concentraciones las máximas en cada punto del recorrido, que es el mismo criterio utilizado para evaluar las ZOP de nubes de sustancias tóxicas puras que se detalla en la *Guía Técnica “Zonas de Planificación para Accidentes Graves de tipo Tóxico”* [40]. La selección de la citada concentración máxima en lugar de cualquier otra representativa (por ejemplo, su valor medio ponderado) es un criterio conservador, que ofrece mayores garantías de protección a la hora de establecer las ZOP.

III.2. Las zonas objeto de planificación para nubes multicomponentes

Una vez formados los grupos de isoefectos, siguiendo los criterios indicados en el capítulo II y las “**curvas características**” de todos los componentes de la mezcla, se determinan los Índices de Peligro de cada grupo de j componentes que producen el mismo efecto, a diversas distancias d del origen del accidente y en la dirección del viento ($HI_{j,d}$), mediante:

$$HI_{j,d} = \sum_{i=1}^{i=j} (C_{i,max,d} / VL_{i,exp=\Delta t d}) = \sum_{i=1}^{i=j} (X_i C_{SRM,max,d} / VL_{i,exp=\Delta t d}) \quad (\text{Ec.III.4})$$

Donde j hace referencia al número de componentes incluidos en el grupo de isoeffecto considerado y $VL_{i, t_{exp}=\Delta t_d}$ es la concentración límite del componente i que provoca el nivel de gravedad del isoeffecto evaluado, tomando como tiempo de exposición (t_{exp}) el mismo que el tiempo de paso de la nube por el punto d (Δt_d).

La distancia d_j^* , a la cual se verifica que $H_{i,d_j}^* = 1$, es donde se producirá el nivel de gravedad del efecto considerado, definido por $VL_{i, t_{exp}=\Delta t_d}$. A distancias mayores/menores a d_j^* la gravedad de los efectos son menores/mayores que la producida en d_j^* .

El procedimiento se repite para los otros grupos de isoeffectos (k, l, \dots) obteniéndose para cada nivel de gravedad las distancias d_k^*, d_l^*, \dots . La mayor de estas distancias es la que determina el alcance de la ZOP considerada (intervención o alerta) de la nube de n componentes.

El procedimiento anterior resulta laborioso por el número de iteraciones que debe realizarse hasta encontrar la distancia donde el Índice de Peligro de cada grupo adquiere el valor unidad, pero se puede simplificar operando como sigue:

1. Para cada grupo de componentes j que provoca el nivel de gravedad del isoeffecto considerado, se define una concentración límite ($VL_{j, t_{exp}=\Delta t_d}$) aplicable al grupo, en la forma:

$$H_{i,d} = \sum_{i=1}^{i=j} (X_i C_{SRM, max,d} / VL_{i,t=\Delta t_d}) = \frac{\sum_{i=1}^{i=j} X_i C_{SRM, max,d}}{VL_{j,t_{exp}=\Delta t_d}} \quad (\text{Ec. III.5})$$

Para $\Delta H_{i,d} = 1$ se obtiene $VL_{j, t_{exp}=\Delta t_d}$

$$VL_{j, t_{exp}=\Delta t_d} = \frac{\sum_{i=1}^{i=j} X_i}{\sum_{i=1}^{i=j} \left[\frac{X_i}{VL_{i,t=\Delta t_d}} \right]} \quad (\text{Ec. III.6})$$

La ecuación III.6 –que hemos denominado **“curva característica”** del valor límite– permite operar con una única curva de valor límite para el grupo de j componentes de isoeffecto evaluado.

2. La **“curva característica”** de los j componentes se obtiene teniendo en cuenta que sus concentraciones máximas se calculan mediante la expresión:

$$C_{SRJ, max,d} = \sum_{i=1}^{i=j} X_i C_{SRM, max,d} \quad (\text{Ec. III.7})$$

y los tiempos de paso son los mismos que los de la SRM a las mismas distancias al origen del accidente.

Si se representan las **“curvas características”** del valor límite –ecuación III.6– y la del grupo de isoeffectos evaluado –ecuación III.7–, como en la figura III.3, el punto de corte de ambas curvas define los **“datos característicos”** (d_j^*, C_{j, max, d_j^*} y

t_{exp, d_j^*}) para el grupo j . Esto es: la distancia d_j^* es el alcance del nivel de gravedad evaluado para el grupo j . Se repite el procedimiento para los demás grupos de isoeffectos (k, l, \dots) determinando las demás distancias (d_k^*, d_l^*, \dots), tomándose la mayor de ellas como límite de la ZOP (intervención o alerta, según proceda).

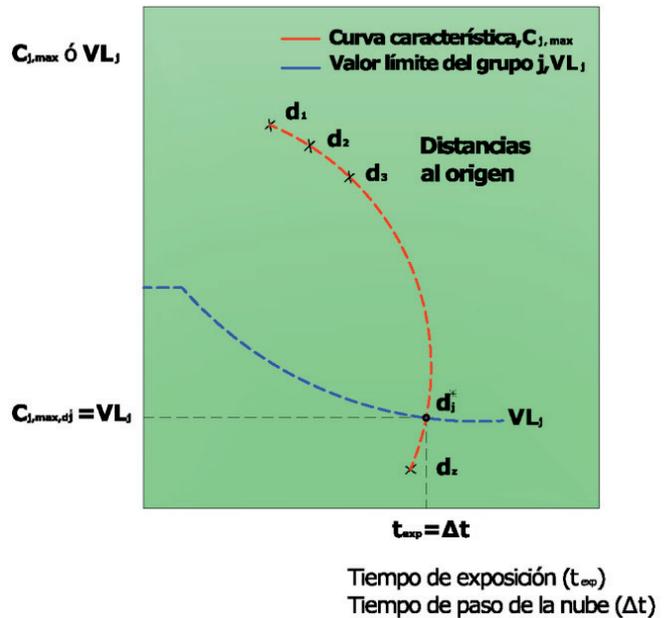


Figura III.3. “Curvas características” del grupo de componentes j y de su valor límite. La distancia d_j^* determina dónde se produce el nivel de gravedad que caracteriza a la zona de planificación evaluada ($H_{i,d_j^*} = 1$).

CAPÍTULO IV. EJEMPLO DE APLICACIÓN

Se trata de resolver un caso práctico que ayude a la mejor comprensión de las metodologías y criterios expuestos en los capítulos anteriores.

Se supone la rotura de un reactor de síntesis de tetracloroetileno obtenido a partir de 1,2 dicloroetano y cloro según la reacción siguiente:



Esta reacción tiene lugar a elevada temperatura (550 – 700 °C) y a media presión (20 bares).

El reactor, cilíndrico vertical, tiene un diámetro de 3.5 metros y una altura de 5 metros.

Se ha supuesto la rotura parcial de la tubería de salida originándose un orificio de 3 cm de diámetro equivalente.

IV.1. Características de la emisión: sustancia representativa de la mezcla

El análisis de riesgo establece que en caso de la rotura accidental del reactor, de las conexiones o conducciones, la despresurización del mismo provocaría una fuga ga-

seosa hasta que en el interior se alcance la presión atmosférica.

Se considera que la mezcla de los gases en el reactor es homogénea y está constituida por los reactivos y productos, de tal manera que la composición molar de la fuga es la que se indica en la tabla IV.1.

Tabla IV.1. Fracciones molares y másicas de los componentes gasificados emitidos al aire como consecuencia de la rotura del reactor de síntesis de tetracloroetileno.

Componente	Masa molecular (g/mol)	Reacción		Fracción molar, Y_i	Fracción másica, X_i
		Moles (molg)	Masa (g)		
Reactantes:					
$C_2H_4Cl_2$	99	3	297	0.100	0.138
Cl_2	71	11	781	0.367	0.362
Productos:					
C_2Cl_4	166	2	332	0.067	0.154
CCl_4	154	2	308	0.067	0.143
HCl	36.5	12	438	0.400	0.203
Total		30	2.156	1.001	1.000

Como se ha comentado en el capítulo III, para poder operar con ALOHA [2] es necesario modelizar la mezcla como si fuese una sustancia pura, (SRM). Se ha comprobado que la única propiedad relevante de las sustancias que influye en la dispersión en aire es la densidad en estado gaseoso, pero aunque las demás propiedades solicitadas por ALOHA no tienen significación deben introducirse en la base de datos de sustancias para que el programa opere. Con respecto a la densidad de la SRM en estado gaseoso (D_{SRM}) se ha ponderado respecto a la totalidad de los componentes de la mezcla (n), mediante:

$$D_{SRM} = \frac{P_T}{RT} \sum_1^n M_i Y_i = \frac{P_T}{RT} M_{SRM} \quad (\text{Ec. IV.1})$$

donde:

P_T : Presión atmosférica, Pa.

R: Constante universal de los gases, 8.31 Pa m³ / mol K.

T: Temperatura del gas, K.

M_i : Masa molecular del componente i , g/mol.

Y_i : Fracción molar del componente i .

M_{SRM} : Masa molecular de la SRM, g/mol.

Teniendo en cuenta los datos de la tabla IV.1 y la ecuación IV.1 se obtiene una densidad (D_{SRM}) de 3.0 kg/m³ (para calcularla se ha tomado como referencia T: 293 K y P_T : 1.013 · 10⁵ Pa).

Mediante la ecuación IV.1 se obtiene una masa molecular media (M_{SRM}) de 72.4 g/mol, que se aproxima a la del cloro, que es la especie mayoritaria en la mezcla, como se observa de la tabla IV.1. Por ello, se ha preferido hacer coincidir las demás propiedades de la SRM con las de dicha sustancia. Las propiedades físicas de la SRM necesarias para que ALOHA opere se indican en la tabla IV.2.

Tabla IV.2. Propiedades físicas de la SRM [56,57] a introducir en la base de datos de sustancias de ALOHA.

Masa molecular	72.4 g/mol
Punto de ebullición	239.1 K
Presión crítica	7700000 Pa
Temperatura crítica	417 K
Densidad (gas) a 293 K y 1 atm	3.01 kg/m ³
Punto de fusión	172 K
Calor específico (gas) a 273 K y 1 atm	480 J/ kg K
Calor específico (líquido) a 239.1 K y 1 atm	945.6 J/ kg K
Presión de vapor a 293 K	671000 Pa

IV.2. Características toxicológicas de los componentes de la mezcla. Grupos de sustancias que provocan los mismos efectos

Los principales efectos tóxicos agudos de los componentes de la mezcla indicados en la tabla IV.3 se han obtenido de sus respectivas fichas de datos de seguridad [57, 58, 59, 60, 61].

Las acciones tóxicas más relevantes son: irritaciones del tracto respiratorio y efectos anestésicos – narcóticos (depresores del sistema nervioso central). El tetracloroetano y el tetracloroetileno provocarían los dos efectos, por lo que se deben incluir en los dos grupos.

Tabla IV.3. Principales efectos tóxicos agudos de los componentes de la mezcla.

Componente	Efectos tóxicos	
	Irritante	Depresores del SNC
$C_2H_4Cl_2$	X	X
Cl_2	X	
C_2Cl_4	X	X
CCl_4		X
HCl	X	

En la tabla IV.4 se indican los valores límite de los componentes de la mezcla [62, 63]. Al igual que los criterios utilizados en la *Guía de Tóxicos* [40], la jerarquía de los índices utilizados es la siguiente:

1. AEGL finales. No se tienen en cuenta otros estadios de desarrollo de este índice (propuesto o interino). Aunque los tiempos de exposición de referencia de este índice son 10, 30, 60 minutos, 4 y 8 horas, se han seleccionado los tres primeros, dado que al tener la emisión una duración de

30 minutos probablemente los períodos de paso de los componentes de la nube (coincidentes con los tiempos de exposición) en cualquier punto del recorrido no superarán 60 minutos.

2. ERPG. Utilizado si la sustancia no dispone de AEGL final. El tiempo de referencia de este índice es de 60 minutos. El criterio de extrapolación para otros periodos de exposición es el siguiente: si son inferiores a 60 minutos se utiliza el mismo valor de concentración del índice; si supera 60 minutos utilizar la expresión de Håber para determinar los valores de concentraciones a cada uno de los periodos considerados, como se indica en la *Guía de Tóxicos* [40]. Dado que en este ejemplo se prevé que el tiempo de exposición sea inferior a 60 minutos se utiliza directamente el valor del índice sin modificar durante el mencionado periodo.
3. TEEL. Utilizado si la sustancia no dispone de ERPG. El tiempo de referencia de este índice es de 15 minutos. El criterio de extrapolación para otros periodos es el mismo que el indicado para el índice ERPG, aunque teniendo en cuenta el diferente tiempo de referencia. En el ejemplo aquí expuesto no es necesario utilizar este valor límite al disponer de valores AEGL o ERPG de mayor jerarquía que los TEEL.

Tabla IV.4. Valores límite en aire para situaciones de emergencia de los componentes de la mezcla.

Componente	Nivel de efecto	AEGL (mg/m³)			ERPG (mg/m³)
		10 min	30 min	60 min	
C ₂ H ₄ Cl ₂	1	-	-	-	202
	2	-	-	-	810
Cl ₂	1	1.45	1.45	1.45	-
	2	8.12	8.12	5.8	-
C ₂ Cl ₄	1	-	-	-	677
	2	-	-	-	1354
CCl ₄	1	-	-	-	126
	2	-	-	-	630
HCl	1	2.68	2.68	2.68	-
	2	149	64.1	32.8	-

Con los valores de la tabla IV. 4 y teniendo en cuenta las fracciones másicas de los componentes de la tabla IV.1 se determina el valor límite de cada grupo de isoeffecto mediante la ecuación III.6:

$$VL_{J,t_{exp}} = \frac{X_J}{\sum_{i=1}^{i=J} \left[\frac{X_i}{VL_{i,t_{exp}}} \right]} \quad (\text{Ec. III.6})$$

donde:

- X_J: Fracción másica del grupo de componentes J en la mezcla de N componentes.
- X_i: Fracción másica del grupo de componentes i en la mezcla de N componentes.
- VL_{J,t_{exp}}: Valor límite medio del grupo de J componentes que provoca un determinado nivel de efecto, para cada tiempo de exposición, t_{exp}.
- VL_{i,t_{exp}}: Valor límite de la sustancia i que forma parte del conjunto de J componentes que provocan un determinado nivel de efecto, para cada tiempo de exposición, t_{exp}.

En la tabla IV.5. se indican los valores límite de los grupos de componentes que provocan efectos irritantes y depresores del sistema nervioso central.

Tabla IV.5. Valores límite de los grupos de componentes que provocarían los isoeffectos indicados para los niveles de daño 1 (que establece el límite inferior de alerta) y 2 (para el límite inferior de intervención).

Efecto	Componentes	SRG	Nivel de efecto	Valor límite (mg/m³)		
				10 min	30 min	60 min
Irritante	Dicloroetano Cloro Tetracloroetileno	SRG _{IRR}	1 (Alerta)	2.62	2.62	2.62
	Cloruro de hidrógeno		2 (Intervención)	18.6	17.9	12.4
Depresor del SNC	Dicloroetano Tetracloroetileno	SRG _{DEP}	1 (Alerta)	213	213	213
	Tetracloruro de carbono		2 (Intervención)	857	857	857

En la figura IV.1 se han representado los valores límite para los dos grupos de componentes que provocan los efectos citados.

IV.3. Dispersión en aire de la sustancia representativa de la mezcla

Se trata ahora de obtener las concentraciones máximas en aire de la SRM a diversas distancias al origen de la fuga, a nivel de suelo y en la dirección del viento. Además es preciso determinar el tiempo de paso de la nube en cada una de las distancias seleccionadas.

En la figura IV.2 se indica la secuencia operativa de ALOHA 5.4.2 [2] y se comentan los aspectos más relevantes que pueden influir en los resultados del ejemplo práctico aquí estudiado, incluyendo los datos utilizados (inputs).

IV.3.1. Comentarios sobre los aspectos relevantes del programa ALOHA e inputs utilizados en el ejemplo

La numeración de los apartados siguientes se refiere a la del diagrama de la figura IV.2.

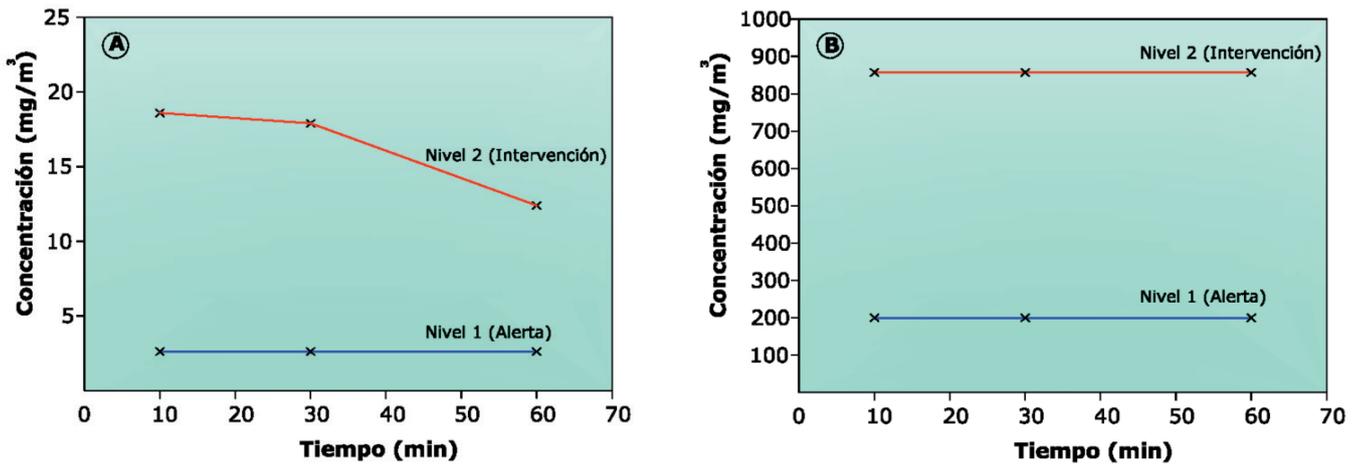


Figura IV.1. Curvas características de los valores límite para intervención y alerta de la sustancia representativa del grupo de irritantes (A) y del grupo de depresores del SNC (B).

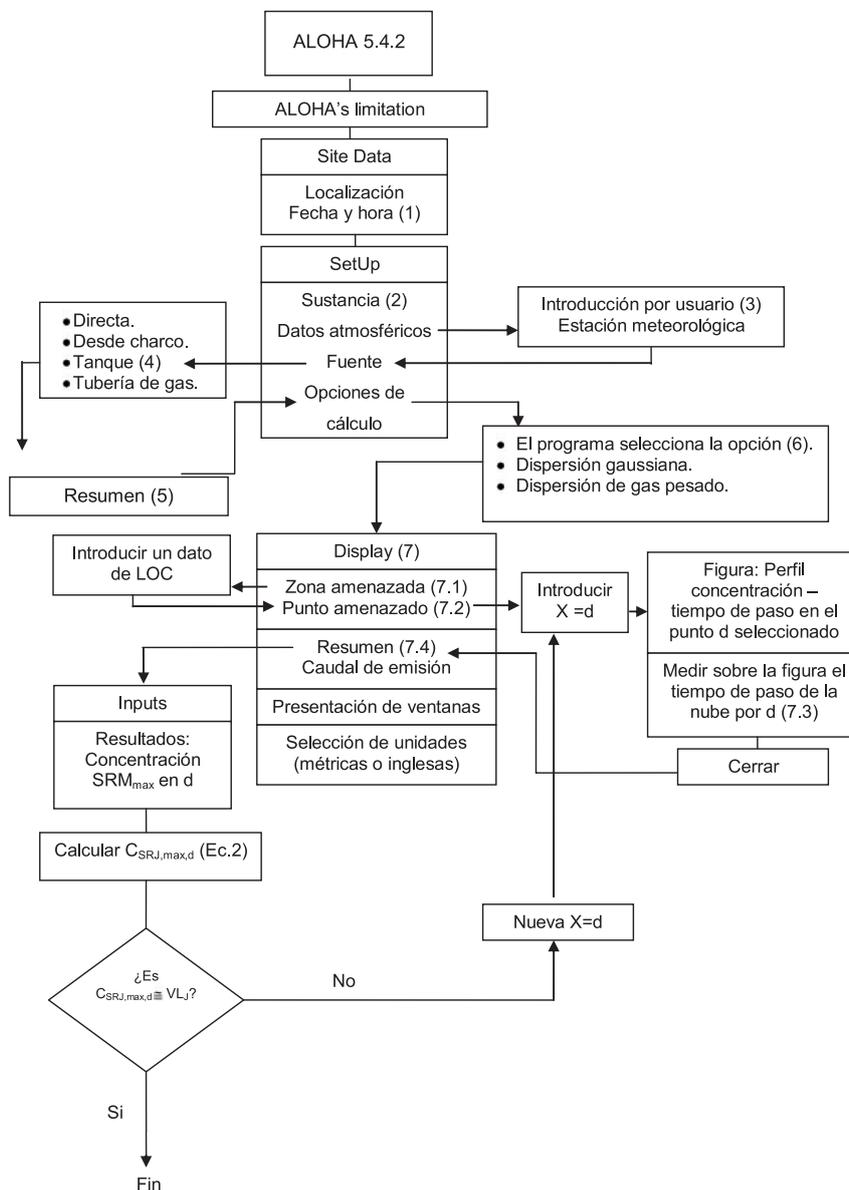


Figura IV.2. Secuencia operativa del programa informático ALOHA 5.4.1.2 para determinar perfiles de concentraciones en aire derivados de emisiones de sustancias gaseosas.

1. **Fecha / hora.** Estos datos pueden condicionar la clase de estabilidad atmosférica si se solicita que el propio programa la determine. Así, por ejemplo, las estabilidades A, B o C no se presentan nunca en los periodos nocturnos.
2. **Sustancia.** Se ha introducido en la base de datos de sustancias (Add) la especie SRM. Como se comentó antes, la única variable importante para la dispersión es la densidad en fase gas, no obstante el programa solicita para este caso las propiedades obligatorias indicadas en la tabla IV.2, que son las que corresponden al cloro, exceptuando la masa molecular y la densidad en fase gaseosa.
3. **Datos atmosféricos.** Se utiliza la opción *User input* (introducidos por el usuario). En este caso se han utilizado los siguientes:
 - Velocidad de viento: 2 m/s.
 - Dirección del viento: N (a efectos de planificación es indiferente utilizar otra dirección geográfica).
 - Altura de medida sobre el suelo: 3 m (que es la habitual de los anemómetros en las torres de vigilancia atmosférica o meteorológicas).
 - Rugosidad del terreno: campo abierto.
 - Cobertura de nubes: completamente cubierto.
 - Temperatura del aire: 20 °C.
 - Clase de estabilidad: D.
 - No hay inversión.
 - Humedad: 70 %.
4. **Fuente:** De las opciones indicadas en la figura IV.2 se selecciona "tanque".
 - Tipo de tanque: cilíndrico vertical.
 - Diámetro: 3.5 m.
 - Longitud: 5 m.
 - (El programa calcula el volumen, en este caso 48.1 m³).
 - Estado físico de la sustancia: el tanque contiene solamente gas.
 - Temperatura dentro del tanque: 600 °C.
 - Presión en el tanque: 2000000 Pa.
 - El programa calcula la cantidad de gas en el tanque, en este caso 1.06 t.
 - Área y tipo de fuga:
 - Orificio de fuga: Circular.
 - Diámetro: 3 cm.
 - Fuga a través de pequeña tubería unida al tanque.
5. **Resumen:** El programa proporciona los datos de los inputs anteriores y además los resultados siguientes de la emisión:
 - Duración de la fuga: 26 minutos.
 - Máximo caudal de fuga: 98.8 kg/min.
 - Cantidad total fugada: 882 kg.
 - (La masa que permanece en el tanque después de acabar la fuga es 178 kg, que es la diferencia de la masa total inicial, 1060 kg y la fugada, 882 kg).
6. **Opciones de cálculo de la dispersión.** ALOHA presenta las tres posibilidades de cálculo indicadas en el diagrama de la figura IV.2. Se recomienda utilizar "el programa selecciona la opción", salvo que se tenga seguridad en cuanto al comportamiento dispersivo del gas fugado (pesado o neutro – ligero, que corresponde a la dispersión gaussiana).
7. **Display.** La opción más importante para resolver el ejemplo propuesto es *Threat at point* (Punto amenazado). Esta opción está desactivada hasta que se introducen datos en la anterior, *Threat Zone* (Zona amenazada). Por ello, se debe proceder como sigue:
 - 7.1. Desplegar *Threat Zone* e introducir datos de concentración en, al menos, uno de los tres niveles (*Level of Concern*) indicados. En este caso se ha introducido en *Red Threat Zone* 10 mg/m³. La concentración introducida es indiferente, salvo que se desee determinar el alcance de una isopleta (concentración) particular.
 - 7.2. Seleccionar *Threat at point* y la opción *relative coordinates* e introducir distancias (una cada vez) con relación al origen de la emisión. En el ejemplo se pretende obtener varias concentraciones máximas en los puntos del recorrido de la SRM, por lo que se toma el eje central del movimiento donde se verifica que $Y = 0$ (que corresponde al perfil de máxima concentración en cada uno de los puntos de recorrido) y se asignan distancias (una cada vez) en la coordenada X (d en este trabajo). (En esta etapa aún no se puede estimar el rango de distancias a tener en cuenta, que depende de las concentraciones máximas de los grupos de isoeffecto, que deben ser próximas a sus respectivos valores límite para los niveles 1 y 2).
 - 7.3. **Perfil de concentraciones en d.** Se despliega una gráfica similar a la figura IV.3 que representa el perfil de concentración a la distancia d de la fuga frente al tiempo (contado desde el momento en el que se inicia la emisión). Sobre dicha figura se mide el tiempo de paso de la nube por d (Δt_d).
 - 7.4. **Resumen.** Al cerrar la figura se despliega una ventana resumen que incluye los inputs, los resultados indicados en el resumen (5) y la concentración máxima de la SRM a la distancia d ($C_{SRM,max,d}$). Estos valores y los tiempos de paso de SRM por las diferentes distancias seleccionadas (d) (medidos sobre figuras similares a la IV.3) se incluyen en la tabla IV.6.

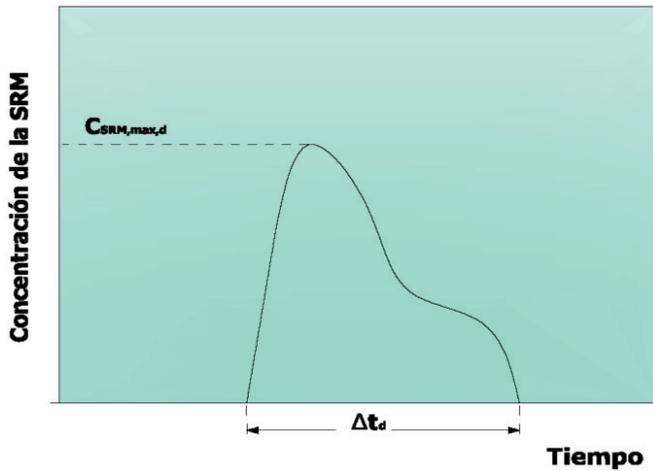


Figura IV.3. Perfil concentración-tiempo de paso de la SRM por un punto del recorrido, d , (para $Y=0$). Los datos relevantes a consignar son: la concentración máxima ($C_{SRM,max,d}$) y Δt_d . Este último debe medirse sobre la propia figura.

Tabla IV.6. Concentraciones máximas de la SRM, SRG_{IRR} y SRG_{DEP} y tiempos de paso de la nube a diferentes distancias del origen del accidente.

Distancia al origen del accidente (m)	Conc. Máx. SRM (mg/m^3)	Tiempos de paso (min)	Conc. Máx. SRG_{IRR} (mg/m^3)	Conc. Máx. SRG_{DEP} (mg/m^3)
50	21300	28	18100	9160
100	7200	28	6120	3100
150	3680	28	3130	1580
200	2330	28	1980	1000
500	540	29	456	230
1000	150	30	127	64
1300	87	32	74	37
1500	65	32	55	28
2000	36	33	30	15
2500	22	34	19	9.6
3000	15	37	13	6.5
3500	11	37	9.1	4.6
4000	8	38	6.8	3.4
4500	6.1	39	5.2	2.6
5000	4.8	41	4.1	2.1
5500	3.9	42	3.3	1.7
6000	3.2	43	2.7	1.4
6500	2.6	43	2.2	1.1
7000	2.2	43	1.9	1.0

Dicha tabla se completa con las concentraciones máximas de los dos grupos de isoefectos (irritantes y depresores de SNC) obtenidas mediante la siguiente ecuación:

$$C_{SRJ,max,d} = \sum_{i=1}^{i=J} X_i C_{SRM,max,d} = C_{SRM,max,d} X_j \quad (\text{Ec. IV.2})$$

donde:

$C_{SRJ,max,d}$: Concentración máxima del grupo de componentes J que provoca un determinado isoefecto, a una distancia d del origen de la emisión.

$C_{SRM,max,d}$: Concentración máxima de la SRM, a una distancia d del origen de la emisión.

$X_J = \sum_{i=1}^{i=J} X_i$: Fracción másica de los J componentes del grupo de isoefecto evaluado, que se supone invariable a lo largo del recorrido de la nube.

Conforme se obtienen las concentraciones máximas de los grupos de isoefectos se comparan con sus respectivos valores límite medios hasta que se igualen. Este proceso iterativo está indicado en la figura IV.2.

Para limitar la citada iteración se recomienda utilizar el procedimiento gráfico indicado en la figura IV.4 donde se representan las "curvas características" correspondientes a los valores límite medios – tiempos de exposición (figura IV.1) y las concentraciones máximas – tiempos de paso de los grupos de efectos de la tabla IV.6. Los puntos de corte de la "característica de cada grupo" con las dos "características de los valores límite" (para alerta e intervención)

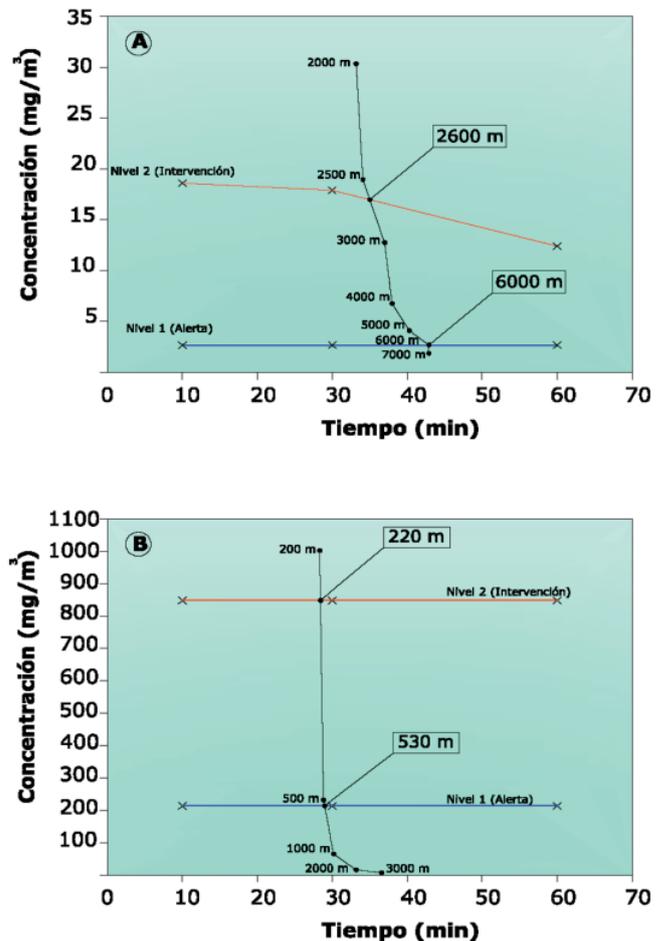


Figura IV.4. Determinación de las ZOP mediante las curvas características de los grupos de isoefectos y de los correspondientes valores límites. A: irritantes y B: depresores del SNC.

permite determinar los alcances máximos de las ZOP, que son los indicados en la tabla IV.7.

Como se observa en la tabla IV.7 el grupo de efecto irritante es el que determina el mayor alcance y, por consiguiente, es el que define las ZOP finales. El cloro y el cloruro de hidrógeno son las sustancias de mayor influencia.

Tabla IV.7. Zonas objeto de planificación (intervención y alerta) para el ejemplo propuesto.

ZOP	Distancias de las ZOP, m	
	Grupo de irritantes	Grupo de presores SNC
Zona de intervención	2600	220
Zona de alerta	6000	530

ACRÓNIMOS

ACGIH:	American Conference of Governmental Industrial Hygienists.
AEGL:	Acute Exposure Guideline Levels.
AICHe:	Center for Chemical Process Safety.
ALOHA:	Areal Locations of Hazardous Atmospheres.
ATSDR:	Agency for Toxic Substances and Disease Registry.»
BINWOE:	Binary Weight Of Evidence.
DOE:	Department Of Energy.
EPA:	Environmental Protection Agency.
ERPG:	Emergency Response Planning Guidelines.
HCN:	Health Code Number.
HI:	Hazard Index.
HQ:	Hazard Quotient.
IDLH:	Immediately Dangerous to Life or Health.
INSHT:	Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo.
NAS:	National Academy of Sciences.
NIOSH:	National Institute for Occupational Safety and Health.
NRC:	National Research Council.
OCDE:	Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos.
OSHA:	Occupational Safety and Health Administration.
PCB:	PolyChlorinated Biphenyls.
PCDD:	PolyChlorinated DibenzoDioxins.
PCDF:	PolyChlorinated DibenzoFurans.
PEL:	Permissible Exposure Limit.
SCAPA:	Subcommittee on Consequence Assessment and Protective Actions.
SRM:	Sustancia Representativa de la Mezcla.
TEEL:	Temporary Emergency Exposure Limit.
TEF:	Toxic Equivalency Factors.
TNO:	Netherlands Organisation for Applied Scientific Research.
TTD:	Target-organ Toxicity Dose.
WOE:	Weight Of Evidence.
ZOP:	Zonas Objeto de Planificación.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Real Decreto 1196/2003, de 19 de septiembre, por el que se aprueba la Directriz básica de protección civil para el control y planificación ante el riesgo de accidentes graves en los que intervienen sustancias peligrosas.
- [2] ALOHA. Version 5.4.2. Environmental Protection Agency (EPA) and Emergency Response Division (NOAA). 2011.
- [3] Yang, R.; Teuschler, L.; Klaunig, J.; Carney, E.; Chambers, J.; Connolly, R.; Gennings, C.; Giesy, J.; Hertzberg, R.; Klaassen, C.; Kodell, R.; Paustenbach, D. Support of science-based decisions concerning the evaluation of the toxicology of mixtures: A new beginning. *Regulatory Toxicol. Pharmacol.* 2002. 36:34-39.
- [4] Mumtaz, M.M.; Ruiz, P.; DeRosa, C.T. *Toxicity assessment of unintentional exposure to multiple chemicals.* *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 2007. 223, pp. 104-113.
- [5] OCDE 1994. Accidentes químicos: aspectos relativos a la salud. Guía para la preparación y respuesta /OCDE, PNUMA-CAP/IMA, OMS-ECEH-Washington, D.C. 1994. Capítulo 5.
- [6] Teuschler, L. K. *Deciding which chemical mixtures risk assessment methods work best for what mixtures.* *Toxicology and applied pharmacology.* 2007. 223(2):139-47.
- [7] McCarty, L.S.; Borget, C.J. *Review of the toxicity of chemical mixtures: Theory, policy and regulatory practice.* *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 2006. 45: 119-143.
- [8] EPA. Technical support document on health risk assessment of chemical mixtures. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development. 1990. EPA/600/8-90/064.
- [9] EPA. Supplementary guidance for conducting health risk assessment of chemical mixtures. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency, Risk Assessment Forum. 2000. EPA/630R-00/002.
- [10] Hertzberg R.C.; Rice G. y Teuschler L.K. *Methods for health risk assessment of combustion mixtures.* En: Roberts S.; Teaf C.; Bean J., eds. Hazardous waste incineration: evaluating the human health and environmental risks. Boca Raton, FL: CRC Press 1998. 105-148.
- [11] Mumtaz, M.M.; Hertzberg, R.C. *The status of interactions in risk assessment of chemicals.* En: Saxena, J. (Ed.), Hazard Assessment of Chemicals. Taylor and Francis, London, UK, 1993. pp.47-49.
- [12] EPA. US. Environmental Protection Agency. *Guidelines for the Health Risk Assessment of Chemical Mixtures.* Federal Register. 1986. 51(185):34014-34025.
- [13] ATSDR. *Guidance Manual for the Assessment of Joint Toxic Action of Chemical Mixtures.* U.S. Department of Health and Human Services. Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Division of Toxicology. 2004a.
- [14] Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. Ministerio de Trabajo e inmigración. <http://www.insht.es/portal/site/Insht/>
- [15] ACGIH. *2000 TLV and BEIs. Threshold limit values for chemical substances and physical agents and biological exposures indices.* American Conference of Governmental Industrial Hygienists. Cincinnati, OH. 2000. pp: 80-82.
- [16] NIOSH. *Criteria for a recommended standard for occupational exposure to methylene chloride.* Cincinnati, OH: National Institute for Occupational Safety and Health. 1976. pp: 91-99.
- [17] OSHA. 29 CFR 1910. 1000, *Air contaminants; Rule.* 1993. *Fed. Reg.* 58 (124) (1993), pp. 35338-35351.
- [18] Bliss Cl. *The toxicity of poisons applied jointly.* *Ann. Appl. Biol.* 1939. (26):585-615.
- [19] Finney D.J. *Probit analysis.* 3rd ed. Cambridge University Press. 1971.232-262.

- [20] Plackett, R.L.; Hewlett, P.S. *Quantal responses to mixtures of poisons*. J.R. Statist. 1952. Soc. B 14, 141-54. En: Plackett, R.L. and Hewlett, P.S.A. Comparison of two approaches to the construction of models for quantal responses to mixtures of drugs. 1967. 23(1). 27-44.
- [21] Svendsgaard, D.J.; Hertzberg, R.C. *Statistical methods for the toxicological evaluation of the additivity assumption as used in the Environmental Protection Agency Chemical Mixture Risk Assessment Guidelines*. In: Yang, R.S.H (Ed.), *Toxicology of Chemical Mixtures. Case Studies, Mechanisms and Novel Approaches* Academic Press, San Diego, CA, 1994. pp. 599-642.
- [22] Omae, K. (Chairperson). Recommendation of occupational exposure limits J. Occup. Health. 2006. (48). 290-306.
- [23] NAS: *Water quality criteria*. Section III-Freshwater aquatic life and wildlife: Mixtures for two or more toxicants. National Academy of Sciences, National Academy of Engineering. 1974. NTIS PB-236199,ii-xix,1-4,106-108, 122-123.
- [24] NRC. *Mixtures*. In: *Drinking water and health*. National Academy of Sciences, National Research Council, Safe Drinking Water Committee. Washington, DC: National Academy Press.1989. 9. 93-107, 121-132, 168-170.
- [25] Mumtaz M.M.; Durkin P.R. *A weight-of-evidence approach for assessing interactions in chemical mixtures*. Ind. Health 1992. (8).377-406.
- [26] Mumtaz, M.M.; De Rosa, C.T.; Durkin, P.R. *Approaches and challenges in risk assessments of chemical mixtures*. In: Yang RSH.,ed. *Toxicology of chemical mixtures: Case studies, mechanisms and novel approaches*. Academic Press, New York. 1994a. 565-597.
- [27] Ahlborg, U.G.; Beching G.C.; Birnbaum, L.S. et al. *Toxic equivalency factors for dioxin-like PCBs*. Report on a WHO-ECEH and IPCS consultation. Chemosphere. 1994. (28).1049-1067.
- [28] ATDSR. Toxicological profile for chlorinated dibenzo-p-dioxins. Atlanta., GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 1998b.
- [29] Safe, S. *Hazard and risk assessment of chemical mixtures using the toxic equivalency factor approach*. Environ. Health Perspect. 1998.106 (Suppl.4), 1051-1058.
- [30] Van den Berg, M.; Birnbaum, L.; Bosveld, A.T.C., et al. *Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife*. Environ. Health Perspect. 1998. 106 (12), 775-792.
- [31] Reglamento (CE) nº 1272/2008, del Parlamento y del Consejo, de 16 de diciembre de 2008 sobre clasificación, etiquetado y envasado de sustancias y mezclas, y por el que se modifican y derogan las directivas 67/548/CEE y 1999/45/CE y se modifica el Reglamento (CE) núm. 1907/2006 (REACH).
- [32] Craig D.K.; Baskett, R.L.; Davis, J.S.; Dukes, L.; Hansen D.J., Petrocchi A.J., Powell T.J.; Sutherland, P.J. y Tuccinardi T.E. *Recommended Default Methodology for Analysis of Airborne Exposures to Mixtures of Chemicals in Emergencies*. Chemical Mixtures Working Group, DOE's Subcommittee on Consequence Assessment and Protective Actions (SCAPA). 1999.
- [33] NIOSH. Pocket Guide to Chemical Hazards. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Centers for Disease Control, National Institute for Occupational Safety and Health, DHHS (NIOSH). 2005. Publication No. 2005-149.
- [34] Lees, F. *Loss Prevention in the Process Industries*. Butterworth Heinemann, 2001.
- [35] Casal, J. *Evaluation of the Effects and Consequences of Mayor Accidents in Industrial Plants*. Elsevier, 2008.
- [36] Santamaría, JM; Braña, PA. *Análisis y Reducción de Riesgos en la Industria Química*. Fundación MAPFRE, 1994.
- [37] TNO. Committee for the Prevention of Disasters. Methods for The Calculation of Physical Effects. "Yellow Book", 2005.
- [38] *Guidelines for Consequence Analysis of Chemical Releases*. Center for Chemical Process Safety (AIChE). 1999.
- [39] Hanna, SR; Drivas P.J. *Guidelines for use of Vapor Cloud Dispersion Models*. Center for Chemical Process Safety (AIChE), 1989.
- [40] *Guía técnica: Zonas de Planificación para Accidentes Graves de Tipo Tóxico (en el ámbito del Real Decreto 1254/99 [Seveso II])*. Dirección General de Protección Civil. Ministerio del Interior. 2003.
- [41] Purser, D.A. *Toxic hazard from fires: A simple assessment method*. Toxicology Letters, 1992, (64-65) 247-255.
- [42] Babrauskas, V. *Toxic hazard from fires: A simple assessment method*. Fire Safety Journal, 1993, (20) 1-14.
- [43] Anderson, P. *Evaluation and Mitigation of Industrial Fire Hazards*. Lund University, 1997.
- [44] Stec, A A; Hull, TR. *Fire Toxicity*. University of Central Lancashire, 2010.
- [45] Christmann, W; Kasiske, D; Klöppel, K.D; Pastscht, H; Rotard, W. *Combustion of Polyvinyl Chloride -An Important Source for the Formation of PCDD/PCDF*. Chemosphere 19, 1989, (1-6) 387-392.
- [46] Theisen, J; Funcke, W; Balfanz, E; König, J. *Determination of PCDFs and PCDDs in fire accidents and laboratory combustion test involving PVC-containing materials*. Chemosphere, 1989, (1-6) 423-428.
- [47] Mansson, M; Dahlberg, M; Blomqvist, P; Rydeman, A. *Combustion of Chemical Substances: Fire Characteristics and Smoke Gas Components in Large-Scale Experiments*. SP Swedish National Testing and Research Institute, 1995.
- [48] Vikelsøe, J; Johansen, E. *Estimation of Dioxin Emission from Fires in Chemicals*. Chemosphere, 2000, (40) 165-175.
- [49] Katami, T; Yasuhara, A; Kazuokuda, T; Shibamoto, T. *Formation of PCDDs, PCDFs and Coplanar PCBs from Polyvinyl Chloride during Combustion in an Incinerator*. Environ. Sci. Technol, 2002, (36) 1320-1324.
- [50] Zhu, H.M.; Jiang, X.G; Yan, J.H; Chi, Y; Cen, K.F. *TG-FTIR Analysis of PVC Thermal Degradation and HCl Removal*. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 2008, (82) 1-9.
- [51] Valavanidis, A.; Iliopoulos, N; Gotsis, G; Fiotakis, K. *Persistent Free Radicals, Heavy Metals and PAHs Generated in Particulate Soot Emissions and Residue Ash from Controlled Combustion of Common Types of Plastics*. Journal of Hazardous Materials, 2008, (156) 277-284.
- [52] Smith-Hansen, L. *Toxic Hazards from Chemical Warehouse Fires*. Riso National Laboratory, 1994.
- [53] Jørgensen, KH; Smith-Hansen, L. *Flash Pyrolysis and DIN 53436 Experiments*. Riso National Laboratory, 1995.
- [54] Markert, F. *Results for CNBA and TMTM Combustion in a DIN Furnace*. Riso National Laboratory, 1996.
- [55] EFFECTSPLUS. Version 5.5. TNO Safety Software. 2003.
- [56] Perry, R.H; Chilton, C.H. *Chemical Engineer's Handbook*. 5th ed. Mc-Graw-Hill. New York. 1973.
- [57] Cloro. Ficha Internacional de Seguridad Química. <http://www.insht.es>. Fecha de consulta: mayo 2011.
- [58] 1,2 dicloroetano. Ficha Internacional de Seguridad Química. <http://www.insht.es>. Fecha de consulta: mayo 2011.

- [59] Tetracloroetileno. Ficha Internacional de Seguridad Química. <http://www.insht.es>. Fecha de consulta: mayo 2011.
- [60] Tetracloruro de carbono. Ficha Internacional de Seguridad Química. <http://www.insht.es>. Fecha de consulta: mayo 2011.
- [61] Cloruro de hidrógeno. Ficha Internacional de Seguridad Química. <http://www.insht.es>. Fecha de consulta: mayo 2011.
- [62] AEGL values. Environmental Protection Agency. USA <http://www.epa.gov/opptintr/aegl/pubs/chemlist.htm>. Última revisión: octubre 2010.
- [63] AEGL, ERPG, TEEL values. Subcommittee on Consequence Assessment and Protective Actions (SCAPA). <http://orise.orau.gov/emi/scapa/chem-pacs-teels/default.htm> Última revisión: septiembre de 2010.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a FUNDACIÓN MAPFRE la Ayuda a la Investigación recibida que ha propiciado la publicación de varios artículos sobre la incidencia tóxica de mezclas multicomponentes en aire, que se han reunido en esta monografía.

Los autores quieren agradecer también la participación en este trabajo de los integrantes del Grupo de Seguridad e Higiene en la Industria de la Universidad de Murcia, especialmente a los profesores Agustín Miñana, José Ruiz, al Doctor Francisco José Ruiz Boada y a los investigadores Daniel Palacios, Teresa de Jesús Sánchez, Victoria Mínguez, Pablo García y Borja Giménez.

Conflicto de intereses

Los autores hemos recibido ayuda económica de FUNDACIÓN MAPFRE para la realización de este proyecto. No hemos firmado ningún acuerdo por el que vayamos a recibir beneficios u honorarios por parte de alguna entidad comercial o de FUNDACIÓN MAPFRE.