

dr **Tomasz WĘSIERSKI**
Zastępca Dyrektora CNBOP
ds. naukowo-badawczych

FUNKCJE PROBITOWE JAKO NARZĘDZIE OCENY SKUTKÓW UWOLNIENIA NIEBEZPIECZNYCH SUBSTANCJI CHEMICZNYCH. SYMULACJA OBLICZEŃ DLA UWOLNIENIA SIĘ GAZOWEGO CHLORU.

**Probit functions as a tool to determine results of release dangerous
chemicals. Simulation for chlorine gas release.**

Streszczenie

Popularnym narzędziem stosowanym w celu określenia prawdopodobieństwa wystąpienia urazów ponoszonych w skutek działania bodźców zewnętrznych jest wykorzystanie funkcji probitowych [1]. Modelowanie tego typu można wykorzystać do obliczenia prawdopodobieństwa nie tylko uwolnienia substancji niebezpiecznych, ale również efektów związanych z działaniem strumienia cieplnego czy też fali ciśnieniowej. Warunkiem stosowania odpowiednich funkcji jest istnienie odpowiedniej bazy literaturowej i doświadczalnej o rozkładach statystycznych wiążących prawdopodobieństwo obrażeń z całkowitą wielkością przyjętej dawki. Należy jednak zauważyć, iż otrzymana wartość określa nam jedynie prawdopodobieństwo wystąpienia danego skutku, gdyż u organizmów żywych, nawet tego samego gatunku, ze względu na ich zróżnicowanie osobnicze może wystąpić cały szereg zachodzących skutków. Niniejszy artykuł przedstawia metodykę obliczeń prawdopodobieństwa zajścia wypadku śmiertelnego dla człowieka poddanego ekspozycji chmury gazowego chloru. Pierwsza część symulacji obejmuje przejście chmury chloru o zmiennym stężeniu. Druga część artykułu obejmuje symulację dla stałego stężenia gazu. Na końcu zestawiono wykresy zależności procentu zgonów w funkcji ładunku toksycznego oraz w funkcji stężenia dla różnych krzywych czasowych. Należy zauważyć, iż zwłaszcza ostatni typ analizy stałostężeniowej wart jest stabelaryzowania również dla innych substancji, celem łatwej i szybkiej analizy zdarzeń przez odpowiednio przeszkoloną osobę dowodzącą akcją ratowniczą.

Summary

Probit functions are very popular tool used to determine probability of failure as a consequence of external stimuli [1]. This type of modeling can be used to determine the failure's probability for dangerous substances, heat flux, pressure wave and et cetera. For using this kind of modeling existence of available probability literature and experimental database is necessary especially connecting failure's probability with total dose. It should be noted that received value determine us only the probability of the effect because of the large

variation between individuals of the same species. This article presents methodology of determining the probability of casualties for humans exposed to cloud of chlorine gas. The first part of the simulation concerns thoroughfare of chlorine gas of variable concentration and the second part concerns constant concentration. Finally graphs of percentage of casualties in function of toxic charge and as a function of concentration for different times were set together. It is worth mentioning, that especially this last model of analysis (for constant concentration of gas) is worth presenting in the form of a table for another substances to easy and fast use by appropriately trained people (especially commanders of the rescue).

Słowa kluczowe: chlor, funkcje probitowe, substancje chemiczne;

Key words: chloride, profit functions, chemicals.

Wstęp

Analiza niebezpieczeństwa związana z uwolnieniem gazowego chloru nie jest poruszana w tym artykule przypadkowo, gdyż chlor ze względu na swoje właściwości toksyczne oraz wielkość jego zastosowania przemysłowego i przewozów stanowi poważne zagrożenie w przypadku jego uwolnienia. Stąd też analiza wykonana na przykładzie tego związku wydaje się jak najbardziej właściwa.

Informacje toksykologiczne

Chlor jest substancją toksyczną działająca drażniąco oraz dusząco. W zetknięciu z wilgotną powierzchnią błon śluzowych tworzą się między innymi takie substancje jak kwas podchlorawy (HClO) oraz chlorowodór (HCl). Na skutek reakcji z tkanką powstają również inne związki chlorowcopochodne wywierające silne działanie toksyczne. Działanie na oczy powoduje ich ból, łzawienie aż do uszkodzenia rogówki włącznie. Wywołuje ból gardła, napady kaszlu a w przypadku dostatecznie wysokich stężeń obrzęk płuc, zatrzymanie akcji serca a w konsekwencji śmierć. Wartości progowe dla chloru przedstawione są w tabeli 1:

Tabela 1.

Wybrane wartości progowe dla chloru [1,2,3]

(w nawiasach w kolumnie 2 oraz 3 podano czasy ekspozycji podczas badania.)

Parametr	Stężenie / mg · m⁻³	Stężenie / ppm
LC ₅₀ (szczur, inhalacja)	407 (1 h)	140 (1 h)
LC ₅₀ (człowiek, inhalacja)	1250 (10 min)	430 (10 min)
LCL ₀ (człowiek, inhalacja)	2530 (30 min)	871 (30 min)
NDS	1,5	0,5
NDSCh	9	3

ERPG-1	3	1
ERPG-2	9	3
ERPG-3	59	20
IDLH	30	10
EEGL	9	3
TLV – STEL	3	1

Funkcja probitowa jako właściwe narzędzie analizy

Funkcje probitowe [4,5] są jednym z typów modeli stosowanych w celu określenia skutków ponoszonych przez ludzi w przypadku wystąpienia czynnika szkodliwego, którym może być fala ciśnieniowa, strumień ciepła czy też oddziaływanie niebezpiecznej substancji chemicznej.

Równanie probitu ma następującą postać:

$$P_r = A + B \ln(L)$$

przy czym:

P_r - funkcja probitowa będąca miarą procentową ludzi, którzy w wyniku ekspozycji na dany typ obciążenia doznają uszkodzenia opisanego daną funkcją probitową;

A - stała równania probitowego zależna od typu urazu oraz rodzaju obciążenia;

B - stała równania probitowego zależna od typu obciążenia;

L - obciążenie (dawka, ładunek obciążający).

Wartość ładunku obciążającego (w naszym konkretnym przypadku wartość ładunku toksycznego) otrzymuje się ze wzoru:

$$L = \int_0^t c(t)^N dt$$

gdzie:

N - stała równania probitowego charakterystyczna dla danego rodzaju substancji;

c – stężenie w środku chmury w przypadku uwolnienia chwilowego lub też stężeniem wzdłuż linii środkowej chmury dla uwolnienia ciągłego.

Jak widać z powyższego wzoru, w przypadku uwolnienia, przy którym stężenie substancji zawartej w chmurze toksycznej ulega zmianie, ładunek toksyczny wyrażony jest całką w granicach od 0 do t, gdzie granice całkowania określają nam czas przejścia chmury w minutach nad punktem, w którym prowadzimy pomiar. Funkcja podcałkowa natomiast wyraża nam stężenie zależne od czasu, podniesione do potęgi stałej równania probitowego N.

W przypadku gdy N równa się 1, ładunek toksyczny można bardzo prosto wyliczyć metodą graficzną przez wyliczenie powierzchni pod krzywą dla funkcji stężenia od czasu $c(t)$. Dla N różnego od 1 należy wpięrcw podnieść funkcję $c(t)$ do potęgi N .

Dla stałej wartości stężenia ładunek toksyczny oblicza się prosto przez wyliczenie iloczynu czasu przejścia chmury razy wartość ładunku podniesioną do potęgi N .

Wartość stężenia wyraża się w ppm. W przypadku gdy dysponujemy wartościami podanymi w mg/m^3 można dokonać łatwej transformacji jednostek poprzez zastosowanie równania:

$$c_{ppm} = \frac{c_{\text{mg}/\text{m}^3} \cdot V_{\text{mol}}}{M_{\text{cz}}}$$

przy czym;

c_{ppm} – stężenie wyrażone w ppm;

c_{mg/m^3} – stężenie wyrażone w mg/m^3 ;

V_{mol} – objętość molowa gazu w zadanych warunkach ciśnienia i temperatury. W warunkach normalnych wartość ta zwana objętością Avogadro wynosi $22,4 \text{ dm}^3$ natomiast w warunkach standardowych $24,45 \text{ dm}^3$.

Dla stałej prędkości wiatru (v) wyrażonej w m/s oraz korzystając ze wzoru na ruch jednostajny, czas przejścia chmury o promieniu r wyrażony w minutach wynosi:

$$t = \frac{r}{30v}$$

Po uzyskaniu informacji na temat ładunku toksycznego oraz wyliczeniu wartości probitu należy oszacować wartość procentu jaka charakteryzuje nasze zdarzenie. W tym celu warto skorzystać z tabeli zamiany miar procentowych na wartość określoną funkcją probitową (tabela 2)

Tabela 2.

Tabela przelicznika miar procentowych na wartość funkcji probitowej [1]

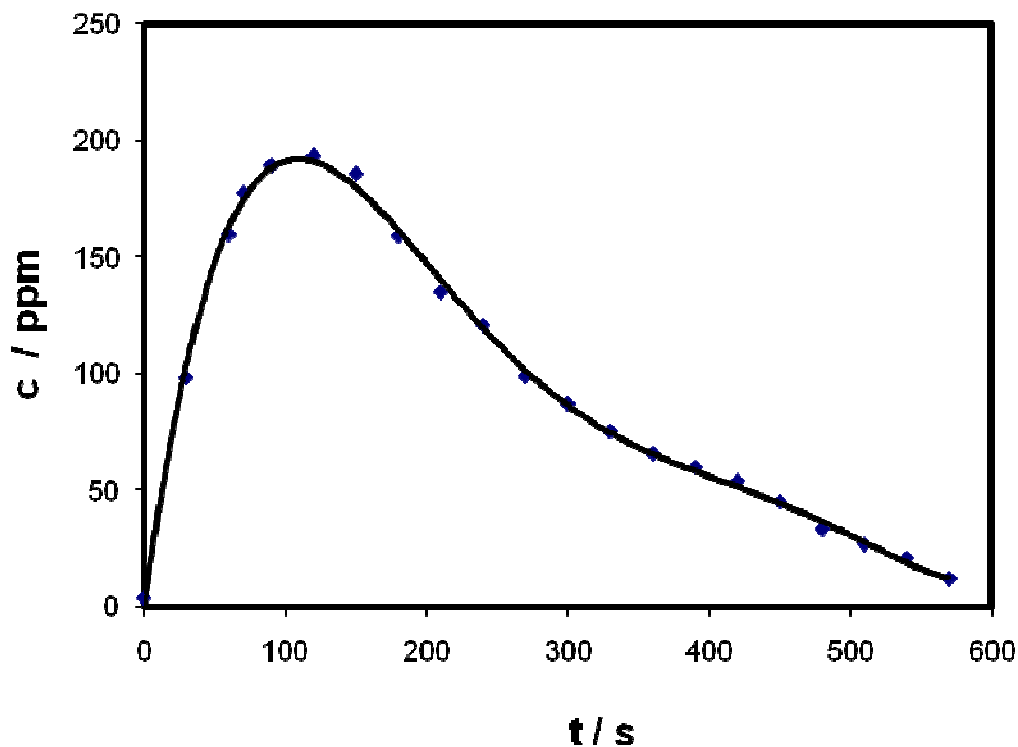
%	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	-	2,67	2,95	3,12	3,25	3,36	3,45	3,52	3,59	3,66
10	3,72	3,77	3,82	3,87	3,92	3,96	4,01	4,05	4,08	4,12
20	4,16	4,19	4,23	4,26	4,29	4,33	4,36	4,39	4,42	4,45
30	4,48	4,50	4,53	4,56	4,59	4,61	4,64	4,67	4,69	4,72
40	4,75	4,77	4,80	4,82	4,85	4,87	4,90	4,92	4,95	4,97
50	5,00	5,03	5,05	5,08	5,10	5,13	5,15	5,18	5,20	5,23
60	5,25	5,28	5,31	5,33	5,36	5,39	5,41	5,44	5,47	5,50
70	5,52	5,55	5,58	5,61	5,64	5,67	5,71	5,74	5,77	5,81
80	5,84	5,88	5,92	5,95	5,99	6,04	6,08	6,13	6,18	6,23
90	6,28	6,34	6,41	6,48	6,55	6,64	6,75	6,88	7,05	7,33
99	7,33	7,37	7,41	7,46	7,51	7,58	7,65	7,75	7,88	8,09

Korzystanie z tabeli zostanie omówione na przykładzie analizy problemu poniżej.

Analiza probitowa chmury chloru

a. Stężenie chloru zmienne w czasie

Wyobraźmy sobie chmurę chloru dla której przejścia zarejestrowano zależność stężenia w funkcji czasu przedstawioną na rysunku 1. Szczegółowe dane przedstawiono w tabeli 3 (kolumna 1 – czas, kolumna 3 – stężenie).



Ryc. 1. Zależność stężenia chloru w funkcji czasu. Czas próbkowania; 20 s. Czas przejścia chmury: 10 minut (600 s)

Odczyt stężenia chloru następował co 20 sekund w przeciągu 10 minut. Prędkość wiatru wynosiła 3m/s. Przekształcając wzór na czas przejścia chmury promień obłoku toksycznego wynosi $r = 30vt = 900$ metrów. Przeprowadzając analizę warto zastosować następującą sekwencję działań:

1. transformacja czasu z sekund na minuty (kolumna 2);
2. wyznaczenie zależności $c(t)$ metodą regresji (funkcja dopasowania musi się charakteryzować wartością dopasowania R^2 jak najbliższą jedności);
3. analityczne wyznaczenie całki $\int_0^t c(t)^N dt$ lub też całkowanie graficzne zależności $c(t)^N$ (kolumna 4 – dopasowanie $c(t)^N$, kolumna 5 – sumowanie pola metodą trapezów)
4. określenie wartości probitu P_r dla szukanego urazu
5. odczytanie wartości procentu

Mając do dyspozycji program Excel warto jako funkcji dopasowania szukać równań wielomianowych. Dają one nam łatwą możliwość analitycznego wyliczenia całki jeśli N jest liczbą całkowitą.

Tabela 3.

Parametry uwolnienia chloru oraz stosowane przekształcenia

1	2	3	4	5
t	t	C	c(t) ^N	S _{tr}
[s]	[min]	[ppm]	[ppm] ^N	[ppm ^N ·min]
0	0,00	4	0	
30	0,50	98	10621	2655
60	1,00	160	25868	9122
90	1,50	190	34644	15128
120	2,00	194	35857	17625
150	2,50	186	31970	16957
180	3,00	159	25858	14457
210	3,50	135	19603	11365
240	4,00	121	14300	8476
270	4,50	99	10289	6147
300	5,00	87	7471	4440
330	5,50	75	5574	3261
360	6,00	66	4299	2468
390	6,50	60	3397	1924
420	7,00	54	2681	1520
450	7,50	45	2035	1179
480	8,00	33	1416	863
510	8,50	27	855	568
540	9,00	21	422	319
570	9,50	12	174	149
600	10,00	3	100	69
			L=∑S_{tr}=	118693

Kolumna 1 – czas w sekundach, kolumna 2 – czas w minutach, kolumna 3 – stężenie w ppm, kolumna 4 – wartość funkcji c(t)^N wyliczona dla czasów t po znalezieniu funkcji dopasowania c(t) i podniesieniu jej do potęgi N, kolumna 5 – sumowanie pola metodą trapezów. Wartość parametru N dla chloru wynosi 2.

Dla analizowanego przypadku ładunek po uwzględnieniu charakterystyki chloru (N=2) wynosi L=118693 ppm²min. Po wstawieniu reszty stałych równania probitowego charakteryzującego śmiertelność populacji dla chloru (A= -8,29, B=0,92) można otrzymać wartość probitu:

$$P_r = A + B \ln(L) = -8,29 + 0,92 \ln(118693) = 2,46$$

Korzystając z tabeli przelicznika miar procentowych na liczbę probitu otrzymana wartość wynosi poniżej 1 %. Tak więc oddziaływanie badanej chmury spowodowałaby śmierć mniej niż jednego procenta ludzi poddanych jej działaniu.

b. stężenie chloru stałe w czasie

Dla stałego stężenia chloru po podstawieniu odpowiednich stałych równania probitowego można otrzymać:

$$P_r = A + B \ln L = -8,29 + 0,92 \ln(L) = -8,29 + 0,92 \ln(c^2 t)$$

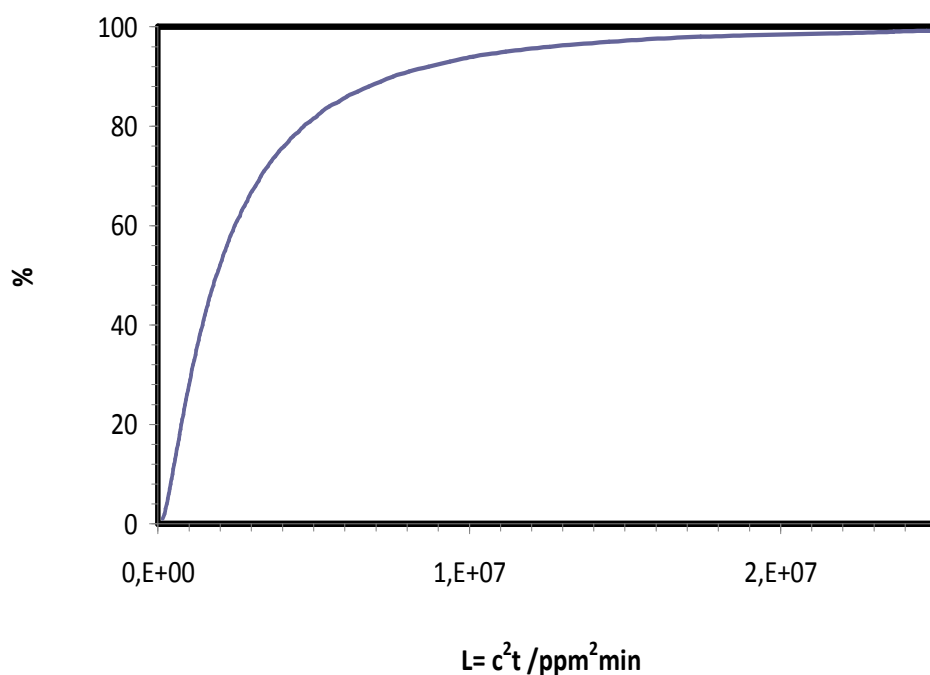
Tak więc, np. dla stężenia chloru równego co do wartości LC_{50} dla człowieka (430 ppm) utrzymującego się w czasie dziesięciu minut wartość probitu wynosi;

$$P_r = A + B \ln L = -8,29 + 0,92 \ln(1849000) = 5$$

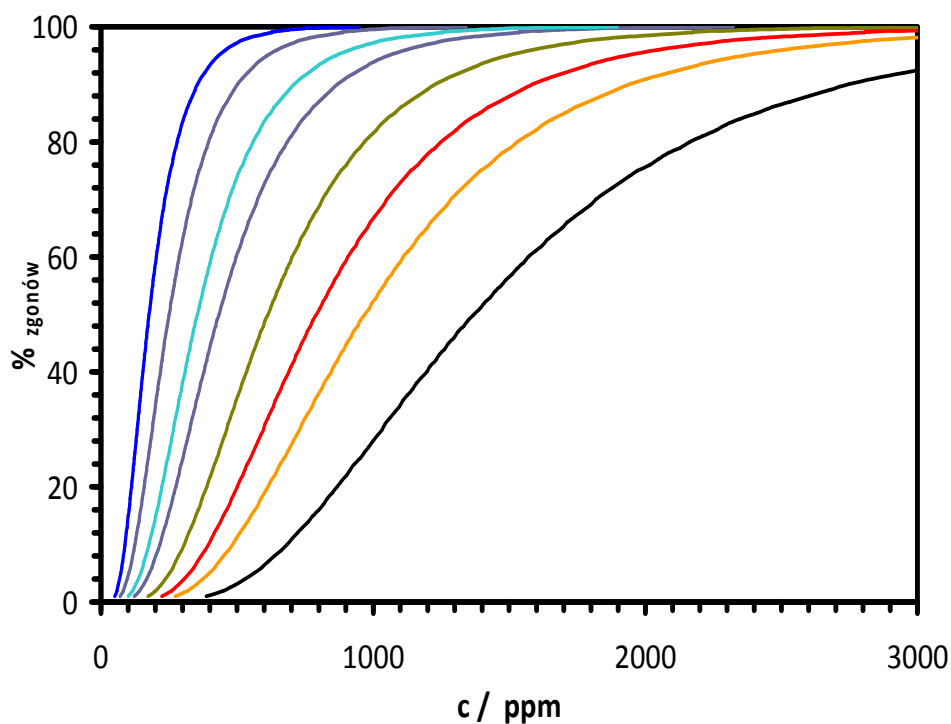
Korzystając z tabeli przelicznika miar procentowych na wartość probitu otrzymany procent wynosi 50. Tak więc oddziaływanie badanej chmury o stałym stężeniu chloru równym 430 ppm przez okres 10 minut spowodowałaby śmierć 50% ludzi objętej strefą jej działania. Oczywiście otrzymany wynik jest zgodny z definicją LC_{50} .

c. charakterystyka stężeniowa chloru

Wykorzystując równanie funkcji probitowej dla chloru oraz przelicznika miar procentowych na probit można przedstawić w zależności procentu populacji ludzi ulegającej śmiertelnemu zatruciu gazem w funkcji ładunku toksycznego (rys 2) oraz w funkcji stężenia dla różnych wartości czasu ekspozycji (rys 3). Analiza taka pozwala nam na łatwy odczyt parametrów z wykresu a zatem szybkie przewidzenie skutków uwolnienia.



Ryc. 2. Zależność procentu zgonów na skutek działania chloru w funkcji ładunku toksycznego



Ryc. 3. Wykres zależności procentu zgonów (śmiertelności) w funkcji stężenia chloru przy jego stałym stężeniu dla czasów ekspozycji równych 1. - 1 minuta 2. - 2 minuty 3. - 3 minuty 4. - 5 minut 5. - 10 minut 6. - 15 minut 7. - 30 minut 8. - 60 minut

Matematycznie ujęcie ładunku oraz stężenia chloru w funkcji probitu przedstawia się natomiast następująco:

$$L = c^2 t = \frac{P_r + 8,29}{0,92}$$
$$c = \sqrt{\frac{e^{\frac{P_r + 8,29}{0,92}}}{t}}$$

Probitowe ujęcie zależności jest jednak analitycznie zdecydowanie mniej użyteczne na miejscu akcji niż ujęcie procentowe przedstawione na wykresach 2 oraz 3.

Podsumowanie

Funkcje probitowe w prosty sposób umożliwiają nam określenie prawdopodobieństwa zajścia danego zdarzenia. W zależności od potrzeb modelowanie może objąć wyliczenie ładunku toksycznego chmury poprzez całkowanie funkcji stężenia w badanych ramach czasowych lub też w prostszym ujęciu przy stałym stężeniu ekspozycji proste podstawienie do wzoru funkcji probitowej. Dla dowolnej substancji dla której znane są parametry A, B oraz N możemy dokonać analizy we współrzędnych śmiertelności w funkcji stężenia dla dowolnie dobranych czasów ekspozycji. Dane przedstawione w ten sposób są łatwe do szybkiej analizy. Stworzenie bazy krzywych dla wybranych substancji byłoby wskazane aby móc łatwo przewidzieć skutki działania substancji toksycznej a zatem w odpowiedni sposób dobrać siły i środki potrzebne do zabezpieczenia miejsca zdarzenia. Niniejsze podejście mogłoby być jednym z ważnych elementów organizacji zarządzania strategicznego [6].

Literatura

1. Borysiewicz M., Furtek A., Potemski S., *Poradnik metod ocen ryzyka związanego z niebezpiecznymi instalacjami procesowymi*, Instytut Energii Atomowej Otwock – Świerk, 2000 r.;
2. *Karta charakterystyki substancji niebezpiecznej*, chlor MESSER Polska;
3. *Emergency Response Planning Guidelines*, American Industrial Hygiene Association, Current AIHA-ERPG Values (2009);

4. Manual A., *Techniques for assessing industrial hazards*, Word Bank Technical paper, No 55, 1988 r.;
5. Khan F. I., Abbasi S.A., *Techniques and methodologies for risk analysis in chemical process industries*, w: *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, Vol 11, Issue 4 (1998) s. 261 – 277;
6. Roguski E. W., Wróblewski D., *Diagnostyczna metoda oceny ryzyk i systemów reagowania POMRISC jako narzędzie programowania zmian doskonalących systemy bezpieczeństwa i ich monitorowania*, *Bezpieczeństwo i Technika Pożarnicza*, 04 /2008.