

LA DORIA S.P.A.
Via Nazionale, 320
Angri (SA)

**CARATTERIZZAZIONE CHIMICA DELLE ARIE EMESSE DALLA VASCA BIOLOGICA
DELL'IMPIANTO DI DEPURAZIONE INSTALLATO PRESSO LO STABILIMENTO DI
ANGRI (SA)**

DOC. OSM_054_14

Campagna di prelievi e misurazioni del 28 agosto 2014

1. Introduzione

In data 28 agosto 2014 è stata effettuata una campagna di prelievi per la caratterizzazione chimica, mediante GC/MS secondo metodo EPA TO-15:1999, delle arie emesse dalla vasca biologica dell'impianto di depurazione installato presso lo stabilimento di Anghi (SA).

L'analisi chimica eseguita ha inoltre consentito di calcolare la potenziale tossicità delle arie emesse dalla vasca oggetto della presente indagine, mediante calcolo del valore di Hazard Index.

2. Modalità di campionamento

Si è proceduto secondo metodica UNI EN 13725:2004 utilizzando una cappa di flusso e campionatore passivo e sacchetti in Nalophan del volume di 8 litri.

Il Nalophan garantisce la conservazione dei campioni di aria per almeno trenta ore e non altera l'odore dei campioni stessi.



Figura 1. Campionatore passivo e contenitore in nalophan

3. Tecniche analitiche e metodi impiegati

Caratterizzazione chimica mediante GC-MS

Per l'identificazione ed il dosaggio delle Sostanze Organiche Volatili (SOV) è stato impiegato un sistema GC-MS mod. 7890-5975 (Agilent Technologies) dotato di autocampionatore per fiale ULTRA 50:50 (Markes International) e termodesorbitor Unity2 (Markes International) e stazione di lavoro con programma di elaborazione e database spettrale Wiley/NIST da 500.000 spettri, installato nel Laboratorio di Analisi Strumentale del Polo Tecnologico di Pavia, applicando il metodo EPA TO-15:1999.



Figura 2. GC-MS 7890-5975 con Unity2 e ULTRA 50:50

Misurazione della concentrazione di ammoniaca e acido solfidrico

Le concentrazioni dell'ammoniaca (NH_3) e dell'acido solfidrico (H_2S) sono state misurate utilizzando lo strumento Draeger X-am 7000 (Dräger), la cui sensibilità è pari a 1 ppm. Le prove sono state eseguite presso il Laboratorio di Analisi Strumentale del Polo Tecnologico di Pavia, effettuando tre misurazioni per ogni campione di aria.



Figura 3. Draeger X-am 7000

Se la concentrazione di acido solfidrico (H_2S), misurata con Draeger X-am 7000, è risultata inferiore a 1 ppm, la determinazione è stata effettuata mediante analizzatore portatile Jerome (Arizona Instruments LLC) mod. 631-XE con tecnologia a foglia d'oro (LOQ = 0.003 ppm v/v). Le determinazioni sono effettuate presso il laboratorio di Analisi Strumentale del Polo Tecnologico di Pavia, analizzando in triplo ogni campione di aria.



Figura 4. Analizzatore portatile di H_2S Jerome 631-XE

4. Presentazione dei dati ottenuti

L'analisi chimica delle arie emesse dalla vasca biologica dell'impianto di depurazione installato presso lo stabilimento di Anghi (SA), ha dato i risultati riportati nella tabella seguente.

sostanze organiche volatili	vasca biologica (mg/m ³)
totali	0.5277
alogenoderivati	0.0227
azotati	0.0006
idrocarburi saturi	0.0856
idrocarburi insaturi	0.2270
idrocarburi aromatici	0.0719
ossigenati acidi	0.0156
ossigenati alcoli	0.0107
ossigenati aldeidi	0.0172
ossigenati chetoni	0.0664
ossigenati esteri	0.0035
altri ossigenati	0.0048
solforati tioli	< 0.0001
solforati tioeteri	0.0017

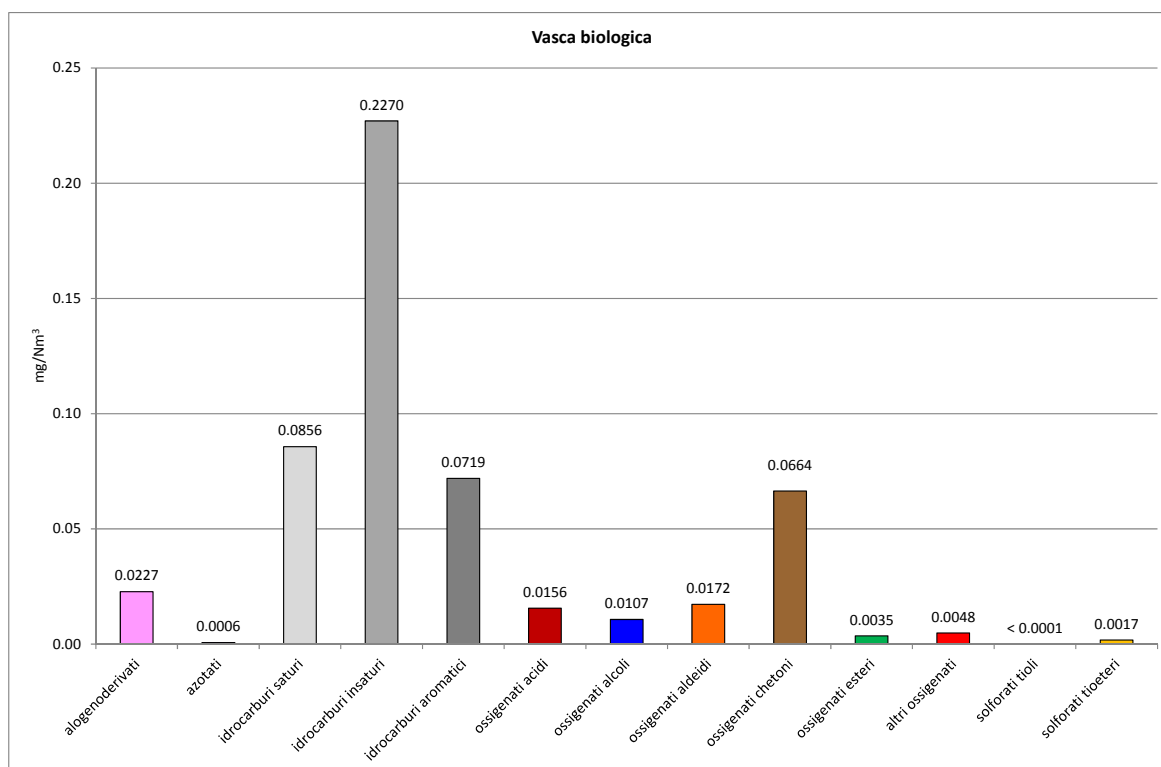


Figura 4. Istogramma riportante le classi di composti chimici

5. Valutazione tossicologica

La valutazione tossicologica delle emissioni presenta spesso aspetti di criticità, sia per la varietà e la numerosità delle sostanze emesse, sia per la scarsità di conoscenze circa gli effetti nocivi a lungo termine di molti inquinanti presenti ubiquitariamente.

Come è noto, gli aspetti tossicologici più studiati sono quelli che hanno portato alla definizione dei valori limite di soglia (TLV) per gli ambienti di lavoro, basati sul cosiddetto No Effect Level (NOEL); passare dai TLV-TWA (Time Weighted Average, medie pesate nel tempo) ai valori limite ambientali prevede, in assenza di studi specifici (es. per il benzene: concentrazione limite nell'ambiente = 5 µg/m³), l'impiego di un opportuno fattore cautelativo di sicurezza da applicare ai valori limite di soglia per gli ambienti di lavoro.

Un valore adatto, suggerito da molti studiosi, è un fattore 100, tale da tener conto che l'esposizione non è più limitata alle otto ore giornaliere per cinque giorni settimanali, bensì alle 24 ore di una settimana di sette giorni, e che gli esposti non sono necessariamente adulti validi ma possono essere anche bambini, persone anziane, donne incinte.

In questa indagine quindi è stato calcolato l'impatto tossicologico delle emissioni dei camini, oggetto della caratterizzazione chimica e olfattometrica, sommando il contributo di ciascuna sostanza identificata e quantificata; il contributo alla tossicità complessiva è stato calcolato facendo il rapporto tra la concentrazione rilevata e la concentrazione limite di soglia, ottenuta a sua volta dividendo per 100 il valore di TLV-TWA riportato sulle tabelle dell'ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists). La formula utilizzata per calcolare l'Hazard Index è riportata qui di seguito (per una miscela di n sostanze):

$$HI_{\text{ambiente esterno}} = \sum_{i=1}^n \frac{\text{concentrazione}_i}{\frac{TLV_i}{100}}$$

dove: i = concentrazione in aria del componente i -esimo (espressa in mg/Nm³);
TLV _{i} = valore limite di soglia del componente i -esimo (espresso in mg/Nm³);
100 = fattore tossicologico di sicurezza.

Per le sostanze non citate nelle tabelle è stato utilizzato il valore riportato per altri composti chimicamente simili, applicando nella scelta un criterio conservativo.

Il valore di riferimento per l'Hazard Index è l'unità: per garantire la non nocività di un'aria ambiente, la somma dei contributi delle singole sostanze deve essere inferiore a 1. Nel caso delle emissioni, invece, l'Hazard Index assume valori anche superiori, poiché si tratta di arie che non vengono respirate come tali, bensì subiscono fenomeni di diluizione e raggiungono il ricettore sensibile con valori di Hazard Index inferiori a 1.

Si riporta di seguito il dettaglio degli Hazard Index calcolati per le sostanze organiche volatili (SOV) ricercate. Il simbolo “-” indica che il fattore di tossicità dell'analita nel campione è inferiore 0.01.

OSMOTEC S.r.l.
Polo Tecnologico di Pavia

classe		composto	Fattore Tox
alogenoderivati	alifatici	1,2-dicloropropano	-
alogenoderivati	alifatici	diclorometano	-
alogenoderivati	aromatici	1,2-diclorobenzene	-
alogenoderivati	insaturi	tetracloroetilene	0.01
alogenoderivati	insaturi	tricloroetilene	-
azotati	ammine	trietilammina	-
azotati	ammine	trimetilammina	-
azotati	aromatici	piridina	-
azotati	nitrili	acetoneitrile	-
azotati	pirazine	2-etil-6-metilpirazina	-
azotati	pirazine	3,5-dietil-2-metilpirazina	-
azotati	pirazine	3,5-dimetil-2-etilpirazina	-
azotati	pirazine	3-etil-2,5-dimetilpirazina	-
azotati	pirazine	pirazina	-
idrocarburi	alicyclici	cicloesano	-
idrocarburi	alicyclici	metilciclopentano	-
idrocarburi	aromatici	1,2,3-trimetilbenzene	-
idrocarburi	aromatici	1,2,4-trimetilbenzene	0.01
idrocarburi	aromatici	1,3,5-trimetilbenzene	-
idrocarburi	aromatici	3-etil-o-xilene	-
idrocarburi	aromatici	4-etil-1,2-dimetilbenzene	-
idrocarburi	aromatici	benzene	0.70
idrocarburi	aromatici	dietilbenzene	-
idrocarburi	aromatici	etilbenzene	-
idrocarburi	aromatici	m cimene	-
idrocarburi	aromatici	m+p-xilene	-
idrocarburi	aromatici	metilpropilbenzene	-
idrocarburi	aromatici	m-etiltoluene	-
idrocarburi	aromatici	o-etiltoluene	-
idrocarburi	aromatici	o-xilene	-
idrocarburi	aromatici	p-cimene	-
idrocarburi	aromatici	p-etiltoluene	-
idrocarburi	aromatici	propilbenzene	-
idrocarburi	aromatici	stirene	-
idrocarburi	aromatici	tetrametilbenzene	-
idrocarburi	aromatici	toluene	0.01
idrocarburi	olefine	isoprene	0.01
idrocarburi	paraffine	2-metilpentano	-
idrocarburi	paraffine	3-metilpentano	-
idrocarburi	paraffine	decano	0.01
idrocarburi	paraffine	dodecano	0.01
idrocarburi	paraffine	eptano	-
idrocarburi	paraffine	esano	-
idrocarburi	paraffine	nonano	-
idrocarburi	paraffine	n-pentano	0.01
idrocarburi	paraffine	ottano	-
idrocarburi	paraffine	tetradecano	-
idrocarburi	paraffine	tridecano	0.01
idrocarburi	paraffine	undecano	-
idrocarburi	terpeni	alfa-pinene	0.36
idrocarburi	terpeni	beta-pinene	-
idrocarburi	terpeni	delta-3-carene	-

OSMOTECH S.r.l.
Polo Tecnologico di Pavia

idrocarburi	terpeni	gamma-terpinene	-
idrocarburi	terpeni	limonene	0.02
idrocarburi	terpeni	mircene	-
ossigenati	acidi	acido 2-metilbutirrico	-
ossigenati	acidi	acido acetico	0.03
ossigenati	acidi	acido butirrico	-
ossigenati	acidi	acido iso-butirrico	-
ossigenati	acidi	acido iso-caproico	-
ossigenati	acidi	acido iso-valerico	-
ossigenati	acidi	acido propionico	0.02
ossigenati	acidi	acido valerico	-
ossigenati	alcoli	2-butanolo	-
ossigenati	alcoli	2-butossietanolo	-
ossigenati	alcoli	2-metil-1-butanolo	-
ossigenati	alcoli	3-metilbutanolo	-
ossigenati	alcoli	etanolo	0.01
ossigenati	alcoli	etilenglicole	-
ossigenati	alcoli	iso-butanolo	-
ossigenati	alcoli	iso-propanolo	-
ossigenati	alcoli	mentolo	-
ossigenati	alcoli	n-butanolo	-
ossigenati	alcoli	propanolo	-
ossigenati	alcoli	ter-butanolo	-
ossigenati	aldeidi	2-metilbutanale	-
ossigenati	aldeidi	3-metilbutanale	-
ossigenati	aldeidi	acetaldeide	-
ossigenati	aldeidi	benzaldeide	-
ossigenati	aldeidi	butirraldeide	-
ossigenati	aldeidi	crotonaldeide	-
ossigenati	aldeidi	decanale	0.08
ossigenati	aldeidi	eptanale	-
ossigenati	aldeidi	esanale	-
ossigenati	aldeidi	iso-butirraldeide	-
ossigenati	aldeidi	nonanale	-
ossigenati	aldeidi	ottanale	-
ossigenati	aldeidi	pentanale	0.01
ossigenati	aldeidi	undecanale	-
ossigenati	aromatici	2-pentilfurano	-
ossigenati	chetoni	2-pentanone	-
ossigenati	chetoni	3-pentanone	-
ossigenati	chetoni	6-metil-5-epten-2-one	-
ossigenati	chetoni	acetoino	-
ossigenati	chetoni	acetone	-
ossigenati	chetoni	canfora	-
ossigenati	chetoni	cicloesanone	-
ossigenati	chetoni	metiletilchetone	0.01
ossigenati	chetoni	metilisobutilchetone	-
ossigenati	chetoni	metil-iso-propilchetone	-
ossigenati	esteri	acetato di butile	-
ossigenati	esteri	acetato di etile	-
ossigenati	esteri	acetato di iso-butile	-
ossigenati	esteri	butirrato di etile	-
ossigenati	esteri	iso-butirrato d'etile	-

OSMOTECH S.r.l.
Polo Tecnologico di Pavia

ossigenati	esteri	iso-valerato d'etile	-
ossigenati	esteri	iso-valerato di propile	-
ossigenati	eteri	2,4-dimetilfurano	-
ossigenati	eteri	2,5-dimetilfurano	-
ossigenati	eteri	2-etilfurano	-
ossigenati	eteri	2-metilfurano	-
ossigenati	eteri	3-metilfurano	0.01
ossigenati	eteri	metil diossolano	n.d.
ossigenati	eteri	metil-ter-butiletere	-
ossigenati	fenoli	fenolo	-
ossigenati	fenoli	p-cresolo	-
solforati	mercaptani	etilmercaptano	-
solforati	mercaptani	iso-butilmercaptano	-
solforati	mercaptani	iso-propilmercaptano	-
solforati	mercaptani	metilmercaptano	-
solforati	mercaptani	nbutilmercaptano	-
solforati	mercaptani	n-propilmercaptano	-
solforati	mercaptani	sec-butilmercaptano	-
solforati	mercaptani	ter-butilmercaptano	-
solforati	solfuri	dimetildisolfuro	-
solforati	solfuri	dimetilsolfuro	-
solforati	solfuri	dimetiltetrasolfuro	-
solforati	solfuri	dimetiltrisolfuro	-
solforati	solfuri	disolfuro di carbonio	-

HAZARD INDEX	1.33
alogenoderivati	0.01
azotati	-
idrocarburi saturi	0.04
idrocarburi insaturi	0.39
idrocarburi aromatici	0.72
ossigenati acidi	0.05
ossigenati alcoli	0.01
ossigenati aldeidi	0.09
ossigenati chetoni	0.01
ossigenati esteri	-
altri ossigenati	0.01
solforati tioli	-
solforati tioeteri	-

L'istogramma seguente riporta il profilo tossicologico del campione sottoposto ad analisi, per le seguenti sostanze organiche volatili (SOV) selezionate: benzene, dodecano, tridecano, alfa-pinene, limonene, acido acetico, acido propionico, decanale, pentanale, metiletilchetone, 3-metilfurano.

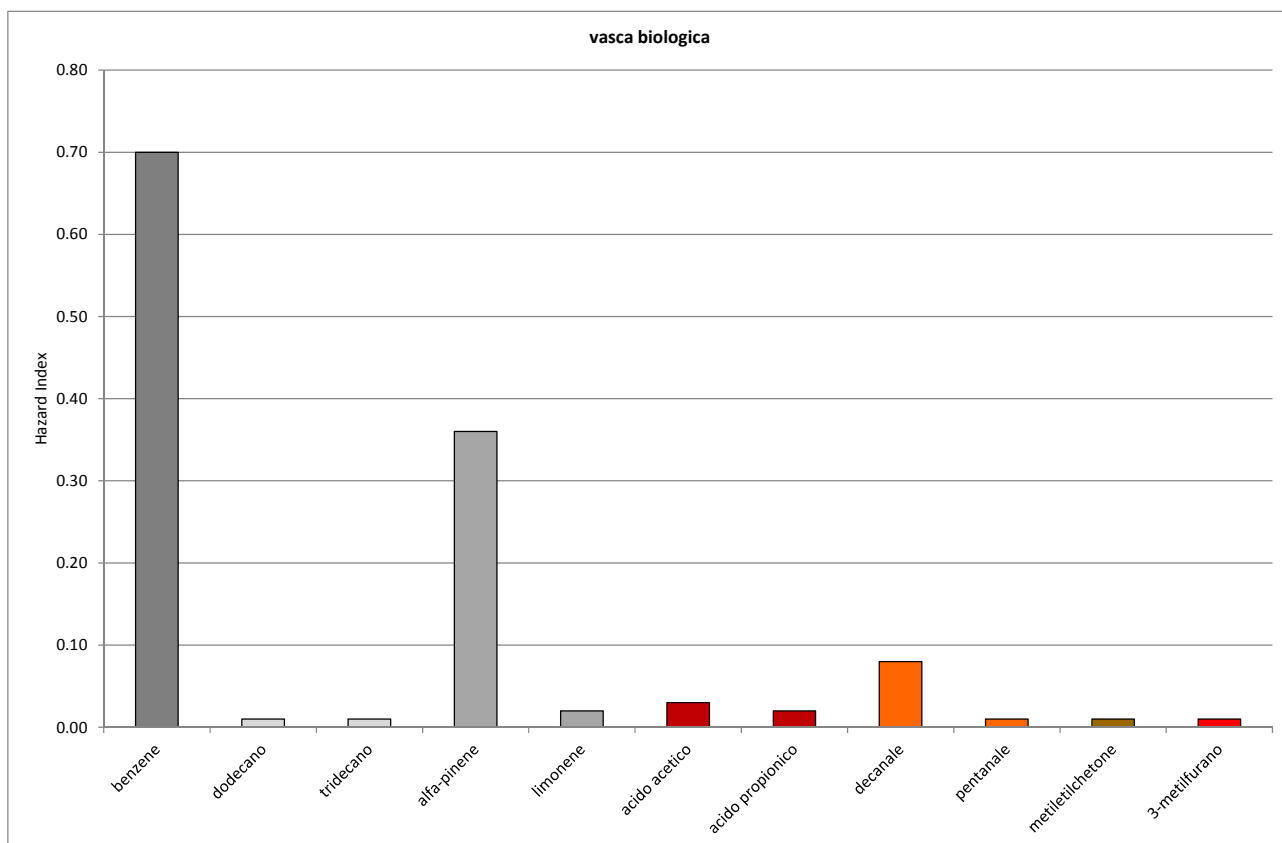


Figura 5. Profilo tossicologico dell'emissione "vasca biologica"

6. Valutazione dei risultati

L'analisi chimica eseguita sul campione di aria prelevato dalla vasca biologica dell'impianto di depurazione installato presso la stabilimento di Angri mostra risultati di poco superiori a quelli ottenuti nel luglio 2014: infatti, i composti organici maggiormente responsabili delle emissioni odorigene dei depuratori (composti amminici – azotati – e mercaptani – solforati tioli) sono presenti in concentrazione di poco superiore al limite di sensibilità (0.0001 mg/m^3).

Le sostanze organiche odorigene presenti sono essenzialmente aldeidi (acetaldeide, crotonaldeide, decanale, eptanale, esanale), ma in bassa concentrazione.

Si tratta pertanto di un'emissione poco odorigena, il cui impatto sui ricettori sensibili vicini non è significativo.

Anche dal punto di vista tossicologico, si può affermare che l'emissione in oggetto è poco significativa: infatti, l'indice tossicologico calcolato è pari a 1.33, valore che subisce una diluizione in corrispondenza dei ricettori, raggiungendo valori inferiori all'unità.

Pavia, 2 settembre 2014



Dott. Maurizio Benzo
Professore a Contratto
Albo Interprovinciale dei Chimici
della Lombardia n. 3054

7. Bibliografia

- EPA Compendium Method TO-15 (1999) – Determination Of Volatile Organic Compounds (VOCs) In Air Collected In Specially-Prepared Canisters and Analyzed By Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)
- "Measurement of Odor Threshold by Triangle Odor Bag Method" – Yoshio Nagata – Japan Environmental Sanitation Center

8. Allegati

- rapporto di prova n. 2373-01