

Lucchini S.p.A. – Stabilimento di Piombino

*DETERMINAZIONE MEDIANTE OLFATTOMETRIA
DINAMICA DELLA CONCENTRAZIONE DI ODORE
ASSOCIATA ALLE FASI DI LAVORAZIONE DA CUI
HANNO ORIGINE FENOMENI ODORIGENI*

INDICE

| | |
|--|----|
| Introduzione..... | 3 |
| 1. Selezione dei membri del gruppo di prova..... | 4 |
| 2. Individuazione delle sorgenti odorigene..... | 5 |
| 3. Campionamento, strumenti, materiali e precauzioni adottate..... | 10 |
| 4. Misurazione | 12 |
| 5. Risultati..... | 17 |

INTRODUZIONE

La presente relazione descrive gli esiti delle attività effettuate dalla scrivente Lucchini in risposta alla richiesta di integrazioni alla domanda di AIA formulata dal MATTM con nota Prot. DSA-2008-0012433 del 08/05/2008, che alla voce 52 (rif. allegato B26_1) riporta:

“Il gestore deve indicare, nell’ambito delle fasi di lavorazione da cui hanno origine fenomeni odorigeni, l’entità degli stessi, al variare della distanza dalla sorgente fino a coprire la zona di percettibilità, mediante misure ad hoc di concentrazione degli odori (si veda metodo UNI-EN 13725:2004). Risulta altresì necessario disporre di informazioni più dettagliate circa la sorgente odorigena a livello di apparecchiatura nell’ambito della operazione unitaria”.

Lo studio e le misurazioni eseguite sono state svolte prendendo come riferimento la norma UNI-EN 13725:2004, la quale specifica un metodo per la determinazione oggettiva della concentrazione di odore di un campione gassoso utilizzando l'olfattometria dinamica con esaminatori umani e la portata di odore emessa da sorgenti puntiformi, sorgenti superficiali con flusso indotto e sorgenti areali senza flusso indotto.

La concentrazione di odore dei campioni gassosi campionati è stata determinata presentando il campione a un gruppo di prova di soggetti umani, variando la concentrazione mediante diluizione con gas neutro (aria sintetica), al fine di determinare il fattore di diluizione alla soglia di rivelazione del 50%. La concentrazione di odore dei campioni esaminati è allora espressa come un multiplo di un'unità odorimetrica europea per metro cubo [ou_E/m^3] in condizioni normali per l'olfattometria.

La seguente relazione è così articolata:

- Selezione e vagliatura dei membri costituenti il gruppo di prova;
- Individuazione delle sorgenti odorogene;
- Campionamento, strumenti, materiali e precauzioni adottate;
- Misurazione;
- Risultati.

1. SELEZIONE DEI MEMBRI DEL GRUPPO DI PROVA

Gli esaminatori selezionati per la realizzazione del gruppo di prova soddisfano i requisiti richiesti dalla norma UNI-EN 13725:2004. Il gruppo formatosi è costituito da cinque soggetti maggiorenni, volontari e in grado di seguire le istruzioni. Essi al momento delle misurazioni non presentavano alcun tipo di disturbo fisiologico o indisposizione che potesse compromettere la loro percezione olfattiva (es.: raffreddore, allergia, sinusite, ecc.); inoltre, non è stato consentito loro la possibilità di fumare, bere caffè (o sostanze che potessero influenzare la valutazione), masticare o fare uso di caramelle almeno 30 min prima della misurazione. Per la selezione, essi sono stati introdotti nella camera olfattometrica almeno 15 min prima affinché si adattassero all'ambiente olfattivo presente; successivamente sono stati effettuati tre cicli di misurazione, di cui il primo "preliminare" e scartato sistematicamente, ed ogni ciclo prevedeva la misurazione indipendente di sei campioni di n-butanolo presentati casualmente, di differente concentrazione e ignota ai membri, così ripartita (Tab. 1):

| N-butanolo (μg) | Gas neutro (m^3) | Concentrazione ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) |
|------------------------------|-----------------------------|---|
| 15,375 | 1 | 15,375 |
| 30,75 | 1 | 30,75 |
| 61,5 | 1 | 61,5 |
| 123 | 1 | 123 |
| 246 | 1 | 246 |
| 492 | 1 | 492 |

Tabella 1: Concentrazioni variabili di n-butanolo

In ogni ciclo, inoltre, veniva introdotto un bianco per valutare l'affidabilità dei membri. Dal risultato ottenuto gli esaminatori hanno evidenziato il limite soglia per l'n-butanolo pari a $123 \mu\text{g}/\text{m}^3$; non si sono riscontrati, invece, risultati falsi o indice di influenza generale. E' possibile constatare che i criteri utilizzati e gli esiti prodotti sono conformi alla norma europea.

2. INDIVIDUAZIONE DELLE SORGENTI ODORIGENE

Al fine di caratterizzare le sorgenti principali o le aree soggette a gas odoranti, in grado di alterare la normale composizione dell'aria, sono state individuate le fonti dello stabilimento Lucchini Piombino ritenute più significative, così come riportate nell'Analisi Ambientale dello stabilimento (rif. Studio Ambientale Iniziale - Matrice Aria, ed. del 20.06.2006). Nella Tabella 2 sono riportati l'identificazione, l'ubicazione e le coordinate Gauss-Boaga rispettivamente dei punti campionati:

| ID. punto | Ubicazione | Coordinate | |
|-----------|--------------------------------|------------|------------|
| | | Nord | Est |
| 1 | Serbatoi di catrame di cokeria | 4754699,03 | 1625554,60 |
| 2 | Colonne di distillazione | 4754854,02 | 1625553,44 |
| 3 | Vasca da 7.000 m ³ | 4754934,04 | 1625572,14 |
| 4 | Impianto di defenolaggio | 4755057,56 | 1625589,51 |

Tabella 2: Tabella sintetica dei punti campionati



Figura 1: Serbatoi di catrame di cokeria



Figura 2: Colonne di distillazione



Figura 3: Vasca da 7.000 m³



Figura 4: Impianto di defenolaggio

In Figura 5, invece, è riportata la planimetria con la localizzazione dei punti di campionamento:

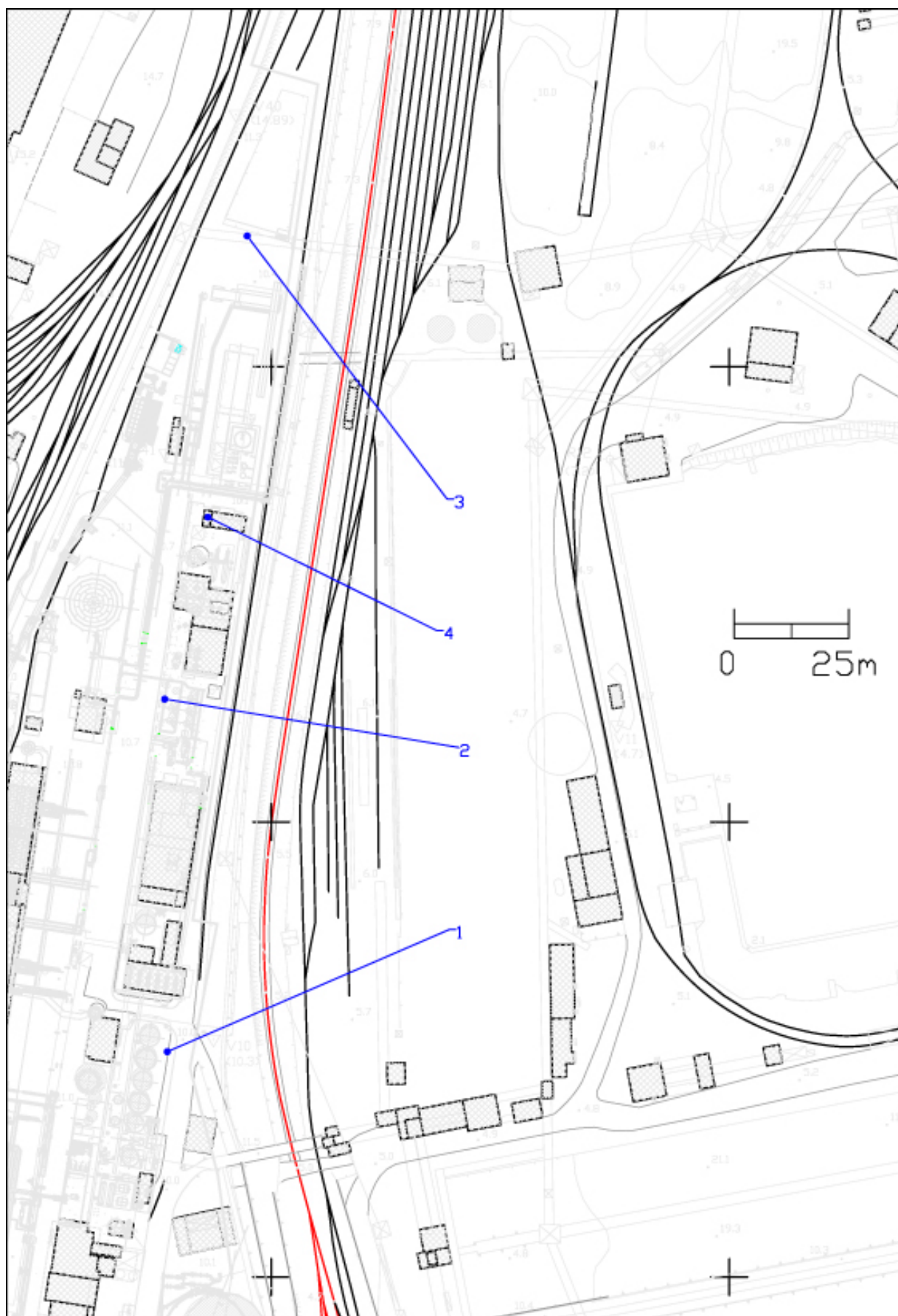


Figura 5: Punti di campionamento olfattometrici su planimetria

3. CAMPIONAMENTO, STRUMENTI, MATERIALI E PRECAUZIONI ADOTTATE

Il metodo utilizzato per questa indagine è quello del campionamento per olfattometria ritardata, in cui il campione è raccolto e trasferito in un contenitore specifico per l'analisi. Tale metodologia ha previsto l'impiego di materiali inodori, selezionati per ridurre al minimo l'interazione fisica o chimica tra il campione e i materiali di campionamento, dotati di una bassa permeabilità al fine di ridurre al minimo la perdita del campione per diffusione, inoltre, dotati di superficie liscia. Trattandosi di un campionamento per olfattometria ritardata si sono adoperati dei contenitori (sacchetti) di polivinilfluoruro (Tedlar), prestando attenzione a non far interagire il campione con guarnizioni o giunzioni silconiche o di materiale naturale. Le sonde e i tubi di campionamento esposti al campione di odorante durante una sessione di campionamento non sono stati riutilizzati e la pompa impiegata è stata pulita prima e dopo di ogni campionamento facendo fluire all'interno aria sintetica (inodore).

Le sacche sono state preliminarmente sottoposte a prove per verificare l'eventuale presenza di perdite e la concentrazione dell'odore di fondo del materiale; tali verifiche sono state eseguite riempiendo tre sacche con gas neutro, conservate per 30 ore e successivamente sottoposte a prova olfattometrica.

Il campionatore adoperato è una pompa meccanica, modello "EGO B" della Ditta Zambelli, avente un diametro di 6 mm idoneo a impedire il blocco da contaminazione di particolati e regolato per l'aspirazione e la fuoriuscita del fluido ad una velocità di 0,2 m/s. Alla bocca di aspirazione dello strumento è stato applicato un sistema di decapaggio in modo da creare un sistema statico ed isocinetico dei flussi odorigeni, impedendo così eventuali turbolenze e pre-diluizione del campione. La camera olfattometrica impiegata è una camera specificamente adattata presso i siti di prova e messa a disposizione dalla società Lucchini Piombino per il periodo necessario alla prova. Essa è una camera di circa 10 m², illuminata artificialmente, inodore, priva di mobilio (escluso la scrivania di misurazione), di apparecchiature e di materiali installati. Precedentemente e durante la fase di misurazione, la stanza è stata soggetta ad aerazione, filtrata da eventuali polveri e particolati sospesi e mantenuta ad una temperatura, umidità e pressione molto prossimi a quelli registrati durante il campionamento degli effluenti gassosi e, qualora non fosse possibile, comunque al di sopra del punto di rugiada e al di sotto dei 25 °C. Nella fase di trasporto si è provveduto a limitare ed impedire l'esposizione diretta dei campioni ai raggi solari in modo da ridurre al minimo le reazioni (foto)chimiche e la diffusione delle differenti componenti; inoltre, la permanenza del gas all'interno delle sacche è stato limitato ad un massimo di 30 min e portato direttamente nella stanza olfattometrica per l'analisi in questione.

L'interfaccia tra il naso e l'olfattometro utilizzata per la valutazione delle sostanze odorigene è stata realizzata in modo da consentire all'esaminatore di annusare con facilità e senza alcuna distrazione; il flusso d'aria emanato è stato regolato secondo norma e pari a 20 l/min. La porta permette la normale respirazione e una distribuzione uniforme del gas in esame.

4. MISURAZIONE

La stima della soglia individuale (ITE) si è ottenuta utilizzando la modalità Sì/No. Essa prevede che all'esaminatore sia richiesto di valutare il gas presentato da una porta specifica e di indicare se un odore è percepito (sì/no). L'esaminatore è consapevole che in alcuni casi sono presentati bianchi (contenente solo gas neutro). Una seconda porta che presenta sempre gas neutro può essere reso disponibile all'esaminatore per fornire un riferimento. Il tempo consentito ai membri del gruppo di prova per valutare lo stimolo presentato non è stato maggiore di 15 s; mentre l'intervallo di tempo tra gli stimoli è stato di 30 s tale da evitare l'adattamento degli esaminatori all'odore. E' stato utilizzato un ordine casuale in una serie di sei diluizioni e in ognuna di queste è stato presentato un bianco.

In questa modalità si è cercato di escludere l'errore sistematico causato dalla preferenza degli operatori (nella scelta dell'intervallo di concentrazione) adoperando una procedura scritta per determinare l'inizio della prima serie di presentazioni in una misurazione. Così come nella selezione dei membri del gruppo di prova, sono stati eseguiti tre cicli di cui il primo preliminare ed escluso sistematicamente ed i successivi considerati validi. Gli esaminatori, inoltre, sono stati informati sulla tossicità potenziale delle sostanze chimiche a loro presentate.

Di seguito sono elencati gli esiti ottenuti dalle misurazioni:

| Giovedì 2 ottobre 2008 ore 11.00 | | | | | | | | | | |
|---|------------|----|--------|--------|---|--------|----|------------------|--------------------|----|
| Parametri Meteorologici: Sole, Temperatura 24°C, Pressione 101,72 kPa, Umidità relativa 30% | | | | | | | | | | |
| Componenti gassosi: Naftalina, benzene | | | | | | | | | | |
| Membro del gruppo di prova | Diluizioni | | | | | | | | Primo vaglio | |
| | | | | | | | | | Z _{ITE} | ΔZ |
| Diluizioni Ciclo 1 | 16 | 8 | 32 | bianco | 4 | 2 | 1 | | | |
| A | N | N | N | N | N | S | S | 2,8284 | 1,3195 | |
| B | N | N | N | N | N | N | S | 1,4142 | -1,516 | |
| C | N | N | N | N | N | S | S | 2,8284 | 1,3195 | |
| D | N | N | N | N | N | N | S | 1,4142 | -1,516 | |
| E | N | N | N | N | N | N | S | 1,4142 | -1,516 | |
| Diluizioni Ciclo 2 | 8 | 32 | 4 | 1 | 2 | bianco | 16 | | | |
| A | N | N | N | S | S | N | N | 2,8284 | 1,3195 | |
| B | N | N | N | S | S | N | N | 2,8284 | 1,3195 | |
| C | N | N | N | N | S | N | N | 1,4142 | -1,516 | |
| D | N | N | N | N | S | N | N | 1,4142 | -1,516 | |
| E | N | N | N | S | S | N | N | 2,8284 | 1,3195 | |
| Diluizioni Ciclo 3 | 32 | 16 | bianco | 1 | 8 | 4 | 2 | | | |
| A | N | N | N | S | N | N | N | 1,4142 | -1,516 | |
| B | N | N | N | S | N | N | S | 2,8284 | 1,3195 | |
| C | N | N | N | S | N | N | N | 1,4142 | -1,516 | |
| D | N | N | N | S | N | N | S | 2,8284 | 1,3195 | |
| E | N | N | N | S | N | N | S | 2,8284 | 1,3195 | |
| | | | | | | | | Z _{ITE} | 2,143546925 | |

Tabella 3: Misurazione del campione prelevato presso i serbatoi di catrame di cokeria

La concentrazione olfattometrica per il campione del serbatoio di catrame è di conseguenza pari a 2,14 ou_E/m³.

| Venerdi 3 ottobre 2008 ore 11.35 | | | | | | | | | |
|---|------------|--------|----|--------|---|--------|------------------|------------------|--------|
| Parametri Meteorologici: Sole, Temperatura 24°C, Pressione 101,72 kPa, Umidità relativa 32% | | | | | | | | | |
| Componenti gassosi: Ammoniaca, cianuro, fenoli, solfuri | | | | | | | | | |
| Membro del gruppo di prova | Diluizioni | | | | | | | Primo vaglio | |
| | | | | | | | | Z _{ITE} | ΔZ |
| Diluizioni Ciclo 1 | 2 | 8 | 32 | 16 | 4 | bianco | 1 | | |
| A | N | N | N | N | N | N | S | 1,4142 | -1,414 |
| B | S | N | N | N | N | N | S | 2,8284 | 1,4142 |
| C | N | N | N | N | N | N | S | 1,4142 | -1,414 |
| D | S | N | N | N | N | N | S | 2,8284 | 1,4142 |
| E | N | N | N | N | N | N | S | 1,4142 | -1,414 |
| Diluizioni Ciclo 2 | 8 | bianco | 4 | 32 | 2 | 1 | 16 | | |
| A | N | N | N | N | S | S | N | 2,8284 | 1,4142 |
| B | N | N | N | N | S | S | N | 2,8284 | 1,4142 |
| C | N | N | N | N | N | S | N | 1,4142 | -1,414 |
| D | N | N | N | N | S | S | N | 2,8284 | 1,4142 |
| E | N | N | N | N | N | S | N | 1,4142 | -1,414 |
| Diluizioni Ciclo 3 | 32 | 16 | 2 | bianco | 8 | 4 | 1 | | |
| A | N | N | S | N | N | N | S | 2,8284 | 1,4142 |
| B | N | N | S | N | N | N | S | 2,8284 | 1,4142 |
| C | N | N | N | N | N | N | S | 1,4142 | -1,414 |
| D | N | N | N | N | N | N | S | 1,4142 | -1,414 |
| E | N | N | N | N | N | N | S | 1,4142 | -1,414 |
| | | | | | | | Z _{ITE} | 2 | |

Tabella 4: Misurazione del campione prelevato presso le colonne di distillazione

La concentrazione olfattometrica per il campione delle colonne di distillazione è, invece, pari a 2 ou_E/m³.

| Lunedì 6 ottobre 2008 ore 14.30 | | | | | | | | | |
|---|------------|----|--------|--------|---|--------|------------------|------------------|--------|
| Parametri Meteorologici: Sole, Temperatura 25°C, Pressione 101,72 kPa, Umidità relativa 35% | | | | | | | | | |
| Componenti gassosi: Ammoniaca, cianuro, fenoli, solfuri | | | | | | | | | |
| Membro del gruppo di prova | Diluizioni | | | | | | | Primo vaglio | |
| | | | | | | | | Z _{ITE} | ΔZ |
| Diluizioni Ciclo 1 | 16 | 8 | 32 | bianco | 4 | 2 | 1 | | |
| A | N | S | N | N | S | S | S | 11,314 | 1,4142 |
| B | N | S | N | N | S | S | S | 11,314 | 1,4142 |
| C | N | N | N | N | S | S | S | 5,6569 | -1,414 |
| D | N | N | N | N | S | S | S | 5,6569 | -1,414 |
| E | N | S | N | N | S | S | S | 11,314 | 1,4142 |
| Diluizioni Ciclo 2 | 8 | 32 | 4 | 1 | 2 | bianco | 16 | | |
| A | N | N | S | S | S | N | N | 5,6569 | -1,414 |
| B | N | N | S | S | S | N | N | 5,6569 | -1,414 |
| C | S | N | S | S | S | N | N | 11,314 | 1,4142 |
| D | S | N | S | S | S | N | N | 11,314 | 1,4142 |
| E | N | N | S | S | S | N | N | 5,6569 | -1,414 |
| Diluizioni Ciclo 3 | 32 | 16 | bianco | 1 | 8 | 4 | 2 | | |
| A | N | N | N | S | S | S | S | 11,314 | 1,4142 |
| B | N | N | N | S | S | S | S | 11,314 | 1,4142 |
| C | N | N | N | S | N | S | S | 5,6569 | -1,414 |
| D | N | N | N | S | S | S | S | 11,314 | 1,4142 |
| E | N | N | N | S | N | S | S | 5,6569 | -1,414 |
| | | | | | | | Z _{ITE} | 8 | |

Tabella 5: Misurazione del campione prelevato presso la vasca da 7.000 m³

Il risultato della concentrazione olfattometrica per il campione della vasca da 7.000 m³ è pari a 8 ou_E/m³.

| Martedì 7 ottobre 2008 ore 15.40 | | | | | | | | | |
|---|------------|----|----|--------|---|--------|------------------|------------------|--------|
| Parametri Meteorologici: Sole, Temperatura 24°C, Pressione 101,72 kPa, Umidità relativa 35% | | | | | | | | | |
| Componenti gassosi: Ammoniaca, fenoli | | | | | | | | | |
| Membro del gruppo di prova | Diluizioni | | | | | | | Primo vaglio | |
| | | | | | | | | Z _{ITE} | ΔZ |
| Diluizioni Ciclo 1 | 16 | 8 | 32 | bianco | 4 | 2 | 1 | | |
| A | N | N | N | N | S | S | S | 5,6569 | 1,4142 |
| B | N | N | N | N | S | S | S | 5,6569 | 1,4142 |
| C | N | N | N | N | N | S | S | 2,8284 | -1,414 |
| D | N | N | N | N | N | S | S | 2,8284 | -1,414 |
| E | N | N | N | N | N | S | S | 2,8284 | -1,414 |
| Diluizioni Ciclo 2 | bianco | 32 | 4 | 1 | 2 | 8 | 16 | | |
| A | N | N | S | S | S | N | N | 5,6569 | 1,4142 |
| B | N | N | S | S | S | N | N | 5,6569 | 1,4142 |
| C | N | N | S | S | S | N | N | 5,6569 | 1,4142 |
| D | N | N | N | S | S | N | N | 2,8284 | -1,414 |
| E | N | N | N | S | S | N | N | 2,8284 | -1,414 |
| Diluizioni Ciclo 3 | 32 | 16 | 4 | 1 | 8 | bianco | 2 | | |
| A | N | N | S | S | N | N | S | 5,6569 | 1,4142 |
| B | N | N | N | S | N | N | S | 2,8284 | -1,414 |
| C | N | N | S | S | N | N | S | 5,6569 | 1,4142 |
| D | N | N | N | S | N | N | S | 2,8284 | -1,414 |
| E | N | N | N | S | N | N | S | 2,8284 | -1,414 |
| | | | | | | | Z _{ITE} | 4 | |

Tabella 6: Misurazione del campione prelevato presso l'impianto di defenolaggio

Infine, la concentrazione olfattometrica per il campione dell'impianto di defenolaggio è pari a 4 ou_E/m³.

Le concentrazioni ottenute mediante l'analisi olfattometrica sono state calcolate mediante la seguente formula:

$$c_{od} = Z_{ITE} \times 1 \text{ ou}_E/\text{m}^3.$$

5. RISULTATI

In questo lavoro è stata rivolta l'attenzione sulla qualità olfattiva degli effluenti gassosi in quattro siti dello stabilimento Lucchini Piombino. Le indagini condotte con metodologie ispirate alla norma UNI-EN 13725:2004 rivelano una maggiore concentrazione di odori dei campioni gassosi intercettati presso la vasca da 7.000 m³ pari a 8 ou_E/m³, in cui fluiscono le acque ammoniacali derivanti dall'impianto ecologico di cokeria, e pari a 4 ou_E/m³ presso l'impianto di defenolaggio. A differenza, i campioni captati presso le altre sorgenti non rivelano particolari concentrazioni di odori e conseguentemente le strutture in questione non necessitano di modifiche o sistemi di aspirazione e abbattimento degli odori.