



Fondazione  
Politecnico  
di Milano

DIPARTIMENTO DI CHIMICA,  
MATERIALI E INGEGNERIA  
CHIMICA "GIULIO NATTA"

*Laboratorio  
olfattometrico*

Piazza Leonardo Da Vinci, 32  
20133 Milano

tel. 02-2399.3292

**Sasol Italy S.p.A**

STABILIMENTO DI SARROCH

SS Sulcitana km 18.8, 09018 Sarroch (CA)

## RELAZIONE CHIMICO- OLFATTOMETRICA

Milano, 23 aprile 2024

Dott. Ing. Selena Sironi

Dott. Ing. Marzio Invernizzi

Ing. Giacomo Scolieri

Dott. Elisa Polvara

## INDICE

<b>1. Introduzione .....</b>	<b>4</b>
<b>2. Analisi dei campioni.....</b>	<b>6</b>
2.1. <i>Prelievi.....</i>	6
2.2. <i>Misura .....</i>	9
2.2.1. Misura della concentrazione di odore.....	9
2.2.2. Misura del LoD e del LoQ.....	11
2.2.3. Misura del Field Blank.....	12
2.3. <i>Analisi chimica .....</i>	13
2.3.1. Analisi quantitativa TVOC - FID da banco.....	13
2.3.2. Analisi qualitativa COV - TD-GC-MS/PFPD.....	15
<b>3. Risultati .....</b>	<b>20</b>
3.1. <i>Determinazione della concentrazione di odore .....</i>	20
3.2. <i>Determinazione del LoD e LoQ .....</i>	21
3.3. <i>Determinazione del Field Blank .....</i>	21
3.4. <i>Analisi quantitativa TVOC - FID da banco.....</i>	22
3.5. <i>Analisi qualitativa COV - TD-GC-MS/FID/PFPD .....</i>	23
<b>4. Calcolo delle portate di odore .....</b>	<b>29</b>
4.1. <i>Emissioni Puntuali.....</i>	29
4.1.1. Camino E8 .....	29
4.1.2. Serbatoi di stoccaggio a tetto fisso .....	30
4.1.3. Caricazione autobotte non presidiata.....	31

---

4.1.4.	Sistema SVE.....	31
4.2.	<i>Emissioni areali</i> .....	32
4.3.	<i>Aria ambiente</i> .....	33
4.4.	<i>Emissioni fuggitive</i> .....	33
5.	<b>Considerazioni generali</b> .....	36

## 1. INTRODUZIONE

Al fine di valutare il quadro emissivo associato alle sorgenti odorigene relative allo stabilimento petrolchimico Sasol di Sarroch, sito in SS Sulcitana km 18.8, in ottemperanza alla richiesta presente al paragrafo 8 del Piano di Monitoraggio e Controllo (PMC) del 08/02/2021 e ss.mm.ii., è stata svolta in loco una campagna di campionamento e caratterizzazione di tipo chimico ed olfattometrico. Tale campagna si è svolta nella giornata di giovedì 7 settembre 2023.

L'obiettivo principale è stato quello di misurare la concentrazione di odore e caratterizzare chimicamente, identificando e quantificando i composti chimici, in particolare i composti organici volatili (COV), dei campioni prelevati in corrispondenza delle principali sorgenti odorigene dell'impianto, allo scopo di ottenere dei dati utili alla valutazione dell'impatto olfattivo dello stesso.

Le analisi chimiche ed olfattometriche hanno riguardato tutti i punti ritenuti interessanti dal punto di vista delle emissioni odorigene, e riportati all'interno del documento redatto dal Laboratorio Olfattometrico del Politecnico di Milano "*Piano di gestione degli odori*" (marzo 2023).

L'indagine inerente le emissioni è stata effettuata mediante misurazioni con tecnica olfattometrica, in conformità con la norma europea EN 13725:2022, la norma italiana UNI EN 13725:2022.

La quantificazione del contenuto totale di composti organici volatili (COV), valutata come Carbonio Organico Volatile Totale (TVOC) ed espressa in termini di  $\text{mg}/\text{Nm}^3$ , è stata effettuata mediante analisi FID, seguendo, per l'analisi, la norma europea EN 12619:2013.

Per l'identificazione dei singoli composti presenti nelle emissioni, e la loro quantificazione singola, è stata effettuata un'analisi mediante gascromatografia accoppiata a diversi detector (Spettrometro di Massa, MS; Rilevatore a Ionizzazione di Fiamma, FID e Rilevatore a Fiamma Fotometrica Pulsata, PFPD).

## 2. ANALISI DEI CAMPIONI

### 2.1. PRELIEVI

I campioni gassosi da avviare ad analisi olfattometrica prelevati sono di seguito riportati in dettaglio. Per maggior chiarezza, in Figura 1 è riportata la geolocalizzazione satellitare dei punti di prelievo.



Figura 1. Geolocalizzazione satellitare dei punti di prelievo all'emissione

- Il campione 1 è stato prelevato nell'area "Isola 28" dallo sfiato del serbatoio a tetto fisso S518, polmonato con azoto e contenente Paraffine Linpar C10-C13, durante l'operazione di colaggio avente una portata di circa 9 m<sup>3</sup>/h ad una temperatura di 32°C. Al momento del prelievo il livello di pieno del serbatoio era di circa 10 m su 16 m di livello massimo fisico (i.e. altezza geometrica del serbatoio).
- Il campione 2 è stato prelevato nell'area "Isola 28" dallo sfiato del serbatoio a tetto fisso esterno + tetto galleggiante interno S516, polmonato con azoto e

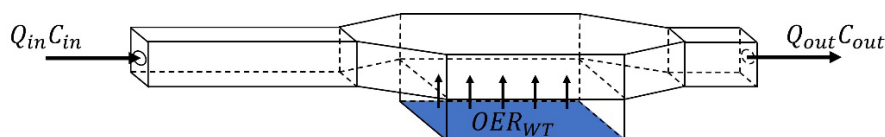
contenente desorbente (i.e. miscela composta da n-pentano ed iso-ottano), durante l'operazione di colaggio avente una portata di circa 16 m<sup>3</sup>/h ad una temperatura di 29°C. Al momento del prelievo il livello di pieno del serbatoio era di circa 4 m su 11 m di livello massimo fisico (i.e. altezza geometrica del serbatoio).

- Il campione 3 è stato prelevato in aria ambiente in un punto vicinale alla Rotary valve (ME1), ubicata nell'area "Molex" ed asservita al processo di separazione di n-paraffine da iso-paraffine, cicloparaffine ed aromatici tramite adsorbimento selettivo in fase liquida.
- Il campione 4 è stato prelevato in aria ambiente al limite del bordo di chiusura della vasca di disoleazione coperta, ubicata nell'area "Isola 17" e dove vengono collettate le acque reflue provenienti dall'impianto n-paraffine.
- Il campione 5 è stato prelevato in aria ambiente nelle immediate vicinanze dell'albero motore del compressore 5307K1A, ubicato nell'area "Isola 17".
- Il campione 6 è stato prelevato nell'area "Isola 28" dallo sfiato di un'autobotte durante l'operazione di caricamento della stessa con Paraffine Linpar C14-C17.
- Il campione 7 è stato prelevato nell'area "Isola 17" presso la linea di prelievo della centralina SME del camino E8 che convoglia i flussi derivanti dai forni di processo dell'impianto n-paraffine.
- Il campione 8 è stato prelevato nell'area "Isola 17" sul liquido della vasca dell'impianto di pretrattamento dell'acqua di falda (S3), tramite il sistema a cappa wind tunnel. Durante il prelievo è stata misurata una temperatura della superficie liquida compresa di circa 30°C.
- Il campione 9 è stato prelevato nell'area "Isola 17" dalla presa campione dell'emissione associata al sistema Soil Vapour Extraction (SVE), composto da deumidificatore e filtri a carboni attivi, utilizzato per il trattamento dei vapori aspirati dal terreno.

I campioni sono stati prelevati per mezzo di una pompa a depressione: essa, tramite un meccanismo a polmone, permette di far fluire l'aria da campionare all'interno del bag di prelievo in Nalophan™ della capacità di circa 12 litri.

I campioni prelevati presso la linea della centralina SME dei camini sono stati ottenuti riempiendo il bag di prelievo, sfruttando la sovrappressione del flusso senza l'ausilio della pompa di prelievo.

Il campionamento sulla superficie areale liquida della vasca S3 è stato condotto utilizzando una cappa dinamica (wind tunnel o galleria del vento, vedi Figura 2) nella quale è stata insufflata una quantità nota di azoto ( $C_{in}$ ) proveniente da una bombola (*Allegato A.2 del decreto direttoriale n.309 del 28/06/2023 "Indirizzi per l'applicazione dell'articolo 272-bis del D.Lgs 152/2006 in materia di emissioni odorigene di impianti e attività"*). La portata di gas insufflato nella cappa (pari a 2'500 l/h) ha la funzione di simulare le condizioni di trasporto di materia convettivo che avvengono per effetto della ventilazione naturale su una superficie liquida isolata da campionare. Tale fenomeno porta ad un arricchimento di composti odorigeni del flusso in uscita dal sistema a cappa wind tunnel.



**Figura 2. Schema semplificato dei flussi all'interno del sistema wind tunnel**

Sulla base di queste considerazioni, il flusso di odore emesso dalla porzione di liquido coperta dal sistema,  $OER_{WT}$ , risulta pari a:

$$OER_{WT} = Q_{out} \cdot C_{out}$$

Ove  $C_{out}$  è la concentrazione misurata nel bag prelevato e  $Q_{out}$  è il flusso di aeriforme



in uscita dalla cappa. Nel caso in cui il flusso emesso dalla superficie liquida sia trascurabile rispetto alla portata di aria neutra inviata nel sistema (e.g.  $Q_{out} \sim Q_{in}$ ), è possibile calcolare l'emissione specifica dalla superficie, definita SOER (Specific Odour Emission Rate), come:

$$SOER = \frac{Q_{in} \cdot C_{out}}{A_{WT}}$$

Esso esprime le unità odorimetriche [ou<sub>E</sub>] che vengono emesse per unità di tempo e unità di superficie (e.g. ou<sub>E</sub>/m<sup>2</sup>/s).

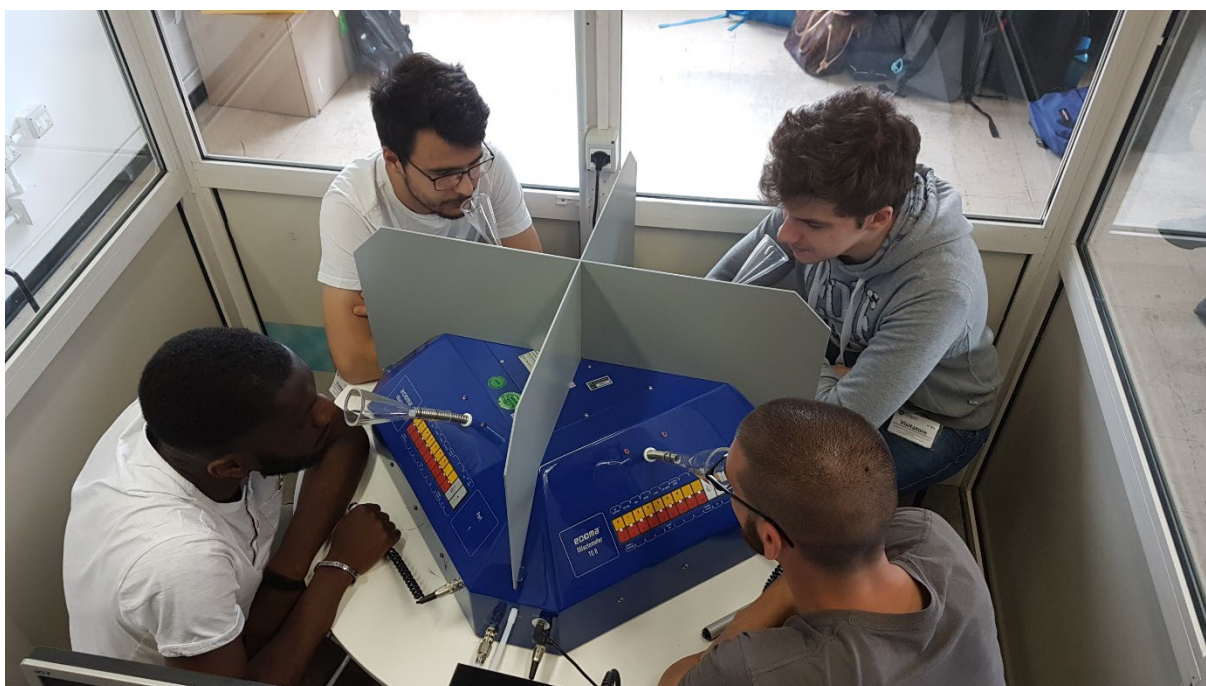
## **2.2. MISURA**

I campioni prelevati sono stati sottoposti a prova mediante olfattometria dinamica la mattina del giorno seguente il campionamento, garantendo il rispetto della norma che prevede che le analisi debbano essere effettuate entro 30 ore dal campionamento.

### **2.2.1. Misura della concentrazione di odore**

Le analisi olfattometriche sono state condotte in un locale esterno all'impianto, presso il Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "Giulio Natta" del Politecnico di Milano. Il locale è appositamente attrezzato per lo scopo e risponde ai requisiti richiesti dalla norma europea EN 13725:2022.

Nel locale è operante un Olfattometro Ecoma Mod. TO8, munito di quattro postazioni di saggio contemporaneo degli odori e comandato da PC (Figura 3).



**Figura 3. Camera olfattometrica**

Le prove sono state condotte utilizzando un gruppo di prova formato da esaminatori, selezionati mediante appositi test di sensibilità olfattiva, secondo i criteri della norma europea EN 13725:2022.

Il metodo olfattometrico dinamico è basato sull'identificazione, da parte del gruppo di prova, della cosiddetta "soglia dell'odore", ossia del confine al quale un odore tende ad essere percepito dal 50% degli esaminatori che hanno partecipato alla prova.

Per far sì che un campione di odore raggiunga questa soglia è necessario utilizzare un apposito strumento diluitore, l'olfattometro, che consente di diluire il campione di gas odorigeno da analizzare secondo precisi rapporti con aria "neutra", ossia aria deodorizzata e deumidificata per filtrazione attraverso carboni attivi e gel di silice.

Il numero di diluizioni necessarie a raggiungere la soglia di percezione dell'odore rappresenta la concentrazione dell'odore del campione analizzato, ed è espresso in unità odorimetriche europee per metro cubo [oue/m<sup>3</sup>].

Ogni valore di concentrazione di odore riportato nella tabella che segue (Tabella 2) è la media geometrica di 12 valori delle singole soglie di riconoscimento determinate dal panel in ottemperanza a quanto richiesto dalla norma europea EN 13725:2022.

### **2.2.2. Misura del LoD e del LoQ**

La nuova norma europea EN 13725:2022 prevede che un laboratorio olfattometrico esegua l'identificazione del limite inferiore di concentrazione sotto il quale il campione non può essere rivelato (LoD) o quantificato (LoQ) con sufficiente rappresentatività statistica. In particolare:

- Il Limit of Detection (LoD) è la concentrazione di odore al di sopra della quale si può affermare con una ragionevole certezza che, nelle condizioni di analisi, il campione di gas odorigeno sia diverso dal gas neutro.
- Il Limit of Quantification (LoQ) è la concentrazione di odore al di sopra della quale, nelle condizioni di analisi, il risultato della misura supera il livello di quantificazione minima. Tale valore è per definizione maggiore del Limit of Detection, i.e.  $LoQ > LoD$ .

La valutazione dei parametri viene eseguita seguendo il metodo descritto nel paragrafo 10.3 della normativa di riferimento, misurando quindi la concentrazione di odore di almeno 10 campioni di aria neutra, secondo il metodo di misura descritto nel paragrafo 2.2.1.

Secondo la normativa i valori di LoD e LoQ non devono essere sottratti al valore di concentrazione di odore dei campioni gassosi delle emissioni campionate. Nel caso in cui il valore della concentrazione di odore di un'emissione sia inferiore o uguale al valore di LoQ, viene riportata la dicitura " $\leq LoQ$ " all'interno della documentazione relativa alla campagna olfattometrica condotta. Se il valore della concentrazione di odore di un'emissione fosse inferiore o uguale al valore di LoD, verrà riportata la

dicitura " $\leq$  LoD" all'interno della documentazione relativa alla campagna olfattometrica condotta.

### **2.2.3. Misura del Field Blank**

La nuova norma europea EN 13725:2022 prevede che, all'inizio di una campagna di misura olfattometrica, venga eseguita la stima quantitativa delle possibili contaminazioni odorigene derivanti dall'attrezzatura utilizzata per il prelievo di un campione gassoso. Al fine di assicurare che l'odore di fondo, generato dalla strumentazione e con particolare riferimento ai sistemi di prelievo a cappa (e.g. wind tunnel), non sia significativo, si rende necessaria la misura dello stesso, denominato Field Blank. In particolare, utilizzando l'apposita strumentazione di prelievo relativa alla specifica tipologia di sorgente da analizzare, viene prelevato un campione di aria neutra in assenza di sorgenti di odore, allo scopo di misurarne la concentrazione di odore di fondo, secondo la metodologia descritta nel paragrafo 2.2.1.

Come già per le misure precedenti anche il valore di Field Blank ottenuto per un determinato sistema di prelievo non deve secondo la norma essere sottratto al valore di concentrazione di odore dei campioni gassosi delle emissioni campionate, prelevati col medesimo sistema di campionamento.

Nel caso in cui il valore della concentrazione di odore di un'emissione, ottenuto con un determinato sistema di prelievo, sia inferiore o uguale al valore di concentrazione di odore del Field Blank ottenuto, verrà riportata la dicitura " $\leq$  FB<sub>i</sub>" (con i = wind tunnel) all'interno della documentazione relativa alla campagna olfattometrica condotta.

## 2.3. ANALISI CHIMICA

Le analisi chimiche sono state condotte in locali esterni all'impianto, presso il Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "Giulio Natta" del Politecnico di Milano.

I campioni sono stati analizzati mediante diverse tecniche analitiche, tra loro complementari, al fine di ottenere complete informazioni quantitative e qualitative sulle emissioni indagate.

Discutendo nel dettaglio le analisi condotte sulle diverse emissioni considerate:

- Per tutti i campioni presentati nel paragrafo 2.1, si è svolta un'analisi mediante Rilevatore a Ionizzazione di Fiamma (FID) da banco per ottenere la quantificazione dei COV presenti, in termini di carbonio organico volatile totale (TVOC), seguendo la norma europea EN 12619:2013.
- Per gli stessi campioni è stata anche effettuata un'analisi TD-GC-MS/FID/PFPD al fine di ottenere l'identificazione degli analiti presenti nelle emissioni e la loro quantificazione singola.

### 2.3.1. Analisi quantitativa TVOC - FID da banco

Questo tipo di analizzatore automatico (Ratfish RS 55-T, riportato in Figura 4) di Carbonio Organico Volatile Totale (TVOC) si basa sulla combustione delle molecole organiche presenti nella fase gassosa dovuta al passaggio del gas attraverso una fiamma di idrogeno e aria. La combustione provoca la generazione di una corrente elettrica, proporzionale alla quantità di atomi di carbonio ossidati, e il conseguente passaggio della corrente tra due elettrodi. Il segnale prodotto viene quindi convertito in un dato di concentrazione. Tale strumento è in linea con i requisiti della norma EN 12619:2013 per la quantificazione di TVOC alle emissioni.



Figura 4. FID Ratfisch RS 55-T

Il campione gassoso viene prima prelevato dal bag e miscelato con l'idrogeno e, in seguito, avviene la combustione per mezzo dell'utilizzo di aria ausiliaria come comburente. Gli ioni prodotti da questa combustione sono raccolti dagli elettrodi del FID e convertiti in un segnale di tensione. Questo segnale di tensione risulta proporzionale alla concentrazione di atomi di carbonio presenti negli idrocarburi. Lo strumento è calibrato in propano, pertanto viene fornito un valore di concentrazione, espresso in ppm di propano equivalente. Il valore di concentrazione così ottenuto viene convertito, al fine di ottenere il valore di concentrazione in massa di carbonio organico totale ( $C_{TVOC}$ ), espressa in  $mg_C/Nm^3$ , secondo la formula riportata nella EN 12619:2013:

$$C_{TVOC} = C_{V,C_3H_8} \times \frac{3 \times M_C}{V_M} = C_{V,C_3H_8} \times \frac{3 \times 12}{22.4}$$

dove

$C_{TVOC}$  è la concentrazione in massa di carbonio organico volatile totale, espressa in  $mg_C/Nm^3$

$C_{V,C_3H_8}$  è la concentrazione di propano ( $C_3H_8$ ) espressa in ppmv

$M_C$  è la massa molecolare del carbonio (12 g/mol)

$V_M$  è il volume molare a 273.15 K e a 101.3 kPa (22.4 L/mol)

### 2.3.2. Analisi qualitativa COV - TD-GC-MS/PFPD

Per la qualificazione e composizione delle singole specie si è impiegata la gascromatografia accoppiata a uno spettrometro di massa (MS), un detector a ionizzazione di fiamma (FID) e un detector a fiamma fotometrica pulsata (PFPD). Nello specifico, l'utilizzo di questi tre diversi detector consente di ottenere informazioni qualitative e quantitative sulle singole specie presenti nelle emissioni considerate.

Nel dettaglio:

- L'utilizzo di uno spettrometro di massa ha consentito di ottenere il riconoscimento dei singoli componenti dei campioni in esame mediante confronto dei loro spettri di massa con quelli dei composti presenti in apposite banche dati. In particolare, è stata utilizzata la *NIST Mass Spectral Library* - 2017.
- L'impiego di un detector FID ha consentito la quantificazione dei singoli composti organici volatili (COV) presenti all'interno delle emissioni. Questa quantificazione risulta essere parallela a quella ottenuta mediante analisi con FID da banco (descritta nel paragrafo 2.3.1) e consente di valutare il contributo delle singole specie organiche osservate all'interno dei campioni. L'identificazione dei singoli composti è stata poi effettuata mediante confronto con lo spettro di massa ottenuto mediante l'analisi parallela MS.
- L'impiego di un detector PFPD (Rivelatore a Fiamma Fotometrica Pulsata) ha consentito la specifica rilevazione e quantificazione dei composti solforati. Questo detector, infatti, in maniera analoga ad altri detector comunemente utilizzati in GC (e.g. FID e TCD), consente la rilevazione specifica di una particolare classe di composti (contenenti zolfo), la cui identificazione è stata



poi effettuata mediante confronto con lo spettro di massa ottenuto mediante l'analisi parallela MS.

L'analisi è stata effettuata utilizzando un gascromatografo Agilent mod. 8890, dotato di rilevatori MS (Agilent 5977B MSD), FID e PFPD (OI Analytical mod. OI 5833), per ottenere le informazioni sulle specie presenti.

L'iniezione dei campioni all'interno del sistema di analisi è stata effettuata prelevando l'aria per mezzo di pompa a portata calibrata direttamente dal bag di Nalophan™ utilizzato per il campionamento, e inviato direttamente a un pre-concentratore termico (Desorbitore Termico Markes UNITY-xr) per effettuare la concentrazione degli analiti contenuti nel campione odorigeno e limitando al minimo eventuali perdite o contaminazioni del campione. La strumentazione utilizzata è riportata in Figura 5.

Il range di rapporto  $m/z$  dello spettrometro di massa è stato impostato durante le analisi a 35-350 u.m.a.



**Figura 5. Strumento TD-GC-MS/FID/PFPD utilizzato nelle analisi**



Al fine effettuare un'analisi chimica rappresentativa del campione in esame, in accordo con il campionamento effettuato in impianto, per ciascun campione è stata sviluppata ed utilizzata una metodica *ad hoc* in base alla concentrazione attesa.

In particolare, considerando le peculiarità dei diversi punti emissivi considerati, sono stati settati specifici parametri, ossia il sistema di ripartizione (split) del volume campionato e il volume campionato dal bag, inviato al sistema di pre-concentrazione e successivamente ad analisi gascromatografica, al fine di ottenere cromatogrammi costituiti da picchi il più definiti e distinguibili possibile, in accordo con la concentrazione del campione analizzato.

Per l'analisi quantitativa del contributo dei singoli composti organici volatili presenti all'interno dei campioni analizzati, si è utilizzata, come tecnica analitica, la gascromatografia con rivelatore a ionizzazione di fiamma (TD-GC-FID).

Al fine di ottenere la concentrazione per le singole specie presenti all'interno delle emissioni, si è provveduto a calibrare lo strumento con apposite bombole di standard contenenti diversi composti odorigeni e/o volatili a concentrazione nota. Una volta costruite le diverse rette di calibrazione per i composti presenti, è stato possibile stabilire un *Response Factor* (RF), specifico per la molecola, così da poter ottenere la concentrazione di ogni singola molecola, espressa in  $\text{mg}/\text{m}^3$ .

La concentrazione dei composti presenti nelle miscele di gas standard è stata calcolata per calibrazione diretta, mediante la specifica retta di calibrazione costruita, mentre per le sostanze individuate e non presenti nello standard è stato utilizzato un fattore di risposta opportuno secondo la classificazione riportata in Tabella 1.

Famiglie di composti	Composto rappresentativo
Alcani C2-C6	n- Esano
Alcani C7-C20	Dodecano
Cicloalcani	Cicloesano

Alcheni, Alchini e Dieni	Propilene
Aromatici	Benzene
Policiclici	Benzene
Alcoli ed eteri	Isobutanolo
Acidi carbossilici	Isobutanolo
Terpeni	Limonene(R)+
Aldeidi e Chetoni	Acetone
Furani	Toluene
Esteri	Acetato di etile
Acrilati	Acrilato di butile
Solforati	Metilmercaptano
Alogenati	Cloroformio
Unknownn	Toluene

**Tabella 1. Composti di riferimento utilizzati per la quantificazione dei singoli contributi mediante analisi GC-FID**

Per quanto riguarda la quantificazione dei composti solforati, si è utilizzata, come tecnica analitica, la gascromatografia con rivelatore a fiamma fotometrica pulsata (TD-GC-PFPD).

Al fine di ottenere la concentrazione per le singole specie presenti all'interno delle emissioni, si è provveduto a calibrare lo strumento con apposita bombola di standard contenente un composto solforato calibrante a concentrazione nota, il tetraidrotiofene (THT). La retta di calibrazione, in accordo con la specifica risposta del detector, è stata costruita correlando l'area del segnale cromatografico ottenuto con la concentrazione di THT, espressa in  $\text{mg}/\text{m}^3$ . Una volta costruita la retta di calibrazione per il composto, è stato possibile stabilire un *Response Factor* (RF), utilizzato poi per quantificare i composti solforati presenti nei campioni, in termini di  $\text{mg}/\text{m}^3$ , qualora presenti picchi all'interno del cromatogramma GC-PFPD. Avendo effettuato una calibrazione correlata ai  $\text{ng}$ , è stato dunque, per i composti solforati diversi dal THT utilizzato il fattore di risposta di questa molecola, ottenendo, più propriamente, una *semi-quantificazione* dei composti. Qualora sia stato possibile identificare (mediante analisi GC-MS oppure confronto dei tempi di ritenzione (RT)) il composto solforato associato a un picco cromatografico, è stato possibile calcolare, noto il suo peso molecolare e il

numero di atomi di zolfo presenti nella struttura, la concentrazione del composto in termini di  $\text{mg}/\text{m}^3$ . Qualora non sia stato possibile identificare in alcun modo il composto, si è scelto di esprimere la concentrazione in  $\text{mg}_s/\text{m}^3$ .

### 3. RISULTATI

#### 3.1. DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ODORE

I risultati delle analisi olfattometriche, condotte secondo quanto descritto nel paragrafo 2.2.1, sono riportati in Tabella 2.

N°	Punto di campionamento	Data di prelievo	Ora di prelievo	Modalità (vedasi Tabella 3)	Concentrazione di odore [ou <sub>E</sub> /m <sup>3</sup> ]	Intervallo di confidenza 95% [ou <sub>E</sub> /m <sup>3</sup> ]
1	Serbatoio S518 - Paraffine Linpar C10-C13	07/09/2023	09:18	FP	<b>110</b>	48 ÷ 200
2	Serbatoio S516 - Desorbente	07/09/2023	09:31	FP	<b>300</b>	130 ÷ 550
3	Rotary valve (ME1)	07/09/2023	10:15	AA	<b>43</b>	19 ÷ 79
4	Vasca disoleazione coperta	07/09/2023	10:17	AA	<b>44</b>	19 ÷ 81
5	Compressore 5307K1A	07/09/2023	10:26	AA	<b>58</b>	25 ÷ 110
6	Sfiato caricamento autobotti - Paraffine Linpar C14-C17	07/09/2023	10:58	FP	<b>200</b>	87 ÷ 370
7	E8 - Camino forni di processo impianto n-paraffine	07/09/2023	11:15	FP	<b>220</b>	96 ÷ 400
8	Vasca impianto pretrattamento acque di falda (S3)	07/09/2023	12:10	WT	<b>44</b>	19 ÷ 81
9	Sistema Soil Vapour Extracion (SVE)	07/09/2023	12:20	FP	<b>54</b>	24 ÷ 99

**Tabella 2. Tabella riassuntiva dei risultati di concentrazione di odore**

In Tabella 2 vengono riportati la numerazione dei campioni analizzati, la denominazione dei campioni, l'ora del prelievo, la concentrazione di odore di ogni singolo campione con relativa incertezza della misura e la modalità di campionamento utilizzata, secondo il criterio descritto in Tabella 3.

<b>Modalità campionamento</b>	
<b>FP</b>	Campionamento di flusso puntiforme
<b>WT</b>	Campionamento su superficie, effettuato tramite flusso ventilato artificialmente in cappa wind tunnel, con una portata di 2'500 l/h
<b>AA</b>	Campionamento di aria ambiente

**Tabella 3. Descrizione modalità di campionamento**

### **3.2. DETERMINAZIONE DEL LoD E LoQ**

In Tabella 4 vengono riportati i valori di LoD e LoQ relativi al Laboratorio Olfattometrico, calcolati col metodo precedentemente prescritto:

<b>Parametro</b>	<b>Concentrazione di odore [oue/m<sup>3</sup>]</b>
Limit of Detection (LoD)	<b>22</b>
Limit of Quantification (LoQ)	<b>38</b>

**Tabella 4. Limit of Detection (LoD) e Limit of Quantification (LoQ) del Laboratorio Olfattometrico**

### **3.3. DETERMINAZIONE DEL FIELD BLANK**

Il valore di Field Blank rilevato per il sistema di campionamento wind tunnel durante la campagna olfattometrica in esame è riportato in Tabella 5.

Sistema di campionamento	Concentrazione di odore
	Field Blank [ou <sub>E</sub> /m <sup>3</sup> ]
Wind Tunnel (WT)	≤ LoD

**Tabella 5. Concentrazioni di Field Blank per i sistemi di campionamento olfattometrico**

### 3.4. ANALISI QUANTITATIVA TVOC - FID DA BANCO

Di seguito (Tabella 6) sono riportate le concentrazioni di TVOC, in termini di carbonio organico volatile totale (C<sub>TVOC</sub>), misurate mediante FID da banco. Le concentrazioni di TVOC sono espresse in mgc/Nm<sup>3</sup>, calcolate come descritto nel paragrafo 2.3.1, in accordo con la norma EN 12619:2013.

Punto di campionamento	C <sub>TVOC</sub> [mgc/Nm <sup>3</sup> ]	Intervallo di confidenza 95%
Serbatoio S518 - Paraffine Linpar C10-C13	5'200	+/- 90
Serbatoio S516 - Desorbente	100'000	+/- 800
Rotary valve (ME1)	3	+/- 1
Vasca disoleazione coperta	14	+/- 1
Compressore 5307K1A	780	+/- 10
Sfiato caricamento autobotti - Paraffine Linpar C14-C17	430	+/- 6
E8 - Camino forni di processo impianto n-paraffine	2	+/- 1
Vasca impianto pretrattamento acque di falda (S3)	< 1	-
Sistema Soil Vapour Extracion (SVE)	55	+/- 1

**Tabella 6. Concentrazione di TVOC misurate**

### 3.5. ANALISI QUALITATIVA COV - TD-GC-MS/FID/PFPD

L'analisi TD-GC-MS/FID/PFPD è stata effettuata al fine di identificare gli analiti rilevati all'interno dei campioni analizzati e ottenere la concentrazione dei singoli composti organici volatili presenti nella miscela, mediante quantificazione con il detector FID. Inoltre, l'accoppiamento di detector specifici, quali il PFPD selettivo per i composti solforati, ha permesso, qualora presenti nei campioni, la loro specifica rilevazione e quantificazione, anche se presenti in tracce.

La quantificazione delle singole sostanze identificate è stata espressa, come descritto in precedenza, in  $\text{mg}/\text{m}^3$ . Per distinguere le diverse quantificazioni, viene indicato in tabella il detector utilizzato per la quantificazione (FID o PFPD).

Per i composti presenti all'interno delle miscele di standard, la concentrazione in  $\text{mg}/\text{m}^3$  è stata calcolata da calibrazione diretta.

Per i composti non presenti negli standard, è stato utilizzato un fattore di risposta opportuno, secondo quanto descritto nel paragrafo 2.3.2, ottenendo dunque, più propriamente, una semi-quantificazione.

Nelle tabelle a seguire, vengono riportati i dati qualitativi e quantitativi ottenuti dall'analisi cromatografica mediante sistema TD-GC-MS/FID/PFPD dei campioni analizzati. Si evidenzia che, a causa di una coeluizione dei composti nelle condizioni di analisi, non è stato possibile quantificare puntualmente alcune coppie di composti. Questi composti, dunque, vengono riportati e quantificati insieme e non viene riportato nessun CAS identificativo e quantificati utilizzando il *Response Factor* del toluene. Inoltre, le specie contrassegnate dalla dicitura "NQ" sono caratterizzate da proprietà chimico fisiche che rendono la quantificazione, sulla singola specie, non fattibile con le tecniche analitiche qui utilizzate.

Parallelamente alle concentrazioni di composti chimici osservati, se ne riporta, ove disponibile, anche il valore di soglia olfattiva di bibliografia (OTV, Odour Threshold Value). Tali soglie di concentrazione hanno il vantaggio di fornire un'idea di potenzialità odorigena per la singola specie chimica, ma evidenziano spesso valori, a seconda della fonte consultata, molto variabili. La fonte primaria di dati che è stata qui consultata è il Nagata 2003 <sup>1</sup>. Per i composti non riportati in tale documento si è fatto riferimento al valore minimo riportato sulla raccolta Van Gemert 2011 <sup>2</sup>. Sulla base dei dati di concentrazione misurata,  $C_i$ , e dei dati di OTV, si è, per ogni specie  $i$ , calcolato il valore di Odour Activity Value ( $OAV_i$ ), come riportato nella formula che segue:

$$OAV_i = \frac{C_i}{OTV_i}$$

Tale parametro, sebbene non completamente risolutivo da un punto di vista quantitativo, può fornire indicazioni su quali siano i principali contributori chimici alla potenzialità odorigena di una miscela. Si ricorda che tale parametro non prende in considerazione effetti di interferenza, sinergia e copertura, che avvengono a livello olfattivo all'interno di miscele.

Al fine di rendere più fruibili l'elenco di informazioni di seguito riportate, le colonne delle concentrazioni dei singoli composti rilevati nella miscela, e le OAV calcolate, sono tabellate con un'elaborazione di formattazione condizionale, in maniera tale da poter individuare speditivamente i composti presenti con concentrazioni e potenziali odorigeni più elevati.

---

<sup>1</sup> Nagata, Yoshio, and N. Takeuchi. "Measurement of odor threshold by triangle odor bag method." *Odor measurement review* 118 (2003): 118-127.

<sup>2</sup> Van Gemert, L. J. "Odour thresholds." *Compilations of odour threshold values in air, water and other media* 2 (2011).



▪ Serbatoio S518 - Paraffine Linpar C10-C13

RT [min]	Composto	CAS	Detector	mg/ m3	OTV [mg/m3]	OAV
19.538	Nonane	111-84-2	FID	7.46E+01	1.15E+01	6.46E+00
22.636	Decane	124-18-5	FID	7.07E+03	3.61E+00	1.96E+03
25.503	Undecane	1120-21-4	FID	1.53E+03	5.56E+00	2.75E+02
28.199	Dodecane	112-40-3	FID	8.14E+02	7.66E-01	1.06E+03

**Tabella 7. Analisi GC-MS/FID/PFPD del campione analizzato. L'estensione delle barre verdi è proporzionale ai composti più presenti in termini di concentrazione in massa. Le barre azzurre sono invece proporzionali ai potenziali odorigeni più elevati (OAV)**

▪ Serbatoio S516 - Desorbente

RT [min]	Composto	CAS	Detector	mg/ m3	OTV [mg/m3]	OAV
5.954	Butane, 2-methyl-	78-78-4	FID	1.99E+03	3.84E+00	5.19E+02
6.561	Pentane	109-66-0	FID	7.44E+04	4.13E+00	1.80E+04
8.525	Cyclopentane	287-92-3	FID	3.61E+02		
11.954	Heptane	142-82-5	FID	6.26E+01	2.75E+00	2.28E+01
12.667	Pentane, 2,2,4-trimethyl-	540-84-1	FID	9.12E+03	3.13E+00	2.91E+03

**Tabella 8. Analisi GC-MS/FID/PFPD del campione analizzato. L'estensione delle barre verdi è proporzionale ai composti più presenti in termini di concentrazione in massa. Le barre azzurre sono invece proporzionali ai potenziali odorigeni più elevati (OAV)**

▪ Rotary valve (ME1)

RT [min]	Composto	CAS	Detector	mg/ m3	OTV [mg/m3]	OAV
3.842	Acetaldehyde	75-07-0	FID	1.01E-01	2.70E-03	3.72E+01
6.386	Pentane	109-66-0	FID	2.76E-01	4.13E+00	6.68E-02

**Tabella 9. Analisi GC-MS/FID/PFPD del campione analizzato. L'estensione delle barre verdi è proporzionale ai composti più presenti in termini di concentrazione in massa. Le barre azzurre sono invece proporzionali ai potenziali odorigeni più elevati (OAV)**

▪ Vasca disoleazione coperta

RT [min]	Composto	CAS	Detector	mg/ m3	OTV [mg/m3]	OAV
6.343	Pentane	109-66-0	FID	2.01E+00	4.13E+00	4.86E-01
11.791	Pentane, 2,3-dimethyl-	565-59-3	FID	9.74E-01	1.84E+01	5.28E-02
12.525	Pentane, 2,2,4-trimethyl-	540-84-1	FID	4.97E+01	3.13E+00	1.59E+01
22.603	Decane	124-18-5	FID	1.81E+00	3.61E+00	5.00E-01
25.493	Undecane	1120-21-4	FID	5.02E-01	5.56E+00	9.02E-02

**Tabella 10. Analisi GC-MS/FID/PFPD del campione analizzato. L'estensione delle barre verdi è proporzionale ai composti più presenti in termini di concentrazione in massa. Le barre azzurre sono invece proporzionali ai potenziali odorigeni più elevati (OAV)**

▪ Compressore 5307K1A

RT [min]	Composto	CAS	Detector	mg/ m3	OTV [mg/m3]	OAV
3.223	Propane	74-98-6	FID	1.36E+02	2.71E+03	5.02E-02
3.86	Isobutane	75-28-5	FID	4.70E+01		
4.185	1-Propene, 2-methyl-	115-11-7	FID	2.47E+00	2.29E+01	1.07E-01
4.346	Butane	106-97-8	FID	7.01E+01	2.85E+03	2.46E-02
5.815	Butane, 2-methyl-	78-78-4	FID	3.38E+01	3.84E+00	8.82E+00
6.421	Pentane	109-66-0	FID	2.06E+01	4.13E+00	4.98E+00
8.401	Pentane, 2-methyl-	107-83-5	FID	1.16E+01	2.47E+01	4.71E-01
8.878	Pentane, 3-methyl-	96-14-0	FID	4.72E+00	3.14E+01	1.50E-01
9.38	n-Hexane	110-54-3	FID	6.91E+00	5.29E+00	1.31E+00
10.451	Cyclopentane, methyl-	96-37-7	FID	1.66E+00	5.85E+00	2.84E-01
11.307	Benzene	71-43-2	FID	5.75E+00	8.63E+00	6.66E-01
11.665	Hexane, 2-methyl-	591-76-4	FID	5.48E+00	1.72E+00	3.18E+00
11.993	Hexane, 3-methyl-	589-34-4	FID	1.94E+00	3.44E+00	5.64E-01
12.781	Heptane	142-82-5	FID	8.69E-01	2.75E+00	3.16E-01
15.001	Toluene	108-88-3	FID	3.56E+00	1.24E+00	2.86E+00

**Tabella 11. Analisi GC-MS/FID/PFPD del campione analizzato. L'estensione delle barre verdi è proporzionale ai composti più presenti in termini di concentrazione in massa. Le barre azzurre sono invece proporzionali ai potenziali odorigeni più elevati (OAV)**

▪ Sfiato caricamento autobotti - Paraffine Linpar C14-C17

RT [min]	Composto	CAS	Detector	mg/ m3	OTV [mg/m3]	OAV
3.133	Propene	115-07-1	FID	5.98E+01	2.24E+01	2.67E+00
3.184	Propane	74-98-6	FID	3.94E+01	2.71E+03	1.45E-02
3.378	Propyne	74-99-7	FID	2.42E+00		
3.443	Allene	463-49-0	FID	1.57E+00		
3.799	Acetaldehyde	75-07-0	FID	2.93E+00	2.70E-03	1.08E+03
4.161	1-Propene, 2-methyl-	115-11-7	FID	6.07E+01	2.29E+01	2.65E+00
4.31	Butane	106-97-8	FID	6.83E+01	2.85E+03	2.39E-02
5.763	Butane, 2-methyl-	78-78-4	FID	2.38E+00	3.84E+00	6.20E-01
6.099	1-Pentene	109-67-1	FID	4.97E+01	2.87E-01	1.73E+02
6.388	Pentane	109-66-0	FID	4.56E+01	4.13E+00	1.10E+01
8.996	1-Hexene	592-41-6	FID	2.21E+01	4.82E-01	4.59E+01
9.356	n-Hexane	110-54-3	FID	1.80E+01	5.29E+00	3.41E+00
11.29	Benzene	71-43-2	FID	5.17E-01	8.63E+00	5.99E-02
12.371	1-Heptene	592-76-7	FID	1.14E+01	1.49E+00	7.70E+00
12.76	Heptane	142-82-5	FID	8.43E+00	2.75E+00	3.07E+00
15.83	1-Octene	111-66-0	FID	4.15E+00	4.59E-03	9.04E+02
16.211	Octane	111-65-9	FID	2.51E+00	7.94E+00	3.16E-01
19.156	1-Nonene	124-11-8	FID	2.25E+00	2.79E-03	8.05E+02
19.514	Nonane	111-84-2	FID	1.87E+00	1.15E+01	1.62E-01
22.279	1-Decene	872-05-9	FID	8.17E-01	3.70E+01	2.21E-02
22.608	Decane	124-18-5	FID	1.20E+01	3.61E+00	3.34E+00
24.181	Indene	95-13-6	FID	3.26E-01	1.30E-02	2.51E+01
25.494	Undecane	1120-21-4	FID	2.33E+00	5.56E+00	4.20E-01

**Tabella 12. Analisi GC-MS/FID/PFPD del campione analizzato. L'estensione delle barre verdi è proporzionale ai composti più presenti in termini di concentrazione in massa. Le barre azzurre sono invece proporzionali ai potenziali odorigeni più elevati (OAV)**

▪ E8 - Camino forni di processo impianto n-paraffine

RT [min]	Composto	CAS	Detector	mg/ m3	OTV [mg/m3]	OAV
3.839	Acetaldehyde	75-07-0	FID	5.58E-01	2.70E-03	2.06E+02
6.387	Pentane	109-66-0	FID	1.05E-01	4.13E+00	2.53E-02
12.471	1-Pentanol, 2-ethyl-4-methyl-	106-67-2	FID	2.21E-01		

**Tabella 13. Analisi GC-MS/FID/PFPD del campione analizzato. L'estensione delle barre verdi è proporzionale ai composti più presenti in termini di concentrazione in massa. Le barre azzurre sono invece proporzionali ai potenziali odorigeni più elevati (OAV)**

- Vasca impianto pretrattamento acque di falda (S3)

<i>RT [min]</i>	<i>Composto</i>	<i>CAS</i>	<i>Detector</i>	<i>mg/ m3</i>	<i>OTV [mg/m3]</i>	<i>OAV</i>
3.872	Acetaldehyde	75-07-0	FID	1.20E-01	2.70E-03	4.46E+01
5.039	Ethanol	64-17-5	FID	2.78E-01	9.99E-01	2.79E-01

**Tabella 14. Analisi GC-MS/FID/PFPD del campione analizzato. L'estensione delle barre verdi è proporzionale ai composti più presenti in termini di concentrazione in massa. Le barre azzurre sono invece proporzionali ai potenziali odorigeni più elevati (OAV)**

- Sistema Soil Vapour Extracion (SVE)

<i>RT [min]</i>	<i>Composto</i>	<i>CAS</i>	<i>Detector</i>	<i>mg/ m3</i>	<i>OTV [mg/m3]</i>	<i>OAV</i>
4.974	Ethanol	64-17-5	FID	2.90E+01	9.99E-01	2.91E+01
5.692	Acetone	67-64-1	FID	1.50E+00	9.98E+01	1.50E-02
5.945	Isopropyl Alcohol	67-63-0	FID	1.25E+00	6.39E+01	1.96E-02
8.602	2-Butanone	78-93-3	FID	4.55E-01	1.30E+00	3.51E-01
9.248	Ethyl Acetate	141-78-6	FID	5.05E-01	3.14E+00	1.61E-01

**Tabella 15. Analisi GC-MS/FID/PFPD del campione analizzato. L'estensione delle barre verdi è proporzionale ai composti più presenti in termini di concentrazione in massa. Le barre azzurre sono invece proporzionali ai potenziali odorigeni più elevati (OAV)**

## 4. CALCOLO DELLE PORTATE DI ODORE

### 4.1. EMISSIONI PUNTUALI

Per le sorgenti di odore puntuali (e.g. camini, serbatoi a tetto fisso, sfiati autobotti, sistemi di abbattimento) ai fini di una valutazione delle emissioni odorigene non è sufficiente considerare unicamente il valore di concentrazione di odore. In questo caso è necessario fare riferimento alla portata di odore.

La grandezza che consente di valutare le emissioni di odore è la portata di odore, OER, Odour Emission Rate, espressa in unità odorimetriche al secondo [oue/s], e calcolata in questo caso come prodotto fra la concentrazione di odore,  $C_{od}$  [oue/m<sup>3</sup>], e la portata di aria emessa,  $Q_{aria}$  [m<sup>3</sup>/s].

Per convenzione (EN 13725:2022), l'OER è espresso normalizzando la portata di aria su base umida a 20°C, 101.325 kPa e O<sub>2</sub> tal quale ( $Q_{olf}$  [m<sup>3</sup>/s]).

$$OER = C_{od} \cdot Q_{olf}$$

#### 4.1.1. Camino E8

La concentrazione di odore rappresentativa di questo punto emissivo è riportata in Tabella 2, mentre per quanto riguarda il dato di portata emessa si è fatto riferimento al valore medio annuale dell'anno 2022 fornito dai tecnici d'impianto (in termini di flusso su base secca normalizzata a 0°C, 101.325 kPa e al 3% di O<sub>2</sub>), corretto con i dati medi annuali dell'anno 2022 di percentuale di ossigeno ed umidità forniti.

Il valore di OER derivante dal prodotto tra concentrazione di odore e portata emessa è riportato in Tabella 16.

Sorgente	Q [Nm <sup>3</sup> /h]	Ossigeno [%]	Umidità [%]	C <sub>od</sub> [ouE/m <sup>3</sup> ]	OER [ouE/s]
Camino E8	22'806	12	7	220	3'400

Tabella 16. Flussi di odore derivanti da camini

#### 4.1.2. Serbatoi di stoccaggio a tetto fisso

I serbatoi a tetto fisso normalmente non hanno dei veri e propri flussi emissivi diretti in atmosfera: lo sfiato, infatti, non è continuo ma correlato principalmente al flusso di liquido che viene movimentato. Nella fattispecie quando il serbatoio è in “colaggio”, ossia dagli impianti o da altri serbatoi viene inviato un flusso al tank in questione, per evitare sovrappressioni che potrebbero mettere in pericolo l'integrità della struttura, parte dell'aria o dell'inerte presente nello spazio di testa del serbatoio viene sfiata in atmosfera. In virtù del fatto che questo gas è stato arricchito di sostanze organiche, esso può portare a un'emissione di interesse olfattivo.

La portata di odore misurata può quindi essere correlata, con buona approssimazione, agli andamenti del livello dei vari serbatoi.

Durante la campagna di prelievo è stato possibile valutare l'OER istantaneo dei serbatoi in fase di “colaggio”, implementando i dati di portata in ingresso del taglio al momento del campionamento. Ciò è possibile in quanto le variazioni di pressione e temperatura tra interno ed esterno dei serbatoi rimangono in un range ristretto. Per questo motivo è possibile ipotizzare in prima approssimazione che la portata volumetrica di liquido in ingresso sia pari alla portata gassosa emessa dallo sfiato del serbatoio.

In Tabella 17 sono riportati i flussi emissivi istantanei dei serbatoi analizzati nel corso della presente campagna.

Serbatoio	Q [m <sup>3</sup> /h]	C <sub>od</sub> [oue/m <sup>3</sup> ]	OER <sub>istantaneo</sub> [oue/s]
Serbatoio S518 - Paraffine Linpar C10-C13	9	110	0.3
Serbatoio S516 - Desorbente	16	300	1.3

Tabella 17. Flussi emissivi di odore derivanti da serbatoi a tetto fisso

#### 4.1.3. Caricazione autobotte non presidiata

Un discorso analogo a quello fatto nel paragrafo 4.1.2, può essere fatto per la valutazione del flusso di odore prodotto dall'operazione di caricamento di un'autobotte. Nello specifico, noto il volume (30 m<sup>3</sup>) ed il tempo di riempimento (circa 35 minuti) della cisterna al momento di campionamento è possibile valutarne l'OER istantaneo, ipotizzando in prima approssimazione che la portata volumetrica di liquido in ingresso, valutata come rapporto tra volume della cisterna e tempo di riempimento, sia pari alla portata gassosa emessa dallo sfiato dell'autobotte.

In Tabella 18 è riportato il flusso di odore emissivo istantaneo calcolato per l'autobotte non presidiata campionata durante la campagna olfattometrica.

Sorgente	Q [m <sup>3</sup> /h]	C <sub>od</sub> [oue/m <sup>3</sup> ]	OER [oue/s]
Sfiato caricamento autobotti - Paraffine Linpar C14-C17	51	200	3

Tabella 18. Flusso emissivo da caricamento autobotte

#### 4.1.4. Sistema SVE

Il sistema di abbattimento SVE (Soil Vapour Extraction), dotato di deumidificatore e filtri a carboni attivi, convoglia il flusso gassoso trattato ad un'emissione convogliata, dotata di rain cap, collocata a circa 2.5 m di altezza dal piano di campagna.

Ai fini della valutazione del flusso di odore associato a tale emissione, sono state eseguite delle misure utili alla determinazione del flusso emesso tramite l'ausilio di apposita strumentazione (i.e. termo-anemometro a filo caldo).

I valori di OER derivanti dal prodotto tra concentrazione di odore e portata emessa sono riportati in Tabella 19.

Sorgente	Q [m <sup>3</sup> /h]	C <sub>od</sub> [ou <sub>E</sub> /m <sup>3</sup> ]	OER [ou <sub>E</sub> /s]
Sistema Soil Vapour Extracion (SVE)	271	54	4

Tabella 19. Flusso emissivo da sistema SVE

#### 4.2. EMISSIONI AREALI

Anche per quanto riguarda le sorgenti di odore areali passive, quale la vasca di trattamento chimico-fisico dell'impianto di pretrattamento delle acque di falda (S3), ai fini di una valutazione delle emissioni odorigene, non è sufficiente considerare unicamente il valore di concentrazione di odore. In questo caso è necessario fare riferimento, oltre che alla portata di odore, anche al flusso specifico.

Il flusso specifico di odore, SOER - Specific Odour Emission Rate, è una grandezza che, nel caso di una sorgente areale senza flusso indotto, indica le unità odorimetriche emesse per unità di tempo e di superficie. Tale parametro, espresso in unità odorimetriche per metro quadrato e per secondo [ou<sub>E</sub>/m<sup>2</sup>/s], è calcolato moltiplicando il valore di concentrazione di odore C<sub>od,WT</sub> per la portata di aria in uscita dalla cappa dinamica, Q<sub>out,WT</sub> (solitamente pari alla portata di aria neutra introdotta nel sistema), e successivamente dividendo per l'area di base della cappa stessa, A<sub>WT</sub>, pari a 0.125 m<sup>2</sup>:

$$SOER = \frac{C_{od,WT} \cdot Q_{out,WT}}{A_{WT}}$$



Anche nel caso delle sorgenti areali senza flusso indotto, la grandezza che consente di valutare le emissioni di odore è la portata di odore, OER, Odour Emission Rate, espressa in unità odorimetriche al secondo [oue/s], e calcolata in questo caso come prodotto fra il flusso specifico di odore e la superficie della sorgente.

$$OER = SOER \cdot A_{sorgente}$$

Nel caso in cui si valuti l'emissione di una vasca, come superficie emissiva si considera la superficie della stessa. In questo caso specifico, il prelievo eseguito sulla vasca di trattamento chimico-fisico è stato considerato come campione rappresentativo di tutte le tre vasche che compongono l'impianto di pretrattamento delle acque di falda. In Tabella 20 viene, riportato il risultato del flusso emissivo valutato per le vasche dell'impianto di pretrattamento delle acque di falda (S3).

Sorgente	Area [m <sup>2</sup> ]	C <sub>od</sub> [oue/m <sup>3</sup> ]	SOER <sub>WT</sub> [oue/m <sup>2</sup> /s]	OER <sub>WT</sub> [oue/s]
Vasche impianto pretrattamento acque di falda (S3)	5	44	0.2	<b>1</b>

Tabella 20. Flusso emissivo di odore derivante da emissione areale

#### 4.3. ARIA AMBIENTE

Le misure in aria ambiente, effettuate prelevando in punti vicinale alla Rotary valve (ME1), alla vasca di disoleazione coperta ed al compressore 5307K1A, hanno rilevato delle concentrazioni di odore comprese tra 43 oue/m<sup>3</sup> e 58 oue/m<sup>3</sup>.

#### 4.4. EMISSIONI FUGGITIVE

Durante la campagna di prelievo, sono stati effettuati dei campionamenti di bag in aria ambiente, nelle vicinanze di item potenzialmente odorigeni, che sono stati ipotizzati

come dei contributori rilevanti all'interno dello scenario emissivo analizzato tramite LDAR. Sui bag, prelevati in analogia al metodo US EPA 21 e alla norma tecnica EN 15446, sono state effettuate delle misure di concentrazione, sia di odore che di TVOC. Come già anticipato nella sezione 4.3, tutti i dati di concentrazione di odore rilevati si sono attestati su valori bassi, largamente inferiori alle 80 ou<sub>E</sub>/m<sup>3</sup>, indicando l'assenza di problemi di odore localizzati.

D'altra parte, in accordo con i tecnici di stabilimento, un campione in particolare è stato prelevato nelle immediate vicinanze di una potenziale emissione fuggitiva, i.e. l'albero del compressore 5307K1A.

Sulla base dei dati misurati, riassunti in Tabella 21, in virtù del fatto che l'indagine per la stima delle emissioni fuggitive di VOC viene condotta tramite strumento FID, in analogia alla misura di TVOC tramite EN 12619:2013, è possibile considerare tale miscela, in prima approssimazione, come rappresentativa delle emissioni fuggitive dello stabilimento. La potenzialità odorigena, su base massiva dell'emissione fuggitiva, definibile come *Odour Fugitive Emission Potential (OFEP)*, è quindi ricavabile come rapporto tra il valore di concentrazione di odore, C<sub>od</sub>, e quello di TVOC, C<sub>TVOC</sub>. In Tabella 21 si riporta il valore ottenuto dal rapporto tra concentrazione di odore e concentrazione chimica rilevata, pari, in questo caso, a 80'000 ou<sub>E</sub>/kg<sub>C</sub>.

Punto di campionamento	C <sub>od</sub> [ou <sub>E</sub> /m <sup>3</sup> ]	C <sub>TVOC</sub> [mg <sub>C</sub> /Nm <sup>3</sup> ]	OFEP [ou <sub>E</sub> /kg <sub>C</sub> ]
Compressore 5307K1A	58	780	80'000

**Tabella 21. Concentrazioni rilevate presso l'albero motore del compressore 5307K1A e stima della potenzialità odorigena dell'emissione fuggitiva, OFEP.**

Noto il flusso di massa di emissioni fuggitive derivanti dallo stabilimento, L<sub>LDAR</sub>, pari a 11.18 t/y di VOC (*VED Stabilimento Sasol Sarroch - Campagna di monitoraggio 2022 - Data emissione documento: Luglio 2022*), ottenuto secondo protocollo EPA 453/R-95-017

“Protocol for Equipment Leak Emission Estimates”, è possibile quindi stimare il flusso di odore totale correlabile alle perdite fuggitive, moltiplicando il flusso di massa per la potenzialità odorigena:

$$OER_{FE} = L_{LDAR} \cdot OFEP$$

Ipotizzando le condizioni stazionarie dell'emissione, si stima quindi che l'OER<sub>FE</sub> globale delle emissioni fuggitive dello stabilimento Sasol sia del tutto trascurabile e pari a 28 ou<sub>E</sub>/s.

## 5. CONSIDERAZIONI GENERALI

A valle della campagna di caratterizzazione chimico-olfattometrica, è stato possibile valutare l'emissività associata alle sorgenti odorogene facenti parte dello scenario emissivo dell'impianto petrolchimico Sasol di Sarroch. Sulla base delle analisi effettuate per le sorgenti campionate possono essere fatte le seguenti considerazioni.

Per quanto riguarda lo scenario emissivo relativo al camino E8, è stato rilevato un flusso di odore non trascurabile a priori ai fini di uno studio d'impatto odorogeno, essenzialmente dovuto all'alta portata che caratterizza questa tipologia di sorgente emissiva e verrà pertanto considerato nella simulazione di impatto olfattivo.

La concentrazione di odore misurata risulta essere in linea coi valori attesi per la tipologia di impianto analizzato (i.e. forni di combustione,  $C_{od} \leq 1'000 \text{ ouE/m}^3$ ). Prendendo in considerazione le analisi chimiche effettuate sul campione prelevato presso questa emissione, è possibile osservare dei valori di concentrazione di TVOC e delle singole specie molto contenuti, in linea con quanto atteso per un'emissione convogliata da forno di processo.

Per quanto concerne i serbatoi a tetto fisso campionati, tali sorgenti presentano dei valori di concentrazione di odore piuttosto contenuti, il cui valore massimo corrisponde a  $300 \text{ ouE/m}^3$ .

Sulla base delle portate gassose emesse durante i prelievi, i valori di OER istantanei associati a tali sorgenti risultano essere pressoché nulli (Tabella 17).

La valutazione dell'emissione complessiva riguardante tali punti emissivi è funzione dell'operatività del serbatoio: sarà, quindi, possibile valutare le portate di odore associate alla fase statica e alla movimentazione dei serbatoi del sito nella successiva fase di modellazione.

Per quanto riguarda le analisi chimiche, per i serbatoi si osservano valori di TVOC non trascurabili: in particolare per il campione prelevato allo sfiato del serbatoio S516 contenente desorbente si è osservato il valore più alto di TVOC misurato durante la presente campagna ( $100'000 \text{ mg}_c/\text{Nm}^3$ ). Tuttavia, i composti rilevati all'interno di tale emissione sono caratterizzati da una alta soglia di percezione (Odour Threshold, OT, Tabella 8): tali composti, essenzialmente pentano e isottano, sono dunque poco interessanti dal punto di vista odorigeno. Tale osservazione è in linea con il basso valore di concentrazione di odore misurato sul campione di riferimento prelevato sullo sfiato del serbatoio S516.

Per quanto riguarda lo sfiato del serbatoio delle paraffine lineari Linpar C10-C13, anche in questo caso si rileva una stretta concordanza tra i composti stoccati e quelli rilevati allo sfiato, proporzionale anche alla relativa volatilità (i.e. decano, undecano, dodecano).

Circa la determinazione del flusso emissivo istantaneo prodotto dall'operazione di caricamento dell'autobotte con prodotto finito (e.g. Paraffine Linpar C14-C17), descritta nel paragrafo 4.1.3, è risultato un valore inferiore a  $500 \text{ oue/s}$ , i.e. limite inferiore di flusso di odore al di sotto del quale sorgenti emissive odorigene possono essere ritenute trascurabili (*Decreto direttoriale Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica n.309 del 28/06/2023*). Inoltre, tale operazione può essere considerata discontinua e pertanto è poco probabile che tale tipologia di sorgente abbia un contributo sostanziale sullo scenario emissivo globale dell'impianto. In questo caso le specie più presenti sono risultate essere alcani e alcheni a basso peso molecolare (C3-C5).

Relativamente alla caratterizzazione delle emissioni relative al sistema di abbattimento SVE e della vasca S3, in entrambi i casi si sono ottenute delle misure di concentrazione

di odore trascurabili. La specie che si è rilevata maggiormente presente nell'emissione del sistema SVE è risultata essere l'etanolo.

Infine, riguardo ai dati di concentrazioni di odore provenienti dai prelievi in aria ambiente, eseguiti nelle strette vicinanze della Rotary valve (ME1), della vasca di disoleazione coperta e del compressore 5307K1A, non si rilevano problemi, neppure localizzati, in termini di rilasci odorigeni, in quanto sono state rilevate delle concentrazioni di odore inferiori ad  $80 \text{ ou}_E/\text{m}^3$  (i.e. limite inferiore di concentrazione di odore al di sotto del quale sorgenti emissive odorigene possono essere ritenute trascurabili, cfr. *Decreto direttoriale Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica n.309 del 28/06/2023*).

Presso una possibile emissione fuggitiva (i.e. albero motore del compressore 5307K1A) si è svolto sperimentalmente un campionamento volto a stimare il potenziale emissivo su base massiva delle emissioni fuggitive, OFEP [ $\text{ou}_E/\text{kg}_C$ ]. Il campione ha rilevato una concentrazione di odore molto contenuta, sebbene il valore di TVOC sia risultato rilevante ( $780 \text{ mg}_C/\text{Nm}^3$ ): tale comportamento è associabile alla tipologia di molecole presenti, principalmente alcani a basso peso molecolare, caratterizzate da elevate OT. Sulla base del valore di OFEP ottenuto, si è stimato, in via sperimentale, il flusso di odore associabile alle perdite fuggitive: tale flusso è risultato del tutto trascurabile, pari a  $28 \text{ ou}_E/\text{s}$ .