

Resana, 18.04.2019

SPETT.LE  
**VERSALIS S.P.A.**  
VIA G. TALIERCIO, 14  
46100 MANTOVA

**Oggetto: Nota tecnica relativa allo scostamento tra i risultati delle prove effettuate in discontinuo e dei dati misurati dal gascromatografo in linea.**

Come richiesto nel Rapporto conclusivo d'ispezione ordinaria ex art. 29-decies comma 5 del D.Lgs 152/06, trasmesso da ISPRA con lettera Prot. 2019/10766 del 6/03/2019, si forniscono nella seguente relazione le informazioni riguardanti i monitoraggi eseguiti nell'emissione E90, in particolare si forniscono le verifiche eseguite sullo scostamento registrato tra i due metodi di rilevazione dei parametri volatili previsti in AIA, effettuati in continuo e in discontinuo.

L'Azienda ha installato nel 2013 un sistema di monitoraggio in continuo (AR1202) sul camino E90. In particolare, sul camino E90 sono stati installati:

- N.1 Sonda prelievo gas
- N.1 misuratore di portata fumi
- N.1 misuratore di temperatura fumi
- N.1 misuratore di pressione fumi

Inoltre nella cabina di analisi:

- N.1 Gascromatografo GC-MS Agilent 5975-6850
- N.1 Analizzatore di umidità.

Il sistema Agilent serie 5975 offre prestazioni elevate della gas cromatografia accoppiata alla spettrometria di massa. Lo spettrometro di massa è abbinato al compatto GC Agilent 6850. Il rivelatore a selezione di massa (MSD) serie 5975 è un rivelatore di GC capillare autonomo da utilizzare con il gascromatografo Agilent. Su tale sistema è stata installata una colonna GC 6850.

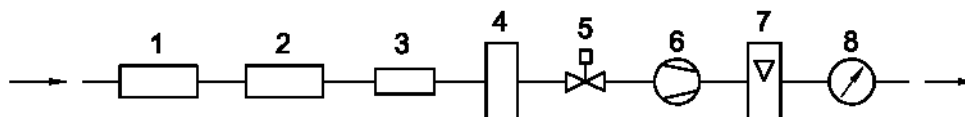
Il laboratorio effettua con cadenza trimestrale (prevista da AIA) il prelievo e l'analisi delle emissioni gassose al camino E90.

Si riportano di seguito i parametri da investigare con i rispettivi metodi di prelievo ed analisi:

- Formaldeide – NIOSH 2016 2003
- Acetaldeide - NIOSH 2016 2003+EPA 8315A 1996
- Propanale - NIOSH 2016 2003+EPA 8315A 1996
- Alcool n-propilico – NIOSH 1400 1994
- Alcool metilico – NIOSH 2000 1998
- Alcool etilico – UNI CEN/TS 13649A:2015
- Alcool n-butilico – UNI CEN/TS 13649A:2015
- Acetone – UNI CEN/TS 13649A:2015
- Metiletilchetone – UNI CEN/TS 13649A:2015
- Metilisobutilchetone – UNI CEN/TS 13649A:2015
- Metilpropilchetone – UNI CEN/TS 13649A:2015
- Benzene – UNI CEN/TS 13649A:2015
- Isopropilbenzene – UNI CEN/TS 13649A:2015
- 

La determinazione dei composti organici volatili citati nell'elenco sopra riportato, viene effettuata in accordo con quanto previsto dai rispettivi metodi e cioè convogliando il gas prelevato ed adsorbendo ed immobilizzando gli inquinanti ricercati su fiale di materiale adatto alla captazione degli inquinanti specifici; la determinazione è eseguita successivamente in laboratorio previo desorbimento con solvente degli analiti dalla fiala ed analisi gascromatografica.

Si riporta di seguito lo schema della linea di campionamento:



**Legenda**

- |   |   |
|---|---|
| 1 | Unità pre-filtro/sonda di campionamento |
| 2 | Linea di campionamento                  |
| 3 | Tubo adsorbente                         |
| 4 | Unità di essiccazione                   |
| 5 | Valvola di regolazione                  |
| 6 | Pompa                                   |
| 7 | Flussimetro                             |
| 8 | Contatore di gas                        |

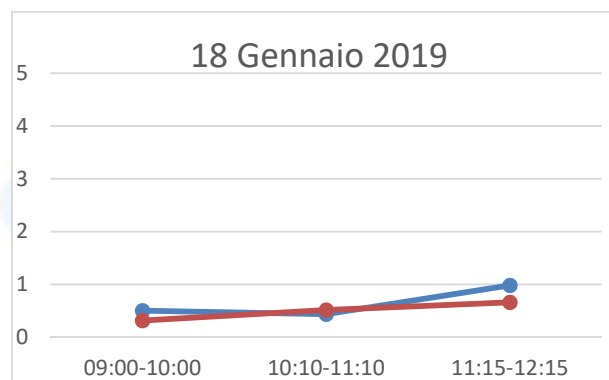
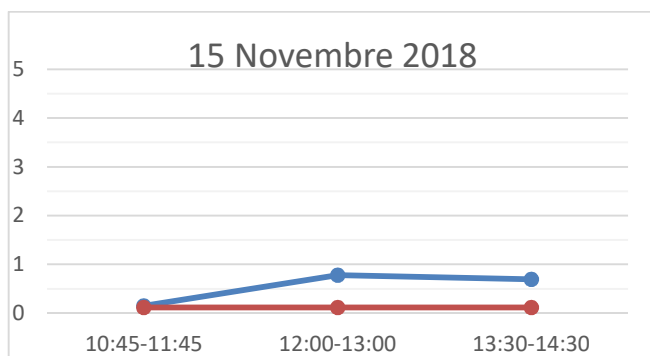
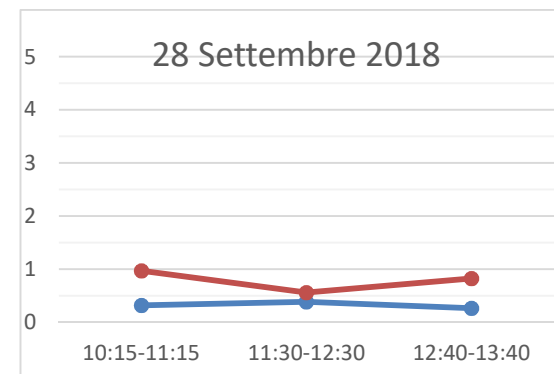
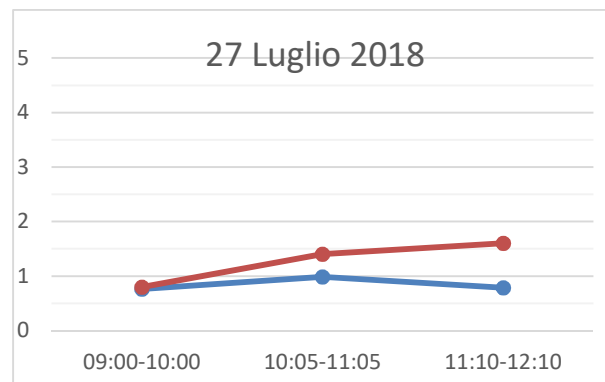
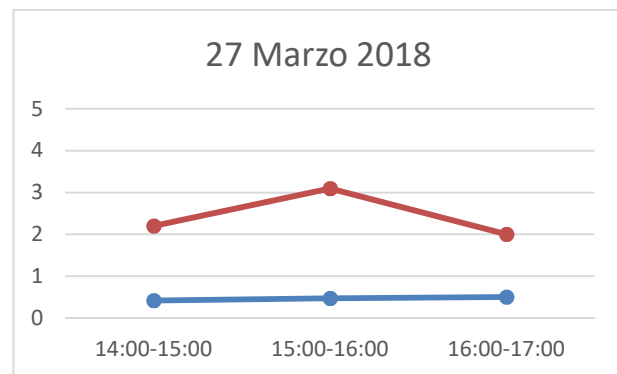
Di seguito la tabella di dettaglio dei singoli metodi:

Parametro - Metodo	Supporto di campionamento	Solvente di desorbimento	Detector
Formaldeide – NIOSH 2016 2003	Fiala in gel di silice attivata con DNPH	Acetonitrile	LC/DAD
Acetaldeide - NIOSH 2016 2003+EPA 8315A 1996	Fiala in gel di silice attivata con DNPH	Acetonitrile	LC/DAD
Propanale - NIOSH 2016 2003+EPA 8315A 1996	Fiala in gel di silice attivata con DNPH	Acetonitrile	LC/DAD
Alcool n-propilico – NIOSH 1400 1994	Fiala in carbone attivo	1% 2-butanol in CS 2	GC/FID
Alcool metilico – NIOSH 2000 1998	Fiala in gel di silice	Acqua/Isopropanolo (95:5)	GC/FID
Alcool etilico – UNI CEN/TS 13649A:2015	Fiala in carbone attivo	Solfuro di carbonio	GC/FID
Alcool n-butilico – UNI CEN/TS 13649A:2015	Fiala in carbone attivo	Solfuro di carbonio	GC/FID
Acetone – UNI CEN/TS 13649A:2015	Fiala in carbone attivo	Solfuro di carbonio	GC/FID
Metiletilchetone – UNI CEN/TS 13649A:2015	Fiala in carbone attivo	Solfuro di carbonio	GC/FID
Metilisobutilchetone – UNI CEN/TS 13649A:2015	Fiala in carbone attivo	Solfuro di carbonio	GC/FID
Metilpropilchetone – UNI CEN/TS 13649A:2015	Fiala in carbone attivo	Solfuro di carbonio	GC/FID
Benzene – UNI CEN/TS 13649A:2015	Fiala in carbone attivo	Solfuro di carbonio	GC/FID
Isopropilbenzene – UNI CEN/TS 13649A:2015	Fiala in carbone attivo	Solfuro di carbonio	GC/FID

Come riportato nel Rapporto conclusivo, ISPRA ha rilevato uno scostamento tra i risultati di alcuni composti, tra cui in particolare il Benzene, analizzati dal gascromatografo in continuo e dal laboratorio su campionamento discreto (3 campionamenti medi di 1 ora).

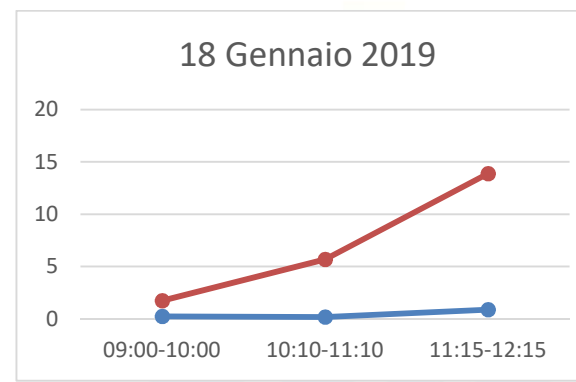
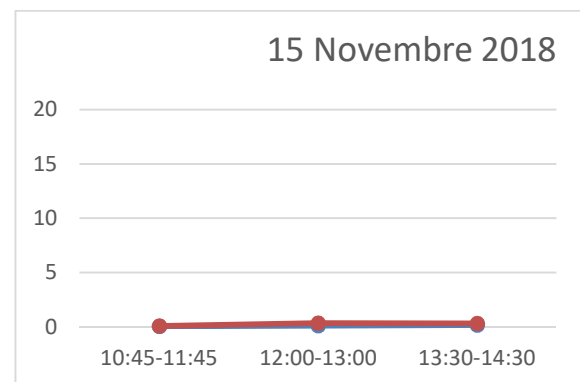
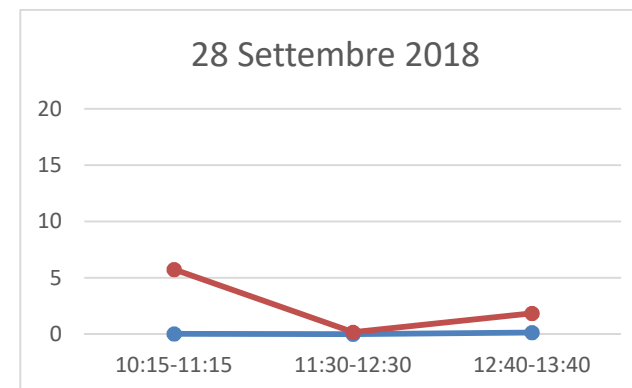
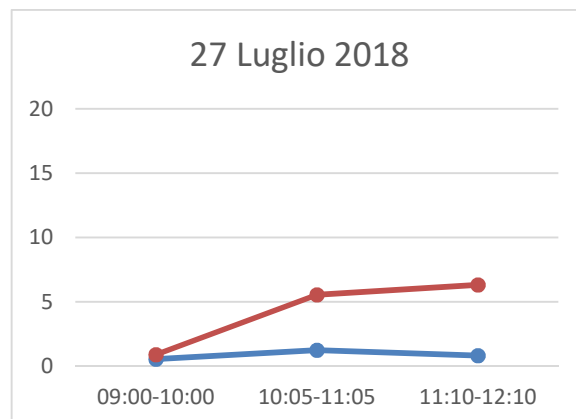
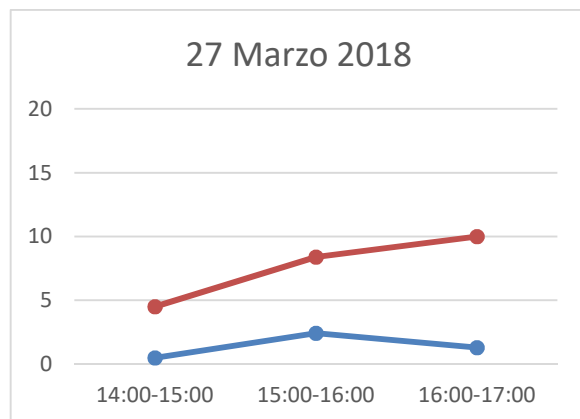
Sono stati confrontati i dati medi dell'analizzatore in continuo con quelli in discontinuo delle campagne trimestrali e di seguito si riportano i grafici relativi all'anno 2018 e alla prima campagna di gennaio 2019.

## Benzene



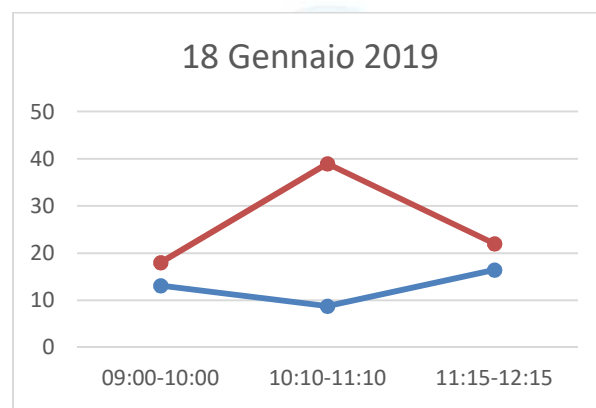
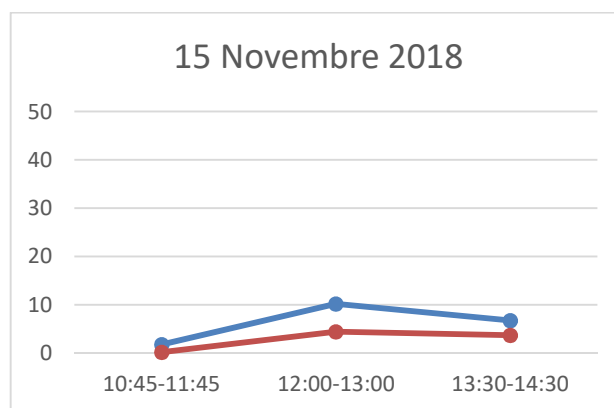
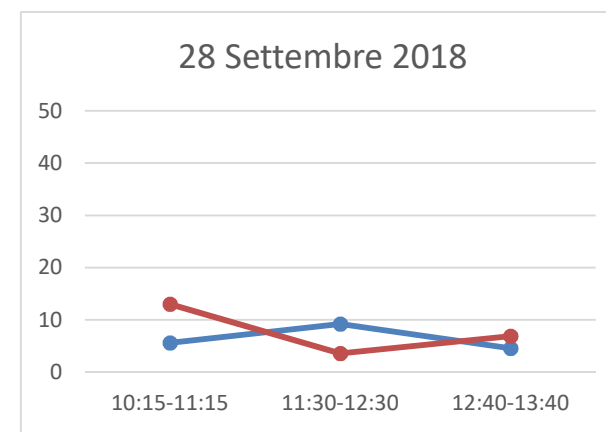
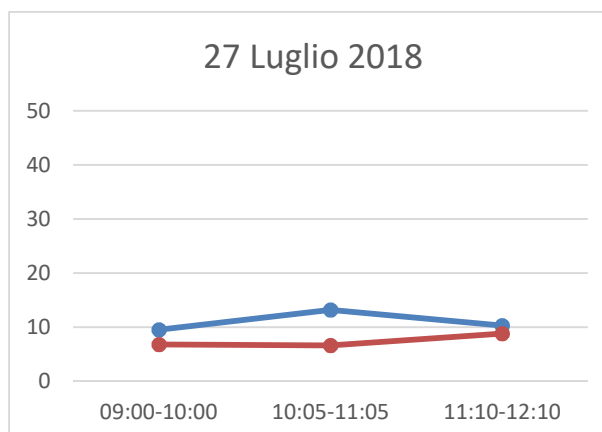
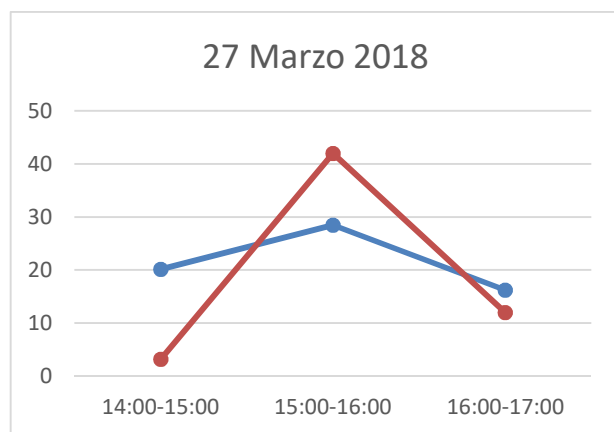
Legenda:  
 — Dati gascromatografo in linea  
 — Dati laboratorio Chelab

## Aldeide Formica



Legenda:  
 — Dati gascromatografo in linea  
 — Dati laboratorio Chelab

## Metanolo



Legenda:  
 — Dati gascromatografo in linea  
 — Dati laboratorio Chelab

La rappresentazione grafica dei dati evidenzia macroscopicamente tre fatti:

- Tranne alcuni casi specifici, mediamente il campionamento discreto su fiala registra concentrazioni maggiori rispetto al GC on-line;
- gli andamenti degli inquinanti non sono molto dissimili tra i due sistemi di misura;
- tutti i valori degli analiti misurati sono ampiamente inferiori ai limiti di riferimento imposti alle emissioni.

Nel confronto degli esiti analitici vanno considerate alcune variabili determinanti, ovvero i tempi di campionamento e le tecniche di rilevazione.

Il GC on line effettua un'analisi ogni 30 minuti iniettando direttamente un campione di gas prelevato dal condotto; l'analisi dura 12 minuti seguita da un "post-run" di 18 minuti. Il campionamento discreto del Laboratorio avviene effettuando il prelievo di gas che è fatto fluire su un substrato adsorbente che poi viene opportunamente estratto ed analizzato. I metodi di campionamento utilizzati prevedono 3 ripetizioni da 1 ora ciascuna.

E' evidente quindi che non esiste una corrispondenza temporale puntuale tra la misura dell'impianto e quella del Laboratorio. Si tratta di un confronto di dati medi, misurati in finestre di tempo congruenti, ma non coincidenti.

Un altro aspetto rilevante è sicuramente la tecnica analitica di misura. Tecniche differenti possono far registrare variazioni nei risultati, soprattutto facendo riferimento a concentrazioni relativamente basse.

### **Gas-cromatografo on-line con rilevatore a spettrometro di massa (GC-MS)**

Il campione viene iniettato all'interno di un sistema gas cromatografico costituito da una colonna capillare in forno termostato, attraversata da un flusso di elio. Le varie specie chimiche che compongono il campione vengono separate durante il loro percorso nella colonna e rilevate dallo spettrometro di massa.

Un analizzatore di massa è essenzialmente un filtro di massa capace di trasmettere solamente lo ione prescelto sulla base del rapporto massa/carica.

### **Cromatografia liquida con rivelatore UV a serie di diodi (LC-DAD)**

Il campione viene iniettato all'interno di un sistema cromatografico costituito da una colonna, attraversata da flusso controllato di eluente liquido (o miscela di eluenti). Le varie specie chimiche che compongono il campione vengono separate durante il loro percorso nella colonna e rilevate dallo spettrofotometro UV-visibile a serie di diodi (DAD).

### Gas-cromatografo con rilevatore a ionizzazione di fiamma (GC-FID)

Il campione viene iniettato all'interno di un sistema gas cromatografico costituito da una colonna capillare in forno termostato, attraversata da un flusso di elio. Le varie specie chimiche che compongono il campione vengono separate durante il loro percorso nella colonna e rilevate dall'analizzatore a ionizzazione di fiamma.

Un analizzatore a ionizzazione di fiamma (FID) utilizza solitamente una fiamma a idrogeno/aria sulla quale viene passato il campione per l'ossidazione delle molecole organiche; vengono così prodotte particelle caricate elettricamente (ioni). Gli ioni raccolti producono un segnale elettrico che servirà quindi per la misurazione.

Un ultimo aspetto che introduciamo nella disamina di questi dati è l'incertezza di misura.

L'incertezza è un parametro associato al risultato della misura che caratterizza la dispersione dei valori che possono essere ragionevolmente attribuiti al misurando. In buona sostanza rappresenta la stima del nostro livello di "non conoscenza" del misurando.

Si è proceduto a stimare un'incertezza di misura per i dati oggetto di indagine effettuando la deviazione standard tra il dato di targa della bombola utilizzata nella Verifica di Taratura (valore atteso) ed i valori misurati dal GC-MS di impianto.

Di seguito si riportano i risultati ottenuti:

	data misure	valore atteso	valore letto	dev.st.	Incertezza di Misura
		mg/Nm <sup>3</sup>	mg/Nm <sup>3</sup>		
ALDEIDE FORMICA	apr-19	5,9	6	0,1	0,1
BENZENE	apr-19	20,43	20,32	0,1	
METANOLO	apr-19	48,5	47	1,1	1,1
ALDEIDE FORMICA	feb-19	5,9	5,8	0,1	
BENZENE	feb-19	20,43	20,35	0,1	
METANOLO	feb-19	48,5	48,9	0,3	
ALDEIDE FORMICA	dic-18	5,9	6,03	0,1	
BENZENE	dic-18	20,43	20,77	0,2	0,2
METANOLO	dic-18	48,5	49,17	0,5	

**In conclusione:**

I dati ottenuti dal sistema di impianto e dal Laboratorio registrano alcune discordanze. Queste discordanze sono sicuramente causate da differenti tempistiche di prelievo, differenti tecniche analitiche, incidenza dell'incertezza di misura su valori molto bassi e prossimi ai limiti di rilevabilità. Tutti gli analiti misurati mostrano valori molto bassi e rispettano i limiti autorizzativi di riferimento; in questa nota sono stati trattati, a titolo esemplificativo, i dati relativi a tre analiti, tra cui naturalmente il benzene, oggetto della citazione di ISPRA.

Per Mérieux NutriSciences

**CHELAB S.R.L.**  
a Mérieux NutriSciences Company  
Via Fratta, n° 25  
31023 RESANA (TV)  
Unità produttiva di Via Castellana, 118/A  
31023 Resana (TV)  
Codice Fiscale: 01500900269

