

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI TRIESTE
Posto di dottorato attivato grazie al contributo della Società Italiana
per l'Oleodotto Transalpino (SIOT) spa

XXII CICLO DELLA
SCUOLA DI DOTTORATO DI RICERCA IN SCIENZE E TECNOLOGIE
CHIMICHE E FARMACEUTICHE UNIVERSITÀ DI TRIESTE

**STUDI DI METODI ANALITICI E MODELLISTICI PER
LA VALUTAZIONE DEL RISCHIO CHIMICO ED
IMPATTI AMBIENTALI PER IMPIANTI COSTIERI DI
STOCCAGGIO E POMPAGGIO DI IDROCARBURI**

SETTORE SCIENTIFICO-DISCIPLINARE: CHIM/12

DOTTORANDO

Dott. Sergio Cozzutto

RESPONSABILE DOTTORATO DI RICERCA

PROF. Enzo Alessio *Università degli Studi di Trieste*

RELATORE

Dr. Pierluigi Barbieri *Università degli Studi di Trieste*

CORRELATORE

Dr. Sabina Licen *Università degli Studi di Trieste*

ANNO ACCADEMICO 2009/2010

INDICE

PREFAZIONE	1
CAPITOLO 1	3
<u>Caratterizzazione analitica di petroli greggi e studi in microcosmo sull'evoluzione della contaminazione di suoli</u>	
1.1 Introduzione	5
1.2 La contaminazione dei suoli da idrocarburi	5
1.2.1 Il suolo	6
1.3 Gli idrocarburi petroliferi	8
1.3.1 I composti solforati	9
1.3.2 Proprietà	9
1.4 Aspetti normativi delle bonifiche in Italia	10
1.5 Tecniche di risanamento	11
1.6 L'attenuazione naturale monitorata (MNA)	14
1.6.1 I processi fisici che regolano la MNA	15
1.6.2 I processi biologici che regolano la MNA	17
1.7 Indagine sui petroli greggi	18
1.8 Indagine sui terreni	21
1.9 Risultati e discussione	22
1.9.1 Determinazione degli asfalteni	23
1.9.2 Analisi degli idrocarburi alifatici presenti nei petroli greggi	24
1.9.3 Analisi dei terreni contaminati	31
1.9.4 Analisi dei dati relativi al S.E.M. (Solvent Extractable Matter)	43
1.9.5 Analisi dei dati relativi agli indici di biotrasformazione	44
1.9.6 Analisi dei dati relativi ai marker presenti nel petrolio	48
1.10 Conclusioni	52
Bibliografia	54
CAPITOLO 2	60
<u>Studi analitici su composti organici volatili emessi in atmosfera dal trattamento di petroli greggi</u>	
2.1 Introduzione	62
2.2 Materiali e metodi	64

2.2.1	Campionatori passivi	64
2.2.1.1	Radiello®	65
2.2.1.2	Effetto della temperatura	65
2.2.2	Campionatori attivi	66
2.2.2.1	Tenax®	67
2.3	Monitoraggio con analizzatori passivi	67
2.3.1	Posizionamento dei campionatori passivi	67
2.4	Monitoraggio con campionatori attivi	70
2.4.1	Strumentazione per il campionamento attivo	70
2.4.2	Fiale adsorbenti	71
2.4.2	Procedura	72
2.5	Conclusioni	74
	Bibliografia	75
 CAPITOLO 3		 76
<u>Studi analitici su composti organici volatili emessi in atmosfera dal trattamento di petroli greggi</u>		
3.1	Introduzione	78
3.1.1	Quadro normativo	79
3.1.2	Direttive vigenti in Italia	80
3.2	Caratterizzazione dell'odore	83
3.3	Caratterizzazione olfattometrica e chimica dei greggi	85
3.4	Caratterizzazione analitica dei Composti Organici Volatili presenti nei greggi	85
3.4.1	Strumentazione	85
3.4.2	Camera di condizionamento	86
3.4.3	Tenax® TA	86
3.4.4	Procedura di preparazione del campione	87
3.4.5	TD-GC-MS	87
3.4.6	Analisi GC-MS	87
3.4.7	Analisi quantitativa dei composti organici volatili presenti nei greggi	91
3.4.7.1	Analisi quantitativa degli idrocarburi lineari C6-C12 ed aromatici BTEX	91
3.4.7.2	Calibrazione	91
3.4.7.3	Quantificazione dei COV nei greggi	92

3.5 Caratterizzazione delle sostanze odorigene solforate presenti nei greggi	94
3.5.1 Analisi di composti solforati presenti nei greggi	95
3.5.2 Analisi olfattometrica	96
3.5.3 Strumentazione	96
3.5.3.1 Olfattometro	96
3.5.3.2 Bag per la sottomissione del campione	96
3.5.3.3 Procedura di preparazione del campione	97
3.5.3.4 Risultati olfattometrici	98
3.6 Elaborazione dei dati di caratterizzazione chimica e olfattometrica delle matrici odorigene	99
3.6.1 Standardizzazione delle variabili	99
3.6.2 Valutazione della correlazione tra le variabili in esame	100
3.6.3 Analisi delle componenti principali	102
3.6.4 Determinazione del modello di regressione per la stima delle unità odorimetriche a partire dalla composizione chimica dei greggi	105
3.7 Conclusioni	108
Bibliografia	109
 CAPITOLO 4	 112
<u>Valutazioni modellistiche sulla dispersione in atmosfera di composti organici volatili generati dai greggi</u>	
4.1 Introduzione	114
4.2 Modello orografico per il dominio di calcolo	116
4.3 Valutazione delle condizioni meteorologiche sito-specifiche	118
4.4 Valutazione delle emissioni potenzialmente odorigene dai serbatoi	119
4.5 Studio di scenari di distribuzione dei COV	121
4.6 Identificazione delle zone sensibili	125
4.7 Un esempio di applicazione di ricerca di sorgenti a mare	127
4.7.1 Marine Traffic	128
4.8 Conclusioni	132
Bibliografia	133
 CONCLUSIONI	 135

Capitolo I

Caratterizzazione analitica di petroli greggi e studi in microcosmo sull'evoluzione della contaminazione di suoli

INDICE

1.1	Introduzione	5
1.2	La contaminazione dei suoli da idrocarburi	5
1.2.1	Il suolo	6
1.3	Gli idrocarburi petroliferi	8
1.3.1	I composti solforati	9
1.3.2	Proprietà	9
1.4	Aspetti normativi delle bonifiche in Italia	10
1.5	Tecniche di risanamento	11
1.6	L'attenuazione naturale monitorata (MNA)	14
1.6.1	I processi fisici che regolano la MNA	15
1.6.2	I processi biologici che regolano la MNA	17
1.7	Indagine sui petroli greggi	18
1.8	Indagine sui terreni	21
1.9	Risultati e discussione	22
1.9.1	Determinazione degli asfalteni	23
1.9.2	Analisi degli idrocarburi alifatici presenti nei petroli greggi	24
1.9.3	Analisi dei terreni contaminati	31
1.9.4	Analisi dei dati relativi al S.E.M. (Solvent Extractable Matter)	43
1.9.5	Analisi dei dati relativi agli indici di biotrasformazione	44
1.9.6	Analisi dei dati relativi ai marker presenti nel petrolio	48
1.10	Conclusioni	52
	Bibliografia	54

1.1 Introduzione

Un ruolo rilevante tra i rischi ambientali associati all'industria petrolifera l'hanno le contaminazioni dei suoli a seguito di sversamenti di prodotti petroliferi. Si tratterà in questo capitolo della contaminazione dei suoli a seguito di sversamento di petroli greggi, e dei processi di rimozione della contaminazione che si basano sulla biodegradazione e la volatilizzazione degli idrocarburi, che vengono poi sfruttati in approcci di bonifica quali l'attenuazione naturale monitorata, il land farming e la costruzione di biopile. Uno stadio preliminare essenziale è quello della messa a punto di metodiche analitiche per la caratterizzazione dei greggi e della loro evoluzione nei comparti ambientali, nonché l'identificazione di indici che consentano di seguire efficacemente la rimozione dei contaminanti dai suoli.

1.2 La contaminazione dei suoli da idrocarburi

Come riportato già da [Gruiz e da Kriston (1995)], diversi milioni di tonnellate di rifiuti del petrolio entrano ogni anno nell'ambiente, causando seri problemi ambientali.

Nel 1992 l'Ente per la Salvaguardia dell'Ambiente degli Stati Uniti (EPA) comunicava la presenza di circa 1,6 milioni di serbatoi di stoccaggio sotterranei di prodotti petroliferi. Circa 320.000 dei serbatoi di stoccaggio erano continuamente interessati da fenomeni di sversamento, 1.000 venivano confermati ogni settimana come nuovi serbatoi interessati da fenomeni di sversamento di idrocarburi [Cole, 1994], determinando una considerevole quantità di perdite di idrocarburi petroliferi e di contaminazioni dei suoli e delle acque sotterranee [Scheibenbogen et al., 1994].

Lo sviluppo di numerose attività che possono provocare incidenti rilevanti è in continuo aumento, così come la vulnerabilità di alcune di queste attività e infrastrutture di fronte ad eventi naturali di grande portata [EEA, 1998]; [COM (2006) 231 definitivo Strategia tematica per la protezione del suolo].

<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=COM:2006:0231:FIN:IT:PDF>

Secondo i dati disponibili, il numero di siti potenzialmente contaminati nell'UE-25 è pari a circa 3,5 milioni. Per molti paesi non è ancora disponibile un quadro completo.

Tutte le diverse funzioni del suolo che hanno straordinaria rilevanza ambientale per il pianeta e socio economica per la specie umana sono state mantenute senza difficoltà dai primordi della storia; notevoli problemi sono sorti invece nell'ultimo secolo, quando

l'incremento dello sviluppo industriale è entrato in conflitto con le funzioni ecologiche del suolo, esercitando su di esso una notevole pressione, con il rischio di portare alla perdita della sue capacità funzionali.

In questo contesto, il 22 settembre 2006 la Commissione Europea ha adottato la Strategia Tematica sui Suoli [COM (2006) 231] ed una proposta per una Direttiva quadro sui suoli [COM (2006) 232] con l'obiettivo di proteggere i suoli nell'Unione Europea; la proposta tuttavia non è stata ancora approvata.

1.2.1 Il suolo

In genere, per "suolo" s'intende lo strato superiore della crosta terrestre, costituito da componenti minerali, organici, acqua, aria e organismi viventi. Rappresenta l'interfaccia tra terra, aria e acqua e ospita gran parte della biosfera.

Visti i tempi estremamente lunghi di formazione del suolo, si può ritenere che esso sia una risorsa sostanzialmente non rinnovabile. Il suolo ci fornisce cibo, biomassa e materie prime; funge da piattaforma per lo svolgimento delle attività umane; è un elemento del paesaggio e del patrimonio culturale e svolge un ruolo fondamentale come habitat e pool genico. Nel suolo vengono stoccate, filtrate e trasformate molte sostanze, tra le quali l'acqua, i nutrienti e il carbonio: in effetti, con le 1500 gigatonnellate di carbonio che immagazzina, è il principale deposito del pianeta. Per l'importanza che rivestono sotto il profilo socioeconomico e ambientale, tutte queste funzioni devono pertanto essere tutelate.

Il suolo è un mezzo estremamente complesso e variabile. In Europa ne sono stati individuati oltre 320 tipi principali, ognuno dei quali, al proprio interno, è caratterizzato da proprietà fisiche, chimiche e biologiche estremamente variabili. Le funzioni che svolge il suolo dipendono notevolmente dalla sua struttura e pertanto eventuali danni alla struttura hanno ripercussioni negative anche su altre matrici ambientali ed ecosistemi.

Il suolo è una struttura porosa costituita dalle fasi liquida, gassosa e solida derivanti dalla presenza di acqua (25-35% v/v), aria (15-22% v/v), struttura minerale (50-60% v/v) e sostanza organica (0,5% v/v) [Careda, 2006]. La struttura del suolo controlla la distribuzione dell'acqua, dell'ossigeno e delle sostanze nutrienti, determinando la zona di bioattività. Generalmente nei terreni più compatti, ad esempio quelli dove prevalgono particelle fini, come l'argilla ed il limo, i nutrienti sono trasportati più lentamente, al contrario nei terreni più permeabili, quali quelli formati da sabbie e ghiaie, il trasporto di queste sostanze è più facile.

Le caratteristiche dei suoli, quali la composizione, la dimensione delle particelle, il contenuto percentuale di umidità, la percentuale di carbonio organico e la capacità di scambio cationico possono risultare importanti per il risanamento dai contaminanti [Skladany and Baker, 1994].

Suoli contaminati

La contaminazione del suolo può provocare effetti sulla salute umana, sugli ecosistemi e sull'economia, nei seguenti modi:

- scarichi di contaminanti nel suolo, nelle acque sotterranee o superficiali;
- assorbimento di contaminanti da parte delle piante;
- contatto diretto di esseri umani con suoli contaminati;
- inalazione di polveri o sostanze volatili;
- incendi o esplosioni di gas di discarica;
- corrosione di tubi sotterranei e altre componenti di edifici dovuta a infiltrazioni contaminate o compromissioni delle condizioni del terreno;
- produzione di rifiuti pericolosi secondari;
- conflitto con la destinazione d'uso prevista per il suolo.

I contaminanti solubili in acqua, introdotti nel suolo, possono infiltrarsi nelle acque sotterranee. La mobilità ed i tassi di esposizione variano in misura considerevole, a seconda del tipo di contaminante (degradabilità, volatilità, ecc.), delle condizioni locali del suolo, del recettore o ecosistema interessato e del clima. Tra i contaminanti idrofobici, i più mobili sono i prodotti petroliferi ed i solventi organo-alogenati.

Nella valutazione del rischio sanitario, considerando la via d'esposizione inalatoria, dev'essere considerata l'esposizione a sostanze volatili e particelle di suolo (attraverso la polvere) da siti contaminati. Fonti tipiche sono gli ex siti di trasformazione o stoccaggio di petrolio, per le sostanze volatili, e le discariche contenenti scorie di metalli pesanti da miniere e impianti di lavorazione dei metalli ubicati nelle vicinanze, per dispersione del particolato. Altri rischi comprendono le esplosioni dovute all'accumulo di metano in ex discariche e l'esposizione a tetracloroetilene da impianti di pulitura a secco. La quantificazione degli effetti dell'esposizione diretta è raramente disponibile, poiché gli effetti dell'ingestione del suolo e del contatto cutaneo nella maggior parte dei casi non sono acuti e immediatamente visibili, né facilmente misurabili, e si sa poco sulla relazione dose-effetto.

1.3 Gli idrocarburi petroliferi

Focalizzando l'attenzione sulle contaminazioni da petrolio, va ricordato che esso è composto da una miscela estremamente complessa di idrocarburi naturali, solidi, liquidi e gassosi; contiene inoltre in quantità variabile, ma comunque generalmente piccole, composti ossigenati, solforati e azotati. Può manifestarsi spontaneamente in superficie (sorgenti di petrolio, vulcani di fango), ma essenzialmente viene estratto dal sottosuolo tramite pozzi ottenuti con trivellazioni che si sono spinte fin oltre gli 8000 m di profondità. Il prodotto estratto dai pozzi e non ancora raffinato è indicato come petrolio greggio.

Gli idrocarburi del petrolio sono compresi tra il C₄ e il C₄₀ [Potter and Simmons, 1998] e sono i principali contaminanti del suolo [Caplan, 1993].

Gli idrocarburi del petrolio sono diffusi nel nostro ambiente come carburanti e prodotti chimici. Il rilascio incontrollato degli idrocarburi ha un grosso effetto narcotico negativo sui suoli e sulle risorse idriche. La contaminazione può derivare dalla fuoriuscita da serbatoi sotterranei di stoccaggio, dalle raffinerie petrolifere e dall'immagazzinamento effettuato in modo non corretto, da perdite degli oleodotti, da fuoriuscite di impianti chimici e dai processi di trasporto [Sherman and Stroo, 1989]. Se si aggiungono gli incidenti e il rischio di esplosione e d'incendio, si ricava un'ulteriore minaccia per l'ambiente.

Spesso gli idrocarburi petroliferi, a causa di eventi geologici, attraverso una lenta filtrazione possono rientrare nella biosfera dove sono utilizzati dai microrganismi che nel tempo hanno evoluto le vie metaboliche che ne permettono la degradazione. Tuttavia le enormi quantità introdotte nell'ecosistema dall'attività umana eccedono la capacità autodepurativa dell'ambiente e la contaminazione da idrocarburi è sempre più spesso causa di disastri ambientali. Sono quindi le enormi quantità di contaminanti petroliferi rilasciate ogni giorno nell'ambiente a causare l'inquinamento da idrocarburi [Atlas and Bartha, 1998].

I composti organici che si trovano nei greggi possono essere classificati in tre grandi gruppi:

- alifatici e aliciclici
- aromatici
- eterociclici

1.3.1 I composti solforati

Una delle problematiche principali, durante le fasi di lavorazione e trasporto del greggio è dovuta alla sua tipica acidità che può essere causa di corrosione all'interno delle condotte di trasporto nonché, vista la presenza di composti acidi contenenti molecole di zolfo come ad esempio i mercaptani, spesso di cattivi odori.

Per ovviare a tali inconvenienti, dopo l'estrazione, il petrolio viene sottoposto a processi che vanno sotto il nome di “addolcimento” [Mazgarov A.M., et Al.]

Tale processo, che prevede una ossidazione catalitica in presenza di ossigeno in ambiente alcalino, permette la conversione dei mercaptani in disolfuri che rimangono soluti nella frazione processata.

1.3.2 Proprietà

I prodotti petroliferi hanno proprietà chimiche e fisiche di base simili. Si focalizza qui l'attenzione sulle proprietà di questi composti, che hanno un particolare significato per i processi di bonifica di suoli o corpi idrici: polarità e solubilità, volatilità, tossicità e biodegradabilità [Cole, 1994].

- **Polarità e solubilità:** i composti non polari tendono ad essere immiscibili in acqua e a trovarsi ripartiti nei materiali organici (costituiti fra l'altro da acidi umici e fulvici) nella zona vadosa. Il risultato è che essi sono generalmente meno mobili nei suoli e nelle acque sotterranee e la diffusione dei composti non polari nelle acque sotterranee e negli acquiferi è generalmente più lenta dei composti polari. I contaminanti devono essere in soluzione perché avvengano i processi di biodegradazione, poiché la fase acquosa è l'habitat dei microrganismi che fornisce loro i nutrienti [Eweis et al., 1998]. Quindi la solubilità e la velocità di ripartizione dai composti organici alla fase acquosa hanno un alto impatto sulla velocità di biodegradazione.
- **Volatilità:** i composti volatili tendono a ripartirsi dal petrolio alla fase gassosa. Essi sono spesso abbastanza mobili nei suoli insaturi, e le emissioni dalla zona vadosa possono costituire un rischio nel sito contaminato o durante una escavazione [Eweis et al., 1998; Riser-Roberts, 1998].
- **Tossicità:** il fattore chiave che determina la necessità di risanare i suoli contaminati e le acque è la tossicità, per l'uomo e per l'ambiente. L'eliminazione

o lo scarico di agenti chimici tossici nel suolo presentano un problema difficile, poiché i materiali tossici possono essere resistenti alla biodegradazione; inoltre, una volta che i materiali sono nel suolo, sussiste un minor controllo ambientale rispetto al loro trasporto e al loro destino; infine il rischio per le riserve idriche è veramente alto, poiché molte di queste molecole inducono effetti tossici anche a basse concentrazioni [Eweis et al., 1998].

- **Biodegradabilità:** i composti organici prontamente metabolizzabili, non tossici per i microrganismi, sono normalmente ossidati nella zona vadosa molto rapidamente. La biodegradabilità è connessa a fattori quali la solubilità, il grado di ramificazione, il grado di saturazione e la natura della sostituzione [Eweis et al., 1998]. L'effetto della ramificazione è visto nella degradabilità degli isomeri [Gibson, 1984; Schaeffer et al., 1979]: l'n-ottano ad esempio, è più facilmente degradabile dell'iso-ottano (2,2,4-trimetilpentano), sebbene entrambi abbiano formula bruta C₈H₁₈ [Pasteris et al., 2002].

1.4 Aspetti normativi delle bonifiche in Italia

Secondo dati risalenti al 1995, in Italia il numero di aree inquinate raggiunge le 11.000 unità, ma le informazioni raccolte in sede nazionale e regionale, finalizzate alla formulazione del "Programma nazionale di bonifica e ripristino ambientale" [DM 468/01], evidenziano un sottodimensionamento del dato che andrebbe raddoppiato. Ciò anche in considerazione dell'orientamento seguito dalla L. 426/98 che, in sede di individuazione dei perimetri dei siti di interesse nazionale, ha compreso oltre alle aree industriali, anche le aree portuali, le aree marine antistanti le aree industriali, le zone lagunari, i corsi d'acqua, per un totale di 260.000 ettari di terra, 70.000 ettari di zone marine, 280 Km di coste, pari ad un totale complessivo di circa 330.000 ettari (più dell'1% del territorio nazionale).

Il DM 471/99 *Regolamento recante criteri, procedure e modalità per la messa in sicurezza, la bonifica e il ripristino ambientale dei siti inquinati*, definisce "Sito Inquinato: sito che presenta livelli di contaminazione o alterazioni chimiche, fisiche o biologiche del suolo o del sottosuolo o delle acque superficiali o delle acque sotterranee tali da determinare un pericolo per la salute pubblica o per l'ambiente naturale o costruito. Ai fini del presente decreto è inquinato il sito nel quale anche uno solo dei valori di concentrazione delle sostanze inquinanti nel suolo o nel sottosuolo o nelle acque sotterranee o nelle acque superficiali risulta superiore ai valori di concentrazione limite accettabili stabiliti dal

presente regolamento”. Per il suolo detti limiti variano in funzione dell'utilizzo (residenziale - verde pubblico o privato, commerciale - industriale).

Questo decreto è stato sostituito dal D. Lgs. 152/06 *Norme in materia ambientale*. Nella Parte Quarta, Titolo V, *Bonifica di siti contaminati* vi è la definizione di “*sito contaminato: un sito nel quale i valori delle concentrazioni soglia di rischio (CSR), determinati caso per caso con l'applicazione della procedura di analisi di rischio di cui all'Allegato 1 alla parte quarta del presente decreto sulla base dei risultati del piano di caratterizzazione, risultano superati*”. È evidente come la norma più recente abbia sostituito l'approccio tabellare, identico per ogni sito, con un criterio basato sull'analisi del rischio sito specifica, cambiando quindi la definizione stessa di sito contaminato.

Di recente, il D. Lgs. 152/2006 (Testo Unico Ambientale) è stato aggiornato dal D. Lgs. 4/2008 e dal D. L. 59/2008. Gli aggiornamenti includono indicazioni sulla possibilità di interventi sperimentali di messa in sicurezza e bonifica nei Siti di Interesse Nazionale.

Per quanto riguarda gli idrocarburi, sono previsti limiti di concentrazione per due gruppi di analiti: gli idrocarburi leggeri, con meno di 12 atomi di carbonio, e gli idrocarburi pesanti, con più di 12 atomi di carbonio; tali limiti (Tabella 1.1) risultano essere i seguenti:

Tabella 1.1: limiti di concentrazione degli idrocarburi nei suoli

	Utilizzo residenziale Verde pubblico o privato	Utilizzo commerciale-industriale
Idrocarburi leggeri (C inferiore o uguale a 12)	10 mg/Kg _{ss}	250 mg/Kg _{ss}
Idrocarburi pesanti (C superiore a 12)	50 mg/Kg _{ss}	750 mg/Kg _{ss}

mg/Kg_{ss}: concentrazione riferita a sostanza secca

Considerata la rilevanza attuale e potenziale del problema della contaminazione dei suoli da idrocarburi, risulta significativo identificare tecniche di risanamento adatte ed ottimizzate in base alla tipologia di contaminazione.

1.5 Tecniche di risanamento

Le tecniche convenzionali di bonifica sono state per anni quelle dell'escavazione del suolo inquinato e del suo trasferimento in discarica oppure della copertura e dell'isolamento

dell'area inquinata. Entrambi questi metodi presentano evidenti svantaggi: il primo sposta semplicemente il problema, con rischi elevati di mobilitazione degli inquinanti durante le fasi di scavo, movimentazione e trasporto dei materiali pericolosi o inquinati. Inoltre è molto difficile e sempre più costoso trovare nuovi siti per realizzare discariche per il conferimento dei materiali. Il metodo del contenimento, invece, rappresenta soltanto una soluzione temporanea: l'inquinamento rimane nel terreno, richiede monitoraggio costante e successiva manutenzione delle barriere isolanti con relativi costi e problemi di affidabilità.

Un approccio preferibile a questi due è rappresentato dalla completa, quando possibile, distruzione degli inquinanti o dalla loro trasformazione in sostanze innocue.

Tra le fasi operative coinvolte nell'implementazione di un completo programma di bonifica, la fase di scelta della tecnica di risanamento ottimale, appare allo stato attuale quella più complessa. Infatti, in virtù della crescente importanza che ha assunto il problema "siti inquinati", negli ultimi anni si è sviluppata un'intensa attività di ricerca che ha prodotto la moltiplicazione delle tipologie di tecniche a disposizione sul mercato. Tali tecnologie possono essere molto differenti tra loro sia in relazione alla natura intrinseca delle stesse (si varia da tecniche chimico-fisiche classiche a tecniche microbiologiche) sia perché le varie soluzioni presentano tempi di realizzazione, effetti secondari di impatto ambientale e costi fortemente differenziati.

D'altra parte la scelta della tecnica risulta subordinata ad un'analisi di dettaglio del sito volta a determinare in maniera minuziosa le caratteristiche geologiche, idrogeologiche, l'estensione dell'area da bonificare, i volumi di suolo contaminato, le caratteristiche dell'ambiente naturale e costruito, il grado di inquinamento delle diverse matrici ambientali e la distribuzione spaziale delle sostanze tossiche nel sito nonché le vie di esposizione e le caratteristiche della popolazione su cui possono manifestarsi gli effetti dell'inquinamento.

La natura dell'intervento varia inoltre in base alla matrice ambientale contaminata (ad es. l'intervento sarà di tipo diverso a seconda che risulti contaminato il suolo oppure le acque di falda o tutti e due). La scelta della tecnica ottimale è inoltre vincolata dalle prescrizioni normative relative a quella particolare area perciò tale fase operativa richiede notevoli competenze anche nel settore legislativo.

Le tecniche di risanamento possono essere classificate sulla base degli obiettivi raggiungibili, del luogo in cui avviene il trattamento e dei principi di funzionamento.

Una prima classificazione delle tecniche di risanamento è riferibile agli obiettivi ultimi che si intende raggiungere con la sua applicazione. Tale suddivisione distingue gli interventi definitivi, principalmente in:

- bonifica;
- messa in sicurezza permanente.

Un'altra classificazione può essere effettuata sulla base del luogo nel quale viene effettuato il trattamento di bonifica e/o messa in sicurezza. La terminologia adottata in questo caso prevede la seguente suddivisione:

- interventi in-situ;
- interventi ex-situ a loro volta suddivisi in:
 - interventi on-site;
 - interventi off-site.

Sulla base dei principi di funzionamento è possibile effettuare un'ulteriore suddivisione delle tecnologie di bonifica e messa in sicurezza in:

- trattamenti chimico-fisici;
- trattamenti termici;
- trattamenti microbiologici.

Le principali tecnologie fino ad oggi utilizzate su scala reale o su scala pilota sono riportate in figura 1.1 [Concas et al., 2003].

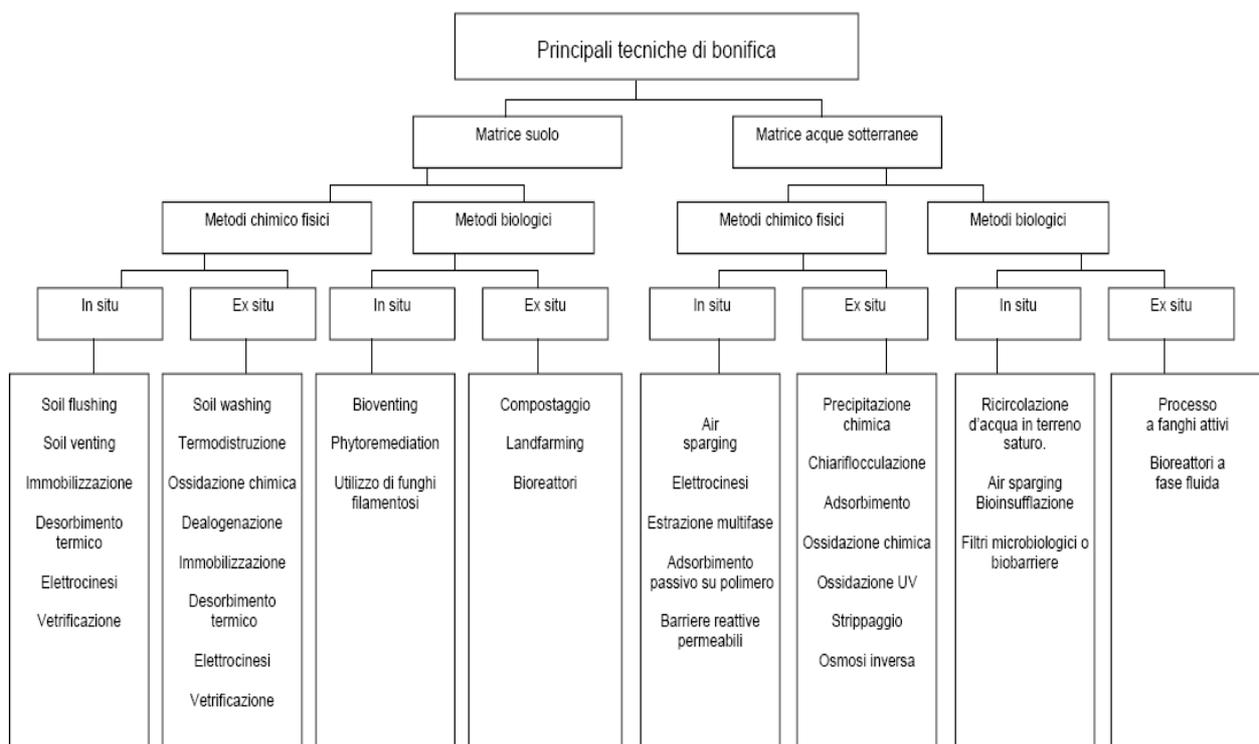


Figura 1.1: principali tecnologie di bonifica

Un ulteriore approccio al risanamento dei siti contaminati da considerare, anche come benchmark rispetto ad altre soluzioni, è l'attenuazione naturale monitorata, che si fonda sui processi naturali di depurazione dei comparti ambientali; le conoscenze sui processi di depurazione acquisite in quest'ambito possono risultare utili anche per approcci quali il land farming e la costruzione di biopile. Si imposterà una sperimentazione volta a valutare l'efficacia dei processi naturali di rimozione degli idrocarburi contenuti da greggi a seguito di una contaminazione che simula uno sversamento accidentale durante le operazioni che possono avvenire in un deposito/tankfarm.

1.6 L'attenuazione naturale monitorata (MNA)

L'attenuazione naturale monitorata [Azadpour-Keeley et al., 2001], [Rügner H. et Al. 2006] prende in considerazione tutti i processi fisici, chimici e biologici che avvengono spontaneamente nel sottosuolo e che, senza l'aiuto di interventi umani, riducono la massa, la tossicità, la mobilità e la concentrazione degli inquinanti.

L'utilizzo della MNA, pone come obiettivo la riduzione delle concentrazioni degli inquinanti sotto i livelli consentiti a livello normativo in un tempo abbastanza ragionevole se confrontato con altri metodi. Fenomeni di attenuazione naturale avvengono sempre indistintamente in tutti i siti; quello che varia è la forza con la quale agiscono questi fenomeni. La velocità di degradazione dipende da numerosi parametri quali l'idrogeologia, la stratigrafia e le condizioni redox per quanto riguarda il terreno, mentre, per quanto riguarda gli inquinanti, le loro proprietà chimiche e concentrazioni. Essendo molte le variabili da prendere in considerazione, la MNA non è sempre una strategia attuabile e, per poterla applicare, è necessaria un'accurata analisi del sito. In linea generale i meccanismi di attenuazione naturale intervengono mediante:

- la trasformazione dei contaminanti in una forma meno tossica, attraverso processi distruttivi come la biodegradazione o le trasformazioni abiotiche;
- la riduzione della concentrazione dei contaminanti;
- la riduzione della mobilità o della biodisponibilità dei contaminanti attraverso il sorption sul suolo o sulla matrice della roccia.

In questo studio, il termine attenuazione naturale comprende sia fenomeni di weathering, ovvero di diffusione, evaporazione, dissoluzione, dispersione, foto ossidazione, emulsificazione, adsorbimento e sedimentazione, sia fenomeni di degradazione ad opera di microrganismi naturalmente presenti nel terreno. Nelle prime 24 h, l'evaporazione risulta il processo principale e può arrivare a rappresentare fino al 75% della perdita di volume per

petroli greggi leggeri e al 40% nel caso di petroli greggi più pesanti [Wang and Fingas, 1995].

1.6.1 I processi fisici che regolano la MNA

Per poter valutare la velocità del trasporto di un determinato contaminante è importante riuscire a comprenderne il comportamento nella matrice in cui si trova. I fenomeni fisici che influenzano il trasporto e la conseguente mobilità degli inquinanti sono [Della Vedova, 2006]:

- **Advezione:** è il processo attraverso il quale i contaminanti sono trasportati dal movimento della massa fluida;
- **Dispersione:** è la tendenza di un soluto a disperdersi e quindi a diminuire la sua concentrazione, al di fuori del percorso che farebbe se seguisse le leggi che regolano l'advezione. È un fenomeno causato dal rimescolamento meccanico del soluto dovuto al trasporto.

Nella dispersione bisogna prendere in considerazione sia la *dispersione longitudinale*, ovvero la dispersione del soluto nella direzione del flusso di massa fluida, che la *dispersione trasversale*, ovvero la dispersione perpendicolare alla direzione del flusso. La dispersione è influenzata principalmente dalla diversa velocità con la quale viaggiano le molecole in canali di pori diversi, le differenti dimensioni dei pori nei quali viaggia il fluido e infine la tortuosità, le ramificazioni e l'intercomunicanza dei canali tra i pori;

- **Diffusione:** comporta la diffusione del contaminante da una zona a concentrazione maggiore ad una zona a concentrazione minore; a differenza dell'advezione e della dispersione dipende in particolar modo dalle caratteristiche dell'inquinante e dalla sua concentrazione iniziale;
- **Processi di sorption:** comprende quei processi che determinano uno scambio di massa tra le fasi presenti in un sistema (liquida/solida/gassosa). Nei processi che avvengono tra una soluzione e un mezzo poroso, i soluti che subiscono sorption sono definiti sorbati e la fase solida fase sorbente. Esistono due tipi di sorption, a seconda del grado di interazione tra le molecole di sorbato e la matrice. Si parla di absorption (assorbimento), quando il soluto può penetrare nella fase solida anche per parecchi nanometri, e di adsorption (adsorbimento), se il soluto si accumula solo all'interfaccia tra soluzione e matrice adsorbente. I processi di assorbimento sono, a causa della loro alta specificità, quantitativamente poco significativi, mentre quelli di adsorbimento sono molto importanti perché possono controllare

il comportamento e la distribuzione degli inquinanti nelle acque e nel suolo;

- **Diluizione:** è il fenomeno per il quale la concentrazione di una sostanza all'interno di una fase liquida diminuisce per aumento del volume della fase liquida. A livello del terreno, la diluizione avviene quando c'è un passaggio di acqua nel terreno verso l'acqua di falda. La forza che può avere la diluizione nel ridurre le concentrazioni dipende dalle proprietà dell'acquifero, dalla profondità della falda acquifera e soprattutto dal tipo di clima presente nella zona. Un fattore da non sottovalutare è che la diluizione, oltre a diminuire la concentrazione, porta all'aumento della concentrazione di ossigeno.

Fenomeni come advezione, diluizione, dispersione e processi di *sorption* sono molto importanti per la MNA e, per i metalli e alcuni contaminanti organici, sono gli unici fenomeni che permettono una diminuzione della concentrazione in maniera naturale. La biodisponibilità di un contaminante e, conseguentemente, la sua tossicità dipendono in primo luogo dalle sue proprietà chimico-fisiche e secondariamente dalle caratteristiche del terreno. Gli inquinanti inorganici, ad esempio, possono trovarsi sia come cationi che come anioni, ed avendo il terreno in particolare una carica negativa, i cationi avranno una maggior facilità nell'essere adsorbiti. I parametri del terreno che influenzano in maniera importante i processi fisici sono:

- pH, che controlla la speciazione dei contaminanti organici ionizzabili e soprattutto quella dei metalli i quali sono inoltre fortemente influenzati dal pH nelle reazioni di precipitazione e dissoluzione;
- capacità di scambio cationico e anionico, che quantificano la capacità del suolo nell'adsorbire cationi e anioni e sono direttamente proporzionali al numero di siti disponibili;
- percentuale di minerali argillosi, che influenza significativamente la capacità di scambio cationico (un suolo molto argilloso aumenta la capacità di adsorbimento e la capacità di formare precipitati con i costituenti inorganici);
- contenuto di materia organica nel suolo, costituita cioè da organismi viventi, sostanze biochimiche solubili (amminoacidi, proteine, carboidrati) e sostanze umiche insolubili, che può reagire con i metalli attraverso scambio ionico, complessazioni e reazioni di precipitazione. La sostanza umica, formata da polimeri insolubili di sostanze alifatiche e aromatiche, dà luogo ad una vasta complessità di gruppi funzionali che possono interagire con diverse sostanze. La materia organica è molto importante soprattutto nei primi metri di profondità, dopo invece diventano preponderanti i minerali argillosi.

1.6.2 I processi biologici che regolano la MNA

La maggior parte degli inquinanti organici viene degradata in modo naturale sebbene ci possano essere delle limitazioni dovute alla tossicità degli inquinanti, alle condizioni idrogeologiche e ad altri fattori ambientali e chimici.

La prima via metabolica che porta alla degradazione dei contaminanti è l'ossidazione mediata dai microrganismi, che produce CO₂. In assenza di ossigeno possono venir usati come accettori di elettroni nitrati, solfati, Fe (III) e metano. Ogni classe di contaminanti ha una via metabolica preferita per la biodegradazione.

Per poter comprendere quali batteri sono presenti nel sottosuolo, e di conseguenza, quali processi biodegradativi avverranno più facilmente, è necessario quindi conoscere l'ambiente redox. Un "plume" che si muove con il flusso dell'acquifero spesso sviluppa delle distinte zone redox. I microbi utilizzano l'accettore di elettroni che sviluppa più energia per i processi metabolici. Una volta che un accettore di elettroni viene consumato si svilupperanno colonie batteriche che utilizzano l'accettore di elettroni seguente e così fino a quando non verrà utilizzato come accettore di elettroni il metano. La sequenza delle zone redox con l'accettore di elettroni tipico è la seguente:



Gli idrocarburi alifatici vengono degradati sia da microrganismi aerobi che ossidano il metile terminale ad alcol primario, il quale a sua volta viene ossidato ad aldeide, che viene successivamente ossidata all'acido grasso corrispondente sotto l'azione di una deidrogenasi NAD-dipendente, sia da microrganismi anaerobi, i quali carbossilano il metile terminale degli idrocarburi e successivamente, tramite β -ossidazione, rompono la lunga catena carboniosa in due acidi carbossilici che verranno infine trasformati in CO₂ [Yemashova et al., 2007].

Benzene, Toluene, Etilbenzene e Xilene (BTEX) vengono facilmente degradati da microrganismi aerobi [Yemashova et al., 2007]. Quando il volume di BTEX non è elevato e c'è una buona ossigenazione nel terreno i microbi possono degradare all'interno della zona aerobica. Una volta consumato l'ossigeno e quindi con la formazione di diverse zone redox, la biodegradazione procede molto lentamente ed è meno realizzabile rispetto a quando è presente l'ossigeno. I BTEX possono venire degradati anche da microrganismi anaerobi che operano una riduzione dell'anello aromatico e una successiva deframmentazione del cicloesano così formatosi [Yemashova et al., 2007], [Beller et al., 1995], [Beller, 2000].

Gli IPA (idrocarburi policiclici aromatici) degradano molto più lentamente rispetto ai

BTEX [Munoz et al., 1997, Yemashova et al., 2007]. Questi composti hanno una complessa struttura molecolare e una bassa solubilità in acqua e tendono pertanto a legarsi alla parte solida della superficie. La biodegradazione di composti con anelli aromatici in numero superiore a cinque avviene solo in condizioni aerobiche, mentre nei composti con numero inferiore a cinque, avviene anche in condizioni nitro riducenti e zolfo riducenti [Safinowski et al., 2006].

1.7 Indagine sui petroli greggi

Prima di trattare i processi di rimozione dei greggi dai suoli, risulta essenziale procedere ad una loro caratterizzazione analitica.

Per poter effettuare la caratterizzazione dei greggi, con particolare riferimento alle frazioni idrocarburiche, si è resa necessaria la preventiva separazione della componente asfaltenica caratterizzata da una struttura aromatica particolarmente complessa ad elevato peso molecolare.

I greggi a disposizione, transitati durante il 2009 all'interno del parco serbatoi della SIOT (Società Italiana per l'Oleodotto Transalpino) di Trieste, di diversa provenienza sono stati sottoposti ad analisi, secondo il metodo ASTM [ASTM D 6560-00], per la determinazione degli asfalteni.

Tale metodo prevede il mescolamento del campione con n-eptano e il riscaldamento a refluxo della miscela per un'ora. Successivamente, dopo conservazione al buio per 90-150 minuti, il liquido deve essere decantato su carta da filtro; il precipitato raccolto deve essere posto a refluxo prima con n-eptano per almeno un'ora e poi con toluene finché tutti gli asfalteni non si siano ridisciolti. Infine il solvente deve essere fatto evaporare e il precipitato fatto seccare a 100-110°C per 30 minuti, in modo da essere in seguito pesato.

Tuttavia tale procedura risulta essere alquanto lunga e dispendiosa; inoltre è stato notato che, con questo metodo, il riscaldamento a refluxo prolungato portava alla perdita degli idrocarburi più leggeri contenuti nel petrolio greggio. Quindi, per ovviare a ciò, si è preferito eliminare gli asfalteni con n-pentano [Nytoft e Bojesen-Koefoed, 2001].

Tale operazione è stata effettuata aggiungendo alla miscela di petrolio greggio da analizzare (0.2 g), precedentemente pesata su bilancia analitica GIBERTINI E 42 con

sensibilità ± 0.1 mg, un volume noto (5 mL) di n-pentano Fluka 99.0% (GC) tramite pipetta semi-automatica Hamilton, in modo da poter calcolare l'esatta concentrazione, sonicando tramite sonicatore SONICA (Soltec) per 15 minuti e infine centrifugando con centrifuga 4217 Centrifuge per 15 minuti a 3800 rpm, per permettere la separazione tra la soluzione surnatante (frazione maltenica) ed il precipitato (costituito dalla frazione asfaltenica).

La frazione maltenica così ottenuta è stata trasferita in un portacampioni e il precipitato (frazione asfaltenica) è stato seccato in stufa per 30 minuti. Infine è stato nuovamente disciolto in 2 mL di n-pentano, agitato tramite agitatore meccanico VELP Scientifica, sonicato per 15 minuti, centrifugato per 15 minuti a 3800 rpm e seccato in stufa per 30 minuti. A questo punto è stata calcolata la percentuale di asfalteni per via ponderale.

Tutte queste operazioni sono state ripetute per tre volte per ogni greggio, ottenendo così in totale 27 soluzioni.

A questo punto si deve procedere con la separazione della frazione maltenica nelle sue diverse componenti. I metodi standard per il frazionamento del petrolio sono due: il metodo USBM-API (United States Bureau of Mines - American Petroleum Institute) che utilizza la cromatografia a scambio ionico e la cromatografia di coordinazione per separare gli oli pesanti nelle frazioni: acidi, basi, composti saturi e composti mono-, di- e poliaromatici; il secondo è il metodo SARA (Saturated-Aromatic-Resin-Asphaltene) [Vazquez and Mansoori, 1999], spesso chiamato anche SAPA (Saturated-Aromatic-Polar-Asphaltene), che permette separazioni più rapide della frazione maltenica su gel di silice con n-esano per ottenere i composti saturi, con benzene per ottenere i composti aromatici e con benzene-metanolo per ottenere i composti polari. In questo studio, per la separazione della frazione maltenica, è stato utilizzato quest'ultimo metodo.

Un'aliquota della frazione maltenica (600 μ L) è stata fatta adsorbire su una colonna cromatografica per la separazione delle diverse componenti (idrocarburi alifatici ed aromatici). Per questa operazione non sono state utilizzate le colonne preconfezionate disponibili in commercio, bensì sono state preparate pesando 1 g di SiO₂ J. T. Baker 0.063-0.200 mm attivata (24 h a 180°C) direttamente all'interno di pipette pasteur conservate in seguito alla temperatura di 100°C per evitare qualsiasi apporto di umidità; sopra la silice sono stati aggiunti 0.5 cm di Na₂SO₄ anidro Carlo Erba 99.0%, mentre della lana di vetro è stata impiegata quale elemento di supporto per la fase stazionaria.

Questo accorgimento permette di ottenere risultati migliori e di gran lunga più riproducibili, in quanto consente l'attivazione in stufa a 180°C della fase solida (SiO₂), cosa non possibile per le colonnine preconfezionate in materiali plastici.

La capacità delle colonnine preparate in laboratorio è stata verificata mediante l'utilizzo di standard interni, iniettati prima dell'aggiunta della miscela da analizzare, che sono stati successivamente monitorati per tutta la durata dell'esperimento al fine di determinare eventuali fenomeni di overflow. Dai test eseguiti si sono osservate ottime separazioni facendo adsorbire fino a 800 µL di campione.

Dopo la fase di condizionamento, che prevede l'eluizione di 6 mL di n-esano PESTANAL Fluka 95.0% (GC), l'aliquota della frazione maltenica è stata fatta adsorbire sulla colonnina assieme a 100 µL di O-Terfenile 200 ppm necessario per assicurarsi che la frazione aromatica non venga eluita assieme a quella alifatica.

Dalla separazione si ottengono 4 mL costituiti da idrocarburi alifatici eluiti con n-esano PESTANAL Fluka 95.0% (GC) e 4 mL di idrocarburi aromatici eluiti utilizzando una miscela Diclorometano PESTANAL Riedel-de Haën 99.8% (GC)/Acetone PESTANAL Fluka 99.8% (GC) (1:1).

Le due soluzioni sono state quindi portate ad 1 mL sotto flusso di N₂. La soluzione di idrocarburi alifatici è stata addizionata di 50 µL dello standard interno 5- α -androstanone 200 ppm e trasferita in vials ambrate [Vale et al., 2008, Wang et al., 2002]. Successivamente si è proceduto con l'analisi.

L'analisi è stata fatta utilizzando un GC-MS Agilent 6890N/5793INERT equipaggiato di autocampionatore Gerstel MPS2 ed una colonna (Restek 13426) Rxi-5ms da 60 m.

I parametri di analisi sono stati i seguenti: temperatura del forno mantenuta per 4 min a 50°C, riscaldata fino a 330°C ad una velocità di 60°C/min e mantenuta tale per 16 min; come gas di trasporto He con un flusso in colonna di 1 mL/min; nella colonna si iniettano 5 µL di campione in modalità splitless.

1.8 Indagine sui terreni

È stato impostato un piano sperimentale volto a caratterizzare le proprietà di un “suolo tipo” che risultano rilevanti per definire l’invecchiamento della contaminazione da sversamenti di petrolio ed i processi di attenuazione naturale che possono decorrere.

Si è proceduto all’omogeneizzazione di un campione “bulk” di suolo, controllandone la granulometria e l’umidità. Si è impostato un sistema di controllo dell’umidità del terreno andando a definire la capacità di una definita massa di terreno secco nel trattenere l’acqua; il parametro è noto come Water Holding Capacity (WHC).

Sono stati raccolti circa 20 Kg di terreno (*top soil*) ritenuto non contaminato presso un deposito di idrocarburi in una zona mai soggetta a sversamenti e/o perdite. È stato scelto di eseguire gli esperimenti su un terreno *top soil* principalmente per due motivi: la natura e la tipologia delle contaminazioni che interessano i suoli sono essenzialmente superficiali (si pensi ad esempio agli sversamenti – oil spill - durante le fasi di manutenzione alle valvole di carico) e in secondo luogo sono proprio i terreni superficiali (*top soil*) quelli esposti alle condizioni meteorologiche quali pioggia o vento che possono modificare l’entità della contaminazione tramite dilavamento o trasporto dei contaminanti verso altri luoghi.

Il terreno raccolto per questo studio, presso la Tank Farm della SIOT (Società Italiana per l’Oleodotto Transalpino) a Trieste, una volta portato in laboratorio, è stato setacciato prima a 6 mm, poi a 3 mm e infine a 2 mm e condizionato in una camera di condizionamento (Activa Climatic Cabinet AQUARIA) costantemente controllata a $20 \pm 1^\circ\text{C}$ e al $50 \pm 5\%$ di umidità per circa tre giorni.

Sono stati preparati 18 recipienti, che da questo momento in poi chiameremo microcosmi, contenenti ciascuno 200 g di terreno setacciato e al 50% della loro Massima Water Holding Capacity (MWHC); questa è stata calcolata in laboratorio pesando 100 g del terreno a disposizione al 100% di umidità, facendolo successivamente seccare in stufa a 105°C per 12 ore e pesandolo nuovamente dopo aver aspettato che si raffreddasse [Alef et Nannipieri, 1995].

Nove di questi microcosmi sono stati autoclavati in autoclave FEDEGARI a 121°C e sotto una pressione di 103.4 Pa per 15 min [Pollard et al., 1999], mentre gli altri nove sono stati lasciati tali.

Tutti i microcosmi infine sono stati contaminati in laboratorio (simulando un terreno contaminato al 2% con petrolio), tramite pipette pasteur, ciascuno con 4 g del petrolio greggio contenente la minor percentuale di asfalteni possibile avendo cura di distribuire il

contaminante nel modo più omogeneo possibile. È stato ritenuto che tale quantità sia abbastanza bassa da evitare l'inibizione tossica dell'attività microbica nel terreno, ma sufficiente da permettere che i cambiamenti di composizione siano chiaramente distinguibili nell'analisi [Pollard et al., 1999].

Sono stati così ottenuti i seguenti microcosmi autoclavati:

A 1, A 2, A 3, A 4, A 5, A 6, A 7, A 8, A 9

e i seguenti microcosmi non autoclavati:

B 1, B 2, B 3, B 4, B 5, B 6, B 7, B 8, B 9

Il contenuto di acqua è stato monitorato durante il periodo di studio pesando, a scadenza settimanale, tutti i recipienti contenenti i microcosmi. Ogni perdita d'acqua è stata sostituita da un'appropriata quantità di acqua distillata in modo da mantenere costante la percentuale di umidità del terreno.

I microcosmi sono stati campionati in triplicato a 0, 7, 21, 42, 70 giorni dopo la prima contaminazione, creando una banca dati temporale.

Per ogni campionamento vengono effettuati 3 test indipendenti pesati circa 30 g di terreno contaminato miscelati in rapporto 1:1 con Na₂SO₄ anidro Carlo Erba 99.0% sia per il microcosmo A che per il microcosmo B.

Il tutto viene estratto con una miscela Diclorometano PESTANAL Riedel-de Haën 99.8% (GC)/Acetone PESTANAL Fluka 99.8% (GC) (1:1) mediante ASE (Accelerated Solvent Extractor) 100 Dionex. Il processo di estrazione avviene in un singolo ciclo di 20 min ad una temperatura di 175°C e ad una pressione di 1500 psi, il flush volume viene impostato al 60% con un purge time di 100 s. L'estratto viene portato al volume desiderato sotto flusso di N₂ ed infine vengono prelevati 300 µL di estratto che, mediante colonnina cromatografica, vengono separati nelle frazioni alifatica e aromatica come è stato precedentemente spiegato [paragrafo 1.7].

Subito dopo il prelevamento dei 300 µL, viene determinato il S.E.M. (Solvent Extractable Matter) per via ponderale facendo evaporare tutto il solvente sotto flusso di aria [Pollard et al., 1999].

Infine si procede all'analisi seguendo lo stesso procedimento spiegato in precedenza per la caratterizzazione dei petroli greggi (paragrafo 1.7).

1.9 Risultati e discussione

In questo capitolo vengono riportati i risultati ottenuti in seguito a tutte le analisi effettuate in questo studio sperimentale e le relative elaborazioni dei dati.

1.9.1 Determinazione degli asfalteni

Come spiegato nel paragrafo 1.7, la prima operazione da eseguire è quella di separare e successivamente determinare la percentuale di asfalteni presente nei petroli greggi.

Per ognuno dei nove greggi, contrassegnati con le lettere dell'alfabeto, sono state preparate tre soluzioni, utilizzando n-pentano come solvente, di cui è stata calcolata la concentrazione espressa in mg/mL.

In seguito per ognuna delle tre soluzioni è stata calcolata la percentuale in peso degli asfalteni presenti.

Sono stati quindi ottenuti per i nove greggi a disposizione i risultati riportati nella Tabella 1.2.

Tabella 1.2: percentuali in peso degli asfalteni presenti nei petroli greggi

Greggio	Soluz 1 (mg/mL)	Soluz 2 (mg/mL)	Soluz 3 (mg/mL)	% Asfalteni (%w/w)					% Asfalteni (%w/w) Media
				1° test	2° test	3° test	Media	D.S.	
D	37.56	38.18	39.54	0.27	0.26	0.40	0.31	0.08	0.3
F	45.90	42.52	41.24	0.39	0.56	0.34	0.43	0.12	0.4
E	38.22	38.08	42.04	0.41	0.53	0.90	0.61	0.26	0.6
C	41.08	43.00	41.40	0.73	0.65	0.58	0.65	0.08	0.7
H	32.40	50.14	40.62	1.11	1.12	2.31	1.51	0.69	1.5
G	42.68	42.10	40.26	1.92	2.09	2.48	2.16	0.29	2.2
I	42.50	43.72	40.32	2.10	2.40	2.20	2.23	0.15	2.2
A	35.38	37.90	38.40	2.77	1.21	2.97	2.32	0.96	2.3
B	43.18	39.36	41.20	8.30	8.60	7.30	8.07	0.68	8.1

Nella tabella sono riportati i tre valori percentuali per ogni soluzione di petrolio greggio, dei quali è stata calcolata la media e la deviazione standard.

Secondo i valori ottenuti, si può notare che i nove greggi possono essere raggruppati in tre categorie:

- la prima comprende quattro dei nove greggi (D, F, E e C), evidenziati in giallo nella tabella, i quali sono caratterizzati da una percentuale di asfalteni bassa (meno dell'1%);

- la seconda comprende altri quattro greggi (H, G, I e A), evidenziati in verde nella tabella, i quali sono caratterizzati da una percentuale di asfalteni compresa tra l'1 e il 3%;
- la terza categoria comprende l'ultimo greggio (B), evidenziato in blu, caratterizzato da una percentuale di asfalteni molto alta (più dell'8%).

Nel Grafico 1.1 vengono riportate medie e intervallo di confidenza dei nove greggi analizzati in cui si nota chiaramente il diverso contenuto di asfalteni.

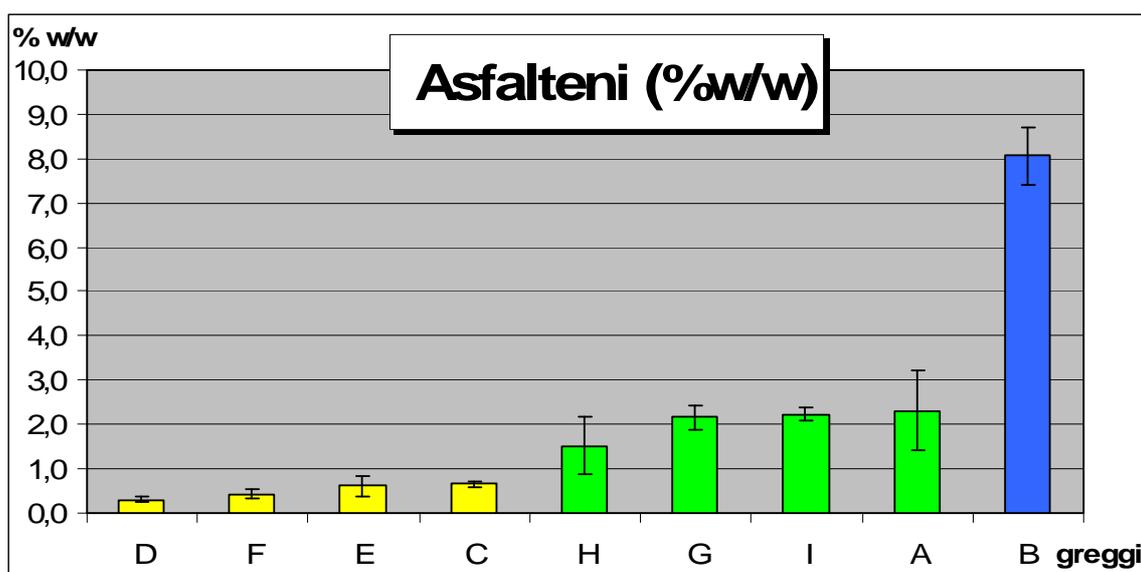


Grafico 1.1: percentuali in peso del contenuto di asfalteni presente nei nove greggi

1.9.2 Analisi degli idrocarburi alifatici presenti nei petroli greggi

Dopo aver eliminato gli asfalteni dai greggi, si è proceduto alla determinazione quantitativa degli idrocarburi alifatici. Sono stati individuati quattro greggi quali rappresentanti delle tre categorie individuate durante la quantificazione della fase asfaltenica e più precisamente i greggi contrassegnati dalle lettere E, C, I e B.

Gli idrocarburi alifatici lineari dal C₈ (catena lineare satura di 8 atomi di carbonio) al C₄₀ (catena lineare satura di 40 atomi di carbonio) il Pristano (idrocarburo isoprenoide saturo di

formula bruta $C_{19}H_{40}$) ed il Fitano (idrocarburo isoprenoide saturo di formula bruta $C_{20}H_{42}$) sono stati quantificati mediante spettrometria GC-MS.

Per poter condurre un'analisi quantitativa è stato necessario preparare precedentemente una retta di calibrazione o taratura per i diversi idrocarburi attraverso cinque soluzioni di diversa concentrazione, purché esattamente nota, degli idrocarburi stessi.

La soluzione madre è stata ottenuta dal TRPH standard (Florida) in n-esano della ditta Ultra Scientific contenente una concentrazione pari a 500 ppm per ogni idrocarburo alifatico lineare pari, cioè le catene sono composte da un numero pari di atomi di carbonio, dal C_8 al C_{40} .

Quindi per ogni idrocarburo è stato trovato il limite di rilevabilità (LOD) e il limite di quantificazione (LOQ). Nella Tabella 1.3 vengono riportati i valori dei LOQ trovati per gli idrocarburi pari, ottenuti moltiplicando per 10 la deviazione standard, calcolata sulla base del rapporto tra segnale e rumore della soluzione standard più diluita (utilizzata per la retta di calibrazione), di ogni singolo idrocarburo.

Tabella 1.3: limiti di quantificazione per gli idrocarburi pari espressi in mg/Kg

Idrocarburi	LOQ	Idrocarburi	LOQ
C₈	3.36	C₂₆	0.02
C₁₀	0.19	C₂₈	0.02
C₁₂	0.08	C₃₀	0.03
C₁₄	0.05	C₃₂	0.04
C₁₆	0.03	C₃₄	0.05
C₁₈	0.03	C₃₆	0.07
C₂₀	0.02	C₃₈	0.14
C₂₂	0.02	C₄₀	0.19
C₂₄	0.02		

Dalla soluzione madre diluita 1:10 si preparano, secondo la Tabella 1.4, le cinque soluzioni necessarie per tracciare la retta di calibrazione per ciascun idrocarburo pari. Come standard interno è stato utilizzato il 5 α -androstano.

Tabella 1.4.: concentrazione degli idrocarburi presenti nelle soluzioni standard

	TPH 50 ppm	n-esano	5 α -androstano 200 ppm	Concentrazione TPH
STD idrocarburi 1	150 μ L	800 μ L	50 μ L	7.5 ppm
STD idrocarburi 2	350 μ L	600 μ L	50 μ L	17.5 ppm
STD idrocarburi 3	550 μ L	400 μ L	50 μ L	27.5 ppm
STD idrocarburi 4	750 μ L	200 μ L	50 μ L	37.5 ppm
STD idrocarburi 5	950 μ L	0 μ L	50 μ L	47.5 ppm

A questo punto, dalla retta di taratura si ottiene il coefficiente angolare che servirà poi per convertire in concentrazioni il valore delle aree dei picchi fornito dalla massa.

Tutto questo, però, si può fare solamente per gli idrocarburi pari, in quanto solo per essi si dispone delle cinque soluzioni standard.

Tuttavia, poiché nei greggi sono presenti anche gli idrocarburi dispari, si è cercato di quantificare anche le concentrazioni di essi, tramite un approccio semi-quantitativo che si basa sulle medie dei valori dei coefficienti angolari delle rette di calibrazione.

Questo significa che è stato trovato matematicamente il valore del coefficiente angolare della retta di taratura per gli idrocarburi dispari tramite la formula

$$m_n = (m_{n-1} + m_{n+1}) / 2$$

dove m_n è il coefficiente angolare medio dell'alifatico con un numero dispari di atomi di carbonio.

Per quanto riguarda la determinazione semi-quantitativa di Pristano e Fitano sono state utilizzate le rette di calibrazione del C_{17} e C_{18} rispettivamente.

Nella Tabella 1.5 vengono riportati i valori dei coefficienti angolari relativi a tutti gli idrocarburi alifatici lineari dal C_8 al C_{40} e a Pristano e Fitano.

Tabella 1.5: coefficienti angolari delle rette di taratura per i diversi idrocarburi

Idrocarburi	Coefficiente angolare	Idrocarburi	Coefficiente angolare
C8	27665	C24	164708
C9	50193	C25	168602
C10	72720	C26	172496
C11	82698	C27	175505
C12	92675	C28	178513
C13	104054	C29	182102
C14	115433	C30	185691
C15	124544	C31	186244
C16	133654	C32	186797
C17	139389	C33	178460
Pristano	139389	C34	170122
C18	145124	C35	156806
Fitano	145124	C36	143489
C19	149400	C37	131915
C20	153676	C38	120340
C21	158156	C39	111970
C22	162636	C40	103600
C23	163672		

Successivamente si è proceduto alla caratterizzazione tramite GC-MS dei quattro greggi scelti come rappresentanti delle tre categorie individuate in base al contenuto di asfalteni. La determinazione delle concentrazioni dei vari idrocarburi, eseguita in modalità SIM sullo ione m/z 57 [Mazeas and Budzinski, 2001], presenti all'interno delle soluzioni in esame, è stata calcolata mediante integrazione manuale delle aree relative ai vari picchi cromatografici, le quali sono successivamente state normalizzate considerando l'area dello standard interno I.S. (5- α -androstandano).

Di seguito vengono riportati i quattro grafici delle concentrazioni, espresse in milligrammi di idrocarburo su grammo di greggio, degli idrocarburi presenti nei greggi analizzati.

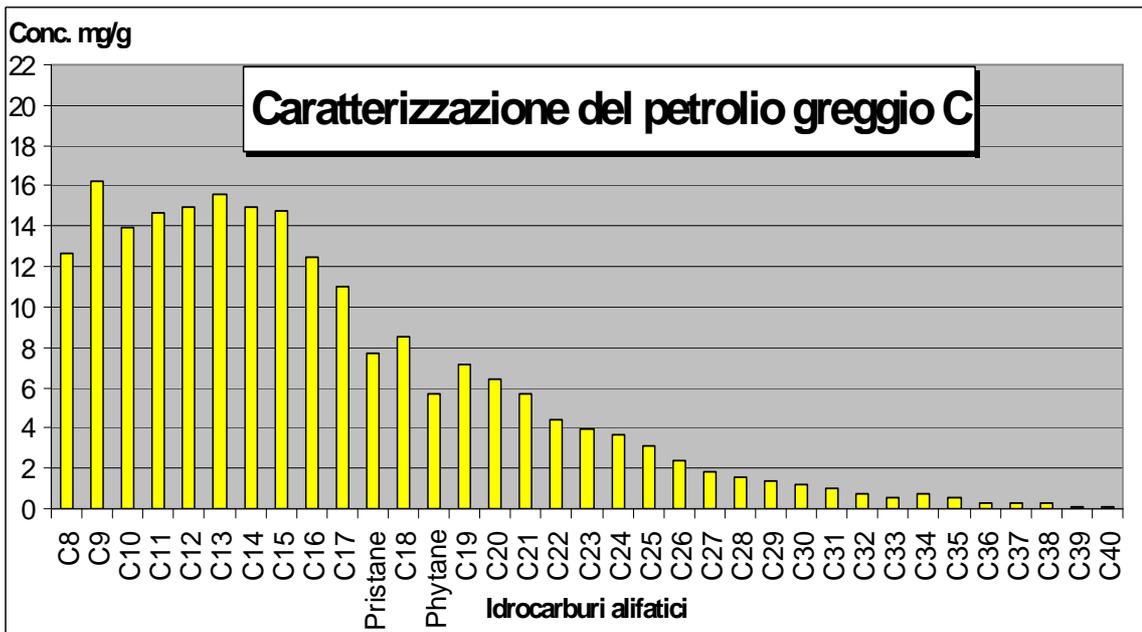


Grafico 1.2: distribuzione degli idrocarburi nel petrolio greggio C

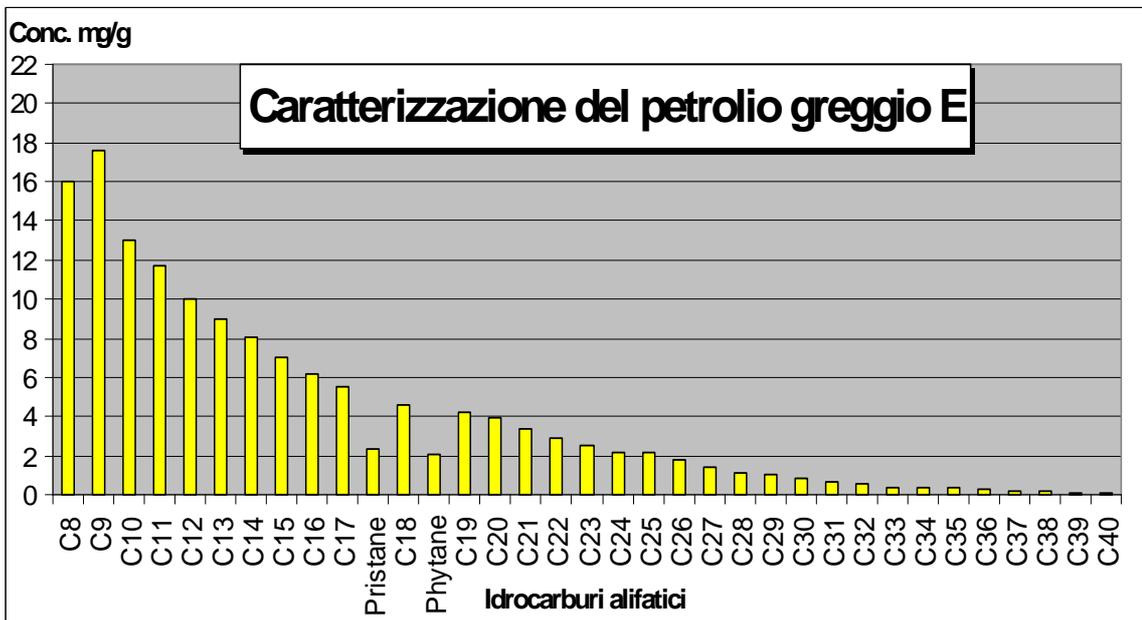


Grafico 1.3: distribuzione degli idrocarburi nel petrolio greggio E

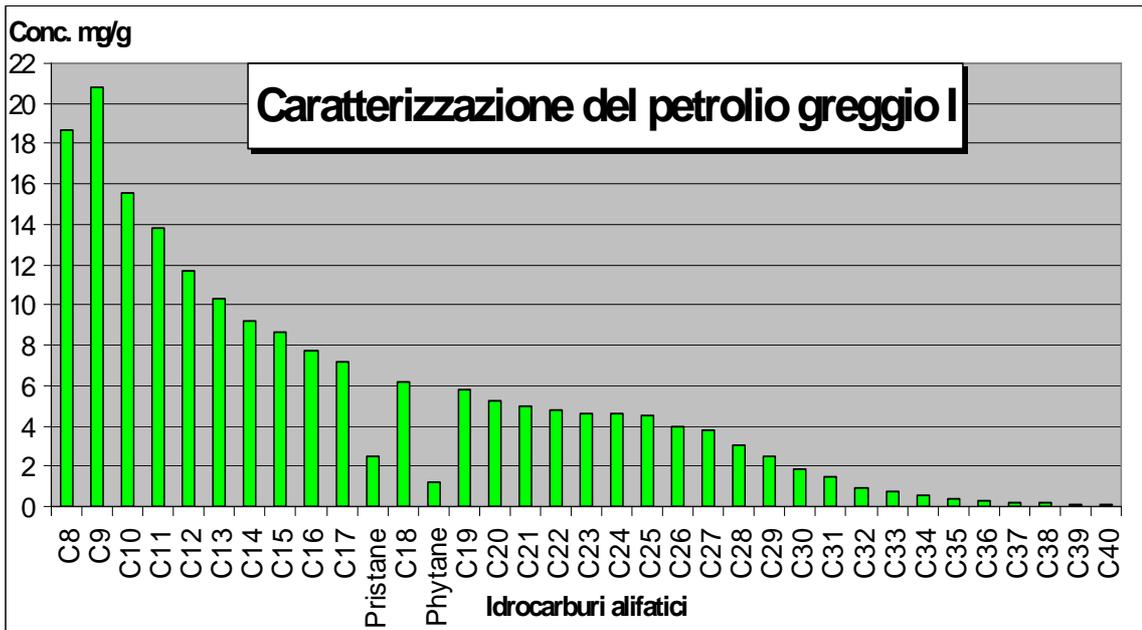


Grafico 1.4: distribuzione degli idrocarburi nel petrolio greggio I

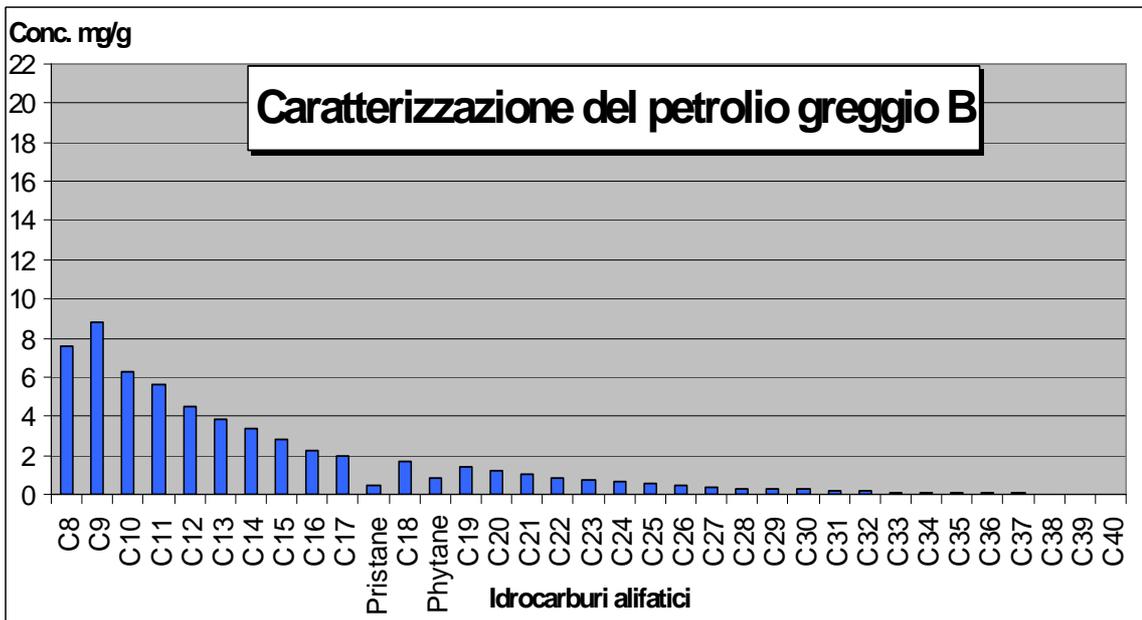


Grafico 1.5: distribuzione degli idrocarburi nel petrolio greggio B

Nella Tabella 1.6 vengono infine riportati tutti i valori delle concentrazioni espresse in mg/g (milligrammi di idrocarburo su grammo di greggio) per i quattro petroli greggi analizzati.

Tabella 1.6: concentrazione degli idrocarburi nei quattro petroli greggi analizzati

Idrocarburi	Conc. nel greggio E (mg/g)	Conc. nel greggio C (mg/g)	Conc. nel greggio I (mg/g)	Conc. nel greggio B (mg/g)
C₈	15.99	12.67	18.70	7.61
C₉	17.59	16.19	20.81	8.76
C₁₀	13.00	13.89	15.52	6.28
C₁₁	11.73	14.68	13.82	5.65
C₁₂	10.03	14.90	11.69	4.46
C₁₃	8.95	15.59	10.27	3.80
C₁₄	8.05	14.99	9.20	3.34
C₁₅	7.06	14.78	8.65	2.78
C₁₆	6.15	1.48	7.74	2.27
C₁₇	5.49	1.97	7.14	1.97
Pristano	2.30	7.72	2.49	0.51
C₁₈	4.58	8.54	6.20	1.64
Fitano	2.10	5.72	1.22	0.87
C₁₉	4.25	7.14	5.78	1.37
C₂₀	3.89	6.42	5.26	1.21
C₂₁	3.39	5.68	4.99	1.02
C₂₂	2.86	4.43	4.77	0.86
C₂₃	2.57	3.98	4.65	0.72
C₂₄	2.17	3.63	4.62	0.64
C₂₅	2.13	3.11	4.47	0.56
				Continua....

C ₂₆	1.74	2.39	3.98	0.46
C ₂₇	1.37	1.80	3.77	0.35
C ₂₈	1.17	1.55	3.03	0.32
C ₂₉	1.02	1.41	2.51	0.27
C ₃₀	0.80	1.19	1.89	0.24
C ₃₁	0.65	0.98	1.43	0.20
C ₃₂	0,52	0,69	0.91	0.17
C ₃₃	0,40	0,52	0.70	0.13
C ₃₄	0,37	0,75	0.51	0.12
C ₃₅	0,33	0,59	0.38	0.12
C ₃₆	0,24	0,27	0.24	0.07
C ₃₇	0,20	0,31	0.21	0.06
C ₃₈	0,19	0,28	0.15	0.04
C ₃₉	0,13	0,09	0.12	0.03
C ₄₀	0,10	0,07	0.09	0.02

Come si può notare da questi grafici e dalla precedente tabella la distribuzione delle concentrazioni degli idrocarburi analizzati varia molto da greggio a greggio. La concentrazione degli idrocarburi tende a diminuire dal C₈ al C₄₀ per tutti i greggi tranne che per quello contrassegnato dalla lettera C in cui si nota una distribuzione a campana che raggiunge la concentrazione relativamente più alta in corrispondenza del C₁₄.

Inoltre si nota anche che il greggio B risulta avere la minor concentrazione di idrocarburi alifatici rispetto agli altri tre. Infatti il greggio B è quello con il maggior contenuto di asfaltini, come è già stato osservato nel Grafico 1.1.

1.9.3 Analisi dei terreni contaminati

Sulla base dei valori ottenuti dalla determinazione degli asfaltini, è stato deciso di contaminare i microcosmi, costituiti da terreni “*top-soil*” prelevati in una zona non contaminata, setacciati a 2 mm, in laboratorio con il petrolio greggio contrassegnato dalla

lettera E, cioè uno di quelli precedentemente identificati nella categoria a minor percentuale di asfaltini, che è tra quelli maggiormente trattati dai depositi costieri; inoltre gli asfaltini potrebbero danneggiare la colonna cromatografica [paragrafo 1.7].

I microcosmi sono stati mantenuti al 50% della loro massima Water Holding Capacity (WHC), che rappresenta la capacità di un terreno di trattenere l'acqua [paragrafo 1.8], e conservati in camera condizionata a $20 \pm 1^\circ\text{C}$ ed al $50 \pm 5\%$ di umidità.

Dopo aver pesato il terreno in esame al 100% e allo 0% di contenuto d'acqua, è risultato che la percentuale di acqua trattenuta rappresenta il 39% del peso di tale terreno. Quindi lavorare al 50% della WHC significa che il 19.5% del peso del terreno è costituito da acqua.

Al fine di mantenere costante la WHC al 50%, ogni perdita di acqua è stata monitorata e rimpiazzata con acqua distillata settimanalmente.

Nel corso di tutta la durata dell'esperimento, la perdita settimanale di acqua è stata in media di 12.82 g; ciò significa che la perdita ha inciso sul peso dei microcosmi in media per il 6.4%. Nella Tabella 1.7 vengono riportate le medie delle perdite di acqua, espresse in grammi, per tutti i microcosmi eccetto i primi due che sono stati analizzati rispettivamente dopo 7 e 14 giorni dalla contaminazione.

Tabella 1.7: perdita media, espressa in grammi, di acqua per i microcosmi autoclavati e non

	Media delle perdite di acqua (g)		Media delle perdite di acqua (g)
A 3	7.29	B 3	8.66
A 4	10.20	B 4	11.18
A 5	11.42	B 5	13.39
A 6	12.73	B 6	12.17
A 7	11.74	B 7	12.54
A 8	16.04	B 8	13.13
A 9	12.93	B 9	13.27

Una volta preparati tutti i microcosmi, si è proceduto all'estrazione in triplicato del terreno e successivamente all'analisi degli estratti secondo il procedimento spiegato nel paragrafo 1.7.

È stato programmato di eseguire le estrazioni e le successive analisi dei microcosmi a scadenze temporali ben precise e cioè a 0, 7, 21, 42 e 70 giorni dalla contaminazione.

Dall'integrazione dell'area dei diversi picchi del cromatogramma fornito dalla massa e tramite la retta di calibrazione precedentemente trovata, si ottengono i valori di concentrazione, espressi in milligrammi di idrocarburo su grammo di terreno (mg/g), degli idrocarburi alifatici lineari dal C₈ al C₄₀ e di Pristano e Fitano. Per poter confrontare tali valori con quelli forniti dai limiti di legge, le concentrazioni vanno espresse in milligrammi di idrocarburo su Kg di terreno secco (mg/Kg ss), quindi si è reso necessario tenere in considerazione, nei calcoli, il fatto che il terreno analizzato si trovava al 50% della sua WHC.

Al tempo T₀, cioè al momento della contaminazione, le analisi degli estratti dei microcosmi autoclavati e di quelli non autoclavati, hanno portato alle concentrazioni di idrocarburi riportate nelle seguenti tabelle, nelle quali viene anche mostrato l'intervallo di confidenza considerato che è del 90% sulle tre analisi indipendenti effettuate.

Tabella 1.8: concentrazioni degli idrocarburi nei microcosmi autoclavati al tempo T₀

Idrocarburi	mg/Kg ss	intervallo di confidenza	Idrocarburi	mg/Kg ss	intervallo di confidenza
C₈	<LOD	-	C₂₄	44,76	±4,04
C₉	54,57	±27,00	C₂₅	42,30	±5,09
C₁₀	132,45	±35,14	C₂₆	34,14	±3,05
C₁₁	194,30	±35,63	C₂₇	28,12	±3,13
C₁₂	194,12	±24,70	C₂₈	23,50	±2,46
C₁₃	182,94	±15,61	C₂₉	21,10	±2,58
C₁₄	161,12	±12,99	C₃₀	16,65	±1,74
C₁₅	143,23	±7,97	C₃₁	14,63	±1,82
C₁₆	121,72	±7,53	C₃₂	10,73	±1,48
C₁₇	104,85	±6,01	C₃₃	9,73	±1,48
Pristano	41,47	±2,41	C₃₄	8,44	±1,26
C₁₈	91,00	±6,92	C₃₅	7,71	±1,56
Fitano	41,97	±2,61	C₃₆	5,22	±1,39
C₁₉	84,73	±6,67	C₃₇	4,60	±1,24
					Continua....

C₂₀	79,04	±6,47	C₃₈	4,07	±1,29
C₂₁	68,19	±5,38	C₃₉	3,61	±0,92
C₂₂	58,41	±5,21	C₄₀	2,47	±0,74
C₂₃	52,11	±5,21			

Tabella 1.9: concentrazioni degli idrocarburi nei microcosmi non autoclavati al tempo T₀

Idrocarburi	mg/Kg ss	intervallo di confidenza	Idrocarburi	mg/Kg ss	intervallo di confidenza
C₈	<LOD	-	C₂₄	31,05	±3,16
C₉	119,89	±16,80	C₂₅	29,20	±3,21
C₁₀	188,07	±13,14	C₂₆	23,46	±2,51
C₁₁	231,65	±10,64	C₂₇	18,64	±2,31
C₁₂	215,72	±15,02	C₂₈	15,39	±1,87
C₁₃	190,84	±9,38	C₂₉	13,61	±1,96
C₁₄	163,83	±12,55	C₃₀	9,69	±1,66
C₁₅	140,43	±9,01	C₃₁	8,86	±1,33
C₁₆	114,16	±6,45	C₃₂	6,38	±0,85
C₁₇	95,55	±4,22	C₃₃	5,52	±0,54
Pristano	37,00	±1,21	C₃₄	4,59	±0,42
C₁₈	78,45	±3,35	C₃₅	4,01	±0,75
Fitano	34,97	±1,93	C₃₆	2,80	±0,38
C₁₉	69,47	±2,61	C₃₇	2,45	±0,80
C₂₀	62,08	±5,21	C₃₈	2,15	±0,84
C₂₁	52,25	±3,03	C₃₉	1,46	±0,66
C₂₂	43,57	±2,97	C₄₀	1,06	±0,71
C₂₃	37,74	±3,68			

Di seguito vengono presentati i grafici relativi ad un confronto tra le concentrazioni di idrocarburi rilevate dall'analisi dei microcosmi "contaminati" (caso reale) con quelle

“teoriche”(caso ipotetico), ottenute simulando una contaminazione di medesima entità operata dal greggio utilizzato per la sperimentazione.

Sono state eseguite tre diverse estrazioni sia per i microcosmi autoclavati sia per quelli non autoclavati e, sulla base dei dati ottenuti, è stato considerato per ogni idrocarburo un intervallo di confidenza del 90%. Successivamente sono stati calcolati, in via del tutto teorica, i valori di concentrazione degli idrocarburi nel caso di un’ estrazione di un terreno contaminato con lo stesso petrolio greggio e ipotizzando un recupero totale.

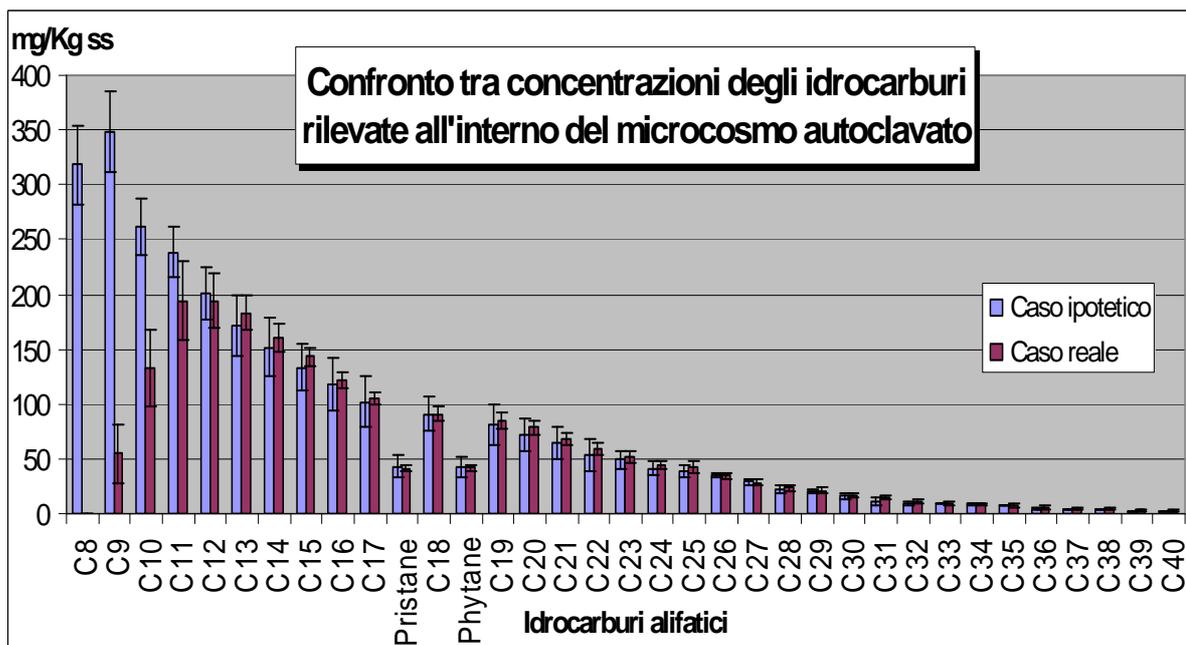


Grafico 1.6: confronto tra le concentrazioni degli idrocarburi nel terreno autoclavato al tempo T_0

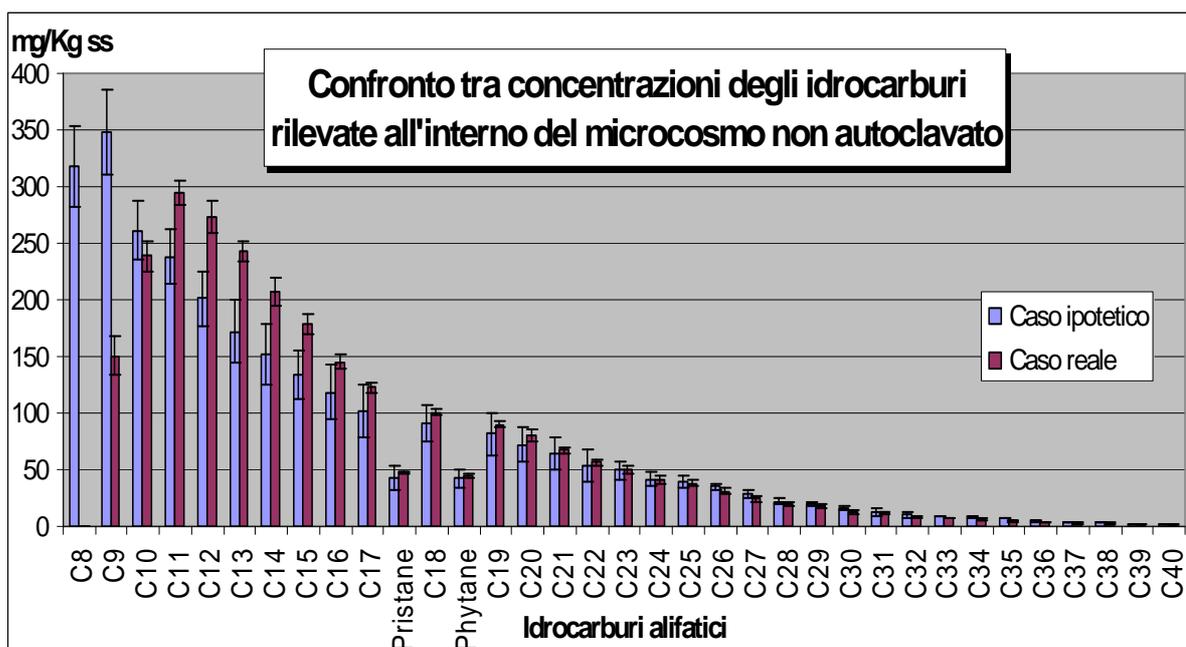


Grafico 1.7: confronto tra le concentrazioni degli idrocarburi nel terreno non autoclavato al tempo T_0

Da questi grafici si può capire quanti idrocarburi è stato possibile recuperare dal processo di estrazione dei microcosmi al tempo T_0 .

Sia nei microcosmi autoclavati che in quelli non autoclavati i valori di concentrazione degli idrocarburi risultano diversi. Calcolando quindi la percentuale di recupero del metodo di estrazione utilizzato, si ottiene che per gli idrocarburi leggeri, cioè i C_8 , C_9 , C_{10} e C_{11} , essa risulta essere compresa tra lo 0 e l'82% e tra lo 0 e il 124% rispettivamente per i microcosmi autoclavati e per quelli non autoclavati. Questo è logico se si pensa che essi sono idrocarburi leggeri e di conseguenza volatili. È quindi possibile che siano evaporati non solo immediatamente dopo la contaminazione, ma anche in seguito alla procedura operativa seguita. Infatti i terreni sono stati estratti a 175°C e sotto una pressione di 1500 psi. Quindi questa motivazione potrebbe essere la causa di queste basse percentuali di recupero per i composti leggeri.

Per quanto riguarda invece gli idrocarburi pesanti, cioè $C_{\geq 12}$, la percentuale di recupero risulta essere in media del 109% e del 98% rispettivamente per i microcosmi autoclavati e per quelli non autoclavati.

Nelle seguenti tabelle vengono riportati i valori delle concentrazioni degli idrocarburi trovate nei microcosmi autoclavati e in quelli non autoclavati ai tempi T_0 , T_1 , T_2 , T_3 e T_4 , cioè rispettivamente a 0, 7, 21, 42 e 70 giorni dalla contaminazione.

Tabella 1.10: concentrazioni degli idrocarburi nei microcosmi autoclavati in cui $T_0=0$, $T_1=7$, $T_2=21$, $T_3=42$, $T_4=70$ giorni

Idrocarburi	T_0	T_1	T_2	T_3	T_4
	mg/Kg ss	mg/Kg ss	mg/Kg ss	mg/Kg ss	mg/Kg ss
C_8	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
C_9	54.57	24.17	<LOD	<LOD	<LOD
C_{10}	132.45	108.13	55.71	<LOD	<LOD
C_{11}	194.30	179.33	169.68	<LOD	<LOD
C_{12}	194.12	177.54	220.54	27.27	<LOD
C_{13}	182.94	163.28	198.51	74.18	<LOD
C_{14}	161.12	140.88	160.54	92.63	27.52
Continua...					

C₁₅	143.23	124.07	131.74	92.66	48.91
C₁₆	121.72	101.93	107.21	81.01	49.38
C₁₇	104.85	85.98	89.54	70.46	45.65
Pristano	41.47	33.57	47.72	47.44	31.63
C₁₈	91.00	72.43	80.94	62.11	45.24
Fitano	41.97	33.37	42.37	42.32	27.82
C₁₉	84.73	63.49	76.15	58.19	42.34
C₂₀	79.04	59.74	70.73	52.47	40.41
C₂₁	68.19	51.50	63.84	45.76	35.66
C₂₂	58.41	42.45	52.54	38.35	31.65
C₂₃	52.11	38.61	46.40	34.57	28.47
C₂₄	44.76	32.61	38.47	29.40	24.62
C₂₅	42.30	30.47	35.81	29.24	24.98
C₂₆	34.14	24.02	28.53	24.00	20.66
C₂₇	28.12	19.79	22.07	19.29	16.42
C₂₈	23.50	16.28	18.43	16.03	14.00
C₂₉	21.10	14.88	16.25	15.14	12.73
C₃₀	16.65	11.22	12.29	11.80	9.92
C₃₁	14.63	10.17	11.24	10.85	8.92
C₃₂	10.73	7.07	7.60	7.93	6.57
C₃₃	9.73	6.04	6.64	6.99	5.16
C₃₄	8.44	5.08	5.46	6.57	4.68
C₃₅	7.71	4.50	5.14	6.58	4.59
C₃₆	5.22	3.16	3.26	4.21	2.68
C₃₇	4.60	2.95	2.65	4.00	2.38
C₃₈	4.07	2.60	2.07	3.57	1.95
C₃₉	3.61	2.02	1.20	2.55	1.11
C₄₀	2.47	1.68	0.81	2.03	0.79

Tabella 1.11: concentrazioni degli idrocarburi nei microcosmi non autoclavati in cui $T_0=0$, $T_1=7$, $T_2=21$, $T_3=42$, $T_4=70$ giorni

Idrocarburi	T ₀ mg/Kg ss	T ₁ mg/Kg ss	T ₂ mg/Kg ss	T ₃ mg/Kg ss	T ₄ mg/Kg ss
C₈	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
C₉	150.45	16.37	<LOD	<LOD	<LOD
C₁₀	238.95	87.69	13.63	<LOD	<LOD
C₁₁	294.81	153.70	86.88	<LOD	<LOD
C₁₂	273.26	158.20	136.24	11.67	<LOD
C₁₃	243.02	14677	142.22	39.07	<LOD
C₁₄	207.34	128.09	116.25	52.78	8.93
C₁₅	178.16	111.63	96.04	59.52	21.28
C₁₆	144.95	90.98	73.60	57.62	24.82
C₁₇	122.41	77.06	56.63	53.21	21.83
Pristano	47.75	30.35	33.27	29.84	26.69
C₁₈	100.80	65.30	52.98	48.34	25.25
Fitano	44.71	29.40	30.19	27.12	23.25
C₁₉	89.37	58.40	50.45	45.26	25.22
C₂₀	79.92	53.82	49.47	42.56	24.40
C₂₁	67.45	45.74	44.89	36.81	23.69
C₂₂	56.49	38.33	40.24	31.41	21.73
C₂₃	49.22	33.07	36.85	28.14	19.78
C₂₄	40.69	28.73	30.87	23.82	17.28
C₂₅	38.21	27.38	30.29	23.24	17.71
C₂₆	30.76	21.42	24.24	18.52	14.49
C₂₇	24.43	17.31	20.10	14.64	11.58
C₂₈	20.20	14.29	16.43	12.17	9.75
Continua...					

C ₂₉	17.88	12.85	14.65	11.04	8.91
C ₃₀	12.80	9.82	10.72	8.44	7.03
C ₃₁	11.66	8.62	9.76	7.56	6.68
C ₃₂	8.34	6.23	6.57	5.32	4.87
C ₃₃	7.13	5.48	5.13	4.77	4.31
C ₃₄	5.89	4.53	4.14	4.22	3.69
C ₃₅	4.99	4.28	3.82	4.10	3.75
C ₃₆	3.49	3.12	2.19	3.05	2.65
C ₃₇	2.93	2.98	1.65	2.93	2.45
C ₃₈	2.56	2.58	1.30	2.63	2.32
C ₃₉	1.71	2.08	0.65	1.93	1.50
C ₄₀	1.20	1.64	0.40	1.63	1.17

Quindi, da questi valori si ottengono i seguenti grafici.

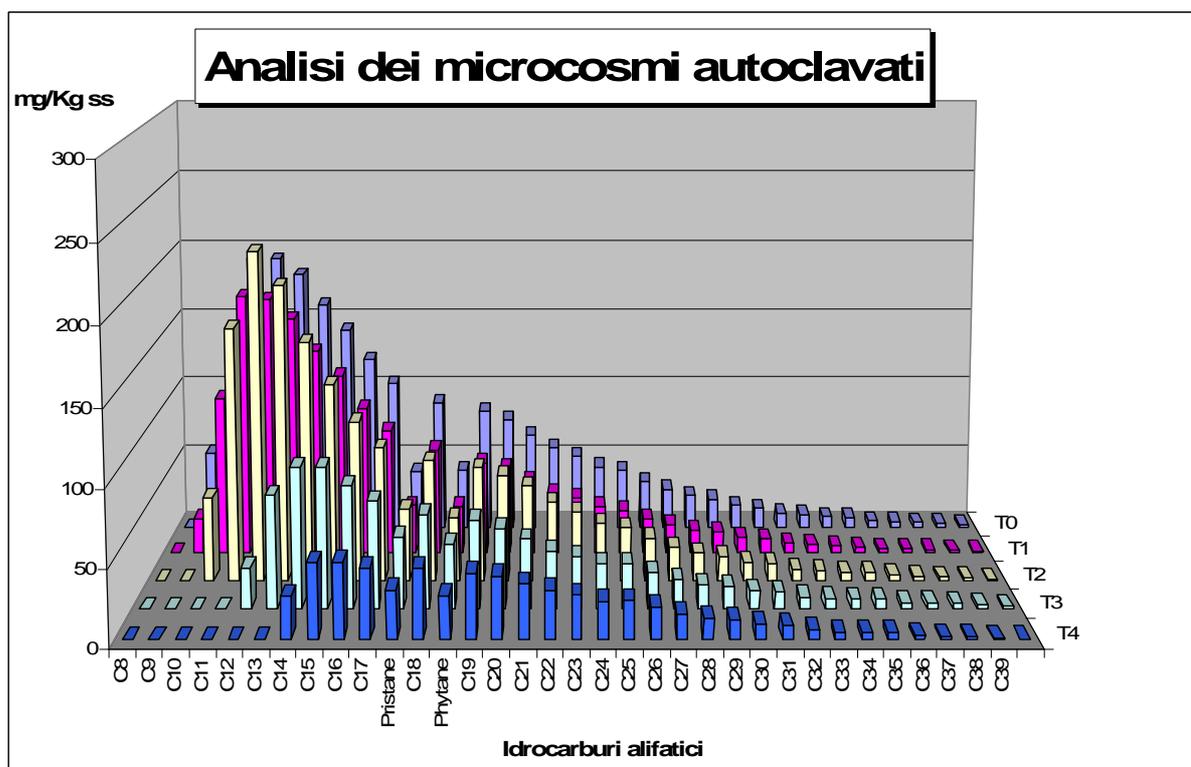


Grafico 1.8: concentrazioni espresse in mg/Kg di terreno secco degli idrocarburi nei microcosmi autoclavati (T₀=0, T₁=7, T₂=21, T₃=42, T₄=70 giorni)

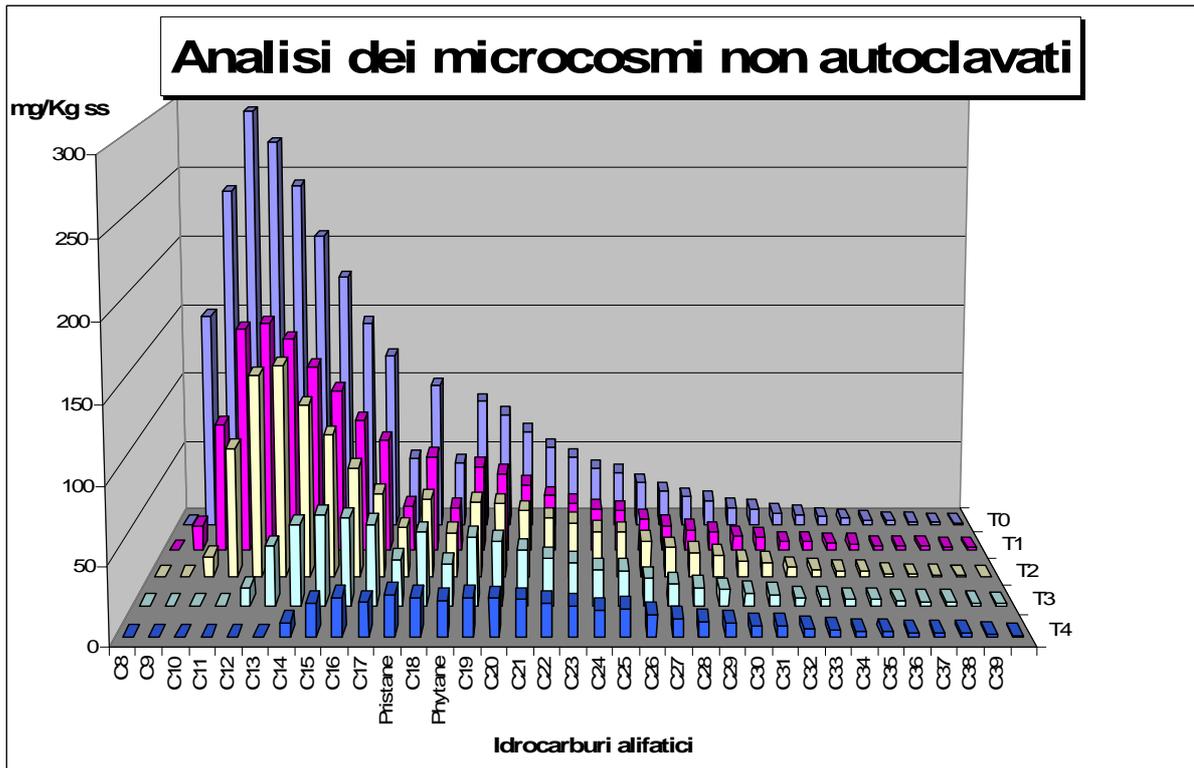


Grafico 1.9: concentrazioni espresse in mg/Kg di terreno secco degli idrocarburi nei microcosmi non autoclavati ($T_0=0$, $T_1=7$, $T_2=21$, $T_3=42$, $T_4=70$ giorni)

Come si può vedere, la concentrazione degli idrocarburi per i microcosmi autoclavati (Grafico 1.8) resta in media costante fino al tempo T_2 , cioè fino a 14 giorni dalla contaminazione, poi in corrispondenza dei tempi T_3 e T_4 diminuisce.

Diversamente, per i microcosmi non autoclavati, la diminuzione della concentrazione, passando dal tempo T_0 al tempo T_4 , risulta decisamente più marcata. Quello che risulta evidente (Grafico 1.9), è che la diminuzione è decisamente più marcata per gli idrocarburi fino al C_{15} .

In entrambi i microcosmi si nota che al tempo T_4 gli idrocarburi leggeri, $C \leq 12$, sono praticamente assenti.

Sommando i valori delle concentrazioni dei $C \leq 12$ e dei $C > 12$ si ottengono alla fine le seguenti tabelle nelle quali viene anche riportato il valore del limite di legge sia per suoli ad utilizzo residenziale, verde pubblico o privato sia per suoli ad utilizzo commerciale-industriale.

Tabella 1.12: concentrazioni degli idrocarburi nei microcosmi autoclavati in cui $T_0=0$, $T_1=7$, $T_2=21$, $T_3=42$, $T_4=70$ giorni

	T_0 (mg/Kg ss)	T_1 (mg/Kg ss)	T_2 (mg/Kg ss)	T_3 (mg/Kg ss)	T_4 (mg/Kg ss)	Lim A*	Lim B*
$C \leq 12$	575	489	509	27	0	10	250
$C > 12$	1429	1139	1399	903	557	50	750

*Lim A: siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale

*Lim B: siti ad uso commerciale e industriale

Tabella 1.13: concentrazioni degli idrocarburi nei microcosmi non autoclavati in cui $T_0=0$, $T_1=7$, $T_2=21$, $T_3=42$, $T_4=70$ giorni

	T_0 (mg/Kg ss)	T_1 (mg/Kg ss)	T_2 (mg/Kg ss)	T_3 (mg/Kg ss)	T_4 (mg/Kg ss)	Lim A*	Lim B*
$C \leq 12$	957	416	237	12	0	10	250
$C > 12$	1574	1023	943	645	337	50	750

*Lim A: siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale

*Lim B: siti ad uso commerciale e industriale

Al fine di visualizzare meglio questi valori di concentrazioni sono stati ottenuti i seguenti grafici.

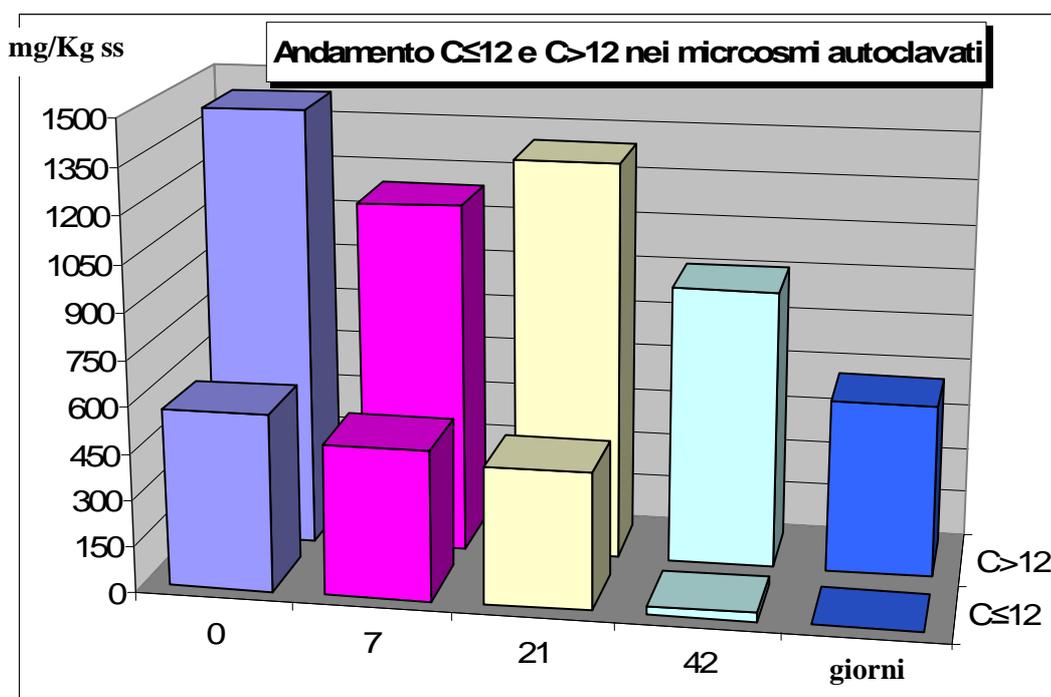


Grafico 1.10: andamento delle concentrazioni degli idrocarburi nei microcosmi autoclavati

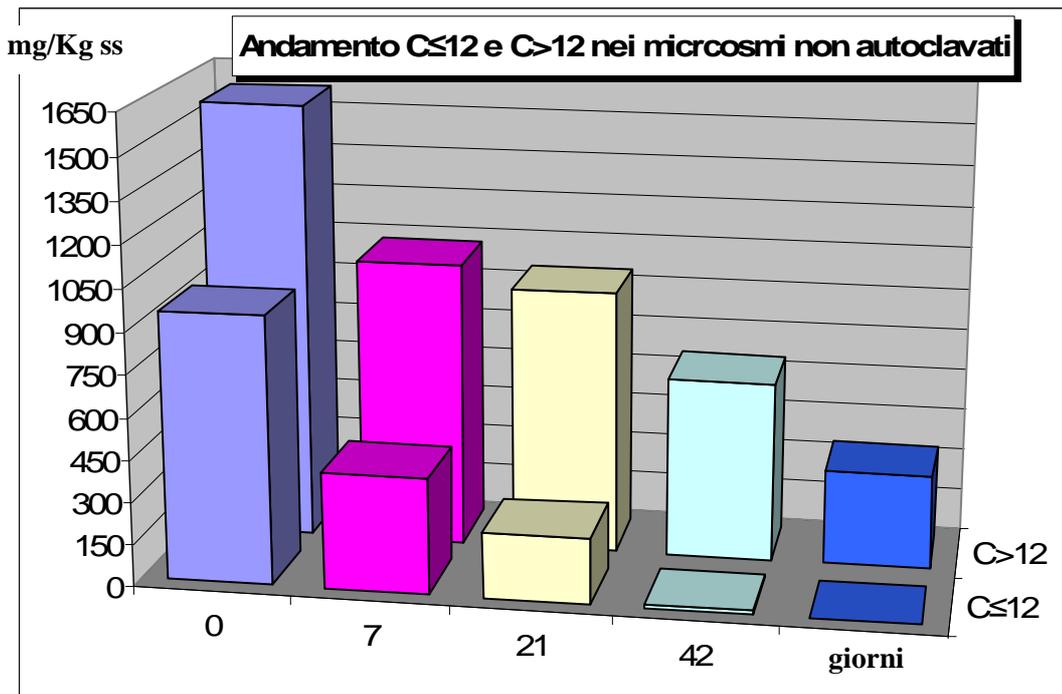


Grafico 1.11: andamento delle concentrazioni degli idrocarburi nel microcosmo non autoclavato

Di seguito vengono presentate altre due visualizzazioni di questi valori in cui è riportato anche l'intervallo di confidenza del dato.

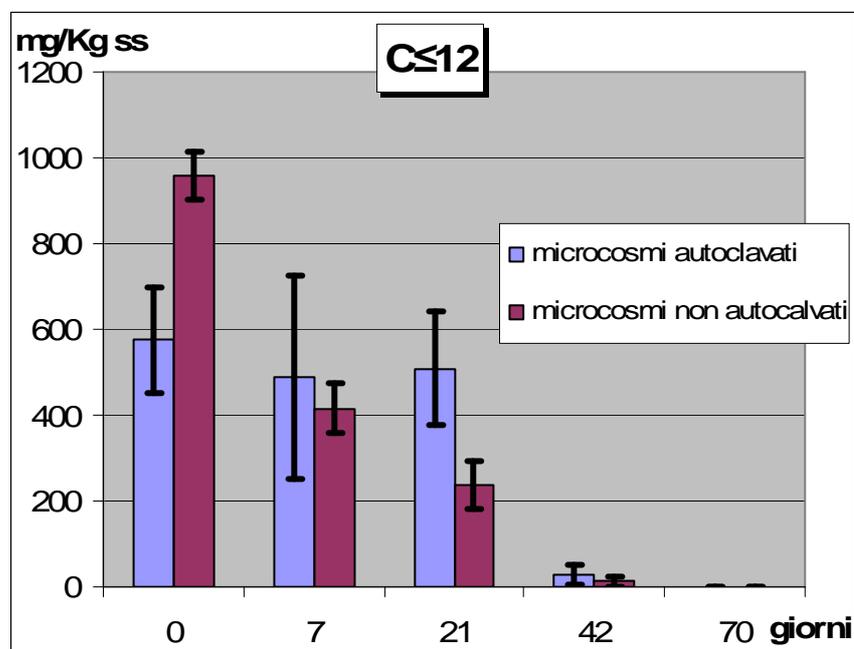


Grafico 1.12: concentrazioni dei C ≤ 12 con il relativo intervallo di confidenza

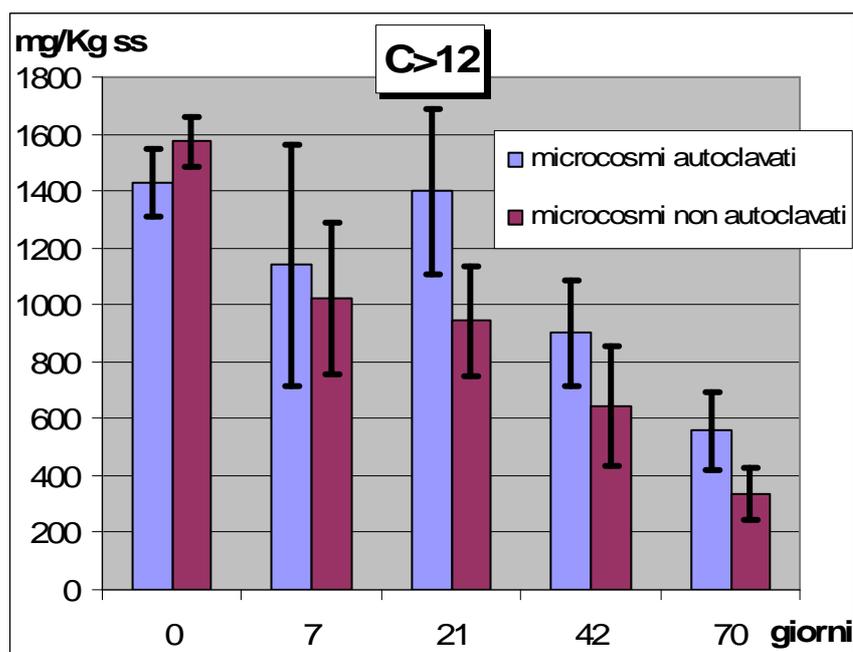


Grafico 1.13: concentrazioni dei C>12 con il relativo intervallo di confidenza

Da questi ultimi quattro grafici è possibile osservare che, mentre per i microcosmi non autoclavati le concentrazioni di idrocarburi diminuiscono regolarmente, per quelli autoclavati si può affermare che restano circa costanti per i primi 21 giorni per poi diminuire drasticamente al momento della successiva analisi in corrispondenza del quarantaduesimo giorno dalla contaminazione.

Una possibile interpretazione di tale risultato può essere ricercata nella “perdita di sterilità” del terreno, che era stata ottenuta grazie al passaggio dei microcosmi in autoclave; quindi è possibile che dopo tre settimane il terreno sia stato colonizzato da batteri in grado di metabolizzare gli idrocarburi presenti nel terreno.

1.9.4 Analisi dei dati relativi al S.E.M. (Solvent Extractable Matter)

Per quanto riguarda i dati del S.E.M., ottenuti secondo la procedura spiegata nel paragrafo 1.8, è stato ottenuto il Grafico 1.14, in cui si può vedere che, mentre per i microcosmi autoclavati il S.E.M. resta circa costante per i primi 42 giorni, per quelli non autoclavati diminuisce moltissimo nei primi 21 giorni per poi aumentare e diminuire nuovamente.

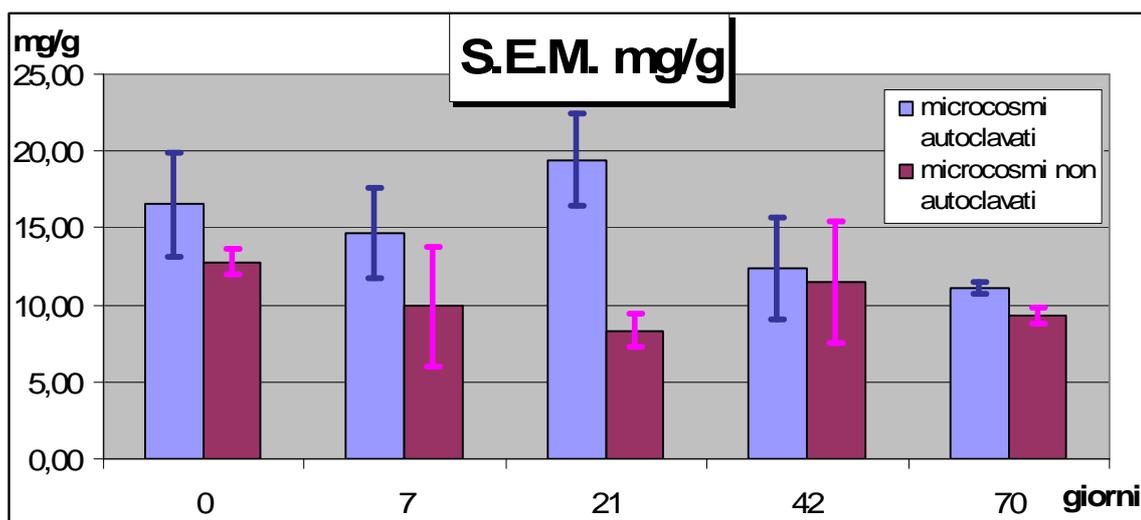


Grafico 1.14: dati del S.E.M. (Solvent Extractable Matter) in funzione del tempo

Da questi dati, se confrontati con quelli ottenuti da Pollard [Pollard et al., 1999], si potrebbe dedurre che i microcosmi autoclavati abbiano mantenuto la loro sterilità solamente per i primi 21 giorni e che nei microcosmi non autoclavati, considerata anche la variazione nella distribuzione degli idrocarburi (paragrafo 1.9.3), sia avvenuta una degradazione microbica dei contaminanti.

1.9.5 Analisi dei dati relativi agli indici di biotrasformazione

Il monitoraggio della biotrasformazione del petrolio nel suolo gioca un ruolo essenziale nell'effettivo trattamento di suoli contaminati da petrolio, perché la biotrasformazione altera la composizione del petrolio stesso. L'apprezzamento dell'attenuazione naturale e della bioremediation come opzioni di trattamento dipendono dall'abilità di dimostrare che il processo biodegradativo è in atto.

Tecniche chimiche per verificare la biotrasformazione in situ sono state sviluppate da molti ricercatori [Englert et al., 1993], [Douglas and McMillen, 1996], [Herbert et al., 1996], [Voos et al., 1996]. Un possibile approccio è quello di confrontare le concentrazioni dei componenti biodegradabili con quelle dei componenti che invece restano immutati. Questi ultimi sono generalmente riconosciuti come "biomarkers", perché sono resistenti all'attacco microbico. Il rapporto tra le concentrazioni dei composti biodegradabili e dei biomarkers può essere usato come indice del weathering e/o della biotrasformazione ed è stato verificato che gli opani sono ottimi e utili biomarkers [Venosa et al., 1996], [Venosa et al., 1997].

Ad esempio, la diminuzione degli n-alcani può essere monitorata attraverso la valutazione dell'indice Σ n-alcani/17 α (H),21 β (H)-opano, dove una diminuzione del valore dell'indice nel tempo è un'evidenza della biotrasformazione, in quanto si considera che la grandezza dei cambiamenti nei valori degli indici sia dovuta alla differenza tra la predisposizione alla biotrasformazione degli n-alcani rispetto a quella degli opani; si possono anche valutare i rapporti n-C₁₇/pristano e n-C₁₈/fitano come indici dell'invecchiamento del petrolio e, di conseguenza, dell'effetto della biodegradazione microbica sulle perdite di idrocarburi, poiché gli n-alcani vengono biodegradati più rapidamente degli isoprenoidi a causa dell'elevata complessità strutturale di questi composti ramificati [Mazeas and Budzinski, 2001].

Non disponendo di standard per la determinazione quantitativa degli opani, molecole sature pentacicliche con struttura simile a quella degli sterodi (paragrafo 1.9.6), in quanto troppo costosi, ci si è limitati ad una valutazione basata sul rapporto tra le aree dei picchi relativi alle varie sostanze.

Per l'identificazione del 17 α (H),21 β (H)-opano, che è risultato essere un ottimo standard interno per lo studio della biodegradazione di petroli greggi nell'ambiente [Prince et al., 1994], ci si è avvalsi dei lavori di Wang e collaboratori [Wang et al., 1997] e di Vorob'yeva e collaboratori [Vorob'yeva et al., 1995]; è stata cioè identificata la posizione del picco non determinato nei cromatogrammi dei greggi tramite confronto con le posizioni relative dei composti trovati dagli autori.

In questo esperimento sono stati valutati i seguenti indici: Σ n-alcani/17 α (H),21 β (H)-opano, n-C₁₇/pristano, n-C₁₈/fitano, i quali sono stati spiegati poco sopra, e n-C₁₄₊₁₆₊₁₈/n-C₂₄₊₂₆₊₂₈, che rappresenta la variazione degli idrocarburi leggeri rispetto a quelli pesanti e si ritiene che esso sia sensibile all'invecchiamento del petrolio.

Nelle seguenti tabelle vengono riportati i risultati ottenuti per i microcosmi autoclavati e per quelli non autoclavati come media di tre test indipendenti eseguiti sullo stesso microcosmo.

Tabella 1.14: valori degli indici di biodegradazione ottenuti per i microcosmi autoclavati

	0 giorni	7 giorni	21 giorni	42 giorni	70 giorni
n-C₁₇/pristano	2,53	2,54	1,87	1,45	1,43
n-C₁₈/fitano	2,17	2,16	1,89	1,45	1,62
n-C₁₄₊₁₆₊₁₈/n-C₂₄₊₂₆₊₂₈	2,76	3,16	3,48	2,59	1,61
Σn-alcani/17α(H),21β(H)-opano	409,14	546,54	598,70	419,21	334,13

Tabella 1.15: valori degli indici di biodegradazione ottenuti per i microcosmi non autoclavati

	0 giorni	7 giorni	21 giorni	42 giorni	70 giorni
n-C₁₇/pristano	2,56	2,53	1,71	1,76	0,78
n-C₁₈/fitano	2,26	2,22	1,76	1,77	1,07
n-C₁₄₊₁₆₊₁₈/n-C₂₄₊₂₆₊₂₈	3,73	3,52	2,62	2,25	1,11
Σ n-alcani/17α(H),21β(H)-opano	556,78	576,66	509,92	484,08	232,73

Pollard e collaboratori [Pollard et al., 1999] hanno considerato soprattutto l'indice Σ n-alcani/17 α (H),21 β (H)-opano come quello significativo dell'attività biodegradativa. Infatti, come si può vedere dai risultati ottenuti anche in questo esperimento, esso diminuisce in entrambi i casi, ma la diminuzione è nettamente più marcata per i microcosmi non autoclavati, cioè quelli non sterili.

Al fine di visualizzare meglio i dati delle precedenti tabelle, sono stati ottenuti i seguenti grafici.

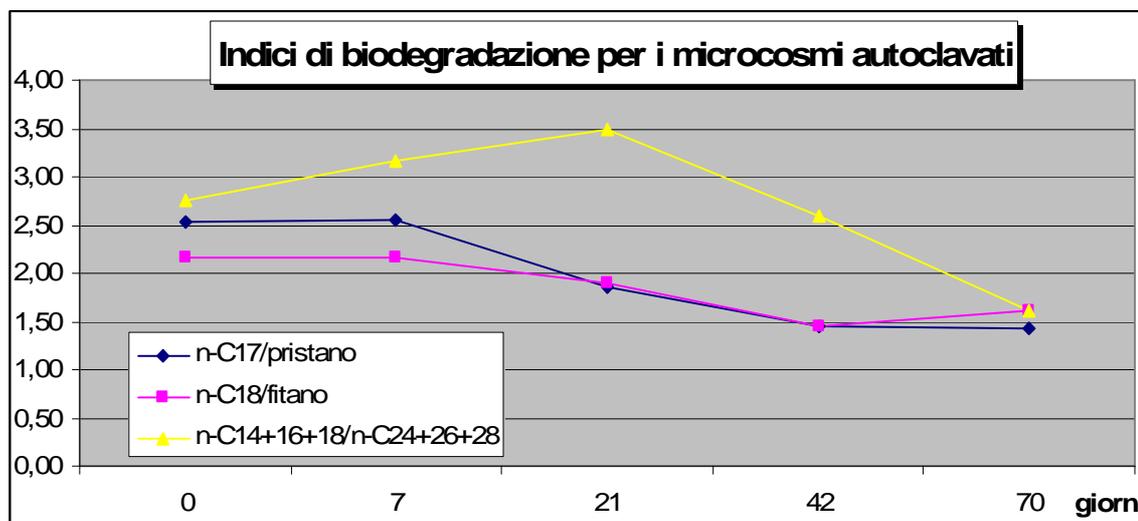


Grafico 1.15: indici di biodegradazione per i microcosmi autoclavati

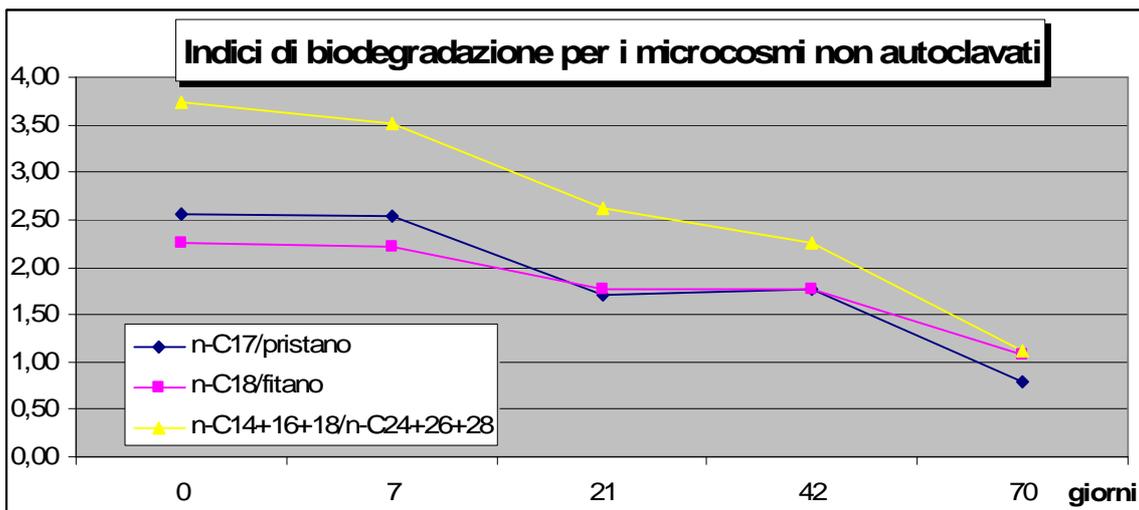


Grafico 1.16: indici di biodegradazione per i microcosmi non autoclavati

Come si vede dai grafici, i rapporti di biodegradazione n-C₁₇/pristano e n-C₁₈/fitano, usati per monitorare la degradazione degli idrocarburi alifatici da parte dei microrganismi dopo la contaminazione, diminuiscono nel corso dell'esperimento sia per i microcosmi autoclavati sia per quelli non autoclavati; questo indica che c'è stato un aumento relativo della concentrazione di pristano e fitano rispetto alla concentrazione di n-C₁₇ e n-C₁₈ rispettivamente.

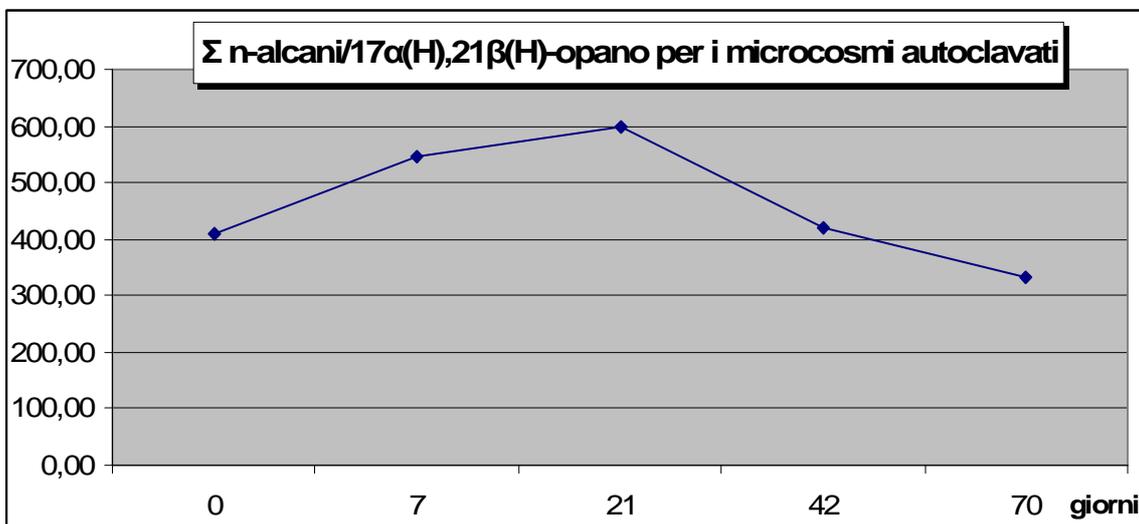


Grafico 1.17: indice Σ n-alcani/17α(H),21β(H)-opano per i microcosmi autoclavati

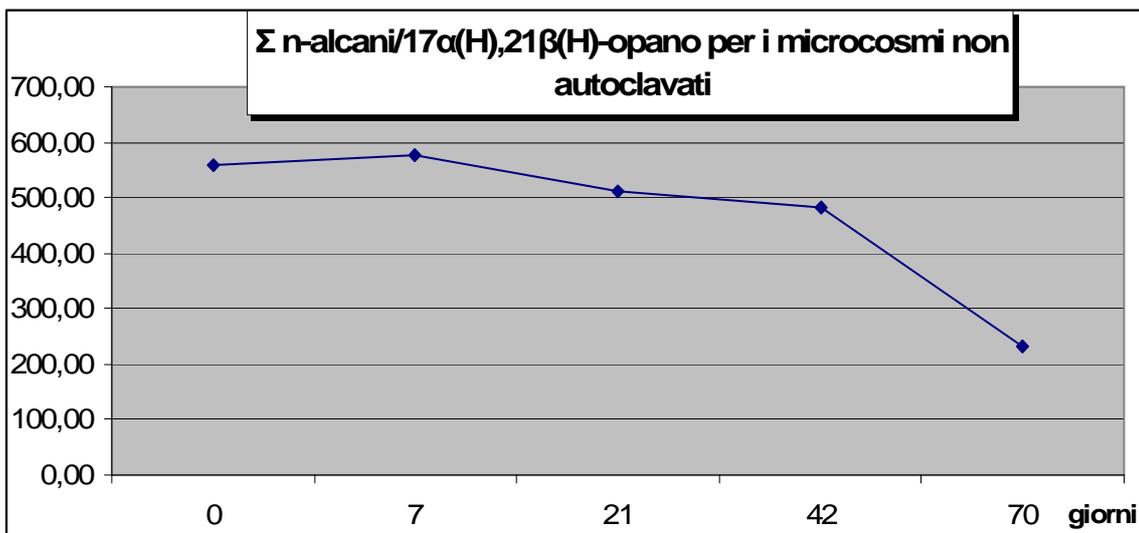


Grafico 1.18: indice Σ n-alcani/ $17\alpha(H),21\beta(H)$ -opano per i microcosmi non autoclavati

1.9.6 Analisi dei dati relativi ai marker presenti nel petrolio

I “marker” presenti nel petrolio, oltre ad essere utilizzate come strumenti diagnostici, possono essere utilizzati per ottenere informazioni sulla tipologia, provenienza e stato di degradazione delle matrici di partenza.

Durante questo studio, è stata utilizzata come “marker” una particolare categoria di composti, gli opani, molecole sature policicliche (triterpani pentaciclici) strutturalmente simili agli steroidi (Figura 1.4), i quali, vista la loro elevata temperatura di ebollizione e la loro particolare resistenza alla degradazione batterica [Wang et al., 1994], si dimostrano essere gli analiti identificatori per eccellenza da ricercare in questo studio.

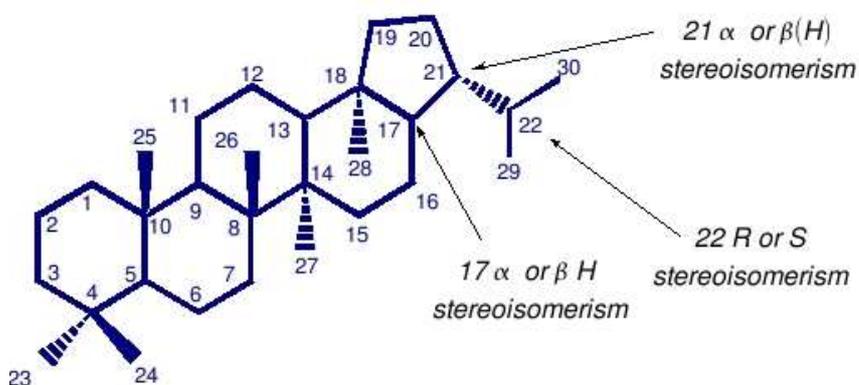


Figura 1.4: struttura base degli opani

Al fine di determinare qualitativamente la loro presenza in un primo momento all'interno

dei greggi e successivamente all'interno dei microcosmi di controllo, durante ogni analisi gascromatografica è stato acquisito lo spettro relativo allo ione m/z 191 identificativo di tali composti [Azevedo et al., 2007], [Hauser et al., 1999].

Nella Figura 1.5 è possibile osservare un grafico relativo alla serie degli opani rilevata all'interno di un campione di olio combustibile.

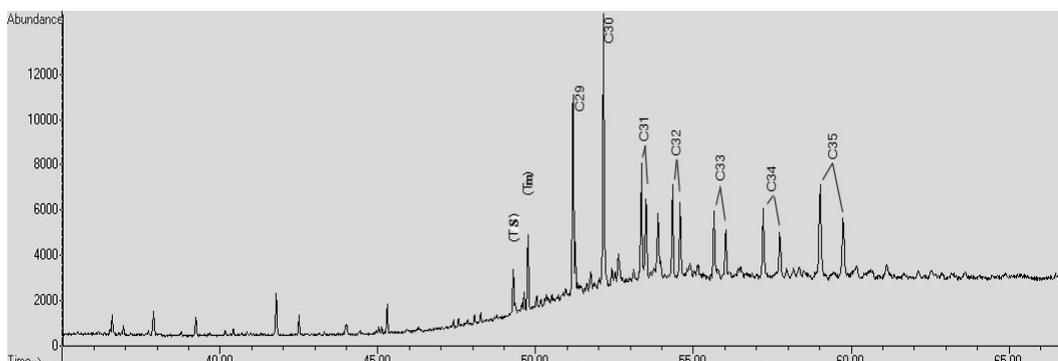


Figura 1.5: analisi GC-MS in SIM mode m/z 191 degli opani Ts: 18 α ,21 β -22,29,30-Trisnorhopane; Tm: 17 α ,21 β -22,29,30-Trisnorhopane

Come è già stato detto precedentemente (paragrafo 1.9.5), la quantificazione degli opani non è stata possibile, ma l'identificazione degli stessi è stata fattibile grazie ai lavori di Vorob'yeva e collaboratori (1995), Wang e collaboratori (1997) e Gagni e Cam (2007); si sono determinati i tempi di ritenzione e le posizioni retive rispetto a picchi identificati in sistemi cromatografici analoghi a quello impiegato e si è ottenuta conferma dell'identificazione dagli spettri di massa, individuando tredici opani diversi.

Di seguito vengono presentati istogrammi relativi alle ampiezze dei segnali dei tredici opani rilevate a 0, 7, 21, 42 e 70 giorni dalla contaminazione.

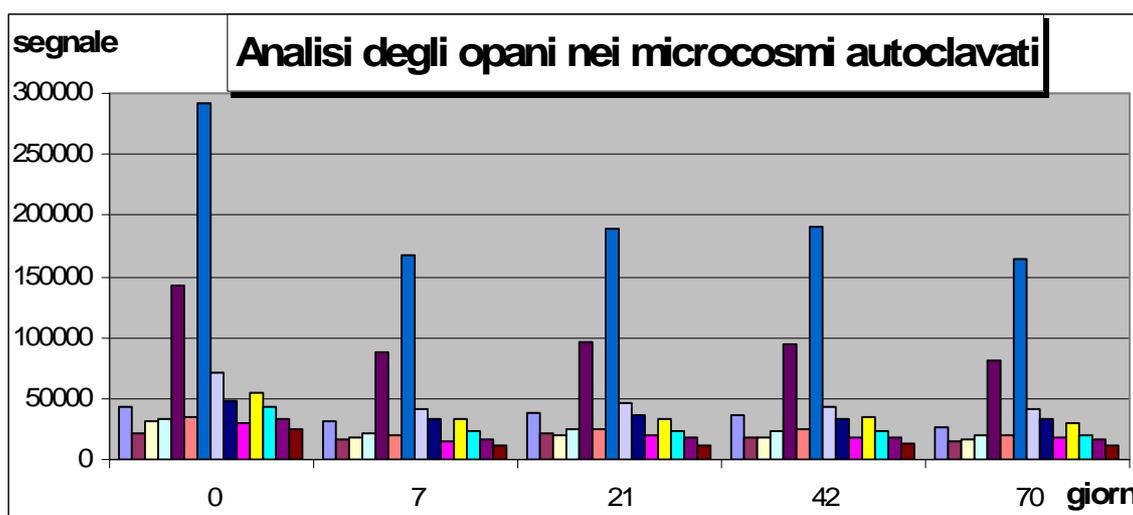


Grafico 1.19: analisi degli opani nei microcosmi autoclavati

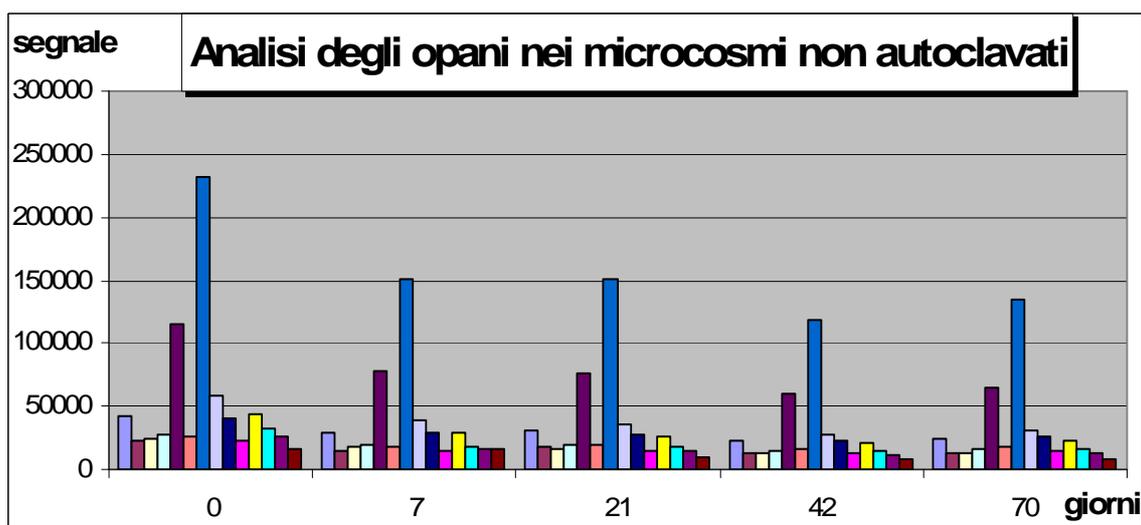


Grafico 1.20: analisi degli opani nei microcosmi non autoclavati

Come risulta possibile osservare, all'istante iniziale, cioè al momento della contaminazione, tutti gli opani considerati mostrano un'abbondanza media relativa superiore nei microcosmi autoclavati, quantificabile nella misura del 28%. Tale tendenza viene confermata in tutti gli altri confronti nei tempi successivi, cioè a 7, 21, 42 e 70 giorni dalla contaminazione.

Un altro aspetto, anch'esso degno di nota, è la forte diminuzione delle ampiezze dei segnali dei singoli opani considerati dal momento della contaminazione al momento della seconda analisi dopo soli 7 giorni.

Il lavoro di Shaw e collaboratori (1998) evidenzia come il processo di autoclavaggio, quale mezzo per la sterilizzazione, sia in grado di alterare le proprietà chimico-fisiche del terreno. Tale affermazione viene supportata sperimentalmente osservando un deciso aumento, nei campioni autoclavati, della capacità di estrarre la componente di carbonio organico rispetto ai campioni non autoclavati (paragrafo 1.9.4).

Sulla base di tali evidenze, una possibile spiegazione dell'abbondanza media relativa degli opani all'interno dei microcosmi autoclavati va ricercata nella diminuzione (da parte del terreno autoclavato) della capacità di trattenere tali sostanze. Il suolo è caratterizzato dalla presenza di sostanze umiche [Brady and Weil, 2008] ed essendo tali sostanze dotate di regioni idrofiliche ed idrofobiche [Von Wandruszka, 2000], l'assenza degli acidi umici, dovuta alla loro degradazione, porta alla diminuzione, da parte del terreno, della capacità di trattenere gli opani. In Figura 1.6 viene mostrata una porzione della struttura degli acidi umici presenti nel terreno.

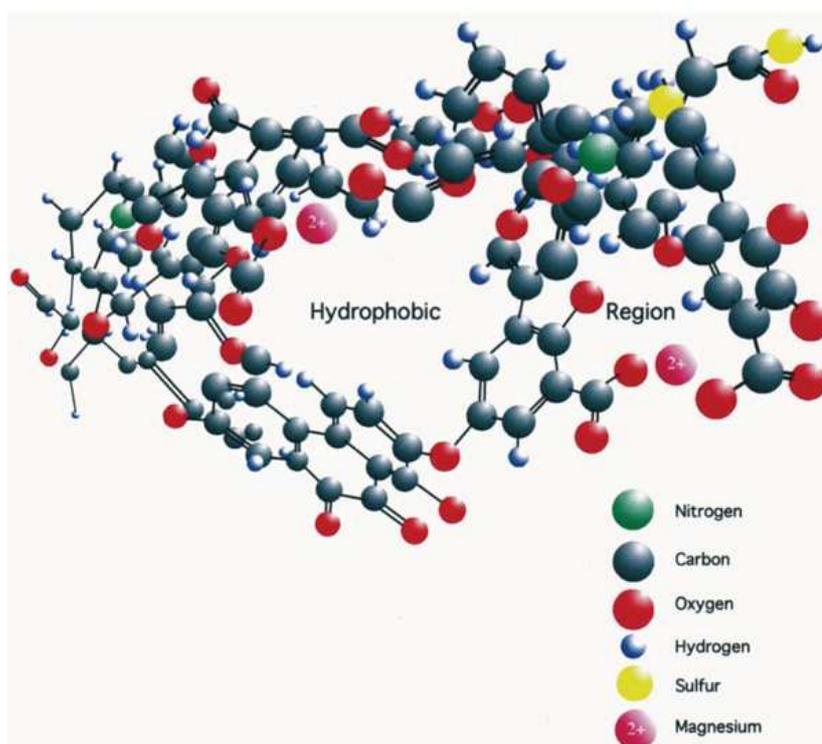


Figura 1.6: porzione della struttura “tipo” proposta per gli acidi umici [von Wandruszka, 1994]

In aggiunta a tali considerazioni, va sottolineato come le strutture degli opani possano, attraverso interazioni di Van der Waals, trovare collocazione all’interno della tasca idrofobica presente nelle sopraccitate strutture [Engebretson and von Wandruszka, 1994]. Il grado di interazione con gli acidi umici è in relazione con l’idrofobicità del composto: composti più idrofobici interagiscono più fortemente con il materiale umico e, di conseguenza, possono essere maggiormente rimossi dalla fase acquosa per ritrovarsi inglobati in queste macrostrutture [King et al., 2004].

Nei grafici 1.19 e 1.20 si può notare che, solo dopo 7 giorni, la capacità del sistema di estrazione di estrarre gli opani scende in media del 35% in entrambi i microcosmi. Evidentemente esiste un periodo di tempo affinché si instaurino le interazioni tra matrice organica, sostanze umiche e “biomarker”.

1.10 Conclusioni

I petroli greggi sono miscele di composti organici molto complesse e allo scopo di poter procedere ad analisi cromatografiche volte a caratterizzarne la composizione in termini dei parametri normati per quanto riguarda la contaminazione di suoli da “idrocarburi leggeri” (numero di atomi di carbonio minore o uguale a 12) e “idrocarburi pesanti” (numero di atomi di carbonio maggiore di 12), si è proceduto ad isolare preliminarmente la frazione asfaltenica dai greggi, per poi procedere all’analisi della frazione maltenica. Si sono identificati greggi con basso (< 1%) contenuto di asfalteni (composti insolubili in n-pentano), con quantitativo intermedio (tra 1 e 3%) ed alto (> 8%). Una caratterizzazione degli alcani con numero di atomi compreso tra C₈ e C₄₀ e degli isoprenoidi pristano e fitano, utili ad identificare l’origine dei petroli e i fenomeni di weathering o degradazione abiotica, ha richiesto la messa a punto di un metodo di calibrazione per determinarne le concentrazioni nei greggi, a partire da soluzioni standard per i composti con numero pari di atomi di carbonio.

È stata eseguita l’analisi su quattro greggi, rappresentativi dei nove inizialmente considerati, che mostrano distribuzioni diverse per questi idrocarburi.

Al fine di indagare biodegradazione e alterazione abiotica degli idrocarburi nei suoli, è stata pianificata una sperimentazione in cui è stato selezionato un petrolio greggio, sono stati creati microcosmi con terreno contaminato artificialmente e se ne è seguita l’evoluzione per settanta giorni, partendo da un terreno autoclavato (sterile) e da un terreno non autoclavato, cioè con una propria carica microbiologica.

Gli idrocarburi leggeri e volatili non sono stati trattiene dal suolo e le loro concentrazioni si sono abbassate rapidamente rispetto a quelle previste teoricamente per la contaminazione. Un ruolo importante può essere ricoperto da processi di volatilizzazione, con trasferimento degli idrocarburi dal suolo al comparto atmosferico.

Nei microcosmi con terreni in cui la comunità microbica non è stata eliminata, la diminuzione delle frazioni leggere fino a C₁₅ della miscela di idrocarburi è stata più rapida di quella verificata per i terreni autoclavati. In ogni caso dopo settanta giorni, i C_{≤12} sono giunti sotto il limite di rilevabilità anche per i terreni inizialmente sterilizzati. Per i C_{>12}, nel periodo considerato, in ambo i casi si è rilevato un abbattimento che risulta regolare e più spinto per i terreni non autoclavati, mentre per quelli inizialmente sterilizzati inizia dopo il terzo campionamento, a 21 giorni dalla contaminazione.

Indagini sul materiale organico estraibile (Solvent Extractable Matter) confermano, nei terreni autoclavati, la sostanziale costanza di materiale organico per il primo periodo della

sperimentazione. Le variazioni riscontrate per questo parametro aspecifico risultano di non semplice interpretazione, essendosi verificato anche un incremento successivo a diminuzioni, probabilmente associabile alla degradazione della componente organica umica del terreno inizialmente non estratta.

I rapporti tra idrocarburi alifatici lineari e ramificati, più difficilmente biodegradabili, (n-C₁₇ e pristano, e tra n-C₁₈ e fitano) sono stati inizialmente impiegati come indici di invecchiamento della contaminazione da idrocarburi; accanto a questi rapporti si è proceduto a identificare markers, quali gli opani, triterpeni pentaciclici, con struttura simile agli steroidi, che sono composti presenti nei greggi ancor più refrattari alla biodegradazione. Si è proceduto alla loro identificazione qualitativa e si è calcolato un indice di biodegradazione basato sul rapporto tra le aree dei picchi degli n-alcane con quella del 17 α (H),21 β (H)-opano; nei terreni non autoclavati la diminuzione è risultata netta.

Si è osservata all'inizio della sperimentazione una presenza maggiore degli opani nei terreni autoclavati, che è stata interpretata in termini di alterazione della struttura del suolo associata all'autoclavaggio, procedura che altera anche le tasche idrofobiche presenti negli acidi umici e che ha reso i terreni inizialmente meno efficienti nel trattenere questi composti. La minor concentrazione di opani, determinati dopo il primo campionamento, è associabile al ripristino delle tasche idrofobiche e all'instaurarsi di interazioni tra matrice organica, sostanze umiche e biomarker refrattari alla degradazione.

Lo sviluppo di metodi analitici utili a caratterizzare la contaminazione di suoli da idrocarburi petroliferi ha reso possibile, identificando anche indici idonei, di seguire processi di biodegradazione, particolarmente rilevanti negli approcci di bonifica noti quali l'attenuazione naturale monitorata (*in situ*), il land farming e l'impiego di biopile (*on site*).

Tali risultati potranno venir estesi, andando a determinare cinetiche di degradazione o attenuazione naturale per tipologie di petroli greggi significativi per contesti industriali specifici, studiando l'effetto di parametri ambientali sulla mitigazione stessa.

Bibliografia

- ASTM Standard Test Method for Determination of Asphaltenes (Heptane Insoluble) in Crude Petroleum and Petroleum Products*
- Alef K, Nannipieri P, (1995)** *Methods in Applied Soil Microbiology and Biochemistry*, Academic Press Limited, London, p. 105
- Atlas RM, Bartha R, (1998)** *Microbial Ecology: Fundamentals and Applications*, 4th edition, Benjamin Cummings Publ, Menlo Park, CA
- Azadpour_Keeley A, Keeley JW, Russel HH, Sewell GW, (2001)** Monitored natural attenuation of contaminants in the subsurface: processes, *Ground Water Monitoring & Remediation*, 21 (2): 97-107
- Azevedo DA, Tamanqueira JB, Dias JCM, Carmo APB, Landau L, Gonçalves FTT, (2007)** Multivariate statistical analysis of diamondoid and biomarker data from Brazilian basin oil samples, *Fuel*, 87 (10-11): 2122-2130
- Beller HR, (2000)** Metabolic indicators for detecting *in situ* anaerobic alkylbenzene degradation, *Biodegradation*, 11 (2-3): 125-139
- Beller HR, Ding WH, Reinhard M, (1995)** Byproducts of anaerobic alkylbenzene metabolism useful as indicators of *in situ* bioremediation, *Environmental Science and Technology*, 29 (11): 2864-2870
- Brady NC, Weil RR, (2008)** *The nature and properties of soils*, 14th edition, Pearson International Edition,
- Blum WEH, (1990)** The challenge of soil protection in Europe, *Environmental Conservation*, 17 (1): 72-74,
- Caplan JA, (1993)** The worldwide bioremediation industry: prospects for profit, *Trends in Biotechnology*, 11 (8): 320-323
- Caredda P, (2006)** *Bioremediation di suoli contaminati da idrocarburi*,
- Cole GM, (1994)** Assessment and remediation of petroleum contaminated sites, Lewis Publisher, London
- Comunicazione della Commissione al Consiglio e al Parlamento Europeo, (2002)** al Comitato Economico e Sociale e al Comitato delle Regioni, *Verso una strategia tematica per la protezione del suolo*, COM(2002) 179 definitivo
- Comunicazione della Commissione al Consiglio, al Parlamento Europeo, (2006)** al Comitato Economico e Sociale e al Comitato delle Regioni, *Strategia tematica per la protezione del suolo*, COM(2006) 231 definitivo,

- Concas A, Muntoni A, Grosso B, Garau F, Cao G, (2006)** *Relazione tecnica sullo stato di avanzamento del Progetto: Nuove tecnologie per la bonifica e il ripristino ambientale di siti contaminati*, PON Ricerca Scientifica, Sviluppo Tecnologico, Alta Formazione 2000
- Council of Europe, (1990)** *European Conservation Strategy, Recommendation for the 6th European Ministerial Conference on the Environment*, Strasbourg
- Cretney WJ, Wong CS, Green DR, Bawden CA, (1977)** Long-term fate of a heavy fuel oil in a spill-contaminated B.C. coastal bay, *Journal of the Fisheries Research Board of Canada*, 35 (5): 521-527
- Decreto Legge n. 59**, *Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana*, 8 aprile 2008
- Decreto Legislativo n. 4**, *Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana*, 16 gennaio 2008
- Decreto Legislativo n. 152**, *Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana*, 14 aprile 2006
- Decreto Ministeriale n. 468**, *Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana*, 18 settembre 2001
- Decreto Ministeriale n. 471**, *Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana*, 15 dicembre 1999
- Della Vedova B**, dispense del corso di 'Idrogeologia Applicata' della facoltà di Ingegneria Ambientale dell'Università degli studi di Trieste, 2006
- Dibble JT, Bartha R, (1979)** Rehabilitation of oil-inundated agricultural land: A case history, *Soil Science*, 128 (1): 56-60
- Douglas GS, McMillen SJ, (1996)** Comparison of analytical methods used to measure petroleum hydrocarbons in soils and their applications to bioremediation studies, in: *Proceedings 211th ACS National Meeting*, Louisiana, Washington DC: American Chemical Society
- Engbretson RR, von Wandruszka R, (1994)** Microorganization in dissolved humic acids, *Environmental Science and Technology*, 28 (11): 1934-1941
- Englert CJ, Kenzie EJ, Dragun J, (1993)** Bioremediation of petroleum products in soil, in: Kostecki PT, Calabrese EJ, *Petroleum-contaminated soils*, Michigan: Lewis Publishers, 111-129
- European Environment Agency (EEA), (1998)** *L'ambiente in Europa: seconda valutazione – Cap. 11, Degrado del suolo*,
- European Environment Agency (EEA), (1998)** *L'ambiente in Europa: seconda valutazione – Cap. 13, Rischi tecnologici e naturali*,
- European Environment Agency (EEA), (1999)** *Environment in the European Union at the turn of the century*,
- Eweis JB, Ergas SJ, Chang DPY, Schroeder ED, (1998)** *Bioremediation Principles*, WCB McGraw Hill, Davis, USA,

- Gagni S, Cam D, (2007)** Stigmastane and hopanes as conserved biomarkers for estimating oil biodegradation in a former refinery plant-contaminated soil, *Chemosphere*, 67 (10): 1975-1981
- Garzanti L**, *Enciclopedia Europea*, Garzanti, Milano
- Gibson DT, (1984)** *Microbial Degradation of Organic Compounds*, Marcel Dekker, New York,
- Gruiz K, Kriston E, (1995)** In situ bioremediation of hydrocarbon in soil, *Journal of Soil Contamination*, 4 (2): 163-173,
- Hauser A, Dashti H, Khan ZH, (1999)** Identification of biomarker compounds in selected Kuwait crude oils, *Fuel*, 78 (12): 1483-1488
- Herbert BE, McDonald TJ, Conti E, Moffitt AE, (1996)** Quantification of in-situ polycyclic aromatic hydrocarbon biodegradation using conservative internal markers, in: *Proceedings 211th ACS National Meeting*, Louisiana. Washington DC: American Chemical Society
- King AJ, Readman JW, Zhou JL, (2004)** Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water by solid-phase microextraction–gas chromatography–mass spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 523 (2): 259-267,
- Legge n. 426**, *Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana*, 14 dicembre 1998
- Madigan MT, Martinko JM, Parker J, Brock, (2003)** *Biologia dei microrganismi (Vol.1)*, Casa Editrice Ambrosiana, Milano
- Mazeas L, Budzinski H, (2002)** Improved accuracy of GC-MS quantification of aliphatic and aromatic hydrocarbons in marine sediments and petroleums. Validation on reference matrices and application to the Erika oil spill, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 82 (3): 157-173
- Mazgarov A.M., Vildanov A.F., Sciamanna S.F., Jossens L.W.,** A Selective treatment of various oils and gas condensates to remove light mercaptans and hydrogen sulphide. *Technical DMC document*
<http://www.propaksystems.com/p-mercaptan-papers.html>
- McLaren AD, (1975)** Soil as a system of humus and clay immobilized enzymes, *Chemica Scripta* 8: 97–99
- Munoz D, Doumenq P, Guiliano M, Jacquot F, Scherrer P, Mille G, (1997)** New approach to study of spilled crude oils using high resolution GC-MS (SIM) and metastable reaction monitoring GC-MS-MS, *Talanta*, 45 (1): 1-12

- Nytoft HP, Bojesen-Koefoed JA, (2001)** 17 α ,21 α (H)-hopanes: natural and synthetic, *Organic Geochemistry*, 32 (6): 841-856
- Pasteris G, Werner D, Kaufman K, Hohener P, (2002)** Vapour phase transport and biodegradation of volatile fuel compounds in the unsaturated zone: a large scale lysimeter experiment, *Environmental Science and Biotechnology*, 36 (1): 30-39
- Petrov AA, (1987)** *Petroleum Hydrocarbons*, Springer-Verlag, New York,
- Pollard SJT, Whittaker M, Ridsen GC, (1999)** The fate of heavy oil wastes in soil microcosms I: a performance assessment of biotransformation indices, *The Science of the Total Environment*, 226 (1): 1-22
- Potter TL, Simmons KE, (1998)** *Composition of petroleum mixture*, TPH Criteria Working Group Series on-line
- Prince RC, Elmendorf DL, Lute JR, Hsu CS, Halth CE, Senlus JD, Dechert GJ, Douglas GS, Butler EL, (1994)** 17 α (H),21 β (H)-hopane as a conserved internal marker for estimating the biodegradation of crude oil, *Environmental Science and Technology*, 28 (1): 142-145
- Riser-Roberts E, (1998)** *Remediation of Petroleum Contaminated Soils: Biological, Physical, and Chemical Processes*, Lewis Publishers, Boca Raton, Florida
- Rozzak DB, Colwell RR, (1987)** Survival strategies of bacteria in the natural environment, *Microbiological Reviews*, 51 (3): 365-379
- Rügner H., Finkel M., Kaschl A., Bittens M. (2006)** Application of monitored natural attenuation in contaminated land management. A review and recommended approach for Europe, *Environmental Science & Policy*, 9, 6, 568-576
- Safinowski M, Griebler C, Meckenstock RU, (2006)** Anaerobic cometabolic transformation of polycyclic and heterocyclic aromatic hydrocarbons: evidence from laboratory and field studies, *Environmental Science and Technology*, 40 (13): 4165-4173
- Schaeffer TL, Cantwell SG, Brown JL, (1979)** Microbial growth on hydrocarbons: terminal branching inhibits biodegradation, *Applied and Environmental Microbiology*, 38 (4): 742-746
- Scheibenbogen K, Zytner RG, Lee H, Trevors JT, (1994)** Enhanced removal of selected hydrocarbons from soil by *Pseudomonas aeruginosa* UG2 biosurfactants and some chemical surfactants, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 59 (1): 53-59
- Serrano A, Gallego M, González JL, Tejada M, (2008)** Natural attenuation of diesel aliphatic hydrocarbons in contaminated agricultural soil, *Environmental Pollution*, 151 (3): 494-502

- Shaw LJ, Beaton Y, Glover LA, Killham K, Meharg AA, (1999)** Re-inoculation of autoclaved soil as a non-sterile treatment for xenobiotic sorption and biodegradation studies, *Applied Soil Ecology*, 11 (2-3): 217-226
- Sherman D, Stroo H, (1989)** Biological treatment of PAHs in soil residues in simulated land treatment systems, *Specialty Conference on Environmental Engineering*, ASCE, July, 726-733
- Skladany GJ, Baker KH, (1994)** Laboratory biotreatability studies, in: Baker KH & Herson DS (Eds) *Bioremediation* (pp 97–172), McGraw-Hill Inc., NY
- Tutzing (1998)** Project “Time Ecology”, 'Preserving soils for life - Proposal for a "Convention on sustainable use of soils" (Soil Convention)', *Schriftenreihe zur Politischen Ökologie*, oekom Verlag, München
- US National Research Council, (2003)** *In Situ Bioremediation: When does it work?*, National Academy Press. Washington, D.C.
- Vale MGR, Silva MM, Damin ICF, Filho PJS, Welz B, (2008)** Determination of volatile and non-volatile nickel and vanadium compounds in crude oil using electrothermal atomic absorption spectrometry after oil fractionation into saturates, aromatics, resins and asphaltenes, *Talanta*, 74 (5): 1385-1391
- Van Lynden GWJ, (1995)** European soil resources. Current status of soil degradation, causes, impacts and need for action, *Nature and Environment*, 71: 99
- Vazquez D, Mansoori GA, (2000)** Identification and measurement of petroleum precipitates, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 26 (1-4): 49-55
- Venosa AD, Suidan MT, King D, Wrenn BA, (1997)** Use of hopane as a conservative biomarker for monitoring the bioremediation effectiveness of crude oil contaminating sandy beach, *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 18 (2-3): 131-139
- Venosa AD, Suidan MT, Wrenn BA, Strohmeier KL, Haines JR, Eberhart BL, King D, Holder E, (2006)** Bioremediation of experimental oil spill on the shoreline of Delaware Bay, *Environmental Science and Technology*, 30 (5): 1764-1775
- Von Wandruszka R, (2000)** Humic acids: their detergent qualities and potential uses in pollution remediation, *Geochemical Transactions*, 2: 10-15
- Voos G, Mills G, O'Neill J, Jones WA, (1996)** Assessment of molecular marker compounds as an index of the biodegradation of diesel fuel hydrocarbons in soil, in: *Proceedings of the 211th ACS National Meeting*, Louisiana. Washington DC: American Chemical Society
- Vorob'yeva NS, Zemskova ZK, Rusinova GV, Petrov AA, (1995)** Biomarkers of Ciscaucasian crude oils, *Petroleum Chemistry*, 35 (4): 271-290

- Wang Z, Fingas M, (1995)** Study of the effects of weathering on the chemical composition of a light crude oil using GC/MS GC/FID, *Journal of Microcolumn Separations*, 7 (6): 617-639
- Wang Z, Fingas M, Landriault M, Sigouin L, Feng Y, Mullin J, (1997)** Using systematic and comparative analytical data to identify the source of an unknown oil on contaminated birds, *Journal of Chromatography A*, 775 (1-2): 251-265
- Wang Z, Fingas M, Sergy G, (1994)** Study of 22-year-old *Arrow* oil samples using biomarker compounds by GC/MS, *Environmental Science and Technology*, 28 (9): 1733-1746
- Wang Z, Fingas M, Sigouin L, (2002)** Using multiple criteria for fingerprinting unknown oil samples having very similar chemical composition, *Environmental Forensics*, 3 (3-4): 251-262
- Whittaker M, Pollard SJT, Ridsen G, (1999)** The fate of heavy oil wastes in soil microcosms II: a performance assessment of source correlation indices, *The Science of the Total Environment*, 226 (1): 23-34
- Yemashova NA, Murygina VP, Zhukov DV, Zacharyantz AA, Gladchenko MA, Appanna V, Kalyuzhnyi SV, (2007)** Biodeterioration of crude oil and oil derived products: a review, *Reviews Environmental Science and Biotechnology*, 6 (4): 315-337

Capitolo 2

Studi analitici su composti organici volatili emessi in atmosfera dal trattamento di petroli greggi

INDICE

2.1 Introduzione	62
2.2 Materiali e metodi	64
2.2.1 Campionatori passivi	64
2.2.1.1 Radiello®	65
2.2.1.2 Effetto della temperatura	65
2.2.2 Campionatori attivi	66
2.2.2.1 Tenax®	67
2.3 Monitoraggio con analizzatori passivi	67
2.3.1 Posizionamento dei campionatori passivi	67
2.4 Monitoraggio con campionatori attivi	70
2.4.1 Strumentazione per il campionamento attivo	70
2.4.2 Fiale adsorbenti	71
2.4.2 Procedura	72
2.5 Conclusioni	74
Bibliografia	75

2.1 Introduzione

La presenza naturale di composti volatili nei petroli greggi del *tankfarm* comporta la possibilità che una parte di essi evolva in atmosfera durante le operazioni di stoccaggio, pompaggio o trattamento degli stessi. Già [CIGRA, 2005] ad esempio, riportava che le operazioni di svuotamento dei serbatoi a tetto mobile in fase di pompaggio nell'oleodotto generano la presenza di un sottile velo di greggio esposto all'aria ambiente sulla parete interna del serbatoio stesso, da cui i composti organici volatili possono evolversi. Il trattamento di suoli o acque contaminati da sversamenti accidentali o la loro movimentazione può altresì comportare la volatilizzazione, come in parte descritto nel capitolo precedente, di componenti idrocarburiche leggere. Tra di esse la normativa vigente [D.Lgs. 155/2010] prevede limiti di legge per l'aria ambiente soltanto per una componente aromatica, il benzene e il monitoraggio di BTEX e alcuni composti precursori dell'ozono; in relazione al benzene, le attività dell'organo istituzionale di controllo A.R.P.A.-F.V.G. in prossimità dei depositi di San Dorligo non evidenziano criticità in merito.

Anche in relazione alle segnalazioni di molestie olfattive riportate dalla stampa locale, risulta rilevante lo sviluppo di metodologie di campionamento e analisi di un pool esteso di composti organici volatili (COV), per valutarne l'eventuale presenza nell'aria, la riconducibilità a particolari tipologie di greggio individuando eventuali marcatori tra i composti e la significatività tossicologica o ambientale.

Studi sui COV generati dai petroli

Uno studio, commissionato al dipartimento di Ingegneria Chimica del Università dell'Arkansas-Fayetteville [Babcock R.E., Plaza J.M., 2004] finalizzato alla verifica sperimentale dell'approccio modellistico volto a predire, partendo dalla viscosità dei petroli, le emissioni di composti organici volatili, ha evidenziato una notevole variabilità nella determinazione delle concentrazioni delle frazioni volatili comprese tra (C1-C6).

Le analisi svolte secondo il Metodo US-EPA TO-14 hanno provato come il composto più abbondante, nei campioni di aria prelevati, fosse il metano seguiti da etano, propano, butano e pentano.

In Italia i Composti Organici Volatili (VOC), secondo l'art 268 del D.Lgs. 152/2006, vengono definiti come quei composti che, ad una temperatura di 293,15 K (20 °C) abbiano una pressione di vapore di 0,01 kPa o superiore.

La definizione di (VOC) identifica pertanto un insieme di sostanze in forma liquida o di vapore, con un punto di ebollizione che va da un limite inferiore di 50-100 °C a un limite superiore di 240-260 °C. Il termine “volatile” indica proprio la capacità di queste sostanze chimiche ad evaporare facilmente a temperatura ambiente. I composti che rientrano in questa categoria sono più di 300. Tra i più noti sono gli idrocarburi alifatici (dal n-esano al n-esadecano e i metilesani), i terpeni, gli idrocarburi aromatici, (benzene e derivati, toluene, o-xilene, stirene), gli idrocarburi alogenati (cloroformio, diclorometano, clorobenzeni, ecc.), gli alcoli (etanolo, propanolo, butanolo e derivati), gli esteri, i chetoni, e le aldeidi.

Nel D. Lgs. 115/2010 (Attuazione della direttiva 2008/50/CE relativa alla qualità dell'aria ambiente e per un'aria più pulita in Europa) è previsto oltre al monitoraggio del benzene che ha significato tossicologico, il monitoraggio dei precursori dell'ozono [Pandis, Seinfeld, 2006]: alcuni idrocarburi C2-C8 saturi e insaturi e alcuni idrocarburi aromatici come il benzene, il toluene, l'etilbenzene, gli xileni (orto, meta e para), gli isomeri del trimetilbenzene e la formaldeide.

La misurazione dei precursori dell'ozono ha, come principali obiettivi, l'analisi delle tendenze dei precursori dell'ozono e il controllo della coerenza con gli inventari delle emissioni. Ha inoltre l'obiettivo di approfondire la conoscenza dei processi di formazione dell'ozono e di dispersione dei precursori e di migliorare l'applicazione dei modelli fotochimici. Non essendo la presente ricerca focalizzata sulla valutazione degli inquinanti secondari (quali l'ozono e il particolato secondario), non si tratterà nel prosieguo l'intero pool di precursori dell'ozono, per cui sul territorio della provincia di Trieste non risultano esser state ad oggi attivate campagne di misura.

Tra i COV monitorati per legge il benzene è l'unico composto del quale sono stati fissati gli standard di qualità dell'aria a livello normativo. Il limite massimo di accettabilità della concentrazione del benzene nell'aria esterna è attualmente fissata in 5 µg/m³ da rispettare a partire dal 1 gennaio 2010.

2.2 Materiali e metodi

Si riportano di seguito alcune note sulle tecniche di campionamento ed analisi per i composti organici volatili, con dettagli sulle soluzioni strumentali impiegate [Wight, 1994].

I metodi comunemente impiegati per il monitoraggio dei COV possono essere suddivisi in metodi on line o in continuo/semi-continuo (sensori, FID in flusso) e metodi con campionamento su supporto adsorbente e successiva analisi in laboratorio.

I metodi con campionamento su supporto adsorbente si suddividono poi in:

- *sistemi passivi*: i quali consistono nel campionamento diretto della specie inquinante in atmosfera su di un mezzo opportuno che si realizza grazie alla diffusione gassosa

- *sistemi attivi*: che fanno uso di pompe dove generalmente il flusso equivalente di campionamento corrisponde a pochi centimetri cubici di aria al minuto. Flussi bassi e ben controllati sono necessari a evitare lo strippaggio dalle matrici adsorbenti e la determinazione accurata dei volumi.

Le analisi in laboratorio consentono una caratterizzazione spiciativa con l'identificazione di molte molecole diverse [Goldstein and Galbally, 2007], e su questa tipologia d'approccio si sono focalizzati gli studi.

Gli analiti recuperati con tali sistemi vengono quindi estratti [Dean, 2009] dalla matrice utilizzata per il campionamento con tecniche chimiche (desorbimento chimico, es. estrazione con CS₂) o termiche (desorbimento termico).

Il *desorbimento termico* è una tecnica analitica che, oltre ad evitare l'impiego di solventi tossici per il desorbimento, come il solfuro di carbonio, assicura limiti di sensibilità molto bassi, permette l'impiego della spettrometria di massa, consente il recupero della cartuccia adsorbente ed assicura il miglior compromesso fra efficienza di captazione e rendimento di recupero per una vasta gamma di composti organici.

2.2.1 Campionatori passivi

I campionatori passivi [Greenwood et al., 2007] offrono la possibilità di eseguire dei campionamenti senza alcuna necessità né di cabine né di dispositivi ausiliari (pompe), infatti il campionamento si basa sulla diffusione spontanea delle molecole, regolata dalla prima legge di Fick

$$\frac{dm}{dt} = D S \frac{dC}{dl}$$

2.2.1.1 Radiello®

I campionatori passivi Radiello® sono sistemi che rispondono ai requisiti del protocollo standard Europeo UNI EN 13528-2 [Pennequin-Cardinal A. et Al. 2005] per il monitoraggio della concentrazione dei BTEX presenti nell'aria ambiente.

Principio

La cartuccia adsorbente consiste in un tubo da 4,8 mm di diametro in rete di acciaio inossidabile con maglia di 3x8µm, riempito con 350±10mg di carbone grafitato (Carbograph 4) 35-50 mesh.

I composti organici volatili sono captati per adsorbimento, vengono quindi recuperati per desorbimento termico e sono analizzati mediante tecnica gascromatografica accoppiata alla massa.

Note generali

Il recupero delle sostanze captate sfrutta la diversa forma acquistata dall'isoterma di adsorbimento al variare della temperatura. Poiché il rilascio dei composti captati deve avvenire il più possibile quantitativamente a temperatura moderata, sono consentiti soltanto adsorbenti "deboli", con superficie attiva da 10 a 50 volte meno estesa di quella del carbone attivo.

L'uso del desorbimento termico comporta dunque un esame preliminare accurato della coppia adsorbente-sostanza da campionare. Adsorbenti più forti sono consentiti con composti molto volatili, tenendo però presente che i composti più pesanti saranno solo parzialmente desorbiti.

2.2.1.2 Effetto della temperatura

La variazione della portata di campionamento con la temperatura espressa in kelvin (K) in relazione alla portata di campionamento a 298 K (25 °C) è data dall'equazione

$$Q_K = Q_{298} \left(\frac{K}{298} \right)^{1,5}$$

dove Q_K è la portata alla temperatura K e Q_{298} è il valore di portata alla temperatura di riferimento di 298 K.

Ciò comporta una variazione del ±5% per ogni 10 °C in più o in meno di 25 °C.

La portata di campionamento è invariante con l'umidità nell'intervallo 15-90% e con la velocità dell'aria fra 0,1 e 10 m·s-1.

La concentrazione media del periodo di esposizione può essere calcolata a partire dalla massa captata e dal tempo di esposizione senza introdurre alcun altro fattore correttivo, fatto salvo quello relativo alla temperatura media.

La concentrazione media dell'intero periodo di esposizione C in $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ si calcola con l'espressione seguente

$$C [\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}] = \frac{m [\mu\text{g}]}{Q_K [\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}] \cdot t [\text{min}]} \cdot 1.000.000$$

dove:

m = massa reperita in μg

t = tempo di esposizione in minuti

2.2.2 Campionatori attivi

I campionatori attivi [Kumar, Viden, 2009], sono dei sistemi dotati di un dispositivo filtrante, generalmente una fiala contenente una resina in grado di trattenere gli analiti di interesse, un opportuno volume d'aria in moto forzato, tale sistema necessita quindi di un aspirazione, generalmente micro pompe, dotate di portata costante ed adeguata prevalenza per sopperire alla caduta di pressione indotta del dispositivo filtrante.

La convenienza, nell'adottare tali sistemi, sta nella possibilità di eseguire delle misure puntuali con intervalli temporali che possono variare, compatibilmente alle caratteristiche dei dispositivi filtranti impiegati e dagli analiti che si vogliono intercettare, da pochi minuti fino a qualche ora.

Diversamente dai sistemi passivi, che forniscono un valore medio integrato nel tempo, i sistemi attivi risultano utili strumenti per monitorare situazioni dinamiche o transienti che si verificano per brevi periodi di tempo.

2.2.2.1 Tenax[®]

Una matrice impiegabile per l'adsorbimento dei Composti Organici Volatili nei diversi comparti ambientali, è il Tenax[®] TA, una resina polimerica porosa a base di poly(2,6-Diphenyl phenylene oxide), anche in considerazione della sua scarsa affinità con l'acqua.

La resina, impaccata all'interno di contenitori di acciaio, ha un area superficiale specifica di 35 m²/g ed una media nelle dimensioni dei pori di 200nm. Tali caratteristiche rendono possibile, con una fiala di Tenax[®] TA della capienza di 250mg, eseguire un campionamento, ad una temperatura di 20°C, di quasi 10L di aria senza incorrere in perdite di analiti molto volatili (come ad esempio l'esano), dovute a fenomeni di "Breakthrough Volume".

2.3 Monitoraggio con campionatori passivi

I campionatori passivi consentono di realizzare mappature accurate della distribuzione media degli inquinanti in una data area, su periodi di osservazione medio-lunghi, offrendo la possibilità di valutare l'impatto ambientale di sostanze di interesse igienico-sanitario, come ad esempio la miscela Benzene, Toluene, Etilbenzene e Xileni (BTEX).

A tale scopo durante il periodo maggio-giugno 2010 è stata condotta una campagna di monitoraggio atta a verificare le concentrazioni della miscela BTEX in prossimità del parco serbatoi della SIOT.

2.3.1 Posizionamento dei campionatori passivi

Le indagini, che in passato erano già state effettuate dall'ARPA FVG nel comune di San Dorligo della Valle, si sono svolte presso la frazione comunale di Francovec che dista ca. 300m in linea d'aria dalla tank farm. Contestualmente, presso l'università, sono stati esposti dei campionatori passivi per poter disporre di un riferimento.

In Figura 2.1 sono visibili le postazioni di monitoraggio, Università e Francovec, che sono state scelte per il monitoraggio mediante campionatori passivi.

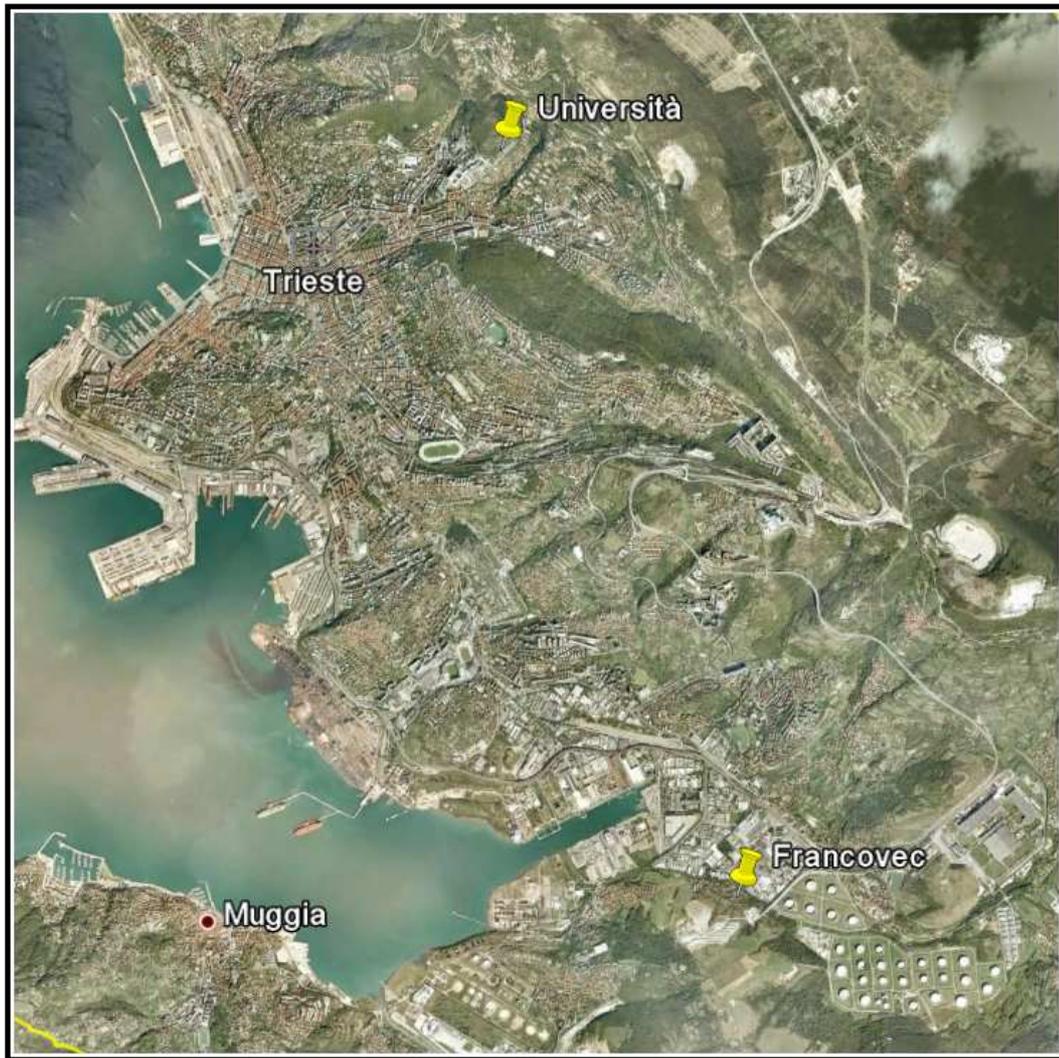


Fig.2.1 In figura sono visibili le postazioni di monitoraggio; Università e Francovec, quest'ultima in prossimità del parco serbatoi della SIOT.

Settimanalmente le cartucce sono state sostituite etichettate ed analizzate mediante TD-GC-MS. Di seguito, nel Grafico 2.1, vengono presentati i gli andamenti relativi alla concentrazione di Benzene nei due punti di indagine.

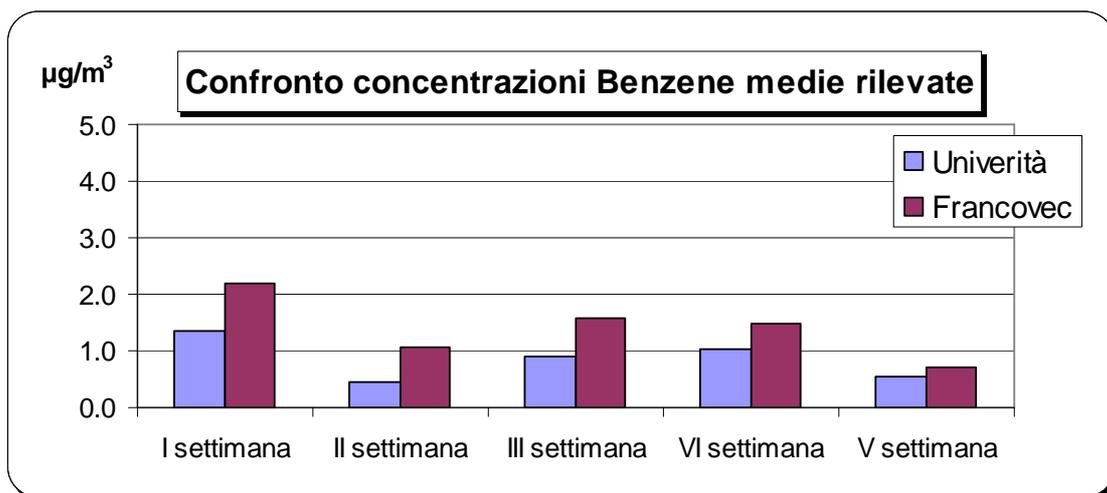


Grafico 2.1: Confronto settimanale, delle concentrazioni di Benzene, rilevate nei due siti di monitoraggio

Va ricordato che ai sensi della vigente normativa (D.M. 60/2002), il valore limite della concentrazione di Benzene per la protezione della salute umana è fissato (come valore medio annuo) al 1 gennaio 2010 di $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Le rilevazioni effettuate, presentate nel Grafico 2.2 nel periodo che va dal 17/5/2010 al 21/6/2010, sono risultate essere decisamente inferiori a tale valore obiettivo attestandosi, su valori medi di $1,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nel sito di Francovec di e di $0,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ presso l'Università.

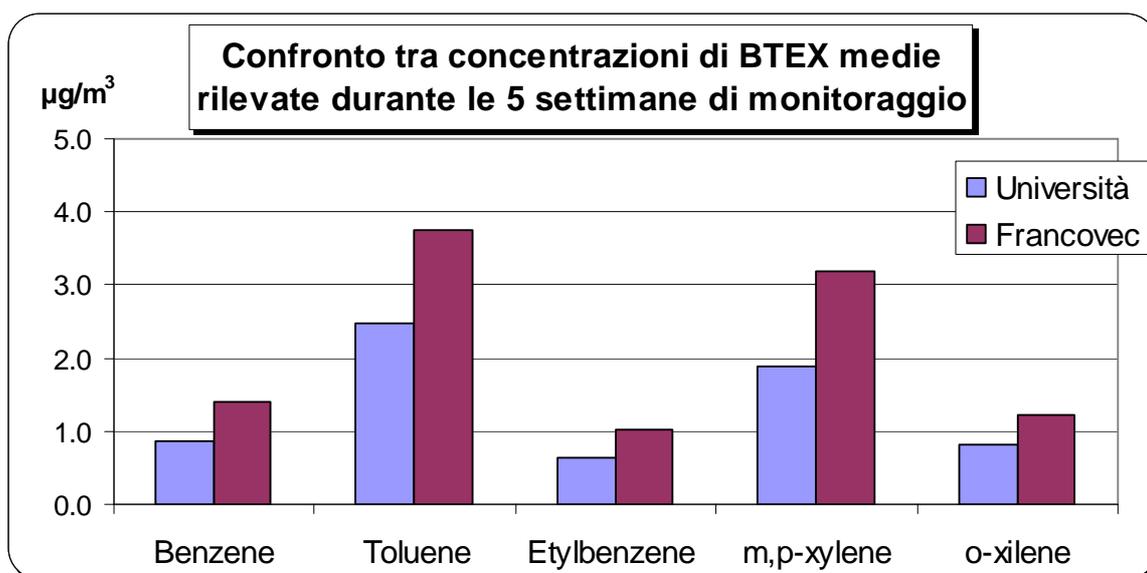


Grafico 2.2: Confronto, delle concentrazioni di BTEX, rilevate nei due siti durante le 5 settimane di monitoraggio.

Sebbene la recente normativa non imponga dei limiti alle concentrazioni di toluene, etilbenzene, m,p-xileni e o-xileni, in fase di analisi non sono stati rilevati, in entrambi i siti, valori di concentrazioni particolarmente preoccupanti.

Non si può tuttavia escludere un potenziale contributo da parte delle attività svolte all'interno della Tank Farm sulle concentrazioni rilevate.

2.4 Monitoraggio con campionatori attivi

Al fine di ottenere informazioni sulla possibile contaminazione dell'aria ambiente in occasione di eventi critici di breve durata (in contrapposizione ai dati ottenuti dal campionamento passivo, che genera un dato medio integrato nel periodo) è stato predisposto un sistema per il campionamento sequenziale su fiale adsorbenti che permettesse l'analisi delle concentrazioni degli inquinanti presenti nell'aria ad una più elevata risoluzione temporale.

2.4.1 Strumentazione per il campionamento attivo

Il dispositivo per il campionamento sequenziale con fiale adsorbenti di Analitica Strumenti s.r.l. Figura 2.2 consta di due moduli, uno per il campionamento e l'altro per l'alloggiamento delle fiale adsorbenti.



Figura 2.2: Dispositivo di campionamento sequenziale con fiale adsorbenti.

Il modulo di campionamento AirCube è composto da una unità in grado di gestire fino a 12 campionamenti in sequenza, oltre alle possibilità di programmare la durata ed i flussi di aspirazione lo strumento registra i parametri meteorologici sito specifici e ed è dotato di memoria per il salvataggio dei dati.

Nel secondo modulo GASCheck si trovano i supporti auto regolabili a pressione che garantiscono completa tenuta durante le fasi di campionamento e conservazione, in alluminio anodizzato con trattamento anticorrosione, per le fiale sia per desorbimento chimico che per desorbimento termico.

Il campionamento avviene nella modalità sequenziale ed ogni fiala prima e dopo il periodo di campionamento resta sigillata alle due estremità limitando al minimo l'effetto di diffusione e consentendo lo stazionamento del campione all'interno dello strumento fino al momento del trasferimento nel laboratorio d'analisi.

I bassi consumi e la batteria integrata nel modulo di campionamento lo rendono particolarmente adatto ai campionamenti quando risulta difficile o sconveniente attivare le utenze elettriche.

2.4.2 Fiale adsorbenti

Le fiale impiegate Figura 2.3, della SKC Inc (cod.226-357), riempite di materiale adsorbente dedicato al campionamento di composti organici volatili, sono costruite con una struttura di acciaio e riempite con 250 mg di Tenax[®] TA. Dotate di sistema di chiusura, sono caratterizzate da un basso livello di sostanze interferenti, una scarsa affinità con l'acqua (che di fatto permette il campionamento in condizioni di elevata umidità) ed una elevata stabilità termica.



Figura 2.3: Fiale adsorbenti.

2.4.2 Procedura

Al fine di esemplificare la procedura di valutazione sperimentale della presenza di composti volatili emessi da petroli nell'aria ambiente, grazie alla strumentazione per il campionamento sequenziale di fiale adsorbenti, si è pianificato un monitoraggio delle concentrazioni dei Composti Organici Volatili in località Francovec. La località dista 300 m in linea d'aria dalla *Tank Farm*.

La giornata in esame, particolarmente fredda e umida, va inquadrata in un periodo particolarmente sfavorevole dal punto di vista della dispersione degli inquinanti.

L'inversione termica a fondovalle ha, di fatto, caratterizzato una situazione favorevole al ristagno atmosferico con la formazione di una nebbia persistente durante tutta la giornata.

Le fiale in acciaio contenenti il Tenax[®] dopo essere state sottoposte a condizionamento, in modo da eliminare eventuali tracce di analiti adsorbiti, sono state collocate all'interno del campionatore sequenziale. Lo strumento è stato quindi programmato per eseguire sei campionamenti intervallati della durata di 100 min ciascuno ad una velocità di aspirazione di 100 mL/min.

Contemporaneamente ai prelievi, per ogni minuto, sono stati registrati, mediante un Datalogger, i parametri ambientali quali l'umidità relativa percentuale e la temperatura.

In Tabella 2.1 vengono riportati i valori meteorologici medi ed i relativi tempi di inizio e fine campionamento.

Campionamento	Orario di campionamento	Umidità relativa media percentuale	Temperatura media
	Inizio - Fine	UR %	°C
I	0:00 - 13:40	94.0	3.4
II	4:00 - 5:40	96.0	4.0
III	8:00 - 9:40	96.2	3.9
IV	12:00 - 13:40	91.6	7.0
V	16:00 - 17:40	93.1	6.7
VI	20:00 - 21:40	95.6	5.8

Tabella 2.1: Umidità relativa % e temperatura registrate durante i periodi di campionamento.

Successivamente alla fine prelievo le fiale adsorbenti sono state portate presso il laboratorio di Chimica Ambientale del Dipartimento di Scienze Chimiche e Farmaceutiche dell'Università di Trieste, e desorbite mediante TD-GC-MS come descritto nel Paragrafo 3.4.5

I dati relativi alle concentrazioni, espresse in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ rilevati nel periodo di monitoraggio sono riportati nella Tabella 2.2

Tabella 2.2: concentrazioni, espresse in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ rilevati nel periodo di monitoraggio (campionamento attivo).

Campionamenti	I	II	III	IV	V	VI
Ora di inizio – fine campionamento	0:00 - 1:40	4:00 - 5:40	8:00 - 9:40	12:00 - 13:40	16:00 - 17:40	20:00 - 21:40
Alifatici						
Hexane	36.3	21.5	34.6	2.7	4.5	23.3
Heptane	32.3	18.8	25.4	2.0	2.8	20.1
Octane	20.0	13.3	16.3	1.9	1.9	13.0
Nonane	8.9	6.3	8.6	1.9	1.4	6.4
Decane	2.5	2.2	3.3	1.6	1.1	2.2
Undecane	0.4	0.6	0.8	0.7	0.6	0.7
Dodecane	0.5	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1
Aromatici						
Benzene	8.1	5.7	6.0	5.7	5.3	7.4
Toluene	13.9	9.7	11.0	5.9	5.9	10.4
ethylbenzene	2.2	1.8	1.8	1.1	1.0	1.8
m,p-xylene	3.7	2.9	3.2	1.8	1.5	2.8
o-xylene	2.3	1.9	2.0	1.2	1.1	1.9

Tale campionamento, pur rappresentando solo il 58% delle ore della giornata, permette di notare che, durante le ore notturne (campionamenti I, II, III e VI), si sono riscontrate le maggiori concentrazioni di composti alifatici con valori in media otto volte superiori alle concentrazioni diurne (campionamenti IV e V). Tali risultati sperimentali sono interpretabili, ipotizzando nelle ore diurne una maggior presenza di specie quali il radicale ossidrilico, che può reagire e degradare gli analiti considerati, e un innalzamento dell'altezza

dello strato di rimescolamento atmosferico, dovuto al riscaldamento portato dall'irraggiamento solare, che va a diluire la concentrazione degli inquinanti in prossimità del suolo.

Prendendo come riferimento il benzene, per le frazioni aromatiche, si può notare che la sua concentrazione rimane pressoché costante attestandosi su valori medi di $6.3\mu\text{g}/\text{m}^3$ con una deviazione standard di $1.1\mu\text{g}/\text{m}^3$ per tutti i campionamenti eseguiti durante il giorno.

Campionamenti effettuati nel sito di controllo "Università" indicano concentrazioni inferiori di idrocarburi lineari di quasi un ordine di grandezza rispetto a quelle rilevate in prossimità dei depositi. I valori qui determinati possono essere interpretati come indicativi per concentrazioni di background urbano.

2.5 Conclusioni

Si sono realizzati campionamenti di BTEX associabili a emissioni di petroli greggi per l'identificazione di valori rappresentativi per periodi di una settimana, al fine di identificare i livelli medi delle concentrazioni ambientali. È stato quindi messo a punto un sistema di desorbimento termico accoppiato a un sistema GC-MS, ottimizzato per la quantificazione di COV. Alla definizione dei livelli di background locale, è seguito lo sviluppo di metodi di campionamento attivo su Tenax[®] TA, che consentono di determinare le concentrazioni di COV (idrocarburi alifatici e BTEX) nel caso di episodi di breve durata (campionamenti di 100 minuti). Il sistema può effettuare campionamenti programmati in una postazione, grazie a un sistema sequenziale di attivazione e rimozione di fiale dalla linea di campionamento, oppure può essere trasportato in siti in cui si verificano situazioni d'interesse, quali ad esempio criticità associate a molestie olfattive.

Bibliografia

- Babcock R.E, Plaza P.I. J. M. (2004):** *Data for design of vapour recovery units for crude oil stock tank emissions, EPA/IPEC Award Number R-82-7015-010*
- CIGRA (2005)** “Studio sulle emissioni di gas da petroliere e serbatoi costieri, con particolare riguardo ai relativi fenomeni olfattivi”, SIOT spa
- Cetin E., Odabasi M., Seyfioglu R. (2003),** *Ambient volatile organic compound (VOC) concentrations around a petrochemical complex and a petroleum refinery, The Science of the Total Environment vol. 312 pp. 103–112*
- Decreto Legislativo 3 aprile (2006), n. 152** “Norme in materia ambientale”, *Gazzetta Ufficiale* n. 88 del 14 aprile 2006
- Decreto Legislativo 4 agosto (1999), n. 351** “Attuazione della direttiva 96/62/CE in materia di valutazione e di gestione della qualità dell'aria, *Gazzetta Ufficiale* n. 241 del 13 ottobre 1999
- Dean J. R. (2009)** *Extraction Techniques in Analytical Sciences*, Wiley
- Decreto Ministeriale 2 aprile 2002, n. 60** *Gazzetta Ufficiale* n. 87 del 13 aprile 2002
- Goldstein I., Galbally E., Allen H. (2007)** *Known and Unexplored organic constituents in the Earth's Atmosphere, Environmental Science & Technology* 41, 1515-1521
- Greenwood R., Mills G., Vrana B. (2007)** *Passive sampling techniques in environmental monitoring, Elsevier*
- Kumar A. and Viden I. (2009)** *Volatile Organic Compounds: Sampling Methods and Their Worldwide Profile in Ambient Air. Environmental monitoring and assessment Volume 131, Numbers 1-3, 301-321*
- Pennequin-Cardinal A. et Al. (2005)** *Performances of the Radiello® diffusive sampler for BTEX measurements: Influence of environmental conditions and determination of modelled sampling rates Atmospheric Environment vol. 39 pp. 2535–2544*
- UNI EN 13528-2:2003 :** *Qualità dell'aria ambiente - Campionatori diffusivi per la determinazione della concentrazione di gas e vapori - Requisiti e metodi di prova - Requisiti specifici e metodi di prova Codice ICS : 13.040.20*
- Wight, Gregory D. (1994)** *Fundamentals of Air Sampling* CRC-Press

Capitolo 3

Correlazioni tra composizione chimica e unità odorimetriche di emissioni da petroli greggi

INDICE

3.1 Introduzione	78
3.1.1 Quadro normativo	79
3.1.2 Direttive vigenti in Italia	80
3.2 Caratterizzazione dell'odore	83
3.3 Caratterizzazione olfattometrica e chimica dei greggi	85
3.4 Caratterizzazione analitica dei Composti Organici Volatili presenti nei greggi	85
3.4.1 Strumentazione	85
3.4.2 Camera di condizionamento	86
3.4.3 Tenax® TA	86
3.4.4 Procedura di preparazione del campione	87
3.4.5 TD-GC-MS	87
3.4.6 Analisi GC-MS	87
3.4.7 Analisi quantitativa dei composti organici volatili presenti nei greggi	91
3.4.7.1 Analisi quantitativa degli idrocarburi lineari C6-C12 ed aromatici BTEX	91
3.4.7.2 Calibrazione	91
3.4.7.3 Quantificazione dei COV nei greggi	92
3.5 Caratterizzazione delle sostanze odorogene solforate presenti nei greggi	94
3.5.1 Analisi di composti solforati presenti nei greggi	95
3.5.2 Analisi olfattometrica	96
3.5.3 Strumentazione	96
3.5.3.1 Olfattometro	96
3.5.3.2 Bag per la sottomissione del campione	96
3.5.3.3 Procedura di preparazione del campione	97
3.5.3.4 Risultati olfattometrici	98
3.6 Elaborazione dei dati di caratterizzazione chimica e olfattometrica delle matrici odorogene	99
3.6.1 Standardizzazione delle variabili	99
3.6.2 Valutazione della correlazione tra le variabili in esame	100
3.6.3 Analisi delle componenti principali	102
3.6.4 Determinazione del modello di regressione per la stima delle unità odorimetriche a partire dalla composizione chimica dei greggi	105
3.7 Conclusioni	108
Bibliografia	109

3.1 Introduzione

Le emissioni di composti organici gassosi dagli impianti di stoccaggio e pompaggio di petroli greggi di Trieste sono state oggetto di numerose segnalazioni da parte della popolazione, che lamenta molestie olfattive. In tempi recenti la stampa locale ha riportato notizia [Il Piccolo, 11/01/2011] di proteste di residenti nelle prossimità del tankfarm; negli anni passati si è evidenziata la possibilità che fenomeni odorigeni (battezzati “la Grande Puzza”) avvertiti nella città di Trieste siano associati a sfiati di petroliere alla fonda nel Golfo di Trieste e al trasporto di nubi odorigene fino alla terraferma ad esempio [Il Piccolo, 21/09/06; 08/04/2009].

Oltre al tema della molestia olfattiva, intesa come impatto sensoriale, è stata sollevata la preoccupazione della rilevanza tossicologica dell’esposizione alle nubi maleodoranti, ben percepite come anomalia rispetto alla normale qualità dell’aria; vi è il sospetto che i composti maleodoranti siano tossici o possibili marcatori percepibili della presenza di altre sostanze pericolose.

Alcuni petroli greggi trattati negli impianti di stoccaggio e pompaggio, provenienti da aree che si affacciano al Mar Caspio e dall’Azerbaijan, presentano un contenuto in zolfo relativamente elevato (>1%) e alla loro movimentazione è stato associato il verificarsi delle molestie olfattive; [CIGRA, 2005] aveva identificato in queste matrici la presenza di solfuri e disolfuri organici e eterociclici solforati, cui sono associate soglie di percezione olfattiva particolarmente basse.

Nel presente studio si è quindi proceduto a ricercare componenti volatili alifatiche, aromatiche e prodotti solforati, in volumi controllati d’aria in contatto una serie di petroli rappresentativi per le tipologie di greggio maggiormente trattate nel contesto ambientale considerato. Su campioni d’aria costituiti allo stesso modo si è programmata una caratterizzazione della concentrazione di odore (espressa in unità odorimetriche europee) impiegando i metodi dell’olfattometria dinamica [UNI EN 13725/2004]. Con i dati così ottenuti è mira a identificare le correlazioni tra concentrazione d’odore e le componenti delle miscele di COV e composti organici volatili solforati.

In termini generici, l’odore è riconosciuto come inquinante nel già con il D.P.R. 203 del 1988, ora abrogato e aggiornato dal D.Lgs. 3 aprile 2006, n. 152; infatti tale decreto definisce l’inquinamento atmosferico come ”ogni modificazione della normale composizione

o stato fisico dell'aria atmosferica, dovuta alla presenza nella stessa di sostanze in quantità e con caratteristiche tali da alterare le normali condizioni ambientali di salubrità dell'aria e da poter costituire pericolo per la salute dell'uomo”.

3.1.1 Quadro normativo

L'odore, pur rientrando nella categoria degli inquinanti in base alla definizione data di inquinamento atmosferico, non risulta regolato in maniera precisa dalle norme nazionali.

I tipi di interventi tesi a regolamentare la problematica sono:

- Direttive volte alla salubrità dell'aria, senza però trattare esplicitamente provvedimenti concernenti emissioni di odore. Impongono qualitativamente il contenimento delle emissioni di odore, ma non stabiliscono alcun criterio discriminante per stabilire se l'odore possa essere ritenuto molesto o meno alla popolazione.
- Criteri di minima distanza (MDS): norme che definiscono la distanza minima al più vicino centro abitato alla quale devono essere installati gli stabilimenti fonti di emissioni odorose. A dispetto di questa vaghezza, queste leggi assegnano alle autorità locali la possibilità di chiudere gli stabilimenti che possono causare molestie olfattive.
- Criteri di massima emissione (MES): norme che prescrivono dei valori limite di emissione per le sorgenti di odore, espressi come concentrazione di odore o come portata di odore (potenze emissive).
- Criteri di massimo impatto (MIS): disposizioni volte alla tutela complessiva della qualità dell'aria attraverso le definizioni di limiti di impatto degli odori presso i recettori sensibili. L'applicabilità dei MSI è legata sia alla presenza di sensori olfattometrici sia all'affidabilità dei modelli a dispersione e al dettaglio dei dati meteorologici. Al momento attuale l'unico metodo oggettivo nelle stime degli odori consiste proprio nell'utilizzo di modelli a dispersione.
- Criteri di massima molestia (MAS): norme tese a garantire il massimo soddisfacimento delle popolazioni soggette alle emissioni odorose.

3.1.2 Direttive vigenti in Italia

Di seguito si presenta una rapida panoramica delle norme vigenti in Italia in materia di inquinamento atmosferico, in riferimento alle molestie olfattive.

Legge 615 del 1966: contiene disposizioni contro l'inquinamento dell'aria, in particolare disposizioni contro impianti che generano *"fumi, polveri o gas, odori di qualsiasi tipo atti ad alterare le normali condizioni di salubrità dell'aria e costituire un pregiudizio diretto o indiretto contro la salute dei cittadini"*, non prescrive, però, nulla di specifico contro gli odori.

DPR 203 del 1988: detta le norme per la tutela delle qualità dell'aria ai fini della protezione dell'ambiente e della salute umana.

DM 12 luglio 1990: afferma che per quanto riguarda i noti inquinanti atmosferici vengono applicati i MES, per quanto riguarda l'odore, invece, nessun limite viene imposto. Gli unici odorigeni elencati dal decreto soggetti a limiti di emissioni sono quelli legati ad una soglia di tossicità e non alla percettibilità degli stessi.

Esso individua 4 categorie di sostanze odorose:

- I. cancerogene , teratogene, mutagene
- II. sostanze inorganiche che si presentano sotto forma di polveri
- III. sostanze inorganiche che si presentano sotto forma di gas e vapori
- IV. sostanze organiche che si presentano sotto forma polveri

La Tabella 3.1 mostra diversi composti odorosi e il limite stabilito dal DM 12 luglio 1990.

Composto	Sensazione odorosa	Odour Threshold ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Limiti D.M. 12-7-90 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Idrogeno solforato	Uova marce	1,4	5000 (flusso di massa > 50g/h)
Solfuro di carbonio	Solfuro	60	
Dimetilsolfuro	Legumi decomposti	258	
Dimetildisolfuro	Putridume	16	
Metilmercaptano	Cavolo marcio	70	
Etilmercaptano	Cipolla decomposta	5,2	5000 (flusso di massa > 50g/h)
Isopropilmercaptano		0,6	
Propilmercaptano		2,2	
Butilmercaptano		3	5000 (flusso di massa > 50g/h)
Acido acetico	Aceto	4980	150000 (flusso di massa > 2 kg/h)
Acido propionico	Rancido, pungente	123	150000 (flusso di massa > 2 kg/h)
Acido butirrico	Burro rancido	73	
Acido valerico	Sudore traspirazione	3	
Acido esanoico		29	
Metilammina	Pesce avariato	3867	20000 (flusso di massa > 0,1 kg/h)
Dimetilammina	Pesce avariato	9800	20000 (flusso di massa > 0,1 kg/h)
Trimetilammina	Pesce avariato	11226	20000 (flusso di massa > 0,1 kg/h)
Etilammina	Ammoniacale	1497	20000 (flusso di massa > 0,1 kg/h)
Dietilammina	Pesce avariato	911	20000 (flusso di massa > 0,1 kg/h)
Ammoniaca	Pungente	38885	25000 (flusso di massa > 2 kg/h)
Formaldeide	Paglia	1247	
Acetaldeide		549	20000 (flusso di massa > 0,1 kg/h)
Acroleina	Bruciato, pungente	46560	
Propionaldeide		193	150000 (flusso di massa > 2 kg/h)
Butirraldeide	Rancido	120	150000 (flusso di massa > 2 kg/h)

Tabella 3.1: Soglie olfattive per composti da D.M. 12 luglio

La tabella sopra riportata la concentrazione di odore e la concentrazione limite di un determinato analita rispetto alla soglia di percezione e al limite legislativo. Quest'ultimo decreto riporta, inoltre, in allegato, valori limite alle emissioni per specifiche tipologie di impianti, indicando anche categorie di sostanze da valutare in modo aggregato, ad esempio stabilisce in $20 \text{ mg}/\text{m}^3$ il limite per i COV.

D.L. 372 1999: attua la direttiva europea 96/91/CE, che ha come finalità la riduzione di emissioni verso tutti i comparti ambientali. La norma si rivolge a particolari categorie di impianti e prevede l'utilizzo delle migliori tecniche disponibili per la prevenzione dell'inquinamento (Best Available Technologies).

Attualmente la maggior parte dell'attenzione normativa a livello italiano e regionale è volta alle problematiche odorigene per impianti di trattamento dei rifiuti e di compostaggio in particolare. La Regione Lombardia ha pubblicato nel febbraio 2010 Linee Guida della sulla gestione degli Odori, mentre linee guida diverse sono in via di valutazione da parte della Regione Puglia. Il corpo normativo europeo in materia di odori è più articolato (<http://www.odournet.com/legislation.html>) ed in particolare nel 2003 è stata pubblicata una norma tecnica da parte del Comité Européen de Normalisation, recepita dall'UNI nel 2004 [UNI EN 13725:2004].

La norma europea EN 13725 “Odour concentration measurements by dynamic olfactometry”, ha come scopo quello di standardizzare la misura della concentrazione di odore e fornisce un metodo di misura per la valutazione delle emissioni di odore, adottabile da tutti gli stati membri dell'Unione Europea. In tale documento si introducono definizioni fondamentali, quali l'odore, il metodo di misura sensoriale, concentrazione di odore, la portata di odore, le caratteristiche tecniche del sistema di misura o olfattometro ed il campionamento. Lo scopo del lavoro è, come detto, la standardizzazione della misura dell'odore riferito a unità odorimetriche europee al metro cubo (OU_E/m^3) dopo aver definito 1 $O.U._E/m^3$ come la concentrazione di odore alla soglia di percezione del panel costituito da un gruppo di persone, opportunamente selezionate e addestrate (rinoanalisti). L'unità odorimetrica ($1 O.U._E/m^3$) è la quantità di riferimento di odorante evaporata in un m^3 di gas neutro in condizioni standard; 1 EROM “European Reference Odour Mass, o Massa Odorosa di Riferimento Europea”, pari a 123 microgrammi di n-butanolo evaporati in un metro cubo di gas neutro [APAT Manuali e Linee Guida 19/2003], [UNI EN 13725:2004].

L'intensità dell'odore, viene quindi espressa come multiplo di 1 OU_E in un metro cubo di gas neutro, aria o azoto, a seguito di prediluizione dei campioni.

3.2 Caratterizzazione dell'odore

Il crescente interesse dell'uomo verso la qualità dell'ambiente e della vita ha portato a riconoscere gli odori molesti come inquinanti atmosferici a tutti gli effetti ed a coniare il termine "inquinamento olfattivo" per indicare il loro impatto negativo sull'ambiente circostante e sulla popolazione esposta. [Massaro F., Soldati S., Laurenti P. (2010)]

Il tipo di informazione portata dagli stimoli olfattivi (l'*odore*) non è una definita grandezza fisica (come la lunghezza d'onda per la vista o la frequenza dell'oscillazione di pressione per l'udito). L'odore non coincide con l'odorante che lo produce, né è una caratteristica intrinseca delle molecole, ma corrisponde piuttosto all'effetto di sensazione che la sostanza provoca dopo che è stata interpretata dal sistema olfattivo. Risulta, quindi, dalla combinazione di molteplici fattori, alcuni legati alle proprietà chimiche delle molecole, altri relativi agli effetti psico-fisici che esse producono quando vengono rilevate dall'olfatto, altri ancora più strettamente legati alla sfera soggettiva dell'individuo. Il termine "sostanza odorigena" si riferisce al prodotto chimico responsabile della generazione di una sensazione di odore, mentre si definisce l'odore come "qualsiasi emanazione gassosa percepibile attraverso il senso dell'olfatto" [GOAA, 1999; EPAWA, 2002].

Ad oggi non esiste un'interpretazione unica sui meccanismi della percezione olfattiva; tra le teorie proposte le più accreditate sono la teoria del pattern della forma [Mori et al., 1994] e in misura minore la teoria delle vibrazioni [Turin, 1996].

Per la teoria del pattern della forma i vari odori sarebbero determinati dalla congrua corrispondenza di forma fra gli odoranti e i recettori olfattivi. Questa è in effetti la teoria biochimica dominante. Il pattern specifico di attivazione dei recettori determinerebbe quale odore viene percepito. Per la teoria delle vibrazioni, a causa della struttura atomica ogni molecola ha una caratteristica frequenza di vibrazione, questa determinerebbe l'odore di quella sostanza. L'ideatore di questa teoria Luca Turin ha affermato che infatti molecole che per la loro morfologia vibrano alla stessa maniera hanno anche lo stesso odore ma i suoi risultati non sono stati confermati da studi indipendenti. La teoria delle vibrazioni in effetti non riesce a spiegare diversi fatti. Ad esempio una lacuna della teoria delle vibrazioni è quella di non poter spiegare i diversi odori associati ad stereoisomeri.

Caratteristiche dell'odore

Le caratteristiche che definiscono un odore sono:

- Tono edonico dell'odore, o sgradevolezza, è la sensazione che si ricava da un odore, ossia la sua accettabilità. Viene valutato su scale di giudizio da 0 a 6 (tabella 1) [VDI 3882 Parte 2, 1994].
- Qualità: è la caratteristica che permette d'identificare il "tipo" di odore (per esempio "oleoso", "grasso" o "piccante") ed offre una possibilità di classificazione.
- Concentrazione: è la quantità di odore presente in un campione di aria. La concentrazione degli inquinanti gassosi, determinata mediante tecniche analitiche classiche, viene espressa in massa/volume (moli/volume o ppm). La concentrazione di odore determinata mediante analisi sensoriali (olfattometria) è invece espressa in OU_E/m^3 (Unità Odorimetriche Europee) [UNI EN -13725:2006].
- Intensità: è la proprietà che esprime il grado di intensità dell'odore e varia dal valore limite di percezione (soglia percettiva) fino alla soglia di irritazione. Lo standard tedesco per la determinazione olfattometrica dell'intensità dell'odore forniva una descrizione qualitativa dell'intensità dell'odore, come riprodotto in tabella 1 dove viene proposta una scala con alcune categorie utili alla quantificazione dell'odore stesso [VDI 3882 Parte 1, 1992].

Tabella 3.2 - Scala di intensità a sei gradi

Intensità di odore	Punteggio	Tono edonico
Impercettibile	0	Nessun fastidio
Appena percettibile	1	Fastidio molto leggero
Debole	2	Fastidio leggero
Distinto	3	Fastidio distinto
Forte	4	Fastidio serio
Molto forte	5	Fastidio molto serio
Estremamente forte	6	Fastidio estremamente serio

Tono edonico, qualità e concentrazione influenzano l'intensità percepita di un odore (e quindi il potenziale disturbo), anche se la risposta individuale è variabile. [DEFRA, 2005].

3.3 Caratterizzazione olfattometrica e chimica dei greggi

Per studiare le correlazioni tra composizione chimica dell'aria ambiente e impatti odorigeni delle emissioni, sono stati considerati una serie di campioni di petrolio greggio trattati dall'impianto in questione.

Per identificare i marker delle molestie olfattive è stato necessario stabilire una strategia che permettesse di mettere in relazione la caratterizzazione analitica della composizione della frazione volatile dei petroli con la concentrazione d'odore determinata come percezione olfattometrica da un *panel* di volontari, addestrati ad operare secondo l'UNI EN 13725:2004.

I campioni sono stati etichettati con lettere dell'alfabeto e inviati in cieco al laboratorio di olfattometria dinamica dell'Università degli Studi di Bari. Parallelamente alle analisi olfattometriche presso il laboratori dell'Università degli Studi di Trieste, seguendo lo stesso protocollo di prelievo del campione, venivano effettuate le caratterizzazioni analitiche.

Per il test sono stati considerati dieci greggi, sbarcati durante il 2009 e transitati nel parco serbatoi considerato, **A)** Captain Reb; **B)** Sirian Heavy; **C)** Azeri; **D)** CPC; **E)** CPC; **F)** CPC; **G)** Es Sider; **H)** Amna; **I)** West Desert; **L)** CPC, di diversa provenienza indicati nel prosieguo con le sole lettere da A a L.

3.4 Caratterizzazione analitica dei Composti Organici Volatili presenti nei greggi

3.4.1 Strumentazione

La strumentazione impiegata per le analisi chimiche consiste in uno strumento GC-MS (*Gas Chromatography – Mass Spectrometry*) della Agilent dotato di un sistema di termodesorbimento (TD – *Thermo Desorption*) UNTIY della Markes.

Per la preparazione del campione si è resa necessaria una camera di condizionamento Activa “Climatic” di AquAria srl (MI), al fine di garantire condizioni controllate per la realizzazione di un equilibrio tra petrolio greggio e atmosfera confinata in contatto con esso; per il prelievo della miscela odorigena sono state impiegate delle fiale in acciaio riempite di Tenax[®] TA precedentemente condizionate.

3.4.2 Camera di condizionamento

La cabina per il condizionamento ACTIVA “CLIMATIC” (Figura 3.1), viene utilizzata per il condizionamento dei *vessel* contenenti le diverse tipologie di greggi.

Per eseguire le indagini sono state impiegate vessel in vetro da 20ml, dotate di setto in PTFE, riempite con 5ml di greggio.

Le condizioni operative della cabina sono temperatura di 20°C e umidità relativa del 50%, raggiungibili se il locale utilizzato presenta una temperatura compresa tra 18-26°C e un'umidità relativa compresa tra 40 e 65%; per rimanere all'interno di tale intervallo operativo è stato necessario equipaggiare la stanza con un climatizzatore ed un umidificatore.

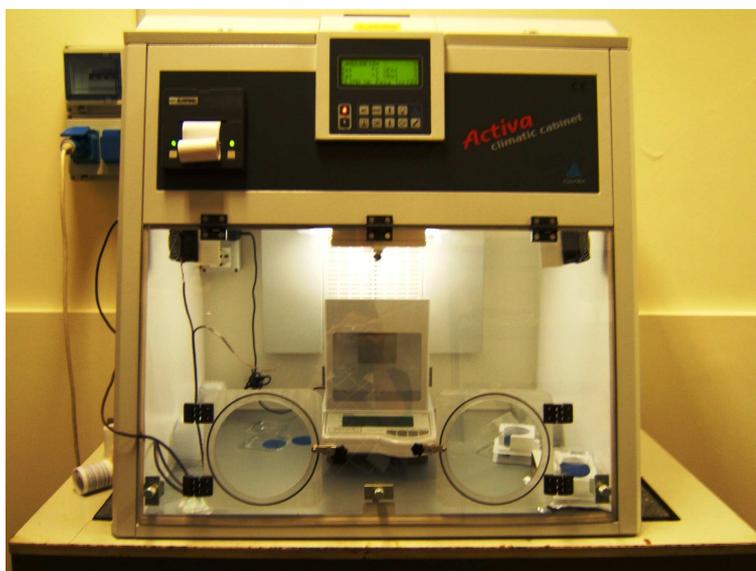


Figura 3.1 Cabina per il condizionamento dei filtri ACTIVA “CLIMATIC” di AQUARIA srl (MI)

3.4.3 Tenax® TA

Il Tenax® TA è una resina polimerica porosa a base di poly(2,6-Diphenyl phenylene oxide) il cui utilizzo è particolarmente adatto, vista la sua scarsa affinità con l'acqua, all'adsorbimento dei Composti Organici Volatili nei diversi comparti ambientali.

La resina, impaccata all'interno di contenitori di acciaio, ha un'area superficiale specifica di 35 m²/g ed una media nelle dimensioni dei pori di 200 nm. Tali caratteristiche rendono possibile, con una fiala di Tenax® TA della capienza di 250 mg, l'esecuzione di campionamenti, ad una temperatura di 20°C, di quasi 10 L di aria senza incorrere in perdite di analiti molto volatili (come ad esempio l'esano), dovute a fenomeni di *breakthrough*.

3.4.4 Procedura di preparazione del campione

Ai fini della caratterizzazione del profilo dei Composti Organici Volatili presenti nei greggi e di individuare i composti più importanti, si è pianificato un campionamento in spazio di testa statico.

Nella tecnica dello spazio di testa statico, il campione, ermeticamente chiuso in un idoneo contenitore (*vessel*), è portato alla temperatura desiderata mediante l'utilizzo di una camera di condizionamento (vedi sopra) e viene mantenuto ad una temperatura costante di $20\pm 1^{\circ}\text{C}$ e ad un'umidità relativa del $50\pm 5\%$ per 48 h, in modo da permettere il raggiungimento dell'equilibrio tra i composti volatili presenti nella matrice e quelli nella fase vapore.

Un mL dello spazio di testa viene quindi raccolto, mediante una siringa a tenuta per gas, su di una cartuccia di Tenax[®] successivamente chiusa ermeticamente con una capsula con setto di silicone, per il breve tempo che intercorre tra campionamento e analisi (alcuni minuti).

3.4.5 Desorbimento Termico accoppiato a gas cromatografia con rilevazione spettrometrica di massa TD-GC-MS

La strumentazione impiegata per le analisi delle miscele odorigene è un GC Agilent 6890 interfacciato allo spettrometro di massa Agilent 5973 e dotato di un sistema di termodesorbimento UNITY della Markes. La colonna utilizzata per le analisi è una colonna capillare Agilent 122-1564 DB-VRX (lunghezza 60.0 m, diametro nominale 250.00 μm , *film thickness* 1.40 μm). Nonostante la reattività dei composti solforati con i metalli la strumentazione utilizzata ha già dimostrato, in precedenti lavori [Markes, 2003], la possibilità di raggiungere limiti di quantificazione di 1ppb v/v su un litro di aria campionata.

3.4.6 Analisi GC-MS

Dopo aver preparato il campione da sottoporre all'esame, come descritto nel Paragrafo 3.4.4, il contenuto della fiala è stato desorbito e rifocalizzato su una trappola di arricchimento (riempita con adsorbenti solidi disposti in ordine di forza crescente) raffreddata senza l'ausilio di fluidi criogenici e mantenuta ad una temperatura di -10°C grazie ad un sistema di Peltier.

Al termine del desorbimento la trappola viene riscaldata e gli analiti trasferiti sulla colonna capillare con un flusso di 1.3 mL/min in modo da sfruttare al massimo le capacità di risoluzione dei picchi della colonna.

Considerando la risposta strumentale e la concentrazione degli analiti attesa, tramite i settaggi delle elettrovalvole, si è operato in modalità *split*, iniettando così solo una parte, circa il 3% (30µL) del campione inizialmente prelevato.

In Tabella 3.3 vengono presentati i settaggi del termodesorbitore Markes mod. UNITY utilizzati.

<ul style="list-style-type: none"> - Pre-Desorption: <ul style="list-style-type: none"> Pre purge time: 0.5 min Trap in line Split on: 20.0 mL/min - Tube/Sample desorption: <ul style="list-style-type: none"> 3.0 min at 200°C Trap in line Split on: 20.0 mL/min 	<ul style="list-style-type: none"> - Trap Settings: <ul style="list-style-type: none"> Trap Low: -10°C Trap High: 200°C – hold: 3.0 min Split on: 20.0 mL/min - Flow path temperature: 120°C - Split ratios: <ul style="list-style-type: none"> inlet 2.0:1 outlet 16.4:1 total 32.8:1
---	---

Tabella 3.3 : Settaggi del termodesorbitore Markes mod. UNITY

L'eluizione degli analiti all'interno della colonna è stata effettuata, utilizzando He come *carrier* e il seguente programma di temperatura:

- Temperatura iniziale: 60°C
- Rampa di 10°C/min fino a 220°C
- 6 min a 220°C (*hold*)

Gli spettri sono stati registrati in modalità TIC (*Total Ion Current*).

Nella Figura 3.2 viene mostrato l'aspetto tipico dei cromatogrammi ottenuti con il metodo impiegato.

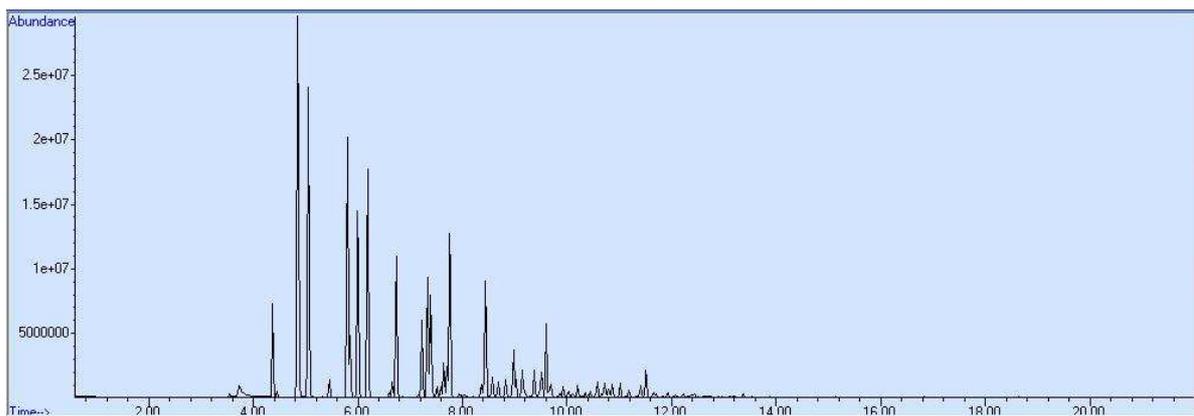


Figura 3.2. Cromatogramma tipico di spazio di testa di un campione di petrolio

L'analisi qualitativa, volta alla caratterizzazione delle principali componenti volatili presenti nel greggi analizzato, ha rilevato più di 44 picchi, la cui determinazione è stata eseguita mediante confronto con la libreria NIST09.

I valori maggiori, in termini di abbondanza areale sono presenti nella prima parte dello spettro, associati a tempi di ritenzione inferiori ai 6.5 min, corrispondenti a molecole a 5 e 6 atomi di carbonio lineari, cicliche e ramificate.

Nelle Tabella 3.4 vengono presentate le molecole individuate dalla libreria NIST09 identificate con un valore di confidenza superiore al 90%.

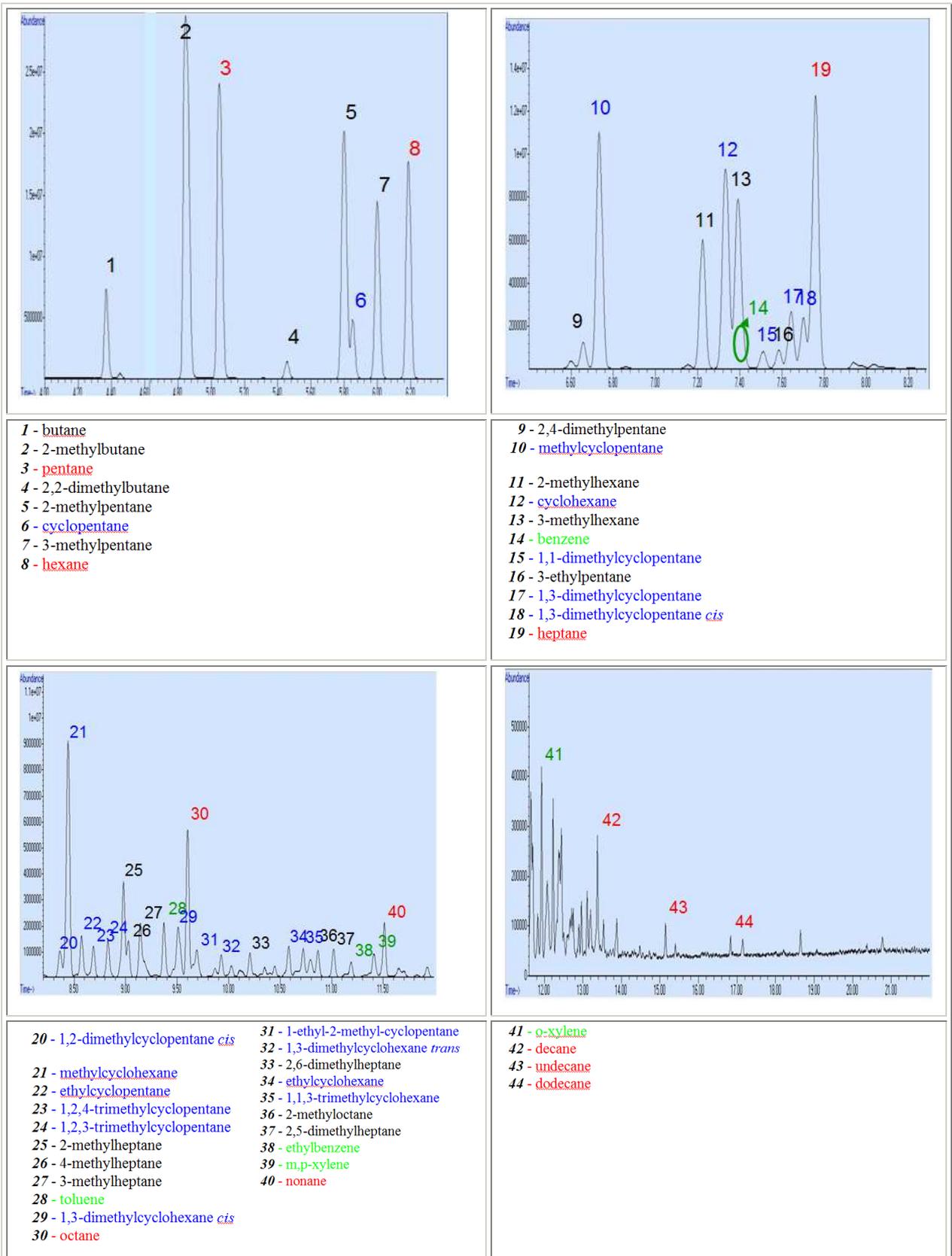


Tabella 3.4. Molecole identificate in spazio di testa di petrolio.

3.4.7 Analisi quantitativa dei composti organici volatili presenti nei greggi

3.4.7.1 Analisi quantitativa degli idrocarburi lineari C6-C12 ed aromatici BTEX

La procedura utilizzata per l'analisi qualitativa per la caratterizzazione del profilo dei composti organici volatili presenti nei greggi (Paragrafo 3.4.6), è premessa per la successiva analisi quantitativa degli idrocarburi lineari (C6-C12) e degli aromatici BTEX (benzene, toluene, etilbenzene, xileni).

3.4.7.2 Calibrazione

Per la calibrazione strumentale degli analiti ricercati è stata impiegata la miscela (HC BTEX Mix 2000 µL/mL in metanolo (Lot: 4-7993) SUPELCO) per la quantificazione delle componenti aromatiche, mentre la miscela (Std. Mix Hydrocarbon (C5-C12) 500 µL/mL in metanolo (Lot: GC-1492) ULTRA Scientific) per la quantificazione degli idrocarburi alifatici lineari.

A partire dagli standard, dopo aver preparato le soluzioni alla concentrazione voluta sono state iniettate, attraverso micro siringhe da 1, 2, 5 e 10µL, su di una cartuccia in Tenax concentrazioni note degli analiti di interesse. Ad ogni aggiunta standard è seguita un'aspirazione, mediante micro pompa, a flusso costante (100mL/min) di N₂ per 5 min.

Le cartucce, così preparate, sono state desorbite mediante il sistema UNITY ed una volta registrati gli spettri sono stati analizzati, grazie al software ChemStation della Agilent Technologies, ottenendo così delle rette di taratura con un range di concentrazione tra i 25 e i 250 mg/m³ per le analisi degli idrocarburi alifatici mentre tra i 10 e i 200 mg/m³ per quanto riguarda i composti aromatici.

A seguito delle analisi sono stati valutati i limiti di quantificazione relativi al metodo di indagine utilizzato, determinati sulla base del rapporto segnale/rumore, che vengono riportati in Tabella 3.5

Alifatici	mg/m ³	Aromatici	mg/m ³
hexane	2.99	Benzene	0.09
heptane	2.61	Toluene	0.11
octane	1.32	ethylbenzene	0.08
nonane	0.66	m,p-xylene	0.19
decane	2.92	o-xylene	0.76
undecane	2.91		
dodecane	6.67		

Tabella 3.5: Limiti di quantificazione dei singoli analiti, espressi in mg/m³

3.4.7.3 Quantificazione dei COV nei greggi

L'analisi quantitativa eseguita sui 10 greggi in esame, ha fornito i risultati riportati in Tabella 3.6 e visualizzati nel Grafico 3.3, le concentrazioni sono espresse in mg/m³. Sono state eseguite due repliche di ogni singola miscela analizzata e l'incertezza sulla misura è stata calcolata sulla base della deviazione standard.

Tabella 3.6 Concentrazioni degli analiti nello spazio di testa dei campioni di greggio ed intervallo di confidenza, espressi in mg/m³.

	A	B	C	D	E
Alifatici					
hexane	2428.4 ± 66.3	2992.5 ± 133.5	1617.2 ± 99.4	2336.0 ± 6.0	2952.3 ± 3.2
heptane	967.7 ± 62.9	1333.1 ± 128.2	767.1 ± 70.1	1338.4 ± 35.1	1546.1 ± 12.2
octane	439.9 ± 8.3	628.4 ± 38.5	389.6 ± 16.7	717.8 ± 20.3	733.4 ± 12.3
nonane	165.9 ± 16.2	189.1 ± 14.2	141.4 ± 15.1	252.0 ± 14.5	238.4 ± 5.1
decane	20.1 ± 4.0	28.3 ± 4.4	32.9 ± 3.3	23.9 ± 4.0	43.8 ± 6.4
undecane	8.5 ± 4.1	8.1 ± 4.5	7.2 ± 2.1	4.9 ± 3.3	6.4 ± 3.1
dodecane	7.8 ± 5.5	8.3 ± 6.3	6.6 ± 4.7	5.9 ± 5.2	6.8 ± 5.9
Aromatici					
benzene	104.0 ± 6.5	114.0 ± 5.4	137.9 ± 4.4	106.5 ± 1.1	191.2 ± 0.3
toluene	159.5 ± 12.8	219.4 ± 18.9	328.3 ± 14.9	391.5 ± 15.3	485.7 ± 3.8
ethylbenzene	43.3 ± 0.1	75.0 ± 4.5	34.3 ± 2.0	72.1 ± 2.1	73.7 ± 2.2
m,p-xylene	43.9 ± 0.8	56.4 ± 3.0	83.5 ± 5.3	147.0 ± 4.3	149.4 ± 3.9
o-xylene	31.0 ± 1.7	50.0 ± 3.0	67.2 ± 5.5	92.4 ± 3.4	92.2 ± 1.9
					Continua...

	F	G	H	I	L
Alifatici					
hexane	2604.4 ± 71.3	2306.0 ± 155.9	2782.9 ± 13.1	2746.8 ± 158.6	2684.1 ± 50.8
heptane	1282.6 ± 36.8	967.7 ± 63.7	1281.1 ± 22.9	1291.3 ± 87.0	1313.7 ± 2.4
octane	663.8 ± 21.9	457.5 ± 47.0	641.2 ± 0.2	648.5 ± 42.4	645.7 ± 4.3
nonane	208.8 ± 20.3	152.1 ± 12.1	231.7 ± 1.4	211.6 ± 15.2	224.1 ± 4.5
decane	38.0 ± 8.7	32.3 ± 2.3	35.7 ± 4.9	46.5 ± 0.6	39.4 ± 8.0
undecane	5.4 ± 0.6	7.4 ± 1.8	6.9 ± 0.2	8.2 ± 0.4	5.1 ± 0.3
dodecane	3.9 ± 3.1	6.8 ± 4.9	5.4 ± 3.0	6.1 ± 3.4	2.5 ± 1.7
Aromatici					
benzene	120.5 ± 3.3	87.6 ± 10.2	244.5 ± 14.0	353.4 ± 45.8	137.0 ± 2.8
toluene	347.2 ± 16.1	127.9 ± 14.1	141.6 ± 0.7	603.9 ± 57.7	362.1 ± 3.1
ethylbenzene	66.8 ± 0.3	28.8 ± 2.9	16.3 ± 0.1	69.9 ± 3.7	65.5 ± 0.1
m,p-xylene	132.2 ± 2.2	41.6 ± 3.8	57.6 ± 0.3	186.2 ± 10.4	129.9 ± 0.4
o-xylene	82.3 ± 3.1	29.9 ± 2.6	33.2 ± 0.1	76.8 ± 4.8	82.2 ± 0.6

Tabella 3.6 : Concentrazioni degli analiti nello spazio di testa dei campioni di greggio ed intervallo di confidenza, espressi in mg/m³.

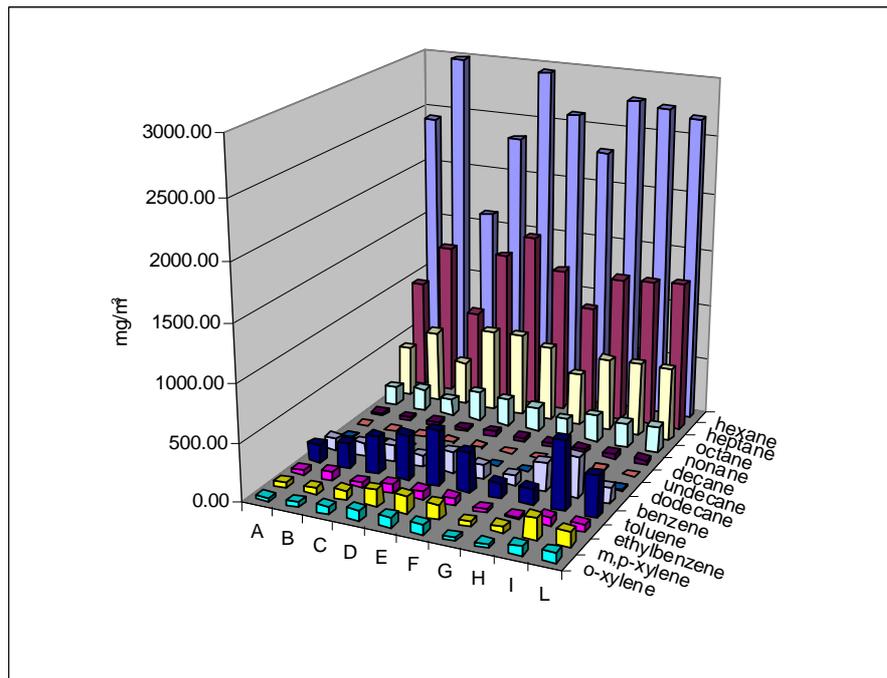


Grafico 3.1. Risultati delle analisi eseguite sullo spazio di testa dei campioni di greggio (in mg/m³).

3.5 Caratterizzazione delle sostanze odorogene solforate presenti nei greggi

In una prima fase valutativa si è focalizzata l'attenzione sui composti contenenti atomi di zolfo, che, pur presenti in concentrazioni basse, possono conferire odore sgradevole ai greggi.

Particolare attenzione è stata rivolta alla miscela di greggi nota come CPC ed al greggio Azeri Light, che sono indicate dagli operatori come quelle frazioni caratterizzate dagli odori più intensi e persistenti.

Analisi condotte con strumentazione innovativa (combinazione del sistema cromatografico Loop Modulated GCxGC di Zoex Corporation, con rivelatore spettrometrico di massa di Agilent Technologies MSD/DS 5975) disponibile presso il laboratorio SRA Instruments di San Donato Milanese, avevano portato [CIGRA, 2005] all'identificazione di composti che sono imputati di generare odori sgradevoli (vari tioli/mercaptani, solfuri, polisolfuri, composti eterociclici contenenti zolfo).

Di seguito (Figura 3.3) viene presentato uno spettro bidimensionale relativo all'analisi GCxGC-MS di un greggio "CPC".

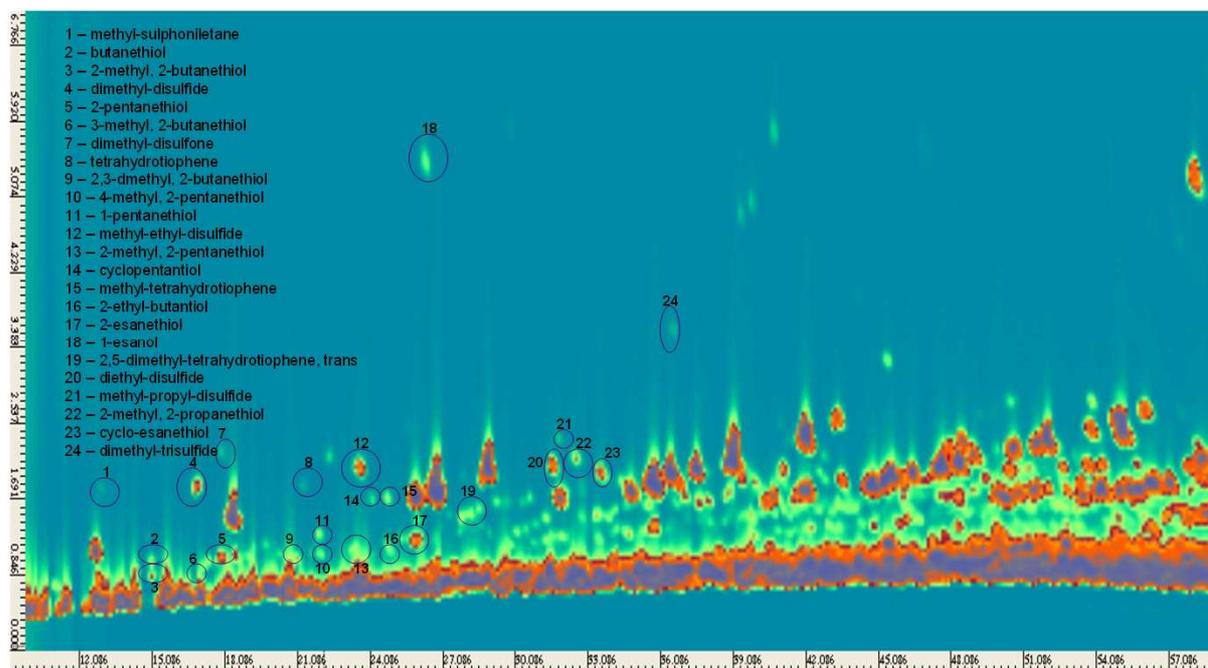


Figura 3.3: spettro bidimensionale realizzato mediante analisi GCxGC-MS di un greggio

Come risulta possibile vedere, pur trattandosi di una situazione particolarmente complessa dal punto di vista della risoluzione strumentale, nel greggio CPC (Figura 3.4) sono identificabili più di 24 segnali relativi a composti quali tioli/mercaptani e alchil-solfuri e disolfuri.

Analogamente sono state eseguite delle analisi qualitative sul greggio Azeri Light.

Nel caso del greggio “Azeri Light” è emersa una composizione significativamente diversa, tant’è vero che quest’ultimo petrolio è ricco in composti eterociclici solforati, quali tiofani e tiofeni, e privo di composti disolfurici ritrovati nel “CPC”.

3.5.1 Analisi di composti solforati presenti nei greggi

Conducendo l’analisi come descritto nel Paragrafo 3.4, ma prelevando un campione di 5 mL di spazio di testa, grazie alla libreria NIST09 si è stati in grado di ritrovare impiegando l’approccio TD-GC-MS (con una percentuale di affidabilità superiore al 90%) alcuni dei disolfuri già determinati grazie alla tecnica GCxGC da [CIGRA, 2005].

Dopo aver identificato gli analiti di interesse, non avendo tempestiva disponibilità degli standard analitici, per trarre dalle risposte strumentali un’indicazione associabile qualitativamente alle abbondanze relative dei composti solforati, che più probabilmente sono associati a sgradevoli odori, e vista anche la relativamente bassa concentrazione all’interno della miscela considerata, si è operato in modalità SIM (*Single Ion Monitoring*), in modo da incrementare la sensibilità analitica. Si riportano in Tabella 3.7 le aree, relative alle abbondanze dei picchi, dei composti solforati identificati.

Codice Campione	Diethyl sulfide	Methyl disulfide	Methyl ethyl disulfide	Diethyl disulfide
A	64470	0	14793	23111
B	0	37990	51113	36749
C	0	0	0	48122
D	83469	458970	1102623	678531
E	148804	813261	1284038	674066
F	123611	622547	1133718	665889
G	0	0	0	49652
H	0	0	0	22195
I	0	41665	39378	0
L	146904	865337	1537846	722952

Tabella 3.7: Aree dei picchi dei composti solforati identificati.

3.5.2 Analisi olfattometrica

L'analisi olfattometrica, sui dieci campioni di greggio, è stata condotta, mediante *panel* di valutatori, presso il laboratorio di olfattometria dinamica dell'Università di Bari seguendo le procedure descritte dalla norma EN13725:2004 “*Air quality – Determination of odour concentration by dynamic olfactometry*” [EN13725:2004].

3.5.3 Strumentazione

La strumentazione impiegata consiste in un olfattometro TO 8 di Ecoma GmbH, a quattro postazioni, il quale sottopone ad un *panel* di valutatori la miscela odorigena precedentemente preparata grazie ad un sistema ATISTM della Supelco.

3.5.3.1 Olfattometro

L'olfattometro utilizzato (Figura 3.4) è uno strumento a quattro postazioni comprensivo di sistema di diluizione del campione e dispositivi per la successiva sottomissione della miscela al *panel* di valutatori.

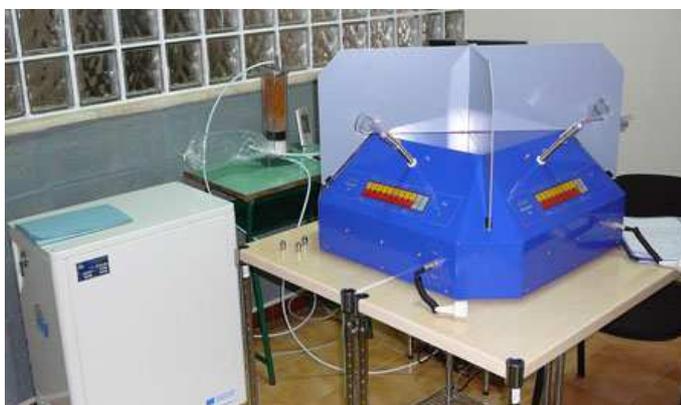


Figura 3.4: Immagine dell'olfattometro presente nel laboratorio di olfattometria di Bari.

3.5.3.2 Bag per la sottomissione del campione

Le *bag* per le analisi olfattometriche sono state preparate prelevando la fase vapore (spazio di testa) dei diversi campioni, diluendole con aria di zero all'interno delle sacche di nalophan utilizzando l'ATISTM Supelco (Figura 3.5). Questo sistema dispone di una camera di flusso in vetro, alla sommità della quale è posto un setto di gomma per l'iniezione del

campione da vaporizzare. La camera di vetro può essere riscaldata in un range che va dalla temperatura ambiente fino a 120°C. L'ATIS viene normalmente impiegato per il caricamento di cartucce termodesorbibili con standard in soluzione ma si presta bene anche al riempimento di bag riuscendo, mediante un dosaggio efficace dei flussi, a preparare miscele gassose a concentrazione nota.



Figura 3.5. ATIS TM (Adsorbent Tube Injector System) Supelco.

3.5.3.3 Procedura di preparazione del campione

I campioni di greggio, sono stati preparati e condizionati come descritto nel Paragrafo 3.4.4. Dopo il condizionamento, mediante una siringa per gas sono stati prelevati 5 mL di fase gassosa, e con l'ausilio dell'ATIS in modalità non riscaldata, portati all'interno di sacche di Nalophan sotto flusso di aria.

In Tabella 3.8 sono mostrati i dati relativi alla preparazione dei campioni.

Codice Campione	Tempo di Flussaggio min	Flusso ml/min	Vol. Spazio di testa iniettato ml	Vol. Tot ml
A	15.02	269.2	5	4048.4
B	15.08	270.0	5	4076.6
C	15.13	270.0	5	4090.1
D	15.00	269.4	5	4045.3
E	15.00	269.0	5	4039.3
F	15.02	269.4	5	4050.6
G	15.07	268.8	5	4055.8
H	15.07	268.7	5	4054.3
I	15.11	268.6	5	4062.8
L	15.13	268.8	5	4071.2

Tabella 3.8 : Condizioni di caricamento dei campioni all'interno delle bag

3.5.3.4 Risultati olfattometrici

L'analisi in laboratorio mediante *panel* di valutatori e la successiva elaborazione statistica delle risposte del *panel* per la determinazione della concentrazione di odore (C_{od}) dei dieci campioni di greggio, secondo quanto previsto dalla norma EN13725 ha portato alla determinazione di valori espressi in termini di OU_E/m^3 e riportati in Tabella 3.9.

Codice Campione	C_{od} (OU_E/m^3)	L_{inf}	L_{sup}
A	2048	1063	3803
B	1024	669	1541
C	43	26	105
D	5161	3225	8117
E	4096	2129	7619
F	3251	1498	6704
G	136	70	248
H	108	57	192
I	21	11	36
L	3068	1776	5172

Tabella 3.9: Risultati delle analisi olfattometriche, espressi in unità odorimetriche europee su metro cubo, eseguite sui campioni di greggio.

Nella tabella è riportato il valore di concentrazione di odore e i relativi limiti inferiore (L_{inf}) e superiore (L_{sup}), determinati per individuare l'intervallo di confidenza rappresentativo dell'incertezza della misura. Il limite di quantificazione del *panel* che ha eseguito le analisi è pari a $11 OU_E/m^3$.

I campioni all'origine sono stati diluiti in modo da tutelare l'incolumità degli operatori, che non devono essere esposti a concentrazioni improprie di specie tossiche; a seguito dell'analisi olfattometrica, tenuto conto delle diluizioni, i valori espressi in OU_E/m^3 presenti nello spazio di testa per i diversi greggi, relativi ad una temperatura di $20^\circ C$, vengono rappresentati nel Grafico 3.2 .

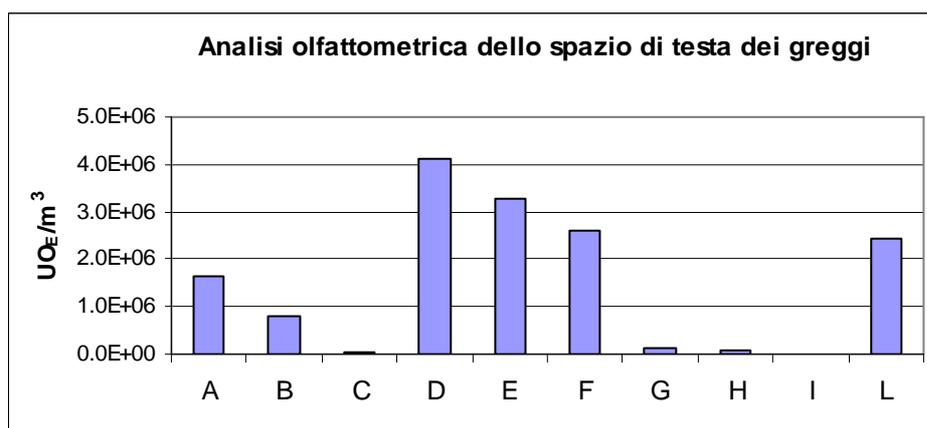


Grafico 3.2. Risultati dell'analisi olfattometrica dello spazio di testa dei campioni di greggio. **A)** Captain Reb; **B)** Sirian Heavy; **C)** Azeri; **D)** CPC; **E)** CPC; **F)** CPC; **G)** Es Sider; **H)** Anna; **I)** West Desert; **L)** CPC

3.6 Elaborazione dei dati di caratterizzazione chimica e olfattometrica delle matrici odorigene

Al fine di individuare i migliori marker chimici per le miscele odorigene considerate, i dati ottenuti, come descritto nei capitoli 1 e 2, dalle precedenti indagini sono stati sottoposti ad elaborazione secondo tecniche di analisi multivariata [Massart et. al. 1997].

A seguito della standardizzazione delle variabili, sono state valutate le correlazioni tra i dati. L'analisi delle componenti principali ha permesso di valutare sinteticamente analogie e differenze tra le composizioni determinate dei petroli greggi che sono stati analizzati. Infine è stato possibile identificare un modello di regressione lineare multivariata, basato sulle valutazioni quantitative e semiquantitative delle concentrazioni degli analiti, in grado di stimare le unità odorimetriche osservate a partire dai dati analitici.

3.6.1 Standardizzazione delle variabili

I dati, relativi alle analisi degli idrocarburi alifatici lineari, dei composti aromatici e dei composti solforati identificati all'interno della miscela, sono stati processati al fine di evidenziare elementi di correlazione tra le unità odorimetriche e le risposte strumentali.

Per i composti solforati identificati all'interno delle miscele sottoposte ad analisi non avendo avuto la tempestiva disponibilità di standard utili alla quantificazione degli stessi, si è effettuata un'analisi semiquantitativa, riportando le abbondanze relative ai picchi di integrazione.

Considerata la differenza tra le unità di misura delle serie di analisi prodotte, i dati sono stati sottoposti a **standardizzazione** in modo da ricondurre tutte le variabili considerate a variabili adimensionali "standard", aventi una distribuzione caratterizzata da media zero e varianza unitaria.

Le variabili misurate sperimentalmente sono state quindi convertite negli Z-score secondo la seguente equazione:

$Z = \frac{X - \mu}{\sigma}$	<p>Z = variabile standardizzata (media=0, varianza=1)</p> <p>X = valore considerato</p> <p>μ = valore medio</p> <p>σ = deviazione standard</p>
------------------------------	---

3.6.2 Valutazione della correlazione tra le variabili in esame

Per valutare il grado di interdipendenza tra le variabili, si è calcolata la matrice di correlazione tra le diverse variabili considerate

Di seguito, in Tabella 3.10, vengono riportati i valori ottenuti.

	Unità odorimetriche	Diethyl sulfide	Methyl disulfide	Methyl-ethyl disulfide	Diethyl disulfide	n-Hexane	n-Heptane	n-Octane	n-Nonane	n-Decane	n-Undecane	n-Dodecane	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	m,p-Xylene	o-Xylene
Unità odorimetriche	1.00																
Diethyl sulfide	0.85	1.00															
Methyl disulfide	0.80	0.95	1.00														
Methyl ethyl disulfide	0.86	0.93	0.99	1.00													
Diethyl disulfide	0.89	0.91	0.96	0.99	1.00												
n-Hexane	0.20	0.27	0.31	0.25	0.19	1.00											
n-Heptane	0.55	0.52	0.63	0.60	0.57	0.85	1.00										
n-Octane	0.60	0.51	0.64	0.65	0.64	0.73	0.97	1.00									
n-Nonane	0.63	0.52	0.62	0.65	0.64	0.61	0.89	0.94	1.00								
n-Decane	-0.13	0.19	0.38	0.28	0.21	0.35	0.43	0.42	0.31	1.00							
n-Undecane	-0.73	-0.70	-0.80	-0.87	-0.90	0.01	-0.41	-0.54	-0.61	-0.15	1.00						
n-Dodecane	-0.29	-0.54	-0.64	-0.66	-0.62	-0.04	-0.24	-0.35	-0.42	-0.45	0.76	1.00					
Benzene	-0.35	-0.24	-0.13	-0.19	-0.25	0.34	0.32	0.33	0.34	0.69	0.26	-0.09	1.00				
Toluene	0.32	0.35	0.46	0.44	0.41	0.15	0.46	0.52	0.46	0.65	-0.24	-0.25	0.57	1.00			
Ethylbenzene	0.62	0.53	0.59	0.59	0.58	0.45	0.65	0.65	0.48	0.22	-0.30	-0.09	0.04	0.68	1.00		
m,p-Xylene	0.47	0.47	0.59	0.60	0.58	0.21	0.57	0.66	0.62	0.62	-0.46	-0.44	0.51	0.96	0.69	1.00	
o-Xylene	0.67	0.64	0.76	0.78	0.78	0.08	0.53	0.63	0.58	0.45	-0.66	-0.45	0.16	0.85	0.75	0.89	1.00

Tabella 3.10: Matrice di correlazione delle diverse variabili considerate.

Come risulta possibile osservare dalla Tabella 3.9 i solfuri e disolfuri organici (diethyl sulfide, methyl disulfide, methyl disulfide, methyl ethyl disulfide e diethyl disulfide) mostrano in assoluto i maggiori valori di correlazione con le unità odorimetriche.

3.6.3 Analisi delle componenti principali

Per ottenere una rappresentazione sintetica dell'informazione contenuta nei dati a nostra disposizione, ci si è avvalsi dell'analisi delle componenti principali (o PCA - Principal Component Analysis), una tecnica impiegata nella statistica multivariata, proposta per la prima volta nel 1901 da Karl Pearson. Tale tecnica permette di realizzare una economia descrittiva, riducendo il numero di variabili necessarie a descrivere un certo sistema.

La PCA è una tecnica fattoriale che genera nuove variabili – le componenti principali – che sono combinazioni lineari delle variabili originali, ortogonali le une alle altre, e che spiegano quantità decrescenti della variabilità della matrice originale (Massart et. al., 1997). Le componenti principali, a ognuna delle quali descrive una percentuale di varianza del sistema, vengono calcolate a seguito dell'identificazione degli autovalori della matrice di correlazione, in genere tramite software (es. R, MatLab, XStat, Statistica, SPSS etc.) e consentono in genere di ottenere rappresentazioni bidimensionali in cui vengono rappresentate quantità molto significative della variabilità del sistema multivariato.

Al fine di semplificare l'interpretazione dei coefficienti delle componenti principali (i *loadings*, che descrivono la rilevanza di ciascuna variabile originale -per noi gli analiti- nella nuova variabile o componente principale) è possibile effettuare delle trasformazioni/rotazioni; la rotazione nota come Varimax fa in modo che ciascuna delle variabili originali abbia coefficienti elevati (in valore assoluto) in una sola delle componenti principali. Si associa così ciascuna delle variabili misurate ad una delle componenti principali.

Si riporta di seguito un'analisi delle componenti principali in cui sono stati considerati soltanto gli analiti più volatili, escludendo nonano, decano, undecano e dodecano.

Nella Tabella 3.11 si riportano auto valori e varianza spiegata da componenti principali e componenti principali ruotate, di seguito chiamate fattori.

Si osserva che tre fattori, estratti a partire da dati misurati di greggio per dodici analiti su 10 campioni, spiegano oltre il 92% della varianza totale del sistema.

Component	Initial Eigenvalues			Extraction Sums of Squared Loadings			Rotation Sums of Squared Loadings		
	Total	% of Variance	Cumulative %	Total	% of Variance	Cumulative %	Total	% of Variance	Cumulative %
1	7,267	60,560	60,560	7,267	60,560	60,560	4,860	40,497	40,497
2	2,245	18,709	79,268	2,245	18,709	79,268	3,396	28,300	68,797
3	1,575	13,123	92,391	1,575	13,123	92,391	2,831	23,594	92,391
4	0,554	4,616	97,008						
5	0,263	2,195	99,202						
6	4,6E-02	0,386	99,589						
7	3,1E-02	0,262	99,850						
8	1,4E-02	0,114	99,965						
9	4,3E-03	3,5E-02	100,000						
10	1,1E-16	9,3E-16	100,000						
11	6,9E-17	5,8E-16	100,000						
12	-1,2E-16	-1,0E-15	100,000						

Tabella 3.11: Varianza percentuale spiegata dalle componenti principali ruotate (autovalori della matrice di correlazione).

In Tabella 3.12 sono riportati i pesi (*loadings*) delle variabili originali (gli analiti) nel definire le componenti principali ruotate/fattori. Il primo fattore, che spiega la quantità più elevata della variabilità del set di dati (40,5%), rivela *loadings* elevati per i composti solforati e per lo o-xilene, che la matrice di correlazione evidenziava come correlate alle unità odorimetriche rilevate per i greggi. Il secondo fattore (28,3% della varianza) è associato alle concentrazioni di BTEX, il terzo (23,6%) alle concentrazioni di alcani.

	Fattore1	Fattore2	Fattore3
Diethyl sulfide	,918	,109	,193
Methyl disulfide	,909	,237	,260
Methyl ethyl disulfide	,936	,231	,218
diethyl disulfide	,949	,212	,171
Hexane	,050	,001	,979
Heptane	,373	,296	,868
Octane	,408	,390	,774
Benzene	-,507	,682	,368
Toluene	,222	,958	,116
Ethylbenzene	,498	,508	,382
m,p-Xylene	,364	,900	,196
o-Xylene	,649	,734	,061

Tabella 3.12: Matrice delle componenti ruotate (pesi delle variabili originali).

Un grafico delle proiezioni (*scores*) dei dati sul primo e sul secondo fattore è riportato in Grafico 3.3.

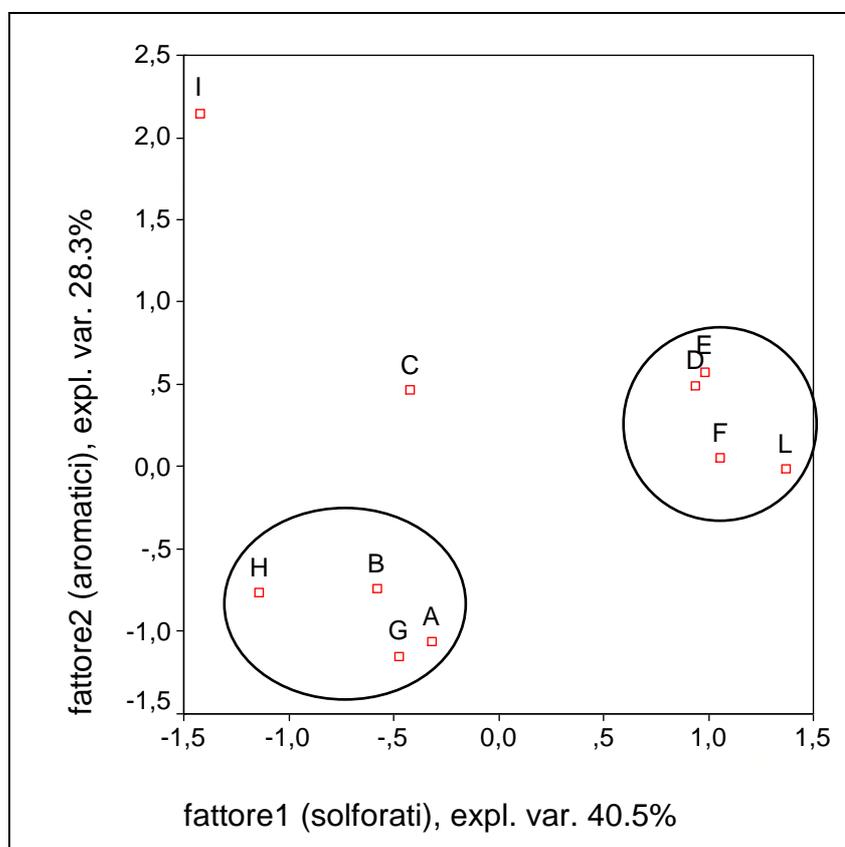


Grafico 3.3. Proiezione bidimensionale dei principali fattori

Dalla proiezione bidimensionale dei primi fattori, si distingue un raggruppamento a valori positivi del primo fattore che conta i greggi D,E,F,L provenienti da giacimenti prossimi al mar Caspio, caratterizzati da concentrazioni più elevate di odorigeni. I greggi A, B, G e H e presentano i valori più bassi delle componenti idrocarburiche aromatiche e solforate. Il greggio I ha bassi valori di odorigeni e relativamente alte di aromatici, mentre il greggio C mostra valori intermedi.

3.6.4 Determinazione del modello di regressione per la stima delle unità odorimetriche a partire dalla composizione chimica dei greggi

Per poter identificare una relazione quantitativa che leghi le unità odorimetriche associate ad un campione/matrice, espresse in termini di UOE/m³, con la composizione chimica del campione, sono state impiegate le tecniche di regressione lineare multipla (OLS), testando vari modelli di cui se ne riportano esemplificativamente due.

Le variabili, nel primo modello (**Modello 1**) considerato, sono state scelte a seguito dell'osservazione delle correlazioni con le unità odorimetriche (Tabella 3.9), e quindi sono state:

- diethyl sulfide
- methyl disulfide
- methyl ethyl disulfide
- diethyl disulfide

Il modello consiste in un'equazione del tipo:

$Y = V_1X_1 + V_2X_2 + V_3X_3 + V_4X_4$	<p>Y = unità odorimetriche (<i>Z-score</i>)</p> <p>V_n = coefficienti</p> <p>X_n = variabili indipendenti (<i>Z-score</i>)</p>
---	--

Di seguito in tabella 3.13 vengono riportati i parametri riassuntivi riguardanti la bontà del modello:

Model	R	R Square	Adjusted R Square	Std. Error of the Estimate
1	0,966	0,933	0,800	0,447

Tabella 3.13. Caratteristiche del Modello 1.

- Modello 2 -

Le variabili considerate sono state, oltre ai composti solforati, gli idrocarburi misurati in maggior concentrazione:

- Diethyl sulfide
- Methyl disulfide
- Methyl ethyl disulfide
- Diethyl disulfide
- n-Hexane
- n-Heptane
- n-Octane

Il modello ipotizzato consiste in un'equazione del tipo:

$Y = V_1X_1 + V_2X_2 + V_3X_3 + V_4X_4 + V_5X_5 + V_6X_6 + V_7X_7$	<p>Y = unità odorimetriche (Z-score) V_n = coefficienti X_n = variabili indipendenti (Z-score)</p>
--	--

I coefficienti sono stati calcolati a seguito di validazione incrociata (*crossvalidation*) (Massart et al., 1997).

Tale metodo consiste nel calcolare il modello con l'esclusione di un campione/greggio alla volta predicendo i valori della risposta/unità odorimetriche per tutti i campioni/greggi esclusi dal modello (*leave one out*).

Dopo aver individuato i coefficienti i valori ottenuti sono stati confrontati con quelli sperimentali. Nel Grafico 3.4 viene presentato il confronto degli Z-score tra le unità odorimetriche misurate e quelle predette dal modello.

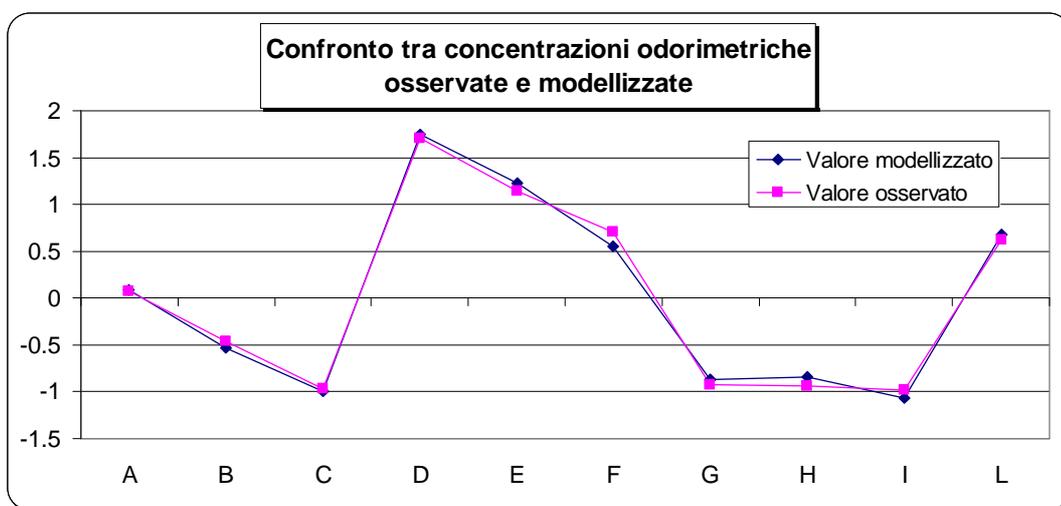


Grafico 3.4: Confronto tra le concentrazioni odorimetriche osservate e modellizzate relative ai dieci campioni sottoposti ad indagine.

Inoltre, come è possibile osservare nel Grafico 3.5, le variabili modellizzate mostrano un'ottima correlazione con le variabili osservate con un valore R_{cv}^2 di 0.994.

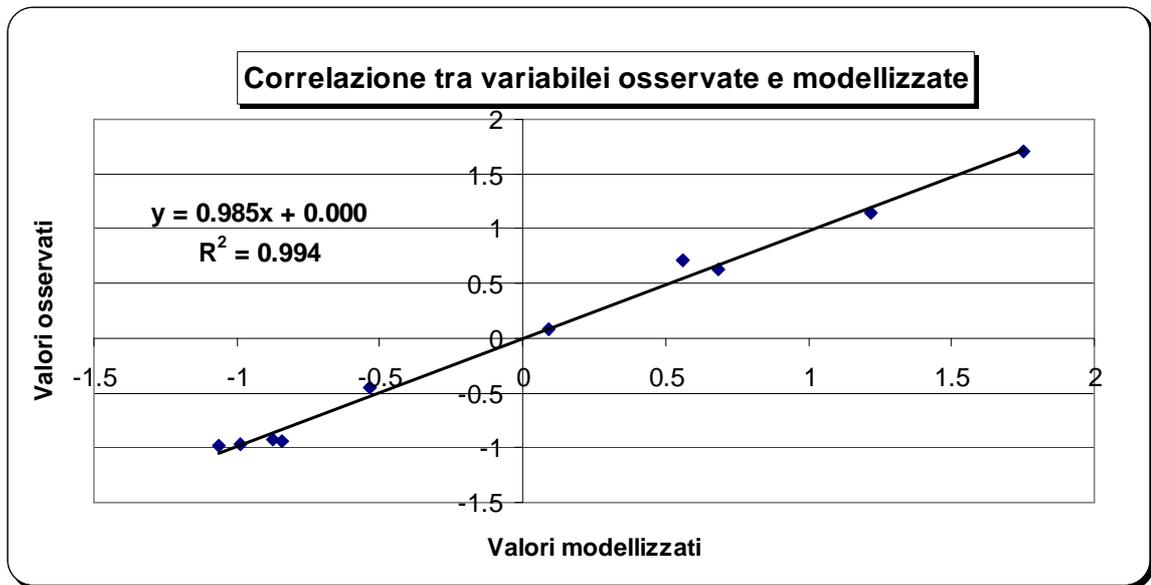


Figura 3.5: Correlazione tra le variabili osservate e modellizzate relative ai dieci campioni sottoposti ad indagine.

3.7 Conclusioni

Il lavoro di ricerca eseguito ha reso possibile l'identificazione e quantificazione di composti organici volatili presenti in miscele gassose prelevate (in spazio di testa statico e in condizioni controllate) da diverse tipologie di greggi, portando alla quantificazione sia della componente alifatica (C6-C12) che di quella aromatica (BTEX). Qualitativamente sono stati individuati, grazie all'analisi mediante libreria NIST09, più di 44 diversi analiti. I greggi sono stati caratterizzati anche con un'analisi olfattometrica [UNI EN 13725:2004]. Ulteriori indagini hanno infine permesso di valutare il contributo dei composti solforati che assumono un peso rilevante nel determinare la concentrazione di odore associabile a certi greggi.

L'analisi delle componenti principali ha permesso di descrivere in maniera sintetica analogie e differenze nella composizione dei petroli greggi considerati.

Attraverso modelli di regressione lineare multipla è stato possibile determinare l'importanza (i "pesi" o loading) delle diverse specie chimiche analizzate sperimentalmente, in modo da definire relazioni quantitative tra unità odorimetriche e composizione chimica di campioni d'aria in equilibrio con i petroli greggi.

Bibliografia

- APAT Manuali e Linee Guida 19/2003:** Metodi di misura delle emissioni olfattive ISBN 88-448-0086-1
- Bertoni, Mazzali, Vignali (1998):** *Analisi e controllo degli odori.* Pitagora Editrice Bologna
- Centola P., Sironi S., Capelli L., Del Rosso R. (2004):** *Valutazione di Impatto Odorigeno in una realtà Industriale –ADIC-*
- CIGRA (2005)** “Studio sulle emissioni di gas da petroliere e serbatoi costieri, con particolare riguardo ai relativi fenomeni olfattivi”, SIOT spa
- Decreto del presidente della Repubblica n.203,** *Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana, 16 giugno 1988*
- Decreto Legislativo 4 agosto 1999,** Attuazione della direttiva 96/61/CE relativa alla prevenzione e riduzione integrate dell'inquinamento, *Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana, 26 ottobre 1990 n.252*
- Decreto Ministeriale 12 luglio 1990,** Linee guida per il contenimento delle emissioni degli impianti industriali e la fissazione dei valori minimi di emissione, *Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana, 30 luglio 1990 n.176*
- DEFRA (2005)** (Department for Environment Food and Rural Affaire). *Guidance on the Control of Odour and Noise from Commercial Kitchen Exhaust Systems.*
- Elizabeth A., Woolfenden A., William A., et all. (1999):** *Compendium of Methods for the determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air.* EPA/625/R-96/010b
- EPAWA, (2002)** *Assessment of odour impact for new proposals*
- European Environmental Agency (2002):** *Emission Inventory CORINAIR*
- Frechen F.B. (2001):** *Regulations and Policies : Odours in Wast water Treatment: Measurement and control.* IWA Publishing
- GOAA (1999)** Guideline on Odour in Ambient Air - Determinations and assessment of odour in ambient air in Germany with background information and interpretation to the GOAA (1999), in German; 2003, translated in English
http://www.lanuv.nrw.de/luft/gerueche/GOAA_200303.pdf
- Il Piccolo, 10 luglio 2004** *Torna la grande puzza. Ed è mistero*
- Il Piccolo, 11 luglio 2004** *«Grande puzza», colpa delle petroliere*
- Il Piccolo, 20 luglio 2004** *Torna la «grande puzza», centinaia di segnalazioni*
- Il Piccolo, 26 gennaio 2005** *Verrà bruciata la «puzza» alla Siot*
- Il Piccolo, 21 settembre 2006** *Torna la puzza, aria irrespirabile in città*

- Il Piccolo, 20 agosto 2007** *I primi casi furono segnalati nell'estate di quattro anni fa*
- Il Piccolo, 8 aprile 2009** *Torna la grande puzza , decine di segnalazioni*
- Il Piccolo, 28 maggio 2010** *E dal Golfo torna la "grande puzza"*
- Il Piccolo, 11 gennaio 2011** *«Emissioni della Siot, servono analisi più precise»*
- Legge, n. 615,** Provvedimenti contro l'inquinamento atmosferico, *Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana, 13 agosto 1966*
- Littarru P. (2000):** "Il problema degli odori nella legislazione ambientale nazionale ed internazionale: prescrizioni, limiti e linee guida". *IA-Ingegneria Ambientale, n°1 CIPA Editore, gennaio, pp.44-47*
- Markes, (2003):** *Analysis of sulphur compounds using TD-GC(MS)*
- Massaro F., Soldati S., Laurenti P. (2010)** Linee guida per l'inquinamento olfattivo da cottura di alimenti - Regione Piemonte
- Massart D.L., Vandeginste B. G. M., Lewi, P. J., Smeyers-Verbeke J., Buydens L.M.C., De Jong S. (1997) :** *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics, Elsevier Part A*
- Micheletti S., Salvador M. (2000):** *Appunti di meteorologia per il Friuli Venezia Giulia. ARPA FVG –OSMER, Osservatorio Meteorologico Regionale*
- Mori, K. and Shepherd, GM. (1994).** Emerging principles of molecular signal processing by mitral/tufted cells in the olfactory bulb. *Semin Cell Biol* 5-1:65-74.
- Paulauskiene T., Zabukas V., Vaitiekunas P. (2009):** *Investigation of volatile organic compound (VOC) emission in oil terminal storage tank park. Jurnal of Environmental Engineering and Landscape management vol. 17(2) pp.81-88*
- Piringer M., Schauburger G. (1999):** *Comparison of a Gaussian diffusion model with guideline for calculating the separation distance between livestock farming and residential areas to avoid odour annoyance, Atmospheric Environment vol 33, 2219-2228*
- Ras M. R., Borrull F., Marcè R. M. (2008):** *Determination of volatile organic sulfur compounds in the air at sewage management areas by thermal desorption and gas chromatography-mass spectrometry, Talanta vol. 74 pp. 562-569*
- Sadocchi S. (1993)** *Manuale di analisi statistica multivariata, 5° edizione*
- Shakashiri (2001):** *Chemoreception: the chemistry of Odours. Chemical of the week*
- Turin, L. (1996).** A spectroscopic mechanism for primary olfactory reception *Chemical Senses.* 21(6):773-791
- UNI EN 13725 (2004):** *Air Quality- Determination of odour concentration measurement by dynamic olfactometry.*

- VDI 3882 (1992)** The German Standard Guidelines parte 1, *Olfactometry; determination of odour intensity*
- Venkatram A. (2004):** *The role of meteorological inputs in estimating dispersion from surface releases, Atmospheric Environment vol 38, 2439-2446*
- Villasenor R., Magdaleno M. et al. (2003):** *An air quality inventory of offshore operations for the exploration and production of petroleum by the Mexican oil industry, Atmospheric Environment vol 37, 3713-3729*
- Wis P., Olsson J.M, Cain W.S (2002):** *Quantification of Odour Quality. Oxford University Press*

Capitolo 4

Valutazioni modellistiche sulla dispersione in atmosfera di composti organici volatili generati dai greggi

INDICE

4.1 Introduzione	114
4.2 Modello orografico per il dominio di calcolo	116
4.3 Valutazione delle condizioni meteorologiche sito-specifiche	118
4.4 Valutazione delle emissioni potenzialmente odorigine dai serbatoi	119
4.5 Studio di scenari di distribuzione dei COV	121
4.6 Identificazione delle zone sensibili	125
4.7 Un esempio di applicazione di ricerca di sorgenti a mare	127
4.7.1 Marine Traffic	128
4.8 Conclusioni	132
Bibliografia	133

La caratterizzazione di composti organici volatili presenti nei petroli greggi e la disponibilità di metodi di campionamento in aria ambiente su fiala e campionatori passivi (capitolo 2) e l'identificazione delle relazioni tra composizione chimica dei greggi e odore (capitolo 3) fornisce strumenti utili all'identificazione sul campo delle emissioni in atmosfera di COV generate dai greggi, complementari rispetto ai parametri il cui monitoraggio è normato per legge. Il campionamento e la caratterizzazione sul campo di odori, spesso associati a fenomeni transitori, condizionati da pattern emissivi e condizioni micrometeorologiche variabili, non risultano agevoli. Informazioni integrative ai risultati determinati sperimentalmente sul campo, sono fornite dai risultati di sistemi modellistici che consentono valutazioni computazionali della dispersione dei COV a partire da sorgenti identificate, volte alla definizione delle aree in cui sono riscontrabili le maggiori ricadute e in cui posizionare eventuali analizzatori (analizzatori in continuo di COV o composti solforati ridotti, nasi elettronici). Si propone in questo capitolo una catena modellistica utile a valutare le emissioni dai serbatoi. Secondariamente si intende valutare anche se sistemi modellistici possano essere anche impiegati per verificare la compatibilità tra il verificarsi sul territorio di fenomeni osmogeni e la posizione di potenziali altre sorgenti, dopo aver definito le condizioni meteorologiche di interesse.

4.1 Introduzione

Per la descrizione e valutazione computazionale dei fenomeni di dispersione di COV ed odori sono disponibili diversi modelli (ad esempio [Bennet A., 2004] CalPuff, AusPlume, ISTC3, AODM, OMONOS). Tra questi CalPuff è stato oggetto di diverse valutazioni comparative [Wang et al., 2006]; [Reeves, 2006]; [Yi, 2009], fornendo risultati comparativamente buoni, anche per la possibilità di trattare condizioni di vento debole o calma. Si tratta di un sistema per la modellizzazione non stazionaria di meteorologia e qualità dell'aria, sviluppato da scienziati del Atmospheric Studies Group e distribuito da TRC Solutions XXX. Il modello è stato adottato da *U.S. Environmental Protection Agency (U.S. EPA, 2005)* nelle sue linee guida sui modelli di qualità dell'aria, come modello preferito anche per alcune applicazioni di piccola scala in condizioni di meteorologia complessa.

L'allegato^[1] delle Linee Guida sulla gestione degli odori della Regione Lombardia (Regione Lombardia, 2010) consiglia tra le possibilità, proprio modelli non stazionari a puff e

¹ http://www.compost.it/attachments/416_Allegato%201.pdf

recentissime pubblicazioni [Sironi et al., 2010]; [Capelli et al. 2011] che trattano approcci integrati alla gestione degli odori impiegano questo modello.

Il modello è composto da:

a. un processore meteorologico CALMET in grado di ricostruire, con cadenza oraria, campi tridimensionali di vento e temperatura, nonché campi bidimensionali di parametri descrittivi della turbolenza atmosferica;

b. un modello di dispersione lagrangiano non stazionario CALPUFF, che simula il rilascio di inquinanti dalla sorgente come una serie di pacchetti discreti di materiale (“puff”), emessi ad intervalli di tempo prestabiliti; CALPUFF utilizza i campi tridimensionali generati da CALMET.

Il processore meteorologico CALMET necessita dei dati riguardanti le osservazioni orarie delle seguenti variabili da stazioni di superficie: pressione, temperatura, velocità e direzione del vento, umidità relativa percentuale, precipitazioni. Inoltre è necessario costruire un dominio di calcolo che rappresenti le caratteristiche orografiche e consideri la destinazione d’uso del suolo dell’area indagata.

Il modello di dispersione CALPUFF consente di valutare diverse tipologie di emissioni: puntuali, areali, lineari e volumetriche. Necessita di una stima dell’intensità delle emissioni dalle sorgenti identificate.

Per una valutazione modellistica della dispersione in atmosfera di COV e degli odorigeni, è stato quindi necessario seguire una procedura che verrà descritta nei seguenti paragrafi.

4.2 Modello orografico per il dominio di calcolo

4.3 Valutazione delle condizioni meteorologiche sito-specifiche

4.4 Valutazione delle emissioni potenzialmente odorigine dai serbatoi

4.5 Studio di scenari di distribuzione dei COV

4.6 Identificazione delle zone sensibili

4.2 Modello orografico per il dominio di calcolo

Il dominio di calcolo di CALMET consiste in una griglia rettangolare in cui è necessario scegliere un “passo” delle maglie opportuno a creare un buon modello dell’area indagata, infatti ogni “quadrato” in cui è diviso il dominio di calcolo porta con sé informazioni sull’orografia e la destinazione d’uso del suolo; quindi maggiore è la complessità del territorio più strette dovranno essere le maglie del dominio di calcolo. Inoltre tutte le stazioni meteorologiche dovranno ricadere all’interno del dominio.

Per quanto riguarda il dominio di CALPUFF, esso può essere uguale a quello di CALMET oppure esserne un sottodominio centrato sulla zona di massimo interesse per quanto riguarda la distribuzione delle emissioni. L’utilizzo di un sottodominio permette di ridurre anche il “tempo macchina” necessario per i calcoli.

La modellizzazione del territorio considerato è stata effettuata sulla base di una cartografia di media scala utilizzata come base di riferimento per la pianificazione del territorio della regione Friuli Venezia Giulia: la Carta Regionale Numerica (C.R.N.) in scala 1:25000 in formato digitale. Attualmente tali strumenti vengono forniti in file nel formato dxf (*Drawing Interchange Format*, formato per i file di tipo CAD) e definiti “Tavolette”.

Bisogna considerare che ognuno di questi file risulta essere un archivio di dati molto dettagliato con informazioni geografiche, descrittive, un numero elevato di codici di riferimento con dimensioni che variano tra i 6 ed i 40 Megabyte.

La posizione di ogni punto della C.R.N. è definita planimetricamente tramite la coppia di coordinate cartografiche e altimetricamente tramite la relativa quota, di norma riferita al suolo.

Al fine di ottenere una griglia del dominio di calcolo, necessaria alla modellizzazione del territorio, si è proceduto a reperire le “tavolette” necessarie alla copertura dell’intero dominio e a mosaicarle (unirle), il file così ottenuto è stato ulteriormente processato al fine di renderlo utilizzabile e di facile accesso.

In un secondo momento si è provveduto a creare una griglia (74x74) con maglia definita di 200 m, che è stata sovrapposta all’area d’interesse (Figura4.1).



Figura 4.1. Griglia 74x74, passo 200 m, sovrapposta al territorio di Trieste

Tale operazione ha reso possibile l'assegnazione delle coordinate (latitudine e longitudine) ad ogni nodo della griglia e l'associazione alle stesse dell'altezza sul livello del mare (s.l.m.) e della categoria di uso del suolo.

Per tali operazioni ci si è avvalsi dei software di grafica AUTOCAD per il preprocessamento dei file ed il software GIS della ESRI, ARCGIS 9.3 per l'interrogazione degli archivi e l'editing dei nuovi file.

Sono state quindi considerate tutte le "Tavolette" rappresentanti il territorio della Provincia di TRIESTE^[2].

Con il software AUTOCAD si è proceduto in primo momento ad unire le tavolette in un unico file e successivamente al fine di rendere fruibile il nuovo macrofile si è proceduto all'estrazione dei vari layer cartografici utili ai nostri scopi.

² <http://www.irdat.regione.fvg.it/Consultatore/cartografia/>

4.3 Valutazione delle condizioni meteorologiche sito-specifiche

CALMET calcola dei campi tridimensionali di vento e temperatura in ogni punto della griglia di calcolo, a partire da dati reali provenienti dalle stazioni meteorologiche scelte, che devono essere rappresentative della situazione del territorio. In questo modo è possibile ottenere dati calcolati della situazione meteorologica in prossimità della sorgente/i, che permettono di individuare alcune situazioni “tipo”, di solito principalmente legate alla velocità e direzione del vento medie.

Il dominio di calcolo meteorologico, nel quale vengono ricostruiti i campi di vento, di temperatura e i parametri descrittivi della turbolenza atmosferica, corrisponde ad una griglia di 14 km per 14 km con passo di 200 m (vertice S.O.: X=399.971 km, Y=5048.167 ; vertice N.E.: X=414.571 Km, Y=5062.767 km) in coordinate UTM. Il dominio di calcolo entro il quale sono state calcolate le ricadute al suolo degli inquinanti simulati corrisponde invece ad un sottodominio del dominio meteorologico, di 6 km per 6 km, con passo di cella di 200 m (Figura 4.2).

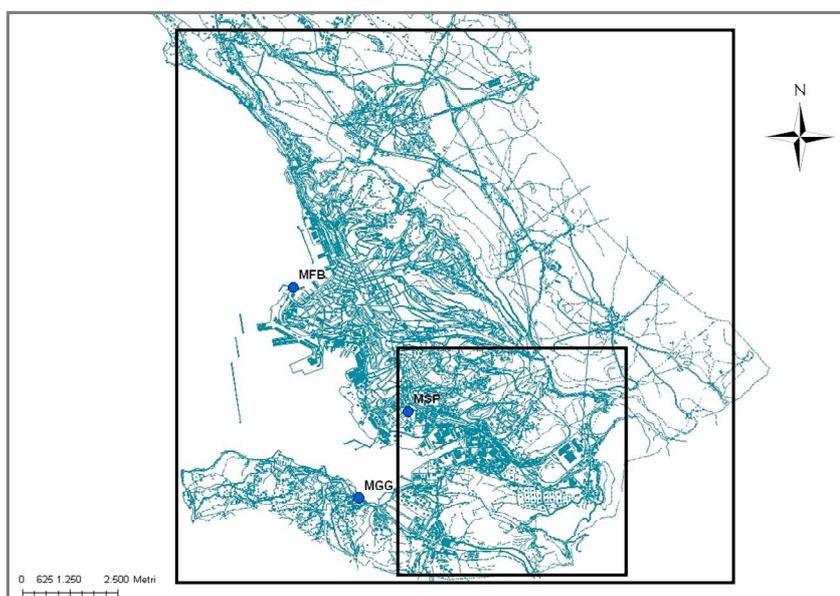


Figura 4.2. Rappresentazione dei domini di calcolo CALMET (quadrato grande) e CALPUFF (quadrato piccolo).

I parametri necessari a CALMET per il calcolo del modello meteorologico sono valori di pressione, direzione e velocità del vento, temperatura, umidità relativa e precipitazioni.

Per valutare le condizioni meteorologiche sito specifiche, sono stati utilizzati i dati (a cadenza oraria) di tre stazioni presenti all'interno della griglia di calcolo, precisamente:

- stazione Molo F.lli Bandiera - MFB (Long:402.673 km, Lat:5056.114 km)

- stazione di Muggia - MGG (Long:402.603 km, Lat:5051.670 km)
- stazione Monte S. Pantaleone - MSP (Long:406.085 km, Lat:5052.583 km)

L'ubicazione delle stazioni è indicata in Figura 4.2

4.4 Valutazione delle emissioni

Le emissioni dipendono dall'attività che genera i potenziali impatti odorigeni; in questo stadio bisogna valutare la tipologia e quantità di informazioni in possesso riguardo la sorgente/i. Innanzitutto bisogna considerare il tipo di sorgente e decidere in che modo modellizzarla, ad es. tipicamente le sorgenti odorigene quali discariche e impianti di stoccaggio di idrocarburi vengono rappresentati da sorgenti areali.

Inoltre bisogna valutare il tipo di emissione da modellizzare, se essa è già espressa in UO_E è possibile utilizzare questo dato direttamente come input del modello, altrimenti un'alternativa è modellizzare la dispersione di COV totali ed effettuare degli esperimenti che possano correlare questi dati alle UO_E in uscita dalla sorgente/i.

Per la stima delle perdite di composti volatili dai serbatoi, sono state utilizzate procedure^[3] sviluppate dall'API (American Petroleum Institute) e dal GRI (Gas Research Institute) e proposte dall' US-EPA, implementate nel software TANKS [US-EPA, 2005]. Tali procedure sono valide per petroli, per liquidi organici, e diversi composti chimici.

Le emissioni da depositi di liquidi organici [Jackson, 2006] si verificano, in termini generali, per perdite evaporative del liquido. Le sorgenti di emissioni variano a seconda del tipo di serbatoio. Ad esempio, le emissioni da serbatoi a tetto fisso sono il risultato di perdite per evaporazione durante il periodo di stoccaggio, conosciute come *breathing losses* o *standing storage losses*, e per perdite evaporative durante le procedure di riempimento/svuotamento del serbatoio (*working losses*). Le tipologie di perdite da serbatoi a tetto mobile prese in esame in questo studio sono due: da deposito (*standing losses*) e causate dalle operazioni di prelievo del liquido dal serbatoio (*withdrawal*). Le perdite da deposito sono dovute ad evaporazioni attraverso i dispositivi collocati sul tetto del serbatoio che fungono da componenti di supporto e permettono diversi tipi di operazioni. Esempi di tali dispositivi sono i passi d'uomo, i misuratori di livelli, le aperture per lo sfogo d'aria, ecc.

³ <http://www.epa.gov/ttnchie1/software/tanks/>

L'entità delle perdite, inoltre, è sensibile alla presenza di singola o doppia guarnizione sul tetto dei serbatoi e di alcuni parametri fisici dei serbatoi quali il diametro, la capacità, le condizioni interne, il colore esterno, ecc.

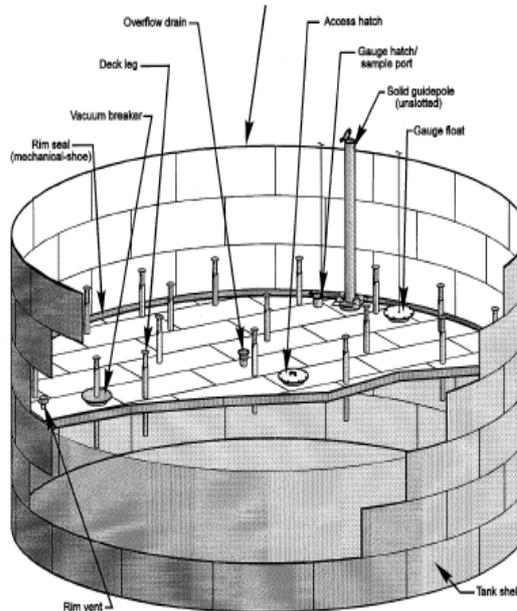


Figura 4.3: Rappresentazione di serbatoio a tetto mobile esterno, con indicazione di elementi costruttivi considerati

Per il calcolo delle emissioni sono stati considerati serbatoi del tipo con tetto mobile esterno (*external floating roof tank*) come illustrato in Figura 4.3. Le perdite per questi serbatoi riguardano: l'orlo della guarnizione (*rim seal*), le procedure di prelievo (*withdrawal*), la tipologia di giunture della superficie (*deck seam*), il tipo di manicotto usato (*deck fitting*) e sono fortemente influenzate dalla presenza di vento.

La somma delle perdite da serbatoi a tetto mobile può essere riassunta così:

$LT = LR + LWD + LF + LD$	LT = perdite totali (<i>total losses</i>) LR = perdite dovute alla guarnizione (<i>rim seal losses</i>) LWD = perdite dovute ai prelievi (<i>withdrawal</i>) LF = perdite dovute alle caratteristiche della superficie (<i>deck fitting</i>)
---------------------------	---

L'equazione generale per la stima delle emissioni è:

$E = A \times EF \times (1-ER/100)$	E = emissioni A = tasso di attività EF = fattore di emissione ER = efficienza nella riduzione delle emissioni, %
-------------------------------------	---

Maggiori dettagli sulle equazioni utilizzate per il calcolo dei parametri presenti nelle formula sopra citate, si basano su procedure non riportate nel presente lavoro, ma reperibili nel rapporto dell'EPA AP 42^[4], cap. 7.1.3 “*Emission estimation procedure*”.

Le emissioni stimate sono strettamente legate alla situazione meteorologica del luogo in esame, è importante infatti conoscere i parametri meteorologici medi del luogo quali velocità e direzione del vento, irraggiamento, pressione e temperatura.

Il modello Tanks, proposto dall'EPA, è un modello per la stima dei COV emessi dai serbatoi di deposito di greggio, che applica le equazioni sopra riportate e necessita di informazioni tecniche specifiche riguardanti i serbatoi, il liquido contenuto, nonché di informazioni di base sull'area di interesse e sulle condizioni meteo. I parametri costruttivi necessari al modello Tanks per poter effettuare la stima delle emissioni, sono stati forniti dalla SIOT spa.

Per quanto riguarda la composizione del greggio, in una prima fase di studio ci si è avvalsi dei dati riportati nelle schede tecniche consultabili dal sito ^[5].

Da questi sono state calcolate le caratteristiche medie del *blend* quali la gravità specifica, la densità e il peso molecolare medio. Quindi in una seconda fase sono stati inseriti i dati relativi alle percentuali medie di composizione del greggio.

4.5 Elaborazione di scenari di distribuzione dei composti organici volatili

Per sviluppare dei potenziali scenari emissivi sulla zona di interesse si è reso necessario, in primo luogo, valutare gli input necessari al modello TANKS per il calcolo dei parametri emissivi, quindi, tali valori sono stati trasferiti al modello CALPUFF per lo sviluppo di mappe di concentrazione dei COV sull'area indagata.

La valutazione degli input al modello TANKS ha di fatto considerato tutti i parametri costruttivi dei serbatoi i quali, oltre a differire per le specifiche costruttive, sono caratterizzati da diverse capacità di stoccaggio del greggio che variano dai 20.000 ai 100.000m³.

Oltretutto il modello TANKS necessita, quali input, del numero di cicli (riempimento/svuotamento) a cui ogni singoli serbatoio è sottoposto nel corso di un anno. Per

⁴ <http://www.epa.gov/ttnchie1/ap42/ch07/final/c07s01.pdf>

⁵ <http://crudemarketing.chevron.com>

soddisfare tale richiesta modellistica si è considerato il volume di greggio (34.5 milioni di tonnellate) transitato nel corso del 2010 all'interno della Tank Farm^[6], il quale ha permesso una stima del valore medio corrispondente a circa 21 cicli (riempimento/svuotamento) all'anno.

Una valutazione accurata richiede di considerare come indicato dei tecnici che operano all'interno del parco serbatoi, che a rotazione sono previste operazioni di pulizia che di fatto prevedono la messa fuori servizio del serbatoio oggetto di manutenzione.

Ferma restando che l'applicabilità del modello TANKS, al fine dell'ottenimento dei valori emissivi di COV annuali, dia per scontata la premessa secondo la quale siano rispettate le BAT e la perfetta efficienza dei sistemi, i dati utilizzati per lo studio rispecchiano le condizioni in cui generalmente sono mantenute tali strutture.

Essendo la simulazione modellistica un elemento diagnostico/conoscitivo fondamentale per l'individuazione delle possibili esposizioni agli inquinanti, allo scopo di evidenziare le potenziali aree maggiormente esposte ai fenomeni diffusionali, si è voluto considerare un caso ipotetico estremo, in cui tutti i serbatoi sono riempiti con la tipologia di greggio cui sono associati i maggiori impatti odorigeni. È stato simulato uno scenario in cui tutti e 32 i serbatoi fossero riempiti con lo stesso greggio caratterizzato dalle stesse proprietà fisiche ed avente la stessa composizione media.

Un aspetto fondamentale, sia per il modello emissivo TANKS che per quello diffusionale CALPUFF, è rappresentato dai parametri meteorologici che vengono impiegati. Nel presente studio si è fatto riferimento alle tre centraline di monitoraggio (paragrafo 4.3), presenti all'interno del dominio di calcolo, le quali forniscono parametri meteorologici con frequenza oraria.

L'implementazione dei parametri meteorologici medi mensili (xe media mensile o giornaliera?) sito specifici quali (pressione, temperatura, umidità, insolazione e ventosità) assieme alla caratterizzazione del greggio in esame hanno fornito, come output del modello TANKS, i dati medi emissivi annuali dei COV da ogni singolo serbatoio analizzato.

A questo punto tali valori sono stati rielaborati per essere forniti quali input al modello diffusivo CALPUFF.

In fine il modello CALPUFF, utilizzando gli stessi parametri meteorologici sito specifici, ha permesso l'ottenimento delle mappe di distribuzione dei COV sull'intero dominio di calcolo, precedentemente modellizzato, considerando 32 sorgenti emissive diverse.

⁶ <http://www.tal-oil.com>

Si sono identificate e modellate una serie di situazioni tipo ed alcuni episodi d'interesse.

Dall'analisi dei dati meteorologici per il territorio della provincia di possono essere individuate due principali situazioni meteoclimatiche presenti nell'area indagata. Queste situazioni risultano fondamentalmente caratterizzate dai venti predominanti che insistono sulla zona; in particolare vengono presentati due differenti *pattern* di distribuzione di COV (ricadute) associati alle seguenti situazioni: bora (vento ENE a 60° - Figura 4.4) e scirocco (vento SE a 135° - Figura 4.5).

Si procede al calcolo delle emissioni per osservare affinità e differenze in relazione alle diverse situazioni meteorologiche possibili, sia per quanto riguarda il numero, la posizione e l'entità dei picchi di "massimo", sia per la generale distribuzione delle ricadute sul territorio.

Si riportano esemplificativamente gli output grafici per le simulazioni modellistiche della dispersione di componenti gassose dai serbatoi per due giornate tipo, considerando il modello digitale del terreno, in una giornata con vento ENE a 60°, con velocità media di 10 m/s (figura 4.4) e per una giornata con vento SE a 135°, con velocità media di 8 m/s (figura 4.5). Le curve di isoconcentrazione riportate per la concentrazione di COV o la concentrazione d'odore hanno valori decrescenti dall'area dei serbatoi verso l'esterno, fornendo indicazioni sulla localizzazione delle aree potenzialmente più impattate; la valutazione della significatività degli impatti richiede di corroborare l'approccio modellistico con un affinamento sperimentale dei parametri emissivi e con una verifica sul campo delle simulazioni.

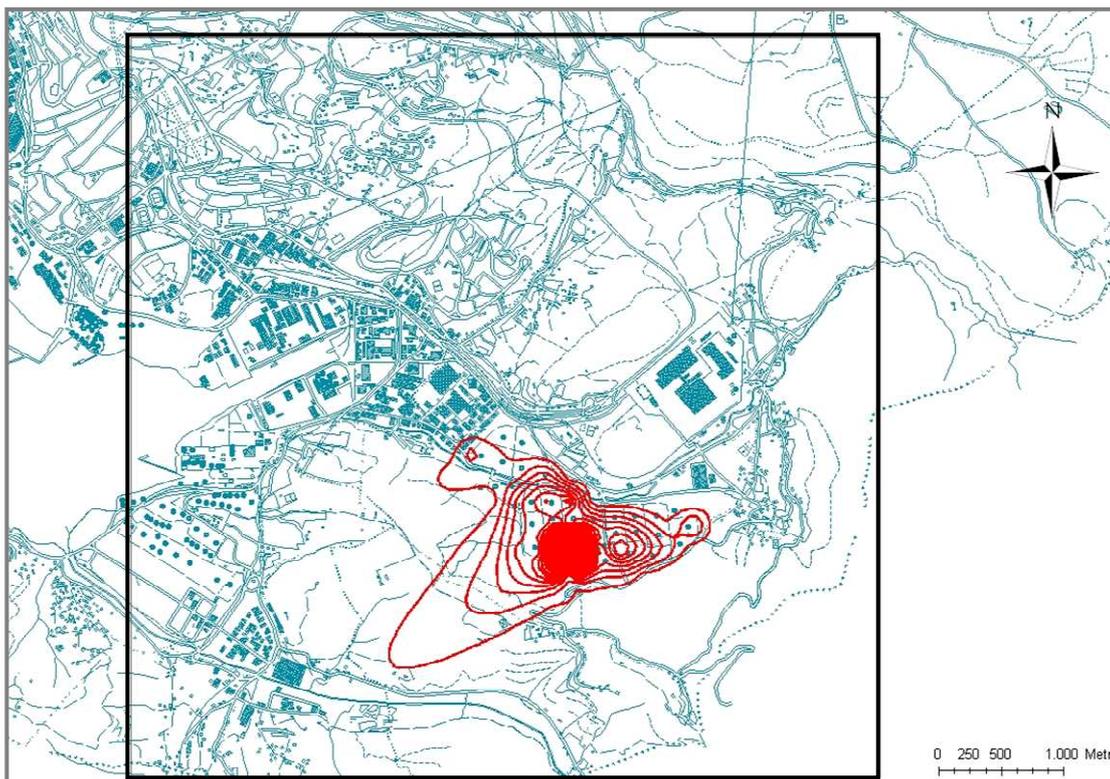


Figura 4.4: Giornata con vento ENE a 60° , velocità media 10 m/s.

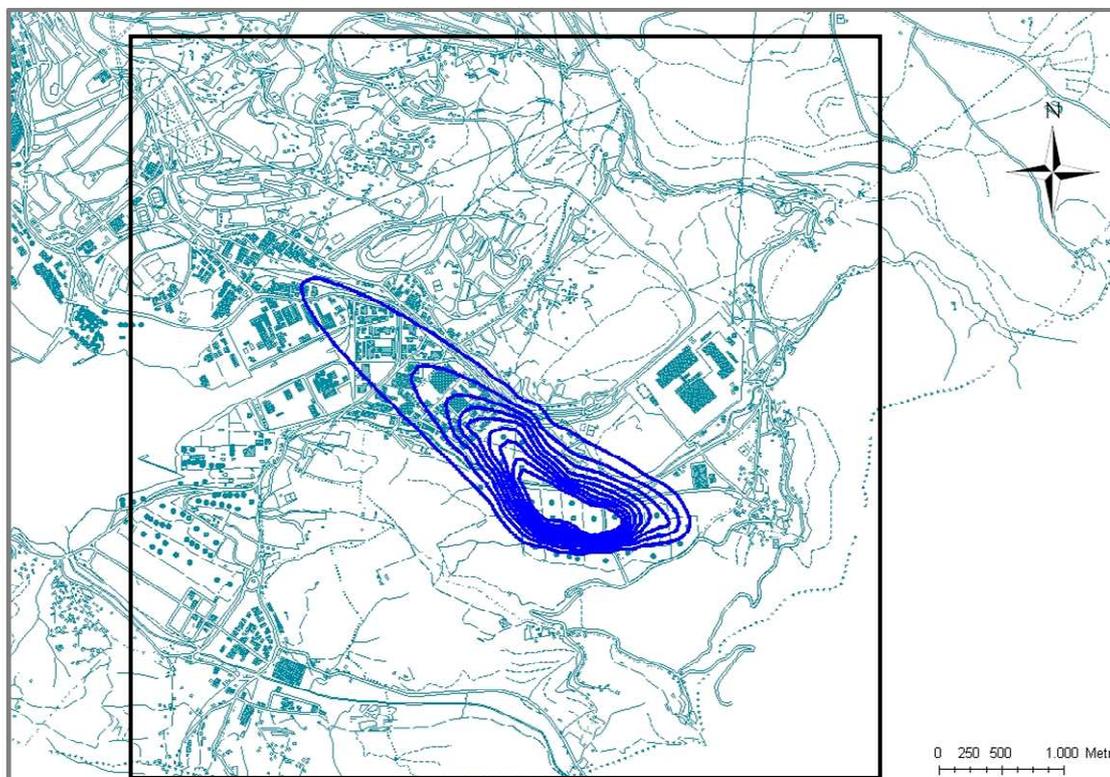


Figura 4.5: Giornata con vento SE a 135° , velocità media 8 m/s

Oltre all'analisi di singole giornate "tipo", utili per valutare specifici eventi critici, le linee guida per la gestione degli odori della Regione Lombardia raccomandano simulazioni rappresentative di almeno un'annata, in cui sono incluse situazioni di calma di vento e limitata dispersione atmosferica.

4.6 Identificazione delle zone sensibili

I risultati delle simulazioni di CALPUFF, come anticipato, possono essere rappresentati tramite isolinee di concentrazione e sovrapposti alla mappa dell'area in esame.

L'impianto di stoccaggio si trova sul territorio di un Comune diviso in 25 frazioni, alcune molto vicine allo stabilimento (meno di 500 m in linea d'aria).

Le zone in cui si evidenziano i massimi impatti odorigeni potenziali coincidenti ad aree abitate, identificano le aree in cui vi è maggiore probabilità di rilevazione di eventi anomali/indesiderati, e che si candidano anche a ospitare eventuali campionatori passivi o analizzatori di VOC in continuo o semicontinuo. La figura 4.6 riporta la sovrapposizione delle mappe con le linee di isoconcentrazione nelle principali situazioni di vento sostenuto sopra descritte.

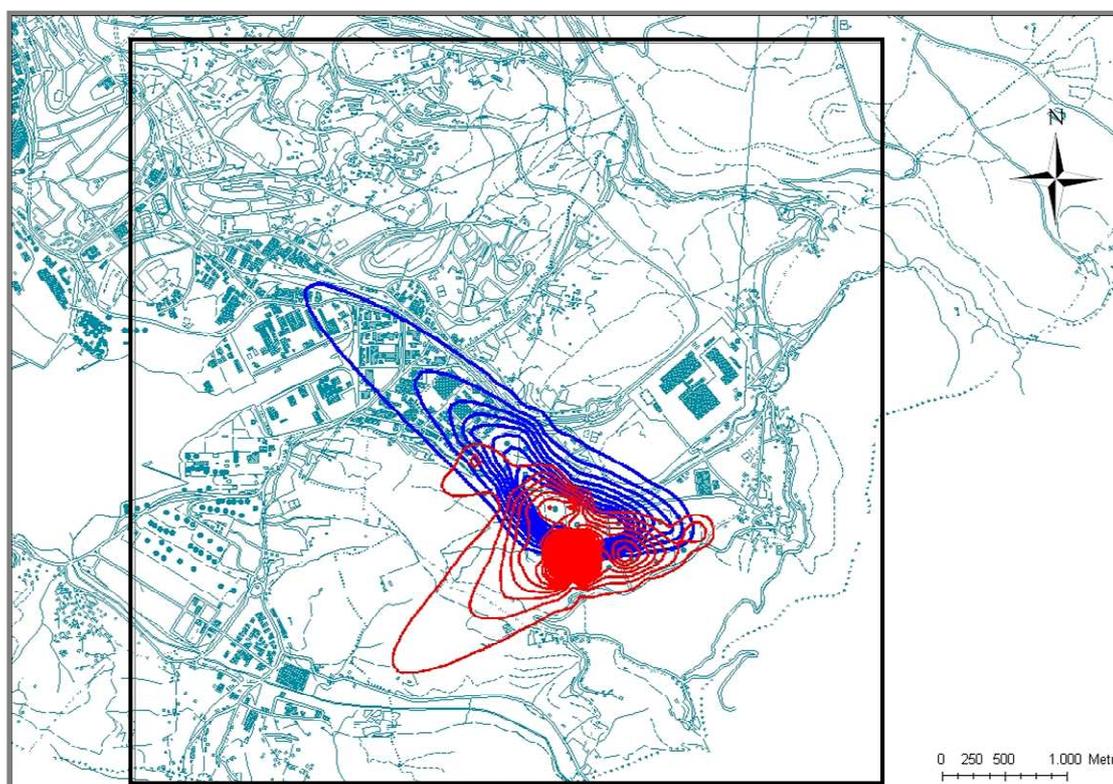


Figura 4.6: Indicazione delle aree caratterizzate dal massimo impatto odorigeno potenziale

Confronto tra risultati delle simulazioni e riscontri sperimentali per BTEX

Simulazioni della dispersione di COV dai serbatoi di greggi effettuate con il software TANKS, assumendo l'implementazione delle migliori condizioni di manutenzione dei serbatoi, per l'arco di cinque settimane in corrispondenza ai cinque campionamenti settimanali effettuati con i campionatori passivi Radiello® per l'analisi dei BTEX (capitolo 2) portano a una stima nell'abitato di Francovec di un contributo di 15 microgrammi di COV totali/m³ generato dalle emissioni degli impianti di stoccaggio. Sulla base dei rapporti tra COV e BTEX rilevati (capitolo 2.3.1), il contributo dei BTEX emessi dai serbatoi stimato dai modelli risulta non determinante rispetto ai valori misurati, come si evidenzia in tabella 4.1. Le concentrazioni di BTEX a Francovec non si presentano critiche, seppur maggiori di quelle rilevate nel sito di controllo periurbano "Università".

Tabella 4.1: confronto tra BTEX misurati a Francovec e stime della catena modellistica

	Francovec (conc. media di 5 Radiello settimanali)	Simulazione CalPuff (COV 15µg/m ³)	Università (conc. media di 5 Radiello settimanali)
	µg/m ³	µg/m ³	µg/m ³
Benzene	1,4	0,11	0,9
Toluene	3,7	0,15	2,5
Etylbenzene	1,0	0,03	0,7
m,p-xylene	3,2	0,11	1,9
o-xilene	1,2	0,04	0,8

4.7 Un esempio di applicazione di ricerca di sorgenti a mare

La possibilità di mettere in relazione sorgente e recettore/sito di impatto, a seguito della definizione delle condizioni meteorologiche di interesse è impiegabile anche per valutare la verosimiglianza dell'identificazione di una potenziale sorgente mobile ad esempio come origine di emissione di composti organici volatili nel caso di segnalazione ad esempio di molestie olfattive. Il modello CalPuff non risulta specificamente consigliato per simulazioni di dispersione in ambito marcatamente urbano, ma può essere impiegato ad esempio per valutare se emissioni di navi in rada alla fonda in posizioni definite possano essere imputate di generare impatti odorigeni su recettori posti a terra, a seguito di trasporto in campo aperto/sul mare e relativa diluizione in condizioni meteorologiche definite. E' possibile operare, per così dire, in "modalità" inversa, verificando le possibili traiettorie di puff di sostanze odorogene in corrispondenza delle condizioni meteo di interesse oppure ricalcolando i flussi emissivi dalle navi che implicano il superamento di soglie di percezione ai recettori sulla costa in cui si verificano segnalazioni di odore. (CIGRA, 2005) ha impiegato il modello gaussiano OCD - Offshore and Coastal Dispersion Model per valutare le emissioni dalle navi in rada.

In data 12/7/2010, diverse segnalazioni riportavano una forte "puzza" che, per diversi minuti nelle ore centrali della giornata, ha interessato le vie in prossimità del fronte mare della città di Trieste. L'odore particolarmente intenso, soggettivamente associato ad una fuga di gas metano odorizzato, è svanito in qualche ora.

Vista la particolare natura transiente del fenomeno e la presenza di numerose navi in rada in quel periodo, al fine di valutare un possibile contributo delle attività navali sulla qualità dell'aria, sono state acquisite le informazioni disponibili per poter modellizzare la situazione meteorologica del periodo d'interesse.

In un secondo momento, grazie ad informazioni sul traffico marino reperibili in rete, sono state ottenute informazioni sulle navi presenti in rada, grazie al sistema "Marine Traffic".

4.7.1 Marine Traffic

Marine Traffic è un progetto del Department of Product and Systems Design Engineering, dell'Università di Aegean in Grecia, che fornisce gratuitamente informazioni in tempo reale, sui movimenti delle navi.

La raccolta dei dati si basa sul sistema di identificazione automatica AIS (Automatic Identification System) che consiste in un dispositivo GPS (Global Positioning System) installato sulle navi che raccoglie dati di posizione e movimento e li trasmette su canali VHF rendendoli di dominio pubblico.

Tra le varie informazioni, disponibili gratuitamente dal sito <http://www.marinetraffic.com>, possono essere recuperate, oltre ai nomi ed alle foto delle navi, informazioni sulla posizione e traccia della rotta seguita (dalla quale è possibile risalire anche al porto di provenienza e per gli scopi di interesse, a identificare la tipologia di greggio imbarcato)

Ad esempio in Tab 4.2 vengono riportati i dati relativi alle dieci navi cisterna che in data 12 luglio 2010 erano presenti nel Golfo di Trieste.

Si sono reperiti i dati orari relativi a tre stazioni utili alla ricostruzione dei campi meteorologici sul golfo di Trieste utili alla simulazione: Muggia, Molo Flli. Bandiera e Monte S. Pantaleone.

Tab 4.2: Schede delle navi cisterna presenti nel Golfo di Trieste nella giornata 12/7/2010

<p>SEASTAR</p> <p>Bandiera: Malta </p> <p>Tipo di nave: Tanker - Hazard A (Major)</p> <p>Stato: Ancorato/Ormeggiato</p> <p>Velocità / Rotta: 0 kn / 286°</p> <p>Lunghezza x Larghezza: 250 m X 44 m</p> <p>Pescaggio: 8 m</p> <p>Destinazione: TRIESTE</p> <p>ETA: 2010-07-10 15:00 (UTC)</p> <p>Ricevuto (44): 0h 1min 39s fa (AIS origine: S57RW & S56RGA)</p>  <p>Foto della nave: 9 Carica una foto Dettagli della nave</p>	<p>BW HUDSON</p> <p>Bandiera: Panama </p> <p>Tipo di nave: Tanker - Hazard B</p> <p>Stato: Ancorato/Ormeggiato</p> <p>Velocità / Rotta: 0 kn / 26°</p> <p>Lunghezza x Larghezza: 228 m X 32 m</p> <p>Pescaggio: 8.5 m</p> <p>Destinazione: TRIESTE</p> <p>ETA: 2010-07-12 21:00 (UTC)</p> <p>Ricevuto (718): 0h 1min 44s fa (AIS origine: DDC)</p>  <p>Foto della nave: 15 Carica una foto Dettagli della nave</p>
<p>NS LAGUNA</p> <p>Bandiera: Liberia </p> <p>Tipo di nave: Nave cisterna</p> <p>Stato: Ancorato/Ormeggiato</p> <p>Velocità / Rotta: 0 kn / 51°</p> <p>Lunghezza x Larghezza: 249 m X 44 m</p> <p>Pescaggio: 8 m</p> <p>Destinazione: TRIESTE</p> <p>ETA: 2010-07-11 12:00 (UTC)</p> <p>Ricevuto (44): 0h 6min 27s fa (AIS origine: S57RW & S56RGA)</p>  <p>Foto della nave: 8 Carica una foto Dettagli della nave</p>	<p>CHANG CHI</p> <p>Bandiera: China </p> <p>Tipo di nave: Nave cisterna</p> <p>Stato: Ancorato/Ormeggiato</p> <p>Velocità / Rotta: 0 kn / 46°</p> <p>Lunghezza x Larghezza: 187 m X 31 m</p> <p>Pescaggio: 11.2 m</p> <p>Destinazione: TRIESTE</p> <p>Ricevuto (44): 0h 5min 57s fa (AIS origine: S57RW & S56RGA)</p>  <p>Foto della nave: 5 Carica una foto Dettagli della nave</p>
<p>CASPIAN GALAXY</p> <p>Bandiera: Panama </p> <p>Tipo di nave: Nave cisterna</p> <p>Stato: Ancorato/Ormeggiato</p> <p>Velocità / Rotta: 0 kn / 264°</p> <p>Lunghezza x Larghezza: 244 m X 42 m</p> <p>Pescaggio: 15 m</p> <p>Destinazione: TRIESTE, ITALY</p> <p>ETA: 2010-07-10 18:00 (UTC)</p> <p>Ricevuto (44): 0h 1min 49s fa (AIS origine: S57RW & S56RGA)</p>  <p>Foto della nave: 4 Carica una foto Dettagli della nave</p>	<p>AEGEAN DIGNITY</p> <p>Bandiera: Greece </p> <p>Tipo di nave: Tanker - Hazard C (Minor)</p> <p>Stato: Ancorato/Ormeggiato</p> <p>Velocità / Rotta: 0 kn / 302°</p> <p>Lunghezza x Larghezza: 274 m X 48 m</p> <p>Pescaggio: 9.2 m</p> <p>Destinazione: TRIESTE ITALY</p> <p>ETA: 2010-07-10 18:00 (UTC)</p> <p>Ricevuto (718): 0h 31min 53s fa (AIS origine: DDC)</p>  <p>Foto della nave: 8 Carica una foto Dettagli della nave</p>
<p>LAGO MAGADI</p> <p>Bandiera: Italy </p> <p>Tipo di nave: Nave cisterna</p> <p>Stato: Ancorato/Ormeggiato</p> <p>Velocità / Rotta: 0 kn / 325°</p> <p>Lunghezza x Larghezza: 78 m X 9 m</p> <p>Pescaggio: 1.8 m</p> <p>Destinazione:</p> <p>Ricevuto (44): 0h 1min 51s fa (AIS origine: S57RW & S56RGA)</p>  <p>Foto della nave: 3 Carica una foto Dettagli della nave</p>	<p>NEVERLAND SUN</p> <p>Flag: Italy </p> <p>Ship Type: Tanker - Hazard A (Major)</p> <p>Status: Anchored/Moored</p> <p>Speed/Course: 0 kn / 168°</p> <p>Length x Breadth: 250 m X 44 m</p> <p>Draught: 7.8 m</p> <p>Destination: AUGUSTA FO</p> <p>ETA: 2010-07-11 03:00 (UTC)</p> <p>Received (718): 0h 2min 37s ago (AIS Source: DDC)</p>  <p>Ship Photos: 5 Upload a photo Vessel's Details</p>
<p>MINERVA NIKE</p> <p>Flag: Greece </p> <p>Ship Type: Tanker - Hazard C (Minor)</p> <p>Status: Anchored/Moored</p> <p>Speed/Course: 0 kn / 208°</p> <p>Length x Breadth: 244 m X 42 m</p> <p>Draught: 8.2 m</p> <p>Destination: TRIESTE</p> <p>ETA: 2010-07-11 09:30 (UTC)</p> <p>Received (718): 0h 11min 44s ago (AIS Source: DDC)</p>  <p>Ship Photos: 6 Upload a photo Vessel's Details</p>	<p>WAPPEN VON DRESDEN</p> <p>Flag: United Kingdom </p> <p>Ship Type: Tanker</p> <p>Status: Anchored/Moored</p> <p>Speed/Course: 0 kn / 129°</p> <p>Length x Breadth: 117 m X 18 m</p> <p>Draught: 6.3 m</p> <p>Destination: TRIESTE</p> <p>ETA: 2010-07-12 10:00 (UTC)</p> <p>Received (718): 0h 1min 19s ago (AIS Source: DDC)</p>  <p>Ship Photos: 1 Upload a photo Vessel's Details</p>

Di seguito, in Tabella 4.3, vengono presentati i rilevamenti geografici (latitudine e longitudine) delle navi cisterna registrati il 12 luglio 2010 tra le ore 1:00 e 2:00 PM (UTC).

Tabella 4.3: Dati relativi al rilevamenti GPS delle navi, nel giorno 12/7/2010.

<p>SEASTAR</p> <p>Position Recorded on: 7/12/2010 1:57:44 PM (UTC) Lon/Lat: 13.69301 / 45.67915 Speed/Course: 0 kn / 286° Vessel's track shown for that day.</p>	<p>BW HUDSON</p> <p>Position Recorded on: 7/12/2010 1:09:08 PM (UTC) Lon/Lat: 13.6824 / 45.667389 Speed/Course: 0 kn / 26° Vessel's track shown for that day.</p>
<p>NS LAGUNA</p> <p>Position Recorded on: 7/12/2010 2:02:29 PM (UTC) Lon/Lat: 13.67011 / 45.64119 Speed/Course: 0 kn / 51° Vessel's track shown for that day.</p>	<p>CHANG CHI</p> <p>Position Recorded on: 7/12/2010 1:54:28 PM (UTC) Lon/Lat: 13.68617 / 45.635502 Speed/Course: 0.1 kn / 66° Vessel's track shown for that day.</p>
<p>CASPIAN GALAXY</p> <p>Position Recorded on: 7/12/2010 1:24:57 PM (UTC) Lon/Lat: 13.70275 / 45.631851 Speed/Course: 0 kn / 264° Vessel's track shown for that day.</p>	<p>AEGEAN DIGNITY</p> <p>Position Recorded on: 7/12/2010 1:46:55 PM (UTC) Lon/Lat: 13.67263 / 45.628399 Speed/Course: 0 kn / 78° Vessel's track shown for that day.</p>
<p>LAGO MAGADI</p> <p>Position Recorded on: 7/12/2010 2:03:29 PM (UTC) Lon/Lat: 13.78452 / 45.613091 Speed/Course: 0 kn / 68° Vessel's track shown for that day.</p>	<p>NEVERLAND SUN</p> <p>Position Recorded on: 7/12/2010 2:00:13 PM (UTC) Lon/Lat: 13.7745 / 45.613361 Speed/Course: 0 kn / 168° Vessel's track shown for that day.</p>
<p>MINERVA NIKE</p> <p>Position Recorded on: 7/12/2010 2:00:00 PM (UTC) Lon/Lat: 13.77506 / 45.612701 Speed/Course: 0 kn / 208° Vessel's track shown for that day.</p>	<p>WAPPEN VON DRESDEN</p> <p>Position Recorded on: 7/12/2010 1:56:26 PM (UTC) Lon/Lat: 13.78633 / 45.611671 Speed/Course: 0 kn / 119° Vessel's track shown for that day.</p>

Di seguito in Figura 4.8 vengono presentati i punti nave relativi alle navi cisterna (in rosso): sei delle quali sono in rada mentre quattro sono coinvolte in operazioni di scarico in prossimità del terminal petroli che serve l'oleodotto Trieste-Ingolstadt.

La ricostruzione delle rotte delle navi ha consentito di verificare che alcune di esse sono partite dal Mar Nero, ove vengono imbarcati i greggi del Caspio ricchi in zolfo.

In particolare, le due navi cisterna provenienti dal Mar Nero ancorate più a nord nel golfo nelle ore in cui si sono verificati gli episodi di molestia olfattiva, sono in posizione compatibile (figura 4. 9) con il trasporto da parte delle masse d'aria in movimento di composti organici volatili nelle aree dove è stata avvertita la "puzza".

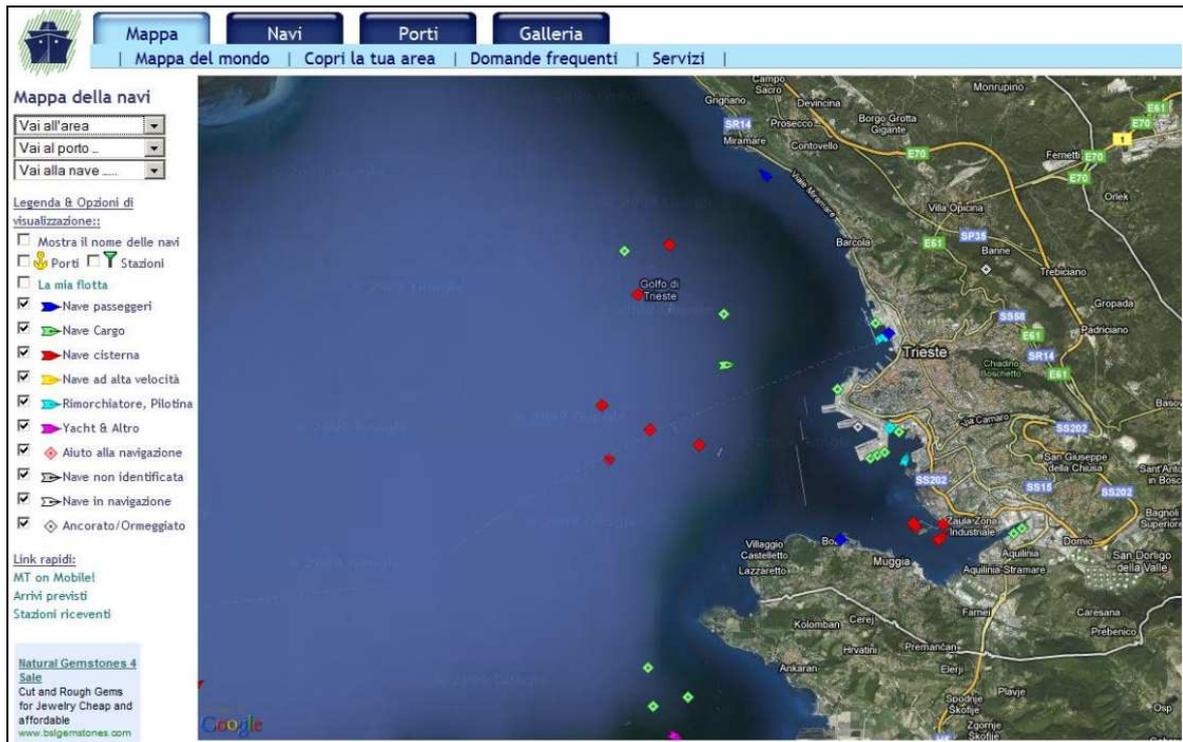


Figura 4.8: Immagine relativa al posizionamento delle navi nel Golfo di Trieste tra le ore 1:00 e 2:00 PM (UTH).

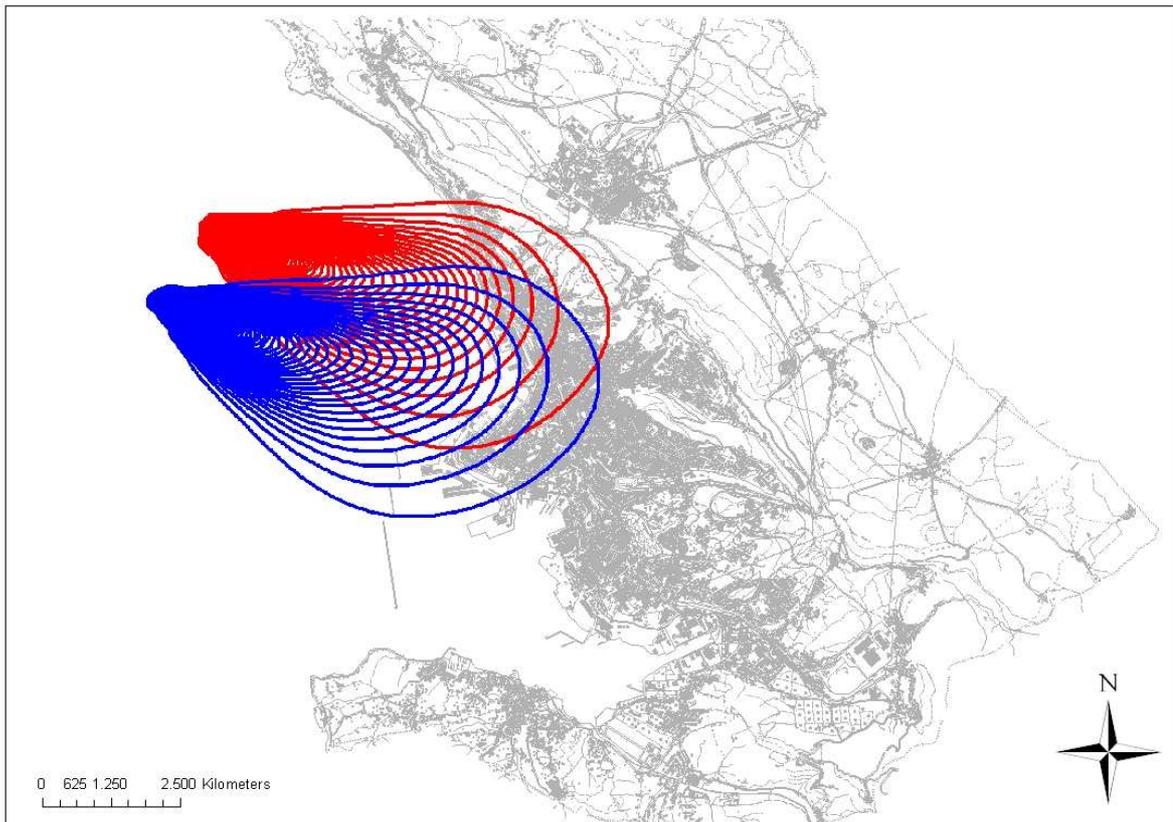


Figura 4.9: simulazione di isopete di concentrazione di ipotetiche emissioni da due navi in rada nelle condizioni meteorologiche verificatesi tra le ore 1:00 e 2:00 PM del 12/07/2010

4.8 Conclusioni

Ai fini della valutazione della dispersione di composti organici volatili nell'aria in prossimità dell'impianto di stoccaggio di petroli greggi, si è implementata una catena modellistica basata sul sistema modellistico CALPUFF, che viene alimentato dalle stime delle emissioni dai serbatoi prodotte dal software TANKS; la parametrizzazione degli input di TANKS beneficia, per quanto riguarda la caratterizzazione dei liquidi organici presenti nei serbatoi, dei risultati analitici di caratterizzazione dei greggi prodotti nei capitoli 2 e 3 e dei parametri tecnici costruttivi dei tanks. La catena modellistica può essere impiegata per valutare il contributo delle emissioni di COV dai serbatoi alle concentrazioni ambientali al variare delle condizioni meteorologiche e della tipologia di greggio presente negli stessi. Si è esemplificativamente valutato il contributo del tankfarm alle concentrazioni di BTEX in un'area abitata e in condizioni anemologiche di bora e scirocco, in un'ipotetica condizione in cui l'intero parco serbatoi impiega un greggio a tenore di zolfo elevato. La stima effettuata non mostra un contributo significativo alle concentrazioni ambientali nel recettore considerato; le verifiche effettuate sperimentalmente sulle concentrazioni medie nell'arco di cinque settimane mostrano valori di benzene inferiori al limite di legge, ben maggiori alle stime delle simulazioni e lievemente maggiori di dati rilevati in siti non influenzati dal tankfarm.

Il sistema modellistico può essere impiegato anche per la ricerca delle sorgenti di rilasci incogniti ad esempio di sostanze odorogene; si è considerato il caso di un potenziale rilascio di sostanze odorogene con ricadute sulla linea di costa, che ha mostrato una compatibilità tra le posizioni di navi in rada, condizioni meteorologiche e trasporto sulla terraferma di sostanze odorogene. Una conferma di questa ipotesi richiede comunque verifiche analitiche sperimentali della presenza di composti caratteristici marcatori della sorgente.

Bibliografia

Autodesk AutoCAD (2006)

Bennet A., (2004) Modelling software helps control odour problems *Water Wastewater International* 19,7

Capelli L. et al. (2011) Olfactometric approach for the evaluation of citizens' exposure to industrial emissions in the city of Terni, Italy *Science of The Total Environment* Volume 409, Issue 3, pp 595-603

Elbir T. (2004), *A GIS based decision support system for estimation, visualization and analysis of air pollution for large Turkish cities, Atmospheric Environment vol. 38 pp. 4509–4517*

ESRI ArcGIS Desktop versione 9.3

ET GeoTools 9.3 - ET SpatialTechniques

Jackson M. M. (2006), *Organic liquids storage tanks volatile organic compounds (VOCs) emissions, dispersion and risk assessment in developing countries: The case of Dar-es-salaam city Tanzania, Environmental Monitoring and Assessment 116: 363–382*

Li Y., Guo H. (2009) Comparison of odor dispersion predictions between CFD and CalPuff models, *Transactions of the ASABE Vol. 49(6): 1915–1926*

Reeves D. (2006) CALPUFF in Odor Modeling: State of the Practice, Recent Developments and Future Improvements *Emerging Issues in Air Quality Modeling for Canada, Calgary*

Regione Lombardia(2010), Linee Guida sulla gestione degli odori

Saral A., Demir S., Yildiz S. (2009) *Assessment of odorous VOCs released from a main MSW landfill site in Istanbul-Turkey via a modelling approach, Journal of Hazardous Materials vol 168 pp. 338-345*

Sironi S., Capelli L., Centola P., Del Rosso R., Pierucci S (2010) *Odour impact assessment by means of dynamic olfactometry, dispersion modelling and social participation, Atmospheric Environment vol. 44 pp. 354-360*

UNI 10796:2000, Valutazione della dispersione in atmosfera di effluenti aeriformi - Guida ai criteri di selezione dei modelli matematici

U.S. Environmental Protection Agency TANKS (2005) Storage Tank Emissions Calculation Software Version 4.09D, Emission Factor and Inventory Group Emissions, Monitoring, and Analysis Division Office of Air Quality Planning and Standards,

U.S. Environmental Protection Agency (2005) “40 CFR Part 51 Revision to the Guideline on Air Quality Models” Federal Register / Vol. 70, No. 216

U.S. EPA AP-42 (1995) *Volume I, Fifth Edition*

USER’S GUIDE Storage Tank Emissions Calculation Software (1999) *Version 4.0*

September 30,

Wang L., et al. (2006) Comparison of CALPUFF and ISCST3 models for predicting downwind odor and source emission rates Atmospheric Environment Volume 40, Issue 25, pp 4663-4669

Villasenor R. et. Al. (2003): *An air quality emission inventory of offshore operations for the exploration and production of petroleum by the Mexican oil industry, Atmospheric Environment vol. 37 pp. 3713–3729*

CONCLUSIONI

Il presente lavoro di tesi ha portato alla messa a punto di procedure analitiche e modellistiche utili per la caratterizzazione chimica di processi di rilascio, dispersione e rimozione di possibili sversamenti ed emissioni di specie organiche, dalle attività di un impianto di stoccaggio e pompaggio di petroli greggi. Si sono prodotti anche dati analitici su alcune di queste miscele complesse di idrocarburi - che possono presentare composizioni marcatamente diverse in dipendenza dei giacimenti d'origine - utili per la valutazione di possibili impatti ambientali. Si sono realizzate campagne di monitoraggio dell'aria ambiente, al fine di stimare le concentrazioni di ambientali di analiti non normati quali gli idrocarburi alifatici ed al fine di avere riscontri sperimentali per le simulazioni modellistiche su composti normati, quali ad esempio il benzene.

In maggior dettaglio, in considerazione della rilevanza economica ed ambientale degli interventi di risanamento necessari in caso di sversamenti accidentali al suolo, si sono realizzati studi (**Capitolo1**) volti alla caratterizzazione e degradazione di petroli che transitano all'interno degli impianti di stoccaggio di petroli greggi di Trieste. Per poter determinare in quale misura i fenomeni di attenuazione naturale possano pesare sulla selezione di tecnologie di bonifica e/o messa in sicurezza nei casi di contaminazione dei suoli, sono stati quantificati gli asfalteni presenti nei greggi, composti refrattari alla biodegradazione e non volatili; altresì per i vari greggi, si è proceduto alla determinazione qualitativa e quantitativa degli idrocarburi alifatici lineari e ramificati, la cui degradazione è stata poi studiata in esperimenti in condizioni controllate.

Una serie di dieci greggi, provenienti da petroliere che riforniscono il *tank farm*, è stata classificata sulla base della concentrazione di asfalteni, sviluppando un metodo veloce ed economico per la loro quantificazione. Il metodo sviluppato si è dimostrato essere, a fronte dei quantitativi di greggio impiegati, preciso e riproducibile dal punto di vista analitico, economico e sicuro in quanto prevede l'impiego di solventi a più basso impatto ambientale.

La determinazione e quantificazione, mediante l'utilizzo della gascromatografia accoppiata alla spettrometria di massa, degli idrocarburi presenti all'interno delle miscele ha visto l'individuazione, oltre a quella di idrocarburi alifatici lineari e ramificati, di diverse molecole ad elevato peso molecolare e di alcune sostanze quali gli opani, composti saturi policiclici (strutturalmente simili agli steroidi), i quali, vista la loro elevata temperatura di ebollizione e la loro particolare resistenza alla degradazione batterica, si dimostrano essere

eccellenti marcatori di contaminazione da greggi. I rapporti tra idrocarburi degradabili e volatili ed opani, molecole stabili, possono fungere da indicatori di avanzamento dei processi di rimozione della contaminazione.

Per valutare l'efficacia dell'attenuazione naturale su terreni contaminati, si è proceduto ad allestire microcosmi costituiti da recipienti di terreno, adeguatamente omogeneizzato, prelevato dal comprensorio dell'impianto di stoccaggio dei greggi considerato mantenuti in condizioni di temperatura ed umidità controllate; parte dei microcosmi è stata autoclavata per rimuovere il contributo biotico alla degradazione. Tutti i terreni sono stati contaminati artificialmente con petrolio greggio precedentemente caratterizzato. A intervalli di tempo definiti i microcosmi sono stati analizzati, per valutare la rimozione dovuta a processi degradativi spontanei che intervengono nella diminuzione delle concentrazioni delle sostanze contaminanti in natura, ma anche nelle tecniche di bonifica di land-farming e nelle biopile. La rimozione abiotica risulta preponderante e significativa nell'arco dei 70 giorni considerati.

Dai risultati sperimentali conseguiti e dai dati di letteratura, è emersa la necessità di valutare la presenza dei contaminanti negli altri comparti ambientali, ed in particolare in atmosfera; si sono sviluppati metodi analitici e di campionamento in grado di consentire la determinazione qualitativa e quantitativa di sostanze di origine petrolifera presenti nell'aria, non limitando l'attenzione a composti normati quali il benzene. Nell'ambito di questi composti organici volatili (COV), che annoverano anche composti precursori dell'ozono [D. Lgs. 155-2010] non rilevanti per fenomeni di inquinamento locale e non trattati in questo contesto, rientrano anche idrocarburi non aromatici, per i quali non risultano disponibili valutazioni sulle concentrazioni ambientali in prossimità di queste potenziali sorgenti. Le indagini con metodiche di campionamento attivo e passivo (**capitolo 2**), che hanno visto la messa a punto di un sistema di desorbimento termico accoppiato a un sistema GC-MS, hanno permesso di verificare livelli di concentrazione di COV presenti nell'aria, focalizzando l'attenzione sulla miscela BTEX e non evidenziando situazioni critiche nei periodi di campionamento considerati.

Nell'ambito delle emissioni di composti organici in atmosfera attribuite a operazioni dell'impianto di stoccaggio, rientrano fenomeni di natura transitoria, segnalati per la presenza di composti odorigeni, per i quali risulta importante poter mettere in campo campionamenti attivi, in grado di acquisire dettaglio sulla variazione delle concentrazioni ambientali degli inquinanti indagati. Le componenti alifatiche risultano adeguatamente rilevabili.

Per valutare quantitativamente l'eterogeneità del potenziale odorigeno dei diversi petroli greggi si è eseguita una caratterizzazione degli stessi (**capitolo 3**) con i metodi dell'olfattometria dinamica; a seguito di un'estensione della caratterizzazione dei greggi con analisi semi-quantitative sulle componenti organiche solforate e in particolare di solfuri e disolfuri organici (dietil-solfuro, metil-disolfuro, metil-etil-disolfuro e dietil-disolfuro) si sono individuati modelli di regressione che consentono di stimare le concentrazioni d'odore dei greggi sulla base della composizione chimica; la presenza dei composti solforati è sempre determinante.

Le caratterizzazione chimica dei greggi, le analisi di campioni d'aria ambiente, e le correlazioni tra odore e composizione chimica, hanno permesso lo sviluppo (**capitolo 4**) di una catena modellistica basata sul sistema modellistico CALPUFF, che viene alimentato dalle stime delle emissioni dai serbatoi prodotte dal software TANKS; la parametrizzazione degli input di TANKS beneficia, per quanto riguarda la caratterizzazione dei liquidi organici presenti nei serbatoi, dei risultati analitici di caratterizzazione dei greggi prodotti nei capitoli 2 e 3 e dei parametri tecnici costruttivi dei tanks. La catena modellistica può essere impiegata per valutare il contributo delle emissioni di COV dai serbatoi alle concentrazioni ambientali al variare delle condizioni meteorologiche e della tipologia di greggio presente negli stessi. L'applicazione della catena modellistica può essere utilmente impiegata per identificare aree in cui le concentrazioni attese di COV emessi dai serbatoi sono massime e per posizionare di conseguenza sistemi di monitoraggio chimico o nasi elettronici. Un altro impiego di questi strumenti è rappresentato da studi delle relazioni tra potenziali sorgenti emissive e recettori o siti sensibili presenti sul territorio; in questo senso si è esemplificativamente trattata una valutazione di compatibilità, in condizioni meteorologiche reali, tra posizione di potenziali sorgenti mobili a mare e siti in cui sono stati segnalati impatti osmogeni sulla costa.

Indagini chimiche su petroli greggi e matrici ambientali, accanto alle simulazioni modellistiche, come quelle sviluppate in questo lavoro di tesi, rappresentano elementi di un sistema informativo ambientale volto a supportare decisioni adeguate per la gestione di una realtà rilevante come l'impianto di stoccaggio e pompaggio di petroli greggi di Trieste. L'integrazione della base informativa disponibile con ulteriori caratterizzazioni olfattometriche, dettagli sulla meteorologia di microscala, affinamenti modellistici sulle dinamiche ambientali delle possibili emissioni, può costituire un pilastro su cui fondare la comunicazione tra imprese di estrema rilevanza, come quelle petrolifere e la popolazione dei territori che ne ospitano le infrastrutture.