POLITECNICO DI MILANO

Misura degli odori: review dei metodi

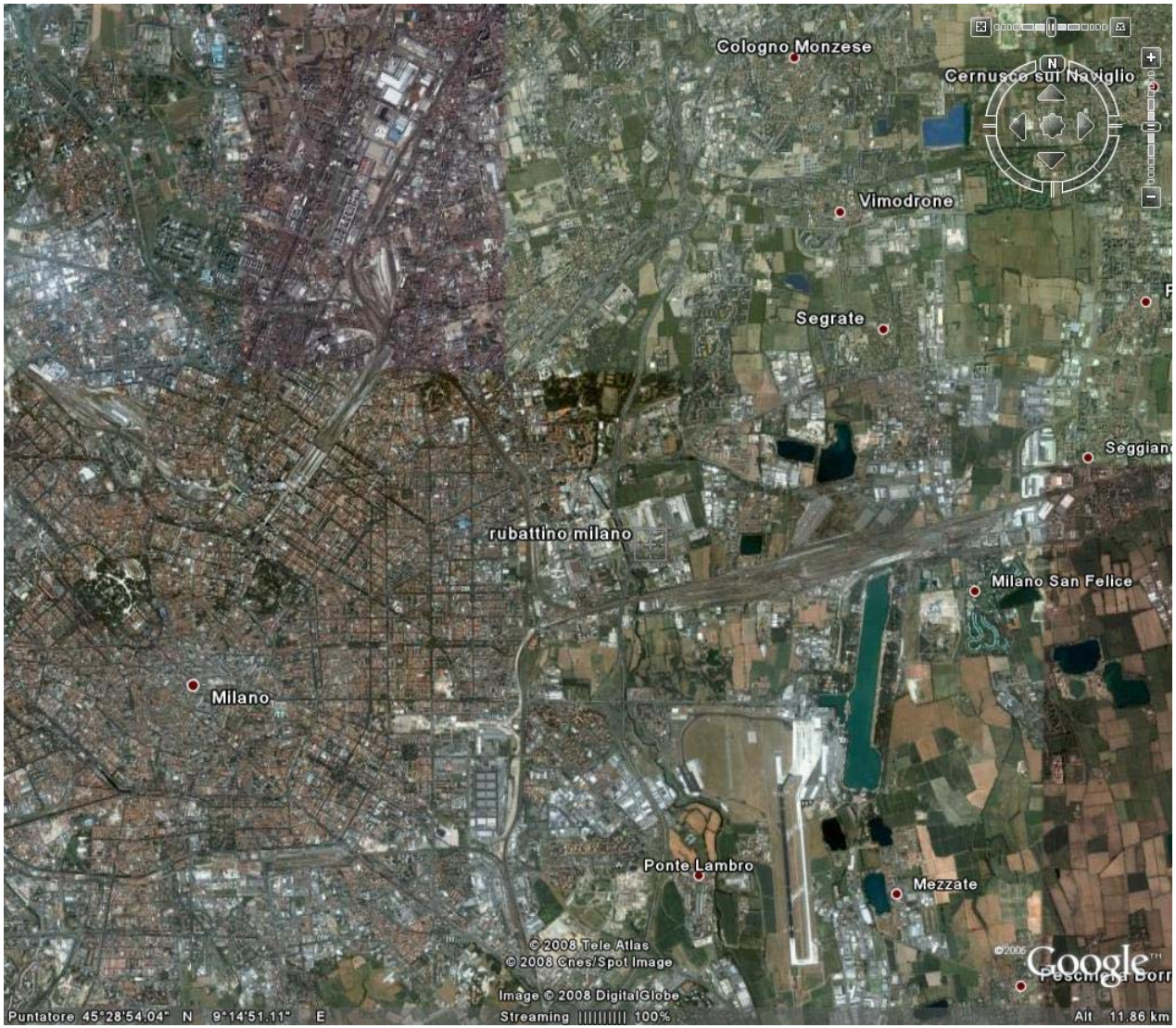
Selena Sironi

Associate Professor
Dip. Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "G. Natta« Politecnico di Milano
tel. +39 02 2399 3292
Mob. +39 3388473061
Selena.sironi@polimi.it

Odore e realtà industriali

Sempre più spesso delle realtà industriali odorigene sono ubicate in zone urbanizzate.

Sebbene i composti odorigeni non siano spesso tossici o nocivi, è stato dimostrato che l'esposizione agli odori può avere effetti indesiderati sull' equilibrio psico-fisico di una persona ed influire negativamente sui suoi comportamenti



Unità di misura dell'odore

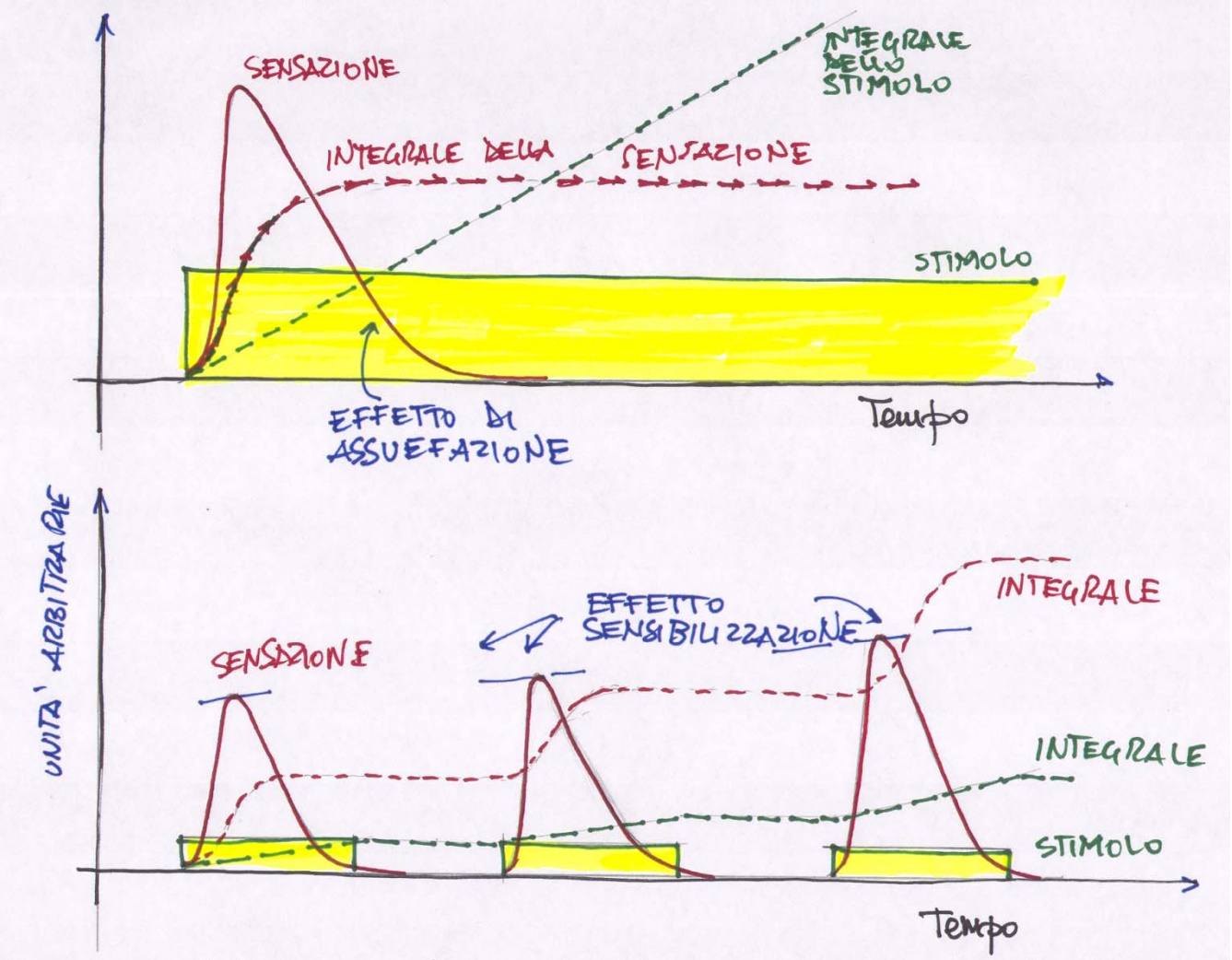
X ⟶ Concentrazione (si sente/non si sente)

Y ⟶ Intensità (debole/forte)

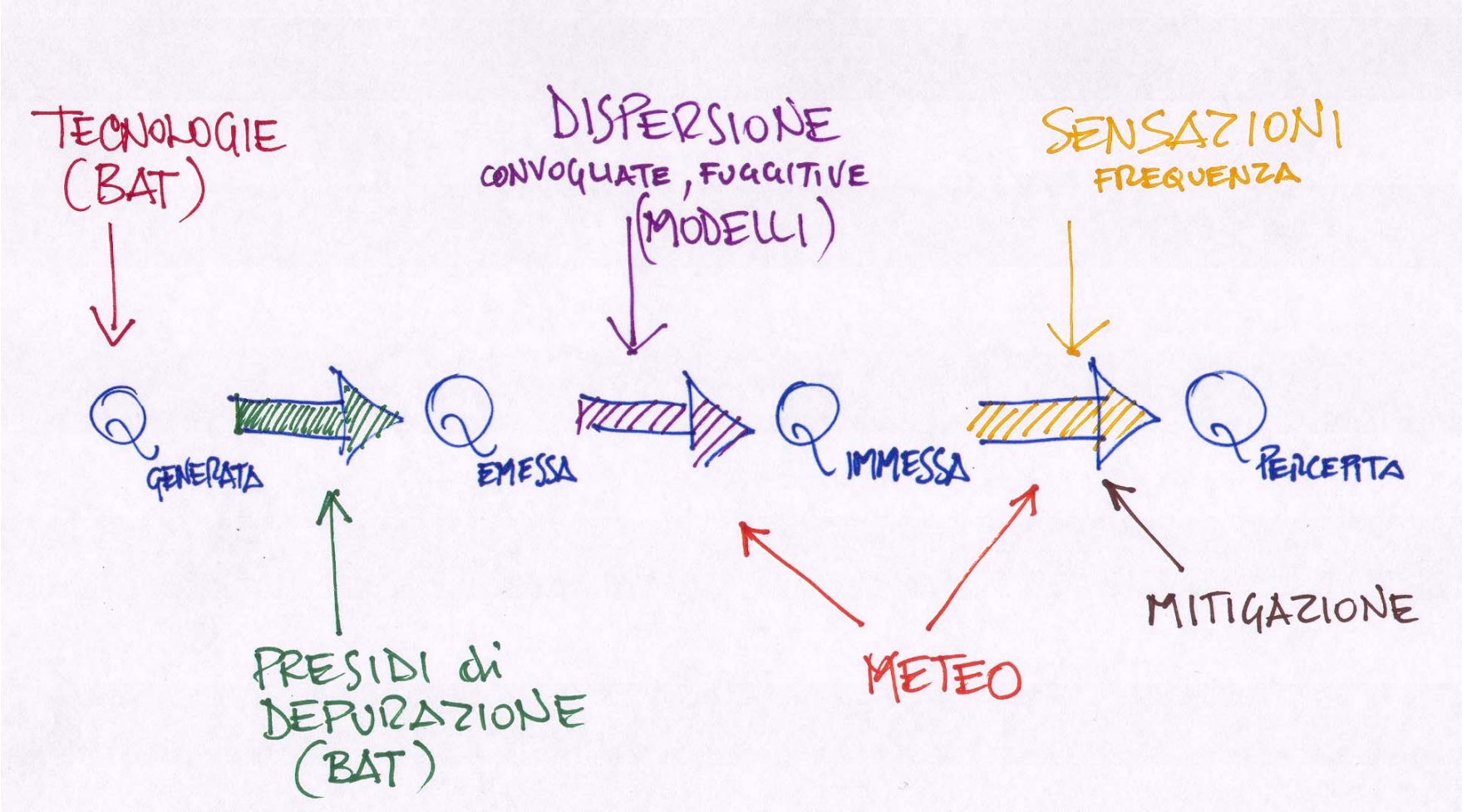
Z ⟶ Tono edonico (gradevole/sgradevole)

W ⟶ Qualità (definizione della classe-sa di...)

Sensazione e stimolo



Portata odorigena



Perché monitorare le emissioni

Controllo delle emissioni (rispetto delle prescrizioni)

Monitoraggio del processo e individuazione di criticità

Analisi dell'efficienza dei sistemi di abbattimento

Determinazione di impatto olfattivo

Metodiche di misura

Tecniche analitiche: analisi chimiche (GC-MS)

Identificazione e quantificazione degli inquinanti atmosferici in alcuni punti critici all'interno e all'esterno dell'impianto

Tecniche sensoriali: olfattometria dinamica (EN 13725:2003)

Determinazione della concentrazione di odore in ouE/m3, che rappresenta il numero di diluizioni con aria neutra necessarie per portare un campione odorigeno alla concentrazione di soglia olfattiva

Tecniche senso-strumentali: naso elettronico

Analisi ripetuta dell'aria ambiente ai confini dell'impianto e/o presso specifici ricettori: classificazione qualitativa dell'aria analizzata (attribuzione ad una specifica classe olfattiva) e stima della concentrazione di odore

Il campionamento

- Individuazione di tutte le potenziali fonti di odore

- Ottenimento di campioni rappresentativi della reale molestia olfattiva

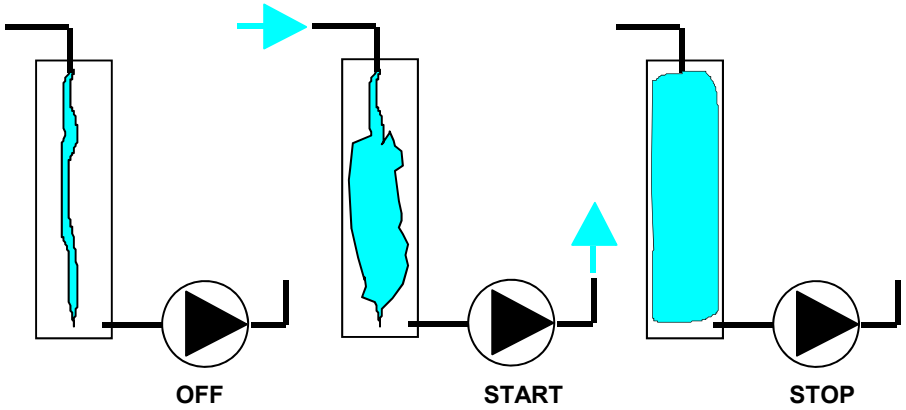
- Accorgimenti per non alterare le caratteristiche odorigene dell'aeriforme campionato

Tecniche di campionamento diverse in funzione del tipo di sorgente monitorata:

- Sorgenti puntiformi
- Sorgenti areali
  - con flusso indotto (e.g. biofiltri)
  - senza flusso indotto (e.g. vasche)

Campionamento da sorgenti puntiformi

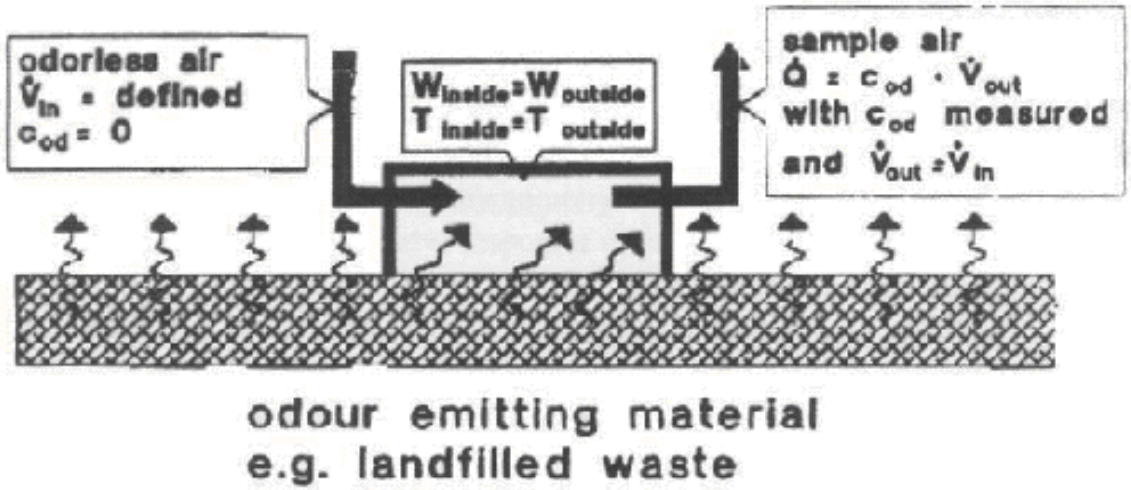
Prelievi da condotti o camini



Campionamento da sorgenti areali con flusso

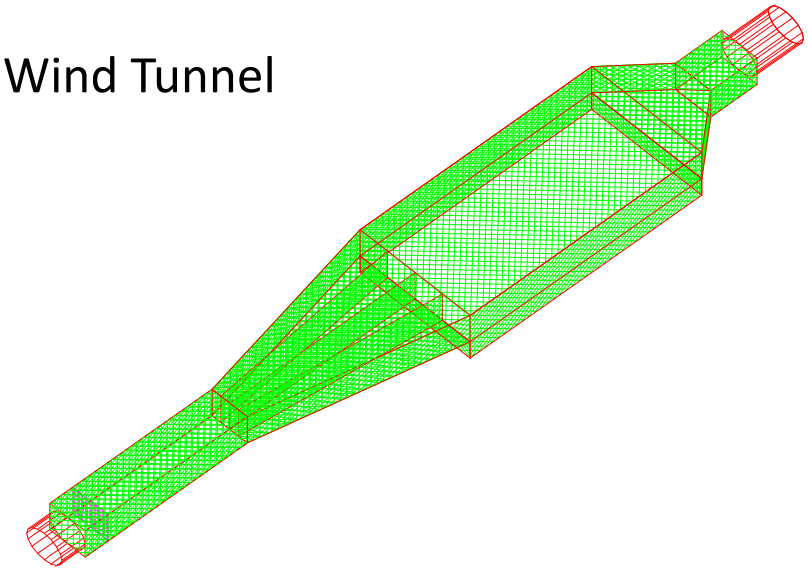
Isolamento di una porzione della superficie per mezzo di una cappa statica

Campionamento da sorgenti areali prive di flusso



- Metodi a cappa:
- Simulazione dell'effetto del vento sulla superficie da campionare

- Wind Tunnel



OER per sorgenti puntuali

Per quanto riguarda i camini, e più in generale per tutte le sorgenti emissive puntuali, ai fini di una valutazione delle emissioni odorigene non è sufficiente considerare unicamente il valore di concentrazione di odore, bensì è necessario fare riferimento alla portata di odore (OER – Odour Emission Rate), calcolata come prodotto fra la concentrazione di odore e la portata di aria emessa attraverso il camino, ed espressa in unità odorimetriche al secondo (ouE/s).

SOER per sorgenti no-flow (prive di flusso)

Il flusso specifico di odore (SOER – Specific Odour Emission Rate) è una grandezza che, nel caso di una sorgente areale senza flusso indotto, indica le unità odorimetriche emesse per unità di tempo e di superficie. Tale parametro, espresso in unità odorimetriche per metro quadrato e per secondo (ouE/s/m2) è calcolato moltiplicando il valore di concentrazione di odore per la portata di aria neutra introdotta nella cappa dinamica utilizzata per il campionamento, e successivamente dividendo per l'area di base della cappa stessa:

$$SOER = \frac{c_{od} \cdot Q_{aria}}{A_{base,WT}}$$

SOER per sorgenti no-flow (prive di flusso)

La concentrazione di odore all'uscita della cappa, ossia la quantità di sostanze odorigene che passano dalla fase liquida alla fase gas per effetto della corrente di aria inviata nella cappa (convezione forzata) è funzione della velocità della corrente stessa sul pelo libero della superficie liquida.

Più precisamente, considerando che il trasferimento di materia dalla fase liquida alla fase gas avviene secondo le leggi della teoria dello strato limite di Prandtl, è possibile calcolare che la concentrazione di odore è proporzionale all'inverso della radice della velocità:

$$c_{od} \propto \frac{1}{\sqrt{v}} = v^{-\frac{1}{2}}$$

OER per sorgenti no-flow (prive di flusso)

Il flusso specifico di odore è quindi anch'esso funzione della velocità dell'aria inviata sotto cappa, ed in particolare esso è proporzionale alla radice della velocità stessa:

$$SOER \propto v^{\frac{1}{2}}$$

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

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

L’analisi chimica

Arricchimento o preconcentrazione del campione

Trasferimento degli analiti intrappolati allo strumento di analisi

Separazione dei diversi componenti presenti

Analisi qualitativa e quantitativa degli stessi

Pre-concentrazione del campione

Assorbimento con reagenti chimici o soluzioni di lavaggio

Adsorbimento su substrati solidi ad elevata area superficiale:

- Materiale a base di carbone attivo
- Materiali polimerici
- Silice, allumina, o allumino-silicati

Condensazione a basse temperature mediante tecniche di congelamento

Desorbimento

Calore

Solventi

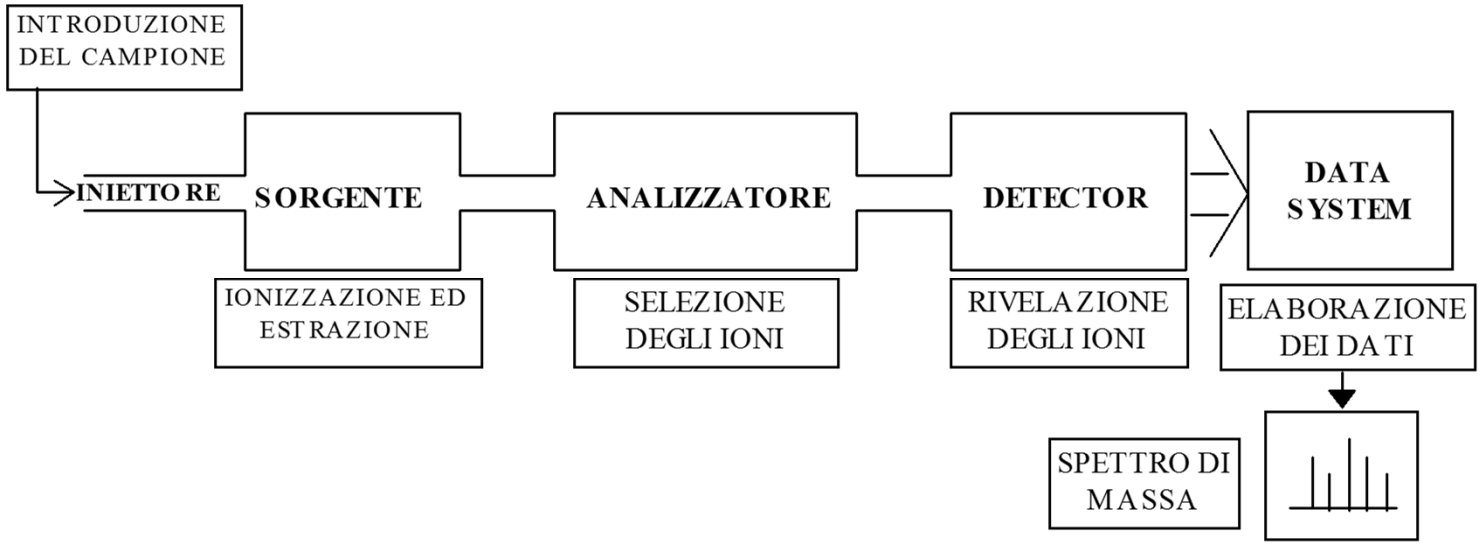
Strippaggio

La separazione degli analiti

Gas cromatrografia:

Elevata efficienza

Facilmente abbinabile ad una tecnica di identificazione (spettrometria di massa)



Maturità della tecnica

Vantaggi:

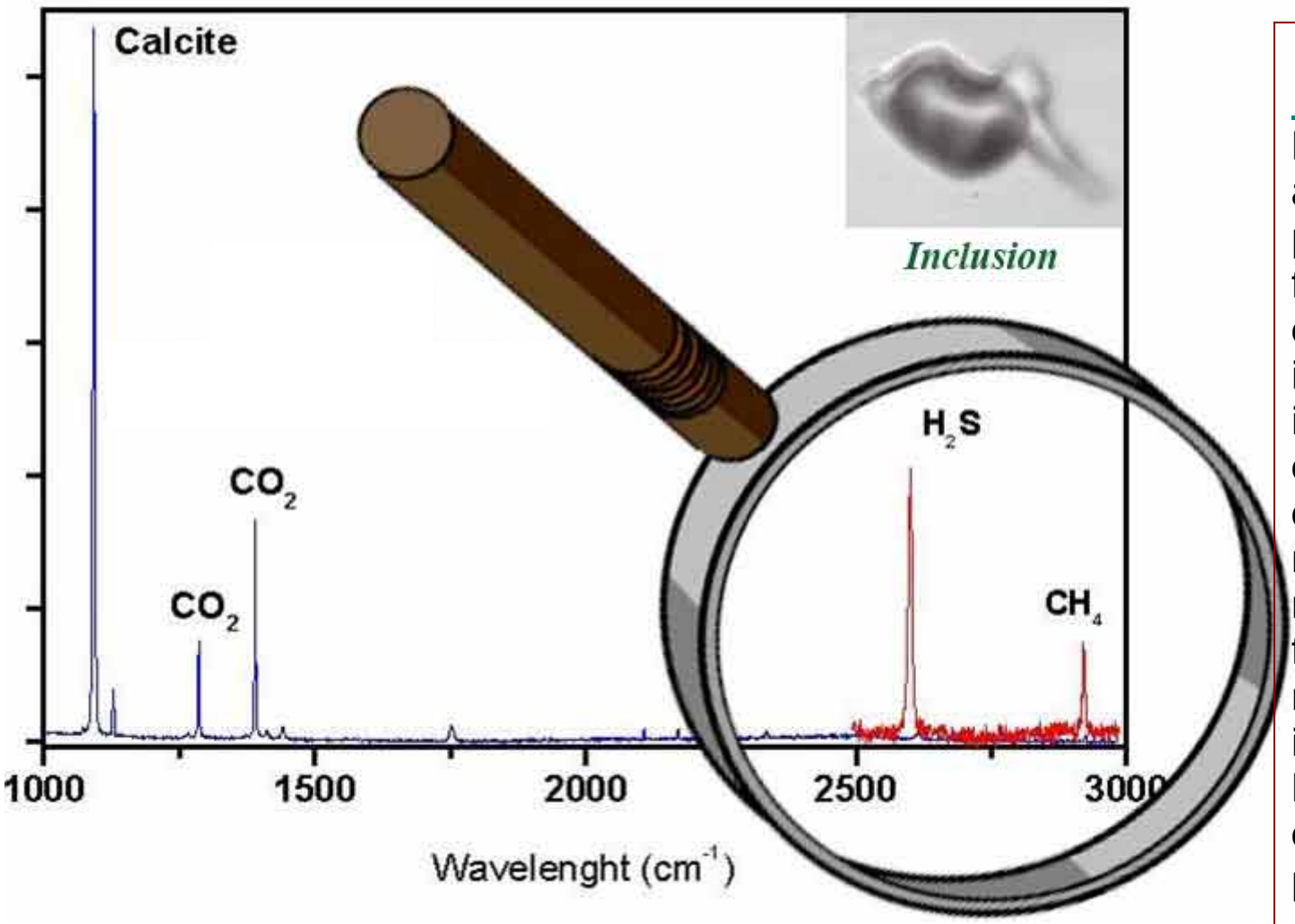
tecnica consolidata, oggettiva, ripetibile, accurata

Svantaggi:

difficoltà di correlare composizione analitica ad un dato olfattometricamente significativo

- molteplicità di analiti a basse concentrazioni
- ampi intervalli di valori di soglia dell'odore
- effetti di sinergia e mascheramento

La quantificazione dell' odore



ODORE

L'odore particolare che alcuni tipi di marmo presentano alla frattura sembra che sia dovuto ad H_2S intrappolato in inclusioni di fluidi, come suggeriscono osservazioni al microscopio e al microraman. Nella foto a fianco è riportata una tipica inclusione contenente H_2S, individuata in un campione di marmo proveniente da Naxos.

La quantificazione dell'odore con l'analisi chimica

Per valutare il reale disturbo causato dalle emissioni di odore, ed fissare dei limiti legislativi, è necessario **quantificare l'odore**.

Tipo di attività produttiva	Natura degli odori
Industria chimica	Variabile, spesso dovuta a acido solfidrico, ammoniaca, cloro, acido cloridrico, solventi e composti aromatici, mercaptani, idrocarburi
Tessile	Ammine, formaldeide, solventi
Macelli	Acido solfidrico, mercaptani, composti ammoniacali (ammine, ammoniaca), aldeidi, acidi grassi
Porcilaie	Acido solfidrico, mercaptani, ammoniaca, aldeidi, acidi grassi (propionico, butirrico), alcoli
Cartiere	Acido solfidrico, mercaptani, dimetilsolfuri, dietilsolfuro, terpeni
Concerie	Acido solfidrico, composti ammoniacali (ammine, ammoniaca), solventi

Questa tecnica si è dimostrata valida nella determinazione delle caratteristiche odorigene delle sostanze pure, ma è di scarsa utilità nella valutazione della sensazione olfattiva provocata da miscele più complesse.

L’olfattometria dinamica (EN 13725)

Si riferisce direttamente alla sensazione provocata da un odore in un panel selezionato di persone con olfatto standardizzato da una specifica normativa.

La Normativa Europea EN 13725 ha standardizzato le procedure e i metodi di analisi contribuendo a fare dell’olfattometria dinamica un metodo di misura affidabile e consolidato.

In questo modo l’olfattometria dinamica ha permesso l’introduzione del concetto di concentrazione di odore, e la definizione della sua unità di misura: l’unità olfattometrica al metro cubo (ouE/m3).

Parametri di controllo - analisi olfattometrica

Durante l'analisi dei campioni in camera olfattometrica occorre tenere sotto controllo i seguenti parametri:

Temperatura

Ricambi/ora

Insonorizzazione

Regole di comportamento del panel

L’analisi olfattometrica: cosa serve?

1. Olfattometro (diluitore)

metodo scelta forzata o metodica si no

2. Panel di persone scelte e testate periodicamente

La tecnica sensoriale consente di misurare la **concentrazione di odore di un campione odorigeno** (numero di diluizioni con aria neutra necessarie per portare il campione alla concentrazione di soglia olfattiva) per diluizioni successive.

La concentrazione di odore si riferisce direttamente alla sensazione provocata da un odore in un **panel selezionato di esaminatori con olfatto standardizzato** ed è espressa in **unità odorimetriche al metro cubo (ou_E/m^3)**.

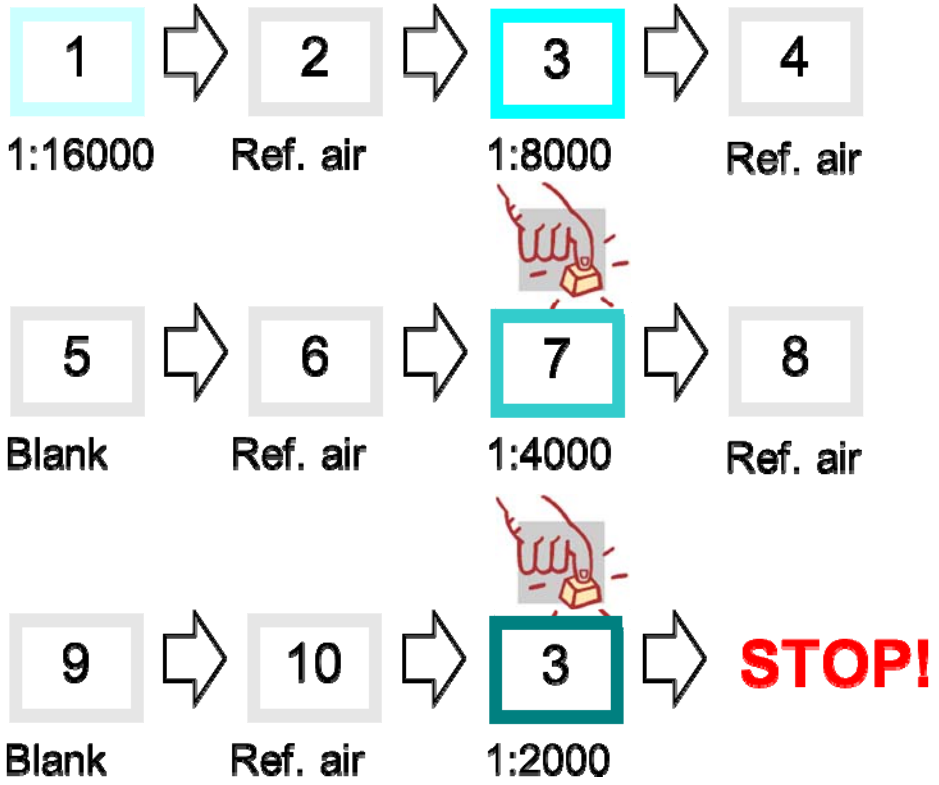
Olfattometro e camera olfattometrica

Principio della misura olfattometrica

Aria osmogena campionata passa attraverso unità di prediluizione e flussimetri e viene miscelata con aria neutra

Diluizione iniziale sufficientemente elevata da garantire la non rilevabilità del campione

Ad ogni giro la diluizione del campione diminuisce aumentando la concentrazione della miscela



Risultato della misura olfattometrica

Data della misura : 4/9/01
Sorgente emissiva : ingresso post-combustore
Campione : C8

Note:

	Riconoscimento			Primo screening						Secondo screening					
				Soglia=Zite			DZ			Soglia=Zite			DZ		
	Round			Round			Round			Round			Round		
Panelist	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	4000	8000	16000	5657	11314	22627	-1,8	1,1	2,2	5657	11314	22627	-2,3	-1,1	1,8
2	8000	8000	16000	11314	11314	22627	1,1	1,1	2,2	11314	11314	22627	-1,1	-1,1	1,8
3	8000	8000	4000	11314	11314	5657	1,1	1,1	-1,8	11314	11314	5657	-1,1	-1,1	-2,3
4	4000	8000	16000	5657	11314	22627	-1,8	1,1	2,2	5657	11314	22627	-2,3	-1,1	1,8
5	1000	1000	2000	1414	1414	2828	-7,1	-7,1	-3,6						
6	16000	8000	8000	22627	11314	11314	2,2	1,1	1,1	22627	11314	11314	1,8	-1,1	-1,1
7	16000	16000	16000	22627	22627	22627	2,2	2,2	2,2	22627	22627	22627	1,8	1,8	1,8
8	8000	8000	8000	11314	11314	11314	1,1	1,1	1,1	11314	11314	11314	-1,1	-1,1	-1,1

MEDIA Zite= 10.079 **MEDIA Zite= 12.911**

Maturità della tecnica

Vantaggi:

Standardizzazione della metodica (EN 13725:2003) anche se in prossima revisione

Oggettiva la sensazione olfattiva dandole un numero

Svantaggi:

Incertezza di misura più elevata cfr analisi chimica

Ripetibilità del dato più bassa cfr analisi chimica

OER per sorgenti puntuali

Per quanto riguarda i camini, e più in generale per tutte le sorgenti emissive puntuali, ai fini di una valutazione delle emissioni odorigene non è sufficiente considerare unicamente il valore di concentrazione di odore, bensì è necessario fare riferimento alla portata di odore (OER – Odour Emission Rate), calcolata come prodotto fra la concentrazione di odore e la portata di aria emessa attraverso il camino, ed espressa in unità odorimetriche al secondo (ou_E/s).

$$OER = c_{od} \cdot Q_{aria}$$

OER per sorgenti areali prive di flusso indotto

Nel caso delle sorgenti areali senza flusso indotto, la grandezza che consente di valutare le emissioni di odore è calcolata come prodotto fra il flusso specifico di odore (SOER) e la superficie della sorgente.

Nel caso in cui si valuti l'emissione di una vasca di trattamento delle acque o di un cumulo di materiale, come superficie emissiva si considera la superficie della vasca o del cumulo stesso.

$$SOER = \frac{c_{od} \cdot Q_{aria}}{A_{base,WT}}$$

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

Uniformazione dei parametri: la revisione della EN13725

Metodologie sensoriali e parametri in corso di allineamento:

Fase di campionamento

1.Dispositivi di prelievo per superfici areali prive di flusso (geometria e flusso da inviare sotto cappa flux, wind), e per sorgenti fugitive (uso di modelli, prove empiriche con fumogeni)

2. Bags di prelievo (diffusione attraverso film polimerici)

3.Tempo di campionamento (qualche secondo o mezz'ora?)

4.Logica di campionamento (per sorgenti estese)

Fase di analisi

1.Larga incertezza di misura (ring test nazionali e internazionali, introduzione di standard di riferimento a diversi livelli di diluizione, introduzione di nuovi standard)

2.Olfattometri scelta forzata o metodo si/no. Robustezza del dato finale: 4 o 8 esaminatori?

L'approccio modellistico per la valutazione di impatto olfattivo

- Molte normative si basano su un approccio modellistico, al fine di valutare l'impatto dell'odore sulla popolazione
  - Regione Lombardia: DGR 15 febbraio 2012 – n. IX/3018
    "*Dovranno essere redatte delle mappe di impatto dove devono essere riportati i valori di concentrazione orarie di picco di odore al 98° percentile su base annuale, così come risultanti dalla simulazione a 1, 3 e 5 ou_E/m^3*"
  - UK: IPPC - Horizontal Guidance for Odour Part 1 – Regulation and Permitting (2002)
    I limiti di concentrazione di odore al 98° percentile sono fissati a 1.5 ou_E/m^3, 3.0 ou_E/m^3 o 6.0 ou_E/m^3, nel caso rispettivamente di tipologie industriali ad "elevato", "medio" o "basso" potenziale di molestia
  - Francia: JORF du 22 Avril 2008 (per impianti di compostaggio):
    La concentrazione di odore imputabile all'impianto, valutata entro un raggio di 3000 m dai confini dell'impianto stesso, non deve superare il limite di 5 ou_E/m^3 per più di 175 ore all'anno, corrispondenti ad una frequenza del 2% (98° percentile)

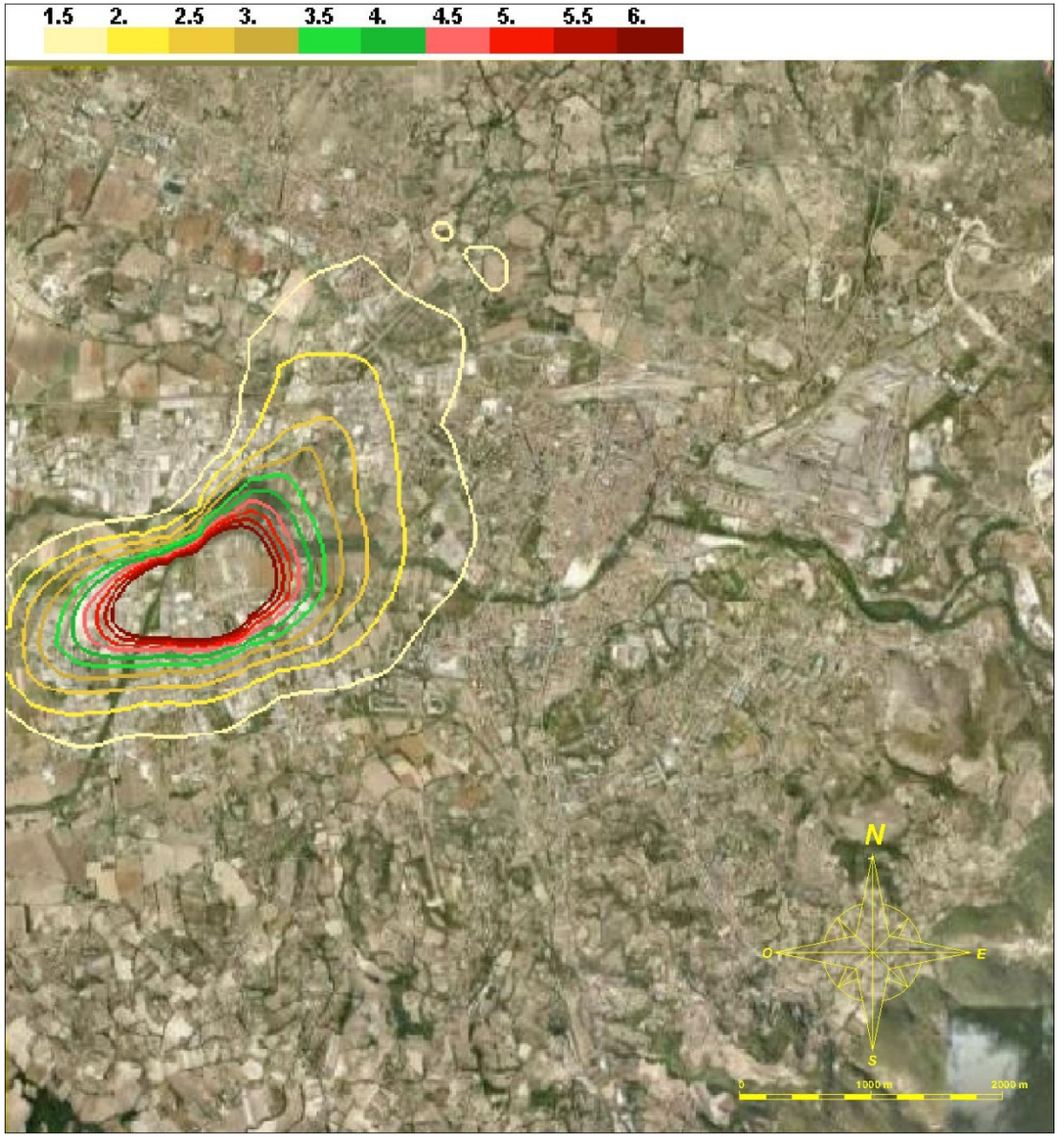
Simulazione della dispersione

- Modelli utilizzabili: modelli a PUFF non stazionari
- Dati di input:
  - Dati emissivi, derivati da indagini olfattometriche (portata di odore, espressa in ou_E/s)
  - Dati orografici: griglia 8km x 8km, con un punto ogni 200 m (40 x 40 = 1600 recettori)
  - Dati meteorologici: registrati dalla stazione meteo situata sul tetto della scuola in via Camporeali

Parametro meteorologico	Tipo di elaborazione	Unità di misura	Periodo
Temperatura dell'aria	media su 10 min	°C	dal 01/01/2008 al 31/12/2008
Velocità del vento	media su 15 min	m/s	
Direzione del vento	prevalente su 15 min	gradi sessagesimali	
Radiazione solare globale	media su 1 h	kJ/m^2	
Umidità relativa dell'aria	media su 1 h	%	
Precipitazione	totale su 10 min	mm	

Mappa del 98° percentile delle concentrazioni di picco di odore

- Scala:
  1.5 - 6 ou_E/m^3

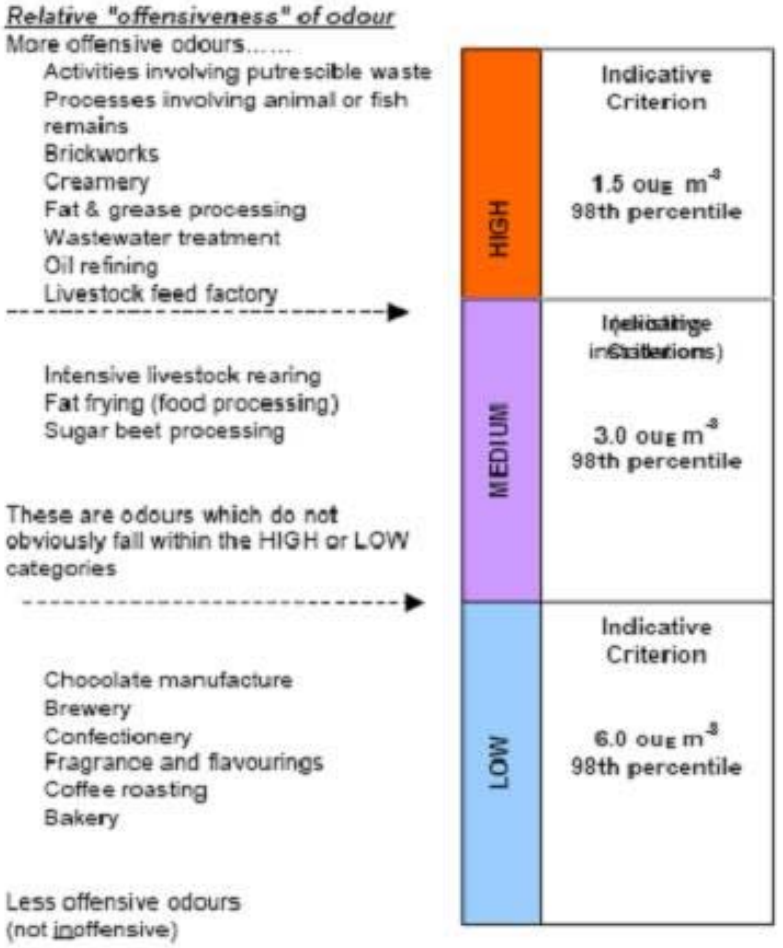


Rappresentazione dei risultati

- Per ciascuno dei recettori (1600) per ogni ora del dominio di tempo della simulazione (8784), CALPUFF calcola i valori di concentrazione di odore sul territorio, che sono poi moltiplicati per il ***peak-to-mean ratio* (2.3???),** così da ottenere le concentrazioni di picco di odore

- Dalla matrice delle concentrazioni al suolo, per ogni ora del dominio di tempo e per ogni recettore, vengono estratti i valori corrispondenti al 98° percentile.

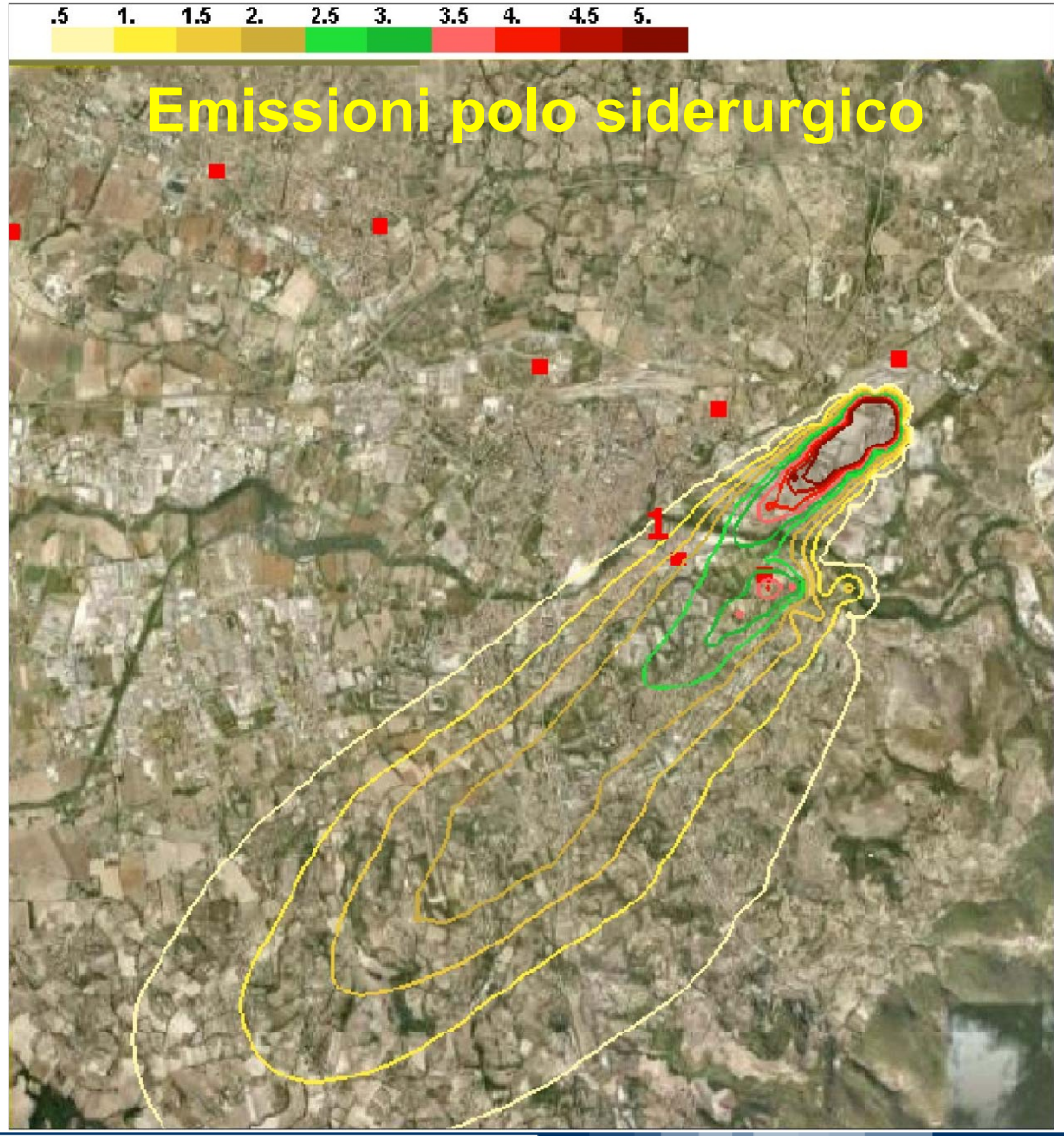
- La concentrazione di odore al 98° percentile è il valore percepito per il 2% delle ore in un anno. Ad esempio, se presso un dato recettore il 98° percentile delle concentrazioni orarie è di 3 ou_E/m^3, significa che la concentrazione di picco di odore presso quel recettore è inferiore a 3 ou_E/m^3 per il 98% delle ore nell'anno considerato



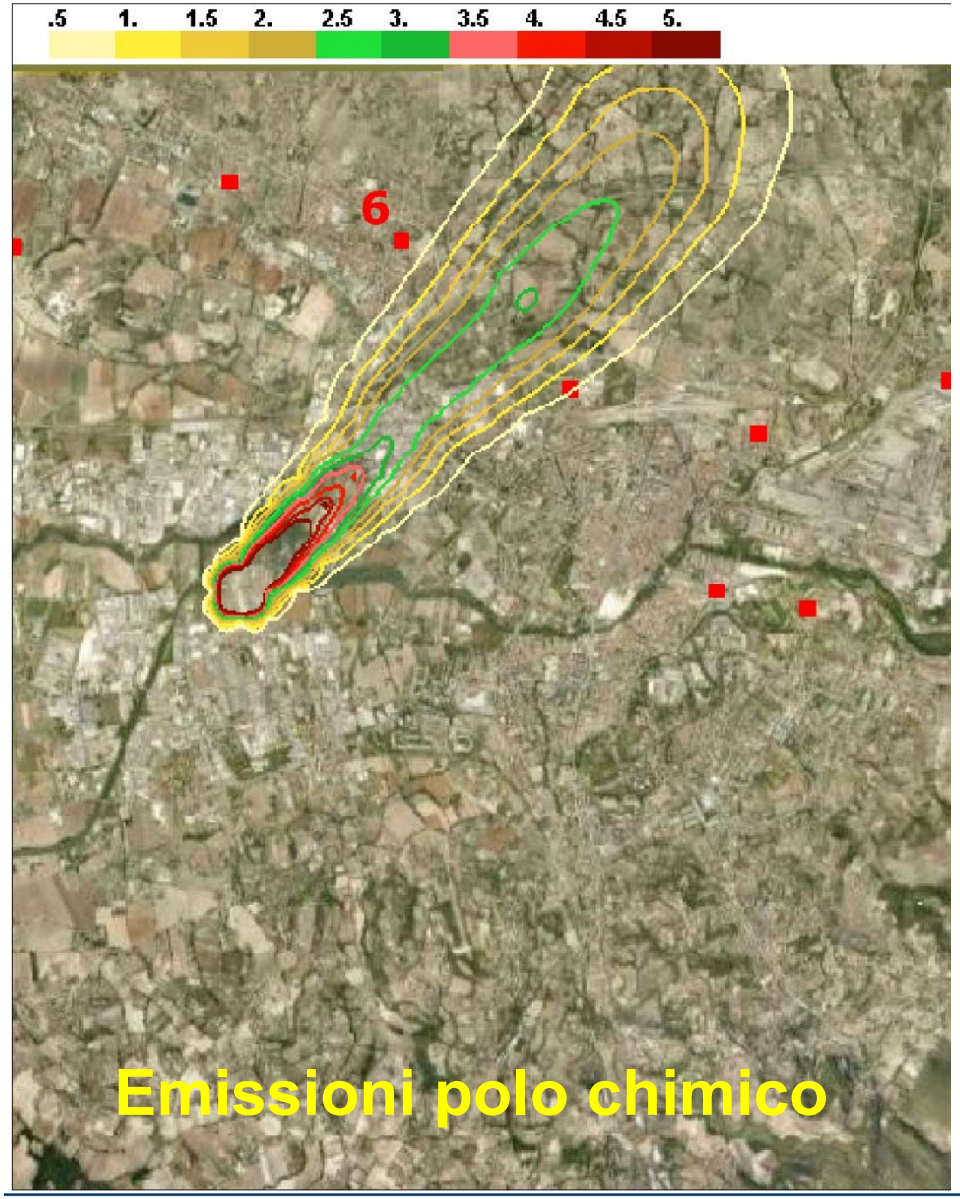
Validazione del modello

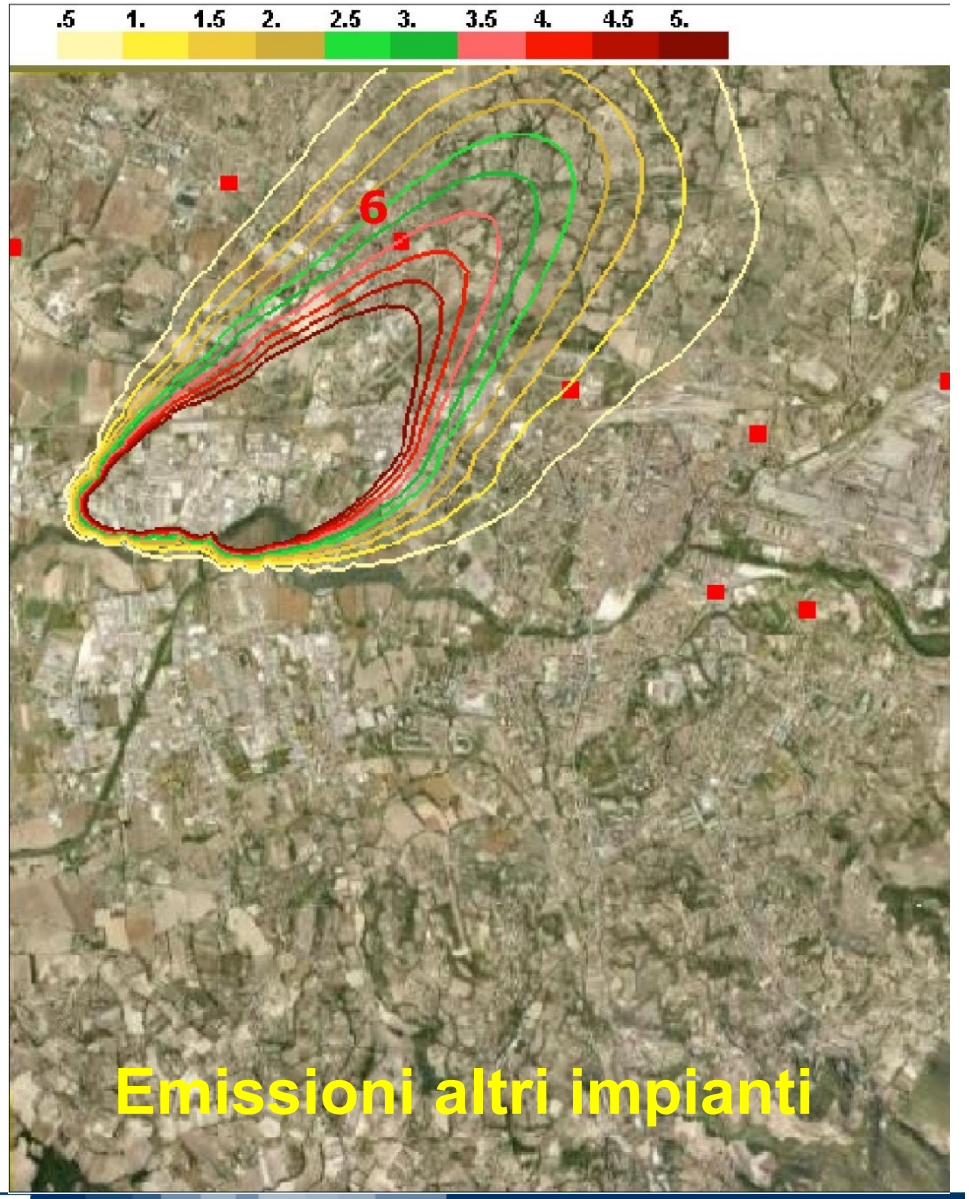
- Presenza di congruenza tra risultato del modello e segnalazione di odore sul territorio in momenti specifici
- Uso di tracciante analitico per la verifica alle immissioni della presenza del composto
- Field sul campo

Segnalazione n. 1: 15/01/2008 ore 11.00



Segnalazione n. 6: 26/06/2008 ore 22.00

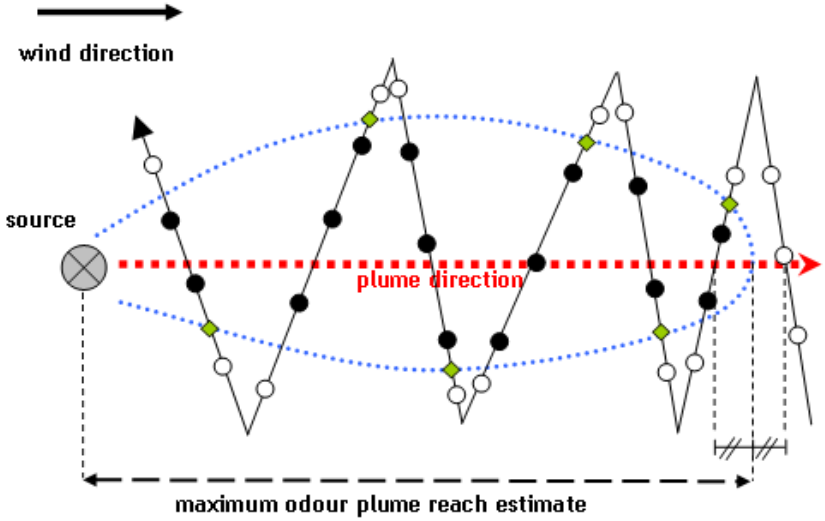




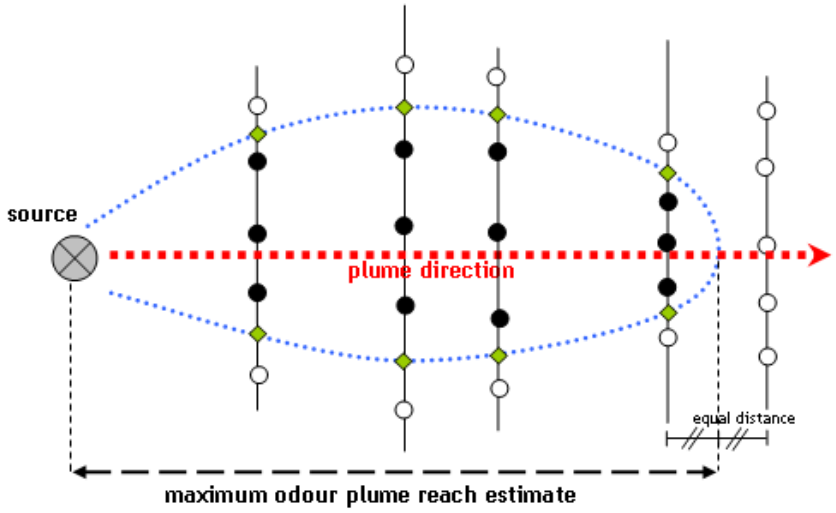
Field Inspection → the Plume Method

Determinazione dell'estensione del plume usando un panel di esaminatori per la determinazione della presenza o assenza di odore sottovento alla sorgente

Dynamic

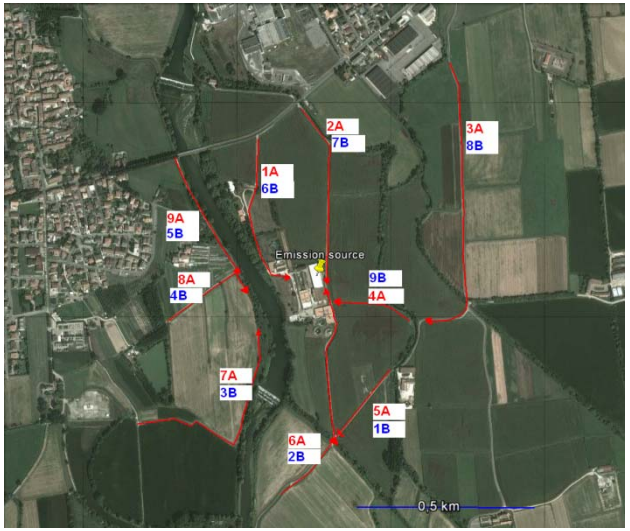


Static

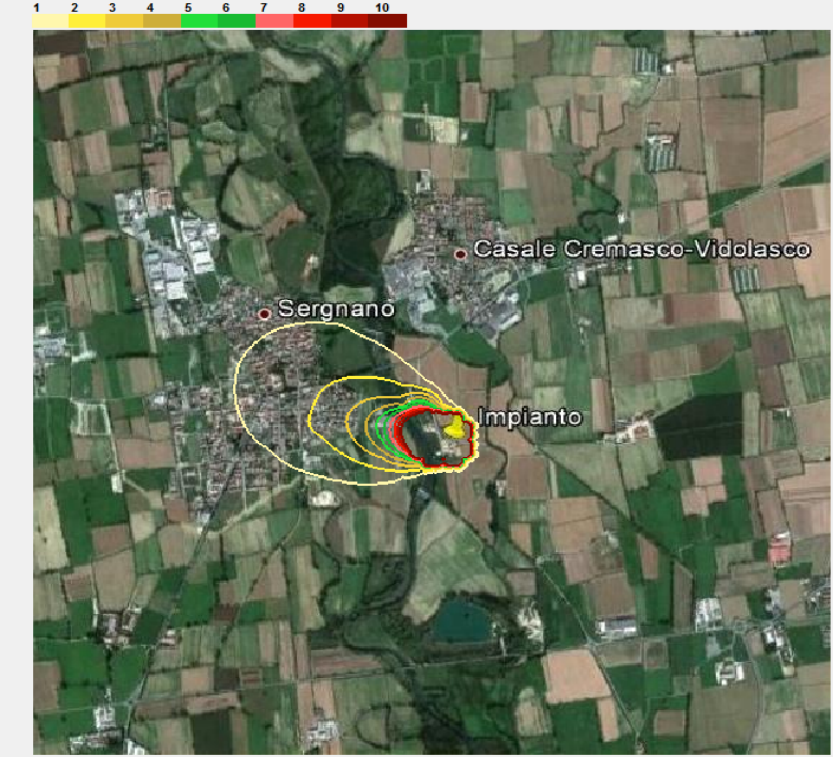


Field inspection

Le field inspection devono avvenire in giornate diverse, con condizioni meterologiche differenti.



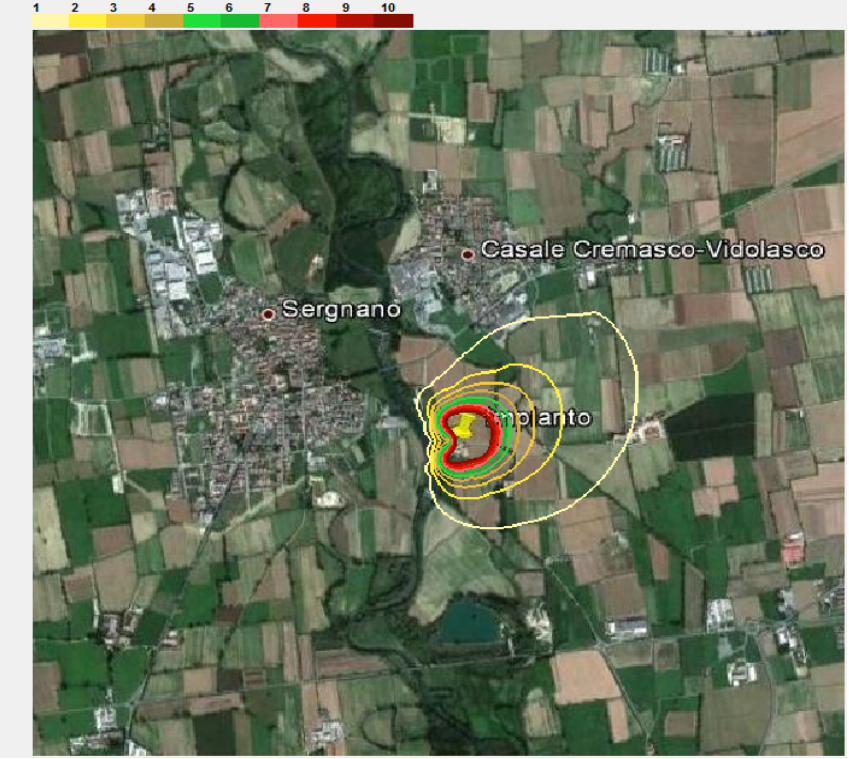
Obtained results → first day



Dispersion model results

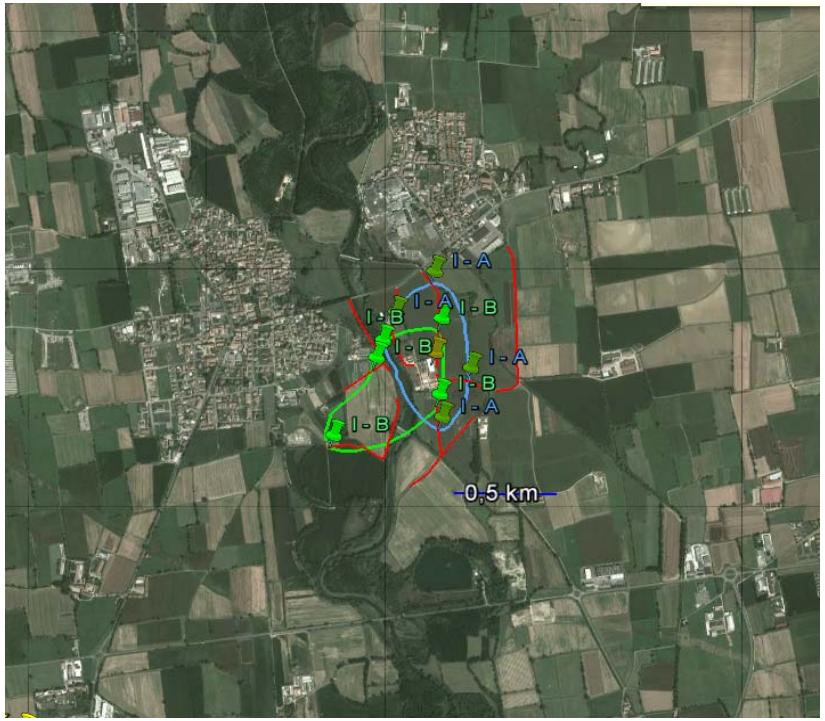
Field inspection results

Comparazione tra risultati del modello e risultati con field inspection



Dispersion model results

Field inspection results



Criticità dell'approccio modellistico

- Sorgenti diffuse, difficilmente modellabili per la difficoltà di stimare una portata emessa (ad es. capannoni non aspirati, serbatoi, cassoni, ecc.)

- Emissioni variabili nel tempo (ad es. fonderie, produzione asfalti, lavorazioni discontinue o "a campagna", ecc.)
- Presenza di più impianti sul territorio, per cui la valutazione dell'impatto olfattivo sul cittadino dovrebbe tenere conto delle diverse sorgenti, non necessariamente additive

Valutazione di impatto presso i ricettori

- Necessità di “svincolarsi” dalla caratterizzazione delle sorgenti

Determinazione diretta (strumentale) dell’impatto olfattivo presso i ricettori

NASO ELETTRONICO

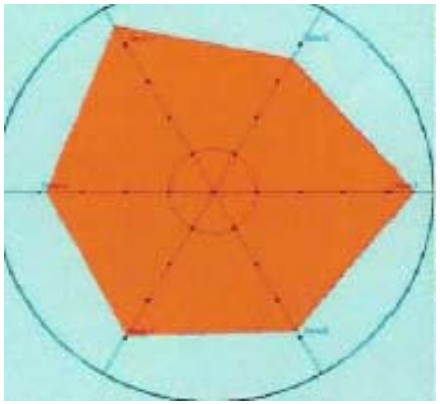
- Possibilità di impiegare lo strumento per la validazione del modello

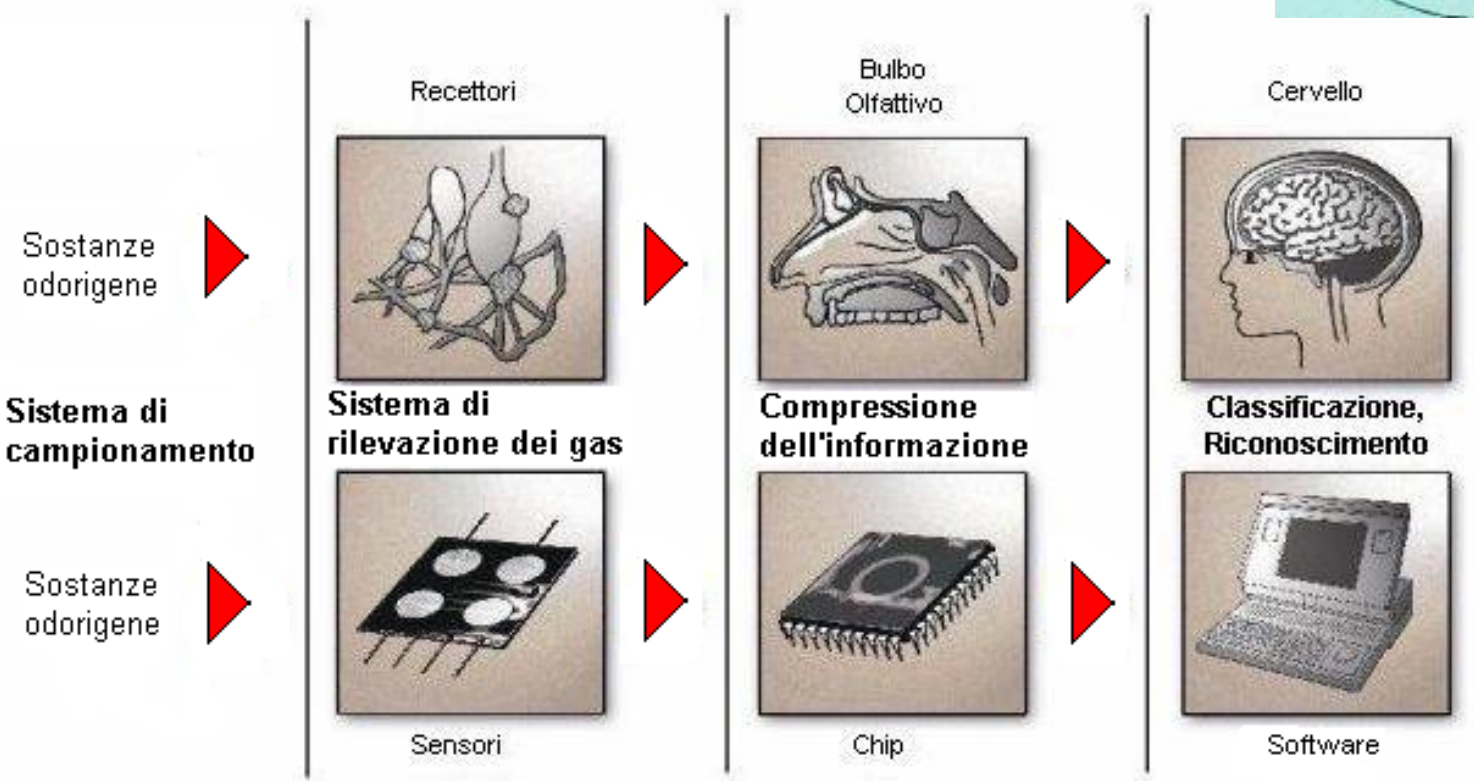
(NO ANALISI OLFATTOMETRICHE IN IMMISSIONE!!!)

Il naso elettronico

Definizione:

“An instrument which comprises an array of electronic chemical sensors with partial specificity and an appropriate pattern recognition (PR) system, capable of recognizing simple or complex odours” (Gardner & Bartlett, 1994)

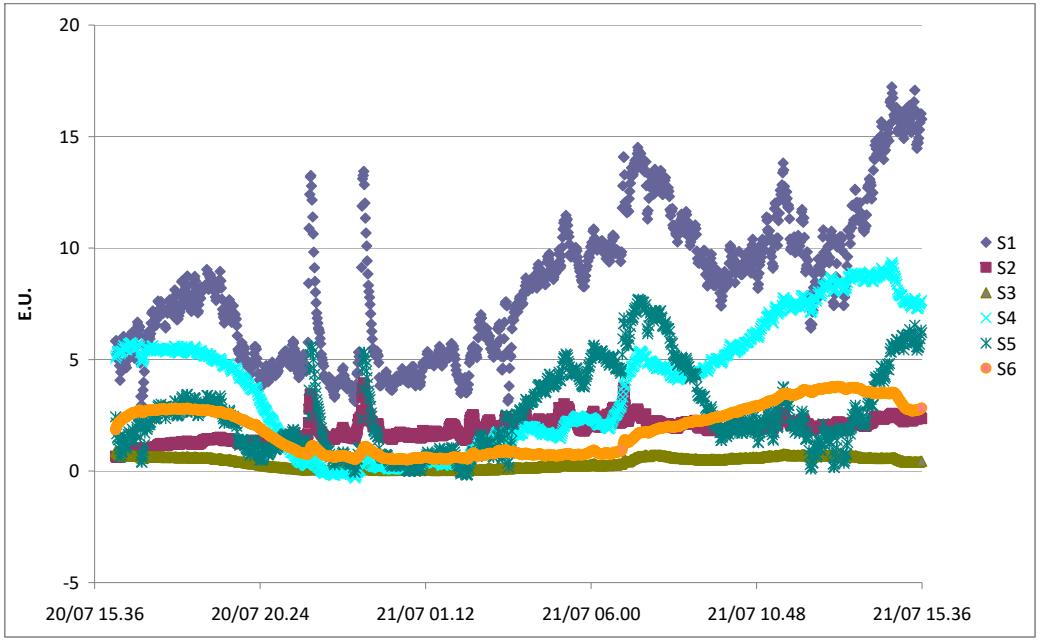




Naso elettronico per la determinazione di impatto olfattivo sul campo: Obiettivi

Obiettivi:

- Analisi in continuo dell'aria ambiente presso il ricettore
- Rilevazione della presenza di odore
- Riconoscimento/classificazione dell'odore



22/07/2010	04:31	22/07/2010 04.31	AIR
22/07/2010	04:41	22/07/2010 04.41	biofiltro
22/07/2010	04:51	22/07/2010 04.51	biofiltro
22/07/2010	05:02	22/07/2010 05.02	AIR
22/07/2010	05:12	22/07/2010 05.12	AIR
22/07/2010	05:22	22/07/2010 05.22	AIR
22/07/2010	05:32	22/07/2010 05.32	biofiltro
22/07/2010	05:42	22/07/2010 05.42	AIR
22/07/2010	05:52	22/07/2010 05.52	AIR
22/07/2010	06:02	22/07/2010 06.02	biofiltro
22/07/2010	06:12	22/07/2010 06.12	biofiltro
22/07/2010	06:22	22/07/2010 06.22	biofiltro
22/07/2010	06:32	22/07/2010 06.32	biofiltro
22/07/2010	06:42	22/07/2010 06.42	biofiltro
22/07/2010	06:52	22/07/2010 06.52	avanfossa
22/07/2010	07:02	22/07/2010 07.02	compost
22/07/2010	07:12	22/07/2010 07.12	AIR
22/07/2010	07:22	22/07/2010 07.22	AIR
22/07/2010	07:32	22/07/2010 07.32	AIR

Determinazione dell'impatto olfattivo

Naso elettronico per la determinazione di impatto olfattivo sul campo: Requisiti tecnici

Criticità:

- Analisi in continuo
  - → Risposte affidabili e ripetibili nel tempo (pb drift sensori etc)
- Odori diluiti (impiego in immissione)
  - → Sensori con elevata sensibilità
- Condizioni atmosferiche variabili (impiego in esterno)
  - → Gestione / compensazione delle variazioni di temperatura e umidità

↓

Sviluppo di strumenti specifici per applicazione ambientale

Lacune normative e criteri di accettabilità

Qualità aria	Numero misure	% Misure
Aria neutra	1205	91.4%
Trattamento reflui	112	8.5%
Trattamento fanghi	2	0.2%

- L'impatto olfattivo è determinato come percentuale di tempo in cui è stata rilevata la presenza di odore rispetto alla durata totale del monitoraggio

Come stabilire dei criteri di accettabilita'?

- Riferimento alla linea guida tedesca "GIRL - Geruchsimmission-Richtlinie" sulle immissioni di odore, che stabilisce il limite di accettabilità di "ore di odore" all'anno che possono essere percepite dalla popolazione limitrofa:
  - 10% per zona residenziale o mista
  - 15% per zona industriale o agricola

Naso elettronico per la determinazione di impatto olfattivo: PRO e CONTRO

PRO:

- **Determinazione diretta** della presenza/assenza di odore presso il ricettore
- **Effetto "psicologico" positivo** sulla popolazione
- Valido strumento di gestione grazie all'**identificazione della principale sorgente di odore**
- **Discriminazione della provenienza dell'odore** nel caso di presenza di più impianti sul territorio

CONTRO:

- Determinazione di impatto sulla base della **frequenza degli eventi odorigeni**, **non** della loro **intensità**
- **Assenza di una normativa di riferimento** per la valutazione dei risultati del monitoraggio
- **Strumento complesso**: necessità della **definizione di procedure** precise per l'impiego dello strumento (**addestramento e elaborazione dati**)

Altre applicazioni…

- Strumento di validazione dei modelli di dispersione, anche tramite confronto con segnalazioni di percezione di odori da parte della popolazione
- Naso elettronico in emissione per la misura in continuo della concentrazione di odore : possibilità di utilizzare i valori di output dello strumento come dati di input per la modellazione di emissioni variabili nel tempo
- Valutazione in tempo reale dell'efficienza di abbattimento dei presidi ambientali
- Controllo di processo