Dipartimento di Ingegneria Civile
Università degli Studi di Salerno

SEED
Sanitary Environmental
Engineering Division

SPONGE
Sustainability Protection ON Global Environment

## INNOVAZIONE TECNOLOGICA, SVILUPPO NORMATIVO E CARATTERIZZAZIONE SU TEMATICHE ODORIGENE

# LE EMISSIONI ODORIGENE: CARATTERIZZAZIONE, CAMPIONAMENTO E TECNOLOGIE DI MISURA

**Vincenzo BELGIORNO**

Assemini, 12 dicembre 2018

# Sanitary Environmental Engineering Division

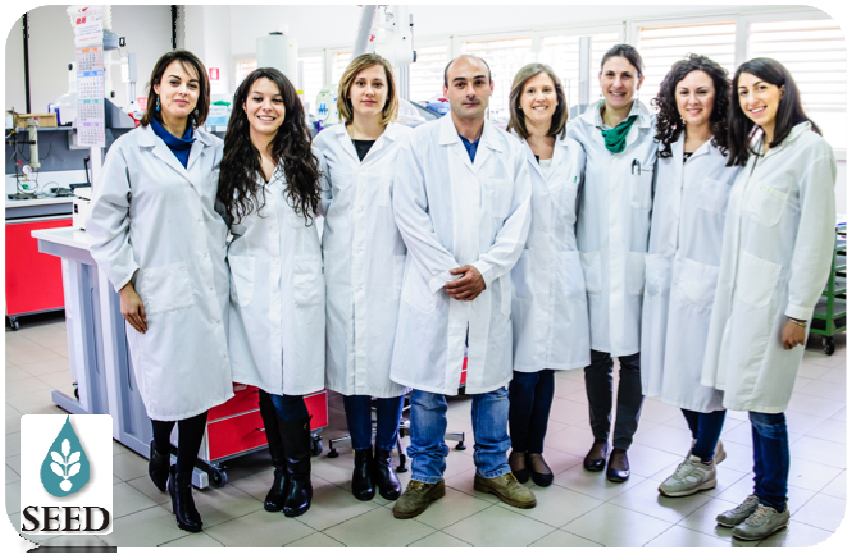



| N | Università | Voto |
|---|---|---|
| 1 | **Salerno** | **96/100** |
| 2 | Milano Politecnico | 95/100 |
| 3 | Roma La Sapienza | 93/100 |
| 4 | Padova | 53/100 |
| 5 | Napoli Federico II | 49/100 |
| 6 | Torino Politecnico | 43/100 |

# SEED Centro di Ricerca (UniSA)







# Attrezzature












# Attrezzature



















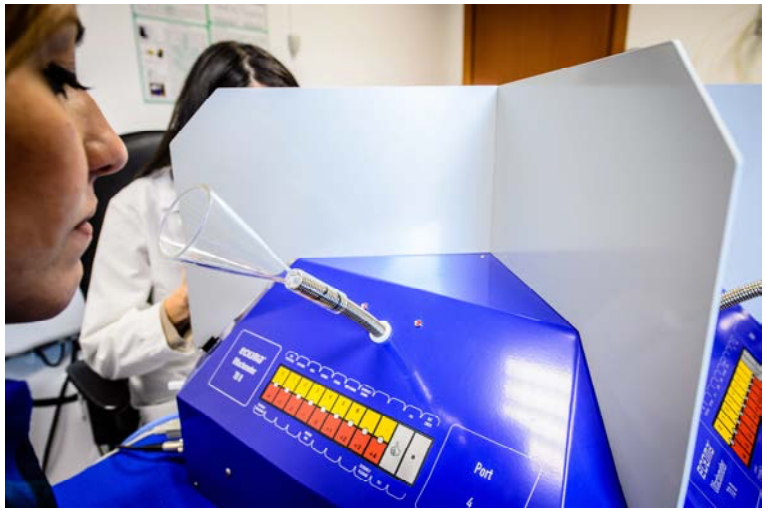



# Il Laboratorio Olfattometrico









# ... gli odori ?






PATRICK
Süskind
Il profumo
Romanzo
«Colui che domina gli odori
domina il cuore degli uomini.»
Un best seller mondiale
TEA

# ... gli odori ?



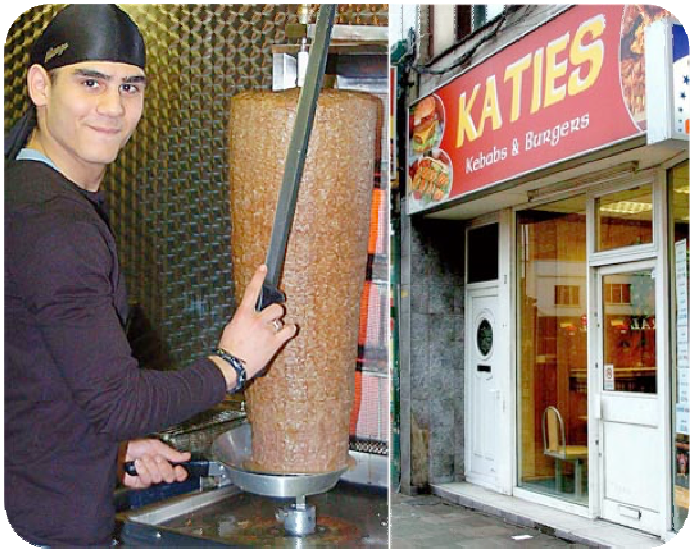






# ... gli odori ?






# ... gli odori ?



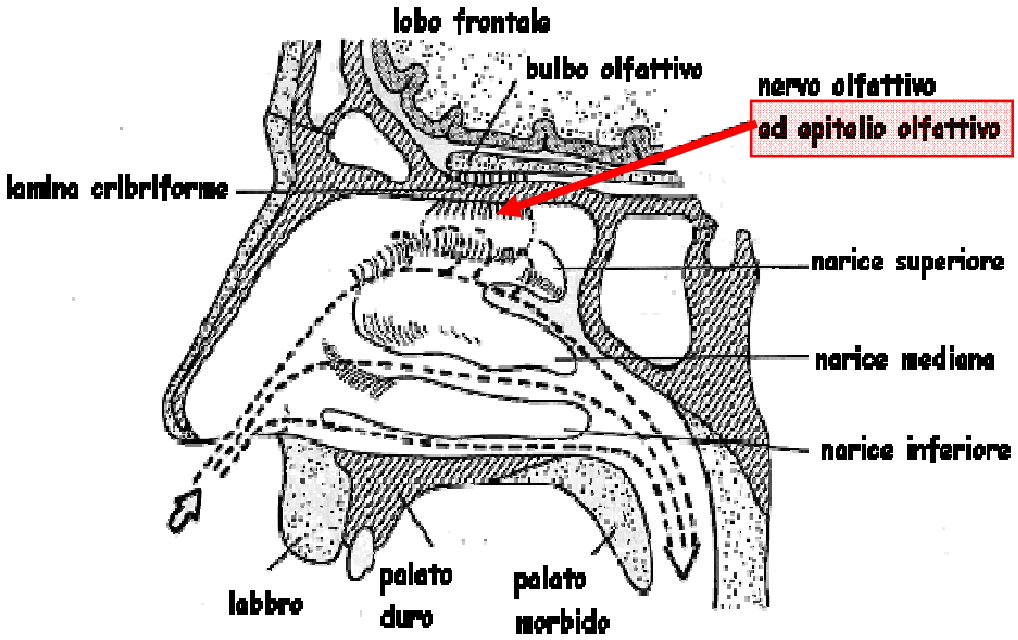




# Conseguenze del “cattivo”odore



# Gli Odori



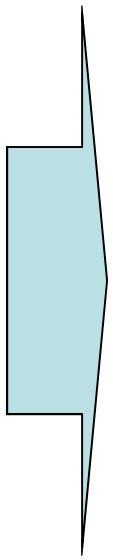

## Proprietà

- devono essere ***piccole*** (< 300 Dalton) e ***volatili***, per raggiungere la parte superiore delle cavità nasali ed essere adsorbite dalla superficie della mucosa;
- devono essere sufficientemente ***idrosolubili*** per disciogliersi nello strato di muco e permearlo fino a raggiungere i recettori;
- devono essere sufficientemente ***liposolubili*** per entrare in contatto con la membrana delle ciglia olfattive e dare origine al meccanismo di trasduzione.

# Parametri di caratterizzazione

- Concentrazione

- Intensità
- Tono edonico
- Qualità



Soglia

# Parametri di caratterizzazione

- Concentrazione

**- è il parametro principale per connotare un odore;**

**- la sua unità di misura è funzione del metodo di quantificazione.**

***OU/m³***

*1 OU/m³ è, per definizione, la concentrazione alla soglia di percezione, ossia il 50% della popolazione, annusando quel campione, percepisce un odore.*

***ppm, mg/m³***

$$\frac{mg}{m^3} = ppm \cdot \frac{PM}{24{,}056}$$

peso molecolare in grammi della sostanza

volume dell'aria normalizzato a 20°C e 101,3KPa

# Parametri di caratterizzazione

- Intensità

- **esprime la "forza" dell'odore, così come percepita dall'uomo;**

- **viene valutata sulla base di scale di giudizio con riferimento a una equivalente sensazione odorosa di n-butanolo a concentrazione nota.**

| Intensità di odore | Punteggio |
|---|---|
| Impercettibile | 0 |
| Appena percettibile | 1 |
| Debole | 2 |
| Distinto | 3 |
| Forte | 4 |
| Molto forte | 5 |
| Intollerabilmente forte | 6 |

# Parametri di caratterizzazione

## •Intensità

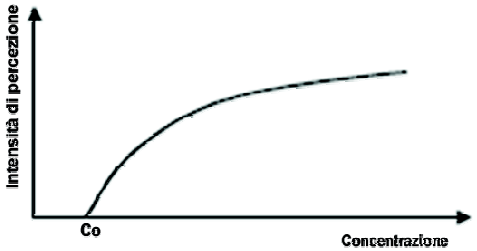
- sono state individuate delle relazioni sperimentali tra intensità e concentrazione di odore di tipo non lineari

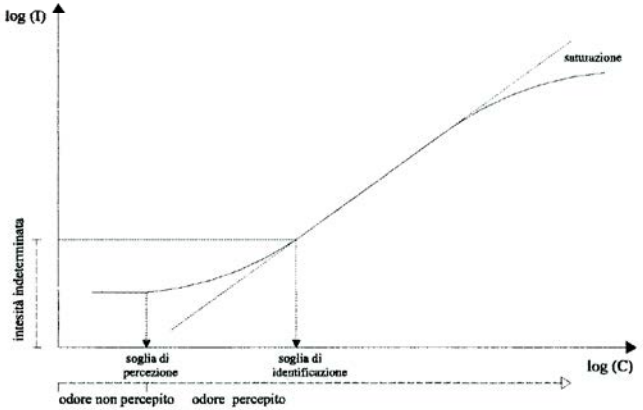
**L'utilità** della valutazione della relazione intensità-concentrazione nel controllo degli odori ***sta nella possibilità di stimare la entità di riduzione dell'intensità di odore che si può ottenere*** con ***sistemi di abbattimento*** o ***in conseguenza della diluizione*** dovuta alla dispersione atmosferica.

### Weber-Fechner

$$i = k_W * \log (C-C_0)$$

dove:
I = intensità percepita;
$k_W$ = costante di Weber-Fechner;
C = concentrazione di odore;
$C_0$ = concentrazione soglia (OT).




### Stevens

$$i = k_S * (C-C_0)^n$$

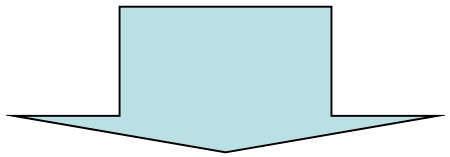
dove:
n = coefficiente di Stevens (0,1 - 1), funzione delle proprietà di diluizione;
$k_S$ = costante di Stevens, funzione della sostanza;
$C_0$ = concentrazione soglia (OT).

Miscele odorose che presentano una **pendenza elevata** della retta intensità-concentrazione (su grafico logaritmico) hanno un **odore** che diventa **rapidamente intenso al crescere della concentrazione**. Per contro odori con una bassa pendenza della retta sono meno suscettibili a sparire per diluizione. **La pendenza della retta è una misura della pervasività dell'odore**

# Parametri di caratterizzazione

- Tono edonico

- **è riferito alla sensazione piacevole o spiacevole che si ricava da un odore (sgradevolezza);**
- **esprime una misura dell'accettabilità;**
- **viene valutato su scale di giudizio**



*è il parametro che risente maggiormente della soggettività dell'individuo*

| Tono edonico | Punteggio |
|---|---|
| *Nessun fastidio* | *0* |
| *Fastidio molto leggero* | *1* |
| *Fastidio leggero* | *2* |
| *Fastidio distinto* | *3* |
| *Fastidio serio* | *4* |
| *Fastidio molto serio* | *5* |
| *Fastidio intollerabile* | *6* |

# Parametri di caratterizzazione

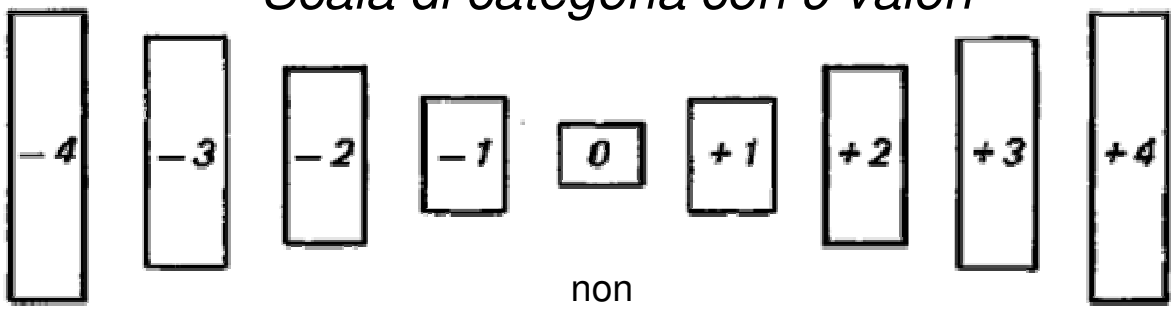
- Tono edonico

***Determinazione***

**VDI 3882 – parte II**

**EN 13725:2003**

*Scala di categoria con 9 valori*




estremamente sgradevole

non piacevole ne sgradevole

estremamente piacevole

*15 esaminatori* selezionati sulla base di 2 sostanze standard
***GUAIACOLO*** e ***VANILLINA***

# Parametri di caratterizzazione

- Qualità

- **definisce il carattere specifico proprio dell'odore;**

- **è data dalla sua somiglianza ad un odore ben noto all'esperienza comune.**

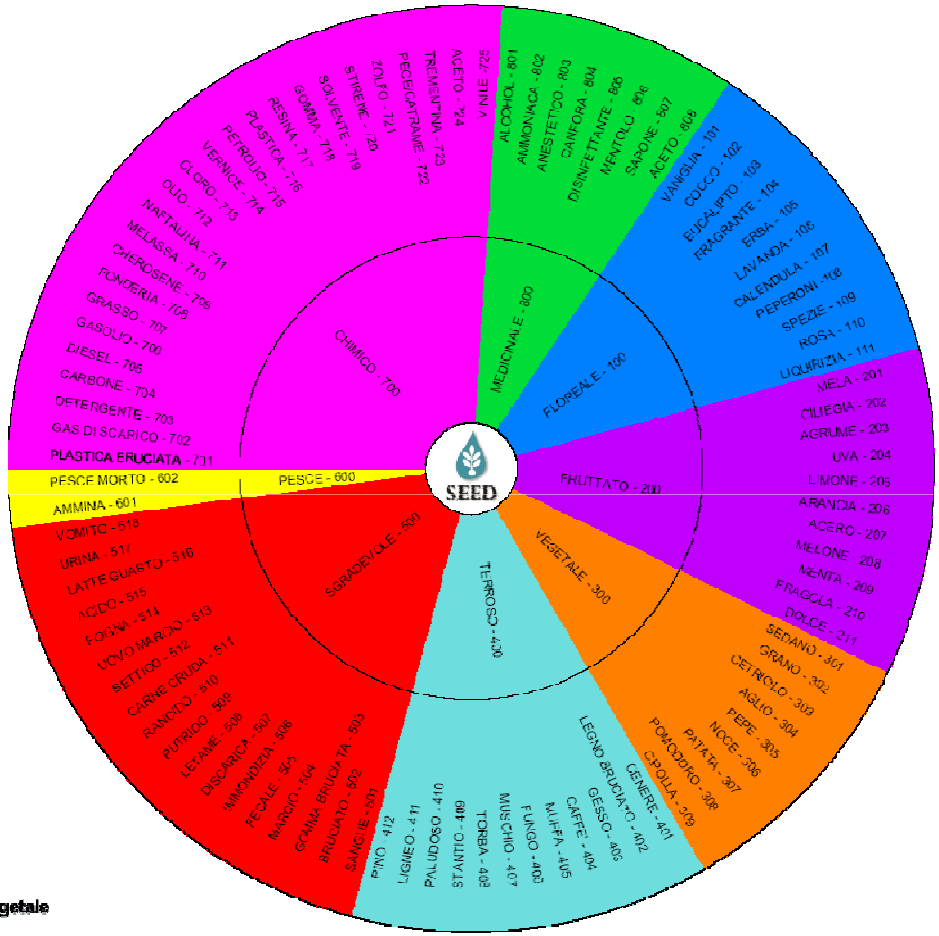
L'***identificazione*** della qualità ***è utile quando***, presentandosi una situazione di molestia olfattiva in un sito sul quale numerose sorgenti industriali hanno un impatto potenziale, ***è necessario risalire a quale di esse è potenzialmente più responsabile*** della molestia.

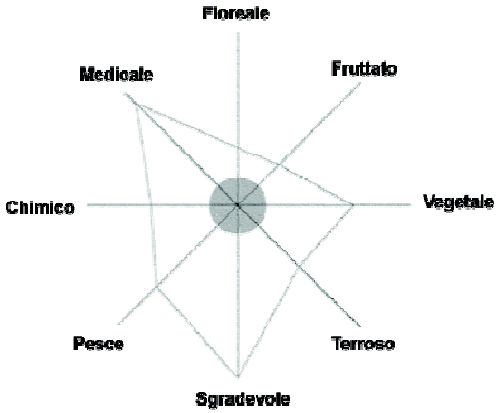
| *SOSTANZA* | *DESCRITTORI* |
|---|---|
| Acetaldeide | *dolce* |
| Acetone | *dolce, pungente* |
| Acido acetico | *pungente* |
| Acido butirrico | *dolce, sudore* |
| Acido valerianico | *dolce, sudore, formaggio* |
| Acido solfidrico | *uova marce* |
| Allil-mercaptano | *aglio* |
| Ammoniaca | *pungente, ammoniacale* |
| Anidride solforosa | *zolfo, pungente* |
| Benzene | *solvente* |

# Parametri di caratterizzazione

- Qualità

## La Ruota degli Odori



# Parametri di caratterizzazione

- **Soglia di percezione (OT, odour threshold)**
  concentrazione necessaria per suscitare un **minimo stimolo** della percezione olfattiva; non è univocamente definita, essendo soggettiva.

- **Soglia di riconoscimento (TOC)**
  concentrazione alla quale **l'odore è percepito e riconosciuto** come rappresentativo del sistema analizzato; è in genere superiore di 1,5-10 volte rispetto alla soglia di percezione.

- **Soglia di danno (TLV, threshold limit value)**
  **concentrazione** alla quale un uomo, esposto in ambiente chiuso per 8 ore al giorno, per 5 giorni alla settimana e per 50 settimane all'anno, subisce un **danno**.

# Parametri di caratterizzazione

| Composti | Sensazione odorosa | OT (Soglia di odore alta) ($\mu g/m^3$) | TLV (Threshold Limit Value) ($\mu g/m^3$) |
|---|---|---|---|
| Idrogeno solforato | Uova marce | 14 | 14.000 |
| Dimetilsolfuro | Legumi in decomposizione | 258 | - |
| Dimetildisolfuro | Putridume | 16 | - |
| Metilmercaptano | Cavolo marcio | 70 | 1.000 |
| Etilmercaptano | Cipolla in decomposizione | 5,2 | 1.250 |
| Acido acetico | Aceto | 4.980 | 25.000 |
| Acido propionico | Rancido, pungente | 123 | 30.000 |
| Acido butirrico | Burro rancido | 73 | - |
| Metilammina | Pesce avariato | 3.867 | 12.000 |
| Dimetilammina | Pesce avariato | 9.800 | 24.000 |
| Trimetilammina | Pesce avariato | 11.226 | 9.200 |
| Ammoniaca | Pungente | 38.885 | 18.000 |
| Formaldeide | Paglia/fieno pungente | 1.247 | 370 |
| Acroleina | Bruciato, pungente | 46.560 | 230 |

**Se il rapporto TLV-OT è superiore all'unità significa che l'odore sarà percepito prima che possa produrre effetti tossici.**

**T.L.V./O.T. ≥ 1**

# Principali composti odorigeni

| Classe di sostanze | Descrizione | Composti odorosi |
|---|---|---|
| Composti dello zolfo | I composti dello zolfo comprendono sia composti inorganici (come $H_2S$ e $SO_2$), sia composti organici volatili con almeno un gruppo –SH. Sono gli odoranti più adatti per indicare la presenza di condizioni anaerobiche. | idrogeno solforato<br>disolfuro di carbonio<br>dimetilsolfuro<br>dimetildisolfuro<br>dimetiltrisolfuro<br>dietilsolfuro<br>etilmercaptano<br>metilmercaptano<br>etilmercaptano |
| Composti dell'azoto | Derivano dalla scissione (deaminazione) degli aminoacidi in condizioni anaerobiche da parte di numerosi batteri. Si formano anche a pH bassi, durante la fermentazione anaerobiche di composti che contengono azoto. | ammoniaca<br>metilammina<br>dimetilammina<br>trimetilammina<br>etilammina<br>scatolo<br>indolo<br>piridina<br>putrescina<br>cadaverina<br>acrilonitrile |
| Acidi grassi volatili | Derivano dall'incompleta ossidazione dei lipidi che, in condizioni di carenza di ossigeno, non permette la completa ossidazione a $CO_2$. Hanno, in genere, una soglia olfattiva molto bassa. | acido formico;<br>acido acetico;<br>acido propionico;<br>acido butirrico<br>acido valerianico<br>acido isovalerianico |
| Aldeidi | Sono composti organici di formula bruta $C_2H_{2n}O$ che recano nella loro struttura il gruppo convenzionalmente indicato con -CHO. | acetaldeide<br>formaldeide<br>butiraldeide<br>isobutialdeide<br>valeraldeide |
| Chetoni | Sono composti organici di formula bruta $C_nH_{2n}O$ che recano nella loro struttura il gruppo convenzionalmente indicato con -CO-. | acetone<br>butanone<br>2-pentanone |

| Classe di sostanze | Descrizione | Composti odorosi |
|---|---|---|
| Terpeni | Idrocarburi di formula generale $C_5H_8$ che originano dalla condensazione di metabolici del glucosio a 5 atomi di carbonio, attraverso formazione intermedia di composti benzenici e loro idrogenazione. | a- pinene<br>b- pinene<br>camfene<br>limonene<br>g- terpinene |
| Fenoli e alcoli | I fenoli sono sostanze derivate da idrocarburi aromatici per sostituzione di uno o più atomi di idrogeno con ossidrili OH. Gli alcoli sono composti organici in cui un atomo d'idrogeno è sostituito da un gruppo ossidrile OH avente formula bruta $C_nH_{(2n+2)}O$. | Fenolo<br>acroleina<br>2- methil-2-butanolo |
| Idrocarburi aromatici | Sono caratterizzati dall'anello esagonale del benzene che ha la formula bruta $C_6H_6$. | Cilene<br>toluene<br>benzotiazolo<br>benzene<br>etilbenzene<br>etiltoluene<br>1-3-5 trimetil benzene<br>2-4-6 trimetil benzene<br>1-metil etinil-benzene |

# Principali composti odorigeni

## Caratteristiche ed effetti sull'uomo

- **AMMINE**
  sono stati riscontrati **effetti irritanti per le mucose delle prime vie respiratorie**, ma non sono da trascurare le possibili **irritazioni agli occhi** con danni corneali;

- **AMMONIACA**
  è causa di **irritazioni per bronchi e polmoni** ed una protratta esposizione anche a basse concentrazioni può provocare **bronchite cronica o enfisema**;

- **CHETONI**
  a basse concentrazioni sono la causa di **irritazione degli occhi e della mucosa nasale**; a concentrazioni elevate possono provocare **danni al sistema nervoso** centrale;

- **MERCAPTANI**
  sono caratterizzati da un odore particolarmente sgradevole che provoca, anche per tempi di esposizione bassi, **effetti gastrici insopportabili**. Con tempi di esposizione maggiori, tali composti, **possono anche interferire con l'emoglobina del sangue e quindi col processo di trasporto dell'ossigeno** provocando cianosi temporanee;

# Principali composti odorigeni

## ❑ IDROGENO SOLFORATO

è un gas incolore, di **odore sgradevole simile a quello delle uova marce**, infiammabile, **molto tossico** e molto solubile in acqua. Ad **alte concentrazioni perde** (>700 ppm) le sue **caratteristiche odorigene** e diventa letale.

*Effetti prodotti dall'idrogeno solforato a varie concentrazioni*

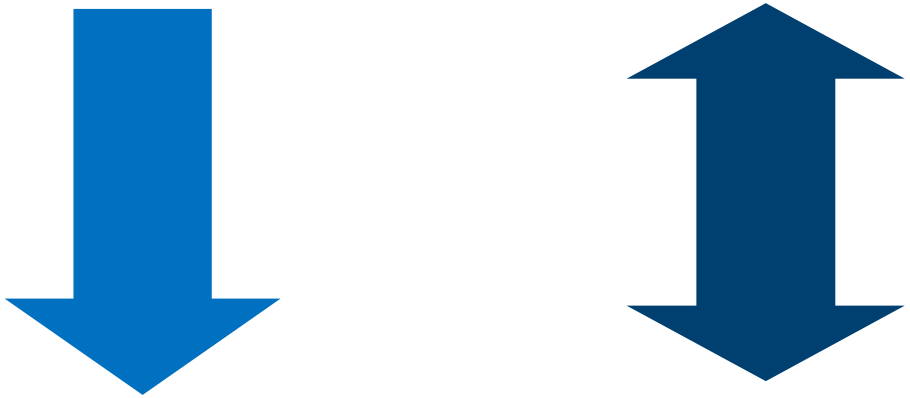
| Effetto provocato | Concentrazione ambientale *(ppm)* |
|---|---|
| Irritazione agli occhi | 10 |
| Irritazione alle vie aeree | 20 |
| Comparsa di modesti sintomi dopo parecchie ore di esposizione | 70-150 |
| Massima concentrazione senza gravi sintomi dopo un'ora di esposizione | 170-300 |
| Edema polmonare o broncopolmonite dopo esposizione prolungata | 250-600 |
| Comparsa di gravi sintomi dopo una esposizione da ½ ora ad 1 ora | 400-700 |
| Improvvisa perdita di coscienza e coma | 700-900 |
| Immediata perdita di coscienza, apnea e morte in pochi minuti | 1000-2000 |

# Sorgenti e principali composti odorigeni

| Industria o Attività | Idrogeno solforato | Maercaptani | Ammoniaca | Anidride solforosa | Ossidi di azoto | Urea | Aldeidi | Fluoruri | Fenoli | Idrocarburi | Composti clorurati | Gas acidi | Ammine |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **Composti odorigeni** | | | | | | | | | | | | |
| Trattamento acque reflue | * | * | * | | | | | | | | | | * |
| Trattamento rifiuti | * | * | * | | | | | | | | | | * |
| Cartiere | * | * | | | | | | | | | | | |
| Raffinerie petrolio | * | * | * | * | | | | | | | | | |
| Fonderie metalli | | | | | | | * | | * | | | | |
| Fertilizzanti | | | * | | * | * | * | * | | | | | |
| Pesticidi | | | | | | | | | * | | * | * | |
| Vernici | | | | | | | | | | * | | | |
| Alimentare | * | * | * | | | | * | | | | | | |
| Trasporto stradale | | | | | * | | | | | * | | | |
| Asfaltatura | | | | * | * | | | | * | * | | | |

# Misura degli odori

CAMPIONAMENTO



DETERMINAZIONE

# La fase di campionamento

- **TIPOLOGIE**
  - *statico*
  - *dinamico*





- **STRATEGIA**
  - *variazioni temporali* della sorgente emissiva;
  - *tipologia di emissione* (emissione canalizzata, areale, diffusa, …) ;
  - *dispositivi di misura* (cappe, camere ventilate, tunnel a vento ..);
  - *condizioni al contorno* (temperatura, umidità, pressione, portate, …)

***campione rappresentativo***

# Il campionamento degli odori

- **Da sorgenti PUNTUALI**



- per campionamenti sino a 22,4 litri

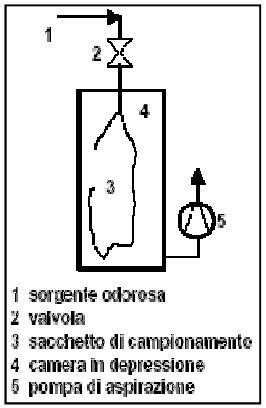


- per campionamenti sino a 3-4 litri





**Principio di funzionamento**

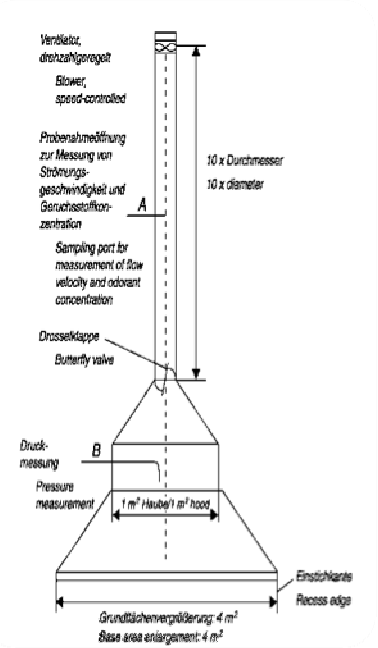


# Il campionamento degli odori

- **Da sorgenti AREALI**

## ATTIVE



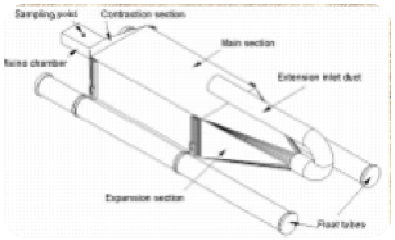


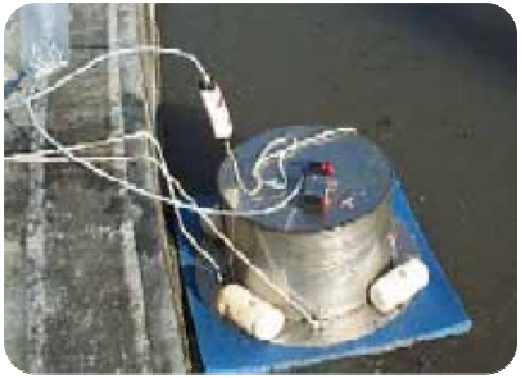

- *Cappa statica*

## PASSIVE

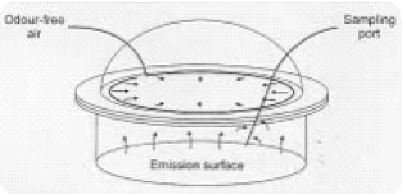


- *Wind tunnel*



- *Camera di flusso*



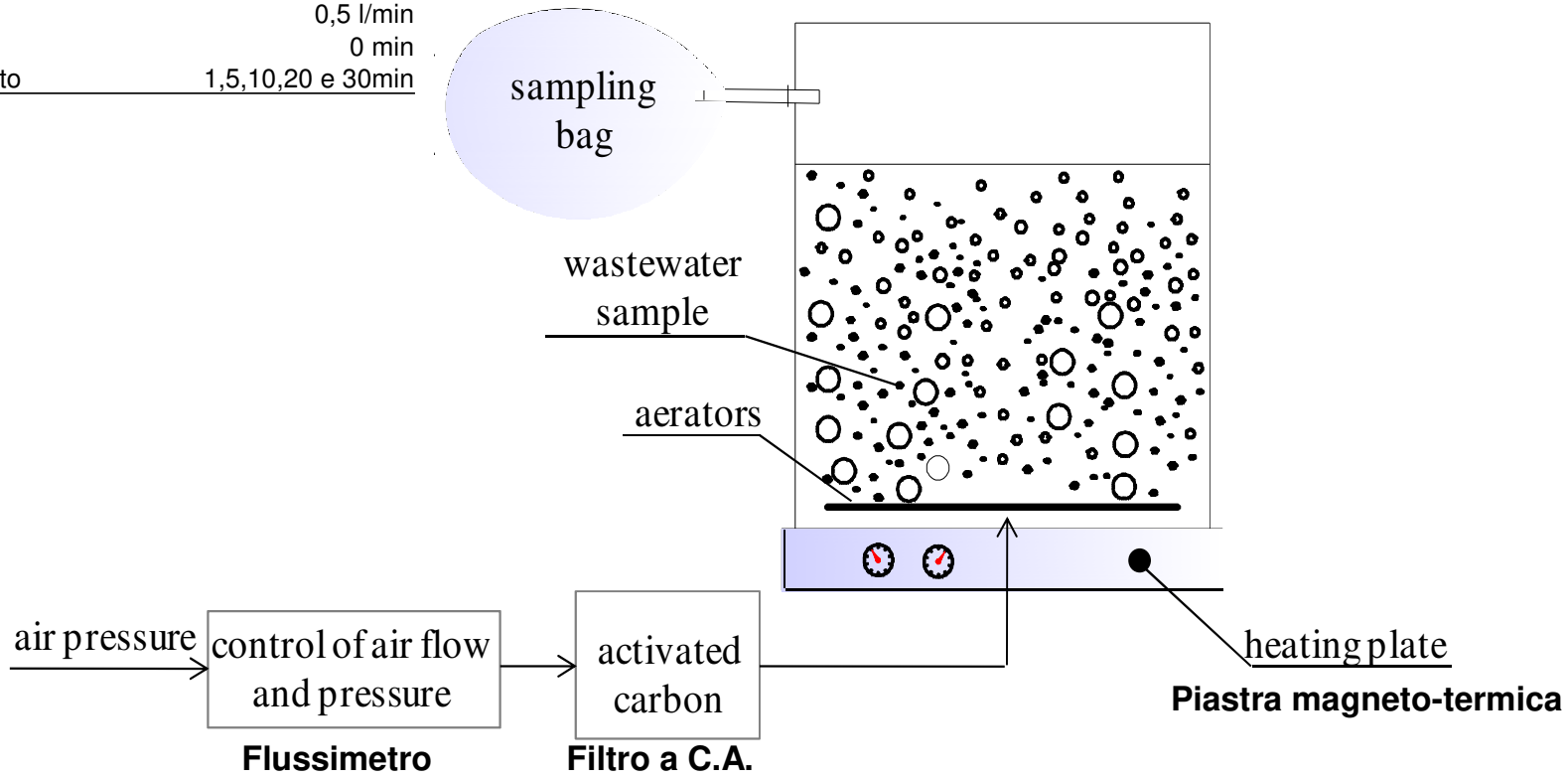
# Il campionamento degli odori

- **Direttamente dalla soluzione acquosa**

## (misura dell'OEC)

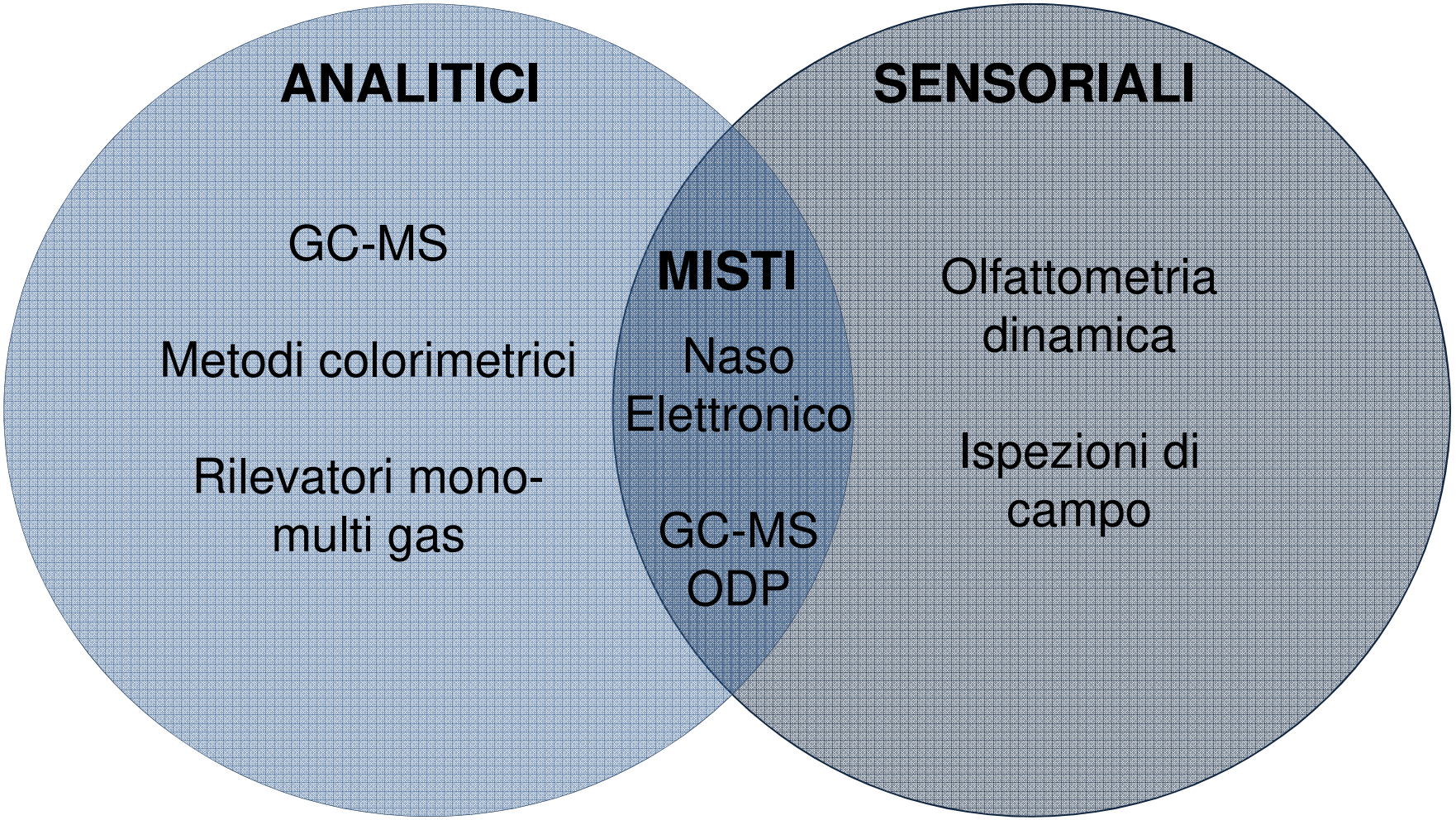
*odour emission capacity*

| PARAMETRI | VALORE |
|---|---|
| volume del campione liquido | 3 litri |
| franco libero del liquido nel reattore | 0,30m |
| temperatura liquido | 36°C |
| grado di turbolenza | 0,5 l/min |
| inizio aerazione | 0 min |
| tempi di campionamento | 1,5,10,20 e 30min |

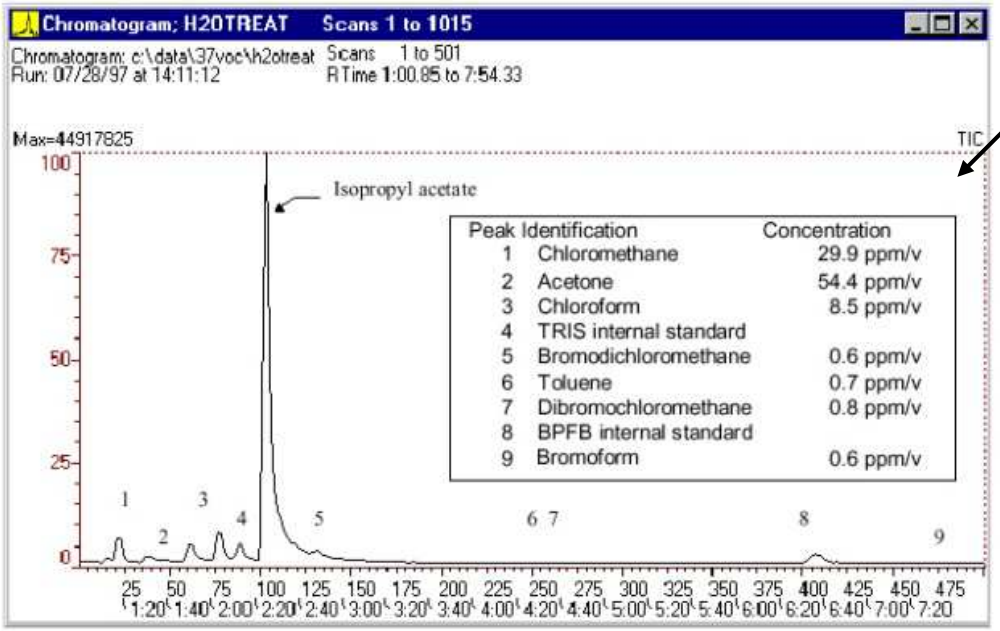



*(Frechen et al., 1999; VDI 3885; Zarra et al., 2010)*

# La quantificazione degli odori

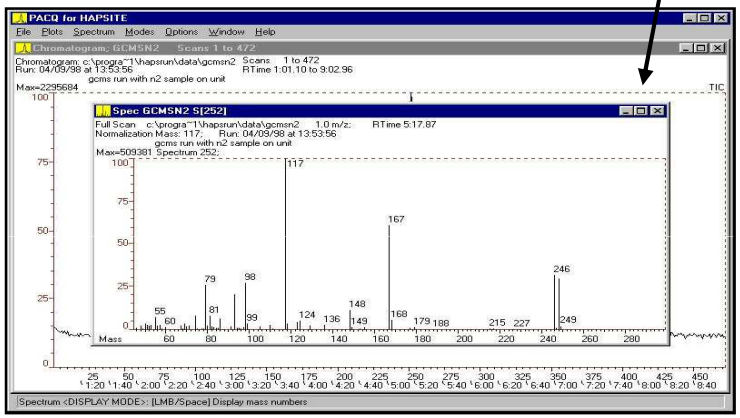


# La GC-MS




***cromatogrammi***

***spettro di massa***




Il **GASCROMATOGRAFO** consente la **SEPARAZIONE** del campione in sostanze elementari

**Lo SPETTROMETRO DI MASSA IDENTIFICA** le varie sostanze che arrivano

# I metodi colorimetrici



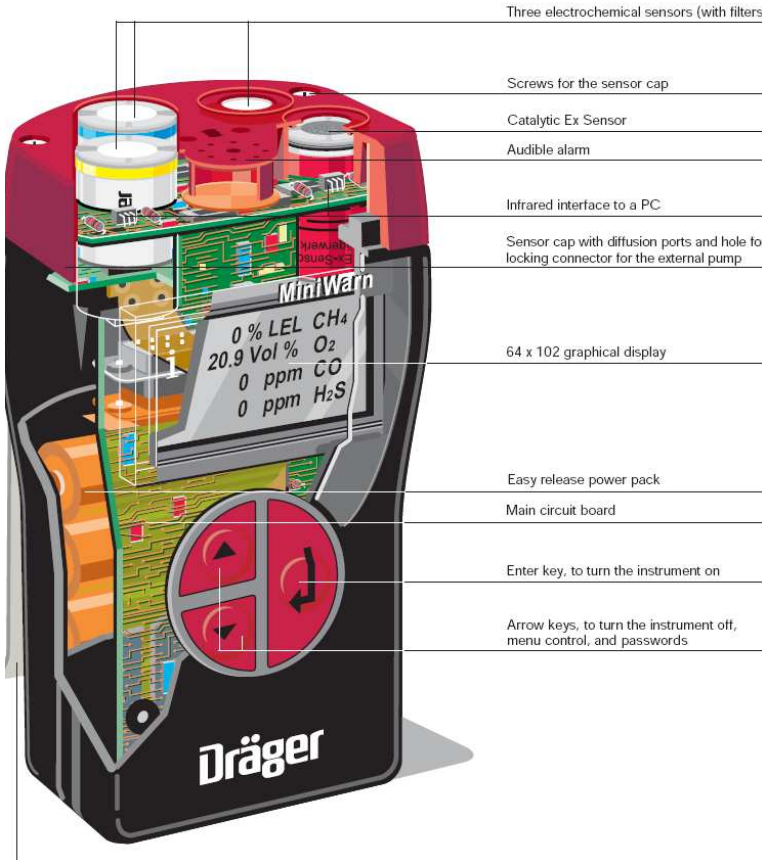



- Quantificazione singole sostanze
- Analisi di screening
- Economiche





# I rilevatori mono-multigas




- consente il rilevamento e l'analisi in continuo di concentrazioni di singoli composti gassosi
- consente misurazioni dell'ordine dei ppm

Le sostanze analizzate vengono acquisite tramite dei **sensori elettrochimici** strutturati secondo un elettrolita immerso un elettrodo di misura (anodo), un controelettrodo ed un elettrodo di riferimento.

# L'olfattometria dinamica

**EN 13725:2003**
**"Air quality – Determination of odour concentration by dinamic olfactometry"**

Descrive le **procedure** da mettere in atto **per la effettuazione delle misure della concentrazione di odore** e alle **caratteristiche di funzionamento di un olfattometro** operante con valutatori umani.

## DEFINIZIONI

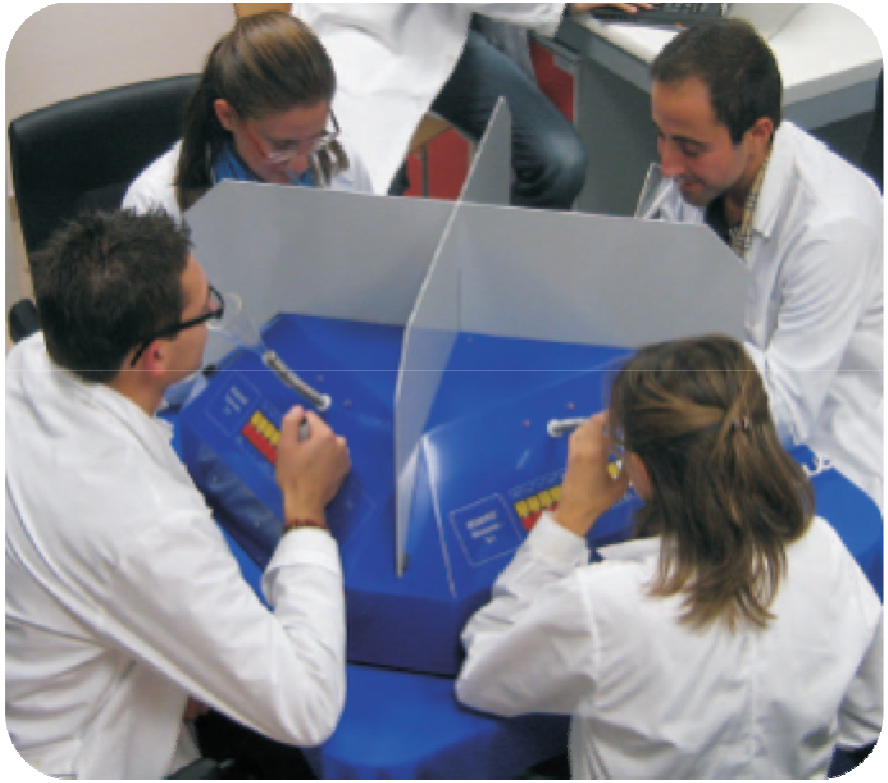
- **Concentrazione di odore** ($OU/m^3$)
- **Caratteristiche olfattometro**
- **Rinoanalista**
- **Panel**

## PRESCRIZIONI

- **Materiali per l'olfattometro**
- **Modalità di selezione** e di gestione del **panel**
- Requisiti di qualità
- Modalità di calibrazione dell'olfattometro
- **Modalità di campionamento**
- Elaborazione dei risultati
- **Tempo massimo per l'analisi**

# L’olfattometria dinamica

- **Olfattometro dinamico**



L’olfattometro è l’***apparato*** nel quale un campione di gas odoroso è ***diluito*** con gas neutro *secondo un rapporto definito* e presentato a una commissione di valutatori.
Esso consente:

- la **diluizione del campione**, secondo rapporti definiti;
- la **registrazione delle risposte**;
- la **elaborazione** statistica dei **risultati.**

# L’olfattometria dinamica



**Olfattometro**
**(metodo “sì/no”)**




**Olfattometro**
**(metodo della scelta forzata)**

# Le ispezioni di campo

- **Indagini sociologiche o ispezioni con panel qualificato**

**QUESTIONARIO**

**OGGETTO:** STUDIO DI IMPATTO ODORIGENO.

**1) Le è mai capitato di avvertire odori in questa zona?**
A) Si;
B) No.

**2) Se si, come si presenta l'odore?**
A) Molto debole;
B) Debole;
C) Facilmente rilevabile;
D) Forte;
E) Molto forte.

**3) Con quale frequenza le capita di sentire odori?**
A) Sporadicamente, con periodicità mensile;
B) Frequentemente, con periodicità settimanale;
C) Spesso, almeno una volta in un giorno;
D) Molto spesso, più volte nell'arco della giornata.

**4) Qual'è la durata media della sensazione di odore?**
A) Pochi secondi;
B) Più di un minuto;
C) Almeno un'ora;
D) Più ore;
E) Costante durante la giornata.

**5) Come classificherebbe l'odore percepito?**
A) Estremamente sgradevole;
B) Sgradevole;
C) Appena fastidioso;
D) Né sgradevole, né piacevole;
E) Debolmente piacevole;
F) Piacevole;
G) Estremamente piacevole.

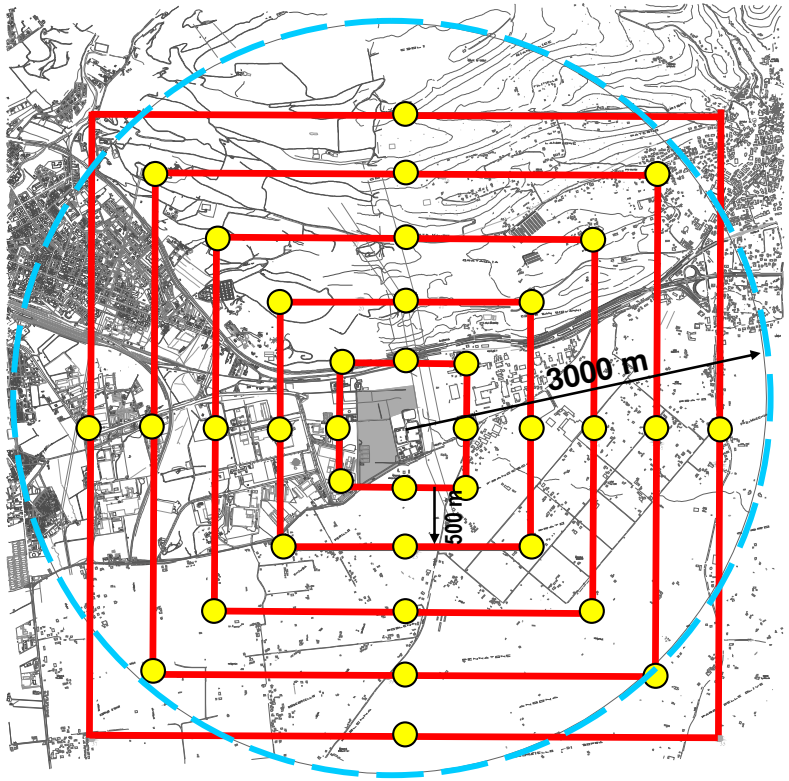
---

IMFORMAZIONI SUL SOGGETTO INTERVISTATO

**Età**
□ 15-25;
□ 25-35;
□ >35;

**Sesso**
□ uomo;
□ donna;

F I D A S

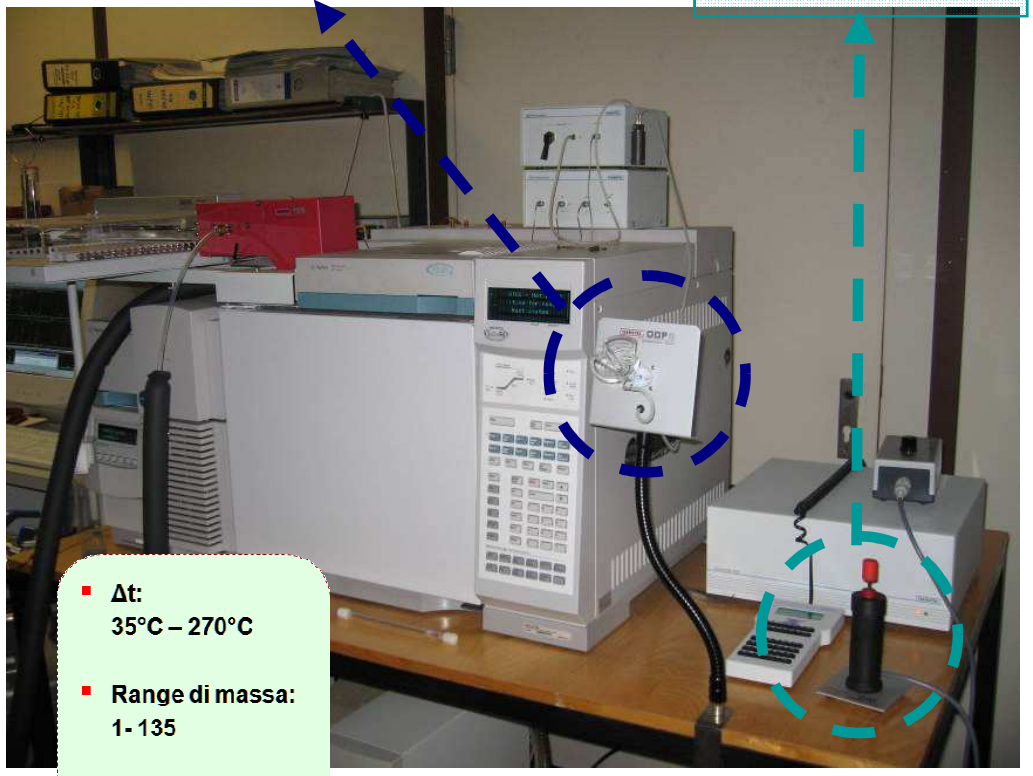


# Il GC-MS con porta ODP

- Volume adsorbito: 1000 ml – 3000 ml
- Flusso di adsorbimento: 0,15 – 0,20 l/min
- Tempo di flussaggio: 5 – 20 min

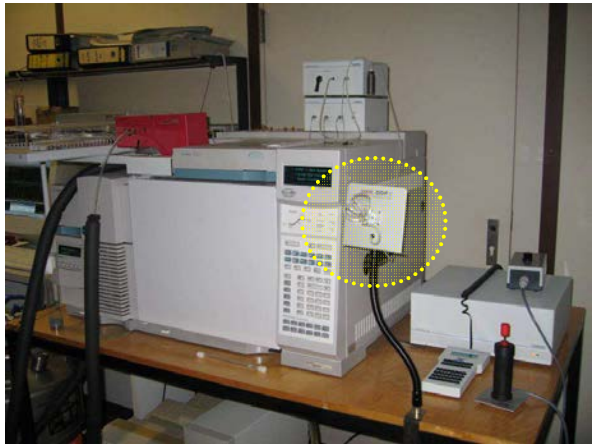


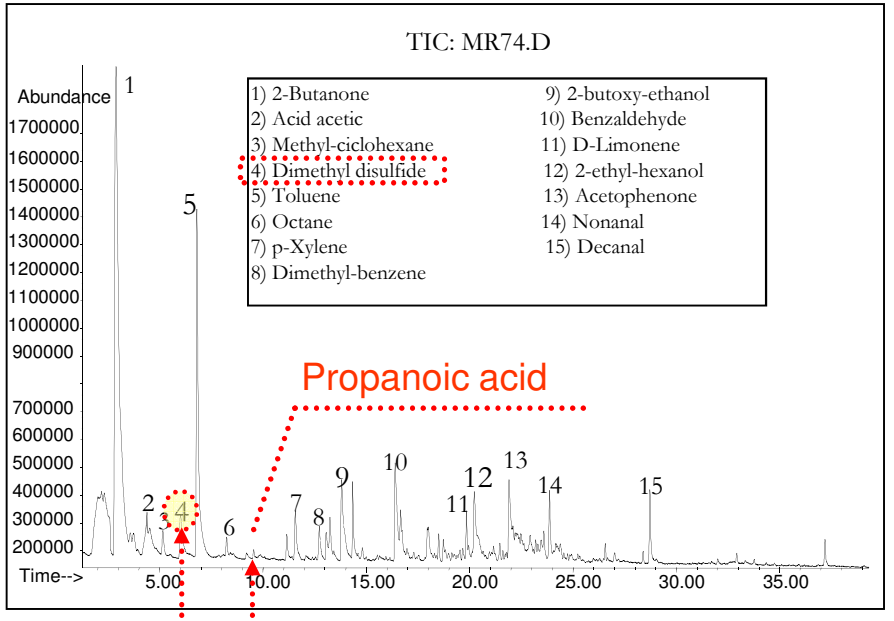
- Adsorbimento e desorbimento termico del campione su concentratore (Tenax) e analisi con GC-MS e porta ODP (olfactory detection port)

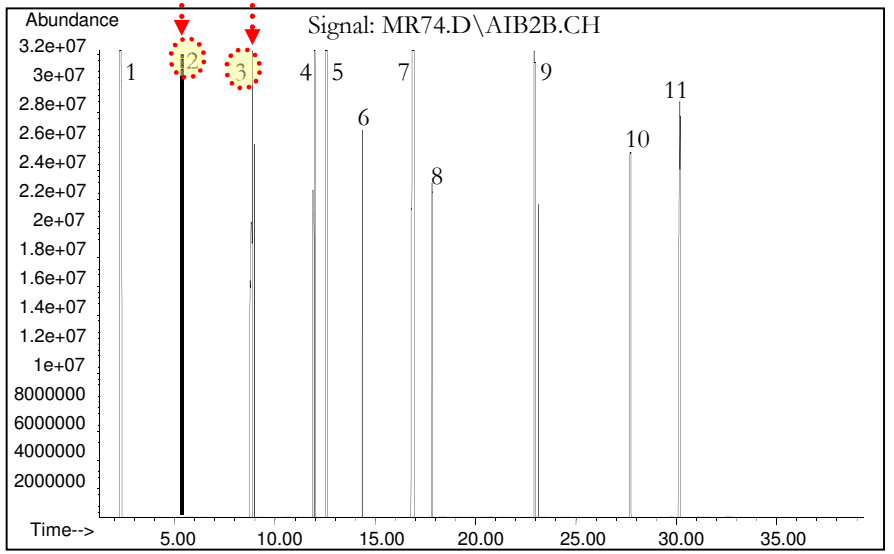


# Il GC-MS con porta ODP

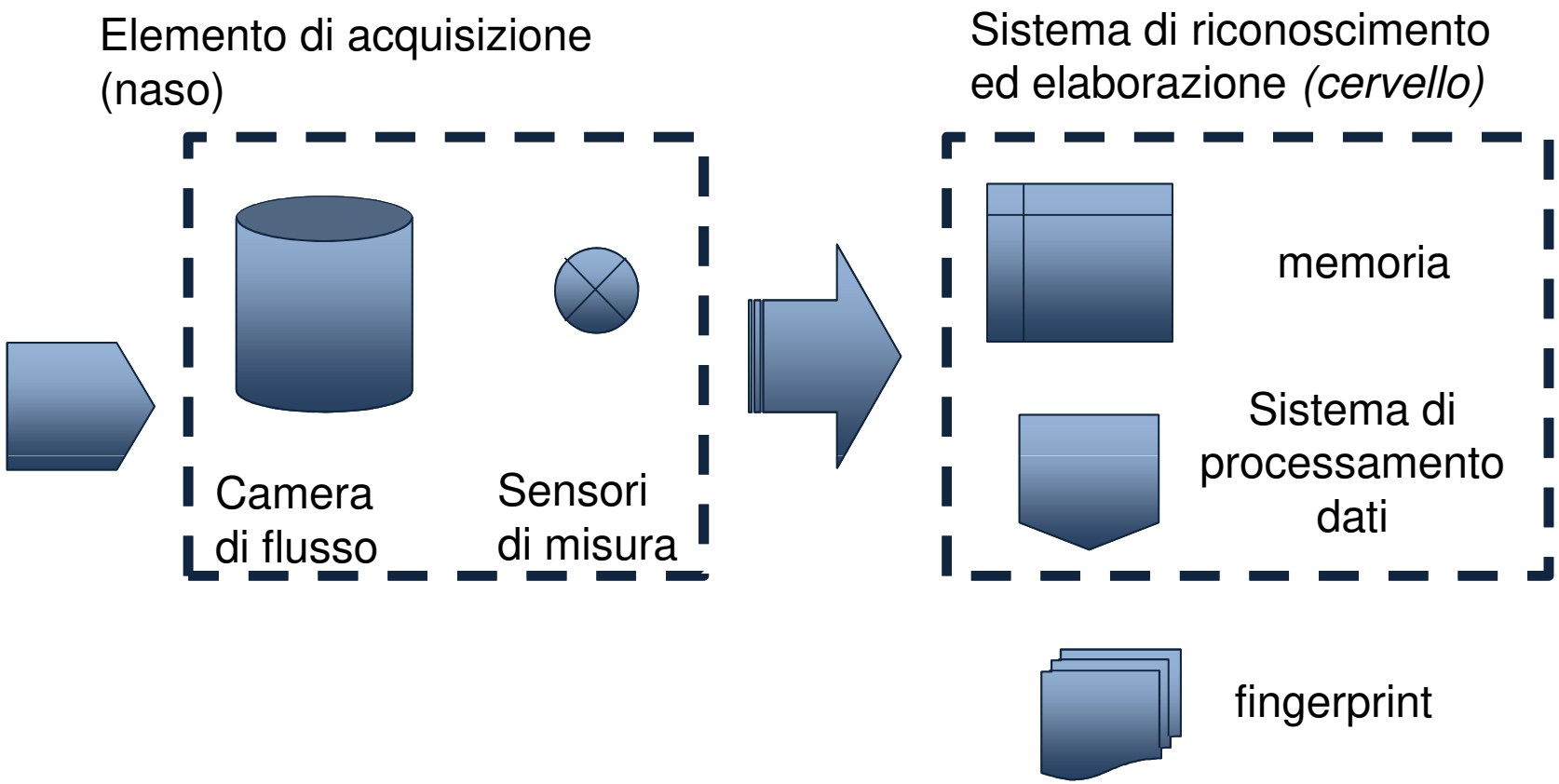
| Sostanza | RT | Qualità | Concentr. (mg/m³) | Soglia di percett. (mg/m³) | Odore caratteristico |
|---|---|---|---|---|---|
| 2-Butanone | 2,89 | 83 | 0,359404 | 0,737 | Dolciastro |
| Acetic acid | 4,37 | 86 | 0,105133 | 0,192 | Agro, acetico |
| Methyl-ciclohexane | 5,15 | 95 | 0,011875 | 2000,0 | Benzene, debole |
| Dimethyl disulfide | 6,02 | 96 | 0,062734 | 0,003 | Putrido |
| Toluene | 6,81 | 91 | 0,127093 | 5,89 | Gommoso, naftalina |
| Octane | 8,25 | 93 | 0,015716 | 27,54 | Benzina |
| p-Xylene | 11,58 | 97 | 0,016577 | 0,348 | Dolce |
| Dimethyl-benzene | 12,73 | 87 | 0,010709 | - | - |
| 2-butoxy-ethanol | 13,82 | 91 | 0,096339 | - | - |
| Benzaldehyde | 16,42 | 96 | 0,066994 | 0,092 | Piacevole, amaro |
| D-Limonene | 19,85 | 94 | 0,023041 | 2,45 | - |
| 2-ethyl-hexanol | 20,4 | 90 | 0,046589 | 0,3990 | Muffa |
| Acephenone | 21,92 | 93 | - | 0,8347 | Dolce, mandorla |
| Nonanal | 23,87 | 90 | 0,019822 | 0,0135 | - |
| Decanal | 28,73 | 91 | 0,021457 | 0,0058 | - |
| **Totale** | | | **1,03393** | | |





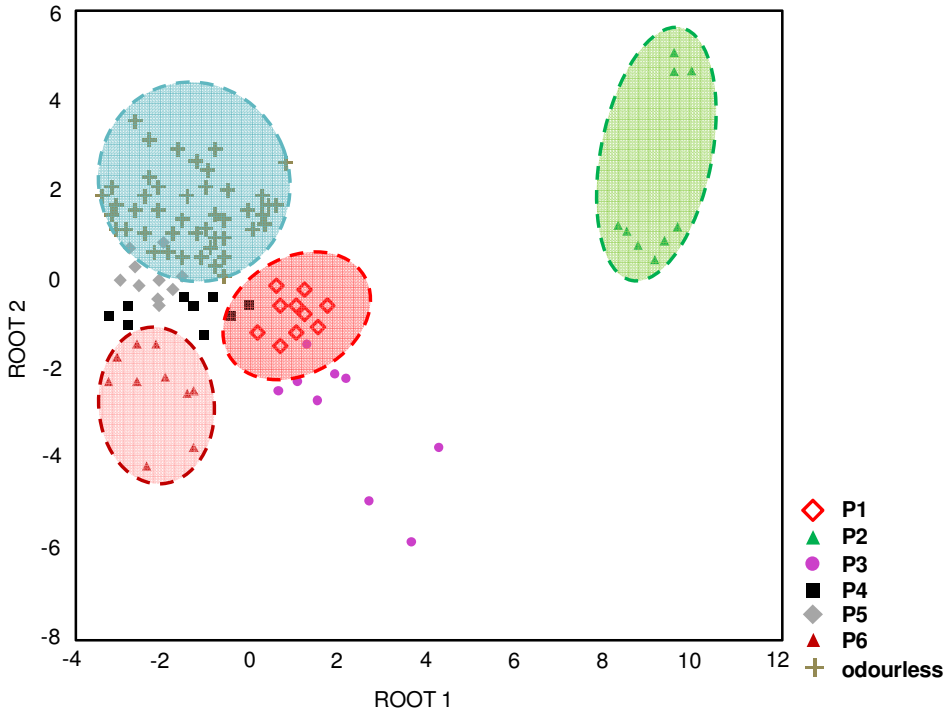
# Il naso elettronico




*"Un naso elettronico è uno strumento che comprende un array di sensori eletronici, aspecifici, e un appropriato sistema di pattern recognition, capace di ricnosncere odore semplici e complessi"* Gardner and Bartlett (1994)

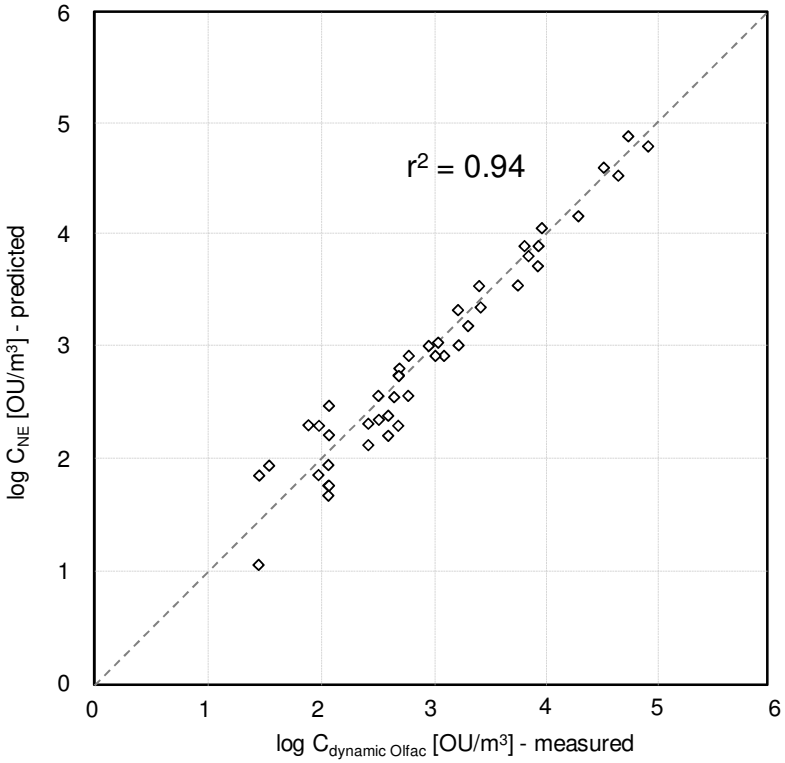
# Il naso elettronico

## *Analisi Qualitativa*



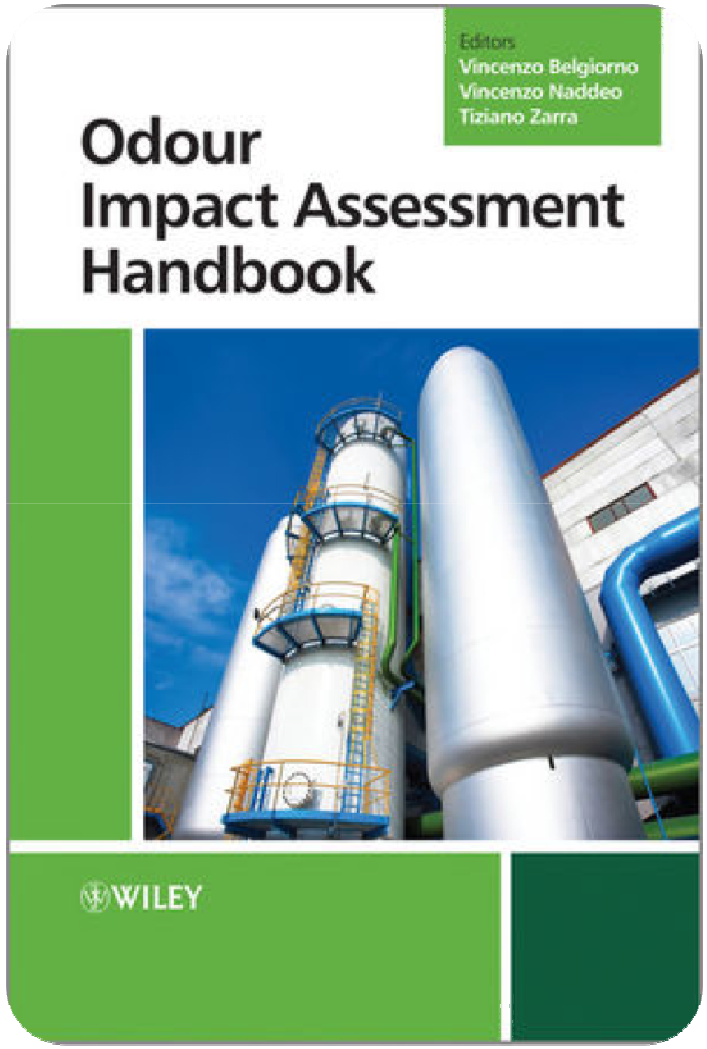

Classificazione

## *Analisi Quantitativa*




Predizione

# Studi sulle diverse tecniche






# Osservazioni conclusive

- Controllo degli odori: una nuova frontiera dell'ingegneria ambientale
- Olfattometria dinamica universalmente riconosciuta pur con limiti di applicabilità
- Affidabilità delle soluzioni già disponibili per la misura ed il campionamento
- Sistemi in evoluzione, gruppi di normazione attivi per l'identificazione degli standard
- Godetevi la giornata !

Dipartimento di Ingegneria Civile
Università degli Studi di Salerno

SEED
Sanitary Environmental
Engineering Division

SPONGE
Sustainability Protection ON Global Environment

# Grazie


**Vincenzo BELGIORNO**

Dipartimento di Ingegneria Civile
Università degli Studi di Salerno
**SEED** (Sanitary Environmental Engineering Division)
email: **v.belgiorno@unisa.it**

# Studi sulle diverse tecniche

| | Analitico | Sensoriale | Naso elettronico |
|---|---|---|---|
| Determinazione della concentrazione di odore | ☹ | ☺ | 😐 |
| Determinazione di singole sostanze | ☺ | ☹ | ☹ |
| Misure in continuo | ☺ | ☹ | ☺ |
| Risultati obbiettivi | ☺ | 😐 | ☺ |
| Ripetibilità | ☺ | 😐 | ☺ |
| Valutazione effetto olfattivo | ☹ | ☺ | ☺ |