



Giovina Gallo, Giorgia Giraldo,
Gianni Formenton
ARPA Veneto
Dipartimento Regionale Laboratori
Sede di Padova
ggallo@arpa.veneto.it

CARATTERIZZAZIONE DEGLI ODORI NELL'ANALISI AMBIENTALE

L'odore è la forma più antica di inquinamento dell'aria e ancor oggi costituisce uno degli aspetti di più difficile risoluzione. È stata eseguita un'indagine presso un impianto di compostaggio, volta al confronto tra i diversi metodi di analisi di composti odorigeni od osmogeni. Dall'indagine emerge che non è ancora possibile, tramite l'uso di una singola tecnica, sia essa analitica o sensoriale, investigare in modo esauriente la presenza di sostanze odorogene. Si deve far ricorso a un sistema integrato di analisi che preveda l'utilizzo simultaneo delle tecniche che verranno esposte nell'articolo.

La misura degli odori costituisce un problema quanto mai discusso, ma non ancora definito e risolto. Le molecole che inducono la sensazione di odore sono in genere caratterizzate da una soglia olfattiva molto bassa, cioè l'odore viene percepito anche a concentrazioni in aria del tutto irrisorie, per questo non è semplice individuare e quindi contenere adeguatamente una fonte di sostanze odorogene [1-3]. Per rendere il più possibile oggettive le sensazioni olfattive sono stati definiti alcuni parametri descrittivi dell'odore quali: la *percettibilità*, l'*intensità*, la *diffusione* e il *tono edonico* [4, 5]. L'effetto cumulativo di questi parametri può portare ad una sensazione di fastidio. Dal punto di vista legislativo la normativa nazionale non prevede norme specifiche e valori limite in materia di emissioni di odori.

L'unico riferimento limite ad oggi in Italia è quello riportato nel D.G.R. n. 7 12674/2003 (Regione Lombardia) che disciplina gli impianti di compostaggio dei rifiuti, fissando dei criteri relativi alle emissioni odorogene. Il valore limite delle emissioni per quanto riguarda il trattamento degli effluenti aeriformi è fissato in concentrazioni di odori 300 unità odorimetriche (UO)/m³.

Nell'ambito di un'indagine eseguita da ARPAV (Agenzia regionale di prevenzione e protezione ambientale del Veneto) presso un impianto di compostaggio, sono state eseguite analisi con diversi metodi di misura. L'obiettivo dell'indagine è stato individuare, con l'uso di differenti tecniche analitiche strumentali e sensoriali, l'impronta odorigena dell'impianto.

Metodi di analisi

Le analisi sono state condotte secondo tre metodi operativi:

- analitico;
- sensoriale;
- senso/strumentale.

I *metodi analitici* consentono il riconoscimento dei composti presenti nella miscela odorosa, con una caratterizzazione quali-quantitativa.

È stata eseguita un'analisi su campo mediante GC-MS portatile [6]. Si tratta di uno strumento del peso complessivo di circa 15 kg. Questo preleva direttamente i campioni gassosi. La scansione di massa viene effettuata con un analizzatore a quadrupolo su un range di masse che comprende buona parte dei composti volatili [7] e si può arrivare ad una sensibilità tale da rilevare concentrazioni comprese tra centinaia di ppt e qualche ppb.

Inoltre si è proceduto con un'analisi in laboratorio dei campioni prelevati secondo il metodo EPA TO15 1999. Il metodo prevede l'estrazione dell'aria, prelevata mediante speciali contenitori di acciaio trattati internamente (canister), precedentemente evacuati, mentre le sostanze organiche presenti nell'aria sono preconcentrate con tecnica *micro-scale purge & trap* e successivamente trasferite ad un gascromatografo corredato di un detector di massa quadrupolare.

Per quanto concerne il *metodo sensoriale* è stata eseguita l'analisi mediante *olfattometria dinamica* (norma EN 13725:2003) [8]. Rappresenta il metodo ufficiale per la determinazione della concentrazione di odore in campioni gassosi. L'olfattometro è l'apparato nel quale un campione di gas odorigeno è diluito con gas neutro secondo un rapporto definito e presentato ad una commissione di valutatori. Si definisce Unità di Odore (1 UO) la quantità di odorante che, fatta evaporare in 1 m³ di aria neutra, in condizioni standard, ed analizzata mediante metodo olfattometrico, produce in un panel (ossia un gruppo di persone addestrate a determinare la percettibilità di un odore secondo la norma UNI EN 13725:2004) una risposta fisiologica (soglia di percezione) equivalente a quella generata da una quantità del gas emesso da una sostanza di riferimento, in questo caso *n*-butanolo, pari a 123 µg/m³ (che produce una concentrazione pari a 40 ppb). Questo implica che qualsiasi odorante, in corrispondenza della soglia di percezione, ha una concentrazione uguale a 1 UO/m³, come il *n*-

butanolo. La concentrazione di odore viene espressa come multiplo di questa quantità. Il campione inizialmente diluito con aria neutra a livelli non percettibili dall'olfatto umano, viene arricchito sempre di più e sottoposto alla valutazione dei membri del panel fino a quando la metà dei valutatori avverte l'odore. Tale concentrazione corrisponde alla soglia olfattiva di percezione del panel, definita come la concentrazione minima di odorante che è percepita con probabilità pari al 50%. La concentrazione di odore in unità odorimetriche è numericamente uguale al fattore di diluizione alla soglia di percezione: una concentrazione pari a 200 UO/m³, equivale a dire che il campione originale è stato diluito di un fattore 200 per raggiungere la soglia del panel. Infine l'ultimo metodo è rappresentato da un metodo "senso/strumentale" ovvero *naso elettronico*. Secondo la definizione data da J. Gardner e P. Bartlett nel 1994 "un naso elettronico è uno strumento che si compone essenzialmente di un *array* di sensori chimici a bassa selettività e di un sistema di *pattern recognition*, capace di riconoscere odori semplici e complessi". La misurazione è un processo complesso composto da tre fasi:

- fase di acquisizione del segnale di uscita dal sensore;
- fase di elaborazione dei segnali acquisiti;
- fase di classificazione e quindi di riconoscimento.

La scelta del sensore chimico rappresenta la parte cruciale dell'analisi. Nella loro struttura fisica è presente uno strato di materiale sensibile che viene esposto all'ambiente circostante. Ne esistono di due tipi: a "freddo", come ad esempio le microbilance al quarzo (*Quartz Crystal Microbalance*, QCM) [9], usati come sensori di variazione di massa, ed a "caldo", come MOS (Metal Oxide Semiconductor) e MOSFET (*Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor*). Sono preferibili i secondi in quanto minimizzano l'influenza dell'umidità del campione e sfruttano la temperatura dei sensori per specializzare lo strumento. In questo lavoro sono stati utilizzati sensori di tipo MOS (Metal Oxide Semiconductor). I MOS sono costituiti da tre strati:

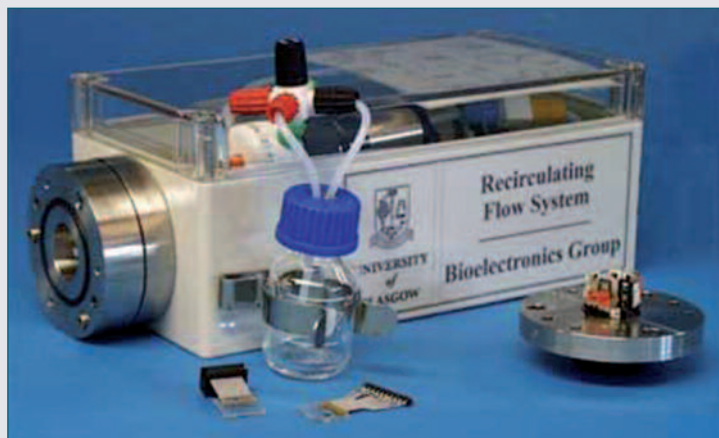
- substrato di ceramica;
- filo riscaldante;
- film semiconduttore di ossidi di metallo (Sn, Zn, Co, ecc.).

La variazione del segnale dipende dai cambi di conducibilità indotti da reazioni superficiali dovuti all'adsorbimento di gas. I sensori sono sensibili a molti gas, grazie allo sfruttamento di diverse temperature di lavoro (range 150-500 °C). Il meccanismo si basa su uno scambio di ossigeno tra le molecole volatili e il film metallico che provoca una variazione di resistenza, la quale è correlata ai composti adsorbiti.

L'utilizzo di miscele gassose differenti fra loro, in termini di specie presenti e di concentrazioni delle singole specie, produce un diverso valore dei parametri estratti per sensore. Questo permette al naso elettronico di riconoscere e distinguere diversi odoranti fra loro.

Analisi qualitativa e quantitativa dei dati

Di seguito verranno illustrati i tre diversi metodi di misura e i risultati relativi ad un'indagine eseguita presso un impianto di compostaggio dalle seguenti strutture di ARPA Veneto: l'Ufficio Rilievi Olfattometrici e



Tab. 1 - Fonte dei dati relativi alle soglie olfattive "Standardized Human Olfactory Threshold" (M. Devos, F. Patte, J. Reault, P. Laffort)

COMPOSTI	SOGLIA OLFATTIVA mg/m ³	FATTORE di NORMALIZZAZIONE
acido solfidrico	0,257	58,75
propano	4.897,8	0,0003
acetaldeide	0,34	4,44
isobutano	489,8	0,003
2 butene	12	0,126
butano	489,8	4,44
tiometanolo	0,0005	3.020
etanolo	54,95	0,027
acetone	34,7	0,043
isopentano	95,5	0,016
alcol isopropilico	25,7	0,059
pentano	95,5	0,043
dimetilsolfuro	0,0059	255,9
acetato di metile	19	0,079
propanolo	6,02	0,25
MEK	2,34	0,64
2-butanolo	5,25	0,29
acetato di etile	9,77	0,154
1-butanolo	1,51	1
2-tiobutanolo	0,0007	2.157
etilpropionato	0,389	3,88
propilacetato	2,45	0,62
metibutanoato	0,02	75,5
2-metil-1-butanolo	0,85	1,78
dimetildisolfuro	0,0016	944
pentanolo	1,48	1
toluene	5,89	0,26
etilbutanoato	0,112	13,48
propilpropionato	0,245	6,16
butilacetato	0,933	1,62
ottano	27,54	0,055
metilpentanoato	11,22	0,135
etilbenzene	0,0129	117
m,p-xilene	0,94	1,6
dimetileptano	363,1	0,004
etilpentanoato	0,182	8,3
o-xilene	3,8	0,4
nonano	6,76	0,22
metilesanoato	0,417	-
2,6-dimetilottano	363	-
α-pinene	3,89	0,39
canfene	3	0,5
terpene	3	0,5
β-pinene	3	0,5
1,2,4-trimetilbenzene	1,15	1,31
decano	4,36	0,35
terpene	3	0,5
limonene	2,45	0,61

Per es., normalizzazione propano: soglia olfattiva n-butanolo 1,51 (mg/m³)/soglia olfattiva propano 4.897,8 (mg/m³) = 0,0003.

Tab. 2

METODO	CAMPIONE 1 (uscita filtro a maniche aspirazione capannone secco)	CAMPIONE 4 (aria ambiente capannone biossidazione umido)	CAMPIONE 6 (adiacenza zona produzione Biogas)
EPA TO15 (somma analiti)	1469	132040	539545
Panel test	140	67000	360000

Modellistica, l'Unità Emergenze Ambientali e il Servizio Laboratorio di Padova [10, 11]. Sono stati eseguiti in simultanea campionamenti con l'utilizzo delle diverse tecniche in sette siti diversi dell'impianto.

I risultati dell'indagine possono essere confrontati da un punto di vista qualitativo:

- analisi GC-MS portatile/analisi secondo TO15;

e da un punto di vista quantitativo:

- analisi secondo TO15/panel test.

Vi è evidenza che i composti rilevati dalle tecniche di tipo analitico (GC-MS portatile e analisi secondo TO15) siano fondamentalmente gli stessi ma l'analisi mediante canister ha mostrato una maggiore specificità rilevando composti che con l'analisi GC-MS portatile non sono stati rilevati.

I composti si differenziano in base al sito dove sono stati campionati e sono legati alla fase di maturazione del compost; in particolare si è rilevata la presenza di alcune famiglie di composti, come composti aromatici, terpeni ed alcoli e composti solforati, questi ultimi maggiormente presenti nell'area di produzione di biogas. Le concentrazioni per i terpeni e per i composti solforati (acido solfidrico e tioli) sono dell'ordine dei ppm soprattutto nella zona di produzione di biogas, per gli altri composti le concentrazioni si attestano attorno alle decine di ppb e sono maggiormente presenti nella prima fase di trattamento di selezione del residuo secco. L'utilizzo del GC-MS portatile risulta essere un valido strumento in casi di emergenza, data la rapidità dell'esecuzione dell'analisi; inoltre in situazioni di monitoraggio continuo può dare informazioni sui momenti critici della giornata riguardo all'impatto olfattivo ma risulta non essere sufficiente nei casi di analisi richiedenti maggiore sensibilità. Il confronto tra il metodo EPA TO15 e il metodo olfattometrico è stato effettuato in tre campioni prelevati in tre differenti siti.

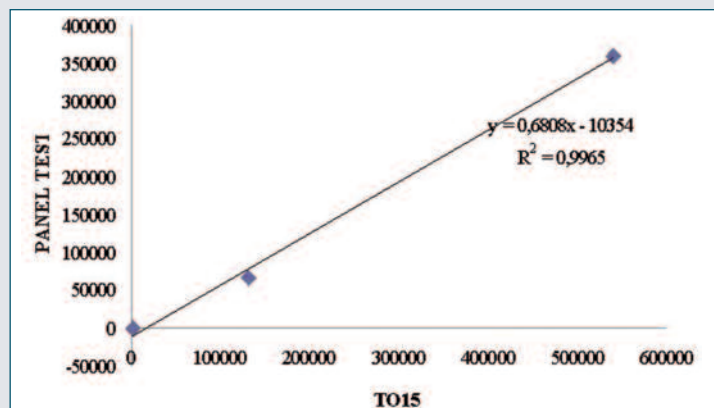


Fig. 1 - In ascissa è riportata la sommatoria delle sostanze ritrovate con il metodo EPA TO15 moltiplicate per il fattore che tiene conto della soglia olfattiva, in ordinata il valore olfattometrico degli stessi campioni esaminati mediante EN 13725:2003

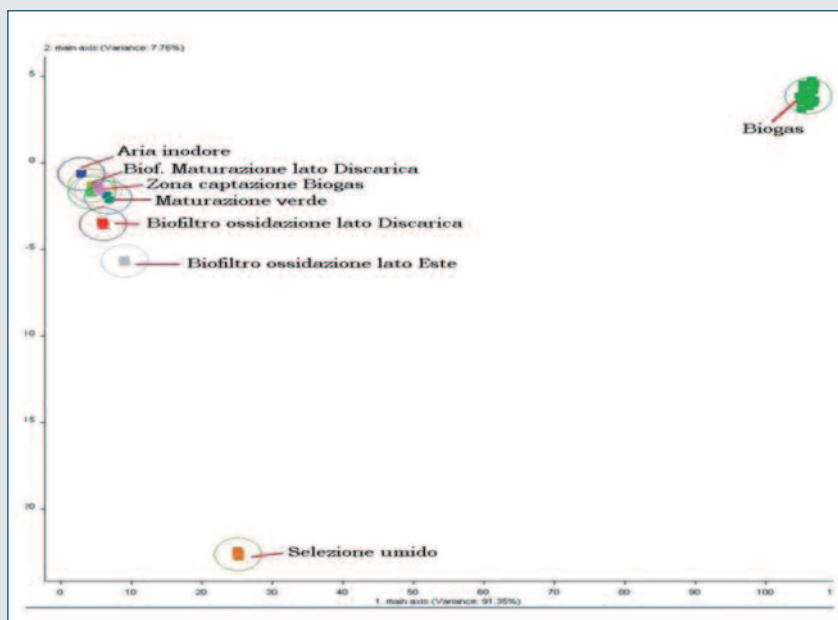


Fig. 2

L'output del metodo olfattometrico è un valore, che come già stato precedentemente evidenziato, riporta il potenziale odorigeno ed è espresso in unità odorigene (U.O.). Per riuscire ad avere due unità omologhe le concentrazioni delle sostanze ritrovate con il metodo EPA TO15 sono state moltiplicate per un fattore di conversione che tiene conto delle soglie olfattive delle sostanze e della soglia olfattiva del *n*-butanolo, preso come standard per il metodo EN 13725:2008, il fattore di normalizzazione è riportato in Tab. 1. Per ogni campione sono state moltiplicate le concentrazioni dei singoli composti con il loro fattore di normalizzazione e sommati i contributi degli analiti.

In Tab. 2 sono riportati i risultati ottenuti.

Andando a porre in grafico i risultati ottenuti (analisi TO15 vs panel test) si verifica una correlazione lineare come riportata nella Fig. 1.

Questo risultato è certamente interessante e propone nuovi spunti di riflessione.

Analisi senso/strumentale

Per quanto concerne l'analisi con naso elettronico (Fig. 2) non è stato possibile effettuare nessuna correlazione di tipo quantitativo con il panel test in quanto il sistema di misurazione è andato in saturazione a causa dell'elevata concentrazione delle sostanze presenti nelle aree prima citate. È stato comunque possibile effettuare un'analisi di tipo grafico-visivo evidenziando la differenza di composizione delle aree coinvolte, ciò è ottenuto ponendo in un grafico cartesiano le risposte elettroniche delle serie di sensori. Indubbiamente questo tipo di tecnologia può risultare utile quando l'obiettivo delle analisi non è in termini di quantificazione esatta dei gas componenti la miscela esaminata, ma piuttosto la rivelazione e la quantificazione approssimata di classi o miscele di gas presenti nell'aria, o ancor più semplicemente la rilevazione di una deviazione da una qualità accettabile. Il futuro di questa analisi è improntato sullo sviluppo di nuovi tipi di sensori, composti-

specifici, che permetterebbero un'analisi puntuale sia dal punto di vista chimico che sensoriale. Al momento il loro miglior utilizzo consta in un monitoraggio in continuo delle aree da indagare, evidenziando modificazioni della composizione della miscela dei gas presenti nell'aria.

Conclusioni

Dai dati rilevati dall'indagine presso l'impianto di compostaggio emerge che è difficile, tramite l'uso di una singola tecnica sia essa analitica o sensoriale, investigare in modo esauriente la presenza di sostanze odorigene. Si deve far ricorso a un sistema di analisi (Fig. 3) che preveda l'utilizzo simultaneo delle tecniche precedentemente descritte.

Nella Tab. 3 sono riportate le caratteristiche che devono essere prese in considerazione per valutare l'efficienza di un corretto sistema di analisi per la misura degli odori, sulla base di un giudizio di qualità buono, medio, scarso o nullo. Da un'attenta disamina delle suddette metodologie di analisi è possibile valutarne i punti di forza, le carenze e/o criti-

cità. Per quanto concerne le tecniche GC/MS portatile e analisi secondo TO15 tra i vantaggi si possono individuare la capacità di rilevare i composti responsabili dell'effetto osmogeno e le relative concentrazioni, la facoltà di valutare l'efficacia di impianti di abbattimento e la possibilità di effettuare misure on-line. Le tecniche analitiche risultano ancora carenti per quanto riguarda la soglia di sensibilità analitica, infatti per alcuni analiti (a bassissima soglia olfattiva) può rivelarsi non sempre adeguata. Inoltre non forniscono informazioni circa l'effetto olfattivo. Effettuare una correlazione *misura analitica-effetto sensoriale* può risultare soddisfacente, nei casi in cui le sostanze odorigene superino il limite di rilevabilità della tecnica analitica e si tenga conto delle soglie olfattive, come precedentemente evidenziato (Tab. 2). In

Tab. 3

	SENSIBILITÀ ¹	MISURA EFFETTO OLFATTIVO ²	SELETTIVITÀ ³	TEMPO DI ANALISI
Analisi TO15	Buona	Scarsa	Buona	Medio
GC MS portatile	Media	Scarsa	Buona	Buono
Panel	Buona	Buona	Nulla	Medio
Naso elettronico	Buona	Buona	Nulla	Buono

¹Sensibilità: capacità d'individuare composti a bassissima concentrazione

²Misura effetto olfattivo: capacità di rilevare composti responsabili dell'effetto odorigeno od osmogeno

³Selettività: facoltà di discriminare i singoli analiti

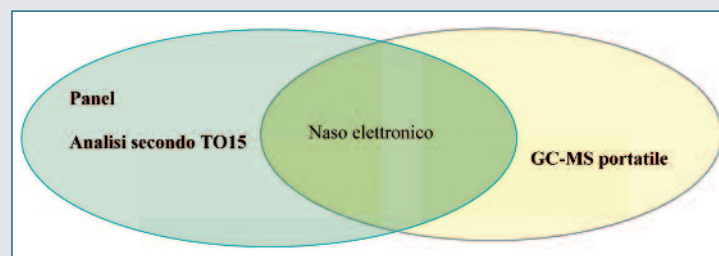


Fig. 3

definitiva rappresentano un valido ed efficace punto di partenza per individuare composti *markers* caratteristici del sito preso in considerazione (impianto di compostaggio, discarica, depuratore), necessario per poi individuare i composti a maggior impatto olfattivo tramite l'uso ottimizzato di tecniche sensoriali artificiali e non. L'analisi secondo panel test, è oggi il metodo di riferimento per la misura degli odori, si presenta puntuale ma aspecifica. Rappresenta l'unico metodo capace di valutare la reale risposta alla sensazione di fastidio avvertita dalla popolazione. Talvolta può risultare difficile estrapolare una corretta informazione a causa del fatto che non sempre vi è la disponibilità di un numero elevato di valutatori (sniffers) e comunque vi è sempre un contributo di tipo soggettivo all'analisi.

Il naso elettronico risulta essere la tecnica con maggior sensibilità, non è facile però ricavare una correlazione di tipo quantitativo delle analisi condotte e soprattutto ad oggi non è possibile individuare le singole sostanze responsabili dell'effetto odorigene. Senza dubbio possiede enormi possibilità di sviluppo. Grazie all'invenzione di nuovi sensori specifici per le sostanze d'indagine potrebbe prestarsi ad essere, in futuro, il metodo d'elezione per quanto concerne l'analisi ambientale

degli odori. Ancora una volta è importante sottolineare che non sempre una sostanza percepita come odore molesto può essere tossica mentre sostanze, magari non avvertite, possono risultare estremamente tossiche anche a bassissime concentrazioni; per questo al momento l'unica soluzione per avere una corretta informazione riguardo alle sostanze che generano *odori molesti* e *nocivi* risulta essere un utilizzo integrato delle tecniche prese in considerazione.

Un'ultima considerazione deve essere effettuata sull'attuale normativa che regola le sostanze odorigene. Al momento risulta essere incompleta e vi è infatti la necessità di una normativa nazionale che fissi:

- limiti in emissione in relazione al tipo di attività svolta ed in immissione in relazione al ricettore;
- metodiche standardizzate per la valutazione oggettiva della quantità e qualità di odore emesso;
- linee guida come strumento per l'effettuazione della valutazione di impatto [13].

Ringraziamenti: Si ringraziano per i dati forniti i colleghi Elena Dell'Andrea, Arianna Sgevano, Damiano Bernardi e Daniele Galletto.

Bibliografia

- [1] H.J. Rafson, *Odor and VOC Control Handbook*, McGraw-Hill Handbooks, 1998.
- [2] B. Bertoni, P. Mazzali, A. Vignali, *Analisi e controllo degli odori*, Pitagora Editrice, Bologna, 1993.
- [3] AA.VV., coordinamento N. Grillo, *Emissioni odorigene e impatto olfattivo*, Geva Edizioni, 2008.
- [4] Manuali e linee Guida APAT 19/2003, *Metodi di misura delle emissioni olfattive*.
- [5] Rapporto finale ENEA, *Tecnologie emergenti e gestione di odori nel compostaggio*, agosto 2001.
- [6] S. Annibali, F. Nardi, Pollution SpA, Comando Provinciale Vigili del Fuoco Firenze, *Analisi chimiche in situazioni di emergenza con gascromatografo-spettrometro di massa portatile*, 14/11/2005.
- [7] S. Insogna, L. Zoccolillo, Dipartimento di Chimica Università "La Sapienza", Roma, *Ottimizzazione di campionamento e analisi mediante GC-MS di basse concentrazioni di idrocarburi clorurati volatili in aria*.
- [8] G. De Gennaro, M. Brattoli, Ecovent 2008, "Monitoraggio ambientali in discarica", Valutazione delle emissioni odorigene mediante olfattometria dinamica, Bari, 19 novembre 2008.
- [9] C. Di Nucci, Università di Siena, tesi di Dottorato, anno 2002/2003, *Progetto e realizzazione di un naso elettronico con microbilance al quarzo*.
- [10] G. Asdrubali *et al.*, 5° Congresso Nazionale CIRIAF, atti (Perugia, 8-9 aprile 2005), *Messa a punto di una metodologia per il rilievo delle sostanze odorigene in allevamenti zootecnici*.
- [11] G. Francalancia, *Scienza e Inquinamento*, L'Ambiente 1/06, *Il problema delle emissioni odorigene da attività industriale*, I. Allegrini, Consiglio Nazionale delle Ricerche, *Odori: normativa di riferimento dal 1934 ad oggi, evoluzione da fastidio ad inquinamento*, Roma, 14 maggio 2005.
- [12] M. Benzo *et al.*, *Journal of Chromatography A*, 2007, **1150**, 131.
- [13] Environment Park SpA, *Parco Scientifico Tecnologico per l'Ambiente, Odori molesti normativa metodiche di determinazione e sistemi di abbattimento*, Torino, 6 dicembre 2000.

ABSTRACT

Odour Characterization in Environmental Analysis

The odour is the oldest form of air pollution. Even today odour control is one of aspects of most difficult resolution. It was carried out an investigation on a composting plant in order to compare different odorous compounds analysis methods. Both laboratory and field techniques are taken into account: gas chromatography coupled with mass spectrometry to analyze air sampled with canisters (EPA Method TO15 1999), dynamic olfactometer to assess odour intensity by a group of people (panel) trained to determine the perceptibility of an odour (UNI EN 13725:2004); sensory analysis using a heat detector; gas chromatography coupled with mass detector of an handheld unit. Data collected from this investigation demonstrated that is not yet possible, through the use of a single technique either analytical or sensory, thoroughly investigate the presence of odorous substances. We must make use of an integrated analysis system that involves the simultaneous use of the above mentioned techniques.