
Allegato A.4

Caratterizzazione chimica delle emissioni odorigene

1. Premessa

Non è nota una relazione quantitativa che legghi la composizione chimica di un'aria odorigena con la sua concentrazione di odore; tuttavia un'informazione utile, anche se parziale, è fornita dagli Odour Activity Value (OAV) delle sostanze che costituiscono una miscela odorigena, ottenuti dal rapporto tra la concentrazione di ogni analita e la sua soglia di percezione olfattiva (Odour Threshold Concentration, OTC); la somma degli OAV di una miscela è proporzionale in prima approssimazione alla sua concentrazione di odore. L'applicazione del calcolo degli OAV è valida nell'ipotesi di ignorare l'interazione tra i vari componenti della miscela (effetti additivi, antagonistici o sinergici). In generale, OAV è equivalente alla concentrazione di odore di un singolo odorante mentre, in una miscela odorigena, la discrepanza tra la somma degli OAV e la concentrazione di odore può variare di uno o due ordini di grandezza, a causa degli effetti di interazione non valutati. Allo stato attuale, sono ancora limitati gli studi sulla valutazione degli effetti di interazione degli odorigeni e sulla variazione degli OAV (Blazy, 2015; Wu, 2015; Wu, 2016).

La caratterizzazione chimica delle emissioni odorigene risulta particolarmente utile nei seguenti casi:

- individuazione di molecole traccianti delle emissioni per l'identificazione delle sorgenti responsabili di un inquinamento odorigeno mediante analisi delle immissioni sul territorio;
- indagine sulle proprietà tossicologiche di un'emissione odorigena contenente anche sostanze irritanti, tossiche o nocive, al fine di stimare il rischio di esposizione per il panel di annusatori o per la popolazione (sulla base della concentrazione degli inquinanti in ricaduta ricavate mediante studio modellistico di dispersione);
- verifica delle previsioni di un modello di dispersione dell'odore, mediante analisi delle ricadute sui ricettori di composti emessi dalle sorgenti, qualora tali sostanze siano tecnicamente rilevabili, tenendo conto dell'eventuale sovrapposizione delle ricadute causata dalla presenza di più insediamenti che emettono le medesime sostanze ed eseguendo un'attenta valutazione del fondo ambientale;
- identificazione delle sostanze odorigene più importanti di un'emissione per predisporre adeguati sistemi di abbattimento e per valutarne l'efficacia.

Come documento di riferimento, si rimanda alla Delibera SNPA n. 38/2018 "Metodologie per la valutazione delle emissioni odorigene".

2. Campionamento e analisi tramite GC/MS

La tecnica analitica di elezione per la caratterizzazione chimica delle emissioni odorigene è la gascromatografia abbinata alla spettrometria di massa (GC/MS), preceduta da un'opportuna fase di pre-concentrazione del campione gassoso e desorbimento termico. Tale tecnica permette di identificare e quantificare la grande maggioranza dei composti organici volatili, che sono i principali componenti delle emissioni odorigene.

Il metodo più diffuso per l'analisi GC/MS di campioni gassosi è il metodo TO-15 dell'Environmental Protection Agency statunitense (US EPA): il campione gassoso, prelevato mediante speciali

contenitori di acciaio trattati internamente (canister) e precedentemente evacuati, viene introdotto nel sistema GC/MS, con pre-trattamento della miscela gassosa e/o pre-concentrazione e l'aggiunta di uno standard interno.

In alternativa al campionamento in canister secondo il metodo EPA TO-15, è possibile effettuare il campionamento direttamente su fiala adsorbente: la fiala è successivamente desorbita chimicamente o termicamente e introdotta nel sistema GC/MS, come indicato per esempio nei metodi UNI CEN/TS 13649 e EPA TO-17.

Talvolta è impiegata la tecnica di microestrazione in fase solida su fibra (SPME) per l'analisi quantitativa GC/MS delle immissioni, sia per praticità sia per semplicità d'uso; per campioni gassosi come le emissioni, che presentano concentrazioni di inquinanti nell'ordine dei mg/m^3 , la tecnica SPME ha delle limitazioni dovute a fenomeni di saturazione della fibra estraente, inoltre l'adsorbimento risulta più efficace sulle specie presenti in maggior concentrazione.

Poiché la superficie interna di alcuni tipi di canister può adsorbire le molecole polari, è preferibile l'uso di sacche (NalophanTM, Tedlar[®]) per il campionamento; resta intesa la necessità dell'analisi entro le 30 ore. Questa modalità è ritenuta la più idonea nel caso in cui la caratterizzazione chimica sia eseguita come indagine preliminare all'olfattometria (ad esempio per una valutazione tossicologica della miscela gassosa), in quanto replica le medesime condizioni di prelievo e di conservazione del campione.

Si evidenzia l'importanza di evitare la formazione di condensate nel sacchetto eseguendo, se necessario, una pre-diluizione con sufficiente volume di gas neutro secco.

In alternativa al campionamento attivo appena descritto, il campionamento può essere condotto tramite campionatori passivi o campionatori diffusivi: tale metodologia può essere adottata nei casi in cui è sufficiente avere un valore mediato su un lungo intervallo temporale.

Le condizioni analitiche del già citato metodo EPA TO-15 consentono l'analisi quantitativa di gran parte delle Sostanze Organiche Volatili (SOV); per l'applicazione ai campioni di interesse odorigeno, è opportuno apportare al metodo quelle modifiche che ne estendano il più possibile il campo applicativo. Molte molecole ad alta polarità sono dotate di odore sgradevole e soglia di percezione molto bassa (ammine alifatiche, acidi carbossilici); poiché il trattamento per l'eliminazione dell'umidità può determinare la perdita di tali sostanze, esso deve interferire il meno possibile con la composizione del campione; è possibile, ad esempio, l'uso di materiali adsorbenti idrofobi.

L'acquisizione dell'analisi mediante GC/MS in modalità "scansione" permette di registrare gli spettri di massa di tutti i composti analizzati e quindi di identificarli; per l'analisi quantitativa, si ricorre alla calibrazione del sistema con soluzioni gassose sintetiche di riferimento per le sostanze più comuni e/o quelle di maggior interesse.

Il limite di sensibilità del metodo sia in modalità "scansione" che in modalità "SIM" (Selected Ion Monitoring, utilizzata per l'analisi quantitativa), dipende dal volume di campione prelevato dal sistema di pre-concentrazione. Utilizzando la tecnica di spettrometria di massa in SIM si raggiungono sensibilità di uno a due ordini di grandezza superiori.

Tra i più comuni composti di interesse odorigeno si elencano i seguenti:

- composti solforati: tioli, tioeteri, ditioeteri, tioesteri;
- composti azotati: ammine alifatiche, indoli, piridine, pirazine;
- composti ossigenati: alcoli, eteri, esteri, aldeidi, chetoni, acidi, fenoli, furani, acidi grassi leggeri e non;
- idrocarburi: olefine, idrocarburi aromatici, terpeni.

Tali composti possono perlopiù essere determinati mediante GC/MS, con le precisazioni riportate nel successivo punto 3.

3. Considerazioni sull'uso di altre tecniche analitiche

Le emissioni odorigene possono talvolta avere origine da specie chimiche inorganiche, quali ad esempio il solfuro di idrogeno (H_2S) e l'ammoniaca (NH_3) o da specie organiche per le quali la GC/MS non è la tecnica analitica più adatta.

Nei casi in cui, in base a considerazioni tecniche sulla natura della sorgente, si ritenga altamente probabile che l'emissione odorigena sia dovuta in maniera significativa a H_2S e/o a NH_3 e/o ad aldeidi, mercaptani, ammine, dovrà essere presa in considerazione la possibilità di monitorare queste specie tramite opportune tecniche analitiche alternative alla GC/MS. In ogni caso, tali tecniche potranno essere utilizzate solo come complemento alla GC/MS e non potranno essere utilizzate come alternativa alla analisi GC/MS.

A titolo di esempio, di seguito sono indicati alcuni possibili metodi per il monitoraggio dei composti per i quali la GC/MS non è la tecnica di elezione.

- Per l' H_2S è possibile applicare il metodo NIOSH 6013; il metodo prevede il campionamento su fiala di carbone, il trasferimento in laboratorio, l'estrazione con ammoniaca e acqua ossigenata che convertono il solfuro in solfato e l'analisi tramite cromatografia ionica. Altri metodi alternativi sono: analisi gascromatografica seguita da un rivelatore FPD (flame photometric detection), come indicato nel metodo CFR Promulgated Test Method 15 dell'Environmental Protection Agency statunitense (US EPA); analisi volumetrica con metodo UNICHIM 634; conversione quantitativa in SO_2 e analisi tramite fluorescenza ultravioletta secondo la norma EN 14212; analisi gascromatografica secondo la norma UNI EN ISO 19739 (si evidenzia che quest'ultimo metodo è formalmente concepito per il gas naturale ma può essere opportunamente adattato al monitoraggio di emissioni odorigene); campionamento su zinco acetato e analisi spettrofotometrica con blu di metilene.
- Per l' NH_3 , il metodo di riferimento è l'UNI EN ISO 21877. Qualora fosse motivato da esigenze specifiche, è possibile ricorrere a metodi alternativi, quali ad esempio NEN 2826, VDI 3496 BLATT 1, NF X43-303, OSHA 188, NIOSH 6016/6015, EPA CTM-027.
- Per le aldeidi, il metodo di riferimento è la derivatizzazione con 2,4-dinitrofenilidrazina seguita da analisi in cromatografia liquida ad alta risoluzione (HPLC), come riportato ad esempio nell'allegato al D.Lgs. del 24 dicembre 2012, n. 250. Tale allegato fornisce le condizioni operative per il campionamento e la determinazione strumentale, nonché importanti indicazioni per la rimozione dell'interferenza dell'ozono tramite uno scrubber con ioduro di potassio. Ulteriori istruzioni operative possono essere reperite nel metodo TO-11A dell'Environmental Protection Agency statunitense (US EPA), concepito per la formaldeide, ma comunemente utilizzato per l'intera classe delle aldeidi, a patto che il campionamento abbia durata inferiore a tre ore (vedasi Herrington et al., Environ. Sci. Technol. 2007, 41, 2, 580–585).
- Per i mercaptani, una metodologia analitica applicabile è la gascromatografia con rivelatore selettivo a fiamma fotometrica (GC-FPD).
- Per le ammine, le metodologie analitiche alternative sono la cromatografia liquida ad alta risoluzione (HPLC), come descritto ad esempio nella norma VDI 2467 Blatt 2, oppure la GC-FID con opportune colonne cromatografiche, come descritto ad esempio dalle norme NIOSH 2002 e NIOSH 2010.

Si ritiene utile ribadire che, qualora il laboratorio lo ritenga opportuno, la GC/MS può essere comunque utilizzata anche per la ricerca e la quantificazione delle specie appena menzionate, fatta salva la necessità di prendere le opportune misure per garantire la qualità del dato analitico.

In ogni caso, il metodo scelto deve garantire un livello di prestazione compatibile con l'eventuale valore limite emissivo prescritto.

Anche per i composti inorganici, in alternativa al campionamento attivo, si possono utilizzare campionatori passivi o campionatori diffusivi: tale metodologia può essere adottata nei casi in cui è sufficiente avere un valore mediato su un lungo intervallo temporale.

4. Valori di Odour Threshold

In Tabella 1 sono riportati i valori di soglia olfattiva ricavati mediante olfattometria dinamica, nella Tabella 2 sono riportati i valori tratti dal lavoro “Measurement of Odor Threshold by Triangle Odor Bag Method” di Yoshio Nagata del Japan Environmental Sanitation Center. Le differenze tra i valori delle due tabelle sono riconducibili ai diversi metodi di prova.

Tabella 1 Valori di OT determinati mediante olfattometria dinamica

Composto	OT (ppb)
Ammoniaca	200
Acetaldeide	5
Butirraldeide	1
Etanolo	40
Etil mercaptano	0,08
Dimetildisolfuro	2
Dimetilsolfuro	1
Idrogeno solforato	0,3
Limonene	20

Tabella 2 Odor thresholds measured by the triangle odor bag method (ppm, v/v)

Substance	Odor Threshold	Substance	Odor Threshold
Formaldehyde	0,5	Hydrogen sulfide	0,00041
Acetaldehyde	0,0015	Dimethyl sulfide	0,003
Propionaldehyde	0,001	Methyl allyl sulfide	0,00014
n-Butylaldehyde	0,00067	Diethyl sulfide	0,000033
Isobutylaldehyde	0,00035	Allyl sulfide	0,00022
n-Valeraldehyde	0,00041	Carbon disulfide	0,21
Isovaleraldehyde	0,0001	Dimethyl disulfide	0,0022
n-Hexylaldehyde	0,00028	Diethyl disulfide	0,002
n-Heptylaldehyde	0,00018	Diallyl disulfide	0,00022
n-Octylaldehyde	0,00001	Methyl mercaptane	0,00007
n-Nonylaldehyde	0,00034	Ethyl mercaptane	0,000087
n-Decylaldehyde	0,0004	n-Propyl mercaptane	0,000013
Acrolein	0,0036	Isopropyl mercaptane	0,000006
Methacrolein	0,0085	n-Butyl mercaptane	0,0000028
Crotonaldehyde	0,023	Isobutyl mercaptane	0,0000068
Methanol	33	sec.Butyl mercaptane	0,00003
Ethanol	0,52	tert.Butyl mercaptane	0,000029
n-Propanol	0,094	n-Amyl mercaptane	0,00000078
Isopropanol	26	Isoamyl mercaptane	0,00000077
n-Butanol	0,038	n-Hexyl mercaptane	0,000015
I sobutanol	0,011	Thiophene	0,00056
sec.Butanol	0,22	Tetrahydrothiophene	0,00062
tert.Butanol	4,5	Nitrogen dioxide	0,12
Substance	Odor Threshold	Substance	Odor Threshold
n-Pentanol	0,1	Ammonia	1,5

Isopentanol	0,0017	Methylamine	0,035
sec.Pentanol	0,29	Ethylamine	0,046
tert.Pentanol	0,088	n-Propylamine	0,061
n-Hexanol	0,006	Isopropylamine	0,025
n-Heptanol	0,0048	n-Butylamine	0,17
n-Octanol	0,0027	Isobutylamine	0,0015
Isooctanol	0,0093	sec, Butylamine	0,17
n-Nonanol	0,0009	tert, Butylamine	0,17
n-Decanol	0,00077	Dimethylamine	0,033
2-Ethoxyethanol	0,58	Diethylamine	0,048
2-n-Buthoxyethanol	0,043	Trimethylamine	0,000032
1-Butoxy-2-propanol	0,16	Triethylamine	0,0054
Phenol	0,0056	Acetonitrile	13
o-Cresol	0,00028	Acrylonitrile	8,8
m-Cresol	0,0001	Methacrylonitrile	3
p-Cresol	0,000054	Pyridine	0,063
Geosmin	0,0000065	Indole	0,0003
Acetic acid	0,006	Skatole	0,0000056
Propionic acid	0,0057	Ethyl-o-toluidine	0,026
n-Butyric acid	0,00019	Propane	1500
Isobutyric acid	0,0015	n-Butane	1200
n-Valeric acid	0,000037	n-Pentane	1,4
Isovaleric acid	0,000078	Isopentane	1,3
n-Hexanoic acid	0,0006	n -Hexane	1,5
Isohexanoic acid	0,0004	2-Methylpentane	7
Sulfur dioxide	0,87	3-Methylpentane	8,9
Carbonyl sulfide	0,055	2,2-Dimethylbutane	20
2,3-Dimethylbutane	0,42	Ethyl acetate	0,87
n-Heptane	0,67	n-Propyl acetate	0,24
2-Methylhexane	0,42	Isopropyl acetate	0,16
3-Methylhexane	0,84	n-Butyl acetate	0,016
3-Ethylpentane	0,37	Isobutyl acetate	0,008
2, 2-Dimethylpentane	38	sec.Butyl acetate	0,0024
2, 3-Dimethylpentane	4,5	tert.Butyl acetate	0,071
2, 4-Dimethylpentane	0,94	n-Hexyl acetate	0,0018
n-Octane	1,7	Methyl propionate	0,098
2-Methylheptane	0,11	Ethyl propionate	0,007
3-Methylheptane	1,5	n-Propyl propionate	0,058
4-Methylheptane	1,7	Isopropyl propionate	0,0041
2,2,4-Trimethylpentane	0,67	n-Butyl propionate	0,036
n-Nonane	2,2	Isobutyl propionate	0,02
2,2,5-Trimethylhexane	0,9	Methyl n-butyrate	0,0071
n-Undecane	0,87	Methyl isobutyrate	0,0019
n-Decane	0,62	Ethyl n-butyrate	0,00004
n-Dodecane	0,11	Ethyl isobutyrate	0,000022
Propylene	13	n-Propy n-butyrate	0,011
1-Butene	0,36	Isopropyl n-butyrate	0,0062
Isobutene	10	n-propyl isobutyrate	0,002
1-Pentene	0,1	Isopropyl isobutyrate	0,035
1-Hexene	0,14	n-Butyl n-butyrate	0,0048
1-Heptene	0,37	Isobutyl n-butyrate	0,0016
1-Octene	0,001	n-Butyl isobutyrate	0,022
Substance	Odor Threshold	Substance	Odor Threshold
1-Nonene	0,00054	Isobutyl isobutyrate	0,075

1,3-Butadiene	0,23	Methyl n-valerate	0,0022
Isoprene	0,048	Methyl isovalerate	0,0022
Benzene	2,7	Ethyl n-valerate	0,00011
Toluene	0,33	Ethyl isovalerate	0,000013
Styrene	0,035	n-Propyl n-valerate	0,0033
Ethylbenzene	0,17	n-Propyl isovalerate	0,000056
o-Xylene	0,38	n-Butyl isovalerate	0,012
m-Xylene	0,041	Isobutyl isovalerate	0,0052
p-Xylene	0,058	Methyl acrylate	0,0035
n-Propylbenzene	0,0038	Ethyl acrylate	0,00026
Isopropylbenzene	0,0084	n-Butyl acrylate	0,00055
1,2,4-Trimethylbenzen	0,12	Isobutyl acrylate	0,0009
1,3,5-Trimethylbenzen	0,17	Methyl methacrylate	0,21
o-Ethyltoluene	0,074	2-Ethoxyethyl acetate	0,049
m-Ethyltoluene	0,018	Acetone	42
p-Ethyltoluene	0,0083	Methyl ethyl ketone	0,44
o-Diethylbenzene	0,0094	Methyl n-propyl ketone	0,028
m-Diethylbenzene	0,07	Methyl isopropyl ketone	0,5
p-Diethylbenzene	0,00039	Methyl n-butyl ketone	0,024
n-Butylbenzene	0,0085	Methyl isobutyl ketone	0,17
1,2,3,4-Tetramethylbenzen	0,011	Methyl sec,butyl ketone	0,024
1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene	0,0093	Methyl tert,butyl ketone	0,043
α -Pinene	0,018	Methyl n-amyl ketone	0,0068
β -Pinene	0,033	Methyl isoamyl ketone	0,0021
Limonene	0,038	Diacetyl	0,00005
Methylcyclopentane	1,7	Ozone	0,0032
Cyclohexane	2,5	Furane	9,9
Methylcyclohexane	0,15	2,5-Dihydrofurane	0,093
Methyl formate	130	Chlorine	0,049
Ethyl formate	2,7	Dichloromethane	160
n-Propyl formate	0,96	Chloroform	3,8
Isopropyl formate	0,29	Trichloroethylene	3,9
n-Butyl formate	0,087	Carbon tetrachloride	4,6
Isobutyl formate	0,49	Tetrachloroethylene	0,77
Methyl acetate	1,7		