



S M E L L   A N D   M E A S U R E



# CARATTERIZZAZIONE CHIMICA DEGLI ODORI

**Maurizio Benzo**

Trieste, 14 ottobre 2019



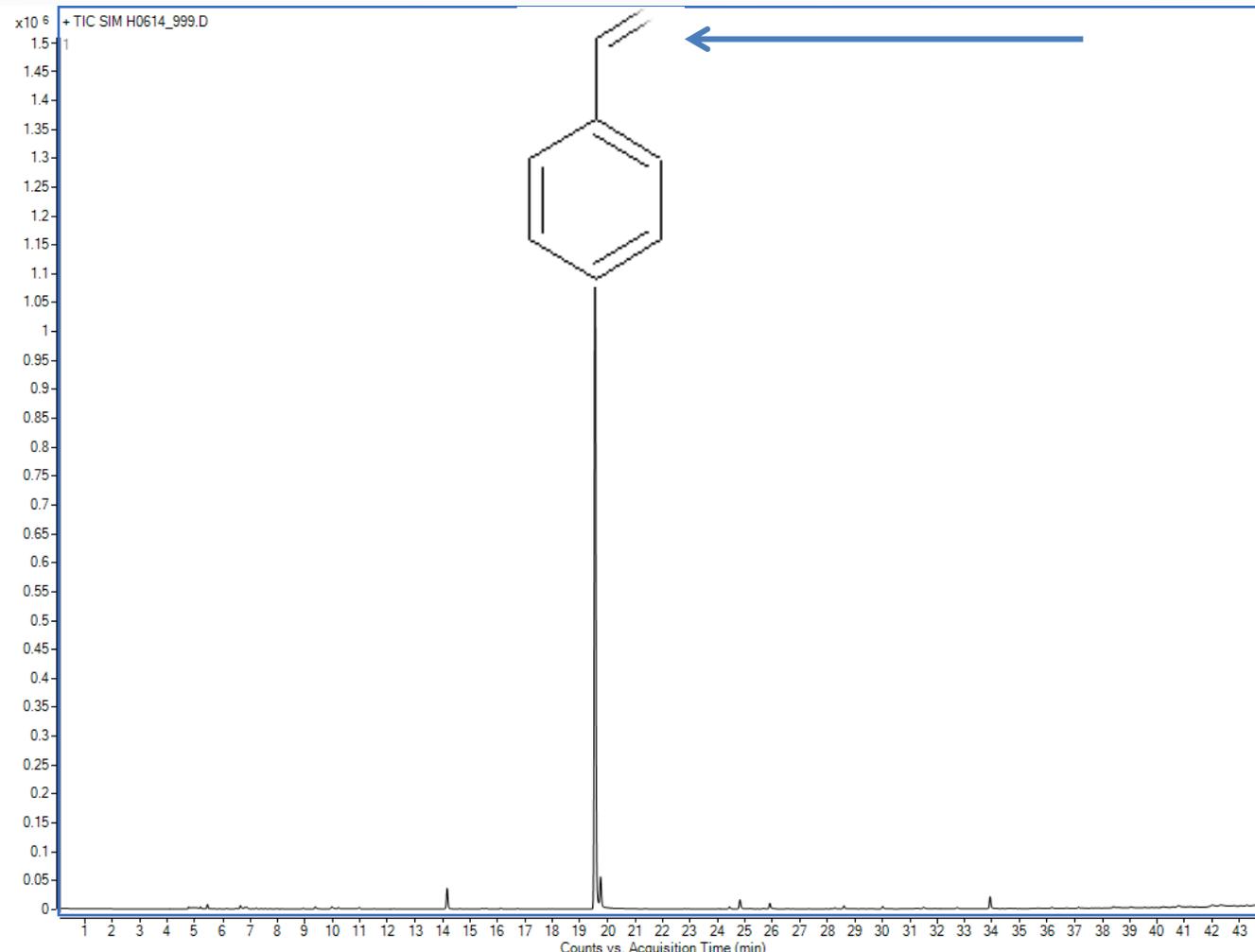
La correlazione tra analisi chimica e olfattometrica si basa sulla valutazione del contributo olfattivo di ogni composto rilevato (*Odour Activity Value, OAV*), calcolato come rapporto tra la sua concentrazione e la sua soglia di percezione (*Odour Threshold, OT*):

$$OAV = \frac{\text{concentrazione (mg/m}^3\text{)}}{OT(\text{mg/m}^3)}$$

In prima approssimazione, la concentrazione di odore misurata si confronta con la somma di tutti i contributi olfattivi dei composti rilevati:

$$\text{Concentrazione di odore} = \sum_i \text{OAV}_i$$

## Stirene



Il campione gassoso ha una concentrazione di stirene di  $15 \text{ mg/m}^3$

Otteniamo la concentrazione di odore dividendo la sua concentrazione per la sua soglia di percezione OT

Da Nagata (2003) otteniamo OT stirene  $0.15 \text{ mg/m}^3$

quindi la concentrazione di odore del campione è:

$$15/0.15 = 100 \text{ OU}$$

267	Styrene, Monomer	Wolf et al 1956		43 - 258	10 - 61
		Deadman & Prigg 1959	d	0.11	0.026
		Li - Shen 1961		0.02	0.0047
		Stalker 1963	d	0.073	0.017
		Muhlen 1968	r	4.3	1
		Leonardos et al 1969	r	0.2 - 0.4	0.047 - 0.094
		Smith & Hochstettler 1969	r	0.2	0.047
		Dravnieks & Laffort 1972		1.7	0.4
		Hellman & Small 1973a,b, 1974	d	0.22 - 0.64	0.052 - 0.15
		Hellman & Small 1973a,b, 1974	r	0.64	0.15
		Dravnieks 1974	d	8	1.9
		Anon. 1980	d	0.14	0.033
		Anon. 1980	r	0.73	0.17
		Don 1986	d	0.068	0.016
		Hoshika et al 1993	d	0.068	0.016
		Randebrock 1986		0.012	<b>0.0028</b>
		Nagy 1991	d	1.3	0.305
Hoshika et al 1993	d	0.14	0.033		
Nagata 2003	d	0.15	0.035		
Dalton et al 2007	d	26.4	6.2		

267	Styrene, Monomer	Wolf et al 1956		43 - 258	10 - 61
		Deadman & Prigg 1959	d	0.11	0.026
		Li - Shen 1961		0.02	0.0047
		Stalker 1963	d	0.073	0.017
		Muhlen 1968	r	4.3	1
		Leonardos et al 1969	r	0.2 - 0.4	0.047 - 0.094
		Smith & Hochstettler 1969	r	0.2	0.047
		Dravnieks & Laffort 1972		1.7	0.4
		Hellman & Small 1973a,b, 1974	d	0.22 - 0.64	0.052 - 0.15
		Hellman & Small 1973a,b, 1974	r	0.64	0.15
		Dravnieks 1974	d	8	1.9
		Anon. 1980	d	0.14	0.033
		Anon. 1980	r	0.73	0.17
		Don 1986	d	0.068	0.016
		Hoshika et al 1993	d	0.068	0.016
		Randebrock 1986		0.012	0.0028
		Nagy 1991	d	1.3	0.305
		Hoshika et al 1993	d	0.14	0.033
Nagata 2003	d	0.15	0.035		
Dalton et al 2007	d	26.4	6.2		

1250 OU

100 OU

< 1 OU

## ALLEGATO 4

### Caratterizzazione chimica delle emissioni odorigene

D.G.R. Lombardia n. IX/3018 del 15/02/2012 «Determinazioni generali in merito alla caratterizzazione delle emissioni gassose in atmosfera derivanti da attività a forte impatto odorigeno».

Determinazione delle Sostanze Organiche Volatili (SOV) mediante analisi GC/MS  
previo desorbimento termico.

Il metodo **EPA TO-15** ufficiale prevede la determinazione di **95 analiti**, ma può essere vantaggiosamente applicato in modo semiquantitativo per lo screening di tutte le SOV presenti nel campione, specialmente nel caso di ricerca dei composti di interesse odorigeno.



## Canister



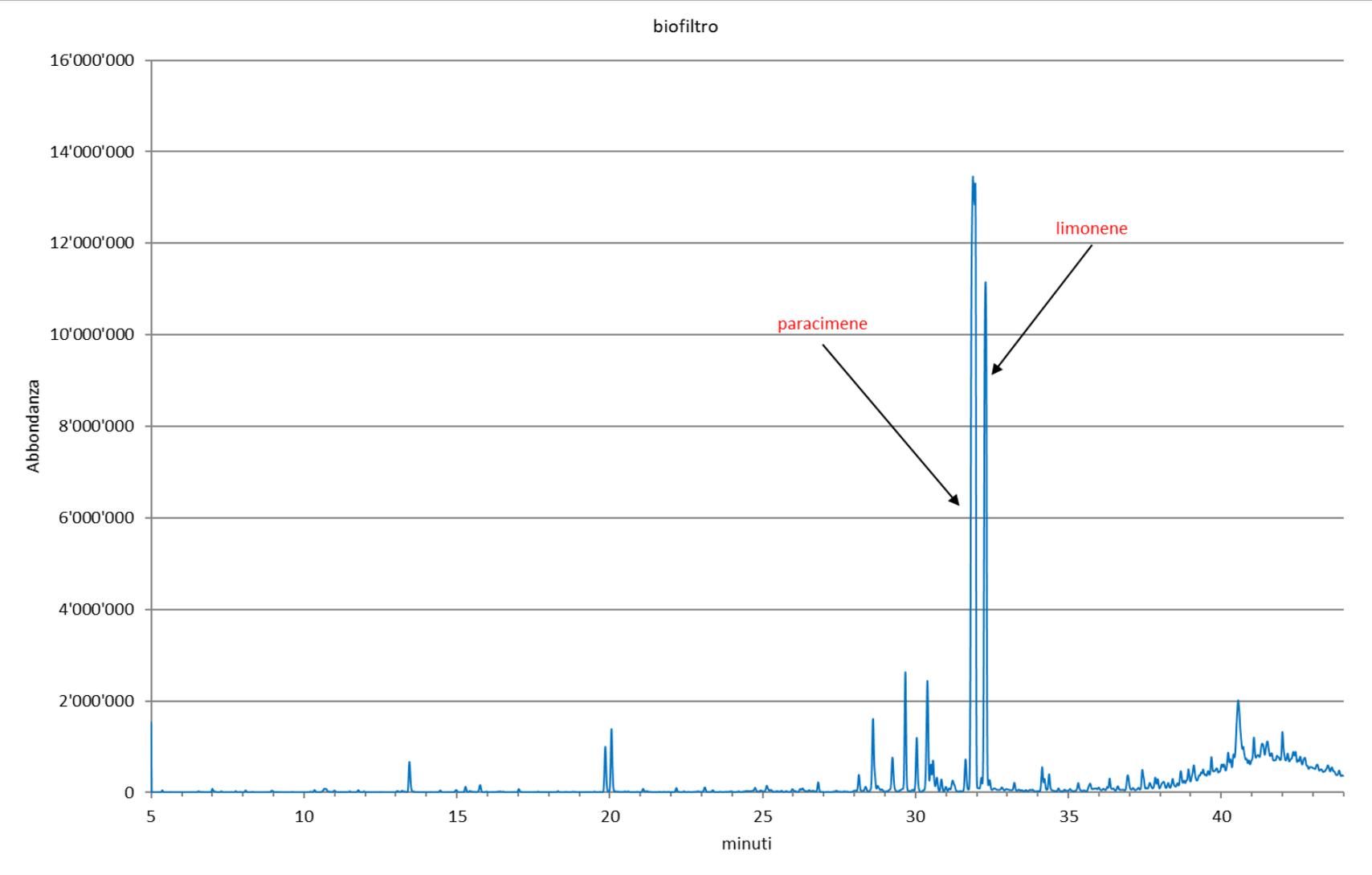
## Campionatore a depressione contenitore in nalophan



## Micro estrazione in fase solida su fibra



# Digestore anaerobico: emissione da biofiltro



## Esempio

Un Laboratorio esegue l'analisi chimica e olfattometrica delle emissioni da biofiltri di un impianto di digestione anaerobica e applica il metodo EPA TO-15, ma si limita agli analiti «ufficiali».

## Risultato

Il metodo non «vede» il para-cimene, che è il componente principale dell'emissione, e la sottostima pesantemente

## Esempio

Un Laboratorio esegue l'analisi chimica ed olfattometrica delle emissioni da camino di un impianto di un'azienda alimentare e vuole mettere in relazione la **concentrazione di odore misurata (decine di migliaia di  $ou_E/m^3$ )** con gli analiti rilevati: applica diversi metodi, tra cui il NIOSH 2016 per aldeidi e chetoni, ma non trova nessun composto in concentrazione significativamente superiore alla soglia di percezione.

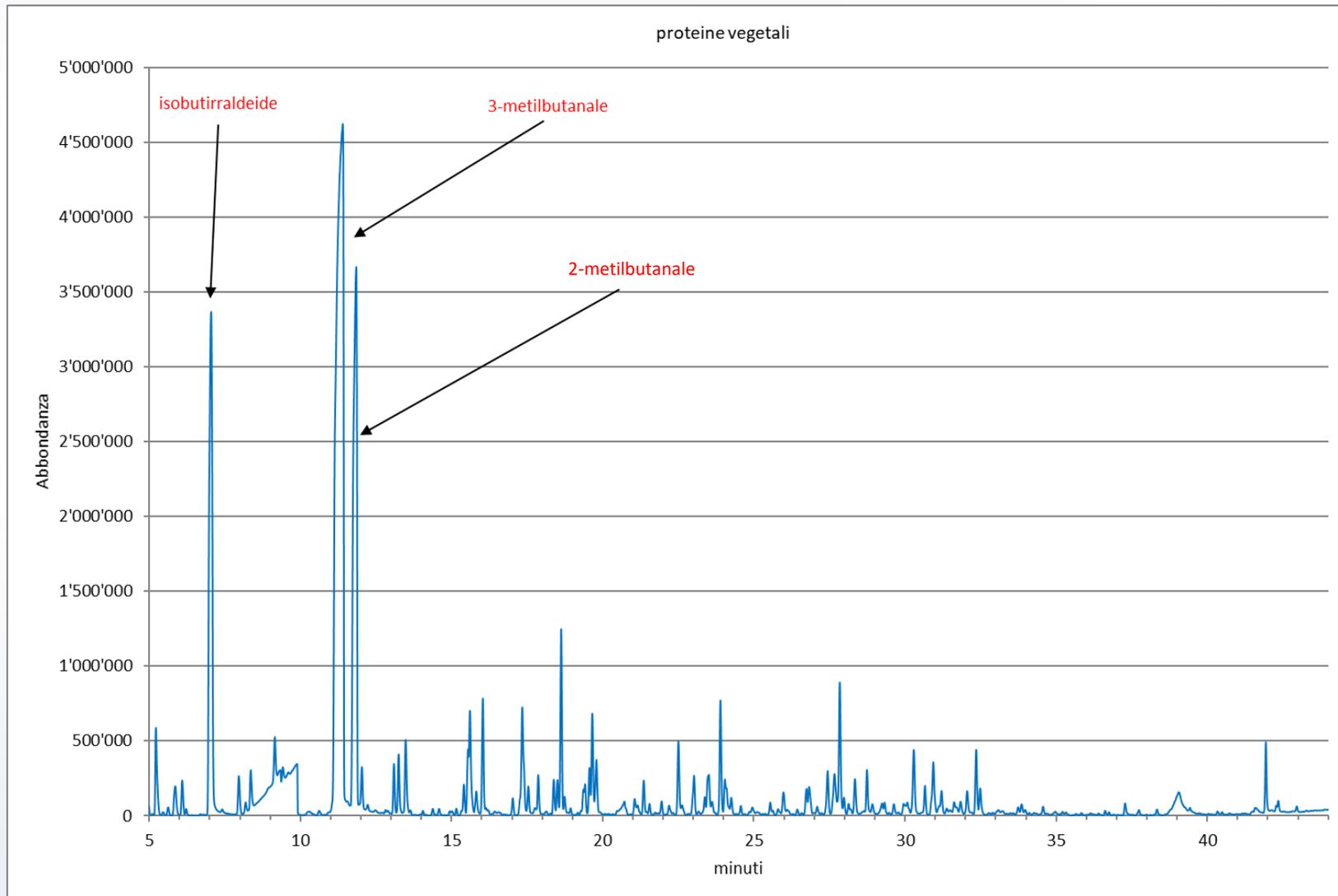
## Risultato

Il Laboratorio conclude che la concentrazione di odore misurata deve essere spiegata da **effetti sinergici (?!) tra composti presenti sotto la soglia di percezione.**

Il Laboratorio ha applicato il metodo NIOSH 2016 (derivatizzazione su fiala con DNPH e analisi HPLC) ma ha cercato solo alcune aldeidi:

composto	OT (mg/m <sup>3</sup> )	contributo olfattivo
aldeide acetica	0,4	3,6
aldeide formica	0,613	< 1
butirraldeide	0,021	4,2
benzaldeide	0,75	< 1
acroleina	0,28	< 1
propionaldeide	0,26	< 1
esanale	0,32	< 1
valeraldeide	0,0046	5,9

Il tracciato dell'emissione mostra come componenti principali le aldeidi di Strecker



Mancano all'appello:

composto	OT (mg/m <sup>3</sup> )	contributo olfattivo
decanale	0,0026	53,1
eptanale	0,0008	1.000,0
iso-butirraldeide	0,00103	731,1
nonanale	0,002	392,1
3-metilbutanale	0,00103	3.811,7

e anche:

composto	OT (mg/m <sup>3</sup> )	contributo olfattivo
2,3-butandione	0,00018	2.650,0
acido iso-valerico	0,0003	1.863,3

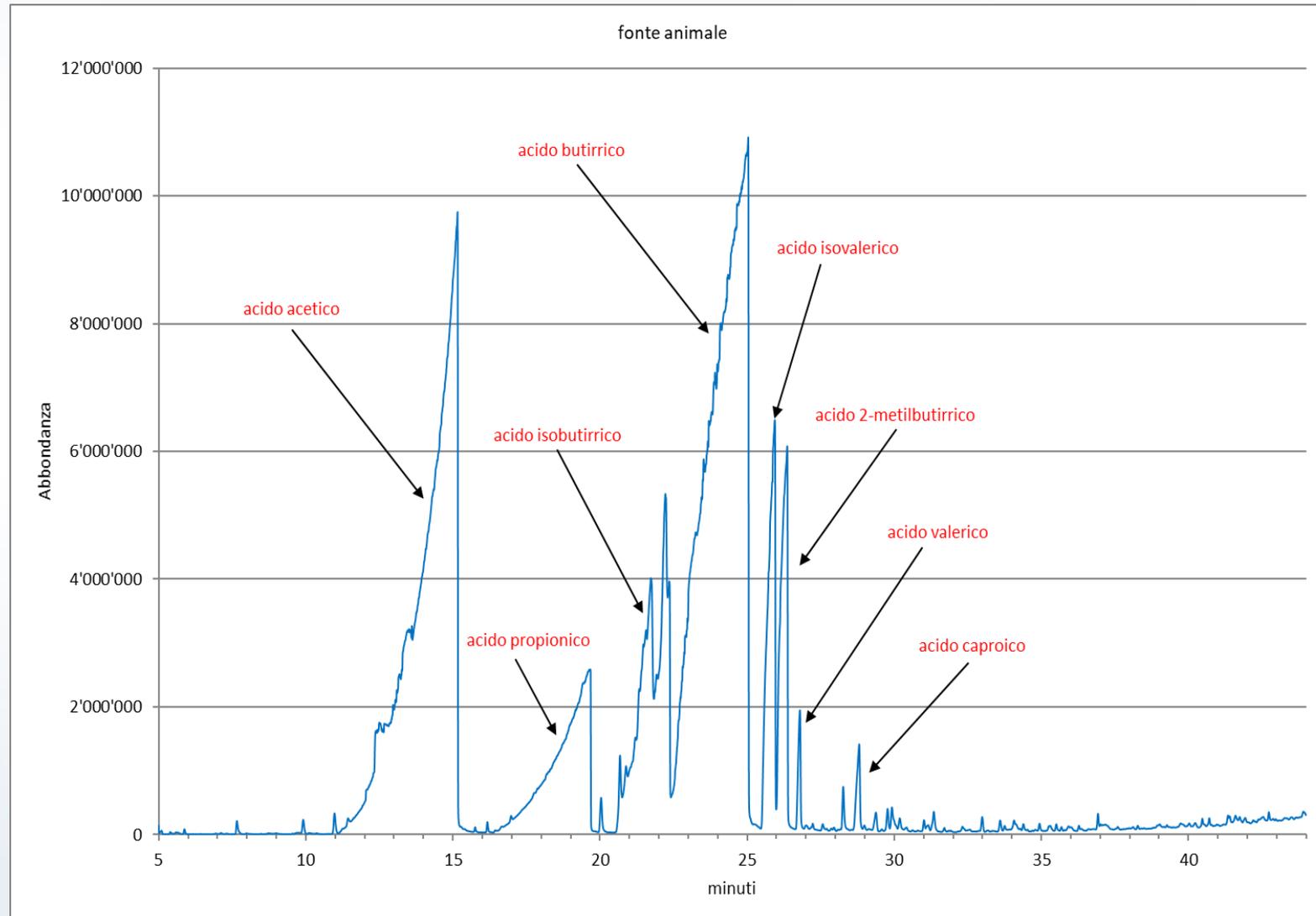
il loro contributo spiega sufficientemente la concentrazione di odore misurata.

## Esempio

Un Laboratorio esegue l'analisi chimica e olfattometrica di un'azienda che tratta pollina e ha calcolato il contributo degli OAV per spiegare l'odore, trovando un buon accordo:

Parametro	Concentrazione effettiva (mg/Nm <sup>3</sup> )	Soglia di percezione (mg/Nm <sup>3</sup> )	Rapporto
ammoniaca (NH <sub>3</sub> )	161	0.1405	1145.907
<b>nitrobenzene</b>	<b>&lt; 0.05</b>	<b>0.0000096</b>	<b>5208.33333</b>
aldeide acetica	0.56	0.0027	207.4074
butirraldeide	0.098	0.0029	33.7931
hexaldeide	0.081	0.0011	73.63636
valeraldeide	0.011	0.0014	7.857143
Somma OAV			6691
Media geometrica Cod {ou <sub>E</sub> /m <sup>3</sup> }			6550

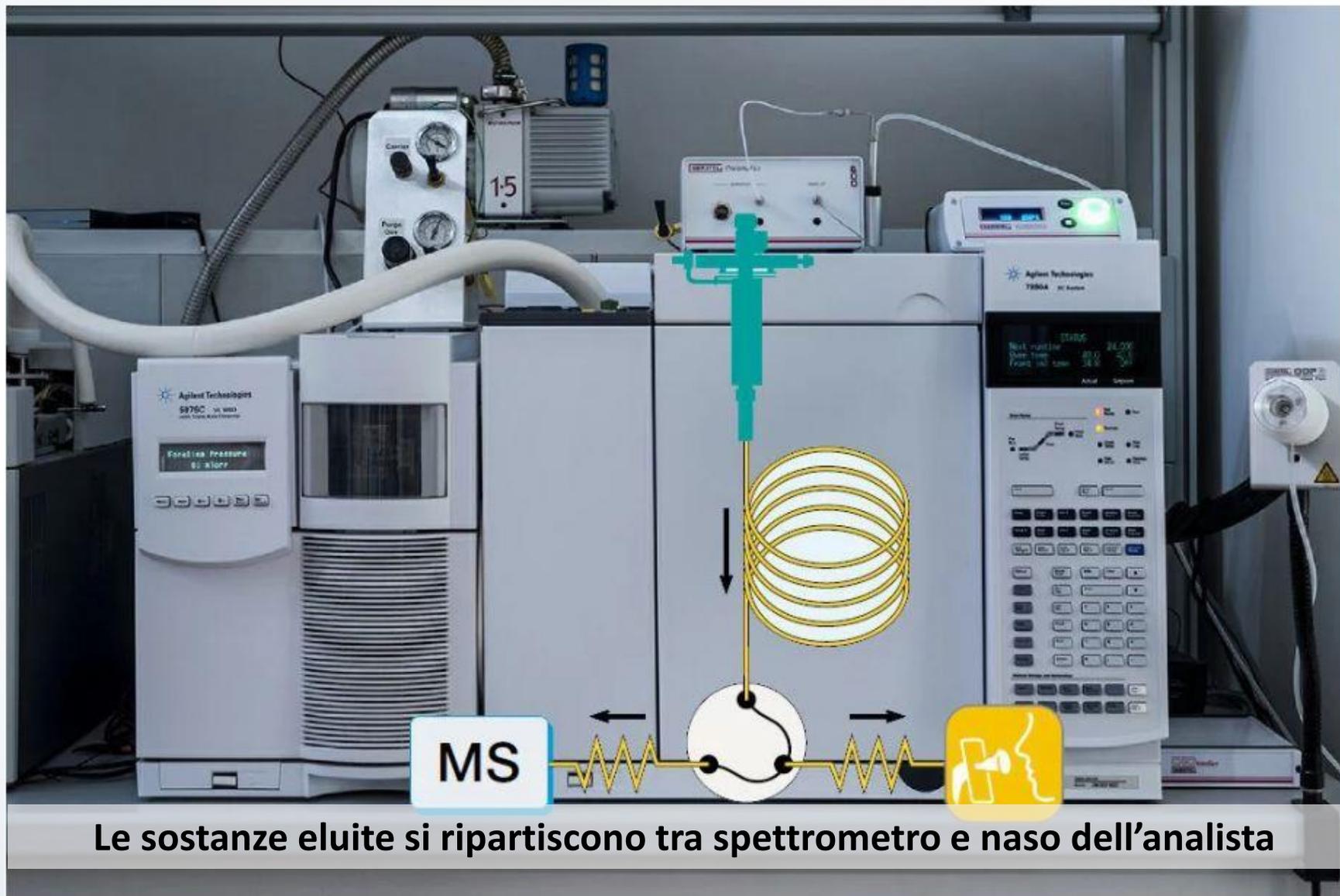
## Tracciato di emissione dell'impianto



Il metodo EPA - TO 15 ufficiale applicato dal laboratorio non ha visto gli acidi presenti nel campione che forniscono il maggior contributo all'odore.

composto	OT (mg/m <sup>3</sup> )	contributo olfattivo
acido acetico	0,0150	1972
acido butirrico	0,0007	87379
acido iso-butirrico	0,0050	2927
acido iso-caproico	0,0020	425
acido iso-valerico	0,0003	33350
acido propionico	0,0172	550
acido valerico	0,0001	7370

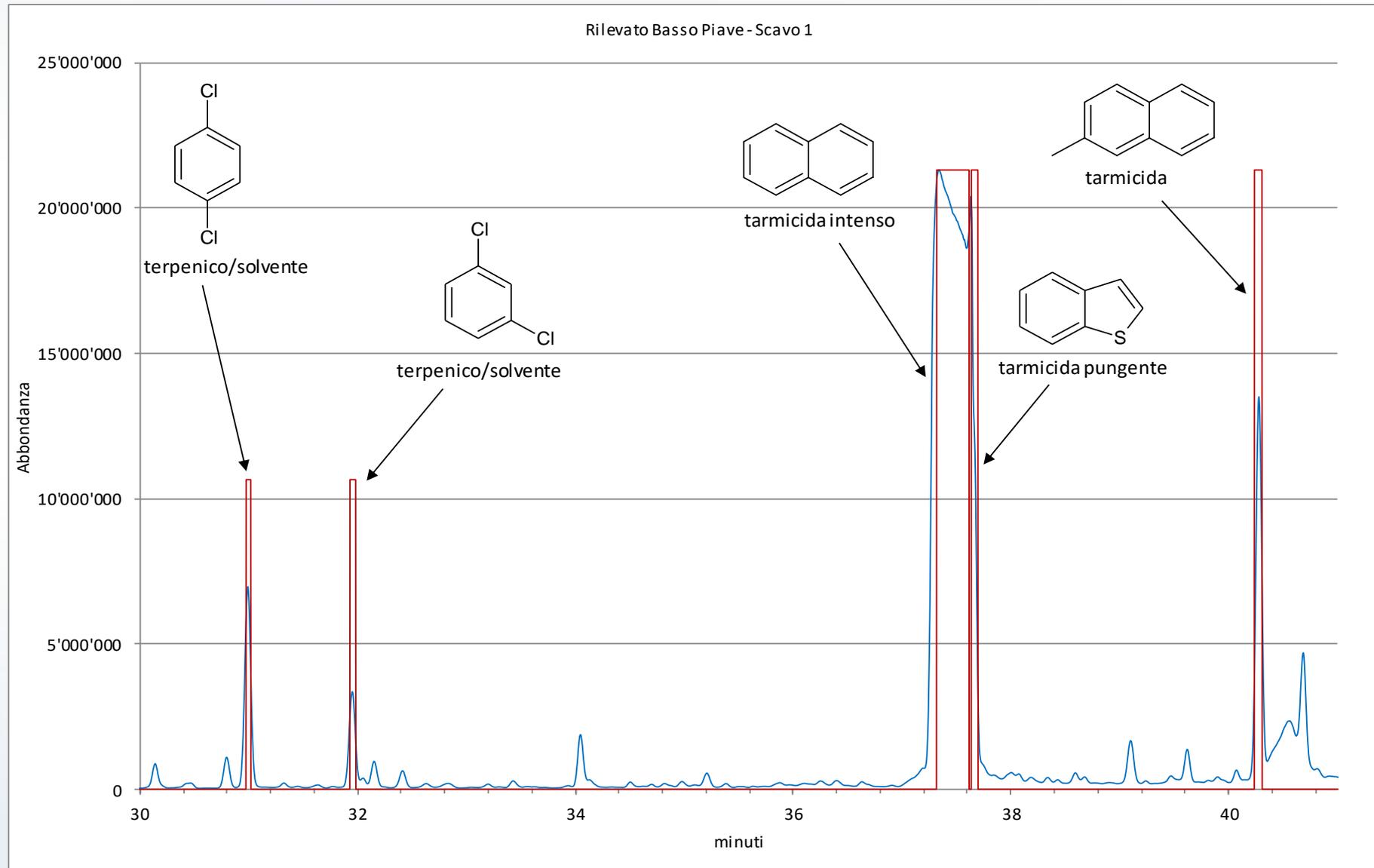
# STUDIO DELLE COMPONENTI ODORIGENE MEDIANTE GC/O



Le sostanze eluite si ripartiscono tra spettrometro e naso dell'analista



**L'analista annusa le sostanze eluite dalla colonna gascromatografica**





S M E L L   A N D   M E A S U R E