

con il Patrocinio del Consiglio e della Giunta Regionale

SCUOLA ODORI

Confronto sulle metodologie
delle emissioni odorigene

14, 15, 16 OTTOBRE 2019

Trieste, Sala Tessitori, Piazza Guglielmo Oberdan 5



SCUOLA ODORI

Confronto sulle metodologie delle emissioni
odorigene

Trieste, 14-16 ottobre 2019

Approfondimento sulle applicazioni pratiche della norma UNI EN 13725



PROGRESS s.r.l.

MONITORAGGI AMBIENTALI

Andrea N. Rossi



CAMPIONAMENTI DA CONDOTTO

- UNI EN 15259
 - VDI 3880:2011 "Olfactometry - Static sampling"
 - UK-EA MCERT "Stack Emissions Monitoring - Method Implementation Document for EN 13725"
 - Sonda riscaldata generalmente inappropriata
 - POLVERI nel campione olfattometrico
 - Possono modificare il comportamento dell'olfattometro (gas jet pump) o addirittura danneggiarlo
 - Possono rilasciare odori nel tempo o assorbirli
 - Possono contenere microrganismi che possono alterare il gas odorigeno
- Quindi
- UNI EN 13725:2004 § 7.3.1 impone di eliminare il particolato dal campione; le caratteristiche di inodoriabilità del filtro andrebbero verificate.



PREDILUIZIONE AL CAMPIONAMENTO

Dispositivo tradizionale

Vantaggi

- Nessuna limitazione al fattore di diluizione applicabile (salvo gli effetti sull'incertezza di misura associata al campionamento)

Svantaggi

- Il fattore di diluizione prodotto dallo strumento varia in funzione di pressione e temperatura; la taratura andrebbe eseguita in ciascuna condizione operativa
- L'eventuale contaminazione (non improbabile, considerato il tipo di effluenti che necessitano di prediluizione) è di complessa eliminazione





PREDILUIZIONE AL CAMPIONAMENTO

Sistema alternativo

Si impiega uno strumento per la determinazione di un componente che è abbondante nel gas da campionare ma assente nel gas di diluizione.

Vantaggi:

- Contaminazione evitata
- Robustezza del metodo rispetto a variazioni di pressione e temperatura

Svantaggi:

- Il fattore di diluizione massimo applicabile dipende dal rapporto fra la concentrazione del componente nel gas da diluire e il LoQ del metodo



PREDILUIZIONE AL CAMPIONAMENTO

Esempi	1	2	3
Gas neutro di diluizione	azoto	azoto	azoto
Componente misurato	ossigeno	metano/TVOC	CO
Detector	rivelatore paramagnetico, UNI EN 14789:2017	rivelatore FID, UNI EN 12619:2013	CO, UNI EN 15058:2017
Applicazione tipica	emissioni da trattamenti aerobici (biofiltri)	emissioni da trattamenti anaerobici (biogas)	fumi di combustione



Campionamento di emissioni di BIOFILTRI APERTI

Metodi di campionamento

1a) total covering (per biofiltri relativamente piccoli)





Campionamento di emissioni di BIOFILTRI APERTI

Metodi di campionamento

1b) partial covering (per grandi biofiltri)





Biofiltri aperti: TOTAL COVERING

Vantaggi:

- Migliore accuratezza del valore della concentrazione di odore media dell'emissione (tiene conto anche di eventuale effetto parete)
- Basso numero di campioni da prelevare e sottoporre a prova

Svantaggi

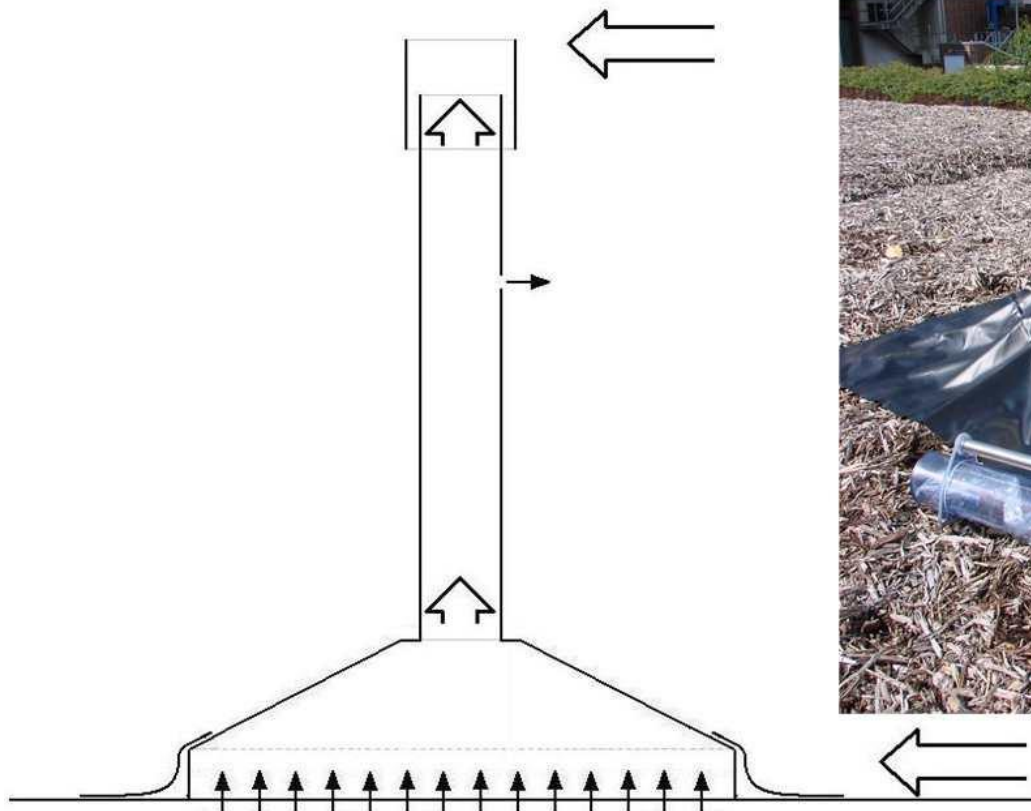
- L'installazione del telo può essere molto complessa (richieste più persone; può essere necessario che la struttura perimetrale del biofiltro sia predisposta all'installazione del telo; può essere necessaria una struttura fissa o mobile per raggiungere dall'alto il centro del biofiltro)
- Nessuna informazione sulla distribuzione dei parametri sulla superficie
- Probabile alterazione del comportamento complessivo del sistema di abbattimento durante il campionamento (aumento della perdita di carico, riduzione temporanea della portata, modifica umidità e temperatura)
- Per campionamenti di lunga durata, una lunga alterazione del comportamento del biofiltro può compromettere la rappresentatività del campionamento.



Campionamento di emissioni di BIOFILTRI APERTI

Metodi di campionamento

2) Cappa statica (static hood)





Biofiltri aperti: cappa statica

Vantaggi

- Economico (basta una persona) e applicabile a pressoché tutti i biofiltri aperti
- Non serve predisposizione (oltre alle normali disposizioni di sicurezza per l'accesso)
- E' possibile la mappatura dell'efficienza/stato del biofiltro (velocità, temperatura, umidità, concentrazione di odore/inquinante)
- L'alterazione del comportamento del sistema di abbattimento è minore e comunque è localizzata

Svantaggi

- Scarsa possibilità di valutare/considerare quantitativamente l'effetto parete (ove presente)
- Alto numero di campioni da prelevare e sottoporre a prova
- Più complessa valutazione dei risultati rispetto ad un VLE (se espresso come media su tutta la superficie)



Campionamento di emissioni di BIOFILTRI APERTI

Considerazioni

- L'autorizzazione dovrebbe indicare quale dei metodi di campionamento adottare, perché può influire sulla valutazione di conformità. La DGR Lombardia IX/3018 descrive solo in metodo della cappa statica.
- Se si adotta il metodo di campionamento che impiega la cappa statica, le valutazioni sull'omogeneità della letto biofiltrante e sulla conformità al VLE dovrebbero essere disaccoppiate: l'autorizzazione dovrebbe prescrivere la conformità ad un criterio riguardo all'omogeneità (es.: delta massimo, scarto tipo, variazioni massime rispetto al passato, ...), mentre dovrebbe prescrivere separatamente il VLE, unitamente al metodo di calcolo del valore da confrontare al VLE (media?).



Campionamento di emissioni di BIOFILTRI APERTI

PORTATA VOLUMETRICA

- La portata volumetrica emessa da un biofiltro deve essere determinata nel condotto in ingresso (prima di installare il telo, se si adotta il total covering).
- La portata volumetrica calcolata dalle misurazioni di velocità eseguite nel camino della cappa statica è una sottostima sistematica della portata effettiva.

PORTATA DI ODORE

- Se si adotta la cappa statica, la portata di odore ottenuta moltiplicando la portata volumetrica entrante per la media delle concentrazioni in uscita può essere una stima non accurata, se le velocità, le temperature o le concentrazioni di odore determinate nei diversi punti della superficie sono disomogenee.



Normalizzazioni

~~ou_E/Nm^3~~

EN 13725 non prevede la normalizzazione della concentrazione rispetto alla temperatura. La normalizzazione si esegue solo allorquando si calcoli la portata di odore (ou_E/s), da esprimere a 20 °C (293 K) e 101,3 kPa su base umida. Quindi scrivere ou_E/Nm^3 è non conforme alla norma.

~~$100 ou_E/m^3$ @ 40 ppb n-butano~~

EN 13725 non prevede (anzi esclude) la normalizzazione rispetto alla soglia del panel all'odorante di riferimento.

$1000 ou_E/s$ @ 293 K

EN 13725 prevede invece la normalizzazione della portata di odore a 20 °C



REQUISITI DI PRESTAZIONE e ESAMINATORI

- EN 13725 prevede due tipi di misurazioni olfattometriche da eseguire utilizzando l'odorante di riferimento:
 - Le misurazioni per la determinazione dei parametri di prestazione del laboratorio (A_{od} e r)
 - Le misurazioni per la selezione dei membri del panel e la verifica periodica della loro sensibilità olfattiva.
- Le misurazioni per A_{od} e r e quelle per la verifica periodica possono essere fatte coincidere. Poiché questa è ormai una prassi di molti laboratori, nella prEN 13725 allo studio sarà specificato di eseguire una misurazione sull'odorante di riferimento durante ciascuna sessione di prove (quindi per ciascun panel, ogni volta che si organizza una serie di prove). I risultati servono ad entrambi gli scopi: accorpando le Z_{ITE} per esaminatore ottengo la cronologia delle soglie che serve per la verifica di conformità sensoriale dei singoli esaminatori, mentre calcolando le c_{od} dalle soglie del panel ottengo il dato da accodare ai dati precedenti, per calcolare A_{od} e r



Odorante di riferimento (n-butanolo)

- La bombola dell'odorante di riferimento è un CRM, quindi dovrebbe essere accompagnato da certificato conforme alle norme applicabili

Tipo di miscela	Miscela Gas Campione CLIBombole da 10 L, A Gas		Miscele Certificate	
Composizione Certificata				
Componenti	Richiesta	Valore certificato	Incertezza estesa	
AZOTO	Resto	Resto		
ALCOL BUTILICO	= 70,0 ppmol	= 68,7 ppmol	1,6 ppmol	
<p>L'incertezza estesa è espressa come incertezza tipo moltiplicata per il fattore di copertura $k=2$, che per una distribuzione di probabilità normale, corrisponde ad un livello di fiducia del 95% circa.</p> <p>Classificazione ADR UN 1956 GAS COMPRESSO, N.A.S. (azoto,alcol butilico), 2.2 - SCHEDA CEFIC 20G1A</p> <p>Scheda di sicurezza n. SI-1956_218 Codice per preparazione ISO 6142 Codice per analisi ISO 6143</p> <p>Riferibilità Procedura int. di preparazione Acr 563. La miscela è stata preparata con il metodo gravimetrico su bilance tarate con masse certificate da Centro ACCREDIA. Numero dei certificati delle masse : 511, 512, 2567, 2568, A1179; centro ACCREDIA LAT n. 55</p> <p>Note</p> <p>Analista Pirotta Stefano Data analisi 23/01/2018</p> <p>Garanzia di stabilità fino al 23/01/2020</p> <p>Temperatura minima di utilizzo e stoccaggio 0 °C Pressione minima di utilizzo 10% Press -25% peso</p> <p>Temperatura massima di utilizzo e stoccaggio 50 °C</p> <p>Capacità b.la (l) 10,0 Pressione b.la (bar abs) 42,86 Contenuto b.la. 0,40 m3</p>				



Odorante di riferimento (n-butanolo)

- Attuale assenza in Italia di produttore di RM (RMP) accreditato ISO 17034 per CRM di n-butanolo in azoto.
- Esiste in Germania produttore di RM accreditato ISO/IEC 17025 per n-butanolo in azoto
- Per il CRM dell'odorante di riferimento, EN 13725:2003 chiede incertezza estesa di certificazione $< 5\%$



Odorante di riferimento (n-butanolo)

Scelta concentrazioni delle bombole di n-butanolo in azoto

$$20 \text{ ppm} \rightarrow 20/0,040 = 500 \text{ ou}_E/\text{m}^3$$

$$120 \text{ ppm} \rightarrow 120/0,040 = 3000 \text{ ou}_E/\text{m}^3$$

In fase di ordine della bombola, occorre cercare un bilanciamento fra pressione di carica e incertezza di preparazione/certificazione.

L'intervallo di concentrazioni disponibile è generalmente 20 ÷ 120 ppm.

E' consigliabile variare la concentrazione ed avere più di una bombola contemporaneamente disponibile



Taratura dell'olfattometro

- Nessun laboratorio di taratura europeo è accreditato ISO/IEC 17025 per la taratura di olfattometri. Il fornitore tedesco che era accreditato ha rinunciato all'accreditamento
- ISO/IEC 17025 chiede la riferibilità al SI
 - Avvalendosi di laboratori accreditati
 - Avvalendosi di laboratori competenti che usino garantiscano la riferibilità al SI (es.: mediante l'uso di materiali di riferimento riferibili)
 - Eseguendo internamente le tarature, con materiali di riferimento riferibili



Proficiency test

- Esiste almeno un organizzatore di PT accreditato ISO/IEC 17043; organizza annualmente un circuito di PT sulla EN 13725
- L'organizzatore di questo PT distribuisce ai partecipanti al circuito campioni di n-butanolo in azoto prodotti da fornitore di RM accreditato ISO/IEC 17025, ma i certificati allegati al report dell'organizzatore del PT non riportano il marchio dell'organismo di accreditamento
- L'organizzatore del PT esegue la valutazione dei risultati per confronto con i criteri di conformità sensoriale (A_{od} e r) di EN 13725 (no Z-score)
- PT sul campionamento olfattometrico?



Espressione dei risultati di prova

- L'espressione del risultato (il suo arrotondamento) deve essere compatibile con l'incertezza di misura
- L'incertezza estesa può essere espressa:
 - come $c_{od} \pm U$;
es.: $100 \text{ ou}_E/\text{m}^3 \pm 50 \text{ ou}_E/\text{m}^3$
 - come intervallo di copertura (o di confidenza);
es.: $500 \text{ ou}_E/\text{m}^3 \leq c_{od} \leq 2000 \text{ ou}_E/\text{m}^3$
- L'espressione dei risultati in dB_{od} (prevista in UNI EN 13725:2004) non sembra aver avuto successo
- Equivoci dovuto alla ricerca di analogie con altri tipi di analisi:
 - Volume campionato
 - Portata di aria campionata (vedi l'equivoco sulla normalizzazione della concentrazione)



Statistica sulle concentrazioni di odore (medie)

- Se è disponibile una serie di misurazioni della concentrazione di odore su un medesimo campione (o repliche di campioni simili) in condizioni di ripetibilità, il miglior estimatore statistico del misurando è la **media geometrica** delle concentrazioni di odore
- Negli altri casi, l'estimatore statistico dovrebbe adattarsi alla effettiva distribuzione statistica: valutazione caso per caso.
- Di prassi, **la media aritmetica o la mediana** sono gli estimatori statistici più usati quando la distribuzione non sia nota o chiara.
- Trattandosi di un aspetto cruciale ai fini della regola decisionale per esprimere la conformità a specifica (VLE), il tipo di media e/o i criteri per decidere quando e come calcolare le medie dovrebbe essere definito/concordato fra ente di controllo e laboratorio.



Altri spunti, per la discussione

- Sicurezza degli operatori di campionamento e dei membri del panel.
- Conservazione sacchetti
- Condizioni ambientali durante la misurazione (analisi)



Grazie

Andrea N. Rossi
a.rossi@olfattometria.com

Progress S.r.l.
www.olfattometria.com
Via N.A. Porpora 147, Milano