

Linea guida per la caratterizzazione, l'analisi e l'autorizzazione delle emissioni gassose in atmosfera delle attività ad impatto odorigeno

Caratterizzazione chimica delle emissioni odorigene

Premessa

Non è nota una relazione quantitativa che leghi la composizione chimica di un'aria osmogena con la sua concentrazione di odore; un'informazione utile, anche se parziale, è fornita dal calcolo degli Odour Activity Value (OAV) delle sostanze che costituiscono una miscela odorigena, ottenuto 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.

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;
valutazione approssimata di un'emissione odorigena contenente anche sostanze irritanti, tossiche o nocive (industrie chimiche, fonderie, ecc.), non idonea all'analisi olfattometrica con panel;
verifica e convalida delle previsioni di un modello di dispersione dell'odore, mediante analisi delle ricadute sui recettori di composti in tracce emessi dalle sorgenti, a causa dell'impossibilità di eseguire sulle immissioni misure olfattometriche esenti dal fondo ambientale;
identificazione delle sostanze odorigene più importanti di un'emissione osmogena per predisporre adeguati sistemi di abbattimento e per valutarne l'efficacia.

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 preconcentrazione del campione gassoso e desorbimento termico.

Campionamento e conservazione del campione

Per il prelievo e la conservazione dei campioni di emissioni odorigene ai fini della caratterizzazione chimica valgono le stesse considerazioni già fatte per le analisi olfattometriche: il medesimo campione prelevato per l'olfattometria in sacchetti di Nalophan o altro materiale adatto può essere sottoposto ad analisi chimica, purché ciò avvenga entro un intervallo di tempo non superiore alle 30 ore.

Analogamente si deve prestare attenzione per evitare la formazione di condense nel sacchetto mediante prediluizione con sufficiente volume di aria pulita secca.

Analisi mediante GC/MS

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) precedentemente evacuati, è adsorbito su fase solida, sottoposto ad un trattamento di eliminazione dell'umidità (che può influenzare la qualità della cromatografia) e dopo l'aggiunta di uno standard interno deuterato è desorbito termicamente ed introdotto nel sistema GC/MS.

Le condizioni analitiche del metodo (a cui si fa riferimento) 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 perdere le sostanze polari, esso deve interferire il meno possibile con la composizione del campione; si suggerisce l'uso del Tenax come materiale adsorbente per le sue caratteristiche idrofobe.

Poiché la superficie interna di alcuni tipi di canister può adsorbire le molecole polari, si preferisce l'uso di sacche (Nalophan, Tedlar) per il campionamento; resta intesa la necessità dell'analisi entro le 30 ore.

L'acquisizione dell'analisi 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 GC/MS con soluzioni gassose sintetiche di riferimento per le sostanze più comuni.

Il limite di sensibilità del metodo in modalità "scansione" è inferiore a $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ per la maggior parte delle sostanze analizzate, e dipende dal volume di campione analizzato (1-2 litri); per la ricerca di sostanze odorigene particolari o traccianti nelle immissioni, si ricorre alla tecnica SIM (Selected Ion Monitoring), che raggiunge sensibilità comprese tra 0.01 e $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, analizzando volumi di aria da 2 a 8 litri.

I composti di interesse odorigeno da determinare mediante GC/MS, perché dotati di odore sgradevole e/o soglia di percezione molto bassa, sono:

composti solforati: tioli, tioeteri, ditioeteri, tioesteri;

composti azotati: ammine alifatiche, indoli, piridine, pirazine;

composti ossigenati: alcoli, eteri, esteri, aldeidi, chetoni, acidi, fenoli, furani;

idrocarburi: olefine, idrocarburi aromatici.

Tipicamente il tracciato cromatografico ottenuto da un'emissione mostra la presenza di più di cento componenti; di questi, almeno una ventina contribuiscono significativamente alle proprietà odorigene del campione, che possono essere ricavate dalla somma dei loro OAV e confrontate con il risultato dell'analisi olfattometrica.

In alternativa al metodo TO-15, è spesso impiegata la tecnica di microestrazione in fase solida su fibra (SPME) per l'analisi quantitativa GC/MS delle immissioni, sia per praticità che semplicità d'uso; per campioni gassosi come le emissioni, che presentano concentrazioni nell'ordine dei mg/m^3 , la tecnica SPME è sconsigliabile a causa di fenomeni di saturazione della fibra estraente.

Valori di Odour Threshold

In tabella 1 sono riportati i valori ricavati mediante olfattometria dinamica ed in tabella 2 sono riportati i valori di soglia olfattiva tratti dal lavoro "Measurement of Odor Threshold by Triangle Odor Bag Method", di Yoshio Nagata del Japan Environmental Sanitation Center. E' da sottolineare che le differenze tra i valori sono riconducibili ai due diversi metodi di prova.

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 1. Valori di OT determinati mediante olfattometria dinamica

Substance	Odor Threshold	Substance	Odor Threshold
Formaldehide	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	0,0000087
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
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

Substance	Odor Threshold	Substance	Odor Threshold
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-Propyl 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
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

Substance	Odor Threshold	Substance	Odor Threshold
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		

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