



Politecnico di Milano

Facoltà di Ingegneria dei Processi Industriali

Corso di Laurea Specialistica in Ingegneria Chimica

STUDIO DELLE EMISSIONI DI ODORE DA SUPERFICI SOLIDE PERMEABILI

Relatore: **Dott. Laura Maria Teresa Capelli**

Correlatore: **Ing. Licinia Dentoni**

Tesi di: **Paolo Framarini** (matr. 725391)

Anno Accademico 2010 – 2011

INDICE DELLA RELAZIONE

CAPITOLO I – Introduzione	1
1.1 L’odore come inquinante	1
1.2 Il problema della quantificazione dell’odore	3
1.3 Obiettivi della tesi	5
CAPITOLO II – Il campionamento dell’odore	7
2.1 Generalità	7
2.2 La normativa in materia di campionamento	8
2.2.1 La EN 13725:2003	9
2.2.1.1 Generalità	9
2.2.1.2 Indicazioni di base relative al campionamento	10
2.2.1.3 Strategie di campionamento	12
2.2.2 La VDI 3880 (2008)	15
2.2.2.1 Generalità	15
2.2.2.2 Strategie di campionamento	16
2.2.3 La linea guida della Regione Lombardia	18
2.2.3.1 Generalità	18
2.2.3.2 Strategie di campionamento	19
2.3 Strategie di campionamento	20
2.3.1 Principi generali	20
2.3.2 Sorgenti puntuali	21
2.3.3 Sorgenti volumetriche	22
2.3.4 Sorgenti areali	22
2.3.4.1 Sorgenti areali attive	23
2.3.4.2 Sorgenti areali passive	25
2.4 Stato dell’arte del campionamento su sorgenti areali passive	25
2.4.1 Metodi micrometeorologici	25
2.4.2 Metodi a cappa	28
2.4.2.1 Camere statiche	28
2.4.2.2 Cappe dinamiche	30

CAPITOLO III – Fase sperimentale	34
3.1 Obiettivi del lavoro	34
3.2 Materiali utilizzati	35
3.2.1 Wind tunnel	35
3.2.2 Scelta dell'odorante da utilizzare	37
3.2.3 L'apparato sperimentale	39
3.3 Metodi	41
3.3.1 Confronto del funzionamento della wind tunnel con un modello di volatilizzazione teorico	41
3.3.2 Modello di volatilizzazione per i liquidi	42
3.3.3 Modello di volatilizzazione per i solidi	46
3.3.4 Prove di laboratorio su sorgente areale liquida	49
3.3.5 Prove di laboratorio su sorgente areale solida	51
3.4 Risultati e discussioni	53
3.4.1 Validazione della wind tunnel	53
3.4.2 Simulazione emissione da sorgente areale passiva solida	55
CAPITOLO IV – Conclusioni e obiettivi futuri	64
<i>BIBLIOGRAFIA</i>	67

INDICE DELLE FIGURE

Figura 1 – Schematizzazione del campionamento nell'apposito sacchetto	21
Figura 2 – Schematizzazione del funzionamento di una cappa statica	23
Figura 3 – Gradiente termico e effetti macroscopici nelle varie classi di stabilità atmosferica	26
Figura 4 – Camera statica a cupola impiegata dal dottor John A. Arnone per la quantificazione delle emissioni di CO ₂ da terreni	29
Figura 5 – Wind Tunnel impiegata per il campionamento odorigeno da sorgente areale passiva liquida	33
Figura 6 – Schematizzazione della wind tunnel	37
Figura 7 – Fotografia della wind tunnel in condizioni operative	40
Figura 8 – Bilancio materiale su una generica wind tunnel	43
Figura 9 – Distribuzione della velocità nel vecchio modello di wind tunnel del Laboratorio Olfattometrico del Politecnico di Milano	50

INDICE DEI GRAFICI

Grafico 1 – Prove effettuate con altezza libera di 1,1 cm	54
Grafico 2 – Prove effettuate con altezza libera di 1,7 cm	55
Grafico 3 – Prove effettuate con spessore fluff di 2 cm	58
Grafico 4 – Prove effettuate con spessore fluff di 4 cm	58
Grafico 5 – Prove effettuate con spessore fluff di 6 cm	59
Grafico 6 – Prove effettuate con spessore fluff di 8 cm	59
Grafico 7 – Prove effettuate con spessore fluff di 10 cm	60
Grafico 8 – Prove effettuate con spessore fluff di 6 cm (spessore strato limite solido di 5 cm)	61
Grafico 9 – Prove effettuate con spessore fluff di 8 cm (spessore strato limite solido di 5 cm)	62
Grafico 10 – Prove effettuate con spessore fluff di 10 cm (spessore strato limite solido di 5 cm)	62

INDICE DELLE TABELLE

Tabella 1 – Principali caratteristiche chimico-fisiche dell'acetone	39
Tabella 2 – Schema delle prove effettuate	51
Tabella 3 – Schema delle portate e delle velocità utilizzate	51
Tabella 4 – Schema delle prove effettuate	52
Tabella 5 – Schema delle portate e delle velocità utilizzate	52
Tabella 6 – Prove con volume di soluzione pari a 3,0 l e altezza libera pari a 1,7 cm	53
Tabella 7 – Prove con volume di soluzione pari a 3,5 l e altezza libera pari a 1,1 cm	53
Tabella 8 – Prove effettuate con spessore fluff di 2 cm	56
Tabella 9 – Prove effettuate con spessore fluff di 4 cm	56
Tabella 10 – Prove effettuate con spessore fluff di 6 cm	56
Tabella 11 – Prove effettuate con spessore fluff di 8 cm	57
Tabella 12 – Prove effettuate con spessore fluff di 10 cm	57

Capitolo 1

INTRODUZIONE

1.1 L'ODORE COME INQUINANTE

L'industria, di qualsiasi settore si tratti, è la base della nostra economia e, al di là di certe degenerazioni, costituisce la fonte di parte del nostro benessere.

Essa ha però il fisiologico inconveniente di dover inevitabilmente rilasciare nell'ambiente esterno sostanze di scarto che non raramente sono nocive per la vita nelle sue varie espressioni e sono spesso fonte di odori più o meno fastidiosi.

Si ha quindi l'obbligo, prima di tutto morale, oltre che giuridico, di limitare il più possibile il rilascio di sostanze dannose per la salute e per il benessere delle persone e dell'ambiente in generale. Con il Decreto Legislativo 152/2007, il Testo Unico Ambientale, l'Italia si è espressa riguardo ai limiti nelle concentrazioni di inquinanti che è possibile rilasciare nei corsi d'acqua, nelle fognature o in atmosfera.

Per quanto riguarda gli inquinanti presenti negli effluenti liquidi e gassosi o nelle scorie solide prodotte dai processi industriali, infatti, è da diversi anni che si studiano, si costruiscono e si mettono in esercizio specifici sistemi atti ad abbattere le emissioni degli agenti nocivi.

In anni recenti l'attenzione della comunità, oltre agli inquinanti classici, ha cominciato a includere anche gli odori prodotti dalle attività antropiche fra i parametri di interesse ambientale, considerandoli a tutti gli effetti agenti inquinanti che devono essere, come tali, appositamente trattati.

Al di là dei motivi legati alla manomissione del naturale equilibrio ambientale, si ritiene di doversi impegnare nell'abbattimento dell'inquinamento olfattivo anche per motivi di benessere generale della popolazione, inteso anche come libera fruibilità e godibilità dell'ambiente. Nei pressi di insediamenti industriali o di ampie coltivazioni o grossi allevamenti, infatti, ci si trova spesso di fronte a odori molesti che rendono difficoltoso l'insediamento abitativo o, comunque, costringono chi già viveva in tali luoghi ad un'esistenza non del tutto serena (Frechen, 1988; Wilson et al., 1980).

A ciò bisogna aggiungere che, nonostante avvenga raramente che ad un cattivo odore sia associato un effettivo rischio per la salute umana, l'olfatto si sia sviluppato nell'uomo anche

per rilevare un ambiente pericoloso; è assolutamente istintivo e proprio della natura animale, infatti, identificare come insalubre l'aria maleodorante (Gostelow et al., 2001). Inoltre, indipendentemente dalla reale tossicità di un cattivo odore, è piuttosto comune l'insorgere di stati di malessere e disagi psicologici legati alla permanenza più o meno prolungata in ambienti odorigeni (Brennan, 1993; Wilson et al., 1980).

È dunque assolutamente indispensabile investire risorse umane ed economiche nello studio dell'odore, della sua caratterizzazione e della sua misurazione al fine di poterne controllare e limitare efficacemente l'emissione e la presenza sul territorio.

La presenza dell'odore è ovviamente riscontrabile da chiunque, ma il piacere o la sgradevolezza legati allo stimolo olfattivo nonché l'intensità stessa della sensazione sono dati piuttosto soggettivi. Al di là di quanto suggerito dall'esperienza comune, infatti, alcuni studi hanno dimostrato come la sensibilità all'odore diminuisca con l'età (Bliss et al., 1996; Cain et al., 1995; Fortier et al., 1991; Griep et al., 1995, 1997; Patterson et al., 1993) oltre ad essere inferiore nei fumatori o in chi soffre di patologie dentali (Fortier et al., 1991; Griep et al., 1995, 1997); anche il sesso, seppur in maniera meno significativa, influisce sulla percezione (Bliss et al., 1996; Cain et al., 1995; Fortier et al., 1991; Griep et al., 1995). A questo si aggiunge la cosiddetta fatica olfattiva (Dravnieks e Jark, 1980), ovvero l'aumento della soglia di percezione di un odore dovuta ad una continua esposizione ad esso. Se tale esposizione è, invece, saltuaria ma ripetuta nel tempo si verifica l'effetto opposto, l'aumento, cioè, della sensibilità ad un determinato odore a causa del maggiore allenamento nella sua identificazione (Cain, 1980; Laska e Hudson, 1991; Leonardos, 1980).

Da queste considerazioni si evince che il problema dell'oggettivazione della sensazione olfattiva e della quantificazione dell'odore è tutt'altro che banale.

Il risultato che si vuole ottenere con gli studi e le sperimentazioni legati alla quantificazione dell'odore è analogo a quanto avviene con le sostanze nocive. Si vuole giungere, infatti, a dare ai legislatori gli strumenti appropriati per imporre quei limiti che garantiscano un tenore di vita migliore ai lavoratori e ai cittadini, come, per esempio, stabilire le massime concentrazioni di odore emettibili in determinate circostanze o le distanze minime da tenere tra gli impianti e i centri abitati (Gostelow et al., 2001).

1.2 IL PROBLEMA DELLA QUANTIFICAZIONE DELLO ODORE

Al fine di progettare opportune strategie per la riduzione delle emissioni odorigene è innanzitutto necessario disporre di metodi specifici per quantificare univocamente l'odore (Balling e Reynolds, 1980a,b; Hobson, 1995; Stordeur et al., 1981) eliminando la mentalità secondo la quale la caratterizzazione odorosa sia più un'arte che una scienza (Koe, 1989; Jiang, 1996).

Per arrivare a caratterizzare qualitativamente o quantitativamente l'odore sono necessari due procedimenti: il campionamento dell'aria odorigena e la successiva analisi in laboratorio.

Secondo quanto comunemente accettato, le caratteristiche di un odore che possono essere misurate sono quattro: la concentrazione, l'intensità, la qualità e il tono edonico (la gradevolezza o sgradevolezza) (Gostelow et al., 2001).

Per quanto riguarda l'aspetto dell'analisi, a partire dagli anni '80, in Germania, è stata sviluppata una tecnica di tipo sensoriale che, basandosi sul giudizio di un panel di persone opportunamente selezionate, consente di stabilire in maniera riproducibile ed oggettiva la cosiddetta concentrazione di odore. Essa rappresenta il numero di diluizioni con aria neutra necessario per portare un campione odorigeno alla sua concentrazione di soglia olfattiva ed è espressa in unità odorimetriche per unità di volume, solitamente il metro cubo (ou/m^3) (Frechen, 1994; Koe, 1989). Tale tecnica, denominata olfattometria dinamica, è ormai ampiamente diffusa in Europa e in altri paesi del mondo (America e Australia) e può considerarsi una metodica di analisi consolidata, anche grazie alla recente standardizzazione a livello europeo (EN 13725:2003).

Oltre all'olfattometria dinamica, esistono altre tecniche che possono essere applicate alla caratterizzazione degli odori.

Storicamente, uno dei primi metodi utilizzati a questo scopo è stata l'analisi chimica, che consente di determinare la composizione di una miscela odorigena attraverso tecniche di separazione e identificazione, quali la gascromatografia e la spettrometria di massa (Davoli et al., 2003; North, 1979; Young, 1984). Tale tecnica ha il vantaggio di essere oggettiva, ripetibile e consolidata, ma, d'altro canto, presenta lo svantaggio di non essere sempre in grado di correlare la composizione di una miscela odorigena, specialmente se particolarmente complessa, con le sue proprietà olfattive (Brennan, 1993; Preti et al., 1993; Stuetz et al., 1999). Questo fatto è dovuto principalmente alle interazioni tra le varie sostanze componenti

la miscela i cui effetti odorigeni possono risultare maggiori o minori della somma degli odori dei composti presi singolarmente. Va inoltre aggiunto che la grande varietà di specie chimiche presenti in certe miscele rende molto difficile la scelta di un limitato numero di sostanze che siano rappresentative dell'odore percepito. A rendere ancora più complicata la procedura si aggiunge il fatto che spesso la sensazione odorosa è provocata da composti che sono percepiti per via della loro soglia olfattiva molto bassa, sebbene presenti a bassissime concentrazioni, e che sono pertanto difficilmente rilevabili analiticamente (Gostelow et al., 2001).

In conclusione, è possibile affermare che una buona correlazione tra proprietà olfattive e concentrazioni analitiche può essere stabilita solo per miscele di poche e ben definite sostanze.

Più recentemente si è sviluppata un'ulteriore metodologia analitica per la caratterizzazione degli odori basata su tecniche senso-strumentali.

Tale approccio utilizza dei nasi artificiali, progettati in modo tale da essere strutturalmente simili al naso umano e di operare pertanto analogamente all'olfatto (Byfield e May, 1996; Dickinson et al., 1998). Una serie di sensori, aventi differenti sensibilità nei confronti di determinate classi di sostanze, risponde ad una sollecitazione odorigena restituendo un'impronta caratteristica della miscela analizzata. L'odore può quindi essere classificato sulla base di un insieme di dati raccolti in una precedente fase di addestramento del naso elettronico (Bartlett et al., 1997; Persaud e Dodd, 1982).

Le prestazioni di tali strumenti sono sensibilmente influenzate da varie scelte operative, tra cui il tipo di sensori, le condizioni di lavoro degli stessi, il set di dati di addestramento e gli algoritmi di classificazione degli odori utilizzati (Gostelow e Parsons, 2000; Sironi et al., 2007a).

I nasi elettronici sono ampiamente impiegati nel riconoscimento dell'odore nell'industria alimentare (Pillonel et al., 2003; Dickinson et al., 1998), e le applicazioni nel settore ambientale sono in crescita (Laothawornkitkul et al., 2008; Romain e Nicolas, 2010; Spinelli et al., 2010).

Indipendentemente dalla metodica di analisi impiegata, la caratterizzazione qualitativa e quantitativa dell'odore comporta la necessità di procurarsi campioni significativi dell'odore da analizzare.

Se nel mondo scientifico esiste un certo accordo riguardo alle tecniche di analisi, per quanto riguarda il campionamento, invece, l'assenza di standardizzazione ha lasciato che si creassero svariate tecniche di acquisizione dei campioni ed ha dato il via ad una vasta serie di soluzioni

al problema. Per questo motivo, nel prossimo capitolo verranno trattate in maniera estesa le problematiche legate al campionamento dell'odore, tema centrale del presente lavoro di tesi.

1.3 OBIETTIVI DELLA TESI

Il presente lavoro di tesi si inserisce nell'ambito dello studio del campionamento dell'odore.

Le emissioni odorigene possono provenire da diverse sorgenti, ciascuna delle quali caratterizzata da proprie peculiarità. Come verrà descritto nel capitolo 2, tali sorgenti possono essere classificate sulla base delle caratteristiche principali, quali ad esempio forma e dimensione.

Il nostro lavoro è incentrato sullo studio delle emissioni da sorgenti areali passive, ovvero le superfici estese, sia liquide che solide, che emettono odore in conseguenza della volatilizzazione di sostanze più o meno volatili, senza che vi sia un flusso uscente di materia appositamente forzato, come avviene nei camini. Gli esempi più comuni di questo genere di sorgenti sono le vasche di depurazione reflui, le superfici di discarica o i cumuli di stoccaggio di materiale, quali rifiuti o compost.

Il parziale vuoto normativo in materia ha permesso a molti gruppi di ricerca di proporre e sperimentare vari metodi e soluzioni per il prelievo di campioni odorigeni su questa tipologia di sorgente (Hudson e Ayoko, 2008b). Tali metodi prevedono l'utilizzo di specifiche cappe che, coprendo una porzione della sorgente da campionare ed essendo flussate con una corrente d'aria controllata, simulano l'azione del vento sulla superficie emissiva. Anche presso il Politecnico di Milano sono stati compiuti degli studi in questo ambito. In particolare è stata sviluppata e validata un'opportuna cappa, appartenente alla categoria delle wind tunnel (vedi paragrafo 2.4.2.3), che consentisse di simulare l'azione del vento su superfici liquide.

Le sperimentazioni condotte hanno permesso di validare un modello teorico che descrivesse i fenomeni di volatilizzazione all'interno della cappa attraverso il confronto con i dati ottenuti sperimentalmente (Capelli et al., 2009). Per questo motivo la cappa è ora correntemente impiegata per il campionamento dell'odore da questo tipo di sorgente.

Non sono invece stati approfonditi analoghi studi per quanto riguarda il campionamento di odore da superfici solide. Il presente lavoro si è dunque concentrato sulla ricerca di un apparato sperimentale che permettesse di simulare correttamente l'emissione odorigena da sorgenti solide.

Al fine di procedere con lo studio, è stata progettata e realizzata una specifica apparecchiatura sperimentale da impiegare per effettuare delle prove di campionamento in laboratorio. Le caratteristiche costruttive di tale apparecchiatura sono state pensate sulla base di considerazioni dettate dall'esperienza, tenendo presenti i risultati ottenuti da diverse esperienze precedenti (Frechen et al., 2004; Capelli et al., 2009).

È stato inoltre sviluppato un modello teorico, basato su altri studi, che permettesse di descrivere il fenomeno di nostro interesse, ossia la volatilizzazione di composti odorigeni da superfici solide per effetto della ventilazione. In particolare si è preso spunto da uno studio di Zhang et al. (2002) riguardante l'evaporazione di mercurio da terreni, la cui modellazione matematica, se pur con qualche opportuna modifica, sembra essere adatta anche al caso di volatilizzazione di composti odorigeni da superfici solide.

Successivamente è stata condotta una serie di prove preliminari di laboratorio atte in primo luogo a verificare l'adeguatezza dell'apparato sperimentale adottato, ed in particolare della cappa realizzata. Tali prove sono state condotte su sorgenti areali liquide, poiché, come precedentemente accennato, il modello teorico che descrive i fenomeni di volatilizzazione di sostanze da miscele liquide è stato validato da precedenti studi (Capelli et al., 2009). Si è quindi proceduto in questo senso con lo scopo di verificare che il suddetto modello risultasse valido anche nel caso del nuovo apparato sperimentale proposto.

Una volta effettuata questa verifica preliminare, si è proceduto in primo luogo allo sviluppo del modello teorico relativo alla volatilizzazione di sostanze da superfici solide e, successivamente, alla sua verifica sperimentale. In particolare è stata effettuata una serie di prove di laboratorio applicando la nuova strumentazione al campionamento su superfici solide. Tali prove hanno permesso di verificare che il modello adottato soddisfa con buona approssimazione i requisiti di rappresentatività delle condizioni reali, descrivendo in maniera soddisfacente la fenomenologia del campionamento su solidi. È stato dunque possibile constatare l'applicabilità del sistema presentato, che comprende la cappa wind tunnel combinata alla descrizione del fenomeno mediante il modello di volatilizzazione proposto, al campionamento di odore da superfici solide.

Capitolo 2

IL CAMPIONAMENTO DELL'ODORE

2.1 GENERALITA'

Come accennato nel capitolo precedente, un passo fondamentale nella quantificazione dell'odore consiste nel campionamento. Anche disponendo di tecniche di misura ripetibili ed accurate, infatti, sarebbe impossibile dare una giusta rappresentazione delle reali condizioni odorigene se i campioni di aria sottoposti ad analisi fossero prelevati senza una metodologia opportuna.

Quando i legislatori hanno cominciato ad occuparsi di olfattometria, la fase del campionamento è stata lasciata un po' in disparte. In particolare, si è continuato ad operare ciascuno secondo il proprio metodo anche quando, recentemente, è stata redatta la norma europea di riferimento riguardante l'olfattometria (EN 13725:2003), descritta nel dettaglio nel paragrafo 2.2.1. Mentre le procedure per la quantificazione dell'odore sono state rigidamente normate, infatti, per quanto riguarda la fase del campionamento i legislatori si sono limitati a dare poche direttive essenziali.

Per cercare di mettere ordine nella moltitudine di tecniche di prelievo sviluppate, sia in Germania che in Italia sono state redatte opportune linee guida che entrassero nello specifico delle procedure da seguire. I dati ottenuti seguendo tali procedure risultano in questo modo ripetibili e confrontabili gli uni agli altri, anche se raccolti da equipe diverse e in condizioni differenti. In particolare, le metodologie da definire riguardano le strategie per l'ottenimento di campioni rappresentativi dell'effettiva emissione, con particolare riguardo alla tipologia di sorgente.

Successivamente alla fase del prelievo, ma ugualmente importante per la corretta quantificazione dell'odore, si collocano il trasporto e la conservazione dei campioni ottenuti.

Alcuni studi in passato (Cheremisnoff, 1988; Duffee e Cha, 1980) hanno affermato la superiorità dell'analisi dell'odore in situ piuttosto che in laboratorio. Questo effetto era principalmente dovuto alla perdita di materiale durante il trasporto. Nel caso dell'olfattometria dinamica, però, come verrà spiegato meglio nel paragrafo 2.2.1, non è possibile effettuare l'analisi sul posto e risulta necessario mantenere quanto più possibile

inalterate le caratteristiche dell'odore dal momento del prelievo sul campo a quello dell'analisi in laboratorio. Si rende dunque necessario adottare opportuni materiali e attrezzature che consentano di raggiungere questo scopo.

A tale proposito, le stesse normative recentemente introdotte in Italia e Germania danno indicazioni circa le caratteristiche dei materiali utilizzati e illustrano le procedure da seguire durante lo stoccaggio e il trasporto dei campioni odorigeni.

Al fine di rappresentare correttamente dal punto di vista delle emissioni odorigene il sito d'interesse, è opportuno adottare alcuni accorgimenti nella pianificazione della campagna di prelievi.

Innanzitutto una buona conoscenza dei processi che hanno luogo presso il sito oggetto di indagine consente di individuare le principali sorgenti di odore. Inoltre, un'adeguata indagine preliminare relativa ai punti in cui effettuare i prelievi costituisce un notevole snellimento nelle operazioni al momento del campionamento.

2.2 LA NORMATIVA IN MATERIA DI CAMPIONAMENTO

Per quanto riguarda la misura e la quantificazione dell'odore, negli anni 80 in Germania ha preso piede l'olfattometria dinamica (VDI 3881), una tecnica sensoriale che permette di determinare la cosiddetta concentrazione di odore, ossia il numero di diluizioni con aria neutra necessarie per portare un campione odorigeno nella sua concentrazione di soglia olfattiva. Tale tecnica si è rapidamente diffusa in tutta Europa ed è stata definitivamente standardizzata nel 2003, con l'uscita della Norma Europea 13725, che rappresenta il riferimento per la determinazione della concentrazione di odore mediante olfattometria dinamica.

Benché la normativa descriva dettagliatamente le fasi di analisi dell'odore, continuava a mancare una standardizzazione altrettanto specifica riguardante il campionamento. Negli anni successivi si è quindi cercato di colmare il vuoto con la redazione di opportune linee guida. In particolare rivestono una significativa importanza la VDI 3880, che descrive in maniera dettagliata l'attività di campionamento, e la linea guida redatta nel 2007 dalla Regione Lombardia che, oltre ad essere in sostanziale accordo con la pubblicazione tedesca, ci riguarda da vicino.

Nei paragrafi successivi saranno quindi prese in considerazione e commentate le tre norme sopra citate.

2.2.1 La EN 13725:2003

2.2.1.1 Generalità

Lo scopo della norma europea EN 13725:2003 “Air quality – Determination of odour concentration by dynamic olfactometry”, recepita in Italia come UNI EN 13725:2004, è di specificare un metodo per determinare oggettivamente la concentrazione di odore di un campione gassoso, utilizzando la tecnica dell’olfattometria dinamica.

Il documento definisce innanzitutto l’unità di misura della concentrazione di odore. Si definisce unità odorimetrica europea (ou_E) la quantità di sostanza odorigena che, evaporata in un metro cubo di gas neutro in condizioni standard per l’olfattometria (20 °C e 1 atm), solleciti all’olfatto una reazione equivalente a quella prodotta da un EROM evaporato in una pari quantità di gas alle stesse condizioni. L’EROM (european reference odour mass) corrisponde a 123 µg di n-butanolo, sostanza di riferimento per l’olfattometria dinamica.

Per gas neutro si intende un gas che sia innocuo per la salute e che non provochi reazioni olfattive. Tali richieste sono soddisfatte dall’aria purché proveniente da bombole, compressori senza olio o dall’ambiente climatizzato in cui si conducono le prove olfattometriche. L’olfattometria dinamica è una tecnica per misurare la concentrazione di odore. Essa utilizza a tale scopo un gruppo di persone opportunamente selezionate (definito panel) che, tramite l’impiego del proprio olfatto, fungono da sensori. Ai panellist viene fatto annusare il campione di odore da analizzare in diluizioni via via decrescenti finché si raggiunge, per la metà degli esaminatori, il limite di rilevabilità dell’odore, definito soglia olfattiva e pari a 1 ou_E/m^3 per convenzione. A seconda del rapporto di diluizione necessario a raggiungere tale soglia si risale alla concentrazione di odore del campione di partenza (cap. 4 della EN).

Lo strumento con il quale viene effettuata l’analisi è chiamato olfattometro.

Allo scopo della valutazione di impatto olfattivo di una sorgente, non è sufficiente misurare la concentrazione odore, bensì occorre considerare la portata di odore emessa (OER, odour emission rate). Questo parametro, espresso in ou_E/s , è ottenuto come prodotto tra la concentrazione di odore e la portata associata alla sorgente considerata (cap. 2 della EN).

Nei capitoli 5 e 6 la EN 13725 passa in rassegna le caratteristiche richieste ai laboratori e alla strumentazione olfattometrici per quanto riguarda precisione e accuratezza, indica i materiali che è possibile utilizzare nel campionamento, le caratteristiche costruttive dell'olfattometro e le tecniche di selezione dei pannelli.

I capitoli 8 e 9 illustrano le metodologie di presentazione dei campioni agli esaminatori e descrivono come effettuare i calcoli richiesti.

Infine, una serie di allegati riporta esempi di problemi pratici risolti che facilitino la comprensione della norma stessa.

Nel paragrafo seguente (2.2.1.2) verrà dedicata particolare attenzione ai capitoli 6 e 7 e agli allegati A e J, i quali trattano di alcuni aspetti riguardanti il campionamento dell'odore e che sono riassunti nei paragrafi successivi. Le strategie di campionamento, qui indicate per sommi capi, saranno descritte più dettagliatamente nel paragrafo 2.3, in cui saranno integrate con quanto sancito nella VDI 3880 e nella linea guida della Regione Lombardia.

È infatti affermato esplicitamente nella EN 13725 che, sebbene alcuni aspetti relativi al campionamento siano presenti in essa, sono necessarie ulteriori indagini e una ricerca più approfondita per completare la questione.

2.2.1.2 Indicazioni di base relative al campionamento

Per quanto riguarda il campionamento dell'odore la EN 13725 dà soprattutto alcune indicazioni fondamentali di carattere generale.

Innanzitutto stabilisce quali materiali possano essere utilizzati per la realizzazione di apparecchiature e contenitori di campionamento. La scelta è effettuata sulla base delle caratteristiche meccaniche, chimiche e termiche dei materiali. In pratica è possibile impiegare politetrafluoroetilene (PTFE – Teflon[®]), copolimero tetrafluoroetilene-esafuoropropilene (FEP), polietilentereftalato (PET – Nalophan[®]), acciaio inossidabile e vetro. L'utilizzo di materiali diversi è implicitamente proibito ed è espressamente vietato il contatto del gas odorigeno con gomme sintetiche e naturali, solitamente impiegate nei giunti e nelle guarnizioni delle apparecchiature meccaniche.

Successivamente sono descritte le procedure di pulizia dell'equipaggiamento. Tutta l'attrezzatura che viene a contatto con il campione odorigeno deve essere pulita rigorosamente prima di ogni utilizzo, in modo da risultare assolutamente inodore. Le sostanze impiegate nella fase di lavaggio dovrebbero essere caratterizzate da un odore non particolarmente forte.

La procedura di pulitura, inoltre, deve terminare con l'asciugatura e il flussaggio di gas neutro per rimuovere ogni odore residuo.

Per quanto riguarda l'utilizzo di sacchetti per il contenimento dei campioni odorigeni, occorre effettuare verifiche preliminari circa l'assenza di perdite. Va inoltre appurata l'entità di un eventuale odore di fondo seguendo un'opportuna procedura ed è sconsigliato il riutilizzo dei contenitori.

Nella EN 13725 sono descritti due metodi di campionamento, la scelta tra i quali dipende dal tipo di olfattometria che si intende impiegare. Si possono considerare il campionamento dinamico e quello per olfattometria ritardata.

Nel primo caso si invia il gas da analizzare direttamente all'olfattometro, senza passare attraverso lo stoccaggio in alcun contenitore. Tale metodo può essere applicato solo in presenza di una sorgente di odore a concentrazione costante durante tutto il prelievo.

Il vantaggio di questa procedura risiede nella brevità del tempo che intercorre tra il prelievo del campione e la sua analisi, riducendo così la possibilità di modificazioni della composizione del gas per effetto di reazioni chimiche o adsorbimenti. Di contro, però, questa tecnica prevede l'installazione in situ di una camera isolata al cui interno gli esaminatori possano analizzare i campioni senza il disturbo di odori esterni. Ciò implica spesso la realizzazione di lunghi condotti entro cui trasportare il gas odorigeno con il conseguente problema di adsorbimenti, condensazioni e perdite.

L'olfattometria ritardata, invece, consiste nel prelievo del campione in appositi sacchetti che successivamente vengono trasportati nel luogo di analisi ed eventualmente stoccati per un periodo di tempo. Questa tecnica è la più utilizzata poiché può essere applicata a tutti i tipi di sorgente. Presenta inoltre il vantaggio di essere più accurata nella quantificazione dell'odore poiché l'olfattometro è situato in un ambiente ad esso riservato in cui le condizioni climatiche sono mantenute sotto controllo.

Per quanto riguarda le procedure all'atto del campionamento, va prima di tutto assicurata la sicurezza degli operatori, per garantire la quale è riportata una serie di indicazioni relative alle caratteristiche delle piattaforme di lavoro, fisse o temporanee che siano. Successivamente occorre tenere in considerazione alcune precauzioni per garantire la rappresentatività del campione prelevato. Oltre a quelle relative alla pulizia, tali precauzioni comprendono la minimizzazione del tempo di contatto tra l'aeriforme odorigeno e le apparecchiature di campionamento, l'eliminazione di eventuale particolato contenuto nel flusso di gas e il raggiungimento dello stato stazionario di adsorbimento-desorbimento nel caso in cui tale fenomeno sia inevitabile. Esiste poi la possibilità che all'interno di un campione prelevato a

caldo si verifichi la condensazione di parte del gas quando la temperatura scende al valore ambiente. Per evitare tale fenomeno occorre prediluire il campione introducendo nel sacchetto una quantità nota di gas neutro.

Infine, per il corretto mantenimento degli campioni prelevati, è opportuno minimizzare la perdita di materiale dal sacchetto e le modificazioni a livello chimico della miscela odorigena. Poiché questi fenomeni aumentano col tempo, si è scelto di porre un limite massimo di 30 ore tra il momento del prelievo e quello dell'analisi. Durante questo periodo si devono evitare inoltre l'esposizione del campione alla luce solare e alle fonti di calore.

2.2.1.3 Strategie di campionamento

In questa sezione del presente lavoro di tesi, in cui ci interessiamo della normativa vigente in materia di campionamento dell'odore, non sono spiegati tutti i concetti e i significati di tutti i termini introdotti. Sarà compito del paragrafo 2.3 entrare nel dettaglio di come esistano diverse tipologie di sorgente odorigena, quali esse siano e in quale modo si effettui, ad oggi, il campionamento.

Oltre a quanto contenuto all'interno dei suoi vari capitoli e riportato nel paragrafo precedente, la EN 13725 introduce anche alcuni aspetti legati alle fasi di prelievo dei campioni odorigeni. L'allegato J, dedicato alle strategie di campionamento, si apre con un paragrafo di carattere generale in cui è suggerito di pianificare le campagne seguendo alcuni punti fondamentali. Tale procedura si basa sull'identificazione, all'interno del sito oggetto di indagine olfattometrica, dei processi rilevanti di produzione di odore, della posizione dei punti di prelievo, delle condizioni che possono variare la portata di odore e dei possibili rischi per gli operatori e gli esaminatori.

Questi aspetti, così come l'indicazione relativa alla durata dei prelievi e al numero di campioni da ottenere, sono semplicemente elencati per punti senza ulteriori spiegazioni. È però presente un riferimento all'annesso G in cui viene esemplificato come calcolare il numero di misurazioni necessarie per ottenere un valore di concentrazione con una determinata precisione.

Pur non essendo esauriente e non costituendo una guida da poter seguire nel dettaglio, questa sezione introduttiva della norma ha il merito di indicare un percorso oggettivo indispensabile per giungere a procedure di campionamento ripetibili. Fino a questo momento, infatti, non esistevano indicazioni in questo senso e le fasi preliminari e attive del prelievo di campioni erano lasciate al buon senso di ciascun operatore.

Successivamente, l'allegato J passa a trattare la parte di interesse per il presente lavoro, ovvero le strategie di campionamento in base alla tipologia di sorgente odorigena.

In questo senso la EN 13725 pone un'importante base per tutto il lavoro successivo relativo alla standardizzazione delle procedure per il campionamento, suddividendo le sorgenti odorigene in puntuali, areali con e senza flusso indotto e volumetriche. Tale suddivisione sarà poi utilizzata sia nelle linee guida tedesche che in quelle redatte in Italia e risulterà utile al fine di standardizzare i metodi di prelievo dei campioni odorigeni.

Per quanto riguarda le sorgenti volumetriche, la norma non raccomanda alcuna metodologia operativa, indicando come la valutazione dell'entità dell'emissione conduca a errori troppo grossi per essere presa in considerazione. Esemplificando una sorgente volumetrica come un impianto in cui esistano delle perdite, è però suggerito di provare a quantificare l'emissione odorigena tenendo sotto controllo il processo.

Relativamente agli altri tipi di sorgente la normativa indica brevemente l'equipaggiamento richiesto per il campionamento e propone per sommi capi una strategia opportuna, senza entrare in descrizioni dettagliate.

In particolare, per quanto riguarda le sorgenti puntuali, è riportato il riferimento alle norme ISO 10396 e ISO 10780 in cui è indicato come calcolare la concentrazione e le portate di gas nei flussi uscenti da condotti. Non viene menzionata alcuna apparecchiatura particolare per il prelievo, tranne un filtro antiparticolato da utilizzare opzionalmente. L'unica indicazione presente circa la procedura da seguire riguarda la miscelazione dell'effluente. Il prelievo deve essere effettuato a valle del punto di miscelazione completa e, se ciò non è possibile, occorre campionare l'intera sezione del condotto. Con queste spiegazioni, peraltro già presenti nelle norme ISO citate, di fatto non si stabilisce come effettuare il prelievo di gas odorigeno.

Qualche indicazione in più è riportata relativamente al campionamento da sorgenti areali, benché anche in questo caso la norma non fornisca indicazioni precise.

Per quanto riguarda le sorgenti senza flusso indotto viene detto che non può essere specificato alcun metodo, ma che sono state applicate diverse tecniche di misura, quali camere di ventilazione, wind tunnel e metodi micrometeorologici. Non si entra nel merito della descrizione di tali sistemi, ad eccezione di poche indicazioni di massima relative alle camere di ventilazione. È infatti asserito che sono necessari ulteriori studi per giungere ad una standardizzazione delle procedure, per realizzare la quale occorre conoscere più approfonditamente i fenomeni fisici che caratterizzano la volatilizzazione delle sostanze odorigene e la fluidodinamica all'interno delle apparecchiature di campionamento. A questo

proposito, rispondendo a discussioni avvenute in merito alla questione, viene negata la possibilità di simulare sotto una cappa le reali condizioni atmosferiche.

Maggiori dettagli sono presenti in merito al campionamento da sorgente areale con flusso indotto e in particolare sono descritti due metodi: l'applicazione di cappe statiche e la copertura completa della sorgente con successivo prelievo di campioni dall'ambiente sottostante, previa miscelazione.

La differenza sostanziale tra le due tecniche sta nella facilità di ottenere una corretta rappresentatività della vera emissione. Le cappe statiche, infatti, avendo un'area di base solitamente compresa tra 0,5 e 2 m², consentono di prelevare i campioni odorigeni solo in determinati punti della sorgente che può arrivare a centinaia di metri quadrati di estensione. L'emissione di tali sorgenti è spesso caratterizzata da una disomogeneità di portata e di composizione e può quindi risultare complesso garantire un prelievo rappresentativo. Coprendo interamente la superficie della sorgente, invece, e miscelando l'areiforme raccolto, si ottiene più agevolmente un campione caratterizzato dalla reale composizione dell'emissione.

Sono poi presenti alcune indicazioni per il corretto impiego delle cappe statiche. In particolare è ricordato di evitare interferenze delle apparecchiature con la portata emessa, se necessario con l'ausilio di opportune ventole. Inoltre è richiesto di prelevare il gas odorigeno in un numero di punti sufficiente a modellare l'intera sorgente.

La EN 13725 cita la calibrazione dei sistemi di campionamento, senza di fatto darne spiegazioni. Per quanto riguarda le sorgenti puntuali e quelle areali senza flusso indotto viene detto che la calibrazione deve essere condotta nell'ambiente reale, eventualmente applicando i metodi micrometeorologici. Nel caso delle sorgenti areali con flusso indotto, non esistendo alcuna metodologia approvata, viene proposto di valutare l'emissione da un biofiltro di caratteristiche note applicando il metodo della copertura totale e utilizzando un gas tracciante quale l'esafluoruro di zolfo.

Si può quindi affermare, in conclusione, che la normativa europea EN 13725 ha regolamentato dettagliatamente le fasi di analisi dell'odore, ponendosi come punto di riferimento imprescindibile in questo campo. Altrettanto non si può dire riguardo alle fasi di campionamento, in cui la normativa si è limitata a porre le basi di partenza da cui proseguire nei lavori.

In sostanza, ciò che la norma ha fatto in materia di campionamento di odore è stato di raccogliere i risultati principali di tutti gli studi effettuati fino al quel momento, sancendo con decisione solo quelle poche conclusioni date per certe dalla maggioranza dei ricercatori. La

grande varietà di soluzioni proposte in letteratura e i diversi risultati ottenuti dai vari gruppi di ricerca non sono stati presi in considerazione, rimandando le conclusioni ad opportuni approfondimenti.

2.2.2 VDI 3880 (2008)

2.2.2.1 Generalità

Vista la sostanziale carenza di un accordo riguardo alle metodologie di campionamento, la Verein Deutscher Ingenieure (l'associazione tedesca degli ingegneri), ha redatto nel 2008 una linea guida che cercasse di colmare le lacune della EN 13725.

La VDI 3880 "Olfattometria – Campionamento statico" pone l'attenzione sull'importanza del campionamento, indicando come tale fase sia fondamentale nell'ambito della quantificazione dell'odore. In questo senso la linea guida fornisce una serie di indicazioni fondamentali che, sulla base e nei limiti di quanto previsto dalla normativa europea, entra nello specifico delle varie fasi del campionamento, descrivendo con buona precisione le procedure da seguire e gli accorgimenti da adottare. Sostanzialmente, la VDI 3880 riprende quanto affermato nella direttiva europea riguardo al campionamento, ribadendo gli aspetti in essa accertati, approfondendo e ampliando le tematiche lasciate in sospeso e aggiungendo quelle indicazioni necessarie a standardizzare le fasi di campionamento che nella EN 13725 non sono presenti.

Alla parte introduttiva, in cui è riassunto il contenuto della pubblicazione, segue una serie di termini e concetti relativi al campionamento dell'odore con relativa spiegazione (cap. 2 della VDI).

Il capitolo 3 descrive in termini discorsivi la pianificazione del campionamento e della misura dei campioni odorigeni. Le indicazioni riportate rispettano le direttive presenti, sotto forma di elenco, nella EN 13725, approfondendo le spiegazioni relative alle indagini preliminari da svolgere in previsione di una campagna di prelievi.

Segue un ampio capitolo (4) in cui sono passati in rassegna molto approfonditamente i requisiti generali per il campionamento.

Dopo un paragrafo dedicato alle condizioni di lavoro, si passano in rassegna le attrezzature per il campionamento, elencando innanzitutto i materiali con i quali è possibile realizzare sia le apparecchiature che i sacchetti di raccolta dei campioni. Tali indicazioni ricalcano quanto presente nella normativa europea, riportando gli stessi concetti riassunti nel paragrafo 2.2.1.2.

Sono inoltre descritte le procedure per la pulizia di tutta l'attrezzatura che riprendono quanto già detto dalla EN 13725, aggiungendo ulteriori dettagli.

Anche per quanto riguarda la prediluizione del campione la VDI 3880 ribadisce i concetti espressi nella normativa europea. In questo caso, però, questi sono più ampiamente descritti, entrando dettagliatamente nel merito dei motivi che possono portare all'applicazione di tale pratica, delle possibili situazioni riscontrabili praticamente e di come si debba di volta in volta agire. Sono inoltre descritte le apparecchiature utilizzabili nei vari casi con specificati i valori delle grandezze fisiche legate alle operazioni da mettere in atto, quali le portate dei flussi, i rapporti di diluizione e le pressioni di esercizio consigliati.

Infine sono citati la durata del campionamento, la numerosità dei prelievi da effettuare, e le precauzioni da prendere durante lo stoccaggio e il trasporto dei campioni. Anche in questo caso le indicazioni sono le stesse della norma europea con una particolare attenzione alla scelta del numero e della posizione dei prelievi. Fa eccezione il periodo di tempo massimo che può intercorrere tra campionamento e analisi dell'odore, la cui durata è ridotta dalla VDI a 6 ore, contro le 30 permesse dalla EN 13725.

2.2.2.2 Strategia di campionamento

Il capitolo 5 della VDI 3880, che descrive il campionamento dell'odore in base alla tipologia di sorgente, si apre con la definizione di sorgenti attive (con flusso indotto) e passive (prive di flusso). In questo senso, pur non introducendo nessun concetto nuovo rispetto alla direttiva europea, il documento sancisce univocamente la linea di demarcazione tra i due tipi di sorgente, definendo passive quelle con un flusso indotto inferiore ai $50 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$. Successivamente, così come avviene nella EN 13725 ma in maniera molto più estesa, sono indicate le metodologie di campionamento per ogni tipo di sorgente.

Per quanto riguarda il prelievo da sorgente puntuale attiva, per esempio un camino, la VDI 3880, senza entrare nel merito della questione, si rifà alla EN 15259 che dà le indicazioni necessarie per l'ottenimento di un campione rappresentativo in tali circostanze.

Una sezione cospicua è invece dedicata alle sorgenti areali attive, la maggior parte delle quali consistono nei biofiltri. Qui l'incremento di informazioni rispetto alla EN 13725 è notevole e le procedure per il campionamento sono descritte dettagliatamente. Viene spiegato come sia possibile effettuare il prelievo coprendo l'intera superficie o come si possano invece scegliere solo alcuni punti dell'area emissiva. Riguardo tale scelta esiste una sostanziale differenza rispetto a quanto sostenuto nella direttiva europea. Mentre nella norma EN si liquidava come

poco efficiente il campionamento effettuato tramite una cappa statica, qui è standardizzato un metodo per l'applicazione rigorosa di tale pratica. Sono infatti riportati i criteri necessari a scegliere in maniera appropriata i punti di prelievo, effettuando opportune misurazioni della concentrazione di odore nell'effluente e della sua portata volumetrica. In tal modo è possibile ricostruire il profilo di velocità del gas uscente e risalire alla portata di odore complessivamente emessa conoscendone il valore in determinati punti. Nella maggior parte dei casi, infatti, le superfici delle sorgenti di questo tipo sono così estese (fino a qualche migliaio di metri quadrati) da non consentirne la copertura totale.

In particolare, relativamente alla stima dei parametri di interesse, vengono indicate le equazioni da utilizzare per calcolare velocità e concentrazioni medie del flusso di gas odorigeno a partire dai dati sperimentali ottenuti. Tali formule matematiche sono riportate in varie forme a seconda del tipo di sorgente con cui si ha a che fare. La classificazione delle sorgenti areali attive qui proposta consiste nella suddivisione tra sorgenti omogenee e eterogenee in virtù della distribuzione del flusso lungo la superficie.

Diversamente dalla EN 13725 in cui non si entra nel dettaglio delle apparecchiature di campionamento, nella VDI 3880 è presente un paragrafo dedicato alle caratteristiche costruttive di una cappa statica. Sono indicate le misure e le proporzioni che la cappa deve rispettare ed è inoltre graficamente illustrato come impiegare il dispositivo.

Il documento tedesco passa poi a trattare delle sorgenti passive, entrando nel dettaglio delle procedure relative alle sorgenti areali e volumetriche.

Per quanto riguarda le sorgenti areali passive, il fulcro della questione riguarda il dispositivo utilizzato per raccogliere i campioni di odore. Il metodo indicato, già proposto dalla norma europea, è l'utilizzo di una wind tunnel, ovvero di una cappa da applicare sulla superficie emissiva che, flussata con del gas neutro, consente di raccogliere l'emissione odorigena in quantità controllata. In particolare vengono fornite le indicazioni necessarie a scegliere o realizzare un'apparecchiatura adatta alle diverse situazioni. A titolo esemplificativo sono riportati tre tipi di wind tunnel con relative caratteristiche costruttive e dimensioni. È discussa la fluidodinamica che si instaura al loro interno e sono indicate le differenze tra la volatilizzazione delle sostanze odorigene all'interno di una cappa e nelle reali condizioni ambientali. Infine sono forniti i criteri per stabilire numerosità e posizionamento dei prelievi.

Infine, riguardo alle sorgenti volumetriche passive, consistenti quasi sempre in edifici con perdite di aeriformi di varia natura, la VDI 3880 introduce numerose indicazioni assenti nella normativa europea. È passata in rassegna la casistica di più frequenti tipi di sorgenti odorigene volumetriche e, per ciascuna situazione, sono riportate le equazioni da utilizzare per la stima

di flussi e concentrazioni e le regole cui attenersi all'atto del campionamento. In particolare viene indicato e descritto l'utilizzo di opportuni gas traccianti per poter individuare e quantificare le fuoriuscite di gas odorigeno.

In conclusione, con la redazione di questo documento, l'associazione tedesca degli ingegneri ha proseguito il lavoro iniziato dai legislatori europei ed ha così posto una solida base normativa per l'attuazione del campionamento dell'odore, dando la possibilità di attenersi ad uno standard che consenta di confrontare tra loro dati raccolti da diverse persone in diverse situazioni. Ciò nonostante alcuni aspetti restano ancora definiti solo vagamente. In particolare, per quanto concerne le sorgenti areali passive, non si fa preciso riferimento alla differenza tra sorgenti liquide e solide e, poiché nel frattempo il lavoro sperimentale circa il campionamento da superfici liquide è proceduto intensamente, di fatto la standardizzazione del prelievo di campioni da superfici solide resta ancora piuttosto carente.

2.2.3 LA LINEA GUIDA DELLA REGIONE LOMBARDIA

2.2.3.1 Generalità

Il problema della standardizzazione delle procedure e dei metodi relativi al campionamento dell'odore è stato recentemente affrontato anche in Italia. In particolare, a seguito dell'istituzione nel 2007 del "Tavolo regionale per lo studio delle problematiche relative alle emissioni odorigene da fonti stazionarie", la Regione Lombardia ha pubblicato nel 2009 la "Linea guida per la caratterizzazione, l'analisi e l'autorizzazione delle emissioni gassose in atmosfera delle attività ad impatto odorigeno". Tale linea guida, e i relativi allegati, sono ad oggi pubblicati sul sito internet della Regione Lombardia e dovrebbero essere resi ufficiali nel 2012, dopo un periodo intermedio di prova (www.reti.regione.lombardia.it). Il documento tratta le problematiche relative all'odore generato da attività antropiche, razionalizzando quanto fino ad allora presente in ambito legislativo e proponendo delle linee guida per la standardizzazione, a livello lombardo, della quantificazione dell'odore. In particolare, l'allegato 2 riguarda il campionamento olfattometrico e va a definire le modalità di effettuazione in campo del campionamento stesso.

La struttura del suddetto allegato, omologo italiano della VDI 3880, è simile a quella della pubblicazione tedesca, con la quale si trova, peraltro, in sostanziale accordo. Entrambe le

linee guida sono intese come prosecuzione e approfondimento della EN 13725 e di questa ricalcano quindi gli aspetti generali e ne rispettano le prescrizioni.

Oltre ad inquadrare il problema e definire i campi di applicazione di quanto in esso contenuto, i primi 3 capitoli dell'allegato 2 definiscono i termini e i concetti utilizzati, citano le norme di riferimento e descrivono la pianificazione del campionamento e delle prove olfattometriche.

Per quanto riguarda i requisiti generali per il campionamento (cap. 4 dell'allegato), quali le condizioni di lavoro, la scelta dei materiali da utilizzare, le procedure di pulizia delle apparecchiature, la verifica dei sacchetti di campionamento, la prediluizione, il trasporto e lo stoccaggio dei campioni, i contenuti della linea guida coincidono con quanto previsto dalla normativa europea. Il valore massimo di 6 ore previsto dalla VDI 3880 per lo stoccaggio del campione odorigeno nei sacchetti, essendo ritenuto un periodo spesso insufficiente a permettere il trasporto del campione stesso dal luogo del campionamento al laboratorio olfattometrico, è stato riportato a 30 ore.

La necessità di un'indicazione comune in ambito olfattometrico e la conseguente importanza della linea guida lombarda sono sottolineate dall'utilizzo del documento anche in altre zone del territorio italiano (Pagani et al., 2010; Rivilli et al., 2010).

2.2.3.2 Strategie di campionamento

Così come indicato nella EN 13725 e come ampiamente discusso nella VDI 3880, il capitolo 5 della linea guida lombarda descrive i metodi e le procedure da applicare per il campionamento in base al tipo di sorgente. Si può dire che i contenuti siano gli stessi della pubblicazione tedesca sebbene la logica espositiva differisca lievemente.

Sono mantenuti invariati i criteri per la classificazione delle sorgenti e anche in questo caso vengono indicate le tipologie e le principali caratteristiche costruttive delle apparecchiature necessarie al prelievo dei campioni. Sono descritte le operazioni da effettuare nelle diverse circostanze e le equazioni per il calcolo della concentrazione di odore nelle diverse situazioni, che ricalcano quanto esposto nella VDI.

Una particolare attenzione è stata posta al campionamento da sorgente areale passiva, ed in particolare alla tecnica e al tipo di apparecchiatura da impiegare in tale situazione. Di tali apparecchiature, denominate wind tunnel, sono indicati i principi di funzionamento e le equazioni necessarie al calcolo della portata di odore, oltre ad essere riportati alcuni parametri di esercizio quali il flusso d'aria ottimale o la concentrazione minima di odore da ottenere in

uscita dalla cappa. Inoltre sono inserite, a titolo esemplificativo, la pianta e la visione tridimensionale di una wind tunnel, con specificate le caratteristiche dimensionali.

Anche se non è indicato esplicitamente in nessuno dei tre documenti considerati in questo capitolo, si evince che il metodo a cappa wind tunnel sia in grado di fornire con una certa sicurezza risultati rappresentativi limitatamente alle sorgenti liquide. Per quanto riguarda l'emissione da solidi, invece, benché si consigli l'utilizzo delle stesse apparecchiature, non sono garantiti risultati altrettanto precisi, dato il numero relativamente esiguo di studi specifici. I contenuti della linea guida lombarda derivano, infatti, dalle esperienze consolidate di laboratori che hanno affrontato i problemi legati al campionamento olfattometrico.

La sostanziale coincidenza della pubblicazione italiana con la VDI 3880 rafforza le conclusioni tratte nelle varie esperienze sulla cui base sono stati redatti i documenti e costituisce un ulteriore passo verso la standardizzazione delle procedure di campionamento.

2.3 STRATEGIE DI CAMPIONAMENTO

In questo paragrafo sono trattate dettagliatamente le strategie di campionamento in base alla tipologia di sorgente. I concetti e le informazioni contenuti si basano su quanto espresso nella VDI 3880 e nell'allegato 2 della linea guida della Regione Lombardia.

2.3.1 PRINCIPI GENERALI

Al fine di quantificare un odore non è sufficiente misurarne la concentrazione, ma occorre tenere conto della portata gassosa associata alla sorgente emissiva. Il parametro fondamentale da considerare è la portata di odore, solitamente indicata con OER (acronimo dell'inglese odour emission rate) ottenuta dal prodotto della concentrazione di odore per la portata volumetrica gassosa. La portata deve essere misurata in condizioni normali per l'olfattometria: 20 °C e 1 atm su base umida. Utilizzando le unità di misura del sistema internazionale e quelle definite dalla EN 13725 per l'odore, l'OER risulta espressa in ou/s.

Come in precedenza anticipato, la tecnica utilizzata per il campionamento riveste un ruolo fondamentale nella successiva analisi ed è dipendente dalla tipologia di sorgente emissiva da monitorare.

Nei paragrafi seguenti verranno illustrati i vari tipi di sorgente con le relative tecniche di campionamento secondo la classificazione utilizzata in Italia che, come detto, non differisce sostanzialmente da quella tedesca.

2.3.2 SORGENTI PUNTUALI

Si è in presenza di una sorgente puntuale quando l'odore è emesso da un singolo punto, in generale in maniera controllata da un camino. In questo caso il campionamento consiste semplicemente nel prelievo del gas emesso di cui è facilmente calcolabile la portata.

Se viene campionato l'intero flusso materiale uscente si è sicuri di poter calcolare l'OER indipendentemente dal punto di presa dell'effluente gassoso. Molto spesso, però, le dimensioni delle sorgenti non consentono tale pratica, rendendo necessaria la scelta del punto di prelievo; in tal senso si esprime la norma UNI 10169:2001 indicando come si debba scegliere la sezione sulla quale il profilo di velocità sia maggiormente uniforme.

Nel caso in cui l'aeriforme emesso sia sotto pressione è sufficiente inserire il tubicino all'ingresso del sacchetto di campionamento direttamente all'interno del condotto. In caso contrario si rende necessaria per il prelievo la realizzazione di una depressione a valle del sacchetto. A questo scopo si inserisce il sacchetto in un recipiente cilindrico all'interno del quale, durante il prelievo, viene creato il vuoto. In questo modo il gas viene immesso nell'apposito contenitore con il significativo vantaggio di evitare il contatto tra l'aria da analizzare e la pompa di aspirazione (Gostelow et al., 2001).

In Figura 1 è schematicamente rappresentato il principio di funzionamento di tale tecnica di campionamento.

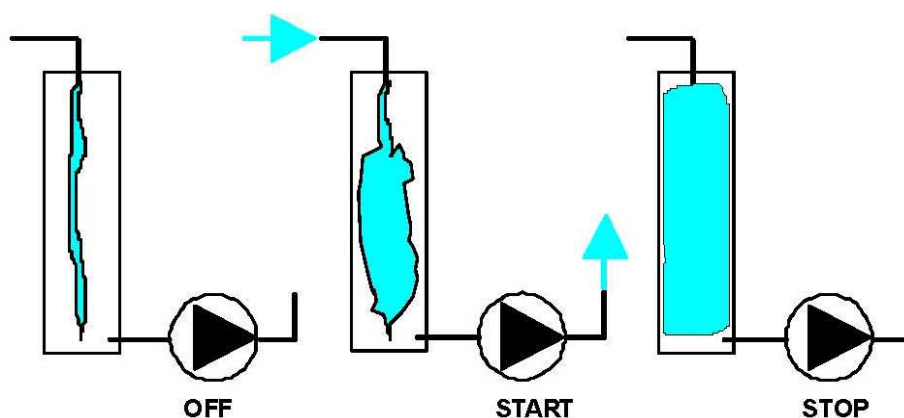


Figura 1. Schematizzazione del campionamento nell'apposito sacchetto.

In alcuni casi, prima di effettuare il prelievo richiesto, è possibile riempire il sacchetto con il gas da campionare vuotandolo subito dopo, al fine di condizionare l'ambiente al suo interno.

Dopo aver stabilito la concentrazione di odore con le tecniche esposte nel capitolo introduttivo, misurato la velocità di efflusso e la sezione del camino che consentono di stabilire la portata volumetrica di gas, si può facilmente esprimere la portata di odore come

$$OER = C_{od} Q_{effl}$$

in cui C_{od} è la concentrazione di odore e Q_{effl} la portata volumetrica dell'effluente.

2.3.3 SORGENTI VOLUMETRICHE

Le sorgenti volumetriche sono costituite principalmente da edifici dai quali fuoriescono degli odori, sia attraverso aperture appositamente create che da porte e finestre, oppure da impianti industriali che presentino delle perdite.

Anche in queste situazioni l'OER viene calcolato come per le sorgenti puntuali, ma in questo caso risulta estremamente più difficile misurare sia la portata delle fuoriuscite che una concentrazione di odore che sia rappresentativa dell'emissione globale. Per quanto riguarda il flusso si può cercare di misurare la velocità dell'aria in corrispondenza delle aperture oppure utilizzare un opportuno gas tracciante.

Nel caso di perdite da impianti è possibile quantificare le emissioni dal bilancio globale di materia.

2.3.4 SORGENTI AREALI

Una sorgente areale è una superficie, solida o liquida, di grandi dimensioni rispetto alle distanze a cui si vogliono studiare gli effetti odorigeni.

È possibile suddividere le sorgenti areali in sorgenti con o senza flusso indotto (vedi paragrafi 2.2.1.3, 2.2.2.2 e 2.2.3.2). Le prime, che prendono il nome di sorgenti attive, sono superfici con un flusso d'aria uscente come, ad esempio, i biofiltri o i cumuli aerati. Si parla invece di sorgenti senza flusso indotto, o passive, quando l'unico flusso di materia presente è quello dovuto alla differenza di concentrazione tra la superficie stessa e l'aria sovrastante. Le

sorgenti di questo tipo sono, ad esempio, le superfici di discariche, i terreni agricoli e le vasche degli impianti di trattamento delle acque reflue.

Per convenzione, il limite tra sorgenti attive e passive è fissato ad un flusso d'aria pari a $50 \text{ m}^3/(\text{m}^2\text{h})$.

2.3.4.1 Sorgenti areali attive

Come descritto in precedenza, si definiscono attive le sorgenti con flusso indotto, in cui, cioè, sia presente una corrente d'aria uscente. La velocità di tale emissione risulta, però, troppo blanda per poter operare direttamente il campionamento rendendo così necessario incanalare il flusso in un condotto di sezione sufficientemente ridotta. Vi è inoltre la necessità di isolare l'aria emessa dall'ambiente circostante evitando che il vento ne diluisca il contenuto odorigeno.

A tale scopo si utilizza una cappa (denominata statica per differenziarla da quella dinamica che sarà presentata nel paragrafo 2.4) che copre una parte della superficie emissiva e convoglia in un camino il gas rilasciato. In tal modo il flusso raggiunge un valore di velocità sufficiente per effettuare il prelievo che avviene con le stesse modalità enunciate nel caso di sorgenti puntiformi.

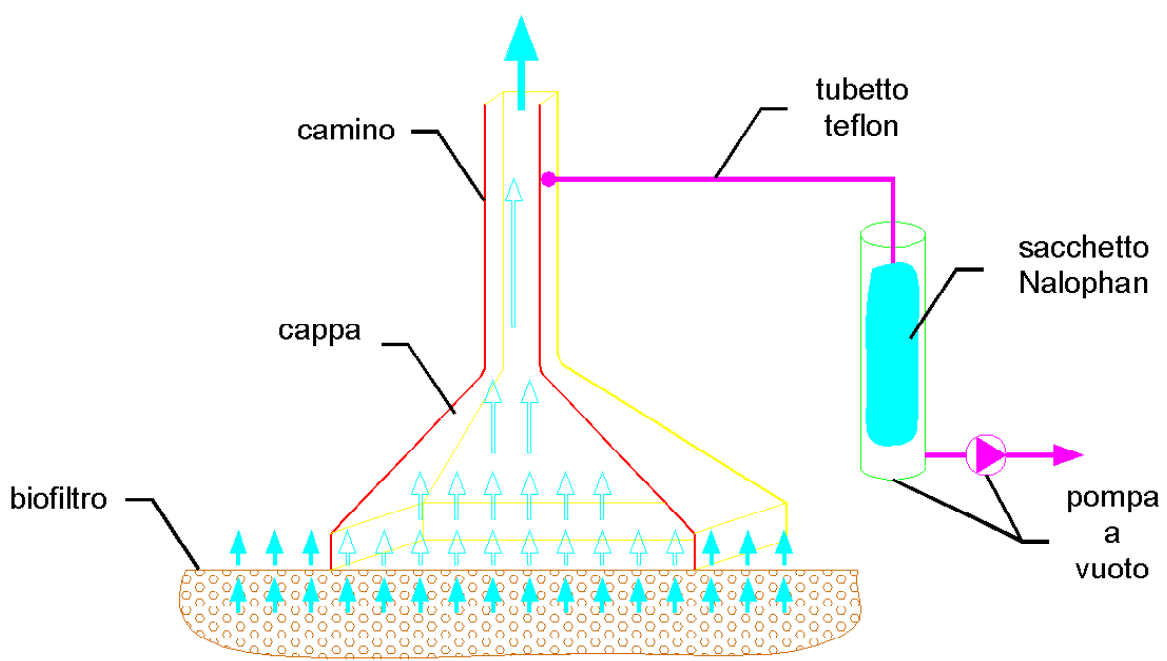


Figura 2. Schematizzazione del funzionamento di una cappa statica.

Si possono notare le similitudini delle due situazioni in Figura 2 in cui è anche rappresentata la sezione di una cappa statica, le cui caratteristiche costruttive devono corrispondere a quanto espresso nella norma UNI EN 13284-1:2003

Ovviamente la cappa non copre l'intera superficie emissiva, che può avere un'area di decine o centinaia di metri quadrati, ma viene posizionata solo in alcuni punti che siano il più possibile rappresentativi dell'intera superficie. A questo proposito esistono alcuni criteri per la scelta dei punti di prelievo basati sull'osservazione della distribuzione del flusso lungo la superficie (VDI 3790 Bl. 2; 3475 Bl. 1; Bockreis e Steinberg, 2005).

Nella VDI 3475 Bl. 1 è sancito che almeno l'1% dell'area totale debba essere oggetto di campionamento. Tale asserzione è ribadita sia nella VDI 3880 che nella linea guida della Regione Lombardia. È inoltre sottolineato con la VDI 3477 (2004), come la caduta di pressione lungo la cappa sia da minimizzare, se necessario, attraverso l'impiego di un ventilatore. Ciò consente di mantenere il più possibile vicino al valore reale la portata emessa poiché, come osservato da Jang e Kaye (2002), le cappe statiche possono portare ad una sottostima dell'emissione odorigena.

Una volta stabilito l'andamento del flusso lungo la superficie è possibile decidere se l'emissione sia omogenea o meno e calcolare di conseguenza la concentrazione di odore; viene definita distribuzione omogenea quella in cui le velocità misurate nelle varie zone differiscano tra loro meno di un fattore 2.

In questo caso la concentrazione di odore viene stimata come la media geometrica delle concentrazioni misurate nei vari punti di prelievo, ovvero

$$C_{od} = \sqrt[n]{\prod_{i=1}^n C_{od,i}}$$

in cui con $C_{od,i}$ sono indicate le varie concentrazioni misurate.

Ne caso in cui le velocità differiscano tra loro più di un fattore 2, essendo quindi in presenza di una distribuzione non omogenea, il calcolo viene pesato rispetto ai valori di velocità misurati:

$$C_{od} = \frac{\sqrt[n]{\prod_{i=1}^n C_{od,i} v_i}}{\sum_{i=1}^n v_i}$$

dove v_i rappresenta le velocità misurate.

2.3.4.2 Sorgenti areali passive

Per quanto riguarda le sorgenti areali passive, ovvero quelle senza flusso indotto, risulta ancora più complicato calcolare l'OER rispetto al caso delle sorgenti attive. In questo caso, infatti, si mantiene la difficoltà di stabilire una rappresentativa concentrazione di odore, ma si aggiunge l'impossibilità di valutare una portata emissiva.

La soluzione attualmente più studiata è l'impiego dei cosiddetti metodi a cappa (Jiang e Kaye, 1996) che saranno ampiamente trattati nel paragrafo 2.4.2.

2.4 STATO DELL'ARTE DEL CAMPIONAMENTO SU SORGENTI AREALI PASSIVE

2.4.1 METODI MICROMETEOROLOGICI

I metodi micrometeorologici non sono altro che l'applicazione inversa dei modelli di dispersione atmosferica utilizzati da anni per lo studio della diffusione degli inquinanti nell'aria (Havens e Spicer, 1985; Farrel et al., 2002).

Esistono, infatti, delle equazioni di derivazione analitica e semiempirica che permettono di stimare la concentrazione delle sostanze emesse a varie distanze dalla sorgente, col variare della quota e della posizione relativa del recettore. Affinché il calcolo sia possibile è innanzitutto necessario conoscere le caratteristiche della sorgente: la forma e le dimensioni della stessa, la portata di aeriforme emesso, la sua composizione, la velocità del flusso e la quota di emissione sono dati indispensabili per una corretta valutazione. Il ruolo cruciale nella successiva dispersione atmosferica delle sostanze emesse è svolto dall'aria con i suoi movimenti; risulta dunque fondamentale conoscere le caratteristiche microclimatiche della zona d'interesse. In particolare occorre conoscere temperatura, pressione, insolazione e velocità del vento con le quali, tramite opportune tabelle, è possibile modellizzare in modo schematico ma efficace il profilo verticale di temperatura, la cosiddetta stabilità atmosferica.

In Figura 3 è rappresentato, a titolo esemplificativo, come la classe di stabilità atmosferica influisca sulla dispersione di un'emissione gassosa da camino.

La linea continua nei grafici rappresenta l'andamento attuale della temperatura in atmosfera con la quota, mentre la linea tratteggiata indica il gradiente termico ottenuto considerando l'atmosfera come gas perfetto in condizioni adiabatiche (Rota e Nano, 2007).

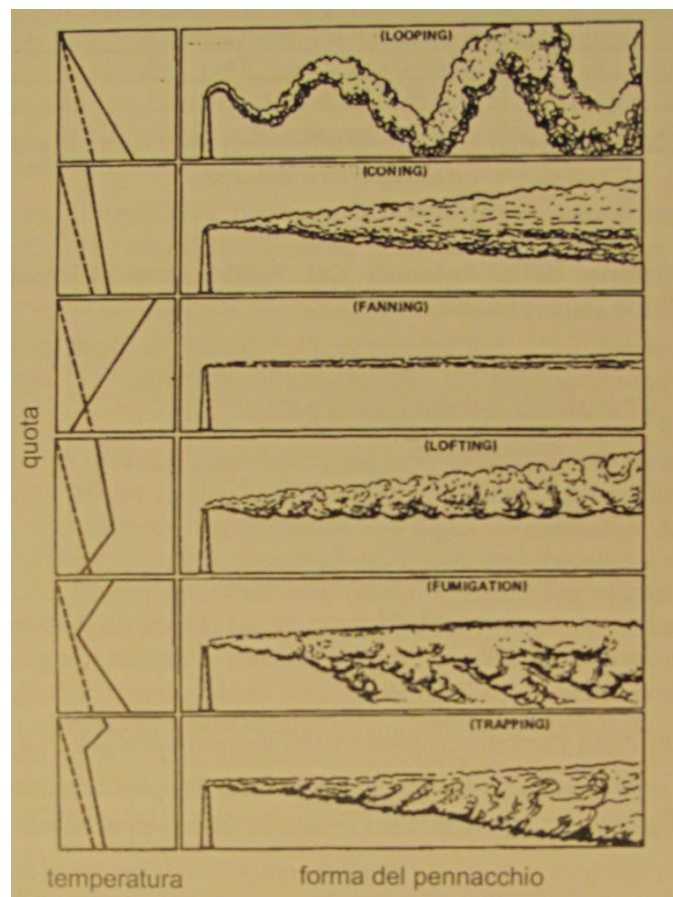


Figura 3. Gradiente termico e effetti macroscopici nelle varie classi di stabilità atmosferica.

Com'è ovvio aspettarsi, per poter stimare la concentrazione di una sostanza emessa da una sorgente in una determinata posizione è necessario conoscere la direzione e la velocità del vento, grandezze influenzate sensibilmente dalla rugosità macroscopica del terreno e dalla tipologia di area presa in considerazione.

Ferma restando la conoscenza delle caratteristiche micrometeorologiche della zone di interesse, il procedimento può essere applicato anche all'inverso; andando a misurare la concentrazione in atmosfera ad una determinata altezza in vari punti sottovento rispetto ad una sorgente è possibile risalire alla portata emessa dalla sorgente stessa.

L'applicazione di tale metodologia non è chiaramente utile nel caso di sorgenti puntuali o, comunque, nei casi in cui la portata dell'emissione e la concentrazione di odore, quindi l'OER, siano facilmente calcolabili. In queste situazioni, anzi, i modelli di dispersione atmosferica sono utilizzati in modo diretto per rappresentare la situazione odorigena nell'area di interesse a valle dell'emissione e l'OER calcolato come descritto nei paragrafi 2.3.2, 2.3.3, e 2.3.4 è un dato di input del modello stesso (Gostelow et al., 2003).

All'atto pratico, infatti, i metodi micrometeorologici vengono applicati allo studio dell'odore generato da superfici areali passive, soprattutto se di grandi dimensioni e con sensibile disomogeneità di emissione, come terreni agricoli, stagni e zone industriali.

Sia partendo dalle equazioni che regolano la turbolenza atmosferica, derivate dall'equazione di Navier-Stokes con i metodi RANS (Reynolds Averaged Navier-Stokes), che da semplici osservazioni sperimentali si giunge a formulare il modello di dispersione atmosferica in forma gaussiana.

Una semplice ed esauriente trattazione sull'argomento nonché una lista dei testi sui quali sono contenuti numerosi approfondimenti in materia si trovano nel libro "Introduzione all'affidabilità e sicurezza nell'industria di processo" di Rota e Nano.

Ciò che distingue una dalle altre le equazioni contenute nei vari modelli sono i parametri che in esse compaiono e i metodi con cui stimarli.

I metodi micrometeorologici per il calcolo dell'OER sulla base di concentrazioni misurate a valle di una sorgente odorigena sono poco studiati visto il crescente affermarsi dei metodi a cappa descritti nel paragrafo 2.4.2. Ciò nonostante esistono, in letteratura, esempi di applicazione di tali modelli.

Smith (1995), per esempio, propone un modello gaussiano modificato chiamato STINK per stimare le emissioni da allevamenti, tenendo conto della forma e delle dimensioni della sorgente areale e giungendo a risultati piuttosto incoraggianti benché non esaustivi. Successivamente, infatti, Galvin et al. (2004) validano il modello trovando buona corrispondenza tra i risultati calcolati e quelli ottenuti sperimentalmente da prelievi diretti sulla superficie emissiva. L'analisi di sensitività effettuata da Smith (1993) ha dimostrato che i principali parametri in gioco sono la velocità del vento e l'omogeneità dell'OER, mentre la classe di stabilità atmosferica e la rugosità del suolo contano meno. È stato inoltre rilevato come, in prossimità della sorgente, forma e dimensioni della stessa siano da tenere in considerazione, mentre risultano trascurabili dopo una certa distanza.

Di tendenza opposta è lo studio effettuato da Wang et al. (2006), in cui vengono comparati due modelli di dispersione, il CALPUFF e l'ISCST3. Gli autori hanno osservato che gli OER

calcolati con i due metodi risultano diversi tra loro, ad indicare che qualche tipo di errore nei procedimenti è sicuramente presente. Inoltre, entrambe le procedure conducono a valori di emissione odorigena maggiori di quelle misurate con i metodi a cappa che forse, su superfici così estese e disomogenee, sottostimano l'emissione.

2.4.2 METODI A CAPPAA

Data la bontà dei risultati ottenuti con questi sistemi e la relativa semplicità operativa, ad oggi i campionamenti su sorgenti areali vengono effettuati quasi esclusivamente con i metodi a cappa. In particolare, nel caso di sorgenti passive, è stata utilizzata una notevole varietà di apparecchiature che, pur differendo tra loro in forma e dimensioni, possono essere raggruppate in due categorie, a seconda di come l'aria fluisce al loro interno: camere statiche e cappe dinamiche (Hudson e Ayoko, 2008b).

Come sottolineato da una rivista dell'Environmental Protection Agency (2001), l'impiego di qualunque apparecchiatura per il prelievo di gas odorigeno disturba la superficie emissiva, falsando quindi l'emissione stessa. Conseguentemente, a seconda del tipo di dispositivo utilizzato, si giunge a risultati differenti fra loro.

I processi di trasferimento di materia che governano le emissioni di sostanze volatili sono stati studiati sia per i liquidi (Clark et al., 1995; Crusius e Wanninkhof, 2003; Hudson e Ayoko, 2008a) che per i solidi (Zhang e Haghghat, 1996; Hudson e Ayoko, 2008a). Ciò nonostante non si è ancora giunti ad un'esauriente conoscenza dei fenomeni che governano queste emissioni e, in particolare per quanto riguarda le superfici solide, non esiste un'unica teoria che sia in grado di prevedere l'entità della volatilizzazione nelle diverse condizioni possibili (Hudson e Ayoko, 2008b). Sono tuttavia presenti alcuni studi effettuati circa l'evaporazione del mercurio (Gastin e Lindberg, 2000) e dei principali gas atmosferici dai terreni (Wanninkhof et al., 1985), per i quali sono stati sviluppati alcuni modelli in grado di descriverne la fenomenologia dell'emissione.

2.4.2.1 Camere statiche

Una camera statica non è altro che una copertura emisferica o parallelepipedale che viene posizionata sulla superficie emissiva da caratterizzare, all'interno della quale si accumulano le sostanze rilasciate dalla sorgente. L'aggettivo statica sta a sottolineare come non vi sia alcun

flusso materiale esternamente indotto al di fuori di quello generato dal gradiente di concentrazione presente tra la sorgente e l'ambiente sotto cappa.

La raccolta del campione consiste nel prelievo dell'aria all'interno del dispositivo dopo che questo è stato lasciato un certo tempo sulla sorgente areale da analizzare.

Esistono camere statiche di dimensioni e rapporti tra esse estremamente variabili, ma quasi tutte sono o a base rettangolare o circolare; queste ultime sono le più diffuse a causa della maggiore facilità costruttiva poiché i processi di trasferimento di materia non risentono significativamente della forma (Hudson e Ayoko, 2008b).



Figura 4. Camera statica a cupola impiegata dal dottor John A. Arnone per la quantificazione delle emissioni di CO₂ da terreni.

La semplicità costruttiva e procedurale di questi dispositivi è contrapposta alla scarsa affidabilità nella quantificazione dell'emissione. Bekku et al. (1997), infatti, durante le misurazioni del rilascio di anidride carbonica da un suolo, hanno osservato che il flusso emesso viene sempre più ridotto dall'aumento della concentrazione di CO₂ nello spazio di testa; tuttavia è stato loro possibile minimizzare questo effetto riducendo il tempo di permanenza della cappa sul terreno.

A conferma di tale teoria si sono posti i risultati di Gao e Yates (1998a), i quali, durante la misura di rilascio odorigeno da alcuni terreni, hanno comparato quanto ottenuto con diversi dispositivi e con tempi di posa diversi. In ogni condizione il valore di OER stimato con camere statiche era significativamente il minore.

In conclusione, le camere statiche necessitano di tempi di posa modesti che evitino l'accumulo di sostanze odorigene nello spazio di testa. Questo fenomeno, infatti, va a sopprimere la forza motrice responsabile dell'evaporazione. Dato ciò, si evince che tali dispositivi sono in grado di raccogliere piccoli volumi di campione, molto inferiori alle quantità richieste per una successiva analisi olfattometrica. Le camere statiche risultano

quindi essere inadatte nel campionamento di odore finalizzato ad un corretto calcolo dell'OER (Hudson e Ayoko, 2008b).

2.4.2.2 Cappe dinamiche

Le cappe dinamiche o camere di ventilazione sono spesso visivamente analoghe alle camere statiche. La differenza sta nel fatto che, in questo caso, la cappa presenta degli appositi fori di ingresso e di uscita attraverso i quali viene fatta fluire dell'aria. Tale flusso può essere generato dal vento presente nell'ambiente in cui si effettua il campionamento oppure può essere prodotto artificialmente collegando alla cappa un ventilatore o una bombola di aria neutra.

Il campionamento avviene prelevando l'aria in uscita dalla cappa la quale trascina le sostanze emesse all'interno dell'apparecchiatura al suo passaggio.

Benché esistano esempi di cappe dinamiche a base circolare, la maggior parte di esse hanno base rettangolare, poiché di più facile realizzazione. Il fatto di realizzare una cappa a base rettangolare consente altresì di realizzare al suo interno un flusso gassoso direzionale, simulando così più efficacemente l'effetto del vento sulla sorgente. In questo modo viene inoltre evitato l'accumulo di odore all'interno della cappa che diminuisce l'entità dell'emissione (Hudson e Ayoko, 2008b).

Pur presentando tali caratteristiche positive, anche nell'esercizio delle cappe dinamiche occorre prestare attenzione ad alcuni aspetti in modo tale da garantire una corretta stima dell'emissione. In particolare è possibile incorrere in errori significativi impiegando portate d'aria eccessivamente piccole o grandi. È stato infatti dimostrato che un flusso troppo basso porta le camere dinamiche ad avere gli stessi problemi di quelle statiche, mentre il risucchio prodotto da una portata eccessiva sovrastima l'emissione (Gao e Yates, 1998a).

Esistono inoltre cappe dinamiche che sfruttano il vento per la generazione del flusso d'aria al proprio interno. Gillis e Miller (2000) hanno osservato come, utilizzando questo tipo di apparecchiature, oltre alla velocità del vento presente al momento del campionamento, anche la sua direzione rispetto alla cappa influisce sul risultato ottenuto. Oltretutto, utilizzando l'aria ambiente per il prelievo del campione, è possibile che alcune sostanze presenti a monte dell'apparecchiatura vadano a contaminare il campione raccolto.

Per limitare questi problemi e rendere più duttile l'applicazione delle cappe dinamiche è possibile utilizzare dell'aria neutra proveniente da una bombola, oppure dell'aria ambiente resa neutra mediante filtrazione su carboni attivi. In tal modo si evita di contaminare i

campioni con sostanze estranee all'emissione da campionare ed è possibile controllare la portata d'aria sotto cappa.

La progettazione delle cappe dinamiche per il campionamento di sostanze da superfici liquide e solide ha subito delle variazioni nel tentativo di migliorarne le caratteristiche fluidodinamiche. Si è così ottenuto un tipo di cappe dinamiche denominate wind tunnel o gallerie del vento, il cui scopo è appunto simulare l'effetto del vento su sorgenti areali passive riuscendo in tal modo a stimarne l'emissione.

La parte fondamentale di questo tipo di apparecchiature consiste in una cappa, normalmente a sezione rettangolare e aperta nella parte inferiore, nel quale una corrente d'aria neutra viene fatta fluire in maniera controllata sulla superficie della sorgente da analizzare. L'ingresso e l'uscita della cappa, nonché la forma e le dimensioni della stessa sono stati oggetto di studio nel tentativo di raggiungere condizioni fluidodinamiche tali da simulare quanto più efficacemente l'effetto del vento.

In generale risulta sensato considerare separatamente il campionamento da sorgenti areali passive liquide e solide. Il motivo di tale differenziazione è da ricercare nella diversa fenomenologia che caratterizza i due tipi di emissione. La diffusione di materia interfase da liquido a gas è governata dal coefficiente di scambio materiale nello strato limite gassoso. La turbolenza presente nella fase liquida, infatti, è in grado di far migrare le sostanze dal bulk alla superficie attraverso moti convettivi a velocità tali da mantenere la concentrazione all'interfaccia pressoché costante. Nel caso della diffusione da fase solida a gas, invece, anche la diffusività delle sostanze nei pori del solido costituisce una resistenza significativa, dovendo quindi essere presa in considerazione (Dente e Ranzi, Principi di ingegneria chimica). A questo si aggiunge la presenza, per quanto concerne i solidi, di una rugosità superficiale che può arrivare a influire significativamente sulla dipendenza del flusso di materia interfase dalla velocità del gas (Smith e Watts, 1994; Bliss et al., 1995).

Per quanto riguarda il campionamento da sorgenti areali liquide esistono diversi esempi di sperimentazioni giunte a conclusioni positive.

Pochi anni fa, infatti, Hudson et al. (2004) e Galvin et al. (2004) hanno impiegato un modello di dispersione gaussiano per stimare l'OER da vasche di digestione anaerobica di rifiuti da allevamenti suinicoli. Successivamente hanno misurato l'emissione direttamente sullo stagno con una wind tunnel ottenendo una buona corrispondenza con quanto previsto dal modello teorico (indice di correlazione pari a 0,87).

Presso il Laboratorio Olfattometrico del Politecnico di Milano, poi, le ricerche svolte negli ultimi anni in questo campo hanno permesso di validare una wind tunnel per campionamento da superfici liquide ottenendo ottimi risultati (Capelli et al., 2009).

Innanzitutto sono state controllate le condizioni fluidodinamiche verificando che rispondessero ai requisiti necessari (Jiang et al., 1995; Sohn et al., 2005); successivamente è stato validato il metodo di campionamento.

A questo scopo la wind tunnel realizzata è stata impiegata per il prelievo di diversi campioni emessi da una soluzione acquosa di n-butanolo, variando la velocità dell'aria sotto cappa e il titolo della soluzione. La concentrazione di odore dei campioni prelevati in uscita dalla wind tunnel è stata in seguito misurata con il metodo dell'olfattometria dinamica.

Contestualmente, applicando un modello di volatilizzazione teorico (Bliss et al., 1995; Leyris et al., 2005) basato sulla teoria dello strato limite fluidodinamico di Prandtl, è stata calcolata la concentrazione di odore attesa. La buona corrispondenza tra quanto ottenuto sperimentalmente e quanto stimato ha permesso di verificare la bontà di questo sistema di wind tunnel come metodo affidabile per il campionamento di odore da sorgenti areali passive liquide.

Per quanto riguarda il campionamento da sorgenti areali passive solide, invece, ad oggi molte proposte sono state avanzate, ma fino ad ora non sembra essere stata raggiunta una soluzione definitiva. Ciò nonostante, molti esperimenti hanno prodotto risultati positivi.

Gao et al. (1997), per esempio, hanno realizzato una wind tunnel per misurare l'emissione gassosa da terreni, caratterizzata da un'altezza modesta (9,5 cm). Essa presenta dei restringimenti all'ingresso e all'uscita nonché dei raddrizzatori di flusso al fine di minimizzare le zone stagnanti ed equalizzare il flusso lungo la sezione trasversale. In questo modo sono riusciti a modellizzare discretamente quanto previsto dai modelli micrometeorologici, sostenendo che parte del merito è dovuto alla possibilità di regolare la velocità dell'aria sotto cappa simulando l'ambiente circostante.

Una comparazione tra l'OER ottenuto tramite wind tunnel e quello calcolato con i metodi micro meteorologici è stata effettuata anche da Ryden e Lockyer (1985), che hanno misurato l'emissione di ammoniaca da terreni erbosi. Anche in queste prove, quando la velocità sotto cappa è mantenuta pari a quella del vento esterno la comparazione dei risultati dà esiti incoraggianti.

Durante una campagna di analisi dell'emissione odorigena da pasture, Smith e Watts (1994) hanno comparato le portate di odore misurate con due wind tunnel differenti tra loro solo in altezza. A parità di tutti gli altri parametri sono stati ottenuti risultati diversi a dimostrazione

del fatto che il profilo di velocità nella cappa, influenzato dalle caratteristiche geometriche della stessa, gioca un ruolo fondamentale nel processo di volatilizzazione.

Cercando una conclusione comune a tutti gli studi effettuati in materia, sia quelli qui riportati che altri simili presenti in letteratura, si può affermare come la wind tunnel sia l'apparecchiatura che più delle altre simula le reali condizioni climatiche, risultando la più adatta per il campionamento da sorgenti areali senza flusso indotto.



Figura 5. Wind Tunnel impiegata per il campionamento odorigeno da sorgente areale passiva liquida.

Capitolo 3

FASE SPERIMENTALE

3.1 OBIETTIVI DEL LAVORO

Il presente lavoro di tesi si inserisce nell'ambito del campionamento dell'odore. Nel secondo capitolo, è stato descritto come, in base a determinati criteri, sia possibile suddividere le sorgenti odorigene in varie classi e come, a seconda della categoria di appartenenza della sorgente, si impieghino tecniche differenti di prelievo del campione.

Da quanto discusso si evince che la tipologia di campionamento più problematica è, ad oggi, quella relativa alle sorgenti areali passive. Per questo motivo, il presente lavoro di ricerca e sperimentazione si è concentrato sugli aspetti legati a questa tipologia di campionamento.

Per quanto riguarda il campionamento su sorgenti areali passive liquide, negli ultimi anni sono stati compiuti notevoli progressi, giungendo all'acquisizione di tecniche valide e consolidate. In particolare, presso il Laboratorio Olfattometrico del Politecnico di Milano, è stato messo a punto un sistema di campionamento che prevede l'impiego di una wind tunnel studiata e perfezionata sotto l'aspetto della fluidodinamica unitamente ad un modello di volatilizzazione basato sulla teoria dello strato limite di Prandtl (Capelli et al., 2009). Tale tecnica è in grado di simulare correttamente l'effetto del vento sulle superfici liquide, consentendo di ottenere campioni di aria odorigena rappresentativi delle condizioni reali.

Nell'ambito del campionamento su sorgenti areali passive solide, al contrario, il mondo scientifico non ha ancora trovato un accordo circa le modalità che conducano ai risultati migliori. Benché esistano in letteratura numerose proposte finalizzate alla soluzione del problema (Hudson e Ayoko, 2008b), nessuno è ancora giunto ad un risultato definitivo, lasciando aperta la strada a ipotesi e sperimentazioni.

Proprio in questa indeterminatezza si inserisce il presente lavoro, che si propone di testare in laboratorio l'efficacia di un'apparecchiatura di campionamento di tipo wind tunnel appositamente realizzata e l'applicabilità di un modello matematico di volatilizzazione tratto dalla letteratura e modificato per le necessità attuali.

Nello specifico, una prima parte dell'attività sperimentale svolta ha avuto come obiettivo la verifica dell'adeguatezza della nostra cappa. Verificando che i risultati ottenuti su sorgenti

areali passive liquide rispettassero quanto previsto dal modello di volatilizzazione adottato (Capelli et al., 2009), ci è stato successivamente possibile affrontare il problema delle sorgenti solide con una buona fiducia nella rappresentatività dei campioni ottenuti.

3.2 MATERIALI UTILIZZATI

3.2.1 WIND TUNNEL

Come indicato nel paragrafo 2.4.4, gli aspetti costruttivi generali di una cappa del tipo wind tunnel per il campionamento dell'odore da sorgenti areali passive sono piuttosto semplici. Tutt'altro che banali, però, sono le caratteristiche che nello specifico vengono ad assumere le varie parti dell'apparecchiatura. Attraverso simulazioni al calcolatore e prove pratiche, si cerca infatti di massimizzare la resa fluidodinamica della cappa, minimizzando le perdite di carico e omogeneizzando il flusso all'interno della camera di ventilazione.

La cappa utilizzata è stata realizzata sulla base di considerazioni teoriche e pratiche derivanti dall'esperienza maturata in questo campo presso il Laboratorio Olfattometrico. La verifica dell'adeguatezza di tale cappa, costruita interamente in acciaio inossidabile (materiale consentito dalla EN 13725:2003), ha poi costituito il primo punto dell'attività sperimentale.

Al fine di minimizzare le possibili interferenze, nella realizzazione della wind tunnel sono state effettuate alcune scelte semplificative. In particolare, anziché impiegare un solido odorigeno come sorgente su cui effettuare il campionamento, si è deciso di simulare il comportamento di un solido, utilizzando non un solido odorigeno, quale ad esempio un terreno, che comporterebbe un elevato grado di complessità, bensì un materiale solido poroso inodore e chimicamente inerte, attraversato da un composto odorigeno proveniente da una soluzione liquida sottostante in equilibrio con una fase gassosa. A tale scopo si è inserito nella wind tunnel uno strato di materiale poroso inerte nei confronti dell'odorante utilizzato. Nella parte inferiore dell'apparecchiatura, al di sotto di tale strato, veniva di volta in volta introdotta una soluzione acquosa contenente l'odorante scelto per la sperimentazione. In questo modo, i vapori all'equilibrio della sostanza introdotta permeano i pori del materiale solido diffondendo verso la corrente di aria neutra fluente nella zona superiore della cappa. Questo rappresenta una semplificazione rispetto a quanto avviene in un terreno reale, in cui la grande varietà di specie chimiche presenti e la disomogeneità strutturale lo rendono difficilmente

riproducibile. Ciò nonostante, quello utilizzato risulta un approccio efficace per studiare e validare il metodo di campionamento e il modello di volatilizzazione.

Per poter operare in laboratorio in condizioni di sicurezza e senza causare molestie olfattive, gli esperimenti sono stati svolti interamente sotto una cappa ad aspirazione. Questa situazione ha richiesto che le dimensioni della wind tunnel fossero sufficientemente ridotte, realizzando una cappa sensibilmente più piccola di quelle abitualmente impiegate sul campo.

Essa è costituita da un parallelepipedo lungo 60 cm, largo 15 cm e alto 20 cm. Tali misure sono state stabilite in base ad una serie di ipotesi e requisiti di seguito discussi.

Per limitarne il gradiente verticale ed essere quindi sicuri di quale sia la velocità dell'aria a contatto con la sorgente solida, è opportuno limitare lo sviluppo verticale del condotto (Loubet et al., 1999; Sohn et al., 2005). Come descritto in seguito, inoltre, il flusso di aria neutra disponibile era limitato a una portata di circa $830 \text{ cm}^3/\text{s}$, pari a 50 l/min. Per poter raggiungere velocità dell'aria sotto cappa di una decina di cm/s, la sezione trasversale di passaggio non doveva quindi superare gli 80 cm^2 . Per soddisfare contemporaneamente queste due richieste si sono dunque stabilite in 15 cm x 5 cm le misure di larghezza e altezza della camera di volatilizzazione.

Affinché si ottenga una corretta simulazione delle condizioni reali è necessario garantire il completo sviluppo del profilo di velocità, fenomeno che si verifica dopo circa 3 diametri equivalenti a partire dall'inizio del condotto (Dente e Ranzi, Principi di ingegneria chimica).

Si è quindi stabilito di realizzare una camera di ventilazione lunga 50 cm, in cui, dopo la quindicina di centimetri necessari allo sviluppo del regime di moto, fosse presente una lunghezza almeno doppia a moto completamente sviluppato (Loubet et al., 1999).

La wind tunnel è realizzata in modo tale da poter variare alcune delle grandezze coinvolte nei fenomeni studiati, quali il volume di soluzione odorigena immessa, l'altezza libera sul pelo liquido e lo spessore del materiale poroso. In particolare, la copertura superiore della cappa è scorrevole verticalmente in modo tale da poter variare lo spessore del solido poroso inseribile sull'apposito sostegno forato. La tenuta tra il coperchio e le pareti dell'apparecchiatura è assicurata con nastro adesivo di carta, da sostituire periodicamente.

Si riporta di seguito una rappresentazione schematica dell'apparecchiatura (Figura 6).

Dal disegno si evince la semplicità costruttiva di questa wind tunnel che, oltre ad essere simmetrica rispetto al piano di mezzeria longitudinale, presenta una simmetria anche rispetto al piano trasversale, rendendo intercambiabili le sezioni d'ingresso e di uscita.

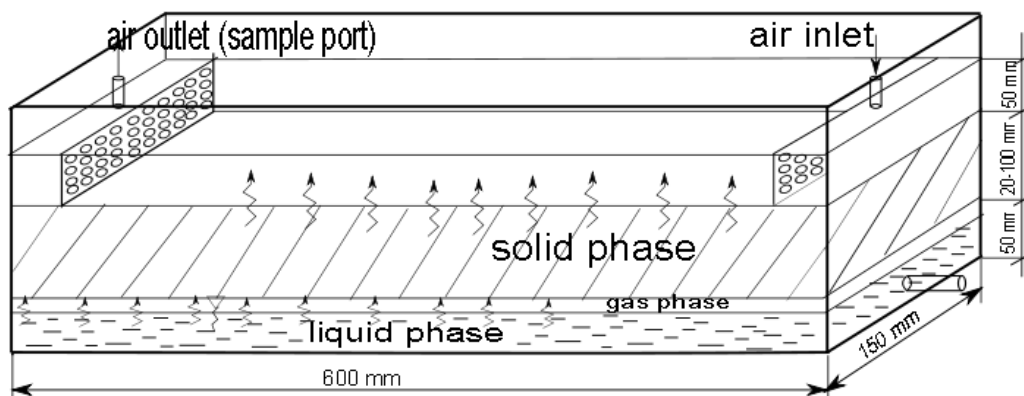


Figura 6. Schematizzazione della wind tunnel.

Si può notare, inoltre, l'assenza di convergenti, divergenti o raddrizzatori di flusso, mentre sono trasversalmente inserite, nei pressi dell'ingresso e dell'uscita, due lamiere forate aventi la funzione di creare una perdita di carico e distribuire l'aria in ingresso.

In prossimità del fondo, sui lati corti della base, sono presenti due fori per l'introduzione della soluzione odorigena. In caso di necessità è possibile collegare il volume atto ad accogliere il liquido con un serbatoio di dimensioni maggiori, in modo tale da poter ricircolare la soluzione durante gli esperimenti al fine di mantenerne inalterata la concentrazione di odorante.

Sia i fori per l'immissione e lo scarico del liquido che quelli per l'ingresso e l'uscita del flusso d'aria sono dotati di innesto a presa rapida, del diametro di 6 mm e 8 mm rispettivamente, adatti alla connessione con tubicini in PTFE.

3.2.2 SCELTA DELL'ODORANTE DA UTILIZZARE

Al fine di semplificare le operazioni analitiche è stato scelto di lavorare con un'unica sostanza odorigena.

Tale sostanza, per poter essere impiegata nelle prove, deve soddisfare alcune caratteristiche. Innanzitutto è indispensabile che sia avvertibile all'olfatto poiché, nonostante lo scopo della sperimentazione sia di testare l'efficacia della wind tunnel e del modello emissivo e quindi non sarebbe richiesto l'intervento del naso umano, può risultare utile verificare le concentrazioni di odore ottenute analiticamente, sottoponendo i campioni a test olfattometrici.

Sia per questo motivo che, più ancora, per la sicurezza di chi effettua la sperimentazione, è poi necessario che la sostanza utilizzata non sia tossica, per lo meno nei limiti delle quantità impiegate.

Poiché inoltre, il composto odorigeno va diluito in un solvente inodore (acqua), è opportuno che esso sia solubile in acqua, almeno fino a concentrazioni in fase liquida che generano vapori all'equilibrio con pressioni parziali del soluto dell'ordine di 0,1 atm. Questo valore è necessario a mantenere le concentrazioni di odorante in uscita dalla wind tunnel superiori al centinaio di ppm in tutte le condizioni operative incontrate. Tale necessità è dovuta alla taratura dello strumento utilizzato per la misura della concentrazione, che consente di esprimere la precisione di una decina di ppm. In tal modo l'errore di misura non supera mai il 10 %.

Infine si richiede che la sostanza odorigena non sia troppo volatile, nella misura tale da consentire la sperimentazione senza che la soluzione preparata si impoverisca sensibilmente durante tutte le operazioni preparatorie.

A queste richieste di carattere chimico-fisico, sarebbe auspicabile poter aggiungere la facilità di reperimento dell'odorante ed un suo costo quanto più possibile contenuto.

Limitando la ricerca alle sostanze già presenti per altri motivi all'interno del Dipartimento, soddisfacendo quindi la richiesta di facile reperimento, i composti che sono stati presi in considerazione sono l'ammoniaca e l'acetone.

Nei campionamenti su terreni, discariche o fanghi, molto spesso si riscontra la presenza di ammoniaca nelle esalazioni odorigene. Per questo motivo e per il suo basso costo, in un primo momento è quindi stata scelta questa sostanza.

Durante le misurazioni gascromatografiche però, nonostante si impiegasse una colonna opportuna, è risultato molto difficile separare l'aria dall'ammoniaca, dato l'enorme squilibrio di concentrazioni (qualche centinaio di ppm_v di ammoniaca in aria pura).

Data questa difficoltà di separazione, è stato preso in considerazione l'acetone, che invece è risultato nettamente separabile, in colonna cromatografica, dall'aria e dall'acqua.

Di conseguenza si è deciso di svolgere le sperimentazioni utilizzando delle soluzioni di acetone in acqua.

Di seguito è inserita una tabella che riassume le principali caratteristiche chimico-fisiche dell'acetone.

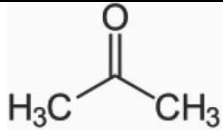
ACETONE	
Nome IUPAC	Propanone
Nome alternativo	Dimetilchetone
N° CAS	67-64-1
Formula bruta	C ₃ H ₆ O
Formula di struttura	
Massa molecolare	58,1 uma
Aspetto	Liquido incolore di odore caratteristico
PROPRIETA' FISICHE	
Temp di ebollizione (@ 1 atm)	56 °C
Temp. di fusione (@ 1 atm)	-95 °C
Densità (@ 20 °C)	0,79 g/cm ³
Tensione di vapore (@ 20 °C)	0,24 atm
Solubilità in acqua	Completamente miscibile
INDICAZIONI DI SICUREZZA	
Flash point	-18 °C
Temp. di autoignizione	465 °C
Limiti di infiammabilità in aria	2,6 – 13,0 % vol
LIMITI DI ESPOSIZIONE	
TLV – TWA	500 ppm
TLV – STEL	750 ppm

Tabella 1. Principali caratteristiche chimico-fisiche dell'acetone.

3.2.3 L'APPARATO SPERIMENTALE

L'aria con cui opera la cappa proviene dal circuito di rete del Dipartimento, mantenuto a 8 bar. Un flussimetro (Brooks 5851S), collegato alla rete e all'ingresso della cappa con due tubicini in Teflon[®] da 8 mm, consente di regolare la portata d'aria in un intervallo compreso tra 0 e 50 l/min.

L'aria odorigena uscente dalla cappa è campionata in appositi sacchetti in Nalofan[®] dotati di un tubicino d'ingresso in PTFE con diametro di 8 mm che può essere collegato al foro di uscita della wind tunnel.

La misura della concentrazione dell'odorizzante in uscita dalla cappa si effettua tramite gascromatografia. Tale metodo risulta agevole poiché si è scelto di utilizzare un'unica

sostanza odorigena. L'apparecchiatura utilizzata allo scopo è un gascromatografo Hewlett Packard 6890 con colonna Chromosorb 104 da 2 m di lunghezza e 4 mm di diametro, flussata con elio a 20 ml/min e operante a 150 °C.

Il materiale poroso utilizzato per la simulazione della sorgente odorigena areale deve essere chimicamente inerte e sprovvisto di odore proprio. Tali caratteristiche sono assicurate dall'uso di sfere di acciaio, vetro o plastiche che non interagiscano con i composti utilizzati.

Nel nostro caso abbiamo scelto di impiegare, poiché già in nostro possesso, un fluff spugnoso in PET, materiale inerte nei confronti dell'acetone. A seguito di misurazioni effettuate tramite riempimento con acqua è risultato possedere un grado di vuoto pari a 0,72.

In Figura 7 è mostrato l'apparato sperimentale adottato, ed in particolare la wind tunnel. Si possono notare in alto a destra il tubicino di collegamento con l'aria di rete, a sinistra il sacchetto di campionamento e l'interfaccia di controllo del flussimetro, nonché, in basso a sinistra il tubicino per l'introduzione della soluzione odorigena.



Figura 7. Fotografia della wind tunnel in condizioni operative.

3.3 METODI

3.3.1 CONFRONTO DEL FUNZIONAMENTO DELLA WIND TUNNEL CON UN MODELLO DI VOLATILIZZAZIONE TEORICO

Lo svolgimento dell'attività sperimentale si è incentrato sul confronto tra i risultati ottenuti in laboratorio e quelli previsti da uno specifico modello di volatilizzazione. In particolare sono state sviluppate due diverse tipologie di esperimenti, a ciascuna delle quali è stato abbinato un opportuno modello che cercasse di rappresentarne la fenomenologia.

In un primo tempo si è deciso di simulare l'emissione odorigena da una sorgente areale passiva liquida. Alcune precedenti sperimentazioni svolte presso il Laboratorio Olfattometrico del Politecnico di Milano hanno permesso infatti di mettere a punto un sistema di campionamento adatto all'applicazione su sorgenti areali liquide. Gli studi condotti hanno permesso di verificare la rispondenza dei risultati sperimentali con quelli derivanti da uno specifico modello di volatilizzazione basato sulla teoria dello strato limite fluidodinamico di Prandtl (Capelli et al., 2009).

Sulla base delle esperienze sopra citate, il campionamento su liquidi si può pertanto considerare sufficientemente consolidato.

Per questo motivo, per il presente lavoro di tesi che ha come scopo ultimo la messa a punto di un'opportuna metodologia di campionamento su solidi, si è comunque deciso di effettuare una prima serie di prove su liquidi, al fine di validare, mediante applicazione del modello di Capelli et al. (2009), l'apparecchiatura oggetto di studio.

Nel caso specifico, la sorgente liquida era costituita dalla superficie della soluzione acquosa di acetone presente nella parte inferiore della wind tunnel.

Una volta verificata l'apparecchiatura sperimentale sui liquidi, si è passati alla simulazione dell'emissione da sorgente areale solida. Come precedentemente accennato, per realizzare questa situazione è stato inserito, ad un'altezza di 5 cm dal fondo della wind tunnel, uno strato di materiale poroso. L'odorante presente in soluzione al di sotto di tale strato, evaporando, andava a riempire i pori del solido, rendendo la superficie superiore dello stesso una sorgente odorigena.

Al fine di descrivere matematicamente il fenomeno, si è cercato di sviluppare, analogamente a quanto fatto per il caso dei liquidi, un opportuno modello di volatilizzazione. A tale scopo è stata condotta un'approfondita ricerca bibliografica che ha portato ad individuare il modello

descritto da Zhang et al. (2002), riguardante l'evaporazione di mercurio da terreni, come base di partenza per lo sviluppo di un modello adatto alla descrizione della volatilizzazione di sostanze odorogene volatili da superfici solide. Prendendo come spunto la teoria proposta nella pubblicazione, è stato quindi creato uno specifico modello che considerasse le grandezze in gioco e l'apparato sperimentale adottato e che fosse quindi in grado di rappresentare i fenomeni studiati.

3.3.2 MODELLO DI VOLATILIZZAZIONE PER I LIQUIDI

Al fine di verificare il corretto funzionamento della wind tunnel, ci siamo affidati ad un modello di volatilizzazione consolidato (Capelli et al., 2009), che consentisse di validare i risultati sperimentali ottenuti.

La necessità di sviluppare un opportuno modello di volatilizzazione nasce dall'esigenza di legare la concentrazione di odore misurata alle variabili che ne influenzano l'entità. Tale conoscenza è importante al fine di essere in grado di correlare la concentrazione misurata nelle condizioni di prelievo ad altre condizioni reali.

Nel caso specifico del campionamento da superfici liquide, la variabile che maggiormente influenza la concentrazione del campione prelevato in uscita dalla wind tunnel è la velocità dell'aria inviata sotto cappa per simulare l'effetto del vento sulla superficie da campionare (Smith e Watts, 1994; Jang et al., 1995; Sohn et al, 2005).

La conoscenza della dipendenza tra concentrazione e velocità è fondamentale al fine di poter ricalcolare le concentrazioni misurate nelle condizioni di campionamento a diversi valori di velocità, corrispondenti all'effettiva velocità del vento.

Facendo il bilancio di materia sulla wind tunnel (Figura 8) relativamente ad un odorante generico è possibile scrivere:

$$F_{i,IN} + F_{i,V} = F_{i,OUT}$$

in cui F_i [g/s] indica rispettivamente la portata massiva dell'odorante nella corrente d'aria entrante nella cappa ($F_{i,IN}$), nel flusso di materia che volatilizza dalla superficie all'interno della cappa ($F_{i,V}$) e nella corrente d'aria uscente dalla cappa ($F_{i,OUT}$).

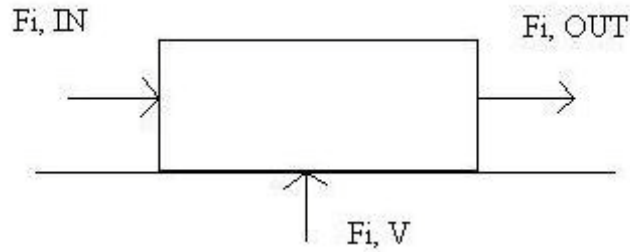


Figura 8. Bilancio materiale su una generica wind tunnel.

Ipotizzando costante la portata volumetrica di aeriforme attraverso la cappa (ipotesi verosimile data la piccola quantità di odorante rispetto al flusso di aria), si possono riscrivere le portate come:

$$F_{i,IN} = Q C_0$$

$$F_{i,OUT} = Q C_a$$

dove C_0 [g/cm³] rappresenta la concentrazione di odorante in ingresso, C_a [g/cm³] quella in uscita e Q [cm³/s] la portata volumetrica di aria flussata.

Per esprimere la portata di odorante che volatilizza è possibile fare riferimento alla legge di Fick (Dente e Ranzi, Principi di ingegneria chimica) riscritta in termini non differenziali in cui, sostituendo le grandezze di interesse, si ottiene:

$$F_{i,V} = k_c (C_i - C_0) A$$

dove C_i [g/cm³] è la concentrazione di odorante all'interfaccia liquido-gas, k_c [cm/s] il coefficiente di scambio materiale interfase e A [cm²] l'area di scambio (coincidente, in questo caso, con l'area di base attiva della cappa).

Effettuando le opportune sostituzioni, il bilancio di materia risulta essere:

$$Q C_0 + k_c (C_i - C_0) A = Q C_a$$

Esplicitando la C_a e considerando nulla la concentrazione di odorante in ingresso (assumendo $C_0=0$) (viene infatti utilizzata aria neutra), è possibile esprimere la concentrazione in uscita dalla wind tunnel in funzione della velocità dell'aria sotto cappa (implicita nella portata):

$$C_a = \frac{k_c C_i A}{Q}$$

L'espressione del coefficiente di scambio materiale deriva dalla teoria dello strato limite fluidodinamico di Prandtl (Dente e Ranzi, Principi di ingegneria chimica) che consente di scrivere:

$$k_c = 0,664 Re^{0,5} Sc^{\frac{1}{3}} \frac{D}{L}$$

dove D [cm^2/s] rappresenta la diffusività dell'odorante in aria, L [cm] la lunghezza caratteristica dello scambio (nel caso specifico, la lunghezza utile della cappa) e Re e Sc [-] rispettivamente i numeri di Reynolds e Schmidt.

Per il calcolo della diffusività tra gas si può impiegare l'equazione (Perry e Green, Perry's chemical engineers' handbook):

$$D = \frac{0,01013 T^{1,75} \left(\frac{1}{PM_1} + \frac{1}{PM_2} \right)^{0,5}}{P \left((\Sigma v_1)^{\frac{1}{3}} + (\Sigma v_2)^{\frac{1}{3}} \right)^2}$$

mentre i numeri di Reynolds e Schmidt sono, per definizione:

$$Re = \frac{u L}{\nu}$$

$$Sc = \frac{\nu}{D}$$

dove T [K], è la temperatura assoluta, PM_i [g/mol] i pesi molecolari dei due gas di cui si vuole stimare la diffusività relativa (in questo caso odorante e aria), P [Pa] la pressione, Σv_i [-] la somma dei volumi atomici delle due sostanze, u [cm/s] la velocità dell'aria sotto cappa e ν [cm^2/s] la viscosità cinematica dell'aria.

Per quanto riguarda il calcolo della viscosità dell'aria ci si è affidati ad un modello semiempirico di origine quantistica (Reid et al., The properties of gases and liquids) che esprime la viscosità di un gas come:

$$\mu = 26,69 \frac{\sqrt{PM T}}{\sigma^2 \Omega_V}$$

in cui μ [μP] rappresenta la viscosità dinamica del gas, PM [g/mol] il suo peso molecolare, σ [\AA] una grandezza proporzionale al diametro delle molecole e Ω_V [-] un valore proporzionale al numero di urti intermolecolari.

Tale grandezza viene stimata con:

$$\Omega_V = \frac{A}{T_s^B} + \frac{C}{\exp(D T_s)} + \frac{E}{\exp(F T_s)}$$

dove:

$$T_s = \frac{k}{\varepsilon} T$$

in cui A , B , C , D , E e F sono dei coefficienti numerici, k [K^{-1}] la costante di Boltzmann e ε [-] la frazione di molecole dotate di una certa energia.

I coefficienti per il calcolo degli urti valgono: $A = 1,16145$, $B = 0,14874$, $C = 0,52487$, $D = 0,7732$, $E = 2,16178$, $F = 2,43787$; essi valgono per tutti i gas, mentre i valori relativi all'aria sono i seguenti: $\sigma = 3,711 \text{ \AA}$, $\varepsilon/k = 78,6 \text{ K}$.

Poiché si ipotizza che tra la fase liquida e l'interfaccia liquido-gas sussista l'equilibrio liquido-vapore e data la bassa concentrazione di acetone in fase liquida, la frazione molare di acetone in fase gas può essere ottenuta attraverso la legge di Henry:

$$y = \frac{H x}{P}$$

dove H [atm] rappresenta la costante di Henry, x [-] la frazione molare di odorante in fase liquida e y [-] la frazione molare di odorante in fase gas.

La concentrazione di odorante all'interfaccia è legata alla frazione molare attraverso la relazione:

$$C_i = \frac{P}{R T} y$$

dove PM [kg/mol] è il peso molecolare dell'odorante e R [J/mol/K] la costante universale del gas perfetto.

La dipendenza della costante di Henry dalla temperatura è stimata con l'espressione (Reid et al., The properties of gases and liquids):

$$H'(T) = H'(298) \exp\left(\frac{d \ln H'}{d T} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right)\right)$$

dove H' [mol/l/atm] è la costante di Henry espressa con diversa unità di misura. Il valore di H' per l'acetone in acqua a 298 K è pari a 3,5 mol/l/atm mentre la derivata di lnH' rispetto alla temperatura vale, in questo caso, -3800 K.

Per effettuare la conversione della costante di Henry da [mol/l/atm] in [atm] si applica:

$$H = \frac{\rho}{PM H'}$$

dove ρ [g/l] è la densità del liquido in cui è disciolto il solvente e PM [g/mol] il suo peso molecolare.

3.3.3 MODELLO DI VOLATILIZZAZIONE PER I SOLIDI

Come precedentemente affermato, per costruire un modello che descrivesse la volatilizzazione delle sostanze odorigene da una sorgente areale passiva solida, è stata ampiamente studiata la letteratura esistente in materia. È stata così riscontrata, nel problema riguardante la volatilizzazione di mercurio da terreni studiato da Zhang et al. (2002), una certa analogia con i fenomeni in gioco nella presente sperimentazione. Prendendo quindi spunto dalle equazioni proposte da tali ricercatori è stato prodotto un modello che permettesse di descrivere il fenomeno di interesse per il presente lavoro.

Il modello così realizzato risulta essere simile a quello riguardante le sorgenti liquide, essendo la fluidodinamica della cappa uguale nelle due situazioni. La differenza concerne il calcolo

del coefficiente di scambio materiale che, in questo caso, riguarda l'attraversamento di uno strato di materiale solido poroso oltre che dello strato limite fluidodinamico.

Analogamente a quanto visto per il caso di emissione da sorgente liquida, è possibile scrivere il bilancio di materia attraverso la wind tunnel nella stessa forma. I flussi di odorante in entrata e in uscita dalla cappa sono inoltre esprimibili con la stessa modalità, risultando la portata di materia che volatilizza, anche in questo caso, trascurabile rispetto a quella dell'aria. Anche il flusso di odorante generato dalla sorgente solida può essere espresso con la stessa equazione vista in precedenza e derivata dalla legge di Fick. In questo caso, però, la simbologia risulta variata, data la differente modalità con la quale l'odorante migra dalla fase condensata a quella gassosa:

$$F_{i,V} = h_i (C_s - C_0) A$$

in cui C_s [g/cm³] rappresenta la concentrazione di odorante nell'aria presente all'interno del solido poroso e h_i [cm/s] il coefficiente globale di scambio di materia.

Considerando ancora una volta nulla la concentrazione di odorante in ingresso (si utilizza sempre aria neutra per il effettuare il campionamento), dal bilancio di materia è possibile esplicitare la concentrazione di odorante in uscita dalla cappa analogamente a quanto visto in precedenza:

$$C_a = \frac{h_i C_s A}{Q}$$

Il coefficiente globale di scambio materiale tiene conto dell'attraversamento, da parte dell'odorante, sia dello strato di materiale poroso che dello strato limite fluidodinamico che si viene a creare all'interfaccia gas-solido. Esso è pertanto calcolabile come:

$$h_i = \left(\frac{1}{h_s} + \frac{1}{h_b} \right)^{-1}$$

dove h_s e h_b [cm/s] rappresentano i coefficienti di scambio materiale attraverso il solido poroso e lo strato limite fluidodinamico rispettivamente.

Tali grandezze sono calcolabili con le seguenti espressioni:

$$h_s = 0,6 D \frac{p}{s}$$

$$h_s = (0,664 Re^{0,5} + 0,036 Re^{0,8}) Sc^{\frac{1}{3}} \frac{D}{L}$$

dove p [-] rappresenta il grado di vuoto del materiale poroso e s [cm] il suo spessore (o, per meglio dire, lo spessore di materiale interessato dalla volatilizzazione).

L'espressione per il calcolo del coefficiente di scambio materiale attraverso i pori del solido, h_s , è di origine semiempirica e rispetta il principio, enunciato nelle teorie della penetrazione sia termica che materiale (Dente e Ranzi, Principi di ingegneria chimica), secondo il quale il coefficiente di scambio sia proporzionale al rapporto tra la diffusività della grandezza considerata e la lunghezza caratteristica dello scambio stesso.

Per quanto riguarda il coefficiente di scambio materiale attraverso lo strato limite fluidodinamico, la formulazione dell'equazione proviene ancora dalla teoria di Prandtl. Nel caso specifico si è tenuto conto contemporaneamente dei contributi relativi ai regimi di moto laminare, caratterizzato da bassi valori di Re in cui il coefficiente di scambio risulta proporzionale a $Re^{0,5}$, e il regime di moto turbolento, caratterizzato da alti valori di Re in cui il coefficiente di scambio risulta proporzionale a $Re^{0,8}$ (Dente e Ranzi, Principi di ingegneria chimica).

Per il calcolo della diffusività e della viscosità dei gas e dei raggruppamenti adimensionali si impiegano le stesse equazioni viste nel caso dell'emissione da sorgente liquida.

Poiché si ipotizza che, tra la fase liquida presente sul fondo della wind tunnel e l'atmosfera sovrastante (quindi anche nei pori del solido), si instauri l'equilibrio liquido-vapore e data la bassa concentrazione di odorante in fase liquida, la frazione molare di odorante in fase gas può essere ottenuta anche in questo caso attraverso la legge di Henry.

Anche per il calcolo della concentrazione di odorante nei pori del solido si utilizza l'equazione:

$$C_s = \frac{P}{RT} y$$

già vista nel calcolo della C_i nel caso del solo liquido. In questo caso però, y [-] rappresenta la frazione molare di odorante nell'aria presente all'interno dei pori.

3.3.4 PROVE DI LABORATORIO SU SORGENTE AREALE LIQUIDA

La sperimentazione ha avuto inizio con la validazione della wind tunnel. Per fare ciò sono state effettuate delle prove di volatilizzazione di acetone dalla fase liquida, senza interporre alcuno strato solido tra la superficie della soluzione e il flusso d'aria. Le prove sono state effettuate variando la velocità dell'aria sotto cappa, il volume di liquido introdotto (quindi l'altezza libera per il flusso d'aria e, di conseguenza, la sua velocità) e la concentrazione di acetone in fase liquida.

I risultati di tale validazione sono stati poi confrontati con il modello di volatilizzazione sviluppato presso il Laboratorio Olfattometrico del Politecnico di Milano (Capelli et al., 2009).

Allo scopo di minimizzare le quantità di acetone impiegato ad ogni sperimentazione, si è inizialmente introdotto nella wind tunnel 1 litro di soluzione. In questo modo restava un'altezza libera tra la superficie liquida e il soffitto della cappa pari a 3,9 cm.

Le prove effettuate con tale configurazione producevano regolarmente valori di concentrazioni in uscita doppi rispetto a quanto previsto dal modello. È stato quindi ipotizzato che il flusso d'aria passante all'interno della cappa non coinvolgesse l'intera sezione trasversale, ma ne utilizzasse solo una parte. In questo modo, essendo fisso il valore di portata, l'aria all'interno della wind tunnel sarebbe fluita a maggiore velocità, incrementando il valore del coefficiente di scambio materiale e quindi l'entità della volatilizzazione, generando quella maggiore concentrazione osservata.

Tale fenomeno era già stato osservato in precedenti sperimentazioni svolte presso il Laboratorio Olfattometrico con un vecchio modello di wind tunnel. Tale cappa presentava una curvatura del condotto di ingresso che causava uno schiacciamento del flusso d'aria, con conseguente diminuzione dell'altezza di passaggio sfruttata e aumento della concentrazione in uscita rispetto a quanto calcolato sulla base della teoria. In Figura 9 è rappresentato graficamente il fenomeno descritto, simulato con un software che utilizza il metodo degli elementi finiti.

La veridicità di tale ipotesi è stata verificata aumentando progressivamente il volume di soluzione introdotto. Con il diminuire dell'altezza libera si è infatti osservato un avvicinamento dei valori misurati a quelli teorici, giungendo ad una sostanziale sovrapposizione in corrispondenza di un'altezza libera (h) di 1,7 cm, pari a 3 l di soluzione.

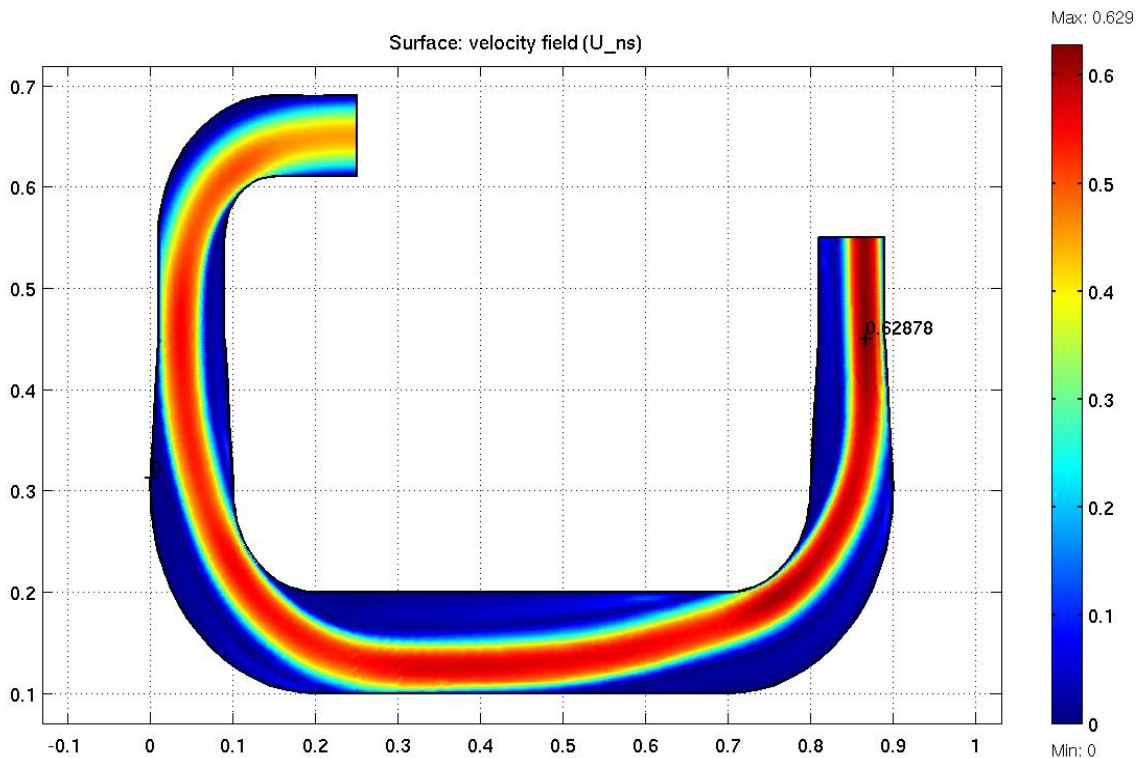


Figura 9. Distribuzione della velocità nel vecchio modello di wind tunnel del Laboratorio Olfattometrico del Politecnico di Milano.

L'impiego di una quantità maggiore di 3,5 l si è rivelata impraticabile poiché il passaggio dell'aria nella cappa increspava la superficie liquida andando ad intasare i fori di ingresso e di uscita.

Le prove sono quindi state effettuate con 3 l (h=1,7 cm) e 3,5 l (h=1,1 cm) di soluzione.

I limiti entro cui è stata fatta variare la velocità dell'aria sotto cappa sono dipesi dalle portate disponibili abbinati alla sezione libera della wind tunnel. In particolare, il valore massimo di portata consentito dal flussimetro è di 50 l/min cui corrispondono velocità di 33,3 cm/s con altezza libera di 1,7 cm e 50,0 cm/s con altezza libera di 1,1 cm.

Poiché il flusso d'aria con portate fino a 10÷12 l/min non dispone di energia sufficiente a gonfiare i sacchetti di campionamento, la velocità minima utilizzata è stata di 10,0 cm/s con altezza libera di 1,7 cm e 15,0 cm/s con altezza libera di 1,1 cm, corrispondenti ad una portata di 15 l/min.

La concentrazione di acetone in fase liquida (C_l) è stata fatta variare tra 0,1 % e 0,5 % in volume. Il limite minimo è stato imposto dall'accuratezza del metodo di misura della concentrazione di odorante. Il vapore prodotto da soluzioni più diluite, infatti, avrebbe avuto

un contenuto di acetone dello stesso ordine di grandezza dell'errore di misura del gascromatografo.

In Tabella 2 sono riportati i parametri impiegati nelle prove effettuate, ciascuna delle quali è stata condotta utilizzando 8 diverse portate di aria e quindi diverse velocità (Tabella 3). È riportato anche il valore di temperatura di volta in volta misurato al momento della sperimentazione. Molti parametri utilizzati nel modello dipendono infatti sensibilmente dalla temperatura ed occorre quindi tenerne conto nei calcoli.

N° prova	h [cm]	C ₁ [%vol]	T [°C]
1a	1,1	0,1	15
1b	1,1	0,2	14
1c	1,1	0,4	13
1d	1,1	0,5	16
2a	1,7	0,1	20
2b	1,7	0,2	20
2c	1,7	0,5	18

Tabella 2. Schema delle prove effettuate.

Portata [l/min]	Velocità [cm/s]	
	Prova 1	Prova 2
10	-	6,7
15	15,0	-
20	20,0	13,3
25	25,0	-
30	30,0	20,0
35	35,0	-
40	40,0	26,7
45	45,0	-
50	50,0	33,3

Tabella 3. Schema delle portate e delle velocità utilizzate.

3.3.5 PROVE DI LABORATORIO SU SORGENTE AREALE SOLIDA

Per le prove di simulazione dell'emissione odorigena da superficie solida, è stato inserito, su di un apposito sostegno in acciaio forato, uno strato di fluff poroso in PET con grado di vuoto pari a 0,72, il cui spessore è stato fatto variare tra una prova e l'altra. Oltre a ciò, anche la velocità dell'aria sotto cappa e la concentrazione di acetone in fase liquida sono stati modificati durante la sperimentazione.

I motivi che hanno imposto i limiti entro cui variare le diverse grandezze sono analoghi a quanto visto per l'emissione da superficie liquida.

L'altezza libera per il passaggio dell'aria in questo caso è fissa (5 cm), poiché il soffitto della wind tunnel è stato fatto sempre appoggiare allo strato di materiale poroso.

Le velocità limite dell'aria sotto cappa, corrispondenti alle portate di 15 e 50 l/min, sono risultate essere pari a 3,3 e 11,1 cm/s.

La concentrazione minima di acetone in fase liquida, scelta per lo stesso motivo precedentemente esposto, è stata dello 0,5 % in volume.

Il materiale poroso è stato utilizzato con spessori (s) da 2 a 10 cm. Il valore minimo coincide con lo spessore dei singoli strati di fluff disponibili per la sperimentazione.

Analogamente a quanto fatto in precedenza, nelle Tabelle 4 e 5 sono riportati i valori dei parametri utilizzati nelle varie prove e le corrispondenze tra portate impiegate e velocità risultanti.

N° prova	s [cm]	C ₁ [%vol]	T [°C]
3a	2	0,5	20
3b	2	1,0	18
3c	2	1,5	18,5
3d	2	2,0	19
4a	4	0,5	18
4b	4	1,0	10
4c	4	1,5	17
4d	4	2,0	13
5a	6	0,5	17
5b	6	1,0	17
5c	6	1,5	18
5d	6	2,0	19
6a	8	0,5	18
6b	8	1,0	21
6c	8	1,5	21
6d	8	2,0	17
7a	10	0,5	21
7b	10	1,0	21
7c	10	1,5	20
7d	10	2,0	19

Tabella 4. Schema delle prove effettuate.

Portata [l/min]	Velocità [cm/s]
15	3,3
20	4,4
25	5,6
30	6,7
35	7,8
40	8,9
45	10,0
50	11,1

Tabella 5. Schema delle portate e delle velocità utilizzate.

3.4 RISULTATI E DISCUSSIONE

3.4.1 VALIDAZIONE DELLA WIND TUNNEL

Le prove condotte impiegando la nuova wind tunnel sul liquido hanno permesso di verificare la rispondenza del suddetto sistema di campionamento al modello di volatilizzazione adottato, basato sulla teoria dello strato limite di Prandtl e validato da precedenti sperimentazioni (Capelli et al., 2009).

Le tabelle riportate di seguito (Tabelle 6 e 7) riassumono le prove effettuate, riportandone i risultati. Per meglio comprendere la bontà dei dati ottenuti è stata aggiunta una colonna contenente i rapporti tra i valori ottenuti sperimentalmente e quelli previsti dal modello di volatilizzazione.

C_t e C_s rappresentano rispettivamente le concentrazioni teoriche e sperimentali previste e misurate all'uscita della wind tunnel e v la velocità dell'aria sotto cappa.

Prove	1a			1b			1c			1d		
	v [cm/s]	C_t [ppm]	C_s [ppm]	C_t/C_s [-]	C_t [ppm]	C_s [ppm]	C_t/C_s [-]	C_t [ppm]	C_s [ppm]	C_t/C_s [-]	C_t [ppm]	C_s [ppm]
15	807	813	1,01	1539	1317	0,86	2934	2895	0,99	4251	4397	1,03
20	699	673	0,96	1333	1316	0,99	2540	2468	0,97	3682	3664	1,00
25	625	619	0,99	1192	1189	1,00	2272	2372	1,04	3293	3007	0,91
30	571	565	0,99	1088	1146	1,05	2074	2168	1,05	3006	2868	0,95
35	529	550	1,04	1007	1038	1,03	1920	2100	1,09	2783	2553	0,92
40	494	538	1,09	942	936	0,99	1796	1859	1,03	2603	2426	0,93
45	466	479	1,03	888	944	1,06	1694	1789	1,06	2454	2315	0,94
50	442	462	1,04	843	721	0,86	1607	1598	0,99	2328	2239	0,96

Tabella 6. Prove con volume di soluzione pari a 3,0 l e altezza libera pari a 1,7 cm.

Prove	2a			2b			2c		
	v [cm/s]	C_t [ppm]	C_s [ppm]	C_t/C_s [-]	C_t [ppm]	C_s [ppm]	C_t/C_s [-]	C_t [ppm]	C_s [ppm]
6,7	1027	1063	1,04	2055	2108	1,03	4681	4784	1,02
13,3	726	767	1,06	1453	1513	1,04	3310	3416	1,03
20,0	593	684	1,15	1186	1155	0,97	2703	2792	1,03
26,7	513	582	1,13	1027	1125	1,10	2341	2348	1,00
33,3	459	531	1,16	919	1043	1,13	2094	2114	1,01

Tabella 7. Prove con volume di soluzione pari a 3,5 l e altezza libera pari a 1,1 cm.

I risultati riportati indicano un'ottima corrispondenza fra valori teorici e sperimentali dimostrando la validazione del sistema di campionamento adottato.

Gli stessi numeri sono di seguito mostrati in forma grafica su scala bilogarithmica (Grafici 1 e 2). La linea colorata rappresenta l'andamento teorico dettato dal modello, i punti dello stesso colore indicano i risultati sperimentali relativi a tale concentrazione e la linea continua sottile è la regressione lineare degli stessi.

Per maggiore chiarezza sono riportati anche l'equazione della retta di regressione e il coefficiente di correlazione. Poiché il modello di volatilizzazione prevede, un andamento della concentrazione in uscita proporzionale alla velocità elevata alla -0,5, la retta teorica, in scala bilogarithmica, ha coefficiente angolare pari a -0,5. Si può vedere come il coefficiente angolare relativo alla linea di regressione dei dati sperimentali, variando fra un minimo di -0,553 a un massimo di -0,418, sia sostanzialmente in accordo con quanto predetto dalla teoria. La concentrazione in uscita dalla wind tunnel è indicata con C_a .

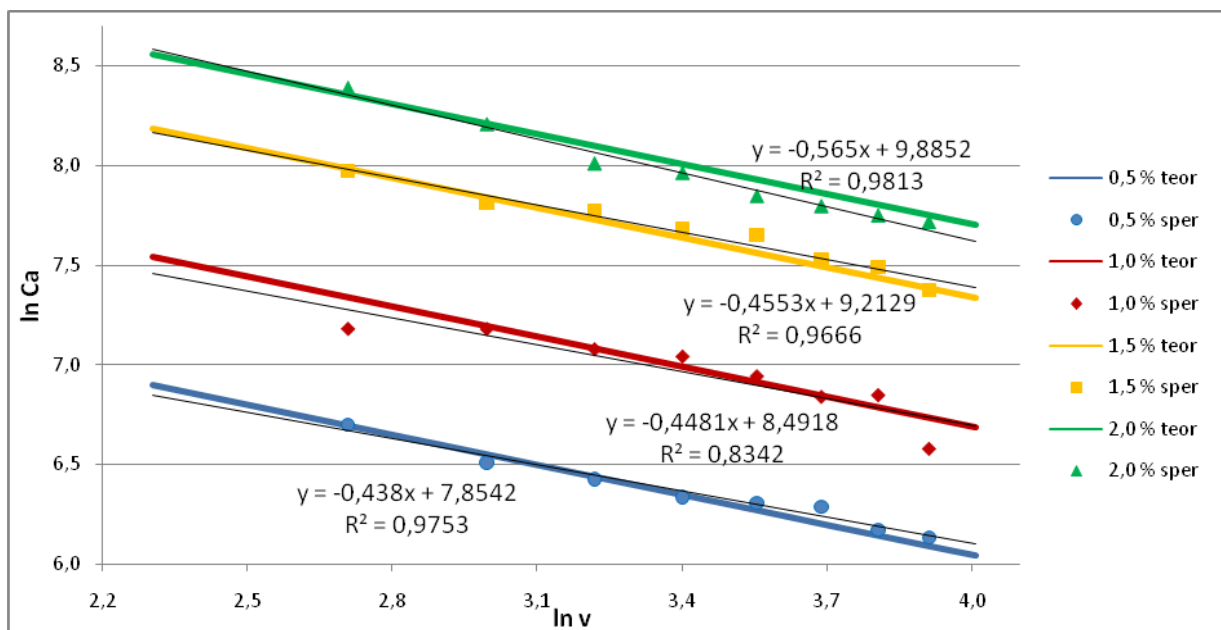


Grafico 1. Prove effettuate con altezza libera di 1,1 cm.

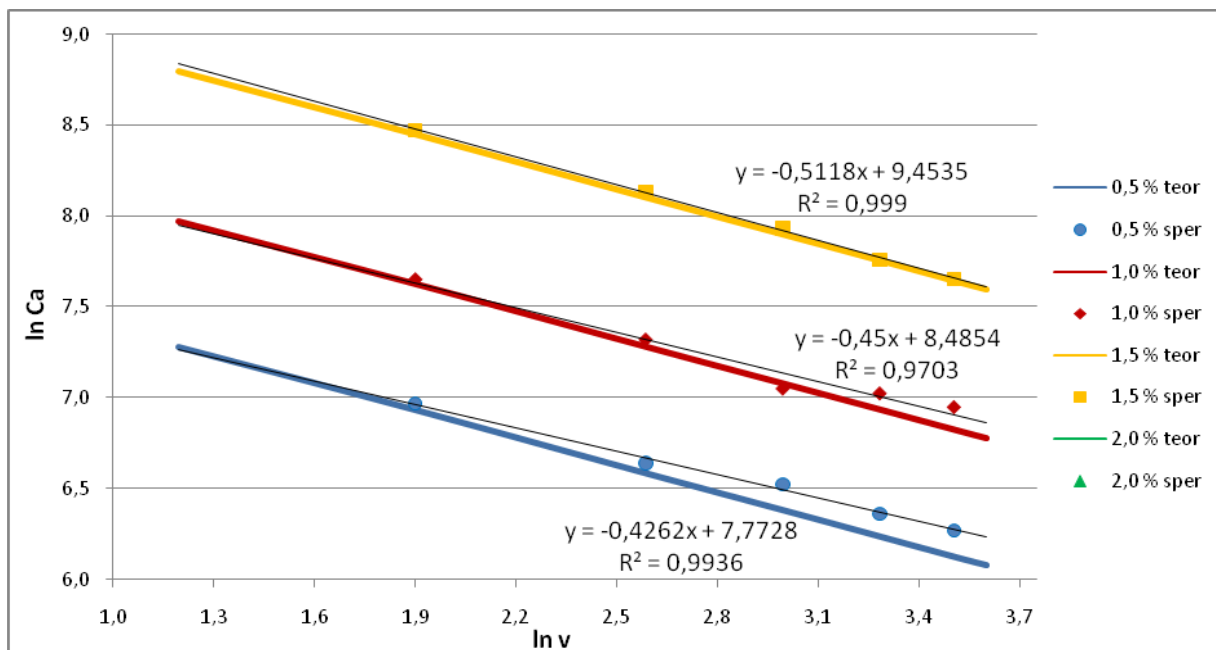


Grafico 2. Prove effettuate con altezza libera di 1,7 cm.

Dai grafici riportati si osserva come la validazione della wind tunnel realizzata per il presente lavoro abbia dato esito positivo. La corrispondenza dei dati sperimentali con i valori calcolati è buona dimostrando la correttezza delle procedure seguite e delle assunzioni teoriche ipotizzate.

La cappa è quindi in grado di simulare correttamente l'emissione di sostanze volatili da superfici liquide rispettando il modello matematico proposto e validato presso il Laboratorio Olfattometrico del Politecnico di Milano (Capelli et al., 2009).

L'esito ottenuto permette quindi di affrontare la successiva fase della sperimentazione, nonché scopo ultimo del presente lavoro, con la consapevolezza di utilizzare un dispositivo di campionamento affidabile. I risultati ottenuti da sorgente areale solida godranno infatti di maggiore credibilità provenendo dai campioni raccolti con una cappa in grado di riprodurre l'emissione da liquidi secondo quanto predetto dalla teoria.

3.4.2 SIMULAZIONE EMISSIONE DA SORGENTE AREALE PASSIVA SOLIDA

Si riportano nel seguito le tabelle riassuntive delle prove effettuate riguardo alla simulazione di emissione da sorgente solida (Tabelle 8, 9, 10, 11 e 12). Anche in questo caso sono indicati i rapporti tra i valori sperimentali ottenuti e quelli teorici previsti, al fine di meglio evidenziare il risultato ottenuto.

Prove	3a			3b			3c			3d		
v [cm/s]	C _t [ppm]	C _s [ppm]	C _t /C _s [-]	C _t [ppm]	C _s [ppm]	C _t /C _s [-]	C _t [ppm]	C _s [ppm]	C _t /C _s [-]	C _t [ppm]	C _s [ppm]	C _t /C _s [-]
15	805	717	0,89	1463	1403	0,96	2259	1998	0,88	3100	3044	0,98
20	627	616	0,98	1139	1169	1,03	1758	1810	1,03	2412	2322	0,96
25	514	521	1,01	934	979	1,05	1442	1523	1,06	1979	2001	1,01
30	437	452	1,04	793	877	1,11	1225	1347	1,10	1681	1768	1,05
35	380	425	1,12	690	754	1,09	1066	1151	1,08	1462	1606	1,10
40	336	387	1,15	611	735	1,20	944	1000	1,06	1295	1437	1,11
45	302	367	1,22	549	654	1,19	847	958	1,13	1163	1226	1,06
50	274	338	1,23	498	585	1,17	769	843	1,10	1055	1199	1,14

Tabella 8. Prove effettuate con spessore fluff di 2 cm.

Prove	4a			4b			4c			4d		
v [cm/s]	C _t [ppm]	C _s [ppm]	C _t /C _s [-]	C _t [ppm]	C _s [ppm]	C _t /C _s [-]	C _t [ppm]	C _s [ppm]	C _t /C _s [-]	C _t [ppm]	C _s [ppm]	C _t /C _s [-]
15	391	414	1,06	546	515	0,94	1183	1291	1,09	1288	1396	1,08
20	299	321	1,07	418	415	0,99	905	1019	1,13	986	1160	1,18
25	243	278	1,15	339	367	1,08	734	902	1,23	800	990	1,24
30	205	232	1,14	285	332	1,16	618	800	1,29	673	864	1,28
35	177	219	1,24	246	309	1,25	534	709	1,33	582	777	1,34
40	156	196	1,26	217	253	1,17	470	618	1,31	512	727	1,42
45	139	180	1,29	194	234	1,21	420	574	1,37	458	652	1,43
50	126	169	1,35	175	211	1,21	380	531	1,40	414	605	1,46

Tabella 9. Prove effettuate con spessore fluff di 4 cm.

Prove	5a			5b			5c			5d		
v [cm/s]	C _t [ppm]	C _s [ppm]	C _t /C _s [-]	C _t [ppm]	C _s [ppm]	C _t /C _s [-]	C _t [ppm]	C _s [ppm]	C _t /C _s [-]	C _t [ppm]	C _s [ppm]	C _t /C _s [-]
15	272	324	1,19	547	607	1,11	867	1057	1,22	1220	1525	1,25
20	207	232	1,12	416	512	1,23	659	890	1,35	928	1225	1,32
25	167	219	1,31	336	430	1,28	533	703	1,32	750	997	1,33
30	141	185	1,32	282	378	1,34	447	630	1,41	629	780	1,24
35	121	154	1,27	243	338	1,39	385	474	1,23	542	759	1,40
40	106	148	1,39	214	282	1,32	339	460	1,36	477	677	1,42
45	95	128	1,35	191	254	1,33	302	417	1,38	425	587	1,38
50	86	120	1,40	172	237	1,38	273	387	1,42	384	526	1,37

Tabella 10. Prove effettuate con spessore fluff di 6 cm.

Prove	3a			3b			3c			3d		
v	C _t	C _s	C _t /C _s	C _t	C _s	C _t /C _s	C _t	C _s	C _t /C _s	C _t	C _s	C _t /C _s
[cm/s]	[ppm]	[ppm]	[-]	[ppm]	[ppm]	[-]	[ppm]	[ppm]	[-]	[ppm]	[ppm]	[-]
15	220	299	1,36	513	737	1,44	773	1098	1,42	846	1226	1,45
20	167	240	1,44	389	598	1,54	586	765	1,31	641	975	1,52
25	134	202	1,50	314	530	1,69	472	663	1,40	517	791	1,53
30	113	188	1,67	263	446	1,70	396	633	1,60	433	719	1,66
35	97	150	1,55	226	385	1,70	341	602	1,77	373	604	1,62
40	85	137	1,61	199	355	1,79	299	482	1,61	327	517	1,58
45	76	119	1,57	177	314	1,78	267	454	1,70	292	490	1,68
50	68	109	1,59	160	279	1,75	240	389	1,62	263	421	1,60

Tabella 11. Prove effettuate con spessore fluff di 8 cm.

Prove	3a			3b			3c			3d		
v	C _t	C _s	C _t /C _s	C _t	C _s	C _t /C _s	C _t	C _s	C _t /C _s	C _t	C _s	C _t /C _s
[cm/s]	[ppm]	[ppm]	[-]	[ppm]	[ppm]	[-]	[ppm]	[ppm]	[-]	[ppm]	[ppm]	[-]
15	207	313	1,51	416	645	1,55	596	865	1,45	759	1078	1,42
20	157	264	1,68	315	476	1,51	451	695	1,54	575	1017	1,77
25	126	224	1,77	254	467	1,84	363	592	1,63	462	749	1,62
30	106	192	1,82	212	371	1,75	304	569	1,87	387	673	1,74
35	91	171	1,88	183	352	1,93	262	434	1,66	333	599	1,80
40	80	128	1,61	160	301	1,88	229	408	1,78	292	619	2,12
45	71	143	2,01	143	247	1,73	204	370	1,81	260	466	1,79
50	64	126	1,97	129	262	2,04	184	367	1,99	235	411	1,75

Tabella 12. Prove effettuate con spessore fluff di 10 cm.

Gli stessi dati sono riportati graficamente nel seguito in scala bilogarithmica (Grafici 3, 4, 5, 6 e 7). Per ogni spessore di materiale poroso utilizzato, si è scelto di rappresentare su di uno stesso grafico le prove effettuate alle varie concentrazioni di acetone in fase liquida. Così come in precedenza, la linea colorata rappresenta l'andamento teorico dettato dal modello, i punti dello stesso colore indicano i risultati sperimentali relativi a tale concentrazione e la linea continua sottile è la regressione lineare degli stessi.

In questo caso, la concentrazione in uscita non dipende dalla velocità sempre allo stesso modo, ma la dipendenza è influenzata dallo spessore del solido poroso. Partendo da uno spessore nullo, cui corrisponde un esponente di -0,5 (o poco diverso, utilizzando l'equazione per moto laminare e turbolento insieme), si arriva al caso asintotico di spessore infinito cui corrisponde un esponente di -1.

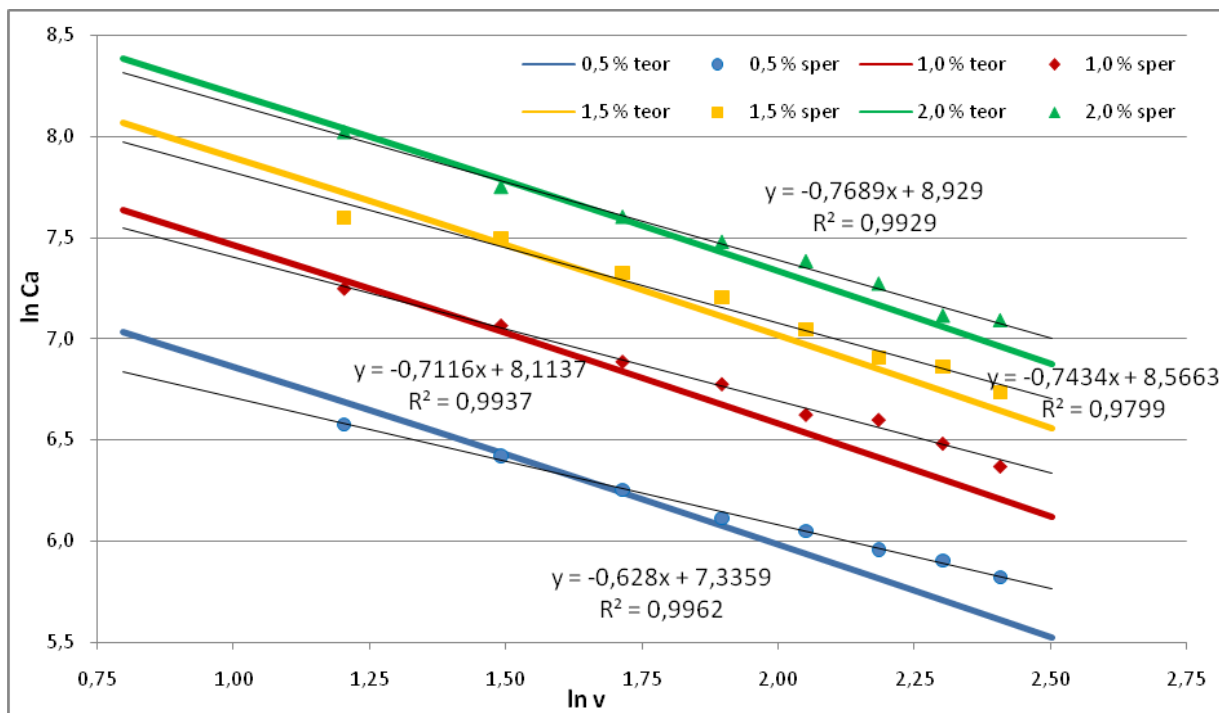


Grafico 3. Prove effettuate con spessore fluff di 2 cm.

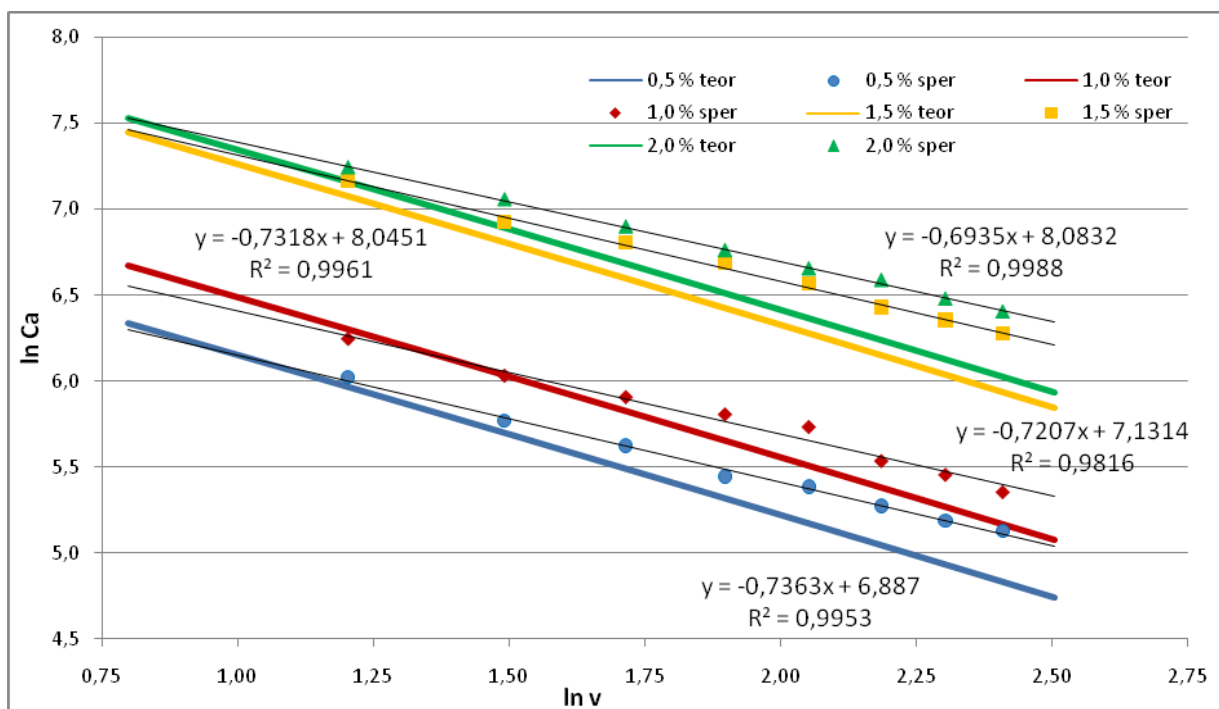


Grafico 4. Prove effettuate con spessore fluff di 4 cm.

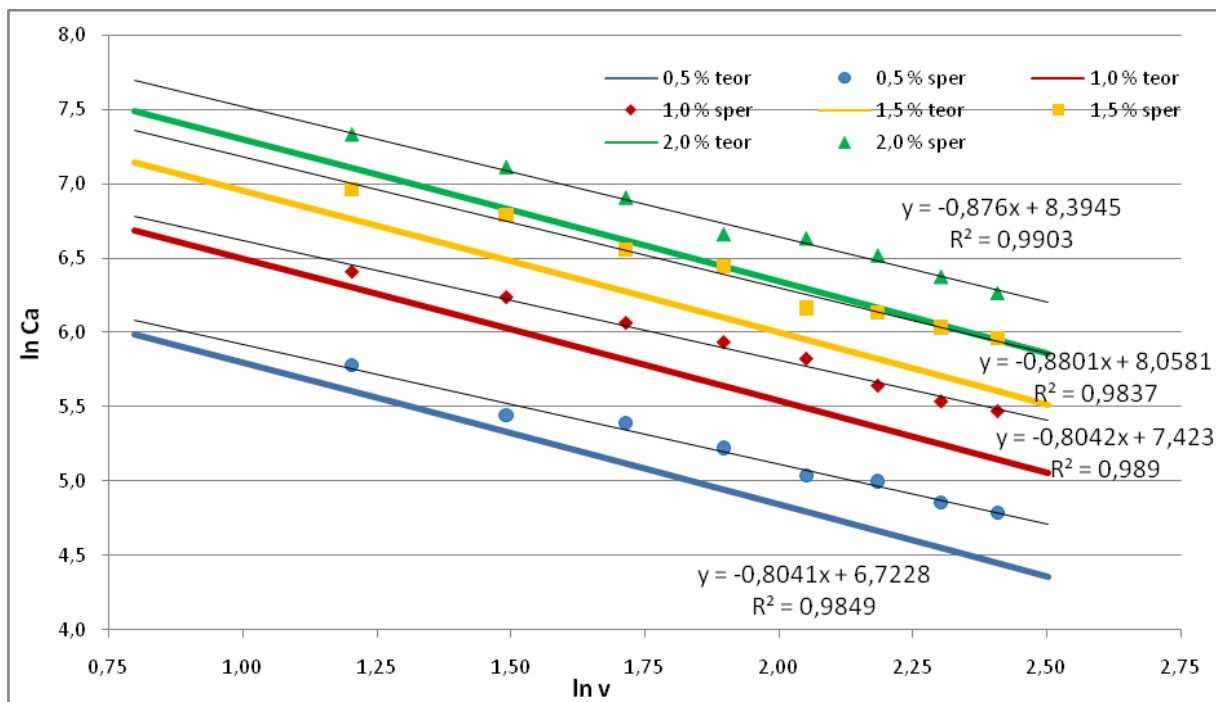


Grafico 5. Prove effettuate con spessore fluff di 6 cm.

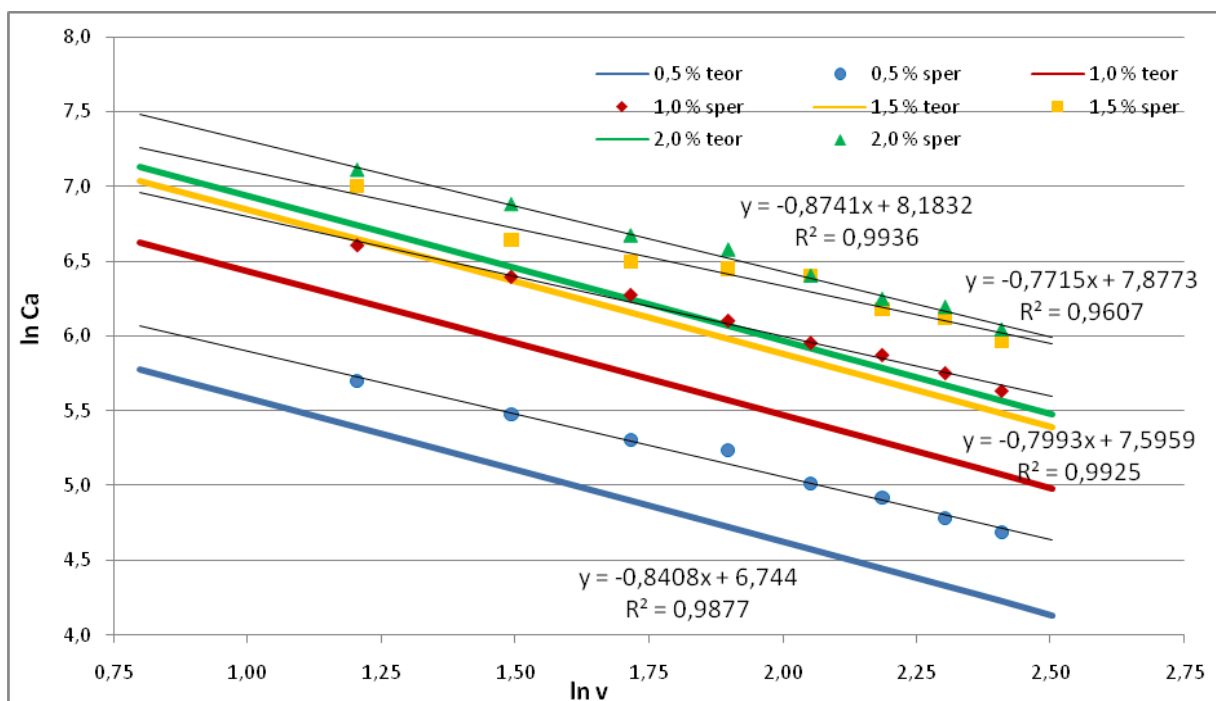


Grafico 6. Prove effettuate con spessore fluff di 8 cm.

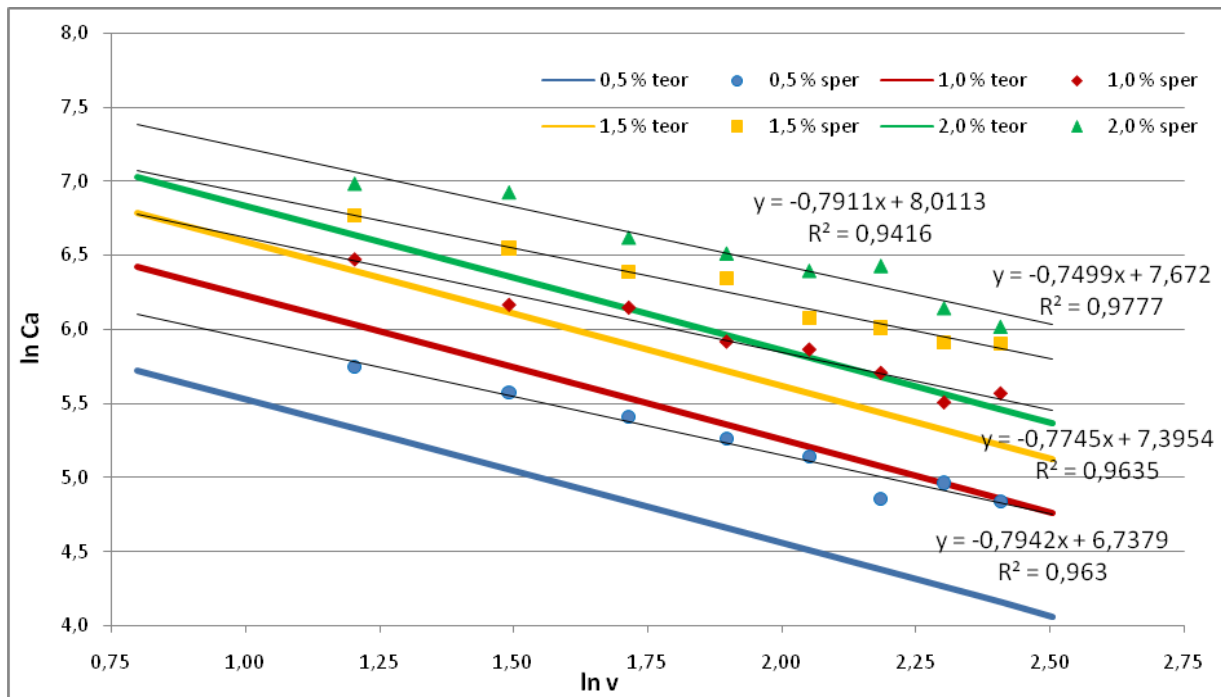


Grafico 7. Prove effettuate con spessore fluff di 10 cm.

Osservando i grafici si può notare come gli andamenti dei dati sperimentali soddisfino parzialmente le ipotesi introdotte dal modello utilizzato.

Per ogni spessore infatti, le quattro serie di punti giacciono su rette sostanzialmente parallele agli andamenti teorici. Ciò conferma come il nostro modello simuli correttamente la dipendenza della concentrazione dell'odorante in uscita dalla velocità dell'aria sopra lo strato poroso.

La debole differenza di pendenza tra le curve rappresentate, che di fatto sussiste, è probabilmente da ricercarsi nel limitato campo di variabilità della portata, in cui piccole traslazioni verticali dei punti portano a sensibili variazioni del coefficiente angolare.

Inoltre, i coefficienti di correlazione delle regressioni lineari sono prossimi all'unità, indicando in questo modo una buona accuratezza nella misurazione dei valori sperimentali.

Dai grafici si osserva però che le linee lungo le quali si trovano i risultati sperimentali sono tutte traslate verso l'alto rispetto a quanto previsto dalla teoria, e questo fenomeno aumenta al crescere dello spessore del fluff impiegato.

Lo scostamento osservato potrebbe essere dovuto ad una partecipazione all'evaporazione non completa dello spessore di materiale poroso. È infatti possibile che solo la parte superiore del solido sia interessata dal depauperamento di odorante da parte del flusso d'aria, poiché nella

zona sottostante più vicina al liquido la continua evaporazione dell'odorante ne mantiene inalterata la concentrazione.

Il risultato osservato in una tale situazione sarebbe una concentrazione in uscita maggiore di quanto atteso, come se si fosse verificata una riduzione dello spessore del materiale poroso.

Introducendo quindi il concetto di strato limite del solido, inteso come quello spessore che risente della presenza di un flusso d'aria soprastante, ed utilizzandolo nel modello al posto dello spessore reale, è possibile far coincidere i valori di concentrazione attesi con quelli misurati.

Assumendo quindi corretta l'ipotesi di esistenza di uno strato limite solido si può verificare come il modello di volatilizzazione proposto nel presente lavoro di tesi sia rappresentativo della realtà e come di conseguenza si siano poste le basi ad un impiego sul campo di una wind tunnel finalizzata al campionamento su sorgente areale passiva solida.

Vengono di seguito riportati i grafici (Grafici 8, 9 e 10) relativi alle stesse prove mostrate in precedenza per gli spessori di 6, 8 e 10 cm, in cui però gli spessori reali del fluff sono stati sostituiti con il valore di 5 cm, pari allo spessore dello strato limite solido.

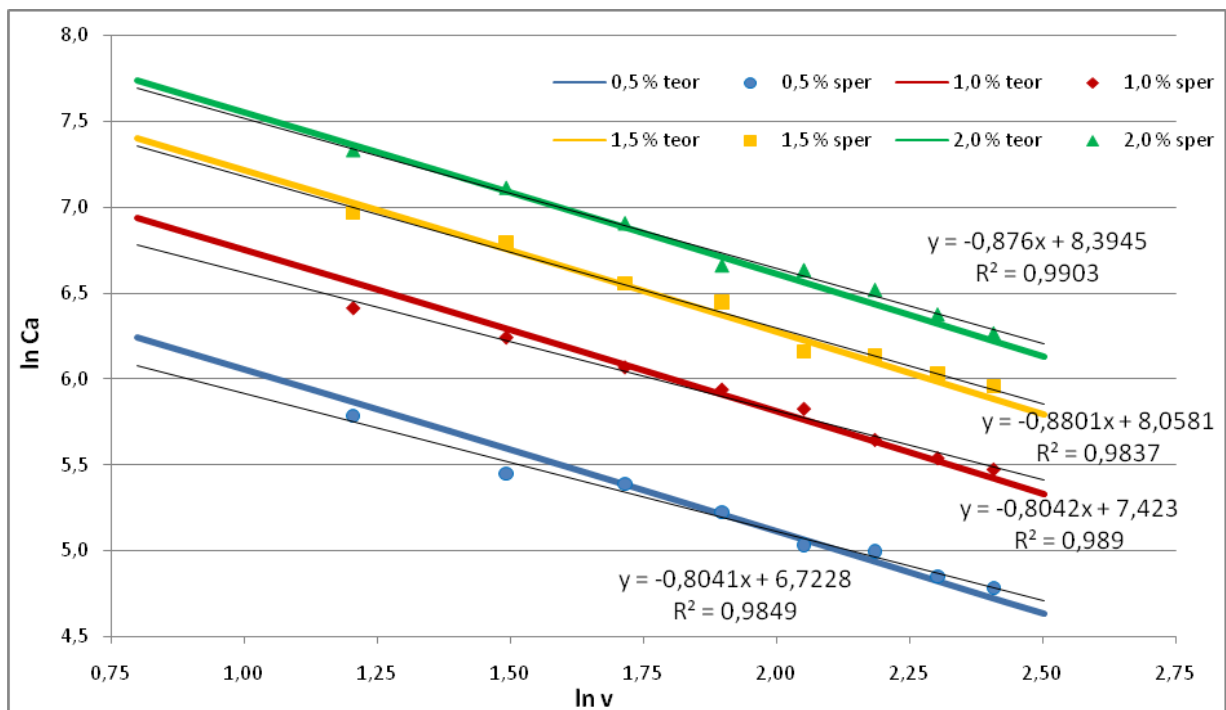


Grafico 8. Prove effettuate con spessore fluff di 6 cm (spessore strato limite solido di 5 cm).

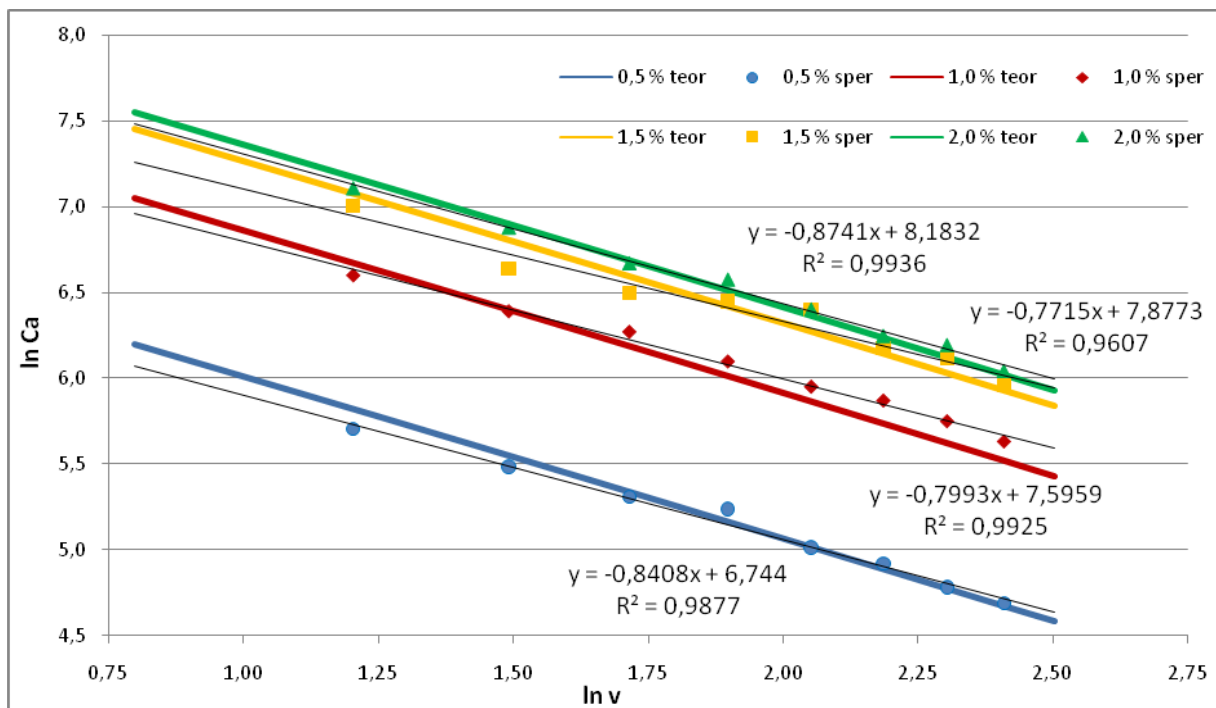


Grafico 9. Prove effettuate con spessore fluff di 8 cm (spessore strato limite solido di 5 cm).

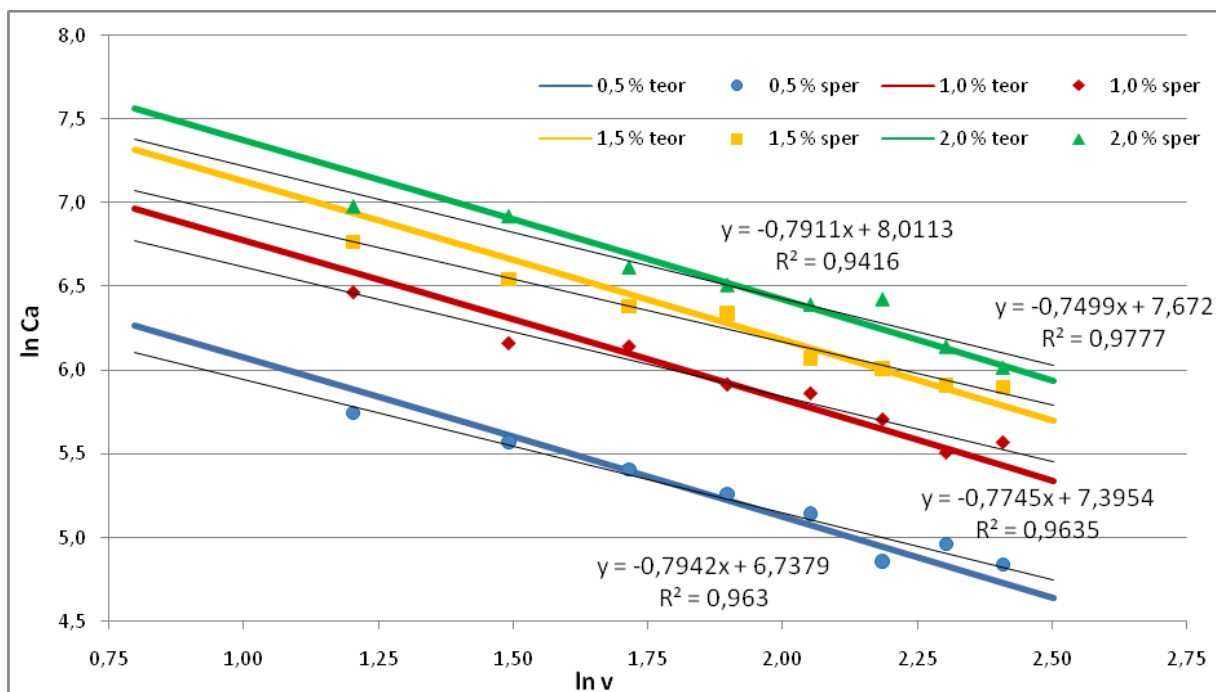


Grafico 10. Prove effettuate con spessore fluff di 10 cm (spessore strato limite solido di 5 cm).

È possibile osservare come l'introduzione del concetto di strato limite abbia portato le rette teoriche sostanzialmente a coincidere con i punti sperimentali. In un primo momento questo fatto potrebbe apparire banale, considerato che il valore dello spessore dello strato limite (pari a 5 cm nel caso analizzato) è stato scelto appositamente per far avvenire la sovrapposizione dei dati. Ciò che consente di affermare la correttezza dell'ipotesi è però il fatto che tale valore si applica correttamente a tutte e tre le serie di prove effettuate con diversi spessori reali.

Ad ulteriore verifica della reale presenza di uno strato limite si può osservare come i valori sperimentali ottenuti con spessore del fluff di 4 cm tendano ad allontanarsi dalla retta teorica in maniera sempre maggiore con l'aumentare della velocità dell'aria sotto cappa. Tale fenomeno può essere spiegato supponendo che la parte inferiore del fluff, pur non raggiungendo ancora i 5 cm di spessore, cominci a risentire in maniera minore del flusso d'aria soprastante, mantenendo così al proprio interno una concentrazione di odorante maggiore. Questo fenomeno, inoltre, si accentua all'aumentare della velocità dell'aria. Ciò ha senso, poiché il depauperamento della sostanza odorigena nella parte superiore del solido poroso è proporzionale alla velocità del flusso d'aria, mentre a distanza sufficiente dalla superficie prevale il contributo diffusivo. Tale contributo è proporzionale alla differenza di concentrazione tra l'ambiente a contatto con la superficie del liquido e il punto considerato all'interno del solido. Risultando quindi minore la concentrazione di odorante a profondità prossime a quelle dello strato limite, si verifica una maggiore risalita di vapori con conseguente aumento della concentrazione in uscita dalla cappa.

Sicuramente questa osservazione richiederà ulteriori approfondimenti, volti allo studio di come valutare lo spessore di materiale interessato dal fenomeno di volta in volta.

Si può quindi osservare una corrispondenza dei dati sperimentali con i valori calcolati sia ottima in tutte le condizioni testate, consentendo di ritenere valido il modello teorico proposto.

In conclusione, i risultati ottenuti hanno permesso di verificare l'efficacia della wind tunnel realizzata per il campionamento su sorgenti areali passive solide e hanno permesso di costruire un modello che rappresentasse correttamente la volatilizzazione di sostanze da solidi porosi.

Capitolo 4

CONCLUSIONI E OBIETTIVI FUTURI

Il presente lavoro di tesi si inserisce nell'ambito del campionamento dell'odore. In particolare la ricerca svolta punta alla realizzazione di un'apparecchiatura che consenta di effettuare il campionamento da sorgenti areali passive solide e di un modello matematico che ne descriva la fenomenologia.

Poiché gli studi presenti in letteratura in materia sono frammentari e non comparabili tra loro a causa della soggettività delle scelte effettuate dagli autori, si è deciso di iniziare una ricerca in laboratorio che ponesse le basi per una futura standardizzazione del campionamento odorigeno da superfici solide.

In particolare si è voluta studiare l'emissione di sostanze volatili da solidi porosi, creando un opportuno modello che correlasse l'entità dell'emissione con le grandezze fisiche in gioco.

Per fare ciò il primo step del lavoro ha previsto la progettazione e la realizzazione di una cappa di tipo wind tunnel, progettata sulla base delle conoscenze precedentemente acquisite presso il Laboratorio Olfattometrico del Politecnico di Milano. All'interno di tale cappa un flusso d'aria neutra viene fatto fluire su di una superficie solida permeabile, attraverso la quale diffonde una sostanza odorigena. Misurando la concentrazione di odorante in uscita dalla wind tunnel è possibile correlare l'emissione dalla superficie con i parametri in gioco, quali principalmente la velocità dell'aria nella cappa, la porosità del materiale utilizzato e il suo spessore. La wind tunnel è stata progettata con dimensioni contenute al fine di poter operare in laboratorio sotto cappa ed è stata realizzata interamente in acciaio inossidabile, materiale adatto al contatto con campioni odorigeni consentito dalla norma in materia (EN 13725).

Prima di cominciare con la sperimentazione in oggetto, è stata condotta una serie di prove di laboratorio atte a verificare il corretto funzionamento della cappa. In particolare è stato verificato che la wind tunnel realizzata consentisse di ottenere dei risultati sperimentali in accordo con quelli previsti dalla teoria, ovvero da un opportuno modello di volatilizzazione basato sulla teoria dello strato limite fluidodinamico di Prandtl e verificato da precedenti studi effettuati presso il Laboratorio Olfattometrico (Capelli et al., 2009).

Al tal fine è stata introdotta nella base della cappa una soluzione acquosa di acetone sulla cui superficie è stata fatta fluire dell'aria neutra. Tale sostanza è stata scelta sulla base di una serie

di considerazioni di carattere chimico-fisico e di esigenze pratiche. Durante le prove sono stati fatti variare la portata di aria, la concentrazione di acetone in fase liquida e l'altezza libera per il passaggio dell'aria.

I risultati ottenuti a seguito di tali prove hanno permesso di verificare che la nuova wind tunnel risponde seguendo il modello precedentemente validato presso il Laboratorio Olfattometrico e che, pertanto, può essere impiegata per studiare il campionamento su solidi.

Una volta verificato il funzionamento della cappa si è passati alla fase successiva della sperimentazione, ovvero la verifica del funzionamento della cappa su superfici solide.

Prima di iniziare la fase sperimentale si è cercato di definire un modello di volatilizzazione da solidi che permettesse di descrivere i fenomeni coinvolti.

A seguito di un'approfondita ricerca bibliografica è stato individuato uno studio riguardante la volatilizzazione di mercurio da terreni che presentava delle analogie con il caso in questione (Zhang et al., 2002). Sulla base delle equazioni presentate nel suddetto studio, è stato sviluppato un modello specifico che descrivesse la volatilizzazione di un composto volatile da un solido ad una fase gassosa sovrastante.

Al fine di rendere le prove su solidi riproducibili e di rappresentare matematicamente in maniera più semplice e precisa i fenomeni, sono state adottate alcune semplificazioni. Come solido permeabile da cui studiare la volatilizzazione è stato impiegato un fluff di PET spugnoso, materiale inerte nei confronti dell'acetone ed inodore, con elevato grado di vuoto. Sotto di esso è stata introdotta una soluzione acquosa di acetone i cui vapori andavano a permeare lo strato poroso.

In tal modo è stato possibile conoscere con precisione le caratteristiche fisiche, chimiche e geometriche dell'apparato sperimentale permettendo di descrivere il fenomeno con semplici ma robuste equazioni che hanno consentito di perfezionare il modello per la descrizione della volatilizzazione da superfici solide. Variando la portata di aria flussata sotto cappa, la concentrazione di odorante in fase liquida e lo spessore dello strato solido è stato possibile osservare come il modello costruito preveda con buona approssimazione i risultati sperimentali. L'osservazione dei dati ottenuti ha permesso inoltre di confermare con buona probabilità l'ipotesi di esistenza di uno strato limite solido, inteso come quella parte di materiale poroso interessata dalla volatilizzazione.

Il lavoro svolto, pur non essendo esaustivo, costituisce però un buon punto di partenza per lo studio delle emissioni odorigene da superfici solide e, in particolare, del campionamento da sorgenti areali passive.

In futuro, ad esempio, andrà studiato più approfonditamente come valutare l'entità dello strato limite solido, analizzandone la dipendenza dalle altre variabili in gioco.

Inoltre occorrerà approfondire il lavoro svolto con ulteriori prove di laboratorio. In particolare è necessario testare la wind tunnel con velocità dell'aria superiori, in modo da studiarne il comportamento in situazioni che più si avvicinino alle condizioni ambientali sul campo.

Sarà poi indispensabile sostituire il solido in materiale plastico con del terreno reale. A questo punto è probabile che il modello adottato vada arricchito di parametri che tengano conto delle nuove grandezze fisiche in questo modo aggiunte. Tra queste è lecito aspettarsi che rivestiranno importanza significativa la composizione chimica del terreno con le conseguenti interazioni con le sostanze odorigene presenti o la generazione di odore lungo tutto lo spessore di materiale nel caso di studio con fanghi attivi.

Inoltre andrà verificata la reale entità dello strato limite solido studiandone la dipendenza dalle altre variabili in gioco.

Infine, una volta raggiunti dei risultati soddisfacenti in laboratorio, bisognerà pensare alla realizzazione di una wind tunnel analoga a quella finora utilizzata ma adatta all'impiego sul campo, dunque di dimensioni maggiori.

BIBLIOGRAFIA

- Balling R.C., Reynolds C.E. (1980a). The diurnal flux in the dispersion of sewage plant odors. *Water Air Soil Poll.* 14, 323-329.
- Balling R.C., Reynolds C.E. (1980b). A model for evaluating the dispersion of wastewater plant odors. *Water Pollut. Control* 52, 2589-2593.
- Bartlett P.N., Elliot J.M., Gardner J.W. (1997). Applications of, and developments in machine olfaction. *Ann. Chim.* 87, 33-44.
- Bekku Y., Koizumi H., Oikawa T., Iwaki H. (1997). Examination of four methods for measuring soil respiration. *Appl. Soil Ecol.* 5, 247-254.
- Bliss P.J., Jiang J.K., Schulz T.J. (1995). The Development of a Sampling System for Determining Odor Emission Rates from Area Surfaces: Part II. Mathematical Model. *J. Air Waste Manage.* 45, 989-994.
- Bliss P.J., Schultz T.J., Senger T., Kaye R.B. (1996). Odour measurement. Factors affecting olfactometry panel measurement. *Water Sci. Technol.* 34, 549-556.
- Bockreis A., Steinberg I. (2005). Measurement of odour with focus on sampling techniques. *Waste Manage.* 25, 859-863.
- Brennan B. (1993). Odour nuisance. *Water Waste Treat.* 36, 30-33.
- Byfield M.P., May I.P. (1996). Olfactory sensor array systems: the electronic nose. *GEC J. Res.* 13, 17-27.
- Cain W.S. (1980). The case against threshold measurement of environmental odors. *JAPCA J. Air Waste Ma.* 30, 1295-1296.
- Cain W.S., Stevens J.C., Nickou C.M., Giles A., Johnston I., Garcia-Medina M.R. (1995). Life-span development of odour identification, learning, and olfactory sensitivity. *Perception* 24, 1457-1472.
- Capelli L., Sironi S., Del Rosso R., Centola P. (2009). Design and validation of a wind tunnel system for odour sampling on liquid area sources. *Water Sci. Technol.* 59, 1611-1620.
- Cheremisinoff P.N. (1988). *Industrial Odour Control*. Butterworth-Heinemann Ltd, Oxford.
- Clark J.F., Schlosser P., Wanninkhof R., Simpson H.J., Schuster W.S.F., Ho D.T. (1995). Gas transfer velocities for SF₆ and ³He in a small pond at low wind speeds. *Geophys. Res. Lett.* 22, 93-96.
- Crusius J., Wanninkhof R. (2003). Gas transfer velocities measured at low wind speed over a lake. *Limnol. Oceanogr.* 48, 1010-1017.
- Davoli E., Gangai M.L., Morselli L., Tonelli D. (2003). Characterisation of odorants emissions from landfills by SPME and GC/MS. *Chemosphere* 51, 357-368.
- Dente M., Ranzi E. (2003). *Principi di ingegneria chimica*. Città studi edizioni, Milano.
- Dickinson T.A., White J., Kauer J.S., Walt D.R. (1998). Current trends in "artificial nose" technology. *Trends Biotechnol.* 16, 250-258.
- Dlgs 152/2007. Attuazione della direttiva 2004/107/CE concernente l'arsenico, il cadmio, il mercurio, il nichel e gli idrocarburi policiclici aromatici nell'aria ambiente. G.U. della Repubblica italiana - n. 213 del 13/09/2007.
- Dravnieks A., Jarke F. (1980). Odor threshold measurement by dynamic olfactometry: significant operational variables. *JAPCA J. Air Waste Ma.* 30, 1284-1289.

- Duffee R. A., Cha S.S. (1980) Consideration of physical factors in dynamic olfactometry. *JAPCA J. Air Waste Ma.* 30, 1294-1295.
- EN 13725:2003. Air quality. Determination of odour concentration by dynamic olfactometry. Comité Européen de Normalisation, Brussels.
- Environmental Protection Agency, Environmental Protection Agency Ed. (2001). Odour Impacts and Odour Emission Control Measures for Intensive Agriculture. R&D Report Series No. 14, OdourNet UK, Bath, UK.
- Farrel J.A., Murlis J., Long X., Li W., Cardé R.T. (2002). Filament-based atmospheric dispersion model to achieve short time-scale structure of odor plumes. *Environ. Fluid Mech.* 2, 143-169.
- Fortier I., Ferraris J., Mergler D. (1991). Measurement precision of an olfactory perception threshold test for use in field studies. *Am. J. Ind. Med.* 20, 495-504.
- Frechen F.B. (1988). Odour emissions and odour control at wastewater treatment plants in West Germany. *Water Sci. Technol.* 20, 261-266.
- Frechen F.B. (1994). Odour emissions of wastewater treatment plants. Recent German experiences. *Water Sci. Technol.* 30, 35-46.
- Frechen F.B., Frey M., Wett M., Löser C. (2004). Aerodynamic performance of a low speed wind tunnel. *Water Sci. Technol.* 50 (4), 57-64.
- Galvin G., Lowe S., Smith R.J. (2004). The validation of a simple Gaussian dispersion model for determining odour emission rates from area sources. *Dev. Chem. Eng. Mineral Process.* 12, 545-558.
- Gao F., Yates S., Yates M., Gan J., Ernst F. (1997). Design, fabrication and application of a dynamic chamber for measuring gas emissions from soil. *Environ. Sci. Technol.* 31, 148-153.
- Gao F., Yates S. (1998a). Laboratory study of closed and dynamic flux chambers: experimental results and implications for field application. *J. Geophys. Res.* 103 (D20), 26115-26125.
- Gillis A., Miller D.R. (2000). Some potential errors in the measurement of mercury gas exchange at the soil surface using a dynamic flux chamber. *Sci. Total Environ.* 260, 181-189.
- Gostelow P., Parsons S.A. (2000). Sewage treatment works odour measurement. *Water Sci. Technol.* 4, 33-40.
- Gostelow P., Parsons S.A., Stuetz R.M. (2001). Odour measurement for sewage treatment works. *Water Res.* 35, 579-597.
- Gostelow P., Longhurst P., Parsons S., Stuetz R. (2003). Sampling for measurement of odours. IWA Scientific and Technical Report No. 17. IWA Publishing, London.
- Griep M.I., Mets T.F., Collys K., Vogelaere P., Laska M., Massart D.L. (1997). Odour perception in relation to age, general health, anthropometry and dental state. *Arch. Gerontol. Geriatr.* 25, 263-275.
- Griep M.I., Mets T.F., Vercruyse A., Cromphout I., Ponjaert I., Toft J., Massart D.L. (1995). Food odour thresholds in relation to age, nutritional and health status. *J. Gerontol.* 50A, B407-B414.
- Gustin M., Lindberg S. (2000). Assessing the contribution of natural sources to the global mercury cycle: the importance of intercomparing dynamic flux measurements. *Fresen. J. Anal. Chem.* 366, 417-422.
- Havens J.A., Spicer T.O. (1985). Development of an atmospheric dispersion model for heavier-than-air gas mixtures, volume 1. Arkansas University, Fayetteville.
- Hobson J. (1995). The odour potential: a new tool for odour management. *J. Chartered Inst. Water Environ. Manage.* 9, 458-463.
- Hudson N., Galvin G., Lowe S. (2004). The effect of loading rate and spatial variability on pond odour emission, Final Report for Australian Pork Limited, Project 1628. Queensland Department of Primary Industries & Fisheries, Toowoomba, Queensland.

- Hudson N., Ayoko G.A. (2008a). Odour sampling 1. Physical chemistry considerations. *Biores. Technol.* 99, 3982-3992.
- Hudson N., Ayoko G.A. (2008b). Odour Sampling 2. Comparison of physical and aerodynamic characteristics of sampling devices. A review. *Biores. Technol.* 99, 3993-4007.
- ISO 10369:1993. Stationary source emissions. Sampling for the automated determination of gas concentrations. International Standards for Business, Government and Society.
- ISO 10780:1994. Stationary source emissions. Measurement of velocity and volume flowrate of gas streams in ducts. International Standards for Business, Government and Society.
- Jiang J.K., Bliss P.J., Schulz T.J. (1995). The Development of a Sampling System for Determining Odor Emission Rates from Area Surfaces: Part I. Aerodynamic Performance. *JAPCA J. Air Waste. Ma.* 45, 917-922.
- Jiang J.K. (1996). Concentration measurement by dynamic olfactometer. *Water Environ. Technol.* 8, 55-58.
- Jiang J.K., Kaye R. (1996). Comparison study on portable wind tunnel system and isolation chamber for determination of VOCs from area sources. *Water Sci. Technol.* 34, 583-589.
- Jiang J., Kaye R. (2002). Sampling techniques for odour measurement. In: *Odour Measurement, Modelling and Control*. IWA Publishing.
- Koe L.C.C. (1989). Sewage odors quantification. *Encyclopedia of Environmental Control Technology, Wastewater Treat. Technol.* Vol. 3, cd P.N. Cheremisinoff, pp. 423-446. Gulf Publishing Company, Houston.
- Laothawornkitkul J., Moore J.P., Taylor J.E., Possell M., Gibson T.D., Hewitt C.N., Paul N.D. (2008). Discrimination of plant volatile signatures by an electronic nose: a potential technology for plant pest and disease monitoring. *Environ. Sci. Technol.* 42, 8433-8439.
- Laska M., Hudson R. (1991). A comparison of the detection thresholds of odour mixtures and their components. *Chem. Senses* 16, 651-662.
- Leonardos G. (1980). Selection of panellists. *JAPCA J. Air Waste Ma.* 30, 1297.
- Leyris C., Guillot J.M., Fanlo J.L., Pourtier L. (2005). Comparison and development of dynamic flux chambers to determine odorous compound emission rates from area sources. *Chemosphere* 59, 415-421.
- Linea guida per la caratterizzazione, l'analisi e l'autorizzazione delle emissioni gassose in atmosfera delle attività ad impatto odorigeno. Allegato 2 – Campionamento olfattometrico (2007). Regione Lombardia.
- Loubet B., Cellier P., Flura D., Générmont S. (1999). An evaluation of a wind tunnel technique for estimating ammonia volatilization from land: part 1. Analysis and improvement of accuracy. *J. Agric. Eng. Res.* 72, 71-81.
- North A.A. (1979). Odours at a sewage treatment works. Water Research Council, Stevenage, Technical Report TR126.
- Pagani M., Donadello S., Antoniazzi F., Favaro L., Favalessa M., Moro G., Iacovino F. (2010). Riconversione di ex allevamento intensivo ad impianto di compostaggio da verde. Procedura di screening ambientale. *Ambiente & Futuro di Silvano Bressan*.
- Patterson M.Q., Stevens J.C., Cain W.S., Cometto-Muniz J.E. (1993). Detection thresholds for an olfactory mixture and its three constituent compounds. *Chem. Senses* 18, 723-734.
- Perry R.H., Green D.W. (2007). *Perry's chemical engineers' handbook*. McGraw-Hill.
- Persaud K.C., Dodd G. (1982). Analysis of discrimination mechanism in mammalian olfactory system using a model nose. *Nature* 299, 352-355.

- Pillonel L., Ampuero S., Tabacchi R., Bosset J. (2003). Analytical methods for the determination of the geographic origin of Emmental cheese: volatile compounds by GC/MS-FID and electronic nose. *Eur. Food Res. Technol.* 216, 179-183.
- Preti G., Gittelman T.S., Staudte P.B., Luitweiler P. (1993). Letting the nose lead the way. Malodorous components in drinking water. *Anal. Chem.* 65, 699-702.
- Reid R.C., Prausnitz J.M., Sherwood T.K. (1977). *The properties of gases and liquids.* McGraw-Hill.
- Richter C.J., Enderle K.H., Höfl, H.C., Röckle R. (2002). Untersuchung der Lagerfähigkeit von Geruchsproben (Investigations of storage of odour samples). *Forschungsbericht FZKA-BWPLUS, Förderkennzeichen: BWE 20002.* Freiburg (DE).
- Rivilli S., Pettarin N., Snidar R., Valentino A. (2010). Valutazione numerica predittiva della dispersione di inquinanti in atmosfera. Caso studio: impianto di termovalorizzazione della pollina. In attesa di pubblicazione.
- Romain A.C., Nicolas J. (2010). Long term stability of metal oxide-based gas sensors for e-nose environmental applications: An overview. *Sensor Actuator B: Chemical* 146, Issue 2, 502-506.
- Rota R., Nano G. (2007). *Introduzione all'affidabilità e sicurezza nell'industria di processo.* Pitagora editrice, Bologna.
- Ryden J., Lockyer D. (1985). Evaluation of a system of wind tunnels for field studies of ammonia loss from grassland through volatilisation. *J. Sci. Food Agric.* 36, 781-788.
- Sironi S., Capelli L., Centola P., Del Rosso R. (2007). Development of a system for the continuous monitoring of odours from a composting plant: focus on training, data processing and results validation methods. *Sensor Actuator B* 124, 336-346.
- Smith R.J. (1993). Dispersion of odours from ground level agricultural sources. *J. Agric. Eng. Res.* 54, 187-200.
- Smith R., Watts P. (1994). Determination of odour emission rates from cattle feedlots: Part 2, Evaluation of two wind tunnels of different size. *J. Agric. Eng. Res.* 58, 231-240.
- Smith R.J. (1995). A gaussian model for estimating odour emissions from area sources. *Math. Comp. Model.* 21, 23-29.
- Sohn J.H., Smith R.J., Hudson N.A., Choi H.L. (2005). Gas Sampling Efficiencies and Aerodynamic Characteristics of a Laboratory Wind Tunnel for Odour Measurement. *Bios. Eng.*, 92(1), 37-46.
- Spinelli F., Noferini M., Vanneste J.L., Costa G. (2010). Potential of the electronic-nose for the diagnosis of bacterial and fungal diseases in fruit trees. *EPPO Bulletin* 40, 59-67.
- Stockinger J. (2004). Messunsicherheiten bei der Olfaktometrie (Measurement inaccuracy using olfactometry). In: *Verein zur Förderung des Instituts WAR (Hrsg.): 71. Darmstädter Seminar – Abfalltechnik – Geruch: Messung – Wirkung – Minderung, Schriftenreihe. WAR Bd. 157, Darmstadt (DE), S. 51 – 63.*
- Stordeur R.T., Stordeur C.M., Levine S.P., Hoggatt J.H. (1981). A new microprocessor-controlled dynamic olfactometer. *JAPCA J. Air Waste Ma.* 31, 377-380.
- Stuetz R.M., Fenner R.A., Engin G. (1999). Assessment of odours from sewage treatment works by an electronic nose, H₂S analysis and olfactometry. *Water Res.* 33, 453-461.
- UNI 10169:2001. Misure alle emissioni. Determinazione della velocità e della portata di flussi gassosi convogliati per mezzo del tubo di Pitot.
- UNI EN 13284-1:2003. Emissioni da sorgente fissa. Determinazione della concentrazione in massa di polveri in basse concentrazioni. Metodo manuale gravimetrico.
- UNI EN 13725:2004. Qualità dell'aria. Determinazione della concentrazione di odore mediante olfattometria dinamica.

- VDI 3475 (2000). Blatt 1 Entwurf: Emissionsminderung, Biologische Abfallbehandlungsanlagen, Kompostierung und Vergärung, Anlagenkapazität ≥ 0.75 Mg/h (≥ 6750 Mg/a) (Emission reduction, biological waste treatment plants, composting and digestion, plant size ≥ 0.75 Mg/h (≥ 6750 Mg/a)). Ausgabe: 08/2000. Beuth Verlag, Berlin (DE).
- VDI 3477 (2004). Biologische Abgasreinigung: Biofilter (Biological waste gas purification: Biofilters). Ausgabe: 11/2004. Beuth Verlag, Berlin (DE).
- VDI 3790 (2000). Blatt 2: Umweltmeteorologie, Emissionen von Gasen, Gerüchen und Stäuben aus diffusen Quellen, Deponien (Environmental meteorology, emission of gases, odour and dust from diffuse sources, landfills). Ausgabe 12/2000. Beuth Verlag, Berlin (DE).
- VDI 3880 (2008). Olfaktometrie. Statische Probenahme (Olfactometry. Static sampling). Ausgabe 2008. Beuth Verlag, Berlin (DE).
- VDI 3881 (1986). Olfaktometrie. Geruchsschwellenbestimmung. (Olfactometry. Odour Threshold Determination). Ausgabe 1986. Beuth Verlag, Berlin (DE).
- Wang L., Parker D.B., Parnell C.B., Lacey R.E., Shaw B.W. (2006). Comparison of CALPUFF and ISCST3 models for predicting downwind odour and source emission rates. *Atmos. Environ.* 40, 4663-4669.
- Wanninkhof R., Ledwell J., Broecker W. (1985). Gas exchange-wind speed relation measured with sulphur hexafluoride on a lake. *Science* 227, 1224-1226.
- Wilson G.E., Huang Y.C., Schroepfer W. (1980). Atmospheric sublayer transport and odour control. *J. Environ. Eng. Div., Proc. Am. Soc. Civil Eng.* 106, 389-401.
- Young P.J. (1984). Odours from effluent and waste treatment. *Effl. Water Treat. J.* 24, 189-195.
- Zhang Y., Haghghat F. (1997). The impact of surface air movement on material emissions. *Build. Environ.* 32, 551-556.
- Zhang Y., Lindberg S.E., Barnett M.O., Vette A.F., Gustin M.S. (2002). Dynamic flux chamber measurements of gaseous mercury emission fluxes over soils. Part 1: simulation of gaseous mercury emissions from soils using a two-resistance exchange interface model. *Atmos. Environ.* 36, 8835-846.