Centro Regionale Olfattometria e Aeriformi :

Attività analitica

Calvisi F.

Milano 18/09/2025

Determinazione della concentrazione di odore mediante olfattometria dinamica secondo la norma UNI EN 13725:2022 nonché la caratterizzazione chimica.

Determinazione analitica dei campionamenti alle emissioni:

Metalli – VOC – Aldeidi – Ammoniaca – Cloruri – NOx e SOx

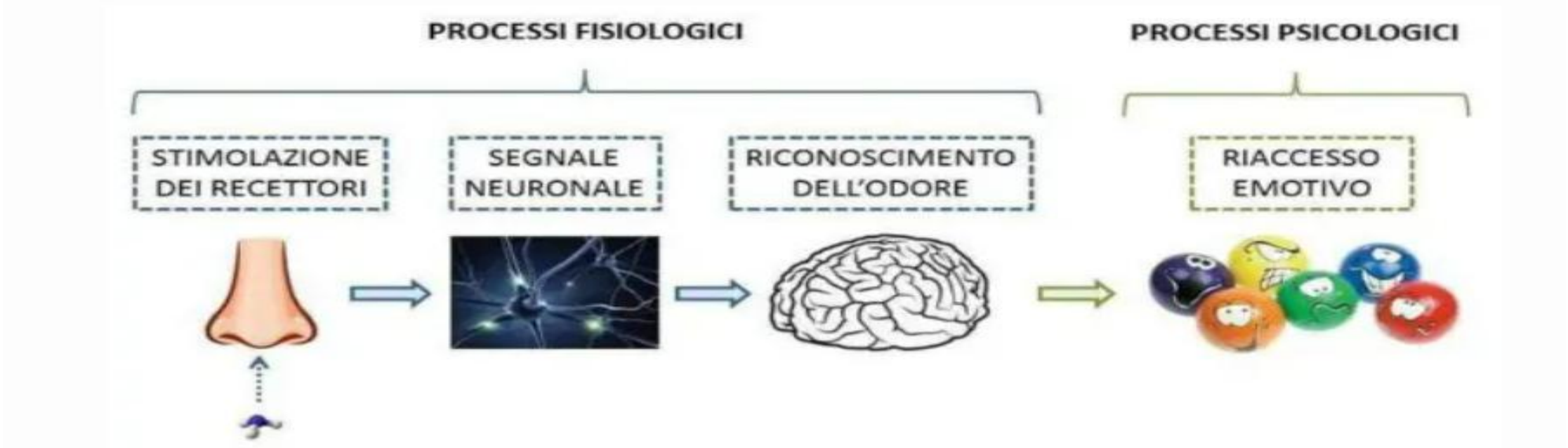
Determinazione analitica dei campionamenti qualità dell'aria:

- Metalli – IPA nelle membrane
- VOC – Hg e IPA nelle deposizioni

ODORE…???

È LA SENSAZIONE GENERATA DALL'INTERAZIONE DI ALCUNI COMPOSTI CHIMICI PRESENTI NELL'ARIA CON I RECETTORI DEL SISTEMA OLFATTIVO

La percezione dell'odore può essere descritta secondo schema:



I passaggi che conducono alla consapevolezza della presenza di una molecola odorigena nell'aria sono distinti in due processi: fisiologico e psicologico

Processi fisiologici: i recettori presenti all'interno del naso vengono stimolati da molecole odorigene presenti nell'aria. Questo stimolo si traduce in un segnale elettrico, che attraverso le vie nervose è inviato ad una specifica zona del nostro cervello. Il cervello, dunque, decodifica il segnale e lo associa ai segnali delle varie sostanze già registrate.

Processi psicologici: a questo punto entra in gioco la nostra personale reazione nei confronti dell'odore che è stato percepito a livello neuronale. È importante notare che questa componente è ***fortemente soggettiva****: mentre una persona ha magari associato sensazioni piacevoli all'odore in questione, un'altra persona può aver associato al medesimo odore sensazioni spiacevoli.*

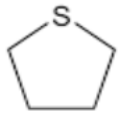
ODORE E’ UN SEGNALE DI ALLARME…

L'odore rappresenta la spia dell'ingresso nell'organismo di sostanze chimiche

La qualità dell’odore percepito (**tono edonico**) provoca una reazione immediata:

attrazione o repulsione

L’effetto psicologico è potente: odore sgradevole = pericolo per la salute



Tetraidrotiofene

Composto chimico

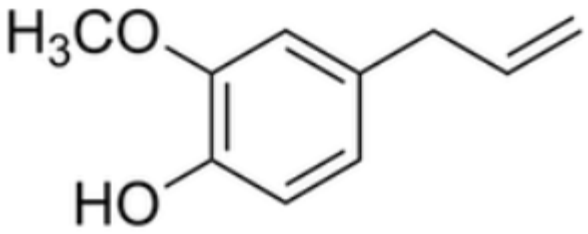
Il tetraidrotiofene è un composto organico solforato, un eterociclo saturo a cinque termini, di cui uno è lo zolfo, ed è quindi un tioetere ciclico ed è anche il prodotto di completa idrogenazione del tiofene. La sua formula molecolare è $(CH_2)_4S$.

Il THT, o tetraidrotiofene, è un odorizzante utilizzato per rendere il gas naturale, che è naturalmente inodore, rilevabile in caso di perdite. È un liquido incolore con un odore caratteristico, che viene aggiunto al gas naturale per scopi di sicurezza, fungendo da indicatore di perdite.

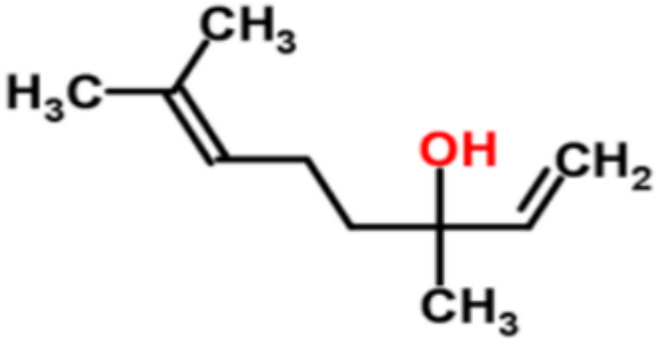
MA NON C’È ALCUNA CORRELAZIONE TRA ODORE SGRADEVOLE E NOCIVITÀ

L'olfatto umano è estremamente sensibile ad alcune sostanze, ad es. i composti solforati.

L'odore non dipende sempre da una sola molecola ...



*I chiodi di garofano sono costituiti principalmente dall' **eugenolo** (circa 75-88%), che è la molecola responsabile del loro caratteristico aroma*



*I fiori di mughetto contengono oli essenziali ricchi di **linalolo**, un terpene responsabile del loro profumo dolce e floreale*

L'odore non dipende sempre da una sola molecola ...

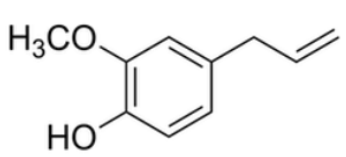
eugenolo

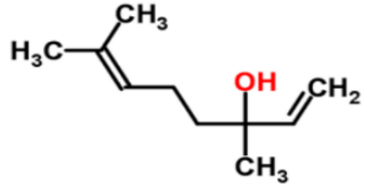
+

linalolo

=

BASILICO

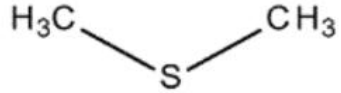




...ad esempio il famoso profumo del mare

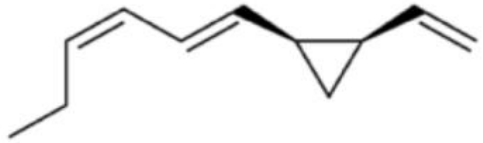
DIMETIL SOLFURO

decomposizione del fitoplancton



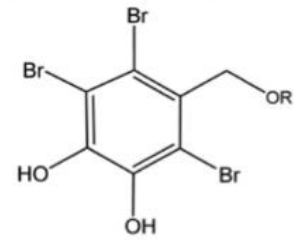
DICTIOPTERENI

feromoni delle alghe



BROMOFENOLI

da molluschi e crostacei



Principali classi di sostanze odorigene

Classi di composti	Composti chimici	Odore	Produzione
Composti solforati ridotti	H_2S	uova marce	scissione di cisteina e metionina in condizioni anaerobiche
	Dimetilsolfuro - dimetildisolfuro	vegetali in decomposizione	degradazione delle proteine in condizioni anaerobiche
	Mercaptani	cavolo in decomposizione	condizioni anaerobiche spinte
Composti azotati	NH_3	caratteristico acuto e pungente	condizioni anaerobiche
	Ammine primarie, secondarie e terziarie	pungente di pesce	deaminazione degli amminoacidi in condizioni anaerobiche
Terpeni	Limonene, α-pinene	agrumi, aghi di pino e resine	Biodegradazione degli scarti ligneo-cellulosici
Acidi volatili	Acidi grassi a catena breve	rancido e pungente	Incompleta ossidazione dei lipidi in condizioni anaerobiche
Alcoli	Alcoli	classico di alcol	demolizione e fermentazione in condizioni anaerobiche
Altri composti ossigenati	Aldeidi	dolce, pungente di frutti	demolizione e fermentazione in condizioni anaerobiche
	Chetoni	pungente, dolciastro, fortemente sgradevole	demolizione e fermentazione in condizioni anaerobiche
	Eteri	tipico degli eteri	demolizione e fermentazione in condizioni anaerobiche
	Esteri	dolciastro	demolizione e fermentazione in condizioni anaerobiche

Tutti gli odori indipendentemente dal loro grado di gradevolezza, sono potenzialmente in grado di generare molestia in virtù di fattori determinanti quali durata e frequenza di esposizione, nonché intensità e contesto nel quale viene avvertito l'odore.

Infatti, non è raro che anche un odore piuttosto piacevole possa essere percepito da un soggetto come molesto, se frequente e ad alta concentrazione.

E' da sottolineare il fatto che l'esposizione ad un odore indesiderato per periodi prolungati può significativamente influenzare il benessere degli individui.

Alla definizione di **molestia olfattiva, pertanto, concorrono diversi fattori relazionati tra loro**; in letteratura, trova ampia diffusione l'impiego del parametro denominato **FIDOL** (acronimo di Frequency, Intensity, Duration, Offensiveness, Location) (Watts, 1995; Freeman, 2002) che riassume il contributo dei seguenti fattori:

- Frequenza : Numero di volte in cui un odore è rilevato in un intervallo di tempo;
- Intensità: Grandezza della sensazione generata da un odore;
- Durata: Intervallo di tempo in cui un individuo è esposto ad un odore;
- Offensività o tono edonico: Grado di sgradevolezza o di gradevolezza di un odore;
- Locazione: Tipologia di uso del suolo e natura delle attività umane presenti in prossimità della fonte di odore;

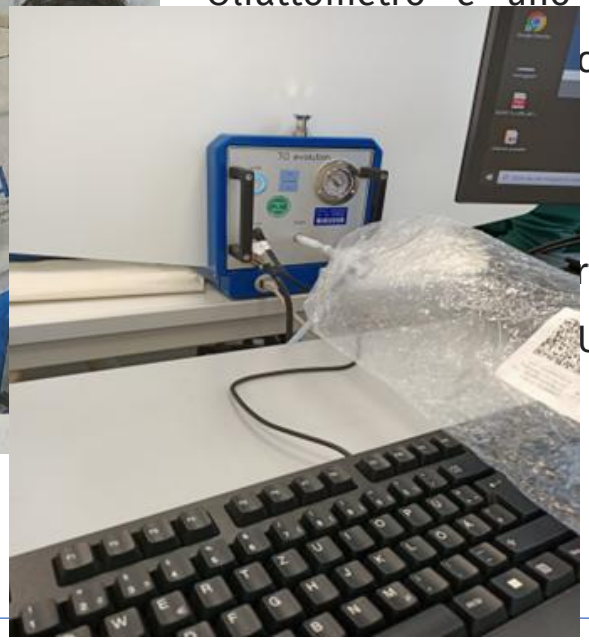
…ma come si misura l'odore ???

Per la selezione dei panelist si utilizza un materiale di riferimento certificato (n-Butanolo)

misura e la tecnica a… e

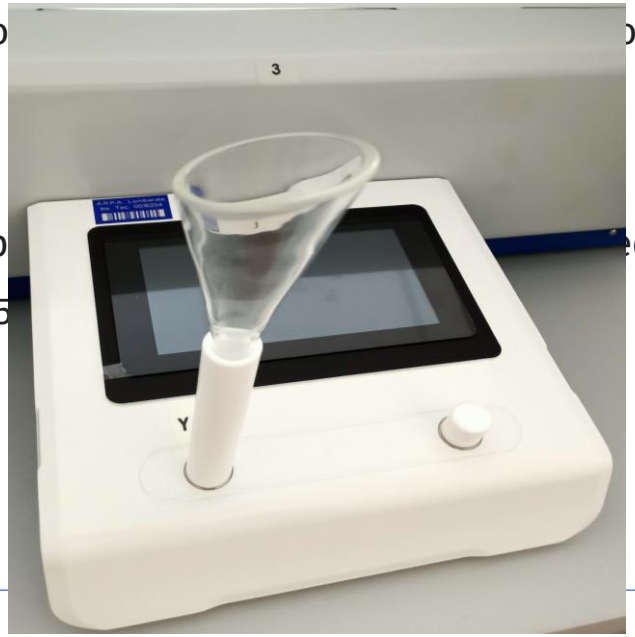
022

Il panelist tramite la bocchetta riceverà una concentrazione via via più alta di n-butanolo e alla percezione dello stimolo olfattivo deve cliccare sullo schermo



Olfattometro è uno strumento di …one, per «presentare» un odore, …centrazio… …o di annusatori

…rte del p… …econdo quanto …UNI 13725

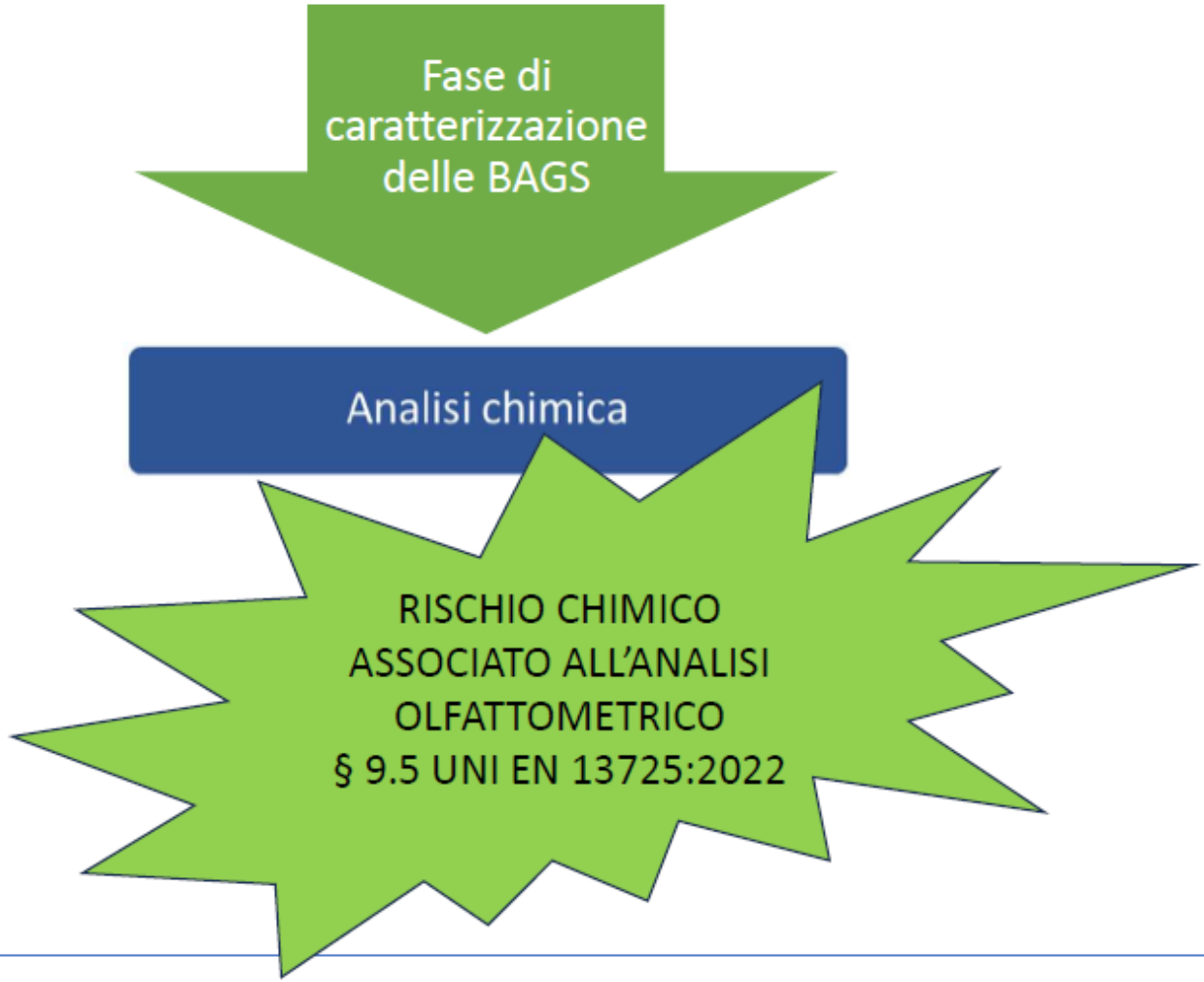


Le Bags utilizzati per il prelievo dei campioni gassosi da destinare alle analisi olfattometriche sono descritti nella norma EN 13725;

devono soddisfare i seguenti criteri:

- essere “inerti”, cioè in grado di minimizzare le interazioni con l’aeriforme da campionare.
- devono possedere superficie liscia;
- devono possedere neutralità odorigena (assenza di odore proprio);
- devono avere caratteristiche di tenuta adeguate; al fine di evitare alterazioni, perdite di campione o diluizione dello stesso con ingresso di aria dall’esterno, è importante che i materiali abbiano porosità e coefficiente di diffusione più bassi possibile.

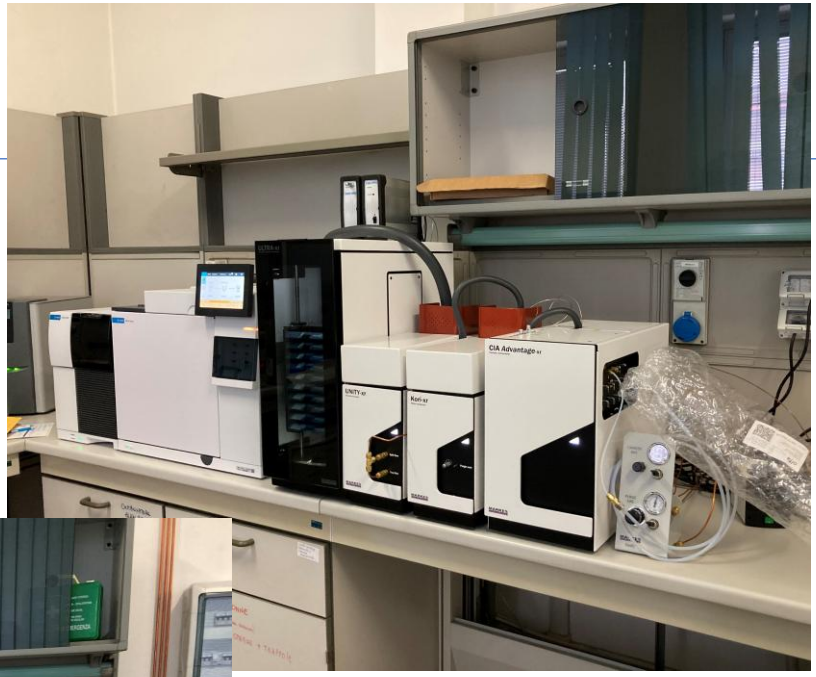
I materiali più utilizzati sono costituiti da polimeri quali Politetrafluoroetilene (PTFE, Teflon) per tubi di raccordo e connessioni e Polietilentereftalato (PET, Nalophan) per le sacche da campionamento.

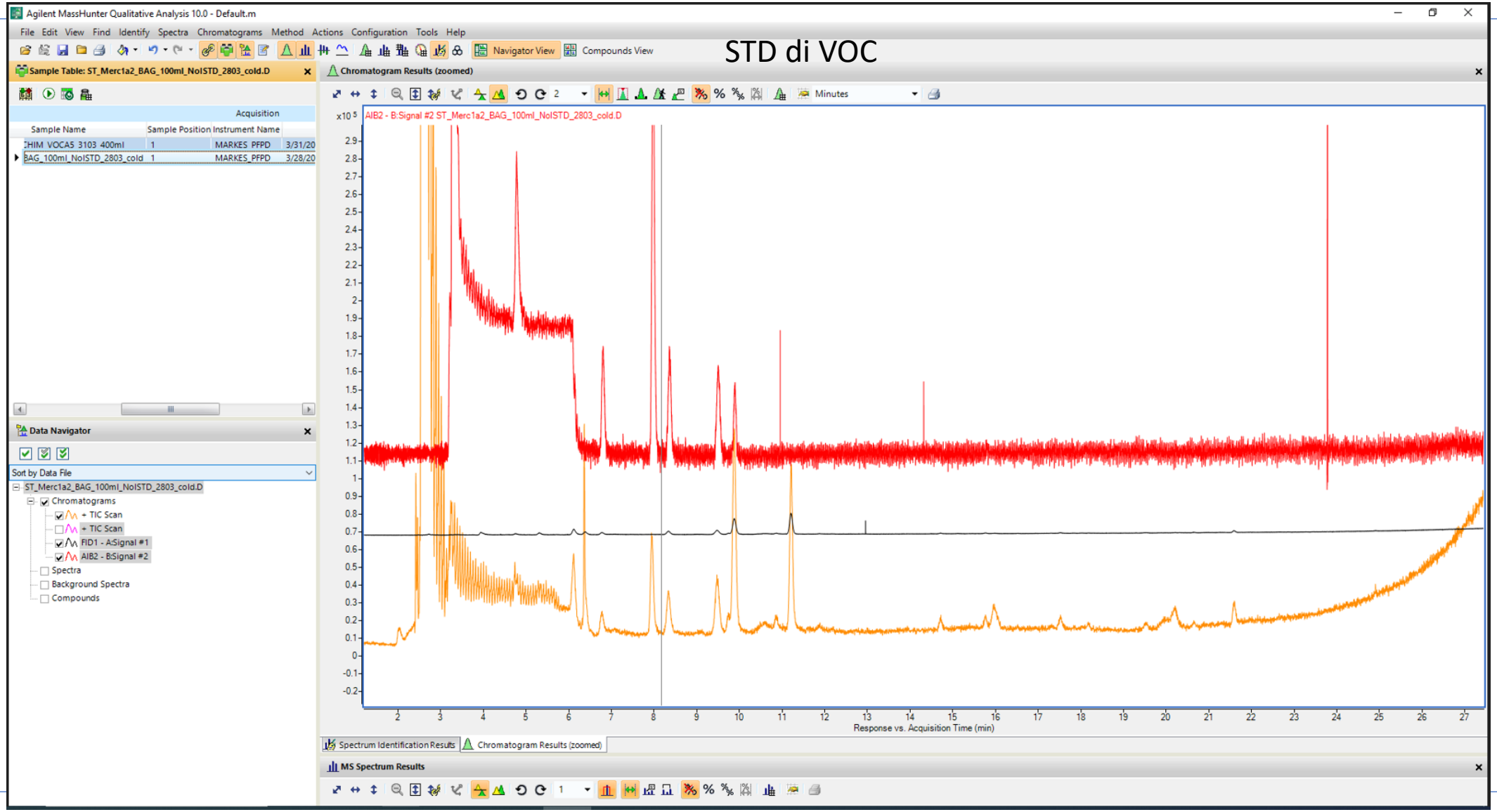

Fase di caratterizzazione delle BAGS
Analisi chimica
RISCHIO CHIMICO ASSOCIATO ALL'ANALISI OLFATTOMETRICO § 9.5 UNI EN 13725:2022

La norma **13725:2022 al par. 9.5** evidenzia il rischio chimico per l'annusatore e demanda al laboratorio la stesura delle procedure ed istruzioni operative relative alla sicurezza degli annusatori stessi.
Nell'ottica di una miglior definizione del problema, **ARPA LOMBARDIA ha provveduto a redigere una istruzione operativa** considerando l'esperienza delle altre agenzie e la letteratura scientifica ad oggi disponibile

ARPA LOMBARDIA Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente	ARPA LOMBARDIA	ISTRUZIONE OPERATIVA			
		Cod.:	IO.	BGL.	821
	Centro Regionale di Olfattometria ed Aeriformi	Revisione: 00			
		Data emissione: vedi cartiglio in ultima pagina			
		Pagina 1 di 18			
Approccio metodologico per la valutazione della sicurezza dell'annusatore/panelist nell'analisi olfattometrica (Criteri di somministrazione dei campioni odorigeni in olfattometria e relativi scenari)					

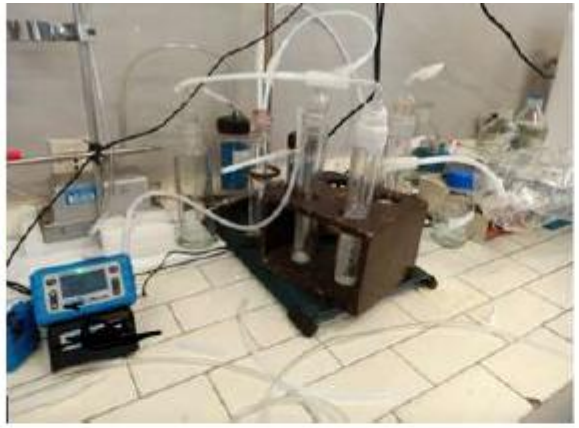
Fase di caratterizzazione delle BAGS

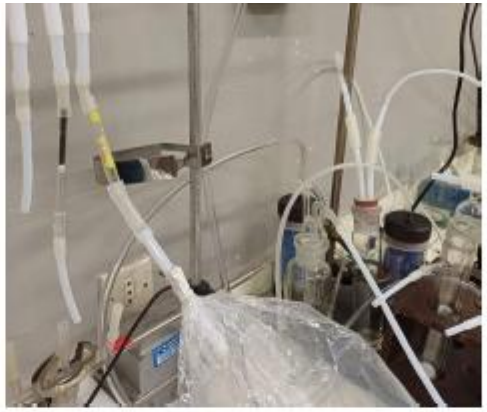



Agilent MassHunter Qualitative Analysis 10.0 - Default.m
File Edit View Find Identify Spectra Chromatograms Method Actions Configuration Tools Help
Navigator View
Compounds View
STD di VOC
Sample Table: ST_Merc1a2_BAG_100ml_NoISTD_2803_cold.D
Acquisition
Sample Name
Sample Position
Instrument Name
CHIM_VOCAS_3103_400ml
1
MARKES_PFPD
3/31/20
BAG_100ml_NoISTD_2803_cold
1
MARKES_PFPD
3/28/20
Data Navigator
Sort by Data File
ST_Merc1a2_BAG_100ml_NoISTD_2803_cold.D
Chromatograms
+ TIC Scan
+ TIC Scan
FID1 - A:Signal #1
AIB2 - B:Signal #2
Spectra
Background Spectra
Compounds
Chromatogram Results (zoomed)
Minutes
AIB2 - B:Signal #2 ST_Merc1a2_BAG_100ml_NoISTD_2803_cold.D
x10 5
Response vs. Acquisition Time (min)
Spectrum Identification Results
Chromatogram Results (zoomed)
MS Spectrum Results

Fase di caratterizzazione delle BAGS

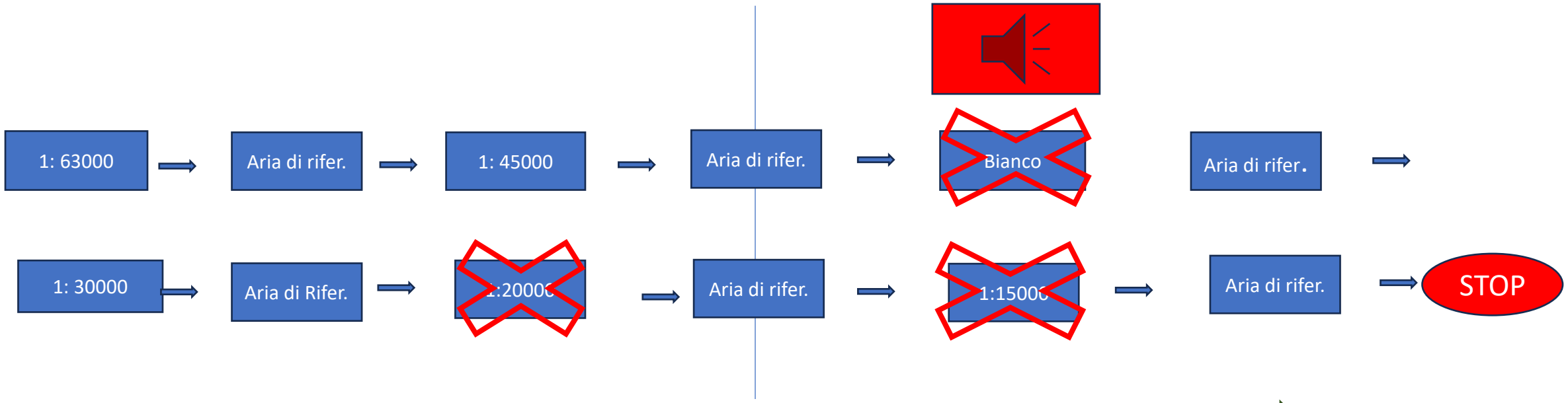
Gorgogliamento e/o adsorbimento su fiala





Tecniche analitiche

§ 9.4 UNI EN 13725:2022



Al gruppo di esaminatori viene presentato un campione di gas odorigeno a concentrazione crescenti alternato a gas neutro (aria di riferimento»)

L'esaminatore quando percepisce una differenza olfattiva fra il campione odorigeno e l'aria di riferimento deve comunicarlo cliccando sullo schermo touch screen

Durante ogni serie di presentazioni, a random, vengono presentati al posto del campioni odorigeno gas neutro («bianco»). Se l'esaminatore da una risposta positiva sul bianco questo costituisce un errore

Ogni esaminatore deve dare almeno due risposte consecutive corrette positive a due presentazioni di gas odorigeno diluito

Se l'esaminatore effettua più del 20% di errore sui bianchi (indicandoli come campioni odorigeni), esso sarà escluso dal calcolo del risultato del campione

La norma definisce i criteri di qualità del metodo in termini di accuratezza e ripetibilità:

Accuratezza A ≤ 0,217

Ripetibilità r ≤ 0,477

Per le prestazioni del laboratorio si utilizza il materiale di riferimento (n-butanolo).

La norma stabilisce requisiti di qualità per l'apparecchiatura di diluizione, in termini di accuratezza e stabilità delle diluizioni effettuate dallo strumento, come riportati di seguito:

Instabilità Id < 5 %

Accuratezza strumentale Ad < 0,20

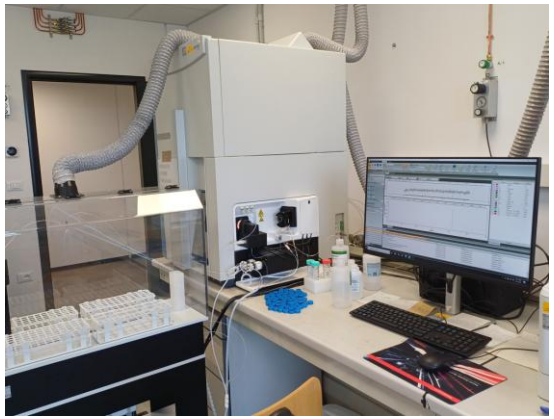
Tali valutazioni vengono eseguite con l'ausilio di un FID e come gas il propano a diverse concentrazioni.

La determinazione dell'incertezza di misura può essere calcolata seguendo le indicazioni riporte nella norma che prevedono l'utilizzo di n-butanolo a diverse concentrazioni e la misura di campioni prelevati in doppio.

Devono essere almeno 10 campioni reali in doppio e il n-butanolo a 4 concentrazioni differenti.

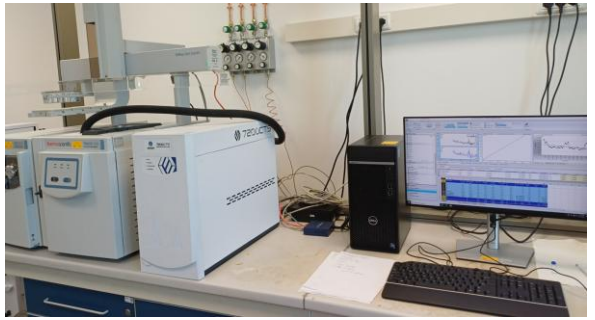
D.Lgs. 155/2010

Metalli



Pb Cd Ni As

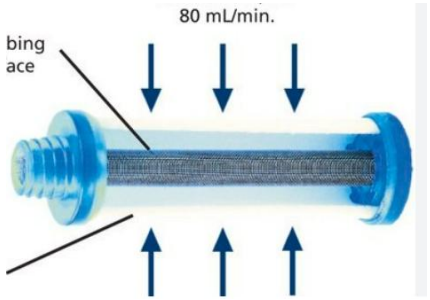
Idrocarburi policiclici aromatici



Benzo(a)antracene - Benzo(b)fluorantene
Benzo(k)fluorantene - Benzo(j)fluorantene
Benzo(e)pirene - Benzo(a)pirene
Indeno(1,2,3-cd)pirene - Dibenzo(ah)antracene

Monitoraggio qualità dell'aria e emissioni

Composti organici volatili



160 principi attivi

Il potenziale ossidativo del particolato atmosferico (PM) misura la sua capacità di produrre specie reattive dell'ossigeno (ROS), che possono causare danni ai tessuti e agli organi umani.
Analiticamente si simula quanto avviene nell'organismo umano - Un elevato potenziale antiossidante è fondamentale per prevenire lo stress ossidativo, che può portare a infiammazione cronica e danni al DNA
L'acido ascorbico

Grazie

f.calvisi@arpalombardia.it