

Castelfrigo LV S.r.l.

Allegato 1

RELAZIONE TECNICA DI LIVELLO 1 SULLE EMISSIONI ODORIGENE DELL' IMPIANTO DI PRODUZIONE DI CICCIOLE E STRUTTO CASTELFRIGO LV S.r.l. DI CASTELNUOVO RANGONE (MO) – rev00

Caratterizzazione olfattometrica e chimica delle
sorgenti odorigene

Doc. OSM_088_22

Pavia, 25 ottobre 2022

Responsabile tecnico



Direttore tecnico



OSMOTeCH srl

SERVIZI

Pavia - Polo Tecnologico
via F.lli Cuzio, 42
tel. +39 0382 17 26 292

Padova
via Ugo Bassi, 7
tel. +39 049 8664035

Consulenza.osmotech@lifeanalytics.it

www.osmotech.it



Sommario

Introduzione.....	2
1. Modalità di campionamento.....	3
2. Tecniche analitiche e metodi impiegati	5
2.1. Misurazione della concentrazione di odore.....	5
2.2. Caratterizzazione chimica mediante GC-MS	6
3. Punti di campionamento considerati.....	9
4. Bibliografia	10

Introduzione

Nella giornata di 13 aprile 2022, su incarico della società Castelfrigo LV S.r.l., è stata effettuata una campagna di campionamento ed analisi olfattometriche e chimiche presso l'impianto di produzione di ciccioli e strutto sito in via Bellaria 1245 a Vignola (MO), al fine di caratterizzare le emissioni dell'impianto dal punto di vista chimico e olfattivo in vista dello spostamento delle linee produttive al futuro impianto sito in via Allende 6 a Castelnuovo Rangone (MO) .

In accordo con il Committente, sono stati pertanto prelevati campioni di aria dalle seguenti sorgenti identificate come potenzialmente odorigene:

- Camino in uscita all'aspirazione delle cappe di cottura;
- Sfiato del serbatoio di strutto.

Le attività di campionamento sono state svolte seguendo le modalità riportate nell'Allegato 2 del d.g.r. della Regione Lombardia n° IX/3018 del 15/02/2012, ovvero:

- il campionamento dalle sorgenti convogliate è stato eseguito mediante pre-diluitore dinamico;

Tutti i campioni prelevati sono stati sottoposti ad analisi olfattometrica secondo UNI EN 13725:2004, per la determinazione della concentrazione di odore e ad analisi chimica mediante GC-MS per la determinazione delle Sostanze Organiche Volatili (SOV).

Nella giornata di 11 agosto 2022 è stata effettuata una campagna di campionamento ed analisi olfattometriche e chimiche presso l'impianto di produzione di ciccioli e strutto sito in un impianto di Italia Alimentari S.r.l. (facente parte dello stesso gruppo di Castelfrigo LV S.r.l.) via Marconi 3 a Gazoldo degli Ippoliti (MN), al fine di caratterizzare le emissioni dell'impianto dal punto di vista chimico e olfattivo e individuare la resa di abbattimento del sistema di trattamento.

In accordo con il Committente, sono stati pertanto prelevati campioni di aria dalle seguenti sorgenti identificate come potenzialmente odorigene:

- Punto a monte dello scrubber;
- Punto a valle dello scrubber e a monte del filtro a carboni attivi;
- Camino di uscita a valle del filtro a carboni attivi.

Le attività di campionamento sono state svolte seguendo le modalità riportate nell'Allegato 2 del d.g.r. della Regione Lombardia n° IX/3018 del 15/02/2012, ovvero:

- il campionamento dalle sorgenti convogliate è stato eseguito mediante pre-diluitore dinamico;

Tutti i campioni prelevati sono stati sottoposti ad analisi olfattometrica secondo UNI EN 13725:2022, per la determinazione della concentrazione di odore e ad analisi chimica mediante GC-MS per la determinazione delle Sostanze Organiche Volatili (SOV).

1. Modalità di campionamento

Il prelievo dei campioni di aria da sottoporre ad analisi olfattometrica secondo UNI EN 13725:2004 per il campionamento del 13 aprile 2022 e secondo UNI EN 13725:2022 per il campionamento del 11 agosto 2022 è avvenuto contestualmente a quello dei campioni da sottoporre ad analisi chimica sia per la determinazione delle Sostanze Organiche Volatili (SOV) secondo metodo EPA TO-15:1999 modificato che per la determinazione dell'acido solfidrico (H_2S).

Come stabilisce la deliberazione della giunta regionale della Regione Lombardia n. IX/3018 del 15 febbraio 2012 *“Determinazioni generali in merito alla caratterizzazione delle emissioni gassose derivanti da attività a forte impatto odorigeno”* nell'allegato 4 *“Caratterizzazione chimica delle emissioni odorigene”*, infatti, il campionamento avviene con le medesime modalità descritte per l'analisi olfattometrica, di seguito riassunte.

Per la misura di concentrazione di odore dalle sorgenti convogliate e dalle arie ambiente, il prelievo è stato effettuato mediante l'utilizzo di un campionatore passivo (principio del polmone) e sacchetti in Nalophan del volume di 8 litri. Il Nalophan garantisce la conservazione dei campioni di aria per almeno trenta ore e non altera l'odore dei campioni stessi.



Figura 1. Campionatore passivo e contenitore in nalophan

Sempre nel caso delle emissioni convogliate, come stabilito dalla norma al paragrafo 7.3.2, nel caso in cui la temperatura o l'umidità del flusso di gas campione siano troppo elevate, è necessario operare una pre-diluizione dinamica del campione durante il campionamento, al fine di evitare la possibile condensa del campione, quando conservato in condizioni ambiente: il flusso di gas campione è miscelato con un flusso di gas neutro. Il campione è conservato, anche in questo caso, in sacchetti di Nalophan.

Per la pre-diluizione dinamica è utilizzato lo strumento Stack Diluting Sampler SD5 (IDES Canada Inc.), attraverso il quale è possibile operare pre-diluizioni da 1:2 a 1:100.



Figura 2. Pre-diluitore dinamico SD5

2. Tecniche analitiche e metodi impiegati

2.1. Misurazione della concentrazione di odore

Il Laboratorio Osmotech di Pavia, dichiarato conforme ai requisiti della norma UNI CEI EN ISO/IEC 17025:2018 “Requisiti generali per la competenza dei Laboratori di prova e taratura” (accreditamento n. 1408L), è accreditato da ACCREDIA per il campionamento e l’esecuzione di analisi olfattometriche in conformità ai requisiti della norma UNI EN 13725:2022.

Il principio di misurazione della concentrazione di odore è definito dalla norma UNI EN 13725:2022 (punto 5.3.1): *“La concentrazione di odore di un campione gassoso di odoranti è determinata presentando il campione ad un gruppo di prova di soggetti umani selezionati e vagliati, variando la concentrazione mediante diluizione con gas neutro, al fine di determinare il fattore di diluizione alla soglia di rilevazione del 50% (Z50). Con questo fattore di diluizione, la concentrazione di odore è per definizione 1 ou_E/m³.”*

La concentrazione di odore del campione esaminato è allora espressa come un multiplo (uguale al fattore di diluizione a Z50) di un’unità odorimetrica europea per metro cubo [ou_E/m³] in condizioni normali per l’olfattometria”.

I campioni sono stati analizzati presso il Laboratorio di Analisi Olfattometrica del Polo Tecnologico di Pavia, utilizzando un olfattometro Scentroid mod. SS600 (IDES Canada Inc.), in modalità scelta binaria forzata, e panel di quattro valutatori, selezionati secondo quanto stabilito al punto 6.7.2 “Selezione degli esaminatori in base alla variabilità e alla sensibilità individuali” della UNI EN 13725:2022.

L’intervallo di incertezza di misura, calcolato al livello di fiducia p=95% e con fattore di copertura k=2, non è simmetrico intorno al valore centrale perché la concentrazione di odore ha una distribuzione log-normale, come riportato al punto 3.2 della norma UNI EN 13725:2022.



Figura 4. Olfattometro Scentroid mod SS600



Figura 5. Olfattometro Scentroid mod. SS600 – postazione valutatore

2.2. Caratterizzazione chimica mediante GC-MS

La caratterizzazione chimica delle emissioni odorigene risulta particolarmente utile nei seguenti casi:

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

La tecnica analitica di elezione per la caratterizzazione chimica delle emissioni odorigene è la gascromatografia abbinata alla spettrometria di massa (GC/MS), preceduta da un'opportuna fase di preconcentrazione del campione gassoso e desorbimento termico.

Il metodo più diffuso per l'analisi GC/MS di campioni gassosi è il metodo TO-15 dell'Environmental Protection Agency statunitense (US EPA): il campione gassoso, prelevato mediante speciali contenitori di acciaio trattati internamente (canister) precedentemente evacuati, è adsorbito su fase solida, sottoposto ad un trattamento di eliminazione dell'umidità (che può influenzare la qualità della cromatografia) e dopo l'aggiunta di uno standard interno deuterato è desorbito termicamente ed introdotto nel sistema GC/MS.

Le condizioni analitiche del metodo (a cui si fa riferimento) consentono l'analisi quantitativa di gran parte delle Sostanze Organiche Volatili (SOV); per l'applicazione ai campioni di interesse odorigeno, è opportuno apportare al metodo quelle modifiche che ne estendano il più possibile il campo applicativo: molte molecole ad alta polarità sono dotate di odore sgradevole e soglia di percezione molto bassa (ammine alifatiche, etc.); poiché il trattamento per l'eliminazione dell'umidità può

perdere le sostanze polari, esso deve interferire il meno possibile con la composizione del campione; si suggerisce l'uso del Tenax come materiale adsorbente per le sue caratteristiche idrofobe.

Inoltre, poiché la superficie interna di alcuni tipi di canister può adsorbire le molecole polari, si preferisce l'uso di sacche in nalophan per il campionamento; resta intesa la necessità dell'analisi entro le 30 ore.

L'acquisizione dell'analisi in modalità "scansione" permette di registrare gli spettri di massa di tutti i composti analizzati e quindi di identificarli; per l'analisi quantitativa, si ricorre alla calibrazione del sistema GC/MS con soluzioni gassose sintetiche di riferimento per le sostanze più comuni. Il limite di sensibilità del metodo in modalità "scansione" è inferiore a 1 µg/m³ per la maggior parte delle sostanze analizzate, e dipende dal volume di campione analizzato (1÷2 litri).

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

- composti solforati: tioli, tioeteri, ditioeteri, tioesteri;
- composti azotati: ammine alifatiche, indoli, piridine, pirazine;
- composti ossigenati: alcoli, eteri, esteri, aldeidi, chetoni, acidi, fenoli, furani;
- idrocarburi: olefine, idrocarburi aromatici.

Tipicamente il tracciato cromatografico ottenuto da un'emissione mostra la presenza di più di cento componenti; di questi, almeno una ventina contribuiscono significativamente alle proprietà odorigene del campione.

Il metodo descritto, che Osmotech applica rigorosamente, è estremamente efficace e sensibile, e permette di individuare tutte le sostanze organiche volatili responsabili dell'odore delle emissioni; in particolare, consente di stabilire il singolo contributo di ogni sostanza all'odore complessivo, di valutare l'importanza di ciascun componente la miscela e quindi di valutare le condizioni di abbattimento ottimale dell'emissione odorigena.

Si tratta di un metodo di screening, che fornisce un'istantanea dell'emissione da abbinare all'analisi olfattometrica: proprio per questo è previsto il campionamento istantaneo, ideale per la caratterizzazione chimica e sensoriale dell'odore.

La potenza del metodo applicato, che prevede l'analisi standard di centocinquanta analiti di interesse odorigeno, oltre alle altre sostanze che presentano picchi sul tracciato cromatografico e che sono identificate dallo spettro di massa, è anche il suo limite: il numero di sostanze da inserire nella calibrazione è così elevato da non risultare né pratico né economico calibrare lo strumento nel modo convenzionale. Inoltre, trattandosi di un metodo di screening, non è neppure indispensabile fornire una determinazione quantitativa rigorosa degli analiti rilevati. La stessa US EPA suggerisce di utilizzare questo metodo per la ricerca delle sostanze organiche volatili, con l'eventuale calibrazione successiva dei componenti rilevati di interesse analitico.

Per l'identificazione ed il dosaggio delle Sostanze Organiche Volatili (SOV) è stato impiegato un sistema GC-MS mod. 7890-5975 (Agilent Technologies) dotato di autocampionatore per fiale ULTRA 50:50 (Markes International) e termodesorbitore Unity2 (Markes International) e stazione di lavoro con programma di elaborazione e database spettrale Wiley/NIST da 500.000 spettri, installato nel Laboratorio di Analisi Strumentale del Polo Tecnologico di Pavia, applicando il metodo EPA TO-15:1999 modificato.



Figura 7. GC-MS 7890-5975 con Unity2 e ULTRA 50:50

3. Punti di campionamento considerati

La tabella sottostante riporta il dettaglio dei punti scelti per il prelievo dei campioni di aria da sottoporre ad analisi olfattometrica secondo UNI EN 13725:2004 e chimica per la determinazione delle Sostanze Organiche Volatili (SOV) secondo metodo EPA TO-15:1999 modificato, con indicazione della modalità di campionamento adottata.

punto	rapporto di prova	descrizione	modalità di campionamento
1	7543-001	Camino aspirazione cappe cottura	pre-diluizione dinamica
2	7543-002	Sfiato serbatoio strutto	pre-diluizione dinamica

La tabella sottostante riporta il dettaglio dei punti scelti per il prelievo dei campioni di aria da sottoporre ad analisi olfattometrica secondo UNI EN 13725:2022 e chimica per la determinazione delle Sostanze Organiche Volatili (SOV) secondo metodo EPA TO-15:1999 modificato, con indicazione della modalità di campionamento adottata.

punto	rapporto di prova	descrizione	modalità di campionamento
1	7875-001	Monte scrubber	pre-diluizione dinamica
2	7875-002	Valle scrubber/monte carboni attivi	pre-diluizione dinamica
3	7875-003	Valle carboni attivi	pre-diluizione dinamica

4. Bibliografia

- UNI EN 13725 (2004) – Qualità dell'aria: determinazione della concentrazione di odore mediante olfattometria dinamica
- UNI EN 13725:2022 – Emissioni da fonti fisse – Determinazione della concentrazione di odore mediante olfattometria dinamica e rateo di emissione odorigena
- Regione Lombardia – D.g.r. n°IX/3018 del 15 febbraio 2012 “Determinazioni generali in merito alla caratterizzazione delle emissioni gassose derivanti da attività a forte impatto odorigeno”
- Measurement of Odor Threshold by Triangle Odor Bag Method – Yoshio Nagata – Japan Environmental Sanitation Center
- EPA Compendium Method TO-15 (1999) – Determination Of Volatile Organic Compounds (VOCs) In Air Collected In Specially-Prepared Canisters and Analyzed By Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)