

SCUOLA ODORI

Esperienze di
valutazione
delle emissioni
odorigene

15 e 16 OTTOBRE 2018

Trieste, Sala Tessitori, Piazza Guglielmo Oberdan 5



SCUOLA ODORI

Esperienze di valutazione delle emissioni odorigene

Trieste, 15-16 ottobre 2018

Incertezza, ripetibilità delle misure in olfattometria dinamica e confrontabilità con i limiti



PROGRESS s.r.l.

Incertezza di misura in olfattometria

Requisiti generali

UNI CEI EN ISO/IEC 17025:2018

JCGM 100:2008 (GUM)

JCGM 106:2012 (uncertainty in conformity
assessment)

EA-4/16 G:2003

UNI EN ISO 20988:2007

ISO 21748:2017

...

Requisiti specifici stabiliti
dal metodo normato
(EN 13725)

UNI EN 13725:2004: accuratezza e precisione

§ 5.3: Requisiti della qualità sensoriale complessiva

§ 5.3.2: Criteri di qualità per le prestazioni all'interno di un unico laboratorio sul materiale di riferimento (odorante)

$$d_w = \bar{y}_w - \mu \quad A_{od} = |d_w| + (A_w \cdot r) \leq 0,217$$

$$s_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}_w)^2}{(n-1)}} \quad r = t \cdot \sqrt{2} \cdot s_r \quad r \leq 0,477$$

**SU
n-butanolo**

§ 5.3.3: Valutazione delle prestazioni su materiale non di riferimento (odoranti)

$$s_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}_w)^2}{(n-1)}} \quad r = t \cdot \sqrt{2} \cdot s_r \quad r \leq 0,477$$

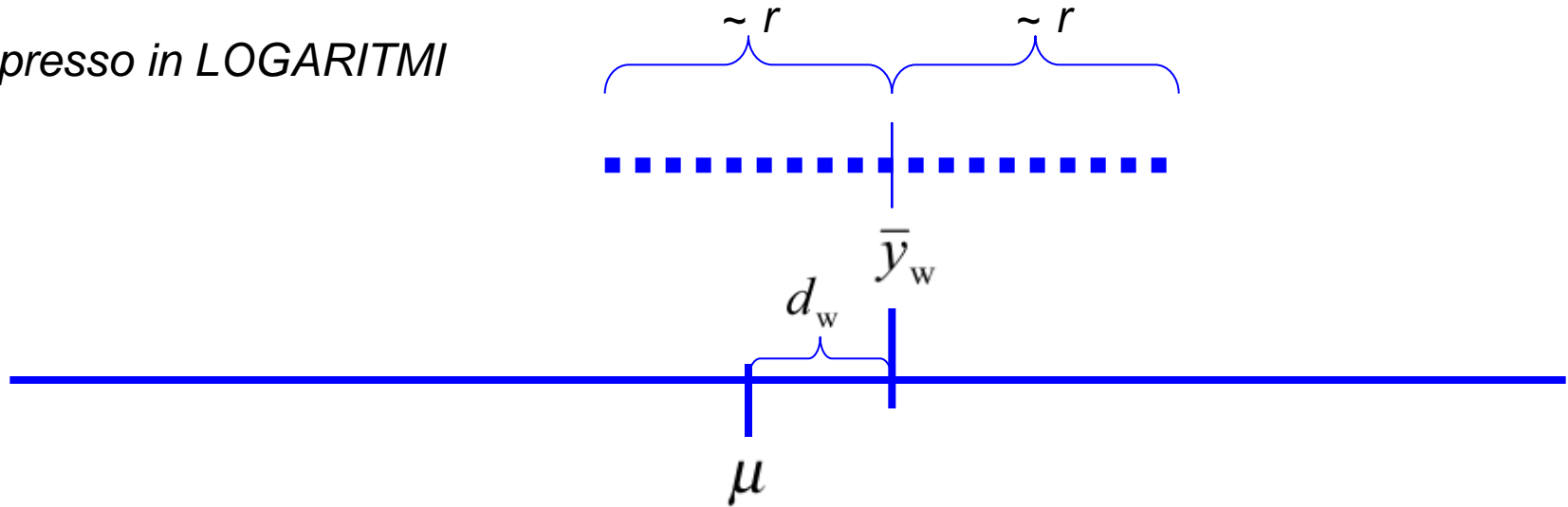
**SU
campioni
ambientali**

UNI EN 13725:2004: accuratezza e precisione

- Per i campioni ambientali è definito solo il parametro di precisione, perché non è possibile stimare un bias e quindi l'esattezza (o giustezza)
- La norma vieta la correzione per il bias: l'intervallo di confidenza è asimmetrico intorno al valore atteso (anche se espresso in logaritmi)
- Accuratezza e precisione, come definiti in UNI EN 13725:2004, **riguardano solo il contributo all'incertezza di misura associato alla taratura del panel**
- Più precisamente, A_{Od} e r non sono intesi ad esprimere l'incertezza di misura, ma a fornire dei "criteri di qualità per le prestazioni".
- Il parametro A_{Od} (tramite il parametro r) contiene il fattore di copertura t . Il contributo di incertezza è espresso come incertezza estesa
- I parametri A_{Od} e r sono calcolati dai logaritmi delle concentrazioni (o delle soglie del panel)

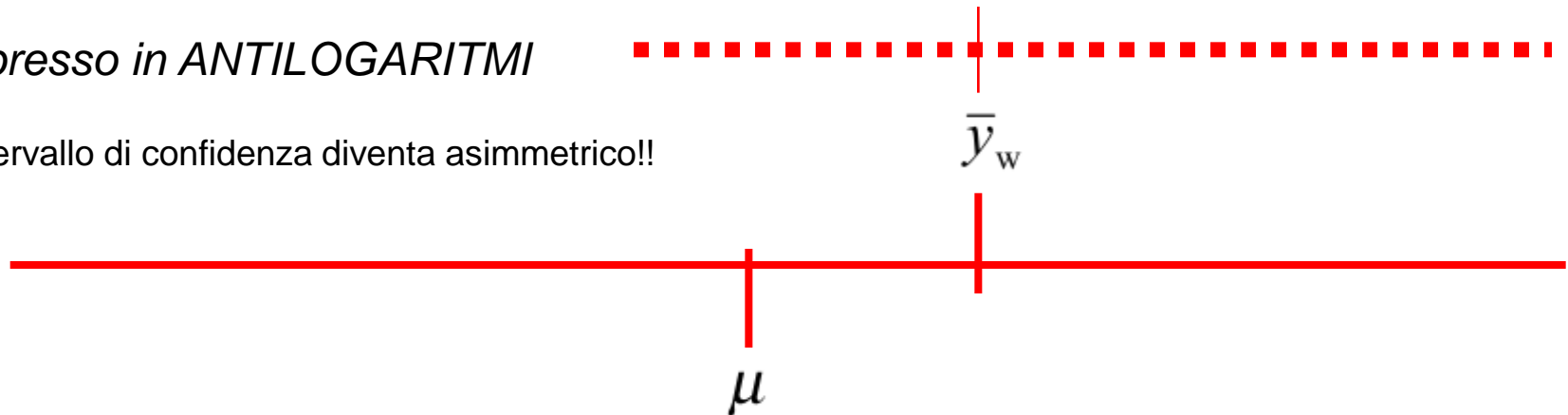
UNI EN 13725:2004: accuratezza e precisione

espresso in LOGARITMI



espresso in ANTILOGARITMI

l'intervallo di confidenza diventa asimmetrico!!



UNI EN 13725:2004: problema del bias

- In olfattometria l'esattezza (o giustezza) (accordo fra il valore atteso, o valore "vero", e il risultato di prova) non è affatto un "errore sistematico" (**bias**), ma è **intrinsecamente fluttuante**, anche quando si siano ipoteticamente annullate le altre fonti di bias (taratura della diluizione, valore del CRM, ...).
- La **composizione del panel** (ossia: quali esaminatori scelgo, fra quelli tarati, per formare il gruppo di prova per una certa misurazione olfattometrica) influisce sulla giustezza. Particolari criteri di composizione del panel possono ridurre lo scostamento, ma non è possibile annullarlo. Soprattutto è possibile (e auspicabile) minimizzare lo scostamento medio, ma non lo scostamento di ogni singola misurazione
- La giustezza è valutabile solo se si disponga di un valore di riferimento. La UNI EN 13725:2004 fissa un valore di riferimento solo per la soglia olfattiva al n-butanolo.
- Per questi motivi la norma vieta la correzione per il bias

Incertezza di misura in olfattometria: altri contributi

- Accuratezza e precisione calcolati come da UNI EN 13725:2004 § 5.3.2 (dunque solo come taratura del panel) riguardano solo UNO dei contributi dell'incertezza di misura. Gli altri sono generalmente inferiori, ma sono tutti sempre trascurabili?
- Altri contributi richiamati nella norma medesima:
 - incertezza di diluizione (olfattometro e pre-diluizione)
 - incertezza di certificazione del CRM (n-butanolo)
- Il contributo di ripetibilità sui campioni ambientali (§ 5.3.3) non rappresenta l'incertezza del campionamento: poiché è eseguito in condizioni di ripetibilità stretta, il parametro r sui campioni ambientali è spesso addirittura inferiore a quello sul n-butanolo.

Incertezza di misura in olfattometria: composizione

- "Classica" equazione per l'incertezza composta (GUM § 5.1.3)

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N [c_i u(x_i)]^2 \equiv \sum_{i=1}^N u_i^2(y)$$

- Il contributo all'incertezza associato alla taratura del panel, se espresso in ou_E/m^3 , porta ad un intervallo di copertura asimmetrico (distribuzione log-normale). Come posso calcolare l'incertezza composta se gli altri contributi sono simmetrici (normali)?
 - Opzione 0: Trascuro le componenti simmetriche (hmmm...)
 - Opzione 1: Simmetrizzo la componente asimmetrica
 - Opzione 2: Asimmetrizzo le componenti simmetriche

Incertezza di misura UNI EN 13725:2004: valori verosimili

- La UNI EN 13725:2004 ammette che ciascun esaminatore possa avere una soglia olfattiva al n-butanolo fino alla metà (20 ppb) e fino al doppio (80 ppb) del valore di riferimento (40 ppb): in pratica la norma ammette un bias fino alla metà (-50%) e fino al doppio (+100%). (E' il criterio del "fattore 2" per il bias in olfattometria).
- Poiché il risultato della misurazione olfattometrica è una media fra i membri del gruppo di prova, nella media questo bias è generalmente attenuato.
- Il criterio massimo del parametro r ($r \leq 0,477$) significa che nel 95% dei casi una prova in doppio (replica di prova) su un campione può portare a due risultati ammissibilmente differenti per un fattore fino a 3 ($10^{0,477} = 3$).

Incertezza di misura UNI EN 13725:2004: valori verosimili

Table 4: Overview of statistical values of the 1-butanol tests

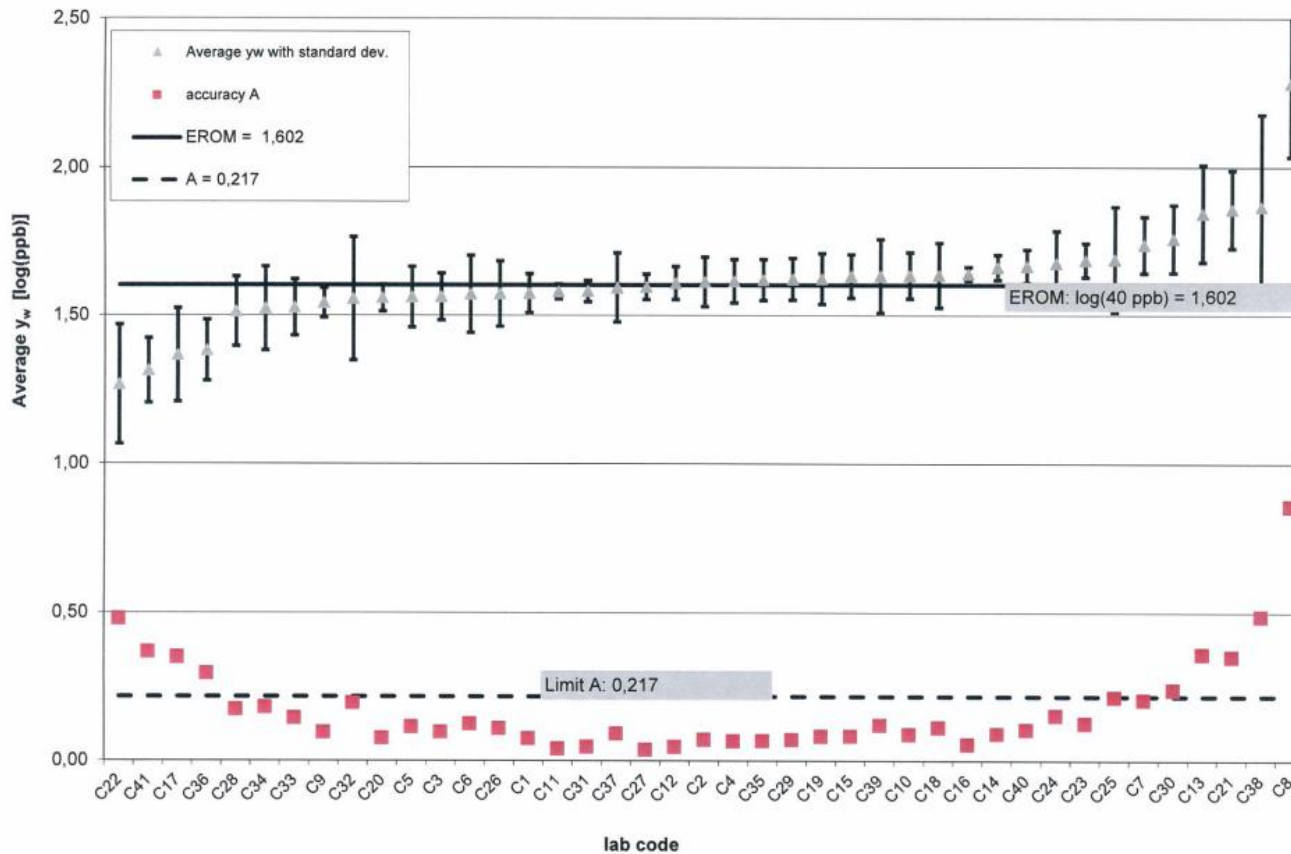
		unit	concentration 1 in ppm 1-butanol 21,7	concentration 2 in ppm 1-butanol 60,9
30 participants (r and A comply)	mean odour threshold	log(ppb)	1,564	1,647
	standard deviation	log(ppb)	0,092	0,080
	geometric mean of odour threshold (calculated from odour concentration)	ppb	36,6	44,3
	odour concentration (geometric mean)	ouE/m ³	592	1374
all 41 participants	mean odour threshold	log(ppb)	1,567	1,669
	standard deviation	log(ppb)	0,189	0,193
	geometric mean of odour threshold	ppb	36,9	46,7
	odour concentration (geometric mean)	ouE/m ³	588	1304

Proficiency test
Olfasense 2018:
I laboratori conformi ai
due parametri hanno in
media un bias di ~10%
e una deviazione
standard (negli
antilogaritmi) di ~20%.

Incertezza di misura UNI EN 13725:2004: valori verosimili

annex A 2

PT 2018: Mean value of 10 samples 1-butanol in log(ppb) and accuracy A



log(10 ppb) = 1,0
log(20 ppb) = 1,3
log(40 ppb) = 1,6
log(80 ppb) = 1,9
log(100 ppb) = 2,0

Incertezza di misura UNI EN 13725:2004: valori verosimili

- Quindi durante i proficiency test su campioni di n-butanolo (ben noti!) i laboratori conformi alla norma danno risultati con una dispersione di almeno il 20÷30%. Ciò riguarda solo la prova (non il campionamento) e non comprende la variabilità fra i diversi panel all'interno di ogni laboratorio.
- In olfattometria incertezze di misura inferiori al 20÷30% sono estremamente difficili da dimostrare nella generalità dei casi.

prEN 13725-REV:2017, un cambio di prospettiva

- Nuovo paragrafo dedicato alla stima dell'incertezza di misura, che supera l'approccio dei criteri basati solo sul n-butanolo
- Il bias entra nel calcolo dell'incertezza tramite la scomposizione nella sua componente media (che sposta il centro dell'intervallo di confidenza; non aumenta la U) e nella sua componente "turbolenta" (scarto tipo dei bias, che aumenta la U).
- Le componenti dell'incertezza tipo-B (CRM, taratura diluizione, ...) sono incluse mediante asimmetrizzazione

$$c_{od} \cdot 10^{-\bar{b}-U} \leq c_{od} \leq c_{od} \cdot 10^{-\bar{b}+U}$$

$$U(\text{Log}_{10}(c_{od})) = k \cdot u_c(\text{Log}_{10}(c_{od})) = k \cdot \sqrt{(s_b)^2 + (s_{IMP})^2 + (u_{\text{Type-B}})^2}$$

prEN 13725-REV:2017, un cambio di prospettiva

- Problema della **trasferibilità** della taratura del panel da n-butanolo ad altri odoranti
- Nuova componente (intermediate precision):
 - Si eseguono coppie di prove **su campioni ambientali** con **diversi panel**
 - Si calcola per ciascun panel il bias sull'odorante di riferimento e si correggono i risultati delle due prove su campioni ambientali mediante il bias sull'odorante di riferimento contestualmente misurato.
 - Si calcola la dispersione statistica delle differenze fra questi residui
- La procedura è applicabile anche scegliendo un odorante di riferimento alternativo (odorante di riferimento secondario, SRO)

$$S_{IMP} = \sqrt{\frac{1}{2m} \sum_{j=1}^m \left[\text{Log}_{10}(c_{od,1}(j)) - b_1(j) \right] - \left[\text{Log}_{10}(c_{od,2}(2,j)) - b_2(j) \right]^2}$$

prEN 13725-REV:2017, un cambio di prospettiva

Table 10. Odour concentration measurements of the certified reference materials

Date	CRM used	$c_{od,CRM,1}$ ouE/m ³	$c_{od,CRM,2}$ ouE/m ³	$Log_{10}(c_{od,CRM,1})$	$Log_{10}(c_{od,CRM,2})$	b_1	b_2
Day 1	n. 1	456	483	2,6590	2,6839	-0,1044	-0,0795
Day 2	n. 1	456	483	2,6590	2,6839	-0,1044	-0,0795
Day 3	n. 3	1722	1933	3,2360	3,2862	-0,0033	+0,0469
Day 4	n. 3	1625	1367	3,2109	3,1358	-0,0284	-0,1035
Day 5	n. 2	1024	1024	3,0103	3,0103	+0,0060	+0,0060
Day 6	n. 4	2580	2734	3,4116	3,4368	-0,0777	-0,0525
Day 7	n. 3	1625	1534	3,2109	3,1858	-0,0284	-0,0535
Day 8	n. 3	1367	1448	3,1358	3,1608	-0,1035	-0,0785
Day 9	n. 2	767	813	2,8848	2,9101	-0,1195	-0,0942
Day 10	n. 1	512	512	2,7093	2,7093	-0,0541	-0,0541

prEN 13725-REV:2017, un cambio di prospettiva

Table 9. Paired odour concentration measurements of environmental samples

Date	$C_{od,1}$ ouE/m ³	$C_{od,2}$ ouE/m ³	$Log_{10}(C_{od,1})$	$Log_{10}(C_{od,2})$	Average($Log_{10}(C_{od})$)	$Log_{10}(C_{od,1}) - Log_{10}(C_{od,2})$
Day 1	64	68	1,8062	1,8325	1,8194	-0,0263
Day 2	72	76	1,8573	1,8808	1,8691	-0,0235
Day 3	96	91	1,9823	1,9590	1,9707	+0,0233
Day 4	136	152	2,1335	2,1818	2,1577	-0,0483
Day 5	136	128	2,1335	2,1072	2,1204	+0,0263
Day 6	1024	1085	3,0103	3,0354	3,0229	-0,0251
Day 7	1933	1825	3,2862	3,2613	3,2738	+0,0249
Day 8	1367	1290	3,1358	3,1106	3,1232	+0,0252
Day 9	4871	4871	3,6876	3,6876	3,6876	0
Day 10	2580	2435	3,4116	3,3865	3,3991	+0,0251

prEN 13725-REV:2017, un cambio di prospettiva

Table 11. Corrected paired odour concentrations of the environmental samples

Date	$\text{Log}_{10}(c_{od,1})-b_1$	$\text{Log}_{10}(c_{od,2})-b_2$	Corrected difference ($\text{Log}_{10}(c_{od,1})-b_1$) - ($\text{Log}_{10}(c_{od,2})-b_2$)
Day 1	1,9106	1,9120	-0,0014
Day 2	1,9617	1,9603	+0,0014
Day 3	1,9856	1,9121	+0,0735
Day 4	2,1619	2,2853	-0,1234
Day 5	2,1275	2,1012	+0,0263
Day 6	3,0880	3,0879	+0,0001
Day 7	3,3146	3,3148	-0,0002
Day 8	3,2393	3,1891	+0,0502
Day 9	3,8071	3,7818	+0,0253
Day 10	3,4657	3,4406	+0,0251

Espressione del risultato

- L'intervallo di copertura (o di confidenza) è generalmente asimmetrico, quindi non è possibile esprimere l'incertezza estesa come

$$c_{od} \pm U \text{ (es.: } c_{od} = 1000 \text{ ou}_E/\text{m}^3 \pm 400 \text{ ou}_E/\text{m}^3\text{)}$$

- Occorre esprimere il risultato come (ad esempio):

$$c_{od} = 1000 \text{ ou}_E/\text{m}^3,$$

con intervallo di copertura $680 \text{ ou}_E/\text{m}^3 \leq c_{od} \leq 1400 \text{ ou}_E/\text{m}^3$.

Espressione del risultato: arrotondamento

- EA-4/16 G:2003

7.6 The number of decimal digits in a reported uncertainty should always reflect practical measurement capability. In view of the process for evaluating uncertainties, it is rarely justified to report more than two significant digits. Often a single significant digit is appropriate. Similarly, the numerical value of the result should be rounded so that the last decimal digit corresponds to the last digit of the uncertainty. The normal rules of rounding can be applied in both cases.

For example, if a result of 123.456 units is obtained, and an uncertainty of 2.27 units has resulted from the evaluation, the use of two significant decimal digits would give the rounded values 123.5 units \pm 2.3 units.

- ACCREDIA RT-08 rev. 4

7.8.3.1. Si applica il requisito di norma.

I risultati vanno espressi con il numero di cifre significative indicato dal metodo e comunque compatibile con quello dell'incertezza estesa valutata (vedi EA-4/16), qualora la normativa cogente non dia indicazioni diverse.

Valori limite di emissione e olfattometria

- Secondo la legge italiana vigente, valori limiti di emissione nel senso stretto (quelli per i quali, insomma, in caso di superamento è prevista la sanzione ex D.Lgs 152/2006 art. 29-quattordecies comma 3 lettera a, oppure art. 279 comma 2) sono fissati solo per le emissioni convogliate.
- Valori limite con diverso valore legale sono comunque fissabili anche per le emissioni **non** convogliate.
- Dunque il problema del confronto con valori limite si presenta (o può presentarsi) a prescindere dalla morfologia della sorgente o emissione.
- Nel caso delle emissioni non convogliate si pone tuttavia il dilemma su come stimare/misurare la portata volumetrica, se essa influenza la concentrazione di odore: la stima dell'incertezza associata alla portata di odore (invece che alla concentrazione di odore) è ardua per le emissioni non convogliate.

Valori limite di emissione e olfattometria

- UNI CEI EN ISO/IEC 17025:2018

7.8.3 Requisiti specifici per i rapporti di prova

7.8.3.1

In aggiunta ai requisiti elencati al punto 7.8.2, i rapporti di prova devono comprendere, ove necessario per l'interpretazione dei risultati, quanto segue:

- a) informazioni circa particolari condizioni di prova, quali le condizioni ambientali;
- b) ove pertinente, una dichiarazione di conformità a requisiti o specifiche (vedere punto 7.8.6);
- c) ove applicabile, l'incertezza di misura riportata nella stessa unità di misura del misurando o in termini relativi rispetto al misurando stesso (per esempio in percentuale), quando:
 - essa è rilevante per la validità o l'utilizzo dei risultati di prova;
 - è richiesta dal cliente, o
 - influisce sulla conformità rispetto ad un limite di specifica;



Valori limite di emissione e olfattometria



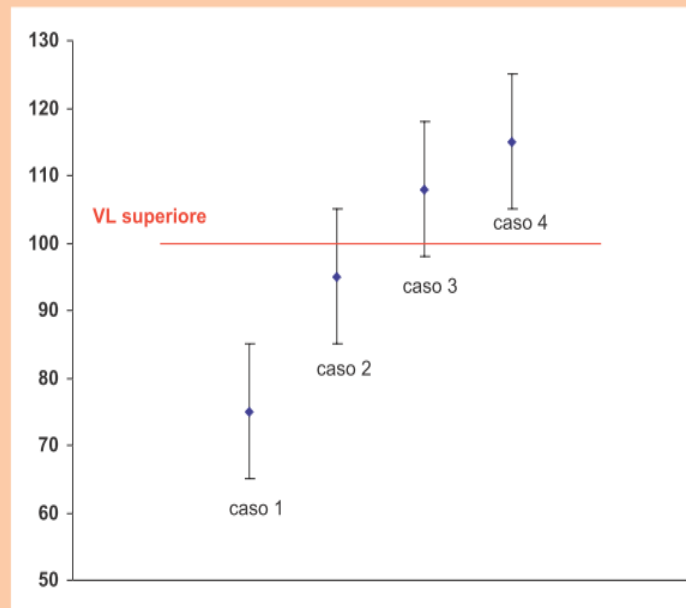
L'analisi di conformità con i valori di legge: il ruolo dell'incertezza associata a risultati di misura

Figure 1 Assessment of Compliance with an Upper Limit



MANUALI E LINEE GUIDA

Può risultare utile riprendere e discutere la figura sotto riportata costruita in analogia alla Fig. 1 di ILAC G8:03/2009 [8].



Si supponga che la figura rappresenti i risultati di quattro misure diverse (di diversi materiali di prova) e le loro incertezze estese U, con (k=2).

Si supponga che le regole decisionali non siano definite nelle norme di riferimento né dall'utente; varranno quindi quelle descritte nel paragrafo 5.3. del presente documento.

Al caso 4 della figura corrisponderà una sicura situazione di "non conformità" rispetto il VL. Ai casi 1 e 2 corrispondono situazioni di "NON non conformità"

Il caso 3 necessita invece del calcolo della guard band come riportato nelle espressioni (1) o (5); solo se $R > VL$ potrà essere stabilita la non conformità "oltre ogni ragionevole dubbio" (fatto salvo quanto riportato al successivo paragrafo 6.).

Calcolo del valore da confrontare con il VLE

- Spesso sono determinati più valori di concentrazione di odore per ciascuna emissione, per ogni campagna di misurazioni (3 per i camini, 4÷10 o più per i biofiltri aperti, ...).
 - Eseguo il confronto punto per punto di ciascuna c_{od} ?
 - Prendo la media geometrica delle c_{od} ?
 - Prendo la media aritmetica delle c_{od} ?
 - Prendo la mediana delle c_{od} ?
 - Prendo la concentrazione di odore massima?
 - Prendo la media delle c_{od} pesate con le velocità di espulsione?
 - Prendo la media geometrica delle c_{od} prendendo solo le concentrazioni associate alle velocità di espulsione maggiori?
 -



Incertezza della media delle concentrazioni di odore

Se per il confronto con il VLE si calcola una media delle concentrazioni di odore, si deve associare un'incertezza alla media.

- Ipotesi più semplice: l'incertezza associata alla media è analoga a quella valida per la singola concentrazione di odore.
- Ipotesi più raffinata (GUM § 4.2.3 e § B.2.17 nota 2), ma possibile solo se la media è calcolata come media geometrica e se sia valida l'ipotesi di condizioni di ripetibilità (occorre verificare la distribuzione delle concentrazioni):

$$s^2(\bar{q}) = \frac{s^2(q_k)}{n}$$

NOTE 2 The expression $s(q_k)/\sqrt{n}$ is an estimate of the standard deviation of the distribution of \bar{q} and is called the **experimental standard deviation of the mean**.

Calcolo del valore da confrontare con il VLE

- Se i campioni possono essere interpretati come prelevati in condizioni di ripetibilità → media geometrica (si assume e si dovrebbe verificare una distribuzione log-normale)

$$\bar{c}_{od} = \sqrt[n]{\prod_{i=1}^n c_i}$$

- Se non è possibile l'ipotesi di condizioni di ripetibilità stretta → media aritmetica (si assume e si dovrebbe verificare una distribuzione normale)
- Se la dispersione delle c_{od} è grande, la mediana è un parametro più adeguato rispetto alla media, ma occorrerebbe indagare il motivo della grande dispersione dei dati. In questo caso alla media o mediana non è comunque possibile associare un'incertezza.

Calcolo del valore da confrontare con il VLE: biofiltri

- Per i biofiltri aperti:
 - I plurimi campionamenti sui biofiltri aperti sono eseguiti proprio per verificare la distribuzione spaziale → è improprio assumere una distribuzione predefinita delle concentrazioni di odore
 - Conviene separare concettualmente il monitoraggio per la verifica di omogeneità e il controllo del VLE → Occorre un criterio per decidere se l'emissione è omogenea (guardando le velocità?). Se la distribuzione non è omogenea, una semplice media delle c_{od} (qualunque sia il numero di misurazioni) non è comunque adeguata.
 - La media delle c_{od} prese nel 50% delle posizioni aventi velocità maggiore non è, sul piano tecnico-legale, un parametro che rappresenti correttamente l'emissione
 - La media delle c_{od} pesata con le velocità è preferibile (ma non è comunque corretto fissarla come regola base da adottare sempre)

$$\bar{c}_{od} = \frac{\sum_{i=1}^n (c_i \cdot v_i)}{\sum_{i=1}^n v_i}$$

Valori limite di emissione e olfattometria

- Poiché l'incertezza di misura in olfattometria è piuttosto grande e poiché la UNI EN 13725:2004 attuale ammette "indirettamente" anche incertezze di misura fino ad un fattore 2 o 3, l'applicazione dei criteri sopra indicati porterebbe a giudicare conformi (o "NON non conformi") anche risultati ben superiori al limite. E' dunque auspicabile che l'autorità competente, ove fissi un VLE per la concentrazione di odore, definisca anche la **regola decisionale** (incluso il valore U o il metodo per stimarlo).
- E' ancora oggetto di discussione se nella EN 13725 futura dovrà essere definita un'incertezza di misura "target". In caso affermativo, questo valore potrebbe essere adottato dalle autorità competenti per stabilire le regole decisionali di conformità a VLE.

Grazie

Andrea N. Rossi
a.rossi@olfattometria.com

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