

UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA

Programa de doctorado: Biociencias y ciencias agroalimentarias

Título de la tesis (español e inglés):

Evaluación del impacto odorífero en el tratamiento de residuos orgánicos.

Evaluation of the odoriferous impact derived from the treatment of organic waste.

Director/Directores:

María de los Ángeles Martín Santos

José Ángel Siles López

María del Carmen Gutiérrez Martín

Autor de la tesis:

Manuel Toledo Padrón

Fecha de depósito tesis en el Idep: 25 de octubre de 2018

TITULO: *EVALUACIÓN DEL IMPACTO ODORÍFERO EN EL TRATAMIENTO
DE RESIDUOS ORGÁNICOS*

AUTOR: *Manuel Toledo Padrón*

© Edita: UCOPress. 2018
Campus de Rabanales
Ctra. Nacional IV, Km. 396 A
14071 Córdoba

[https://www.uco.es/ucopress/index.php/es/
ucopress@uco.es](https://www.uco.es/ucopress/index.php/es/ucopress@uco.es)



UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA
FACULTAD DE CIENCIAS
Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química

*“Evaluación del impacto odorífero en el tratamiento de
residuos orgánicos”*

*“Evaluation of the odoriferous impact derived from the
treatment of organic waste”*

Tesis Doctoral presentada por

Manuel Toledo Padrón

Noviembre de 2018



TÍTULO DE LA TESIS: "EVALUACIÓN DEL IMPACTO ODORÍFERO EN EL TRATAMIENTO DE RESIDUOS ORGÁNICOS"

DOCTORANDO: MANUEL TOLEDO PADRÓN

INFORME RAZONADO DE LOS DIRECTORES DE LA TESIS

(se hará mención a la evolución y desarrollo de la tesis, así como a trabajos y publicaciones derivados de la misma).

El doctorando D. Manuel Toledo Padrón, tomó contacto por primera vez con el Área de Ingeniería Química de la Universidad de Córdoba en el Master de Control de Procesos Industriales, en el cual era alumno. No solo realizó el Trabajo Fin de Master en una de nuestras líneas de investigación con excelente calificación, sino que disfrutó para ello de una Beca de Colaboración del Ministerio. Viene participando desde el curso 2015-2016, en calidad de Colaborador Honorario, con gran interés y dedicación en las tareas propias del grupo de investigación. Durante este periodo ha desarrollado sus cualidades personales y laborales tanto de forma individual como con el equipo de trabajo con el que diariamente ha compartido éxitos y sin sabores de la investigación. Ha mostrado muy buenas cualidades tanto en investigación como en tareas docentes ya que ha colaborado intensamente en la impartición de prácticas de laboratorio a alumnos de Grado, así como divulgación de la ciencia entre los alumnos de Bachillerato, con gran habilidad.

Desde su comienzo, abordó las etapas de: recopilación de información bibliográfica, toma de datos de laboratorio, discusión de los resultados y redacción de los informes correspondientes. En resumen las actividades propias de un investigador.

Todos los artículos incluidos en su Tesis Doctoral tienen un eje común, la evaluación del impacto odorífero en el almacenamiento, gestión y tratamiento de residuos orgánicos. La calidad de los artículos está contrastada con los indicios de calidad – índice de impacto, posición de la revista dentro de las diferentes categorías – situándose todos ellos dentro del primer cuartil en las revistas del SCI. En la actualidad, cuatro de ellos se encuentran ya publicados y los dos restantes en fase de revisión, como se detalla a continuación:

- Toledo, M., Gutiérrez, M.C., Siles, J.A., Martín, M.A., 2018. **Full-scale composting of sewage sludge and market waste: Stability monitoring and odor dispersion modeling.** Environmental Research, 167, 739–750. <https://doi.org/10.1016/J.ENVRES.2018.09.001> (JCR Impact factor 2017: 4.732; Rank (Environmental Sciences): 24/241; Quartile: Q1).
- Toledo, M., Siles, J.A., Gutiérrez, M.C., Martín, M.A., 2018. **Monitoring of the composting process of different agroindustrial waste: Influence of the operational variables on the odorous impact.** Waste Management. 76, 266–

274. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2018.03.042> (JCR Impact factor 2017: 4.723; Rank (Environmental Science): 25/242; Quartile: Q1).
- Toledo, M., Gutiérrez, M.C., Siles, J.A., García-Olmo, J., Martín, M.A., 2018. **Chemometric analysis and NIR spectroscopy to evaluate odorous impact during the composting of different raw materials.** Journal of Cleaner Production. 167, 154–162. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.08.163> (JCR Impact factor 2017: 5.651; Rank (Environmental Science): 21/242; Quartile: Q1).
 - Toledo, M., Márquez, P., Siles, J.A., Chica, A.F., Martín, M.A. **Co-composting process of sewage sludge and eggplant waste at laboratory scale: Monitoring of physico-chemical, respirometric and olfactometric variables.** Resources, Conservation & Recycling (JCR Impact factor 2017: 5.120; Rank (Environmental Science): 25/242; Quartile: Q1) (*Under Review*).
 - Toledo, M., Guillot, J.M., Siles, J.A., Martín, M.A. **Study of permeability and adsorption effects of volatile sulfur compounds through Nalophan sampling bags.** Journal of Hazardous Materials (JCR Impact factor 2017: 6.434; Rank (Environmental Science): 13/242; Quartile: Q1) (*Under Review*).
 - Toledo, M., Gutiérrez, M.C., Siles, J.A., Martín M.A. **Odor mapping of an urban waste management plant: Chemometric approach and correlation between physico-chemical, respirometric and olfactometric variables.** Journal of Cleaner Production (JCR Impact factor 2017: 5.651; Rank (Environmental Science): 21/242; Quartile: Q1) (*Under Review*).

Además de los artículos anteriormente citados, el doctorando ha realizado y participado en otros trabajos científicos, que han concluido en la publicación de otros 4 artículos científicos, todos ellos recogidos en revistas del JCR especializadas en los temas expuestos y nuevamente relacionados con el tratamiento y gestión de residuos sólidos y líquidos.

- Gil, A., Toledo, M., Siles, J.A., Martín, M.A., 2018. **Multivariate analysis and biodegradability test to evaluate different organic wastes for biological treatments: Anaerobic co-digestion and co-composting.** Waste Management. 78, 819–828. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2018.06.052> (JCR Impact factor 2017: 4.723; Rank (Environmental Science): 25/242; Quartile: Q1).
- Robledo-Mahón, T., Martín, M.A., Gutiérrez, M.C., Toledo, M., González, I., Aranda, E., Chica, A.F., Calvo, C. **Full-scale study of sewage sludge composting under semi-permeable film: Relationships between microbiological activities and physico-chemical variables.** Waste Management (JCR Impact factor 2017: 4.723; Rank (Environmental Science): 25/242; Quartile: Q1) (*Under Review*).
- Reyes, J., Gutiérrez, M.C., Toledo, M., Vera, L., Siles, J.A., Martín, M.A. **Environmental performance of an industrial biofilter: Relationship between photochemical oxidation and odorous impacts.** Journal of Environmental Management (JCR Impact factor 2017: 4.005; Rank (Environmental Science): 47/242; Quartile: Q1) (*Under Review*).
- Gil, A., Siles, J.A., Toledo, M., Martín, M.A. **Effect of microwave pretreatment on centrifuged and floated sewage sludge derived from WWTP.** Renewable Energy (JCR Impact factor 2017: 4.900; Rank (Green and Sustainable Science and Technology): 7/33; Quartile: Q1) (*Under Review*).

Todos estos artículos han podido realizarse gracias a la financiación del proyecto CTQ2014-60050R, del Ministerio de Economía y Competitividad y la Beca FPI código BES-2015-071929. El doctorando también está participando en el equipo

de trabajo de otro proyecto del Ministerio de Economía y Competitividad (CTM2017-88723-R).

- Referencia: CTQ2014-60050R. Título: Impacto de las emisiones odoríferas de plantas de gestión de residuos. Evaluación y mejora. Entidad financiadora: MINECO. Convocatoria: 2014. Investigador principal: M^a Ángeles Martín Santos. Entidad de afiliación: Universidad de Córdoba. Fecha de inicio: 01/01/2015. Finalización: 31/12/2017. Cuantía: 166.980,00 €. Tipo de participación: Investigador.
- Referencia: CTM2017-88723-R. Título: Cuantificación rápida de compuestos orgánicos volátiles, fundamentalmente olorosos, emitidos por residuos orgánicos. Entidad financiadora: MINECO. Convocatoria: 2018. Investigador principal: M^a Ángeles Martín Santos y José Ángel Siles López. Entidad de afiliación: Universidad de Córdoba. Fecha de inicio: 2018. Finalización: 2021. Cuantía: 231.110,00 €. Tipo de participación: Investigador.

Adicionalmente, el doctorando ha participado en los siguientes contratos Universidad-empresa realizados a ex profeso para el estudio del tratamiento de los residuos y subproductos empleados en su Tesis Doctoral, así como en investigaciones paralelas desarrolladas por el grupo.

- Evaluación de posibles sustancias residuales como co-sustratos de fango de EDAR mediante digestión anaerobia autosostenida termófila. Empresa: ABENGOA WATER. Investigador principal: M^a Ángeles Martín Santos. Entidad de afiliación: Universidad de Córdoba. Fecha de inicio: 2015. Finalización: 2016. Cuantía: 72.600,00 €.
- Estudio del Compostaje de lodos de EDAR en la planta de EIDER en Guadix. Empresa: EIDER SL. Investigador principal: Arturo F. Chica Pérez. Entidad de afiliación: Universidad de Córdoba. Fecha de inicio: 06/2017. Finalización: 09/2017. Cuantía: 1.100,00 €.

El doctorando ha realizado una estancia en Alès (Francia) que le ha permitido la realización de la Tesis en la modalidad de Doctorado Internacional y una adicional en Leipzig (Alemania).

- **Ecole des Mines (Alès, Francia), Laboratory of Industrial Environment Engineering, (abril-julio 2017):** Investigación centrada en la evaluación de los efectos de permeabilidad y adsorción de diversos compuestos de azufre volátiles a través de las bolsas de muestreo de Nalophan®.
- **Centre for Environmental Research – UFZ (Leipzig, Alemania), Department Monitoring and Exploration Technologies, (abril-julio 2018):** Investigación centrada en la optimización de un sistema de extracción gas-líquido pulverizado (SLGE) con un prototipo de nebulizador metálico.

El desarrollo de los distintos estadios de los que ha estado compuesta la investigación, ha estado acompañado de ocho **comunicaciones a congresos** (6 orales y 2 posters), tanto en congresos nacionales como internacionales, relacionadas directamente con el trabajo de la Tesis o con la gestión y tratamiento de residuos sólidos y líquidos.

En conclusión, dada la trayectoria del doctorando, los directores informamos muy favorablemente la labor realizada.

Por todo ello, se autoriza la presentación de la Tesis Doctoral.

Córdoba, a 22 de octubre de 2018.

Firma de los directores



Fdo.: Dra. María de los Ángeles Martín Santos



Fdo.: Dr. José Ángel Siles López



Fdo: Dra. María del Carmen Gutiérrez Martín

*Evaluación del impacto odorífero en el tratamiento de residuos
orgánicos*

LOS DIRECTORES,



Fdo.: Dra. María de los Ángeles Martín Santos
Catedrática de Universidad. Departamento de
Química Inorgánica e Ingeniería Química, Área
de Ingeniería Química, de la Universidad de
Córdoba



Fdo.: Dr. José Ángel Siles López
Profesor Titular de Universidad.
Departamento de Química Inorgánica e
Ingeniería Química, Área de Ingeniería
Química, de la Universidad de Córdoba



Fdo.: Dra. María del Carmen Gutiérrez Martín
Contratada Juan de la Cierva-Formación del
Departamento de Ingeniería Química, de la
Universidad de Málaga

Trabajo presentado para aspirar al grado de Doctor por la Universidad de Córdoba

EL DOCTORANDO,



Fdo.: Manuel Toledo Padrón
Ingeniero por la Universidad de Las Palmas
de Gran Canaria



UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA
FACULTAD DE CIENCIAS
Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química

Los Doctores: María de los Ángeles Martín Santos, Catedrática de Universidad, José Ángel Siles López, Profesor Titular de Universidad, y María del Carmen Gutiérrez Martín, Contratada Juan de la Cierva-Formación,

CERTIFICAN:

Que la Tesis Doctoral: *“Evaluación del impacto odorífero en el tratamiento de residuos orgánicos”* se ha realizado bajo nuestra dirección en los laboratorios de este Departamento por el Ingeniero D. Manuel Toledo Padrón y reúne los requisitos vigentes, por lo que autorizamos su presentación y posterior defensa pública.

Córdoba, 23 de octubre de 2018.

Fdo.: Prof. Dra. María de los Ángeles Martín Santos

Fdo.: Prof. Dr. José Ángel Siles López

Fdo.: Dra. María del Carmen Gutiérrez Martín



UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA
FACULTAD DE CIENCIAS
Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química

Dr. Isidoro García García, Director del Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química, de la Universidad de Córdoba,

CERTIFICA:

Que la Tesis Doctoral titulada *“Evaluación del impacto odorífero en el tratamiento de residuos orgánicos”* se ha realizado en el Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química de la Universidad de Córdoba, por el Ingeniero D. Manuel Toledo Padrón y reúne los requisitos vigentes, por lo que autoriza su presentación y posterior defensa pública.

Córdoba, 23 de octubre de 2018.

Isidoro García

Fdo.: Prof. Dr. Isidoro García García

Mediante la defensa de esta Memoria, se pretende optar a la obtención del Doctorado Internacional, habida cuenta que el Doctorando reúne los requisitos exigidos para tal mención:

1. Se cuenta con los informes favorables de dos doctores pertenecientes a Instituciones de reconocido prestigio de países diferentes al país en el que se ha realizado la estancia.
2. En el Tribunal que ha de evaluar la Tesis Doctoral, existe un miembro de un Centro de Enseñanza Superior o de Investigación de otro país.
3. Parte de la defensa de la Tesis Doctoral se realizará en la lengua oficial de otro país.
4. El doctorando ha realizado una estancia de investigación de tres meses de duración en el Laboratory of Industrial Environment Engineering (Ecole des Mines d'Alès, Francia), gracias a la concesión de una ayuda para estancias en el extranjero asociada a una beca de Formación del Personal Investigador del Ministerio de Economía y Competitividad del Gobierno de España (BES-2015-071929).
5. La Tesis consta de tres artículos aceptados definitivamente en revistas con índice de impacto.

Agradecimientos / Acknowledgements

Quisiera mostrar mi más sincero agradecimiento a las siguientes personas que, por medio de su dirección, sabiduría, consejos, ayuda, compañerismo, alegría, complicidad, esfuerzo, sentido común, sinceridad, experiencia, optimismo, comprensión y voluntad, han participado de forma activa a que el presente trabajo pudiera llevarse a cabo:

A mis directores

Dña. M^a Ángeles Martín Santos, D. José Ángel Siles López y Dña. María del Carmen Gutiérrez Martín por la confianza depositada en mí para la realización de este trabajo, así como por vuestra dedicación, esfuerzo, paciencia e inestimable ayuda en todo momento. Siempre he tenido presente que durante toda esta etapa era importante nutrirme de todos los conocimientos que me habéis transmitido y de una forma u otra, creo que lo he conseguido. En especial a ti, *M^a Ángeles*, que me has hecho crecer como investigador, profesional y por supuesto, como persona. Gracias *José* porque has sido un pilar fundamental en el desarrollo de esta Tesis Doctoral y por los buenos consejos que me has brindado, los cuales me han enriquecido profesional y personalmente. A ti *Mary*, que desde el primer momento he sentido tu apoyo incondicional para impulsar esta línea de investigación y que sin tu ayuda no hubiera sido posible.

A mi familia

Quiero aprovechar esta oportunidad para agradecer a mi madre, *Lidia Esther*, su cariño, paciencia, enseñanzas y apoyo; todo lo que soy y espero ser te lo debo a ti. A mi hermano, *Abraham*, al que le agradezco su apoyo incondicional y su cariño. Del mismo modo, a mi abuela, *María del Carmen*, y mis abuelos, *José Antonio* y *Momo*, por ser unas personas tan especiales en mi vida. A mi pareja, *Vicente*, por compartir su vida conmigo y por su apoyo, cariño y comprensión durante este tiempo.

A mis compañeros y amigos

Agradezco a todos los miembros del Área de Ingeniería Química por hacerme sentir como en casa desde el principio. Debo agradecer todas las horas, días, semanas, meses y años que he vivido con mis compañeros de andadura profesional. En especial a *Aida “La flor del campo”, Javier Reyes, Javier Hungría y Pedro*, porque más que compañeros sois amigos y habéis sido fundamentales en los momentos difíciles de la investigación para poder seguir adelante. La palabra agradecimiento se queda como un “pocito” para ti, *Inma*, porque has sido como una madre, amiga y confidente. Eres una gran persona, y quien te tiene, tiene un tesoro y yo tengo la suerte de tenerte. Y por supuesto a ti, *Marisa*, por esos muestreos inolvidables con hamaca y sombrilla, por tu ayuda incondicional en el laboratorio y por todos los buenos momentos que me has hecho pasar. Mi obligado agradecimiento a todas las personas que han participado en esta Tesis como panelistas cualificados en olfatometría dinámica, por su trabajo desinteresado y no remunerado, que ha sido esencial para el desarrollo de esta investigación.

Special thanks should be given to *Jean-Michel Guillot* for his help during my research stay in the Laboratory of Industrial Environment Engineering (Ecole des Mines d'Alès, France). I am also grateful to others colleagues for their kindness, especially to *Luc*.

Finalmente, el desarrollo de esta Tesis Doctoral no hubiese sido posible sin la colaboración y ayuda de:

- El Ministerio de Economía y de Competitividad (MINECO) por la financiación del proyecto CTQ2014-60050-R, el proyecto CTM2017-88723-R y la beca FPI BES-2015-071929.
- La empresa SADECO-Saneamientos de Córdoba S.A. por tener siempre la puerta abierta y darme la posibilidad de evaluar la Planta de Gestión de Residuos Urbanos de Córdoba.
- La empresa Biomasa del Guadalquivir S.L. por permitir el muestreo en la planta de compostaje e interés en el desarrollo de esta investigación.

“La ciencia, muchacho, está hecha de errores, pero de errores útiles de cometer, pues poco a poco, conducen a la verdad.”

Julio Verne

ÍNDICE / INDEX



	Página / Page
RESUMEN / SUMMARY	1
INTRODUCCIÓN / INTRODUCTION	9
1. Generación y gestión de residuos	9
1.1. Tipos de residuos: Clasificación	12
1.2. Ciclo de vida de los residuos	14
1.3. Economía circular y regla de las 3Rs	16
1.4. Consecuencias de la generación de residuos: Impacto ambiental, económico, social y sanitario	19
2. Compostaje y co-compostaje de residuos orgánicos	21
2.1. Materias primas	23
2.2. Sistemas de compostaje	25
2.3. Etapas del proceso de compostaje	27
2.4. Seguimiento del proceso de compostaje	29
3. Generación de olores en la gestión y tratamiento de residuos orgánicos	32
3.1. Conceptos generales: El olor	32
3.2. Olores derivados del tratamiento de residuos orgánicos	37
4. Normativa actual sobre el seguimiento y cuantificación de olores	41

5. Análisis olfatométrico como herramienta para el estudio de los niveles de emisión e inmisión	46
5.1. Fases de un estudio olfatométrico	47
5.1.1. Fase I: Identificación y plan de muestreo	48
5.1.2. Fase II: Toma de muestras y análisis en el laboratorio	49
5.1.3. Fase III: Cálculo de las emisiones de olor	56
5.1.4. Fase IV: Cálculo de los niveles de inmisión en el entorno.	
Modelización de la dispersión	56
6. Técnicas de cuantificación de olores: GC-MS, e-nose y NIRs	59
7. Herramientas estadísticas en la evaluación y predicción de olor	62
8. Bibliografía	65
OBJETIVOS / OBJECTIVES	79
MATERIALES Y MÉTODOS / MATERIALS AND METHODS	83
1. Consideraciones generales	83
2. Emplazamiento y distribución de las plantas de tratamiento	84
2.1. Planta de Gestión de Residuos Urbanos de Córdoba	84
2.2. Planta de compostaje “Biomasa del Guadalquivir”	85
3. Toma de muestras	86
3.1. Muestras sólidas	86
3.2. Muestras líquidas	87

3.3. Muestras gaseosas	87
3.3.1. Campana de muestreo ventilada (Ventilated Sampling Hood)	87
3.3.2. Standard Sampling Device (CSD30)	88
3.3.3. Bolsas de muestreo de Nalophan®	89
3.4. Identificación de las muestras	90
4. Análisis de las muestras	90
4.1. Caracterización físico-química de las muestras sólidas y líquidas	90
5. Instrumentación singular utilizada en el desarrollo de la Tesis Doctoral	91
5.1. Vasos Dewar	91
5.2. Respirómetro estático en fase líquida	93
5.3. Respirómetro dinámico en fase sólida	97
5.4. Cromatografía de gases (GC)	99
5.5. Olfatometría dinámica	101
5.6. Espectroscopía NIR	103
6. Análisis quimiométrico	105
6.1. Análisis de Componentes Principales (ACP)	105
6.2. Regresión multivariante	106
7. Bibliografía	109

BLOQUE I / SECTION I

EMISIONES OLOSAS GENERADAS EN EL PROCESO DE COMPOSTAJE A ESCALA DE LABORATORIO: EVALUACIÓN Y ÁMBITO NORMATIVO

I. Resumen del Bloque 111

I.1. Breve descripción del artículo: “*Study of permeability and adsorption effects of volatile sulfur compounds through Nalophan® sampling bags*” 113

I.1.1. Study of permeability and adsorption effects of volatile sulfur compounds through Nalophan® sampling bags 115

I.2. Breve descripción del artículo: “*Co-composting process of eggplant and sewage sludge at laboratory scale: Monitoring of physico-chemical, respirometric and olfactometric variables*” 137

I.2.1. Co-composting process of eggplant and sewage sludge at laboratory scale: Monitoring of physico-chemical, respirometric and olfactometric variables 139

BLOQUE II / SECTION II

SEGUIMIENTO DEL PROCESO DE COMPOSTAJE A ESCALA PILOTO: NUEVAS TÉCNICAS PARA EL SEGUIMIENTO DE OLORES

II. Resumen del Bloque 167

II.1. Breve descripción del artículo: “*Monitoring of the composting process of different agroindustrial waste: Influence of the operational variables on the odorous impact*” 169

II.1.1. Monitoring of the composting process of different agroindustrial waste: Influence of the operational variables on the odorous impact	171
II.2. Breve descripción del artículo: “ <i>Chemometric analysis and NIR spectroscopy to evaluate odorous impact during the composting of different raw materials</i> ”	197
II.2.1. Chemometric analysis and NIR spectroscopy to evaluate odorous impact during the composting of different raw materials	199
BLOQUE III / SECTION III	
TRATAMIENTO DE RESIDUOS A ESCALA INDUSTRIAL: EMISIÓN E INMISIÓN DE OLOR	
III. Resumen del Bloque	221
III.1. Breve descripción del artículo: “ <i>Odor mapping of an urban waste management plant: Chemometric approach and correlation between physico-chemical, respirometric and olfactometric variables</i> ”	223
III.1.1. Odor mapping of an urban waste management plant: Chemometric approach and correlation between physico-chemical, respirometric and olfactometric variables	225
III.2. Breve descripción del artículo: “ <i>Full-scale composting of sewage sludge and market waste: Stability monitoring and odor dispersion modeling</i> ”	255
III.2.1. Full-scale composting of sewage sludge and market waste: Stability monitoring and odor dispersion modeling	257

CONCLUSIONES / CONCLUSIONS	291
NOMENCLATURA / NOMENCLATURE	299
PRODUCCIÓN CIENTÍFICA DE LA TESIS DOCTORAL / SCIENTIFIC PRODUCTION OF THE PhD THESIS	307

RESUMEN / SUMMARY



El aumento progresivo de la población, la industrialización y el consumismo son los factores principales por los que ha incrementado la generación de residuos en los últimos años, requiriendo de una gestión integral para proteger la salud pública y el medio ambiente. La gestión y tratamiento adecuado de los residuos sólidos urbanos constituye, actualmente, un problema clave en materia de sostenibilidad, ya que es necesario dar solución a un problema ambiental, económico, social y sanitario, evitando la clásica deposición en vertederos. Sin embargo, el tratamiento de residuos orgánicos incrementa la contaminación por olores desagradables. Dichas emisiones han de ser evaluadas, cualitativa y cuantitativamente, con el propósito de minimizarlas.

Actualmente se utilizan diversas herramientas y dispositivos de muestreo que permiten, según las normativas aplicables en el seguimiento de olores (EN 13725 y VDI 3880), llevar a cabo la evaluación de los procesos que generan malos olores y cuantificar las emisiones para dar una magnitud real de cuánto olor emite un foco emisor. Para analizar los compuestos olorosos, en focos emisores, la olfatometría dinámica se ha establecido como una técnica sensorial adecuada que cuantifica la concentración de olor de una muestra olorosa (ou_E/m^3). Sin embargo, los materiales utilizados en el almacenamiento de las muestras gaseosas pueden no ser estancos para ciertos compuestos olorosos. En este sentido, y en colaboración con el Laboratory of Industrial Environment Engineering (Ecole des Mines d'Alès, Francia), se ha realizado un estudio de los efectos de permeabilidad y adsorción de diversos compuestos de azufre volátiles a través de las bolsas de muestreo de Nalophan®. El sulfuro de hidrógeno (H_2S), metilmercaptano (metil-SH) y disulfuro de carbono (CS_2) son los que presentan una menor retención en el interior de las bolsas debido a su tamaño y estructura molecular, lo cual ha derivado en una pérdida global del 10% a las 30 h de almacenamiento y del 25% a las 95 h. Además, las válvulas necesarias para la recolección de muestras han dado lugar a pequeñas pérdidas de compuestos por adsorción.

Con objeto de profundizar en las emisiones de olor generadas durante el tratamiento de residuos orgánicos, se han llevado a cabo estudios a escala de laboratorio, piloto e industrial de distintas materias residuales.

A escala de laboratorio se ha realizado el seguimiento del proceso de co-compostaje en vasos Dewar de lodo de depuradora de aguas residuales municipales con distintas proporciones de residuo del cultivo de la planta de berenjena, insertando como novedad unas conducciones verticales de PVC perforadas para favorecer las condiciones aerobias del proceso. El pico de olor generado durante la etapa hidrolítica del proceso de compostaje se ha minimizado con una mayor proporción de residuos de berenjena en la mezcla con los lodos. Asimismo, la estabilidad del compost obtenido al final del proceso, demuestra la viabilidad de la tecnología para valorizar ambas materias residuales, al igual que la concentración de fósforo arroja mejores resultados, en cuanto a calidad del producto final, que el lodo compostado individualmente. Se ha demostrado que la reducción de la concentración de sólidos volátiles ha sido la principal causa en la emisión de compuestos olorosos durante el proceso, de forma más significativa que la eliminación de compuestos nitrogenados.

A escala piloto se ha evaluado el proceso de compostaje en un respirómetro dinámico y, dado que las condiciones operacionales están más controladas que en una instalación industrial, se han realizado estudios con diversas materias residuales (lodo de depuradora, cáscara de naranja, residuo de la manufactura del pescado, residuo del extrusionado de fresa y fracción orgánica de residuos sólidos urbanos) evaluando, mediante la aplicación de herramientas estadísticas avanzadas, la importancia de las variables del proceso sobre el impacto oloroso. En este sentido, un análisis de componentes principales de la matriz de datos obtenida ha permitido clasificar los sustratos por su origen, siendo el índice respirométrico dinámico (proporcional a la velocidad de consumo de oxígeno en la biodegradación) y la tasa de emisión de olor las variables más influyentes. Otra de las herramientas estadísticas aplicada es la regresión multivariante, demostrando ser una técnica adecuada en la predicción de concentración y/o tasa de emisión de olores. La regresión multivariante

ha sido una herramienta a partir de la cual se han evaluado las variables operacionales más influyentes en la generación de olores. Además, se han determinado los grupos funcionales, asociados a los compuestos presentes en las materias residuales mediante la aplicación de la novedosa tecnología NIR, encontrándose una clara relación entre estas y las emisiones de olor generadas durante el tratamiento.

A escala industrial, se ha elaborado un mapa global de olor de una planta de tratamiento de residuos sólidos urbanos de Córdoba capital, en el que se han identificado los puntos críticos de emisión de olor y las variables más influyentes en su generación. En este sentido, la recepción de basura orgánica y de lodos de depuradora (procedentes de la planta de tratamiento de aguas residuales “La Golondrina”) son los puntos críticos más olorosos, con tasas de emisión de 14,57 y 2,41 ouE/s·m², respectivamente. Además, considerando la variabilidad de puntos críticos en la planta, y tras realizar un estudio global de ellas, las variables respirométricas, la concentración de nitrógeno y el tiempo de residencia de los materiales residuales han destacado como las más influyentes en el impacto oloroso.

Finalmente, también se ha estimado dicho impacto oloroso en una planta de compostaje que gestiona lodos de depuradora (pretratado y sin pretratar) y residuos de mercado mediante compostaje en pilas, en términos de concentración de inmisión, con el propósito de evaluar la generación y posterior dispersión de las emisiones olorosas en las zonas colindantes. A partir de un modelo de dispersión Gaussiano de pluma se han obtenido los perfiles de inmisión en función de la distancia de la planta considerando la orografía, condiciones meteorológicas y atmosféricas más desfavorables. La concentración de inmisión máxima observada no ha superado en ningún caso los límites establecidos en el borrador del Anteproyecto de ley contra la contaminación odorífera de Cataluña de 3 ou/m³, con una estabilidad atmosférica neutra y una velocidad del viento de 2,6 m/s. Además, el seguimiento del proceso de compostaje a partir de las variables tradicionales ha demostrado que las emisiones olorosas derivadas de la planta de tratamiento y gestión de residuos sólidos orgánicos

mediante compostaje están nuevamente relacionadas con la volatilización de nitrógeno y la eliminación de los sólidos volátiles.

Los novedosos resultados obtenidos en los trabajos de investigación que componen esta Tesis Doctoral suponen un avance científico significativo en términos de cuantificación y determinación de emisiones olorosas derivadas del tratamiento de residuos. La aplicación de las nuevas herramientas utilizadas en este trabajo podrían contribuir a mitigar el impacto oloroso que genera la gestión y tratamiento de residuos, un proceso que a día de hoy se considera indispensable y que trata de dar una nueva vida a los millones de toneladas de materia orgánica que cada día genera el ser humano.

The progressive increase in population, industrialization and consumerism are the main factors leading to the enhancement of waste generation during the last years, which requires integrated management to protect public health and environment. The adequate management and treatment of urban solid waste is nowadays a major issue in terms of sustainability, leading to the necessity of solving an environmental, economic, social and sanitary problem by avoiding classical landfilling. Nevertheless, the treatment of organic waste promotes pollution by the generation of unpleasant odor. The emission of odor should be evaluated qualitative and quantitatively with the aim of achieving its minimization.

Several sampling tools and devices are currently being used in accordance with the legislation on odor monitoring (EN 13725 and VDI 3880) to evaluate those processes that generate unpleasant odor and to quantify their emission by providing a real magnitude on how much odor an emission source generates. Dynamic olfactometry has been established as an adequate sensorial technique to analyze the odor concentration in an odorous sample (ou_E/m^3). However, the materials used for storing gaseous samples might not be watertight for certain odorous compounds. In this context, and in collaboration with the Laboratory of Industrial Environment Engineering (Ecole des Mines d'Alès, France), a study of the permeability and sorption effects of several volatile sulfur compounds stored in sampling Nalophan® bags was carried out. Hydrogen sulfide (H_2S), methyl mercaptan (methyl-SH) and carbon disulfide (CS_2) showed the lowest retention inside the sampling bags due to their molecular size and structure, which led to global loss of 10% after 30 h of storage time and 25% at 95 h. Furthermore, the valves necessary to store gaseous samples led to small loss due to sorption processes.

With the aim of deepening in odorous emissions derived from the treatment of organic waste, several research studies of different residual substrates were carried out at laboratory, pilot plant and industrial scales.

The monitoring process of co-composting sewage sludge from wastewater treatment at different mixing proportions with eggplant waste was carried out in Dewar vessels at laboratory scale. As a novel aspect, vertical and perforated PVC pipes were inserted in the vessels to favor aerobic conditions inside the substrates being composted. The odor peak generated during the hydrolytic stage of composting was minimized by increasing the proportion of eggplant waste in the mixture with sewage sludge. Likewise, the stability of the final product demonstrates the feasibility of co-composting to valorize both residual substrates simultaneously. Furthermore, the concentration of phosphorus was higher in the final compost than the value obtained when sewage sludge was composted individually. The reduction of the concentration of volatile solids was found to be the main cause of odor emission, being more influential than the removal of nitrogenous compounds.

On the other hand, the composting process was also evaluated in a dynamic respirometer at pilot plant scale. As the operational conditions were more controlled than at industrial scale, several studies were carried out with several residual substrates (sewage sludge, orange peel, fish waste, strawberry extrudate and organic fraction of municipal solid waste) to evaluate the importance of the process variables on the odorous impact through advanced statistical tools. In this sense, a principal components analysis applied to the data matrix obtained allowed classifying residual substrates by origin, with the dynamic respirometric index (proportional to the oxygen consumption rate during biodegradation) and the odor emission rate being the most influential variables. Another statistical tool used was multivariate regression, which has been demonstrated to be an adequate technique to predict odor concentration and/or emission rate. Multivariate regression was used to evaluate the most influential operational variables in odor generation. In addition, the functional groups associated to the compounds contained in the residual substrates were determined by the innovative NIR technology. A relationship between functional groups and odor emission generated during waste treatment was identified.

At industrial scale, a global odor map of a solid waste plant that treats residues generated in the city of Cordoba was elaborated. Such a map identified the critical odor emission points and the most influential variables in its generation. Reception of organic waste and sewage sludge derived from the wastewater treatment plant “La Golondrina” were found to be the most critical points in terms of odor generation, with odor emission rates up to 14.57 and 2.41 $\text{ou}_E/\text{s}\cdot\text{m}^2$, respectively. Furthermore, after considering the variability of critical points inside the plant and having carried out a global analysis, respirometric variables, nitrogen concentration and residence time of residual substrates were identified as the most influential variables on the odorous impact.

Finally, the odorous impact derived from a plant that manages sewage sludge (raw and pre-treated) and market waste through composting in piles was estimated in terms of immision concentration, with the aim of evaluating the generation and subsequent dispersion of odorous emissions in neighboring areas. By applying a plume Gaussian dispersion model, the immision profiles as a function of distance were obtained considering orography and the most unfavorable weather and atmospheric conditions. The maximal immision concentration did not exceed the threshold established by the draft law against odorous pollution in Cataluña ($3 \text{ ou}/\text{m}^3$), at neutral atmospheric stability and wind speed of 2.6 m/s. In addition, monitoring composing process through traditional variables demonstrated again that odorous emissions derived from the treatment and management of organic solid waste are related to nitrogen volatilization and volatile solids removal.

The innovative results reported in the research studies included in this Doctoral Thesis have led to an important scientific advance in terms of quantification and determination of odorous emissions derived from waste treatment. The application of new tools developed in this Thesis might contribute to mitigate the odorous impact derived from waste management and treatment, which is considered essential in current societies and tries to take the advantage of millions of tons of organic waste generated by human beings every day.

INTRODUCCIÓN / INTRODUCTION



1. Generación y gestión de residuos

El crecimiento de la población en núcleos urbanos, el consumismo, la industrialización y el aumento progresivo del nivel de vida han provocado un incremento en la generación de residuos. Cada día se genera una mayor demanda de recursos naturales, renovables y no renovables, que aumenta la cantidad y diversidad de residuos generados, haciendo más complejo su tratamiento. Las actividades que el ser humano realiza son de muy diversa índole y naturaleza, y en función de éstas se generan diferentes tipos de residuos que variarán en composición, estado, peligrosidad, etc. En función de estas características, el transporte, tratamiento, gestión y almacenamiento de los distintos residuos variarán, dando lugar a la creación de toda una serie de infraestructuras y mecanismos de gestión con el fin de evitar cualquier deterioro ambiental (INSHT 1054, 2015). De acuerdo con la Directiva 2008/98/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 19 de noviembre de 2008, existe la necesidad de proteger el medio ambiente y la salud humana mediante la prevención o la reducción de los impactos adversos de la generación y gestión de los residuos, la reducción de los impactos globales del uso de los recursos y la mejora de la eficacia de dicho uso.

En España se generan elevadas cantidades de Residuos Sólidos Urbanos (RSU), en torno a 1,3 kg por habitante y día (INE, 2014), cuya deposición en vertedero provoca importantes impactos medioambientales, tales como la generación de olores desagradables, gases de efecto invernadero (GEI) o lixiviados de elevada carga contaminante. Según los datos recogidos por la Eurostat (2015) (Figura 1.1), la cantidad de residuos municipales generados por habitante se ha mantenido en la Unión Europea entre 1995 y 2015 (477 kg por habitante y año en 2015 frente a 473 en 1995), aunque el comportamiento por países es bastante dispar. En España, la cantidad de residuos en 2015 alcanzó el valor de 434 kg por habitante. Concretamente, Andalucía ha registrado una ratio de 489 kg por habitante (1,34 kg por habitante y día). Por este motivo, las normativas y las leyes han avanzado notablemente en los últimos años respecto a esta problemática, siendo cada vez más exigentes en

cuanto al tratamiento y valorización de estos residuos y, por lo tanto, impulsando el sector empresarial ligado a su gestión y mejorando la calidad del medio ambiente, el bienestar social y la salud humana.

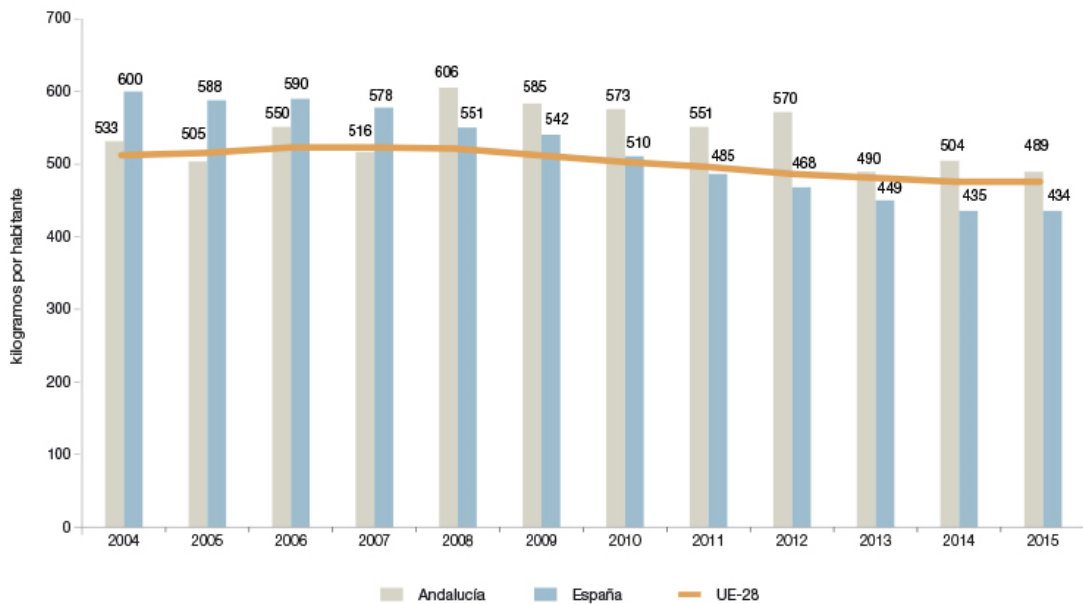


Figura 1.1. Generación de residuos municipales por habitante (Eurostat, 2015).

En este contexto, la problemática asociada a una mala gestión de los residuos urbanos, desde el punto de vista de la salud humana, y del impacto ambiental ha motivado la regulación intensiva de dicha gestión a través de directivas europeas, leyes y decretos nacionales, planes nacionales y autonómicos y demás reglamentaciones que se describen en apartados sucesivos.

En el año 2015 la cantidad de residuos de competencia municipal recogidos en España fue de 22,2 millones de toneladas. De éstos, 18,3 millones correspondieron a residuos mezclados y 3,9 millones a residuos de recogida separada (Figura 1.2). En términos per cápita, en España se recogieron 478,3 kilogramos de residuos por persona y año, un 4,2% más que en 2014 (MAPAMA, 2014 y 2015).

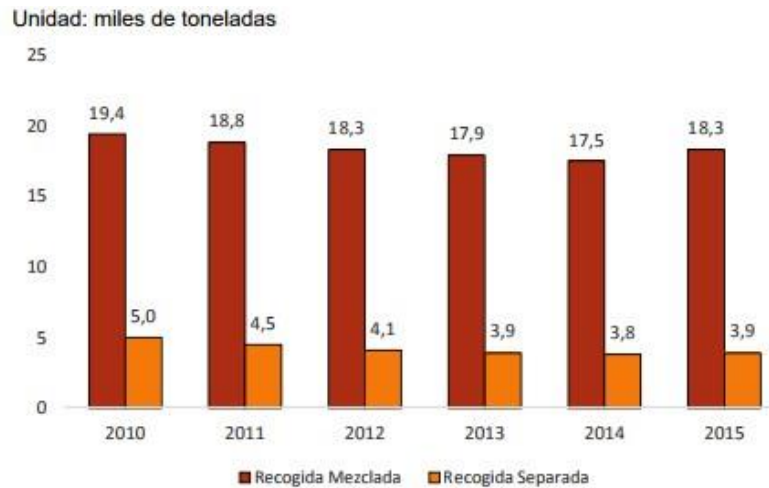


Figura 1.2. Recogida de residuos urbanos en España entre los años 2010 y 2015

(MAPAMA, 2015).

Atendiendo a la recogida de residuos por comunidades autónomas (Tabla 1.1), Andalucía fue la comunidad donde se recogió la mayor cantidad de residuos mezclados (3.732,9 miles de toneladas), y con un total de 4,2 millones de toneladas considerando la recogida selectiva de residuos segregados en origen, como el vidrio, el papel, cartón y los envases mixtos.

Tabla 1.1. Recogida de residuos urbanos por tipología de residuo y comunidad autónoma

(MAPAMA, 2015).

Año 2015
Unidad: miles de toneladas

	Residuos mezclados	Vidrio	Papel y cartón	Envases mixtos	Total ¹ residuos
Total nacional²	18.305,3	755,6	1.009,0	592,4	22.198,0
Andalucía	3.732,9	95,1	100,8	80,2	4.236,1
Aragón	457,7	17,7	22,4	16,3	565,5
Asturias, Principado de	404,2	33,2	56,3	10,5	542,3
Baleares, Illes	766,7	31,8	40,2	18,8	904,5
Canarias	1.145,0	33,2	31,5	17,0	1.264,1
Cantabria	260,5	11,0	9,6	5,3	310,8
Castilla y León	931,2	40,8	43,4	21,1	1.067,5
Castilla - La Mancha	862,9	20,6	24,4	18,6	938,8
Cataluña	2.377,3	158,9	298,1	129,5	3.555,2
Comunitat Valenciana	1.910,8	80,9	54,0	42,2	2.188,0
Extremadura	409,8	8,0	40,2	10,8	498,0
Galicia	1.493,4	39,7	32,6	22,1	1.695,9
Madrid, Comunidad de	1.979,5	78,4	86,5	123,5	2.328,8
Murcia, Región de	600,7	23,5	13,8	13,5	680,1
Navarra, Comunidad Foral de	161,6	15,9	26,1	20,1	296,3
País Vasco	668,2	58,9	117,9	38,2	946,2
Rioja, La	106,1	7,5	7,6	4,7	126,9

¹ El total de residuos incorpora los demás residuos de recogida separada.

² Dentro del total se incluyen los datos relativos a las ciudades autónomas de Ceuta y Melilla, que no se publican para preservar el secreto estadístico.

1.1. Tipos de residuos: Clasificación

Los residuos sólidos orgánicos constituyen cerca del 70% del volumen total de desechos generados, y por ello es primordial la búsqueda de una salida integral que contribuya al manejo adecuado, potenciando los productos finales de estos procesos, y minimizando un gran número de impactos ambientales que conlleven a la sostenibilidad de los recursos naturales. Los residuos orgánicos se hacen presentes en todos los ámbitos de la vida moderna, tanto en la basura común de los hogares y comunidades, como en las industrias que trabajan con materias primas naturales. En la basura común, las sobras de la alimentación, como restos de frutas y verduras, legumbres y otros alimentos, así como restos vegetales: poda de jardín, hojas o flores secas, son los más destacados. En cuanto a la industria, los grandes productores de residuos orgánicos son la agricultura y ganadería, la agroindustria y la industria alimentaria; tanto en áreas urbanas como rurales. Los residuos, en este caso, pueden ser sólidos o líquidos, dependiendo de la actividad, y también se pueden reciclar de forma limpia y eficiente (MAPAMA, 2013).

Dentro de la gestión global de los residuos generados, es fundamental su clasificación. Existen distintas clasificaciones, en función de su origen, composición, peligrosidad, etc. De todas ellas, la provista por la Ley 22/2011 de 28 de julio de residuos y suelos contaminados es la más interesante con el objeto de una mejor gestión posterior de los mismos (Tabla 1.1.1).

Tabla 1.1.1. Tipología de los residuos según la Ley 22/2011.

Tipología	Generación
Residuos domésticos	Generados en los hogares como consecuencia de las actividades domésticas.
Residuos comerciales	Generados por la actividad propia del comercio, al por mayor y al por menor, de los servicios de restauración y bares, de las oficinas y de los mercados, así como del resto del sector servicios.
Residuos industriales	Resultantes de los procesos de fabricación, de transformación, de utilización, de consumo, de limpieza o de mantenimiento generados por la actividad industrial, excluidas las emisiones a la atmósfera reguladas en la Ley 34/2007, de 15 de noviembre.
Residuo peligroso	Residuo que presenta una o varias de las características peligrosas enumeradas en el anexo III de dicha Ley, y aquél que pueda aprobar el Gobierno de conformidad con lo establecido en la normativa europea o en los convenios internacionales de los que España sea parte, así como los recipientes y envases que los hayan contenido.

La clasificación anterior se complementa mediante lo establecido en el R.D. 1481/01, que regula la eliminación de los diferentes tipos de residuos mediante su depósito en vertedero (Tabla 1.1.2).

Tabla 1.1.2. Tipología de los residuos según el R.D.1481/01.

Tipología	Generación
Residuo inerte	Residuos sólidos o pastosos que una vez depositados en vertedero no experimentan transformaciones físico-químicas o biológicas significativas.
Residuo no peligroso	Residuos que no se encuentran catalogados como peligrosos, por no presentar características de peligrosidad.
Residuo biodegradable	Residuo biodegradable de jardines y parques, residuos alimenticios y de cocina procedentes de hogares, restaurantes, servicios de restauración colectiva y establecimientos de venta al por menor; así como, residuos comparables procedentes de plantas de procesado de alimentos.

A esta clasificación hay que añadir el listado de residuos según el Catálogo Europeo de Residuos (CER, aprobado por la Decisión 2000/532/CE, de la Comisión, de 3 de mayo, modificada por las Decisiones de la Comisión; Decisión 2001/118/CE, de 16 de enero, Decisión 2001/119/CE, de 22 de enero, y por la Decisión del Consejo Decisión 2001/573/CE, de 23 de julio). Este catálogo es una relación armonizada de residuos que se revisa periódicamente. Los diferentes tipos de residuos de la lista se clasifican mediante códigos de seis cifras, y de cuatro y dos cifras para los subcapítulos y capítulos respectivamente. Los capítulos y subcapítulos definen los tipos de actividades que generan los residuos.

1.2. Ciclo de vida de los residuos

Entre los distintos planes de gestión y manejo integral de los residuos, se presentan diferentes procesos y subprocesos que de forma global pueden ser observados en la siguiente Figura 1.2.1.

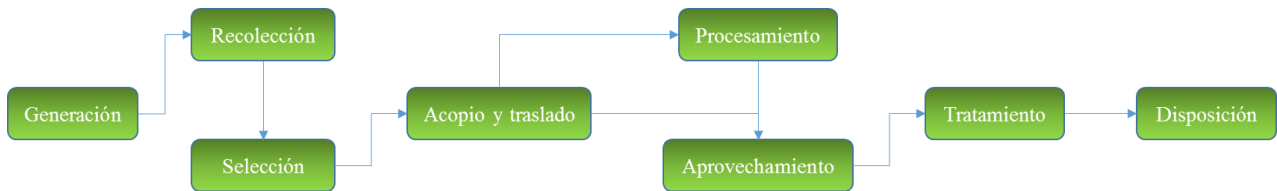


Figura 1.2.1. Ciclo de manejo integral de residuos (elaboración propia).

Como se ha evidenciado, el ciclo de vida de los residuos, está constituido por una serie de etapas que abarcan desde la generación, transporte y almacenaje, hasta la disposición final de éstos. El conocimiento de este ciclo permite determinar los momentos en los que se puede actuar correctamente en el manejo y gestión de los residuos, y ayuda además a tomar conciencia sobre la responsabilidad ciudadana. Como concepto general, el ciclo de vida de los residuos puede ser dividido en los siguientes puntos (Cotton y col., 1998):

- **Generación:** Es la primera etapa del ciclo de vida de los residuos y está estrechamente relacionada con el grado de conciencia de los ciudadanos y las características socioeconómicas de la población.
- **Transporte y recolección:** En esta etapa los residuos son retirados de la vía mediante la recogida manual o mecanizada y transportados hacia las plantas de clasificación o hacia los vertederos de disposición final.
- **Clasificación:** Los residuos útiles como fuente de materia prima son clasificados según su composición, incluyendo además la separación selectiva de los residuos según su naturaleza y/o su destino final.
- **Reutilización:** Es el uso que se le puede dar a algunos residuos antes de confinarlos en la etapa de almacenamiento, logrando alargar su ciclo de vida y el ahorro de materiales.
- **Almacenamiento:** Es una etapa muy importante, ya que dependiendo de cómo se depositen los residuos podrán ser utilizados o no como materia prima en la etapa de reciclaje.

- **Tratamiento:** Consiste en la transformación de los residuos orgánicos e inorgánicos en instalaciones destinadas a este fin y con la tecnología apropiada, en base al volumen de producción y a la demanda de estos una vez transformados.
- **Reciclaje:** Es el aprovechamiento de los RSU como materia prima y su incorporación nuevamente a los ciclos tecnológicos de la industria. Incluye, además, el tratamiento que reciben algunos desechos orgánicos al ser reutilizados como alimento animal.
- **Disposición final:** Es el confinamiento y encapsulamiento de los RSU inservibles y peligrosos, para evitar el contacto eventual de estos residuos con el exterior, principalmente con los organismos vivos. La disposición final de los residuos se realiza en los vertederos o rellenos sanitarios, de forma tal que no presenten riesgos para la salud pública ni para los componentes de los ecosistemas.

1.3. Economía circular y regla de las 3Rs

Hasta hace pocos años, la gestión de los residuos se ha centrado principalmente en su envío a vertedero para su almacenamiento o a plantas incineradoras. Sin embargo, esta solución no es sostenible por diversos motivos (Ambientum, 2018):

- Plantea serios riesgos para el medioambiente, los seres vivos y la salud de las personas.
- No reduce el consumo de recursos (materias primas y energía).
- No actúa sobre la causa (el modelo de consumo), sino solo sobre la consecuencia (la gestión de residuos).

La extracción de recursos, la producción, el consumo y el desecho de residuos forman parte de un modelo de producción y consumo que tiene forma lineal, es decir, se basan en conceptos habitualmente conocidos como “Producir, consumir y tirar”. Este modelo es altamente ineficiente e insostenible en el tiempo. Vivimos en un planeta finito en el que los insumos (combustibles, materiales) son limitados, frente a la demanda de una población creciente. Además, tanto los procesos

productivos como los residuos generados provocan con frecuencia un alto impacto en el medio ambiente y los seres vivos. La forma de combatir estos efectos podría ser cambiar el modelo actual de producción y consumo, pasando de un modelo de economía lineal a uno de economía circular.

La economía circular, a diferencia de la economía lineal, se basa en un proceso sostenible basado en el análisis del ciclo de vida, en el que se engloba el diseño, las materias primas, la producción, el procesado, el uso, la reutilización, el reprocesamiento y el reciclaje (Figura 1.3.1) (Hermoso, 2015). El modelo de producción de la economía circular aboga por utilizar la mayor parte de materiales biodegradables posibles en la fabricación de bienes de consumo, para que estos puedan volver a la naturaleza sin causar daños medioambientales al finalizar su vida útil. Sin embargo, cuando estos materiales no pueden ser reutilizados como materiales “eco-friendly”, se facilitará su reincorporación al ciclo de producción o se reciclarán de forma respetuosa con el medio ambiente.



Figura 1.3.1. Esquema del modelo de economía circular (ASA, 2017).

Para implementar el modelo de economía circular es necesario cambiar la mentalidad de empresas y consumidores. Por un lado, las empresas deben adoptar el diseño de productos según los principios de economía circular, utilizando los residuos como materias primas y reduciendo los productos no reutilizables.

Las principales características de la economía circular pueden resumirse en los siguientes puntos (EMF, 2017):

1. *Diseñar sin residuos.* Los residuos no existen cuando los componentes o materiales de un producto se diseñan considerando variables como cantidad, producción, distribución, consumo y disposición, de forma que puedan ser incorporados en un ciclo de reciclaje. Los materiales biológicos pueden valorizarse como abono o enmienda orgánica mediante compostaje. En cuanto a los materiales técnicos tales como polímeros, aleaciones y otros materiales artificiales, pueden ser diseñados para volver a utilizarse con un requerimiento mínimo de energía y máximo mantenimiento de la calidad.
2. *Aumentar la resiliencia por medio de la diversidad.* Los sistemas diversos con muchas conexiones y escalas son más resilientes a los impactos externos que los sistemas construidos simplemente para maximizar la eficiencia y el rendimiento.
3. *Uso de energía de fuentes renovables.* Los sistemas deberían tratar de funcionar fundamentalmente a partir de energía renovable, lo que sería posible por los valores reducidos de energía que precisa una economía circular restaurativa.
4. *Pensar en «sistemas».* La capacidad de comprender cómo influyen entre sí las partes dentro de un todo y la relación del todo con las partes resulta fundamental. Este hecho conduce a pensar que los elementos que forman parte de un sistema se han de considerar en relación con sus contextos medioambientales y sociales.
5. *Pensar en cascada.* Para los materiales biológicos la esencia de la creación de valor consiste en la oportunidad de extraer valor adicional de productos y materiales mediante su paso en cascada por otras aplicaciones.

Por otro lado, el papel de los consumidores también es clave para que el sistema circular sea sostenible y eficiente. Éstos deben utilizar los productos de manera responsable poniendo en práctica la regla de las 3 Rs (Figura 1.3.2): reducir, reutilizar y reciclar (EBR, 2015).



Figura 1.3.2. Regla de las 3 Rs (EBR, 2015).

Reducir implica prevenir la formación de residuos, modificando los modelos de producción y nuestros hábitos de consumo y adquiriendo productos responsablemente. **Reutilizar** significa volver a usar un producto para la misma función (reparándolo) o para otros usos alternativos, alargando así su vida útil. Por último, **Reciclar** permite aprovechar los distintos materiales de los residuos e introducirlos en los ciclos de producción como materias primas.

La regla de las 3 Rs es una regla jerárquica, es decir, las acciones están ordenadas según la prioridad que debemos darles:

- En primer lugar, reducir el consumo de recursos naturales, productos, etc.
- A continuación, reutilizar los productos.
- En último lugar, solo cuando no son posibles las dos acciones anteriores, reciclar.

1.4. Consecuencias de la generación de residuos: Impacto ambiental, económico, social y sanitario

La creciente generación de residuos derivados de la actividad humana constituye no solo un grave problema social y ambiental, sino también económico y sanitario, que se ha convertido en una cuestión de suma importancia hacia la que se están dirigiendo restrictivas políticas de intervención, información y gestión.

Entre otros, la generación de residuos puede provocar los siguientes impactos negativos (Junta de Andalucía, 2018):

- **Problemática ambiental**

- Sobreexplotación de recursos naturales
- Ocupación del espacio
- Deterioro del paisaje
- Contaminación del suelo, agua y atmósfera
- Mayor riesgo de incendios
- Emisión de compuestos orgánicos volátiles
- Alteración de los ciclos de vida de especies animales y vegetales
- Enfermedades o muerte en seres vivos
- Bioacumulación de sustancias en especies que pasan a los diversos eslabones de la cadena trófica
- Aumento de las emisiones de gases de efecto invernadero y potenciación del cambio climático

- **Problemática económica**

- Alta inversión en la gestión de los residuos
- Costes asociados a descontaminación y restauración de espacios
- Despilfarro de posibles materias primas no utilizadas
- Pérdida de valor económico del suelo

- **Problemática social**

- Deterioro del entorno
- Emisión de olores
- “Compra-venta” de residuos que convierten las regiones más pobres en vertederos

- **Problemática sanitaria**

- Proliferación de organismos transmisores de enfermedades en los lugares de acumulación de residuos
- Contaminación bacteriana

Entre las consecuencias mencionadas anteriormente, la generación de olores desagradables durante la recogida, transporte, almacenamiento y posterior tratamiento de los residuos provoca la sensibilización de la población, junto a una serie de problemas relacionados con la emisión e inmisión de olores cercanos a núcleos urbanos. Este hecho conlleva la necesidad de buscar alternativas y nuevas técnicas en la evaluación, cuantificación y minimización del impacto oloroso, motivando incluso un cambio significativo en el ámbito normativo y regulatorio.

2. Compostaje y co-compostaje de residuos orgánicos

La importancia del aprovechamiento de los residuos orgánicos empieza a adquirir una mayor dimensión por el acelerado crecimiento urbanístico y la necesidad de reutilizar materias primas desechadas. Ante la búsqueda de una solución a este problema, el compostaje ha recibido recientemente mucha atención como tecnología potencial para el tratamiento y valorización de dicho tipo de residuos sólidos.

El compostaje se define como un proceso biológico aerobio controlado, en el que intervienen numerosos y variados microorganismos (Figura 2.1). Requiere una humedad adecuada y sustratos orgánicos heterogéneos, parcialmente biodegradables, en estado sólido, e implica el paso por distintas etapas generando como productos finales de la degradación; agua, dióxido de carbono y materia orgánica estabilizada, higienizada y dispuesta para ser aplicada al suelo, sin que provoque fenómenos adversos, derivándose múltiples beneficios en cuanto a sus propiedades físicas, químicas y biológicas (García y col., 1990).



Figura 2.1. Esquema del proceso de compostaje (elaboración propia).

La transformación de la fracción orgánica de los residuos a través de técnicas de compostaje constituye un procedimiento adecuado de valorización de estos residuos, evitando los riesgos de contaminación que pueden provocar otras alternativas como la incineración y confinamiento en vertedero. Este proceso biooxidativo depende de diferentes factores relacionados con el tipo de sustrato, el índice de respiración o sus características físico-químicas. Por ello, la combinación de diferentes desechos orgánicos podría mejorar sinérgicamente el proceso de compostaje, lo que se conoce como co-compostaje (Kumar y col., 2010). El co-compostaje podría ser la mejor forma de gestionar diferentes desechos orgánicos simultáneamente, con los consiguientes beneficios ambientales. Algunas de las principales ventajas del co-compostaje son: la reducción en las emisiones de olores (Siles y col., 2016), la posibilidad de mezclar diferentes residuos generados en áreas cercanas o la adición de residuos altamente biodegradables para alcanzar una relación C/N óptima (Haug, 1993). Numerosos estudios experimentales han evaluado el comportamiento de diferentes materias primas, para proponer métodos de optimización y estrategias de control basados en las características de la mezcla de residuos (García-Gen y col., 2015; Álvarez y col., 2010). Sin embargo, las condiciones operativas óptimas con respecto al porcentaje de cada co-sustrato en la mezcla deben investigarse para cada caso específico (Callaghan y col., 2002). Por ejemplo, Chang y Hsu (2008)

demonstraron que la relación C/N es uno de los factores más importantes que afectan tanto al proceso de compostaje como a las propiedades del producto final.

El producto final del compostaje es un material parecido al humus del suelo, denominado compost, fácil de almacenar y transportar, que tiene un interesante valor agronómico, principalmente por su contenido en materia orgánica y en elementos fertilizantes, que puede utilizarse en distintas actividades agrícolas: frutales, viñas, cítricos, olivar, cultivos hortícolas, floricultura y jardinería, entre otros (Varnero y col., 2007). Además también se emplea para mejorar las propiedades de los suelos, ya que da cuerpo a las tierras ligeras, disgrega las compactas, evita la formación de costras y airea las raíces de las plantas, regulando la permeabilidad y el drenaje de los mismos (Muscolo y col., 2018). En consecuencia, más que un sistema de tratamiento de residuos, el compostaje puede ser contemplado como un procedimiento de obtención de un material útil a partir de una materia prima calificada como residuo.

Todo ello hace que el compostaje se plantee en la actualidad como una de las mejores alternativas para la gestión de residuos de naturaleza orgánica y biodegradable, incluidos los residuos sólidos urbanos.

2.1. Materias primas

Son muchos los materiales que, al poseer gran cantidad de materia orgánica, son biodegradables, lo que conlleva que pueden ser empleados en el proceso de compostaje:

- **Fracción orgánica de residuos sólidos urbanos (FORSU).** El elevado volumen de generación de estos residuos fomenta su utilización para producir compost, aunque el aprovechamiento de éstos mediante compostaje trae consigo el problema añadido de su recogida selectiva, lo cual resulta fundamental para la eficacia del proceso y la capacidad de tratamiento.

- **Lodos de depuradora (LEDAR).** Frecuentemente se utiliza esta materia prima compostable ya que la materia orgánica contenida en los lodos de depuradora compostados o frescos, que puede variar entre el 25 y 70% sobre materia seca, es la responsable directa de las mejoras de las propiedades físico-químicas de los suelos sobre los que se aplican; además de producir una mejora de su fertilidad y productividad (González y col., 2005). Actualmente, es necesaria la estabilización de dicha materia orgánica para su aplicación al suelo, conforme con lo establecido en la legislación vigente (Orden AAA/1072/2013, de 7 de junio, sobre utilización de lodos de depuración en el sector agrario y Real Decreto 506/2013, de 28 de junio, sobre productos fertilizantes).
- **Otros materiales utilizados:** Actualmente se emplean distintos materiales, no tan extendidos por generarse en puntos localizados de forma estacional y/o en menores cantidades, entre los que se pueden destacar:
 - **Restos de cosecha.** Son más empleados los restos vegetales jóvenes, por ser más ricos en nitrógeno. Entre los restos de cosecha pobres en nitrógeno destacan las malas hierbas, siegas de césped, hojas, restos de poda, etc. El principal inconveniente de estos residuos es su alto contenido en material lignocelulósico, el cuál es difícilmente degradado por los microorganismos, requiriéndose largos periodos de compostaje (Gutiérrez, 2014).
 - **Restos animales:** Residuos de matadero y estiércol animal, principalmente. Destaca el estiércol de vaca, aunque otros de gran interés son la gallinaza, conejina o sirle, estiércol de caballo, oveja y los purines de cerdo. Actualmente, la aplicación en suelos de abonos o enmiendas procedentes de restos animales está regulada por el Reglamento (CE) nº 1069/2009, sobre subproductos animales (Gutiérrez, 2014).
 - **Plantas y algas marinas:** Anualmente se recogen en las playas grandes cantidades de fanerógamas marinas, como *Posidonia oceánica*, que pueden emplearse como materia

prima para la fabricación de compost, ya que son ricas en N, P, C, oligoelementos y biocompuestos, cuyo aprovechamiento en agricultura, como fertilizante verde, puede ser de gran interés. También pueden emplearse numerosas especies de algas marinas, ricas en agentes antibacterianos, antifúngicos y fertilizantes para la fabricación de compost (Gutiérrez, 2014).

Cabe destacar que las materias primas deben presentar una serie de características previas para que se puedan utilizar para el compostaje (Tabla 2.1.1).

Tabla 2.1.1. Características deseables de las mezclas de las materias primas de partida (Negro y col., 2000).

Variable	Rango razonable	Rango adecuado
Relación C/N	20-40	25-30
Contenido en humedad	40-65%	50-60%
pH	5,5-9,0	6,5-8,5

2.2. Sistemas de compostaje

Los sistemas de compostaje tienen como finalidad facilitar el control y optimización de los parámetros operacionales, para obtener un producto final con la suficiente calidad, tanto desde el punto de vista sanitario como de su valor como fertilizante.

Los tiempos de residencia en planta, el espacio, el consumo energético requerido y la seguridad higiénica de la planta de tratamiento son factores decisivos en el diseño de estos sistemas de compostaje.

Existen muchos tipos de compostaje, desde el doméstico hasta sistemas de alta eficiencia, que tienen en común la ventaja de ser relativamente sencillos con respecto a otras tecnologías. Los

diferentes sistemas de compostaje de residuos pretenden conseguir en todos los casos una aireación y humectación óptimas del material compostable, así como alcanzar temperaturas termófilas para la higienización del mismo, si bien difieren en el grado de consecución de sus objetivos. Un aspecto que no hay que olvidar es la eliminación de los microorganismos patógenos durante el proceso, ya que muchos de los residuos a compostar pueden contenerlos, por lo que se considera un sistema efectivo aquél, que además de transformar toda la materia, la ha sometido durante un tiempo suficiente a las condiciones consideradas como letales para los citados microorganismos (Cerdeja y col., 2018). Si el compostaje es aeróbico y se realiza correctamente, las temperaturas que se alcanzan, junto con la competencia por los nutrientes, el antagonismo microbiano y los antibióticos producidos por algunos microorganismos favorecen la eliminación de la mayor parte de microorganismos patógenos presentes en el sustrato durante el proceso (Liang y col., 2003).

Los sistemas de compostaje se pueden clasificar en tres grupos:

- **Sistemas abiertos.** Es el sistema más generalizado. Se basa en la realización de pilas (agrupamiento de residuos en montones que generalmente adoptan forma triangular, con una altura recomendada menor de 2,7 metros, y sin limitación en cuanto a su longitud) con diferentes sistemas de aireación. Los materiales a compostar se han de apilar sin que se compriman excesivamente para permitir que el aire quede retenido en los poros. Los montones o pilas pueden ser aireados por volteo o tratarse de pilas estáticas aireadas, dependiendo de si se remueve la pila o la aireación se realiza mediante sistemas de aireación forzada desde su base. La frecuencia de los volteos depende del tipo de materiales a compostar, de la humedad y de la rapidez con la que se desee que se realice el proceso, siendo habitual realizar un volteo cada 6 - 10 días. Normalmente se realizan controles automáticos de temperatura, humedad y oxígeno para determinar el momento óptimo para efectuar el volteo.
- **Sistemas semi-cerrados.** También llamados de intermedia tecnología o medio coste, se pueden clasificar del siguiente modo dependiendo de los métodos de actuación:

- Sistema de pilas pasivamente aireadas, que se airean por ellas mismas mediante un método de succión natural (debido a la diferencia de temperatura interna y externa de la pila, lo que provoca la convección natural del aire).
- Sistema de pilas con aireación forzada, ventiladas mediante tuberías perforadas.
- **Sistemas cerrados.** Se basan en la utilización de un reactor o digestor. Los principales sistemas cerrados de compostaje son: en tambor, en túnel, en contenedor y en nave. Son sistemas que presentan costes de instalación superiores al de las pilas, pero con la ventaja de permitir un control total de las condiciones de operación necesarias, son más rápidos y requieren menos espacio para tratar el mismo volumen de residuos. Suelen disponer de un sistema de extracción del aire interior hacia el exterior, conducido y tratado en un biofiltro. Posteriormente, dado que el compost que se produce en el interior del reactor no suele alcanzar un estado de maduración adecuado, suele llevarse a cabo un proceso de maduración final en pilas, de poca duración.

2.3. Etapas del proceso de compostaje

El proceso de compostaje se puede dividir en cuatro etapas en función de la temperatura (Figura 2.3.1) (MITECO, 2008):

1. **Etapla mesófila:** Esta etapa comienza a temperatura ambiente y los microorganismos mesófilos se multiplican, hasta alcanzarse 40°C. La actividad hidrolítica es la predominante en la degradación de la materia orgánica fresca. Los actinomicetos (bacterias filamentosas) también aparecen, pero su desarrollo es mucho más lento, no siendo competencia para los microorganismos que coexisten con ellos, en tanto que existan disponibles altos niveles de nutrientes asimilables. Asimismo, se registran procesos de nitrificación y oxidación de compuestos reducidos de azufre, fósforo, etc.

2. **Etapa termófila:** A medida que aumenta la temperatura cesa la actividad mesófila (en torno a 60°C), mueren los hongos termófilos y comienzan a proliferar las bacterias formadoras de esporas y los actinomicetos. En esta etapa se pueden alcanzar hasta 80 °C de temperatura. Aunque la celulosa y la lignina se degradan poco, las ceras, proteínas y hemicelulosas sí lo hacen. Tras el consumo de los materiales fácilmente biodegradables, el calor que se genera no supera las pérdidas y la masa empieza a enfriarse, comenzando así la siguiente etapa. A esta fase también se le conoce como etapa de higienización, ya que a estas temperaturas se destruyen la mayoría de los microorganismos patógenos, por lo que es importante que toda la masa a compostar pase por ella.
3. **Etapa de enfriamiento:** Los hongos proliferan en la masa al descender la temperatura a valores iguales o inferiores a 40°C y, en este momento, comienza el ataque a materiales más resistentes, como la celulosa y lignina. La temperatura desciende a valores cercanos a la temperatura ambiente.
4. **Etapa de maduración:** Esta fase tiene lugar a temperatura ambiente. Apenas existe producción de calor y pérdida de peso y se producen complejas reacciones de policondensación y polimerización. En este momento se dice que el material es estable, por lo que se da por terminado el proceso de compostaje.

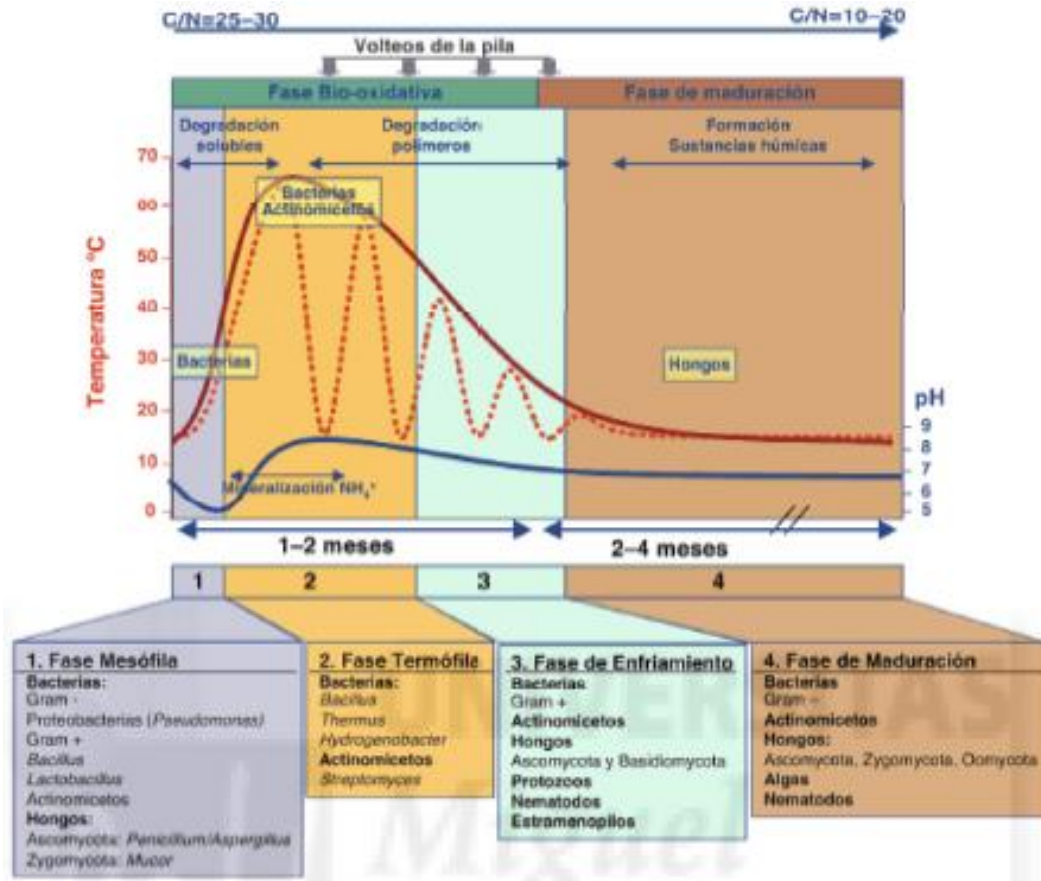


Figura 2.3.1. Etapas del proceso de compostaje (Casco y Bernat, 2008).

2.4. Seguimiento del proceso de compostaje

Para evaluar la calidad del compost existen ciertas variables relacionadas con su estabilidad y madurez que permiten predecir el grado de desarrollo del proceso y en qué etapa se encuentra (Bernal y col., 2009). Para determinar estas cualidades no existe un único método universal, debido a la diversidad de materiales y tecnologías que se pueden emplear en el proceso de compostaje (Benito y col., 2003; Ko y col., 2008; Chang y Chen, 2010). Sin embargo, existen un conjunto de variables físico-químicas, o variables tradicionales de análisis, que permiten hacer un seguimiento en sus distintas etapas:

- **Humedad:** El contenido en humedad decrece desde 55-60% a 35-40% en la fase activa de compostaje, manteniéndose cercano al 45% durante todo el proceso (Said-Pullicino y col.,

2007). Para que el compost final se pueda comercializar debe tener una humedad inferior al 40%, según el Real Decreto 506/2013.

- **Oxígeno:** Si se producen condiciones de falta de O₂ (anaerobias) durante el compostaje, además de ralentizar el proceso también se favorecen las emisiones de mal olor.
- **Temperatura:** Los cambios en la temperatura dependen del calor generado por la actividad microbiana y el balance energético de los procesos de conducción, convección y radiación, siendo un factor muy importante a considerar en el compostaje (Raut y col., 2008).
- **pH:** El pH es una variable fundamental que condiciona la actividad de los microorganismos debido a que afecta a la solubilidad y disponibilidad de nutrientes (Sundberg y col., 2013). El compostaje se caracteriza por una etapa inicial que transcurre a pH ácido debido a la presencia de ácidos orgánicos de cadena corta, muchos de los cuales son responsables de elevadas emisiones de olor (Wadud y col., 2012). Con posterioridad a dicha etapa, el pH tiende a aumentar debido a la degradación de compuestos de naturaleza ácida, en forma de ácidos orgánicos volátiles, y a la mineralización de compuestos nitrogenados hasta la forma de amoníaco (amonificación) y, por lo tanto, basificando el medio.
- **Conductividad eléctrica:** La conductividad eléctrica depende en gran medida de la salinidad presente en las materias primas de partida. A lo largo del proceso de compostaje, la conductividad eléctrica normalmente aumenta debido a la mineralización de la materia orgánica, hecho que produce un incremento en la concentración final de otros nutrientes. Sin embargo, si la humectación del material es excesiva, la conductividad tiende a disminuir a causa de los fenómenos de lixiviación. En cuanto al producto obtenido, el valor de dicha variable no debe ser superior a 2 mS/cm para no provocar toxicidad a las plantas cuando se utiliza en suelos agrícolas.

- **Materia orgánica (MO):** La cantidad mínima de MO depende del origen del compost que se va a aplicar (por ejemplo 35% en compost de estiércol o 40% en el vegetal), siendo indispensable conocer su estabilidad (López y col., 2010).
- **Relación C/N:** Se considera ideal para el compostaje una relación C/N entre 25-30, aunque depende de la materia prima utilizada (Maulini-Duran y col., 2014; Yang y col., 2015).
- **Concentración de nitrógeno y fósforo:** Varía mucho dependiendo del material orgánico a compostar y son elementos esenciales cuando el compost obtenido se utiliza como abono o enmienda orgánica, ya que en cantidades óptimas sirven de nutrientes para el metabolismo microbiano. Sin embargo, la pérdida de estos compuestos puede ocasionar graves problemas ambientales, como por ejemplo la generación de olores desagradables derivada de la emisión de compuestos nitrogenados en forma amoniacal durante el compostaje (Jiang y col., 2016; Awasthi y col., 2017).
- **Índices respirométricos:** Los índices respirométricos consisten en la medida del O₂ consumido o el CO₂ producido por los microorganismos heterótrofos aerobios que se encuentran en el compost, que en consecuencia son indicadores de la actividad microbológica de un material. Pueden utilizarse diversos índices respirométricos, obtenidos mediante diferentes técnicas, para determinar el nivel de actividad biológica en muestras de compost (Iannotti y col., 1993; Adani y col., 2001; Scaglia y col., 2007). El análisis de la actividad respirométrica de un residuo es un parámetro crucial para entender el comportamiento de los residuos en el medio ambiente y para decidir aspectos relacionados con su gestión, como son la definición de un tratamiento biológico adecuado y el conocimiento de la estabilidad del producto final.
- **Metales:** Al evaluar las características finales óptimas para un compost es difícil establecer niveles para el contenido en materia orgánica y nutrientes, ya que dependen marcadamente de las materias primas tratadas. En la mayoría de normativas o legislaciones, frecuentemente, se

establece el tipo de compost obtenido en función de la concentración de metales pesados, siendo poco exigentes en los parámetros más agronómicos. Específicamente, el Real Decreto 506/2013 establece los límites máximos y clasifica el compost en tres clases (A, B, C), según la concentración de los metales pesados que contengan. La concentración de metales pesados influye en muchos procesos ambientales y microbiológicos, siendo transferidos de muchas formas posibles. Entre los metales que suelen encontrarse a niveles elevados destacan el zinc, cobre, níquel, cadmio, plomo, cromo y mercurio (Smith, 2009).

3. Generación de olores en la gestión y tratamiento de residuos orgánicos

3.1. Conceptos generales: El olor

En términos generales, el **olor** se define como una propiedad organoléptica perceptible por el órgano olfativo cuando inspira determinadas sustancias volátiles, como es el caso de compuestos orgánicos volátiles (COVs), compuestos de azufre volátiles (CSVs), compuestos nitrogenados (amoníaco y derivados, por ejemplo) y otros compuestos volátiles (He y col., 2018; Schiavon y col., 2017). Los malos olores causados por actividades tales como explotaciones de ganado, actividades industriales, depuradoras de aguas residuales, vertederos de residuos (incluyendo compuestos orgánicos susceptibles de sufrir procesos de putrefacción), etc., se entienden como un tipo de contaminación ambiental grave debido a que los compuestos químicos asociados a dichos olores pueden ser tóxicos, provocar malestar social, molestias respiratorias, alteraciones psicológicas, etc.

La descarga a la atmósfera continua o discontinua de materias, sustancias o formas de energía procedentes, directa o indirectamente, de cualquier fuente susceptible de producir contaminación atmosférica, como es el caso del tratamiento de residuos orgánicos, se entiende como **emisión** (MITECO, 2018). Entre las distintas sustancias consideradas contaminantes atmosféricos, el Anexo I de la Ley 34/2007, de 15 de noviembre, de calidad del aire y protección de la atmósfera incluye una lista de contaminantes que se emiten directamente a la atmósfera, conocidos como contaminantes

primarios (CO, dióxido de azufre, óxido de nitrógeno, etc.), y los que se originan como consecuencia de reacciones químicas de estos contaminantes primarios al entrar en contacto con los constituyentes de la atmósfera, conocidos como contaminantes secundarios, siendo la formación de ozono la más importante.

Entre los **efectos** que pueden ocasionar se encuentran (ISTAS, 2010):

- i. *Daños a la salud de la población en general:* Se estima que la contaminación atmosférica ocasiona 310.000 muertes anuales en Europa, 14.000 de ellas en España. La contaminación atmosférica es responsable del incremento de los casos de cáncer, alergias, asma o enfermedades respiratorias.
- ii. *Formación de ozono troposférico:* Ocasiona daños en la salud de las personas, en especial a niños y ancianos, provocando lesiones en la piel, problemas respiratorios (asma, bronquitis, etc.) o quemaduras solares, entre otros.
- iii. *Lluvia ácida:* Consiste en la disminución del pH de las precipitaciones, pudiendo provocar, entre otros, graves daños a la vegetación, suelo y ríos. En este grupo de contaminantes se encuentran los óxidos de azufre, los óxidos de nitrógeno o el ácido clorhídrico.

A escala local, las emisiones procedentes de las actividades industriales inciden seriamente en el entorno de los núcleos de población, sumándose a los impactos derivados la contaminación procedente de otros focos de emisión, tales como el tráfico rodado o las calefacciones.

Los **principales tipos de emisión** que pueden producirse en una instalación generadora de olores pueden clasificarse en dos grupos (ISTAS, 2010):

1. *Emisiones puntuales:* Son aquellas que tienen una salida a la atmósfera localizada. Es decir, suelen proceder de un punto concreto por donde pasan a la atmósfera, como puede ser una chimenea. Al estar localizadas, estas emisiones son fácilmente controlables y medibles. Se

trata entonces de focos fijos cuando se hace referencia a aquellos puntos por donde salen las emisiones de una industria a la atmósfera.

2. *Emisiones difusas*: Son emisiones no localizadas (no salen por un foco puntual), y por ello son difíciles de controlar, como por ejemplo los vapores o emanaciones de gases ocasionados por fugas, derrames, manipulación de sustancias, etc., que antes de salir a la atmósfera se propagan por el interior de las instalaciones. Dentro de este tipo de emisiones se encuentran las *emisiones fugitivas*, más relacionadas con los escapes esquivos y de difícil identificación que liberan cantidades indefinidas de sustancias olorosas por la pérdida gradual de estanqueidad en los equipos o conductos de la instalación.

Por último, la **inmisión** se relaciona con la concentración de sustancias olorosas en el ambiente externo, causando impacto sensorial y generando olores que realmente se perciben por la población expuesta y que está íntimamente relacionada con la calidad del aire. Además, la forma en que se evalúa la respuesta humana a un olor depende de la propiedad sensorial particular que se está midiendo, incluyendo:

- **Concentración del olor**: Definida en la norma EN 13725 (2003), es el número de unidades de olor europeas por metro cúbico a presión atmosférica y 25°C (ou_E/m^3). En general, la concentración de olor es una unidad que se calcula a partir del número de veces que hay que diluir un gas para que pueda ser detectado por un grupo de personas seleccionadas o panel. El volumen de diluyente se reduce por un factor predeterminado y constante, creando una progresión geométrica de las diluciones, útil para describir la relación logarítmica entre la intensidad del olor y la concentración. Por ello, se calcula la media geométrica de los umbrales de olor individuales de cada panelista, siendo el umbral de olor la concentración de cualquier odorante a partir de la cual una persona es capaz de olerlo. Como se indica en la nota 1 del apartado 3.2 de la norma, «*La unidad de olor es una unidad difícil de definir, debido a que se*

relaciona con un efecto fisiológico al estímulo que causa. El estímulo, en este caso, puede ser una multitud de sustancias».

- **Intensidad de olor:** Es el grado o fuerza con la que se percibe la sensación de olor. Varios autores han tratado de hallar una relación entre la intensidad (I) y la concentración de olor (CO), la cual fue desarrollada por Stevens (1957) de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$I_{percibida} = k \cdot CO^n$$

donde k es una constante que depende del tipo de compuesto oloroso. Para olores, n varía entre aproximadamente 0,2 y 0,8, dependiendo de la sustancia olorosa.

- **Carácter o calidad del olor:** Es aquella propiedad que identifica un olor y lo diferencia de otros olores con la misma intensidad. La calidad de un olor se caracteriza mediante un método conocido como escalado multidimensional o perfilado. En este método, el olor se define por el grado de similitud a un conjunto de olores de referencia o el grado por el que se corresponde con una escala de varios términos descriptivos (Figura 3.1.1). El resultado de estos tests permite obtener lo que se denomina como “perfil del olor”.

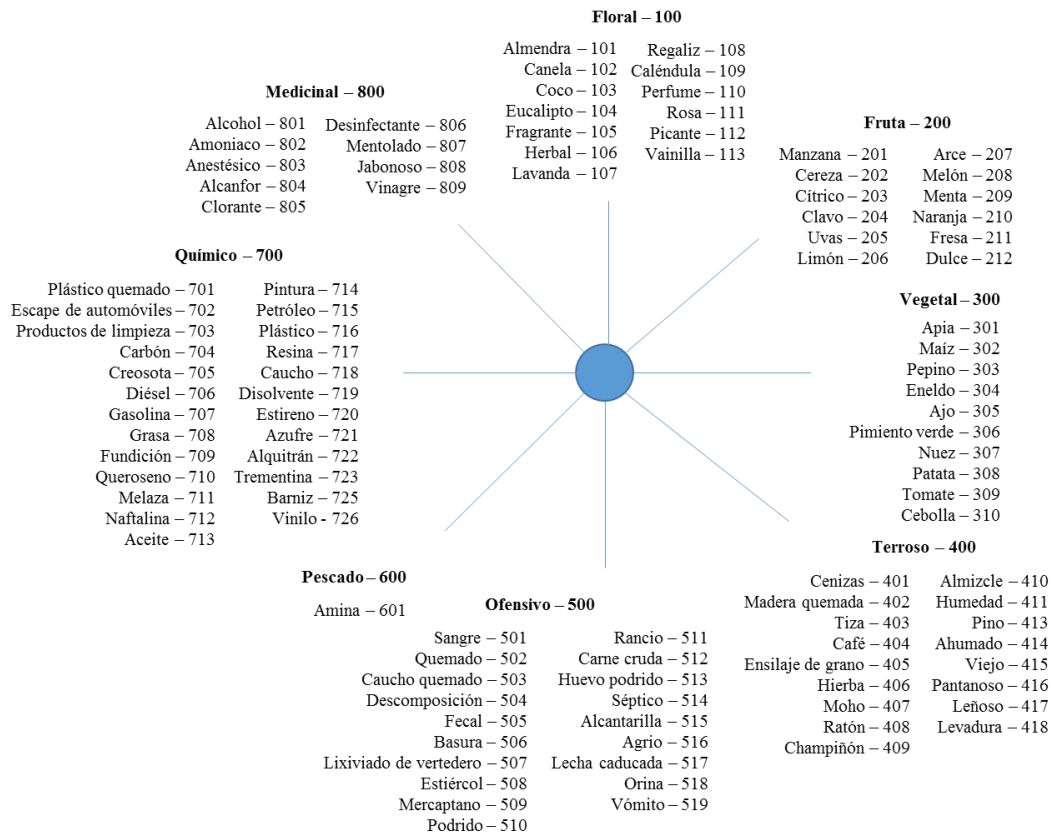


Figura 3.1.1. Rueda descriptora de olores (St. Croix Sensory, 2003).

- **Tono hedónico:** Es la propiedad de un olor relativa a su agrado o desagrado, es decir es un juicio de categoría del placer o no-placer relativo del olor. Cuando se evalúa el tono hedónico de un olor en un laboratorio en el contexto neutral de una presentación olfatométrica, el panel se expone a un estímulo controlado en términos de intensidad y duración. El grado de agrado o desagrado en este caso se determina siempre dependiendo de las experiencias personales y asociaciones emocionales de cada miembro del panel.

Los olores generados por diversas fuentes representan un problema medioambiental ya que van asociados a la emisión de compuestos volátiles y son el origen de numerosas quejas entre la población. Aún en el caso de que las sustancias olorosas emitidas no posean ningún efecto perjudicial para la salud pública, las molestias causadas por los malos olores pueden constituir un serio problema que necesita ser evaluado, investigado en sus causas y solucionado para responder a las quejas de la

sociedad. La generación de compuestos que producen olores desagradables es un resultado colateral y en algunos procesos industriales no deseado, como es el caso del tratamiento de residuos orgánicos.

3.2. Olores derivados del tratamiento de residuos orgánicos

La gestión y tratamiento de residuos orgánicos genera emisiones contaminantes a la atmósfera las cuales deben ser sometidas a procesos de control para evitar daños al ambiente. Algunas de estas emisiones pueden ser percibidas por las personas como olorosas, bien sea porque la sustancia en sí misma genere un olor, o porque lo haga al combinarse con otras sustancias. Este problema afecta a quienes trabajan en la planta de gestión de dichos residuos y, dependiendo de las condiciones atmosféricas, en mayor o menor medida, a la población cercana a la misma.

A pesar de las numerosas ventajas medioambientales que supone el tratamiento de residuos orgánicos, como la recuperación y el reciclaje de recursos, durante los procesos asociados al mismo se generan COVs que son los principales responsables, entre otros, de la gran cantidad de olores desagradables generados en este tipo de plantas de tratamiento de residuos. Estos olores se asocian principalmente con las emisiones de terpenos, alcoholes, cetonas, compuestos de azufre, aminas, amoníaco, etc. Los estudios de Eitzer (2005) y Staley y col. (2006) son particularmente relevantes en cuanto a la caracterización de las emisiones olorosas derivadas del tratamiento biológico de residuos orgánicos. En este sentido, Eitzer (2005) determinó los COVs que se generan en las emisiones de las plantas de compostaje de residuos municipales y su relación con el proceso, siendo la familia de cetonas y compuestos como el tolueno, xileno, trimetilbenceno y limoneno los más destacados. Por otro lado, Staley y col. (2006) evaluaron la emisión de COVs a partir de los procesos aeróbios de residuos sólidos municipales. Este estudio hizo hincapié en la contribución a las emisiones globales causada por la aireación forzada, siendo terpenos y cetonas los compuestos más abundantes durante el proceso. A escala piloto, Pagans y col. (2006) determinaron la influencia del tipo de residuos en la emisión total de COVs, comparando algunos residuos urbanos e industriales. Komilis y col. (2004)

evaluaron los principales COVs emitidos en el compostaje de desechos de jardín (principalmente terpenos, bencenos de alquilo, cetonas y alcanos), residuos de alimentos (sulfuros, ácidos y alcoholes), siendo la etapa de proceso en la que la emisión fue mayor la correspondiente a la etapa de mayor actividad microbiana (etapa hidrolítica y termófila). Finalmente, Goldstein (2002) sugirió los terpenos, alcoholes, aldehídos, ácidos grasos volátiles, amoníaco y diversos compuestos de sulfuro como los principales responsables del olor en las plantas de compostaje. En la Tabla 3.2.1 se muestra un resumen de los COVs más característicos y responsables de los olores generados en el tratamiento residuos orgánicos.

Tabla 3.2.1. COVs más comunes en el tratamiento de residuos orgánicos (Gallego y col., 2012).

Familia de compuestos generados	COV
Ácidos	Ácido acético
	Ácido hexanoico
Alcoholes	Etanol
	Isopropanol
	1-Metoxi-2-Propanol
	2-Butanol
Aldehídos	Acetaldehído
Cetonas	Metiletilcetona
Ésteres	Acetato de etilo
	Propionato de etilo
Hidrocarburos alifáticos	n-Decano
Hidrocarburos aromáticos	Tolueno
Terpenos	α -Pino
	β -Pino
	D-Limoneno
	β -Mirceno

Por otro lado, en el caso de producirse condiciones anaerobias durante el proceso de compostaje de los residuos, debido a una incompleta o insuficiente aireación, se pueden emitir compuestos de azufre de olor intenso, más conocidos como CSVs (D'Imporzano y col., 2008; Hort y col., 2009). El elemento azufre es el más potente y reconocido de los compuestos olorosos asociados con la descomposición de la materia orgánica. El azufre es un elemento relativamente abundante en muchas materias primas, como los residuos de alimentos, papel, yeso, estiércol y los biosólidos (Miller, 1993). Fundamentalmente, componentes de los aminoácidos como cistina y metionina, sirven como precursores de CSVs. Los compuestos de azufre más comunes debido a la mala oxigenación de los residuos a compostar son el ácido sulfhídrico (H_2S), metanotiol (CH_4S), mercaptanos (metil-SH, etil-SH, entre otros) y sulfuros orgánicos tales como el sulfuro de dimetilo (DMS) y disulfuro de dimetilo (DMDS). Asimismo, se han identificado limoneno y α -pineno como otros de los COVs más importantes en cuanto su relación con los olores que se detectan en plantas de compostaje.

- **H_2S :** Surge de la reducción de compuestos inorgánicos y es la forma de azufre que produce olor a huevo podrido. La presencia de este compuesto es un indicador de la descomposición anaerobia de materia orgánica (Haug, 1993).
- **Mercaptanos:** Son otro grupo de compuestos orgánicos volátiles de azufre que se caracterizan por un olor fuerte y detectable a bajas concentraciones (Haug, 1993). Son responsables de los olores relacionados con los aromas de ajo y cebolla. De los dos compuestos específicos más relacionados con el compostaje (etil-SH y metil-SH), el metil-SH se identifica con mayor facilidad durante el proceso con un olor característico a col podrida.
- **Sulfuros orgánicos:** Entre los CSVs se incluyen el DMDS, DMS y el disulfuro de carbono (CS_2). Estos compuestos tienen un fuerte olor y son detectables a bajas concentraciones. Se generan a partir de la degradación del azufre que contienen las proteínas y los productos “intermedios” (por ejemplo: metil-SH) (Miller, 1993). De estos sulfuros orgánicos, el DMDS

ha demostrado ser la principal fuente de olor de las instalaciones de tratamiento de residuos orgánicos (Goldstein, 2002).

Por otro lado, la descomposición de las proteínas y otras sustancias orgánicas genera una serie de compuestos de nitrógeno que son volátiles y olorosos. El amoníaco (NH_3) es, con diferencia, el más destacado e importante (Miller, 1993; Zhou y col., 2018). Siempre que el nitrógeno es abundante y la relación C/N es baja ($< 20/1$), se producen compuestos de nitrógeno olorosos. Además, a causa de los olores ofensivos, se pueden destacar dos grupos de compuestos de nitrógeno como son las aminas y los indoles.

- **NH₃:** El olor a amoníaco es familiar para la mayoría de las personas. Está presente en la mayoría de las plantas de tratamiento de residuos orgánicos, sobre todo las que manejan mezclas de materias primas que tienen un alto contenido en nitrógeno, tales como estiércol, biosólidos, pescado, césped, etc. Este compuesto inorgánico volátil procede de la reducción de nitrógeno tras la degradación de proteínas y/o urea. En general, el NH_3 se genera en altas concentraciones con relaciones C/N relativamente bajas y pH elevado. Con el aumento de la humedad y debido a que es soluble en agua en forma de ion amonio (NH_4^+) la emisión de nitrógeno se minimiza.
- **Aminas:** El olor característico de las aminas es conocido por el nombre común de dos compuestos olorosos derivados de proceso de compostaje: putresina y cadaverina. Ambos compuestos se producen en los tejidos animales en descomposición. Algunas otras aminas que pueden contribuir a producir olores desagradables son metilamina, etilamina y trimetilamina, las cuales tienden a difundir un olor que se describe a menudo como a pescado podrido.
- **Indoles:** Son un grupo de compuestos heterocíclicos de nitrógeno con una estructura molecular de anillo, con un átomo de nitrógeno en lugar de carbono. Dos compuestos típicos pertenecientes a este grupo son indol y escatol (3-metil-indol). Estos compuestos se producen

por la descomposición bacteriana de aminoácidos y proteínas (Sawyer y McCartney, 1978). Las bacterias en los intestinos de animales provocan la producción del indol y escatol, que generan el olor ofensivo de la materia fecal. Sin duda, estos compuestos contribuyen con un carácter negativo a la calidad general del olor cuando se acumulan durante el proceso de compostaje (Wilmink y Diener, 2001).

Es importante destacar que los olores se pueden producir durante las diferentes etapas del proceso de compostaje: recepción, transporte, procesamiento de la mezcla, compostaje, curado/maduración, o almacenamiento. Dependiendo del tipo de residuo compostado, grado de descomposición y etapa de compostaje se genera distinta marca o combinación de olores (Lasaridi y Stentiford, 1998). Por ello, la clasificación de las materias primas a partir del olor generado se ha convertido en todo un reto para identificar los focos de emisión y poder así actuar sobre el proceso.

4. Normativa actual sobre el seguimiento y cuantificación de olores

La contaminación atmosférica continúa siendo una amenaza significativa para la salud pública y el medio ambiente. Desde 1970, la contaminación atmosférica ha sido una de las preocupaciones principales en Europa, por lo que se ha desarrollado un amplio marco normativo sobre calidad del aire. La legislación europea en materia de contaminación atmosférica se centra en la Directiva 96/62/CE, del Consejo del 27 de septiembre de 1996, sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente, o directiva Marco, cuyo objetivo principal es:

- Definir y establecer objetivos de calidad del aire ambiente.
- Evaluar la calidad del aire ambiente.
- Disponer de información adecuada sobre la calidad del aire ambiente y divulgarla.
- Mantener una buena calidad del aire ambiente o mejorarla en los demás casos.

La Directiva marca como objetivo definir valores límite (nivel fijado en base a conocimientos científicos, con el fin de evitar, prevenir o reducir los efectos nocivos sobre la salud humana y el

medio ambiente en su conjunto) y umbrales de alerta (nivel a partir del cual una exposición de breve duración supone un riesgo para la salud humana), teniendo en cuenta los factores fijados en el Anexo II, para los contaminantes enumerados en la lista del Anexo I, siguiendo un calendario preestablecido. Esta evaluación es obligatoria en las aglomeraciones de más de 250.000 habitantes o en aquellas zonas donde las concentraciones estén cercanas a los valores límite. En marzo de 2001 se aprobó la Estrategia Temática Clean Air for Europe (CAFE) - Aire Limpio para Europa, mediante la Comunicación (COM (2001/245)). CAFE es un programa de análisis técnico y desarrollo de política ambiental bajo el Sexto Programa de Acción Ambiental. Se adoptó posteriormente la Estrategia Temática sobre la Contaminación Atmosférica el 21 de septiembre de 2005. Es relevante la Directiva 2004/107/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 15 de diciembre, relativa al arsénico, cadmio, mercurio, níquel e hidrocarburos aromáticos policíclicos en el aire ambiente. Estos contaminantes son agentes cancerígenos y no existe ningún umbral identificable de los efectos nocivos sobre la salud humana, por lo que la Directiva tiene por objeto aplicar el principio de que la exposición a esos contaminantes debe ser lo más baja posible.

La primera referencia de importancia en la legislación española se encuentra en la Ley 38/1972 de protección del ambiente atmosférico, que exige la adopción de medidas para mantener la calidad y pureza del aire, habilitando al Gobierno para determinar los niveles de inmisión, entendiendo como tales los límites máximos tolerables de presencia en la atmósfera de cada contaminante, aisladamente o asociado con otros, y posibilitando la adopción de niveles de emisión más estrictos que los de carácter general, cuando se estime que resultan directa y gravemente perjudicados personas o bienes, o se rebasen los niveles generales de inmisión. La norma encargada de trasponer la Directiva 96/62/CE al ordenamiento jurídico español es el Real Decreto 1073/2002, de 18 de octubre, sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente en relación con el dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, óxidos de nitrógeno, partículas, plomo, benceno y monóxido de carbono. Más concretamente traspone dos de sus directivas de desarrollo la 1999/30/CE y la 2000/69/CE. Otras

normativas de gran relevancia son la Directiva 96/61/CE del Consejo, de 24 de septiembre de 1996, relativa a la prevención y al control integrado de la contaminación (IPPC), así como, la Decisión de la Comisión de 17 de julio de 2000 relativa a la realización de un inventario europeo de emisiones contaminantes (EPER) con arreglo al artículo 15 de la Directiva 96/61/CE.

En cuanto a la **problemática específica de olores**, en los años 80 y 90 se empezaron a dar los primeros casos de estudios olfatométricos en algunas ciudades de Europa, con el fin de tratar molestias históricas generadas, mayormente, por destacadas industrias locales. La realización de estudios de impacto ambiental por olor, está sujeta a una serie de dificultades que pueden complicar la evaluación objetiva de dichas molestias. Por ejemplo, las molestias y, por lo tanto las quejas por malos olores procedentes de la población, no solo dependen de la concentración y duración de la exposición de los olores, sino también del tipo de olor percibido, de las características olfativas de cada persona, del entorno en el que se encuentra (agrícola-ganadero, industrial o urbano), de las actitudes particulares de cada individuo hacia la instalación responsable de los olores, antecedentes históricos, etc.

La relación entre el olor en el ambiente y las molestias en la población se presenta inequívocamente como un reto difícil de determinar. Por tanto, la normalización metodológica en la toma de muestra de olores, así como la analítica posterior, es condición indispensable como primer paso al establecimiento de un programa de control y seguimiento de emisiones potencialmente odoríferas. En este sentido, los países del continente europeo, que han desarrollado programas de seguimiento y cuantificación sobre esta materia, se basan en la norma EN-13725 (2003) “Calidad del aire. Determinación de olor por olfatometría dinámica”, para la realización de la toma de muestra de olores en emisión y su posterior análisis. El borrador de la IPPC H4 desarrollado y publicado por la Agencia de Medio Ambiente de Inglaterra y Gales en colaboración con la Agencia de Protección Medioambiental de Escocia (SEPA) y el Servicio de Medio Ambiente de Irlanda del Norte, contempla la utilización de la norma europea EN-13725 (2003). Para la realización de medidas de concentración

de olor en inmisión, Alemania utiliza la norma VDI 3940 (2006) “Determination of odorants in ambient air by field inspections” y la norma VDI 3880 (2011) “Olfactometry – Static sampling” referida al muestreo representativo de las condiciones de emisión y molestia odorante. Por otra parte, para la medición y detección de molestias por parte de los vecinos de instalaciones potencialmente generadoras de olores, que son quienes se ven afectados desde el punto de vista de su calidad de vida, existen también herramientas internacionalmente aceptadas, como es el caso de la guía alemana VDI 3883 (2003) “Effects And Assessment Of Odours - Psychometric Assessment Of Odour Annoyance - Questionnaires”.

En España, la comunidad autónoma catalana ha redactado un borrador de anteproyecto de ley sobre la contaminación odorífera, donde hace referencia a la norma UNE-EN 13725 para la realización de estudios olfatométricos. Dicho borrador describe aspectos tan importantes como la metodología a seguir en la toma de muestra, condiciones de transporte de las muestras al laboratorio, análisis de la concentración de olor u otros aspectos. Teniendo en cuenta estos antecedentes, la realización de estudios de impacto ambiental por olores debería fundamentarse en estas dos normas técnicas.

Hasta la elaboración del Anteproyecto de Ley del Departamento de Medio Ambiente de la Generalitat de Cataluña, la normativa existente en España en cuanto a contaminación odorífera ha sido inexistente, hasta el punto de que la única normativa que se ha venido aplicando, cuando el caso lo ha requerido, ha sido el Reglamento de Actividades Molestas Insalubres y Peligrosas, de 1961 (RAMINP) aprobado en el Decreto 2414/1961, que aún con posterioridad a la Ley 34/2007, de 15 de noviembre, de calidad del aire y protección de la atmósfera, mantiene su vigencia en aquellas comunidades (Hernaiz, 2010) y ciudades autónomas que no tengan normativa aprobada en la materia, en tanto no se dicte dicha normativa, tal y como establece dicha Ley. Durante los cinco últimos años, los proyectos de construcción de estaciones depuradoras de aguas residuales, dentro del capítulo de control de la generación y del tratamiento de olores, hacen referencia explícita a las medidas

olfatómicas, especificando los valores de inmisión objetivo en términos de unidades Europeas de olor por metro cúbico (uOE/m³), que fija el ya citado Borrador de anteproyecto de Ley contra la contaminación odorífera emitido por la Direcció General de Qualitat Ambiental de Medi Ambient de la Generalitat de Catalunya (2005).

A nivel internacional, países con un desarrollo industrial anterior al español han sufrido el problema adelantado en el tiempo, por lo que existe amplia legislación internacional en este campo (Tabla 4.1).

Tabla 4.1. Principales normas a nivel Internacional sobre Regulación Legal relativa a Olores.

País	Regulación relativa a olores
Canadá (Quebec)	Existe una “Ley de calidad del aire“, desde 1980, en ella se fija un nivel de olor en las instalaciones que no debe superar las 120 unidades de olor por metro cúbico de aire.
Francia	Están en vigor las siguientes normas: AFNOR X43-101, de 1986, “Métodos para determinar el olor de un efluente gaseoso“. AFNOR X43-104, de 1990, “Métodos de muestreo en atmósferas odoríferas”.
Bélgica (Flandes)	La norma belga fija la distancia mínima de distintas actividades industriales y ganaderas a los núcleos de población más cercanos.
Reino Unido	La Norma inglesa es la “ <i>IPPCH4 - Integrated pollution prevention and control horizontal guidance for odour, assessment and control</i> ”. Es la norma que se está siguiendo en Europa para las AAI-autorizaciones ambientales integradas, se está exigiendo unos valores de inmisión de 5 unidades de olor por metro cúbico percentil 98.
Alemania	La norma de referencia es la conocida como “ <i>TA Luft</i> ” o “ <i>Technical Instructions for Air Quality Control</i> ” o “ <i>Instrucción Técnica para Control de la Calidad del Aire Ambiente</i> ” del 24 de julio del 2002. Esta norma se enmarca dentro de la “Ley o Acta

Federal de Control de las Inmisiones, nº 48, de 14 de Mayo de 1.990.

En la misma, se fijan los niveles de emisión para distintos compuestos y se calculan los niveles de inmisión en base a las emisiones autorizadas (Norma VDI-3940).

Holanda

La norma de referencia es la “*NEr - Netherlands Emission Guidelines for Air*” o “*Guía holandesa para las emisiones atmosféricas*”, cuya última actualización data del año 2004.

Se trata de una guía de ámbito nacional, que carece de valor legal vinculante y obligatorio, cuyo objetivo es la armonización de las diferentes normativas holandesas sobre reducción de emisiones a la atmósfera, basándose en los valores de emisión alcanzables mediante las mejores técnicas disponibles (MTDs). Esta norma se desarrolló tomando como modelo la norma alemana “*TA Luft*”.

Por otra parte, en Holanda se ha desarrollado el método de olfatométrico normalizado y lo vienen aplicando desde hace años. Este es el método que la Unión Europea ha adoptado como oficial. (*Norma UNE-EN 13725 "Calidad del aire. Determinación de la concentración de olor por olfatometría dinámica" de febrero 2004*)

5. Análisis olfatométrico como herramienta para el estudio de los niveles de emisión e inmisión

En relación a la norma UNE-EN 13725 “Calidad del aire. Determinación de la concentración de olor por olfatometría dinámica” en vigor desde febrero de 2004, es posible abordar de forma técnica y objetiva los problemas de contaminación ambiental por olores. Esta norma, sirve como herramienta de control para establecer futuras exigencias legales, definiendo los aspectos relativos a la toma de muestras, a la cuantificación de la concentración de olor y al cálculo de la emisión de olor de los focos. Además, define una metodología para la determinación de la concentración de olor de una muestra gaseosa usando un panel de “evaluadores” humanos (panelistas) como sensor, así como la determinación de la emisión. La norma también tiene por objeto definir la metodología de la toma de

muestra necesaria para la realización de estos estudios de impacto ambiental. Sin embargo, esta norma UNE no tiene como ámbito de aplicación las siguientes medidas:

- *Estudio de la calidad de aire en interiores (despachos, oficinas, viviendas, hoteles, etc.).*
- *Olores potencialmente relacionados con partículas sólidas o gotas de fluidos olorosos suspendidos en las emisiones.*
- *Tono hedónico (grado de aceptabilidad de un determinado olor por una persona).*
- *Estudios de percepción de olores en inmisión mediante panelistas de campo.*

5.1. Fases de un estudio olfatómico

Para llevar a cabo un estudio olfatómico se deben diferenciar distintas fases de elaboración basadas en la norma UNE-EN 13725. La Figura 5.1.1 describe esquemáticamente la elaboración de un estudio olfatómico basado en la norma UNE-EN 13725.

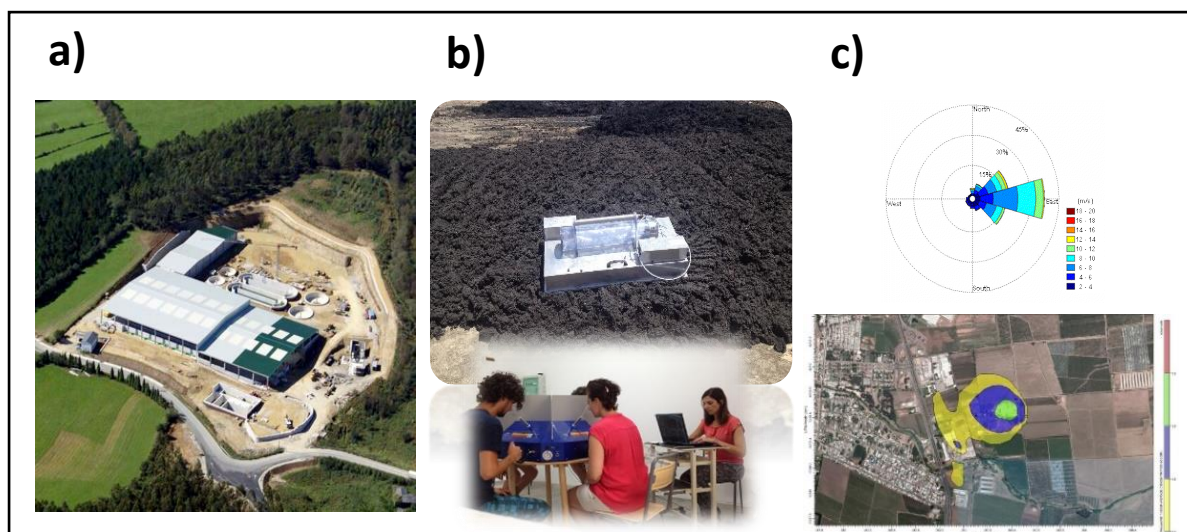


Figura 5.1.1. Fases de realización de un estudio olfatómico basado en la norma UNE-EN 13725

(a: elaboración del plan de muestreo; b: toma de muestras, análisis de concentración de olor (OU_E/m^3) y cálculo de la tasa de emisión (OU_E/s); c: evaluación de la concentración de olor en inmisión mediante modelos de dispersión).

5.1.1. Fase I: Identificación y plan de muestreo

La primera fase de un estudio olfatométrico supone el diagnóstico previo al detalle de todos aquellos aspectos que pueden verse inmersos en la generación de olores de una actividad o instalación. Este conocimiento previo es fundamental para poder establecer un programa de muestreo que responda a los objetivos planteados en el estudio de impacto ambiental por olores.

La forma más apropiada para la identificación de los focos emisores a muestrear es mediante un esquema básico de procesos de la instalación en el que estén representados, a ser posible, las operaciones unitarias a escala. Sobre el esquema de proceso se debe identificar todos los focos emisores potenciales de olor, diferenciando entre las emisiones de focos puntuales, de fuentes difusas y las fugitivas. En el caso de fuentes puntuales, se debe recabar información sobre caudales aproximados de emisión. Para las fuentes de emisión de tipo difuso se ha de conocer la superficie implicada para definir el alcance potencial del foco emisor.

Una vez identificados los focos emisores potenciales, se debe tener en consideración la forma en que se produce la emisión:

- Se tiene que conocer si el proceso es constante a lo largo del tiempo o si por el contrario existen situaciones de mayor producción o tratamiento en las que, generalmente, tendrán lugar mayores emisiones (por ejemplo, el caudal influente en una EDAR, los residuos gestionados por un vertedero, plantas de compostaje, procesos estacionales en las almazaras, etc.). En estos casos se ha de plantear la toma de muestras en las situaciones más desfavorables. En este sentido, existen emisiones episódicas en determinados procesos como volteos en plantas de compostaje o venteos en tanques de almacenamiento, que deben ser considerados en el plan de muestreo.
- También es necesario tener en cuenta si se trata de emisiones puntuales en periodos determinados o de emisiones continuas, pero con concentraciones o caudales de emisión

variables. En estas situaciones, nuevamente se deben considerar las situaciones más desfavorables.

- En el caso de fuentes superficiales, en muchas ocasiones la superficie emisora no es homogénea, por lo que la toma de muestra ha de realizarse en diferentes zonas o proceder a la realización de muestreos integrados, es decir, la mezcla de muestras puntuales tomadas simultáneamente en diferentes puntos.
- Efecto de la temperatura. La temperatura del foco emisor es un factor clave en la toma de muestras olorosas, tomando una especial relevancia en fuentes de emisión superficiales líquidas. El aumento de temperatura provoca un incremento de la presión de vapor de los compuestos volátiles responsables del olor. En superficies líquidas, la muestra que se recoge contiene un elevado grado de humedad, de forma que la disminución de la temperatura durante el transporte puede provocar la condensación de las muestras, variando así su concentración de olor.
- Número de muestras por foco. Como en cualquier tipo de medida, el aumento de repeticiones permite obtener valores más precisos. A nivel práctico se deben proponer, para el plan de muestreo, réplicas en aquellas fuentes puntuales con altos caudales y/o altas concentraciones de olor. En el caso de fuentes difusas superficiales (por ejemplo, vertederos o decantadores primarios en EDARs) deben plantarse también réplicas.

5.1.2. Fase II: Toma de muestras y análisis en el laboratorio

La toma de muestras consiste básicamente en almacenar aire contaminado en bolsas inodoras fabricadas con un material especial que no absorbe olor, como por ejemplo fluoroetileno-propileno (FEP), polifluoruro de vinilo (PVF), conocido como Tedlar®, politetrafluoroetileno (PTFE) y polietileno tereftalato (PET), ampliamente conocido como Nalophan®, con el fin de que pueda ser transportado al laboratorio olfatómico, sin sufrir alteraciones, para analizar la concentración de olor de la muestra.

Durante la toma de muestra puede ocurrir que la concentración de olor de las muestras sea demasiado elevada y quede fuera del rango de detección del olfatómetro. Para evitarlo, en algunas ocasiones, las muestras deben ser pre-diluidas en el momento en que son introducidas en las bolsas. La dilución de la muestra con aire sintético inodoro o nitrógeno, puede realizarse en la misma sonda de muestreo, utilizando sistemas de dilución como eductores, capilares críticos, etc., o posterior a la toma de muestras con un aparato de dilución. En este último caso podría tener lugar la condensación del aire contaminado en el interior del aparato de dilución o incluso la adsorción de compuestos, dando lugar a errores de medida en el análisis olfatométrico.

A grandes rasgos, para el análisis de olor se deben tomar como mínimo tres muestras (triplicado) por foco puntual. En el caso de fuentes superficiales, el número de muestras debe ser suficiente para que la medida obtenida sea representativa de la superficie muestreada. El tiempo recomendado de toma de muestras oscila entre 10-30 minutos por muestra, dependiendo de la normativa de cada país. En Alemania, por ejemplo, el tiempo mínimo de muestreo debe ser de 30 minutos para cualquier tipo de fuente. De este modo, la toma de muestra en una instalación determinada debe de llevarse a cabo, generalmente, en un solo día de trabajo siempre que no exista un número excesivo de fuentes.

Acorde al tipo de foco emisor de olor, se pueden establecer tres tipos de muestreo:

- **Muestreo en fuentes puntuales:** Este tipo de muestreo se lleva a cabo en focos puntuales como chimeneas, conductos, salidas de ventilación, etc. El muestreo de una fuente puntual puede hacerse utilizando un tren de muestreo consistente en una sonda, un tubo de distribución y un filtro de partículas, opcional antes del sistema de captación de la muestra, (ISO 10396, UNE-EN 13725). Únicamente se necesita introducir la sonda en el interior del conducto por donde circula el aire que se desea muestrear (Figura 5.1.2.1). Para calcular la tasa de emisión de olor, el caudal volumétrico debe medirse de conformidad con la Norma ISO 10780 o, en caso de muestreo isocinético, la Norma ISO 9096.



Figura 5.1.2.1. Sonda de muestreo para fuentes puntuales.

- **Muestreo en fuentes difusas quiescentes:** Se lleva a cabo en superficies (líquidas o sólidas) que se encuentran estáticas pero que pueden presentar movimiento propio, tales como plantas de compostaje abiertas, vertederos, balsas, lagunas de vertido, etc. En este caso, los olores son emitidos a la atmósfera y difundidos en los alrededores por efecto del viento superficial. Uno de los métodos más utilizados en Estados Unidos para toma de muestra en superficie es la cámara de flujo. En Europa, es más habitual usar un túnel de viento o la campana de muestreo (Figura 5.1.2.2). La cámara de flujo fue desarrollada originalmente en los años 70 para cuantificar las emisiones de gases inorgánicos de suelos. En 1980, la EPA (Environmental Protection Agency) estudió el uso de las cámaras de flujo para medir la emisión de COVs en suelos y superficies de agua en vertederos de residuos peligrosos, siendo una excelente alternativa para llevar a cabo el muestreo en superficie, habiéndose desarrollado hasta la actualidad mediante el uso de la guía de operaciones (Klenbusch, 2002).



Figura 5.1.2.2. Campana de muestreo para fuentes difusas quiescentes.

- **Muestreo en fuentes difusas aireadas:** Si la emisión es aireada (por ejemplo, un biofiltro, líquidos aireados, etc.), el muestreo se lleva a cabo con una campana de muestreo o una chimenea pasiva elevada, aunque también se puede emplear una lona u otro material que permita cubrir totalmente la fuente y tomar una muestra de la emisión mezclada por una apertura puntual del material (Figura 5.1.2.3).



Figura 5.1.2.3. Campana de muestreo para fuentes difusas aireadas.

En el caso de las fuentes difusas aireadas, las campanas generalmente cubren una superficie entre 0,5 y 2 m² y tienen una salida de flujo cilíndrica de diámetro más pequeño que la base, permitiendo la medida del flujo de aire y la toma de muestra (UNE-EN 13725).

En general, los datos que se registran durante el proceso de muestreo son los siguientes:

- Temperatura de la muestra.
- Temperatura ambiente.
- Humedad relativa de la muestra.
- Humedad relativa ambiente.
- Presión atmosférica.
- Velocidad de aire por el conducto donde se toma la muestra.
- Sección del conducto donde se toma la muestra.
- Presión en el interior del conducto.
- Otros datos de interés tales como observaciones o datos relevantes sobre el funcionamiento de las instalaciones en el momento de recoger la muestra: unidades de la planta que están paradas por reparaciones o mantenimiento, funcionamiento anómalo, etc.
- Datos descriptivos de las condiciones atmosféricas y climatológicas del día: lluvia, viento, etc.

Una vez que se han tomado todas las muestras se deben analizar lo antes posible; de acuerdo con las normativas europeas (EN 13725 o VDI 3880), el tiempo entre el muestreo y el análisis olfatométrico no debe exceder 30 horas.

Además, la norma EN 13725 (2003) establece una serie de requisitos de calidad, tanto para la fase de toma de muestras de olor en campo como para el análisis sensorial en el laboratorio. Como se indica en el apartado 5.1 de la norma *«El requisito más importante se refiere a los criterios de calidad para el funcionamiento completo del método de medida sensorial. Estos requisitos se enfocan a la evaluación de la calidad dentro del laboratorio, usando un material de referencia (MR)»*. Los

criterios de calidad que un laboratorio debe tener para cumplir esta norma se definen en base a parámetros que describen la exactitud y la precisión. Estos requisitos de calidad se han formulado de manera idéntica al de otros métodos analíticos, químicos o físicos:

- **Requisitos de calidad en el análisis sensorial.** Para asegurar la calidad de la medición de olor se deben calibrar los dos elementos que intervienen en la medición: las diluciones que realiza el olfatómetro y la sensibilidad olfativa de los panelistas.
- **Calibración de panelistas.** Como es evidente el umbral de olor es muy diferente entre los distintos individuos. Por este motivo, la norma (apartado 6.7.2 y anexo E) define rigurosamente un protocolo de selección de individuos utilizando un gas de referencia, el n-butanol en nitrógeno (con una incertidumbre expandida inferior al 5%), para seleccionar candidatos con umbrales de percepción para el n-butanol entre 20 a 80 ppb y con una desviación estándar máxima de 2,3 ppb entre sus percepciones.
- **Calibración del olfatómetro.** La calibración del equipo de dilución (Figura 5.1.2.4) y el olfatómetro (apartado 6.5.5. y anexo C de la norma), debe realizarse regularmente (al menos una vez al año) usando un material trazador adecuado, por ejemplo, monóxido de carbono, y una incertidumbre inferior al 3%, así como un método de análisis físico-químico, por ejemplo, un medidor de infrarrojos en continuo. Para cada una de las diluciones que ofrece el equipo se determina la exactitud, precisión e inestabilidad.



Figura 5.1.2.4. Olfatómetro.

- **Ambiente de la sala de mediciones de olor.** Según se indica en el apartado 6.6.1. *«el ambiente de trabajo para los panelistas debe ser agradable e inodoro. Debe evitarse cualquier emisión de olor del equipo, muebles y materiales instalados (pinturas, recubrimientos del suelo, etc.) en el interior de la sala, así como cualquier liberación de los componentes olorosos a medir».* Además, *«las fluctuaciones de temperatura durante el proceso de medida deben ser inferiores a $\pm 3^{\circ}\text{C}$, y la temperatura máxima en la habitación no debe superar los 25°C ».* Asimismo, *«debe evitarse la exposición directa de los panelistas a la luz solar y la habitación debe estar exenta de cualquier fuente de ruido y luz, que podrían afectar negativamente las medidas».* Según se indica en el apartado 6.6.2. *«la sala de mediciones de olor debe estar ventilada para mantener un ambiente inodoro y proporcionar aire fresco a los miembros del panel. Para mantener un ambiente de trabajo confortable la fracción en volumen de CO_2 debe ser inferior a 0,15 %. El aire de la habitación debe estar ventilado y pasado a través de un filtro de carbón activo antes de entrar en la habitación».*
- **Código de comportamiento de los miembros del panel y calibración diaria.** Los panelistas, según se indica en el apartado 6.7.1 deben tener al menos 16 años, y cumplir un código de comportamiento: motivación en su trabajo, no fumar ni comer ni beber (excepto agua) media hora antes de la prueba, no usar cosméticos ni perfumes, no tomar parte en la prueba si se sufre un resfriado o cualquier enfermedad que afecte a su percepción de olor, no comentar la marcha de la prueba con otros panelistas, etc. Adicionalmente y, conforme se especifica en los apartados 6,7 y 9,2, en cada sesión de trabajo (diariamente) antes del análisis de las muestras cada panelista debe ser calibrado con n-butanol con objeto de evaluar su idoneidad. Si por cualquier motivo (resfriado, rinitis, etc.) un panelista no cumple con esta calibración diaria, se debe reemplazar por otro panelista. Por último, para cada una de las muestras analizadas y con los resultados de los panelistas que han superado la calibración se hace el estudio de las Z-score (denominado “estudio retrospectivo” en la norma), con objeto

de descartar resultados con desviaciones elevadas frente al valor medio. Acorde a la norma, la concentración de olor resultante de una muestra debe ser la media geométrica de la concentración de olor determinada por cuatro panelistas diferentes (que hayan pasado la calibración diaria y el estudio retrospectivo).

5.1.3. Fase III: Cálculo de las emisiones de olor

Una vez llevada a cabo la fase de análisis sensorial para determinar la concentración de olor, expresada en ou_E/m^3 , es necesario determinar el caudal de emisión de cada una de las fuentes implicadas en el estudio. Dicho caudal de emisión se expresa como el número de unidades de olor europeas emitidas por el foco emisor por unidad de tiempo (ou_E/s).

Los valores de emisión de olor permiten obtener la siguiente información:

- Cuál es la magnitud de las emisiones producidas, por una o varias fuentes de la planta, lo que permite elegir y dimensionar adecuadamente el sistema de tratamiento de olores que debe implantarse en cada situación.
- Cuál es el rendimiento del sistema de desodorización ya existente.
- Qué fuentes son realmente las causantes de la mayor parte de los olores producidos. De esta manera, se pueden detectar partes de la instalación que no están funcionando correctamente y actuar sobre el proceso para disminuir y limitar las emisiones. Además, a la hora de plantear nuevas inversiones para la eliminación de olores, es posible conocer sobre qué fuente se ha de actuar o cuáles son menos relevantes, teniendo, por tanto, una menor prioridad.

5.1.4. Fase IV: Cálculo de los niveles de inmisión en el entorno. Modelización de la dispersión

Una vez obtenidos los caudales de emisión de olor, es necesaria una herramienta que permita obtener cuál es el grado de afección en el entorno de esas emisiones de olor. Los modelos de dispersión atmosférica permiten elaborar mapas de concentración de olor constituidos por curvas isodoras, que establecen la inmisión de olor a diferentes distancias y alturas del foco emisor.

Existe una gran variedad de modelos de dispersión de contaminantes atmosféricos que se clasifican en función del alcance espacial, la escala temporal, el tipo y forma de cálculo del campo de vientos, así como, por la ecuación de dispersión desde una perspectiva determinista. Los modelos de dispersión integran la ecuación de transporte-difusión después de asumir ciertas aproximaciones e hipótesis. Entre la diversidad de modelos existentes, los lagrangianos o los eulerianos permiten obtener resultados muy exactos. Sin embargo, requieren de sistemas informáticos con elevados tiempos de ejecución y potencia, así como datos de entrada no siempre disponibles para alimentar estos modelos. Es por ello, que los modelos gaussianos cobran especial relevancia (Danuso y col., 2015). Aunque con una exactitud más limitada debido a los problemas inherentes al tratar de simplificar factores complejos e interrelacionados que afectan al transporte y dispersión de contaminantes en el aire, los modelos gaussianos son los más utilizados por sus menores requerimientos informáticos (manejanables, intuitivos y fáciles de programar) y por su rápida resolución.

Los modelos de dispersión son importantes herramientas para la predicción, que se utilizan para simular la forma en la que la atmósfera transporta y difunde los olores a partir de una fuente de contaminación; pronosticar su impacto y proporcionar recomendaciones para la minimización del mismo sobre las poblaciones cercanas. Esta evaluación se efectúa utilizando modelos físico-matemáticos de difusión. Los modelos de difusión atmosférica son necesarios, por tanto, para la previsión y cuantificación del impacto ambiental atmosférico. Esto sólo es posible con un análisis idóneo, cuando se ha conseguido de forma suficientemente representativa la modelización de las características básicas de los medios: emisor, difusor y receptor, en su interrelación temporal y espacial (Contreras-López y Molero-Meneses, 2012).

La aplicación de un modelo de difusión tiene como objetivo la integración de aquellos elementos que inciden en la calidad del aire, como son los condicionantes atmosféricos, localización de los focos

e intensidad de estos, situación de los receptores, influencia de la topografía, orografía, etc., a fin de adecuar las medidas correctoras económica y técnicamente más viables.

La fiabilidad de un modelo está directamente relacionada con el banco de datos que se posea, siendo fundamental que la información meteorológica esté sustentada por el conocimiento de series suficientemente extensas y detalladas, de los diferentes parámetros climáticos (Contreras-López y Molero-Meneses, 2012).

Entre los modelos más aceptados para la dispersión de olores y elaboración posterior del mapa de distribución de olores correspondiente, se pueden destacar, entre otros:

- **AERMOD Modeling System:** Modelo de penacho en estado estacionario. Aunque incorpora la dispersión basada en la estructura, incluye el tratamiento para fuentes de área, de volumen y puntuales, así como terrenos complejos y simples.
- **CALPUFF:** Modelo Lagrangiano de nubes aisladas que añade el efecto de las condiciones meteorológicas con variación del tiempo y en el espacio. También involucra variables sobre el transporte, transformación y eliminación de los contaminantes.
- **CTDMPLUS:** Modelo de penacho en estado estacionario que aplica un modelo gaussiano de dispersión. Aplicable a terrenos complejos y a todo tipo de condiciones de estabilidad atmosférica.
- **ISC3:** Siglas de “Industrial Source Complex Model”, programa informático de modelación de plumas Gaussianas en estado estable, que puede ser utilizado para estudiar la concentración de contaminantes de una amplia variedad de fuentes asociadas a la industria. Puede predecir la dispersión de la emisión de fuentes puntuales, tipo área, lineales y volumétricas, la deposición de partículas y la elevación de una pluma en función del viento.
- **ADMS:** Siglas de “Atmospheric Dispersion Modeling System”. Calcula concentraciones de contaminantes emitidos de forma continua y fuentes tridimensionales. También puede

utilizarse para emisiones discretas desde un foco puntual. Incluye programas para efectos de terreno y degradación de contaminantes, así como efectos meteorológicos.

6. Técnicas de cuantificación de olores: GC-MS, e-nose y NIRs

La contaminación atmosférica por olores es un problema para el que, desde hace décadas, se vienen aportando técnicas consistentes en medir la concentración de moléculas que provocan dicha molestia. La medida de la concentración de moléculas odoríferas se ha llevado a cabo, en estudios previos, por medio de técnicas de análisis químico, entre las que cabe destacar la cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS) (Figura 6.1). Es la técnica más utilizada para la identificación y cuantificación de los compuestos causantes o no del olor de las emisiones gaseosas generadas durante la gestión y el tratamiento de residuos orgánicos (Tsai y col., 2008). La espectrometría de masas se convierte, probablemente, en la técnica analítica más poderosa si se acopla a un sistema de separación. Así, se puede conseguir que los analitos de una mezcla sean convenientemente separados y puedan ser analizados de forma individual (Nollet, 2006). El resultado de un cromatógrafo de gases (GC) acoplado a un detector o espectrómetro de masas (MS) es siempre una representación de la corriente eléctrica que llega al detector en función del tiempo. Para cada punto temporal del cromatograma es posible obtener un espectro de masas del material eluido en ese punto. De esta manera, es posible obtener un espectro de masas de cada uno de los analitos eluidos (Nollet, 2006). Sin embargo, conviene precisar que el análisis químico no determina olores, sino que identifica y cuantifica las moléculas que los producen. En este sentido, mediante GC-MS es posible determinar la concentración de cada uno de los compuestos que componen una muestra olorosa, contribuyendo cada uno en mayor o menor medida al olor de dicha muestra. Incluso se cuantifican compuestos gaseosos que no aportan olor por ser inodoros.



Figura 6.1. Cromatógrafo de Gases – Espectrómetro de Masas (GC-MS).

Desde 1930 se conoce la olfatometría como técnica sensorial en cuantificación de olores, que se ha desarrollado y acreditado en las últimas décadas, siendo desde febrero de 2005 establecida por la norma UNE-EN 13725 para la determinación de la concentración de olor de una muestra, como se ha descrito previamente. Asimismo, el análisis de moléculas odoríferas mediante análisis químico y el análisis de olores por olfatometría son dos técnicas complementarias, cuyo adecuado acoplamiento permite el diseño de alternativas para la solución de problemas de contaminación atmosférica por olores (Gerretzen y col., 2015).

Otra técnica relativamente joven es el olfato electrónico, más comúnmente conocido en la industria agroalimentaria como nariz electrónica (Figura 6.2). Hoy en día se considera como una técnica de análisis de gran aplicabilidad y una práctica no destructiva diseñada para determinar, reconocer e identificar niveles muy bajos de sustancias químicas volátiles. La nariz electrónica es un instrumento dotado de sensores químicos, capaces de detectar familias de compuestos, y de un programa quimiométrico de reconocimiento de modelos, que reconoce y compara olores, individuales o complejos. Todos los sistemas de nariz electrónica que existen actualmente en el mercado constan de tres partes bien diferenciadas: el sistema de muestreo, la matriz de sensores y el sistema de

reconocimiento de patrones. La primera de ellas implica la toma de muestra que, en este caso, y dadas las características de volatilidad de ésta, se fundamenta en la técnica del espacio de cabeza (headspace) estático. Los compuestos volátiles, concentrados por calentamiento en la fase vapor que está sobre la muestra (líquida o sólida) se introducen en el sistema de sensores, que medirá las sus diferentes propiedades físico-químicas, convirtiendo el olor en la señal mensurable que un ordenador se encargará de procesar, proporcionando un gráfico que representa la huella digital de dicho olor. Sin embargo, la gran desventaja es que los compuestos químicos individuales no pueden ser identificados analíticamente y los sensores pierden sensibilidad para detectar muy bajas concentraciones de compuestos olorosos (Deshmukh y col., 2015).

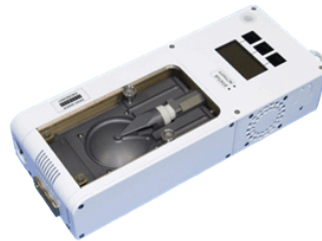


Figura 6.2. Nariz electrónica.

Como se ha destacado anteriormente, tradicionalmente, el seguimiento del proceso de compostaje se lleva a cabo analizando la evolución de un conjunto de variables físico-químicas. Sin embargo, estos métodos suelen ser tediosos, costosos y requieren tiempos prolongados para un análisis completo de las muestras, sobre todo cuando son numerosas las muestras a analizar. En este sentido, la espectroscopía de infrarrojo cercano (NIRs) ha demostrado ser una técnica analítica de gran rapidez, eficacia y, sobre todo, con un bajo coste de mantenimiento frente a los análisis físico-químicos tradicionales (Prevolnik y col., 2004). La base teórica de la tecnología NIR deriva de la espectroscopía de infrarrojo (IR) y se le atribuye a Herschel sobre el año 1800, mientras que Coblentz la lleva a la práctica con la construcción del primer espectrofotómetro de infrarrojos en 1930. La tecnología NIR cuenta con multitud de ventajas, entre las que destacan: la velocidad para obtener el espectro, la facilidad de preparación de la muestra, se trata de un análisis de naturaleza no destructiva

y además, existen sistemas portátiles que permiten realizar la medida in-situ (Wang y col., 2014). Varios estudios han demostrado que NIRs puede ser un método eficaz de gestión eficaz del compostaje de diversos residuos orgánicos. Por ejemplo, se ha utilizado para evaluar diversos parámetros físico-químicos y nutrientes en compost de estiércol animal (Malley y col., 2005; Huang y col., 2008), predecir el estado de transformación de la materia orgánica durante el proceso de compostaje (Albrecht y col., 2008), estimar el contenido en nitrógeno en el compost de estiércol de aves de corral (Fujiwara y Murakami, 2007) o conocer el contenido en metales pesados en lodo de depuradora de aguas residuales (Moral y col., 2007) y compost (Gálvez-Sola y col., 2009). A pesar de todas estas investigaciones, el uso de NIRs para predecir las emisiones olorosas derivadas del tratamiento de distintos residuos orgánicos no ha sido previamente evaluado, siendo una de las aportaciones más novedosas a resolver en esta Tesis Doctoral.

7. Herramientas estadísticas en la evaluación y predicción de olor

Cuando se analiza la información de un conjunto de datos, lo más frecuente es tomar el mayor número posible de variables para estudiar el comportamiento o evolución del proceso de donde han sido recopilados. Sin embargo, si existen demasiadas variables a evaluar sobre un conjunto de muestras, se hace necesario la aplicación de nuevos métodos para reducir el número de variables o buscar relaciones entre ellas que simplifiquen o aporten más información de forma conjunta que de forma individual. Es importante resaltar que el concepto de más información se relaciona con el de mayor variabilidad o varianza. Cuanto mayor sea la variabilidad de los datos (varianza) se considera que existe más información, lo cual está relacionado con el concepto de entropía (Fernández, 2011).

En este sentido, el Análisis de Componentes Principales (ACP) es una herramienta de análisis de datos rápida y simple que se puede utilizar para reducir la dimensionalidad de un gran número de variables interrelacionadas, sin una pérdida significativa de información. Este método estadístico fue inicialmente desarrollado por Pearson a finales del siglo XIX, y posteriormente estudiado por

Hotelling en los años 30 del siglo XX. Sin embargo, hasta la aparición de los ordenadores no se empezó a popularizar. Para estudiar las relaciones que se presentan entre p variables correlacionadas (que miden información común) se puede transformar el conjunto original de variables, en otro conjunto de nuevas variables incorreladas entre sí (que no tenga repetición o redundancia en la información), llamado conjunto de componentes principales. Las nuevas variables son combinaciones lineales de las anteriores y se van construyendo según el orden de importancia en cuanto a la variabilidad total que recogen de la muestra. De modo ideal, se buscan $m < p$ variables que sean combinaciones lineales de las p originales y que estén incorreladas, recogiendo la mayor información o variabilidad de los datos. Asimismo, si las variables están incorreladas de partida (son combinación unas de otras), no tendría sentido realizar este tipo de análisis estadístico.

Por otro lado, la necesidad de conocer y evaluar los mecanismos de relación entre variables deriva en la aplicación de herramientas o modelos matemáticos. En este sentido, el análisis de regresión multivariante es un método estadístico que permite establecer una relación matemática entre un conjunto de variables $X_1, X_2 \dots X_k$ (covariantes o factores) y una variable dependiente Y . Los objetivos de un modelo de regresión pueden ser dos:

- Obtener una ecuación que permita “predecir” el valor de Y una vez conocidos los valores de $X_1, X_2 \dots X_k$. Se conocen como **modelos predictivos**.
- Cuantificar la relación entre $X_1, X_2 \dots X_k$ y la variable Y con el fin de conocer o explicar mejor los mecanismos de esa relación. Conocido como **modelos explicativos**.

Además, la aplicabilidad de este método estadístico no solo se enfoca hacia la predicción de variables respuesta a partir de variables explicativas. Otros usos más frecuentes en el campo de la investigación son:

- **Identificación de variables explicativas.** Ayuda a crear un modelo donde se seleccionan las variables que puedan influir en la respuesta, descartando aquellas que no aportan información.

- **Detección de interacciones** entre las variables independientes que afectan a la variable respuesta.
- **Identificación de variables confusoras.** Es un problema difícil de detección, pero de interés en investigación no experimental, ya que el investigador frecuentemente no tiene el control de las variables independientes.

8. Bibliografía

- Adani, F., Lozzi, P., Genevini, P., 2001. Determination of biological stability by oxygen uptake on municipal solid waste and derived products. *Compost Sci. Util.* 9, 163–178.
- AFNOR, 1986. Méthode de mesurage de l'odeur d'un effluent gazeux, Détermination du facteur de dilution au seuil de perception", Standard X 43-101.
- AFNOR, 1990. Qualité de l'air. Atmosphères odorantes. Méthodes de prélèvement. Norme X 43-104.
- Albrecht, R., Joffre, R., Gros, R., Le Petit, J., Terrom, G., Périsso, C., 2008. Efficiency of near-infrared reflectance spectroscopy to assess and predict the stage of transformation of organic matter in the composting process. *Bioresour. Technol.* 99, 48-55.
- Álvarez, J.A., Otero, L., Lema, J.M., 2010. A methodology for optimising feed composition for anaerobic co-digestion of agro-industrial wastes. *Bioresour. Technol.* 101 (4), 1153-1158.
- Ambientum, 2018. Solución al problema de gestión y generación de residuos. Disponible en: <https://www.ambientum.com/ambientum/residuos/gestion-generacion-residuos.asp> (Fecha de consulta: 30/08/2018).
- ASA, 2017. ¿Economía circular o espiral? Hacia un metabolismo cerrado. Canal ASA. Disponible en: <https://www.sostenibilidadyarquitectura.com/2017/06/14/foro-economia-circular-o-espiral-hacia-un-metabolismo-cerrado/> (Fecha de consulta: 25/08/2018)
- Awasthi, K.M., Wang, M.J., Chen, H.Y., Wang, Q., Zhao, J.C., Ren, X.N., Li, D.S., Awasthi, S.K., Shen, F., Li, R.H., Zhang, Z.Q., 2017. Heterogeneity of biochar amendment to improve the carbon and nitrogen through reduce the greenhouse gases emissions during sewage sludge composting. *Bioresour. Technol.* 224, 428–438.
- Benito, M., Masaguer, A., Moliner, A., Arrigo, N., Palma, R.M., 2003. Chemical and microbiological

parameters for the characterization of the stability and maturity of pruning waste compost. *Biol. Fertil. Solis.* 37, 184-189.

Bernal, M.P., Albuquerque, J.A., Moral, R., 2009. Composting of animal manures and chemical criteria for compost maturity assessment. A review. *Bioresour. Technol.* 100, 5444-5453.

Borrador de anteproyecto de Ley contra la contaminación odorífera, 2005. Departamento de medio ambiente y vivienda. Generalitat de Catalunya. Disponible en: http://www.sinia.cl/1292/articulos-55471_Ley_Olores_Cataluna.pdf (Fecha de consulta: 12/08/2018).

Callaghan, F.J., Wase, D.A.J., Thayanity, K., Forster, C.F., 2002. Continuous co-digestion of cattle slurry with fruit and vegetable wastes and chicken manure. *Biomass Bioenerg.* 22, 71-77.

Casco, J.M., Bernat, S.M., 2008. Microbiología y bioquímica del proceso de compostaje. *Compostaje*, 111.

Cerda, A., Artola, A., Font, X., Barrena, R., Gea, T., Sánchez, A., 2018. Composting of food wastes: Status and challenges. *Bioresour. Technol.* 248, 57-67.

Chang, J.I., Chen, Y.J., 2010. Effects of bulking agents on food waste composting. *Bioresour. Technol.* 101, 5917-5924.

Chang, J.I., Hsu, T.E., 2008. Effects of compositions on food waste composting. *Bioresour. Technol.* 99 (17), 8068-8074.

Comunicación de la Comisión al Consejo y al Parlamento Europeo de 21 de septiembre de 2005 - Estrategia temática sobre la contaminación atmosférica.

Comunicación de la Comisión, de 4 de mayo de 2001 - Programa Aire puro para Europa (CAFE): hacia una estrategia temática en pro de la calidad del aire.

Contreras-López, A., Molero-Meneses, M., 2012. Ciencia y tecnología del medioambiente. Editorial

UNED.

Cotton, A., Ali, M., Westlake, K., 1998. A Framework for the Disposal of Municipal Solid Waste in Developing Countries. Loughborough: WEDC.

Danuso, F., Rocca, A., Ceccon, P., Ginaldi, F., 2015. A software application for mapping livestock waste odour dispersion. *Environ. Modell. Softw.* 69, 175–186.

Decisión 2000/532/CE, de la Comisión, de 3 de mayo de 2000, que sustituye a la Decisión 94/3/CE por la que se establece una lista de residuos de conformidad con la letra a) del artículo 1 de la Directiva 75/442/CEE del Consejo relativa a los residuos y a la Decisión 94/904/CE del Consejo por la que se establece una lista de residuos peligrosos en virtud del apartado 4 del artículo 1 de la Directiva 91/689/CEE del Consejo relativa a los residuos peligrosos.

Decisión 2001/118/CE, de la Comisión, de 16 de enero de 2001, por la que se modifica la Decisión 2000/532/CE en lo que se refiere a la lista de residuos (DOCE núm. L 47, de 16 de febrero de 2001)

Decisión 2001/119/CE, de la Comisión, de 22 de enero de 2001, que modifica la Decisión 2000/532/CE que sustituye a la Decisión 94/3/CE por la que se establece una lista de residuos de conformidad con la letra a) del artículo 1 de la Directiva 75/442/CEE del Consejo relativa a los residuos y a la Decisión 94/904/CE del Consejo por la que se establece una lista de residuos peligrosos en virtud del apartado 4 del artículo 1 de la Directiva 91/689/CEE del Consejo relativa a los residuos peligrosos.

Decisión 2001/573/CE, del Consejo, de 23 de julio de 2001, por la que se modifica la Decisión 2000/532/CE de la Comisión en lo relativo a la lista de residuos.

Decisión de la Comisión, de 17 de julio de 2000, relativa a la realización de un inventario europeo de emisiones contaminantes (EPER) con arreglo al artículo 15 de la Directiva 96/61/CE del Consejo

relativa a la prevención y al control integrados de la contaminación (IPPC)

Decreto 2414/1961, de 30 de noviembre, por el que se aprueba el Reglamento de Actividades Molestas, Insalubres, Nocivas y Peligrosas (RAMINP).

Deshmukh, S., Bandyopadhyay, R., Bhattacharyya, N., Pandey, R.A., Jana, A., 2015. Application of electronic nose for industrial odors and gaseous emissions measurement and monitoring – An overview. *Talanta* 144, 329–340.

D'Imporzano, G., Crivelli, F., Adani, F., 2008. Biological compost stability influences odor molecules production measured by electronic nose during food-waste high-rate composting. *Sci. Total Environ.* 402(2-3), 278-284.

Directiva 96/61/CE del Consejo de 24 de septiembre de 1996 relativa a la prevención y al control integrados de la contaminación.

Directiva 96/62/CE del Consejo de 27 de septiembre de 1996 sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente (Directiva Marco de Calidad del Aire).

Directiva 1999/30/CE del Consejo de 22 de abril de 1999 relativa a los valores límite de dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno y óxidos de nitrógeno, partículas y plomo en el aire ambiente.

Directiva 2000/69/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 16 de noviembre de 2000, sobre los valores límite para el benceno y el monóxido de carbono en el aire ambiente.

Directiva 2004/107/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 15 de diciembre de 2004, relativa al arsénico, el cadmio, el mercurio, el níquel y los hidrocarburos aromáticos policíclicos en el aire ambiente.

Directiva 2008/98/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 19 de noviembre de 2008 sobre los residuos y por la que se derogan determinadas Directivas.

- EBR, 2015. Regla de las tres erres: Conceptos EBR. Disponible en: <http://www.economiabasadaenrecursos.co/index.php/economia-basada-en-recursos/conceptos-ebr/rrr.html> (Fecha de consulta: 01/10/2018).
- Eitzer, B.D., 2005. Emissions of volatile organic chemicals from municipal solid waste composting facilities. *Environ. Sci. Technol.* 29, 896-902.
- EMF, 2017. Ellen MacArthur Foundation. Economía Circular. Disponible en: <https://www.ellenmacarthurfoundation.org/es/economia-circular/principios> (Fecha de consulta: 01/10/2018).
- EN-13725, 2003. Air Quality - Determination of Odour Concentration by Dynamic Olfactometry. Committee for European Normalization (CEN), Brussels, Belgium.
- Eurostat, 2015. European Commission – Statistics explained. Publications Office of the European Union. Disponible en: <http://ec.europa.eu/eurostat/web/main> (Fecha de consulta: 04/08/2018).
- Fernández, 2011. Componentes Principales. Universidad Autónoma de Madrid. Disponible en: <http://www.fuenterrebollo.com/Economicas/ECONOMETRIA/MULTIVARIANTE/ACP/ACP.pdf> (Fecha de consulta: 28/09/2018).
- Fujiwara, T., Murakami, K., 2007. Application of near infrared spectroscopy for estimating available nitrogen in poultry manure compost. *Soil Sci. Plant Nutr.* 53, 102-107.
- Gallego, E., Roca, F.J., Sánchez, G., Esplugas, P., 2012. Determinación de COV en el ambiente interior de una planta TMB y su contribución a las unidades de olor y la calidad del aire. *Residuos* 129, 14-19.
- Gálvez-Sola, L., Moral, R., Moreno-Caselles, J., Pérez-Murcia, M.D., Pérez-Espinosa, A., Bustamante, M.A., 2009. Evaluation of effectiveness of near infrared reflectance spectroscopy on Fe, Cu, Mn and Zn estimation in compost. In: Shengcai L, Yajun W, Fengxia C, Ping H, Yao

- Z, editors. Progress in Environmental Science and Technology, vol. II. Beijing: Science Press, pp. 643-648.
- García, C., Hernández, T., Costa, F., 1990. Color changes of organic wastes during composting and maturation processes. *Soil Sci. Plant Nutr.* 36(2), 243-250.
- García-Gen, S., Rodríguez, J., Lema, J.M., 2015. Control strategy for maximum anaerobic co-digestion performance. *Water Res.* 80, 209-216.
- Gerretzen, J., Buydens, L.M.C., Tromp – van den Beukel, A.O., Koussissi, E., Brouwer, E.R., Jansen, J.J., Szymańska, E., 2015. A novel approach for analyzing gas chromatography-mass spectrometry/olfactometry data. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 146, 290–296.
- Goldstein, N., 2002. Getting to know the odor compounds. *Biocycle* 43, 42-44.
- González, P., Millares, R., Lobo, M.C., 2005. Uso de lodos de depuradora comportados como enmienda orgánica en suelos de olivar. Madrid: INIA. pp 16-19. Disponible online <http://www.ine.es/prensa/np866.pdf>
- Gutiérrez, M., 2014. Determinación y control de olores en la gestión de residuos orgánicos. Tesis Doctoral. Universidad de Córdoba. Disponible en: <https://helvia.uco.es/xmlui/bitstream/handle/10396/11811/2014000000912.pdf?sequence=1&isAllow=y> (Fecha de consulta: 12/09/2018).
- Haug, R.T., 1993. *The Practical Handbook of Compost Engineering*. Boca Raton: Lewis Publishers.
- Hermoso, C., 2015. Circular vs lineal. El nuevo paradigma económico. Disponible en: <https://blog.unesid.org/?p=477#.W6yckFUza00> (Fecha de consulta: 15/09/2018).
- He, P., Wei, S., Shao, L., Lü, F., 2018. Emission potential of volatile sulfur compounds (VSCs) and ammonia from sludge compost with different bio-stability under various oxygen levels. *Waste Manag.* 73, 113–122.

- Hernaiz, G.C., 2010. Primeras consideraciones sobre Jurisprudencia y legislación en relación con la Contaminación Olorífera, Congreso Nacional de Medio Ambiente. Madrid. España.
- Hort, C., Gracy, S., Platel, V., Moynault, L., 2009. Evaluation of sewage sludge and yard waste compost as a biofilter media for the removal of ammonia and volatile organic sulfur compounds (VOSCs). *Chem. Eng. J.* 152(1), 44-53.
- Huang, G., Han, L., Yang, Z., Wang, X., 2008. Evaluation of the nutrient metal content in Chinese animal manure compost using near infrared spectroscopy (NIRS). *Bioresour. Technol.* 99, 8164-8169.
- Iannotti, D.A., Pang, T., Toth, B.L., Elwell, D.L., Keener, H.M., Hoitink, H.A.J., 1993. A quantitative respirometric method for monitoring compost stability. *Compost. Sci. Util.* 1, 52–65.
- INE, 2014. Instituto Nacional de Estadística. España en cifras. Disponible en: https://www.ine.es/prodyser/espa_cifras/2017/files/assets/basic-html/page-8.html (Fecha de consulta: 04/09/2018).
- INSHT 1054, 2015. Gestión de residuos: clasificación y tratamiento. Notas Técnicas de Prevención (NTP).
- IPPC H4, 2002. Integrated Pollution Prevention and Control. DRAFT Horizontal Guidance for Odour. Commissioning Organisation, Environment Agency, Bristol, United Kingdom.
- ISO 10396, 2007. Stationary source emissions -- Sampling for the automated determination of gas emission concentrations for permanently-installed monitoring systems. Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR).
- ISO 10780, 1994. Stationary source emissions. Measurement of velocity and volume flowrate of gas streams in ducts.
- ISO 9096, 2017. Stationary source emissions. Manual determination of mass concentration of

particulate matter.

ISTAS, 2010. Instituto Sindical de Trabajo, Ambiente y Salud. Emisiones. Disponible en:

<https://risctox.istas.net/index.asp?idpagina=620> (Fecha de consulta: 27/09/2018).

Jiang, T., Ma, X., Tang, Q., Yang, J., Li, G., Schuchardt, F., 2016. Combined use of nitrification inhibitor and struvite crystallization to reduce the NH₃ and N₂O emissions during composting. *Bioresour. Technol.* 217, 210–218.

Junta de Andalucía, 2018. Consecuencias de la generación de residuos. Consejería de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio. Disponible en:

<http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/site/portalweb/menuitem.30d4b35a97db5c61716f2b105510e1ca/?vgnextoid=afc5f103aaf98410VgnVCM2000000624e50aRCRD&vgnnextchannel=5208c0726f767410VgnVCM1000001325e50aRCRD&vgnnextfmt=portalwebSinMenu>
(Fecha de consulta: 27/09/2018).

Klenbusch, M., 2002. Measurement of gaseous emission rates from land surfaces using an emission isolation flux chamber. User's guide. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., EPA/600/8-86/008.

Ko, H.J., Kim, K.Y., Kim, H.T., Kim, C.N., Umeda, M., 2008. Evaluation of maturity parameters and heavy metal contents in composts made from animal manure. *Waste Manage.* 28, 813-820.

Komilis, D.P., Ham, R.K., Park, J.K., 2004. Emission of volatile organic compounds during composting of municipal solid wastes. *Water Res.* 38, 1707-1714.

Kumar, M., Ou, Y.L., Lin, J.G., 2010. Co-composting of green waste and food waste at low C/N ratio. *Waste Manag.* 30 (4), 602-609.

Lasaridi, K.E., Stentiford, E.I., 1998. Biological parameters for compost stability assessment and

process evaluation. *Acta Hortic.* 469, 119-28.

Ley 38/1972, de 22 de diciembre, de protección del ambiente atmosférico.

Ley de calidad del ambiente de Quebec, 1980. *Loi sur la qualité de l'environnement du Québec.*
Canadá.

Ley o Acta Federal de Control de las Inmisiones, nº 48, de 14 de Mayo de 1.990.

Ley 34/2007, de 15 de noviembre, de calidad del aire y protección de la atmósfera. BOE núm. 275,
de 16/11/2007. (BOE-A-2007-19744).

Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados. BOE núm. 181, de 29/07/2011 (BOE-
A-2011-13046).

Liang, C., Das, K., McClendon, R., 2003. The influence of temperature and moisture contents regimes on the aerobic microbial activity of a biosolids composting blend. *Bioresour. Technol.* 86, 131–137.

López, M., Huerta-Pujol, O., Martínez-Farre, F.X., Soliva, M. 2010. Approaching compost stability from Klason lignin modified method: Chemical stability degree for OM and N quality assessment. *Resour. Conserv. Recy.* 55, 171-181.

Malley, D.F., McClure, C., Martin, P.D., Buckley, K., McCaughey, W.P., 2005. Compositional analysis of cattle manure during composting using a field-portable near-infrared spectrometer. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 36, 455-475.

MAPAMA, 2013. Ministerio de Agricultura, Pesca, Alimentación y Medio Ambiente. Programa Estatal de Prevención de Residuos. Disponible en:

[https://www.mapama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/planes-y-](https://www.mapama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/planes-y-estrategias/Programa%20de%20prevencion%20aprobado%20actualizado%20ANFABRA%20)

[estrategias/Programa%20de%20prevencion%20aprobado%20actualizado%20ANFABRA%20](https://www.mapama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/planes-y-estrategias/Programa%20de%20prevencion%20aprobado%20actualizado%20ANFABRA%20)

20%2002%202014_tcm30-192127.pdf (Fecha de consulta: 27/09/2018).

MAPAMA, 2014. Ministerio de Agricultura, Pesca, Alimentación y Medio Ambiente. Memoria Anual de Generación y Gestión de Residuos de competencia municipal. Secretaría de Estado de Medio Ambiente. Disponible en: https://www.mapama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/publicaciones/memoriaanualdegeneracionygestionderesiduosresiduosdecompetenc_tc30-432352.pdf (Fecha de consulta: 27/09/2018).

MAPAMA, 2015. Ministerio de Agricultura, Pesca, Alimentación y Medio Ambiente. Memoria Anual de Generación y Gestión de Residuos de competencia municipal. Secretaría de Estado de Medio Ambiente. Disponible en:

https://www.mapama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/publicaciones/memoriaanualdegeneracionygestionderesiduosresiduosdecompmemoriamemoriaanua2015_tcm30-438175.pdf (Fecha de consulta: 27/09/2018).

Maulini-Duran, C., Artola, Font, A., Sanchez, X.A., 2014. Gaseous emissions in municipal wastes composting: effect of the bulking agent. *Bioresour. Technol.* 172, 260-268.

Miller, F.C., 1993. Minimizing Odor Generation. In *Science and Engineering of Composting*. Ohio State University.

MITECO, 2008. Ministerio para la Transición Ecológica. Manual de Compostaje. Disponible en:

https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/publicaciones/Manual%20de%20compostaje%202011%20PAGINAS%201-24_tcm30-185556.pdf (Fecha de consulta: 27/09/2018).

MITECO, 2018. Ministerio para la Transición Ecológica. Emisiones. Disponible en: <https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/emisiones/> (Fecha de consulta: 27/09/2018).

- Moral, R., Gálvez-Sola, L., Moreno-Caselles, J., Pérez-Murcia, M.D., Pérez-Espinosa, A., Paredes, C., 2007. Can Near Infrared Reflectance Spectroscopy (NIRS) predict heavy metals in sewage sludge. In: Kungolos A, Aravossis K, Karagiannidis A, Samaras P, editors. First Conference on Environmental Management, Engineering, Planning and Economics, 24-28 June 2007, Skiathos Island, Greece, pp. 1683-1688.
- Muscolo, A., Papalia, T., Settineri, G., Mallamaci, C., Jeske-Kaczanowska, A., 2018. Are raw materials or composting conditions and time that most influence the maturity and/or quality of composts? Comparison of obtained composts on soil properties. *J. Clean. Prod.* 195, 93–101.
- Negro, M.J., Villa, F., Aibar, J., Aracón, R., Ciria, P., Cristóbal, M.V., de Benito, A., García Martín, A., García Muriedas, G., Labrador, C., Lacasta, C., Lezaún, J.A., Pardo, G, Solano, M.L., Zaragoza., C., 2000. Producción y gestión del compost. Madrid: CIEMAT, pp 10-18.
- NEr - Netherlands Emission Guidelines for Air, 2004. InfoMil, Knowledge centre for environmental legislation and policy. The Netherlands.
- Nollet, L.M., 2006. Chromatographic Analysis of the environment. United States of America: Taylor & Francis.
- Orden AAA/1072/2013, de 7 de junio, sobre utilización de lodos de depuración en el sector agrario.
- Pagans, E., Font, X., Sanchez, A., 2006. Emission of volatile organic compounds from composting of different solid wastes: abatement by biofiltration. *J. Hazard. Mater.* 131, 179-186.
- Prevolnik, M., Candek-Potokar, M., Skorjanc, D., 2004. Ability of NIR spectroscopy to predict meat chemical composition and quality: a review. *Czech. J. Anim. Sci.* 49(11), 500-510.
- Raut, M.P., William, S.M.P.P., Bhattacharyya, J.K., Chakrabarti, T., Devotta, S., 2008. Microbial dynamics and enzyme activities during rapid composting of municipal solid waste – A compost maturity analysis perspective. *Bioresour. Technol.* 99, 6512-6519.

Real Decreto 1481/2001, de 27 de diciembre, por el que se regula la eliminación de residuos mediante depósito en vertedero.

Real Decreto 1073/2002, de 18 de octubre, sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente en relación con el dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, óxidos de nitrógeno, partículas, plomo, benceno y monóxido de carbono.

Real Decreto 506/2013, de 28 de junio, sobre productos fertilizantes.

Reglamento (CE) nº 1069/2009 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 21 de octubre de 2009, por el que se establecen las normas sanitarias aplicables a los subproductos animales y los productos derivados no destinados al consumo humano

Said-Pullicino, D., Erriquens, F. G., Gigliotti, G., 2007. Changes in the chemical characteristics of water-extractable organic matter during composting and their influence on compost stability and maturity. *Bioresour. Technol.* 98, 1822-1831.

Sawyer, C.N., McCarty, P.L., 1978. *Chemistry for Environmental Engineering* (3rd ed.). New York: McGraw-Hill Book Co.

Scaglia, B., Erriquens, F.G., Gigliotti, G., Taccari, M., Ciani, M., Genevini, P.L., Adani, F., 2007. Precision determination for the specific oxygen uptake rate (SOUR) method used for biological stability evaluation of compost and biostabilized products. *Bioresour. Technol.* 98, 706–713.

Schiavon, M., Martini, L.M., Corrà, C., Scapinello, M., Coller, G., Tosi, P., Ragazzi, M., 2017. Characterisation of volatile organic compounds (VOCs) released by the composting of different waste matrices. *Environ. Pollut.* 231, 845–853.

Siles, J. A., Vargas, F., Gutiérrez, M.C., Chica, A.F., Martín, M.A., 2016. Integral valorisation of waste orange peel using combustion, biomethanisation and co-composting technologies. *Bioresour. Technol.* 211, 173-182.

- Smith S.R., 2009. A critical review of the bioavailability and impacts of heavy metals in municipal solid waste composts compared to sewage sludge. *Environ. Int.* 35, 142-156.
- St. Croix Sensory, 2003. A detailed assessment of the science and technology of odor measurement. Lake Elmo, Minn. Disponible en: <http://www.pca.state.mn.us/publications/p-gen2-01.pdf> (Fecha de consulta: 30/08/2018).
- Staley, B.F., Xu. F., Cowie, S.J., Barlaz, M.A., Hater, G.R., 2006. Release of trace organic compounds during the decomposition of municipal solid waste components. *Environ. Sci. Technol.* 40, 5984-5991.
- Sundberg, C., Yu, D., Franke-Whittle, I., Kauppi, S., Smårs, S., Insam, H., Romantschuk, M., Jönsson, H., 2013. Effects of pH and microbial composition on odour in food waste composting. *Waste Manag.* 33, 204–211.
- TA Luft, Technical Instructions on Air Quality Control, of 24 July 2002. Germany.
- Tsai, C.-J., Chen, M.-L., Ye, A.-D., Chou, M.-S., Shen, S.-H., Mao, I.-F., 2008. The relationship of odor concentration and the critical components emitted from food waste composting plants. *Atmos. Environ.* 42, 8246–8251.
- UNE-EN 13725, 2004. Calidad del aire. Determinación de la concentración de olor por olfatometría dinámica. Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR).
- Varnero, M.T., Rojas, C., Orellana, R., 2007. Índices de fitotoxicidad en residuos orgánicos durante el compostaje. *J. Soil Sc. Nutr.* 7, 28-37.
- VDI guideline 3880 (2011) “Olfactometry – Static sampling”. Beuth Verlag GmbH, 10772 Berlin.
- VDI guideline 3883 (2003) “Effects And Assessment Of Odours - Psychometric Assessment Of Odour Annoyance - Questionnaires”. Beuth Verlag GmbH, 10772 Berlin.

- VDI guideline 3940 (2006) “Determination of odorants in ambient air by field inspections”. Beuth Verlag GmbH, 10772 Berlin.
- Wadud, S., Michaelsen, A., Gallagher, E., Parcsi, G., Zemb, O., Stuetz, R., Manefield, M., 2012. Bacterial and fungal community composition over time in chicken litter with high or low moisture content. *Br. Poult. Sci.* 53, 561–569.
- Wang, C., Chichao, H., Qian, J., Xiao, J., Li, H., Wen, Y., He, X., Ran, W., Shen, Q., 2014. Rapid and Accurate Evaluation of the Quality of Commercial Organic Fertilizers Using near Infrared Spectroscopy. *Plos One* 9, 1-7.
- Willmink, T.R., Diener, R.G., 2001. Handbook for Commercial and Municipal composting in West Virginia.
- Yang, G., Li, H., Wang Shi, Y., 2015. Effects of phosphogypsum and superphosphate on compost maturity and gaseous emissions during kitchen waste composting. *Waste Manage.* 36, 70-76.
- Zhou, H., Zhao, Y., Yang, H., Zhu, L., Cai, B., Luo, S., Cao, J., Wei, Z., 2018. Transformation of organic nitrogen fractions with different molecular weights during different organic wastes composting. *Bioresour. Technol.* 262, 221-228.

OBJETIVOS / OBJECTIVES



El objetivo global de esta Tesis Doctoral es la cuantificación y seguimiento del impacto oloroso, aplicando nuevas técnicas que permitan obtener información detallada sobre las principales causas por las que se generan las emisiones odoríferas en la gestión y tratamiento de residuos orgánicos y, poder así, actuar sobre dichos procesos con el fin de conseguir la minimización de su impacto odorífero. Para ello, se han evaluado diversos residuos y sus posibles mezclas, a escala de laboratorio, piloto e industrial, como materias primas para el tratamiento biológico mediante compostaje. Así, el seguimiento del proceso a través de sus variables físico-químicas, respirométricas y olfatométricas ha sido la fuente de información principal.

Este objetivo general puede desglosarse en los siguientes objetivos específicos en función de la escala evaluada:

- Estudiar la cinética de permeabilidad de distintos compuestos volátiles sulfurados en la captación de muestras gaseosas en bolsas de Nalophan®. (*Toledo et al. Study of permeability and adsorption effects of volatile sulfur compounds through Nalophan sampling bags. Journal of Hazardous Materials. Under review*).
- Evaluar el beneficio ambiental que supone la gestión simultánea de residuos, generados por distintas actividades, aunque en la misma zona geográfica, y en distintas proporciones, con el propósito de mejorar el proceso de co-compostaje y minimizar su impacto oloroso. (*Toledo et al. Co-composting process of sewage sludge and eggplant waste at laboratory scale: Monitoring of physico-chemical, respirometric and olfactometric variables. Resources, Conservation & Recycling. Under review*).
- Identificar los focos de emisión por su fuente u origen, a través del uso herramientas estadísticas avanzadas, en función de su composición físico-química, respirométrica y olfatométrica. (*Toledo et al., 2018. Monitoring of the composting process of different agroindustrial waste: Influence of the operational variables on the odorous impact. Waste Management 76, 266–274*).

- Identificar los grupos funcionales en las materias residuales mediante la tecnología NIR (espectroscopía de infrarrojo cercano) como método de análisis rápido, económico y no destructivo. Se ha pretendido la búsqueda de relaciones entre los grupos funcionales y las emisiones olorosas generadas en el tratamiento de dichos residuos. (Toledo et al., 2018. *Chemometric analysis and NIR spectroscopy to evaluate odorous impact during the composting of different raw materials. Journal of Cleaner Production 167, 154–162*).
- Facilitar el seguimiento del proceso de compostaje, correlacionando las variables físico-químicas, operacionales y olfatómicas, definiendo las variables más influyentes sobre la generación de olor. (Toledo et al., 2018. *Monitoring of the composting process of different agroindustrial waste: Influence of the operational variables on the odorous impact. Waste Management 76, 266–274*; Toledo et al., 2018. *Chemometric analysis and NIR spectroscopy to evaluate odorous impact during the composting of different raw materials. Journal of Cleaner Production 167, 154–162*).
- Identificar los puntos críticos de emisión de olor en una planta de tratamiento de residuos y elaborar un mapa global de tasa de emisión de olor. (Toledo et al. *Odor mapping of an urban waste management plant: Chemometric approach and correlation between physico-chemical, respirometric and olfactometric variables. Journal of Cleaner Production. Under review*).
- Estimar la concentración de inmisión de olor en las zonas colindantes generada en una planta de compostaje. La herramienta para ello incluye la aplicación de un modelo de dispersión Gaussiano, considerando la orografía del terreno y las condiciones meteorológicas y atmosféricas más desfavorables. (Toledo et al., 2018. *Full-scale composting of sewage sludge and market waste: Stability monitoring and odor dispersion modeling. Environmental Research 167, 739–750*).

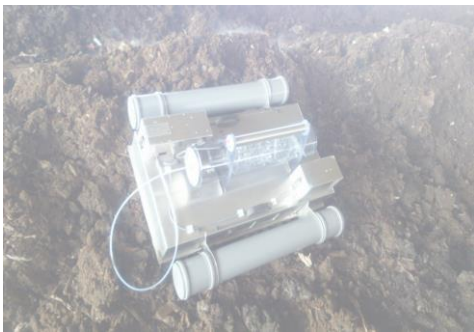
The main purpose of this Doctoral Thesis is to quantify and monitor the odorous impact derived from the management and treatment of organic waste by applying new techniques that allow obtaining detailed information on the main causes leading to odor generation. This procedure enables acting upon such recycling processes with the aim of minimizing the odorous impact. To this end, several residual substrates and waste mixtures have been evaluated as raw materials for the biological treatment through composting at laboratory, pilot plant and industrial scales. Thus, the results obtained from monitoring the process through physico-chemical, respirometric and olfactometric variables have been used as the primary source of information.

Such a general objective can be divided into the following specific aims depending on the evaluated scale:

- To study the permeability kinetics of different volatile sulfur compounds after sampling gaseous samples into Nalophan® bags. (*Toledo et al. Study of permeability and adsorption effects of volatile sulfur compounds through Nalophan sampling bags. Journal of Hazardous Materials. Under review*).
- To evaluate the environmental benefit achieved from the simultaneous management of wastes derived from different production activities at different mixing proportions, but located in the same geographical area. The main purpose of this evaluation is to improve the co-composting process and to minimize its odorous impact. (*Toledo et al. Co-composting process of sewage sludge and eggplant waste at laboratory scale: Monitoring of physico-chemical, respirometric and olfactometric variables. Resources, Conservation & Recycling. Under review*).
- To identify the emission sources by origin through the implementation of advanced statistical tools, depending on their physico-chemical, respirometric and olfactometric composition. (*Toledo et al., 2018. Monitoring of the composting process of different agroindustrial waste: Influence of the operational variables on the odorous impact. Waste Management 76, 266–274*).

- To identify the major functional groups in residual substrates by NIR technology (Near Infrared Spectroscopy) as a fast, economical and non-destructive analytical method. Searching for relationships between functional groups and odorous emission derived from the treatment of waste has been actively intended. *(Toledo et al., 2018. Chemometric analysis and NIR spectroscopy to evaluate odorous impact during the composting of different raw materials. Journal of Cleaner Production 167, 154–162).*
- To facilitate the composting process monitoring through the correlation among physico-chemical, operational and olfactometric variables and by defining the most influential ones in odor generation. *(Toledo et al., 2018. Monitoring of the composting process of different agroindustrial waste: Influence of the operational variables on the odorous impact. Waste Management 76, 266–274; Toledo et al., 2018. Chemometric analysis and NIR spectroscopy to evaluate odorous impact during the composting of different raw materials. Journal of Cleaner Production 167, 154–162).*
- To identify the critical points in terms of odor emission in a waste management plant and to elaborate a map related to global odor emission rate. *(Toledo et al. Odor mapping of an urban waste management plant: Chemometric approach and correlation between physico-chemical, respirometric and olfactometric variables. Journal of Cleaner Production. Under review).*
- To estimate the odor immission concentration derived from a composting plant in neighboring areas. A Gaussian dispersion model has been used as a tool to achieve that purpose, considering land orography and the most unfavorable weather and atmospheric conditions. *(Toledo et al., 2018. Full-scale composting of sewage sludge and market waste: Stability monitoring and odor dispersion modeling. Environmental Research 167, 739–750).*

MATERIALES Y MÉTODOS / MATERIALS AND METHODS



1. Consideraciones generales

La investigación siempre tiene distintos niveles dependiendo del estadio de implantación de la tecnología que se esté evaluando o de la problemática asociada a ella. Dado que la temática relacionada con la contaminación odorífera es relativamente reciente, son muchos los frentes de actuación en los que se está avanzando, por ello, los estudios realizados en esta Tesis Doctoral se han llevado a cabo a distintas escalas: 1) Laboratorio; 2) Piloto; e 3) Industrial.

A **escala industrial** se ha evaluado el impacto oloroso de la Planta de Gestión de Residuos Urbanos de Córdoba (Andalucía, España), dirigida y gestionada por la empresa SADECO-Saneamientos de Córdoba, S.A., y de la planta de compostaje de Biomasa del Guadalquivir S.L. emplazada en Granada (Santa Fé), la cual gestiona lodos de depuradora y residuos de mercado mediante compostaje en pilas.

A **escala piloto**, se ha llevado a cabo el proceso de compostaje en un respirómetro dinámico en fase sólida. Además, se ha aplicado la tecnología NIRs como herramienta de predicción de la composición química de las materias residuales y su relación directa con las emisiones odoríferas producidas durante el proceso de compostaje.

A **escala de laboratorio**, se ha simulado el proceso de compostaje en vasos isotermos denominados Dewar's, con materias residuales en distintas proporciones y condiciones de operación.

Finalmente, se ha evaluado la estanqueidad de las bolsas de muestreo de Nalophan® durante el almacenamiento (normativa EN-13725 y VDI 3880) de compuestos de azufre volátiles.

2. Emplazamiento y distribución de las plantas de tratamiento

2.1. Planta de Gestión de Residuos Urbanos de Córdoba

La Planta de Gestión de Residuos Urbanos de Córdoba (Córdoba, España), conocida como Complejo Medioambiental de Córdoba (CMC), se divide en diferentes instalaciones según el tratamiento de segregación y el tipo de residuo:

- Zona de control, recepción y pesaje de residuos (material residual orgánico e inorgánico).
- Planta de tratamiento (clasificación).
- Eras de fermentación y maduración del compost.
- Eras de almacenamiento del compost.
- Vertedero de apoyo.
- Balsas de lixiviados.

La instalación de clasificación consta de dos áreas de recepción (recepción de residuos orgánicos e inorgánicos), ambas con una superficie de 300 m², desde donde se alimentan los residuos en dos líneas de tratamiento equipadas con sensores como sistema de selección automatizado. El área de recepción de lodos (200 m²) recolecta los lodos de depuradora, frescos y parcialmente deshidratados, de la Estación Depuradora de Aguas Residuales (EDAR) “La Golondrina”. El LEDAR se mezcla posteriormente con poda vegetal, procedente de zonas colindantes, en una relación en peso 2:1 lodo-poda vegetal (equivalente a una relación volumétrica aproximadamente 1:2 lodo-poda vegetal).

El área de compostaje se divide en dos áreas de fermentación diferentes según el tipo de residuo a compostar: FORSU y LEDAR. La superficie del área de compostaje para FORSU es de 250 m², mientras que 180 m² están disponibles para compostaje de LEDAR. En ambos casos, el compost se coloca en pilas o hileras, que se someten regularmente al proceso de volteo (dos veces por semana durante la fase intensiva de degradación microbiológica, etapa hidrolítica), y una vez cada dos semanas durante la etapa de maduración.

Finalmente, la planta consta de tres lagunas (250 m², 1500 m³ cada una) para recoger el lixiviado del vertedero, el agua de lavado de la planta, el lavado de vehículos y el agua de lluvia. Este sistema permite reutilizar el lixiviado enriquecido con materia orgánica para humedecer las pilas de compostaje, lo que evita el tratamiento de aguas residuales y minimiza los costes de riego. Es importante destacar, que los vasos del vertedero, destinados al depósito controlado de residuos, se encuentran separados por barreras arbóreas a 400 m de la planta de tratamiento para mitigar los gases olorosos emitidos.

2.2. Planta de compostaje “Biomasa del Guadalquivir”

La planta de compostaje está ubicada en La Malahá (Santa Fé, Granada, España), ocupa un área total de 30.000 m² y está dividida en dos zonas bien diferenciadas:

- Zona de compostaje intensivo.
- Zona de madurez del compost.

La planta presenta una capacidad de almacenamiento mensual de 4 pilas en fase intensiva, lo que permite albergar 48 pilas de compostaje por año. Se han realizado campañas de seguimiento intensivo de las pilas en días consecutivos en diferentes etapas de compostaje para correlacionar diferentes datos. Además, durante el periodo de muestreo, las pilas se han sometido a un tratamiento de humidificación y aireado mediante volteo. El tratamiento de humificación depende de la temporada, debiendo ser más frecuente en verano y primavera. Además, la planta de compostaje está equipada con un sistema para recolectar lixiviados y agua de lluvia, lo que evita el tratamiento de aguas residuales y minimiza los costes de riego. El volteo de las pilas se realiza una vez cada dos semanas mediante el uso de volteadores de compost.

Son diversos los residuos orgánicos que se procesan en esta planta, sin embargo, durante el desarrollo de este estudio se han evaluado tres residuos orgánicos diferentes por su elevado volumen de generación:

- Lodos de depuradora mezclados con poda vegetal a una proporción en peso 2:1 (L_{EDAR}).
- Lodos de depuradora parcialmente estabilizados mediante digestión anaerobia y mezclados con poda vegetal a una proporción en peso 2:1 (LDA_{EDAR}).
- Residuos de mercado mezclados con hojas de olivo a una proporción en peso 2:1 (RM).

La pre-estabilización del lodo corresponde con 12 días de tiempo de retención (TRH), mediante digestión anaerobia mesófila y una posterior deshidratación por centrifugación, en una EDAR ubicada en la misma provincia. Cabe destacar que el agente estructurante empleado en el L_{EDAR} y LDA_{EDAR} es poda de olivo, que es abundante en las áreas adyacentes a la planta.

Cada residuo se ha tratado en una pila de compostaje independiente.

3. Toma de muestras

La toma de muestras implica una preparación previa en cuanto a la selección de los puntos de muestreo más representativos, material apropiado para su recolección, cantidad de material requerido para su análisis y demás insumos, que son necesarios para garantizar la trazabilidad del proceso de muestreo y permitir conducir al laboratorio una muestra lo más representativa posible, que conserve las características originales.

3.1. Muestras sólidas

Las muestras sólidas de los distintos sustratos compostables, y en las distintas escalas (industrial, piloto y laboratorio), se han tomado considerando las distintas etapas del proceso de compostaje y garantizando la homogeneidad y representatividad de estas. Para ello, se han recolectado las muestras a unos 15-20 cm de la superficie del sustrato a compostar, retirando previamente el material superficial, y se han introducido en bolsas selladas hasta el momento de su análisis en el laboratorio del Área de Ingeniería Química de la Universidad de Córdoba.

3.2. Muestras líquidas

Las muestras líquidas recolectadas y analizadas en este trabajo de investigación han consistido, exclusivamente, en los lixiviados recogidos en la balsa destinada al almacenamiento de éste y hacia la que se canalizan todos los procesos de lavado de las plantas de tratamiento, así como el agua de lluvia. La toma de muestra del lixiviado se ha llevado a cabo con un recipiente de material plástico en diferentes puntos de la balsa, tratando de homogeneizar el volumen recolectado. Posteriormente, la muestra líquida se ha almacenado en botes de plástico de 1 L para su transporte y análisis en el laboratorio.

3.3. Muestras gaseosas

Las muestras de olor se han recolectado y analizado de acuerdo con la norma Europea EN-13725 (2003) y la directriz VDI 3880 (2011). Específicamente, se ha utilizado una campana de muestreo ventilada y un sistema de toma de muestra denominado Standard Sampling Device (CSD30), ambos desarrollados por Olfasense GmbH (Alemania).

3.3.1. Campana de muestreo ventilada (Ventilated Sampling Hood)

La campana de muestreo ventilada se utiliza principalmente para focos de emisión pasivos (no ventilados), y es adecuada para el muestreo de superficies sólidas y líquidas. Para superficies líquidas, como en el caso de las balsas de lixiviado, dispone de unos flotadores a los lados de la campana. La campana de muestreo está fabricada en acero inoxidable con una estructura de 1 m² de superficie cubierta (Figura 3.3.1.1). Además, la campana consta de dos ventiladores radiales, con un flujo volumétrico constante, que homogeneiza el olor dentro de la campana. El ventilador de entrada aspira el aire exterior a través de un orificio intercambiable y lo transporta desde la parte superior a una esquina de la campana a través de un filtro de carbón activo. Desde allí, el aire se distribuye por toda la superficie de la campana, homogeneizando los odorantes emitidos. A continuación, el aire impregnado de olor es extraído a la esquina opuesta por el segundo ventilador radial, a través de otro orificio intercambiable con el mismo flujo volumétrico.



Figura 3.3.1.1. Campana de muestreo ventilada con flotadores laterales.

3.3.2. Standard Sampling Device (CSD30)

Para llevar a cabo el proceso de toma de muestra se ha conectado un dispositivo de muestreo estándar (modelo CSD30) a la campana ventilada desde las boquillas de succión. El CSD30 consiste en un contenedor de vacío construido con politetrafluoroetileno (PTFE) y acero inoxidable, que evacua el aire mediante una bomba de vacío durante un tiempo de muestreo de olor predeterminado de 30 minutos (Figura 3.3.2.1). Alternativamente, es posible reducir la duración del muestreo utilizando un temporizador de cuenta regresiva, ubicado en la cabeza del dispositivo. El flujo de muestra se regula utilizando una boquilla calibrada que está integrada en el dispositivo de muestreo y se cierra automáticamente una vez que la bolsa de muestreo de gas está llena.

La velocidad de muestreo del olor es independiente de las condiciones de presión estática en el punto de muestreo si la diferencia de presión es inferior a 150 mbar. Además, el CSD30 funciona con batería de Ni-Cd recargable integrada, por lo que no requiere una conexión de alimentación de corriente alterna (CA).



Figura 3.3.2.1. Standard Sampling Device (CSD30).

3.3.3. Bolsas de muestreo de Nalophan®

Las bolsas de muestreo se usan comúnmente para recolectar y transportar muestras de aire oloroso para su posterior análisis. De acuerdo con la directriz VDI 3880, en la elección de los materiales de muestreo se deben tener en cuenta:

- El uso de materiales inertes que interactúan lo menos posible con la muestra.
- Baja porosidad para evitar la fuga de compuestos químicos.
- Baja velocidad de difusión para preservar la concentración de los compuestos gaseosos.

Más concretamente, la normativa EN-13725 (2003) establece como adecuados diferentes materiales de almacenamiento entre los que se incluyen el copolímero de tetrafluoroetileno hexafluoropropileno (FEP), fluoruro de polivinilo (PVF) conocido como Tedlar®, politetrafluoroetileno (PTFE) y tereftalato de polietileno (PET), ampliamente conocido como Nalophan®. En este trabajo, se ha utilizado el Nalophan® como material de almacenamiento por su olor neutral, bajo coste y fácil uso (Figura 3.3.3.1).



Figura 3.3.3.1. Bolsas de muestreo de Nalophan®.

3.4. Identificación de las muestras

Todas las muestras (sólidas, líquidas y gaseosas) han sido correctamente identificadas y codificadas en función la materia residual de la que proceden y fecha de muestreo, con el objetivo de garantizar su trazabilidad.

4. Análisis de las muestras

4.1. Caracterización físico-química de las muestras sólidas y líquidas

La caracterización físico-química de las muestras sólidas y líquidas se ha realizado siguiendo diferentes metodologías en función del tipo de residuo a analizar.

Para las muestras sólidas se ha seguido la metodología propuesta por The US Department of Agriculture and the US Composting Council (2002). Variables como: humedad (H, %), sólidos totales (ST, %), sólidos minerales (SM, %), sólidos volátiles (SV, %), nitrógeno total Kjeldahl (NTK, %), nitrógeno amoniacal (N-NH_4^+ , %) y fósforo (P_2O_5 , %), se han analizado en la fracción sólida, mientras que a partir del extracto acuoso, preparado con una proporción volumétrica 1:25, se ha medido la concentración de carbono orgánico total soluble (C_{COT} , %), nitrógeno total soluble (NT_s , %), pH y conductividad (Cond, $\mu\text{S}/\text{cm}$).

Por otro lado, y con la intención de caracterizar la materia orgánica adherida a los residuos inorgánicos recibidos en la planta de tratamiento de Córdoba, se ha realizado un extracto acuoso con

3 kg de residuos inorgánicos y 18 kg de agua destilada (relación 3:18 p/p). De esta forma, la materia orgánica fuente de olor adherida a los residuos inorgánicos se ha analizado como una muestra líquida y posteriormente expresada en función de la masa inicial de materia inorgánica tomada como muestra. Las variables físico-químicas analizadas en muestras líquidas (residuos inorgánicos (RI) y lixiviados (LIX)) han sido las mismas que para las muestras sólidas, siguiendo los métodos estándar para el examen de agua y aguas residuales propuestos por APHA, AWWA & WEF (2005).

5. Instrumentación singular utilizada en el desarrollo de la Tesis Doctoral

5.1. Vasos Dewar

La evaluación y seguimiento del proceso de co-compostaje de una mezcla de lodo y poda (2:1 proporción en peso) con residuos del cultivo de berenjena en distintas proporciones (4,7 y 8,6%) ha sido posible mediante el uso de unos vasos isotermos denominados “Dewar”. Tradicionalmente, este tipo de vaso se utiliza para evaluar la estabilidad del compost a partir de los cambios de temperatura producidos por la actividad microbiológica del proceso de compostaje, y es ampliamente conocido como test de autocalentamiento (Condes y Induráin, 2002).

En este estudio se han utilizado dos vasos Dewar de 3 L de capacidad por cada mezcla para evaluar cada experimento por duplicado (Figura 5.1.1). Las dimensiones de los vasos han sido de 270 mm de altura, 180 mm de diámetro externo y 140 mm de diámetro interno. Aproximadamente, 1,5 kg de mezcla fue introducido en cada vaso y se cerró con una tapa de poliuretano de 180 mm de diámetro y 20 mm de grosor, para evitar pérdidas de calor, pero sin obstaculizar la entrada del aire. Tras introducir la biomasa en los vasos, éstos se dejaron en una cámara de incubación (WTW modelo TS 606/2) que aísla a la muestra de la luz y mantiene la temperatura a $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$, evitando la influencia de la temperatura ambiente durante el proceso. Además, la tapa dispone de una abertura central de 10 mm de diámetro para introducir una sonda de temperatura en el centro del vaso, conectada a un Datalogger Testo (modelo 175 T2) que realiza la lectura y registro de la temperatura. El Datalogger

se ha programado previamente utilizando el programa Testo Comfort Software Basic 5.0 para registrar la temperatura cada 15 minutos durante el tiempo experimental de 86 días.



Figura 5.1.1. Vasos Dewar con Datalogger en la cámara de incubación.

Como parte novedosa del estudio, cuatro conductos perforados se introdujeron en cada vaso para facilitar la circulación de aire a través de la biomasa, mejorando potencialmente las condiciones aerobias y evitando un aporte adicional de aire mediante otro tipo de sistemas como la aireación forzada (Figura 5.1.2). Estos conductos se emplearon también para la toma de muestras olorosas, conectando en posición inversa y vertical el muestreador estándar CSD30 explicado en la sección 3.3.2. Durante todo el experimento se han realizado volteos manuales cada 15 días aproximadamente, favoreciendo la aireación natural, y se tomaron muestras sólidas para su análisis físico-químico y respirométrico a lo largo de todo el proceso. Una vez transcurrido el tiempo experimental, se extrajeron los datos de temperatura registrados en cada Datalogger con el software específico para su posterior estudio.

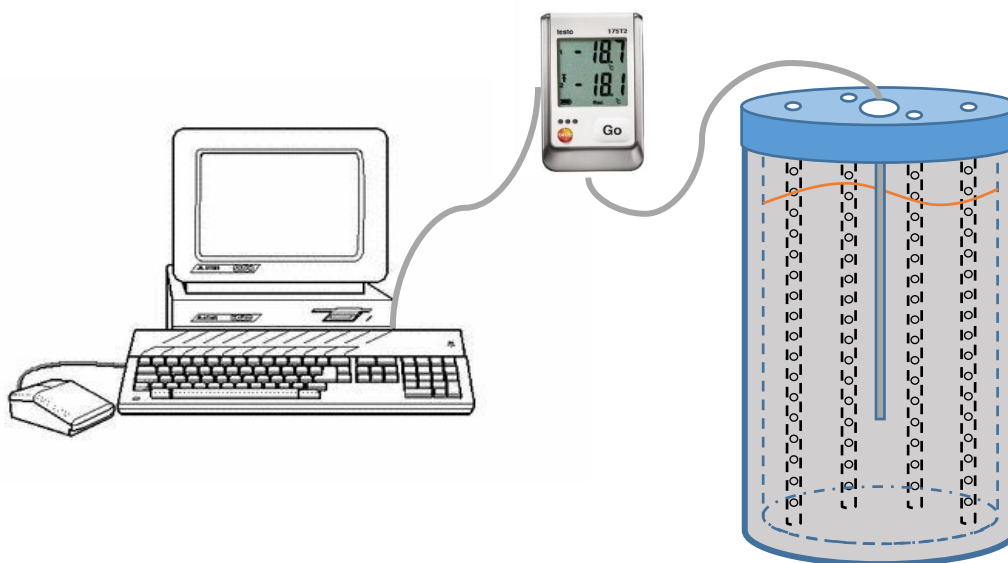


Figura 5.1.2. Esquema del vaso Dewar con conducciones perforadas, PC de control y Datalogger.

5.2. Respirómetro estático en fase líquida

Un test respirométrico se ha realizado con el propósito de evaluar la actividad microbiológica en las distintas etapas del proceso de compostaje, así como determinar la estabilidad de las materias primas evaluadas en este trabajo. El equipo utilizado es un respirómetro estático en fase líquida patentado por el Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química de la Universidad de Córdoba, España (Publicación No. ES2283171 A1 del 16 de octubre de 2007) y desarrollado por Chica y col. (2003) (Figura 5.2.1). Las variables respirométricas determinadas han sido la Velocidad Específica de Consumo de Oxígeno (VECO, $\text{mg O}_2/\text{g SV}\cdot\text{h}$) y el Consumo Acumulado de Oxígeno (CAO_{20} , $\text{mg O}_2/\text{g SV}$).

El sistema consiste en un baño termostático donde se introducen dos matraces Erlenmeyer o reactores biológicos (1 L de volumen útil cada uno), en los cuales se lleva a cabo el proceso de respiración. En dichos matraces, se introduce una cantidad de muestra determinada, en función del tipo de muestra (muestra sólida ≈ 1 a 5 g; muestra líquida ≈ 100 a 200 mL, en función de su concentración en materia orgánica y materia mineral), junto con una serie de micronutrientes que favorezcan la actividad microbiológica:

- 10 mL de sulfato de magnesio ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) con una concentración de 11 g/L.
- 10 mL de cloruro de hierro ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) con una concentración de 0,15 g/L.
- 10 mL cloruro de calcio (CaCl_2) con una concentración de 27,50 g/L.

Además, se añaden 30 mL de una solución de tampón fosfato (K_2HPO_4 (8,50 g/L), $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (18,23 g/L), NH_4Cl (1,70 g/L)) que permite tamponar el medio a pH 7,2 y 1 g de tiourea con la finalidad de inhibir el proceso de nitrificación, bloqueando el consumo de oxígeno por parte de las bacterias nitrificantes y, de esta manera, atribuir todo el consumo de oxígeno a la oxidación del carbono. Finalmente, se enrasa con agua destilada hasta 1 L. Para homogeneizar la disolución y favorecer la transferencia de oxígeno en el medio, las muestras se mantienen agitadas de forma constante a 300 r.p.m., utilizando agitadores magnéticos modelo Agimatic-S (Selecta). Adicionalmente, dado que la actividad microbiana depende de la temperatura, se dispone de un baño que permite que ésta se mantenga constante ($\approx 30^\circ\text{C}$).

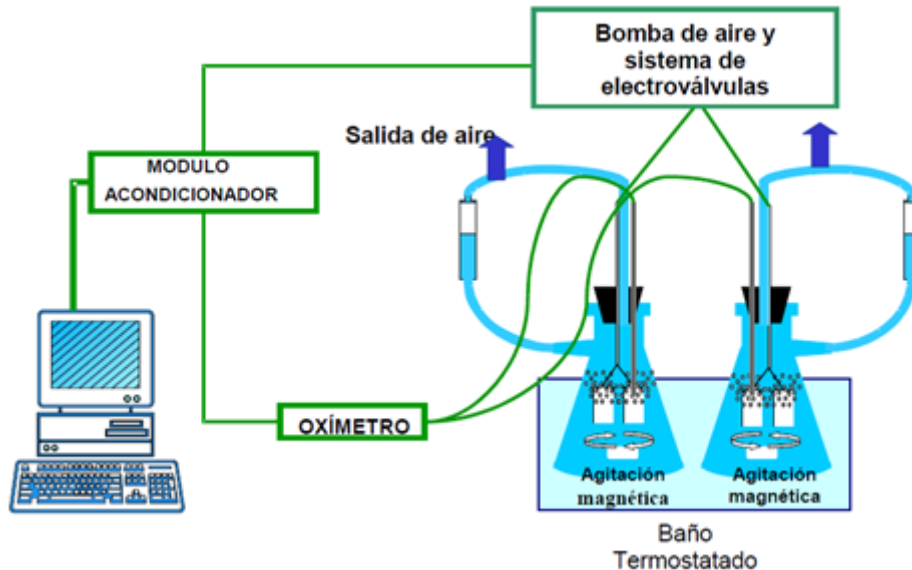


Figura 5.2.1. Esquema del respirómetro estático en fase líquida.

La concentración de oxígeno disuelto se mide con un electrodo Mettler, modelo IMPRO-6000, conectado a un oxímetro Mettler modelo 4200. El electrodo se calibra por saturación antes de cada experimento. Para el mantenimiento del sensor de oxígeno, se reemplaza la membrana y se sustituye

el electrolito (solución alcalina de KCl, suministrada por WTW) periódicamente. Además, el sistema dispone de difusores de aire que permiten mantener un feedback de oxígeno determinado, estableciéndose en este caso la concentración de oxígeno disuelto entre 6,8 y 7,0 mg O₂/L. Dado que el oxígeno disuelto en el medio se consume por la respiración microbiana, es necesario aportarlo al mismo. Para ello, ambos biorreactores constan de una entrada en su parte superior por la que se introduce aire a medida que los requerimientos de los microorganismos lo exijan. La entrada del aire está regulada por las necesidades existentes, de modo que se accionan unas electroválvulas modelo EVXD2130-04F-4D-Q (SMC) permitiendo, o no, el flujo de aire. Cuando se produce la inyección de aire en el matraz (entre 100 y 300 L/h), el líquido que ocupa todo el volumen del recipiente y el gas sobrante rebosan por el orificio superior y son conducidos a través de un tubo a un depósito auxiliar situado en la parte superior del matraz. Cuando se detiene la aireación, caen de nuevo al matraz por acción de la gravedad hasta su llenado, permitiendo así que el sistema pueda considerarse prácticamente hermético.

Al inicio de un experimento la concentración de oxígeno disuelto es la concentración de saturación del medio. Debido a la actividad respiratoria se produce una disminución de esta y cuando se alcanza un valor mínimo prefijado, se interrumpe la lectura y el almacenamiento de datos. Se inicia entonces el funcionamiento del sistema de aireación hasta alcanzar una determinada concentración máxima de oxígeno disuelto. Tras un breve intervalo de tiempo, para facilitar la uniformidad del medio, se inicia un nuevo ciclo de lectura. Al oxímetro llega la señal captada por los electrodos, éste a su vez genera una señal analógica que se envía al convertidor analógico–digital (ADCs) de la tarjeta de adquisición de datos (KEITHLEY modelo KPCI-3108), donde se digitaliza. En función de esta información el ordenador conmutará los relés internos de la tarjeta que activarán o desactivarán la alimentación de 220 V que actúa sobre las electroválvulas (Figura 5.2.2).

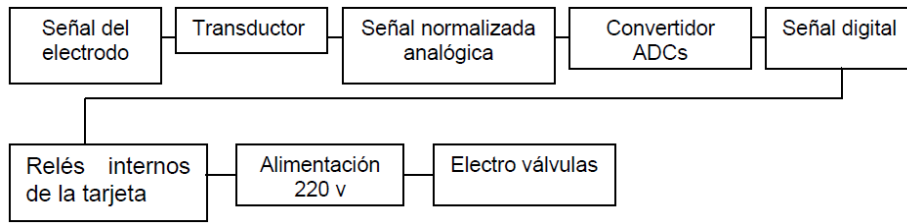


Figura 5.2.2. Sistema de acondicionamiento y control de señal.

Como se ha mencionado anteriormente, el funcionamiento discontinuo del respirómetro gira en torno a dos consignas, la concentración máxima y mínima de oxígeno establecidas (6,8-7,0 mg O₂/L), considerando un ciclo el tiempo que transcurre desde el valor máximo al mínimo. Durante este periodo, el software recoge los datos de concentración de oxígeno disuelto frente al tiempo, que suelen venir representados por una recta de pendiente negativa. El valor absoluto de dicha pendiente se corresponde con un valor de VECO (mg O₂/g SV·h). Además, el análisis transcurre durante unas 20 horas, resultando una curva típica como la que se muestra en la Figura 5.2.3. Mediante el cálculo de la integral del área bajo la curva se obtiene otro dato de interés, el CAO₂₀ si bien, el consumo acumulado podría ser calculado a cualquier tiempo durante el transcurso del experimento.

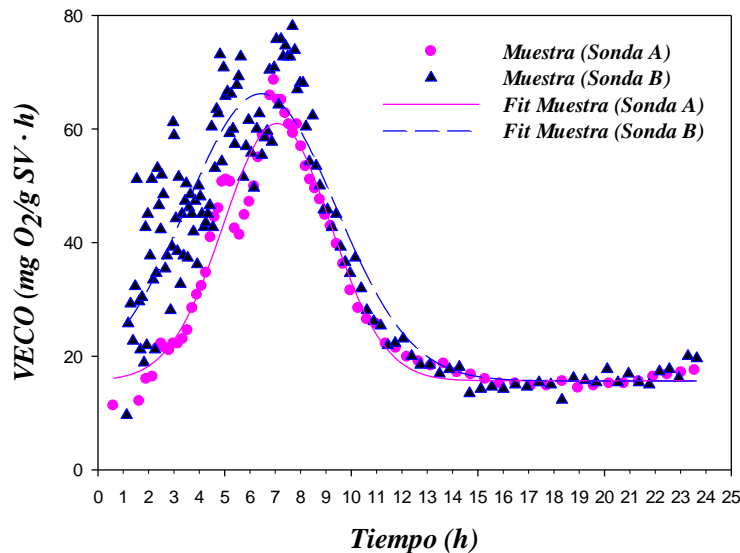


Figura 5.2.3. Gráfico ejemplo de curva de la VECO.

El equipo de respirometría y su correspondiente sistema de control se muestran en la Figura 5.2.4.



Figura 5.2.4. Equipo de respirometría con PC de control y módulos de acondicionamiento de señal.

5.3. Respirómetro dinámico en fase sólida

Un respirómetro dinámico comercial en fase sólida (Respirometer 3022) fue usado para llevar a cabo el proceso de compostaje a escala piloto de diversas materias residuales y evaluar su estabilidad a partir del consumo de oxígeno debido a la biodegradación de la fracción fermentable.

El equipo, desarrollado por el Departamento de Producción Vegetal de la Universidad de Milán (DiProVe) y distribuido por la compañía Costech International (Cernusco S.N., Italia), consta básicamente de un reactor adiabático, con 57 mm de encamisado de poliuretano para su aislamiento (Figura 5.3.1). Tiene una capacidad de 48 litros, (altura 800 mm y diámetros externos e internos de 600 y 486 mm) y dispone de una tapa fijada al reactor mediante 8 cierres herméticos y juntas de goma. Tiene un orificio para introducir el aire, otro para la sonda de temperatura tipo Pt100 y un último para la salida de aire. La capacidad útil es de 24 litros que es la capacidad de la cesta de fácil manejo para las operaciones de llenado y vaciado. En cada experimento, se usaron aproximadamente 9 kg de sustrato para llenar el reactor hasta el 80% de su capacidad total. El fondo de dicha cesta está provisto de una rejilla desmontable que permite percolar el lixiviado del residuo. La diferencia entre la altura desde donde se produce la aireación y el fondo de dicha rejilla de acero (100 mm) permite una mejor difusividad del aire.



Figura 5.3.1. Equipo de respirometría dinámica en fase sólida con PC de control y módulos de acondicionamiento de señal. (Respirometer 3022).

El respirómetro está conectado a un sistema de control que consta de un ordenador, un módulo de acondicionamiento de señales en el que se encuentra el regulador de flujo y una cámara donde se produce la determinación del oxígeno, los cuales permiten el seguimiento de la actividad biológica del proceso de compostaje. El sistema de adquisición de datos registra el índice respirométrico dinámico (IRD), el caudal de aireación (Q), la temperatura ambiente, la temperatura de la biomasa y la temperatura del flujo de aireación.

El caudal de aireación fue ajustado con un caudal fijo de 500 L/h, el cual se regula automáticamente en función de los requerimientos de oxigenación del material residual mediante un control de feedback de la concentración de oxígeno. Dicho sistema de control de caudal fue ajustado para mantener una concentración de oxígeno del 16 – 20%, garantizando las condiciones aerobias en todo el proceso.

Para determinar el índice de respiración instantáneo (IRD_i) se usa la siguiente expresión:

$$IRD_i \text{ (mg O}_2\text{/kg SV}\cdot\text{h)} = Q \cdot h \cdot \Delta O_2 / V_g \cdot 31,98 \cdot 10 \cdot SV \cdot h$$

donde Q es el caudal de aire (L/h); ΔO_2 es la diferencia de concentración de oxígeno entre la salida y la entrada (% v/v); V_g es el volumen ocupado por un mol de gas (L/mol); 31.98 es el peso molecular

del oxígeno (g/mol); I_0 es el coeficiente multiplicativo para conversión de unidades; SV son los sólidos volátiles (kg); y h el tiempo en horas durante el cual viene realizada la medida.

El IRD viene calculado como la media de los 24 valores horarios consecutivos en los cuales la respiración de la biomasa ha sido más elevada.

$$IRD_{24} = \frac{\sum_1^{24} IRD}{24}$$

Además de llevar a cabo el seguimiento del proceso de compostaje, se ha evaluado la emisión de olor generada durante cada etapa experimental, ya que el reactor dispone de una salida para la toma de muestras gaseosas como se observa en la Figura 5.3.2.

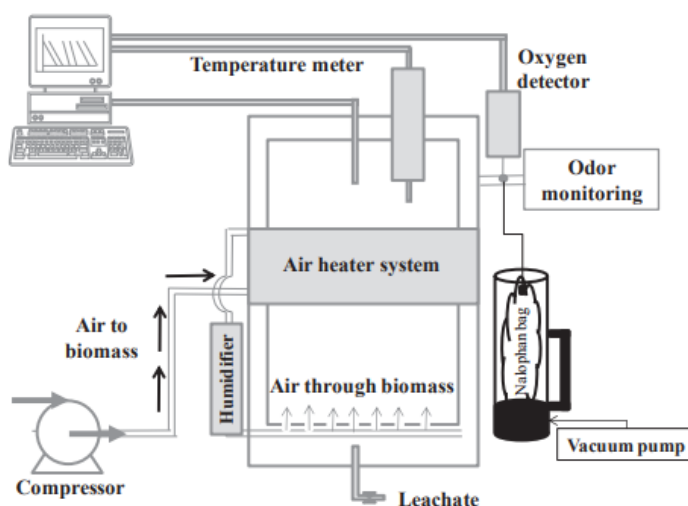


Figura 5.3.2. Esquema del respirómetro dinámico y sistema de toma muestras de olor.

5.4. Cromatografía de gases (GC)

Se ha utilizado un cromatógrafo de gases acoplado a un detector fotométrico de llama (GC-FPD) fabricado por Chromatotec (Figura 5.4.1) para determinar la concentración de los compuestos de azufre volátiles (CSVs) evaluados en esta Tesis Doctoral. Chroma S es un cromatógrafo de gases isotérmico completamente automatizado, adecuado para el análisis y la supervisión de compuestos de azufre. Esta técnica permite un análisis individual sensible (ppb) de compuestos específicos de

azufre. La muestra gaseosa se introduce directamente en el dispositivo a través de un loop de muestreo de 250 μL . La inyección se realiza a través de un circuito y una válvula instalados en un horno isotérmico a una temperatura estándar de 80°C. El instrumento consta de un detector de ionización de llama (FID) calentado a 150°C con auto ignición. Además, la velocidad de barrido es de 80 m/min y la separación se lleva a cabo en dos columnas utilizando aire como gas portador:

- MXT-624: diámetro 0,53 mm, espesor 3 μm y longitud 2 m.
- MXT-624: diámetro 0,53 mm, espesor 3 μm y longitud 30 m.



Figura 5.4.1. Cromatógrafo de gases (Chroma S).

Es importante resaltar que el equipo se ha calibrado con una mezcla de 7 compuestos gaseosos, embotellada y certificada, con una concentración de 100 mg/m^3 : sulfuro de hidrógeno (H_2S), metil mercaptano (metil-SH), etil mercaptano (etil-SH), sulfuro de dimetilo (DMS), sulfuro de dietilo (DES), disulfuro de dimetilo (DMDS) y disulfuro de carbono (CS_2). Los límites de detección del equipo son 4 ppb para H_2S , Metil-SH, DES, DMS y etil-SH, y 7 ppb en el caso de CS_2 y DMDS.

Finalmente, se ha utilizado el software VISTACHROM®, desarrollado por el propio fabricante Chromatotec, para obtener los cromatogramas y los resultados más relevantes.

5.5. Olfatometría dinámica

La olfatometría dinámica es un método analítico aceptado por la normativa EN-13725 (2003) que emplea un panel sensorial y un equipo denominado olfatómetro, que permite determinar la concentración de olor de las muestras olorosas en unidades de olor europeas por metro cúbico (ou_E/m^3). La olfatometría dinámica utiliza un panel de expertos como “elemento sensor” y un olfatómetro que permite realizar diluciones precisas y eficientes. El olfatómetro dinámico expone al panel de catadores una amplia gama de mezclas de la muestra problema con gas neutro (aire limpio) que van de mayor a menor dilución de la muestra problema. El número de veces que la corriente de muestra problema va diluida en el aire limpio recibe el nombre de factor de dilución. Cuando el 100% de los panelistas percibe olor de la corriente de muestra problema diluida en dos rondas consecutivas, se dice que se ha alcanzado el umbral de detección para el factor de dilución correspondiente. El umbral de detección puede determinarse tanto para olores simples como para olores compuestos.

En este estudio, se utilizó un olfatómetro modelo TO8 desarrollado por Olfasense GmbH (Alemania), basado en el método “Sí / No”, en que los panelistas pulsan el botón para indicar que “Sí” han percibido el olor de la muestra (Figura 5.5.1). Las muestras de olor son caracterizadas por un panel de cuatro miembros, previamente calibrado con n-butanol (60 ppm). El momento en el cual el panelista pulsa el botón de manera acertada en dos series consecutivas es conocido como ITE (Individual Threshold Estimate), es decir, el límite de detección individual. La concentración de olor (CO , ou_E/m^3) se calculó de acuerdo con la media geométrica de los valores umbral de olor de cada panelista, multiplicado por un factor que depende del factor de paso de dilución del olfatómetro. Esta concentración de olor es calculada de forma automática por el software que, a su vez, permite calcular la concentración detectada por cada uno de los panelistas y crear una base de datos con los resultados obtenidos en cada medida.

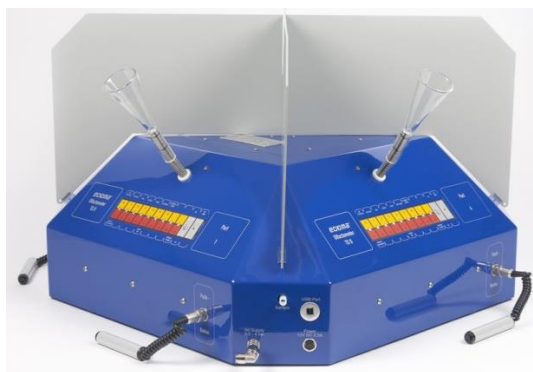


Figura 5.5.1. Olfatómetro.

El olfactómetro dispone de un compresor (Figura 5.5.2.A) que le suministra el aire necesario para la dilución de las muestras de olor, que debe operar entre 4 y 5 bares de presión. El aire procedente del compresor se hace pasar por un filtro (Figura 5.5.2.B) que permite eliminar humedad, compuestos orgánicos y partículas del aire antes de llegar al olfactómetro.

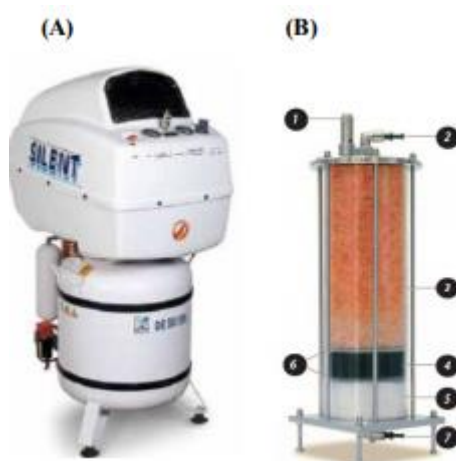


Figura 5.5.2. (A) Compresor de aire; (B) Filtro de aire: (1) Válvula de limitación de presión, (2) Orificio de entrada de aire, (3) gel de sílice, (4) carbón activo, (5) fibra de algodón, (6) filtro extra-fino y (7) salida de aire hacia el olfactómetro.

Los análisis de olfatometría se han llevado a cabo en el laboratorio de olfatometría en condiciones ambientales (20°C y 1 atm). Todas las muestras gaseosas se han tomado por duplicado y se han

analizado dentro de las 30 horas posteriores al muestreo, de acuerdo con la norma europea (EN-13725, 2003).

Una vez conocida la concentración de olor y el flujo de aire (Q , m^3/s) durante el muestreo en el foco de emisión, es posible cuantificar la tasa de emisión de olor (VEO, $ou_E/s \cdot m^2$) según la siguiente ecuación:

$$VEO (ou_E/s \cdot m^2) = \frac{CO \cdot Q}{S}$$

donde CO es la concentración de olor (ou_E/m^3); Q es el caudal de aire (m^3/s); y S es la superficie de muestreo (m^2). Cabe destacar que los resultados se han referido a metro cuadrado (m^2) de acuerdo con el área de superficie cubierta de la campana de muestreo.

Teniendo en cuenta que el olor no solo se genera desde un único foco puntual, es posible evaluar la emisión total por ejemplo de una planta de tratamiento de residuos o de una estación depuradora de aguas residuales, las cuales emiten olores desagradables en distintas zonas de la planta. Para ello, se calcula la tasa de emisión global (VEO_G) a partir de la tasa de emisión parcial de cada fuente generadora de olor y considerando el área total que influye en dicha emisión:

$$VEO_G(ou_E/s) = \sum_{i=1}^a VEO_i \cdot A_T$$

donde VEO_i es la tasa de emisión de olor parcial de cada fuente de emisión ($ou_E/s \cdot m^2$); a es el número de áreas evaluadas; y A_T es el área de emisión total (m^2).

5.6. Espectroscopía NIR

El equipo utilizado para la obtención de espectros en la región visible e infrarrojo cercano (400–2500 nm) es un espectrómetro NIR Foss NIRSystems 6500 II (Figura 5.6.1). Este espectrómetro cuenta con módulo de transporte, ordenador de control del instrumento y programa WinISE 1.50 para la obtención de espectros y su posterior análisis.



Figura 5.6.1. Espectrómetro NIR Foss NIRSystems 6500 II.

Las muestras se han introducido en cápsulas empleando herramientas que facilitan el llenado y taponado de las mismas.

Previamente al análisis, todas las muestras se han sometido a un pretratamiento similar: llenado de las cápsulas completamente sin dejar huecos ni ensuciar el vidrio y disposición en el módulo dentro del espectrofotómetro para su posterior análisis a través del programa mencionado.

Esta técnica, alternativa a la caracterización físico-química, se ha aplicado para determinar la composición química de los sustratos a compostar, evaluando las diferencias significativas existentes entre ellos y buscando su relación con la generación de olores. Se han desarrollado modelos de calibración utilizando diferentes algoritmos matemáticos, como standard normal variate (SNV), el método de detrending (DET) y la corrección de dispersión multiplicativa (MSC), para eliminar la dispersión de la radiación incidente debido al tamaño de partícula. Además, se han aplicado varios pretratamientos derivados para evitar la superposición de picos de absorción y cambios en la línea base de los espectros, dos problemas básicos en la espectroscopía NIR.

6. Análisis quimiométrico

6.1. Análisis de Componentes Principales (ACP)

El ACP se ha aplicado como método de simplificación, ya que permite reducir la dimensión del número de variables originales que se han considerado en el análisis. Además, esta herramienta estadística se ha utilizado para identificar patrones, similitudes o diferencias entre las muestras evaluadas. Para ello, el gráfico de puntuaciones permite visualizar la proyección de datos en el subespacio (bidimensional), siendo útil para encontrar agrupaciones, similitudes o diferencias entre las distintas muestras. Además, la proyección de un gráfico de saturaciones permite mostrar la relación entre las variables originales, en función de su localización en el plano bidimensional. Finalmente, la evaluación de ambos gráficos de forma conjunta permite identificar el peso o relevancia de las variables analizadas sobre las muestras evaluadas.

El método de componentes principales tiene por objeto transformar un conjunto de variables, a las que se denomina originales, en un nuevo conjunto de variables denominadas componentes principales (CP). Estas últimas se caracterizan por estar incorreladas entre sí y, además, pueden ordenarse de acuerdo con la información que llevan incorporada. Como medida de la cantidad de información incorporada en una componente se utiliza su varianza. Es decir, cuanto mayor sea su varianza, mayor es la cantidad de información que lleva incorporada dicha componente. Por esta razón, se selecciona como primera componente aquella que tenga mayor varianza, seguida de las componentes de menor varianza.

Es importante destacar que cuando las variables originales están muy correlacionadas entre sí, la mayor parte de su variabilidad se puede explicar con muy pocas componentes. Si las variables originales estuvieran completamente incorreladas entre sí, el análisis de componentes principales carecería por completo de interés, ya que, en ese caso, las componentes principales coincidirían con las variables originales.

Las componentes principales se expresan como una combinación lineal de las variables originales:

$$Z_{1i} = u_{11}X_{1i} + u_{12}X_{2i} + \dots + u_{1p}X_{pi}$$

Para el conjunto de las n observaciones muestrales, la ecuación puede expresarse matricialmente:

$$\begin{bmatrix} Z_{11} \\ \vdots \\ Z_{1n} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} X_{11} & \dots & X_{p1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ X_{1n} & \dots & X_{pn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_{11} \\ \vdots \\ u_{1p} \end{bmatrix} \text{ donde } Z_1 = Xu_1$$

6.2. Regresión multivariante

La necesidad de conocer y minimizar las principales causas de emisión de olor derivada del proceso de compostaje o incluso de una planta de tratamiento de residuos de forma global, requiere la aplicación de nuevas técnicas que permitan encontrar la relación entre la emisión de olores y las variables físico-químicas, respirométricas y/u operacionales propias del proceso.

Específicamente, se ha aplicado una regresión multivariante para estimar la emisión de olor en función de las p -variables independientes predictoras (físico-químicas, respirométricas y/u operacionales). Para hacerlo, la VEO se ha predicho según la siguiente ecuación:

$$VEO_{(p)}(ou_E/s \cdot m^2) = \sum_{i=1}^{14} a_i \cdot x_i$$

donde $VEO_{(p)}$ es la tasa estimada de emisión de olores; a_i es el coeficiente de influencia de cada variable independiente; y x_i es la variable independiente.

Además, esta técnica estadística permite generar un modelo de regresión lineal entre la tasa de emisión de olor real, determinada en el laboratorio olfatómico, y la tasa de emisión de olor estimada por el modelo matemático. La correlación lineal puede ser expresada con la siguiente ecuación:

$$VEO_{(p)}(ou_E/s \cdot m^2) = b \cdot VEO_{(R)}$$

donde $VEO_{(p)}$ es la tasa estimada de emisión de olor; $VEO_{(R)}$ es la tasa de emisión de olor real ($ou_E/s \cdot m^2$); y b es la pendiente.

Finalmente, los coeficientes de influencia de la ecuación de predicción (a_i) aportan información relevante sobre el peso de cada variable independiente en el modelo. Por ello, estos coeficientes se han normalizado para determinar las variables más influyentes en la predicción de la emisión de olor y, por lo tanto, las principales causas que la generan. El porcentaje de influencia de cada variable independiente se evaluó de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\%_{influencia} = \frac{a_i \cdot x_i}{\sum_{i=1}^n a_i \cdot x_i} \cdot 100$$

donde $\%_{influencia}$ es el porcentaje de influencia; n es el número de variables independientes predictoras; a_i es el coeficiente de influencia de cada variable predictora; y x_i es el valor absoluto de la variable predictora.

7. Bibliografía

- APHA, AWWA & WEF., 2005. Standard methods for the examination of water and wastewater. 17th Edition. Edited by Lenore S. Clesceri, Arnold E. Greenberg and R. Rhodes Trussell. Washington, DC, USA.
- Chica, A.F., Mohedo, J.J., Martín, M.A., Martín, A., 2003. Determination of the stability of MSW compost using a respirometric technique. *Compost Sci. Util.* 12, 119-129.
- Condes, L., Induráin, M., 2002. Test d'Autoescalfament en la qualificació del compost de residus municipals. TFC. ESAB
- EN-13725, 2003. Air Quality - Determination of Odour Concentration by Dynamic Olfactometry. Committee for European Normalization (CEN), Brussels, Belgium.
- Publication No.ES2283171 A1. Grupo de investigación RNM-271 Ingeniería química, 2007. Universidad de Córdoba. Patente de un Respirómetro automatizado en Fase Líquida; P2004-02908.
- The US Department of Agriculture and The US Composting Council, 2002. Test methods for the examination of composting and compost (TMECC). Houston, TX: Edaphos International.
- VDI guideline 3880, 2011. "Olfactometry – Static sampling". Beuth Verlag GmbH, 10772 Berlin.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN / RESULTS AND DISCUSSION



**BLOQUE I. EMISIONES OLOSAS GENERADAS EN EL
PROCESO DE COMPOSTAJE A ESCALA DE
LABORATORIO:**

EVALUACIÓN Y ÁMBITO NORMATIVO

**SECTION I. ODOROUS EMISSIONS GENERATED IN
COMPOSTING PROCESS AT LABORATORY SCALE:**

EVALUATION AND REGULATORY SCOPE

I. Resumen del Bloque. Emisiones olorosas en el proceso de compostaje a escala de laboratorio:

Evaluación y ámbito normativo

Los estudios a escala de laboratorio representan una etapa imprescindible en el campo de la investigación, ya que son una primera aproximación al conocimiento del comportamiento y los factores que intervienen en el proceso evaluado, ya sea para posteriormente escalarlo a un entorno industrial o para mejorar u optimizar un proceso que ya se realiza a escala real.

Por ello, el primer bloque de esta Tesis Doctoral se centra en el estudio del proceso de co-compostaje de lodo de depuradora de aguas residuales (lodo de EDAR) con la planta residual del cultivo de berenjena, realizándolo a escala de laboratorio, con el objetivo de evaluar la viabilidad del proceso desde un punto de vista técnico, ambiental y social. Teniendo en cuenta los beneficios del co-compostaje, así como la necesidad de valorizar residuos de diversa procedencia, este tipo de investigación podría considerarse de especial interés para ampliar el conocimiento sobre esta tecnología de reciclaje y emplear nuevas técnicas que favorezcan las condiciones de operación del proceso y el impacto de éste sobre el entorno, centrándose en el impacto oloroso.

Por otro lado, la caracterización de las muestras olorosas requiere un muestreo previo en bolsas en el que la transformación, permeabilidad o simplemente condensación, es una parte inherente de la toma de muestra de olores y del posterior análisis olfatométrico. El mantenimiento de la composición de las muestras gaseosas olorosas ha forzado a los organismos reguladores de las normas, europeas y americanas a limitar a 30 horas el tiempo máximo que debe transcurrir entre la toma de muestra y el análisis olfatométrico. Sin embargo, la norma alemana VDI 3880 limita el tiempo de almacenamiento de muestra a 6 horas, a menos que pueda demostrarse que la degradación de ésta se encuentra dentro de un límite aceptable. Así, el segundo estudio llevado a cabo durante el desarrollo de una estancia de investigación de carácter pre-doctoral en la Ecole des Mines (Alès, Francia) y que posteriormente se ha concluido en el área de Ingeniería Química de la Universidad de Córdoba, se centra en la

evaluación de la estabilidad de la composición de diversas muestras gaseosas olorosas tomadas en bolsas de Nalophan® durante su almacenamiento en condiciones controladas. En concreto, se ha evaluado su efecto sobre la concentración de diversos compuestos de azufre volátiles (CSVs), siendo los compuestos olorosos más comunes en las distintas etapas del compostaje y en el tratamiento de aguas residuales.

I.1. Breve descripción del artículo: *“Study of permeability and adsorption effects of volatile sulfur compounds through Nalophan® sampling bags”*

I.1. Breve descripción del artículo: *“Study of permeability and adsorption effects of volatile sulfur compounds through Nalophan sampling bags”*

Las bolsas de muestreo se usan comúnmente para recolectar y transportar muestras de aire potencialmente oloroso para su posterior análisis, generalmente mediante diversas técnicas: olfatometría dinámica, cromatografía de gases y/o nariz electrónica, entre otras. Un problema potencial radica en el hecho de que las muestras se deben analizar lo antes posible y de acuerdo con las normativas europeas (EN 13725 o VDI 3880), de modo que el tiempo de almacenamiento no debería exceder las 30 h tras el muestreo. Este hecho contribuye a la incertidumbre general de la medición y cuantificación de compuestos durante largo periodos de almacenamiento.

En este trabajo de investigación se ha evaluado el efecto del almacenamiento durante tiempos prolongados en bolsas de Nalophan®, sobre la variación de la concentración de una mezcla de siete CSVs en aire. Para un tiempo de almacenamiento de 95 h se ha constatado la pérdida de sulfuro de hidrógeno (H₂S), metil mercaptano (METHYL-SH) y disulfuro de carbono (CS₂) debido al efecto de permeabilidad a través de la bolsa. Adicionalmente, se ha demostrado que el comportamiento de cada compuesto es similar respecto a la concentración global de forma que el tamaño y la estructura molecular son los principales responsables de las pérdidas cuantificadas. Además, las mayores pérdidas de masa de CSVs por área de permeabilidad en las bolsas han tenido lugar durante las primeras 4 – 5 h de almacenamiento, por lo que los tiempos de almacenamiento establecidos en las normas europeas convendría reducirlos, al menos, para este tipo de compuestos.

Paralelamente al estudio de permeabilidad a través de la superficie, se ha cuantificado la adsorción de compuestos (entre 1 y 2 %) en las válvulas insertadas en las bolsas para la extracción de fracciones gaseosas durante del seguimiento de la concentración de los compuestos olorosos estudiados.

Los resultados obtenidos suponen un importante avance en cuanto a la selección de los dispositivos de almacenamiento en función del material del que estén fabricados, así como a la investigación de nuevas alternativas para su fabricación. De cualquier forma, es conveniente la realización de evaluaciones adicionales que permitan estimar la contribución de la estabilidad de las muestras gaseosas en la incertidumbre total de la medición. El error de la medida mediante técnicas como la olfatometría dinámica (única técnica aceptada para cuantificar la concentración total de olor) es muy elevado, por lo que es deseable intentar reducir errores adicionales para dar validez a las mediciones realizadas.



Study of permeability and adsorption effects of volatile sulfur compounds through Nalophan® sampling bags

Toledo, M.^{a,*}, Guillot, J.M.^b, Siles, J.A.^a, Martín, M.A.^a

(Received 29 August 2018, *Under Review*)

^a University of Cordoba (Spain), Department of Inorganic Chemistry and Chemical Engineering, Campus Universitario de Rabanales, Carretera N-IV, km 396, Edificio Marie Curie, 14071, Cordoba, Spain.

^b IMT Mines Alès, University of Montpellier, Industrial Environment Engineering Laboratory, 6 av. de Clavières, 30319, Alès cedex, France.

* Corresponding author: z22topam@uco.es

Abstract

The stability of Nalophan® sampling bags to store volatile sulfur compounds with regard to the different storage times as described the current regulations was evaluated in this study. Among the seven volatile sulfur compounds evaluated, hydrogen sulfide, methyl mercaptan and carbon disulfide were detected with a high permeation rate. Similar trends and slopes were obtained for each sulfur compound regardless of the global concentration, being the molecular size and molecular structure the main responsible for the permeation capacity. Moreover, the proportionality of the global losses of VSCs was demonstrated with high determination coefficients of 0.97 – 0.99. The highest loss of compounds was found to be during the first 4 – 5 h of storage time. At 30 h of storage time, the global loss reached 10%, being hydrogen sulfide and methyl mercaptan the most permeable compounds followed by carbon disulfide. For longer storage times, the losses were more progressive reaching 25% mass loss at 95 h, and H₂S was found to be the sulfur compound with highest permeation rate.

Finally, valves used to collect gaseous samples has a negative influence on the loss of compound due to the adsorption effect, showing a loss of 1 – 2%.

Keywords: Nalophan® bags; gas chromatography; volatile sulfur compounds; permeability; stability.

1. Introduction

The source of nuisance odors in treatment plants is associated with the generation and treatment of organic waste [1,2], as well as the management of wastewater and its processing [3]. Volatile sulfur compounds (VSCs) such as hydrogen sulfide (H₂S), methyl mercaptan (METHYL-SH), dimethyl sulfide (DMS), dimethyl disulfide (DMDS), among others, are the main responsible for the generation of offensive odors during the wastewater collection and treatment facilities [4,5] and even under the composting process of organic waste [6,7].

Odor sampling is a technique to collect volatile compounds from the surface of the odor source using suitable sampling bags according to standard practices, which is developed and accepted worldwide [8–10]. Sampling bags have been used for many years to collect grab samples of gas and vapor contaminants in the air. Currently, sampling bags have also gained popularity in environmental applications including the following: (1) investigating different facilities such as factories, refineries, and wastewater treatment plants with complaints of unpleasant odors [11,12], (2) sampling aromatic hydrocarbons in air, water, and soil [13], (3) sampling in landfills [8], and (4) transporting and preparing calibration standards for direct-reading instruments and gas chromatography [14].

The storage of odorous compounds has been previously evaluated by using different storage materials such as tetrafluoroethylene hexafluoropropylene copolymer (FEP), polyvinyl fluoride (PVF) known as Tedlar®, polytetrafluoroethylene (PTFE) and polyethylene terephthalate (PET) widely known as Nalophan® [15]. According to the guideline [16], in the choice of the sampling materials should be taken into account: (1) the use of inert materials that interact as little as possible

with the sample, (2) the low porosity to avoid the deposition of chemical compounds, and (3) the low diffusion rate in order to preserve the concentration of the gaseous compounds. In this sense, the advantage of Nalophan® over other materials is that it has a neutral odor. Nalophan® is widely used in Europe and Asia due primarily to its low cost and easy to use. Another common material is Tedlar® which is widely used in the north and south of America, being suitable to store sulfur compounds for short periods (6 – 8 h) [17]. However, volatile chemical compounds such as ammonia, phenol, among others, revealed less stability after 2 days of storage [18].

The degradation of odor samples is considered by the different standard legislation about odor measurement and odor sampling. Specifically, European standard [19] establishes that olfactometric analysis should take place in-situ after sampling in order to minimize possible changes in the samples during sample storage. However, such analysis might not be feasible when the location of the odor-emitting source is far away from the olfactory laboratory. Thus, a sample storage time of 30 hours should not be exceeded. On the other hand, the guideline [16] reduces storage time to 6 hours. In the case of requiring more than 6 hours of storage, the regulations propose to prove that the concentration of the samples has not been changed. To do so, at least three samples should be examined immediately after sampling and after the storage time. For this reason, the loss of odorous compounds during the expedition or storage of the samples could be quantified by a factor or a percentage, which is of great methodological interest. Laor [20] evaluated methodological aspects corresponding to odor background from Nalophan® and Tedlar® bags and its influence on the storage period. Boeker [21] reported the loss from different chemical odorants through Nalophan® bags, Tedlar® bags, and adsorption tubes at the ppb-level as well as the background contamination of the polymeric material. However, the literature on this topic is highly complex and often contradictory, making it impossible to draw reliable conclusions on the main causes of chemical odorants through sampling bags. The major reason for these variations is the complexity of the kinetic permeability during the storage time of odorous compounds. Previous studies highlighted the phenomenon of diffusion as a great

disadvantage in the storage of gaseous compounds [22,23]. The main drawback lies in the different thickness of the bags, which leads to a different permeability by diffusion [23]. However, the loss of VSCs per unit of bag area, for a defined bag thickness, as well as the permeability kinetics of a mixture of different sulfur compounds through Nalophan® bags have not been previously reported in the literature.

In the light of the above, the main objectives of this research study were: (1) to evaluate global loss of VSCs at ppb-level by permeability effect through Nalophan® sampling bags for a storage time of 95 hours; (2) to evaluate the mass loss of VSCs per unit of bag area in order to extrapolate the results to any size of bag; (3) to estimate the optimal storage time of VSCs, based on the most permeable compound, to analyze the samples by dynamic olfactometry and minimize the global loss; and (4) to study the influence of valves on the losses of VSCs. This study expands the knowledge about the behavior of the VSCs stored in Nalophan® sampling bags, since until now the kinetic permeability and the influence of the valves on the losses of compounds have not been evaluated.


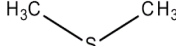
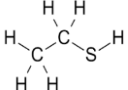

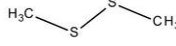
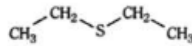
2. Materials and methods

2.1. Odorous compounds: Volatile sulfur compounds (VSCs)

A mixture of seven different sulfur compounds was supplied by a bottle manufactured by PRAXAIR, France. The seven sulfur compounds evaluated were methyl mercaptan (METHYL-SH), carbon disulfide (CS₂), dimethyl sulfide (DMS), ethyl mercaptan (ETHYL-SH), hydrogen sulfide (H₂S), dimethyl disulfide (DMDS) and diethyl sulfide (DES). The global level of the mixture of VSCs inside the bottle was 700 ppm. It is worthy noted that for the preparation of the experimental phase, a previous mixture of VSCs were collected in 4 L bag. Table 1 shows the main characteristics of each volatile sulfur compound according to its chemical formula, molecular weight and structure, among others.

Table 1

Main characteristics of odorous sulfur compounds evaluated [27].

Abbreviation	Compound	Chemical formula	Odor perception	Odor threshold value (ppm, v/v) *	Molecular weight (g/mole)	Molecular structure
METHYL-SH	Methyl mercaptan	CH ₃ S	Rotten cabbage, flatulence	0.00007	48.11	
CS ₂	Carbon disulfide	CS ₂	Vegetable, sulfide, medicinal	0.21	76.14	S=C=S
DMS	Dimethyl sulfide	(CH ₃) ₂ S	Cabbage, sulfurous	0.0030	62.13	
ETHYL-SH	Ethyl mercaptan	C ₂ H ₆ S	Rotten cabbage, flatulence, skunk-like	0.0000087	62.10	
H ₂ S	Hydrogen sulfide	H ₂ S	Rotten egg	0.00041	34.10	
DMDS	Dimethyl Disulfide	C ₂ H ₆ S ₂	Garlic, putrid, asparagus	0.0022	94.20	
DES	Diethyl sulfide	C ₄ H ₁₀ S	Foul, garlicky	0.000033	90.18	

2.2. Experimental set-up: preparation of Nalophan® bags

Bags of different sizes were performed and therefore of different volume from a Nalophan® roll manufactured by Kalle, Germany with a 400 mm diameter and 20 µm thickness. Bags were prepared by cutting the desire length of film, clamping both sides and inserting polypropylene valves. Based on the odor background, Nalophan® bags were pre-flushed with filtered air for 24 h before the experimental phase [24,25]. Besides that, pre-flushing helped verify that the bags were completely sealed. It is worthy noted that all experiments were carried out from at least three experimental bags, being necessary to obtain the deviation between them. All experimental bags were stored at room temperature (25°C) taking into account the non-exposure to sunlight or any artificial lighting.

2.2.1. Experiment with different concentrations of VSCs during for 95 hours of storage time

In order to evaluate the stability and permeability effect during 95 h of storage time, two different Nalophan® bags were built. The first bag had 12 L air capacity was used as external bag and filled

with clean and filtered air through the valve. The second bag with 4 L capacity was introduced in the external bag. Both bags were connected by means of a valve for filling the internal bag with the different volumes of VSCs and clean air until reaching the desired level, which varied between 3900 – 1800 ppb. The gaseous mixture of 7 VOCs was injected through the valve with a syringe during the filling time with air. The air was introduced in both bags by manipulating a mass flow meter (Brooks mass flow controller 5850, Serv'instrument, Irigny, France) which was connected with a filter in the air outlet to avoid possible impurities. Fig. 1 shows a picture of the experimental bags.

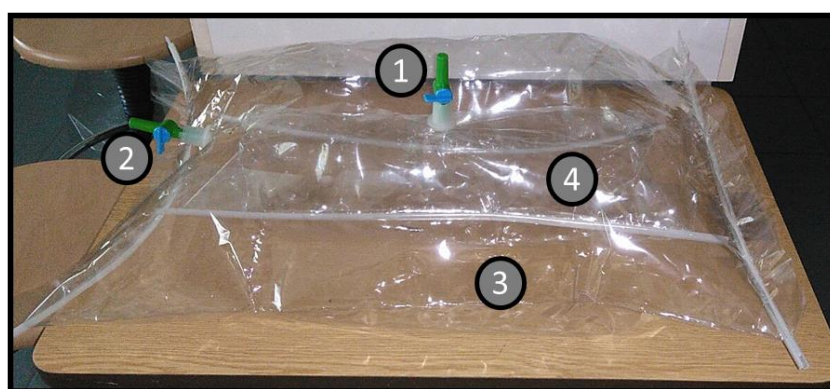


Fig. 1. Set up of Nalophan® bags (1 – Valve to sampling the internal bag; 2 – Valve to sampling the external bag; 3 – External bag; 4 – Internal bag).

It should be noted that internal bags were filled and measured immediately by Gas-Chromatography (GC) in order to obtain the real concentration at the beginning of each experiment, being 3900, 3250, 2600 and 1800 ppb the initial level in each internal bag. Thus, four different experiments were carried out. Since the internal bag volume is 4 L, the analytical procedure was minimized to four analyses (0, 45, 69 and 95 hours) in order to maintain the volume of the bag with respect to the total volume, which avoids a notable reduction of the internal mass of VSC. Conversely, external bag was frequently analyzed along the experiment in order to detect the leakage of compounds from the internal bag. Thus, samples from the external bags were measured at time of preparation and then at 7, 22, 30, 45, 57, 69, 77 and 95 hours.

2.2.2. Experiment with a high concentration of VSCs during 30 hours of storage time

Nalophan® bags of 24 L were used to monitor the permeability effect of VSCs for 30 h of storage time. To do so, a high level (3900 ppb) of sulfur compounds was injected during filling with filtered air. A planned sampling was carried out along the experimental phase to evaluate the loss of each sulfur compound as well as the global behavior of VSCs considering the area of the bag and the molecular weight as influential variables in the permeability effect.

2.2.3. Influence of the different number of valves

In order to evaluate the loss or adsorption of compounds by the influence of the number of plastic valves inserted in the Nalophan® bags, three individual bags of 6 L were built. All bags were filled with 4 L of clean and filtered air and at the same level of VSCs (2375 ± 25 ppb) was injected in each one of them. The configuration of the bags and valves was the following: (1) Bag with 1 valve; (2) Bag with 2 valves; (3) Bag with 4 valves.

2.3. Gas-Chromatography (GC)

The sulfur compounds were determined by gas chromatography coupled to a flame photometric detector (GC / FPD) and manufactured by Chromatotec. Chroma S is a fully automatic isothermal gas chromatograph suitable for the analysis and monitoring of sulfur compounds. This technique allows a sensitive individual analysis (ppb) of specific sulfur compounds. The gaseous sample is introduced directly into the device via a 250 μ L sampling loop. The injection is made via a loop and valve installed in an isothermal oven at a standard 80°C. The instrument has a flame ionization detector (FID) heated at 150°C with auto ignition. Moreover, the sweep rate is 80 m/min and the separation is carried out on two columns using air as carrier gas:

- MXT-624: diameter 0.53 mm, thickness 3 μ m, length 2 m.
- MXT-624: diameter 0.53 mm, thickness 3 μ m, length 30 m.

It is important to highlight that the equipment was calibrated from a certified bottle containing 7 compounds (hydrogen sulfide, methyl mercaptan, ethyl mercaptan, dimethyl sulfide, diethyl sulfide, dimethyl disulfide, carbon disulfide) at 100 mg/m³. The detection limits of the equipment are 4 ppb for H₂S, METHYL-SH, DES, DMS and ETHYL-SH, being 7 ppb in the case of CS₂ and DMDS.

Finally, the software used to obtain the chromatograms and relevant results was VISTACHROM[®] software, which was developed by Chromatotec.

3. Results and discussion

3.1. Stability evaluation of Nalophan[®] bags

VSCs are the main responsible for the generation of nuisance odors from sewage sludge derived from wastewater treatment and biosolids processing. In this sense, H₂S and METHYL-SH have demonstrated to be the most dominant odorants during the treatment and storage of biosolids [26]. To evaluate the nuisance odors generated during biological processes, the gaseous compounds are stored and subsequently analyzed by different techniques. However, the material film to store the odorous compounds is not always the most appropriate and depends on the type of compound. For this reason, the stability evaluation of Nalophan[®] bags to store different VSCs is proposed in this work.

The stability of the Nalophan[®] bags was evaluated by means of the losses of VSCs from the internal bag to the external bag and with a storage time of 95 h. Fig. 2 shows the behavior of the four experiments with different concentrations of VSCs from the internal bag and the gain detected in the external bags of each one at ppb level. In all cases, internal bags reveal a decrease along the experimental time, with global losses of 300 to 500 ppb. With regard to the external bags, Fig. 2A and 2B show the detection of compounds after 30 h, which corresponds to the experiments with a high level of VSCs (3900 ppb (A) and 3250 ppb (B)). Conversely, the detection of compounds in the experiments with a low level of VSCs (2600 ppb (C) and 1800 ppb (D)) took place after 45 h. The

non-detection of sulfur compounds during the first 30 or 45 h is due to the dilution produced in the external bag, which is filled with 12 L of air. For this reason, an intensive experiment with a higher concentration of VSCs with a single bag was carried out, since the internal bags reveal a considerable loss of compounds during this storage time. Taking into account the behavior between them, the figures with a low concentration of compounds (2C and 2D) show a slight exponential trend without marked fluctuations as it occurs in the experiments with high concentration of compounds (2A and 2B). This fact could be due to the dilution observed in the external bag, which was taken into account for the subsequent discussion of results. It is important to note that the level of VSCs detected in the external bag was found to be in a range of 140 – 170 ppb regardless of the experimental level in the internal bag.

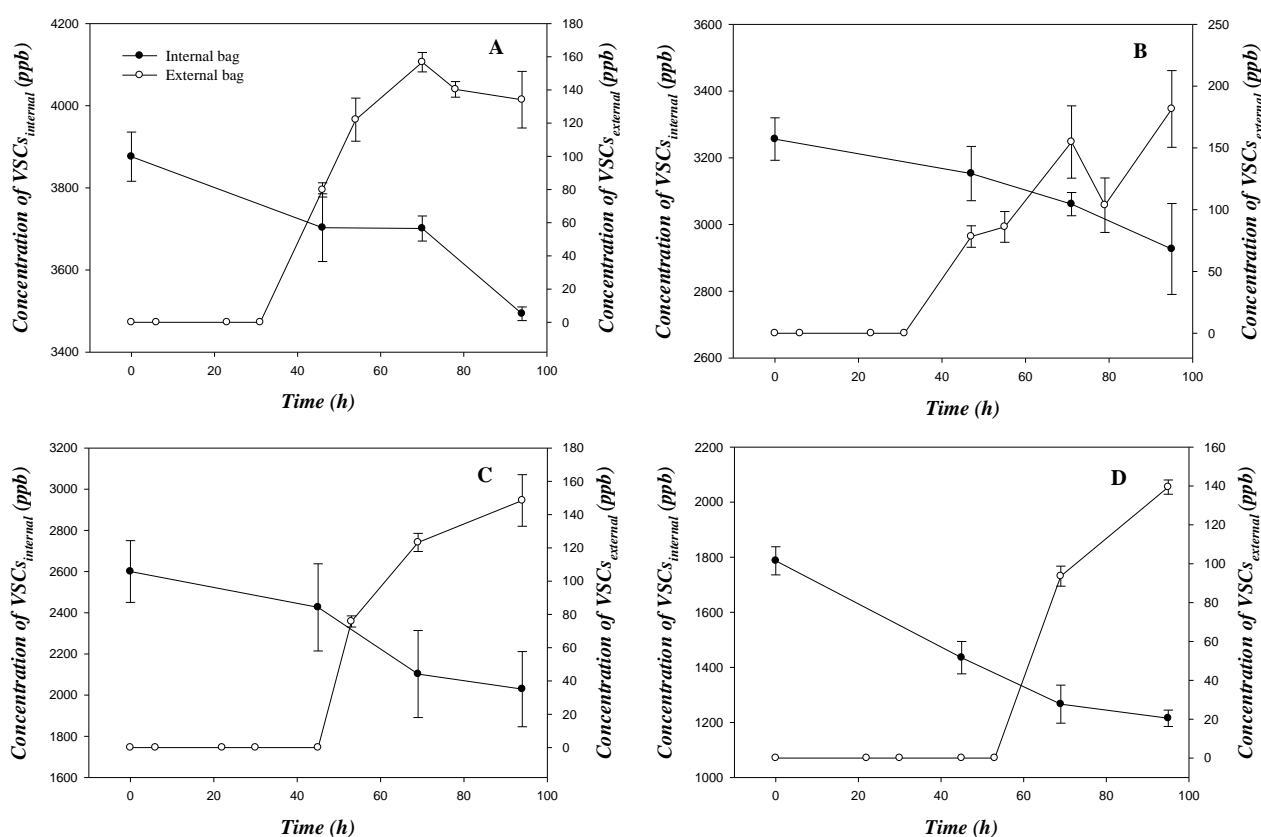


Fig 2. Concentration of volatile sulfur compounds from the external and internal bags with regard to the storage time (A: 3900 ppb; B: 3250 ppb; C: 2600 ppb; D: 1800 ppb).

On the other hand, the compounds detected in the external bag were independently analyzed in order to know if all VSCs evaluated have the same capacity to permeate. As can be seen in Fig. 3,

only three of the seven compounds evaluated were detected in the external bags (H_2S , METHYL-SH and CS_2). The undetected compounds in the external bag (DMS, DMDS, ETHYL-SH and DES) remained at the same initial concentration in the internal bag during the experimental time and therefore the diffusion effect of these compounds was not observed. In all experiments, the behavior of these detectable compounds showed the same variation, with the exception of the time of appearance for low level of compounds (2600 and 1800 ppb). The main reason why these three compounds were detected coincides with their small molecular size, which facilitates their permeability (Coyne et al., 2011). CS_2 was found to be the only exception in the sequence of molecular masses of the compounds, which has a higher molecular mass than DMS, ETHYL-SH and DES. The main reason for its higher permeability might be the covalent character related to its double bonds, which gives a lower molecular size than others with a higher molecular mass (see molecular structure in Table 1).

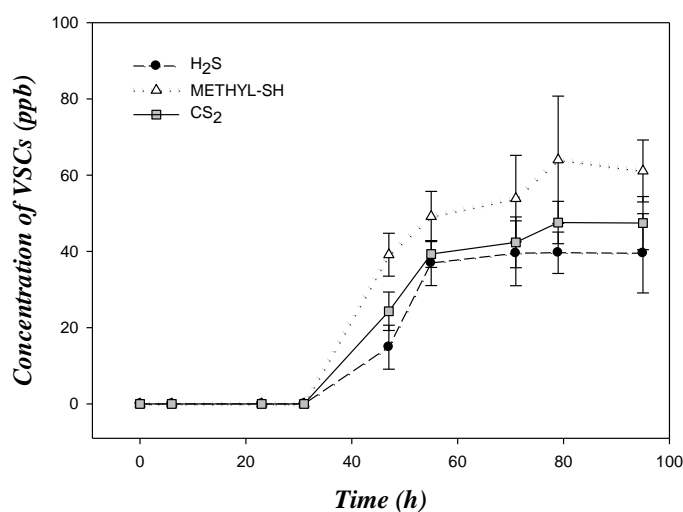


Fig. 3. Concentration of volatile sulfur compounds detected in the external bag during the storage time.

These results demonstrate that the storage of this type of sulfur compounds in Nalophan® sampling bags would be recommended in short periods and the samples should be analyzed as soon as possible.

3.2. Evaluation of VSCs mass losses per bag area

The evaluation of mass losses per bag area ($\mu\text{g}/\text{m}^2$) might provide relevant information, which could not possible to be shown at ppb level. The size of the odor sampling bags could have marked relevance since the transfer of matter is carried out through its surface. In the internal bag, the loss is through a single surface and the mass extracted for sampling. However, in the external bag there are two surfaces and the mass extracted for the analysis. In order to calculate the loss of mass per bag area from the internal bag and the mass gained per bag area in the external bag, the ideal gas law was applied considering an average room temperature of $25^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$, an atmospheric pressure of 1atm and the molecular weight of each sulfur compound detected. The volume extracted to analyze the concentration of sulfur compounds by Gas Chromatography was also taken into account in both bags (80 ml/min), being more intensive in the external bag. The average time to measure each sample was 8 min and the surface area was 0.28 m^2 for the internal bag and 0.86 m^2 for the external bag. Thus, the results could be extrapolated to any size of bag.

Fig. 4 shows the cumulative permeation observed from the internal bag ($-A_I, \mu\text{g}/\text{m}^2$) and the cumulative gain detected in the external bag ($A_E, \mu\text{g}/\text{m}^2$) for each concentration of VSCs evaluated. Specifically, Fig. 4A, 4B, 4C and 4D are related with the behavior of the three sulfur compounds detected and Fig. 4A', 4B', 4C' and 4D' are linked with the global loss and gain of VSCs for 3900 ppb, 3250 ppb, 2600 ppb and 1800 ppb, respectively. As can be observed, there is a similar trend and slope for each sulfur compound, which explains that the permeability of VSCs is completely independent to the concentration of compounds under the study conditions. When the slope is close to the unit ($m \approx 1$), the permeation of VSCs takes place only through the inner surface. In the case of $m < 1$, a second permeability through the surface of the external bag might take place. Thus, slopes with low values corresponds to the compounds with higher permeation rate.

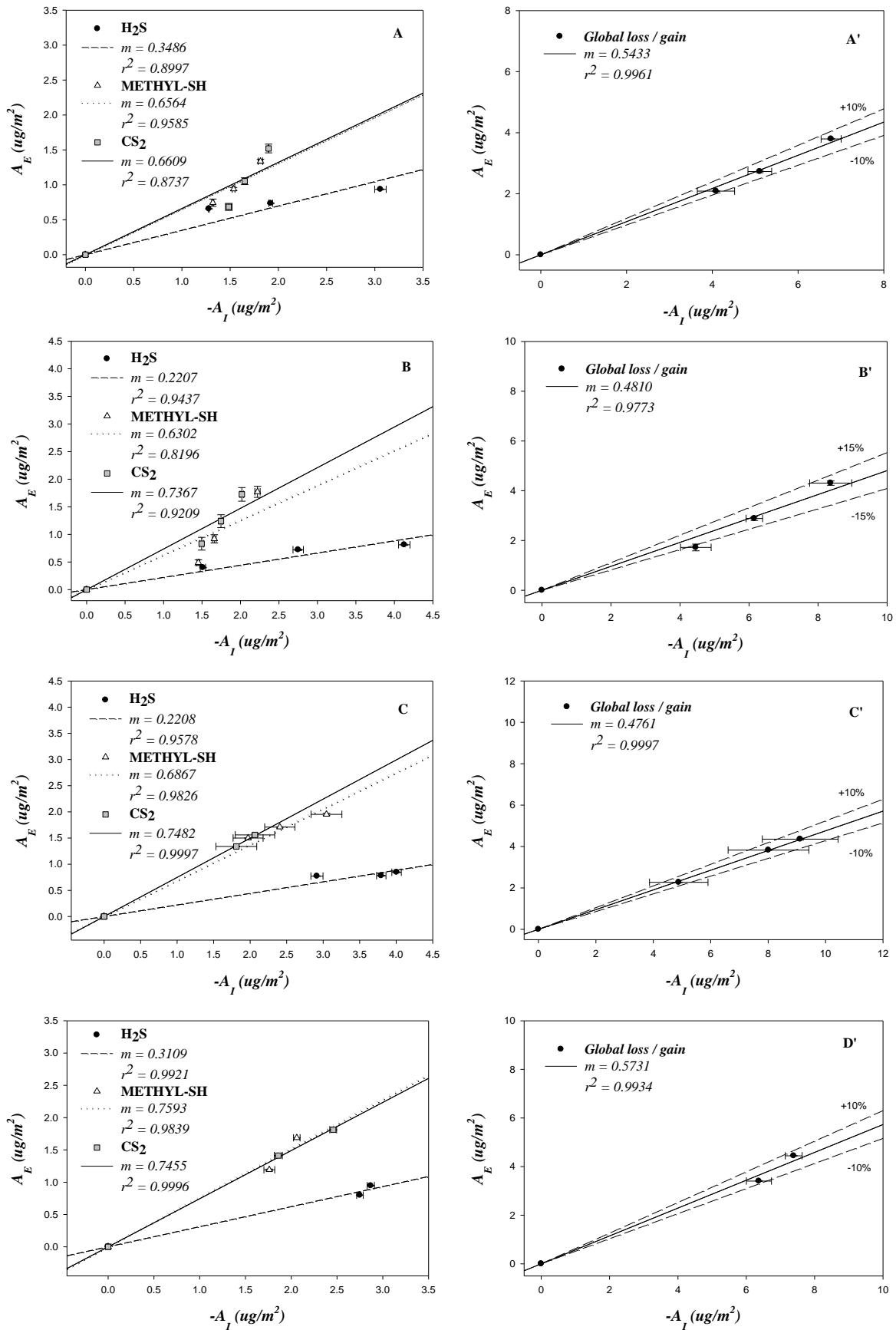


Fig. 4. Cumulative permeation from the internal bag ($-A_I$) and the cumulative gain in the external bag of each sulfur compound detected (A_E) (A: 3900 ppb; B: 3250 ppb; C: 2600 ppb; D: 1800 ppb); Global loss and gain of mass per bag area from the internal ($-A_I$) bag to the external bag (A_E) (A': 3900 ppb; B': 3250 ppb; C': 2600 ppb; D': 1800 ppb).

From a global point of view, mass gains and losses fit adequately to a linear trend with slopes of 0.5433, 0.4810, 0.4761 and 0.5731 for 3900 ppb, 3250 ppb, 2600 ppb and 1800 ppb, respectively. The slopes show that around 50% of the cumulative loss mass was lost from the external bag due to a second permeation to the surrounding atmosphere. The proportionality of the data was observed within a 10 – 15% in all cases with determination coefficients of 0.9961, 0.9773, 0.9997 and 0.9934.

Specifically, H₂S showed the highest permeability during 95 h of storage time, since a total loss of 3 – 4 µg/m² in each experiment was observed. However, in the external bag, H₂S shows the lowest detection mass per bag area (≈ 0.5 – 1 µg/m²) followed by METHYL-SH and CS₂, which is due to the high permeation degree of this compound through the external surface. In the case of METHYL-SH and CS₂, the mass losses reveal a similar trend with a range of 2 – 3 µg/m² for both compounds. The slopes also show double permeability from the external bag, being 1.5 – 1.8 µg/m² the highest cumulative mass loss and 0.4 µg/m² the lowest value detected in the external bag independently on the concentration of compounds evaluated. These facts were previously evaluated by Coyne [18], who exposed the low stability of Nalophan® material in terms of percent recovery (%) for sulfur compounds with low molecular weight after 2 days of storage.

These results reveal that the molecular size and molecular structure of each compound has a direct influence on the range of permeability. Moreover, the stability of the Nalophan® bags is not dependent on the concentration of the stored compounds. The total mass loss observed from the internal bag should be quantified in the external bag. However, the external bags also show the permeability effect during the experimental time, which demonstrates the low stability of Nalophan® bags for long storage times of VSCs.

3.3. Permeability kinetics of the individual and global cumulative mass

With the purpose of evaluating the kinetic behavior of each sulfur compound detected and the global kinetics with regard to the storage time, Fig. 5 shows the cumulative mass loss quantified as a reduction in the concentration of the internal bag during the storage time and for the different

concentrations of VSCs evaluated. As can be seen, the mass loss shows linear loss for all compounds, being METHYL-SH and CS₂ the sulfur compounds with detectable losses of 1.5 – 1.8 µg/m² and H₂S with detectable loss of 1 µg/m² at 95 h of storage time. The loss of VSCs at a level as low as 1800 ppb, were not detectable during the first 45 h of storage time, while CS₂ was neither detectable with a low level of 2600 ppb. From a global point of view (Fig. 5D), the VSCs revealed a linear trend of mass loss regardless of the concentration, except for a low level of 1800 ppb, which could be due to the detection limit or the high dilution in the external bag. In accordance with the detection limits of the different compounds, molecular mass and transfer area of the internal bag (0.28 m²), the minimum detectable mass per unit area in the external bag (µg/m²) can be calculated, obtaining the following sequence H₂S (0.239) < METHYL-SH (0.338) < DMS (0.436) < ETHYL-SH (0.436) < DES (0.633) < CS₂ (0.935) < DMDS (1.159). Thus, the detection values should be above those calculated to be detected. This fact was tested for all compounds detected.

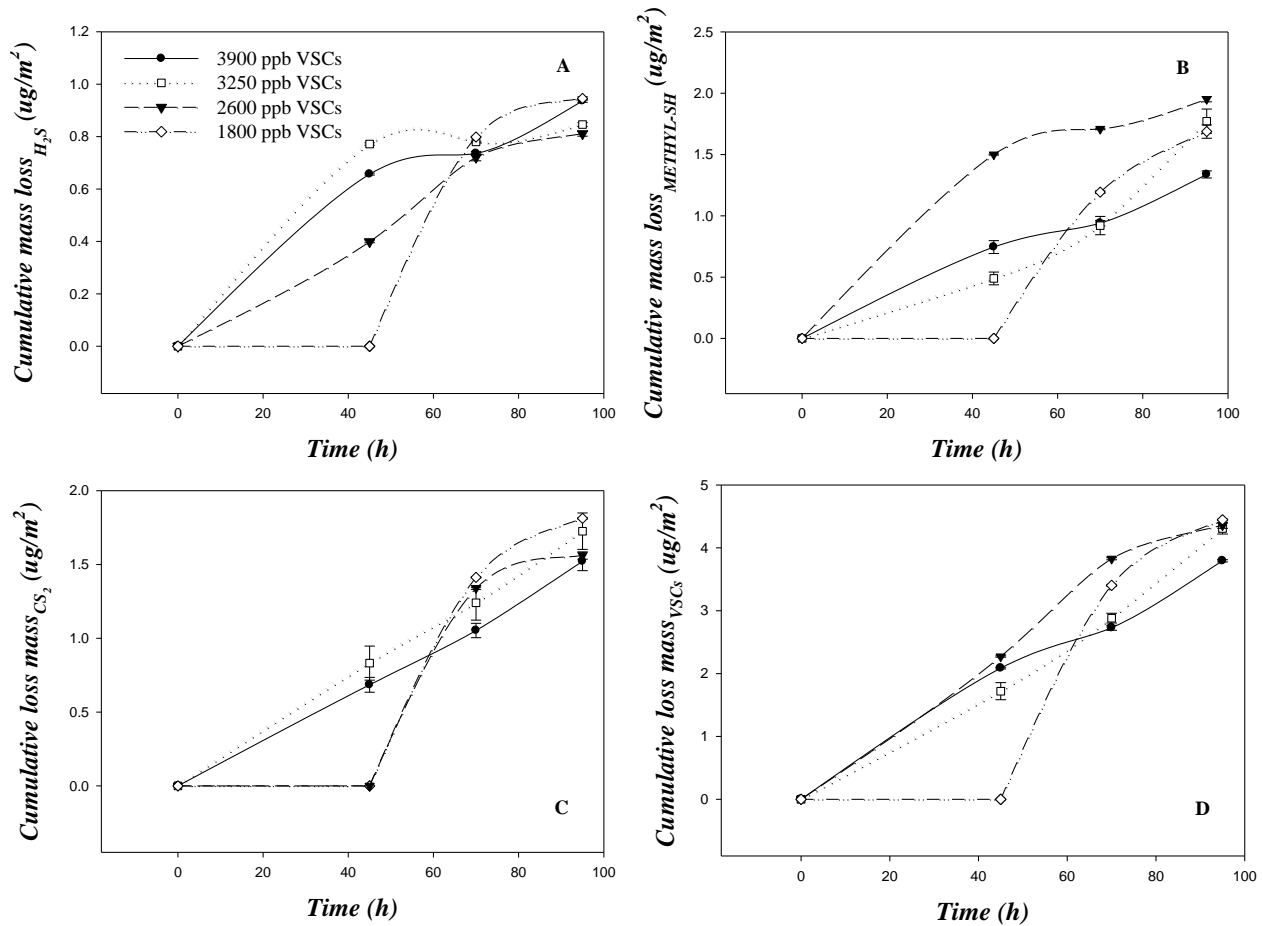


Fig. 5. Permeability kinetics for the different compounds during the storage time (A: H₂S; B: METHYL-SH; C: CS₂; D: VSCs).

According to the current regulations on sampling and determination of odor concentration, the odor samples should be analyzed before the first 30 h of storage. As shown Fig. 5, the sulfur compounds seem to suffer a high permeation with a considerable amount of mass loss with a large inconsistency. For that reason, an intensive sampling during the first 30 h of storage was required to evaluate the permeation effect, which was not possible evaluate in previous experiments due to the volumes extracted to analyze the concentration. In this sense, Fig. 6 shows the concentration of VSCs at ppb level (6A) and the cumulative mass loss per bag area (6B) during 30 h of storage time. Both figures (6A and 6B) reveal a rapid loss of compounds during the first 5 h of storage time. After this time, there is slight and progressive loss until reaching 30 h of storage. This result demonstrates that the mass loss does not follow a linear trend along the storage time, being the first 4 – 5 h of storage time the most sensitive for permeation effect. Moreover, METHYL-SH and H₂S were the sulfur

compounds with the highest mass loss, followed by CS₂. The covalent double bonds (C=S), which confer apolar character to CS₂, modify the properties of the molecule, including size and permeability, with regard to other polar molecules such as H₂S and METHYL-SH with dipolar moments of 0.97 and 1.52 D, respectively.

The global loss also demonstrates the high permeation effect at the beginning of the storage time (Fig. 6B). Specifically, the global loss of VSCs quantified from the external bag was 10 – 15% with regard to the initial time.

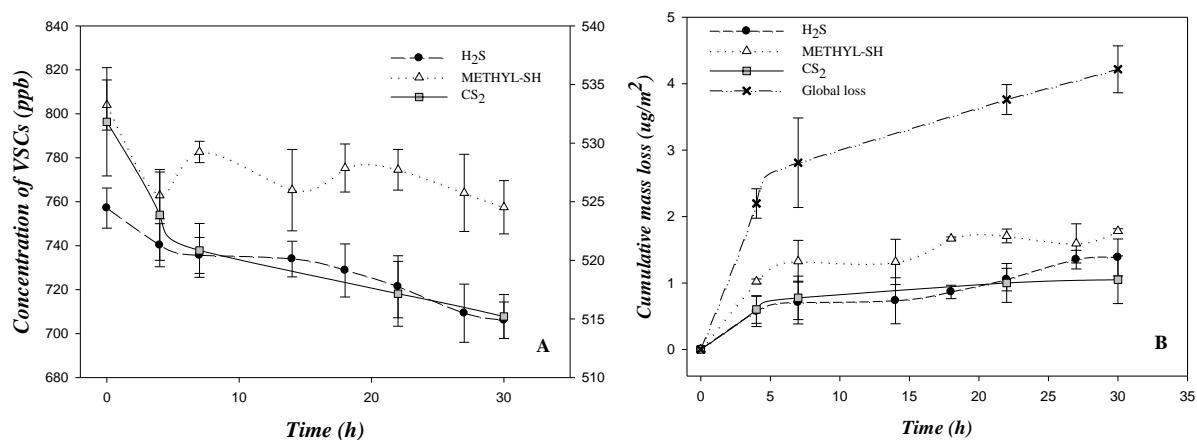


Fig. 6. Evaluation of the concentration of volatile sulfur compounds (A) and cumulative mass loss per bag area (B) for 30 hours of storage time.

Finally, the experiments carried out for 30 h and 95 h were jointly evaluated in order to evaluate the specific trend of each sulfur compound detected throughout the storage time. As shown in Fig. 7, all compounds follow a sigmoidal tendency, with the most intensive mass loss taking place during 4 – 5 h of the storage time. After 5 h, the compounds mass loss are significantly reduced until 24 hours for METHYL-SH and CS₂, which reveals a lower permeability rate than for H₂S during this time. At the end of the storage time (95 h), H₂S reached the highest mass loss followed very closely by CS₂ and MEHTYL-SH.

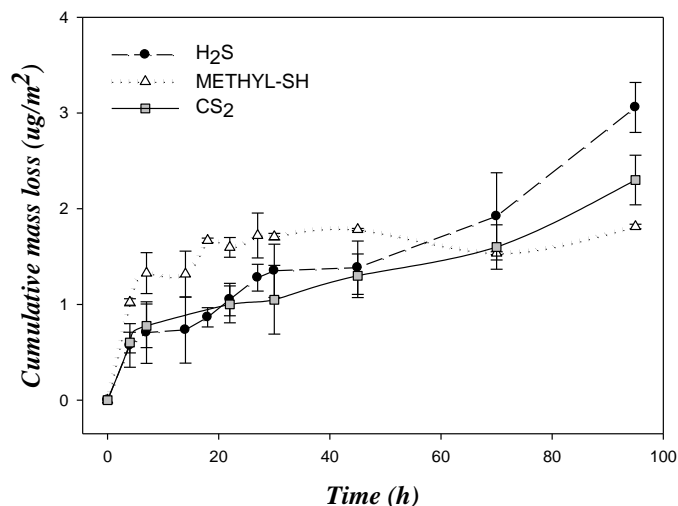


Fig. 7. Cumulative mass loss per bag area for 95 hours of storage time.

3.4. Influence of valves on the loss of compounds

Another influential variable in the loss of compounds could be the plastic valves inserted in the Nalophan® bags. Fig. 8 shows the global loss of VSCs during the storage time as a function of the number of valves inserted. As can be appreciated, the number of valves influences the loss of compounds negatively and represents 1 – 2% loss for each valve added. This fact might be due to the adsorption of compounds in the internal mechanism of the valve since the leaks through the valve were evaluated during its assembly. Moreover, the global loss observed at 66 h, 88 h and 95 h of storage time were found to be 17 – 21%, 23 – 25% and 25 – 27% respectively, which shows a significant reduction of VSCs depending on the number of valves to be used, as was previously mentioned. But even if a difference is observed between 1 or 4 valves, the weak difference limit the impact of the valve comparatively to other phenomena (adsorption and diffusion).

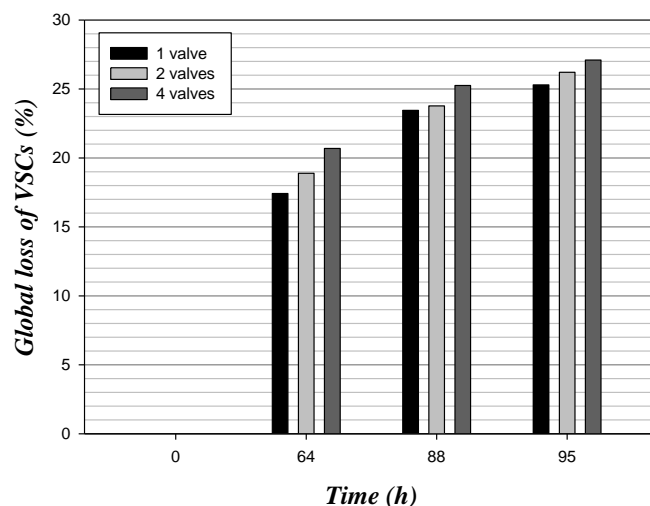


Fig. 8. Influence of the valves on the global loss mass of volatile sulfur compounds.

These results demonstrated that the addition of components in the bags to carry out the filling with gaseous compounds has a slight influence on its stability, which should be taken into account in the quantification of samples.

4. Conclusions

The stability of Nalophan® material to store gaseous compounds depends on the type of compounds to be stored, the storage time and the sampling components required for collecting the samples. The evaluation of losses of gaseous compounds revealed different behavior at the volume level than at the mass level, mainly due to differences in the molecular weight, structure and polarity of each molecule.

The results obtained show a mass loss of 10% and 25% during 30 h and 95 h of storage time, respectively, being H₂S, METHYL-SH and CS₂ those sulfur compounds that present a higher permeation rate, while the number of valves did not entail significant loss of mass, under the study conditions.

At legislative and regulatory level, the experiments evaluated showed that the highest mass loss per bag area is found to be during the first 4 – 5 h of storage time. The global behavior of VSCs stored in Nalophan® bags shows that the losses of compounds are less significant after 5 hours of storage

and up to 24 hours. Consequently, it would be advisable to analyze the samples in the shortest time or even using portable systems to analyze the samples in situ. Thus, the sample storage time established by EN 13725 to olfactometric analysis could also be reduced for this type of volatile sulfur compounds.

Acknowledgements

The authors are very grateful to the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness for funding this research study through Project CTQ2014-60050-R and Project CTM2017-88723-R under the PhD Grant BES-2015-071929 of Manuel Toledo Padrón.

References

- [1] M. Toledo, J.A. Siles, M.C. Gutiérrez, M.A. Martín, Monitoring of the composting process of different agroindustrial waste: Influence of the operational variables on the odorous impact, *Waste Manag.* 76 (2018) 266–274. doi:10.1016/J.WASMAN.2018.03.042.
- [2] W. Mustafa, M.F., Liu, Y., Duan, Z., Guo, H., Xu, S., Wang, H., Lu, Volatile compounds emission and health risk assessment during composting of organic fraction of municipal solid waste, *J. Hazard. Mater.* 327 (2017) 35–43. doi:10.1016/J.JHAZMAT.2016.11.046.
- [3] P. Lewkowska, B. Cieřlik, T. Dymerski, P. Konieczka, J. Namieřnik, Characteristics of odors emitted from municipal wastewater treatment plant and methods for their identification and deodorization techniques, *Environ. Res.* 151 (2016) 573–586. doi:10.1016/J.ENVRES.2016.08.030.
- [4] A. Talaiekhosani, M. Bagheri, A. Goli, M.R. Talaei Khoozani, An overview of principles of odor production, emission, and control methods in wastewater collection and treatment systems, *J. Environ. Manage.* 170 (2016) 186–206. doi:10.1016/J.JENVMAN.2016.01.021.
- [5] C.-P. Ho, K.-L., Chung, Y.-C., Lin, Y.-H., Tseng, Microbial populations analysis and field application of biofilter for the removal of volatile-sulfur compounds from swine wastewater

- treatment system, *J. Hazard. Mater.* 152 (2008) 580–588. doi:10.1016/J.JHAZMAT.2007.07.021.
- [6] P. He, S. Wei, L. Shao, F. Lü, Emission potential of volatile sulfur compounds (VSCs) and ammonia from sludge compost with different bio-stability under various oxygen levels, *Waste Manag.* 73 (2018) 113–122. doi:10.1016/J.WASMAN.2017.12.028.
- [7] H. Zhang, F. Schuchardt, G. Li, J. Yang, Q. Yang, Emission of volatile sulfur compounds during composting of municipal solid waste (MSW), *Waste Manag.* 33 (2013) 957–963. doi:10.1016/J.WASMAN.2012.11.008.
- [8] C. Wu, J. Liu, P. Zhao, W. Li, L. Yan, M. Piringer, G. Schauburger, Evaluation of the chemical composition and correlation between the calculated and measured odour concentration of odorous gases from a landfill in Beijing, China, *Atmos. Environ.* 164 (2017) 337–347. doi:10.1016/J.ATMOSENV.2017.06.010.
- [9] N. Hudson, A. Gies, D. Duperouzel, Assessment of permeable covers for odour reduction in piggery effluent ponds. 2. Field-scale trials, *Bioresour. Technol.* 97 (2006) 2015–2023. doi:10.1016/J.BIORTECH.2005.11.015.
- [10] S. Beghi, J.-M. Guillot, Use of poly(ethylene terephthalate) film bag to sample and remove humidity from atmosphere containing volatile organic compounds, *J. Chromatogr. A.* 1183 (2008) 1–5. doi:10.1016/J.CHROMA.2007.12.051.
- [11] C.-Y. Peng, C.-H. Lan, T.-J. Wu, Investigation of indoor chemical pollutants and perceived odor in an area with complaints of unpleasant odors, *Build. Environ.* 44 (2009) 2106–2113. doi:10.1016/J.BUILDENV.2009.03.001.
- [12] J.-M. Chiriack, R., Carre, J., Perrodin, Y., Fine, L., Letoffe, Characterisation of VOCs emitted by open cells receiving municipal solid waste, *J. Hazard. Mater.* 149 (2007) 249–263. doi:10.1016/J.JHAZMAT.2007.07.094.
- [13] N. Raza, B. Hashemi, K.-H. Kim, S.-H. Lee, A. Deep, Aromatic hydrocarbons in air, water,

- and soil: Sampling and pre-treatment techniques, *TrAC Trends Anal. Chem.* (2018). doi:10.1016/j.trac.2018.03.012.
- [14] P. Giungato, G. de Gennaro, P. Barbieri, S. Briguglio, M. Amodio, L. de Gennaro, F. Lasigna, Improving recognition of odors in a waste management plant by using electronic noses with different technologies, gas chromatography–mass spectrometry/olfactometry and dynamic olfactometry, *J. Clean. Prod.* 133 (2016) 1395–1402. doi:10.1016/J.JCLEPRO.2016.05.148.
- [15] P. Boeker, J. Leppert, P.S. Lammers, Comparison of odorant losses at the ppb-level from sampling bags of nalophanTM and tedlarTM and from adsorption tubes, *Chem. Eng. Trans.* 40 (2014) 157–162. doi:10.3303/CET1440027.
- [16] VDI guideline 3880 (2011) “Olfactometry – Static sampling”. Beuth Verlag GmbH, 10772 Berlin.
- [17] P. Mochalski, B. Wzorek, I. Śliwka, A. Amann, Suitability of different polymer bags for storage of volatile sulphur compounds relevant to breath analysis, *J. Chromatogr. B.* 877 (2009) 189–196. doi:10.1016/J.JCHROMB.2008.12.003.
- [18] L. Coyne, C. Kuhlman, N. Zovack, The Stability of Sulfur Compounds, Low Molecular Weight Gases, and VOCs in Five Air Sample Bag Materials. SKC Publication 1805 (2011) Rev 1308. <https://www.skcinc.com/catalog/pdf/instructions/1805.pdf> (accessed 31.03.2018)
- [19] EN 13725 (2003). Air Quality - Determination of Odor Concentration by Dynamic Olfactometry. European Committee for Standardization, Brussels.
- [20] Y. Laor, Y. Ozer, U. Ravid, A. Hanan, P. Orenstein, Methodological aspects of sample collection for dynamic olfactometry, *Chem. Eng. Trans.* 23 (2010) 55–60. doi:10.3303/CET1023010.
- [21] P. Boeker, J. Leppert, P.S. Lammers, Comparison of odorant losses at the ppb-level from sampling bags of nalophanTM and tedlarTM and from adsorption tubes. *Chem. Eng. Trans.* 40 (2014) 157–162. <https://doi.org/10.3303/CET1440027>

- [22] J.-M. Guillot, Odour Measurement: Focus on Main Remaining Limits Due to Sampling, *Chem. Eng. Trans.* 30 (2012) 295–300. doi:10.3303/CET1230050.
- [23] L. Eusebio, L. Capelli, S. Sironi, H₂S Loss through Nalophan™ Bags: Contributions of Adsorption and Diffusion, *Sci. World J.* 2017 (2017) 1–15. doi:10.1155/2017/9690704.
- [24] J. Juarez-Galan, J. V Martinez, A. Amo, I. Valor, Background odour from sampling bags. Influence in the analysis of the odour concentration, in: *Proceedings of the NOSE 2008 conference*, Rome, 2018: p. 8.
- [25] M. Fortune, Alyson; Henningsen, Samantha; Taday, Michael ; McGinley, Charles; McGinley, Chemical and Odor Evaluation of Various Potential Replacement Films for Sampling Bags, in: *Water Environ. Fed.*, Louisville, 2012. <http://www.fivesenses.com/Documents/Library/52 Sample Bag Material Performance Paper - WEFodor2012.pdf>.
- [26] R.M. Fisher, N. Le-Minh, J.P. Alvarez-Gaitan, S.J. Moore, R.M. Stuetz, Emissions of volatile sulfur compounds (VSCs) throughout wastewater biosolids processing, *Sci. Total Environ.* 616–617 (2018) 622–631. doi:10.1016/J.SCITOTENV.2017.10.282.
- [27] Nagata, Y., 2003. Measurement of Odor Threshold by Triangle Odor Bag Method. http://www.env.go.jp/en/air/odor/measure/02_3_2.pdf (accessed 04.06.2018).

I.2. Breve descripción del artículo: *“Co-composting process of eggplant and sewage sludge at laboratory scale: Monitoring of physico-chemical, respirometric and olfactometric variables”*

I.2. Breve descripción del artículo: *“Co-composting process of eggplant and sewage sludge at laboratory scale: Monitoring of physico-chemical, respirometric and olfactometric variables”*

En este trabajo se ha realizado el seguimiento del proceso de co-compostaje de lodo de depuradora de aguas residuales y residuos del cultivo de la berenjena, en concreto la mata, en distintas proporciones, con el objetivo principal de evaluar su viabilidad y efecto del mezclado sobre el impacto oloroso. Para ello, se ha realizado el seguimiento de la concentración de diversas variables físico-químicas, respirométricas y olfatómicas durante todo el proceso. El co-compostaje se ha llevado a cabo en vasos isotermos denominados “Dewar”, con la implantación de una nueva técnica metodológica basada en la inserción de conducciones perforadas para favorecer la circulación de aire en el seno de la mezcla residual y, por lo tanto, las condiciones aerobias a lo largo del proceso biodegradativo.

En términos de impacto oloroso, la adición de una mayor proporción de planta de berenjena reduce significativamente el pico de emisión generado durante la etapa hidrolítica del proceso de co-compostaje, manteniendo, o incluso mejorando ligeramente, la calidad y estabilidad del producto final. La mineralización de la materia orgánica, que deriva en una reducción de la concentración de sólidos volátiles, ha sido la principal causa en la emisión de compuestos olorosos.

Así, el seguimiento del proceso de co-compostaje ha demostrado la idoneidad de valorizar ambas materias residuales de forma conjunta, en términos de estabilidad y calidad del producto final. En este sentido, se ha observado un incremento en la concentración de fósforo en el sustrato al final del proceso, lo cual mejora su calidad como fertilizante. Además, el elevado grado de estabilización del compost obtenido podría permitir su utilización como producto orgánico con alto valor agrobiológico, cuya aplicación en suelos de cultivo podría aportar el contenido en nutrientes requerido de una enmienda orgánica.



Co-composting process of sewage sludge and eggplant waste at laboratory scale: Monitoring of physico-chemical, respirometric and olfactometric variables

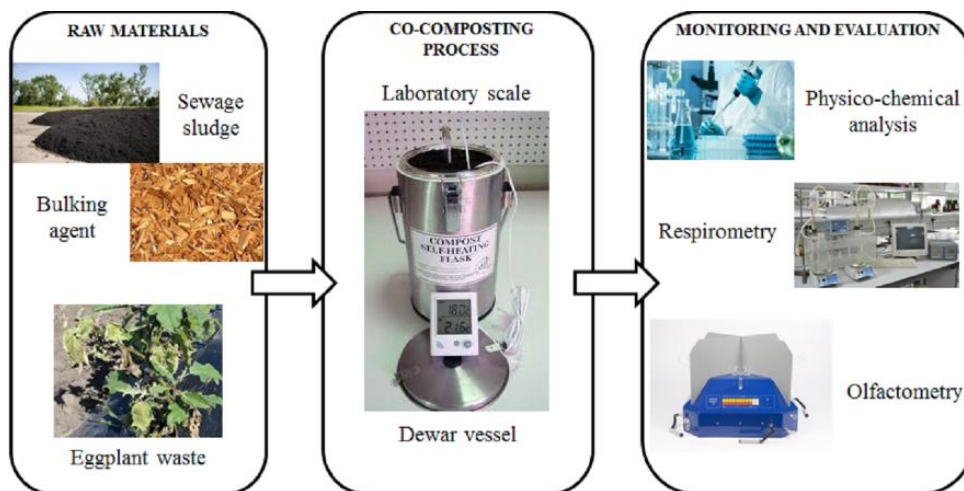
Toledo, M., Márquez, P., Siles, J.A., Martín, M.A.*

(Received 22 October 2018, *Under Review*)

University of Cordoba (Spain), Department of Inorganic Chemistry and Chemical Engineering,
Campus Universitario de Rabanales, Carretera N-IV, km 396, Edificio Marie Curie, 14071,
Córdoba, Spain

* Corresponding author: iq2masam@uco.es

Graphical abstract



Abstract

Composting of sewage sludge (SL) is a common practice for sludge disposal. In the present study, SL and bulking agent with small proportions (4.7 and 8.6%) of eggplant waste (EP) were co-composted in Dewar vessels. Traditional physico-chemical, respirometric and olfactometric variables were monitored throughout the co-composting process. Although sewage sludge is more

biodegradable than eggplant waste, the co-composting process was carried out under suitable conditions. Approximately 90 days were required to obtain stabilized compost. The variables studied throughout the process were related with each other in order to evaluate their effects on the quality of the final product and, specially, on the odoriferous impact. It was observed that the reduction in nitrogen content was not parallel to the organic matter reduction, which had consequences on the odor concentration emitted. Furthermore, during the hydrolytic stage of the co-composting process, the odor concentration produced was lower when the agricultural waste content was higher (8.6% EP), obtaining values of 6317 and 8192 ou_E/m^3 in comparison with 9214 and 14720 ou_E/m^3 (4.7% EP) or 10200 and 22500 ou_E/m^3 without the addition of EP (SL). Consequently, co-composting might be a suitable alternative for valorizing EP, with the consequent economic, social and environmental benefits.

Keywords: Sewage sludge; eggplant waste; co-composting; odor concentration; dynamic olfactometry; Dewar vessel.

1. Introduction

Population growth produces billions of tons of waste every year, including solid waste, wastewater and sewage sludge. The destination of these wastes is very different depending on the local context, since they can be collected, treated and finally used directly, indirectly or without beneficial use (Mateo-Sagasta et al., 2015). Sewage sludge has traditionally been disposed of in landfill without prior valorization (Gutiérrez et al., 2017). However, current EU regulations recommend its disposal only as a last option, encouraging recycling and waste recovery. For instance, the Sewage Sludge Directive 86/278/EEC (EU Council, 1986) seeks to encourage the use of sewage sludge in agriculture and to regulate its application in such a way as to prevent harmful effects on soil, vegetation, animals and humans. According to Eurostat (2015), approximately 10 million tons (dry solid matter) of sewage sludge were produced in 2010 by the EU Member States,

of which approximately 36% was recycled in agriculture. Among the available management methods set out in the Working Document on Sludge and Biowaste (European Commission, 2010), composting is one of the most widely used process.

Composting is a suitable waste treatment that could be useful to reduce the negative effects that may arise when applying organic waste to soil (Toledo et al., 2018a). This process implies the aerobic transformation of organic wastes where pathogens are removed by the heat generated in the thermophilic phase, and the organic matter is turned into stabilized humic substances through mineralization and humification (Leogrande et al., 2014). Composting of sewage sludge for its application to land as a soil amendment is an accepted treatment for this waste (Peltre et al., 2015). Nevertheless, sewage sludge has certain disadvantages, such as its high metal content and putrescent odor as described by Smith (2009) and (Suffet et al., 2009), respectively. Moreover, due to the high moisture content and low porosity of sewage sludge, bulking agents should be used during composting to absorb moisture, to enhance aeration and to improve the quality of the final product (Yañez et al., 2009).

On the other hand, compost must be stable and mature in order to be used safely in soils. According to Barrena et al. (2014), unstable composts are of general concern for a number of reasons including their ability to self-heat, which may lead to fires, or the generation of nuisance odor and toxic by-products. Traditionally, the stability and maturity degree has been determined by analyzing physico-chemical variables, such as pH and the concentration of organic matter and nitrogen (Gutiérrez et al., 2014a). More recently, respirometric variables including the specific oxygen uptake rate and oxygen demand have been used to assess maturity and stability of compost (Said-Pullicino et al., 2007). Moreover, due to the importance that odorous impact have acquired after having been included in the second draft of the Biowaste Directive (European Commission, 2001), recent studies have proposed dynamic olfactometry as a complementary technique to monitor composting process (González et al., 2016). This sensorial technique, as set out in the European Standard EN 13725

(2003), is currently the only reference method to determine odor concentration in terms of European odor units per cubic meter (ou_E/m^3). Odor concentration can be considered a control variable of composting due to the relationship found with physico-chemical and respirometric variables (Toledo et al., 2018c).

Currently, Dewar self-heating test is also used to evaluate the degree of maturity of compost (Alvarenga et al., 2016; Aspray et al., 2015; Muñoz et al., 2018). The system is based on temperature elevation caused by microbial activities by using a super-insulated vessel. Self-heating is important because it drives the compost process, since the presence of heat in compost is widely held to be a sign of immaturity (Brinton et al., 1995).

The combination of different organic wastes, known as co-composting, could synergistically improve the composting process, reducing the concentration of heavy metals (by dilution), adjusting the moisture of the mixture of wastes to optimal values and obtaining high quality compost in terms of stability, maturity and agronomic and environmental parameters (Proietti et al., 2016). Furthermore, according to Hungría et al. (2017), co-composting of organic fraction of municipal solid waste and agricultural residues (grape waste) reduced considerably odor emissions compared to the composting of each single substrate.

However, vegetable wastes are mainly constituted by lignocellulose, which is a polymer with slow biodegradation rate. In many countries, lignocellulosic wastes are often burnt, which is not recommended from the scientific perspective (Pothiraj et al, 2006). Thus, it is necessary to find new alternative routes in order to valorize this kind of waste. Eggplant is a vegetable crop cultivated around the world which can provide significant nutritive benefits thanks to its high concentration in vitamins, phenols and antioxidants (Gürbüz et al., 2018). World eggplant crop area is mainly concentrated in two countries (FAOSTAT, 2016): China (44%) and India (37%). In Spain, approximately 60% (2150 ha) of eggplant crop area is concentrated in the province of Almeria (Spanish Ministry of Agriculture, Fisheries and Food, 2017), thus generating high amounts of

eggplant waste.

Considering the benefits of co-composting, as well as the need to valorize sewage sludge and eggplant waste, the main purpose of this research study is to evaluate the co-composting of the abovementioned materials. To do this, the study was carried out in Dewar vessels at laboratory scale and monitored through physico-chemical, respirometric and olfactometric variables. To the best of our knowledge, the co-composting with sewage sludge and eggplant waste in combination with the assessment of its odorous impact has never been reported before. This novel contribution to the field might be considered of special interest for scaling up the co-composting process of such polluting wastes, with the consequent environmental, economic and social benefits.

2. Materials and methods

Two compostable substrates of different origin were selected and mixed to evaluate their biodegradability and odor emissions generated during co-composting. Odor and solid samples were collected from simulations of the composting processes carried out in Dewar vessels at laboratory scale.

2.1. Compostable substrates

Two different mixtures of sewage sludge (SL) and bulking agent (BA) with aerial fraction of eggplant waste (EP) were evaluated in this study. Bulking agent (wood chips) was used to prevent compaction of sewage sludge and enable oxygenation. Moreover, a reference experiment composed of SL and BA was monitored in order to find the differences with the different mixtures evaluated. Sewage sludge and bulking agent were collected from the urban wastewater treatment plant and the urban solid waste treatment plant of Cordoba (Spain), respectively. The sewage sludge was composed of primary and secondary sludge and previously dehydrated in the plant by centrifugation after the addition of coagulant and flocculant. On the other hand, eggplant waste came from the greenhouse area of Almeria (Spain). This substrate was preconditioned, reducing its size to less than

10 mm in diameter in order to enhance airflow and avoid anaerobic conditions during the co-composting process.

Table 1 summarizes the four assays carried out to evaluate two different mixtures of the abovementioned substrates: Case A, where the average percentage of EP was $8.6 \pm 0.8\%$, Case B, where the average proportion of EP was $4.7 \pm 0.3\%$, and Case C, where no proportion of EP was added. In both cases (A and B), the EP proportion is much lower than SL because of two reasons: 1) Eggplant waste is generated only at the end of the plant life cycle, while sewage sludge is constantly generated, and 2) high proportions of lignocellulosic material (contained in EP) could slow down the co-composting process.

Table 1
Proportions (by weight) of the substrates evaluated.

Dewar vessel	SL with BA (2:1 w/w ratio) (%)	EP (%)	Average of EP (%)
1	92.0	8.0	8.6 ± 0.8
2	90.9	9.1	(Case A)
3	95.1	4.9	4.7 ± 0.3
4	95.5	4.5	(Case B)
5	100.0		
6	100.0		(Case C)

2.2. Co-composting process simulation

Six 3 L-Dewar vessels made of stainless steel were used to carry out the co-composting process of the waste mixtures. Dewar vessels were 270 mm height, while the external and internal diameter were 180 mm and 140 mm, respectively, enabling to operate under adiabatic conditions. A polyurethane lid (180 mm diameter and 20 mm thickness) was placed on each container in order to avoid possible heat loss. In addition, four perforated plastic tubes were placed in each lid to facilitate air circulation through the containers content. This mode of operation allowed the process to be considered aerobic, but no forced aeration was required.

Dewar vessels were introduced in a WTW thermo cabinet (Model TS 606/2) with the aim of

avoiding the influence of ambient temperature and keeping the containers in the dark. Compost temperature was monitored by four Testo Datalogger (Model 175 T2) during the whole experiment, at 15-minute intervals. Temperature probes were introduced at a depth of 70 mm from the surface of the waste mixture into each Dewar vessel through an additional central hole (10 mm in diameter) that the lids had. The scheme of the Dewar vessel with the perforated plastic tubes, PC control and Datalogger is shown in Fig. 1.

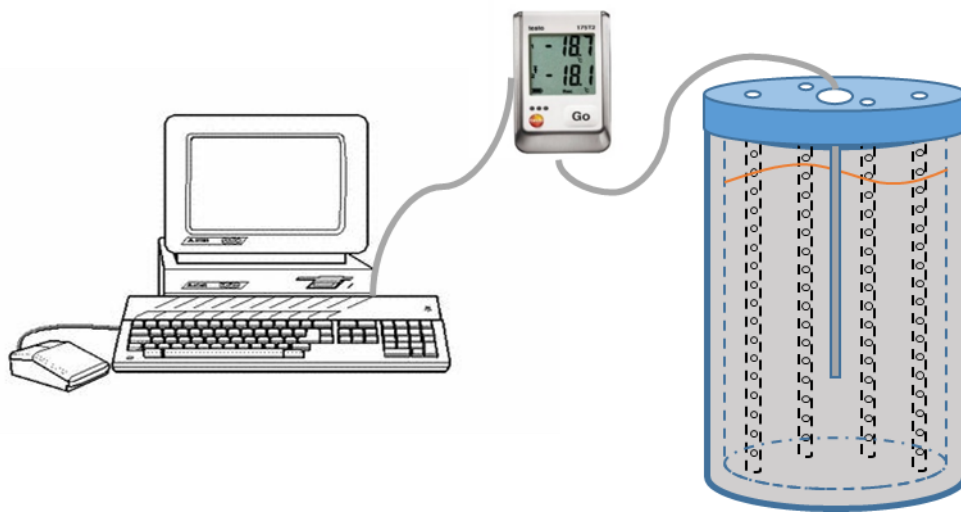


Fig. 1. Scheme of the Dewar vessel with the perforated plastic tubes, PC control and Datalogger.

All the experiments were performed over an 86-day period. In each composting experiment, approximately 1.5 kg of substrate (at proportions shown in Table 1) was added to each Dewar vessel. Vessels 1-2 and 3-4 were fed in such a manner that similar proportions of eggplant waste were reached in the mixtures. Physico-chemical, respirometric and olfactometric characterizations were carried out to monitor the experiments. To that end, samples were collected from the Dewar vessels at 14, 30, 51, 67 and 86 days of co-composting process. The material was turned after each sampling to favor natural aeration. Odor samples were previously collected to monitor the odorous emission derived from the co-composting process. It should be noted that the reference experiments were monitored under the same conditions as for mixtures with EP.

2.3. Physico-chemical and respirometric characterization

The initial substrates, their mixtures and the solid samples taken during the experiments were subjected to physico-chemical analyses according to the methodology proposed by the The US Department of Agriculture and The US Composting Council (2002). The following variables were determined in triplicate: moisture (%), volatile solids (VS, %) and fixed solids (FS, %), total Kjeldahl nitrogen (N-TKN, %), ammoniacal nitrogen (N-NH₄⁺, %) and phosphorus content (P-P₂O₅, %) were analyzed in the solid fraction, while pH, conductivity (μS/cm), soluble total carbon (TC, %), soluble total organic carbon (TOC, %) and soluble inorganic carbon (IC, %) were measured in the aqueous extract (1:25 ratio).

A static-respirometer at laboratory scale, patented by the Chemical Engineering Research Group (RNM-271) of the University of Cordoba (Publication No. ES2283171 A1 of 16 October 2007), was used to analyze the microbiological activity of the substrates and the mixtures selected. Maximum specific oxygen uptake rate (SOUR_{max}, mg O₂/g VS·h) and cumulative oxygen demand at 20 h (OD₂₀, mg O₂/g VS) were determined by means of respirometric tests. Both variables are the result of microbial respiration due to the degradation of organic matter. The respirometric tests were carried out at the beginning of the experiments and at days 67 and 86. Each sample was analyzed in duplicate. Thiourea (a nitrification inhibitor) was added in all respirometric tests in order to prevent oxygen uptake due to the activity of nitrifying bacteria.

2.4. Odor sampling and analysis

The odor samples were collected through the central openings of the Dewar lids by a standard sampling device manufactured by Olfasense GmbH. This sampler consists of a vacuum container which evacuates the gaseous sample by a vacuum pump. 8 L sampling bags, made from Nalophan[®], were used to collect the odor samples. The filling time of an 8 L bag was 60 s. Ten samples per experiment (collected at 1, 3, 7, 14, 17, 21, 25, 34, 51 and 81 days) were taken to evaluate the variation in odor concentration (OC) with composting time, specially during the first days of the

process where microbial activity is more intensive.

Dynamic olfactometry was the method used to quantify the odor emitted from SL-EP mixtures. Odor concentration was expressed in terms of European odor units per cubic meter (ou_E/m^3). A TO8 olfactometer based on the 'Yes/No' method, which was also developed by Olfasense GmbH, was used to determine the OC in each sample. According to the European Standard EN 13725 (2003), all gaseous samples were analyzed within 30 h after sampling under olfactometry laboratory conditions (25 °C and 1 atm). The panelist group consisted of 4 people each being selected based on their sensitivity to the n-butanol reference gas as described in the abovementioned European Standard. The odor concentration is calculated as the geometric mean of the odor threshold values of each panelist, which was multiplied by a factor that depends on the olfactometer dilution step factor. The OC results presented in this study are the arithmetic mean of the odor concentration of two samples with the same maturity time and with similar content of eggplant waste.

3. Results and discussion

3.1. Physico-chemical and respirometric assessment of the raw materials

Table 2 shows the physico-chemical characterization of SL, EP and BA. As can be seen, the pH value of all substrates was close to neutrality, while conductivity was significantly higher for EP, which was the minority substrate added to the Dewar vessels. Furthermore, as moisture of sewage sludge was too high for direct composting, BA and EP played an important role to reach optimum water content and porosity in the mixtures to be co-composted.

Table 2

Physico-chemical and respirometric characterization of the raw materials.

	SL	EP	BA
pH	7.11 ± 0.11	6.78 ± 0.04	6.51 ± 0.10
Conductivity (μS/cm)	1236 ± 19	2520 ± 38	1380 ± 22
Moisture (%)	79.80 ± 0.11	10.11 ± 0.14	17.30 ± 0.25
FS (%)	33.93 ± 3.40	19.15 ± 1.40	1.63 ± 0.12
VS (%)	66.07 ± 3.28	80.85 ± 1.25	98.37 ± 0.34
N-TKN (%)	3.49 ± 0.30	1.90 ± 0.03	1.02 ± 0.04
N-NH ₄ ⁺ (%)	0.84 ± 0.02	0.37 ± 0.01	0.11 ± 0.01
C/N	18.93 ± 2.57	42.55 ± 1.33	96.44 ± 4.12
P-P ₂ O ₅ (%)	0.01 ± 0.01	0.23 ± 0.02	0.06 ± 0.01
TC (%)	5.69 ± 0.10	2.78 ± 0.05	1.04 ± 0.06
IC (%)	0.04 ± 0.01	0.02 ± 0.01	0.05 ± 0.01
TOC (%)	5.65 ± 0.10	2.76 ± 0.05	0.99 ± 0.06
SOUR _{max} (mg O ₂ /g VS·h)	52 ± 3	13 ± 1	3 ± 1
OD ₂₀ (mg O ₂ /g VS)	328 ± 5	77 ± 2	8 ± 1

Soluble total organic carbon (TOC, %), which is more readily assailable and biodegradable by microorganisms (Hungria et al., 2017), was significantly higher in SL than for EP and BA. A similar trend was observed for nitrogen content, expressed as total Kjeldahl nitrogen (N-TKN, %) and ammoniacal nitrogen (N-NH₄⁺, %). However, P-P₂O₅ was slightly higher in EP, thus indicating that mixing SL-BA with EP favors the presence of this nutrient in the final product.

With regard to the respirometric analysis, SOUR_{max} and OD₂₀ have been widely used to assess the microbiological activity of different substrates and consequently their degree of maturation and stability (Gutiérrez et al., 2014a). Lasaridi and Stentiford (1998) established 1 mg O₂/g VS·h of SOUR_{max} for stabilized compost. As can be seen in Table 2, the compostable substrates evaluated show higher microbiological activities than the threshold established by the abovementioned authors. Specifically, values of 52 and 13 mg O₂/g VS·h were reached for SL and EP, respectively. In this study, SL was the most biodegradable substrate under the study conditions as shown by the highest cumulative oxygen demand per gram of volatile solid added (OD₂₀: 328 ± 5 mg O₂/g VS).

3.2. Co-composting process of SL-EP and composting of SL in Dewar vessels at laboratory scale

Fig. 2 shows the results obtained from co-composting SL-EP mixtures and composting SL at laboratory scale in terms of average temperature and moisture. The variation in temperature with composting time is a clear indicative of the occurrence of degradation process and it is a key factor to obtain a sanitized product (Kim et al., 2008). As can be seen, the composting process in all experiments, which was carried out over an 86 days period, can be divided into three stages according to temperature evolution (Haug, 1993). The first period (mesophilic stage) lasted for the first three days of each experiment, when thermophilic temperature was reached (40 °C). A marked proliferation of mesophilic bacteria and fungi takes place during the first stage, and consequently a significant increase in microbial activity (Moreno and Moral, 2008). The second stage coincides with the thermophilic period ($T > 40$ °C), which was maintained for approximately 10 days of the co-composting experiment in both mixtures (Case A and Case B). However, higher temperatures were reached in Case B, which could favor the sanitation of the final product. The composting of SL (Case C) revealed the highest temperature registered during the hydrolytic stage (65 °C) where the decomposition of organic matter is higher and the maximum peak of odor emission is generated (Toledo et al., 2018b). In the thermophilic stage, high temperatures allow only the proliferation of thermophilic bacteria, inhibiting the activity of mesophilic bacteria, fungi and yeasts (Dalzell et al., 1981). This decrease in microbial activity causes lower temperature rise compared to the previous stage. In these first two stages, complex organic compounds (lipids, proteins, carbohydrates) are depolymerized into soluble and easily biodegradable molecules such as fatty acids, amino acids and monosaccharides. During the third and last period of the co-composting process, the temperatures decreased until reaching mesophilic values between 15-25 °C. Such cooling and maturation stage extended from day 9 to 86 in both mixtures, where complex compounds, such as cellulose and lignin, were probably degraded by the fungal communities which are known to proliferate at this stage (Moreno and Moral, 2008). The shortage of easily biodegradable compounds led to the reduction of

microbial activity and consequently to decreasing temperature. In the case of SL experiment, the thermophilic phase was extended until day 30 due to the bioconversion of the organic matter easily biodegradable.

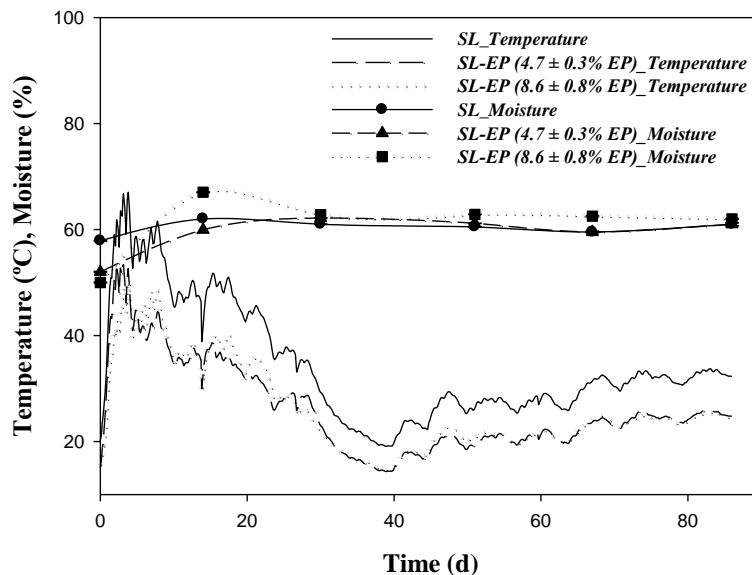


Fig. 2. Variation in temperature (°C) and moisture (%) with composting time.

Moisture content is another variable that should be controlled in order to ensure that the co-composting process is performed properly (Gutiérrez et al., 2014a). According to Haug (1993), moisture content should be adjusted initially and maintained at 40% - 60% during the whole process, since it is considered optimal for composting. In this study, the addition of BA and EP to the mixtures increased porosity and decreased the high initial moisture of SL, with the consequent improvement of oxygen diffusion inside the Dewar vessels. In this way, the enlargement of the aerobic zone in the composting containers inhibits the activity of anaerobic microorganisms, which might lead to the reduction of the emissions of odorous compounds derived from their metabolism (Shao et al., 2014). As can be seen in Fig. 2, in all cases A, B and C, moisture content increased at the beginning of the co-composting experiments due to the intensive microbial activity taking place during the first stage, with the increase being more significant in Case A, until reaching a maximum value of 67%. Even so, there are no significant differences between the cases studied, with the values of moisture concentration (around 60%) within the appropriate range for the adequate development of the

composting process.

3.2.1. Monitoring of physico-chemical variables

The co-composting experiment was further monitored using the most relevant physico-chemical variables. The initial physico-chemical characterization of SL and SL-EP mixtures, as well as the characterization carried out at 14, 30, 51, 67 and 86 days of the composting process are shown in Table 3. As can be seen in this table and Fig. 3, a slight net increase in pH value was reached throughout composting time. Khan et al. (2009) considered pH as an important factor in controlling the composting which affects the characteristics of the final product. The generation of organic acids during the first days of co-composting might be the main cause of the decrease in pH values, which also affected odor emissions derived from Dewar containers. The co-composting experiments (Case A and B) were carried out under appropriate pH conditions as no excessive acidification that could inhibit microbial activity took place and pH values followed the typical trend of adequate composting process. However, SL revealed a significant drop in pH during the first days of composting, which could generate unpleasant odors in the form of volatile compounds.

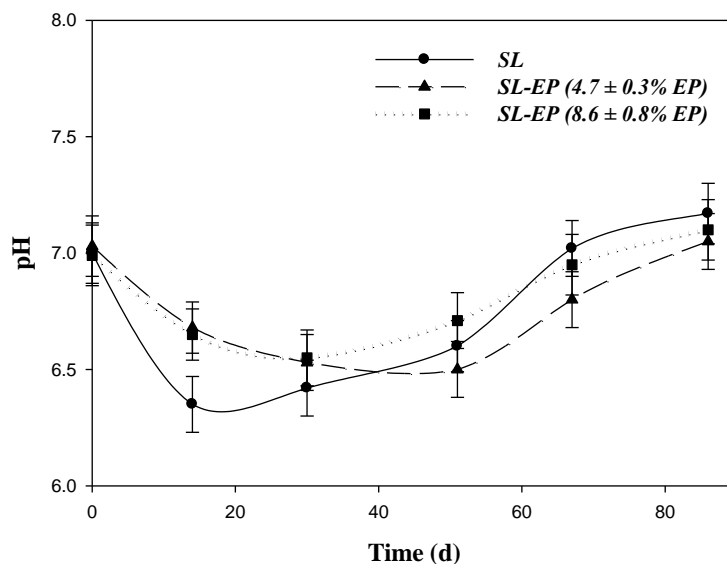


Fig. 3. Variation of pH during the co-composting process of SL-EP mixtures.

With regard to conductivity, its value increased progressively from 1357 to 1555 $\mu\text{S}/\text{cm}$ in Case

A, while this variable varied from 1302 to 1639 $\mu\text{S}/\text{cm}$ in case B. This means that the net increase in conductivity is lower when the proportion of EP is higher in the waste mixture. This trend might find an explanation in the fact that the lower degradation of EP compared to SL might result in lower production of intermediate compounds that could pass to the soluble phase and contribute to conductivity.

Organic matter concentration is another important variable to be monitored in composting. According to Benito et al. (2003), the loss of organic matter increases with composting time due to the higher availability of easily biodegradable substances to microbes. The reduction of organic matter, expressed as reduction of total volatile solids (VS reduction, %) with composting time, is represented in Fig. 4. The reduction percentage of total volatile solids increased progressively with composting time, while the concentration of mineral matter, expressed as fixed solids (FS, %), increased. The reduction of VS was progressive during the mesophilic and thermophilic stages and began to stabilize at the start of the cooling stage. Nevertheless, the VS reduction increased again between 30 and 70 days due to marked mineralization of organic matter under mesophilic temperatures in Dewars with EP. Finally, VS reduction seemed to stabilize at the end of the process. The net total reduction of VS was almost the same in the three cases studied (approximately 30%). The variation in the C/N ratio, calculated from the quotient between the concentration of VS (%) and N-TKN (%), is also shown in Table 3. As can be seen in all cases, the C/N ratio decreased at the beginning of the experiments. Subsequently, the ratio remained virtually constant and increased during the last few days. It is worth noting that the concentration of N-TKN, which is an essential nutrient in organic amendments, increased as the reduction of volatile solids progressed. However, a marked decrease in nitrogen concentration was observed after 67 days of composting, whereas VS reduction tended to stabilize. This explains the final increase in the C/N ratio. Therefore, it can be said that the reduction of nitrogen content is not directly proportional to the organic matter reduction.

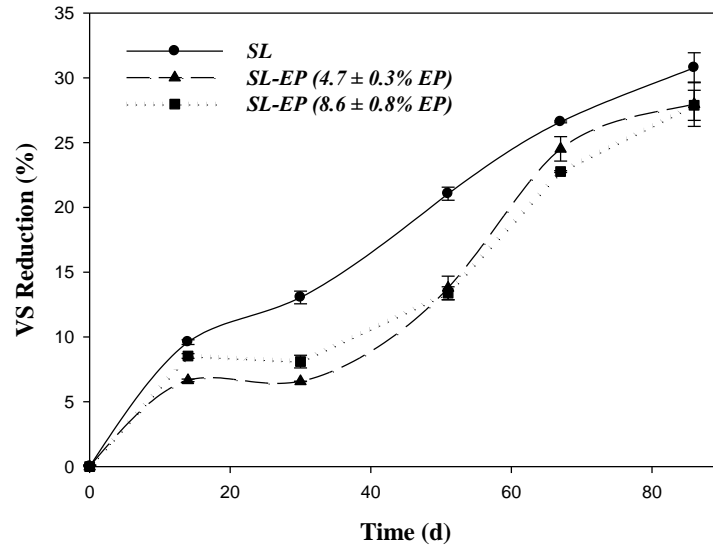


Fig. 4. Reduction of volatile solids concentration (%) with composting time.

Table 3

Monitoring of physico-chemical and respirometric variables of SL-EP mixtures: A) Case A: 8.6 ± 0.8% EP; B) Case B: 4.7 ± 0.3% EP.

Composting time (d)		0	14	30	51	67	86
pH	A	6.99 ± 0.13	6.65 ± 0.11	6.55 ± 0.12	6.71 ± 0.12	6.95 ± 0.13	7.10 ± 0.13
	B	7.03 ± 0.13	6.68 ± 0.15	6.53 ± 0.11	6.50 ± 0.11	6.80 ± 0.13	7.05 ± 0.12
	C	7.00 ± 0.13	6.35 ± 0.12	6.42 ± 0.12	6.60 ± 0.11	7.02 ± 0.12	7.17 ± 0.13
Conductivity (μS/cm)	A	1357 ± 27	1419 ± 26	1561 ± 28	1629 ± 29	1716 ± 31	1555 ± 28
	B	1302 ± 25	1317 ± 24	1602 ± 32	1716 ± 31	1788 ± 32	1639 ± 30
	C	1425 ± 81	1400 ± 35	1612 ± 44	1779 ± 22	1802 ± 55	1750 ± 40
Moisture (%)	A	50.00 ± 0.11	67.03 ± 0.08	62.80 ± 0.06	62.85 ± 0.03	62.52 ± 0.13	62.04 ± 0.11
	B	52.08 ± 0.10	59.95 ± 0.04	62.17 ± 0.04	61.16 ± 0.03	59.53 ± 0.14	61.12 ± 0.28
	C	57.86 ± 0.12	62.00 ± 0.09	61.02 ± 0.07	60.50 ± 0.03	59.61 ± 0.11	61.10 ± 0.17
FS (%)	A	35.18 ± 0.10	37.24 ± 0.26	37.13 ± 0.49	38.52 ± 0.47	41.27 ± 0.20	42.94 ± 1.46
	B	36.49 ± 0.12	38.10 ± 0.10	38.08 ± 0.05	39.99 ± 0.88	43.22 ± 1.08	44.37 ± 2.08
	C	29.70 ± 0.11	31.85 ± 0.34	32.70 ± 0.75	34.86 ± 0.32	36.53 ± 0.54	37.90 ± 1.01
VS (%)	A	64.82 ± 0.10	62.76 ± 0.18	62.87 ± 0.49	61.48 ± 0.50	58.73 ± 0.07	57.06 ± 1.16
	B	63.51 ± 0.21	61.90 ± 2.29	61.92 ± 0.02	60.01 ± 0.91	56.78 ± 0.94	55.63 ± 1.71
	C	70.30 ± 0.40	68.15 ± 0.89	67.30 ± 0.32	65.14 ± 1.01	63.47 ± 0.56	62.10 ± 0.80
N-TKN (%)	A	1.96 ± 0.01	2.48 ± 0.11	2.75 ± 0.08	2.78 ± 0.04	2.52 ± 0.01	1.58 ± 0.04
	B	2.04 ± 0.01	2.76 ± 0.07	2.99 ± 0.05	2.65 ± 0.03	2.70 ± 0.04	1.90 ± 0.02
	C	2.30 ± 0.02	2.90 ± 0.15	3.30 ± 0.04	2.87 ± 0.07	2.80 ± 0.02	2.50 ± 0.10
N-NH ₄ ⁺ (%)	A	0.57 ± 0.01	0.65 ± 0.02	0.50 ± 0.05	0.53 ± 0.07	0.44 ± 0.02	0.33 ± 0.02
	B	0.60 ± 0.02	0.89 ± 0.07	0.72 ± 0.03	0.71 ± 0.04	0.50 ± 0.04	0.38 ± 0.03

	C	0.80 ± 0.02	0.95 ± 0.04	0.84 ± 0.02	0.79 ± 0.02	0.61 ± 0.03	0.45 ± 0.02
C/N	A	33.07 ± 0.22	25.31 ± 1.20	22.86 ± 0.84	22.12 ± 0.50	23.31 ± 0.12	36.11 ± 1.65
	B	31.13 ± 0.26	22.43 ± 1.40	20.71 ± 0.35	22.65 ± 0.60	21.03 ± 0.66	29.28 ± 1.21
	C	30.57 ± 0.44	23.50 ± 1.52	20.39 ± 0.34	22.70 ± 0.91	22.67 ± 0.36	24.84 ± 1.31
P-P ₂ O ₅ (%)	A	0.17 ± 0.03	0.15 ± 0.02	0.14 ± 0.02	0.16 ± 0.02	0.14 ± 0.02	0.15 ± 0.01
	B	0.12 ± 0.01	0.10 ± 0.01	0.08 ± 0.01	0.15 ± 0.02	0.11 ± 0.01	0.12 ± 0.01
	C	0.06 ± 0.01	0.05 ± 0.01	0.07 ± 0.02	0.11 ± 0.03	0.09 ± 0.01	0.10 ± 0.01
TC (%)	A	2.58 ± 0.01	1.84 ± 0.03	1.49 ± 0.03	1.39 ± 0.02	1.04 ± 0.02	0.56 ± 0.01
	B	2.73 ± 0.01	1.83 ± 0.03	1.27 ± 0.02	1.27 ± 0.02	0.85 ± 0.01	0.67 ± 0.01
	C	2.62 ± 0.01	1.75 ± 0.02	1.15 ± 0.02	1.17 ± 0.05	0.79 ± 0.01	0.61 ± 0.01
IC (%)	A	0.02 ± 0.01	0.03 ± 0.01	0.04 ± 0.01	0.05 ± 0.01	0.04 ± 0.01	0.03 ± 0.01
	B	0.02 ± 0.01	0.03 ± 0.01	0.04 ± 0.01	0.06 ± 0.01	0.05 ± 0.01	0.03 ± 0.01
	C	0.01 ± 0.01	0.02 ± 0.01	0.03 ± 0.01	0.05 ± 0.01	0.05 ± 0.01	0.03 ± 0.01
TOC (%)	A	2.56 ± 0.01	1.81 ± 0.03	1.45 ± 0.03	1.34 ± 0.02	1.00 ± 0.02	0.53 ± 0.01
	B	2.71 ± 0.01	1.80 ± 0.03	1.23 ± 0.02	1.21 ± 0.02	0.80 ± 0.01	0.64 ± 0.01
	C	2.61 ± 0.01	1.73 ± 0.03	1.12 ± 0.02	1.12 ± 0.02	0.74 ± 0.01	0.58 ± 0.01
SOUR _{max} (mg O ₂ /g VS·h)	A	34 ± 1	ND*	ND*	ND*	2 ± 1	1 ± 1
	B	38 ± 1	ND*	ND*	ND*	4 ± 1	1 ± 1
	C	51 ± 2	ND*	ND*	ND*	7 ± 1	1 ± 1
OD ₂₀ (mg O ₂ /g VS)	A	212 ± 10	ND*	ND*	ND*	32 ± 2	30 ± 2
	B	232 ± 14	ND*	ND*	ND*	34 ± 2	12 ± 1
	C	301 ± 21	ND*	ND*	ND*	41 ± 3	21 ± 2

* ND: Undetermined

The C/N ratio determined through VS and N-TKN quantifies the relationship between these two nutrients in a global way. Nevertheless, it is equally important to quantify the soluble fractions of carbon and nitrogen in the waste mixture in order to evaluate possible differences in terms of bioavailability of the abovementioned nutrients. In this sense, Fig. 5 shows the evolution of TOC and N-NH₄⁺ with composting time. Both variables decreased progressively throughout the period considered, although TOC decreased markedly in comparison with the concentration of N-NH₄⁺. Similar results were previously reported by Gutiérrez et al. (2015) and Hungría et al. (2017), who also studied the composting process at different scales. In terms of biodegradation kinetics, the concentration of TOC decreased more slowly in Case A (higher EP content) for the first 30 days.

This might be a consequence of the higher concentration of lignocellulosic material, which has been reported to be difficult to biodegrade, with slow biodegradation kinetics or simply non-biodegradable (Gutiérrez et al., 2014a). It is a known fact that lignocellulosic material is the main component of the cell wall of plants. Therefore, there is a direct proportionality between EP content and lignocellulosic material, which affects the biodegradability of the different waste mixtures.

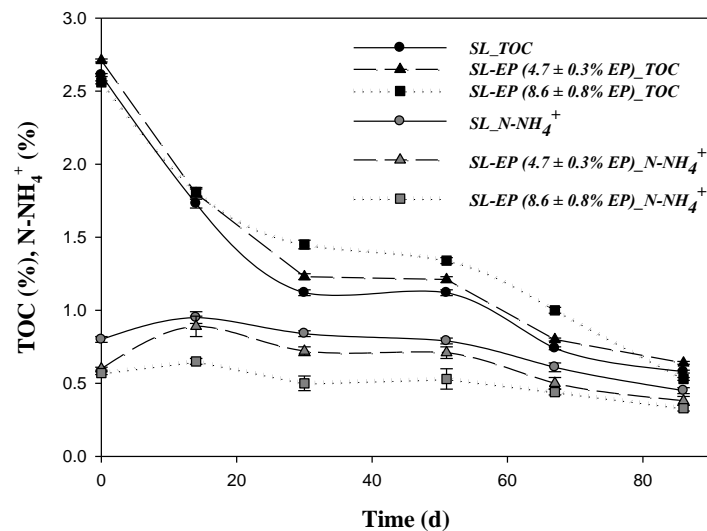


Fig. 5. Variation in the concentration of soluble total organic carbon (TOC, %) and ammoniacal nitrogen (N-NH_4^+ , %) with composting time.

With regard to the concentration of N-NH_4^+ , it is well established that during the whole composting process a fraction of nitrogen is lost in the form of NH_3 (Jiang et al., 2013). In the waste mixtures evaluated in this study, no significant variations in N-NH_4^+ were found. As shown in Fig. 4, from the beginning of the experiment until day 67, N-NH_4^+ concentration remained above 0.5% in all cases, while from day 67 till the end of the process, it remained below the abovementioned value. Yuan et al. (2016) and Zhang et al. (2016) considered aeration rate as the main parameter leading to nitrogen emission in the form of ammonia derived from composting processes. Consequently, given that co-composting was carried out in Dewar vessels where non-forced aeration was implemented, nitrogen loss through ammonia emission was minimal under the study conditions. As can also be seen in Fig. 6, the slope obtained from the representation of the two variables used to quantify the concentration of nitrogen (N-TKN and N-NH_4^+) shows that 21.12% of

the N-NTK is in ammoniacal form, regardless of the EP content in the waste mixtures and sampling day. Therefore, a high percentage of ammoniacal nitrogen remained in the solid fraction (compost) throughout the process. Minimizing the loss of nitrogen during composting is desirable as it increases its concentration in the final product (and thus its agronomic and economic value), decreases odor emissions and reduces environmental problems related to air pollution (Su and Zhao, 2013).

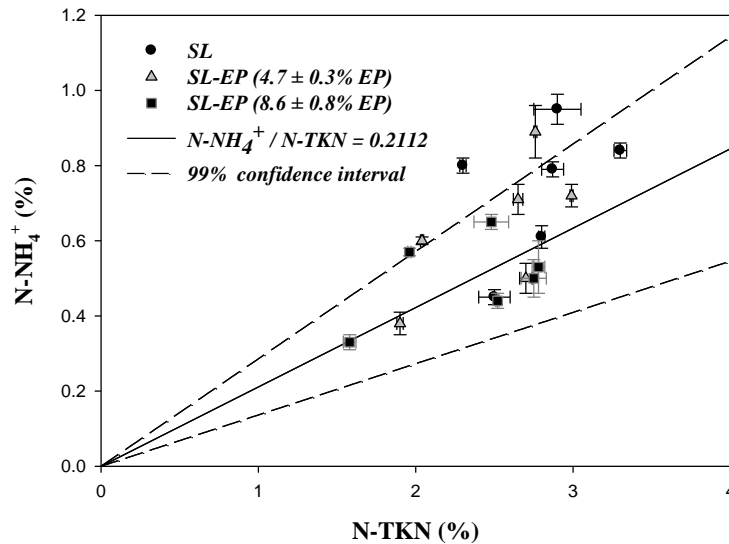


Fig. 6. Relationship between the concentration of ammoniacal nitrogen ($N-NH_4^+$, %) and Total Kjeldahl Nitrogen (N-TKN, %).

Finally, the concentration of $P-P_2O_5$ remained practically constant with composting time, reaching average values of 0.15, 0.12% and 0.10% for Case A, Case B and Case C, respectively. This is also desirable because the availability of this nutrient is enhanced in the final product.

3.2.2. Monitoring of respirometric and olfactometric variables

Respirometric assays were performed to evaluate the stability degree of the compost produced and to correlate their results with odor concentration (provided by dynamic olfactometry). Gutiérrez et al. (2015) found a close relationship between odor concentration and the respirometric variables ($SOUR_{max}$ and OD_{20}) during the composting process of the organic fraction of municipal solid waste at full scale. A similar trend was observed in the co-composting process under study. The results of respirometric and olfactometric tests throughout the co-composting process are shown in Table 3

and Fig. 7, respectively. At the beginning of the experiment, in Case A, the initial odor concentration ($6317 \text{ ou}_E/\text{m}^3$) was reached in parallel with SOUR_{max} and OD_{20} values of $34 \text{ mg O}_2/\text{g VS}\cdot\text{h}$ and $212 \text{ mg O}_2/\text{g VS}$, respectively. In Case B, the initial OC ($9214 \text{ ou}_E/\text{m}^3$) corresponded with SOUR_{max} and OD_{20} values of $38 \text{ mg O}_2/\text{g VS}\cdot\text{h}$ and $232 \text{ mg O}_2/\text{g VS}$, respectively. In case C, the highest OC detected was $22500 \text{ ou}_E/\text{m}^3$ with $51 \text{ mg O}_2/\text{g VS}\cdot\text{h}$ of SOUR_{max} and $301 \text{ mg O}_2/\text{g VS}$ of OD_{20} . Consequently, high OC values are correlated with high microbial activity and low proportions of EP. At the end of the process, the value of SOUR_{max} ($1 \text{ mg O}_2/\text{g VS}\cdot\text{h}$) corresponded in all cases to practically stabilized compost, with OC values being virtually asymptotic ($\approx 15 \text{ ou}_E/\text{m}^3$) and lower than the detection limit of the olfactometer ($< 30 \text{ ou}_E/\text{m}^3$). In contrast, the respirometric tests carried out at 67 days of composting indicated that waste mixtures were not still stable in any case studied, although OC values were already quite low. For this reason, 19 additional days were required to obtain a stable final product.

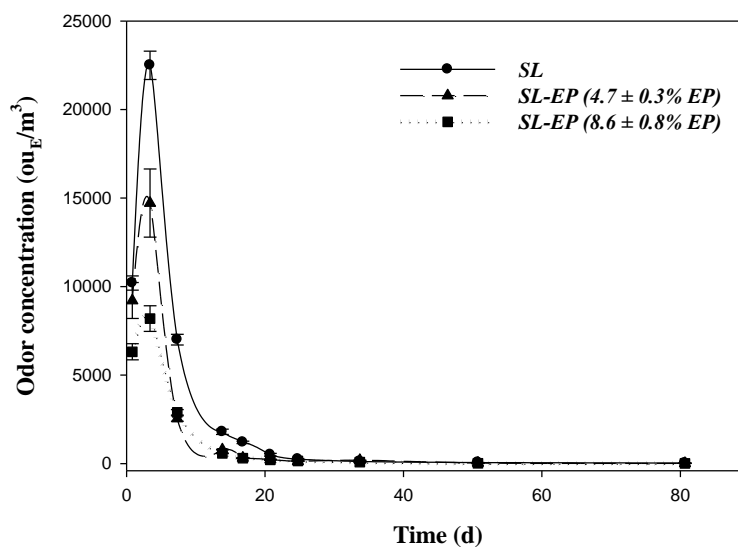


Fig. 7. Evolution of odor concentration (ou_E/m^3) during the co-composting process of SL-EP mixtures.

High odor concentrations were determined during the hydrolytic stages and reached their maximum values (8192 , 14720 and $22500 \text{ ou}_E/\text{m}^3$ for Case A, B and C, respectively) at the beginning of the thermophilic period in both cases. The evolution of OC followed a similar trend than the variation in temperature and microbial activity as usually occurs in most of composting processes

(Karnchanawong and Suriyanon, 2011; Gutiérrez et al., 2014b; Hungría et al., 2017). High odor concentrations during the early stages of the composting process are consequence of high microbial activity, leading to the emission of large amount of odorous volatile compounds such as alcohols, esters, ketones and limonene (Schlegelmilch et al., 2005). The maximum odor concentration ($22500 \text{ ou}_E/\text{m}^3$) was reached in the waste mixture without the addition of EP. This fact could explain the benefit of jointly valorizing vegetable waste with sewage sludge in term of odorous impact. Therefore, OC might be conditioned by the proportion of EP in the waste mixture during the first days of the co-composting process.

These results show that co-composting might be a suitable alternative for valorizing EP, with the consequent economic, social and environmental benefits.

4. Conclusions

From the laboratory-scale study to evaluate the viability of co-composting sewage sludge with eggplant waste the following conclusions can be drawn:

- It follows from the pH, temperature and moisture that the co-composting process was carried out under suitable conditions.
- Eggplant waste is richer in phosphorus than sewage sludge. Therefore, mixing SL with EP favors the presence of phosphorus in the final product, which improves its quality to be used as organic fertilizer.
- The different aerobic biodegradability of the waste evaluated (SL and EP) did not affect significantly the progress of the co-composting process. Stabilized compost was obtained as according to the reduction of the respirometric variables (SOUR_{max} and OD_{20}).
- High odor concentrations during the hydrolytic stage are associated with the reduction of the organic matter (which is not parallel with nitrogen reduction) and microbial activity. The maximum OC value reached during the composting of SL was $22500 \text{ ou}_E/\text{m}^3$ followed by SL-EP with $14720 \text{ ou}_E/\text{m}^3$ in Case B (4.7% EP), which was significantly higher than the maximum

OC (8192 ou_E/m³) reached in Case A (8.6% EP) under similar experimental conditions. Therefore, it is observed that EP content (%) has an important influence on odor concentration during the first days of the composting process. Thus, the use of EP as raw material for the co-composting process has a positive impact on the process itself as well as it reduces the odor emission generated.

Acknowledgements

The authors are very grateful to the Ministry of Economy and Competitiveness (Project CTQ2014-60050-R and Project CTM2017-88723-R under the Grant FPI2015) and the Ministry of Education, Culture and Sport (Grant FPU2016) of Spain for funding this research. We also wish to express our gratitude to Inmaculada Bellido and María Luisa López for their contribution to this research.

References

- Alvarenga, P., Mourinha, C., Farto, M., Palma, P., Sengo, J., Morais, M.C., Cunha-Queda, C., 2016. Quality Assessment of a Battery of Organic Wastes and Composts Using Maturity, Stability and Enzymatic Parameters. *Waste and Biomass Valorization* 7, 455–465. <https://doi.org/10.1007/s12649-015-9468-y>
- Aspray, T.J., Dimambro, M.E., Wallace, P., Howell, G., Frederickson, J., 2015. Static, dynamic and inoculum augmented respiration based test assessment for determining in-vessel compost stability. *Waste Manag.* 42, 3–9. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.04.027>
- Barrena, R., Font, X., Gabarrell, X., Sánchez, A., 2014. Home composting versus industrial composting: Influence of composting system on compost quality with focus on compost stability. *Waste Manag.* 34, 1109–1116. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2014.02.008>
- Benito, M., Masaguer, A., Moliner, A., Arrigo, N., Palma, R.M., 2003. Chemical and microbiological parameters for the characterisation of the stability and maturity of pruning waste compost. *Biol.*

Fertil. Soils 37, 184–189. <https://doi.org/10.1007/s00374-003-0584-7>

Brinton, J., William, F., Evans, E., 1995. Standardized test for evaluation of compost self-heating. *Biocycle* 36, 64.

Cai, Q.Y., Mo, C.H., Wu, Q.T., Zeng, Q.Y., Katsoyiannis, A., 2007. Concentration and speciation of heavy metals in six different sewage sludge-composts. *J. Hazard. Mater.* 147, 1063–1072. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.142>

Dalzell, H.W., Gray, K.R., Biddelstone, A.J., 1981. *Composting in tropical agriculture*, 2nd ed. International Institute of Biological Husbandry, England.

EN 13725, 2003. Air Quality - Determination of Odour Concentration by Dynamic Olfactometry. European Committee for Standardization, Brussels.

EU Council, 1986. Council Directive 86/278/EEC of 12 June 1986 on the protection of the environment, and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture.

European Commission, 2010. Working Document: Sludge and Biowaste. Brussels.

European Commission, 2001. Working document: biological treatment of biowaste, 2nd draft. Brussels.

Eurostat, 2015. http://appsso.eurostat.ec.europa.eu/nui/show.do?dataset=env_ww_spd&lang=en (accessed 25 May 2018).

FAOSTAT, 2016. <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC> (accessed 9 July 2018).

González, I., Robledo-Mahón, T., Silva-Castro, G.A., Rodríguez-Calvo, A., Gutiérrez, M.C., Martín, M.Á., Chica, A.F., Calvo, C., 2016. Evolution of the composting process with semi-permeable film technology at industrial scale. *J. Clean. Prod.* 115, 245–254. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2015.12.033>

- Gürbüz, N., Uluişik, S., Frary, A., Frary, A., Doğanlar, S., 2018. Health benefits and bioactive compounds of eggplant. *Food Chem.* 268, 602–610. <https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2018.06.093>
- Gutiérrez, M.C., Martín, M.A., Chica, A.F., 2014a. Usual variables and odour concentration to evaluate composting process and odour impact. *Environ. Technol. (United Kingdom)* 35, 709–718. <https://doi.org/10.1080/09593330.2013.846941>
- Gutiérrez, M.C., Martín, M.A., Serrano, A., Chica, A.F., 2015. Monitoring of pile composting process of OFMSW at full scale and evaluation of odour emission impact. *J. Environ. Manage.* 151, 531–539. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.12.034>
- Gutiérrez, M.C., Serrano, A., Martín, M.A., Chica, A.F., 2014b. Odour in composting processes at pilot scale: Monitoring and biofiltration. *Environ. Technol. (United Kingdom)* 35, 1676–1684. <https://doi.org/10.1080/09593330.2014.880132>
- Gutiérrez, M.C., Serrano, A., Siles, J.A., Chica, A.F., Martín, M.A., 2017. Centralized management of sewage sludge and agro-industrial waste through co-composting. *J. Environ. Manage.* 196, 387–393. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.03.042>
- Haug, R.T., 1993. *The practical handbook of compost engineering*. Lewis Publishers.
- Hungría, J., Gutiérrez, M.C., Siles, J.A., Martín, M.A., 2017. Advantages and drawbacks of OFMSW and winery waste co-composting at pilot scale. *J. Clean. Prod.* 164, 1050–1057. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.07.029>
- Jiang, T., Schuchardt, F., Li, G.X., Guo, R., Luo, Y.M., 2013. Gaseous emission during the composting of pig feces from Chinese Ganqinfen system. *Chemosphere* 90, 1545–1551. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2012.08.056>

- Karnchanawong, S., Suriyanon, N., 2011. Household organic waste composting using bins with different types of passive aeration. *Resour. Conserv. Recycl.* 55, 548–553. <https://doi.org/10.1016/J.RESCONREC.2011.01.006>
- Khan, E., Khaodhir, S., Ruangrote, D., 2009. Effects of moisture content and initial pH in composting process on heavy metal removal characteristics of grass clipping compost used for stormwater filtration. *Bioresour. Technol.* 100, 4454–4461. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.12.062>
- Kim, J.-D., Park, J.-S., In, B.-H., Kim, D., Namkoong, W., 2008. Evaluation of pilot-scale in-vessel composting for food waste treatment. *J. Hazard. Mater.* 154, 272–277. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.023>
- Lasaridi, K.E., Stentiford, E.D.I., 1998. a Simple Respirometric Technique for Assessing Compost Stability 32, 3717–3723.
- Leogrande, R., Lopedota, O., Vitti, C., Ventrella, D., Montemurro, F., 2014. Effects of irrigation volumes and organic fertilizers on eggplant grown in Mediterranean environment. *Acta Agric. Scand. Sect. B Soil Plant Sci.* 64, 518–528. <https://doi.org/10.1080/09064710.2014.927526>
- Mateo-Sagasta, J., Raschid-Sally, L., Thebo, A., 2015. Global Wastewater and Sludge Production, Treatment and Use, in: *Wastewater: Economic Asset in an Urbanizing World*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 15–38. https://doi.org/10.1007/978-94-017-9545-6_2
- Moreno Casco, J., Moral Herrero, R., 2008. *Compostaje*. Mundi-Prensa.
- Muñoz, M., Garrido, M.A., Gomez-Rico, M.F., Font, R., 2018. PCDD/F determination in sewage sludge composting. Influence of aeration and the presence of PCP. *Sci. Total Environ.* 616–617, 763–773. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.249>
- Peltre, C., Nyord, T., Bruun, S., Jensen, L.S., Magid, J., 2015. Repeated soil application of organic

- waste amendments reduces draught force and fuel consumption for soil tillage. *Agric. Ecosyst. Environ.* 211, 94–101. <https://doi.org/10.1016/J.AGEE.2015.06.004>
- Pothiraj, C., Kanmani, P., Balaji, P., 2006. Bioconversion of lignocellulose materials. *Mycobiology* 34, 159–65. <https://doi.org/10.4489/MYCO.2006.34.4.159>
- Proietti, P., Calisti, R., Gigliotti, G., Nasini, L., Regni, L., Marchini, A., 2016. Composting optimization: Integrating cost analysis with the physical-chemical properties of materials to be composted. *J. Clean. Prod.* 137, 1086–1099. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2016.07.158>
- Publication No. ES2283171 A1. Grupo de investigación RNM-271 Ingeniería química, 2007. Universidad de Córdoba (España). Patente de un Respirómetro automatizado en Fase Líquida; P2004–02908.
- Said-Pullicino, D., Erriquens, F.G., Gigliotti, G., 2007. Changes in the chemical characteristics of water-extractable organic matter during composting and their influence on compost stability and maturity. *Bioresour. Technol.* 98, 1822–1831. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2006.06.018>
- Schlegelmilch, M., Streese, J., Biedermann, W., Herold, T., Stegmann, R., 2005. Odour control at biowaste composting facilities. *Waste Manag.* 25, 917–927. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2005.07.011>
- Shao, L.M., Zhang, C.Y., Wu, D., Lü, F., Li, T.S., He, P.J., 2014. Effects of bulking agent addition on odorous compounds emissions during composting of OFMSW. *Waste Manag.* 34, 1381–1390. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.04.016>
- Smith, S., 2009. A critical review of the bioavailability and impacts of heavy metals in municipal solid waste composts compared to sewage sludge. *Environ. Int.* 35, 142–156. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2008.06.009>

- Spanish Ministry of Agriculture, Fisheries and Food, 2017. <https://www.mapama.gob.es/es/estadistica/temas/estadisticas-agrarias/agricultura/superficies-producciones-anuales-cultivos/> (accessed 9 July 2018).
- Su, L., Zhao, Y., 2013. Chemical reduction of odour in fresh sewage sludge in the presence of ferric hydroxide. *Environ. Technol.* 34, 165–172. <https://doi.org/10.1080/09593330.2012.689362>
- Suffet, I.H., Decottignies, V., Senante, E., Bruchet, A., 2009. Sensory assessment and characterization of odor nuisance emissions during the composting of wastewater biosolids. *Water Environ. Res.* 81, 670–9.
- The US Department of Agriculture and The US Composting Council, 2002. Test Methods for the Examination of Composting and Compost (TMECC). Edaphos International, Houston (TX).
- Toledo, M., Gutiérrez, M.C., Siles, J.A., García-Olmo, J., Martín, M.A., 2018a. Chemometric analysis and NIR spectroscopy to evaluate odorous impact during the composting of different raw materials. *J. Clean. Prod.* 167, 154–162. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.08.163>
- Toledo, M., Gutiérrez, M.C., Siles, J.A., Martín, M.A., 2018b. Full-scale composting of sewage sludge and market waste: Stability monitoring and odor dispersion modeling. *Environ. Res.* 167, 739–750. <https://doi.org/10.1016/J.ENVRES.2018.09.001>
- Toledo, M., Siles, J.A., Gutiérrez, M.C., Martín, M.A., 2018c. Monitoring of the composting process of different agroindustrial waste: Influence of the operational variables on the odorous impact. *Waste Manag.* 76, 266–274. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.03.042>
- Vlyssides, A., Mai, S., Barampouti, E.M., 2009. An integrated mathematical model for co-composting of agricultural solid wastes with industrial wastewater. *Bioresour. Technol.* 100, 4797–4806. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2009.05.005>

Yañez, R., Alonso, J.L., Díaz, M.J., 2009. Influence of bulking agent on sewage sludge composting process. *Bioresour. Technol.* 100, 5827–5833. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2009.05.073>

Yuan, J., Chadwick, D., Zhang, D., Li, G., Chen, S., Luo, W., Du, L., He, S., Peng, S., 2016. Effects of aeration rate on maturity and gaseous emissions during sewage sludge composting. *Waste Manag.* 56, 403–410. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.07.017>

Zhang, H., Li, G., Gu, J., Wang, G., Li, Y., Zhang, D., 2016. Influence of aeration on volatile sulfur compounds (VSCs) and NH₃ emissions during aerobic composting of kitchen waste. *Waste Manag.* 58, 369–375. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.08.022>

BLOQUE II. SEGUIMIENTO DEL PROCESO DE
COMPOSTAJE A ESCALA PILOTO:

NUEVAS TÉCNICAS PARA EL SEGUIMIENTO DE OLORES

SECTION II. MONITORING OF THE COMPOSTING
PROCESS AT PILOT SCALE:

NEW TECHNIQUES FOR ODOR MONITORING

II. Resumen del Bloque. Seguimiento del proceso de compostaje a escala piloto:

Nuevas técnicas para el seguimiento de olores

Como es sabido, en el proceso de compostaje se generan olores desagradables que requieren de un seguimiento que permita detectar e identificar de dónde derivan y así poder actuar sobre las condiciones de operación con la finalidad de minimizar su impacto sobre el entorno colindante. Debido al gran volumen y diversidad de residuos generados en la sociedad actual, surge además la necesidad de gestionarlos y tratarlos adecuadamente, apareciendo diversos puntos de recogida, manipulación, tratamiento, almacenamiento, o incluso, disposición, de forma que conocer y clasificar los focos de emisión de olor en función de la materia generadora y su origen se hace una labor necesaria e interesante.

En respuesta a lo anterior, este segundo bloque pretende dilucidar la aplicabilidad de la espectrofotometría de infrarrojo cercano para predecir la composición química de distintas materias residuales y correlacionarla con la emisión de olor generada durante el proceso de compostaje a escala piloto. Esta técnica analítica podría ser de gran ayuda desde un punto de vista técnico, ya que se caracteriza por la rápida adquisición de espectros de absorción y preparación de las muestras, así como el análisis no destructivo de las mismas.

Por otro lado, la caracterización de las muestras y los procedimientos experimentales generan un gran volumen de datos, que requieren ser tratados de forma conjunta para encontrar correlaciones u optimizar el número y tipo de análisis, así como las variables evaluadas. En este sentido, el tratamiento de los datos mediante herramientas estadísticas, como el análisis de componentes principales o la regresión multivariante, ayudan a inspeccionar visualmente las posibles relaciones entre variables o muestras a partir de patrones o tendencias, e incluso reducir la dimensionalidad de los datos sin perder información significativa.

Adicionalmente, en este bloque se evalúa la influencia relativa de las variables operacionales del proceso de compostaje en túneles de aireación forzada y la posibilidad de estimar las emisiones olorosas a partir de las mismas, para distintos residuos orgánicos de gran volumen de generación en la actualidad. La importancia de dicha evaluación radica tanto en la posibilidad de mejora del propio proceso, como en la novedosa tecnología seleccionada para el control de las emisiones odoríferas.

II.1. Breve descripción del artículo: *“Monitoring of the composting process of different agroindustrial waste: Influence of the operational variables on the odorous impact”*

II.1. Breve descripción del artículo: *“Monitoring of the composting process of different agroindustrial waste: Influence of the operational variables on the odorous impact”*

Este trabajo se centra en el seguimiento de las variables operacionales registradas durante el proceso de compostaje llevado a cabo en un respirómetro dinámico en fase sólida, a escala piloto y utilizando distintas materias residuales como sustratos compostables, tales como: fracción orgánica de residuos sólidos urbanos, una mezcla de dicha fracción orgánica y residuos de cáscara de naranja (FORSU-CN), lodo de depuradora de aguas residuales con poda vegetal, y una mezcla de extrusionado de fresa, restos de la manufactura de pescado, lodo de depurada de aguas residuales y poda vegetal (F-P-LEDAR).

La caracterización físico-química de la materia inicial y de muestras tomadas durante el seguimiento del proceso ha aportado información relevante y un volumen considerable de datos como para ser analizados mediante técnicas estadísticas que ayuden a reducir y a correlacionar el conjunto de datos sin perder información significativa.

La realización de un análisis de componentes principales ha permitido simplificar el análisis físico-químico en cuatro grupos de variables, tales como materia orgánica total, materia orgánica soluble, nitrógeno y fósforo, con un 70% de varianza total explicada. Además, se han analizado estadísticamente las variables de seguimiento del proceso de compostaje (temperatura, índice respirométrico dinámico, concentración de olor y tasa de emisión) mediante ACP, agrupando las materias primas en función de su emisión de olor, siendo el IRD y la VEO las variables más influyentes en dicha clasificación. Este hecho podría ayudar a identificar las emisiones de olor desde su fuente u origen.

Finalmente, la regresión multivariante ha demostrado ser una técnica adecuada para predecir las emisiones de olor a partir de las variables operacionales (temperatura, IRD y Q) evaluadas durante el proceso de compostaje.



Contents lists available at ScienceDirect

Waste Management

journal homepage: www.elsevier.com/locate/wasman

Monitoring of the composting process of different agroindustrial waste: Influence of the operational variables on the odorous impact

M. Toledo, J.A. Siles, M.C. Gutiérrez, M.A. Martín*

University of Cordoba (Spain), Department of Inorganic Chemistry and Chemical Engineering, Campus Universitario de Rabanales, Carretera N-IV, km 396, Edificio Marie Curie, 14071, Córdoba, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 20 January 2018
 Revised 24 March 2018
 Accepted 26 March 2018
 Available online 31 March 2018

Keywords:

Odor emission rate
 Physico-chemical characterization
 Principal component analysis
 Multivariate regression
 Dynamic respirometry
 Dynamic olfactometry

A B S T R A C T

Composting is a conventional but economical and environmentally friendly way to transform organic waste into a valuable, organic soil amendment. However, the physico-chemical characterization required to monitor the process involves considerable investment in terms of cost and time. In this study, 52 samples of four compostable substrates were collected randomly during the composting process and analyzed physico-chemically. The physico-chemical characterization was evaluated and reduced by principal component analysis (PCA) (PC1 + PC2: 70% variance). Moreover, a study of the relationship between odor and the raw material and odor and the operational variables was carried out at pilot scale using PCA and multivariate regression. The substrates were grouped by PCA (PC1 + PC2: 87% variance). The odor emission rate (OER) and dynamic respirometric index (DRI) were found to be the most influential variables in the sample variance, being relevant to identify the different emission sources. Dynamic respirometry and multivariate regression could be suitable tools to predict these odor emissions for the majority of compostable substrates, identifying successfully the emission source.

© 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Abbreviations: C_{IC}, soluble inorganic carbon (%); C_{OXC}, oxidable organic carbon (%); C_{TC}, soluble total carbon (%); C_{TOC}, soluble total organic carbon (%); DRI, dynamic respirometric index (mg O₂/kg OM h); DSOUR, dynamic specific oxygen uptake rate (mg O₂/g OM-h); ND, undetermined; NH₄⁺, ammoniacal nitrogen (%); OC, odor concentration (ou_E/m³); OD₂₀, cumulative oxygen demand at 20 h (mg O₂/g OM); OER, odor emission rate (ou_E/s); OFMSW, organic fraction of municipal solid waste; OFMSW-OPW, organic fraction of municipal solid waste with orange peel waste; OM, organic matter (%); PC, principal component; PCA, principal component analysis; Q, airflow (m³/s); SFWSL, strawberry extrudate, fish waste and sewage sludge; SL, sewage sludge; SOUR, specific oxygen uptake rate (mg O₂/g OM h); SPSS, statistical package for the social sciences; TKN, total Kjeldahl nitrogen (%); TN_s, total soluble nitrogen (%); VS, volatile solids (%).

* Corresponding author.

E-mail address: iq2masam@uco.es (M.A. Martín).

II.2. Breve descripción del artículo: “*Chemometric analysis and NIR spectroscopy to evaluate odorous impact during the composting of different raw materials*”

II.2. Breve descripción del artículo: *“Chemometric analysis and NIR spectroscopy to evaluate odorous impact during the composting of different raw materials”*

Una vez evaluadas las variables operacionales y olfatométricas del proceso de compostaje llevado a cabo en un respirómetro dinámico en fase sólida, como se ha descrito en el artículo anterior, en este estudio se ha aplicado la espectroscopía NIR y el análisis quimiométrico para correlacionar la composición química y las variables operacionales de cada materia residual, con el olor generado durante el proceso de compostaje. Las variables operacionales registradas durante todo el proceso han sido la temperatura, el índice respirométrico dinámico, el caudal de aireación, la concentración de olor y la tasa o velocidad de emisión de olor.

Entre los resultados más destacables, se han observado correlaciones lineales entre la temperatura e IRD para cada materia residual compostada, con intervalos de confianza entre 10% y 30% y coeficientes de regresión comprendidos entre 0,7492 y 0,9774. Además, el olor emitido y las variables operacionales se han evaluado estadísticamente mediante un análisis de componentes principales, herramienta de análisis cualitativa. Se ha observado una clara agrupación de las materias primas en el espacio cartesiano generado por los dos primeros componentes principales, pudiendo así identificar cada fuente de emisión de olor en función de las condiciones del proceso.

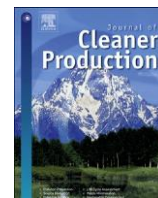
Adicionalmente, se ha estimado la composición química de cada materia prima mediante espectroscopía NIR, siendo una técnica ventajosa para predecir la relación entre las emisiones de olor y las bandas de absorción observadas.

Finalmente, se han predicho las emisiones de olor a partir de las variables operacionales mediante regresión multivariante (análisis estadístico cuantitativo) siendo la temperatura y el IRD las variables más influyentes en dicha emisión.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Cleaner Production

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jclepro

Chemometric analysis and NIR spectroscopy to evaluate odorous impact during the composting of different raw materials

M. Toledo ^a, M.C. Gutiérrez ^a, J.A. Siles ^a, J. García-Olmo ^b, M.A. Martín ^{a,*}

^a University of Cordoba (Spain) – Department of Inorganic Chemistry and Chemical Engineering, Campus Universitario de Rabanales, Carretera N-IV, km 396, Edificio Marie Curie, 14071, Córdoba, Spain

^b NIR/MIR Spectroscopy Unit, Central Service for Research Support, University of Cordoba, 14071, Córdoba, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 14 March 2017
 Received in revised form
 18 August 2017
 Accepted 18 August 2017
 Available online 19 August 2017

Keywords:

Dynamic olfactometry
 Odor emission
 NIR spectroscopy
 Principal component analysis
 Multivariate regression

ABSTRACT

This study evaluated odor generated during the first stage of the composting process in a dynamic respirometer using different raw materials such as the organic fraction of municipal solid waste (OFMSW), a mixture of this organic fraction with orange peel waste (OFMSW-OPW), sewage sludge with bulking agent (SL) and a mixture of strawberry extrudate, fish waste, sewage sludge and bulking agent (SFWSL). The combination of near infrared reflectance (NIR) spectroscopy and chemometric analysis is proposed to correlate the chemical composition and the operational variables of each raw material to odor generated during the composting process. The operational variables temperature, dynamic respirometric index (DRI), airflow (Q), odor concentration (OC) and odor emission rate (OER) were monitored. Adequate linear correlations were obtained between temperature and DRI for each compostable substrate within a confidence interval of 10% and 30%. Operational variables were statistically analyzed by principal component analysis with 87% of total variance explained and from which the substrates were clearly grouped. Near infrared reflectance spectroscopy provided the chemical composition of each raw material, and was found to be an advantageous technique to predict the relationship between odor emissions and absorption bands. Odor emissions were also predicted from the operational variables by multivariate regression, with temperature and DRI being the most influential variables.

© 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Abbreviations: DET, Detrend; DRI, Dynamic respirometric index (mg O₂/kg VS h); MSC, Multiplicative scatter correction; NIR, Near infrared reflectance; OC, Odor concentration (ou_E/m³); OER, Odor emission rate (ou_E/s); ou_E, European odor units; OFMSW, Organic fraction of municipal solid waste; OFMSW-OPW, Organic fraction of municipal solid waste with orange peel waste; PC, Principal component; PCA, Principal components analysis; PLS, Partial least squares; Q, Airflow (m³/s); SFWSL, Strawberry extrudate, fish waste and sewage sludge; SL, Sewage sludge; SNV, Standard normal variate; VOCs, Volatile organic compounds; VS, Volatile solids; WWTP, Wastewater treatment plant.

* Corresponding author.

E-mail addresses: z22topam@uco.es (M. Toledo), a12gumam@uco.es (M.C. Gutiérrez), a92siloj@uco.es (J.A. Siles), pa2gaolj@uco.es (J. García-Olmo), iq2masam@uco.es (M.A. Martín).

BLOQUE III. TRATAMIENTO DE RESIDUOS A ESCALA
INDUSTRIAL:

EMISIÓN E INMISIÓN DE OLOR

SECTION III. WASTE TREATMENT AT FULL-SCALE:

EMISSION AND IMMISSION OF ODOR

III. Resumen del Bloque. Tratamiento de residuos a escala industrial:

Emisión e inmisión de olor

Los procesos biológicos y físico-químicos que se llevan a cabo en las plantas de tratamiento de residuos generan una importante carga odorífera que puede provocar riesgos ambientales, sociales e incluso sanitarios. De hecho, los olores generados por diversas fuentes representan, generalmente, un problema medioambiental grave y son el origen de numerosas quejas entre la población. Aún en el caso de que las sustancias olorosas emitidas no posean ningún efecto perjudicial para la salud pública, las molestias causadas por las mismas pueden suponer un serio problema que necesita ser evaluado, investigado en cuanto a sus causas y minimizado para responder a la demanda de la sociedad.

Este tercer bloque trata de dar luz a diversos aspectos relativos al seguimiento de las actividades o instalaciones, potencialmente generadoras de contaminación ambiental por olores, a escala industrial. En este sentido, se ha evaluado una planta de tratamiento de residuos sólidos urbanos (RSU), incluyendo en los focos potenciales de emisión de olor residuos de distinta naturaleza, con el objetivo de realizar un mapa global de emisión de olor a partir del seguimiento físico-químico, respirométrico y olfatométrico de los focos implicados en la generación de compuestos olorosos. Esta herramienta permite obtener una visión globalizada del impacto oloroso generado en el tratamiento de RSU en plantas municipales, así como dilucidar si es posible introducir alguna mejora en su disposición con el objetivo de minimizar su impacto odorífero.

Pero el impacto odorífero no solo se cuantifica en el punto emisión, el foco solo es la causa, sino que además se cuantifican los valores de concentración de olor en términos de inmisión, donde intervienen las distintas condiciones climatológicas, orografía del terreno y estabilidad atmosférica en el lugar de implantación de las instalaciones de una planta de tratamiento de residuos orgánicos. Así, se ha considerado de especial interés la selección y evaluación de una planta de compostaje que trata diversos residuos orgánicos durante todo el año. Para ello, se han estimado los perfiles de

inmisión mediante la aplicación de un modelo de dispersión gaussiano o modelo de pluma. Además, el seguimiento del estadio del proceso de compostaje, o lo que es lo mismo, el grado de estabilidad de las distintas materias residuales en tratamiento, aporta información sobre el momento de mayor actividad microbiológica y, por lo tanto, de los posibles picos o repuntes de emisión de olor generados durante el proceso y que conducen a episodios de percepción de los mismos en poblaciones colindantes.

Este tipo de investigación permite evaluar los puntos de olor críticos de una planta de tratamiento de residuos y, por tanto, mejorar la gestión de los mismos, así como simular la inmisión de olor de las distintas materias residuales, pudiendo valorar la reubicación de los residuos en función de su impacto potencial en términos de olor y organizar los procesos de volteo, riego y otras actividades de la planta, contrarrestando las elevadas tasas de emisión involuntarias.

III.1. Breve descripción del artículo: *“Odor mapping of an urban waste management plant: Chemometric approach and correlation between physico-chemical, respirometric and olfactometric variables”*

III.1. Breve descripción del artículo: *“Odor mapping of an urban waste management plant: Chemometric approach and correlation between physico-chemical, respirometric and olfactometric variables”*

En la actualidad, la adecuada gestión de los residuos tiene una gran relevancia para la sociedad, no solo por la importancia de la valorización y reciclado de los mismos, sino además, por el impacto que supone dicha gestión. Concretamente, el impacto oloroso generado durante la gestión de los residuos ha conducido al desarrollo de este trabajo. El objetivo es elaborar un mapa global de emisión de olor de una planta de gestión residuos sólidos urbanos. Para ello, se han considerado como principales focos emisores de olor las balsas de acumulación de lixiviados, la zona de recepción de materia inorgánica (RI), la recepción de lodo de depuradora, la recepción de la fracción orgánica de residuos sólidos urbanos, la zona de compostaje de dicha fracción orgánica (C-FORSU) y por último, la zona de compostaje de lodos de depuradora (C-LEDAR).

Se ha establecido la relación entre dichos focos, así como con la caracterización físico-química y las variables respirométricas evaluadas, a través de un análisis de componentes principales con un 67,3% de varianza total explicada. Simultáneamente, y para intentar establecer esta relación, se han cuantificado las emisiones de olor generadas por dichos residuos mediante olfatometría dinámica.

Las zonas de recepción de residuos frescos (LEDAR, FORSU y RI) destacan como puntos críticos de emisión de olor (14,57, 2,41 y 2,10 $\text{ou}_E/\text{s}\cdot\text{m}^2$, respectivamente), debido a su alto contenido en materia orgánica o al carácter biodegradable de la misma. Las balsas de lixiviado se han clasificado como puntos críticos medios (0,7 $\text{ou}_E/\text{s}\cdot\text{m}^2$), debido a la mineralización de nitrógeno en forma de nitrógeno amoniacal. Finalmente, las zonas de compostaje (C-LEDAR y C-FORSU) corresponden con los puntos de emisión más baja de la planta ($\leq 0,1 \text{ ou}_E/\text{s}\cdot\text{m}^2$) como consecuencia de la estabilización de la materia orgánica.

Además, un análisis cuantitativo, como es la regresión multivariante, ha permitido tanto la predicción de las emisiones de olor, a partir de las variables fisicoquímicas y respirométricas, como la cuantificación del porcentaje de influencia de las variables de caracterización y operación en dicha emisión. Se ha concluido que las variables respirométricas, el nitrógeno total Kjeldahl, el nitrógeno amoniacal y el tiempo de residencia de los residuos en la planta (t) son las variables más influyentes en la emisión de olor bajo las condiciones de estudio.



Odor mapping of an urban waste management plant: Chemometric approach and correlation between physico-chemical, respirometric and olfactometric variables

Toledo, M., Gutiérrez, M.C., Siles, J.A., Martín M.A.*

(Received 27 July 2018, *Under Review*)

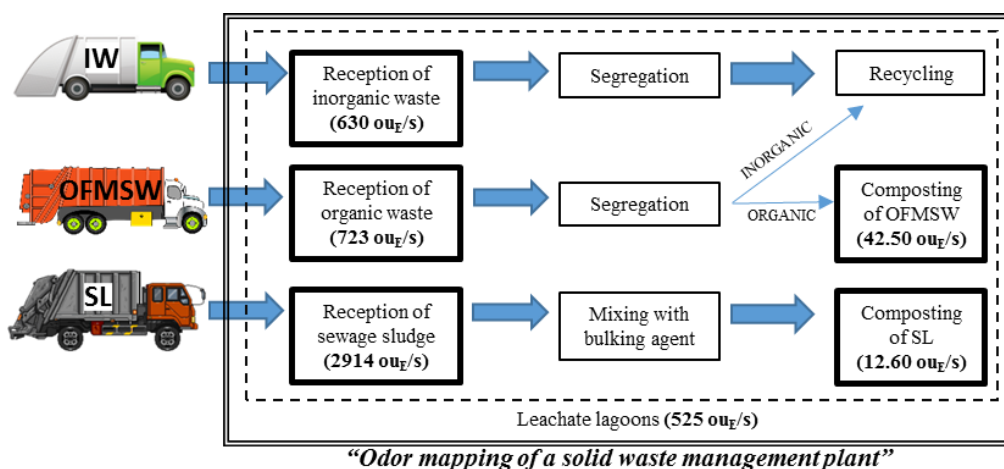
University of Cordoba (Spain) – Department of Inorganic Chemistry and Chemical Engineering.

Campus Universitario de Rabanales. Carretera N-IV, km 396, Edificio Marie Curie, 14071

Córdoba. Spain. Phone: +34 957 212273; fax: +34 957 218625

*Corresponding author: iq2masam@uco.es

Graphical abstract



Abbreviations: A, area (m²); C-OFMSW, compost of organic fraction of municipal solid waste; Cond, conductivity (mS/cm); C-SL, compost of sewage sludge; C_{TOC}, total organic carbon (%); FS, fixed solids (%); IW, inorganic waste; LIX, leachate; M, moisture (%); N-NH₄⁺, ammoniacal nitrogen (%); OC, odor concentration (ou_E/m³); OD, cumulative oxygen demand (mg O₂/g VS); OER, odor emission rate (ou_E/s·m²); OER_G, global odor emission rate (ou_E/s); OFMSW, organic fraction of municipal solid waste; ou_E, European odor units; PC, principal component; PCA, principal components analysis; P₂O₅, phosphorus content (%); Q, airflow rate (m³/s); SL, sewage sludge; SOUR, specific oxygen uptake rate (mg O₂/g VS·h); TKN, total Kjeldahl nitrogen (%); TN_s, total soluble nitrogen (%); TS, total solids (mg/kg); V, wind speed (m/s); VOCs, volatile organic compounds; VS, volatile solids (mg/kg); VSCs, volatile sulfur compounds; WMP, waste management plant; WWTP, wastewater treatment plant.

Abstract

New approaches are of crucial importance to evaluate and minimize the odorous impact in the management of organic waste. The objective of this study is to develop an odor map to identify the highest critical odor points in an urban waste treatment plant from the physico-chemical, respirometric and olfactometric variables evaluated in different emission sources. Fresh organic waste such as sewage sludge (SL) and organic fraction of municipal solid waste (OFMSW) were found to be the most influential odorous substrates (14.57 and 2.41 $\text{ou}_E/\text{s}\cdot\text{m}^2$, respectively), due to their high concentration in biodegradable organic matter. Compost derived from both fresh organic materials (C-SL and C-OFMSW) were the least influential substrates in terms of odor emission ($\leq 0.1 \text{ ou}_E/\text{s}\cdot\text{m}^2$) as a consequence of their stabilization. Inorganic waste (IW) showed an odor potential as high as 2.10 $\text{ou}_E/\text{s}\cdot\text{m}^2$, similar to OFMSW, due to the organic material adhered to IW surface emits high amount of unpleasant odors. Leachate lagoons (LIX) were classified as middle critical emission points (0.7 $\text{ou}_E/\text{s}\cdot\text{m}^2$), because of the high mineralization of nitrogen in the form of ammoniacal nitrogen. Moreover, the emission sources were clearly grouped according to their physico-chemical and respirometric characteristics by principal component analysis (PCA) and a value as high as 67.3% of the total variance was explained. Finally, odor emission was predicted from the physico-chemical and respirometric variables by multivariate regression, with respirometric variables (OD_{20} and SOUR), total Kjeldahl nitrogen (TKN), ammoniacal nitrogen (N-NH_4^+) and the residence time (t) being the most influential variables on the prediction correlation ($r = 0.9768$). SL and OFMSW contributed 60% and 15%, respectively, to the global odor emission derived from the treatment plant, followed by IW (13%) and LIX (11%).

Keywords: Odor map; dynamic olfactometry; odor emission rate; principal components analysis; multivariate regression; biodegradability test.

1. Introduction

Nowadays waste management is an assumed concern in developed country societies, not only because of the importance of waste recycling and valorization, but also due to the need of minimizing environmental impacts. The amount of waste generated in urban areas, which is subsequently received in waste management plants, has increased in recent years mainly due to the population growth. In addition to the marked increase in the generation of waste, its diversity, polluting capacity, dangerousness and environmental impact should be considered to implement an appropriate management strategy (Oliveira et al., 2017). The main problem in the generation and disposal of waste can be addressed in diverse ways such as reduction of waste, storage, recycling, among others. Adamović et al. (2017) reported that an appropriate management system for human wastes is of vital importance to prevent environmental pollution. Consequently, it is necessary to improve the separation techniques to meet the requirements established in current legislation.

On the other hand, the coexistence of waste treatment and urban settlements is a source of problematic interactions which needs to be evaluated from an odorous impact point of view. Biological and physico-chemical treatments emit potential toxic compounds such as volatile organic compounds (VOCs), volatile sulfur compounds (VSCs) and nuisance odors, which influence the local environment negatively (He et al., 2018; Palmiotto et al., 2014; Schiavon et al., 2017). Among the different techniques to treat organic waste at industrial scale, composting is an aerobic biological process carried out in the presence of sufficient humidity to ensure the transformation of organic waste into a sanitized organic amendment highly assimilable for soils (Renaud et al., 2017).

Odor is currently classified as an atmospheric pollutant which should be minimized in order to reduce the odorous impact. In this context, it is worth noting that the treatment of organic waste is not free of certain impacts. In a waste management plant (WMP), odor emission might derive from different sources and areas, including the waste treatment area, landfill, leachate collection points and/or inorganic waste reception. Specifically, organic waste treatment is characterized by the

generation of offensive odors depending on the type of raw material (Toledo et al., 2018a). Wu et al. (2017) evaluated the odor contribution and its correlation with the odor concentration from landfill. However, the odorous impact derived from the reception of inorganic waste in a WMP has not been previously reported in literature. In general, modern society produces garbage, which mainly consists of organic fractions, followed by recyclable inorganic waste such as plastic, paper and cardboard. Hazardous inorganic waste need to be separated to avoid soil pollution and the contamination of compost products that are produced in the waste management plants (Aprilia et al., 2013).

In literature, the odor emission derived from WMPs has been evaluated using different techniques or a combination of them. Schaubberger et al. (2011) applied an inverse dispersion technique to determine the odor emission rate from pollution sources. Giungato et al. (2016) studied the odor emitted in a WMP by using a combination of electronic nose, gas chromatography-mass spectrometry and dynamic olfactometry. Hénault-Ethier et al. (2017) designed a dynamic system model considering odor emission factors and taking into account social, economic and environmental consequences. However, to the best of our knowledge the specific evaluation of the odor emission from the different pollution sources in a WMP and their specific contribution through a ready-made odor map to locate the critical odor areas have not been previously evaluated.

This study quantifies by dynamic olfactometry the odor concentration derived from different odorous sources of an urban WMP with the aim of developing an odor map showing the most critical points. This type of evaluation might allow the appropriate allocation of the most odorous areas and to develop effective segregation strategies or techniques for odor mitigation in the context of urban environment. Moreover, physico-chemical characterization of odorous substrates combined with statistical analysis was carried out in order to find the most influential variables on odor emission under the study conditions.

2. Materials and methods

This study was carried out in the urban WMP located in Cordoba (Andalusia, Spain), which is managed by the municipal company Saneamientos de Córdoba S.A. (SADECO). This WMP has a strategic plan to select and segregate the urban solid waste in order to minimize its environmental and social impact and to favor the recycling of inorganic waste. In this sense, the reduction of waste to be disposed in landfill is the short-term desirable objective (SADECO, 2014).

2.1. Distribution of the urban WMP

The WMP is divided into different facilities depending on the segregation treatment and type of waste. The classification facility consists of two reception areas (reception of organic and inorganic waste), both with a surface of 300 m², from which waste is fed into two treatment lines equipped with sensors as automated selection system. The sludge reception area (200 m²) collects fresh and dewatered sewage sludge (SL) from a wastewater treatment plant (WWTP). SL is subsequently mixed with bulking agent to be treated by composting. The composting area is divided into two different fermentation areas depending on the type of waste to be composted: organic fraction of municipal solid waste (OFMSW) and SL. The surface of the composting area for OFMSW is 250 m², while 180 m² are available for composting SL. In both cases, compost is placed in piles or windrows which are regularly subjected to turning process. The turning process is carried out twice a week during the intensive phase of microbiological degradation (hydrolytic stage) and once every two weeks during the maturity stage. Finally, the WMP consists of three lagoons (250 m², 1500 m³ each) to collect the landfill leachate, flushing water, vehicle washing and rainwater. This system allows reusing the leachate enriched with organic matter for wetting the composting piles, which avoids wastewater treatment and minimizes irrigation costs. It is important to highlight that the landfill bodies are located 400 m from the treatment plant and separated by tree barriers to mitigate the odorous gases emitted.

2.2. Physico-chemical characterization of the odor emission sources

Physico-chemical characterization of the liquid and solid samples was carried out following different methodologies in function of the type of waste. Samples were collected at different times, considering OFMSW and SL as fresh for sampling times within the range 0-10 d and compost of organic fraction of municipal solid waste (C-OFMSW) and compost of sewage sludge (C-SL) at 10-210 d.

The characterization of the solid samples of OFMSW, SL, C-OFMSW and C-SL was carried out following the methodology proposed by The US Department of Agriculture and the US Composting Council (2002). Moisture (M, %), fixed solids (FS, %), volatile solids (VS, %), total Kjeldahl nitrogen (TKN, %), ammoniacal nitrogen (N-NH₄⁺, %), and phosphorus content (P₂O₅, %) were analyzed in the solid fraction, while soluble total organic carbon (C_{TOC}, %), soluble total nitrogen (TN_s, %), pH and conductivity (Cond, μS/cm) were measured in the aqueous extract (1:25 v/v ratio). Supplementary materials 1, 2, 3, 4, 5 and 6 show the complete physico-chemical characterization of OFMSW, SL, C-OFMSW, C-SL, IW and LIX, respectively. It is worth noting that sampling of OFMSW was more intensive due to the heterogeneity that characterizes this type of substrate.

In order to characterize the organic fraction adhered to inorganic waste an aqueous extract was carried out with 3 kg of inorganic waste and 18 kg of distilled water (3:18 w/w ratio). In this way, inorganic waste was analyzed as a liquid sample. Thus, the physico-chemical variables analyzed in liquid samples such as inorganic waste (IW) and leachate (LIX) were: moisture (M, %), fixed solids (FS, %), volatile solids (VS, %), total Kjeldahl nitrogen (TKN, %), ammoniacal nitrogen (N-NH₄⁺, %), phosphorus (P₂O₅, %), soluble total organic carbon (C_{TOC}, %), soluble total nitrogen (TN_s, %), pH and conductivity (Cond, mS/cm), following the standard methods for the examination of water and wastewater proposed by APHA, AWWA & WEF (2005).

The physico-chemical characterization of each emission source evaluated in the urban WMP is shown in Table 1.

Table 1

Physico-chemical characterization of the different emission sources of the waste management plant (mean values \pm standard deviation).

	OFMSW	SL	C-OFMSW	C-SL	LIX	IW
Time (d)	6 \pm 4	1 \pm 0	150 \pm 30	180 \pm 30	180 \pm 0	1 \pm 0
pH	5.81 \pm 0.65	6.08 \pm 0.11	7.67 \pm 0.67	6.39 \pm 0.32	8.05 \pm 0.06	4.94 \pm 1.69
M (%)	50 \pm 11	76 \pm 7	25 \pm 18	17 \pm 9	99 \pm 1	32 \pm 5
Cond (mS/cm)	2.34 \pm 0.35	1.28 \pm 0.16	1.30 \pm 0.33	1.43 \pm 0.20	8.05 \pm 1.80	8.84 \pm 4.25
FS (%)	27.28 \pm 10.07	33.83 \pm 1.32	55.81 \pm 1.99	44.68 \pm 4.09	55.38 \pm 3.85	1.36 \pm 1.08
VS (%)	70.13 \pm 10.09	63.47 \pm 1.24	42.80 \pm 2.10	53.02 \pm 4.23	44.63 \pm 3.85	3.09 \pm 0.61
C_{Troc} (%)	5.49 \pm 1.60	5.81 \pm 0.46	1.89 \pm 0.63	1.77 \pm 0.16	4.63 \pm 0.78	0.43 \pm 0.16
TNs (%)	0.44 \pm 0.11	1.15 \pm 0.15	0.27 \pm 0.07	0.37 \pm 0.29	2.79 \pm 0.72	0.02 \pm 0.02
N-NH₄⁺ (%)	0.44 \pm 0.14	0.84 \pm 0.07	0.37 \pm 0.08	0.75 \pm 0.24	12.54 \pm 4.76	0.30 \pm 0.11
TKN (%)	2.03 \pm 0.32	3.50 \pm 0.21	1.68 \pm 0.33	2.74 \pm 0.20	14.58 \pm 4.98	0.73 \pm 0.41
C/N	35 \pm 6	18 \pm 1	29 \pm 2	19 \pm 3	4 \pm 1	9 \pm 2
P₂O₅ (%)	0.14 \pm 0.02	0.02 \pm 0.01	0.77 \pm 0.09	3.56 \pm 0.43	1.34 \pm 0.13	0.02 \pm 0.01
SOUR_m (mg O₂/g VS·h)	31 \pm 5	26 \pm 3	3 \pm 1	1 \pm 1	14 \pm 3	6 \pm 1
OD₂₀ (mg O₂/g VS)	135 \pm 18	344 \pm 30	45 \pm 12	25 \pm 4	142 \pm 18	69 \pm 10

2.3. Respirometric test

The microbiological activity of each organic waste was evaluated through a respirometric test carried out using a static respirometer in liquid phase at laboratory scale, which was patented by the Department of Inorganic Chemistry and Chemical Engineering of the University of Cordoba (P2004-02908) and developed by Chica et al. (2003). All solid and liquid samples were evaluated in order to measure biological oxygen consumption under standardized conditions such as temperature (30°C), pH (neutral value), inhibition of nitrification (by adding thiourea) and the addition of macronutrients (ferric chloride, magnesium sulfate and calcium chloride) to promote the mineralization of organic matter. The device works with discontinuous aeration according to the requirements of aerobic microbial metabolism, which allows determining the specific oxygen uptake rate (SOUR, mg O₂/g VS·h) and the cumulative oxygen demand (OD, mg O₂/g SV). The evolution of SOUR determines

the reaction rate during the stabilization process of organic matter, while OD provides information about the biodegradability of the waste.

2.4. Quantification of odor emission

Odor samples were collected and analyzed according to the European norm EN-13725 (2003) and the guideline VDI 3880 (2011). Specifically, a ventilated sampling hood and a standard sampling device developed by Olfasense GmbH were used. The ventilated sampling hood is used primarily for non-ventilated sampling, being suitable for sampling of solid and liquid odor emission sources. Floats were attached to the sides of the hood for sampling of liquid odorous sources. Moreover, the hood consists of two radial fans with a constant volumetric flow that homogenize the smell inside the hood. The inlet fan sucks in outside air via an exchangeable orifice and transports the air from the top into a corner of the hood through an active carbon filter. The sampling hood is made of stainless steel by a structure of 1 m² of covered surface area. A standard sampling device (model CSD30) is connected to the ventilated sampling hood from the suction nozzles. CSD30 consists of a vacuum container built of polytetrafluoroethylene (PTFE) and stainless steel, which evacuates air by a vacuum pump with a default odor sampling duration of 30 minutes. The odor samples were stored in bags of odor-neutral material of 10-L widely known as Nalophan[®] bags.

Subsequently, the odor samples were analyzed by dynamic olfactometry. A TO8 olfactometer developed also by Olfasense GmbH based on the 'Yes/No' method was used to determine the odor concentration (OC, ou_E/m³) in each sample. A panel of four members, previously calibrated with n-butanol (60 ppm), characterized the gas odor samples. OC was calculated according to the geometric mean of the odor threshold values of each panelist, multiplied by a factor that depends on the olfactometer dilution step factor. The olfactometry analyses were carried out in the olfactometry laboratory at ambient conditions (20°C and 1 atm). All gaseous samples were collected in duplicate and were analyzed within 30 hours after sampling according to the European standard (EN-13725).

In order to quantify the odorous impact from each emission source, odor emission rate (OER , $ou_E/s \cdot m^2$) was calculated following the equation (1):

$$OER (ou_E/s \cdot m^2) = \frac{OC (ou_E/m^3) \cdot Q (m^3/s)}{S (m^2)} \quad (1)$$

where OER is the odor emission rate ($ou_E/s \cdot m^2$), OC is the odor concentration (ou_E/m^3), Q is the airflow rate (m^3/s) and S is the sampling surface (m^2). It should be noted that the results were obtained per square meter (m^2) according to the covered surface area of the sampling hood.

Finally, the global odor emission rate (OER_G , ou_E/s) from the WMP was obtained as follows (Eq. 2) considering the joint evaluation of the different emission sources:

$$OER_G(ou_E/s) = \sum_{i=1}^6 OER_i (ou_E/s \cdot m^2) \cdot A_T(m^2) \quad (2)$$

where OER_G is the global odor emission rate (ou_E/s), OER_i is the odor emission rate of each emission source ($ou_E/s \cdot m^2$) and A_T is the total emission area (m^2). It is important to highlight that the height of the composting piles (1 m for C-SL and 3 m for C-OFMSW) was considered to quantify the total emission area.

2.5. Statistical analysis

Principal component analysis (PCA) was applied to the data set obtained from the physico-chemical, respirometric and olfactometric variables to jointly evaluate the sources of odor emission. The main goal of this statistical method is to transform the set of variables, which are called originals, into a new set of variables called principal components (PC), which are linear combinations of the original data. From a technical point of view, PCA is considered as a reduction method, which allows reducing the dimension of the number of original variables that have been considered in the analysis. Moreover, PCA is a suitable statistical tool to identify patterns, similarities or differences between different odor emission sources (Toledo et al., 2018b).

Additionally, the need to know and minimize the main causes of odor emission from a WMP requires the application of new techniques to allow finding the relationship between odor emission and physico-chemical and respirometric variables. Specifically, Multivariate regression was performed to estimate the odor emission as a function of p-independent predictor variables (physico-chemical and respirometric variables). To do so, OER was predicted following the equation (3):

$$OER_{(p)} = \sum_{i=1}^{14} a_i \cdot x_i \quad (3)$$

where $OER_{(p)}$ is the estimated odor emission rate, a_i is the influence coefficient of each independent variable and x_i is the independent variable.

Moreover, the coefficients of the prediction equation (a_i) obtained were normalized to determine the most influential independent variables for predicting the odor emissions. The percentage of influence of each independent variable was evaluated according to the equation (4):

$$\%influence = \frac{a_i \cdot x_i}{\sum_{i=1}^n a_i \cdot x_i} \cdot 100 \quad (4)$$

where $\%influence$ is the percentage of influence, n is the number of independent predictor variables, a_i is the influence coefficient of each predictor variable and x_i is the predictor variable.

STATISTICA version 10 software was used to perform the PCA and multivariate regression.

3. Results and discussion

3.1. Physico-chemical assessment of the different emission sources

The management of different raw materials in a WMP generates nuisance odors derived from several factors (Giungato et al., 2016). These factors could be related to the physico-chemical characteristics of the raw materials being managed, so that they should be evaluated to find the most influential ones on odor emission.

3.1.1. pH and conductivity

Among the monitoring variables, pH value is important to evaluate the status of different odor emission sources or substrates. pH conditions are markedly related to the generation of odors and microbiological activity (Sundberg et al., 2013). Changes in pH conditions could directly influence in the formation of specific odorants (Wadud et al., 2012).

Fig. 1A shows the pH values of the substrates managed in each emission source of the WMP evaluated. The areas with fresh organic waste such as OFMSW, SL and IW, which might be the most relevant emission sources in the generation of unpleasant odors, reached acidic pH values. OFMSW and SL are stored during a short period time before being subjected to the composting process. The storage of organic waste releases high amount of organic acids, including butyric acid and valeric acid, responsible in a small part for the total odor potential (Qamaruz-Zaman and Milke, 2012). The large amount of fresh material and the fermentation taking place during the storage time acidify the pH. In both cases, the low pH values indicate the immature state of stabilization of OFMSW and SL. Furthermore, IW is subjected to organic contamination as demonstrated by the acidic pH in the aqueous extract carried out. Thus, the organic matter adhered to IW showed the same behavior as OFMSW. Regarding waste with high pH values, LIX and C-OFMSW reached an alkaline pH value within the range of 7.8 – 8.2, followed by C-SL with neutral pH. The suitable course of composting is characterized by reaching alkaline pH values due to the mineralization of organic matter with the loss of organic acids and generation of CO₂ (Onwosi et al., 2017). As for LIX, the accumulation of salts from the different stages of composting, flushing water, vehicle washing and landfill leaching significantly increases salinity. Moreover, the dissolved organic matter in LIX is slowly eliminated and there is even formation of algae by the eutrophication due to the presence of inorganic carbon, nitrogen and phosphorus.

On the other hand, Fig. 1B shows the conductivity of the different substrates evaluated. As can be observed, IW reached the highest conductivity values due to the aqueous extract contains metal

ions from the containers and cans that might be found in this type of waste. In this sense, Rosal et al. (2012) described that the contact of organic matter with metals leads to their extraction and transfer to the waste. The conductivity in LIX might be also high due to the large amount of dissolved salts. According to Huang et al. (2004), during the composting process the conductivity of the solid substrate could decrease due to the loss of mineral salts by leaching. This fact explains the high concentration of salts collected in the leachate lagoons. In the case of fresh organic materials, OFMSW showed higher conductivity than SL due to the heterogeneity and metal content that characterizes such a fraction of municipal waste. Finally, the conductivity of both composted substrates (C-OFMSW and C-SL) is determined by the nature and composition of the starting material and mainly by their concentration of salts and ammonium or nitrate ions formed during the process (Sánchez-Monedero et al., 2001).

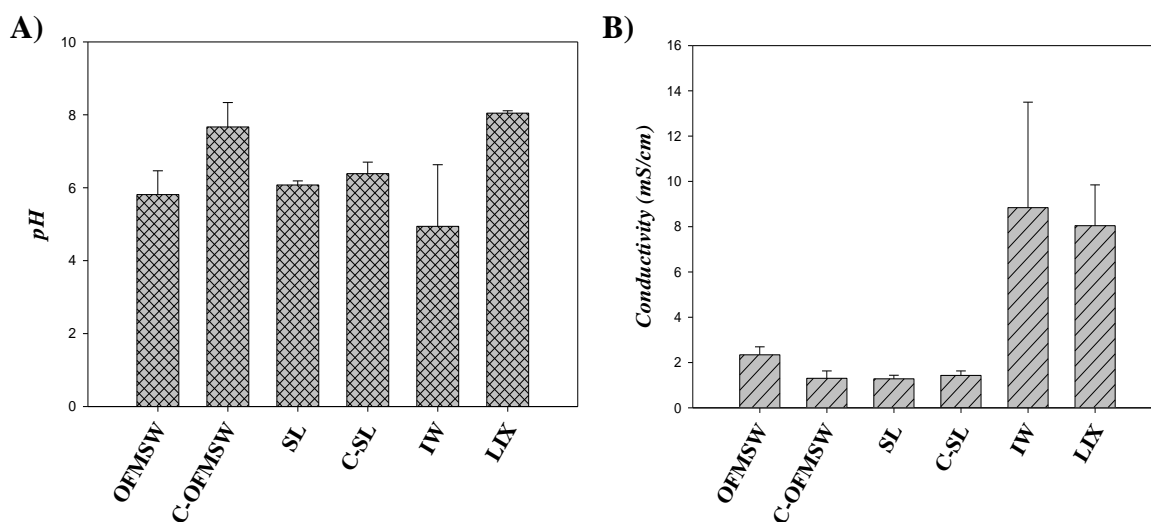


Fig. 1. (A) Evaluation of pH and (B) conductivity in samples taken from each odor emission source. (*OFMSW*, organic fraction of municipal solid waste; *C-OFMSW*, compost of organic fraction of municipal solid waste; *SL*, sewage sludge; *C-SL*, compost of sewage sludge; *IW*, inorganic waste; *LIX*, leachate).

3.1.2. Relationship between total organic carbon (C_{Toc}) and volatile solids (VS)

The soluble and total organic matter are interesting from the point of view of their fermentative degradation and the possibility of leading to the emission of nuisance odors. The fermentative stage of organic matter not only emits CO_2 and aqueous vapor, but also trace amounts of other gases, being

NH₃, VSCs and VOCs the main responsible for distasteful odors. Previous studies reported that the major odor emission occur when the raw materials are transported, delivered, preprocessed, or during their biological treatment, especially while turning or starting the hydrolytic stage (Delgado-Rodríguez et al., 2012; Schlegelmilch et al., 2005).

Fig. 2 shows the distribution of the different emission sources according to the joint evaluation of C_{TOC} and VS. Although the correlation coefficient is relatively low ($r^2 = 0.5924$), all points evaluated show a linear trend, which indicates that there is a logical relationship between dissolved organic matter and total organic matter. Four different groups can be observed, with OFMSW and SL showing high concentration of VS (around 60 – 70%) and 6% of soluble organic matter as no intensive oxidative treatment process has taken place. C-OFMSW and C-SL were also grouped considering their lower content of VS and C_{TOC} due to the bioconversion of organic matter. These substrates are probably the emission sources with the smallest odorous impact. In this sense, the maturity process of composting produces a large decrease in VS, which increases the stability of the composted material and reduces the odorous impact significantly. The waste with the lowest concentration of total and soluble organic matter is IW, due to the low percentage of organic fraction adhered to its surface, which was quantified from the aqueous extraction. Finally, LIX contains a high percentage of VS because the results are expressed in dry matter, thus allowing their comparison with solid raw materials. The high concentration of soluble organic matter is characteristic of this type of waste with marked potential to produce odors also due to the release of gaseous nitrogenous compounds in the form of ammonia (Eghball et al., 1997).

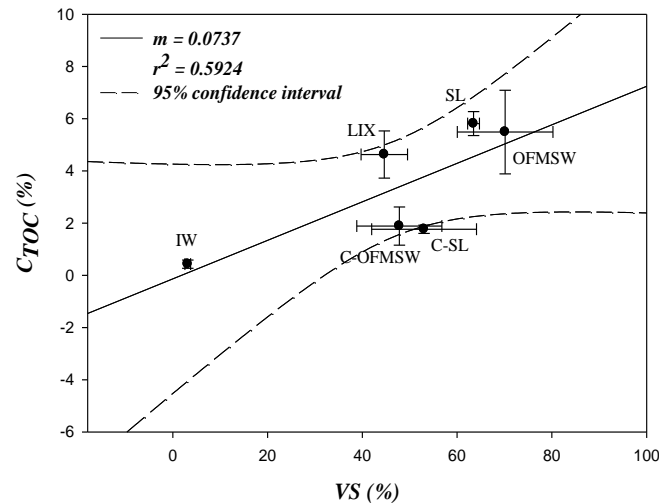


Fig. 2. Relationship between the concentration of volatile solids (VS) and total organic carbon (C_{TOC}) in samples taken from each odor emission source. (*OFMSW*, organic fraction of municipal solid waste; *SL*, sewage sludge; *C-OFMSW*, compost of organic fraction of municipal solid waste; *C-SL*, compost of sewage sludge; *IW*; inorganic waste; *LIX*, leachate).

3.1.3. Relationship between ammoniacal and total nitrogen

Among the main odorous compounds emitted in a WMP, nitrogenous compounds such as ammonia (NH₃) are the most influential smelly gases derived from the decomposition of nitrogen (Eitzer, 1995). Nitrogen contained in organic waste is linked to the organic fraction as a part of the structure of proteins and peptides, so that its bioavailability is generally low (Amlinger et al., 2003). Moreover, the transformations of nitrogen derived from the degradation of organic matter such as ammonification, nitrification and denitrification depend fundamentally on the nature of the organic material and its biodegradation rate (Sánchez-Monedero et al., 2001). In a WMP, the mineralization of nitrogen in the form of ammonia (ammonification) mainly occurs in the reception of fresh organic materials or during the treatment of organic waste by composting, but it could be dissolved as ammoniacal nitrogen (NH₄⁺). In this sense, pH plays an important role as ammoniacal nitrogen may volatilize at high pH values and consequently generate unpleasant odors. Wu et al. (2017) highlighted nitrogenous compounds as potential odorants, being the most prominent species in air sample.

In light of the previous information, Fig. 3 shows the relationship between total nitrogen (TKN) and ammoniacal nitrogen (N-NH_4^+). As can be observed, all emission sources evaluated show a linear trend with high correlation coefficient ($r^2 = 0.9098$), which indicates that there is a relationship between mineralized nitrogen in the form of N-NH_4^+ and TKN. The percentage of ammoniacal nitrogen might probably cause nuisance odors. A slope of the linear trend as high as 0.2182 was obtained, which indicates that 21% of the total nitrogen is in ammoniacal form (with the exception of LIX). In the case of LIX, a marked deviation is observed due to nitrogen is highly solubilized and dissolved as N-NH_4^+ . According to Fig. 1A, neutral or acidic pH values were obtained for all points evaluated, except LIX that reached alkaline pH and favored the volatilization of ammonia. Moreover, the presence of N-NH_4^+ could be influenced by other components such as heavy metals and high concentration of salts, which is widely known as chelation (Hughes et al., 2018).

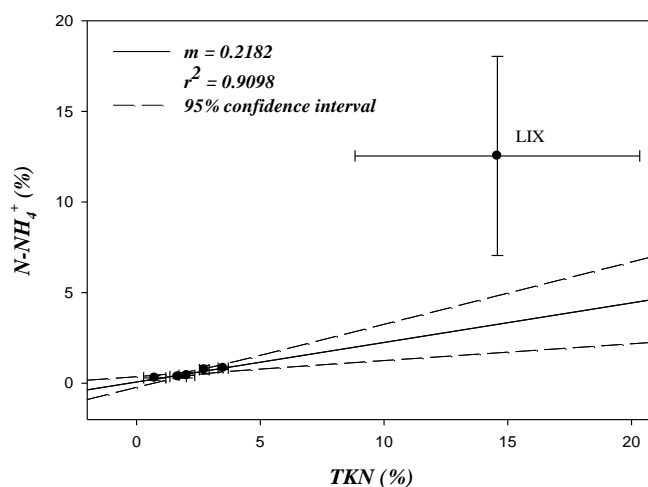


Fig. 3. Relationship between total Kjeldahl nitrogen (TKN) and ammoniacal nitrogen (N-NH_4^+) of each emission source. (LIX, leachate).

These results reveal that the composition, the physico-chemical characteristics and nature of organic materials to be composted provide information about the potential odors generated during waste management. The evaluation of odor emission sources according to these variables or even additional ones such as respirometric and olfactometric variables could help develop an odor map from which the most critical points of a WMP, in terms of odorous impact, might be identified.

3.2. Odorous impact and respirometric variables

As mentioned above, the relationship between the different operational variables and odor emission might provide useful information about the main causes in the emission of odorous compounds and allows acting on the management processes for their minimization. Microbiological activity is directly related to the respiration index and this, in turn, to the mineralization of organic matter carried out by microorganisms. Previous studies demonstrated the validity to monitor odor emissions through respirometric variables during composting since high correlations between both variables were observed (Gutiérrez et al., 2015).

Fig. 4A shows the relationship between the SOUR and the odor emission rate considering all emission sources in the WMP under study. Although the correlation coefficient is not markedly high ($r^2 = 0.3507$), a linear trend was observed even though the selected samples were diverse and heterogeneous. According to Sidelko et al. (2017), the respiration index determines the level of biological stability which is highly related to the organic matter content in organic materials. In this sense, fresh substrates such as SL and OFMSW led to higher oxygen consumption than the values observed for the other samples and were found to be the substrates with the highest microbiological activity and odorous impact. In contrast, C-SL and C-OFMSW reached the lowest microbial activity due to their maturity state and its direct effect on the low odor emission. In the case of IW, the organic matter adhered to this material had not yet undergone a hydrolysis process to fragment the organic fraction into other more biodegradable substrates. Such type of organic fraction was solubilized due to the aqueous extract carried out and was degraded by microorganisms, with the consequent increase of the respiration index. Moreover, the presence of chelated metals with organic matter might inhibit the respiratory capacity of the substrate and therefore reduce the SOUR value. This fact was also observed for LIX, as this substrate contains a high-mineralized organic load. The presence of biodegradable dissolved organic matter is a consequence of the accumulation of C_{TOC} from different parts of the WMP, which is dissolved and easily biodegradable.

On the other hand, the biodegradability of the substrates being managed in each emission source and its odor concentration were correlated as shown in Fig. 4B. In this case, the relationship between both variables fits adequately to a linear trend with high correlation coefficient ($r^2 = 0.8784$). Depending on the substrate composition, the degree of biodegradation of the organic matter of each substrate is directly influential on odor emissions during its management. Once again, SL was found to have the highest concentration of organic matter to be degraded, followed by OFMSW, which led to the emission of odorous gaseous compounds (Gutiérrez et al., 2015). Biodegradability and odor concentration of C-SL and C-OFMSW was relatively low due to their marked degree of stability (Barrena et al., 2014). For IW, odor concentration generated was comparable to the values obtained for OFMSW as the organic fraction adhered released high amount of odorous compounds. Finally, the biodegradability of LIX reached similar values to OFMSW due to their characteristic high organic load (da Costa et al., 2018). It is worth noting that the OD_{20} value of LIX was a clear example of the accumulation of organic matter derived from the different parts of the plant.

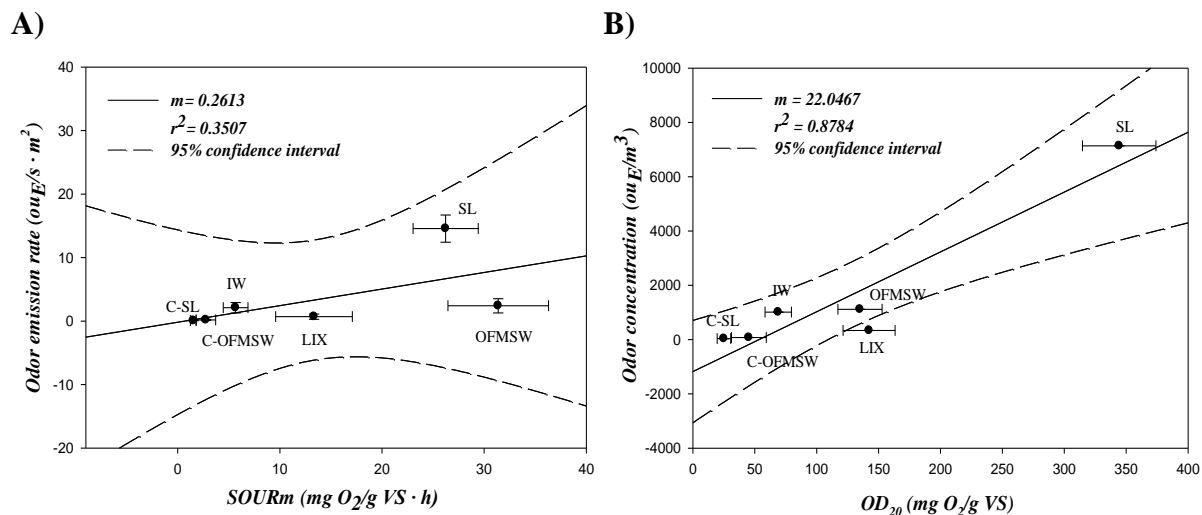


Fig. 4. Correlation between respirometric and olfactometric variables of each emission source: (A) Relationship between specific oxygen uptake rate (SOUR) and odor emission rate (OER). (B) Relationship between cumulative oxygen demand at 20 days (OD_{20}) and odor emission rate (OER). (OFMSW, organic fraction of municipal solid waste; C-OFMSW, compost of organic fraction of municipal solid waste; SL, sewage sludge; C-SL, compost of sewage sludge; IW; inorganic waste; LIX, leachate).

3.3. Odor map of the WMP

The relationships found between the different physico-chemical, respirometric and olfactometric variables monitored in each emission source and their influence on the generation of odorous compounds allow developing an odor map. An odor map summarizes and allows detecting visually the most critical points of a waste management plant in terms of odoriferous impact. In this sense, Licen et al. (2018) built an odor control map by using the electronic nose with a chemometric approach at a residential site. The odor map was reported to be a suitable tool to identify malodor sources.

Being dynamic olfactometry the European accepted method to measure odor concentration (OC) and with the intention to classify the emission sources according to their odor impact, Fig. 5 illustrates a new approach by means of the odor mapping. The most informative physico-chemical, respirometric and olfactometric variables (VS, OD₂₀, OC and OER) were selected and distributed on the physical map of the WMP. As can be observed, the highest critical areas where those were SL, OFMSW and IW are managed. The specific values of OC were found to be 7138, 1700 and 1326 ou_E/m³, respectively. The concentration of VS and OD₂₀ in the area devoted to managing SL and OFMSW was also high in comparison with the other emission sources. However, IW showed a high odor potential with low VS and OD₂₀ values, reaching similar levels to those obtained for OFMSW. This fact reveals the influence of the organic fraction adhered onto the surface of IW on its odorous potential, which could be minimized with a correct segregation of materials in origin. As a middle critical point in terms of odorous impact, the odor concentration for LIX was found to be 337 ou_E/m³, while a significant content of biodegradable dissolved organic matter was evidenced by the OD₂₀ (142 mgO₂/gVS). In this context, da Costa et al. (2018) reported the high concentration of recalcitrant organic matter of that substrate. Finally, the area for C-SL and C-OFMSW were found to be the least critical points in the WMP. In fact, the OC values obtained in both areas were below the detection limit of the olfactometer (≤ 30 ou_E/m³). In addition, VS concentration and biodegradation degree were

significantly reduced, which indicates the proper stability of the composted material. Similar results were reported by He et al. (2018), who evaluated the odor emission from sludge composting and they reported that the stability of the final compost reduces significantly gaseous emissions.

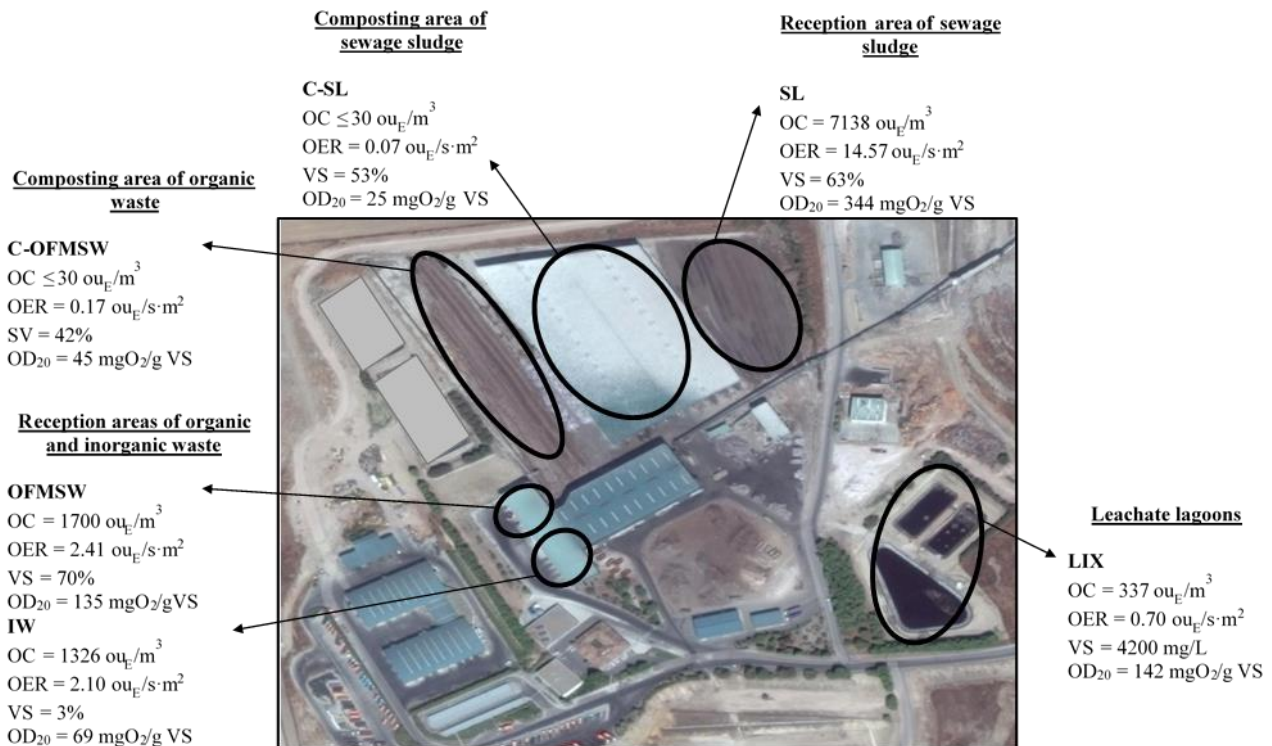


Fig. 5. Odor map of the waste management plant developed from the physico-chemical, respirometric and olfactometric variables monitored in the different odor emission sources. (*OFMSW*, organic fraction of municipal solid waste; *C-OFMSW*, compost of organic fraction of municipal solid waste; *SL*, sewage sludge; *C-SL*, compost of sewage sludge; *IW*; inorganic waste; *LIX*, leachate).

Additionally, the global odor emission rate was evaluated considering the partial odor emission rate of each odorous source and the total emission area (Table 2). Globally, the WMP under study generates 4847 ou_E/s . Furthermore, the results indicate that the partial impact of the different emission sources with respect to the global emission was 60% for *SL*, 15% for *OFMSW*, 13% for *IW*, 11% for *LIX*, 0.88% for *C-OFMSW* and 0.26% for *C-SL*.

Table 2

Global odor emission rate: Relevant data of each odor emission source.

Odor emission source	OER _i (ou _E /s·m ²)	Area (m ²)	OER _{Gi} (ou _E /s)	Contribution on odor emission (%)
OFMSW	2.41	300	723.00	14.91
SL	14.57	200	2914.00	60.11
C-OFMSW	0.17	250	42.50	0.87
C-SL	0.07	180	12.60	0.25
IW	2.10	300	630.00	12.99
LIX	0.70	750	525.00	10.83
Total	20.02	1980	4847	

Considering the different influential factors on the generation of unpleasant odor, the odor mapping aims to evaluate the potential impact generated in each specific area of a WMP. This useful tool allows new management methods to be proposed in order to minimize the global odor emission, with the consequent social, economic and environmental benefits. On the one hand, the implementation of a semipermeable cover could be a reasonable solution to mitigate the unpleasant odor peaks during the first stage of the composting process (González et al., 2016). On the other hand, the use of physical, chemical and biological methods have also been developed to decompose odorants in lagoons (Zhang et al., 2013). Finally, vegetation systems or shelterbelts introduced near the odor source have been successfully proven to redirect wind and/or reduce its speed leading to the minimization of the odorous impact (Tyndall and Colletti, 2006).

3.4. Statistical analysis

3.4.1. PCA: Patterns and differences among sampling points

The need to explain the main characteristics of the different sampling points and the influence of the physico-chemical, respirometric and olfactometric variables on the generation of odor emission implies the application of a chemometric approach to correlate the data matrix. Thus, PCA was performed in order to find similarities or differences among the different sampling points in the WMP under study. Previous studies applied successfully PCA to detect similarities and differences between

residual substrates from diverse origin (Gil et al., 2018), or even to find relationships between operational, physico-chemical and olfactometric variables during the composting process of different agroindustrial waste (Toledo et al., 2018b).

The loadings and scores plots obtained from the selected variables of the six critical sampling points are shown in Fig. 6A and 6B. As can be seen, both principal components (PC1 and PC2) explain 67.3% of the total variance. Individually, four significantly different groups were created in the scores plot (Fig. 6A). As expected, C-SL and C-OFMSW are markedly related and included in the same group, followed by IW and LIX which showed similar characteristics. Finally, SL and OFMSW were found to be significantly different between them and with respect to the other points. The joint evaluation of both plots (Fig. 6A and 6B) provides relevant information related to the relationship between the physico-chemical variables and the sampling points. As can be seen, SL presents a marked predominance in odor, SOUR and OD₂₀, while OFMSW is more influenced by N-NH₄⁺, SOUR and VS. Conversely, C-SL and C-OFMSW are strongly linked to pH, residence time (t) and also P₂O₅, which is typically related to the maturity stage at the end of the composting process (Toledo et al., 2018b). In the case of IW and LIX, M and Cond were the most predominant variables due to the high water content in the substrates and mineralization of organic matter. Specifically, the direct contact of organic matter with metals in IW drags part of them to the aqueous extract and therefore, the conductivity is more significant with respect to other variables of the set of samples.

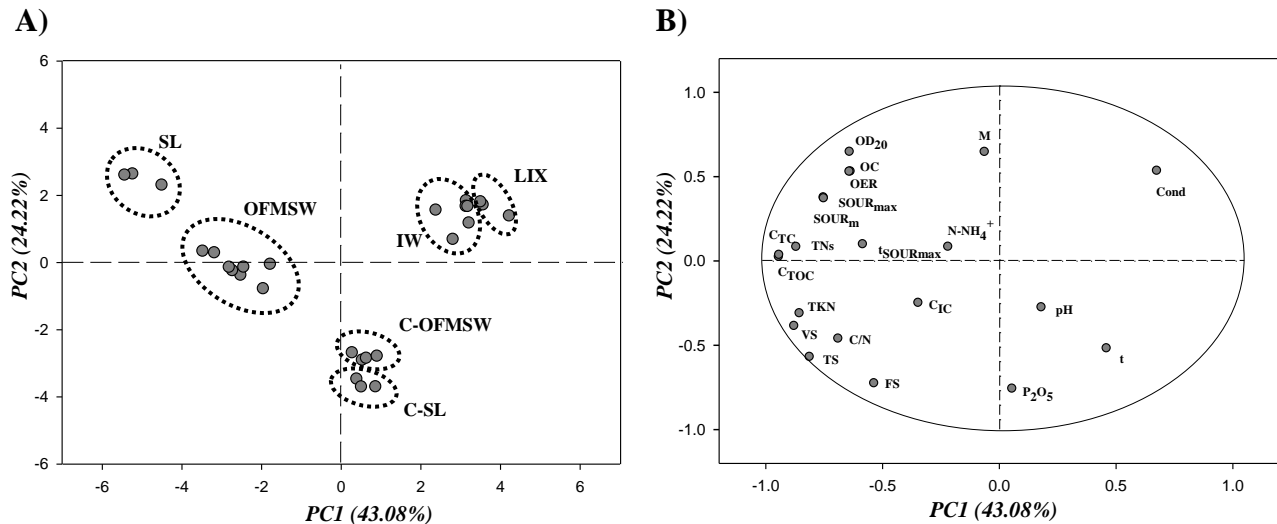


Fig 6. (A) Loadings plot and (B) scores plot obtained by PCA from the physico-chemical, respirometric and olfactometric variables of the different emission sources. (*OFMSW*, organic fraction of municipal solid waste; *C-OFMSW*, compost of organic fraction of municipal solid waste; *SL*, sewage sludge; *C-SL*, compost of sewage sludge; *IW*; inorganic waste; *LIX*, leachate).

3.4.2. Multivariate regression: Influence of the physico-chemical and respirometric variables on the odorous impact

OER was predicted by means of a multivariate regression model (equation 3) from the physico-chemical and respirometric variables previously evaluated. As shown in Fig. 7A, all points (corresponding to the emission sources) are within a confidence interval of 95% and the correlation fits adequately to a linear trend with a regression coefficient (r) of 0.9768. These results might suggest the suitability of the model and demonstrate that the adequate monitoring of the physico-chemical and respirometric variables would allow reliable prediction of the odorous impact derived from the different activities carried out in the WMP.

On the other hand, the most influential variables on the odorous impact were also evaluated following equation 4. In this respect, the percentage of influence of each physico-chemical and respirometric variable on the prediction correlation of OER is shown in Fig. 7B. The synergistic and antagonistic effects were taken into account since both the positive and negative coefficients are influential in absolute value. As can be observed, the odor generation is mainly influenced by the respirometric variables (SOUR and OD₂₀) and the nitrogen concentration in different forms (TKN

and N-NH_4^+). Moreover, the residence time in the plant (t) was also found to be an important variable in odor emission due to the different maturity stage of the organic materials to be managed. Finally, it is worth noting that samples with different moisture contents are compared. Moisture is one of the most influential variables due to its relationship with the microbiological activity to degrade the organic matter, leading to the generation of odorous compounds (Liang et al., 2003).

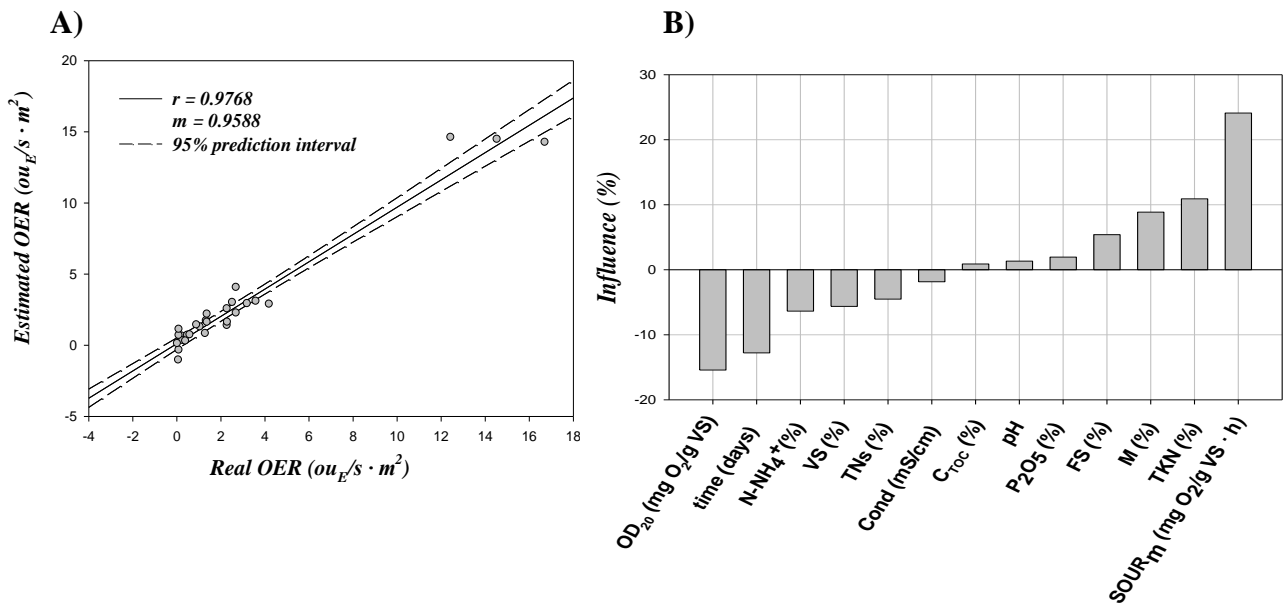


Fig. 7. (A) Prediction of odor emission rate (OER, $\text{ou}_E/\text{s} \cdot \text{m}^2$) by multivariate regression, and (B) influence (%) of each physico-chemical and respirometric variable on odor emission.

This type of studies allows the improvement of large-scale waste management plants and the reduction of the environmental impact in today's society, with important economic and environmental consequences at both local and global scales.

4. Conclusions

Bearing in mind the results obtained, the following conclusions can be drawn:

- Odor mapping through different monitoring variables helped identifying the critical odor emission points in a WMP. The most critical emission source was found to be fresh SL followed by OFMSW, due to their high content in nitrogenous compounds, biodegradable

organic matter, moisture and marked microbiological activity. The global odor emission derived from the waste treatment plant was found to be 4847 ou_E/s.

- The inorganic fraction of municipal solid waste showed high odorous potential derived from the small fraction of organic matter stuck on its surface, which came from non-selective separation in origin.
- The correlation of the data set from the different emission sources allowed their grouping as a function of the physico-chemical, respirometric and olfactometric characteristics by principal components analysis. Such an analysis reproduces 67.3% of the total variance of the samples evaluated. Furthermore, it was possible to predict the odor emission rate of all the studied fractions through multivariable analysis. The most influential variables on odor generation were found to be SOUR and OD₂₀, followed by TKN, N-NH₄⁺ and residence time in the WMP.
- This work has shown the suitability of evaluating the critical points in terms of odor emission to improve waste management in urban WMPs.

Acknowledgments

The authors are grateful by the support of the Spanish Ministry of Economy, Industry and Competitiveness (MINECO) through Project CTQ2014-60050-R and Project CTM2017-88723-R under the PhD Grant BES-2015-071929 of Manuel Toledo Padrón. We also wish to express our gratitude to SADECO (Saneamientos de Córdoba S.A.) for collaborating in this study and Inmaculada Bellido and María Luisa López for their contribution to this research.

References

- Adamović, V.M., Antanasijević, D.Z., Ristić, M.Đ., Perić-Grujić, A.A., Pocajt, V. V., 2017. Prediction of municipal solid waste generation using artificial neural network approach

- enhanced by structural break analysis. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24, 299–311.
<https://doi.org/10.1007/s11356-016-7767-x>
- Amlinger, F., Götz, B., Dreher, P., Geszti, J., Weissteiner, C., 2003. Nitrogen in biowaste and yard waste compost: dynamics of mobilisation and availability—a review. *Eur. J. Soil Biol.* 39, 107–116. [https://doi.org/10.1016/S1164-5563\(03\)00026-8](https://doi.org/10.1016/S1164-5563(03)00026-8)
- Aprilia, A., Tezuka, T., Spaargaren, G., 2013. Inorganic and Hazardous Solid Waste Management: Current Status and Challenges for Indonesia. *Procedia Environ. Sci.* 17, 640–647.
<https://doi.org/10.1016/J.PROENV.2013.02.080>
- Barrena, R., Font, X., Gabarrell, X., Sánchez, A., 2014. Home composting versus industrial composting: Influence of composting system on compost quality with focus on compost stability. *Waste Manag.* 34, 1109–1116. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2014.02.008>
- Chica, A., Mohedo, J.J., Martín, M.A., Martín, A., 2003. Determination of the Stability of MSW Compost Using a Respirometric Technique. *Compost Sci. Util.* 11, 169–175.
<https://doi.org/10.1080/1065657X.2003.10702122>
- da Costa, F.M., Daflon, S.D.A., Bila, D.M., da Fonseca, F.V., Campos, J.C., 2018. Evaluation of the biodegradability and toxicity of landfill leachates after pretreatment using advanced oxidative processes. *Waste Manag.* 76, 606–613. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2018.02.030>
- Delgado-Rodríguez, M., Ruiz-Montoya, M., Giraldez, I., López, R., Madejón, E., Díaz, M.J., 2012. Use of electronic nose and GC-MS in detection and monitoring some VOC. *Atmos. Environ.* 51, 278–285. <https://doi.org/10.1016/J.ATMOENV.2012.01.006>
- Eghball, B., Power, J.F., Gilley, J.E., Doran, J.W., 1997. Nutrient, Carbon, and Mass Loss during Composting of Beef Cattle Feedlot Manure. *J. Environ. Qual.* 26, 189.
<https://doi.org/10.2134/jeq1997.00472425002600010027x>

- Eitzer, B.D., 1995. Emissions of Volatile Organic Chemicals from Municipal Solid Waste Composting Facilities. *Environ. Sci. Technol.* 29, 896–902. <https://doi.org/10.1021/es00004a009>
- EN-13725, 2003. Air Quality - Determination of Odour Concentration by Dynamic Olfactometry. Committee for European Normalization (CEN), Brussels, Belgium.
- Gil, A., Toledo, M., Siles, J.A., Martín, M.A., 2018. Multivariate analysis and biodegradability test to evaluate different organic wastes for biological treatments: Anaerobic co-digestion and co-composting. *Waste Manag.* 78, 819–828. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2018.06.052>
- Giungato, P., de Gennaro, G., Barbieri, P., Briguglio, S., Amodio, M., de Gennaro, L., Lasigna, F., 2016. Improving recognition of odors in a waste management plant by using electronic noses with different technologies, gas chromatography–mass spectrometry/olfactometry and dynamic olfactometry. *J. Clean. Prod.* 133, 1395–1402. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2016.05.148>
- González, I., Robledo-Mahón, T., Silva-Castro, G.A., Rodríguez-Calvo, A., Gutiérrez, M.C., Martín, M.Á., Chica, A.F., Calvo, C., 2016. Evolution of the composting process with semi-permeable film technology at industrial scale. *J. Clean. Prod.* 115, 245–254. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2015.12.033>
- Gutiérrez, M.C., Martín, M.A., Serrano, A., Chica, A.F., 2015. Monitoring of pile composting process of OFMSW at full scale and evaluation of odour emission impact. *J. Environ. Manage.* 151, 531–539. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2014.12.034>
- He, P., Wei, S., Shao, L., Lü, F., 2018a. Emission potential of volatile sulfur compounds (VSCs) and ammonia from sludge compost with different bio-stability under various oxygen levels. *Waste Manag.* 73, 113–122. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2017.12.028>
- Hénault-Ethier, L., Martin, J.-P., Housset, J., 2017. A dynamic model for organic waste management

- in Quebec (D-MOWIQ) as a tool to review environmental, societal and economic perspectives of a waste management policy. *Waste Manag.* 66, 196–209. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2017.04.021>
- Huang, G.F., Wong, J.W.C., Wu, Q.T., Nagar, B.B., 2004. Effect of C/N on composting of pig manure with sawdust. *Waste Manag.* 24, 805–813. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2004.03.011>
- Hughes, D.L., Afsar, A., Laventine, D.M., Shaw, E.J., Harwood, L.M., Hodson, M.E., 2018. Metal removal from soil leachates using DTPA-functionalised maghemite nanoparticles, a potential soil washing technology. *Chemosphere*. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.121>
- Liang, C., Das, K., McClendon, R., 2003. The influence of temperature and moisture contents regimes on the aerobic microbial activity of a biosolids composting blend. *Bioresour. Technol.* 86, 131–137. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(02\)00153-0](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(02)00153-0)
- Licen, S., Barbieri, G., Fabbris, A., Briguglio, S.C., Pillon, A., Stel, F., Barbieri, P., 2018. Odor control map: Self organizing map built from electronic nose signals and integrated by different instrumental and sensorial data to obtain an assessment tool for real environmental scenarios. *Sensors Actuators B Chem.* 263, 476–485. <https://doi.org/10.1016/J.SNB.2018.02.144>
- Oliveira, L.S.B.L., Oliveira, D.S.B.L., Bezerra, B.S., Silva Pereira, B., Battistelle, R.A.G., 2017. Environmental analysis of organic waste treatment focusing on composting scenarios. *J. Clean. Prod.* 155, 229–237. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2016.08.093>
- Onwosi, C.O., Igbokwe, V.C., Odimba, J.N., Eke, I.E., Nwankwoala, M.O., Iroh, I.N., Ezeogu, L.I., 2017. Composting technology in waste stabilization: On the methods, challenges and future prospects. *J. Environ. Manage.* 190, 140–157. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2016.12.051>

- Palmiotto, M., Fattore, E., Paiano, V., Celeste, G., Colombo, A., Davoli, E., 2014. Influence of a municipal solid waste landfill in the surrounding environment: Toxicological risk and odor nuisance effects. *Environ. Int.* 68, 16–24. <https://doi.org/10.1016/J.ENVINT.2014.03.004>
- Qamaruz-Zaman, N., Milke, M.W., 2012. VFA and ammonia from residential food waste as indicators of odor potential. *Waste Manag.* 32, 2426–2430. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2012.06.023>
- Renaud, M., Chelinho, S., Alvarenga, P., Mourinha, C., Palma, P., Sousa, J.P., Natal-da-Luz, T., 2017. Organic wastes as soil amendments – Effects assessment towards soil invertebrates. *J. Hazard. Mater.* 330, 149–156. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2017.01.052>
- Rosal, A., Chica, A.F., Arcos, M.A., Dios, M., 2012. Use of organic acids in the composting of municipal solid waste: a pilot-scale study. *Environ. Technol.* 33, 2149–2158. <https://doi.org/10.1080/09593330.2012.660653>
- Sánchez-Monedero, M.A., Roig, A., Paredes, C., Bernal, M.P., 2001. Nitrogen transformation during organic waste composting by the Rutgers system and its effects on pH, EC and maturity of the composting mixtures. *Bioresour. Technol.* 78, 301–308. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00031-1](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00031-1)
- Schauberger, G., Piringner, M., Knauder, W., Petz, E., 2011. Odour emissions from a waste treatment plant using an inverse dispersion technique. *Atmos. Environ.* 45, 1639–1647. <https://doi.org/10.1016/J.ATMOSENV.2011.01.007>
- Schiavon, M., Martini, L.M., Corrà, C., Scapinello, M., Coller, G., Tosi, P., Ragazzi, M., 2017. Characterisation of volatile organic compounds (VOCs) released by the composting of different waste matrices. *Environ. Pollut.* 231, 845–853. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2017.08.096>
- Schlegelmilch, M., Streese, J., Biedermann, W., Herold, T., Stegmann, R., 2005. Odour control at

biowaste composting facilities. *Waste Manag.* 25, 917–927.

<https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2005.07.011>

Sidelko, R., Siebielska, I., Janowska, B., Skubała, A., 2017. Assessment of biological stability of organic waste processed under aerobic conditions. *J. Clean. Prod.* 164, 1563–1570.

<https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2017.07.035>

Sundberg, C., Yu, D., Franke-Whittle, I., Kauppi, S., Smårs, S., Insam, H., Romantschuk, M., Jönsson, H., 2013. Effects of pH and microbial composition on odour in food waste composting.

Waste Manag. 33, 204–211. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2012.09.017>

Toledo, M., Gutiérrez, M.C., Siles, J.A., García-Olmo, J., Martín, M.A., 2018a. Chemometric analysis and NIR spectroscopy to evaluate odorous impact during the composting of different raw materials. *J. Clean. Prod.* 167, 154–162. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.08.163>

Toledo, M., Siles, J.A., Gutiérrez, M.C., Martín, M.A., 2018b. Monitoring of the composting process of different agroindustrial waste: Influence of the operational variables on the odorous impact.

Waste Manag. 76, 266–274. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2018.03.042>

Tyndall, J., Colletti, J., 2006. Mitigating swine odor with strategically designed shelterbelt systems: a review. *Agrofor. Syst.* 69, 45–65. <https://doi.org/10.1007/s10457-006-9017-6>

VDI guideline 3880 (2011) “Olfactometry – Static sampling”. Beuth Verlag GmbH, 10772 Berlin.

Wadud, S., Michaelsen, A., Gallagher, E., Parsi, G., Zemb, O., Stuetz, R., Manefield, M., 2012.

Bacterial and fungal community composition over time in chicken litter with high or low moisture content. *Br. Poult. Sci.* 53, 561–569. <https://doi.org/10.1080/00071668.2012.723802>

Wu, C., Liu, J., Zhao, P., Li, W., Yan, L., Piringer, M., Schauburger, G., 2017a. Evaluation of the chemical composition and correlation between the calculated and measured odour concentration

of odorous gases from a landfill in Beijing, China. *Atmos. Environ.* 164, 337–347.

<https://doi.org/10.1016/J.ATMOSENV.2017.06.010>

Wu, C., Liu, J., Zhao, P., Li, W., Yan, L., Piringer, M., Schauburger, G., 2017b. Evaluation of the chemical composition and correlation between the calculated and measured odour concentration of odorous gases from a landfill in Beijing, China. *Atmos. Environ.* 164, 337–347. <https://doi.org/10.1016/J.ATMOSENV.2017.06.010>

Zhang, X.L., Yan, S., Tyagi, R.D., Surampalli, R.Y., 2013. Odor control in lagoons. *J. Environ. Manage.* 124, 62–71. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2013.03.022>

III.2. Breve descripción del artículo: *“Full-scale composting of sewage sludge and market waste: Stability monitoring and odor dispersion modeling”*

III.2. Breve descripción del artículo: *“Full-scale composting of sewage sludge and market waste: Stability monitoring and odor dispersion modeling”*

En este trabajo se ha evaluado el impacto oloroso, en términos de inmisión, de una planta de compostaje que gestiona distintos residuos orgánicos muy comunes en el área donde se emplaza, tales como lodo de depuradora de aguas residuales, lodo de depuradora pretratado mediante digestión anaerobia y residuos de mercado. Para ello, se ha considerado la influencia en la estacionalidad, ya que influye sobre factores relevantes del proceso de compostaje, como la temperatura ambiente, viento, etc. Así, se han seleccionado las estaciones de verano e invierno, las distintas condiciones de estabilidad atmosférica de Pasquill predominantes en la zona, la velocidad del viento y la orografía del terreno, ejerciendo influencia sobre las variables clave en el modelo de dispersión Gaussiano o modelo de pluma aplicado.

Entre los resultados más destacables, se ha observado que una elevada velocidad del viento (2,6 m/s) incrementa la inmisión de olor global de la planta durante la estación de verano, independientemente de la estabilidad atmosférica. Sin embargo, y en contraste con el borrador de anteproyecto contra la contaminación atmosférica de la comunidad autónoma catalana, la planta no ha excedido en ningún caso el límite de concentración máxima de inmisión establecido de 3 ou/m³.

Por otro lado, el seguimiento físico-químico de las pilas de compostaje ha permitido evaluar la existencia de relaciones entre las variables analíticas y olfatométricas, detectando que la pérdida de nitrógeno en forma gaseosa y la reducción de sólidos volátiles son los principales responsables en la generación de olores desagradables durante el proceso de compostaje de los residuos estudiados. Además, el pretratamiento aplicado al lodo conduce a la eliminación de la fracción orgánica fácilmente biodegradable y a la reducción significativa de su impacto odorífero al comienzo del proceso de compostaje.

Finalmente, la realización de un test de estabilidad respirométrico (respirometría estática en fase líquida) a las materias compostadas ha permitido cuantificar su biodegradabilidad y evaluar las posibles diferencias entre ellas, en función del tipo de residuo y el pretratamiento aplicado.

Environmental Research 167 (2018) 739–750



Contents lists available at ScienceDirect

Environmental Research

journal homepage: www.elsevier.com/locate/envres

Full-scale composting of sewage sludge and market waste: Stability monitoring and odor dispersion modeling



M. Toledo, M.C. Gutiérrez, J.A. Siles, M.A. Martín*

Department of Inorganic Chemistry and Chemical Engineering, University of Cordoba, Campus Universitario de Rabanales, Ctra. N-IV, km 396, building Marie Curie, 14071 Córdoba, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:

Dynamic olfactometry Odor emission rate
Odor immission concentration
Organic waste
Stability

ABSTRACT

The aim of this study was to assess the odor immission derived from full-scale composting of different abundant and highly pollutant organic waste: sewage sludge with bulking agent (SL), sewage sludge pretreated through anaerobic digestion and supplemented with bulking agent (SL-AD), and market waste with olive leaves (MW-OL). The combination of dynamic olfactometry and Gaussian dispersion modeling allowed both the quantification of odor emissions from each waste and the evaluation of their global odorous impact in nearby urban areas. Wind speed, summer and winter seasons, and atmospheric conditions were considered in the dispersion model. The results revealed that high wind speed (2.6 m/s) increases the global odor immission in summer season, independently of atmospheric stability. However, the maximum odor immission concentration recommended for composting process was not exceeded in any case, which depends on each country/region. The experimental results also enable to evaluate the influence of several physico-chemical variables on odor emissions derived from composting. The removal of nitrogen and volatile solids was the main cause for odor generation. Moreover, the microbiological activity of each substrate was monitored throughout the process and different percentages of biodegradability were quantified depending on the type of substrate and pretreatment applied.

Abbreviations: ΔH , plume elevation (m); A, odor emission area (m²); A_H, covered area of sampling hood (m²); C_{IC}, soluble inorganic carbon (%); C_{TC}, soluble total carbon (%); C_{TOC}, soluble total organic carbon (%); Cond, conductivity (μS/cm); FS, fixed solids (%); HRT, hydraulic retention time; M, moisture (%); MW-OL, market waste with olive leaves; N, number of piles; N-NH₄⁺, ammoniacal nitrogen (%); OC, odor concentration (ou_E/m³); OD₂₀, cumulative oxygen demand at 20 h (mg O₂/g VS); OER, odor emission rate (ou_E/s); OER_G, average odor emission rate (ou_E/s); ou_E, European odor units; OFMSW, organic fraction of municipal solid waste; P₂O₅, phosphorus (%); PTFE, polytetrafluorethylene; Q_{air}, air flow rate (m³/s); SL, sewage sludge with bulking agent; SL-AD, sewage sludge subjected to biomethanization pretreatment and supplemented with bulking agent; SOER, specific odor emission rate (ou_E/s m²); SOUR, specific oxygen uptake rate (mg O₂/g VS h); SOUR_{max}, maximum specific oxygen uptake rate (mg O₂/g VS h); TKN, total Kjeldahl nitrogen (%); TNs, soluble total nitrogen (%); TS, total solids (%); VOCs, volatile organic compounds; VS, volatile solids (%); WWTP, wastewater treatment plant

* Corresponding author.

E-mail address: iq2masam@uco.es (M.A. Martín).

<https://doi.org/10.1016/j.envres.2018.09.001>

Received 6 April 2018; Received in revised form 19 June 2018; Accepted 1 September 2018

CONCLUSIONES / CONCLUSIONS



Los resultados obtenidos durante el desarrollo de esta Tesis Doctoral ponen de manifiesto la necesidad de evaluar y cuantificar, en términos de emisión e inmisión, el olor generado durante la gestión y tratamiento de residuos, así como de emplear herramientas novedosas y de fácil aplicación, para identificar los principales motivos por los que se generan las emisiones odoríferas y así poder minimizarlas.

En este sentido, se pueden extraer las siguientes conclusiones globales derivadas de los estudios realizados a escala de laboratorio, piloto e industrial:

- Los tiempos establecidos en la normativa actual, entre el almacenamiento de las muestras olorosas sulfuradas en bolsas de Nalophan® y su posterior análisis olfatométrico, deberían reducirse ya que, en función del tamaño, estructura molecular y grupos funcionales del compuesto almacenado, se producen efectos de permeabilidad y adsorción, que generan un error adicional en la cuantificación real de la concentración de olor. (*Toledo et al. Study of permeability and adsorption effects of volatile sulfur compounds through Nalophan sampling bags. Journal of Hazardous Materials. Under review*).
- El co-compostaje de residuos orgánicos ha demostrado ser una tecnología viable para valorizar de forma simultánea diversos residuos, con el beneficio ambiental, económico y social que ello supone. En línea con lo anterior, se ha demostrado que el proceso de co-compostaje de lodos de EDAR con residuos vegetales reduce significativamente los picos de emisión de olor generados durante la fase hidrolítica del proceso, siendo la etapa en la que el impacto oloroso tiene mayor incidencia sobre el entorno. (*Toledo et al. Co-composting process of sewage sludge and eggplant waste at laboratory scale: Monitoring of physico-chemical, respirometric and olfactometric variables. Resources, Conservation & Recycling. Under review*).
- Dado que la generación de olor no es consecuencia de la transformación de una única variable en las materias compostadas, una herramienta estadística multivariante, como el análisis de

- componentes principales, permite clasificar las materias residuales en función de su impacto oloroso, pudiendo identificar los focos de emisión de olor por su fuente u origen. Asimismo, la regresión multivariante ha demostrado ser una herramienta útil para predecir el olor generado durante el proceso de compostaje en función de la composición de compost, pudiendo incluso determinarse las variables más influyentes en dicha generación. (Toledo et al., 2018. *Monitoring of the composting process of different agroindustrial waste: Influence of the operational variables on the odorous impact. Waste Management* 76, 266–274).
- La tecnología NIR ha aportado información relevante sobre los grupos funcionales presentes en los compuestos de diversas materias residuales, encontrando relación con las emisiones olorosas generadas durante el tratamiento de dichos residuos. Esta novedosa técnica ha permitido conseguir un avance importante en la búsqueda de las causas de emisiones olorosas. (Toledo et al., 2018. *Chemometric analysis and NIR spectroscopy to evaluate odorous impact during the composting of different raw materials. Journal of Cleaner Production* 167, 154–162).
 - El análisis físico-químico, respirométrico y olfatométrico de distintos focos de emisión de una planta de tratamiento de residuos sólidos urbanos ha permitido elaborar un mapa global de emisión de olor, a partir del cual se han localizado los puntos críticos potenciales. Este hecho ayuda a mejorar la gestión integral de los residuos, pudiendo aplicar barreras arbóreas u otro tipo de técnicas para la minimización de su impacto oloroso. (Toledo et al. *Odor mapping of an urban waste management plant: Chemometric approach and correlation between physico-chemical, respirometric and olfactometric variables. Journal of Cleaner Production. Under review*).
 - Los perfiles de inmisión de olor de una planta de compostaje, estimados mediante un modelo teórico de dispersión de pluma o modelo Gaussiano, han permitido cuantificar el alcance del impacto oloroso en las zonas colindantes a la planta y la influencia de la velocidad del viento o los cambios estacionales sobre la dispersión de la contaminación odorífera. El impacto es

función de los distintos residuos compostados, de su biodegradabilidad, del estadio del compostaje de cada pila en cada instante, además de las condiciones ambientales. (Toledo et al., 2018. *Full-scale composting of sewage sludge and market waste: Stability monitoring and odor dispersion modeling. Environmental Research* 167, 739–750).

En resumen, dada la novedad del campo estudiado y los escasos estudios previos al respecto, cabe destacar la importancia de evaluar las emisiones olorosas procedentes de la gestión y tratamiento del gran volumen de residuos que se generan en la sociedad actual. Por ello, es importante el avance científico en la aplicación de nuevas tecnologías, no sólo para facilitar el seguimiento del impacto oloroso, sino también para conocer sus causas y tomar medidas correctivas que minimicen las molestias que dichas emisiones generan en la sociedad y el medioambiente.

The results obtained in this Doctoral Thesis highlight the need to evaluate and quantify the odor generated during the management and treatment of waste in terms of emission and immission, as well as to use innovative and easy-to-apply tools to identify the main reasons why odoriferous emissions are generated and thus being able to minimize them.

In this sense, the following global conclusions derived from research studies carried out at laboratory, pilot plant and industrial scale, can be drawn:

- The time established in the current regulations between the storage of sulfur odorous samples in Nalophan® bags and their subsequent olfactometric analysis should be reduced. Depending on the size, molecular structure and functional groups of the stored compound, effects of permeability and adsorption might take place leading to additional error in the real determination of odor concentration that could be quantified. (*Toledo et al. Study of permeability and adsorption effects of volatile sulfur compounds through Nalophan sampling bags. Journal of Hazardous Materials. Under review*).
- Co-composting of organic waste has been proven to be a viable technology to valorize different waste simultaneously, with the consequent environmental, economic and social benefits. In line with the above, it has been demonstrated that co-composting sewage sludge with vegetable residues reduces significantly the peaks of odor emission generated during the hydrolytic phase of the process, with this being the stage at which odor leads the highest impact on the environment. (*Toledo et al. Co-composting process of sewage sludge and eggplant waste at laboratory scale: Monitoring of physico-chemical, respirometric and olfactometric variables. Resources, Conservation & Recycling. Under review*).
- As the generation of odor is not a consequence of the transformation of a single variable in the composted materials, a multivariate statistical tool (principal component analysis) allowed the classification of waste materials according to their odorous impact, being able to identify the odor emission points by its source or origin. Likewise, multivariate regression has been

proven to be a useful tool to predict the odor generated during the composting process, depending on the composition of compost. Furthermore, the most influential variables in the generation of odor can be identified. (Toledo et al., 2018. *Monitoring of the composting process of different agroindustrial waste: Influence of the operational variables on the odorous impact*. *Waste Management* 76, 266–274).

- NIR technology has provided relevant information on the functional groups contained in the constituents of various residual materials, while relationships with the odorous emissions generated during their treatment were established. This innovative technique has allowed achieving an important advance in the search for causes of odorous emissions. (Toledo et al., 2018. *Chemometric analysis and NIR spectroscopy to evaluate odorous impact during the composting of different raw materials*. *Journal of Cleaner Production* 167, 154–162).
- Physico-chemical, respirometric and olfactometric analysis of different emission sources from an urban solid waste treatment plant allowed the elaboration of a global odor emission map from where the potential critical odor points were located. This map might help to improve the integral management of waste by applying arboreal barriers or another type of techniques for the minimization of odorous impact. (Toledo et al. *Odor mapping of an urban waste management plant: Chemometric approach and correlation between physico-chemical, respirometric and olfactometric variables*. *Journal of Cleaner Production*. Under review).
- Odor immission profiles derived from a composting plant were estimated by means of a theoretical plume dispersion or Gaussian model. The odor immission profiles quantify the extent of the odorous impact in adjacent areas to the plant and the influence of wind speed or seasonal changes on the dispersion of odoriferous pollution. The impact is a function of the different types of composted waste, its biodegradability, the composting stage of each pile, and even the environmental conditions. (Toledo et al., 2018. *Full-scale composting of sewage*

sludge and market waste: Stability monitoring and odor dispersion modeling. Environmental Research 167, 739–750).

In summary, given the novelty of this field of study and the scarce previous studies in this regard, it is worth highlighting the importance of evaluating odorous emissions derived from the management and treatment of the large volume of waste generated in current society. Therefore, scientific progress in the application of new technologies is essential, not only to facilitate the monitoring of the odorous impact, but also to evaluate its causes and to implement corrective measures that minimize the nuisance that these emissions generate in society and the environment.

NOMENCLATURA / NOMENCLATURE

A	Odor emission area (m ²)
ACP	Análisis de componentes principales
ADCs	Convertidor analógico-digital
AE	External bag
AH	Covered area of sampling hood (m ²)
AI	Internal bag
AT	Area total (m ²)
BA	Bulking agent
C/N	Carbono / Nitrógeno ratio
CA	Corriente alterna
CAFE	Aire Limpio para Europa / Clean Air for Europe
CAO₂₀	Consumo Acumulado de Oxígeno (mg O ₂ /g SV)
C_{COT}	Carbono orgánico total soluble (%)
CER	Catálogo europeo de residuos
C-FORSU	Compostaje de la fracción orgánica de residuos sólidos urbanos
C_{IC}	Soluble inorganic carbon (%)
C-LEDAR	Compostaje de lodos de depuradora
CMC	Complejo medioambiental de Córdoba
CO	Concentración de olor (ou _E /m ³)
C-OFMSW	Compost derived from organic fraction of municipal solid waste

Cond	Conductividad / Conductivity ($\mu\text{S}/\text{cm}$ o mS/cm)
COVs	Compuestos orgánicos volátiles
Coxc	Oxidable organic carbon (%)
CP	Componente principal
CS₂	Disulfuro de carbono / Carbon disulfide
C-SL	Compost derived from sewage sludge
CSVs	Compuestos de azufre volátiles
C_{Tc}	Soluble total carbon (%)
C_{Toc}	Soluble total organic carbon (%)
CH₄S	Metanotiol
DES	Sulfuro de dietilo / Diethyl sulfide
DET	Detrending
DMDS	Disulfuro de dimetilo / Dimethyl disulfide
DMS	Sulfuro de dimetilo / Dimethyl sulfide
DRI	Dynamic respirometric index ($\text{mg O}_2/\text{kg OM}\cdot\text{h}$; $\text{mg O}_2/\text{kg VS}\cdot\text{h}$)
DSOUR	Dynamic specific oxygen uptake rate ($\text{mg O}_2/\text{g OM}\cdot\text{h}$; $\text{mg O}_2/\text{g VS}\cdot\text{h}$)
EDAR	Estación depuradora de aguas residuales
EP	Eggplant waste
EPA	Environmental Protection Agency
EPER	Inventario europeo de emisiones contaminantes

ETHYL-SH	Ethyl mercaptan
Etil-SH	Etilmercaptano
FEP	Fluoroetileno-propileno / Tetrafluoroethylene hexafluoropropylene
FID	Detector de ionización de llama / Flame ionization detector
FORSU	Fracción orgánica de residuos sólidos urbanos
FORSU-CN	Fracción orgánica de residuos sólidos urbanos con cáscara de naranja
FPD	Detector fotométrico de llama / Flame photometric detector
F-P-LEDAR	Extrusionado de fresa, restos de la manufactura de pescado, lodo de depurada de aguas residuales y poda vegetal
FS	Fixed solids (%)
GC	Cromatografía de gases / Gas Chromatography
GC-MS	Cromatografía de gases-espectrometría de masas / Gas Chromatography-Mass Spectrometry
GEI	Gases efecto invernadero
H	Humedad (%)
H₂S	Sulfuro de hidrógeno / Hydrogen sulfide
HRT	Hydraulic retention time
IC	Inorganic carbon (%)
IPPC	Prevención y control integrado de la contaminación
IRD	Índice respirométrico dinámico (mg O ₂ /kg SV·h)

ITE	Límite de detección individual / Individual Threshold Estimate
IW	Inorganic waste
LDA_{EDAR}	Lodos de depuradora parcialmente estabilizados mediante digestión anaerobia
LEDAR	Lodos de depuradora
LIX	Lixiviado / Leachate
M	Moisture (%)
METHYL-SH	Methyl mercaptan
Metil-SH	Metilmercaptano
MO	Materia orgánica
MS	Espectrometría de masas / Mass Spectrometry
MSC	Corrección de dispersión multiplicativa / Multiplicative scatter correction
MTDs	Mejores técnicas disponibles
MW-OL	Market waste with olive leaves
N	Number of piles
ND	undetermined
NH₃	Amoniaco
Ni-Cd	Níquel-Cadmio
NIRs	Espectroscopía de infrarrojo cercano / Near infrared reflectance spectroscopy
N-NH₄⁺	Nitrógeno amoniacal (%) / Ammoniacal nitrogen (%)
NTK	Nitrógeno total Kjeldahl (%)

NTs	Nitrógeno total soluble (%)
OC	Odor concentration (ou _E /m ³)
OD₂₀	Cumulative oxygen demand at 20 h (mg O ₂ /g VS)
OER	Odor emission rate (ou _E /s·m ²)
OER_G	Global odor emission rate (ou _E /s)
OFMSW	Organic fraction of municipal solid waste
OFMSW-OPW	Organic fraction of municipal solid waste with orange peel waste
OM	Organic matter (%)
ou_E	Unidades de olor europeas / European odor units
P₂O₅	Contenido en fósforo (%) / Phosphorous content (%)
PC	Principal component
PCA	Principal component analysis
PET	Polietileno tereftalato / Polyethylene terephthalate
PLS	Partial least squares
PTFE	Politetrafluoroetileno / Polytetrafluoroethylene
PVF	Polifluoruro de vinilo / Polyvinyl fluoride
Q	Caudal de aireación / Airflow rate (m ³ /s o L/h)
RAMINP	Reglamento de Actividades Molestas Insalubres y Peligrosas
RI	Residuos inorgánicos
RM	Residuos de mercado

RSU	Residuos sólidos urbanos
S	Superficie de muestreo (m ²)
SEPA	Agencia de Protección Medioambiental de Escocia
SFWSL	Strawberry extrudate, fish waste and sewage sludge
SL	Sewage sludge
SL-AD	Sewage sludge subjected to biomethanization pretreatment and supplemented with bulking agent
SL-EP	Sewage sludge with eggplant waste
SM	Sólidos minerales (%)
SNV	Standard normal variate
SOER	Specific odor emission rate (ou _E /s·m ²)
SOUR	Specific oxygen uptake rate (mg O ₂ /g VS·h)
SOUR_{max}	Maximum specific oxygen uptake rate (mg O ₂ /g VS·h)
SPSS	Statistical package for the social sciences
ST	Sólidos totales (%)
SV	Sólidos volátiles (%)
TC	Soluble total carbon (%)
TKN	Total Kjeldahl nitrogen (%)
TN_s	Total soluble nitrogen (%)
TOC	Soluble total organic carbón (%)

TRH	Tiempo de retención hidráulico
V	Wind speed (m/s)
VECO	Velocidad Específica de Consumo de Oxígeno (mg O ₂ /g SV·h)
VEO	Tasa de emisión de olor (ou _E /s·m ²)
VEO_G	Tasa de emisión de olor global (ou _E /s·m ²)
VS	Volatile solids (%)
VSCs	Volatile sulfur compounds
WMP	Waste management plant
WWTP	Wastewater treatment plant
ΔH	Plume elevation (m)

PRODUCCIÓN CIENTÍFICA / SCIENTIFIC PRODUCTION



ARTÍCULOS DE INVESTIGACIÓN / RESEARCH ARTICLES

- Toledo, M., Gutiérrez, M.C., Siles, J.A., Martín, M.A., 2018. **Full-scale composting of sewage sludge and market waste: Stability monitoring and odor dispersion modeling.** Environ. Res. 167, 739–750. <https://doi.org/10.1016/J.ENVRES.2018.09.001> (JCR Impact factor 2017: 4.732; Rank (Environmental Science): 24/242; Quartile: Q1).
- Gil, A., Toledo, M., Siles, J.A., Martín, M.A., 2018. **Multivariate analysis and biodegradability test to evaluate different organic wastes for biological treatments: Anaerobic co-digestion and co-composting.** Waste Manag. 78, 819–828. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2018.06.052> (JCR Impact factor 2017: 4.723; Rank (Environmental Science): 25/242; Quartile: Q1).
- Toledo, M., Siles, J.A., Gutiérrez, M.C., Martín, M.A., 2018. **Monitoring of the composting process of different agroindustrial waste: Influence of the operational variables on the odorous impact.** Waste Manag. 76, 266–274. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2018.03.042> (JCR Impact factor 2017: 4.723; Rank (Environmental Science): 25/242; Quartile: Q1).
- Toledo, M., Gutiérrez, M.C., Siles, J.A., García-Olmo, J., Martín, M.A., 2018. **Chemometric analysis and NIR spectroscopy to evaluate odorous impact during the composting of different raw materials.** J. Clean. Prod. 167, 154–162. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.08.163> (JCR Impact factor 2017: 5.651; Rank (Environmental Science): 21/242; Quartile: Q1).
- Toledo, M., Márquez, P., Siles, J.A., Chica, A.F., Martín, M.A. **Co-composting process of sewage sludge and eggplant waste at laboratory scale: Monitoring of physico-chemical, respirometric and olfactometric variables.** Resources, Conservation & Recycling (JCR Impact factor 2017: 5.120; Rank (Environmental Science): 23/242; Quartile: Q1) (*Under Review*).

- Toledo, M., Guillot, J.M., Siles, J.A., Martín, M.A. **Study of permeability and adsorption effects of volatile sulfur compounds through Nalophan sampling bags.** Journal of Hazardous Materials (JCR Impact factor 2017: 6.434; Rank (Environmental Science): 13/242; Quartile: Q1) (*Under Review*).
- Toledo, M., Gutiérrez, M.C., Siles, J.A., Martín M.A. **Odor mapping of an urban waste management plant: Chemometric approach and correlation between physico-chemical, respirometric and olfactometric variables.** Journal of Cleaner Production (JCR Impact factor 2017: 5.651; Rank (Environmental Science): 21/242; Quartile: Q1) (*Under Review*).
- Robledo-Mahón, T., Martín, M.A., Gutiérrez, M.C., Toledo, M., González, I., Aranda, E., Chica, A.F., Calvo, C. **Full-scale study of sewage sludge composting under semi-permeable film: Relationships between microbiological activities and physico-chemical variables.** Waste Management (JCR Impact factor 2017: 4.723; Rank (Environmental Science): 25/242; Quartile: Q1) (*Under Review*).
- Reyes, J., Gutiérrez, M.C., Toledo, M., Vera, L., Siles, J.A., Martín, M.A. **Environmental performance of an industrial biofilter: Relationship between photochemical oxidation and odorous impacts.** Journal of Environmental Management (JCR Impact factor 2017: 4.005; Rank (Environmental Science): 47/242; Quartile: Q1) (*Under Review*).
- Gil, A., Siles, J.A., Toledo, M., Martín, M.A. **Effect of microwave pretreatment on centrifuged and floated sewage sludge derived from WWTP.** Renewable Energy (JCR Impact factor 2017: 4.900; Rank (Green and Sustainable Science and Technology): 7/33; Quartile: Q1) (*Under Review*).

PARTICIPACIÓN EN CONGRESOS / CONGRESS CONTRIBUTION

Comunicaciones orales / Oral communications

- Toledo, M., Gutiérrez, M.C., Siles, J.A., Chica, A.F., Calvo, C., Martín, M.A. **Evaluación del proceso de compostaje de lodo de depuradora bajo cubierta semipermeable: relaciones entre las actividades microbiológicas y las variables físico-químicas.** VI Jornadas de la Red Española de Compostaje, 14-16 de noviembre de 2018. Valencia (España).
- Toledo, M., Gutiérrez, M.C., Chica, A.F., Siles, J.A., Martín, M.A. **Evaluación del impacto odorífero y seguimiento del proceso de compostaje de distintas materias primas.** IV Conferencia Internacional sobre Gestión de Olores y COVs en el Medio Ambiente, 20-21 de septiembre de 2017. Valladolid (España).
- Toledo, M., Gutiérrez, M.C., Siles, J.A., Martín, M.A. **ATAD: Evaluation of monitoring variables (physical-chemical, microbiological and respirometric) in a process cycle.** Bioremid 2017: International Meeting on New Strategies in Bioremediation Processes, 9-10 de marzo de 2017. Granada (España).
- Gutiérrez, M.C., Toledo, M., Siles, J.A., Chica, A.F., Martín, M.A. **Evaluación del proceso de compostaje con la tecnología de cubiertas semipermeables a escala industrial.** V Jornadas de la Red Española de Compostaje, 16-18 de noviembre de 2016. Sevilla (España).
- Toledo, M., Siles, J.A., Martín, M.A. **Evaluación del impacto oloroso y seguimiento del proceso de compostaje de distintas materias primas.** V Congreso Científico de Investigadores en Formación de la Universidad de Córdoba. Creando Redes Doctorales, 30 de noviembre-1 de diciembre de 2016. Córdoba (España).
- Toledo, M., Gutiérrez, M.C., Siles, J.A., Martín, M.A. **Evaluation of odor emission during the composting process of different organic wastes.** EUCHEMS Chemistry Congress, 11-15 de septiembre de 2016. Sevilla (España).

Póster / Poster

- Toledo, M., Gutiérrez, M.C., Gil, A., Siles, J.A., Chica, A.F., Martín, M.A. **Análisis quimiométrico y espectroscopía NIR para evaluar el impacto oloroso derivado del proceso de compostaje de distintas materias primas.** VI Jornadas de la Red Española de Compostaje, 14-16 de noviembre de 2018. Valencia (España).
- Toledo, M., Gutiérrez, M.C., Siles, J.A., Chica, A.F., Martín, M.A. **Evaluation of odor emission during the composting process of different organic wastes.** 10th World Congress of Chemical Engineering: WCCE10, 1-5 de octubre de 2017. Barcelona (España).

Coordinador de comités científicos organizadores

- VI Congreso Científico de Investigadores en Formación de la Universidad de Córdoba. La generación del conocimiento, 18-19 de enero de 2018. Córdoba (España).
- V Congreso Científico de Investigadores en Formación de la Universidad de Córdoba. Creando Redes Doctorales, 30 de noviembre -1 de diciembre de 2016. Córdoba (España).

PREMIOS / AWARDS

- Premio a la mejor comunicación en el área de INGENIERÍA Y TECNOLOGÍA con el trabajo titulado: “**Evaluación del impacto oloroso y seguimiento del proceso de compostaje de distintas materias primas**”. V Congreso Científico de Investigadores en Formación de la Universidad de Córdoba (España). Creando Redes Doctorales. Diciembre de 2016.
- Premio como ponente en la primera gala de "**Doctorado con humor**" dentro de la Noche Europea de los Investigadores. Actividad incluida en el proyecto FCT15-9657 "III Plan Anual de Divulgación Científica" y en el proyecto H2020-MSCA-Night 2016 de la Universidad de Córdoba (España).