

Pomiary stężenia zapachowego metodą olfaktometrii dynamicznej zgodnie z PN-EN 13725:2007

Joanna Kośmider

Politechnika Szczecińska, Instytut Inżynierii Chemicznej i Procesów Ochrony Środowiska
Al. Piastów 42, 71-065 Szczecin

Emitowane z instalacji wodno-kanalizacyjnych i innych podobnych źródeł zanieczyszczenia powietrza bywają przyczyną dużego dyskomfortu, mimo że standardy ustalone dla poszczególnych związków zwykle są dotrzymane. Przyczyną skarg jest zapach, a dotychczas nie ustalono standardów dotyczących odorantów, analizowanych łącznie jako grupa zanieczyszczeń. Mimo wielokrotnych zapowiedzi nie zostało wydane rozporządzenie, o którym mowa z art. 222 ust. 5-7 Prawa ochrony środowiska (wcześniej art. 86 ust. 3-5).

Zwłoka w realizacji zapisów POŚ jest często tłumaczona brakiem ilościowych i obiektywnych metod pomiarów stężenia odorantów w emitowanych gazach i emisji zapachowej. Wyjaśnienie nie jest właściwe. Dotycząca takich pomiarów norma europejska EN13725 istnieje od roku 2003 [1]. Mimo że rolę czujnika pomiarowego odgrywa w niej grupa ludzi oceniających zapach, metoda jest obiektywna, a jej wyniki – ilościowe, powtarzalne i odtwarzalne (zgodność z systemem QA/QC). Jej wdrożenie w Polsce pozwoli zrealizować zadania wynikające z „dyrektywy odorowej” IPPC H4 [2].

Historia PN-EN 13725:2007

Badania zmierzające do normalizacji europejskich odorymetrycznych procedur pomiarowych były prowadzone przez ponad 120 lat. Ich prekursorem jest holenderski fizjolog, Hendrick Zwaardemaker 1857-1930), który w roku 1886 opisał konstrukcję urządzenia zwanego dziś olfaktometrem Zwaardemakera. Udoskonalone procedury znormalizowano znacznie później – we Francji w r. 1986 [2], w Niemczech w r. 1987 [4], w Holandii w r. 1995 [5].

W roku 1992 Europejski Komitet Normalizacyjny (CEN, Technical Committee 264 *Air Quality*) powołał Grupę Roboczą WG2 *Odour*. Powierzono jej opracowanie normy, która byłaby wspólną dla krajów Unii Europejskiej podstawą działań zmierzających do zmniejszenia uciążliwości zapachowej. Pracami WG2 kierował Ton van Harreveld (Holandia) [6, 7]. W roku 1996 przeprowadzono międzynarodowe badania porównawcze, w których brało udział kilkanaście specjalistycznych laboratoriów (ICO, *Interlaboratory Comparison for Olfactometry*). Po kolejnych kilku latach fachowych konsultacji norma została opracowana w trzech oficjalnych wersjach (angielskiej, francuskiej i niemieckiej) i opublikowana w kwietniu 2003 r. Dwa lata później Polski Komitet Normalizacyjny uznał EN13725:2003 w wersji anglojęzycznej za normę polską PN-EN13725:2005(U). Została ona ostatnio zastąpiona przez PN-EN13725:2007 (polska wersja językowa). Tłumaczenie ma ten sam status co oficjalne wersje EN13725:2003.

Pojęcia „zespół” i „olfaktometr dynamiczny”

Zgodnie z PN-EN13725 w pomiarach stężenia zapachowego uczestniczy **zespół** (≥ 4 osoby). Do zespołu mogą być przyjęte osoby spełniające określone kryteria, dotyczące wrażliwości węchu. Podczas selekcji kandydatów wykonuje się co najmniej dziesięć oznaczeń indywidualnego progu wyczuwalności zapachu butanolu-1, $ITE_{n\text{-butanol}}$ (*Individual Threshold Estimate*). Pomiaru są wykonywane w czasie co najmniej trzech sesji pomiarowych, z co najmniej jednym dniem przerwy między sesjami. Obliczana jest średnia geometryczna z uzyskanych wartości $ITE_{n\text{-butanol}}$ [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] oraz odchylenie standardowe z logarytmów tych wartości (s_{ITE}). Członkiem zespołu może być osoba, dla której:

- średnia geometryczna z $ITE_{n\text{-butanol}}$ mieści się w zakresie od $62\mu\text{g}/\text{m}^3$ do $246\mu\text{g}/\text{m}^3$ (20-80ppb),
- antylogarytm z s_{ITE} jest mniejszy niż 2,3.

Olfaktometr dynamiczny jest urządzeniem rozcieńczającym strumień badanej próbki strumieniem czystego powietrza. Urządzenie powinno umożliwiać rozcieńczanie w zakresie od $< 2^7$ do $\geq 2^{14}$. Współczynnik kroku między kolejnymi stopniami rozcieńczenia powinien mieścić się w zakresie do 1,4 do 2,4 (najczęściej 2,0; wartość stała w czasie pomiaru). Wpływ adaptacji węchu do zapachu próbki zmniejsza się stosując przerwy między kolejnymi prezentacjami. Prezentując bodźce o różnej sile w kolejności losowej należy stosować przerwy ≥ 30 -sekundowe.

Członkowie zespołu oceniają zapach strumienia wypływającego z króćca lub króćców pomiarowych olfaktometru (20l/min). Króćce powinny być tak ukształtowane, aby prędkość wypływającego z nich powietrza nie była mniejsza niż 0,2m/s i nie większa niż 0,5m/s. Dostępne są olfaktometry o jednym dwóch, czterech, sześciu lub ośmiu stanowiskach (jest wskazane, żeby cały zespół oceniał taki sam bodziec w tym samym czasie).

Podczas ocen wykonywanych metodą TAK/NIE rola członków zespołu ogranicza się do sygnalizowania TAK, gdy zapach jest wyczuwalny. Inne metody pomiarów, bardziej wskazane od metody TAK/NIE, są oparte na testach różnicowych. Strumień zanieczyszczony jest prezentowany równocześnie z jednym lub dwoma strumieniami czystego powietrza. Króciec, przez który wypływa powietrze zanieczyszczone jest losowo zmieniany. Członkowie zespołów są proszeni o wskazanie, która z dwóch lub trzech równocześnie prezentowanych próbek zawiera odoranty (test „parzysty” lub „trójkątowy”). Mogą być proszeni dodatkowo o informację, czy są pewni, zgadują czy wyrażają przypuszczenie.

Olfaktometr musi być systematycznie kalibrowany z użyciem odpowiednich wskaźników i przyrządów kontrolnych o wysokiej dokładności. Sprawdzana jest zgodność z określonymi w normie

kryteriami dokładności i niestabilności rozcieńczeń. Oceny zgodności powinny być wykonywane co najmniej raz w roku.

Pojęcia „jednostka zapachowa” i „stężenie zapachowe”

Próg wyczuwalności (*detection threshold*) zapachu pojedynczego zanieczyszczenia lub mieszaniny zanieczyszczeń definiuje się jako stężenie (c_{th} [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]), przy którym zapach wyczuwa około 50% populacji ogólnej. Poziomy c_{th} dla poszczególnych związków i ich mieszanin są bardzo zróżnicowane. Tworząc podstawy olfaktometrii każdej z tych różnych wartości umownie przypisano tę samą wartość stężenia zapachowego: jedna **jednostka zapachowa (ou, odour unit)** w metrze sześciennym: $c_{od,th} = 1\text{ou}/\text{m}^3$.

Definicję jednostki, odwołującą się do populacji ogólnej, zastąpiono w normie EN13725:2003 definicją opartą na cechach węchu mniej zróżnicowanej populacji standardowej, której próbą jest zespół. Uznano, że prawdopodobieństwo wyczucia zapachu przez członków zespołu jest równe 0,5 gdy stężenie zapachowe jest równe jednej **europejskiej jednostce zapachowej (ou_E)** w metrze sześciennym: $c_{od,th} = 1\text{ou}_E/\text{m}^3$. Wartości europejskiej jednostki zapachowej (1ou_E) odpowiada masa butanolu-1 równa 123 μg (EROM, *European Reference Odour Mass*).

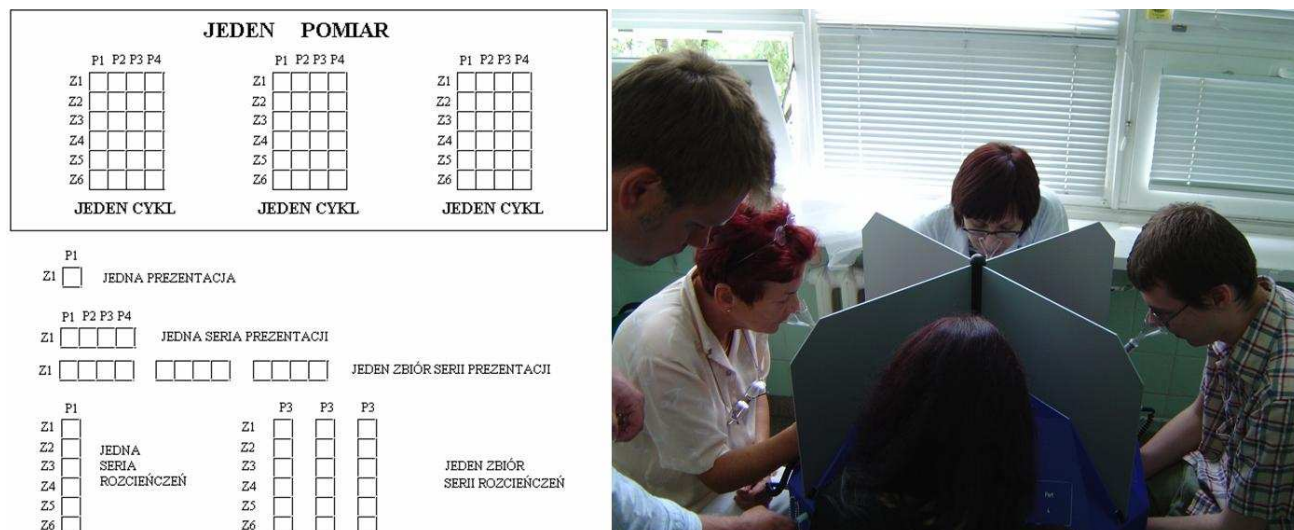
Definicja stężenia zapachowego określonego związku chemicznego lub dowolnej mieszaniny zanieczyszczeń powietrza jest konsekwencją wyboru jednostki pomiarowej. Wyrażone w europejskich jednostkach zapachowych w metrze sześciennym **stężenie zapachowe (c_{od})** jest tyle razy większe od jednośc, ile razy trzeba rozcieńczyć badaną próbkę, aby osiągnąć próg wyczuwalności zapachu:

$$c_{od} [\text{ou}_E/\text{m}^3] = Z_{50\%}$$

gdzie $Z_{50\%}$ – stopień rozcieńczenia próbki czystym powietrzem, po którym prawdopodobieństwo wyczucia zapachu przez członków zespołu jest równe 0,5.

Pojęcie „pomiar”

Zdefiniowanie pojęcia „**pomiar**” stężenia zapachowego wymaga użycia określeń „seria rozcieńczeń”, „seria prezentacji” i „cykl” (rys. 1).



Rys. 1. Objaśnienie pojęć: prezentacja, seria prezentacji, seria rozcieńczeń, cykl i pomiar (Z_1, Z_1, \dots – stopnie rozcieńczenia, P_1, P_2, \dots – członkowie zespołu) oraz zespół przy olfaktometrze TO8

Seria rozcieńczeń to zwykle 5 lub 6 (co najmniej 3) prezentacji strumienia o różnym stopniu rozcieńczenia (Z) badanej próbki czystym powietrzem jednemu członkowi zespołu. W kolejnych prezentacjach serii rozcieńczeń stopień rozcieńczenia jest zwykle coraz mniejszy. Stosując metodę TAK/NIE należy do każdej serii rozcieńczeń włączyć co najmniej jedną próbkę ślepa (pozycja w serii – losowa).

Seria prezentacji to prezentacja jednego rozcieńczenia wszystkim członkom zespołu (zwykle odbywa się w tym samym czasie), a **cykl** – prezentacja całej serii rozcieńczeń wszystkim członkom zespołu.

Pomiar składa się z co najmniej trzech cykli. Pierwszy z nich może być traktowany jako treningowy. Jego wyniki mogą systematycznie nie być uwzględniane podczas obliczeń (zgodnie z regulaminem laboratorium).

Oceniając zapach serii malejących rozcieńczeń metodą TAK/NIE członek zespołu sygnalizuje TAK, po kolejnych odpowiedziach NIE. Wynikiem serii jest wartość Z_{ITE} , obliczana jako średnia geometryczna między ostatnim Z_{NIE} i pierwszym z co najmniej dwóch kolejnych Z_{TAK} . Wartość Z_{ITE} to indywidualne oszacowanie stężenia zapachowego (stopień rozcieńczenia, przy którym jeden członek zespołu w jednej serii rozcieńczeń stwierdził osiągnięcie *ITE*).

Po przeprowadzeniu cyklu operator dysponuje jest co najmniej czterema wartościami Z_{ITE} (≥ 4 członków zespołu), a po przeprowadzeniu pomiaru (≥ 3 cykle) – co najmniej dwunastoma wartościami Z_{ITE} . Zgromadzone dane są poddawane wstecznej weryfikacji. Odrzuca się wyniki pochodzące od osób, która nie spełniają kryterium ΔZ : wszystkie indywidualne oszacowania Z_{ITE}

muszą mieścić się między wartością 5-krotnie mniejszą i 5-krotnie większą od średniej geometrycznej z wszystkich Z_{ITE} zespołu. Pomiar wykonany przez zespół czteroosobowy jest ważny, gdy wszyscy uczestnicy spełniają to kryterium. W wypadku większych zespołów „uczestnicy odstający” mogą być kolejno wyłączeni (według wielkości $Z_{ITE, \text{sr. geom.}}/Z_{ITE}$). Pomiar jest ważny, jeżeli po zakończeniu wstecznej weryfikacji pozostaną co najmniej cztery osoby spełniające kryterium. Wynik pomiaru – stężenie zapachowe, c_{od} [ou_E/m^3] – oblicza się jako średnią geometryczną z nie odrzuconych wartości Z_{ITE} .

Badania sprawności laboratorium odorymetrycznego

Sprawność wewnątrzlaboratoryjna jest zależna od jakości sprzętu, sensorycznej sprawności członków zespołów i poprawności procedur. Jest określana z użyciem butanolu-1, co umożliwia wykorzystanie wartości odniesienia: c_{od} [ou_E/m^3] = c [$\mu g/m^3$] / 123 $\mu g/m^3$.

W PN-EN13725 określono kryterium dla precyzji (powtarzalności):

$$r \leq 0,477 \quad \text{lub} \quad 10^r \leq 3,0$$

(95 % przypadków wyniki dwóch pomiarów nie różnią się bardziej niż trzykrotnie).

oraz dla dokładności (zależnej od obciążenia i precyzji):

$$|d_w| + \left(\sqrt{\frac{1}{2n}} \cdot r \right) \leq 0,217$$

gdzie: d_w – poprawność, wyrażona jako oszacowanie wewnątrzlaboratoryjnego obciążenia; n – liczba wyników pomiarów, r – granica powtarzalności.

Aby ocenić dokładność pomiarów stężenia zapachowego w próbkach środowiskowych, dla których brakuje wartości odniesienia, należy wykonać międzylaboratoryjne analizy porównawcze. Za najlepsze oszacowanie wartości odniesienia (μ) uznaje się średnią geometryczną ze stężeń zapachowych, wyznaczonych we wszystkich laboratoriach.

Badania międzylaboratoryjne są ważnym elementem systemu zapewnienia i kontroli jakości (QA/QC) laboratoriów akredytowanych zgodnie z ISO/IEC17025. W roku 2006 akredytację w zakresie prowadzenia olfaktometrycznych testów międzylaboratoryjnych uzyskał OLFAtec GmbH [8]. Kontrolując zgodność laboratoriów z określonymi w EN13725 kryteriami jakości OLFAtec korzysta z pomocy zewnętrznych doradców – autorów projektu normy (członkowie WG2 w CEN/TC264).

Badania umożliwiające uzyskanie przez uczestników świadectw zgodności z EN13725:2003 zorganizowano w czerwcu 2007r. Wykonywano międzylaboratoryjne analizy dwunastu próbek zawierających butanol-1 (o różnych stężeniach), tetrahydrotiofen (THT) i mieszaninę odorantów. W pomiarach uczestniczyło 30 laboratoriów z 16 krajów (nie tylko europejskich). Nie brał w nich

udziału zespół Pracowni Zapachowej Jakości Powietrza, zajmujący się olfaktometrią od wielu lat [9]. Pracownia nie dysponuje środkami umożliwiającymi zakup nowoczesnego sprzętu i wdrożenie wszystkich procedur niezbędnych dla uzyskania akredytacji.

Piśmiennictwo:

1. EN 13725:2003: *Air quality – Determination of odour concentration by dynamic olfactometry; Qualité de l'air – Détermination de la concentration d'une odeur par olfactométrie dynamique; Luftbeschaffenheit – Bestimmung der Geruchsstoffkonzentration mit dynamischer Olfaktometrie*; PN-EN 13725:2007: *Jakość powietrza – Oznaczanie stężenia zapachowego metodą olfaktometrii dynamicznej*.
2. IPPC H4 – *Horizontal Odour Guidance*. Part 1: 'Regulation and Permitting' and Part 2: "Assessment and Control" (the final guidance documents publ. in April 2008)
3. AFNOR, Norme Française NF X 43-101: *Determination of the dilution factor at the perception threshold*, December 1986.
4. VDI Richtlinie 3881, Blatt 1. *Olfaktometrie. Geruchsschwellenbestimmung*, January 1987.
5. NNI, Dutch Preliminary Standard NVN2820, *Sensory odour measurements using an olfactometer. The measurement of odour thresholds*, March 1995.
6. van Harreveld, A.P., Heeres, P. *Quality control and optimisation of dynamic olfactometry using n-butanol as a standard reference odorant*, STAUB Reinhaltung der Luft, February 1995.
7. van Harreveld A.P.: *European standardisations of olfactometry*. W materiałach Seminarium: *ODOURS – Control, Measurement, Regulations*, Świnoujście 1993, Wyd. Ekochem Szczecin 1993
8. *Proficiency Tests, Interlaboratory Comparison and Round Robin Tests*, OLFATEC GmbH, Havighorster Weg 12 – 24211 Honigsee, Germany (<http://www.olfatec.de/eng/ring/ring.html>).
9. Kośmider J., Mazur-Chrzanowska B., Wszyński B.: *Odory*, Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 2002 (<http://www.ibuk.pl/fiszka.php?id=157>)