

ODORY I ILOŚCIOWE METODY ICH POMIARÓW

Joanna Kośmider

Politechnika Szczecińska, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej,
Instytut Inżynierii Chemicznej i Procesów Ochrony Środowiska

W ostatnich latach coraz bardziej oczywista staje się konieczność prawnego uregulowania problemu zapachowej uciążliwości źródeł zanieczyszczeń powietrza. Coraz częściej Ministerstwo Środowiska – pod naciskiem mieszkańców otoczenia uciążliwych obiektów i ich reprezentantów w Parlamencie – deklaruje wydanie odpowiednich aktów prawnych. Często przywoływanym usprawiedliwieniem opóźnień w tym zakresie jest brak obiektywnych metod ilościowych pomiarów stopnia zanieczyszczenia powietrza substancjami zapachowymi. Próby wykorzystania klasycznych metod analizy jakościowej i ilościowej zawodzą ze względu na brak możliwości powiązania informacji o składzie próbki z cechami jej zapachu.

Rodzaj trudności, jakie pojawiają się podczas prób wskazania związków odpowiedzialnych za zapach rzeczywistych gazów odlotowych, ilustruje przykład dotyczący zapachu gazów odlotowych z wytwórni kwasu fosforowego metodą ekstrakcyjną. Badania uciążliwości wytwórni zespół Pracowni wykonywał w latach 1995-2000 [1-8]. W tabeli 1 zestawiono wyniki analizy jednej z pobranych próbek gazu, wykonanej z użyciem GC-MS, z obliczonymi wartościami „potencjalnej zapachowej uciążliwości” (PU) poszczególnych zanieczyszczeń. Za miarę tej uciążliwości uznano wartości logarytmu ilorazu stężenia przez odpowiedni próg węchowej wyczuwalności; c_{th} (nie uwzględniono zależności stopnia „potencjalnej uciążliwości” od charakteru zapachu).

Iloraz stężenia przez próg wyczuwalności jest – w wypadku pojedynczych zanieczyszczeń – miarą stężenia zapachowego ($c/c_{th} = c_{od}$ [ou/m³]), a intensywność zapachu jest wprost proporcjonalna do logarytmu tego stężenia (psychofizyczne prawo Webera-Fechnera). Na tej podstawie można sądzić, że odoranty o największych wartościach PU wpływają w największym stopniu na zapach mieszaniny, nie jest to jednak pewne. Rola każdego ze składników mieszaniny zależy dodatkowo od wartości współczynnika proporcjonalności w równaniu Webera-Fechnera i od rodzaju węchowych interakcji z innymi odorantami, w jakie wchodzi on w procesie percepcji zapachu. Mimo znacznych postępów w dziedzinie badań tego procesu (medycyna/fizjologia, Nagroda Nobla z r. 2004), wymienione złożone problemy psychofizyczne nadal oczekują na rozwiązanie. Dopóki to nie nastąpi egzekwowanie prawnych ograniczeń uciążliwości zapachowej musi się wiązać ze stosowaniem sensorycznych technik pomiarowo-kontrolnych.

Sensoryczną metodę obiektywnego określania stężenia zapachowego w próbce gazowej precyzuje norma europejska EN 13725:2003 (E): „Air quality - Determination of odour concentration by dynamic olfaktometry”. Została ona zatwierdzona przez CEN w grudniu 2002. Podkreślono, że powinna być wspólną podstawą ocen emisji zapachowych w krajach członkowskich Unii Europejskiej. W roku 2004 norma została przetłumaczona przez Polski Komitet Normalizacyjny (planowany publikacji i upowszechnienia: kwiecień 2007) [9-11].

W normie zdefiniowano jednostkę pomiarową stężenia zapachowego. Uznano, że jedna europejska jednostka zapachowa w metrze sześciennym: 1 ou_E/m³, to takie stężenie odoranta lub mieszaniny odorantów, które odpowiada progowi węchowej wyczuwalności. Stężenie zapachowe (c_{od}) jest wyrażane jako wielokrotność tego progu. Mierzy się je określając stopień rozcieńczenia konieczny dla jego osiągnięcia.

Tabela 1. Porównanie wyników chromatograficznej analizy próbki gazu odlotowego z wytwórni kwasu fosforowego z potencjalną zapachową uciążliwością poszczególnych składników [8]

Nazwa związku	Stężenie c [ppm]	Próg wyczuwalności c_{th} [ppm]	Stosunek c / c_{th}	Potencjalna uciążliwość $\log (c/c_{th})$
Dimetylowy sulfid	116,13	0,002	58065	4,66
Izopropanotiol	17,42	0,00035	49782	4,6
Izobutanotiol	46,2	0,0011	41996	4,52
Metanotiol	45,6	0,002	22801	4,26
Dietylowy disulfid	8,24	0,0004	20605	4,21
Metylowoetylowy sulfid	47,03	0,004	11758	3,97
Dimetylowy disulfid	86,87	0,012	7239	3,76
Siarkowodór	32,73	0,008	4091	3,64
Etanotiol	1,41	0,0008	1766	3,15
Propanotiol	1,16	0,001	1162	2,96
Metylowoetylowy disulfid	15,61	0,041	1115	2,95
Dwutlenek siarki (+COS)	632,73	1,1	575	2,66
Dwusiarczek węgla	12,62	0,11	115	1,96
m-Ksylen	24,1	1,1	22	1,24
Toluen	46,16	2,9	15,9	1,1
Dekan	16,49	1,89	8,73	0,84
Heksan	137,77	130	1,06	-0,08
Oktan	33,55	48	0,7	-0,26
Heptan	89,55	150	0,6	-0,33
Izobutan	5,83	10	0,58	-0,34
Nonan	22,65	47	0,48	-0,42
Pentan	75,29	400	0,19	-0,83
Butan	117,04	2700	0,04	-1,46

W pomiarach uczestniczy „zespół”, czyli grupa osób spełniających określone w normie kryteria wrażliwości węchowej (próba populacji standardowej). Podczas selekcji kandydatów na oceniających oraz regularnej weryfikacji członków zespołów bada się wrażliwość na zapach wzorcowego materiału odniesienia. Jako europejski wzorzec zapachu (EROM) wskazano n-butanol. Jeden EROM to 123 µg n-butanolu. Taka masa wzorca jest zawarta w 1m³ obojętnego gazu wtedy, gdy zespół stwierdza wystąpienie progu wyczuwalności (prawdopodobieństwo wyczucia zapachu jest równe 0,5).

Podczas pomiarów wykorzystuje się przeważnie olfaktometrię, czyli urządzenia precyzyjnie rozcieńczające badaną próbkę (zwykle dynamicznie). Najważniejsze parametry techniczne oraz kryteria dokładności rozcieńczeń oraz inne określa norma.

Oceniający są proszeni o udzielenie odpowiedzi na pytania: „Czy czujesz zapach?” (metoda TAK/NIE) albo: „Która z dwóch/trzech równocześnie prezentowanych próbek zawiera odoranty?” (metoda „parzysta” lub „trójkątowa”). Członkowie zespołu mogą być proszeni dodatkowo o informację, czy są pewni, zgadują czy wyrażają przypuszczenie. Korzysta się z kodu ocen poszczególnych odpowiedzi: 1 – niepoprawna, zgadywanie, 2 – poprawna, zgadywanie, 3 – niepoprawna, przypuszczenie, 4 – poprawna, przypuszczenie, 5 – niepoprawna, pewność, 6 – poprawna, pewność (PRAWDA).

Jeden pomiar zapachowego stężenia zanieczyszczeń badanej próbki składa się z co najmniej trzech cykli. Znaczenie pojęć „pomiar” i „cykl” ilustruje schemat (rys. 1).

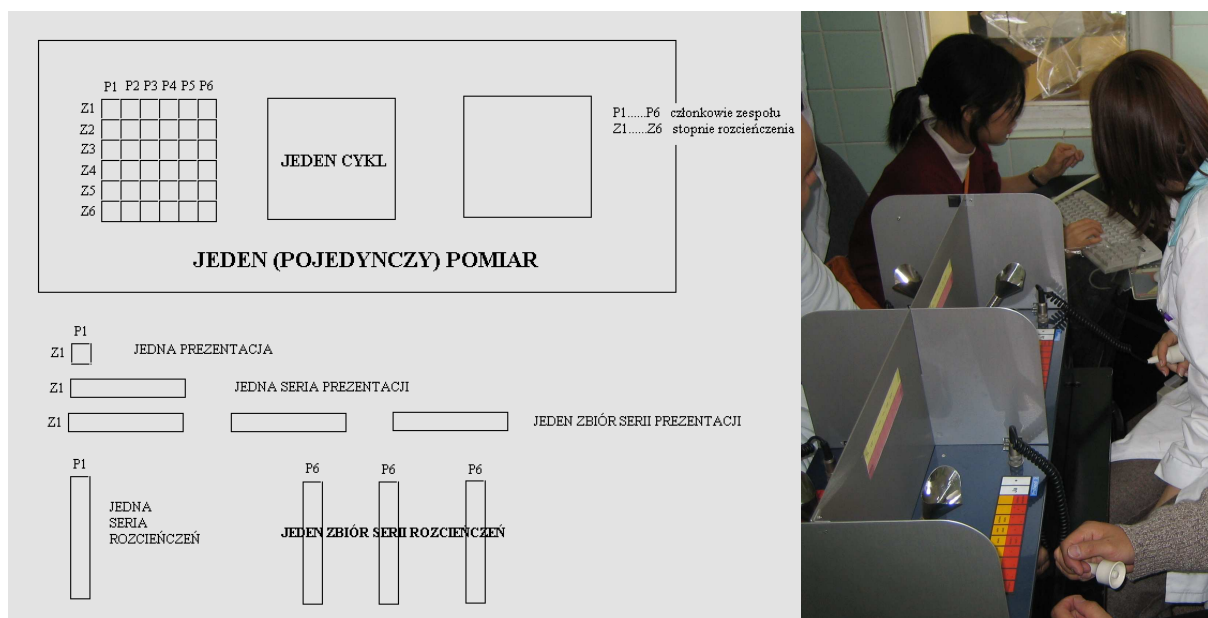
W czasie pomiaru każdemu, z co najmniej czterech członków zespołu, prezentuje się „serię rozcieńczeń” próbki. Serię otrzymuje się rozcieńczając próbkę w różnym stopniu (Z), przy czym kolejne wartości Z tworzą szereg geometryczny (czynnik kroku od 1,4 do 2,4; jednakowy w czasie całego pomiaru).

„Seria prezentacji” nazywa się prezentację jednego rozcieńczenia wszystkim oceniającym. Prezentacja całej serii rozcieńczeń wszystkim oceniającym jest określana jako „cykl”. W normie wskazano sposób i niezbędny czas prezentacji oraz długość przerw między prezentacjami i między cyklami.

Przeważnie jest stosowana sekwencja malejących rozcieńczeń próbki, która jest zakłócana losowymi prezentacjami ślepej próby (powietrze odniesienia).

Stężenie zapachowe oblicza się z uwzględnieniem lub bez uwzględnienia wyników uzyskanych w pierwszym cyklu (systematycznie). Jest to określone w procedurach obowiązujących w danym laboratorium.

Pomiary olfaktometryczne obejmują zwykle zakres od $10 \text{ ou}_E/\text{m}^3$ do $10^7 \text{ ou}_E/\text{m}^3$.



Rys. 1. Objaśnienie pojęć „pomiar”, „cykl”, „seria rozcieńczeń” i „seria prezentacji” oraz zespół przy olfaktometrze TO7

Poniżej przedstawiono kilka przykładów zastosowania procedur szczegółowo opisanych w normie PN-EN 13725 [9]. Ilustrują przebieg selekcji zespołu, sposób obliczania wyniku typowego pomiaru (z uwzględnieniem procedury wstecznej weryfikacji gromadzonych danych) oraz metodę wewnątrzlaboratoryjnej kontroli precyzji pomiarów). Przytoczono również przykłady praktycznych zastosowań pomiarów olfaktometrycznych.

Przykład 1. Procedura selekcji zespołu

Członkowie zespołu są regularnie weryfikowani na podstawie wartości indywidualnych ocen progu wyczuwalności zapachu n-butanolu (ITE_{butanol}). Stosuje się co najmniej 10 i co najwyżej 20 najświeższych wartości ITE_{butanol} .

Węch oceniającego A sprawdzono korzystając z zestawienia 10 wartości Z_{ITE} , zgromadzonych w okresie trzech dni z użyciem próbki powietrza zawierającej 59,8 ppm n-butanolu (tabela 2).

Tabela 2. Wyniki badania kandydata na członka zespołu

	y_1	y_2	y_3	y_4	y_5	y_6	y_7	y_8	y_9	y_{10}	\bar{y}_{ITE}	s_{ITE}
Z_{ITE}	512	2048	1024	2048	1024	2048	8192	2048	1024	4096		
ITE [ppb]	116,8	29,2	58,4	29,2	58,4	29,2	7,3	29,2	58,4	14,6		
log ITE	2,0674	1,4654	1,7664	1,4654	1,7664	1,4654	0,8633	1,4654	1,7664	1,1643	1,5256	0,3418

Zastosowano kryterium selekcji sformułowane jako:

$$10^{s_{ITE}} \leq 2,3.$$

Ponieważ $10^{0,3418} = 2,20$ stwierdzono, że kryterium jest spełnione.

Dodatkowo sprawdzono zgodność wyników z kryterium:

$$20 \text{ ppb} \leq 10^{\bar{y}_{ITE}} \leq 80 \text{ ppb}$$

Obliczenie antylogarytmu ze średniej wartości \bar{y}_{ITE} pozwoliło stwierdzić, że i to kryterium jest spełnione ($10^{1,53} = 33,5 \text{ ppb}$), a więc oceniający A kwalifikuje się na członka zespołu.

Przykład 2. Obliczanie stężenia zapachowego

W pomiarze, wykonanym metodą wymuszonego wyboru, brał udział zespół ośmioosobowy. Pomiar składał się z trzech cykli. Zbiór zgromadzonych danych zawiera tabela 3.

Przedstawiony przykład dotyczy laboratorium, w którym dane z cyklu 1 są odrzucane (cykl jest traktowany jako rozpoznawczy).

Tabela 3. Zestawienie danych do obliczeń wyniku pomiaru stężenia zapachowego

Członek zespołu	Rozcieńczenie, Z									Wsteczna weryfikacja			
	32768	16384	8192	4096	2048	1024	512	256	128	Pierwsze przesiewanie		Drugie przesiewanie	
Cykl 1										(w tym laboratorium pierwszy cykl nie jest brany pod uwagę)			
A		1	1	3	3	6	6						
B		1	1	1	2	4	6	6					
C		2	2	2	4	5	4	6	6				
D		2	2	3	6	6							
E		3	3	2	4	4	6	6					
F		2	1	4	4	4	6	6					
G		2	1	3	5	4	6	6					
H	2	4	6	6									
Cykl 2										Z _{ITE}	ΔZ	Z _{ITE}	ΔZ
A		1	1	2	4	6	6			1448	-1,4	1448	1
B		1	1	2	1	3	5	6	6	362	-5,4	362	-4
C		2	1	2	3	2	6	6		724	-2,7	724	-2
D		1	2	4	6	6				2896	1,5	2896	2
E		2	3	2	4	6	6			1448	-1,4	1448	1
F		2	1	4	6	6				2896	1,5	2896	2
G		1	2	4	4	6	6			1448	-1,4	1448	1
H	4	6	6							23170	11,8		
Cykl 3										Z _{ITE}	ΔZ	Z _{ITE}	ΔZ
A		1	1	2	6	6				2896	1,5	2896	2
B		1	1	2	1	6	6			1448	-1,4	1448	1
C		2	1	2	3	2	6	6		724	-2,7	724	-2
D		1	2	4	4	6	6			1448	-1,4	1448	1
E		2	3	2	6	6				2896	1,5	2896	2
F		2	1	4	3	6	6			1448	-1,4	1448	1
G		1	2	4	4	6	6			1448	-1,4	1448	1
H	4	4	6	6						11585	5,9		
Średnia wartość Z _{ITE} :										1961		1448	

Wartości Z_{ITE} (indywidualne oszacowania rozcieńczenia, które prowadzi do osiągnięcia progu) obliczono jako średnie geometryczne między dwoma sąsiednimi wartościami Z: pierwszą z dwóch kolejnych, przy których padła odpowiedź PRAWDA („6”), i poprzednią.

Na podstawie danych zgromadzonych w cyklach 2 i 3 obliczono, że średnia geometryczna ze wszystkich zgromadzonych wartości Z_{ITE} jest równa: $\bar{Z}_{ITE} = 1961$.

Przeprowadzając wsteczną weryfikację danych stopniowo odrzuca się wartości Z_{ITE}, które są ponad pięciokrotnie mniejsze lub większe od wartości średniej. W tym celu oblicza się wartości ΔZ, czyli ilorazy \bar{Z}_{ITE}/Z_{ITE} lub $-Z/\bar{Z}_{ITE}$ (wartość większa w liczniku). Są one porównywane z kryterium $-5 \leq \Delta Z \leq 5$.

W pierwszym etapie „przesiewania” danych z tabeli 3 stwierdzono, że kryterium nie spełniają dwie osoby: H i B. W pierwszej kolejności odrzucono wszystkie wyniki osoby H (największe ΔZ). W kolejnym kroku przesiewania uzyskano $\bar{Z}_{ITE} = 1448$. Stwierdzono, że wszystkie wartości ΔZ, uzyskane od większej od czterech liczby oceniających, mieszczą się w przedziale od plus do minus 5. Oznacza to, że otrzymana średnia jest ostatecznym wynikiem pomiaru:

$$c_{od} = \overline{Z}_{ITE,pan} \times 1 \text{ ou}_E/\text{m}^3 = 1448 \times 1 \text{ ou}_E/\text{m}^3 = 1448 \text{ ou}_E/\text{m}^3.$$

Przykład 3. Wewnątrzlaboratoryjna kontrola precyzji pomiarów

W ciągu dwóch kolejnych dni przeprowadzono dziesięć pomiarów stężenia zapachowego n-butanolu stosując próbki zawierające 59,8 ppm n-butanolu w azocie. Uzyskano dane:

Tabela 4. Zestawienie danych do obliczeń precyzji (przykład)

Pomiar	y_1	y_2	y_3	y_4	y_5	y_6	y_7	y_8	y_9	y_{10}	\overline{y}_w	s_r
$c_{od} [\text{ou}_E/\text{m}^3]$	1709	2098	1467	2830	1325	1034	1277	1132	1622	1224		
$c_{th} [\text{ppb}]$	35	28,5	40,8	21,1	45,1	57,8	46,8	52,8	36,9	48,9		
$\log(c_{th} [\text{ppb}])$	1,544	1,455	1,61	1,325	1,655	1,762	1,671	1,723	1,567	1,689	1,6	0,133

Korzystając z wartości odchylenia standardowego (s) wartości $\log(c_{th} [\text{ppb}])$ obliczono granicę powtarzalności (r) jako:

$$r = t \cdot \sqrt{2} \cdot s_r = 2,2622 \cdot 1,4142 \cdot 0,1326 = 0,4242$$

Porównując wynik obliczeń z kryterium dla granicy powtarzalności: $r \leq 0,477$ wykazano, że jest ono spełnione.

Spełnienie kryterium $r \leq 0,477$ oznacza, że stosunek między wynikami dwóch pojedynczych pomiarów, wykonanych z użyciem tego samego materiału pomiarowego w tym laboratorium w warunkach powtarzalności, nie będzie większy niż $10^r = 2,66$ w 95% przypadków.

Przykłady praktycznych zastosowań pomiarów olfaktometrycznych

Przedstawione powyżej przykłady dowodzą, że dokładność olfaktometrycznych pomiarów zapachowego stężenia odorantów jest wielokrotnie mniejsza od dokładności klasycznych ilościowych analiz stężenia masowego lub objętościowego. Mimo to wynik pomiaru jest wartością liczbową, która może być z powodzeniem wykorzystywana podczas różnych działań inżynierskich. Wyniki pomiarów umożliwiają komputerowe prognozowanie zasięgu uciążliwości zapachowej w otoczeniu zakładów, wyrażanej najczęściej jako prawdopodobieństwo występowania przekraczania progu wyczuwalności. Wyniki obliczeń pozwalają ocenić efekty dokonywanych w zakładzie zmian technologicznych lub uruchomienia urządzeń dezodoryzujących (np. rys. 2) [12,13]. W wielu krajach są wykorzystywane do sprawdzania, czy stopień uciążliwości zakładu nie przekracza poziomu dopuszczalnego prawnie [14]. Niestety wciąż nie dotyczy to Polski (rozporządzenie Ministra Środowiska, o którym mowa w art. 222 Prawa Ochrony Środowiska, nie zostało wydane).

Rys 2. Prawdopodobieństwo przekraczania stężenia $c_{od, 60-min} = 0,1 \text{ ou/m}^3$ w otoczeniu wytwórni kwasu fosforowego przetwarzającej 70 Mg fosforytu na godzinę (sytuacja meteorologiczna: wiatr 1 m/s, równowaga obojętna): linia ciągła – fosforyt „Tunezja”, linia przerywana – fosforyt „Togo” [13]

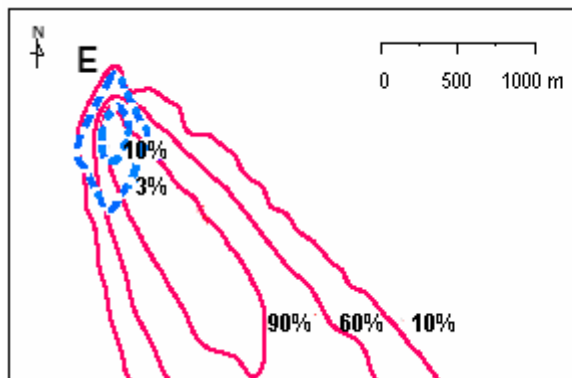


Tabela 5. Standardy zapachowej jakości powietrza w Niemczech określone przez niemiecki resort rolnictwa i Holandii (według danych z roku 1993); objaśnienia: $D_{30} [\text{ou/m}^3]$ – dopuszczalny poziom substancji zapachowych w powietrzu, wartość średnia odniesiona do 30 minut; T% – dopuszczalna częstość przekraczania D_{30} [% godzin roku] [14]

Kraj	Rodzaj obszaru/zakładu	$D_{30} [\text{ou/m}^3]$	T%
Niemcy	Obszary mieszkalne	1	3
	Obszary mieszane	1	5
	Obszary wiejskie	1	8
		3	3
	Obszary przemysłowe Zakłady istniejące	1	10
		3	5
Holandia	Zakłady nowe	1	2
	Źródła okresowe i zmienne	10	0,5

Piśmiennictwo

- Kośmider J.: *Zapachowa uciążliwość ZCh „POLICE” S.A. dla mieszkańców Szczecina*. Raport z badań wykonanych w r.1996-1997 na zamówienie Wydziału Ochr. Środ. UW w Szczecinie (współpr.: Instyt. Socjologii oraz Inst. Wych. Techn. US)
- Emisja odorantów z wytwórni kwasu fosforowego i możliwości jej zmniejszenia*. Raporty z badań wykonanych w r.1995-1999 na zamówienie Z.Ch. „POLICE” S.A. (współpr.: Instytut Chemii Nieorganicznej w Gliwicach)
- Mazur-Chrzanowska B.: *Zapachowa uciążliwość produkcji kwasu fosforowego*. Praca doktorska, WTiCh PS, Szczecin 1998
- Wyszyński B.: *Metody ocen skuteczności dezodoryzacji*. Praca doktorska, WTiCh PS, Szczecin 2001
- Zamelczyk-Pajewska M.: *Sieci neuronowe w odorymetrii*. Praca doktorska, WTiCh PS, Szczecin 2003
- Kośmider J., Cichocki K., Zamelczyk-Pajewska M., Wyszyński B.: *Odory z wytwórni kwasu fosforowego*, *Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów* **6**, 225-228, 1999
- Zamelczyk-Pajewska M.: *Związki organiczne w gazach odlotowych z wytwórni kwasu fosforowego*. *Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów* **1**, 10-13, 2000.
- Kośmider J., Zamelczyk-Pajewska M., Krajewska B.: *Intensywność zapachu gazów przemysłowych. Możliwość pomiarów instrumentalnych*. *Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów* **2**, 54–61, 2004
- EN 13725
- Kośmider J.: *Problemy normalizacji oznaczania stężenia odorów*. *Normalizacja* **1**, 8-14, 2000
- Kośmider J., Krajewska B.: *Normalizacja olfaktometrii dynamicznej. Podstawowe pojęcia i jednostki miar*. *Normalizacja* **1**, 15– 22, 2005
- Kośmider J., Wyszyński B.: *Ocena skuteczności dezodoryzacji* *Inż. Chem. i Proc.* **22**, 363-381, 2001
- Kośmider J., Zamelczyk-Pajewska M.: *The raw material influence on odour nuisance of phosphoric acid production*. W materiałach: 15th Intern. Congress of Chemical and Process Engineering CHISA'2002, P7.17, s.188-189, Praga 2002
- Krajewska B., Kośmider J.: *Standardy zapachowej jakości powietrza*. *Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów* **6**, 181-191, 2005