

Joanna Kośmider



Problemy normalizacji oznaczania stężenia odorów

Odory – uciążliwe zanieczyszczenia powietrza

Nieprzyjemny zapach, który występuje w otoczeniu źródeł zanieczyszczeń powietrza, jest przyczyną największej liczby skarg ludności na jakość środowiska. W licznych sytuacjach jest kojarzony z wystąpieniem zagrożenia zdrowia, w innych – osoby protestujące żądają ochrony przed dyskomfortem. Wyniki interwencyjnych kontroli, przeprowadzanych przez inspektorów (WIOŚ), przeważnie potwierdzają zasadność skarg – duża uciążliwość ocenianych obiektów nie ulega wątpliwości. Niestety nie znajduje to potwierdzenia w wynikach jakościowych i ilościowych analiz próbek powietrza oraz gazów emitowanych przez kontrolowany zakład: w otoczeniu zakładu nie stwierdza się przekroczeń dopuszczalnych wartości stężeń zanieczyszczeń, a „decyzja o dopuszczalnej emisji” jest przestrzegana (obowiązku ograniczania emisji odorów nie precyzuje).

W opisanej sytuacji pokontrolne zalecenie ograniczenia zapachowej uciążliwości trudno formalnie uzasadnić i egzekwować, mimo że poprawa jakości powietrza nie zawsze wymaga bardzo kosztownych inwestycji (często wystarcza zwiększenie staranności).

Pokonanie przedstawionych trudności wymaga przede wszystkim jednoznacznego i powszechnego uznania „odorów” za „zanieczyszczenia powietrza”, których emisja musi być ograniczana (również wtedy, gdy nie zostały zidentyfikowane).

Artykuł 26 Ustawy o ochronie i kształtowaniu środowiska rozpoczyna się stwierdzeniem: „Zanieczyszczeniem powietrza jest wprowadzanie do powietrza substancji stałych, ciekłych lub gazowych w ilościach, które mogą ujemnie wpłynąć na zdrowie człowieka,...”.

Czy śladowe ilości „odorów” zagrażają zdrowiu? Uznanie „zdrowia” za stan pełnego dobrego samopoczucia fizycznego, umysłowego i społecznego (zgodnie ze statutem WHO) narzuca jednoznacznie twierdzącą odpowiedź na to pytanie. Zaliczenie odorów do „zanieczyszczeń powietrza” jest więc zgodne z ustawą i można sądzić, że istnieje obowiązek „ochrony powietrza” przed ich emisją. Wskazuje na to również rozporządzenie Ministra OŚZNiL z 1998 r. określające oceny oddziaływania inwestycji na środowisko [1, 2]. Niestety inną wymowę ma zawarta w art. 25 ustawy definicja „ochrony powietrza” („...polega na zapobieganiu przekraczania dopuszczalnych stężeń substancji zanieczyszczających w powietrzu ...”) oraz wykonawcze rozporządzenie, zawierające listę substancji zanieczyszczających i dopuszczalne wartości ich stężeń [3]. Lista obejmuje tylko nieliczne zanieczyszczenia spośród zapachowo uciążliwych. Nie zawiera pozycji „odory”, która mogłaby być podstawą decyzji o dopuszczalnej emisji mieszanin odorów nie zidentyfikowanych. Utrudnia to biegłym z listy ministra jednoznaczne określanie, czy oceniane inwestycje nie staną się przyczyną kolejnych skarg na uciążliwe zapachy.

Ustalenie „dopuszczalnych stężeń odorów” nie będzie możliwe, dopóki nie zostaną uzgodnione procedury:

- sensorycznych pomiarów emisyjnych;
- obliczeniowego prognozowania zasięgu zapachowej uciążliwości emitorów;
- terenowych oznaczeń przygruntowych stężeń odorów.

Proponowane przez Politechnikę Szczecińską techniki pomiarów i obliczeń stężeń przygruntowych były już przedmiotem licznych publikacji. Projekt metodyki pomiarów tych stężeń opi-

sano szczegółowo na przykładzie badań w otoczeniu fermy nerek [4]. Terenowa weryfikacja wyników komputerowych symulacji rozprzestrzeniania się odorów została wykonana w otoczeniu wytwórni kwasu fosforowego [5], po kilkuletnich badaniach emisji.

Przedstawiamy przegląd najważniejszych informacji dotyczących metod oznaczania stężeń emisyjnych. Bardziej szczegółowo opisano procedurę polegającą na statycznych rozcieńczeniach próbek badanego gazu czystym powietrzem, ocenach intensywności zapachu otrzymanych mieszanin i aproksymacji wyników ocen równaniem Webera-Fechnera. Proponowana metoda „ekstrapolacyjna” wielokrotnie zdała egzamin podczas badań emisji odorów i skuteczności dezodoryzacji. W licznych rutynowych sytuacjach może z powodzeniem zastąpić opisaną w normie europejskiej [6] metodę rozcieńczeń dynamicznych, wymagającą stosowania kosztownych olfaktometrów, instalowanych w specjalistycznych laboratoriach i wymagających stałej obsługi wykwalifikowanych pracowników.

Potwierdzenie użyteczności proponowanej metody ekstrapolacyjnej przez inne laboratoria ochrony środowiska ułatwiłoby podjęcie decyzji dotyczącej rozpoczęcia procedury normalizacyjnej. Norma PN **Jakość powietrza. Oznaczanie stężenia odorów na podstawie intensywności zapachu** mogłaby wejść w życie obok normy PN-EN: **Jakość powietrza. Oznaczanie stężenia odorów metodą rozcieńczeń dynamicznych**.

Dr hab. inż. Joanna Kośmider, prof. nadzw. Politechniki Szczecińskiej, jest kierownikiem Pracowni Zapachowej Jakości Powietrza w Instytucie Inżynierii Chemicznej i Chemii Fizycznej. Członek NKP nr 280 ds. Jakości Powietrza.

Zasady pomiarów emisyjnych stężeń odorów

Sensoryczne metody oznaczania stężeń odorów są od dawna stosowane w krajach rozwiniętych, takich jak Stany Zjednoczone, Niemcy, Holandia, Wielka Brytania i inne. Procedury oznaczeń odorymetrycznych opisano w normach i wytycznych krajowych oraz w projekcie normy europejskiej, opracowywanej od 1993 r. w Komitecie Technicznym CEN /TC 264 „Jakość Powietrza” przez grupę roboczą WG2 [6-9]. Projekt prEN został opublikowany w 1997 r [6]. Przewidywane jest wprowadzenie odpowiedniej normy PN-EN. W Politechnice Szczecińskiej są stosowane zarówno metody standardowe, jak ich modyfikacje, opracowane z uwzględnieniem krajowych potrzeb i warunków [4, 5, 10, 11].

Pomiary emisyjnych stężeń odorów polegają na określeniu, jakie rozcieńczenie badanego gazu czystym powietrzem doprowadza do osiągnięcia stężenia progowego węchowej wyczuwalności (SPW) – progu wyczuwalności, który definiuje się najczęściej jako stężenie, gdy zapach zanieczyszczenia (zanieczyszczeń) jest wyczuwany przez 50% reprezentatywnej grupy ludzi. Definicja stężenia progowego jest ściśle związana z definicją „jednostki zapachowej” (*odour unit; ou*) – ilości zanieczyszczenia znajdującego się w metrze sześciennym powietrza w chwili osiągnięcia progu wyczuwalności:

$$SPW [mg/m^3] = x;$$

$$SPW [jz/m^3] = 1$$

$$SPW [mg/m^3] / SPW [jz/m^3] = x [mg/jz].$$

W projekcie EN jednostkę zapachową zdefiniowano wykorzystując dane liczbowe odnoszące się do wybranej substancji wzorcowej. Za substancję wzorcową uznano n-butanol (CAS 71-36-3). Stwierdzono, że za wzorzec jednostki zapachowej należy uważać 123 µg n-butanolu (*European Reference Odour Mass, EROM*). Stężenie n-butanolu w gazie neutralnym równe 123 µg/m³ (0,040 µmol/mol) uznano za stężenie progowe charakteryzujące wrażliwość populacji. Inne zanieczyszczenie lub zanieczyszczenia powietrza mają stężenie progowe (1 jz/m³), jeżeli wywołują takie wrażenia węchowe jak 1 EROM odparowany do 1 m³ neutralnego gazu w warunkach standardowych.

Stopień rozcieńczenia próbki bada-

Przypisanie wymiaru stężenia pozornie bezwymiarowej liczbie określającej stopień rozcieńczenia wyjaśniono poniżej.

Wprowadźmy oznaczenia:

$V_1 [m^3]$ – objętość badanego gazu zawierającego odory w ilości LJZ [jz/m³],
 $V_2 [m^3]$ – objętość czystego powietrza (LJZ = 0 jz/m³), które trzeba dodać do V_1 , aby osiągnąć próg wyczuwalności: LJZ = 1 jz/m³.

Wyrażone w jednostkach zapachowych ilości odorów w analizowanej próbce gazu oraz po jej rozcieńczeniu do osiągnięcia progu wyczuwalności zapachu są równe:

$$V_1 [m^3] * LJZ [jz/m^3] = (V_1 + V_2) [m^3] * 1 jz/m^3$$

Po przekształceniu otrzymujemy podstawową zależność odorymetrii:

$$LJZ [jz/m^3] = (V_1 + V_2)/V_1 = R_{50\%}$$

w której symbolem $R_{50\%}$ oznaczono krotność rozcieńczenia próbki badanej czystym powietrzem, powodującego zanik wrażenia zapachu u połowy reprezentatywnej grupy ludzi.

Jeżeli powietrze jest zanieczyszczone tylko jednym rodzajem substancji zapachowo uciążliwej (A), liczbę jednostek zapachowych można obliczyć korzystając z informacji o stężeniu tej substancji ($S_A [mg/m^3]$) i jej progu węchowej wyczuwalności ($SPW_A [mg/m^3] = x_A [mg/jz]$):

$$LJZ [jz/m^3] = S_A / SPW_A.$$

W wypadku równoczesnego występowania w powietrzu wielu różnych substancji zanieczyszczających podobne obliczenia nie powinny być wykonywane. Łączna liczba jednostek zapachowych zwykle nie jest równa sumie ilorazów S_i / SPW_i , obliczonych dla poszczególnych składników mieszaniny:

$$LJZ [jz/m^3] \neq \sum (S_i / SPW_i).$$

Przeważnie nie jest możliwe nawet określenie kierunku nierówności – nie ma możliwości przewidywania rodzaju interakcji węchowych, takich jak wzajemne maskowanie lub wzmacnianie wywoływanego wrażenia. Wiarygodnych informacji o stężeniu odorów dostarczają tylko bezpośrednie sensoryczne pomiary, wykonywane metodami rozcieńczeń przez odpowiednio liczne zespoły ludzi.

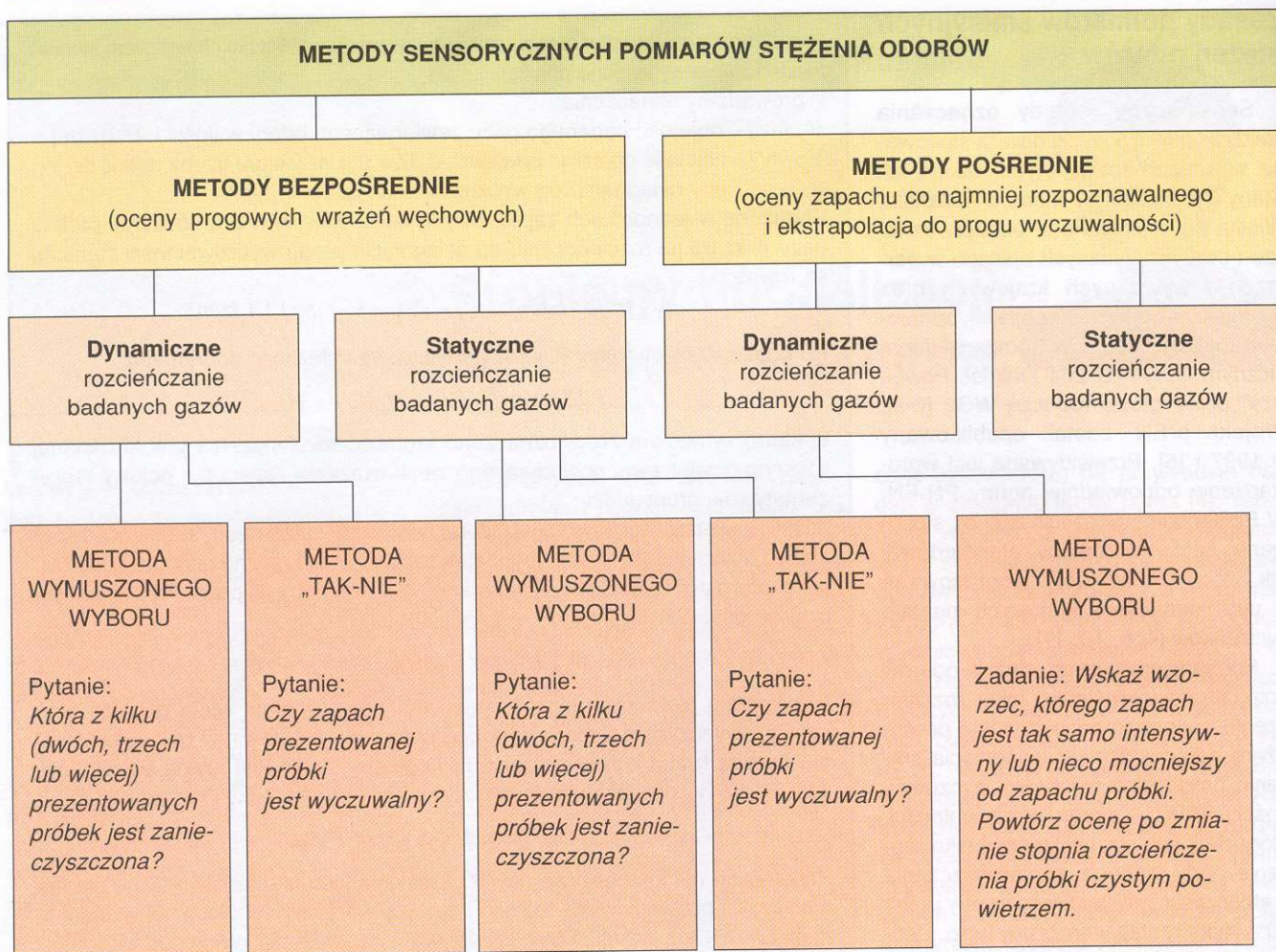
nego gazu czystym powietrzem umożliwiające osiągnięcie progu wyczuwalności jest oznaczany symbolem LJZ (liczba jednostek zapachowych, jz/m³), TON (*threshold odour number; ou/m³*) lub c_{od} (lub *odour concentration; ou_E/m³*).

Określenie minimalnej **liczebności zespołu** osób oceniających zapach było jednym z najtrudniejszych zadań grupy roboczej WG2 [6]. Ostatecznie stwierdzono, że pomiar może być wykonywany przez cztery osoby, jest jednak konieczne, aby sprawność ich węchu była potwierdzona na podstawie wcześniejszych testów. Wymaga się określonej i mało zmiennej wrażliwości na zapach europejskiego wzorca (n-butanolu).

Wyniki indywidualnych oznaczeń stężenia progowego n-butanolu, wykonywanych przez kandydatów na uczestników pomiarów sensorycznych, powinny mieścić się w zakresie 62÷246 µg/m³ (0,020÷0,080 µmol/mol). Dotyczy to średnich geometrycznych z co najmniej dziesięciu wyników zebranych w czasie co najmniej trzech sesji pomiarowych

(między kolejnymi sesjami należy zachować co najmniej jednodniową przerwę). Kryterium wymaganej powtarzalności ocen indywidualnych zostało sformułowane jako: $10^s \leq 2,3$, gdzie: s – odchylenie standardowe.

Spełniającemu wymienione kryteria zespołowi osób oceniających zapach (co najmniej cztery osoby) trzeba zapewnić warunki sprzyjające zachowaniu wrażliwości węchu. Zgodnie z prEN [6] pomieszczenia, w których przeprowadzane są oceny stężeń progowych, należy wyposażać w instalację wentylacyjną o wydajności co najmniej 4,4 m³ na godzinę i osobę (lepiej – 17 m³/h*osoba). Stężenie dwutlenku węgla nie powinno przekraczać 0,5% (v/v), a lepiej – 0,15%. Maksymalna dopuszczalna temperatura powietrza wynosi 25°C. Zmiany temperatury w czasie serii pomiarów nie powinny być większe niż ±3°C. Należy stosować bezwonne materiały konstrukcyjne, farby i lakiery, meble, środki konserwujące itp. W tak utrzymanym pomieszczeniu osoby oceniające zapach powin-



oceniające zapach powinny przebywać co najmniej przez 15 minut poprzedzających pomiary. Trzydzieści minut przed rozpoczęciem ocen zapachu muszą zrezygnować z palenia papierosów, jedzenia, żucia gumy lub picia innych płynów niż woda.

Opisywane w piśmiennictwie **procedury odorymetryczne** różnią się przede wszystkim (rys. 1):

- technikami rozcieńczeń próbek badanych gazów,
- sposobami gromadzenia opinii oceniających zapach próbek po rozcieńczeniu.

Stosowane są **techniki rozcieńczeń statycznych i dynamicznych**.

Rozcieńczenia statyczne wykonuje się z użyciem worków z folii TEDLAR, TEFLON i innych oraz strzykawek (lekarskich, chromatograficznych lub przeznaczonych do poboru próbek gazów) i pompki mikrodozujących. Były bardzo często stosowane w pierwszym okresie rozwoju olfaktometrii, zwłaszcza w Stanach Zjednoczonych (np. „strzykawkowa” metoda oznaczania stężenia odorów; ASTM D 1391). Sposób wykonania

rozcieńczeń jest oczywisty. Jeden z możliwych sposobów wykorzystania tej techniki podczas pomiarów emisyjnych stężeń odorów jest głównym tematem niniejszego opracowania.

Przebieg pomiarów stężeń odorów metodą rozcieńczeń dynamicznych został szczegółowo opisany w cytowanym już kilkakrotnie projekcie normy europejskiej [6]. Rozcieńczenia dynamiczne polegają na mieszaniu strumienia badanego gazu ze strumieniem czystego powietrza w aparatach zwanych olfaktometrami. Olfaktometr wykorzystywany w Politechnice Szczecińskiej, pozwala ustalać proporcje obu strumieni w zakresie od 1:1 do 1:10000. W razie gdy stężenia emisyjne są większe od 1:10000 stosowane są statyczne rozcieńczenia wstępne. Zgodnie z projektem EN [6] największe rozcieńczenie próbki badanego gazu, możliwe do uzyskania w olfaktometrze, powinno być większe od najmniejszego co najmniej 2^{13} razy (~ 8200 razy), przy czym dolna granica tego przedziału nie powinna być większa niż 2^7 (około 130). Aparat powinien umożliwiać wykonanie roz-

cieńczeń stanowiących szereg geometryczny o czynniku $1,4 \div 2,4$ (włącznie).

Przepływ opuszczającego olfaktometr strumienia gazu powinien być stały (niezależny od stopnia rozcieńczenia próbki) i nie mniejszy niż $20 \text{ dm}^3/\text{min}$. Prędkość **przepływu** w miejscu sensorycznych ocen zapachu powinna wynosić co najmniej $0,2 \text{ m/s}$ – w maskach w kształcie kielicha wynosi zwykle około $0,5 \text{ m/s}$.

Konstrukcja olfaktometru powinna zapewniać możliwość równoczesnego prezentowania oceniającym **co najmniej** trzech strumieni gazów (porównania zapachu rozcieńczonej próbki z zapachem gazu neutralnego lub innego gazu zanieczyszczonego). Umożliwia to wykorzystanie różnych **technik analizy sensorycznej**.

Rodzaje pytań, na które odpowiadają osoby oceniające zapach, pozwalają wyodrębnić takie metody, jak:

- ♦ **tak – nie**: gromadzenie odpowiedzi na pytanie: „Czy czujesz zapach próbki gazu?”
- ♦ **parzystą**: gromadzenie odpowiedzi na pytanie: „Czy zapach ocenianego

gazu jest silniejszy od innego zapachu, równocześnie prezentowanego?"

♦ **trójkątowa:** gromadzenie odpowiedzi na pytanie: „Która z trzech równocześnie prezentowanych próbek ma inny zapach od dwóch pozostałych?”

Najczęściej stosowana jest metoda *tak-nie*. Uczestnicy pomiarów oceniają zapach wypływającego z olfaktometru strumienia o zmieniającym rozcieńczeniu. Ich zadanie ogranicza się do wciśnięcia przycisku *tak*, jeżeli **wyczuwają** obecność zapachu. Wynik otrzymany przez jednego oceniającego po jednej serii rozcieńczeń jest obliczany jako średnia geometryczna sąsiednich rozcieńczeń, przy których udzielono odpowiedzi *tak* i *nie*. Wynikiem pomiaru zespołowego jest średnia geometryczna z wyników indywidualnych. Może być rozumiana jako rozcieńczenie, przy którym prawdopodobieństwo odpowiedzi *tak* wynosi 50%.

Zalecane jest angażowanie pięciu osób i trzykrotne powtórzenie pomiaru. Norma prEN precyzuje sposób opracowywania wszystkich zebranych wyników, uwzględniając zróżnicowaną wiarygodność ocen poszczególnych członków zespołu. Końcowy rezultat uzyskuje się po wyeliminowaniu opinii tych oceniających, których wyniki nie mieszczą się w przedziale między wartością pięciokrotnie mniejszą i pięciokrotnie większą od średniej. Nie uwzględnia się również opinii tych osób, które stwierdzały obecność zapachu przy prezentacji ślepej próby (czyste powietrze) częściej niż w 20% prób.

Oznaczanie progu węchowej wyczuwalności metodą *parzystą* lub *trójkątową* sprowadza się do określenia możliwości wskazania na podstawie zapachu, która z dwóch lub trzech równocześnie prezentowanych próbek (na przykład trzech strumieni wypływających z olfaktometru) jest zanieczyszczona. Liczba „prób ślepych” prezentowanych równocześnie z gazem zanieczyszczonym może być większa. Oceniający jest informowany, że zanieczyszczona jest tylko jedna z ocenianych próbek i proszony o jej wskazanie niezależnie od tego, czy różnicę zapachu jest w stanie stwierdzić (metoda *wymuszonego wyboru*). Wskazując tę próbkę informuje, czy jest pewny, ma wątpliwości lub był zmuszony do wyboru losowego. W każdej serii pomiarów liczba udzielonych poprawnych odpowiedzi jest korygowana poprzez uwzględnienie „trafień losowych” (tym

mniej prawdopodobnych, im większa jest ilość równocześnie prezentowanych próbek):

$$f_{popr.} = (f_{obserw.} - 1/p) / (1 - 1/p)$$

gdzie:

$f_{obserw.}$ – udział odpowiedzi poprawnych i pewnych w zbiorze wyników,

$f_{popr.}$ – skorygowany udział odpowiedzi poprawnych i pewnych,

p – ilość równocześnie prezentowanych próbek.

Stężenie badanego gazu po jego rozcieńczeniu jest równe 1 jz/m³, jeżeli $f_{popr.} = 0,5$.

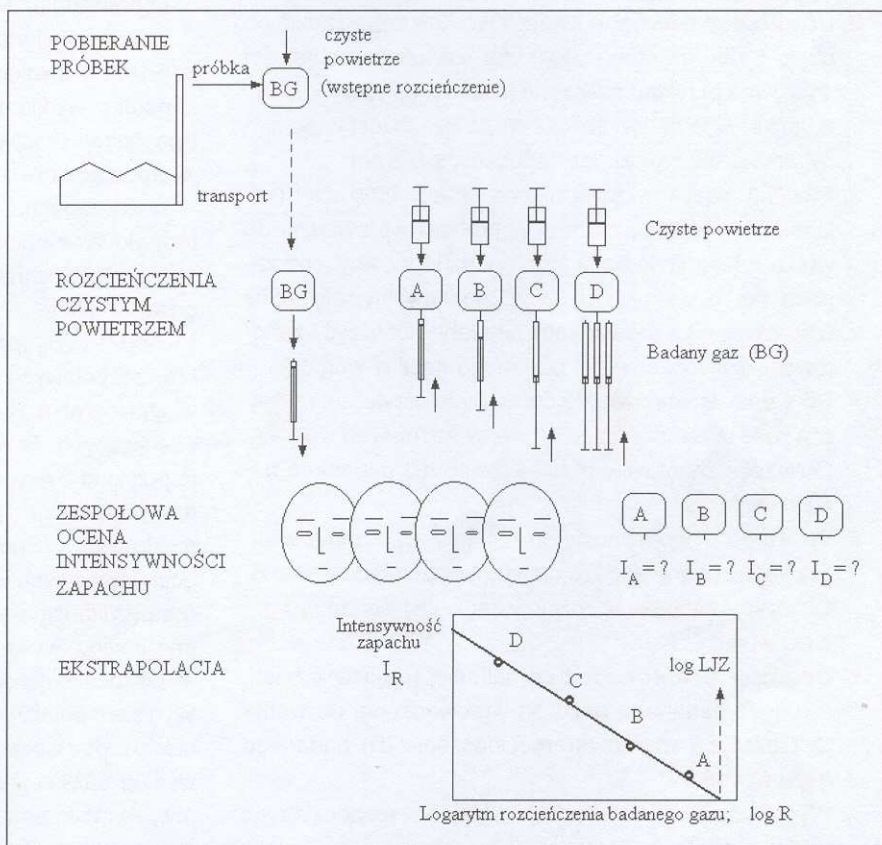
Przedstawione techniki sensorycznych pomiarów stężenia odorów, opisane w prEN, mogą być wykorzystywane w pracowniach odorymetrycznych wyposażonych w kosztowną aparaturę. Właściwe wykorzystanie zainstalowanych urządzeń wymaga zapewnienia stałej obsługi przez wykwalifikowanych pracowników oraz ustalenia zasad współpracy z osobami pełniącymi funkcje oceniających zapach, poddającymi się okresowym kontrolom sprawności sensorycznej. Wydaje się, że w skali kraju należałoby powołać nie więcej niż

2-3 tego rodzaju pracownie specjalistyczne, pełniące przede wszystkim funkcje arbitrażowe. W pozostałych laboratoriach ochrony środowiska rutynowe badania odorymetryczne powinny być wykonywane z zastosowaniem procedur uproszczonych i mniej kosztownych (co nie musi oznaczać zmniejszonej precyzji).

Zespół Pracowni Zapachowej Jakości Powietrza (Politechnika Szczecińska) proponuje oznaczanie stężeń odorów metodą ekstrapolacyjną, polegającą na wykorzystaniu:

- ♦ rozcieńczeń próbek badanego gazu metodą dynamiczną lub statyczną (wymienioną w prEN tylko jako metoda rozcieńczeń wstępnych, poprzedzających pomiary olfaktometryczne),
- ♦ rozcieńczeń w takim stopniu, aby zapach po rozcieńczeniu był dla większości uczestników pomiarów co najmniej rozpoznawalny,
- ♦ porównań zapachu rozcieńczonego gazu z zapachem wzorców o różnej znanej intensywności zapachu (skala intensywności zapachu).

Rozcieńczenia metodą statyczną mogą być wykonywane w niemal każdym laboratorium chemicznym oraz



Rys. 2. Zasada pomiaru stężenia odorów na podstawie ocen intensywności zapachu po kolejnych rozcieńczeniach metodą statyczną (metoda ekstrapolacyjna): BG, A, B, C, D – worki z folii zawierające próbki badanego gazu – po rozcieńczeniu wstępnym (BG) oraz po dodatkowych rozcieńczeniach: R_A, R_B, R_C i R_D.

Proponowana procedura pomiarów stężenia odorów

- ◆ Przygotowanie dziesięciu n-butanolowych wzorców intensywności zapachu

- a) przygotować podstawowy wodny roztwór n-butanolu (8 cm^3 n-butanolu / 100 cm^3);
- b) przygotować zestaw dziesięciu ponumerowanych kolbek stożkowych o pojemności 50 cm^3 z doszlifowanym korkiem;
- c) do kolbki z numerem 1 odmierzyć 20 cm^3 podstawowego roztworu n-butanolu;
- d) do kolbek z numerami od 2 do 10 odmierzyć po 13 cm^3 wody destylowanej;
- e) 7 cm^3 roztworu z kolbki nr 1 przenieść do kolbki nr 2. Wymieszać zawartość;
- f) 7 cm^3 roztworu z kolbki nr 2 przenieść do kolbki nr 3. Wymieszać zawartość;
- g) powtarzać czynność f z kolejnymi roztworami do końca szeregu (z ostatniej kolbki szeregu 7 cm^3 roztworu wylać do zlewu).

- ◆ Rozcieńczanie próbki badanego gazu metodą statyczną

1. Z rękawa z folii żaroodpornej o szerokości (L) około 20 cm sporządzić cztery worki o długości około $0,8\text{--}1,0 \text{ m}$. Z jednej strony rękawa przywiązać kilkucentymetrowy odcinek węża teflonowego z zatyczką. Worki oznaczyć symbolami A, B, C, D.
2. Do każdego z przygotowanych worków wprowadzić po około 5 dm^3 czystego powietrza. Zanotować objętość $V_{\text{pow.}}$ (na przykład obliczone jako: $V_{\text{pow.}} [\text{cm}^3] = L^2 \cdot H / \rho$, gdzie: $H [\text{cm}]$ – wysokość walca, jakim jest napelniony worek, mierzona z dokładnością $\pm 0,5 \text{ cm}$).
3. Stosując strzykawkę Hamiltona 20 lub 1500 cm^3 (zależnie od stężenia odorów w próbce) wprowadzić do worka A taką ilość badanego gazu (V_{gb}), aby jego zapach po rozcieńczeniu był rozpoznawalny, ale słaby (zapach ocenia prowadzący pomiary). Obliczyć i zanotować rozcieńczenie (R) badanego gazu w worku A.
4. Do worka B wprowadzić co najmniej trzykrotnie większą ilość badanego gazu od wprowadzonej do worka A. Obliczyć i zanotować rozcieńczenie (R) badanego gazu w worku B.
5. Do worka C wprowadzić co najmniej trzykrotnie większą ilość badanego gazu od wprowadzonej do worka B. Obliczyć i zanotować rozcieńczenie (R) badanego gazu w worku C.
6. Do worka D wprowadzić co najmniej trzykrotnie większą ilość badanego gazu od wprowadzonej do worka C. Obliczyć i zanotować rozcieńczenie (R) badanego gazu w worku D.
7. Wypuścić zawartość worków (kolejno – rozpoczynając od A).
8. Powtórzyć czynności 1÷6 (napelnienia worków po kondycjonowaniu).

- ◆ Ocena intensywności zapachu próbek A, B, C i D

Zapach próbek A, B, C i D ocenia zespół co najmniej ośmiu osób, pracujących niezależnie od siebie. Każdy z oceniających wyjmując zatyczkę teflonową i węża strumień wypływającego gazu. Intensywność jego zapachu porównuje z intensywnością zapachu wzorców n-butanolowych, utrzymywanych w temperaturze $20\text{--}22^\circ\text{C}$. Zadaniem prowadzącego pomiary jest zapewnienie każdemu z oceniających możliwości koncentracji w czasie ocen oraz kilkuminutowych przerw między kolejnymi ocenami.

- ◆ Wykonanie oceny indywidualnej

- a) Ocenic zapach najbardziej rozcieńczonych wzorców nr 10, 9, 8, ... (rozpoczynając od nr 10). Oceny kolejnych wzorców prowadzić do chwili stwierdzenia, w którym z nich zapach n-butanolu jest już wyczuwalny. Na indywidualnej karcie ocen zanotować „numer wzorca progowego” NrB_0 (wstawić krzyżyk w kolumnie „0” w wierszu oznaczonym numerami dwóch kolejnych wzorców: o zapachu jeszcze nie wyczuwalnym i już słabo wyczuwalnym).
- b) Powąchać próbkę A. Intensywność wrażenia porównać z intensywnością zapachu kolejnych wzorców. Porównania należy rozpocząć od NrB_0 (patrz pkt a) i prowadzić w kierunku mniejszych numerów (rosnące stężenia) do momentu stwierdzenia, że zapach wzorca jest tak samo intensywny jak zapach próbki lub silniejszy od zapachu próbki. Zanotować wynik oceny (umieścić odpowiednio: dwa krzyżyki w sąsiednich wierszach lub w jednym wierszu tabelki).
- c) Powąchać kolejne próbki (B, C i D) i ocenić ich zapach notując wyniki (jak w pkt b).

Sposób rejestracji ocen indywidualnych ilustruje przykład 1.

- ◆ Sporządzanie zbiorczej karty wyników ocen intensywności zapachu

Indywidualne opinie o intensywności zapachu są obliczane jako różnica między wskazanym numerem wzorca progowego NrB_0 i numerem NrB przypisanym próbce: $I = \text{NrB} - \text{NrB}_0$ (por. przykład 1). W celu określenia wyników zespołowych wypełniana jest karta zbiorcza, umożliwiająca graficzne określenie mediany wskazań zespołu oceniających. Prostą technikę rejestracji wyników ilustruje przykład 2 (wyniki ocen zapachu próbek A, B i C otrzymanych przez rozcieńczenie tej samej próbki gazu przemysłowego). Sposób wyznaczania mediany rozkładu ocen intensywności zapachu przedstawiono na rysunku 3 (na przykładzie wyników ocen zapachu próbki gazu przemysłowego, wykonanych bez rozcieńczenia).

- ◆ Oszacowanie stężenia odorów w badanej próbce

Wynikiem pomiaru jest rozcieńczenie umożliwiające osiągnięcie progu węchowej wyczuwalności zanieczyszczeń: $I=0$ według 50% oceniających, liczbowo równe stężeniu odorów, wyrażonemu w jednostkach zapachowych w metrze sześciennym: $R = R_{50\%} = \text{LJZ} [\text{jz/m}^3]$. Wartość $R_{50\%}$ określa się na podstawie zależności: $I = I_0 - k \cdot \log R$, wykonując ekstrapolację w układzie współrzędnych $I - \log R$ do $I = 0$.

Przykład 1

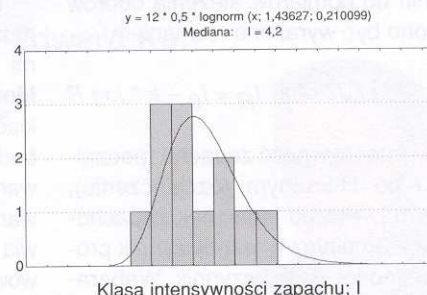
Zamieszczona poniżej indywidualna karta wyników ocen intensywności zapachu oznacza, że oceniający:

- nie wyczuwał zapachu n-butanolu we wzorcach NrB = 10, 9 i 8, a wyczuł we wzorcu NrB = 7,
- intensywność zapachu próbki A uznał za porównywalną z intensywnością zapachu NrB = 7,
- zapach próbki B uznał za silniejszy od zapachu NrB = 7, lecz słabszy od zapachu NrB = 6,
- zapach próbki C uznał za silniejszy od zapachu NrB = 6, lecz słabszy od zapachu NrB = 5,
- intensywność zapachu próbki D uznał za porównywalną z intensywnością zapachu NrB = 4.

Numer wzorca n-butanolowego	Numer wzorca przypisany próbce					Intensywność zapachu
NrB	0	A	B	C	D	
>10						
10 - 9						
9 - 8						
8 - 7	X	X				0
7 - 6		X	XX			1
6 - 5				XX		2
5 - 4					X	3
4 - 3					X	4
3 - 2						
2 - 1						
<1						

Oznacza to, że oceniający przypisał:

próbce A	-	intensywność I = 0,5
próbce B	-	intensywność I = 1,0
próbce C	-	intensywność I = 2,0
próbce D	-	intensywność I = 3,5



Rys. 3. Przykład rozkładu odpowiedzi „tak” na pytanie: „Czy zapach wzorca jest silniejszy od zapachu próbki?”

w warunkach przemysłowych lub terenowych. Zalecane jest stosowanie jednorazowych worków z ogólnie dostępnej w handlu folii żaroodpornej (folii do pieczenia). Dzięki ich niewysokiej cenie mogą być używane jednorazowo. Pozwala to zmniejszyć czasochłonność pomiarów i uniknąć błędów, które występują podczas stosowania aparatury wielokrotnego użytku wskutek niedokładnego oczyszczania jej powierzchni między kolejnymi prezentacjami.

Intensywność zapachu wyraźnego lub mocnego może być oceniana w naturalnie czystej atmosferze lub w przeciętnym laboratorium analitycznym (nie jest konieczne spełnienie wymagań prEN dotyczących wentylacji i klimatyzacji pomieszczeń). Porównanie intensywności zapachu próbki i wzorca jest dla nie wyszkolonych uczestników pomiarów łatwiejsze od określenia chwili przekroczenia progu wyczuwalności (zwłaszcza jeżeli zapach jest określany jako wyraźny).

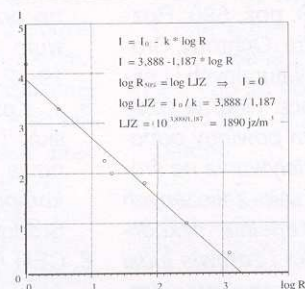
Intensywność ocenia się z użyciem zestawu roztworów n-butanolu jako skali wzorców. Wynikiem pomiaru zespołowego jest mediana rozkładu co najmniej ośmiu wskazań „klasy intensywności zapachu” (wskazań wzorca lub przedziału między sąsiednimi wzorcami).

Obliczenia liczby jednostek zapachu wykonuje się korzystając z prawa Webera-Fechnera wiążącego intensywność wrażenia zmysłowych z siłą bodźca. W od-

Przykład 2

Zestawienie opinii ośmiu oceniających o zapachu próbek A, B i C

Próbka	$V_{\text{pow.}}$	V_{gb}	R	$\log R$	I	Rozkład wskazań klasy	Mediana I
A	5580 cm^3	20 cm^3	280	2,447	0		1,0
					1		
					2		
					3		
					4		
					5		
					6		
					7		
					8		
B	4940 cm^3	260 cm^3	20	1,301	0		2,0
					1		
					2		
					3		
					4		
					5		
					6		
					7		
					8		
C	4350 cm^3	350 cm^3	16	1,19	0		2,25
					1		
					2		
					3		
					4		
					5		
					6		
					7		
					8		
Intensywność zapachu przypisana próbce przez oceniającego:							
0,5		1,5		2,5		2,0	3,0



Rys. 4. Wyznaczanie LJZ metodą ekstrapolacyjną (przykład)

niesieniu do pomiarów stężenia odorów może ono być wyrażone równaniem:

$I_0 = k \cdot \log LJZ$ lub $I_R = I_0 - k \cdot \log R$
gdzie:

I_0 i I_R – intensywność zapachu (początkowa i po R-krotnym rozcieńczeniu), LJZ [jz/m³] – liczba jednostek zapachowych, k – empiryczny współczynnik proporcjonalności (współczynnik Webera-Fechnera).

Zasady pomiaru ilustruje schemat przedstawiony na rysunku 2. Poniżej zamieszczono szczegółową instrukcję oznaczeń.

Na rysunku 4 przedstawiono dla przykładu wyniki oznaczeń stężenia odorów na podstawie siedmiu ocen intensywności zapachu. Wykorzystano wyniki ocen zapachu próbek gazu nie rozcieńczonego (rys. 3) oraz sześciu próbek, otrzymanych przez rozcieńczanie czystym powietrzem (wśród nich próbek A, B i C z przykładu 2).

Podsumowanie

Uzgodnienie techniki sensorycznych pomiarów emisyjnego stężenia odorów jest niezbędnym warunkiem skutecznej ochrony powietrza. Pozwoli ustalić najwyższe dopuszczalne stężenia tej grupy związków w powietrzu i uwzględniać je podczas ocen oddziaływania inwestycji na środowisko. Jednym z elementów tych ocen muszą być oznaczenia stężeń odorów w emitowanych gazach.

Emisja odorów z istniejących emitorów może być oznaczana wyłącznie metodami sensorycznymi – odorymetrycznymi. Możliwość osiągnięcia niezbędnej dokładności i precyzji tych pomiarów często budzi wątpliwości. Przeciwnicy jej stosowania dowodzą najczęściej, że zróżnicowanie wrażliwości węchu ludzi uniemożliwia jednoznaczne zdefiniowanie podstawowych pojęć (stężenie progowe węchowej wyczuwalności, jednostka zapachowa), a w związku z tym również osiągnięcie powtarzalności pomiaru. Przyczyną wątpliwości jest słaba znajomość podstaw analizy sensorycznej, skłaniająca do stawiania znaku równości między „analizą sensoryczną” i „ocenami organoleptycznymi”. Wynikiem analizy sensorycznej jest wartość liczbowa, przy czym możliwe jest określenie dokładności, powtarzalności i odtwarzalności wyników pomiarów.

Emisyjne stężenia odorów powinny być wyrażane w jednostkach zapachowych w metrze sześciennym. Stężenia te mogą być oznaczane metodą opisaną w projekcie normy europejskiej opracowanym po kilkuletniej burzliwej dyskusji w Komitecie Technicznym CEN. Norma „Air quality – Determination of odour concentration by dynamic olfactometry” ma być wprowadzona również jako PN-EN.

Przestrzeganie wszystkich wymagań prEN jest bardzo trudne ze względów finansowych i organizacyjnych: wymaga kosztownego specjalistycznego wyposażenia pracowni odorymetrycznych, zaangażowania jego stałej obsługi oraz

regularnej kontroli węchowej wrażliwości osób oceniających zapach. Konieczne wydaje się zorganizowanie w Polsce kilku pracowni spełniających wszystkie wymagania normy. Równocześnie jednak trzeba wskazać inne możliwości wykonywania oznaczeń i określić sytuacje, w których mogą być stosowane.

Opracowana w Politechnice Szczecińskiej ekstrapolacyjna metoda pomiaru stężeń odorów może być zastosowana w niemal każdym laboratorium analitycznym. Nie wymaga zakupu kosztownych olfaktometrów. W wielu sytuacjach możliwe jest osiągnięcie dokładności i precyzji większej od osiągniętej podczas pomiarów wykonywanych metodą dynamiczną zgodnie z prEN (zależy to od liczebności zaangażowanego zespołu oceniających i liczby powtórzeń).

Zaproponowana metoda może być powszechnie stosowana podczas ocen oddziaływania na środowisko. Umożliwia też szybką i stosunkowo mało kosztowną kontrolę skuteczności różnych metod dezodoryzacji gazów odlotowych, ułatwiając w ten sposób decyzje inwestycyjne.

Istnieje potrzeba ustanowienia normy krajowej PN „Oznaczanie stężeń odorów metodą ekstrapolacyjną (na podstawie intensywności zapachu)”. Równocześnie należałoby ustanowić również potrzebną normę PN: „Oznaczanie przygruntowych stężeń odorów”. Obie normy krajowe stanowiłyby uzupełnienie normy PN-EN dotyczącej procedury odorymetrycznej.

Bibliografia

1. Dz. U. nr 93 z 1998, poz. 589: Rozporządzenie Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa z dnia 14 lipca 1998 w sprawie określenia rodzajów inwestycji szczególnie szkodliwych dla środowiska i zdrowia ludzi albo mogących pogorszyć stan środowiska oraz wymagań, jakim powinny odpowiadać oceny oddziaływania na środowisko tych inwestycji, §3 ust.2 pkt.3.
2. Dz. U. nr 93 z 1998, poz. 590: Rozporządzenie Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa z dnia 14 lipca 1998 w sprawie wymagań, jakim powinny odpowiadać oceny oddziaływania na środowisko inwestycji nie zaliczonych do inwestycji szczególnie szkodliwych dla środowiska i zdrowia ludzi albo mogących pogorszyć stan środowiska, obiektów oraz robót zmieniających stosunki wodne, §2 ust.2 pkt.2 i §3 ust.2 pkt.5.
3. Dz. U. nr 55 z 1998, poz. 355: Rozporządzenie Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa z dnia 6 maja 1998 w sprawie dopuszczalnych wartości stężeń substancji zanieczyszczających w powietrzu.
4. J. Kośmider, Uciążliwość zapachowa. Metodyka terenowych oznaczeń stężeń odorów w powietrzu na przykładzie fermy norek, Archiwum Ochrony Środowiska 1-2, 19-32, 1998.
5. J. Kośmider, B. Mazur-Chrzanowska: Uciążliwość zapachowa. Terenowa weryfikacja wyników obliczeń komputerowych. Archiwum Ochrony Środowiska 3-4, 7-22, 1998.
6. CEN /TC 264/WG 2/N222/e: Air quality – Determination of odour concentration by dynamic olfactometry; draft prEN for translation, 1998.
7. D.R. Bedborough., P.E. Trott, The Sensory Measurement of Odours by Dynamic Dilution. Warren Spring Laboratory, Crown Copyright 1979 ISBN 0 85 624 151 2.
8. VDI-Richtlinien 3881, Blatt 1-4, 1986-1989: Olfaktometrie. Geruchsschwellenbestimmung
9. Norma holenderska NVN 2829: Olfaktometria
10. J. Kośmider., B. Mazur-Chrzanowska, Odour annoyance in production of phosphoric acid. W materiałach: EURODEUR'97 Congress, Paryż, 25-26 czerwca 1997.
11. J. Kośmider, B. Mazur-Chrzanowska, Badania dezodoryzacji gazów odlotowych z produkcji kwasu fosforowego oraz wyrobów tytoniowych. Ochrona Środowiska 4 (63), 37-39, 1996.