

Imię i nazwisko autora rozprawy: Paulina Kolańska

Dyscyplina naukowa: Chemia

ROZPRAWA DOKTORSKA

Tytuł rozprawy w języku polskim: Wykorzystanie technik GC×GC-TOF-MS i olfaktometrii terenowej do oceny uciążliwości zapachowej powietrza atmosferycznego na obszarach przyległych do terenu składowiska odpadów komunalnych.

Tytuł rozprawy w języku angielskim: The use of GC×GC-TOF-MS and field olfactometry techniques to assess the odour nuisance of atmospheric air in areas adjacent to the municipal waste landfill area.

Promotor	Promotor pomocniczy
Prof. dr hab. inż. Jacek Namieśnik	Dr inż. Tomasz Dymerski

Gdańsk, 20.06.2018 r.

*Składam serdeczne podziękowania mojemu promotorowi
Panu prof. dr hab. inż. JACKOWI NAMIEŚNIKOWI
za nieocenioną pomoc, poświęcony czas, przekazaną wiedzę, życzliwość i cierpliwość,
a także za mobilizację do pracy*

*Dziękuję mojemu promotorowi pomocniczemu
dr inż. Tomaszowi Dymerskiemu
za wszelkie porady, cenne wskazówki i pomoc w każdej sytuacji*

*Dziękuję również
Wszystkim Pracownikom i Doktorantom Katedry Chemii Analitycznej
za stworzenie wspaniałej atmosfery pracy*

*Szczególnie dziękuję
MOIM DZIADKOM
za wsparcie na całej mojej drodze edukacji, wiarę w moje możliwości
i nieustającą pomoc
MOJEJ SIOSTRZE
za szczerą troskę i wszelkie dobre słowa.*

Spis treści

STRESZCZENIE.....	6
SPIS SKRÓTÓW I AKRONIMÓW.....	7
I WSTĘP	10
II CZĘŚĆ TEORETYCZNA	13
2.1 Zapach.....	13
2.1.1 Definicja zapachu	13
2.1.2 Uciążliwość zapachowa	13
2.1.3 Intensywność zapachu	14
2.1.4 Hedoniczna jakość zapachu.....	15
2.2 Charakterystyka zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego.....	16
2.2.1 Źródła zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego.....	16
2.2.2 Rodzaje zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego	18
2.2.3 Charakterystyka emisji odorów z terenów składowisk odpadów komunalnych	20
2.3 Próg węchowej wyczuwalności zapachu a zapachowy współczynnik bezpieczeństwa.....	23
2.4 Metody sensoryczne stosowane do oceny uciążliwości zapachowej powietrza atmosferycznego	25
2.4.1 Definicja	25
2.4.2 Zmysł węchu	26
2.4.3 Skale pomiarowe	29
2.4.4 Metody pomiarowe.....	31
2.4.5 Olfaktometria.....	38
2.5 Techniki analityczne stosowane do oceny uciążliwości zapachowej powietrza atmosferycznego	45
2.5.1 Chromatografia gazowa (GC)	46
2.5.2 Dwuwymiarowa chromatografia gazowa (GC×GC).....	47
2.5.3 Spektrometria mas z jonizacją poprzez przeniesienie protonu (PTR-MS)	51
2.5.4 Spektrometria ruchliwości jonów (IMS).....	51
2.6 Techniki przygotowania próbek powietrza wykorzystywane w trakcie badań opartych na zastosowaniu analizie chromatograficznej.....	56
2.7 Kontrola i zapewnienie jakości wyników pomiarów	59



2.7.1 Regulacje prawne dotyczące monitoringu atmosferycznego uciążliwości zapachowej.....	59
2.7.2 Kontrola jakości i oszacowanie jakości	65
2.7.3 System zapewnienia jakości w monitoringu uciążliwości zapachowej.....	66
2.7.4 Określanie celów w zakresie jakości danych w monitoringu jakości powietrza atmosferycznego	68
III CEL PRACY	70
IV CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	72
4.1 Sprzęt laboratoryjny i aparatura	72
4.2 Odczynniki.....	72
4.3 Obszar badawczy	73
4.4 Pobieranie próbek do analizy	73
4.5 Oznaczenie związków odorotwórczych w próbkach powietrza atmosferycznego z wykorzystaniem techniki GC×GC-TOF-MS.....	75
4.5.1 Wyznaczenie krzywych kalibracyjnych	75
4.5.2 Wyznaczenie granic wykrywalności i oznaczalności	75
4.5.3 Procedura analityczna	77
4.6 Wyznaczenie stężeń zapachowych z wykorzystaniem techniki olfaktometrii terenowej	80
4.7 Wyniki	81
4.7.1 Wyniki badań przeprowadzonych z wykorzystaniem techniki GC×GC-TOF-MS.....	81
4.7.3 Wyznaczenie stężeń zapachowych z wykorzystaniem techniki olfaktometrii terenowej.....	91
4.7.3 Porównanie wyników badań przeprowadzonych z wykorzystaniem technik GC×GC-TOF-MS i olfaktometrii terenowej	98
PODSUMOWANIE	105
LITERATURA	108
SPIS DOROBKU NAUKOWEGO.....	125
STYPENDIA I NAGRODY	130
ANEKS 1.....	131
ANEKS 2.....	133
ANEKS 3.....	135
ANEKS 4.....	137



ANEKS 5	139
ANEKS 6	141
ANEKS 7	143
ANEKS 8	145
ANEKS 9	147
ANEKS 10	149

STRESZCZENIE

Uciążliwość zapachowa jest poważnym problemem środowiskowym i jednym z powodów skarg ludności dotyczących złej jakości powietrza atmosferycznego. Źródłem emisji nieprzyjemnych zapachów do środowiska (odorów) są obiekty gospodarki komunalnej, w tym składowiska odpadów komunalnych. Ze względu na negatywny wpływ emisji substancji zapachowych na zdrowie i życie człowieka, konieczne jest stosowanie odpowiednich narzędzi analitycznych i sensorycznych niezbędnych do oceny uciążliwości zapachowej.

Celem badań realizowanych w ramach pracy doktorskiej było sprawdzenie możliwości wykorzystania technik dwuwymiarowej chromatografii gazowej i olfaktometrii terenowej do oceny uciążliwości zapachowej powietrza atmosferycznego.

Realizacja założonych celów szczegółowych umożliwiła zidentyfikowanie i oznaczenie głównych związków zapachowych w powietrzu atmosferycznym w punktach pomiarowych zlokalizowanych wokół składowiska odpadów komunalnych w Gdańsku-Szadółkach. Badania przeprowadzono w miesiącach od stycznia do września. Zidentyfikowano również punkty pomiarowe, w których uciążliwość zapachowa była największa i najmniejsza w całym sezonie badawczym. Potwierdzono słuszność skarg mieszkańców zamieszkujących pobliskie tereny na jakość powietrza atmosferycznego. Ponadto, określono wpływ poszczególnych warunków meteorologicznych (temperatura, nasłonecznienie, wilgotność, prędkość i kierunek wiatru) na wyniki badań.

Podsumowując, zastosowanie technik dwuwymiarowej chromatografii gazowej oraz olfaktometrii terenowej może być podstawą do udoskonalenia już istniejących i opracowania nowych przepisów prawnych dotyczących emisji odorów i jakości powietrza atmosferycznego.

SPIS SKRÓTÓW I AKRONIMÓW

SKRÓT/AKRONIM	OBJAŚNIENIE W JĘZYKU ANGIELSKIM	OBJAŚNIENIE W JĘZYKU POLSKIM
ANSI	<i>American National Standards Institute</i>	Amerykański Krajowy Instytut Standaryzacyjny
AQA	<i>Analytical Quality Assurance</i>	Zapewnienie jakości analitycznej
ARMAAG	<i>Agency for the Regional Monitoring of the Atmosphere of Agglomeration of Gdansk</i>	Agencja Regionalnego Monitoringu Atmosfery Aglomeracji Gdańskiej
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials (USA)</i>	Amerykańskie Stowarzyszenie Badań i Materiałów (USA)
C	<i>Concentration</i>	Stężenie
C _{od}	<i>Odour Concentration</i>	Stężenie zapachowe
D/T	<i>Dilution-to-Threshold Ratio</i>	Współczynnik rozcieńczenia do progu węchowej wyczuwalności zapachu
DHSA	<i>Dynamic HeadSpace Analysis</i>	Dynamiczna analiza fazy nadpowierzchniowej
DQA	<i>Data Quality Assessment</i>	Ocena jakości danych
DQIR	<i>Data Quality Indicator Reports</i>	Raport będący wskaźnikiem jakości danych
DQO	<i>Data Quality Objective</i>	Cele jakości danych
E-nos	<i>Electronic nose</i>	Elektroniczny nos
EN	<i>European Standard published by European Committee for Standardization</i>	Norma Europejska wydana przez Europejski Komitet Normalizacyjny
EOU	<i>European Odour Unit</i>	Europejska jednostka zapachowa
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>	Agencja Ochrony Środowiska
EROM	<i>European Reference Odour Mass</i>	Masa europejskiego wzorca zapachu

SPIS SKRÓTÓW I AKRONIMÓW C. D.

FID	<i>Flame ionization detector</i>	Detektor płomieniowo-jonizacyjny
FPD	<i>Flame photometric detector</i>	Detektor płomieniowo-fotometryczny (FPD)
GC	<i>Gas chromatography</i>	Chromatografia gazowa
GC-MS	<i>Gas chromatography coupled with mass spectrometry</i>	Chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią mas
GC×GC	<i>Two-dimensional gas chromatography</i>	Dwuwymiarowa chromatografia gazowa
GIOŚ	<i>Chief Inspectorate for Environmental Protection</i>	Główny Inspektorat Ochrony Środowiska
HSA	<i>Headspace Analysis</i>	Analiza fazy nadpowierzchniowej
I	<i>Odour Intensity</i>	Intensywność zapachu
IFT	<i>Institute of Food Technology</i>	Instytutu Technologii Żywności (USA)
IMS	<i>Ion Mobility Mass Spectrometry</i>	Spektrometria ruchliwości jonów
ISO	<i>International Standard for Organization</i>	Międzynarodowa Organizacja Normalizacyjna
LOD	<i>Limit of Detection</i>	Granica oznaczalności
LOQ	<i>Limit of Quantification</i>	Granica wykrywalności
LZO	<i>Volatile Organic Compounds</i>	Lotne związki organiczne
MS/MS	<i>Tandem Mass Spectrometer</i>	Tandemowy spektrometr mas
NVN	<i>Netherlands Standardization Institute</i>	Holenderski Instytut Normalizacyjny
NFI	<i>French Normalization Institute</i>	Francuski Instytut Normalizacyjny
OAV	<i>Odour Activity Value</i>	Współczynnik aktywności zapachowej
OT	<i>Odour Threshold</i>	Współczynnik węchowej wyczuwalności zapachu



SPIS SKRÓTÓW I AKRONIMÓW C. D.

PCA	<i>Principal Component Analysis</i>	Analiza Głównych Składowych
PTR-MS	<i>Proton-transfer-reaction mass spectrometry</i>	Spektrometria mas z jonizacją poprzez przeniesienie protonu
QAPP	<i>Quality Assurance Project Plan</i>	Zapewnienie jakości planu projektu
QC/QA	<i>Quality Control/Quality Assurance</i>	Kontrola jakości/zapewnienie jakości
QDA	<i>Quantitative Descriptive Analysis</i>	Metoda ilościowej analizy opisowej
QMP	<i>Quality Management Project</i>	Projekt zarządzania jakością
QMP/QAPP	<i>Combined Quality Management and Quality Assurance Project Plan</i>	Zarządzanie jakością i zapewnienie jakości planu projektu
qMS	<i>Quadrupole Mass Spectrometer</i>	Kwadrupolowy spektrometr mas
S	<i>Odourant concentration</i>	Stężenie odoranta
SD	<i>Standard Deviation</i>	Odchylenie standardowe
SHSA	<i>Static HeadSpace Analysis</i>	Statyczna analiza fazy nadpowierzchniowej
SPME	<i>Solid-phase Microextraction</i>	Mikroekstrakcja do fazy stacjonarnej
TD	<i>Thermal Desorption</i>	Desorpcja Termiczna
TOF-MS	<i>Time-of-flight mass spectrometer</i>	Spektrometria mas z analizatorem czasu przelotu
TSA	<i>Technical Systems Audits</i>	System Audytów Technicznych
VDI	<i>Association of German Engineers</i>	Stowarzyszenie Niemieckich Inżynierów
WIOŚ	<i>Regional Inspectorate for Environmental Protection</i>	Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska
Z _{ITE}	<i>Individual Odour Concentration</i>	Indywidualne stężenie zapachowe

I WSTĘP

Na przestrzeni ostatnich kilkudziesięciu lat emisja zanieczyszczeń do powietrza atmosferycznego stała się istotnym problemem z punktu widzenia ochrony środowiska [1]. Dążenie społeczności do poprawy warunków i podniesienia standardu życia prowadzi do rozbudowy przestrzennej miast i produkcji coraz większej ilości dóbr konsumpcyjnych [2-3]. W konsekwencji odległość pomiędzy obszarami mieszkalnymi i przemysłowymi ulega zmniejszeniu, co często jest przyczyną niezadowolenia mieszkańców terenów położonych w pobliżu zakładów przemysłowych, rolnych bądź komunalnych [4-5]. Negatywne skutki antropopresji można zaobserwować na obszarach o największym stopniu uprzemysłowienia i urbanizacji [6]. Jednym z powodów skarg ludności na jakość środowiska jest emisja zapachowych związków chemicznych – odorantów [7]. Obecność tych związków chemicznych w powietrzu atmosferycznym jest przyczyną uciążliwości zapachowej.

Uciążliwość zapachowa jest jedną z przyczyn skarg ludności dotyczących jakości powietrza atmosferycznego [8]. Zjawisko to jest szczególnie odczuwalne na obszarach przyległych do składowisk odpadów komunalnych [9]. W wyniku zachodzących tam procesów rozkładu odpadów pochodzących z różnych gałęzi przemysłu, ogromne ilości związków chemicznych emitowane są do powietrza [10-13]. Emisja odorów do powietrza atmosferycznego jest przyczyną pogorszenia komfortu życia mieszkańców [14]. Nieprzyjemne związki zapachowe mogą być przyczyną objawów psychosomatycznych, odczuwanych przez człowieka na skutek interakcji receptorów węchowych z cząsteczkami odoranta [15]. U ludzi odnotowano takie objawy psychosomatyczne jak: nudności, nadwrażliwość na zapachy, trudności z zasypianiem i koncentracją, bóle głowy, stres, a nawet depresję [16-18]. Obecność odorów w środowisku może być również przyczyną chorób oczu, chorób układu trawiennego czy oddechowego [19-20]. Z tego powodu oraz faktu, iż świadomość społeczna dotycząca oddziaływania emisji odorów na środowisko oraz na zdrowie i życie człowieka ciągle wzrasta, niezbędny jest monitoring emisji odorów, szczególnie na obszarach mieszkalnych [21].

W wielu krajach opracowano szereg dokumentów prawnych dotyczących ograniczenia emisji odorów i uciążliwości zapachowej. Wytyczne zawarte w tych dokumentach umożliwiają zarówno wybór odpowiedniego narzędzia (instrumentalnego lub sensorycznego) oraz zapewniają właściwy sposób przeprowadzenia oceny jakości



powietrza [22-26]. W niektórych krajach, w tym w Polsce, prace nad regulacjami prawnymi dotyczącymi ograniczenia emisji odorów trwają od kilkudziesięciu lat. Skala problemu uciążliwości zapachowej wciąż rośnie, a społeczeństwo domaga się poprawy jakości życia i środowiska. Jedynym dokumentem obowiązującym w Polsce, zawierającym wytyczne dotyczące pomiaru emisji odorów jest norma europejska EN 13725:2003 „Air Quality-Determination of Odour Concentration by Dynamic Olfactometry” [27]. Techniki sensoryczne stosowane są do określania uciążliwości zapachowej powietrza atmosferycznego. Jednakże ich zastosowanie nie umożliwia oceny składu badanych próbek. Można tego dokonać z zastosowaniem technik instrumentalnych.

Techniką sensoryczną stosowaną do oceny uciążliwości zapachowej jest olfaktometria terenowa. Zastosowanie tej techniki umożliwia identyfikację punktowych źródeł emisji zapachu na terenie składowiska odpadów komunalnych oraz określenie stężeń zapachowych w czasie rzeczywistym [28-30]. Zastosowanie techniki olfaktometrii terenowej umożliwia pomiary *in-situ*. Technika ta może być stosowana do oznaczania odorantów w powietrzu atmosferycznym występujących na niskich poziomach stężeń. Olfaktometria terenowa może być użytecznym narzędziem do pomiaru intensywności zapachu przy zmiennych warunkach atmosferycznych [31]. Techniką instrumentalną stosowaną do oznaczania związków zapachowych w powietrzu atmosferycznym może być dwuwymiarowa chromatografia gazowa [32-33]. Dwuwymiarowa chromatografia gazowa jest techniką charakteryzującą się co najmniej kilkudziesięciokrotnie wyższą zdolnością rozdzielania mieszanin związków chemicznych w porównaniu z jednowymiarową chromatografią gazową [34]. Technika ta jest stosowana do identyfikacji i oznaczania związków chemicznych z matrycy o bardzo złożonym składzie, jakimi są próbki powietrza atmosferycznego [35]. Technika GC×GC-TOF MS może być więc narzędziem umożliwiającym ocenę jakości powietrza poprzez analizę ilościową i jakościową próbek powietrza pobranych z terenów charakteryzujących się dużą uciążliwością zapachową [36]. Zastosowanie technik sensorycznych i instrumentalnych jednocześnie umożliwia dostarczenie informacji o poziomach stężeń zapachowym (a tym samym intensywności zapachu próbek powietrza), ale także o składzie mieszanin odorowych. Zastosowanie olfaktometrii terenowej umożliwia weryfikację skarg ludności dotyczących jakości powietrza atmosferycznego. Zastosowanie techniki GC×GC-TOF MS umożliwia przeprowadzenie analizy



ilościowej i jakościowej próbek powietrza zanieczyszczonych substancjami zapachowymi.

II CZĘŚĆ TEORETYCZNA

2.1 Zapach

2.1.1 Definicja zapachu

Człowiek odbiera bodźce z otaczającego środowiska za pomocą narządów zmysłu (wzroku, węchu, smaku, dotyku i słuchu) [37]. Mimo że narząd wzroku i słuchu odbiera i przekazuje największe ilości informacji, to równie istotną rolę odgrywają zmysły chemiczne: narząd węchu i smaku. Jedną z cech sensorycznych rejestrowanych przez system węchowy człowieka jest zapach. Termin ten odnosi się do odczuwanego przez człowieka wrażenia zapachowego wywołanego na skutek obecności w otaczającym środowisku lotnych związków chemicznych bądź mieszaniny związków, wdychanych wraz z powietrzem do organizmu. Zgodnie z zapisami zawartymi w europejskiej normie EN 13725:2003, substancje pobudzające system węchowy człowieka i powodujące odczuwanie zapachu, nazywane są odorantami [27]. Zapach może być odbierany jako wrażenie przyjemne lub nieprzyjemne. Obecność przyjemnego zapachu wywołuje pozytywną reakcję człowieka na dany produkt bądź zjawisko, natomiast nieprzyjemny zapach może być użytecznym wskaźnikiem obecności w środowisku niebezpiecznych substancji chemicznych i zagrożenia zdrowia człowieka [38].

2.1.2 Uciążliwość zapachowa

Uciążliwość zapachowa jest istotnym problemem środowiskowym. Zjawisko uciążliwości zapachowej zależy od szeregu czynników, m.in.: emisji pyłu, hałasu i zapachu. Obecność w otoczeniu człowieka związków chemicznych wywołujących nieprzyjemne wrażenie zapachowe może powodować pogorszenie jakości powietrza atmosferycznego. Intensywność odbieranego wrażenia zapachowego zależy od rodzaju substancji odorotwórczej, jej stężenia i częstotliwości występowania w środowisku.

Narażenie człowieka na emisję nieprzyjemnych zapachów przez dłuższy czas powoduje podrażnienie sensoryczne [39]. W ostatnich latach wzrosła liczba skarg ludności dotyczących uciążliwości zapachowej. Na podstawie wyników badań stwierdzono, że ludność zamieszkująca tereny położone w pobliżu źródeł emisji odorów odczuwa znaczne nasilenie objawów psychosomatycznych takich jak: nudności, rozdrażnienie, bóle głowy, trudności z koncentracją, trudności z zasypianiem.

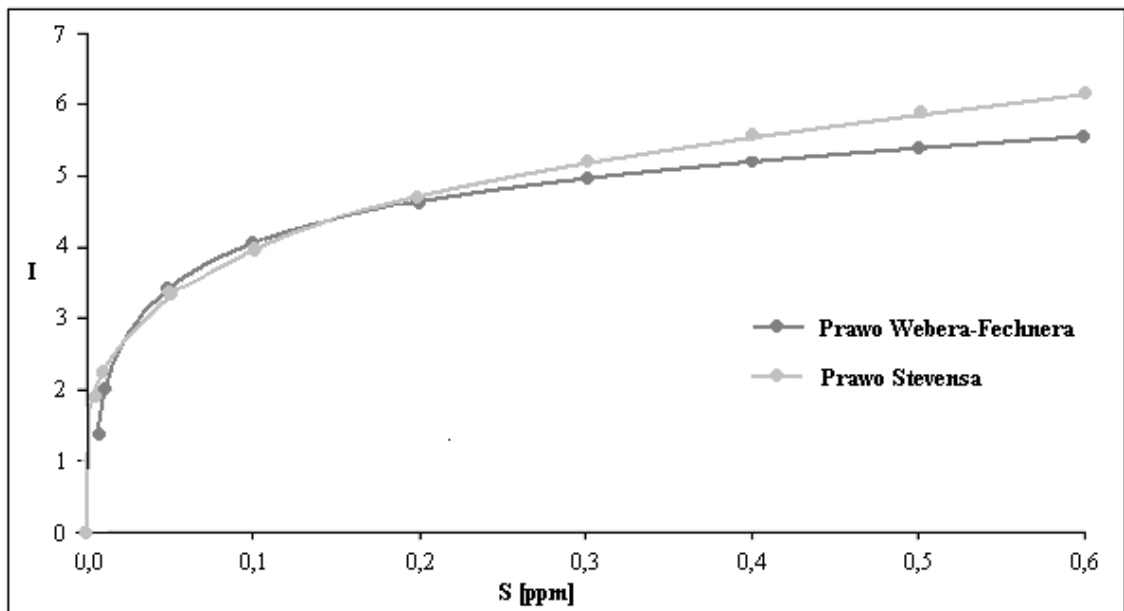


W rejonach, gdzie występuje zjawisko uciążliwości zapachowej u ludzi częściej diagnozowane są choroby układu oddechowego, choroby układu trawiennego i depresje, w porównaniu z mieszkańcami terenów położonych w dalekiej odległości od źródeł emisji odorów [14, 40-42]. Z tego powodu koniecznością staje się monitoring zapachowych związków chemicznych w powietrzu atmosferycznym, szczególnie na obszarach zamieszkałych.

2.1.3 Intensywność zapachu

Intensywność zapachu jest określana jako siła z jaką człowiek odczuwa wrażenie sensoryczne za pomocą zmysłu węchu [27]. Wielkość ta zależy od liczby cząsteczek związku zapachowego we wdychanym powietrzu i od oddziaływania tych cząsteczek z receptorami węchowymi człowieka. Intensywność zapachu uwarunkowana jest więc stężeniem zapachowych związków chemicznych w powietrzu atmosferycznym w pobliżu źródeł emisji zapachu [43]. Zależność pomiędzy fizyczną miarą bodźca a reakcją zmysłów z jaką jest on odbierany jest zdefiniowana za pomocą równań matematycznych sformułowanych przez Webera-Fechnera i Stevensa. Odkrycie prawa Webera-Fechnera zapoczątkowało nową dziedzinę nauki jaką jest psychofizyka i jest wykorzystywane w badaniach szacowania wielkości emisji zapachu lub stężenia odorantów w powietrzu w pobliżu emitatorów [44-46]. Na Rysunku 1 przedstawiono zależność intensywności zapachu (I) od stężenia odoranta (S) w przypadku stosowania prawa Webera-Fechnera i prawa Stevensa. Jak można zauważyć, różnice pomiędzy wynikami uzyskanymi z zastosowaniem prawa Webera-Fechnera oraz prawa Stevensa są niewielkie.

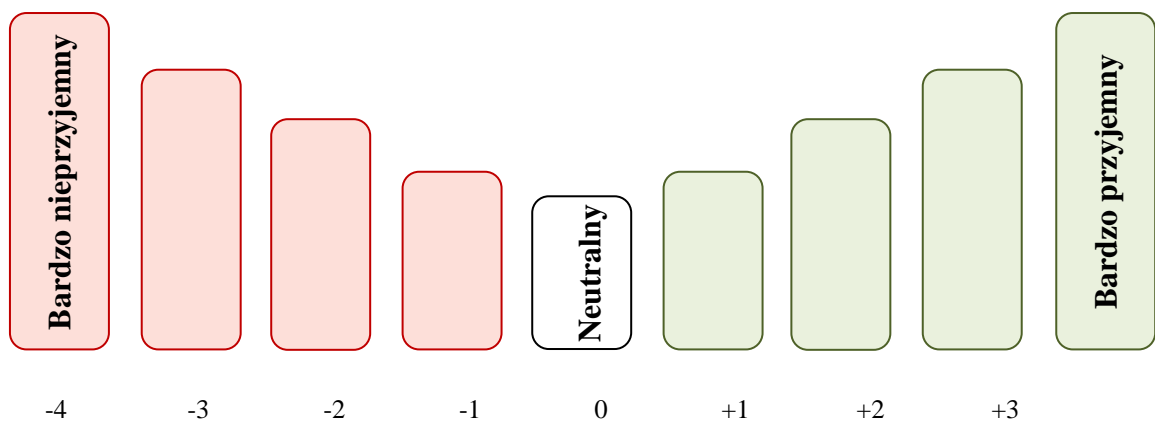
Intensywność zapachu jest jednym z najważniejszych czynników w aspekcie kontroli emisji odorów, które powinny zostać zdefiniowane na podstawie wyników badań olfaktometrycznych [47].



Rysunek 1 zależność intensywności zapachu (I) od stężenia odoranta (S) — w przypadku stosowania prawa Webera-Fechnera i prawa Stevensa.

2.1.4 Hedoniczna jakość zapachu

Hedoniczna jakość zapachu to zdolność do odczuwania i oceny wrażenia sensorycznego lub zespołu wrażeń (próbki) przez człowieka [48]. Ocena hedoniczna polega na obserwacji wielkości różnic sensorycznych pomiędzy badanymi próbkami i uszeregowaniu ich według skali odczuwania zapachu (od bardzo nieprzyjemnego, poprzez neutralny do bardzo przyjemnego). Na Rysunku 2 przedstawiono skalę stosowaną do określania hedonicznego oddziaływania zapachu, zgodnie z normą VDI 3940:2008 (Niemcy) [49].



Rysunek 2 Skala stosowana do określania wartości liczbowej hedonicznego współczynnika substancji zapachowych [49].

Istnieje zatem różnica pomiędzy intensywnością zapachu a jakością hedoniczną zapachu. Intensywność zapachu dotyczy siły z jaką odczuwany jest zapach, natomiast jakość hedoniczna zapachu dotyczy subiektywnej oceny odczuwanego wrażenia sensorycznego i przypisaniu badanym próbkom słownych określeń, które mają przydzieloną odpowiednią wartość na skali [50].

Do oceny jakości hedonicznej zapachu wykorzystuje się jednowymiarowe następujące typy skali jednowymiarowych:

- werbalne,
- graficzne,
- punktowe,
- wzorców.

Wytyczne odnośnie zastosowania odpowiedniej skali do przeprowadzenia oceny hedonicznej zawarte są w niemieckiej normie VDI 3882 Blatt 2:1989 (Niemcy) [51].

2.2 Charakterystyka zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego

2.2.1 Źródła zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego

Odczuwanie zapachu wywoływane na skutek emisji związków chemicznych do środowiska jest uwarunkowane składem mieszaniny gazowej obecnej w powietrzu atmosferycznym. W skład tej mieszaniny wchodzi zarówno organiczne związki odorotwórcze (aldehydy, ketony, merkaptany) oraz związki nieorganiczne (siarkowodór, amoniak, dwutlenek siarki, tlenki azotu) [52-53].

Źródła nieprzyjemnego zapachu można sklasyfikować biorąc pod uwagę pochodzenie zanieczyszczeń. Można wyróżnić następujące źródła zanieczyszczeń:

- pochodzenia naturalnego,
- pochodzenia antropogenicznego.

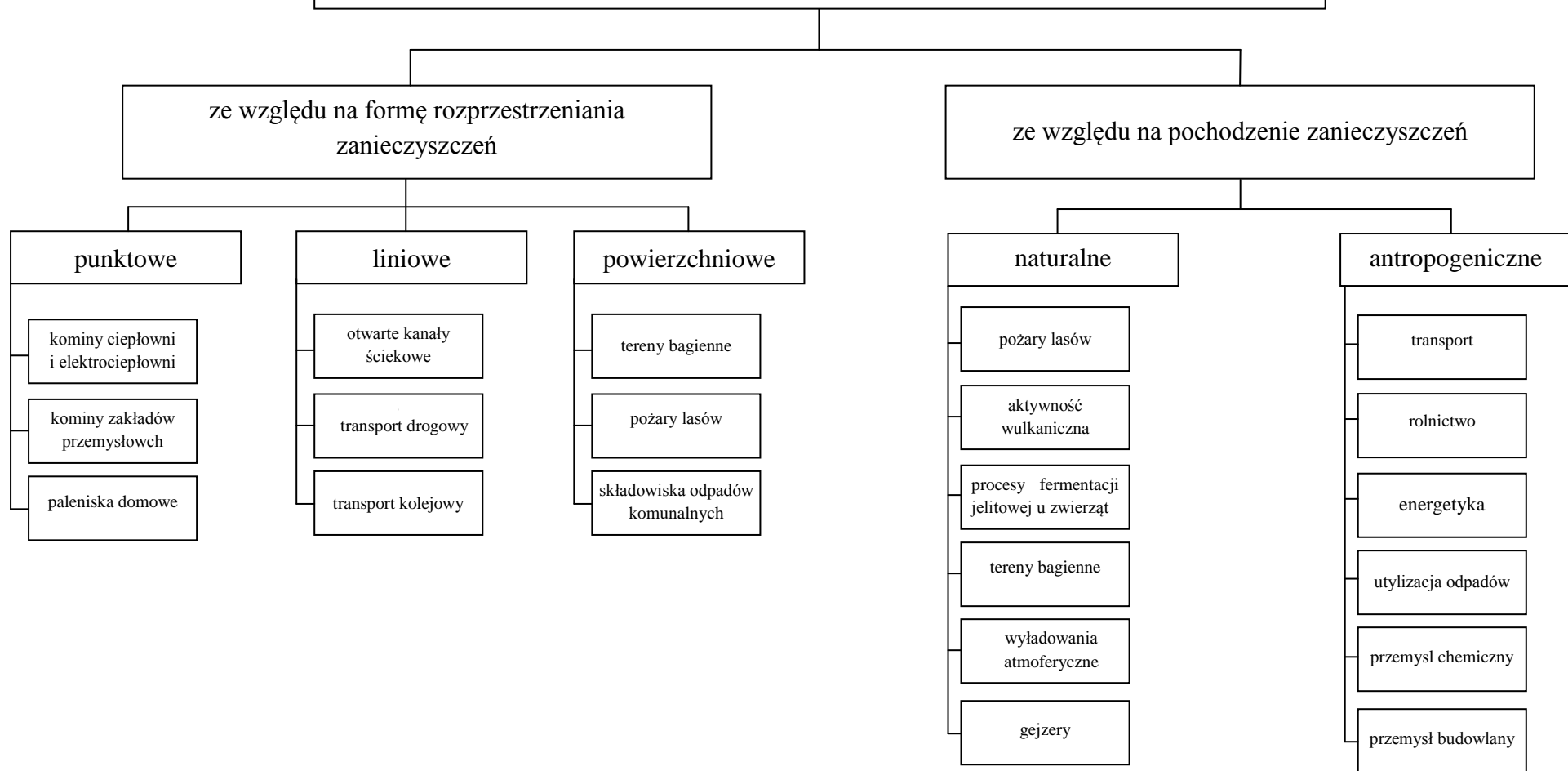
Do źródeł pochodzenia naturalnego należą takie źródła jak:

- działalność wulkaniczna,
- emisja z terenów bagnistych,
- rozkład materii organicznej [54].

Klasyfikację źródeł emisji zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego przedstawiono na Rysunku 3.



Klasyfikacja źródeł emisji zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego



Rysunek 3 Klasyfikacja źródeł emisji zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego.

Źródła pochodzenia antropogenicznego związane są z działalnością człowieka w takich sektorach gospodarki jak:

- przemysł: spożywczy [55], chemiczny [56], petrochemiczny [57], kosmetyczny [58], perfumeryjny [59], medyczny [60], farmaceutyczny [61], weterynaryjny [62],
- rolnictwo: chów zwierząt [63],
- transport [64],
- składowiska odpadów komunalnych [3],
- oczyszczalnie ścieków komunalnych [7].

Źródła emisji odorów można również sklasyfikować ze względu na zasięg zapachowego oddziaływania źródła emisji. Klasyfikację tę przedstawiono w Tabeli 1.

Tabela 1 Klasyfikacja źródeł emisji odorów w zależności od zasięgu zapachowego oddziaływania źródła [65].

Skala oddziaływania	Źródła emisji odorów	Współczynnik emisji odorów [m ³ /min]	Obszar oddziaływania [m]
niska	piekarnie, restauracje, sklepy chemiczne, sklepy zoologiczne, selektywne punkty zbiórki odpadów komunalnych, kanalizacja	$< 10^4$	5-50
średnia	hodowla drobiu i trzody chlewnej, oczyszczalnie ścieków komunalnych, przemysł fotograficzny, motoryzacja, przemysł chemiczny, odlewnie metali, zakłady produkcji tworzyw sztucznych, przemysł spożywczy, kompostownie	10^5-10^6	50-1000
duża	przemysł celulozowy i celulozowo-papierniczy, przemysł drzewny, zakłady przetwórstwa rybnego	10^7-10^9	1000-5000

2.2.2 Rodzaje zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego

Zanieczyszczenie powietrza atmosferycznego spowodowane jest obecnością w środowisku stałych, ciekłych i gazowych substancji chemicznych będących produktami procesów biochemicznych, zachodzących w przyrodzie samorzutnie, jak i procesów związanych z działalnością człowieka.

Obecność w powietrzu zanieczyszczeń należących do różnych grup związków chemicznych, zarówno pochodzenia naturalnego, jak i antropogenicznego, może mieć negatywny wpływ na zdrowie i komfort życia człowieka. Jedną z grup zanieczyszczeń emitowanych do środowiska są zapachowe związki chemiczne – odoranty. Ich obecność w powietrzu powoduje podrażnienie sensoryczne i jest przyczyną licznych skarg ludności na uciążliwość zapachową. Największa uciążliwość zapachowa występuje na obszarach zlokalizowanych w pobliżu terenów bagiennych i wulkanicznych, a także na obszarach sąsiadujących z obiektami przemysłowymi.

Rodzaj emitora warunkuje skład i ilość zanieczyszczeń uwalnianych do środowiska oraz zasięg oddziaływania źródła. Biorąc pod uwagę skład zanieczyszczeń emitowanych do atmosfery w zależności od rodzaju emitora, można stwierdzić, że jest on bardziej jednorodny w przypadku źródeł punktowych w porównaniu z innymi typami źródeł emisji antropogenicznej [66]. Na obszarach przyległych do punktowych źródeł emisji zanieczyszczeń występuje największa uciążliwość zapachowa spośród wszystkich wymienionych źródeł emisji zanieczyszczeń.

Wśród zapachowych związków chemicznych należy wymienić między innymi takie grupy związków chemicznych jak: tlenki azotu, tlenki siarki i lotne związki organiczne. Tlenek azotu jest produktem utleniania azotu cząsteczkowego obecnego w powietrzu oraz azotu występującego w organicznych związkach chemicznych, takich jak węgiel czy ropa naftowa [67-68]. Tlenek azotu jest substratem reakcji tworzenia ditlenku azotu, silnie toksycznego gazu o ostrym zapachu przypominającym zapach gazowego chloru [69-70].

Tlenek siarki jest produktem utleniania siarki zawartej w paliwach kopalnych stosowanych w różnych procesach przemysłowych, w których substratem są organiczne i nieorganiczne związki siarki [71]. Związki siarki emitowane do atmosfery to przede wszystkim: SO_2 , SO_3 , SO_3^- , SO_4^{2-} , H_2SO_4 [72]. Największy procentowy udział w całkowitej emisji związków siarki do atmosfery ma ditlenek siarki [73-74]. Z powodu nadmiernego stosowania węgla jako paliwa grzewczego zarówno budynków mieszkalnych, instytucjonalnych, jak i przemysłowych emisja ditlenku siarki wciąż wzrasta. Jednakże liczne Państwa, w tym kraje Unii Europejskiej, opracowują kolejne przepisy prawne dotyczące ograniczenia emisji tlenków siarki do atmosfery.

Lotne związki organiczne (LZO) to związki chemiczne powstałe w wyniku procesów zachodzących w środowisku samorzutnie bądź w wyniku działalności człowieka, charakteryzujące się wysoką reaktywnością. Zgodnie z definicją przedstawioną przez



ekspertów Światowej Organizacji Zdrowia, lotnymi związkami organicznymi nazywane są te związki organiczne, których temperatura wrzenia mieści się w zakresie od 50 - 100 °C do 240 - 260 °C [75]. Lotne związki organiczne charakteryzują się często dużą toksycznością i mogą stanowić zagrożenie dla zdrowia ludzi i dla środowiska.

Emisja związków organicznych do atmosfery jest najczęściej spowodowana działalnością człowieka. Antropogeniczne związki organiczne są głównie produktami spalania paliw kopalnych w procesach przemysłowych [76]. Część związków organicznych jest uwalniania do atmosfery w postaci oparów pochodzących m.in. z procesów wytopienia metali [77]. Obecność związków organicznych w powietrzu atmosferycznym jest związana z działalnością obiektów przemysłowych, rolnych i komunalnych [3,5,7,78-79]. LZO są obecne przede wszystkim w fazie gazowej, natomiast średnio- i trudnolotne związki organiczne występują głównie w fazie skondensowanej.

Innym zanieczyszczeniem powietrza atmosferycznego są aerozole. Są to cząstki stałe lub krople cieczy zawieszone w atmosferze. Ich obecność powoduje rozpraszanie lub pochłanianie promieniowania słonecznego i może powodować szkody dla zdrowia fizycznego i psychicznego oraz dla środowiska [80-82]. Jednym z przykładów aerozoli są, wspomniane wcześniej, średnio- i trudnolotne związki organiczne występujące w fazie skondensowanej [83-84].

2.2.3 Charakterystyka emisji odorów z terenów składowisk odpadów komunalnych

Składowisko odpadów komunalnych jest skomplikowaną siecią powiązanych ze sobą układów technologicznych, gdzie na każdym etapie panują inne warunki procesowe. Jednocześnie każde składowisko odpadów komunalnych charakteryzuje się innym rodzajem i składem doprowadzanych odpadów. W konsekwencji na każdym etapie procesu składowania odpadów komunalnych mogą być generowane innego rodzaju zanieczyszczenia powietrza. Wszelkiego rodzaju wody odciekowe, gaz składowiskowy, a przede wszystkim odpady ulegające procesom biodegradacji mogą być prekursorami powstawania odorantów, czyli związków chemicznych generujących nieprzyjemne wrażenie zapachowe w powietrzu atmosferycznym.

Odory uwalniane ze składowisk odpadów komunalnych powstają podczas procesów biologicznego rozkładu odpadów przeprowadzanych w warunkach tlenowych



lub beztlenowych [85]. Ilość oraz skład substancji odorowych zależy od wielu czynników, między innymi od:

- rodzaju składowanych odpadów komunalnych,
- zawartości wilgoci w odpadach,
- temperatury panującej na składowisku odpadów komunalnych i
- ilości tlenu na składowisku odpadów komunalnych [86].

Pierwszym etapem biologicznego rozkładu odpadów komunalnych jest rozkład w warunkach tlenowych. W wyniku reakcji materii organicznej z tlenem powstają między innymi dwutlenek węgla i woda a występujący w otoczeniu tlen ulega wyczerpaniu. Wówczas rozpoczyna się kolejny etap biologicznego rozkładu odpadów, przeprowadzany w warunkach beztlenowych. Odpady organiczne, zbudowane z białek, węglowodanów i lipidów, ulegają hydrolizie do monomerów, takich jak aminokwasy, cukry i wysokocząsteczkowe kwasy tłuszczowe. Produktami reakcji rozkładu aminokwasów są: kwas octowy (produkt główny) i kwasy tłuszczowe, takie jak kwas propionowy i kwas masłowy (produkty uboczne). Wysokocząsteczkowe kwasy tłuszczowe ulegają rozkładowi do produktów pośrednich i wodoru. W wyniku rozkładu kwasu octowego powstaje dwutlenek węgla. Metan jest produktem reakcji dwutlenku węgla i wodoru [85].

Metan i ditlenek węgla są głównymi składnikami gazu składowiskowego stanowiącego zagrożenie zarówno dla ludzi, jak i dla środowiska [86-87]. Lotne związki organiczne stanowią mniej niż 1 % objętościowy tej mieszaniny, jednakże są to najczęściej związki wywołujące nieprzyjemne wrażenie zapachowe w powietrzu atmosferycznym [88]. Aldehydy, ketony, alkohole i lotne kwasy tłuszczowe powstają na skutek rozkładu węglowodanów. Siarkowodór jest produktem beztlenowego rozkładu białek zawierających siarkę. Amoniak generowany jest podczas rozkładu tłuszczu i białek. Procesy gnilne ryb, rozkład odpadów mięsnych oraz ostre przyprawy są przyczyną emisji trimetyloaminy, etyloaminy i amin indolowych do atmosfery. Disiarczek węgla i merkaptany powstają na skutek procesów gnilnych warzyw. Kwas octowy i mrówkowy są produktami rozkładu słodczy i owoców [3,89]. W Tabeli 2 przedstawiono podstawowe informacje o związkach zapachowych emitowanych z terenów składowisk odpadów komunalnych.

Tabela 2 Podstawowe informacje o związkach zapachowych emitowanych z terenów składowisk odpadów komunalnych

Związek chemiczny	Średnie stężenie [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] ^[90]	Dolna granica progu węchowej wyczuwalności zapachu [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] ^[91-92]	Górna granica progu węchowej wyczuwalności zapachu [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] ^[91-92]	Rodzaj zapachu ^[91]
siarkowodór	514,52	0,7	14	zapach nieświeżych jaj
amoniak	3960,00	26,6	39600	ostry, drażniący
benzen	3,82	4500	270000	słodki, zapach rozpuszczalnika
toluen	60,04	8025	150000	zapach gumy, zapach naftaliny
etylobenzen	23,30	8700	870000	aromatyczny, słodki
ksylen	0,06-0,58	348	174000	słodki
siarczek dimetylu	18,52	2,5	50,8	zapach nieświeżej kapusty
disiarczek dimetylu	0,04	0,1	346,5	zapach nieświeżej kapusty
disiarczek węgla	0,66	24,3	23100	nieprzyjemny, słodki
kwas metanowy	2,78	45,0	37800	ostry
kwas etanowy	2,22	2500	250000	kwaśny, zapach octu
kwas propanowy	0,30	84,0	60000	kwaśny
kwas butanowy	0,18	1,0	9000	kwaśny, zapach potu
kwas pentanowy	0,1	2,6	2,6	—
merkaptan metylu	5,30	0,04	82	zapach siarki
merkaptan etylu	0,48	0,032	92	zapach czosnku

Tabela 2 c. d.

ester butylowy kwasu octowego	0,08	9,0	90000	przyjemny, słodki
propanal	0,38	22,5	402,9	ostry, nieprzyjemny
prop-2-enal	0,32	52,5	37500	słodki, zapach spalenizny
akrylonitryl	0,78	8100	78750	nieprzyjemny, duszący
pirydyna	0,38	9	15000	nieprzyjemny, zapach spalenizny

Odpady deponowane na składowisku odpadów komunalnych mogą być mieszaniną wszystkich wyżej wymienionych pozostałości. Przy dużym udziale odpadów pochodzących z przemysłu spożywczego, chemicznego czy kosmetycznego, mogą one zawierać różne grupy związków chemicznych będącymi prekursorami powstawania nieprzyjemnych zapachów. Z tego też powodu badania próbek powietrza atmosferycznego okazują się często bardzo skomplikowane, szczególnie jeśli w skład mieszaniny odorowej wchodzi różnorodność grup odorantów [54].

2.3 Próg węchowej wyczuwalności zapachu a zapachowy współczynnik bezpieczeństwa

Ze względu na dużą wrażliwość na obecność związków chemicznych wywołujących uciążliwość zapachową w powietrzu, zmysł węchu może pełnić funkcję informacyjno-ostrzegawczą o przekroczeniu progu węchowej wyczuwalności związku chemicznego. Próg węchowej wyczuwalności zapachu określany jest jako stężenie zapachowe, przy którym zapach jest wyczuwalny przez 50 % grupy osób reprezentatywnej dla badanej populacji [27]. W odniesieniu do związków toksycznych pożądane są niskie progi węchowej wyczuwalności zapachu, które jednocześnie są przyczyną pojawienia się u ludzi objawów psychosomatycznych, takich jak: nudności, bóle głowy, trudności z koncentracją, trudności z oddychaniem [93].

Aby osiągnąć węchowy próg wyczuwalności zapachu niezbędne jest wprowadzenie odpowiedniej ilości odoranta do jednego metra sześciennego powietrza. Jednostką pomiarową jest europejska jednostka zapachowa [$1 \text{ ou}_E/\text{m}^3$].

Wrażliwość zmysłu węchu na zapachy obecne w środowisku wzrasta wraz ze wzrostem wartości parametru zapachowego współczynnika bezpieczeństwa. Współczynnik ten wyrażony jest jako iloraz największego dopuszczalnego stężenia związku chemicznego i stężenia odpowiadającego progowi węchowej wyczuwalności zapachu. Zapachowy współczynnik bezpieczeństwa jest podstawą klasyfikacji zapachowych związków chemicznych, będących jedną z grup zanieczyszczeń powietrza [65]. W Tabeli 3 zestawiono podstawowe informacje o klasyfikacji zanieczyszczeń powietrza, opracowanej według teorii Amoore'a.

Wśród związków chemicznych zaliczanych do klasy A można wyróżnić związki chemiczne, w przypadku których iloraz największego dopuszczalnego stężenia związku chemicznego i stężenia odpowiadającego progowi węchowej wyczuwalności zapachu jest równy co najmniej 550 (*m*-krezol, kumen, etanotiol, metakrylan metylowy, propylen, siarkowodór). Wrażenie sensoryczne wywołane na skutek obecności związków chemicznych z klasy A w powietrzu atmosferycznym jest odbierane przez 90 % badanej populacji. Do klasy bezpieczeństwa B włączono takie związki chemiczne, których obecność powoduje odczuwanie zapachu u 50 % badanej populacji. Są to związki chemiczne takie jak: aceton, butanol, disiarczek węgla, eter dietylowy, fluorowodór. Trzecia klasa bezpieczeństwa (klasa C) to związki chemiczne charakteryzujące się wartością współczynnika bezpieczeństwa od 1 do 26 i wywołujące wrażenie sensoryczne u co najmniej 11 % badanej populacji (alkohol metylowy, alkohol etylowy, amoniak, chlorowodór, chlor, cyjanowodór). Wśród związków chemicznych należących do klasy D wyróżnić należy związki takie jak: benzen, acetylen, fosforowodór. Do klasy E należą związki chemiczne, których wartość współczynnika bezpieczeństwa jest mniejsza niż 0,18 a zapach wyczuwany jest przez co najwyżej 10 % badanej populacji (chlorek winylu, chloroform, tetrachlorek węgla, akrylonitryl) [65].

Przedstawiona w Tabeli 3 klasyfikacja zanieczyszczeń powietrza może znajdować zastosowanie w analizie zanieczyszczeń powietrza. Należy jednak pamiętać, iż wrażenie sensoryczne może być również odbierane przez człowieka w przypadku nie przekroczenia progu wyczuwalności przez żaden ze związków chemicznych wchodzących w skład mieszaniny odorowej. Podobna sytuacja może mieć miejsce wówczas, gdy zapach związku chemicznego nie jest wyczuwalny pomimo przekroczenia progu węchowej wyczuwalności. W konsekwencji podczas stosowania



klas bezpieczeństwa związków zapachowych w praktyce należy zachować dużą ostrożność [94].

Tabela 3 Kryteria zaliczania zanieczyszczeń powietrza do klas bezpieczeństwa [65]

Symbol klasy bezpieczeństwa	Zapachowy współczynnik bezpieczeństwa	Udział osób wyczuwających zapach w warunkach najwyższego dopuszczalnego stężenia związku chemicznego	Związki chemiczne
A	> 550	> 90 %	<i>m</i> -krezol, kumen, etanotiol, metakrylan metylowy, morfolina, octan <i>n</i> -amyłowy, octan <i>sec</i> -amyłowy, octan izoamyłowy, propylen, siarkowodór, trimetyloamina
B	26 ÷ 550	50 ÷ 90 %	aceton, butanol, disiarczek węgla, eter dietylowy, fluorowodór
C	1 ÷ 26	< 50 %	alkohol metylowy, alkohol etylowy, amoniak, chlorowodór, chlor, cyjanowodór
D	0,18 ÷ 1,0	10 ÷ 50 %	benzen, acetylen, fosforowodór
E	< 0,18	< 10 %	chlerek winylu, chloroform, akrylonitryl

2.4 Metody sensoryczne stosowane do oceny uciążliwości zapachowej powietrza atmosferycznego

2.4.1 Definicja

Analiza sensoryczna to opracowanie i wykorzystanie różnych narzędzi do pomiaru i oceny cech jakościowych badanej próbki za pomocą jednego lub kilku zmysłów przy zachowaniu odpowiednich warunków oraz wymagań dotyczących przeprowadzających ją osób i użyciu metod odpowiednich do postawionego zadania [95]. Definicja ta jest zaaprobowana między innymi przez specjalistów z amerykańskiego Instytutu Technologii Żywności (IFT) oraz Amerykańskiego

Stowarzyszenia Testowania Materiałów (ASTM). Zmysły człowieka umożliwiają odbieranie informacji ze środowiska zewnętrznego oraz z wnętrza ludzkiego organizmu. Narządy węchu i smaku mogą być postrzegane jako zmysły chemiczne, ponieważ oddziaływanie związków chemicznych z chemoreceptorami jest pierwszym etapem w procesie odbierania bodźców zapachowych przez zmysły człowieka [37,96].

2.4.2 Zmysł węchu

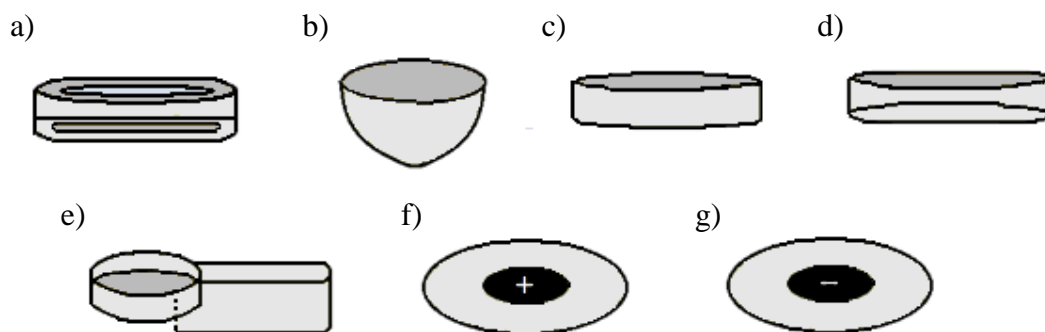
Zmysły człowieka stanowią ważne źródło informacji nieustannie docierających do mózgu zarówno ze środowiska zewnętrznego, jak i z wnętrza ludzkiego organizmu. Największe ilości informacji odbierane są przez organizm człowieka za pomocą narządu zmysłu wzroku i smaku. Mimo to nie mniej istotną rolę w tym zakresie odgrywają zmysły chemiczne, a mianowicie: zmysł węchu i smaku. W przeciwieństwie do zmysłu smaku, wzroku i słuchu, zasada działania węchu długo pozostawała nieznana.

W 1952 roku sformułowano pierwszą teorię funkcjonowania zmysłu węchu, nazywaną również „teorią stereochemiczną”. Brytyjski biochemik J.E. Amoore odkrył zależność pomiędzy strukturą chemiczną cząsteczek a wywoływanym przez nie wrażeniem zapachowym. Według tej teorii wyróżnia się 7 podstawowych typów zapachów, a mianowicie:

- miętowy,
- kamforowy,
- piżmowy,
- eterowy,
- kwiatowy,
- ostry,
- gnilny [97].

Wrażenie zapachowe odczuwane przez organizm człowieka uzależnione jest od dopasowania kształtu cząsteczki zapachowej do receptora zapachu, zgodnie z modelem klucza i zamka. Na Rysunku 4 przedstawiono podstawowe rodzaje struktur zapachowych związków chemicznych wyróżnionych zgodnie z teorią J. E. Amoore'a.





Rysunek 4 Kształty cząsteczek odpowiadające podstawowym zapachom według teorii Amoore'a; zapach: a) miętowy, b) kamforowy, c) piżmowy, d) eterowy, e) kwiatowy, f) ostry, g) gnilny.

W 1967 roku J. W. Moncrieff udowodnił, że hipoteza Amoore'a nie znajduje zastosowania w każdym przypadku. Według Moncrieff'a, masa związku wywołującego wrażenie zapachowe odbierane przez węch człowieka nie powinna przekraczać 300 Da [98].

Drugą teorię funkcjonowania zmysłu węchu, nazywaną również „teorią wibracyjną”, sformułowano w 1961 roku. R. H. Wright zauważył, że wrażenia zapachowe odczuwane przez człowieka w wyniku oddziaływania związków chemicznych z receptorami węchu są zależne od charakterystycznych częstotliwości wibracyjnych tych substancji. Receptory węchowe są wrażliwe na drgania molekularne spowodowane obecnością różnego rodzaju grup funkcyjnych w związkach chemicznych [99]. Hipotezę Wright'a rozwinął L. Turin, który wyjaśnił brak powiązania charakterystycznego zapachu wywołwanego obecnością danego związku chemicznego z kształtem cząsteczek zapachowych. Naukowiec przedstawił szczegółowy biologiczny mechanizm przekazywania drgań molekularnych i udowodnił słuszność „teorii wibracyjnej” poprzez badania zapachu dla enancjomeru karwonu [100-101].

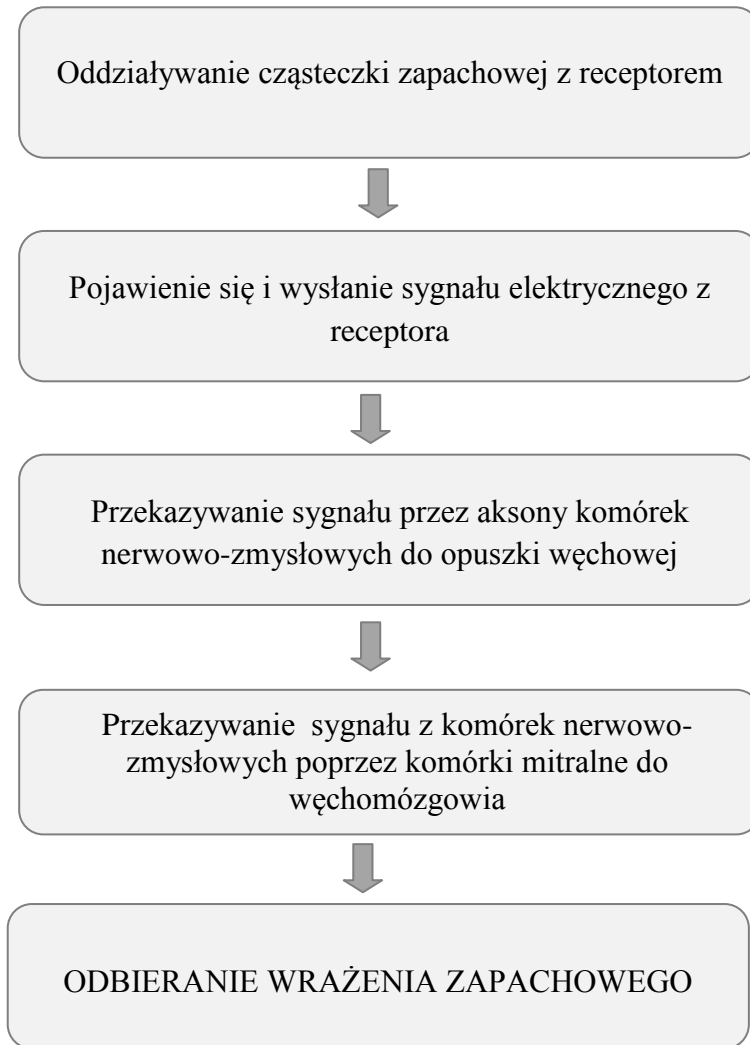
W 1968 roku sformułowano „teorię piezo”. Według B. Rosenberga, nośniki prądu powstające w śluzie nosa w wyniku reakcji pomiędzy substancją zapachową a witaminą A, znajdującą się w pigmentach komórek węchowych, powodują przepływ prądu pobudzający neurony węchowe. Natężenie prądu zależy od ilości nośników prądu [102]. Wyniki badań przeprowadzonych z wykorzystaniem technik inżynierii genetycznej przez amerykańskich lekarzy R. Axela i L. B. Buck przyczyniły się do wyjaśnienia sposobu rozpoznawania zapachów i zapamiętania ich przez mózg człowieka. Naukowcy

udowodnili, że każdy receptor węchowy, znajdujący się w nabłonku węchowym błony śluzowej nosa, rozpoznaje wiele substancji zapachowych [15]. Nabłonek węchowy zbudowany jest z trzech rodzajów komórek, a mianowicie komórek:

- nerwowo-zmysłowych węchowych,
- podstawnych,
- podporowych.

Komórka nerwowo-zmysłowa jest komórką dwubiegunową. Z jednej strony jest on wyposażona w dendryt, czyli wypustkę zbudowaną z pęcherzyka z włoskami węchowymi, skierowaną w kierunku nawierzchni nabłonka węchowego. Z drugiej strony jest ona zbudowana z aksonu prowadzącego impuls od ciała komórek do mózgu. Komórki nerwowo-zmysłowe przewodzą impulsy nerwowe i pełnią jednocześnie funkcję chemoreceptorów. Są to jedyne komórki nerwowe w organizmie człowieka, które umożliwiają bezpośrednie odbieranie informacji ze środowiska zewnętrznego [95]. Komórki podporowe i podstawne stanowią utwierdzenie dla komórek receptorowych. Ponadto, komórki podporowe pełnią funkcję izolacji oddzielającej pojedyncze komórki receptorowe, a z komórek podstawnych mogą powstawać nowe komórki receptorowe [37].

W opuszcze węchowej następuje połączenie aksonów komórek receptorowych z komórkami mitralnymi, co prowadzi do powstania kłębuszka węchowego. Komórki mitralne są drugim rodzajem neuronów na tzw. drodze węchowej. Następnie komórki te łączą się z trzecimi neuronami czuciowymi, znajdującymi się w strukturach węchomózgowia. Węchomózgowie jest miejscem, w którym następuje przetwarzanie zebranych informacji. Wynikiem tego procesu jest odbiór wrażeń zapachowych przez człowieka [103]. Drogi przekazywania i przemiany informacji chemicznej do postaci wrażenia zapachowego przedstawiono schematycznie na Rysunku 5. W 2004 roku R. Axel i B. Buck otrzymali za swoje osiągnięcia Nagrodę Nobla w dziedzinie medycyny, a wyniki ich badań stały się podstawą teorii funkcjonowania zmysłu węchu.



Rysunek 5 Schematyczne przedstawienie przebiegu procesu odbierania wrażeń zapachowych przez zmysł węchu człowieka

2.4.3 Skale pomiarowe

Analiza sensoryczna jest jednym z instrumentów służących do pomiaru rejestracji bodźców ze środowiska przez organizm człowieka. Ponieważ ludzki zmysł węchu jest stosowany jako instrument pomiarowy, konieczne jest poznanie głównych zasad pomiaru sensorycznego. Subiektywne skale pomiarowe są stosowane do określenia rodzaju analizy statystycznej na podstawie uzyskanych wyników. Odpowiednia skala powinna być zbiorem obserwacji i interakcji zachodzących między nimi, a jej zastosowanie powinno umożliwić przekształcenie obserwacji w dane liczbowe [104].

Skale pomiarowe można klasyfikować ze względu na rodzaj metody pomiarowej, tj. poziom matematyczny, na którym wykonywane są pomiary, a mianowicie na skalę:



- nominalną,
- interwałową,
- porządkową,
- ilorazową [105].

Najczęściej stosowaną skalą jest skala nominalna. Pomiar polega na klasyfikacji uzyskanych danych pomiarowych na podstawie parametru obecności lub braku obecności różnych typów objawów. Rzadziej stosowanymi skalami są skale interwałowe, porządkowe i ilorazowe. Zastosowanie skali interwałowej umożliwia ocenę uzyskanych od oceniających odpowiedzi na podstawie stałej odległości w stosunku do punktu zerowego. W przypadku zastosowania skali ilorazowej odpowiedzi są oceniane na podstawie stałych stosunków i bezwzględnego punktu zerowego. Operacje stosowane w każdej ze skal pomiarowych przedstawiono w Tabeli 4.

Tabela 4 Możliwe relacje stosowane w każdej ze skal pomiarowych.

Typ skali	Możliwe operacje
Nominalna	Równość
Interwałowa	Równość, porządek, odległość
Porządkowa	Równość, porządek
Ilorazowa	Równość, porządek, odległość, iloraz

W celu skalowania stopnia postrzeganej jakości powietrza wykorzystuje się skalę interwałową lub ilorazową. W przypadku zastosowania skali interwałowej należy dodawać lub odejmować uzyskane wyniki. W przypadku zastosowania skali ilorazowej należy dodawać, odejmować, mnożyć lub dzielić uzyskane wyniki. W zależności od rodzaju stosowanego przyrządu pomiarowego uzyskuje się różną powtarzalność i odtwarzalność wyników. Powtarzalność i odtwarzalność odpowiedzi uzyskanych od osób starszych jest mniejsza niż powtarzalność i odtwarzalność odpowiedzi uzyskanych od osób młodszych. Jest to spowodowane zmęczeniem sensorycznym i utratą zdolności do rozróżniania bodźców zapachowych [106].



2.4.4 Metody pomiarowe

Metody analizy sensorycznej są metodami wykorzystywanymi do przeprowadzania badań związanych z identyfikacją związków pobudzających system węchowy człowieka i powodujących odczuwanie zapachu. Z ich wykorzystaniem możliwe jest uzyskanie informacji o cechach badanej próbki oraz przeprowadzenie oceny stopnia zanieczyszczenia środowiska substancjami zapachowymi.

Znane i stosowane w praktykach metody analizy sensorycznej można sklasyfikować na cztery podstawowe grupy, a mianowicie:

- różnicowe,
- skalowania,
- analizy opisowej,
- oznaczania progów.

Na Rysunku 6 przedstawiono informacje o klasyfikacji metod pomiarowych stosowanych w analizie sensorycznej.

Metody różnicowe

Zastosowanie metod różnicowych polega na przeprowadzeniu oceny jakościowej badanych próbek zawierających substancje zapachowe wywołujące wrażenie zapachowe u człowieka. Celem zastosowania metod różnicowych jest przeprowadzenie oceny intensywności zapachu próbek powietrza przez zespół osób oceniających, mający do tego celu odpowiednie kwalifikacje. Metody różnicowe można sklasyfikować ze względu na rodzaj metody. Wyróżnia się następujące metody różnicowe, a mianowicie metodę:

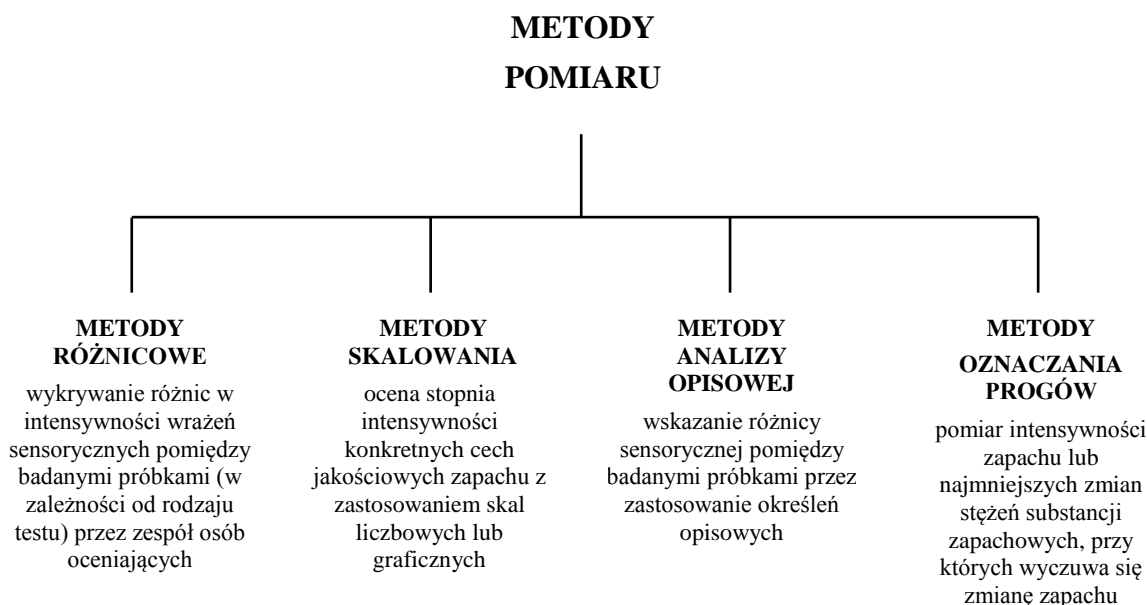
- parzystą [107],
- trójkątową [108],
- duo-trio [109],
- „dwóch z pięciu” [110],
- „A – nie A” [111].

Informacje charakterystyczne dla metod różnicowych zestawiono w Tabeli 5.

Testy parzyste, trójkątowe i duo-trio są najprostszymi i jednocześnie najczęściej stosowanymi metodami badania różnic sensorycznych. Testy, w których porównuje się



badaną próbkę z próbką odniesienia nazywa się metodami wymuszonego wyboru. Zespół oceniający powinien składać się z odpowiedniej liczby ekspertów posiadających wiedzę i doświadczenie z dziedziny analizy sensorycznej lub z odpowiedniej liczby osób oceniających nie będących ekspertami w tej dziedzinie [112].



Rysunek 6 Techniki pomiarowe wykorzystywane w analizie sensorycznej.

W przypadku jednoczesnego badania dwóch próbek z wykorzystaniem metody parzystej, próbki poddawane są ocenie przez osoby oceniające w tych samych warunkach pomiarowych. Kolejność przeprowadzania oceny próbek dla każdej z par określona jest w karcie ocen. Oceniający jest zobowiązany do wskazania próbki, która charakteryzuje się większą intensywnością badanej cechy sensorycznej. Po przeprowadzeniu badań doświadczalnych ustalony zostaje poziom istotności statystycznej dla każdej próbki, wykorzystując porównanie wyniku otrzymanego dla wartości oczekiwanej z metodą testu jednostronnego lub dwustronnego [107,113].

W przypadku zastosowania metody trójkątowej, zespół osób oceniających ocenia zestaw trzech próbek w jednoczesny sposób lub w wytypowanej kolejności. Pierwsze dwie próbki charakteryzują się identyczną wartością analizowanej cechy sensorycznej przy założonym poziomie istotności, a trzecia próbka różni się w sposób statystycznie istotny od dwóch pozostałych. W przypadku jednoczesnej oceny próbek, ich analizę wykonuje się w tych samych warunkach pomiarowych. Oceniający jest zobowiązany do

wskazania próbki charakteryzującej się różną wartością badanej cechy sensorycznej w porównaniu z dwiema pozostałymi próbkami. Metoda parzysta i trójkątowa są metodami wymuszonego wyboru. W przypadku nie wyczuwania różnicy sensorycznej między badanymi próbkami, oceniający jest zobowiązany do wskazania próbki charakteryzującej się większą intensywnością badanej cechy sensorycznej. Próbka ta zostaje wybierana w sposób losowy, co musi być udokumentowane w karcie ocen [114]. W przypadku metody duo-trio, jedna z trzech próbek jest oznaczana jako próbka odniesienia i oceniana jako pierwsza [109]. Następnym etapem badań w przypadku zastosowania tej metody jest wykonanie analiz dla dwóch pozostałych próbek. Próbka charakteryzująca się wysokim podobieństwem badanej cechy sensorycznej w porównaniu do próbki odniesienia zostaje wytypowana do dalszych badań [115]. W metodzie „dwóch z pięciu” zadaniem osoby oceniającej jest klasyfikacja próbek pod względem ich rodzaju. Metoda ta może być zastosowana dla małej liczby osób oceniających. Kolejność ocenianych próbek dla tej metody jest losowa [110]. W przypadku stosowania metody „A” – nie A” zestaw badanych próbek jest złożony z próbek oznaczonych jako „A” oraz z próbek różniących się pod względem wybranej cechy sensorycznej od próbek „A” [111]. Zostają one oznaczone jako próbki typu „nie A”. Zadaniem osób oceniających jest wskazanie próbek oznaczonych jako „A”. Podczas wykonywania serii pomiarów wymagane jest uwzględnienie odpowiednich przerw czasowych pomiędzy kolejnymi ocenami próbek [116-117].

Metody skalowania

Metody skalowania wykorzystuje się do oceny kolejności lub wielkości różnic sensorycznych bądź kategorii, do których można przyporządkować badane próbki. Wyróżnia się następujące metody skalowania, a mianowicie metodę:

- szeregowania [110,118-119],
- klasyfikacji [110],
- oszacowania [118],
- stopniowania [110],
- punktowania [110].

Celem stosowania metod skalowania jest klasyfikacja badanych próbek według stopnia intensywności konkretnych cech jakościowych zapachu z zastosowaniem skal liczbowych lub graficznych [118]. Liczba badanych próbek oraz liczba osób

oceniających zależy od rodzaju stosowanej metody skalowania. Metody te stosowane są jako testy wstępne do planowania dokładniejszej oceny próbek oraz jako testy konsumenckie do określenia kolejności wyboru próbek. Zastosowanie metod skalowania umożliwia przeprowadzenie oceny badanej cechy, określenie ważkości danej cechy, a także przeprowadzenie oceny wad badanego produktu [110]. Informacje charakterystyczne dla tych metod zestawiono w Tabeli 5.

Metody analizy opisowej

Jednymi z najbardziej kompleksowych i najbardziej rozwijających się metod analizy sensorycznej są metody analizy opisowej. Zastosowanie tych metod umożliwia przeprowadzenie oceny cech sensorycznych badanych próbek za pomocą określeń opisowych [120]. Najczęściej stosowaną metodą analizy opisowej jest metoda ilościowej analizy opisowej (*Quantitative Descriptive Analysis - QDA*). Celem stosowania tej metody jest utworzenie listy wyrażen opisowych wykorzystywanych do określania wrażeń sensorycznych badanych próbek. Oceny badanych próbek można dokonać pojedynczo lub jednocześnie. Zaleca się wykonanie co najmniej dwóch powtórzeń dla każdej badanej próbki podczas przeprowadzania analizy [121]. Podstawowe informacje opisujące wyżej wymienione metody zestawiono w Tabeli 5.

Metody oznaczania progów

Metody oznaczania progów można sklasyfikować na dwie podstawowe grupy, a mianowicie metodę:

- oznaczania progów różnicy,
- oznaczania progów wyczuwalności lub rozpoznawalności.

W przypadku metody oznaczania progów różnicy zadaniem zespołu osób oceniających jest wskazanie próbek charakteryzujących się najmniejszymi zmianami stężeń odorantów powodujących wyczuwalne różnice w intensywności zapachu próbek. Celem stosowania metod oznaczania progów wyczuwalności lub progów rozpoznawalności jest wskazanie próbek, przy których zapach staje się wyczuwalny lub różni się intensywnością od zapachu pozostałych próbek [94]. Informacje dotyczące charakterystyki tych metod zestawiono w Tabeli 5.



Tabela 5 Charakterystyka metod analizy sensorycznej.

Metoda	Opis	Liczba osób	Liczba próbek
<i>Różnicowa</i>			
Parzysta	polega na ocenie cech sensorycznych próbek zestawionych w parach w celu porównania badanych próbek oraz wskazania różnicy sensorycznej między nimi ^[107]	minimum 7 ekspertów, minimum 20 wybranych oceniających ^[107]	2 ^[107]
Trójkątowa	polega na ocenie cech sensorycznych trzech próbek oznaczonych odpowiednim kodem, z których dwie charakteryzują się identyczną a trzecia odmienną wartością cechy sensorycznej i wskazaniu tych próbek ^[108]	minimum 6 ekspertów, minimum 15 wybranych oceniających ^[108]	3 ^[108]
Duo-trio	polega na ocenie cech sensorycznych dwóch próbek badanych i próbki odniesienia i wskazaniu próbki charakteryzującej się identyczną cechą sensoryczną jak próbka odniesienia ^[109]	minimum 20 wybranych oceniających ^[109]	3 ^[109]
“dwóch z pięciu”	polega na ocenie cech sensorycznych pięciu próbek oznaczonych odpowiednim kodem, z których dwie należą do jednego, a trzy do drugiego rodzaju i pogrupowaniu badanych próbek ze względu na ich rodzaj ^[110]	minimum 10 wybranych oceniających ^[110]	5 ^[110]
“A” – “nie A”	polega na nauczaniu zespołu osób oceniających rozpoznawania próbek z określoną cechą sensoryczną, oznaczonych jako próbki „A” ^[111]	minimum 20 wybranych oceniających ^[111]	n ^[111]
<i>Skalowania</i>			
Szeregowania	polega na ocenie cech sensorycznych zestawu próbek i ich uszeregowaniu pod względem wzrastającej wartości intensywności cechy sensorycznej ^[110,119]	minimum 2 ekspertów, minimum 5 wybranych oceniających ^[110,119]	minimum 3 ^[110,119]
Klasyfikacji	polega na ocenie cech sensorycznych badanych próbek i uszeregowaniu ich pod względem określonych kategorii ^[110]	minimum 3 ekspertów, minimum 3 wybranych oceniających ^[110]	n ^[110]
Oszacowania	polega na ocenie cech sensorycznych zestawu próbek poprzez przypisanie	minimum 1 ekspert,	n ^[119]



Tabela 5 c. d.

	wartości liczbowej próbce odniesienia i uporządkowaniu próbek według skali ilorazowej ^[119]	minimum 5 wybranych oceniających ^[119]	
Stopniowania	Polega na ocenie cech sensorycznych zestawu próbek i uporządkowaniu ich według jednej lub kilku skal liczbowych (proporcji, interwałowej lub porządkowej) przy spełnieniu warunku równocенności przedziałów ^[110]	zależy od wybranej procedury stopniowania ^[110]	n ^[110]
Punktowania	Polega na ocenie cech sensorycznych zestawu próbek i uporządkowaniu ich według skali liczbowej (proporcji, interwałowej lub połączenia obydwóch) lub poprzez przypisanie badanym próbkom not punktowych przez osobę koordynującą zespołem oceniającym ^[110]	minimum 1 ekspert, minimum 5 wybranych oceniających ^[110]	n ^[110]
<i>Analizy opisowej</i>			
Ilościowe profilowanie	polega na ocenie smaku i zapachu zestawu próbek pod względem jakości i uporządkowaniu ich pod względem intensywności według 5-punktowej absolutnej skali kategorii ^[121,125]	minimum 4 ^[121,125]	b.d.
QDA	polega na ocenie cech sensorycznych zestawu próbek poprzez utworzenie listy wyrażen opisowych użytecznych do celu; preferowane jest wykonanie co najmniej dwóch powtórzeń analizy dla każdej badanej próbki ^[120-122]	minimum 8 wybranych oceniających, maksimum 15 wybranych oceniających ^[120-122]	b.d.
Profilowanie tekstury	polega na ocenie tekstury i smaku zestawu próbek pod względem jakości, intensywności i kolejności prezentowanych próbek ^[120-122]	minimum 6 wybranych oceniających, maksimum 10 wybranych oceniających ^[120-122]	b.d.
Metoda profilowania SPECTRUM	polega na ocenie intensywności zestawu próbek i uporządkowaniu ich według 15-punktowej skali absolutnej ^[120-122]	minimum 12 wybranych oceniających, maksimum 15 wybranych oceniających ^[120-122]	b.d.
<i>Oznaczania progów</i>			
Różniczy	polega na ocenie cech sensorycznych próbek i wskazaniu próbek spełniających określone kryterium sensoryczne ^[96]	b.d.	b.d.



Tabela 5 c. d.

Wykrywalności lub rozpoznawalności	polega na ocenie cech sensorycznych próbek i wskazaniu próbek, przy których dana cecha sensoryczna jest wyczuwalna, rozpoznawalna lub charakteryzuje się większą intensywnością od pozostałych próbek oraz próbki, których dana cecha sensoryczna jest zmienna podczas przeprowadzanego badania ^[96]	b.d.	b.d.
------------------------------------	---	------	------

b.d. – brak danych

2.4.5 Olfaktometria

Do oceny właściwości sensorycznych związków chemicznych wykorzystuje się techniki olfaktometryczne. Olfaktometria jest użytecznym narzędziem stosowanym w analizie sensorycznej. Wykorzystanie tej techniki zapewnia możliwość przeprowadzenia pomiarów stężeń odorantów. Narząd węchu jest wykorzystywany jako przyrząd pomiarowy podczas analizy próbek zawierających substancje zapachowe. Na Rysunku 7 przedstawiono schemat obrazujący kamienie milowe w zakresie rozwoju technik olfaktometrycznych.

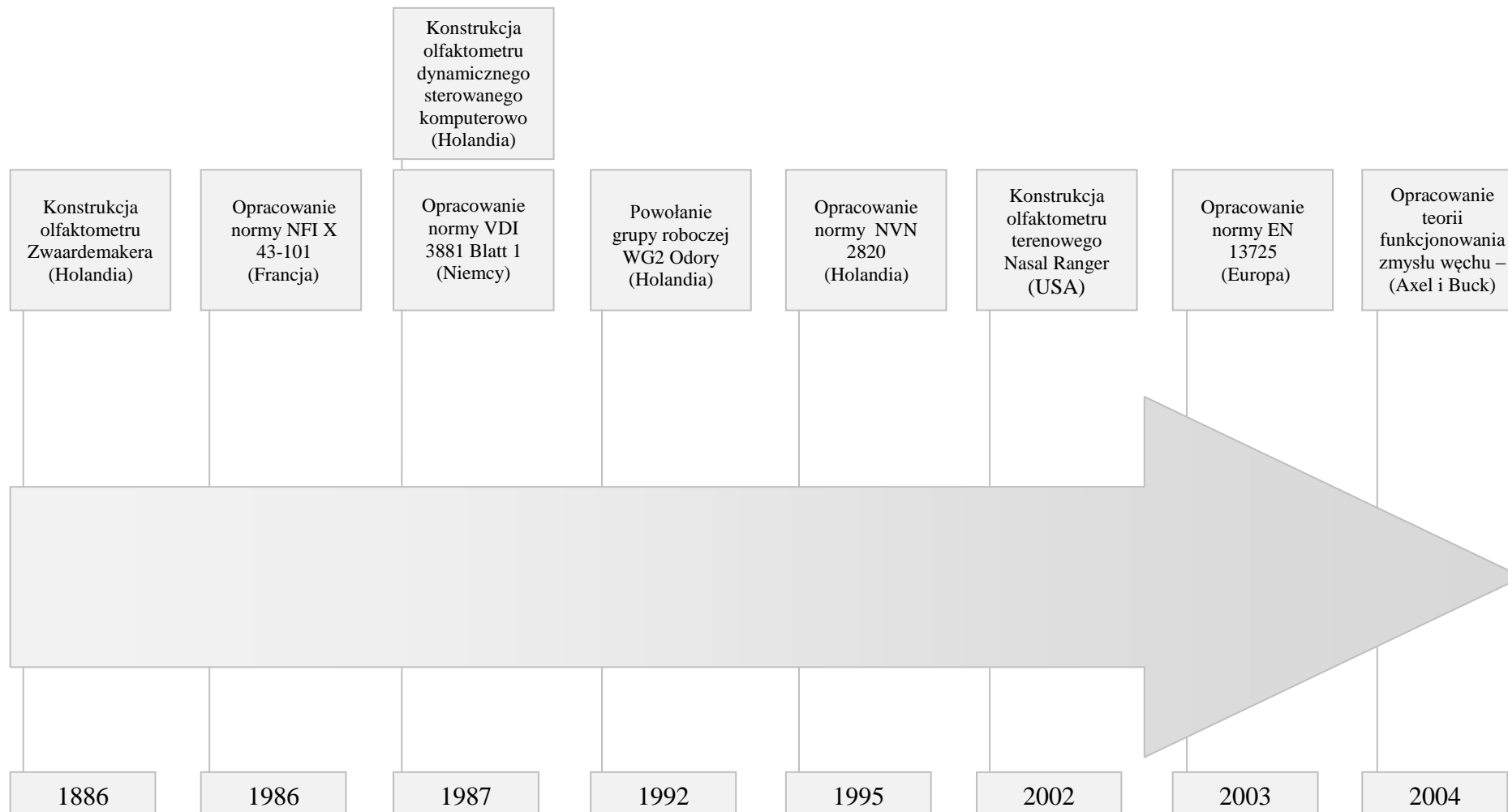
W badaniach olfaktometrycznych bierze udział zespół oceniających, składający się z co najmniej czterech osób, zdolnych do określania zapachów charakterystycznych dla różnych substancji chemicznych. Każdy oceniający jest sprawdzany w celu określenia jego wrażliwości węchowej za pomocą substancji wzorcowej - *n*-butanolu [27,122].

Główną techniką pomiarową wykorzystywaną do oceny emisji odorów jest olfaktometria środowiskowa (nazywana też olfaktometrią inżynierską lub techniczną). Wykorzystanie narzędzi olfaktometrii środowiskowej umożliwia badanie właściwości zapachowych odorantów występujących w powietrzu. Najczęściej do tego celu stosowane są metody rozcieńczeń, które pozwalają określić, w jakim stopniu należy rozcieńczyć badaną próbkę za pomocą czystego powietrza (niecharakteryzującego się żadnym zapachem), aby jej zapach przestał być odczuwalny [123-124]. Oceną intensywności zapachu próbek gazowych zajmują się członkowie zespołu mający odpowiednie kwalifikacje. Wynikiem pomiaru jest stężenie odorantów wyrażone w postaci jednostek zapachowych. Biorąc pod uwagę treść normy EN 13725:2003 można stwierdzić, że jednostka zapachowa jest równoważna stężeniu odoranta bądź mieszaniny odorantów w jednym metrze sześciennym wonnego gazu w warunkach standardowych, odpowiadająca zespołowemu progowi wyczuwalności zapachu [27].

Klasyfikację technik olfaktometrycznych można dokonać ze względu na:

- technikę pomiaru,
- metodę pomiaru progu wyczuwalności,
- sposób rozcieńczenia próbki,
- rodzaj zespołu osób oceniających [94].





Rysunek 7 Kamienie milowe w zakresie rozwoju technika olfaktometrycznych wykorzystywanych do oceny intensywności zapachu próbek

2.4.5.1 Rodzaje technik olfaktometrycznych

Wyróżnia się trzy podstawowe techniki olfaktometryczne, a mianowicie technikę:

- olfaktometrii dynamicznej,
- olfaktometrii statycznej,
- olfaktometrii terenowej.

Wykorzystanie olfaktometrii dynamicznej umożliwia ocenę emisji odorów oraz oszacowanie ich udziału w całkowitej emisji zapachu. Zgodnie z normą EN 13725:2003, europejska jednostka zapachowa definiowana jest jako ilość odoranta lub odorantów, która po odparowaniu w warunkach standardowych do gazu obojętnego o objętości jednego metra sześciennego wywołuje fizjologiczną reakcję członków zespołu oceniającego równoważną reakcji wywołanej przez jednostkę masy europejskiego wzorca zapachu (*European Reference Odour Mass* - EROM), odparowaną w warunkach standardowych do gazu obojętnego o objętości jednego metra sześciennego. Masa europejskiego wzorca zapachu jest wartością odniesienia dla europejskiej jednostki zapachowej, a jednostka EROM odpowiada 123 μg *n*-butanolu [27].

Olfaktometria statyczna (*Triangle Odor Bag Method*) to taka technika, gdy wykorzystuje się przede wszystkim trójkątowe testy psychofizyczne. Polegają one na ocenie trzech bodźców przez osobę przeprowadzającą pomiar i wskazanie, który jest większy od progu wyczuwalności (która próbka różni się od pozostałych). Technikę olfaktometrii statycznej opracowano w roku 1972 w Instytucie Ochrony Środowiska w Tokio. W celu wykonania pomiarów z wykorzystaniem olfaktometrii statycznej należy:

- utworzyć zespół osób oceniających (na podstawie odpowiednich kryteriów),
- pobrać próbki i przetransportować je do laboratorium,
- rozcieńczyć próbki z zastosowaniem bezzapachowego powietrza,
- zaprezentować próbki zespołowi oceniającemu,
- opracować wyniki pomiarów.

Otrzymany wynik wyrażany jest za pomocą indeksu, równoważnego dziesięciokrotnej wartości logarytmu dziesiętnego ze stężenia substancji zapachowej [125].



Techniką sensoryczną stosowaną do identyfikacji punktowych źródeł emisji odorów na obszarach sąsiadujących z emitorów jest olfaktometria terenowa [29-30]. Olfaktometria terenowa może być wykorzystywana jako urządzenie do monitorowania emisji zapachów w czasie rzeczywistym [28]. Technika ta może być stosowana do określania stężeń zapachowych przy niskich poziomach stężeń oraz wówczas, gdy emisja odorów jest zmienna w czasie na skutek niestabilności warunków meteorologicznych. W konsekwencji stężenie odorowe może być mniejsze od wartości progu węchowej wyczuwalności zapachu, mimo że nieprzyjemny zapach jest wyczuwalny przez zespół osób oceniających. Określenie małych stężeń zapachowych jest niemożliwe z wykorzystaniem techniki olfaktometrii statycznej i dynamicznej [27].

Technika olfaktometrii terenowej może być wykorzystywana do:

- monitoringu funkcjonowania źródeł emisji odorów,
- dokumentowania epizodów odorowych i sytuacji zagrożenia,
- porównania kilku rozwiązań funkcjonowania instalacji zlokalizowanych na obszarze źródła emisji odorów,
- monitoringu umożliwiającego uzyskanie zezwolenia na funkcjonowanie instalacji,
- potwierdzenia zgodności z wytycznymi zawartymi w odpowiednich dokumentach prawnych, co umożliwia przedłużenie zezwolenia na funkcjonowanie danej instalacji,
- ustalenia stanu początkowego podczas planowania nowych inwestycji,
- weryfikacji skarg ludności,
- weryfikacji wyników modelowania rozprzestrzeniania się odorów w powietrzu w pobliżu źródła emisji,
- identyfikacji źródeł emisji odorów [96].

Badania sensoryczne z wykorzystaniem olfaktometrii terenowej mogą być prowadzone przez zespół osób oceniających przeszkolonych do tego celu bądź przez zespół osób składający się z mieszkańców terenów sąsiadujących ze źródłem emisji odorów. Zastosowanie takiego rozwiązania umożliwia monitoring emisji odorów w warunkach standardowych i niestandardowych (w momencie występowania epizodów odorowych). Ponadto, możliwa jest również identyfikacja źródeł emisji odorów i warunków meteorologicznych, w których wystąpiła uciążliwość zapachowa [28]. Zastosowania techniki olfaktometrii terenowej daje możliwości zrozumienie zjawiska uciążliwości

zapachowej oraz przyczyn jej powstawania przez lokalną społeczność. Wyniki badań mogą stanowić podstawę do określenia efektywności działań prowadzonych w celu ograniczenia uciążliwości odorowej. Zastosowanie techniki olfaktometrii terenowej umożliwia określenie stężeń zapachowych i częstotliwości występowania epizodów odorowych w pobliżu źródła emisji odorów. W konsekwencji dane pomiarowe uzyskane w wyniku badań olfaktometrycznych mogą wspomagać odpowiednie służby ochrony środowiska w podejmowaniu decyzji niezbędnych w celu ograniczenia emisji odorów [26].

2.4.5.2 Olfaktometry

Urządzeniami służącymi do rozcieńczania strumienia badanego powietrza są olfaktometry. Badaną próbkę powietrza rozcieńcza się za pomocą gazu obojętnego i prezentuje zespołowi oceniającemu. W olfaktometrach statycznych próbka rozcieńczana jest poprzez zmieszanie dwóch znanych objętości gazu: próbki badanej i gazu obojętnego. Na podstawie proporcji użytych objętości gazów oblicza się stopień rozcieńczenia próbki.

W olfaktometrach dynamicznych przez jeden wylot doprowadzany jest kolejno strumień badanego gazu i gazu obojętnego. Możliwość doprowadzenia różnych objętości gazu obojętnego pozwala na uzyskanie odpowiedniego rozcieńczenia badanego gazu do danego zastosowania olfaktometru [27,126]. Do badań w zakresie olfaktometrii dynamicznej wykorzystywane mogą być olfaktometry z serii TO (np. TO8) [127] oraz olfaktometry terenowe: Nasal Ranger i Scentometer [128]. Schemat budowy i zasadę działania olfaktometru terenowego przedstawiono na Rysunku 8.

Olfaktometr terenowy Nasal Ranger to urządzenie wyposażone w dwa wymienne filtry z węglem aktywnym oraz zawór regulacyjny, który umożliwia wybranie jednej z sześciu proporcji między objętością powietrza bezzapachowego i objętością powietrza z odorami. Jednym z elementów olfaktometru jest czujnik, który pozwala mierzyć natężenie przepływu gazu opuszczającego urządzenie [129]. Natężenie przepływu objętościowego powinno być niezależne od poziomu rozcieńczenia próbki i nie mniejsze niż 20 dm³/min. Po około w minutę po rozpoczęciu testu zespół oceniający stopniowo zwiększa objętościowy przepływ powietrza omijając filtry, aż zapach będzie wykrywalny. Olfaktometry z serii TO umożliwiają przeprowadzenie testów typu „tak/nie”. Z ich wykorzystaniem dokonuje się pomiaru wrażeń zapachowych poprzez



obiektów gospodarki komunalnej [131]. Stosując olfaktometrię terenową możliwe jest oszacowanie progu węchowej wyczuwalności zapachu w danym punkcie pomiarowym. Olfaktometrię mogą być stosowane jako urządzenia pomiarowe do badań naukowych oraz do badań, których wyniki dostarczają informację pozwalającą zweryfikować skargi ludności dotyczące uciążliwości zapachowej [132]. Olfaktometrię terenową wykorzystuje się także do oszacowania intensywności zapachu w powietrzu atmosferycznym w pobliżu oczyszczalni ścieków komunalnych [133]. Zastosowanie olfaktometrów terenowych umożliwia identyfikację źródeł odorów oraz oszacowanie hedonicznej jakości zapachu [134]. Polega to na obserwacji wielkości różnic sensorycznych pomiędzy badanymi próbkami i uszeregowaniu ich według skali odczuwania zapachu.

W Stanach Zjednoczonych badania prowadzone z wykorzystaniem olfaktometrii terenowej są stosowane jako badania wstępne w ocenie oddziaływania zapachowego chowu przemysłowego zwierząt, przed badaniami prowadzonymi z wykorzystaniem techniki olfaktometrii dynamicznej. Jeżeli wynik pomiaru z wykorzystaniem olfaktometru terenowego jest większy niż wartość rozcieńczenia do progu wyczuwalności zapachu (D/T) równa 7, wówczas badania przeprowadzane są metodą olfaktometrii dynamicznej [135].

2.4.5.3 Wybór i szkolenie osób oceniających

Podczas selekcji osób wchodzących w skład zespołu oceniającego należy wziąć pod uwagę kryterium:

- stanu zdrowia osoby oceniającej (brak przeziębienia i alergii, dobra ogólna kondycja fizyczna),
- dostępności danej osoby w trakcie prowadzenia badań,
- umiejętności rozróżniania określonych cech sensorycznych osoby oceniającej dla wybranego rodzaju próbek,
- umiejętności pracy w zespole,
- motywacji osoby oceniającej (chęć wzięcia udziału w badaniach).

Liczebność zespołu osób oceniających biorących udział w badaniu zależy od rodzaju stosowanej metody. Osoby oceniające muszą zostać odpowiednio przeszkolone w celu rozpoznania nawet najmniejszych różnic między rodzajami cech sensorycznych. Celem szkolenia jest ukierunkowanie zespołu oceniającego na zadania jakie będą przed nimi

stawiane podczas trwania badania oraz zapoznanie członków zespołu z właściwościami próbek, stosowaną metodą i wykorzystywaną do przeprowadzenia oceny sensorycznej terminologią. Uczestnicy przed badaniem muszą zaaklimatyzować się w otoczeniu, a podczas samego badania nie mogą porozumiewać się ze sobą i rozmawiać na temat wyników pomiarów [109-110].

Wybór i szkolenie osób oceniających przeprowadza się z zastosowaniem testów wrażliwości. Wśród testów wrażliwości wyróżnia się testy:

- a) pozwalające na ustalenie różnego rodzaju progów u osób oceniających z wykorzystaniem bardzo rozcieńczonych wodnych roztworów jednego bądź kilku związków (np. próg różnicy, próg wykrywalności),
- b) pozwalające na ocenę cech sensorycznych poprzez zastosowanie technik rozcieńczania,
- c) pozwalające na identyfikację śladowych związków zapachowych i smakowych próbki z wykorzystaniem substancji stosowanych w żywności czy występujących w środowisku w niskich stężeniach [110].

Naczynia niezbędne do przeprowadzenia oceny sensorycznej powinny być dobrane w taki sposób, aby nie miały wpływu na opinię członków zespołu osób oceniających [110].

2.5 Techniki analityczne stosowane do oceny uciążliwości zapachowej powietrza atmosferycznego

W większości przypadków techniki sensoryczne są jedynymi stosowanymi technikami w badaniach uciążliwości zapachowej. Ich zastosowanie, a w szczególności olfaktometrii dynamicznej, umożliwia weryfikację skarg ludności dotyczących jakości powietrza atmosferycznego, a także identyfikację źródeł emisji odorów. Prowadzenie takich pomiarów wiąże się z koniecznością zaangażowania zespołu osób oceniających o odpowiedniej wrażliwości sensorycznej, co jest dużym utrudnieniem. Istnieje jednak możliwość zastosowania technik instrumentalnych w monitoringu uciążliwości zapachowej. Takie podejście jest niszowe, co nie znaczy, że charakteryzuje się ono małym potencjałem aplikacyjnym. Do charakterystyki uciążliwości zapachowej można wykorzystać takie techniki instrumentalne jak: spektrometria mas z jonizacją poprzez przeniesienie protonu (PTR-MS), spektrometria ruchliwości jonów (IMS), chromatografia gazowa (GC), dwuwymiarowa chromatografia gazowa (GC×GC).



Bardzo obiecujące wydaje się również użycie do tego celu urządzeń typu elektroniczny nos, ze względu na ich liczne zalety, a także znaczący postęp w rozwoju technik sensorowych. Charakterystykę technik analitycznych, które mogą być wykorzystane do określania uciążliwości zapachowej powietrza atmosferycznego zestawiono w Tabeli 6. Zastosowanie techniki sensorycznej, jaką jest olfaktometria terenowa, umożliwia przeprowadzenie pomiaru *in-situ* w krótkim czasie. Wykorzystanie olfaktometrii terenowej umożliwia subiektywną ocenę emisji odorów oraz oszacowanie ich udziału w całkowitej emisji zapachu [28]. Pomiar z wykorzystaniem tej techniki wiąże się z wieloma ograniczeniami, takimi jak konieczność prowadzenia szkoleń przed rozpoczęciem badań, zmęczenie sensoryczne osób oceniających, ich stan psychofizyczny oraz wpływ czynników zewnętrznych na układ nerwowy człowieka. Pomimo wielu wad użycie tej techniki umożliwia holistyczne podejście w kwestii określania uciążliwości zapachowej. Takie samo podejście zapewnia zastosowanie elektronicznych nosów. Umożliwiają one otrzymanie obiektywnej i jednoznacznej informacji na temat jakości próbek powietrza, a ich użycie gwarantuje pominięcie czynnika ludzkiego podczas pomiarów środowiskowych. Uzyskany profil zapachowy stanowi tzw. odcisk palca badanej mieszaniny gazowej [136]. Monitoring może odbywać się *on-line*, a informacja o uciążliwości zapachowej może być przekazywana za pośrednictwem sieci GSM lub Internetu.

2.5.1 Chromatografia gazowa (GC)

W celu potwierdzenia obecności odorantów w próbkach powietrza niezbędne jest zastosowanie techniki dedykowanej do wykrywania substancji chemicznych w próbkach gazowych. Technika tą jest chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią mas. Jest to możliwe przede wszystkim ze względu na dużą rozdzielczość tej techniki w porównaniu z innymi technikami, które mogą być stosowane do monitoringu uciążliwości zapachowej, oraz zastosowaniu spektrometrii mas z jonizacją przy pomocy wiązki elektronów, charakteryzujących się dużą energią kinetyczną. Wadą stosowania tej techniki jest bardzo długi czas pojedynczej analizy (wynoszący często 40-70 min) oraz konieczność przeprowadzenia etapu wstępnego przygotowania próbek do analizy, co nie jest wymagane w przypadku użycia elektronicznych nosów, techniki PTR-MS czy też IMS. Alternatywą dla zastosowania chromatografii gazowej jest wykorzystanie dwuwymiarowej chromatografii gazowej. Do rozdzielania związków



chemicznych charakteryzujących się podobnymi właściwościami fizykochemicznymi niezbędne jest zastosowanie dwóch niezależnych mechanizmów retencji [34].

2.5.2 Dwuwymiarowa chromatografia gazowa (GC×GC)

Dwuwymiarowa chromatografia gazowa (GC×GC) jest techniką, której wykorzystanie z roku na rok zyskuje coraz większą popularność. Zastosowanie techniki GC×GC umożliwia rozdzielanie złożonej mieszaniny związków chemicznych w celu uzyskania jakościowych i ilościowych informacji o poszczególnych składnikach analizowanej próbki [35,138].

Technika dwuwymiarowej chromatografii gazowej jest stosowana w wielu dziedzinach życia codziennego, takich jak: przemysł petrochemiczny [139], medycyna sądowa [140], analiza żywności [141]. Istotne znaczenie ma zastosowanie techniki GC×GC w badaniach środowiskowych, a w szczególności w badaniach składu powietrza (atmosferycznego i wewnętrznego) oraz w badaniach uciążliwości zapachowej [36].

2.5.2.1 Krótka historia rozwoju techniki GC×GC i jej wykorzystania w badaniach uciążliwości zapachowej powietrza atmosferycznego

Technika GC×GC została opracowana w 1991 roku [142]. Stwierdzono wówczas, że zastosowanie układu GC×GC z wykorzystaniem dwóch, połączonych poprzez modulator kolumn chromatograficznych, umożliwia uzyskanie znacznie większych wartości dla parametru pojemności pików chromatograficznych w porównaniu z tradycyjną chromatografią gazową. Kamienie milowe w zakresie rozwoju techniki dwuwymiarowej chromatografii gazowej przedstawiono na Rysunku 9.

Po raz pierwszy technikę GC×GC zastosowano w analizie próbek olejów petrochemicznych i eterycznych [142-146]. Umożliwiło to rozdzielanie próbek mieszaniny lotnych związków chemicznych w krótkim czasie, dzięki uwzględnieniu zasady ortogonalności rozdzielania chromatograficznego. Uwzględnienie dwóch, niezależnych od siebie mechanizmów rozdzielania zachodzących w kolumnach chromatograficznych umożliwiło zwiększenie zdolności rozdzielczej, co pozwoliło na zarejestrowanie ponad 6000 pików chromatograficznych dla badanych próbek paliwa. Jest to znacznie większa ilość niż w przypadku zastosowania jednowymiarowej chromatografii gazowej [142]. W roku 2000 technikę GC×GC po raz pierwszy zastosowano do badań próbek powietrza. Zastosowanie pułapki absorpcyjnej

zbudowanej z kilku warstw złoża, chłodzonej za pomocą ogniwa Peltiera daje możliwości wychwytywanie zapachowych związków chemicznych w próbkach powietrza atmosferycznego pobranych z obszarów miejskich. Desorpcję analitów bezpośrednio do układu GC×GC przeprowadzono w warunkach wysokiej temperatury. Zastosowanie techniki GC×GC w analizie próbek powietrza umożliwiło zarejestrowanie 147 pików chromatograficznych, podczas gdy zastosowanie techniki GC umożliwiło zarejestrowanie jedynie 20 - 30 pików chromatograficznych [147]. Przeprowadzenie kolejnych badań uciążliwości zapachowej umożliwiło identyfikację organicznych związków chemicznych uciążliwych zapachowo, należących do różnych grup, a mianowicie: alkanów, alkenów, węglowodorów aromatycznych, alkoholi, aldehydów, ketonów, estrów, nitryli i związków chloroorganicznych [148-152]. Technika GC×GC znajduje również zastosowanie w analizie próbek aerozoli atmosferycznych. Na podstawie przeprowadzonych w 2004 roku badań, w próbkach aerozoli miejskich po raz pierwszy zidentyfikowano utlenione związki organiczne [153]. Dwa lata później w próbkach aerozoli atmosferycznych zidentyfikowano markery chemiczne i ich utlenione produkty. Niektóre z tych związków chemicznych są uciążliwe sensorycznie i w konsekwencji mogą być wykorzystywane do identyfikacji źródła aerozolu organicznego [32]. Przeprowadzenie kolejnych analiz próbek aerozoli atmosferycznych umożliwiło identyfikację ozonu, tlenków azotu, organicznych związków azotu oraz węglowodorów alifatycznych i aromatycznych [154-157]. W kolejnych latach zaobserwowano wzrost zainteresowania zastosowaniem techniki GC×GC w badaniach powietrza uciążliwości zapachowej.

2.5.2.2 Budowa układu GC×GC

Układ GC×GC zbudowany jest z dwóch kolumn chromatograficznych, modulatora, detektora, pieca oraz opcjonalnie z pieca ogrzewającego drugą kolumnę chromatograficzną.

Kolumny chromatograficzne

W układzie GC×GC, najczęściej stosowany jest układ kolumn chromatograficznych, gdzie pierwsza kolumna wypełniona jest niepolarną fazą stacjonarną, natomiast druga kolumna – polarną fazą stacjonarną. Taki układ kolumn znajduje zastosowanie



w badaniach środowiskowych, a mianowicie w analizie próbek gleby, wody, ścieków i powietrza [159].

Dzięki zastosowaniu układu kolumn chromatograficznych, wypełnionych niepolarna×polarna faza stacjonarna, możliwe jest wykrycie i rozdzielanie różnych grup związków chemicznych w próbkach powietrza [160]. W układzie GC×GC często stosowany jest układ kolumn chromatograficznych, w którym pierwsza kolumna chromatograficzna wypełniona jest niepolarną fazą stacjonarną, natomiast wypełnienie drugiej kolumny chromatograficznej stanowi średniopolarna faza stacjonarna [158,160-167]. Dostępne są również inne kombinacje kolumn chromatograficznych stosowanych w układzie GC×GC, jak np.: układ polarnej×niepolarnej fazy stacjonarnej [158], a także układ średniopolarnej×polarnej fazy stacjonarnej, stosowany do analizy próbek powietrza atmosferycznego [164]. W układzie GC×GC może być również stosowany zestaw kolumn chromatograficznych, w którym jedna z nich wypełniona jest chiralną fazą stacjonarną. Zastosowanie takiego zestawu kolumn umożliwiło wykrycie znaczącej liczby racematów w próbkach powietrza wewnętrznego i atmosferycznego [32,165].

Modulatory

Modulatory stosowane w układach GC×GC można grupy zaliczyć do dwóch podstawowych grup. Wyróżnia się modulatory termiczne i przepływowe.

W badaniach próbek środowiskowych najczęściej wykorzystywane są modulatory termiczne [13]. Zastosowanie modulatora z ogrzewaniem z modulacją dwustopniową umożliwia wykrycie i rozdzielanie organicznych związków chemicznych uciążliwych zapachowo w próbkach powietrza atmosferycznego i wewnętrznego [13,161]. W badaniach uciążliwości zapachowej stosowany jest również układ GC×GC, którego częścią jest modulator kriogeniczny, czyli urządzenie, do którego funkcjonowania wymagane jest użycie medium chłodzącego [32,166]. Modulatory kriogeniczne są również wykorzystywane w układach GC×GC stosowanych w analizie próbek dymu tytoniowego [166-167].

Modulatory przepływowe są rzadziej stosowane w układach GC×GC wykorzystywanych w celu oceny uciążliwości zapachowej. Na podstawie doniesień literaturowych można wnioskować, że zastosowanie modulatora przepływowego z pętlą dozującą umożliwia wykrycie i rozdzielanie lotnych związków organicznych w próbkach powietrza atmosferycznego [168]. Obecność tych związków chemicznych



w powietrza atmosferycznym może wywoływać nieprzyjemne wrażenie zapachowe u osób zamieszkujących tereny położone w pobliżu źródeł emisji odorów.

Detektory

W trakcie badań uciążliwości zapachowej najczęściej stosowany jest detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID) i spektrometr mas z analizatorem czasu przelotu jonów fragmentacyjnych (TOF-MS), rzadziej kwadropolowy spektrometr mas (qMS), tandemowy spektrometr mas (MS/MS) i detektor płomieniowo-fotometryczny (FPD) [36,161,165,168-171].

Detektor płomieniowo-jonizacyjny stosowany jest w analizie próbek zawierających związki chemiczne z grupy węglowodorów i ich pochodnych. Zasada działania detektora płomieniowo-jonizacyjnego polega na spalaniu związków chemicznych wymywanych z kolumny w płomieniu powietrza i wodoru. FID charakteryzuje się dużą czułością, stabilnością i uniwersalnością. Czułość detektora FID zależy od natężenia przepływu wprowadzanych do niego gazów i jest największa w przypadku zastosowania gazu nośnego, wodoru i powietrza w stosunku 1:1:10. Detektor płomieniowo-jonizacyjny stosowany jest do analizy próbek powietrza atmosferycznego. Wykorzystanie detektora FID umożliwia wykrycie, identyfikację i oznaczenie związków chemicznych z grupy węglowodorów alifatycznych, cyklicznych i aromatycznych oraz ich pochodnych, alkoholi, aldehydów i ketonów, estrów, nityli i terpenów w próbkach powietrza atmosferycznego [148-150].

Zastosowanie detektora TOF-MS umożliwia uzyskanie informacji strukturalnych podczas analizy chromatograficznej. Spektrometr mas z analizatorem czasu przelotu charakteryzuje się znacznie wyższym poziomem czułości w porównaniu z pozostałymi detektorami stosowanymi w chromatografii gazowej oraz wysoką zdolnością rozdzielczą. Duża szybkość rejestracji widm umożliwia skrócenie czasu analizy, przy zwiększonej wykrywalności i zachowaniu dobrej jakości widm. Zasada działania detektora TOF-MS polega na wykorzystaniu zależności czasu przelotu jonów fragmentacyjnych od ilorazu ich masy i ładunku. Czas przelotu jest określany jako czas liczony od momentu do starczenia impulsu elektrycznego w komorze jonizacyjnej do momentu zarejestrowania jonów przez detektor. GC×GC-TOF MS jest najbardziej wydajną techniką pod względem analizy jakościowej i ilościowych próbek o złożonej matrycy. Wykorzystanie detektora TOF-MS umożliwia wykrycie, identyfikację i oznaczenie związków chemicznych z grupy węglowodorów alifatycznych,



cyklicznych, aromatycznych i ich pochodnych, alkohole, aldehydy i ketony, kwasy karboksylowe, estry, terpeny, związki organiczne zawierające siarkę, azot i fosfor oraz częściowo utlenione związki organiczne w próbkach powietrza atmosferycznego oraz w próbkach aerosoli [153-158].

2.5.3 Spektrometria mas z jonizacją poprzez przeniesienie protonu (PTR-MS)

Wymienione wyżej dwa podejścia metodyczne nie pozwalają jednak na zweryfikowanie przyczyny występowania uciążliwości zapachowej. Jest to możliwe z wykorzystaniem techniki PTR-MS. Zastosowanie tej techniki umożliwi monitoring *on-line*, tak jak w przypadku użycia elektronicznych nosów, jednak z jednoczesną możliwością wykrywania i określenia stężenia lotnych związków organicznych w powietrzu, występujących na poziomie stężeń pptv v/v. Wykrywać można jednak tylko związki chemiczne charakteryzujące się powinowactwem protonowym większym od powinowactwa protonowego wody oraz te, których obecność w próbce badanej została wcześniej potwierdzona innymi technikami analitycznymi [137].

2.5.4 Spektrometria ruchliwości jonów (IMS)

Kolejną instrumentalną techniką analityczną jest spektrometria ruchliwości jonów - IMS (*Ion Mobility Spectrometry*). Może ona być zastosowana do monitoringu uciążliwości zapachowej w podobnym zakresie aplikacyjnym jak technika PTR-MS, jednak rozwiązania konstrukcyjne stosowane dla techniki IMS umożliwiają znaczną miniaturyzację urządzeń pomiarowych. Podobnie jak urządzenia PTR-MS, spektrometry ruchliwości jonów charakteryzują się bardzo wysoką czułością oraz umożliwiają przeprowadzenie natychmiastowej analizy (w czasie 20 – 50 milisekund). Główną wadą tej techniki jest mała rozdzielczość oraz konieczność stosowania złożonych układów zasilania [136].

Tabela 6 Charakterystyka technik analitycznych stosowanych do oceny uciążliwości zapachowej

Nazwa techniki	Granica wykrywalności [ppb v/v]	Rodzaj analizy	Czas analizy	Zalety	Wady
Olfaktometria dynamiczna	n/a	nieukierunkowana	krótki	<ul style="list-style-type: none"> - stosunkowo niski koszt aparatury - możliwość oszacowania stężenia zapachowego w oparciu o wytyczne zawarte w normach europejskich 	<ul style="list-style-type: none"> - zmienne warunki atmosferyczne podczas pomiaru - konieczność szkolenia zespołu osób oceniających - brak informacji o składzie chemicznym próbki - zmęczenie sensoryczne - problem z powtarzalnością wyników - transport próbek - subiektywna ocena zapachu
E-nos	n/a	nieukierunkowana	krótki	<ul style="list-style-type: none"> - niski koszt pojedynczej analizy - pomiar "w czasie rzeczywistym" in-situ - krótki czas pojedynczego pomiaru - wysoka powtarzalność wyników - możliwość klasyfikacji próbek nieznanego pochodzenia - dostępność przenośnych systemów - brak konieczności 	<ul style="list-style-type: none"> - brak możliwości oszacowania stężenia zapachowego - brak informacji o składzie chemicznym próbki

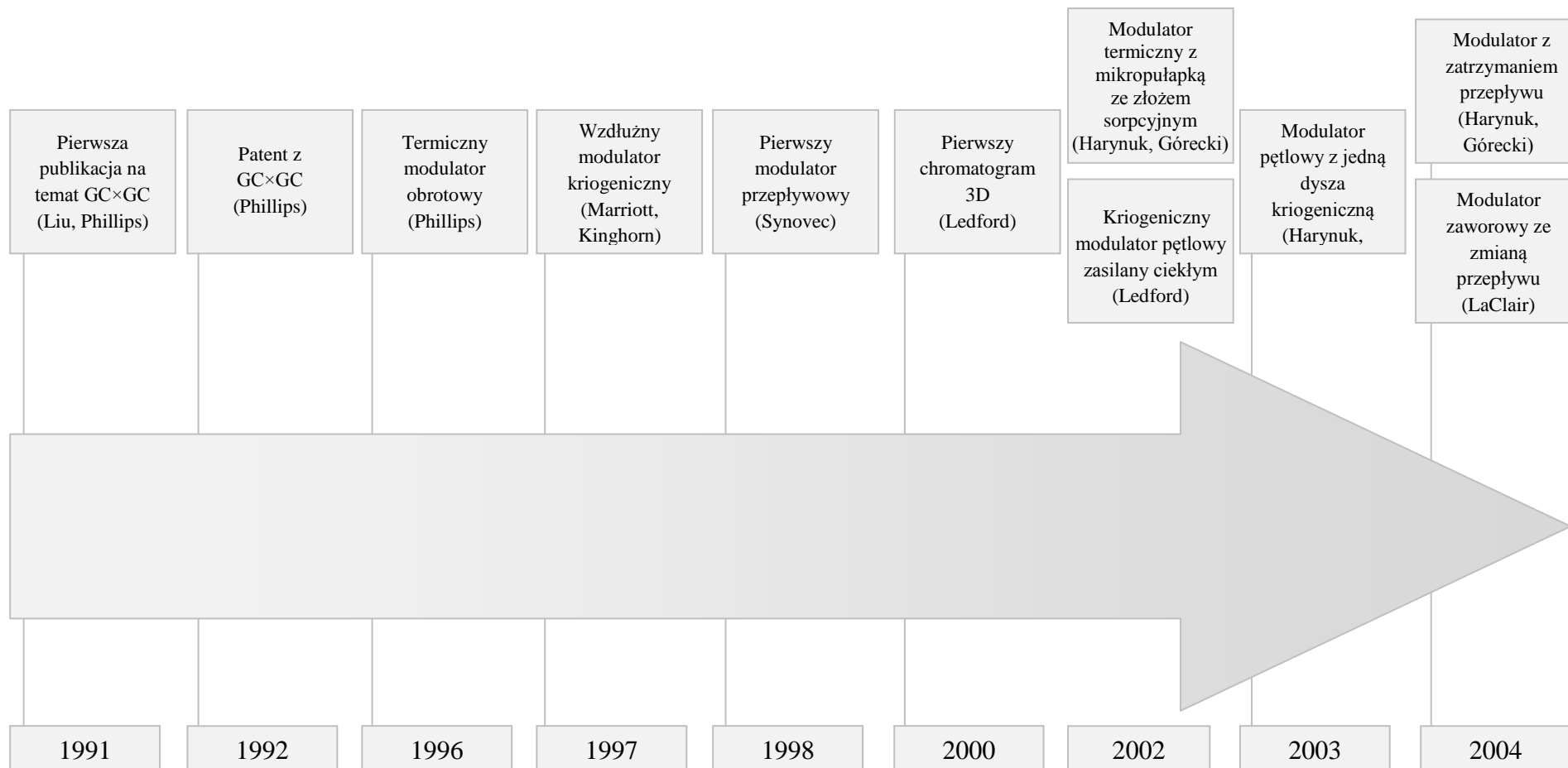


Tabela 6 c. d.

				przygotowywania próbek	
GC	1,000	ukierunkowana/ nieukierunkowana	długi	<ul style="list-style-type: none"> - większa pojemność pików - wysoka selektywność - wysoka czułość - wysoka rozdzielczość 	<ul style="list-style-type: none"> - mobilność jest ograniczona - długi czas analizy - rozdzielanie na podstawie jednej właściwości fizykochemicznej - wysokie koszty analizy - konieczność przygotowania próbki
GC×GC	0,001	ukierunkowana/ nieukierunkowana	długi	<ul style="list-style-type: none"> - rozdzielanie na podstawie dwóch niezależnych właściwości fizykochemicznych - większa pojemność pików - większa czułość - większa rozdzielczość - większa selektywność w porównaniu z GC 	<ul style="list-style-type: none"> - stacjonarny system pracy - długi czas analizy - wysokie koszty analizy - konieczność przygotowania próbki
PTR-MS	0,010	ukierunkowana/ nieukierunkowana	krótki	<ul style="list-style-type: none"> - możliwość monitoringu on-line - dostępność przenośnych systemów - możliwość identyfikacji szerokiej gamy LZO - niskie granice wykrywalności 	<ul style="list-style-type: none"> - słaba selektywność i identyfikacja - słaba skuteczność wykrywania jonu - brak możliwości miniaturyzacji
IMS	0,001	ukierunkowana/ nieukierunkowana	krótki	<ul style="list-style-type: none"> - krótki czas pojedynczej analizy - wysoka selektywność - wysoka czułość 	<ul style="list-style-type: none"> - możliwość zanieczyszczenia oparami atmosferycznymi - trudności w wykrywaniu związków

Tabela 6 c.d.

				- dostępność przenośnych systemów - możliwość miniaturyzacji	chemicznych charakteryzujących się niskim powinowactwem do protonów lub niskim potencjałem jonizacji
--	--	--	--	---	--



Rysunek 9 Kamienie milowe w zakresie rozwoju dwuwymiarowej chromatografii gazowej.

2.6 Techniki przygotowania próbek powietrza wykorzystywane w trakcie badań opartych na zastosowaniu analizie chromatograficznej

Przygotowanie próbek do analizy jest ważnym etapem procedury analitycznej. Operacje prowadzone na tym etapie mają znaczący wpływ na wynik końcowy analizy, a więc na rodzaj informacji uzyskanych o badanej próbce. Głównym celem etapu przygotowania próbek jest selektywna izolacja analitów, oczyszczanie oraz wzbogacanie analitów. Etap przygotowania próbek ma także na celu frakcjonowanie (oczyszczanie) lub/i upochodnianie (konwersję chemiczną) analitów. Przygotowanie próbek do analizy wymaga dużego nakładu pracy i czasu, a najczęściej spotykanymi problemami na tym etapie są problemy związane z powtarzalnością, odzyskiem, a także często wysokie koszty etapu przygotowania próbek do analizy chromatograficznej [172].

Wyróżnić można wiele technik przygotowania próbek do analizy. Wybór techniki uzależniony jest od rodzaju fazy z jakiej należy wyizolować dany analit, od rodzaju stosowanego oraz dostępnego czasu. Informacje o wadach i zaletach technik przygotowania próbek powietrza do analizy chromatograficznej przedstawiono w Tabeli 7.

Tabela 7 Wady i zalety metod przygotowania próbek powietrza do analizy na zawartość składników śladowych i ultraśladowych [173-176].

Metoda	Zalety	Wady
Analiza fazy nadpowierzchniowej w układzie statycznym	<ul style="list-style-type: none">- prostota wykonania,- eliminacja rozpuszczalników,- możliwość automatyzacji,- możliwość analizy próbek o skomplikowanej matrycy;	<ul style="list-style-type: none">- tylko część analitu znajduje się w fazie nadpowierzchniowej,- ograniczenie zastosowania do związków niepolarnych i średniopólnych;
Analiza fazy nadpowierzchniowej w układzie dynamicznym	<ul style="list-style-type: none">- wysoka czułość,- wysoki odzysk analitów, - krótki czas trwania procesu,- brak konieczności stosowania rozpuszczalników;	<ul style="list-style-type: none">- problemy podczas analizy próbek pniących się; - ograniczenie zastosowania do związków niepolarnych i średniopólnych;
Mikroekstrakcja do fazy stacjonarnej	<ul style="list-style-type: none">- brak konieczności stosowania rozpuszczalników,	<ul style="list-style-type: none">- wysokie koszty zakupu włókien,- ograniczony czas

Tabela 7 c. d.

	<ul style="list-style-type: none"> - krótki czas ekstrakcji, - prostota wykonania, - niski koszt, - brak konieczności stosowania rozpuszczalników, - możliwość pobierania próbek środowiskowych w terenie, - łatwość automatyzacji; 	<ul style="list-style-type: none"> użytkowania włókna, - możliwość degradacji składników próbki pod wpływem temperatury, - niska efektywność procesu wynikająca z niewielkiej ilości fazy stacjonarnej naniesionej na włókno;
Desorpcja termiczna	<ul style="list-style-type: none"> - wysoka czułość, - brak konieczności stosowania rozpuszczalników, - prostota wykonania, - wysoka selektywność, - nie wymaga dużego nakładu pracy, - łatwość automatyzacji; 	<ul style="list-style-type: none"> - możliwość termicznego rozkładu związków termicznie niestabilnych, - możliwość strat związków trudno lotnych, - możliwość degradacji termicznej złoża sorbentu, - wysoki koszt procesu;

Jedną z technik przygotowania próbek powietrza do analizy chromatograficznej jest technika analizy fazy nadpowierzchniowej (HSA). Jest to najczęściej stosowana technika izolacji analitów, której zastosowanie zwykle nie powoduje strat lotnych związków organicznych, które mogą być przyczyną uciążliwości zapachowej. Zaletą tej techniki jest brak stosowania rozpuszczalników, dzięki czemu HSA jest metodą nieskomplikowaną i nie wprowadzającą dodatkowych zanieczyszczeń do środowiska.

Wyróżnia się dwa rodzaje technik analizy fazy nadpowierzchniowej, a mianowicie:

- statyczną i
- dynamiczną.

Technika analizy fazy nadpowierzchniowej w układzie statycznym (SHSA) oparta jest na bezpośrednim badaniu lotnych zanieczyszczeń znajdujących nad powierzchnią cieczy (lub ciała stałego) w nieruchomej warstwie powietrza. Stężenie substancji chemicznej w fazie gazowej jest uwarunkowane stopniem lotności tej substancji oraz wartością współczynnika podziału między fazami. Im wyższa temperatura, tym większa lotność substancji, a co za tym idzie jej stężenie w fazie gazowej. Technika SHSA polega na zamknięciu w fiolce z gumową membraną badanej próbki i umieszczeniu jej

w termostacie pracującym w zakresie temperatur 20 – 40 °C. Po ustaleniu się stanu równowagi pomiędzy lotnymi składnikami próbki a wodnym roztworem, do badań pobierana jest część fazy gazowej, która następnie wprowadzana jest do kolumny chromatograficznej. Wadą tej techniki jest konieczność przeprowadzenia etapu kalibracji oraz bardzo dokładnej kontroli stosowanego programu temperaturowego. Zaletą techniki SHSA jest możliwość przeprowadzenia analizy związków chemicznych zawartych w matrycy, charakteryzujących się małą lotnością [173].

Technika analizy fazy nadpowierzchniowej w układzie dynamicznym (DHSA) oparta jest na unoszeniu fazy gazowej ponad fazę skondensowaną (fazę stałą lub ciekłą, w której ruch cząsteczek jest niezależny od siebie, a ich objętość molowa praktycznie nie zależy od temperatury i ciśnienia). Przez naczynie, w którym zawarty jest analit przepuszczany jest strumień gazu. Następnie składniki próbki są zatrzymywane na sorbencie lub wymrażane. W kolejnym etapie naczynie z adsorbentem jest ogrzewane przy jednoczesnym przepuszczaniu gazu nośnego, do którego przenikają substancje chemiczne poddane desorpcji. Powstała mieszanina gazów wprowadzana jest bezpośrednio do kolumny chromatograficznej układu GC. Technika DHSA jest mniej zawodna w porównaniu z techniką SHSA. Zaletą tej techniki jest wykorzystanie małej ilości rozpuszczalnika podczas przygotowania próbki, co prowadzi do obniżenia kosztów. Ponadto, technika ta jest prosta w wykonaniu i charakteryzuje się dużą precyzją. Wadą techniki SHSA jest konieczność zakupu bardzo drogiego sprzętu [172]. Alternatywą dla metod analizy fazy nadpowierzchniowej jest desorpcja termiczna (TD). Zastosowanie techniki TD daje możliwość pomiaru lotnych zanieczyszczeń w powietrzu, zabawkach, materiałach budowlanych, kabinach samochodowych i w żywności. Technika ta jest wykorzystywana w celu wyodrębnienia i zateżania związków chemicznych odpornych na działanie wysokich temperatur. Obecnie technika TD jest całkowicie zautomatyzowana, co umożliwia pomiar *on-line*. Zasada techniki desorpcji termicznej polega na przepuszczeniu przez rurkę znanej objętości powietrza. Rurki wypełnione są sorbentem, na powierzchni którego następuje selektywne zatrzymanie analitów. Do oznaczania lotnych związków z powietrza stosowane są takie wypełnienia jak: węgiel aktywowany lub Tenax (porowaty polimer bazujący na tlenku 2,6-difenylo-p-fenyleny). Pod wpływem działania wysokiej temperatury anality ulegają desorpcji, a następnie wraz ze strumieniem gazu nośnego transportowane są do kolumny chromatograficznej [173].



Kolejną techniką przygotowania próbek powietrza do analizy chromatograficznej jest technika mikroekstrakcji do fazy stacjonarnej (SPME). Jest to jedna z najbardziej popularnych technik izolacji związków lotnych przed etapem analizy. Zasada działania techniki SPME polega na adsorpcji lotnych związków na włóknie kwarcowym pokrytym odpowiednim materiałem sorpcyjnym (fazą stacjonarną). Rodzaj fazy stacjonarnej warunkuje czułość i selektywność metody. Desorpcja związków zaadsorbowanych na włóknie SPME odbywa się w komorze dozownika chromatografu gazowego pod wpływem wysokiej temperatury. Efektywność procesu ekstrakcji uwarunkowana jest temperaturą oraz czasem ekstrakcji. Zaletą zastosowania techniki SPME do przygotowania próbek powietrza jest krótki czas analizy oraz brak konieczności stosowania rozpuszczalników. Ponadto, wykorzystanie tej techniki umożliwia sorpcję analitów lotnych i średniolotnych. Wadą stosowania tej techniki jest koszt włókien oraz możliwość degradacji analitów zebranych na włóknie pod wpływem temperatury [173].

2.7 Kontrola i zapewnienie jakości wyników pomiarów

Emisja odorów do środowiska jest powodem skarg ludności dotyczących uciążliwości zapachowej. W konsekwencji niezbędne jest opracowanie takich przepisów prawnych, których zastosowanie umożliwi ograniczenie zanieczyszczenia powietrza. Wytyczne zawarte w normach i regulacjach prawnych determinują wybór odpowiedniego systemu zapewnienia jakości powietrza i zmniejszenia uciążliwości zapachowej.

2.7.1 Regulacje prawne dotyczące monitoringu atmosferycznego uciążliwości zapachowej

Na skutek szkodliwej działalności człowieka na środowisko i zdrowie społeczeństwa, władze państw dążą do opracowania nowych regulacji prawnych dotyczących dopuszczalnych wielkości emisji substancji zapachowych do powietrza atmosferycznego. Zagadnienia te są dobrze znane w USA, Kanadzie, Japonii oraz w większości krajów Unii Europejskiej. Jednak ze względu na postępujące prace naukowe i technologiczne dotyczące emisji odorów do środowiska, niezbędne jest systematyczne korygowanie i usprawnianie regulacji prawnych w tym zakresie.

W Japonii, w latach 60-tych XX wieku, wraz z rozwojem przemysłu i urbanizacji, nastąpił wzrost emisji substancji zapachowych do powietrza atmosferycznego. W konsekwencji rejestrowania licznych skarg ze strony ludności na jakość środowiska, ustanowiono prawo wprowadzające regulacje dopuszczalnych wielkości emisji substancji zapachowych pochodzących z działalności gospodarczej. W 1972 roku powstało opracowanie pt. „Offensive Odour Control Law”, w którym zawarto wytyczne odnośnie wyznaczania obszarów charakteryzujących się największą uciążliwością zapachową powietrza atmosferycznego oraz wytyczne odnośnie wyznaczania wielkości emisji substancji odorotwórczych, takich jak: aldehyd izomasłowy, aldehyd octowy, aldehyd masłowy, aldehyd propionowy, aldehyd i kwas izowalerianowy, aldehyd i kwas walerianowy, alkohol izobutyłowy, amoniak, dimetylosiarczek, dimetylodisiarczek, ksylen, kwas masłowy, merkaptan metylowy, metyloizobutyloketon, octan etylu, siarkowodór [23].

Rozwój przemysłu w Korei nastąpił dopiero w latach 90-tych XX wieku. Zwiększona emisja zanieczyszczeń charakteryzujących się często nieprzyjemnym zapachem i w konsekwencji liczne skargi ludności na uciążliwość zapachową powietrza atmosferycznego spowodowały wprowadzenie regulacji prawnych dotyczących poziomu stężeń substancji chemicznych uciążliwych sensorycznie. Ustawodawstwo koreańskie powstało w oparciu o ustawę wprowadzoną w Japonii. W obu krajach, do oceny emisji nieprzyjemnych zapachów i intensywności zapachów stosowana jest metoda analizy sensorycznej. W Korei metoda ta wykorzystywana jest do teraz w celu sprawdzenia przekroczenia poziomu stężeń poszczególnych substancji zapachowych w powietrzu atmosferycznym, natomiast w Japonii metoda analizy sensorycznej stosowana jest do wstępnych badań nieprzyjemnych związków zapachowych [24].

W krajach Unii Europejskiej pierwsze programy poprawy jakości powietrza wprowadzono w Holandii w latach 50-tych XX wieku. Celem programu było opracowanie prostych metod, których zastosowanie umożliwi właściwe planowanie przestrzenne i lokalizację źródeł emisji odorów na obszarach położonych w dalekiej odległości od terenów mieszkalnych. W konsekwencji, nastąpił wzrost zadowolenia i komfortu ludności zamieszkującej obszary przylegające do źródeł emisji odorów. W dokumentach prawnych zawarto również wytyczne dotyczące kategoryzacji obszarów, na których zlokalizowane są źródła emisji odorów i wyodrębniono cztery kategorie, a mianowicie:



- 1 – obszary nierolnicze (szpitale, budynki mieszkalne, budynki rekreacyjne),
- 2 – osiedla, miasteczka i wsie o charakterze miejskim,
- 3 – izolowane domy mieszkalne/ skupiska domów mieszkalnych w otoczeniu miejskim,
- 4 – budynki i ферmy hodowlane.

Obecnie podobna klasyfikacja jest stosowana do określania standardów jakości powietrza w pobliżu źródeł emisji odorów, np. zakładów przemysłowych.

W Niemczech opracowano ustawę dotyczącą ochrony powietrza atmosferycznego w 1986 roku. Wytyczne zawarte w tym dokumencie dotyczą określonych rodzajów działalności i określają dopuszczalne poziomy stężenia zapachowych w otoczenia źródła uciążliwości zapachowej. Określono również odległości źródeł emisji odorów od terenów mieszkalnych oraz opracowano metody, których zastosowanie umożliwia ocenę uciążliwości zapachowej.

W wielkiej Brytanii pierwszy dokument prawny dotyczący przeciwdziałania uciążliwości zapachowej opracowano w 1995 roku. Wówczas jako źródło uciążliwości zapachowej zakwalifikowano substancje zapachowe (odory). W innych krajach Unii Europejskiej, np. w Czechach, dokumenty prawne dotyczące ograniczenia uciążliwości zapachowej opracowano dopiero w 2002 roku. Natomiast w krajach takich jak Polska wciąż prowadzone są próby wprowadzenia dokumentów dotyczących poprawy jakości powietrza. Obecnie jedynym dokumentem dotyczącym emisji substancji zapachowych jest norma EN 13725 obowiązująca od 2003 roku. W dokumencie tym zawarte są wytyczne odnośnie metody określania stężenia odorantów w próbce gazowej z wykorzystaniem techniki olfaktometrii dynamicznej [22]. Wynikiem pomiaru jest stężenie substancji zapachowej wyrażane jest jako wielokrotność progu węchowej wyczuwalności zapachu a jednostką pomiarową stężenia zapachowego jest liczba europejskich jednostek zapachowych w metrze sześciennym gazu w warunkach standardowych (*European Odour Unit*) [$1 \text{ ou}_E/\text{m}^3$]. Zgodnie z definicją zawartą w normie EN 13725:2003 europejska jednostka zapachowa jest równoważna stężeniu odoranta bądź mieszaniny odorantów w jednym metrze sześciennym wonnego gazu w warunkach standardowych, odpowiadająca zespołowemu progowi wyczuwalności zapachu [6, 27]. Europejska norma EN 13725:2003 nie jest jednak dokumentem prawnym. Regulacje prawne dotyczące ochrony środowiska zawarto w Dyrektywie Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/50/WE z dnia 21 maja 2008 r. w sprawie

jakości powietrza i czystsze powietrze dla Europy. W dokumencie tym zawarte są wytyczne odnośnie oceny jakości powietrza w krajach członkowskich Unii Europejskiej, poprawę jakości powietrza na obszarach zanieczyszczonych, edukację społeczeństwa w zakresie jakości powietrza, zdobywanie informacji na temat jakości powietrza w celu zmniejszenia emisji zanieczyszczeń oraz propagowanie współpracy państw członkowskich Unii Europejskiej w zakresie zmniejszenia emisji zanieczyszczeń powietrza [25]. Informacje o wartościach granicznych współczynnika węchowej wyczuwalności zapachu obowiązujące w różnych krajach przedstawiono w Tabeli 8.

Tabela 8 Wartości liczbowe granicznego współczynnika węchowej wyczuwalności zapachu obowiązujące w różnych krajach na świecie [22, 92, 171, 177-178].

Kraj	Wartość graniczna zapachu (ou_E/m^3)	Czas uśredniania (min)
Niemcy	1,0	60
Hiszpania	b.d.	b.d.
Francja	5,0	60
Włochy	1,0 – 5,0	60
Dania	5,0 - 10	60
Holandia	0,50 - 3,5	60
Węgry	3,0 – 5,0	60
Wielka Brytania	5,0	1,2
Irlandia	3,0 – 6,0	60
Norwegia	5,0 - 10	60
Australia	2,0 - 10	3,0 - 60
Stany Zjednoczone Ameryki	1,0 - 20	$\leq 5,0$
Chiny	5,0	0,080
Japan	0,0020 - 5,0	b.d.



Tabela 8 c. d.

Korea	0,0020 - 2,0	b.d.
Nowa Zelandia	2,0	60
Tajwan	50	b.d.
Tasmania	1,0	3

Uciążliwość zapachowa jest zagadnieniem trudnym, stanowiącym problem legislacyjny w większości krajów świata. Na skutek intensywnego rozwoju działalności gospodarczej i rozbudowie przestrzennej miast, osiedla mieszkalne powstają w bliskim sąsiedztwie fabryk i hal przemysłowych, w których prowadzone są procesy będące przyczyną emisji nieprzyjemnych związków zapachowych do powietrza. Jednym z głównych źródeł emisji odorów są składowiska odpadów komunalnych, a uciążliwość zapachowa występująca na obszarach sąsiadujących ze składowiskiem odpadów komunalnych jest przyczyną wielu interwencji zgłaszanych do Inspekcji Ochrony Środowiska. Pomimo braku odpowiednich przepisów prawnych, których wytyczne umożliwiłyby poprawę jakości powietrza w Polsce, na terenie każdego dużego miasta funkcjonuje wiele organizacji środowiskowych podejmujących czynności niezbędne do weryfikacji skarg ludności dotyczących emisji nieprzyjemnych substancji zapachowych do środowiska oraz czynności niezbędne do oceny uciążliwości zapachowej w pobliżu składowisk odpadów komunalnych. Jedną z takich organizacji jest Główny Inspektorat Ochrony Środowiska (GIOŚ). Do zadań GIOŚ-iu należy przestrzeganie przepisów o ochronie środowiska, ustalanie warunków korzystania ze środowiska oraz przestrzegania zakresu, sposobu i częstotliwości prowadzenia pomiarów wielkości emisji i jej wpływu na środowisko. Na terenie każdego województwa funkcjonuje Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska (WIOŚ). Jednym z zadań WIOŚ-iu, którego działalność obejmuje obszar województwa pomorskiego, jest monitoring jakości powietrza na terenie Aglomeracji Trójmiejskiej. Dokonywane są roczne oceny jakości powietrza na obszarze miasta Gdańsk, Gdynia i Sopot. Celem prowadzonych badań jest uzyskanie informacji o poziomach stężeń substancji chemicznych, takich jak: dwutlenek siarki, dwutlenek azotu, benzen, tlenek węgla i ozon oraz klasyfikacja poszczególnych stref Aglomeracji Trójmiejskiej ze względu na poziom tych substancji zawartych w powietrzu atmosferycznym. W konsekwencji uzyskiwane są informacje

o przestrzennych rozkładach stężeń zanieczyszczeń w zakresie umożliwiającym wskazanie obszarów przekroczeń wartości kryterialnych oraz określenie poziomów stężeń występujących na tych obszarach. Uciążliwość zapachowa jest wynikiem oddziaływania receptorów węchowych człowieka z cząsteczkami wielu związków chemicznych należących do różnych grup. Dlatego wyniki badań prowadzone w ramach działalności WIOŚ-ii nie są podstawą do oceny uciążliwości zapachowej. Problem ten jest bardziej złożony i jest uwarunkowany wieloma czynnikami, takimi jak:

- rodzaj i poziom stężeń wielu nieprzyjemnych substancji zapachowych,
- wartość progu węchowej wyczuwalności zapachu odpowiadający danemu związkowi chemicznemu,
- warunki atmosferyczne w danym sezonie pomiarowym oraz
- ukształtowanie terenu, na którym położony jest badany obiekt.

Badania jakości powietrza na terenie Gdańska są również prowadzone w ramach działalności Agencji Regionalnego Monitoringu Atmosfery Aglomeracji Gdańskiej ARMAAG. Zadaniem fundacji ARMAAG jest monitoring niektórych substancji chemicznych w powietrzu oraz codzienna rejestracja danych udostępnionych lokalnej społeczności poprzez stronę internetową. Na obszarze miasta Gdańsk zlokalizowanych jest kilka stacji pomiarowych należących do fundacji ARMAAG. Jedna ze stacji pomiarowych usytuowana jest w bliskim sąsiedztwie składowiska odpadów komunalnych zlokalizowanym w Gdańsku-Szadółkach. Na podstawie jednogodzinnych danych niezwyfikowanych ze stacji automatycznych dla następujących substancji chemicznych: dwutlenku siarki, dwutlenku azotu, ozonu, benzenu i tlenku węgla obliczany jest indeks jakości powietrza, na podstawie którego mieszkańcy różnorodnych dzielnic miasta są informowani o stanie powietrza atmosferycznego w danej chwili. Ponadto, na stronie internetowej ARMAAG dostępne są aktualne dane meteorologiczne. Dane udostępnione przez fundację ARMAAG dotyczą substancji mogących być przyczyną powstawania nieprzyjemnego zapachu na obszarze Aglomeracji Trójmiejskiej, jednakże zakres prowadzonych badań nie obejmuje całego problemu uciążliwości zapachowej. Dlatego też niezwykle istotne jest prowadzenie badań w celu identyfikacji i oznaczenia substancji odorotwórczych należących do różnych grup związków chemicznych, będących przyczyną uciążliwości zapachowej oraz określenia stopnia uciążliwości zapachowej występującej na obszarach przyległych

do składowiska odpadów komunalnych, która jest powodem niezadowolenia mieszkańców pobliskich terenów.

2.7.2 Kontrola jakości i oszacowanie jakości

Ocenę i uzyskanie informacji na temat jakości powietrza można przeprowadzić z wykorzystaniem metod i technik stosowanych w chemii analitycznej. Jednym z kierunków rozwojowych chemii analitycznej jest możliwość oznaczania coraz mniejszych stężeń analitów w próbkach o złożonej matrycy, jakimi są próbki powietrza atmosferycznego. Wymaga to uwzględnienia kontroli jakości i zapewnienia jakości uzyskiwanych wyników (QC/QA). W skład tego zadania wchodzi następujące operacje:

1. Śledzenie i ocenę precyzji wyników poprzez analizę próbek kontrolnych.
2. Ocena dokładności (analizę próbek certyfikowanych materiałów odniesienia, analizę próbek po dodaniu do nich wzorca, porównanie uzyskanych wyników z wynikami uzyskanymi dla tej samej próbki przy zastosowaniu metody odniesienia, porównanie uzyskanych wyników z wynikami uzyskanymi dla tej samej próbki w innych laboratoriach, zastosowanie kart kontrolnych).
3. Zastosowanie odpowiedniego systemu audytów [25].

System zapewnienia jakości analitycznej (AQA) obejmuje planowane i systematyczne pomiary oraz środki, jakie musi zapewnić laboratorium, aby uzyskać miarodajne (wiarygodne) wyniki [179].

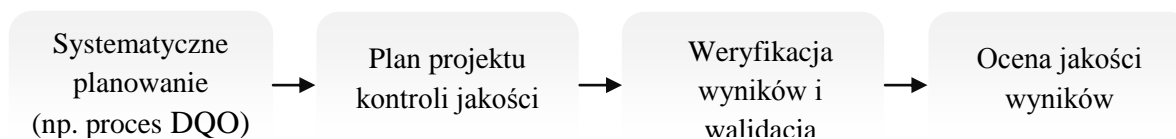
Jakość powinna być nieustannie monitorowana. W celu przedstawienia systemu zapewnienia jakości stosowane są dwa terminy, a mianowicie: kontrola jakości i oszacowanie jakości [168]. Kontrola jakości to metody i działania, których zastosowanie umożliwia uzyskanie pomiarów o żądanej jakości. W celu zapewnienia kontroli jakości niezbędne jest zapewnienie odpowiednich kwalifikacji personelu oraz właściwej kalibracji aparatury i sprzętu laboratoryjnego. Program kontroli jakości obejmuje również standardowe sposoby postępowania i dobrą praktykę laboratoryjną [181]. Oszacowanie jakości to sposoby postępowania stosowane w celu sprawdzenia sposobu działania systemu kontroli jakości oraz do oceny jakości wyników. System oszacowania jakości obejmuje ocenę i śledzenie precyzji przez okresowe analizowanie próbek kontrolnych oraz ocenę dokładności poprzez analizowanie próbek certyfikowanych materiałów odniesienia i porównanie wyników z wynikami



uzyskanymi z wykorzystaniem metody definitywnej lub metody odniesienia. W skład programu oszacowania jakości wchodzi również takie działania jak: analiza próbek z dodatkiem analitu, stosowanie kart kontrolnych i audytów oraz badania międzylaboratoryjne [182].

2.7.3 System zapewnienia jakości w monitoringu uciążliwości zapachowej

System zapewnienia jakości w monitoringu uciążliwości zapachowej obejmuje cztery główne etapy, a mianowicie: planowanie, wdrożenie, ocenę i raport. Schemat blokowy systemu zapewnienia jakości wyników analitycznych w monitoringu jakości powietrza przedstawiono na Rysunku 10.



Rysunek 10 Schemat blokowy systemu zapewnienia jakości wyników analitycznych w monitoringu powietrza atmosferycznego.

Etap planowania obejmuje następujące działania:

- określenie celów w zakresie jakości danych (DQOs) – są to komunikaty związane z analizą ilościową i jakościową dotyczące celu badania, określenia najbardziej odpowiedniego typu danych, określenia najbardziej odpowiednich warunków zbierania danych oraz określenia niepewności pomiarów,
- wybór metody – są to metody odniesienia i zasady pomiarów dotyczące danego urządzenia analitycznego metody laboratoryjnej lub kombinacji obydwu. Ponieważ metody te nie uwzględniają wszystkich specyfikacji monitoringu, pobierania próbek powietrza lub poszczególnych etapów procedury analitycznej, są one stosowane w celu zapewnienia niezbędnych warunków dla rozwoju szczegółowych standardowych procedur operacyjnych,
- przeprowadzenie szkolenia – szkolenie jest istotnym etapem każdego programu monitoringu uciążliwości zapachowej,
- zapoznanie się z wytycznymi – są to wytyczne zawarte w dokumentach opracowanych dla programu monitoringu jakości powietrza atmosferycznego. Działania wdrożeniowe dotyczą przede wszystkim wdrożenia dokumentu QAPP, po jego opracowaniu

i zatwierdzeniu, oraz wdrożenia wewnętrznego systemu kontroli jakości. W przypadku monitoringu powietrza atmosferycznego działania związane z QC są wykorzystywane w celu zapewnienia, że niepewność pomiaru utrzymuje się w ustalonych kryteriach niezbędnych do osiągnięcia DQOs,

- zarządzanie jakością i zapewnienie jakości planu projektu (QMP/QAPP) – jest to system, który powinien być opracowany przez każdy kraj indywidualnie. QMP to system jakości dotyczący struktury organizacyjnej, zakresu odpowiedzialności kierownictwa i pracowników oraz osób odpowiedzialnych za planowanie, wdrożenie i działania obejmujące gromadzenie danych środowiskowych. QAPP to dokument, w którym zawarte są wytyczne dotyczące systemu kontroli i zapewnienia jakości oraz innych działań technicznych podjętych w celu zapewnienia spełnienia określonego kryterium wydajności [183].

Zgodnie z definicją zawartą w dokumencie opracowanym przez ANSI i EPA, oceny to procesy stosowane do pomiaru wydajności lub efektywności systemu i jego poszczególnych elementów. Oceny są stosowane do określenia: audytu, sposobu działania, przeglądu systemów zarządzania, weryfikacji, kontroli lub nadzoru. Wśród ocen stosowanych do programu monitoringu jakości powietrza atmosferycznego, należy wymienić:

- Audyty (TSA) – to przegląd programu monitoringu powietrza w danym państwie prowadzony w celu oceny ich zgodności z obowiązującymi przepisami w zakresie gromadzenia, analizy, sprawdzenia i zapisu danych dotyczących jakości powietrza atmosferycznego;
- Recenzje sieciowe (Network Reviews) – to przegląd sieci monitoringu powietrza prowadzony w celu oceny wydajności poszczególnych procesów monitoringu oraz propozycji poprawy niedoskonałości sieci;
- Wydajność oceny (Performance Evaluations) - ocenę wydajności danych ilościowych generowanych w systemie pomiarowym uzyskuje się poprzez porównanie danych z danymi uzyskanymi z badań rutynowych w celu oceny biegłości analityka, laboratorium lub systemu pomiarowego.

W raportach zawarte są oceny danych pomiarowych niezbędne w celu oceny osiągnięcia DQO bądź celów monitoringu jakości powietrza. Wyróżnia się następujące rodzaje raportów stosowanych do udokumentowania ocen, a mianowicie:



- Ocena jakości danych (DQA),
- Raport będący wskaźnikiem jakości danych (DQIR),
- Raport dotyczący oceny jakości (QA Reports),
- Raport z przeprowadzonego audytu (Audit Report) [183].

2.7.4 Określanie celów w zakresie jakości danych w monitoringu jakości powietrza atmosferycznego

Pierwszym etapem procesu DQO jest zdefiniowanie problemu, który powinien zostać rozwiązany oraz celu działania, który należy osiągnąć. Jak wspomniano powyżej, zadaniem sieci monitoringu uciążliwości zapachowej powietrza atmosferycznego jest dostarczenie danych dotyczących uciążliwości zapachowej, porównanie otrzymanych wyników z wytycznymi zawartymi w normach i regulacjach prawnych dotyczących jakości powietrza i wspieranie badań prowadzonych w zakresie zanieczyszczenia powietrza [183]. W celu zdefiniowania problemu należy utworzyć zespół osób oraz lidera zespołu, który określi wielkość problemu. Zadaniem zespołu planującego jest przedstawienie wpływu, jaki wywiera istniejący problem uciążliwości zapachowej na zdrowie człowieka lub środowisko. Należy również określić dostępne środki oraz zdefiniować terminy prowadzenia badań. Określenie celu polega na charakterystyce środowiska w jakim przeprowadzane będą badania, zdefiniowaniu pytań badawczych oraz przewidywaniu wyników. Kolejnym etapem procesu DQO jest identyfikacja informacji wejściowych. Etap ten obejmuje: wybór informacji niezbędnych do rozwiązania problemu badawczego i udzielenia odpowiedzi na pytania badawcze, określenie źródła informacji wejściowych oraz potwierdzenie wyboru metod analitycznych niezbędnych do przeprowadzenia pomiarów i uzyskania założonych wcześniej wyników. Kolejny etap to zdefiniowanie przestrzennych i czasowych granic. Polega to na określeniu czasu prowadzenia badań, obszaru, na którym prowadzone będą badania, warunków meteorologicznych oraz identyfikacji wszelkich możliwych czynników mogących zakłócać badanie. Kolejne etapy procesu DQO to opracowanie metodyki analitycznej, określenie kryteriów wydajności i akceptacji wyników oraz opracowanie planu uzyskiwania danych. Ostatni etap obejmuje określenie ilości próbek niezbędnych do przeprowadzenia badań i uzyskania założonych wyników, zapoznanie się z danymi wyjściowymi oraz opracowanie metody gromadzenia danych [184].

W celu uzyskania jak najlepszych wyników, proces DQO wymaga kilku powtórzeń. Umożliwia to bardziej szczegółową ocenę wybranej i stosowanej metodyki analitycznej.

III CEL PRACY

Działalność gospodarcza człowieka przyczynia się do pogorszenia jakości środowiska. Wzrost intensywności antropopresji bardzo często prowadzi do powstawania zagrożeń środowiskowych i zdrowotnych. Zanieczyszczeniami, których obecność może powodować uciążliwość zapachową i tym samym pogorszenie jakości powietrza atmosferycznego są odoranty, emitowane do środowiska na skutek procesów rozkładu odpadów zachodzących na składowiskach odpadów komunalnych. Obniżanie standardów życia na skutek uciążliwości zapachowej składowisk odpadów komunalnych oraz nieustanny wzrost świadomości ekologicznej społeczeństwa sprawia, że ludność zamieszkująca tereny sąsiadujące z obiektami gospodarki komunalnej wyraża coraz większe zainteresowanie jakością otaczającego ich środowiska. Z roku na rok wzrasta liczba skarg dotyczących uciążliwości zapachowej obiektów przemysłowych, rolnych czy obiektów gospodarki komunalnej, w tym składowisk odpadów komunalnych. Szacuje się, że w Polsce, w latach 2006-2012, liczba skarg ludności dotyczących problemów uciążliwości zapachowej wzrosła ponad dwukrotnie [173]. Z uwagi na negatywny wpływ odorantów emitowanych do środowiska na komfort życia i zdrowie społeczeństwa oraz budowę osiedli mieszkalnych w bliskim sąsiedztwie składowisk odpadów komunalnych, koniecznością staje się monitoring uciążliwości zapachowej, szczególnie na obszarach zabudowanych.

Głównym celem rozprawy doktorskiej było sprawdzenie możliwości komplementarnego wykorzystania techniki dwuwymiarowej chromatografii gazowej oraz techniki olfaktometrii terenowej do oceny uciążliwości zapachowej powietrza atmosferycznego na obszarach przyległych do terenu składowiska odpadów komunalnych. Dotychczas takie podejście badawcze nie było częstym przedmiotem rozważań w monitoringu środowiska. W związku z powyższym przeprowadzono następujące badania szczegółowe, które dotyczyły:

1. zidentyfikowania i oznaczenia substancji odorotwórczych obecnych w powietrzu atmosferycznym na terenach przyległych do składowiska odpadów komunalnych zlokalizowanego w Gdańsku przy wykorzystaniu dwuwymiarowej chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas i analizatorem czasu przelotu jonów fragmentacyjnych,

2. oszacowania współczynników aktywności zapachowej (OAV) na podstawie stężeń chemicznych i współczynników węchowej wyczuwalności zapachu odpowiadających danym substancjom chemicznym,
3. wytypowania odorantów mających największy udział w całkowitej emisji zapachu,
4. oszacowania stężeń zapachowych w danym punkcie pomiarowym zlokalizowanym wokół składowiska odpadów komunalnych,
5. określenia wpływu warunków atmosferycznych i ukształtowania terenu na wyniki badań olfaktometrycznych,
6. porównania wyników uzyskanych z wykorzystaniem techniki dwuwymiarowej chromatografii gazowej z wynikami uzyskanymi z zastosowaniem techniki olfaktometrii terenowej w różnych sezonach pomiarowych.

IV CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

4.1 Sprzęt laboratoryjny i aparatura

Podczas przeprowadzonych badań wykorzystano następujący sprzęt laboratoryjny i aparaturę:

- chromatograf gazowy Agilent 7980A (Agilent Technologies, USA) z modulatorem kriogenicznym oraz spektrometrem mas z analizatorem czasu przelotu jonów fragmentacyjnych Pegasus 4D (LECO Corp., USA), w którym zastosowano:
 - pierwszą kolumnę chromatograficzną, 30 m x 0,25 mm x 0,25 μm , z fazą stacjonarną Equity 1 (Supelco, USA),
 - drugą kolumnę chromatograficzną, 2,0 m x 0,1 mm x 0,1 μm , z fazą stacjonarną SGWAX (Agilent Technologies, USA),
- urządzenie do mikroekstrakcji (Supelco, USA),
- włókno ekstrakcyjne z mieszaną fazą stacjonarną Carboxen/Polidimetylosiloksan/Divinylobenzen (CAR/PDMS/DVB) o grubości 50/30 μm i długości 2 cm, (Supelco, USA),
- urządzenie do pobierania próbek powietrza (Gerstel, Niemcy),
- rurki szklane wypełnione stałym sorbentem typu Tenax (Gerstel, Niemcy),
- komputer PC z oprogramowaniem ChromaTOF (LECO, wersja 4.44.0.0),
- desorber termiczny (Gerstel, Niemcy),
- olfaktometry terenowe Nasal Ranger (St. Croix Sensory, USA),
- ciekły azot o czystości N5.0 (Linde Gaz sp. z o.o., Polska),
- wodór jako gaz nośny o czystości N5.0 wyprodukowany z generatora wodoru PEAK PH600 (Shim-pol, Polska).

4.2 Odczynniki

W celu oznaczenia związków zapachowych w próbkach powietrza atmosferycznego wykorzystano następujące odczynniki i wzorce, a mianowicie:

- metanol ($\geq 99,99\%$; Sigma-Aldrich, Niemcy),
- roztwory wzorcowe: butan, pentan, heksan, oktan, nonan, etanol, propanol, butanol, pentanal, etanal, heksanal, nonanal, kwas octowy, 2-metylobutan, 2-metylohepten, toluen, benzen, etylobenzen, o-ksylen, m-ksylen, p-ksylen, fenol,

benzaldehyd, 1,2,3-trimetylobenzen, ester etylowy kwasu octowego, ester propylowy kwasu octowego, ester butylowy kwasu octowego, ester metylowy kwasu masłowego, disiarczek dimetylu, disiarczek dietylu, trimetyloamina, acetonitryl, kamfen, α -pinen, α -cymen, γ -terpinen, D-limonen (97 – 99 %; Sigma-Aldrich, Niemcy).

4.3 Obszar badawczy

Pomiary zostały przeprowadzone w powietrzu atmosferycznym na terenach przyległych do składowiska odpadów komunalnych zlokalizowanego w Gdańsku-Szadółkach. Składowisko sklasyfikowano do kategorii 3 zgodnie z europejskim rozporządzeniem referencyjnym [185]. Powierzchnia składowiska odpadów komunalnych wynosi ok. 70 hektarów a w jego skład wchodzi: sortownia, kompostownia, instalacja bioelektryczna, instalacja odgazowująca i instalacja wstępnej obróbki. Jednym z głównych źródeł emisji odorów z terenu składowiska odpadów komunalnych jest kompostownia. Procesy prowadzone w tym miejscu odbywają się na otwartej przestrzeni, co jest przyczyną uciążliwości zapachowej i skarg mieszkańców terenów sąsiadujących ze składowiskiem odpadów komunalnych. W celu ograniczenia emisji nieprzyjemnych związków zapachowych do otoczenia, na terenie kompostowni i sortowni zainstalowano system podciśnieniowy. Dodatkowo, obszar utylizacji odpadów komunalnych zaopatrzone jest w odpowiedni system odgazowania. Proces intensywnego kompostowania trwa co najmniej 21 dni. Po tym czasie produkt umieszczany jest w magazynie kompostu, gdzie dojrzewa przez 8 – 10 tygodni. W celu ograniczenia redukcji metanu i związków odorotwórczych powstających jako produkt procesów anaerobowych, zalecane jest obracanie kompostu co najmniej raz w tygodniu. Drugim głównym źródłem emisji odorów w obrębie składowiska odpadów komunalnych jest obszar składowania odpadów. Zarówno obszar składowania kompostu, jak i obszar składowania odpadów komunalnych zalicza się do źródeł powierzchniowych o zmiennej w czasie emisji, co uwzględniono przy planowaniu badań [186].

4.4 Pobieranie próbek do analizy

Próbki analitów z badanego powietrza atmosferycznego pobrano w punktach pomiarowych zlokalizowanych w odległości 1 kilometra, wzdłuż pięciu kierunków geograficznych, wokół składowiska odpadów komunalnych położonego w Gdańsku-

Szadółkach. Lokalizację punktów pobierania analitów z badanego powietrza wokół składowiska odpadów przedstawiono na Rysunku 11. Pobieranie analitów z badanego powietrza polegało na przepuszczaniu strumienia powietrza przez rurki szklane wypełnione sorbentem typu Tenax TA za pomocą urządzenia przeznaczonego do pobierania próbek gazowych. Urządzenie wyposażone jest w dwa kanały, co umożliwia pobieranie dwóch próbek analitów z badanego powietrza jednocześnie. Strumień powietrza za każdym razem przepuszczano przez rurkę sorpcyjną przy objętościowym natężeniu przepływu równym 75 ml/min w czasie 10 minut. Widok ogólny urządzenia służącego do pobierania próbek analitów z badanego powietrza atmosferycznego przedstawiono na Rysunku 12. Próbki pobrano w okresie zimowym, wiosennym, letnim i jesiennym. Cztery razy w miesiącu, od stycznia do grudnia, pobrano 5 próbek analitów z badanego powietrza w miejscach wzdłuż kierunków przedstawionych na Rysunku 11 i określonej odległości od składowiska odpadów komunalnych.

Przed pobieraniem próbek analitów z badanego powietrza rurki sorpcyjne poddano desorpcji termicznej w temperaturze 280 °C w celu usunięcia z sorbentu ewentualnych zanieczyszczeń będących pozostałością po poprzedniej analizie. Pobrane próbki analitów z badanego powietrza przechowywano w szczelnie zamkniętym opakowaniu w temperaturze ok. 15 °C. Odpowiednio zapakowane próbki transportowano do laboratorium, gdzie następnie przeprowadzono analizę próbek. W celu sprawdzenia stopnia czystości rurek sorpcyjnych przygotowano ślepią próbkę.



Rysunek 11 Lokalizacja punktów pomiarowych wokół składowiska odpadów komunalnych



Rysunek 12 Widok ogólny urządzenia do pobierania próbek gazowych (Gerstel, Niemcy)

4.5 Oznaczenie związków odorotwórczych w próbkach powietrza atmosferycznego z wykorzystaniem techniki GC×GC-TOF-MS

4.5.1 Wyznaczenie krzywych kalibracyjnych

W celu wyznaczenia krzywych kalibracyjnych dla substancji wzorcowych przygotowano roztwory o następujących stężeniach: 0, 0,1, 0,5, 1,0, 5,0, 10,0, 20,0, i 50,0 mg/dm³. Badane próbki i roztwory wzorcowe poddano analizie w trzech powtórzeniach. Stężenia związków odorotwórczych obliczono z wykorzystaniem równań krzywych kalibracyjnych. Do wykonania roztworów wzorcowych wykorzystano metanol.

4.5.2 Wyznaczenie granic wykrywalności i oznaczalności

W celu oszacowania wartości liczbowych granic wykrywalności (LOD) i oznaczalności (LOQ) dla zastosowanej metody analitycznej wykorzystano wartości liczbowe współczynników kierunkowych prostych i współczynników przesunięcia prostych będących składowymi równań krzywych kalibracyjnych. Zgodnie z definicją, granica wykrywalności to najmniejsza zawartość analitu jaka może zostać wykryta (bez jej ilościowego oznaczenia) za pomocą danego układu kontrolno-

pomiarowego z określonym prawdopodobieństwem. Natomiast granica oznaczalności definiowana jest jako najmniejsza ilość lub najmniejsze stężenie możliwe do ilościowego oznaczenia za pomocą danego układu z założoną dokładnością i precyzją. Granicę wykrywalności obliczono za pomocą równania (1) [187]:

$$\text{LOD} = \frac{3,3S_a}{b}, \quad (1)$$

gdzie:

S_a – odchylenie standardowe wyrazu wolnego,

b – współczynnik kierunkowy prostej.

Wartości liczbowe granicy oznaczalności obliczono za pomocą równania (2) [172]:

$$\text{LOQ} = 3 \cdot \text{LOD}. \quad (2)$$

W Tabeli 9 zestawiono wartości liczbowe LOD i LOQ obliczone dla analitów.

Tabela 9 Obliczone wartości liczbowe LOD i LOQ dla wybranych LZO

Nazwa związku chemicznego	LOD [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]	LOQ [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]
butan	1,7	5,1
etanol	1,1	3,3
2-metylobutan	1,6	4,8
acetonitryl	0,4	1,2
propanol	1,2	3,6
pentan	1,8	5,4
etanal	2,6	7,8
ester etylowy kwasu octowego	0,98	2,9
kwas octowy	1,3	3,9
disiarczek dietylu	1,5	4,5
benzen	1,7	5,1
butanol	0,82	2,5
pentanal	1,3	3,9
d-limonen	0,17	0,51
ester etylowy kwasu propionowego	0,71	2,13
ester metylowy kwasu masłowego	0,96	2,9
disiarczek dimetylu	1,3	3,9
toluen	0,64	1,9



Tabela 9 c. d.

2-metylohept-1-en	1,4	4,2
heksanal	2,2	6,6
oktan	1,6	4,8
ester butylowy kwasu octowego	1,0	3,0
etylobenzen	1,4	4,2
m-ksylen	1,2	3,6
o-ksylen	1,1	3,3
p-ksylen	1,4	4,2
nonan	0,86	2,6
benzaldehyd	2,1	6,3
kampfen	1,2	3,6
fenol	0,78	2,3
α -felandren	0,74	2,2
1,2,3-trimetylobenzen	0,87	2,6
α -pinen	0,05	0,15
trimetyloamina	2,3	6,9
o-cymen	0,57	1,7
γ -terpinen	0,32	0,96
nonanal	1,2	3,6

4.5.3 Procedura analityczna

Do badań próbek powietrza atmosferycznego zastosowano zintegrowany system dwuwymiarowej chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas. Zestaw aparaturowy przedstawiono na Rysunku 13. Warunki, w których prowadzone było rozdzielanie chromatograficzne, przedstawiono w Tabeli 10. Warunki pracy detektora TOF MS przedstawiono w Tabeli 11.

Przetwarzanie danych przeprowadzono wykorzystując algorytm dekonwolucji pików zawarty w oprogramowaniu ChromaTOF (LECO Corp., wersja 4.44). Wstępną identyfikację przeprowadzono poprzez porównanie widm mas z widmami obecnymi w bazie widm spektralnych NIST 2011 i Willey 11. W celu zapewnienia odpowiedniej miarodajności wyników, zastosowano kryterium progowe dla wartości parametru

podobieństwa porównywanych widm mas. Wartość ustalono jako 850. Schemat blokowy toku postępowania analitycznego przedstawiono na Rysunku 14.



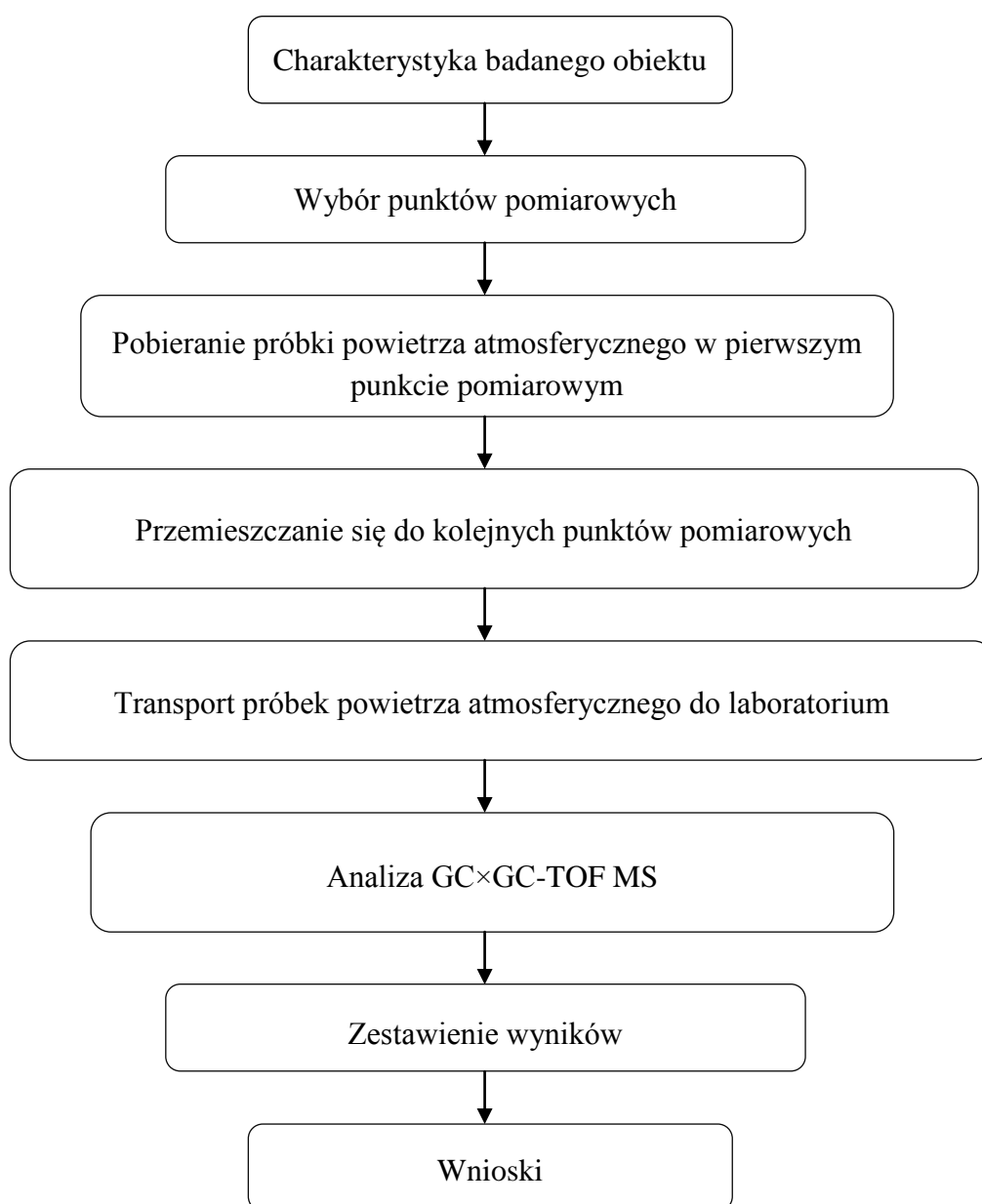
Rysunek 13 Widok ogólny zestawu GC×GC-TOF-MS firmy LECO

Tabela 10 Parametry pracy dwuwymiarowego chromatografu gazowego

Parametr		Charakterystyka
Pierwsza kolumna chromatograficzna	Wymiary (m × mm)	30 × 0,25
	Rodzaj fazy stacjonarnej	Equity 1
	Grubość filmu fazy stacjonarnej (μm)	0,25
Druga kolumna chromatograficzna	Wymiary (m × mm)	2 × 0,1
	Rodzaj fazy stacjonarnej	SGWAX
	Grubość filmu fazy stacjonarnej (μm)	0,1
Układ dozowania	Temperatura dozownika (°C)	250
	Tryb dozowania	Bez podziału strumienia nośnego
Program temperaturowy (°C)	Piec I	Od 40 (3,5 min) do 250 (5 min)
	Piec II	Od 70 (3,5 min) do 250 (3,5 min)
	Przepływ (ml/min)	1,0
Całkowity czas analizy		43 min 50 sek
Gaz nośny	Typ	Wodór
Modulacja	Okres modulacji (s)	6
Temperatura linii transferowej (°C)		250

Tabela 11 Parametry pracy detektora TOF MS

Parametr		Charakterystyka
Zakres zbierana danych (u)	Masa początkowa	40
	Masa końcowa	400
Szybkość zbierania danych (spektrum/s)		200
Temperatura źródła jonów (°C)		250
Napięcie detektora (V)		1651
Energia elektronu (V)		-70e



Rysunek 14 Schemat blokowy toku postępowania analitycznego

4.6 Wyznaczenie stężeń zapachowych z wykorzystaniem techniki olfaktometrii terenowej

Oszacowanie małych (poniżej 10 ou/m³) i zmiennych w czasie stężeń zapachowych w przygruntowej warstwie powietrza nie może być przeprowadzone zgodnie z wytycznymi zawartymi w normie PN-EN 13725:2007. Zastosowanie olfaktometrii dynamicznej nie umożliwia bowiem wykonania odpowiedniej liczby rozcieńczeń. Do tego celu stosowana jest metoda dynamicznych rozcieńczeń do progu wyczuwalności zapachu, a badania przeprowadzane są *in situ* przy użyciu olfaktometrów terenowych [188-189]. Wstępne badania zostały przeprowadzone z wykorzystaniem wodnych roztworów *n*-butanolu według standardowej procedury opracowanej przez specjalistów z firmy St. Croix Sensory, Inc. [190]. Zastosowanie tej procedury umożliwiło określenie indywidualnego progu węchowej wyczuwalności zapachu u osób oceniających. Czteroosobowy zespół oceniający składał się z grupy osób niepalących i z dobrą kondycją psychofizyczną. Każdy oceniający posiadał własny olfaktometr terenowy Nasal Ranger a pomiary wykonywano równolegle, w tym samym czasie.

Na podstawie wartości liczbowej parametru współczynnika rozcieńczenia do progu węchowej wyczuwalności zapachu (D/T), wskazanego przez osobę oceniającą, obliczono indywidualne stężenie zapachowe (Z_{ITE}) w danym punkcie pomiarowym (równanie (3)); $Z_{NIE}=D/T+1$ to wartość liczbową D/T , gdzie zapach jest niewyczuwalny, przed wartością D/T , gdzie zapach jest wyczuwalny, $Z_{TAK}=D/T+1$ to wartość liczbową D/T , gdzie zapach jest wyczuwalny, po wartości liczbowej D/T , gdzie zapach jest niewyczuwalny.

$$Z_{ITE} = (Z_{NIE} * Z_{TAK})^{0,5} \text{ [ou/m}^3\text{]} \quad (3)$$

Stężenie zapachowe C_{od} [ou/m³] obliczono jako średnią geometryczną ze zbioru n wszystkich indywidualnych stężeń zapachowych (Z_{ITE}) dla danego punktu pomiarowego (równanie (4)); Z_{ITE_n} to indywidualne stężenie zapachowe osoby oceniającej.

$$C_{od} = \sqrt[n]{Z_{ITE1} * Z_{ITE2} * Z_{ITE3} * \dots * Z_{ITE_n}} \text{ [ou/m}^3\text{]}. \quad (4)$$



Na Rysunku 15 przedstawiono zdjęcie wykonane podczas pomiaru intensywności zapachu przeprowadzonego z wykorzystaniem olfaktometrów terenowych Nasal Ranger. Zostały zmierzone wartości liczbowe parametru rozcieńczenia do progu wyczuwalności D/T. Pomiary stężeń zapachowych przeprowadzono cztery razy w miesiącu, od stycznia 2017 do września 2017 roku w losowo wybranych dniach. Warunkiem prowadzenia pomiarów w danym dniu była konieczność braku opadów atmosferycznych. LOD jest mniejsza $1,7 \text{ ou/m}^3$. Schemat blokowy obrazujący procedurę pomiarów olfaktometrycznych przedstawiono na Rysunku 16.



Rysunek 15 Zdjęcie wykonane podczas pomiaru intensywności zapachu przeprowadzonego z wykorzystaniem olfaktometrów terenowych Nasal Ranger

4.7 Wyniki

4.7.1 Wyniki badań przeprowadzonych z wykorzystaniem techniki GC×GC-TOF-MS

W celu rejestracji danych niezbędnych do identyfikacji głównych związków zapachowych obecnych w próbkach powietrza atmosferycznego zebranych w pięciu różnych punktach pomiarowych zlokalizowanych wokół składowiska odpadów komunalnych zastosowano oprogramowanie ChromaTOF (LECO Corp., wersja 4.44.0.0). Wstępną identyfikację związków chemicznych przeprowadzono na podstawie porównania czasów retencji analitów z czasami retencji uzyskani w wyniku analizy

substancji wzorcowych. W Tabeli 12 zestawiono podstawowe związki zapachowe zidentyfikowane w próbkach powietrza atmosferycznego pobranych we wszystkich punktach pomiarowych zlokalizowanych wokół składowiska odpadów komunalnych oraz średnie stężenia (C) odpowiadające poszczególnym związkom chemicznym wraz z wartościami odchylenia standardowego (SD). Stężenia związków chemicznych oznaczone w próbkach powietrza atmosferycznego w każdym punkcie pomiarowym we wszystkich miesiącach prowadzenia badań zestawiono w Aneksach 1-5. Wartości odchylenia standardowego obliczono zgodnie ze wzorem (5) [175]:

$$SD = \sqrt{\frac{\sum (x_i - x_{sr})^2}{n}}, \quad (5)$$

gdzie:

x_i – kolejny wynik pomiaru,

x_{sr} – średnia uzyskana ze wszystkich wyników,

n – liczba pomiarów.

Na Rysunku 17 przedstawiono dwuwymiarowy chromatogram, na którym zaznaczono piki chromatograficzne odpowiadające związkom chemicznym przynależnym do 12 klas chemicznych, występujących w próbkach powietrza atmosferycznego. Wśród zidentyfikowanych związków chemicznych można wyróżnić krótkołańcuchowe alkanany i ich pochodne (związki chemiczne zaznaczone kolorem niebieskim w Tabeli 12), aldehydy, ketony, terpeny i związki siarko-organiczne (związki chemiczne zaznaczone kolorem czerwonym w Tabeli 12) oraz węglowodory aromatyczne i ich pochodne (związki chemiczne zaznaczone kolorem zielonym w Tabeli 12). Największe stężenia krótkołańcuchowych alkananów i ich pochodnych wyznaczono w próbkach powietrza atmosferycznego pobranych w punkcie pomiarowym P₅ w miesiącu czerwcu i sierpniu. Punkt pomiarowy P₅ zlokalizowany jest w najbliższym sąsiedztwie drogi krajowej o dużym natężeniu ruchu. Krótkołańcuchowe alkanany, aldehydy, ketony i związki siarki są produktami termicznego rozkładu odpadów komunalnych charakteryzujących się znaczną zawartością węgla i siarki. Największe stężenia związków chemicznych z grupy aldehydów, ketonów, terpenów i związków siarko-organicznych wyznaczono w badanym powietrzu atmosferycznym pobranym w punkcie pomiarowym P₁, który położony jest w pobliżu bramy wjazdowej na teren składowiska odpadów komunalnych. Ponadto, punkt pomiarowy P₁ zlokalizowany jest w bliskim sąsiedztwie

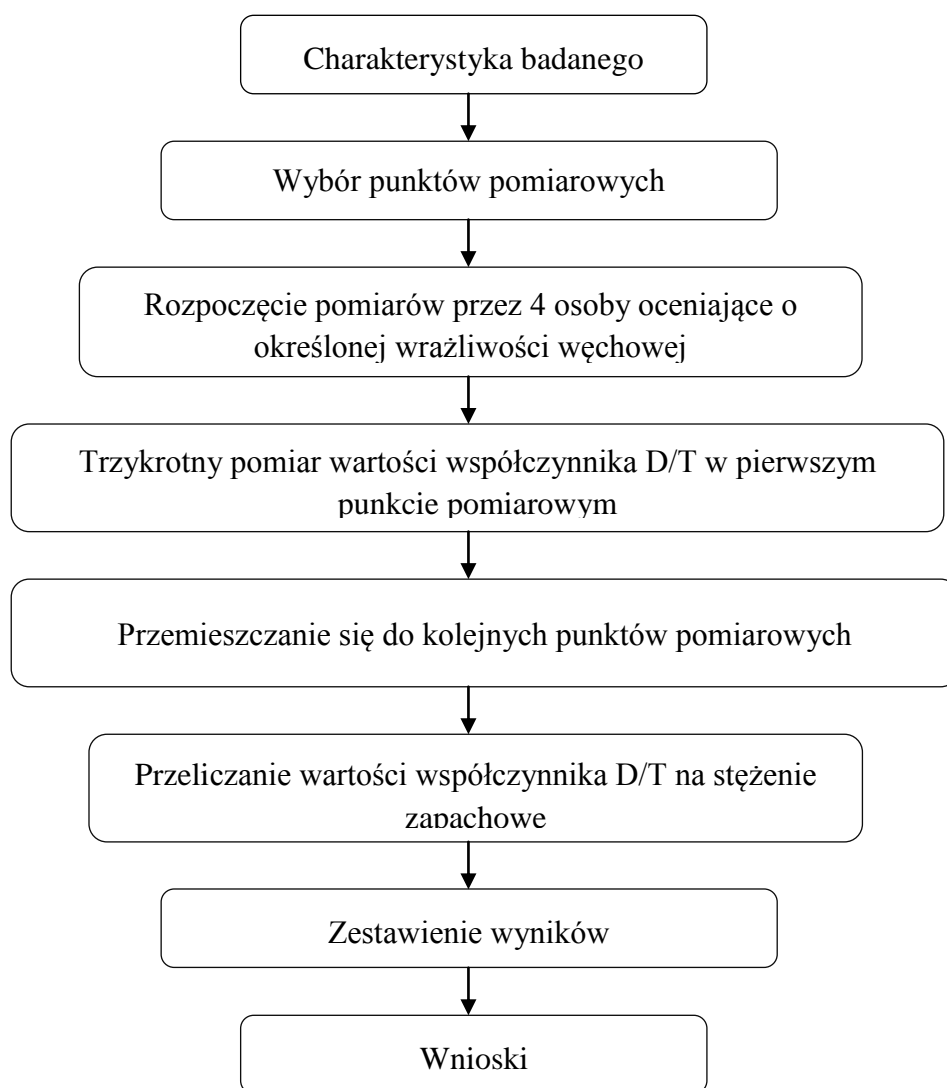


kompostowni i sortowni, co może być przyczyną tak dużych stężeń chemicznych oznaczonych w próbkach pobranych w tym punkcie pomiarowym. W badanych próbkach pobranych z punktu pomiarowego P₁ wykryto, zidentyfikowano i oznaczono takie związki chemiczne jak: disiarczek dimetylu ($19,3 \pm 0,71 \mu\text{g}/\text{dm}^3$) i disiarczek dietylu ($22,1 \pm 0,88 \mu\text{g}/\text{dm}^3$), charakteryzujące się niską wartością współczynnika węchowej wyczuwalności zapachu. Te związki chemiczne oznaczono na najwyższych poziomach stężeń w miesiącu lipcu i sierpniu (disiarczek dietylu – $23,0$ i $22,7 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, disiarczek dimetylu – $20,0$ i $19,7 \mu\text{g}/\text{dm}^3$). Disiarczek dietylu zaliczany jest do substancji toksycznych i działa drażniąco na skórę, oczy i drogi oddechowe. Obecność tej substancji chemicznej w środowisku może powodować nieprzyjemny zapach w powietrzu atmosferycznym. Nieprzyjemny zapach może również być wynikiem obecności terpenów w powietrzu atmosferycznym. W próbkach zidentyfikowano związki chemiczne należące do grupy terpenów, takie jak: α -pinen ($19,3 \pm 0,63 \mu\text{g}/\text{dm}^3$), γ -terpinen ($12,4 \pm 0,59 \mu\text{g}/\text{dm}^3$) i d-limonen ($8,4 \pm 0,32 \mu\text{g}/\text{dm}^3$). Najwyższe poziomy stężeń tych związków chemicznych wynaczono w miesiącu sierpniu (α -pinen – $19,9 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, γ -terpinen – $13,0 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, d-limonen – $8,7 \mu\text{g}/\text{dm}^3$). Obecność tych substancji chemicznych w środowisku powoduje odczuwanie przyjemnego zapachu przez człowieka. Niemniej jednak obecność terpenów na wysokich poziomach stężeń w środowisku może powodować negatywne skutki zdrowotne u człowieka. Obecność terpenów w powietrzu atmosferycznym może być przyczyną podrażnienia przewodu pokarmowego i oczu u człowieka, a obecność d-limonenu może wywoływać alergię. Związki chemiczne należące do grupy terpenów wykorzystywane są jako substraty w procesach przeprowadzanych w przemyśle kosmetycznym, perfumeryjnym, spożywczym i farmaceutycznym. W wyniku rozkładu odpadów komunalnych pochodzących z tych gałęzi przemysłu, zdeponowanych na składowisku odpadów komunalnych do atmosfery emitowane są związki chemiczne należące do grupy terpenów. Stężenia γ -terpinenu ($0,19 \mu\text{g}/\text{dm}^3$) i d-limonenu ($0,36 - 0,73 \mu\text{g}/\text{dm}^3$) w próbkach pobranych wokół składowiska odpadów komunalnych z wykorzystaniem techniki GC-MS wyznaczono przy współpracy z zespołem Davoli [191]. Aldehydy wykryte, zidentyfikowane i oznaczone w badanych próbkach to związki chemiczne takie jak: etanal ($19,2 \pm 0,72 \mu\text{g}/\text{dm}^3$), nonanal ($18,5 \pm 0,47 \mu\text{g}/\text{dm}^3$) i benzaldehyd ($16,0 \pm 0,32 \mu\text{g}/\text{dm}^3$). Te związki chemiczne oznaczono na najwyższych poziomach stężeń w miesiącu sierpniu (etanal – $19,9 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, benzaldehyd – $19,0 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, nonanal – $16,3 \mu\text{g}/\text{dm}^3$). Wymienione związki chemiczne powstają również w procesie rozkładu

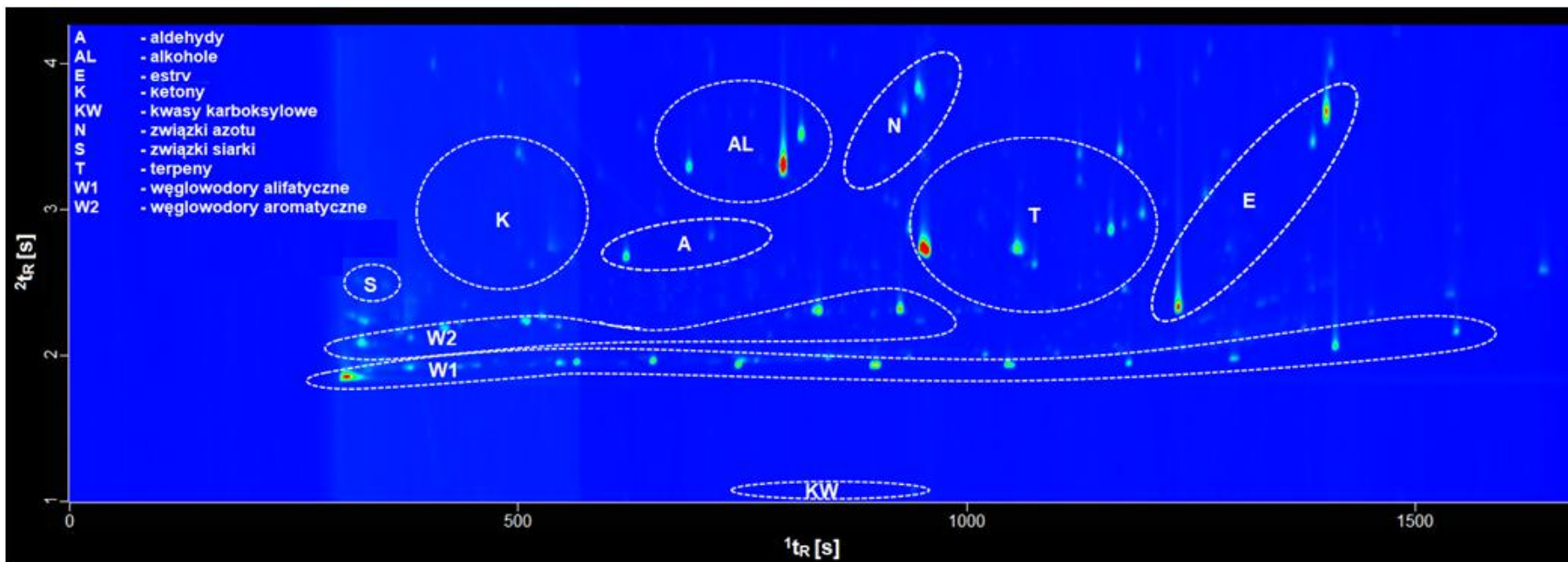
odpadów komunalnych (głównie w procesie kompostowania) i charakteryzują się niskimi wartościami współczynnika węchowej wyczuwalności zapachu. Etanol negatywnie oddziałuje na układ oddechowy człowieka, powodując jego podrażnienie. Jednakże nie stwierdzono szkodliwego wpływu nonanal i benzaldehydu na układ oddechowy. Stężenia etanolu ($5,5 - 69,9 \mu\text{g}/\text{dm}^3$) i benzaldehydu ($1,0 - 4,5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$) w próbkach pobranych wokół składowiska odpadów komunalnych z wykorzystaniem techniki GC-MS wyznaczono przy współpracy z zespołem Fanga [3]. Istotnie większe stężenia węglowodorów aromatycznych i ich pochodnych wyznaczono w próbkach powietrza atmosferycznego pobranych w punktach pomiarowych P₁ i P₂ w porównaniu z pozostałymi punktami pomiarowymi. Przyczyną tak dużych stężeń tych związków chemicznych w badanych próbkach może być położenie punktów pomiarowych P₁ i P₂ w pobliżu drogi dojazdowej do składowiska odpadów komunalnych. W próbkach analitów wykryto, zidentyfikowano i oznaczono takie związki aromatyczne jak: o-ksylen ($18,37 \pm 0,38 \mu\text{g}/\text{dm}^3$), m-ksylen ($16,22 \pm 0,61 \mu\text{g}/\text{dm}^3$), p-ksylen ($12,32 \pm 0,27 \mu\text{g}/\text{dm}^3$), benzen ($16,42 \pm 0,64 \mu\text{g}/\text{dm}^3$), etylobenzen ($15,32 \pm 0,30 \mu\text{g}/\text{dm}^3$) i 1,2,3-trimetylobenzen ($14,31 \pm 0,37 \mu\text{g}/\text{dm}^3$). Te związki chemiczne wyznaczono na najwyższych poziomach stężeń w próbkach analitów z badanego powietrza atmosferycznego pobranych w punktach pomiarowych P₁ i P₂ w miesiącu sierpniu i wrześniu. Źródłem emisji związków aromatycznych do atmosfery są głównie procesy spalania paliw. Narażenie człowieka na emisje związków chemicznych należących do grupy węglowodorów aromatycznych powoduje podrażnienie układu oddechowego, pokarmowego oraz oczu. Ponadto benzen jest substancją rakotwórczą. Stężenia p-ksylenu ($4,2 - 115 \mu\text{g}/\text{dm}^3$), benzenu ($2,0 - 7,4 \mu\text{g}/\text{dm}^3$) i etylobenzenu ($85,6 \mu\text{g}/\text{dm}^3$) w próbkach pobranych wokół składowiska odpadów komunalnych z wykorzystaniem techniki GC-MS wyznaczono przy współpracy z zespołem Fanga [3]. Stężenia 1,2,3-trimetylobenzenu ($0,36 - 0,73 \mu\text{g}/\text{dm}^3$) w próbkach powietrza pobranych wokół składowiska odpadów komunalnych z wykorzystaniem techniki GC-MS wyznaczono przy współpracy z zespołem Davoli [191]. Wśród związków zidentyfikowanych w próbkach powietrza można wyróżnić etanol ($11,32 \pm 0,36 \mu\text{g}/\text{dm}^3$). Ten związek chemiczny oznaczono na najwyższym poziomie stężeń w miesiącu sierpniu ($11,7 \mu\text{g}/\text{dm}^3$). Etanol jest związkiem chemicznym, którego obecność w środowisku może wywoływać szkodliwy wpływ na organizm człowieka. Obecność etanolu w powietrzu atmosferycznym może powodować senność, zawroty głowy i podrażnienie układu oddechowego. We wszystkich badanych próbkach pobranych w punktach



pomiarowych zlokalizowanych wokół składowiska odpadów komunalnych wykryto, zidentyfikowano i oznaczono związek chemiczny należący do grupy amin - trimetyloaminę ($11,53 \pm 0,42 \mu\text{g}/\text{dm}^3$). Ten związek chemiczny oznaczono na najwyższym poziomie stężeń w miesiącu czerwcu ($8,2 \mu\text{g}/\text{dm}^3$). Trimetyloamina charakteryzuje się niskim współczynnikiem węchowej wyczuwalności zapachu, a jej obecność w środowisku może być przyczyną emisji nieprzyjemnego zapachu. Ten związek chemiczny powstaje podczas rozkładu odpadów pochodzących z przemysłu rybnego. Narażenie człowieka na działanie trimetyloaminy powoduje uszkodzenie błon śluzowych. Stężenia trimetyloaminy ($1,4 - 41,2 \mu\text{g}/\text{dm}^3$) w badanych próbkach pobranych wokół składowiska odpadów komunalnych za pomocą techniki GC-MS wyznaczono przy współpracy z zespołem Fanga [3].



Rysunek 16 Schemat blokowy toku postępowania olfaktometrycznego na składowisku odpadów komunalnych



Rysunek 17 Przykładowy dwuwymiarowy chromatogram, na którym zaznaczono piki chromatograficzne odpowiadające związkom chemicznym występującym w próbkach powietrza atmosferycznego.

Tabela 12 Wyniki pomiaru zawartości związków zapachowych w próbkach powietrza atmosferycznego zebranych we wszystkich punktach pomiarowych

Czas retencji		Nazwa związku chemicznego	LOD [µg/dm ³]	Stężenie chemiczne ± odchylenie standardowe [µg/dm ³]				
1 ^{rt}	2 ^{rt}			P ₁	P ₂	P ₃	P ₄	P ₅
315	1,91	butan	1,7	3,84±0,12	3,51±0,21	3,12±0,15	5,20±0,16	13,86±0,38
320	2,37	etanol	1,1	11,32±0,36	4,37±0,15	7,22±0,28	6,91±0,19	8,23±0,38
330	1,93	2-metylobutan	1,6	2,10±0,12	3,25±0,16	3,19±0,21	3,77±0,16	8,22±0,32
340	2,36	acetonitryl	0,4	5,37±0,25	7,42±0,29	7,33±0,34	6,64±0,21	9,21±0,38
345	2,75	propanol	1,2	6,90±0,24	4,64±0,18	4,73±0,21	2,02±0,06	6,81±0,29
380	2,18	pentan	1,8	4,65±0,12	2,31±0,11	3,74±0,17	6,10±0,15	12,91±0,40
380	2,16	etanal	2,6	19,21±0,72	7,18±0,25	3,84±0,15	3,23±0,16	6,21±0,28
410	2,12	ester etylowy kwasu octowego	0,98	4,62±0,20	8,50±0,34	5,71±0,19	4,29±0,21	4,16±0,11
435	1,49	kwas octowy	1,3	9,30±0,32	4,74±0,22	8,62±0,22	5,74±0,25	8,37±0,24
456	2,42	disiarczek dietylu	1,5	22,15±0,88	11,44±0,48	2,71±0,11	9,41±0,34	4,62±0,28
465	2,17	benzen	1,7	16,42±0,64	12,60±0,49	4,11±0,13	2,23±0,16	4,34±0,26
465	2,69	butanol	0,82	5,56±0,17	7,52±0,42	3,54±0,20	4,71±0,19	6,69±0,29
500	2,27	pentanal	1,3	14,53±0,57	8,51±0,33	5,53±0,22	5,64±0,16	4,92±0,28
500	2,28	d-limonen	0,17	8,47±0,32	2,14±0,18	4,19±0,19	3,67±0,21	4,22±0,19
530	2,37	ester etylowy kwasu propionowego	0,71	8,50±0,24	3,63±0,20	4,31±0,21	7,45±0,26	9,42±0,35
545	2,38	ester metylowy kwasu masłowego	0,96	7,32±0,18	5,70±0,18	4,72±0,24	6,94±0,31	3,68±0,17
580	2,52	disiarczek dimetylu	1,3	19,36±0,71	11,61±0,72	8,47±0,33	3,11±0,10	5,35±0,21
640	2,30	toluen	0,64	11,70±0,38	18,34±0,69	2,28±0,06	4,14±0,16	1,62±0,05
655	2,04	2-metylohept-1-en	1,4	4,23±0,15	3,24±0,17	2,66±0,11	2,91±0,08	9,32±0,32
680	2,79	heksanal	2,2	14,28±0,29	5,56±0,18	4,89±0,17	3,15±0,12	6,04±0,24
725	2,16	oktan	1,6	2,21±0,08	2,90±0,13	3,60±0,16	3,12±0,13	9,31±0,29

Tabela 12 c.d.

725	2,30	ester butylowy kwasu octowego	1,0	4,28±0,11	6,42±0,19	3,61±0,22	3,68±0,17	4,15±0,15
825	2,35	etylobenzen	1,4	15,32±0,30	12,51±0,47	5,33±0,27	3,51±0,09	3,72±0,11
845	2,32	m-ksylen	1,2	13,41±0,22	16,22±0,61	7,25±0,31	2,27±0,06	1,82±0,08
895	2,39	o-ksylen	1,1	18,37±0,38	13,59±0,72	6,96±0,32	4,61±0,14	3,03±0,16
910	2,39	p-ksylen	1,4	12,32±0,27	16,36±0,64	4,34±0,27	3,80±0,16	2,90±0,11
935	2,06	nonan	0,86	4,21±0,14	3,60±0,17	3,86±0,11	5,24±0,21	14,32±0,36
1015	3,52	benzaldehyd	2,1	16,00±0,32	8,84±0,28	4,32±0,17	4,73±0,24	4,42±0,12
1050	2,09	kampfen	1,2	6,21±0,14	2,24±0,09	3,53±0,09	3,20±0,13	2,91±0,09
1090	1,58	fenol	0,78	9,10±0,07	9,62±0,30	2,41±0,07	3,03±0,16	2,11±0,08
1100	2,15	α-felandren	0,74	10,40±0,21	4,51±0,21	5,85±0,09	6,43±0,19	5,62±0,15
1135	2,81	1,2,3-trimetylobenzen	0,87	14,31±0,37	9,90±0,34	3,72±0,12	2,50±0,11	2,81±0,11
1185	2,08	α-pinen	0,05	19,31±0,63	5,67±0,23	5,74±0,17	4,72±0,13	4,93±0,17
1240	2,03	trimetyloamina	2,3	6,84±0,44	5,82±0,15	11,53±0,42	4,90±0,18	7,91±0,29
1270	2,23	o-cymen	0,57	9,42±0,32	11,50±0,42	3,11±0,18	5,21±0,21	1,42±0,08
1285	2,17	γ-terpinen	0,32	12,42±0,59	5,80±0,23	5,31±0,24	5,73±0,22	7,43±0,24
1420	2,38	nonanal	1,2	18,51±0,47	10,54±0,37	6,60±0,32	8,40±0,29	4,74±0,22

1st – pierwszy czas retencji,

2st – drugi czas retencji,

LOD – granica wykrywalności związku chemicznego; krótkołańcuchowe alkany oraz ich pochodne zaznaczono w tabeli kolorem niebieskim; aldehydy, ketony, terpeny oraz związki siarkoorganiczne zaznaczono w tabeli kolorem czerwonym; węglowodory aromatyczne i ich pochodne zaznaczono w tabeli kolorem zielonym.

Tabela 13 Oszacowanie współczynników aktywności zapachowej związków chemicznych zidentyfikowanych w próbkach powietrza atmosferycznego zebranych w punktach pomiarowych zlokalizowanych wokół składowiska odpadów komunalnych

Nazwa związku chemicznego	Współczynnik węchowej wyczuwalności zapachu [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$] ^[92]	Współczynnik aktywności zapachowej \pm odchylenie standardowe				
		P ₁	P ₂	P ₃	P ₄	P ₅
butan	1200000	$(31,7 \pm 1,2) \cdot 10^{-7}$	$(29,2 \pm 2,5) \cdot 10^{-7}$	$(25,8 \pm 1,8) \cdot 10^{-7}$	$(43,3 \pm 1,9) \cdot 10^{-7}$	$(115,0 \pm 4,5) \cdot 10^{-7}$
etanol	520	$(217,3 \pm 6,9) \cdot 10^{-4}$	$(82,7 \pm 4,1) \cdot 10^{-4}$	0,0135 \pm 0,0013	$(132,7 \pm 5,2) \cdot 10^{-4}$	$(15,8 \pm 1,0) \cdot 10^{-3}$
2-metylobutan	1300	$(161,5 \pm 9,2) \cdot 10^{-5}$	$(24,6 \pm 1,7) \cdot 10^{-4}$	$(23,9 \pm 2,3) \cdot 10^{-5}$	$(28,8 \pm 1,2) \cdot 10^{-4}$	$(63,1 \pm 3,5) \cdot 10^{-4}$
acetonitryl	13000	$(40,7 \pm 1,9) \cdot 10^{-5}$	$(56,9 \pm 3,2) \cdot 10^{-5}$	$(56,2 \pm 3,7) \cdot 10^{-5}$	$(5,08 \pm 23) \cdot 10^{-4}$	$(71 \pm 4,1) \cdot 10^{-5}$
propanol	94	$(73,4 \pm 2,6) \cdot 10^{-3}$	$(48,9 \pm 2,7) \cdot 10^{-3}$	$(51,1 \pm 1,7) \cdot 10^{-3}$	$(212,8 \pm 9,0) \cdot 10^{-4}$	$(72,3 \pm 4,4) \cdot 10^{-3}$
pentan	1400	$(328,5 \pm 8,6) \cdot 10^{-5}$	$(16,4 \pm 1,1) \cdot 10^{-4}$	$(26,4 \pm 1,7) \cdot 10^{-5}$	$(43,5 \pm 1,5) \cdot 10^{-4}$	$(92,1 \pm 4,0) \cdot 10^{-4}$
etanal	1,5	12,80 \pm 0,48	4,73 \pm 0,24	2,53 \pm 0,14	2,13 \pm 0,15	4,13 \pm 0,26
ester etylowy kwasu octowego	870	$(52,9 \pm 2,3) \cdot 10^{-4}$	$(97,7 \pm 5,5) \cdot 10^{-4}$	$(65,5 \pm 3,1) \cdot 10^{-4}$	$(48,3 \pm 3,4) \cdot 10^{-4}$	$(47,1 \pm 1,8) \cdot 10^{-4}$
kwas octowy	6	1,550 \pm 0,053	0,783 \pm 0,052	1,433 \pm 0,052	0,950 \pm 0,059	1,383 \pm 0,057
disiarczek dietylu	2	11,05 \pm 0,44	5,70 \pm 0,34	1,350 \pm 0,078	4,70 \pm 0,24	2,30 \pm 0,20
benzen	2700	$(60,7 \pm 2,4) \cdot 10^{-4}$	$(46,7 \pm 2,6) \cdot 10^{-4}$	$(152 \pm 6,8) \cdot 10^{-5}$	$(81,5 \pm 8,4) \cdot 10^{-5}$	$(15,9 \pm 1,4) \cdot 10^{-4}$
butanol	38	$(144,7 \pm 4,5) \cdot 10^{-3}$	0,1974 \pm 0,016	$(92,1 \pm 0,74) \cdot 10^{-3}$	$(123,7 \pm 7,1) \cdot 10^{-3}$	0,174 \pm 0,011
pentanal	0,41	42,7 \pm 5,9	20,7 \pm 1,1	13,42 \pm 1,76	13,66 \pm 0,55	11,95 \pm 0,97
d-limonen	38	$(221,1 \pm 8,4) \cdot 10^{-3}$	$(55,3 \pm 6,7) \cdot 10^{-3}$	$(107,9 \pm 7,1) \cdot 10^{-3}$	$(94,7 \pm 7,8) \cdot 10^{-3}$	$(110,53 \pm 7,1) \cdot 10^{-3}$
ester etylowy kwasu propionowego	240	$(35,42 \pm 1,0) \cdot 10^{-3}$	$(15,0 \pm 1,2) \cdot 10^{-3}$	$(17,9 \pm 1,2) \cdot 10^{-3}$	$(30,8 \pm 1,5) \cdot 10^{-3}$	$(39,2 \pm 2,1) \cdot 10^{-3}$
ester metylowy kwasu masłowego	87	$(83,9 \pm 2,1) \cdot 10^{-3}$	$(65,5 \pm 2,9) \cdot 10^{-3}$	$(54,0 \pm 3,9) \cdot 10^{-3}$	$(79,3 \pm 5,0) \cdot 10^{-3}$	$(41,4 \pm 2,8) \cdot 10^{-3}$
disiarczek dimetylu	2,2	8,77 \pm 0,32	5,27 \pm 0,46	3,82 \pm 0,21	1,409 \pm 0,064	2,41 \pm 0,14

Tabela 13 c. d.

toluen	330	$(35,5 \pm 1,2) \cdot 10^{-3}$	$(55,5 \pm 3,0) \cdot 10^{-3}$	$(66,7 \pm 2,6) \cdot 10^{-4}$	$(124,2 \pm 6,9) \cdot 10^{-4}$	$(48,5 \pm 2,1) \cdot 10^{-4}$
2-metylohept-1-en	110	$(38,2 \pm 1,4) \cdot 10^{-3}$	$(29,1 \pm 2,2) \cdot 10^{-3}$	$(240,9 \pm 7,7) \cdot 10^{-4}$	$(26,4 \pm 1,0) \cdot 10^{-3}$	$(84,6 \pm 4,1) \cdot 10^{-3}$
heksanal	0,28	61,4±9,7	19,64±0,91	17,13±0,86	11,07±0,61	21,4±1,2
oktan	1700	$(129,4 \pm 4,7) \cdot 10^{-5}$	$(17,1 \pm 1,1) \cdot 10^{-4}$	$(21,2 \pm 1,3) \cdot 10^{-4}$	$(18,2 \pm 1,1) \cdot 10^{-4}$	$(54,7 \pm 2,4) \cdot 10^{-4}$
ester butylowy kwasu octowego	0,040	105,0±2,8	160,0±6,7	90,0±7,8	90,0±6,0	102,5±5,3
etylobenzen	170	$(90,0 \pm 1,8) \cdot 10^{-3}$	$(73,5 \pm 3,9) \cdot 10^{-3}$	$(31,2 \pm 2,3) \cdot 10^{-3}$	$(205,9 \pm 7,5) \cdot 10^{-4}$	$(217,7 \pm 9,2) \cdot 10^{-4}$
m-ksylen	41	$(326,8 \pm 5,4) \cdot 10^{-3}$	0,395±0,021	0,176±0,011	$(53,7 \pm 2,1) \cdot 10^{-3}$	$(43,9 \pm 2,8) \cdot 10^{-3}$
o-ksylen	380	$(48,2 \pm 1,0) \cdot 10^{-3}$	$(35,5 \pm 2,7) \cdot 10^{-3}$	$(18,2 \pm 1,2) \cdot 10^{-3}$	$(121,1 \pm 5,2) \cdot 10^{-4}$	$(79,0 \pm 6,0) \cdot 10^{-4}$
p-ksylen	58	$(212,1 \pm 4,7) \cdot 10^{-3}$	0,281±0,016	$(74,1 \pm 6,6) \cdot 10^{-3}$	$(65,5 \pm 3,9) \cdot 10^{-3}$	$(50,0 \pm 2,7) \cdot 10^{-3}$
nonan	2200	$(190,9 \pm 6,4) \cdot 10^{-5}$	$(16,4 \pm 1,1) \cdot 10^{-4}$	$(173,3 \pm 7,1) \cdot 10^{-5}$	$(23,6 \pm 1,3) \cdot 10^{-4}$	$(65,0 \pm 2,3) \cdot 10^{-4}$
benzaldehyd	42	$(381,0 \pm 7,6) \cdot 10^{-3}$	$(209,5 \pm 9,4) \cdot 10^{-3}$	$(102,4 \pm 5,7) \cdot 10^{-3}$	$(111,9 \pm 8,1) \cdot 10^{-3}$	$(104,8 \pm 4,0) \cdot 10^{-3}$
kampfen	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
fenol	5,6	1,625±0,013	1,714±0,076	0,429±0,018	0,536±0,040	0,375±0,020
α-felandren	120	$(86,6 \pm 1,8) \cdot 10^{-3}$	$(37,5 \pm 2,5) \cdot 10^{-3}$	$(48,3 \pm 1,1) \cdot 10^{-3}$	$(53,3 \pm 2,2) \cdot 10^{-3}$	$(47,1 \pm 1,2) \cdot 10^{-3}$
1,2,3-trimetylobenzen	120	$(119,2 \pm 3,1) \cdot 10^{-3}$	$(82,5 \pm 4,0) \cdot 10^{-3}$	$(30,8 \pm 1,4) \cdot 10^{-3}$	$(20,8 \pm 1,3) \cdot 10^{-3}$	$(23,3 \pm 1,3) \cdot 10^{-3}$
α-pinen	18	1,072±0,035	0,311±0,018	0,317±0,013	$(261 \pm 1,0) \cdot 10^{-3}$	0,272±0,013
trimetyloamina	0,032	212±14	181,3±6,6	359±19	153,1±8,0	247±13
o-cymen	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
γ-terpinen	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
nonanal	0,34	54,4±1,4	30,9±1,5	19,4±1,3	24,7±1,2	13,82±0,92

4.7.3 Wyznaczenie stężeń zapachowych z wykorzystaniem techniki olfaktometrii terenowej

W Tabeli 14 zestawiono wartości liczbowe parametru rozcieńczenia do progu węchowej wyczuwalności zapachu otrzymane dla każdego punktu pomiarowego w całym sezonie pomiarowym. Stężenia zapachowe C_{od} [ou/m^3] obliczone jako średnia geometryczna ze zbioru n wszystkich indywidualnych stężeń zapachowych Z_{ITE} dla danego punktu pomiarowego zestawiono w Tabeli 15. Można zaobserwować, że w punktach P_1 i P_5 stężenia zapachowe są znacznie większe niż w pozostałych trzech punktach pomiarowych. W północnej części składowiska odpadów komunalnych zlokalizowane są kompostownia i sortownia. We wschodniej części składowiska odpadów komunalnych usytuowany jest oddzielny punkt zbiórki odpadów komunalnych i kontenery kompostowni. Punkty P_1 i P_5 znajdują się w bliskiej odległości od tych dwóch potencjalnych źródeł emisji zanieczyszczeń powietrza, co może być przyczyną tak dużych stężeń zapachowych oszacowanych w punktach pomiarowych P_1 i P_5 . Największe stężenie zapachowe oszacowano w miesiącu sierpniu. Stężenia zapachowe oszacowane w punktach P_1 i P_5 w sezonie letnim były dużo większe w porównaniu ze stężeniami zapachowymi oszacowanymi w tych punktach pomiarowych w pozostałym sezonie badawczym. Uzyskane wyniki pomiarów olfaktometrycznych są uwarunkowane zmiennymi w czasie warunkami atmosferycznymi panującymi w danym sezonie pomiarowym. W Tabeli 16 zestawiono informacje dotyczące warunków meteorologicznych, takich jak: temperatura powietrza, wilgotność, nasłonecznienie, prędkość i kierunek wiatru odpowiadających danemu miesiącowi pomiarowemu. W północnej części Polski dominują wiatry zachodnie i południowo-zachodnie, co może być przyczyną ruchu mas powietrza w kierunku punktów P_1 i P_5 położonych w kierunku wschodnim i północno-wschodnim od składowiska odpadów komunalnych, gdzie oszacowano największe stężenia zapachowe.

W celu rozróżnienia badanych próbek zebranych wokół składowiska odpadów komunalnych w różnych miesiącach sezonu pomiarowego przeprowadzono analizę głównych składowych (PCA). Na Rysunku 18 przedstawiono wyniki analizy chemometrycznej uzyskanych zbiorów pomiarowych (zastosowania techniki PCA)

uzyskanych w trakcie analizy próbek analitów z powietrza atmosferycznego zebranych w pobliżu składowiska odpadów komunalnych w całym sezonie pomiarowym.

Na podstawie wykresu przedstawionego na Rysunku 18 można wykazać zależność stopnia uciążliwości zapachowej od warunków meteorologicznych odpowiadających poszczególnym miesiącom pomiarowym. Zastosowanie analizy PCA nie umożliwiło rozróżnienia obiektów na wykresie. Powodem braku rozróżnienia tych obiektów może być wpływ wielu czynników zewnętrznych na skład badanych próbek. Stwierdzono duże odległości wewnątrzgrupowe, jak i zewnątrzgrupowe pomiędzy obiektami przedstawionymi na wykresie. Rozróżnienie obiektów przeprowadzono z wykorzystaniem sześciu głównych składowych. Rysunek 15 jest rzutem dwóch pierwszych głównych składowych stanowiących około 60% wariancji w zbiorze danych (PC1 – 38,2 %, PC2 – 19,3 %). Wyniki analizy danych pomiarowych z wykorzystaniem techniki nie mogą stanowić podstawy do pełnego rozróżnienia badanych próbek, jednakże zauważono pewne zależności. Stwierdzono korelację pomiędzy stężeniami zapachowymi a prędkością wiatru oraz temperaturą odpowiadającą danemu miesiącowi pomiarowemu. Można zatem zauważyć, że im wyższa temperatura, tym większe stężenie zapachowe. Ponadto, trzy zmienne (stężenie zapachowe, temperatura, prędkość wiatru) miały największy wpływ na rozróżnienie próbek pobranych w czerwcu i sierpniu. W tych miesiącach pomiarowych odnotowano również największe różnice pomiędzy wartościami oszacowanych stężeń zapachowych oraz pomiędzy wartościami temperatury w poszczególnych dniach pomiarowych. Dodatkowo, w miesiącu czerwcu i sierpniu osiągnięto najwyższą średnią prędkość wiatru, ale również najwyższe odchylenie standardowe pomiarów stężeń zapachowych. Dwie zmienne (kierunek wiatru i nasłonecznienie) miały największy wpływ na rozróżnienie próbek pobranych w miesiącu lipcu. W tym miesiącu pomiarowym stwierdzono największe różnice pomiędzy wartościami nasłonecznienia. Innym badanym parametrem mającym wpływ na intensywność wrażeń zapachowych był kierunek wiatru. Największą korelację pomiędzy stężeniami zapachowymi a kierunkiem wiatru stwierdzono w miesiącach marcu i maju. Wilgotność powietrza była parametrem wpływającym na stężenia zapachowe dla próbek pobranych głównie w miesiącu kwietniu. Może to być związane z dużą ilością opadów atmosferycznych i mgieł występujących w tym miesiącu pomiarowym. Nasłonecznienie jest czynnikiem różnicującym grupę próbek pobranych w miesiącu sierpniu. W sierpniu zaobserwowano duże nasłonecznienie i niewielkie zachmurzenie, co ułatwia dotarcie promieni słonecznych do powierzchni Ziemi. Można



wnioskować, że im wyższa wilgotność powietrza, tym mniejsze wartości stężenia zapachowego oszacowane w danym miesiącu pomiarowym, natomiast im większe nasłonecznienie i im wyższa temperatura, tym większe stężenie zapachowe oszacowane w danym miesiącu pomiarowym.

Tabela 14 Wartości liczbowe parametru rozcieńczenia do progu wyczuwalności D/T otrzymane w każdym punkcie pomiarowym w całym sezonie pomiarowym

Miesiąc	Osoba oceniająca	D/T																			
		Punkt pomiarowy																			
		P ₁				P ₂				P ₃				P ₄				P ₅			
		Numer pomiaru																			
		1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
I	1	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	15	<2	<2	<2
	2	4	2	4	4	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	7	<2	<2	<2
	3	4	4	4	7	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	15	<2	<2	<2
	4	7	4	7	7	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	15	<2	<2	<2
II	1	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	4	<2	<2	2	2	7	30
	2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	2	<2	<2	2	<2	15	15
	3	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	2	<2	<2	2	2	15	15
	4	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	4	<2	<2	2	2	15	30
III	1	15	7	<2	7	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	15	<2	<2	<2	<2	<2
	2	4	4	<2	4	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	4	<2	<2	<2	<2	<2
	3	15	15	<2	7	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	7	<2	<2	<2	<2	<2
	4	15	15	<2	7	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	15	<2	<2	<2	<2	<2
IV	1	<2	<2	<2	30	<2	<2	<2	<2	4	2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	15
	2	<2	<2	<2	15	<2	<2	<2	<2	2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	7
	3	<2	<2	<2	15	<2	<2	<2	<2	4	2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	7

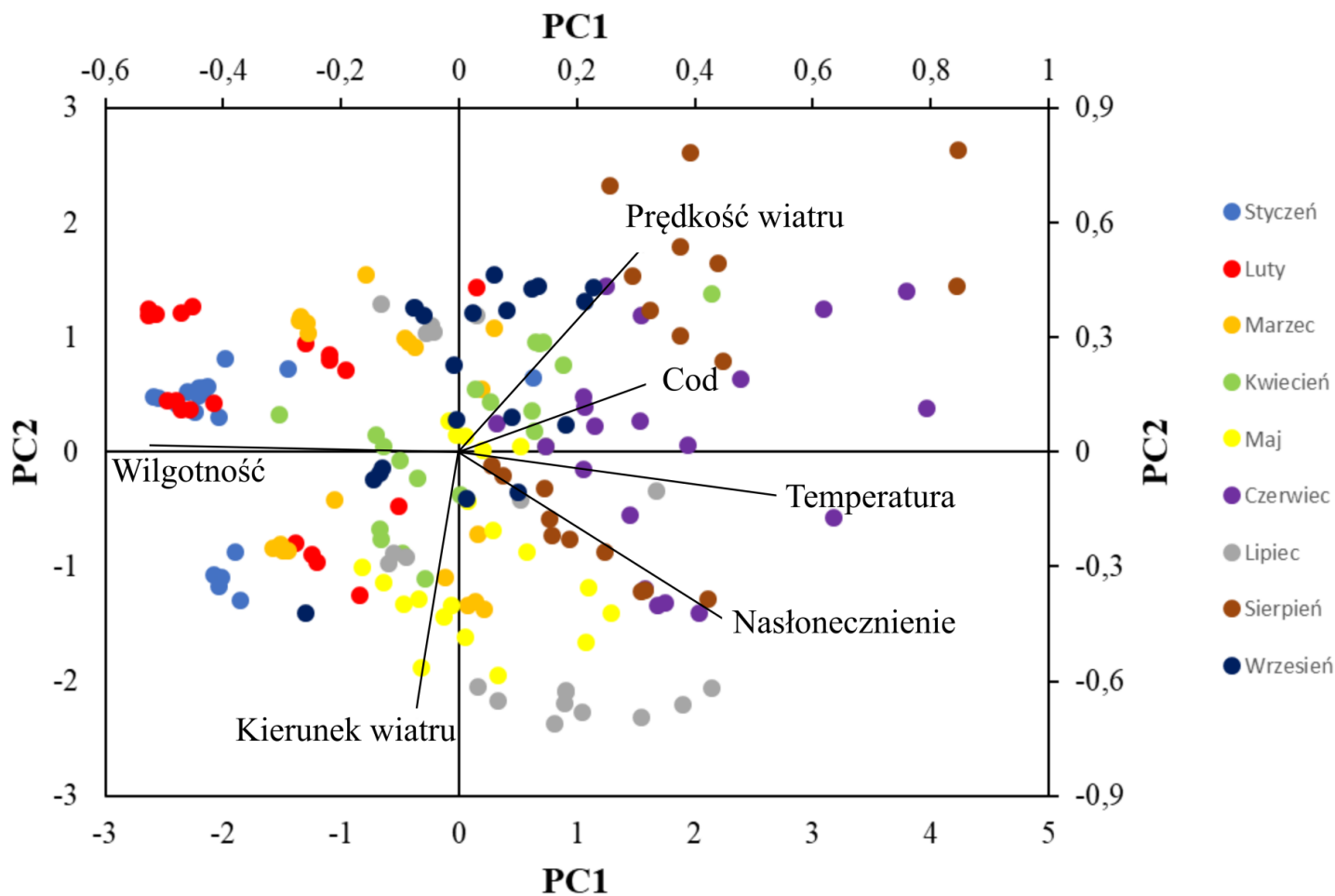


Tabela 14 c.d.

	4	<2	<2	<2	30	<2	<2	<2	<2	4	2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	15
V	1	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	4	2	<2	4	<2	<2	15	<2
	2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	4	2	<2	2	<2	<2	7	<2
	3	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	4	<2	<2	4	<2	<2	7	<2
	4	2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	4	2	<2	4	<2	<2	15	<2
VI	1	<2	2	30	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	4	<2	2	<2	2	30	15	30
	2	<2	<2	15	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	4	<2	2	<2	<2	30	15	15
	3	<2	<2	30	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	4	<2	2	<2	<2	30	15	30
	4	<2	2	30	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	4	<2	2	<2	<2	60	15	30
VII	1	15	<2	7	30	<2	<2	<2	<2	<2	7	<2	<2	<2	<2	<2	<2	7	7	4	15
	2	7	<2	7	15	<2	<2	<2	<2	<2	4	<2	<2	<2	<2	<2	<2	4	7	4	7
	3	7	<2	4	15	<2	<2	<2	<2	<2	7	<2	<2	<2	<2	<2	<2	4	7	4	7
	4	15	<2	7	30	<2	<2	<2	<2	<2	7	<2	<2	<2	<2	<2	<2	7	7	7	15
VIII	1	30	60	<2	<2	<2	<2	2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	2	15	2	4
	2	15	15	<2	<2	<2	<2	2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	4	<2	<2
	3	30	60	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	15	<2	2
	4	30	60	<2	<2	<2	<2	2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	15	2	2
IX	1	2	2	4	<2	<2	7	<2	2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	7	4	2	2
	2	<2	<2	4	<2	<2	4	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	7	4	<2	2
	3	<2	<2	4	<2	<2	4	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	4	4	<2	2
	4	<2	4	7	<2	<2	7	<2	2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	7	7	2	4

Tabela 15 Stężenia zapachowe oszacowane dla powietrza atmosferycznego dla każdego punktu pomiarowego w trakcie 9-cio miesięcznego sezonu pomiarowego

Punkt pomiarowy	Numer pomiaru	Cod [ou/m ³]								
		Miesiąc								
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
P ₁	1	1,7	1,7	16	1,7	2,1	1,7	16	37	2,1
	2	5,6	1,7	14	1,7	1,7	2,6	1,7	57	3,3
	3	7,3	1,7	1,7	1,7	1,7	37	10	1,7	7,3
	4	9,8	1,7	10	31	1,7	1,7	31	1,7	1,7
	Średnia	6,1	1,7	10	9,0	1,8	11	15	24	3,6
P ₂	1	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7
	2	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	8,5
	3	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	3,2	1,7
	4	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	3,2
	Średnia	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	2,1
P ₃	1	1,7	1,7	1,7	5,6	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7
	2	1,7	1,7	1,7	3,2	1,7	1,7	9,8	1,7	1,7
	3	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7
	4	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7
	Średnia	1,7	1,7	1,7	3,1	1,7	1,7	3,7	1,7	1,7
P ₄	1	1,7	1,7	1,7	1,7	6,3	6,3	1,7	1,7	1,7
	2	1,7	5,0	1,7	1,7	3,9	1,7	1,7	1,7	1,7
	3	1,7	1,7	14	1,7	1,7	3,9	1,7	1,7	1,7
	4	1,7	1,7	1,7	1,7	5,6	1,7	1,7	1,7	1,7
	Średnia	1,7	2,5	4,8	1,7	4,4	3,4	1,7	1,7	1,7
P ₅	1	19	4,8	1,7	1,7	1,7	2,1	8,5	2,1	9,8
	2	1,7	3,2	1,7	1,7	1,7	50	11	16	7,3
	3	1,7	19	1,7	1,7	16	22	7,3	2,6	2,6
	4	1,7	31	1,7	16	1,7	37	16	3,6	4,4
	Średnia	6,0	15	1,7	5,0	5,3	28	11	6,1	5,4



Rysunek 18 Wynik zbiorów danych pomiarowych uzyskanych w trakcie analizy zebranych próbek analitów w punktach pomiarowych wokół składowiska odpadów komunalnych w całym sezonie pomiarowym z wykorzystaniem techniki PCA.



Tabela 16 Warunki meteorologiczne podczas pobierania próbek powietrza w poszczególnych miesiącach pomiarowych

Miesiąc	Warunki meteorologiczne												
	Temperatura [°C]			Wilgotność [%]			Prędkość wiatru [km/h]			Nasłonecznienie [W/m ²]			Kierunek wiatru
	Min.	Max.	Średnia	Min.	Max.	Średnia	Min.	Max.	Średnia	Min.	Max.	Średnia	
I	0	3	2	72	93	82	5	22	11	21	213	88	NE/SW/W
II	-3	8	3	72	93	81	10	35	20	21	310	100	NW/SW/W
III	3	11	7	63	81	65	18	26	21	114	402	256	S/SE/SW
IV	4	15	10	49	72	62	8	26	17	148	662	366	NE/S/W
V	5	20	13	60	87	71	6	24	11	210	719	534	N/W
VI	18	25	20	52	76	60	22	41	29	118	771	470	SE/W
VII	17	18	18	59	87	72	13	22	18	102	769	402	E/W/SW
VIII	18	24	21	45	67	56	7	43	25	51	736	377	NW/SW
IX	14	19	16	54	82	69	8	22	14	101	396	180	NW/SW

Min. – wartość minimalna

Max. – wartość maksymalna

4.7.3 Porównanie wyników badań przeprowadzonych z wykorzystaniem technik GC×GC-TOF-MS i olfaktometrii terenowej

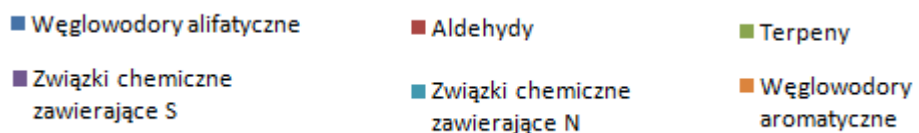
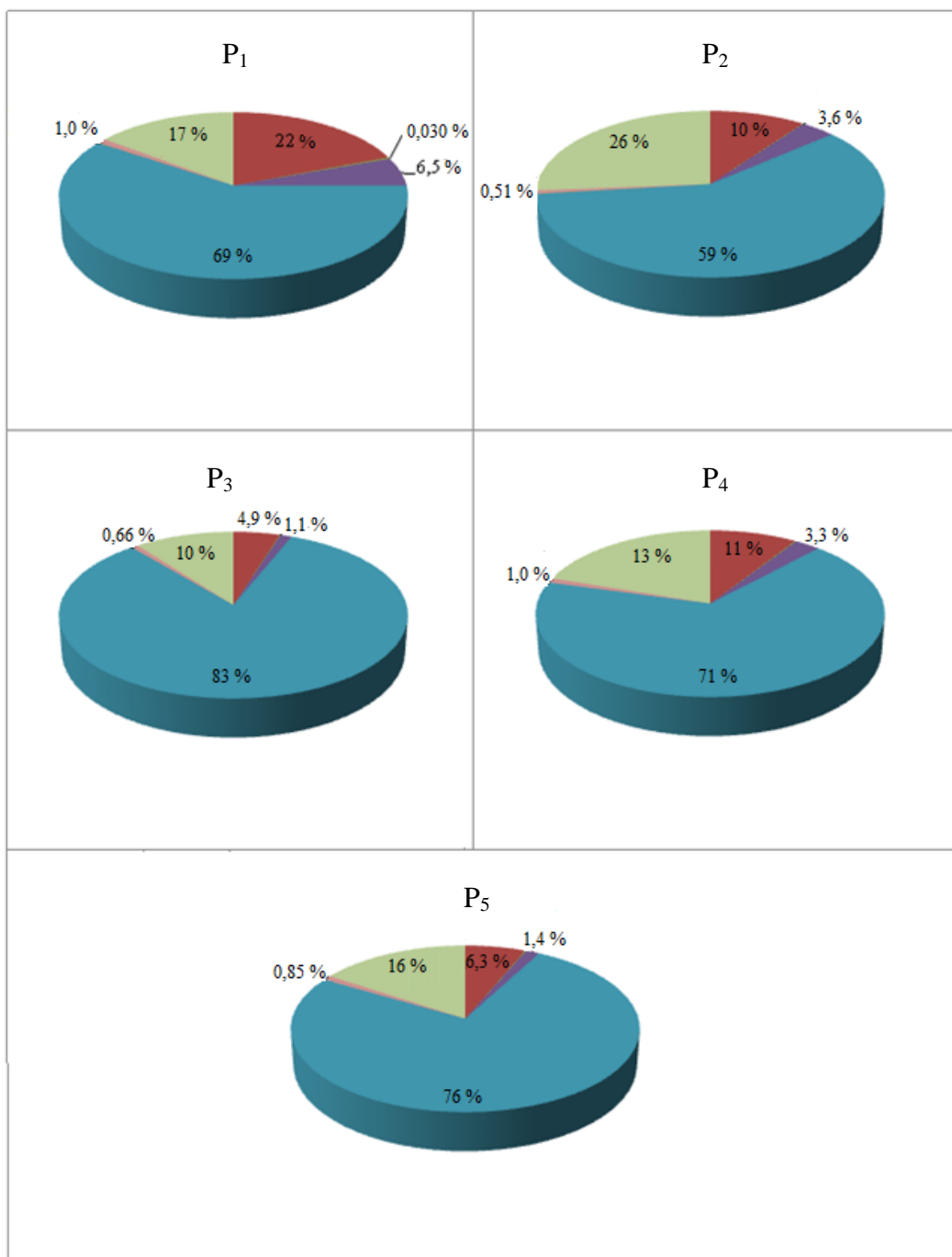
W Tabeli 17 zestawiono wyniki badań chromatograficznych i olfaktometrycznych przeprowadzonych w miesiącach od stycznia do września. Na podstawie średnich wartości liczbowych parametru OAV, wśród związków zapachowych zidentyfikowanych w badanych próbkach pobranych w każdym punkcie pomiarowym wyróżniono związki chemiczne, które mają największy procentowy udział w całkowitej emisji zapachu. Procentowy udział związków chemicznych zidentyfikowanych w badanych próbkach w całkowitej emisji zapachu przedstawiono schematycznie na Rysunku 19. Stwierdzono, że disiarczek dietylu występuje w badanych próbkach na najwyższym poziomie stężeń w porównaniu do pozostałych zidentyfikowanych związków chemicznych. Jednakże wartość liczbową parametru OAV obliczona dla disiarczku dietylu nie jest wartością największą spośród wszystkich wartości odpowiadającym związkom chemicznym występujących w badanych

próbkach. Przyczyną różnic pomiędzy stężeniami chemicznymi a wartościami liczbowymi OAV jest mała wartość liczbowa współczynnika węchowej wyczuwalności zapachu, która dla disiarczku dietylu jest równa 1,5. Dużo niższą wartością liczbową progu węchowej wyczuwalności zapachu charakteryzuje się trimetyloamina, która ma największy procentowy udział w całkowitej emisji zapachu na obszarach sąsiadujących ze składowiskiem odpadów komunalnych. Pomimo faktu, że benzen występuje w badanym powietrzu na wysokim poziomie stężeń, nie jest on sklasyfikowany jako substancja chemiczna mająca największy procentowy udział w całkowitej emisji zapachu. Przyczyną jest duża wartość liczbowa współczynnika węchowej wyczuwalności zapachu, a więc również niska wartość liczbowa parametru OAV. Związki chemiczne z grupy alkanów występujące w badanych próbkach charakteryzują się dużymi wartościami współczynnika węchowej wyczuwalności zapachu, dlatego też nie są klasyfikowane jako związki zapachowe mające duży procentowy udział w całkowitej emisji odorów w pobliżu badanego źródła emisji. Związki chemiczne zawierające siarkę i azot oraz związki chemiczne z grupy aldehydów charakteryzują się małymi wartościami współczynników węchowej wyczuwalności zapachu, dlatego są klasyfikowane jako główne związki zapachowe występujące w badanych próbkach. Wśród estrów zidentyfikowanych i oznaczonych w badanych próbkach tylko ester butylowy kwasu octowego charakteryzuje się małą wartością współczynnika węchowej wyczuwalności zapachu, a w konsekwencji dużą wartością liczbową parametru OAV. W przypadku związków chemicznych takich jak: kamfen, o-cymen i γ -terpinen nie można określić wartości OAV, co uniemożliwia wyznaczenie ich procentowego udziału w całkowitej emisji zapachu. Powodem niemożliwości sklasyfikowania tych związków chemicznych jako główne substancje zapachowe jest brak wystarczających danych literaturowych.

Porównując wyniki uzyskane z wykorzystaniem techniki chromatograficznej i olfaktometrycznej stwierdzono, że próbki analitów z badanego powietrza pobrane w punkcie pomiarowym P₁ charakteryzują się największą uciążliwością zapachową. Porównując stężenia chemiczne i wartości liczbowe parametru OAV określone dla badanych próbek pobranych w punktach P₂, P₃, P₄ i P₅ stwierdzono, że dla punktu pomiarowego P₄ uzyskano dużo niższe wartości liczbowe tych parametrów w porównaniu z wartościami liczbowymi określonymi dla badanych próbek pobranych w pozostałych punktach pomiarowych. W konsekwencji, próbki pobrane z punktu pomiarowego P₄ charakteryzują się najmniejszą uciążliwością zapachową ze wszystkich



badanych próbek. W przypadku wyników uzyskanych z wykorzystaniem obu technik pomiarowych w punktach pomiarowych P_2 , P_3 i P_5 nie stwierdzono istotnych korelacji. Przyczyną różnic obserwowanych pomiędzy średnim stężeniem chemicznym danego związku zapachowego, wartością liczbową parametru OAV a stężeniem zapachowym oszacowanym w danym punkcie pomiarowym może być fakt, że zastosowanie analizy chromatograficznej w badaniach uciążliwości zapachowej uniemożliwia przewidzenie interakcji składników próbki związanych ze wzmocnieniem lub osłabieniem zapachu badanych próbek. W przypadku przeprowadzenia badań olfaktometrycznych można zaobserwować i zmierzyć takie efekty. Przyczyną różnic w uzyskanych wynikach przeprowadzonych technikami GC×GC-TOF-MS i olfaktometrii terenowej może być ograniczona liczba związków zapachowych zidentyfikowanych i oznaczonych za z wykorzystaniem techniki GC×GC-TOF-MS. Ponadto, w literaturze można doszukać się kilku różnych wartości liczbowe współczynnika węchowej wyczuwalności zapachu charakteryzujących dany związek chemiczny [92, 192]. W konsekwencji, wartość liczbowa OAV może być inna w zależności od wartości współczynnika węchowej wyczuwalności zapachu, zastosowanej w obliczeniach. Niemniej jednak istnieje korelacja pomiędzy wynikami uzyskani z wykorzystaniem technik GC×GC-TOF-MS i olfaktometrii terenowej, co może wskazywać na komplementarność zastosowanych technik pomiarowych.



Rysunek 19 Procentowy udział poszczególnych związków zapachowych w całkowitej emisji zapachu

Tabela 17 Porównanie wyników analizy chromatograficznej i olfaktometrycznej

Punkt pomiarowy	Związek chemiczny	C [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]	OAV	C _{od} [ou_E/m^3]
P ₁	trimetyloamina	6,84 ± 0,44	212 ± 14	9,1
	ester butylowy kwasu octowego	4,62 ± 0,11	105,0 ± 2,8	
	heksanal	14,28 ± 0,29	61,4 ± 9,7	
	nonanal	18,51 ± 0,47	54,4 ± 1,4	
	pentanal	14,53 ± 0,57	42,7 ± 5,9	
	etanal	19,21 ± 0,72	12,80 ± 0,48	
	disiarczek dietylu	22,15 ± 0,88	11,05 ± 0,44	
	disiarczek dimetylu	19,36 ± 0,71	8,77 ± 0,32	
	fenol	9,10 ± 0,07	1,625 ± 0,013	
	kwas octowy	9,30 ± 0,32	1,55 ± 0,053	
	α -pinen	19,31 ± 0,63	1,072 ± 0,035	
	SUMA	157,2 ± 5,2	512 ± 35	
P ₂	trimetyloamina	5,82 ± 0,15	181,3 ± 6,6	2,0
	ester butylowy kwasu octowego	8,50 ± 0,34	160,0 ± 6,7	
	heksanal	5,56 ± 0,18	30,9 ± 1,5	
	nonanal	10,54 ± 0,37	20,7 ± 1,1	
	pentanal	8,51 ± 0,33	19,64 ± 0,91	
	etanal	7,18 ± 0,25	5,70 ± 0,34	
	disiarczek dietylu	11,44 ± 0,48	5,27 ± 0,46	
	disiarczek dimetylu	11,61 ± 0,72	4,73 ± 0,24	
	fenol	9,62 ± 0,30	1,714 ± 0,076	

Tabela 17 c.d.

	kwasy octowe	$4,74 \pm 0,22$	$0,783 \pm 0,052$	
	α -pinen	$5,67 \pm 0,23$	$0,311 \pm 0,018$	
	SUMA	$89,2 \pm 3,6$	431 ± 18	
P ₃	trimetyloamina	$11,53 \pm 0,42$	359 ± 19	2,1
	ester butylowy kwasu octowego	$5,71 \pm 0,19$	$90,0 \pm 7,8$	
	heksanal	$4,89 \pm 0,17$	$17,13 \pm 0,86$	
	nonanal	$6,60 \pm 0,32$	$19,4 \pm 1,3$	
	pentanal	$5,53 \pm 0,22$	$13,42 \pm 0,76$	
	etanal	$3,84 \pm 0,15$	$2,53 \pm 0,14$	
	disiarczek dietylu	$2,71 \pm 0,11$	$1,350 \pm 0,078$	
	disiarczek dimetylu	$8,47 \pm 0,33$	$3,82 \pm 0,21$	
	fenol	$2,41 \pm 0,07$	$0,429 \pm 0,018$	
	kwasy octowe	$8,62 \pm 0,22$	$1,433 \pm 0,052$	
	α -pinen	$5,74 \pm 0,17$	$0,317 \pm 0,13$	
	SUMA	$66,1 \pm 2,4$	509 ± 30	
P ₄	trimetyloamina	$4,90 \pm 0,18$	$153,1 \pm 8,0$	2,6
	ester butylowy kwasu octowego	$3,68 \pm 0,17$	$90,0 \pm 6,0$	
	heksanal	$3,15 \pm 0,12$	$11,07 \pm 0,61$	
	nonanal	$8,40 \pm 0,29$	$24,7 \pm 1,2$	
	pentanal	$5,64 \pm 0,16$	$13,66 \pm 0,55$	
	etanal	$3,23 \pm 0,16$	$2,13 \pm 0,15$	

Tabela 17 c.d.

	disiarczek dietylu	9,41 ± 0,34	4,70 ± 0,24	
	disiarczek dimetylu	3,11 ± 0,10	1,409 ± 0,064	
	fenol	3,03 ± 0,16	0,536 ± 0,040	
	kwasy octowe	5,74 ± 0,25	0,950 ± 0,059	
	α-pinen	4,72 ± 0,13	(261 ± 1,0) · 10 ⁻³	
	SUMA	55,0 ± 2,1	303 ± 17	
P ₅	trimetyloamina	7,91 ± 0,29	247 ± 13	9,3
	ester butylowy kwasu octowego	4,15 ± 0,15	102,5 ± 5,3	
	heksanal	6,04 ± 0,24	21,4 ± 1,2	
	nonanal	4,74 ± 0,22	13,82 ± 0,92	
	pentanal	4,92 ± 0,28	11,95 ± 0,97	
	etanal	6,21 ± 0,28	4,13 ± 0,26	
	disiarczek dietylu	4,62 ± 0,28	2,30 ± 0,20	
	disiarczek dimetylu	5,35 ± 0,21	2,41 ± 0,14	
	fenol	2,11 ± 0,08	0,375 ± 0,020	
	kwasy octowe	8,37 ± 0,24	1,383 ± 0,057	
	α-pinen	4,93 ± 0,17	0,272 ± 0,013	
		SUMA	59,4 ± 2,4	



PODSUMOWANIE

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań można stwierdzić, że funkcjonowanie składowiska odpadów komunalnych jest przyczyną występowania zjawiska uciążliwości zapachowej na obszarach przyległych do źródła emisji odorów. W celu określenia negatywnego wpływu emisji odorów na środowisko niezbędna była integracja informacji na temat warunków meteorologicznych, ukształtowaniu i użytkowaniu terenu, toksycznych właściwościach zapachowych związków chemicznych emitowanych do środowiska oraz zakresie wykorzystania metod analitycznych i olfaktometrycznych. Badania przeprowadzone z wykorzystaniem techniki GC×GC-TOF MS potwierdziły swoją użyteczność jako narzędzie do analizy próbek analitów pobranych z powietrza atmosferycznego. Zastosowanie techniki GC×GC-TOF MS umożliwiło przeprowadzenie analizy ilościowej i jakościowej próbek analitów z badanego powietrza pobranych w punktach pomiarowych zlokalizowanych wokół składowiska odpadów komunalnych. Umożliwiło to identyfikację i oznaczenie związków zapachowych, a uwzględnienie wartości liczbowych współczynników węchowej wyczuwalności zapachu pozwoliło na wskazanie głównych związków zapachowych mających największy udział w całkowitej emisji zapachu. Na podstawie szczegółowej charakterystyki badanych próbek określono różnice w składzie badanych próbek w zależności od lokalizacji punktu pomiarowego i miesiąca, w którym próbki pobrano. Wykorzystanie spektrometru mas z analizatorem czasu przelotu zapewniającego dużą szybkość zbierania danych 200 widm/s zapewniło wyznaczenie stężeń chemicznych z większą dokładnością. Porównanie wyników uzyskanych z wykorzystaniem techniki GC×GC-TOF-MS i techniki olfaktometrii terenowej umożliwiło zidentyfikowanie punktów pomiarowych charakteryzujących się największą (P_1) i najmniejszą uciążliwością zapachową (P_4). W przypadku wyników uzyskanych z analizy próbek pobranych w pozostałych punktach pomiarowych z wykorzystaniem obu technik, nie zauważono ścisłych korelacji. Ponadto, zastosowanie techniki PCA do opracowania wieloparametrowych zbiorów danych pomiarowych zapewniło możliwość wskazania zależności pomiędzy różnymi informacjami na temat warunków meteorologicznych charakterystycznych dla danego miesiąca pomiarowego oraz stężeniami zapachowymi.



Uciążliwość zapachowa jest jednym z głównych powodów skarg ludności na jakość powietrza atmosferycznego. W konsekwencji niezbędne jest prowadzenie badań mających na celu ocenę oddziaływania źródeł emisji odorów na środowisko oraz na zdrowie i życie społeczeństwa. Zastosowanie techniki sensorycznej jaką jest olfaktometria terenowa umożliwiło określenie intensywności zapachu i stężenia zapachowego w każdym punkcie pomiarowych zlokalizowanych wokół składowiska odpadów komunalnych z uwzględnieniem warunków atmosferycznych charakterystycznych dla danego sezonu pomiarowego. Zastosowanie techniki dwuwymiarowej chromatografii gazowej umożliwiło identyfikację i oznaczenie głównych związków zapachowych w badanych próbkach. Kompleksowe zastosowanie obydwu technik w badaniach uciążliwości zapachowej jest zaletą i nowatorskim podejściem w tego typu badaniach. Badania przeprowadzone z jednoczesnym wykorzystaniem techniki GC×GC-TOF-MS i techniki olfaktometrii terenowej, z których uzyskane wyniki przedstawiono w tej pracy doktorskiej, zostały przeprowadzone po raz pierwszy na terenie województwa pomorskiego. Ponadto, zastosowanie metody sensorycznej umożliwiło określenie intensywności nieprzyjemnego zapachu odczuwanego przez ludność zamieszkującą bądź przebywającą na terenach przyległych do składowiska odpadów komunalnych. Wyznaczenie wartości liczbowych współczynników aktywności zapachowej pozwala na wskazanie związków chemicznych mających największy procentowy udział w całkowitej emisji zapachu z badanego obszaru. Stężenia chemiczne wyznaczone z wykorzystaniem techniki GC×GC-TOF-MS są informacją niezbędną do podjęcia decyzji o ograniczeniu emisji związków zapachowych charakteryzujących się dużymi wartościami liczbowymi współczynników aktywności zapachowej do środowiska. Jednakże brak polskich regulacji prawnych dotyczących ograniczenia uciążliwości zapachowej na terenach przyległych do terenów gospodarki komunalnej uniemożliwia porównanie stężeń chemicznych wielu związków zapachowych uzyskanych w wyniku przeprowadzonych badań ze stężeniami dopuszczalnymi. W konsekwencji niemożliwe jest podjęcie decyzji o konieczności ograniczenia emisji odorów oraz decyzji dotyczącej ograniczenia uciążliwości zapachowej. Podsumowując, kompleksowe zastosowanie technik GC×GC-TOF-MS i olfaktometrii terenowej do szczegółowej charakterystyki powietrza zanieczyszczonego substancjami zapachowymi i oceny uciążliwości zapachowej może być w przyszłości podstawą do udoskonalenia już istniejących

przepisów prawnych dotyczących jakości powietrza zewnętrznego bądź opracowania nowych przepisów prawnych dotyczących emisji odorów.

LITERATURA

- [1] Aatamila M., Verkasalo P., Korhonen M., Suominen A., Hirvonen M., Viluksela M., Nevalainen A., Correlation between odour concentration and odour intensity from exposure to environmental odour, *Environ. Res.* 111, 164, 2011.
- [2] Alberti M., Waddell P., An integrated urban development and ecological simulation model, *Int. Assess.* 1, 215, 2000.
- [3] Fang J., Yang N., Cen D., Shao L., He P., Odor compounds from different sources of landfill: characterization and source identification, *Waste Manage.* 32, 1401, 2012.
- [4] Sironi S., Capelli L., Centola P., Del Rosso R., Grande M., Odour Emission Factors for the assessment and prediction of Italian MSW landfills odour impact, *Atmos. Environ.* 39, 5387, 2005.
- [5] Lewkowska P., Cieřlik B., Dymerski T., Konieczka P., Namieřnik J., Characteristics of odors emitted from municipal wastewater treatment plant and methods for their identification and deodorization techniques, *Environ. Res.* 151, 573, 2016.
- [6] Sironi S., Capelli L., Centola P., Del Rosso R., Pierucci S., Odour impact assessment by means of dynamic olfactometry, dispersion modelling and social participation, *Atmos. Environ.* 44, 354, 2010.
- [7] Gallego E., Perales J., Roca F., Guardino X., Surface emission determination of volatile organic compounds (VOC) from a closed industrial waste landfill using a self-designed static flux chamber, *Sci. Total Environ.* 470–471, 587, 2014.
- [8] Lewkowska P., Dymerski T., Namieřnik J., Use of sensory analysis methods to evaluate the odour nuisance of food and outside air, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 45, 2208, 2015.
- [9] Palmiotto M., Fattore E., Paiano V., Celeste G., Colombo A., Davoli E., Influence of a municipal solid waste landfill in the surrounding environment: toxicological risk and odor nuisance effects, *Environ. Int.* 68, 16, 2014.
- [10] Capelli L., Sironi S., Del Rosso R., Centola P., Grande M., A comparative and critical evaluation of odour assessment methods on a landfill site, *Atmos. Environ.* 42, 7050, 2008.



- [11] Heaney C., Wing S., Campbell R., Caldwell D., Hopkins B., Richardson D., Yeatts K., Relation between malodor, ambient hydrogen sulfide, and health in a community bordering a landfill, *Environ. Res.* 111, 847, 2011.
- [12] Chemel C., Riesenmey C., Batton-Hubert M., Vaillant H., Odour-impact assessment around a landfill site from weather-type classification, complaint inventory and numerical simulation, *J. Environ. Manage.* 93, 85, 2012.
- [13] Kim S., Kurabayashi K., Uniform-temperature, microscale thermal modulator with area-adjusted air-gap isolation for comprehensive two-dimensional gas chromatography, *Sensor. Actuat. B: Chem.* 181, 518, 2013.
- [14] Jaen C., Dalton P., Asthma and odors: the role of risk perception in asthma exacerbation, *J. Psychosom. Res.* 77, 302, 2014.
- [15] Buck L., Axel B., A novel multigene family may encode odorant receptors: a molecular basis for odor recognition, *Cell* 65, 175, 1991.
- [16] Almeida S., Canha N., Silva A., do Carmo Freitas M., Pegas P., Alves C., Evtyugina M., Pio C., Children exposure to atmospheric particles in indoor of Lisbon primary schools, *Atmos. Environ.* 45, 7594, 2011.
- [17] Wolkoff P., Indoor air pollutants in office environments: assessment of comfort, health, and performance, *Int. J. Hyg. Environ. Heal.* 216, 371, 2013.
- [18] Morelli X., Rieux C., Cyrus J., Forsberg B., Slama B., Air pollution, health and social deprivation: A fine-scale risk assessment, *Environ. Res.* 147, 59, 2016.
- [19] Hana K., Zhang J., Knudsen H., Wargocki P., Chen H., Varshney P., Guo B., Model-based approach to account for the variation of primary VOC emissions over time in the identification of indoor VOC sources, *Atmos. Environ.* 45, 3034, 2011.
- [20] Kolasińska P., Dymerski T., Gębicki J., Namieśnik J., The use of sensory analysis techniques to assess the quality of indoor air, *Crit. Rev. Anal. Chem.* 47, 37, 2017.
- [21] Krewski D., Bakshi K., Garrett R., Falke E., Rusch G., Gaylor D., Development of acute exposure guideline levels for airborne exposures to hazardous substances, *Regul. Toxicol. Pharm.* 39, 184, 2004.
- [22] Mahin T., Comparison of different approaches used to regulate odors around the world, *Water Sci. Technol.* 44, 87, 2001.

- [23] Kamigawara K., Odor Regulation and Odor Measurement in Japan, Ministry of Environment, 2003.
- [24] Park S., The Regulation and Measurement of Odor in Korea, Ministry of Environment, Jayang-dong Dong-gu Daejeon, Korea, 2003.
- [25] The European Parliament and the Council Directive on ambient air quality and cleaner air for Europe 2008/50/EC, 2008.
- [26] Badach J., Kolasińska P., Paciorek M., Wojnowski W., Dymerski T., Gębicki J., Dymnicka M., Namieśnik J., A case study of odour nuisance evaluation in the context of integrated urban planning, *J. Environ. Manage.* 213, 417, 2018.
- [27] EN 13725:2003. Air quality - Determination of odour concentration by dynamic olfactometry, 2003.
- [28] Trabue S., Scoggin K., McConnell L., Maghirang R., Razote E., Hatfield J., Identifying and tracking key odorants from cattle feedlots, *Atmos. Environ.* 45, 4243, 2011.
- [29] Baltrenas P., Andrulevicius L., Zuokaite E., Application of dynamic olfactometry to determine odor concentrations in ambient air, *Pol. J. Environ. Stud.* 22, 331, 2013.
- [30] Nicolas J., Craffe F., Romain A., Estimation of odor emission rate from landfill areas using the sniffing team method, *Waste Manage.* 26, 1259, 2006.
- [31] Dymerski T., Gębicki J., Namieśnik J., Monitoring of odor nuisance from landfill using electronic nose, *Chem. Eng. Trans.* 45, 85, 2014.
- [32] Kallio M., Jussila M., Rissanen T., Anttila P., Hartonen K., Reissell A., Vreuls R., Adahchour M., Hyotylainen T., Comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry in the identification of organic compounds in atmospheric aerosols from coniferous forest, *J. Chromatogr. A* 1125, 234, 2006.
- [33] Luong J., Gras R., Cortes H., Shellie R., Multi-dimensional gas chromatography with a planar microfluidic device for the characterization of volatile oxygenated organic compounds, *J. Chromatogr. A* 1255, 216, 2012.
- [34] Dallüge J., van Rijn M., Beens J., Vreuls R., Brinkman U., Comprehensive two-dimensional gas chromatography: a powerful and versatile analytical tool, *J. Chromatogr. A* 1000, 69, 2003.



- [35] Górecki T., Harynuk J., Panić O., The evolution of comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC×GC), *J. Sep. Sci.* 27, 359, 2004.
- [36] Fontanive F., Souza-Silva E., da Silva, E. Caramão J., Zini C., Characterization of sulfur and nitrogen compounds in Brazilian petroleum derivatives using ionic liquid capillary columns in comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometric detection, *J. Chromatogr. A* 1461, 131, 2016.
- [37] Clark S., Costello M., Drake M., Bodyfelt F., The sensory evaluation of dairy products. New York, USA: Springer, 2009.
- [38] Steinheider B., Winneke G., Industrial odours as environmental stressors: Exposure-annoyance associations and their modification by coping, age and perceived health, *Environ. Psychol.* 13, 353, 1993.
- [39] Griffiths K., Disentangling the frequency and intensity dimensions of nuisance odour, and implications for jurisdictional odour impact criteria, *Atmos. Environ.* 90, 125, 2014.
- [40] Shusterman D., The health significance of environmental odour pollution: revisited, *J. Environ. Med.* 1, 249, 1999.
- [41] Sucker H., Both R., Winneke G., Review of adverse health effects of odours in field studies, *Water Sci. Techn.* 59, 1281, 2009.
- [42] Georgieff D., Turnovska T., Influence of odour immissions from cellulose-paper industry on some health indicators, *Folia Med.* 41, 38, 1999.
- [43] Jiang J., Coffey P., Toohey B., Improvement of Odor Intensity Measurement Using Dynamic Olfactometry, *J. Air Waste Manag. Assoc.* 56, 675, 2016.
- [44] Stevens S., To Honor Fechner and Repeal His Law, *Science* 133, 80, 1961.
- [45] Drosler J., An n-dimensional Weber Law and the Corresponding Fechner Law, *J. Math. Psychol.* 44, 330, 2000.
- [46] Sun J., Wang G., Goyal V., Varshney L., A framework for Bayesian optimality of psychophysical laws, *J. Math. Psychol.* 56, 495, 2012.
- [47] Szczurek A., Maciejewska M., Relationship between odour intensity assessed by human assessor and TGS sensor array response, *Sensor. Actuator. B-CHEM* 106, 13, 2005.

- [48] Snaith R., Hamilton M., Morley S., Humayan A., Hargreaves D., Trigwell P., A Scale for the Assessment of Hedonic Tone The Snaith-Hamilton Pleasure Scale, *Brit. J. Psychiatr.* 167, 99, 1995.
- [49] VDI 3882 Blatt 2:1989. Olfaktometrie. Bestimmung der Hedonischen Geruchswirkung, 1989.
- [50] Spengler J., McCarthy J., Samet J., Indoor Air Quality Handbook. New York, USA, McGraw-Hill Professional Publishing, 2000.
- [51] VDI 3940 B.3:2008. Measurement of odour in ambient air by field inspections – Determination of odour intensity and hedonic odour tone, Verein Deutscher Ingenieure, Berlin, Beuth Verlag, 2008.
- [52] Félix J., Domeño C., Nerín C., Characterization of wood plastic composites made from landfill-derived plastic and sawdust: Volatile compounds and olfactometric analysis, *Waste Manage.* 33, 645, 2013.
- [53] Gostelow P., Parsons S., Stuetz R., Odour measurements for sewage treatment works, *Water Res.* 35, 579, 2001.
- [54] Chemel C., Riesenmey C., Batton-Hubert M., Vaillant H., Odour-impact assessment around a landfill site from weather-type classification, complaint inventory and numerical simulation, *J. Environ. Manage.* 93, 85, 2014.
- [55] Fiore A., Di Monaco R., Cavella S., Visconti A., Karneili O., Bernhardt S., Fogliano V., Chemical profile and sensory properties of different foods cooked by a new radiofrequency oven, *Food Chem.* 139, 515, 2013.
- [56] Joseph R., Paint odors, calculating percent weight solids, abrasion testing, and and capture efficiency of water wash spray booths, *Met. Finish.* 101, 123, 2003.
- [57] Cairney S., Maruff P., Burns C., Currie B., The neurobehavioural consequences of petrol (gasoline) sniffing, *Neurosci. Biobehav. Rev.* 26, 81, 2002.
- [58] Lefebvre M., Meuling W., Engel R., Coroama M., Rennei G., Pape W., Nohynek G., Consumer inhalation exposure to formaldehyde from the use of personal care products/cosmetics, *Regul. Toxicol. Pharm.* 63, 171, 2012.



- [59] Savary G., Grisel M., Picard C., Impact of emollients on the spreading properties of cosmetic products: A combined sensory and instrumental characterization, *Colloid. Surf. B Biointerfaces* 102, 371, 2013.
- [60] de Carvalho Barbosa M., Kosturakis A., Eng C., Wendelschafer-Crabb G., Kennedy W., Simone D., Wang X., Cleeland C., Dougherty P., A quantitative sensory analysis of peripheral neuropathy in colorectal cancer and its exacerbation by oxaliplatin chemotherapy, *Cancer Res.* 74, 5955, 2014.
- [61] Kirsch F., Beauchamp J., Buettner A., Time-dependent aroma changes in breast milk after oral intake of a pharmacological preparation containing 1,8-cineole, *Clin. Nutr.* 31, 682, 2012.
- [62] Briley J., Williams M., Freire M., Griffiths E., Lascelles B., Feasibility and repeatability of cold and mechanical quantitative sensory testing in normal dogs, *Vet. J.* 199, 245, 2014.
- [63] Romain A., Delva J., Nicolas J., Continuous odour measurement from fattening pig units, *Sensor. Actuator. B-CHEM* 131, 18, 2008.
- [64] Schauer E., Bosset J., Escher F., Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 2. C1 through C30 Organic Compounds from Medium Duty Diesel Trucks, *Food Sci. Techn.* 31, 305, 1998.
- [65] Amoores J., Hautala E., Odor as an Aid to Chemical Safety, *J. Appl. Toxicol.* 3, 272, 1983.
- [66] Helsen L., Sampling technologies and air pollution control devices for gaseous and particulate arsenic: a review, *Environ. Poll.* 137, 305, 2005.
- [67] Deng L., Jin X., Zhang Y., Che D., Release of nitrogen oxides during combustion of model coals, *Fuel* 175, 217, 2016.
- [68] Penn S., Arunachalam S., Tripodis Y., Heiger-Bernays W., Levy J., A comparison between monitoring and dispersion modeling approaches to assess the impact of aviation on concentrations of black carbon and nitrogen oxides at Los Angeles International Airport, *Sci. Total Environ.* 527-528, 47, 2015.
- [69] Nan W., Yue S., Huang H., Li S., Shen Y., Effects of plastic film mulching on soil greenhouse gases (CO₂, CH₄ and N₂O) concentration within soil profiles in maize fields on the Loess Plateau, China, *J. Integr. Agr.* 15, 451, 2016.

- [70] Jain N., Arora P., Tomer R., Mishra S., Bhatia A., Pathak H., Chakraborty D., Kumar V., Dubey D., Harit R., Singh J., Greenhouse gases emission from soils under major crops in Northwest India, *Sci. Total Environ.* 542, 555, 2016.
- [71] Streibel T., Mühlberger F., Geißler R., Saraji-Bozorgzad M., Adam T., Zimmermann R., Influence of sulphur addition on emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons during biomass combustion, *Proc. Combust. Inst.* 35, 1771, 2016.
- [72] Stanger R., Wall T., Sulphur impacts during pulverised coal combustion in oxy-fuel technology for carbon capture and storage, *Prog. Energ. Combust. Sci.* 37, 69, 2011.
- [73] Bridges A., Felder F., McKelvey K., Niyogi I., Uncertainty in energy planning: Estimating the health impacts of air pollution from fossil fuel electricity generation, *Energy. Res. Soc. Sci.* 6, 74, 2015.
- [74] Sporn R., Maier J., Scheffknecht G., Sulphur Oxide Emissions from Dust-fired Oxy-fuel Combustion of Coal, *Energy Procedia* 37, 1435, 2013.
- [75] ISO 16000-6:2011. Indoor air -- Part 6: Determination of volatile organic compounds in indoor and test chamber air by active sampling on TENAX TA sorbent, thermal desorption and gas chromatography using MS or MS-FID, 2011.
- [76] Salazar Gomez J., Lohmann H., Krassowski J., Determination of volatile organic compounds from biowaste and co-fermentation biogas plants by single-sorbent adsorption, *Chemosphere* 153, 48, 2016.
- [77] Shi J., Deng H., Bai Z., Kong S., Wang X., Hao J., Han X., Ning P., Emission and profile characteristic of volatile organic compounds emitted from coke production, iron smelt, heating station and power plant in Liaoning Province, China, *Sci. Total Environ.* 515-516, 101, 2015.
- [78] Bindra N., Dubey B., Dutta A., Technological and life cycle assessment of organics processing odour control technologies, *Sci. Total Environ.* 527-528, 401, 2015.
- [79] Hove N., Van Langenhove H., Van Weyenberg S., Demeyer P., Comparative odour measurements according to EN 13725 using pig house odour and n-butanol reference gas, *Biosyst. Eng.* 143, 119, 2016.
- [80] Kennedy I., The health effects of combustion-generated aerosols, *P. Combust. Inst.* 31, 2757, 2007.



- [81] Emde C., Buras R., Mayer B., Blumthaler M., The impact of aerosols on polarized sky radiance: model development, validation, and applications, *Atmos. Chem. Phys.* 10, 383, 2010.
- [82] Tie X., Madronich S., Walters S., Edwards D., Ginoux P., Mahowald N., Zhang R., Lou C., Brasseur G., Assessment of the global impact of aerosols on tropospheric oxidants, *J. Geophys. Res.* 110, 1, 2005.
- [83] Weschler C., Nazaroff W., SVOC partitioning between the gas phase and settled dust indoors, *Atmos. Environ.* 44, 3609, 2010.
- [84] Weschler C., Nazaroff W., Semivolatile organic compounds in indoor environments, *Atmos. Environ.* 42, 9018, 2008.
- [85] El-Fadel M., Findikakis A., Leckie J., Environmental Impacts of Solid Waste Landfilling, *J. Environ. Manage.* 50, 1, 1995.
- [86] Staszewska E., Pawłowska M., Characteristics of emissions from municipal waste landfills, *Environ. Prot. Eng.* 37, 119, 2011.
- [87] Hurst C., Longhurst P., Pollard S., Smith R., Jefferson B., Gronow J., Assessment of Municipal Waste Compost as a daily cover material for odour control at landfill sites, *Environ. Pollut.* 135, 171, 2005.
- [88] Bradley, J. Cook, A. Edwards, R. Johnston, A. Linforth, Taylor A., The Control & Measurement of Landfill Odours. Paper presented at the Proceedings of 8th International Landfill Symposium, S. Margherita di Pula – Cagliari, Italy, 2001.
- [89] Scaglia B., Orzi V., Antola A., Font X., Davoli E., Sanchez A., Adani F., Odours and volatile organic compounds emitted from municipal solid waste at different stage of decomposition and relationship with biological stability, *Bioresource Technol.* 102, 4638, 2011.
- [90] Ying D., Chuanyu C., Bin H., Yuen X., Xuejuan Z., Yingxu C., Weixiang W., Characterization and control of odorous gases at a landfill site: A case study in Hangzhou, China, *Waste Manage.* 32, 317, 2012.
- [91] Ruth H., Odor threshold and irritation levels of several chemical substances: a review, *AIHAJ* 47, 142, 1986.

- [92] Nagata Y., Measurement of Odor Threshold by Triangle Odor Bag Method, *J. Air Clean. Assoc.* 41, 17, 2003.
- [93] Ruan D., Zeng X., Intelligent Sensory Evaluation: Methodologies and Applications. Berlin, Germany: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2004.
- [94] Kośmider J., Mazur-Chrzanowska B., Wszyński B., Odory. Warsaw, Poland: Wydawnictwo Naukowe PWN, 2012.
- [95] Kemp S., Hollowood T., Hort J., Sensory evaluation: A practical handbook. Chichester, UK: Wiley-Blackwell, 2009.
- [96] Kośmider J., Krajewska B., Determining Temporary Odour Concentration under Field Conditions – Comparison of Methods, *Pol. J. Environ. Stud.* 16, 215, 2007.
- [97] Amoore J., The stereochemical specificities of human olfactory receptors, *Perfum. Essent. Oil Rec.* 43, 321, 1952.
- [98] Moncrieff R., The chemical senses. St. Paul, UK: Leonard Hill Book Co, 1967.
- [99] Wright R., Odor and Molecular Vibration, *Nature* 190, 1101, 1961.
- [100] Keller A., Vosshall L., A psychophysical test of the vibration theory of olfaction, *Nature Neurosci.* 7, 337, 2004.
- [101] Solomon M., History of science: On Smell and Scientific Practice, *Science* 313, 763, 2006.
- [102] Rosenberg B., Electrical conductivity of proteins, *Nature* 193, 364, 1962.
- [103] Scott J., McBride R., Schneider S., The organization of projections from the olfactory bulb to the piriform cortex and olfactory tubercle in the rat, *J. Comp. Neurol.* 194, 519, 1980.
- [104] Gaito J., Measurement scales and statistics: Resurgence of an old misconception, *Psychol. Bull.* 87, 564, 1980.
- [105] Torgerson W., Theory and Methods of Scaling. New York, Wiley, 1958.
- [106] Berglund B., Bluysen P., Clausen G., Garriga-Trillo A., Gunnarsen L., Knoppel H., Lidvall T., MacLeod P., Molhave L., Winneke G., Sensory Evaluation of Indoor Air Quality. European Commission. Joint Research Centre - Environment Institute, 1999.

- [107] EN ISO 5495:2005. Sensory analysis – Methodology – Paired comparison test, 2005.
- [108] EN ISO 4120:2004. Sensory analysis – Methodology – Triangular test, 2004.
- [109] EN-ISO 10399:2004. Sensory analysis – Methodology – Duo-trio test, 2004.
- [110] ISO 6658:2005. Sensory analysis – Methodology – General guidance, 2005.
- [111] ISO 8588: 1987. Sensory analysis – Methodology – “A” – “not A”, 1987.
- [112] EN ISO 5492:2008. Sensory analysis – Vocabulary, 2008.
- [113] Calle-Alonso F., Perez C., A Statistical Agreement-Based Approach for Difference Testing, *J. Sen. Stud.*, 28, 358, 2013.
- [114] Radovich T., Kleinhenz M., Delwiche J., Liggett R., Triangle tests indicate that irrigation timing affects fresh cabbage sensory quality, *Food Qual. Prefer.* 15, 471, 2004.
- [115] Angulo O., Lee H., O’Mahony M., Sensory difference tests: Overdispersion and warm-up, *Food Qual. Pref.* 18, 190, 2007.
- [116] Lee H., van Hout D., Hautus M., Comparison of performance in the A-Not A, 2-AFC, and same-difference tests for the flavor discrimination of margarines: the effect of cognitive decision strategies, *Food Qual. Prefer.* 18, 920, 2007.
- [117] Lee H., van Hout D., O’Mahony M., Sensory difference tests for margarine: a comparison of R-Indices derived from ranking and multiple A-Not A methods considering response bias and cognitive strategies, *Food Qual. Prefer.* 18, 675, 2007.
- [118] ISO 4121:2003. Sensory analysis – Methodology – Evaluation of food products by method using scales, 2003.
- [119] ISO 8587:2006. Sensory analysis – Methodology – Ranking, 2006.
- [120] Murray J., Delahunty C., Baxter I., Descriptive sensory analysis: past, present and future, *Food Res. Int.* 34, 461, 2001.
- [121] Hootman R., Manual on descriptive analysis testing for sensory evaluation. Philadelphia, USA: American Society for Testing and Materials, 1992.
- [122] Zhang Q., Feddes J., Edeogu I., Zhou X., Odor production, evaluation and control, *Can. Bios. Eng.* 44, 627, 2002.

- [123] Chen Y., Bundy D., Hoff S., Using Olfactometry to Measure Intensity and Threshold Dilution Ratio for Evaluating Swine Odor, *J. Air Waste Manag. Assoc.* 49, 847, 2011.
- [124] Monse C., Broding H., Hoffmeyer F., Jettkant B., Berresheim H., Use of a calibration gas generator for irritation threshold assessment and as supplement of dynamic dilution olfactometry, *Chem. Senses* 3, 523, 2010.
- [125] Iwasaki Y., The History of Odor Measurement in Japan and Triangle Odor Bag Method. Annual Meeting of Odour Research and Engineering Association, Tokio, Japan, 2012.
- [126] Smeets M., Bulsing P., van Rooden S., van Thriel C., Dalton P., Evaluating the human response to *chemicals*: odor, irritation and non-sensory factors, *Chem. Sens.* 32, 11, 2007.
- [127] Jonassen K., Nielsen M., Hansen M., Online or Delayed Olfactometry – a Comparison Based on Results from Four Different Types of Pig Housing or Mitigation Systems, *Chem. Eng. Trans.* 40, 7, 2014.
- [128] Henry C., Development of the mask scentometer, a comparison of ambient odor assessment methods, and their application in ground truthing atmospheric dispersion model (Unpublished doctoral dissertation). University of Nebraska, Lincoln, Nebraska, USA, 2009.
- [129] Bokowa A., Ambient odour assessment similarities and differences between different techniques, *Chem. Eng. Trans.* 30, 313, 2012.
- [130] Hamel K., Walters P., Sulerud C., McGinley M., Land Application Odor Control Case Study. Salt Lake City, Utah, USA, 2004.
- [131] Witherspoon J., Barnes J., Comparison of Methods Used to Measure Odour at Wastewater Treatment Plant Fencelines. Cologne, Germany, 2004.
- [132] Lay A., McGinley C., A nasal chemosensory performance test for odor inspectors. Bellevue, Washington, USA, 2004.
- [133] McGinley C., McGinley M., Impact of the New European Odor Testing Standard on Wastewater Treatment Facilities. Atlanta, Georgia, USA, 2002.



- [134] Brandt R., Johnston T., Toffey W., Golembeski J., Use of field olactometry for quantification of WWTP dewatering facility odor emissions. Orlando, Florida, USA, 2009.
- [135] Newby B., McGinley M., Ambient odour testing of concentrated animal feeding operations using field and laboratory olfactometers, *Water Sci. Technol.* 50, 109, 2004.
- [136] Vera L., Companioni E., Meacham A., Gigax H., Real time monitoring of voc and odours based on gc-ims at wastewater treatment plants, *Chem. Eng. Trans.* 54, 79, 2016.
- [137] Hansel A., Jordan A., Warneke C., Holzinger R., Wisthaler A., Lindinger W., Proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS): on-line monitoring of volatile organic compounds at volume mixing ratios of a few pptv, *Plasma Sources Sci. T.* 8, 332, 1999.
- [138] Harynuk J., Kwong A., Marriott P., Modulation-induced error in comprehensive two-dimensional gas chromatographic separations, *J. Chromatogr. A* 1200, 17, 2008.
- [139] Avila B., Pereira V., Gomes A., Azeved D., Speciation of organic sulfur compounds using comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry: A powerful tool for petroleum refining, *Fuel* 126, 188, 2014.
- [140] Sampat A., Lopatka M., Sjerps M., Vivo-Truyols G., Schoenmakers P., van Asten A., The forensic potential of comprehensive two-dimensional gas chromatography, *Tr. Anal. Chem.* 80, 345, 2016.
- [141] Zhu Z., Peng Y., Hatton T., Samrane K., Myerson A., Braatz R., Crystallization of Calcium Sulphate During Phosphoric Acid Production: Modeling Particle Shape and Size Distribution, *Proc. Eng.* 138, 390, 2016.
- [142] Liu Z., Philips J., Comprehensive two-dimensional gas chromatography using an on-column thermal modulator interface, *J. Chromatogr. A* 29, 227, 1991.
- [143] Phillips J., Beens J., Comprehensive two-dimensional gas chromatography: a hyphenated method with strong coupling between the two dimensions, *J. Chromatogr. A* 856, 331, 1999.
- [144] Phillips J., Xu J., Comprehensive multidimensional gas-chromatography, *J. Chromatogr. A* 703, 328, 1995.

- [145] Marriott P., Shellie R., Fergeus J., Ong R., Morrison P., High resolution essential oil analysis by using comprehensive gas chromatographic methodology, *Flavour Fragr. J.* 15, 225, 2000.
- [146] Shellie R., Marriott P., Cornwell C., Application of comprehensive twodimensional gas chromatography (GCxGC) to the enantioselective analysis of essential oils, *J. Sep. Sci.* 24, 823, 2001.
- [147] Lewis A., Carslaw N., Marriott P., Kinghorn R., Morrison P., Lee A., Bartle K., Pilling M., A larger pool of ozone-forming carbon compounds in urban atmospheres, *Nature* 405, 778, 2000.
- [148] Xu X., van Stee L., Williams J., Beens J., Adahchour M., Vreuls R., Brinkman U., Lelieveld J., Comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC x GC) measurements of volatile organic compounds in the atmosphere, *Atmos. Chem. Phys.* 3, 665, 2003.
- [149] Xu X., Williams J., Plass-Dulmer C., Berresheim H., Salisbury G., Lange L., Lelieveld J., GC×GC measurements of C-7-C-11 aromatic and n-alkane hydrocarbons on Crete, in air from Eastern Europe during the MINOS campaign, *Atmos. Chem. Phys.* 3, 1461, 2003.
- [150] Bartenbach S., Williams J., Plass-Dulmer C., Berresheim H., Lelieveld J., In-situ measurement of reactive hydrocarbons at Hohenpeissenberg with comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC×GC-FID): use in estimating HO and NO₃, *Atmos. Chem. Phys.* 7, 1, 2007.
- [151] Lee J., Lewis A., Monks P., Jacob M., Hamilton J., Hopkins J., Watson N., Saxton J., Ennis C, Carpenter L., Ozone photochemistry and elevated isoprene during the UK heatwave of august 2003, *Atmos. Environ.* 40, 7598, 2006.
- [152] Allen G., Vaughan G., Bower K., Williams P., Crosier J., Flynn M., Connolly P., Hamilton J., Lee J., Saxton J., Watson N., Gallagher M., Coe H., Allan J., Choularton T., Lewis A., Aerosol and trace-gas measurements in the Darwin area during the wet season, *J. Geophys. Res.* 113, 1, 2008.
- [153] Hamilton J., Webb P., Lewis A., Hopkins J., Smith S., Davy P., Partially oxidised organic components in urban aerosol using GC×GC-TOF/MS, *Atmos. Chem. Phys.* 4, 1279, 2004.



- [154] Ochiai N., Ieda T., Sasamoto K., Fushimi A., Hasegawa S., Tanabe K., Kobayashi S., Comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to high-resolution time-of-flight mass spectrometry and simultaneous nitrogen phosphorous and mass spectrometric detection for characterization of nanoparticles in roadside atmosphere, *J. Chromatogr. A* 1150, 13, 2008.
- [155] Goldstein A., Worton D., Williams B., Hering S., Kreisberg N., Panic O., Górecki T., Thermal desorption comprehensive two-dimensional gas chromatography for in-situ measurements of organic aerosols, *J. Chromatogr. A* 1186, 340, 2008.
- [156] Parsi Z., Hartog N., Gorecki T., Poerschmann J., Analytical pyrolysis as a tool for the characterization of natural organic matter—A comparison of different approaches, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 79, 9, 2007.
- [157] Vogt L., Groger T., Automated compound classification for ambient aerosol sample separations using comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry, *J. Chromatogr. A* 1150, 2, 2007.
- [158] Liu X., Li D., Li J., Rose G., Marriott P., Organophosphorus pesticide and ester analysis by using comprehensive two-dimensional gas chromatography with flame photometric detection, *J. Hazard. Material.* 263, 761, 2013.
- [159] Li X., Yang Y., Xu X., Xu C., Hong J., Identifying unknown by-products in drinking water using comprehensive two-dimensional gas chromatography-quadrupole mass spectrometry and in silico toxicity assessment, *Chemosphere* 163, 535, 2016.
- [160] Prebihalo S., Brockman A., Cochran J., Dorman F., Determination of emerging contaminants in wastewater utilizing comprehensive two-dimensional gas-chromatography coupled with time-of-flight mass spectrometry, *J. Chromatogr. A* 1419, 109, 2015.
- [161] Blase R., Patrick E., Mitchell J., Libardoni M., Analysis of cave atmospheres by comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC×GC) with flame ionization detection (FID), *Anal. Chem. Res.* 3, 54, 2015.
- [162] Ieda T., Ochiai N., Miyawaki T., Ohura T., Horii Y., Environmental analysis of chlorinated and brominated polycyclic aromatic hydrocarbons by comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to high-resolution time-of-flight mass spectrometry, *J. Chromatogr. A* 1218, 3224, 2011.



- [163] Flores R., Doskey P., Using multidimensional gas chromatography to group secondary organic aerosol species by functionality, *Atmos. Environ.* 96, 310, 2014.
- [164] Naude Y., Rohwer E., Using multidimensional gas chromatography to group secondary organic aerosol species by functionality, *Anal. Chim. Acta* 730, 120, 2012.
- [165] Sghaier L., Cordella C., Rutledge D., Watiez M., Breton S., Kopczuk A., Sassiati P., Thiebaut D., Vial J., Comprehensive Two-dimensional Gas Chromatography for Analysis of the Volatile Compounds and Fishy Odor Off-flavors from Heated Rapeseed Oil, *Chromatographia* 78, 805, 2015.
- [166] Weggler B., Groger T., Zimmermann R., Advanced scripting for the automated profiling of two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry data from combustion aerosol, *J. Chromatogr. A* 1364, 241, 2014.
- [167] Brokl M., Bishop L., Wright C., Liu C., McAdam K., Focant J., Multivariate analysis of mainstream tobacco smoke particulate phase by headspace solid-phase micro extraction coupled with comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry, *J. Chromatogr. A* 1370, 216, 2014.
- [168] Wang Y., Xu X., Yin L., Cheng H., Mao T., Zhang K., Lin W., Meng Z., Palasota J., Coupling of comprehensive two-dimensional gas chromatography with quadrupole mass spectrometry: Application to the identification of atmospheric volatile organic compounds, *J. Chromatogr. A* 1361, 229, 2014.
- [169] Zhang C., Eganhouse R., Pontolillo J., Cozzarelli I., Wang Y., Determination of nonylphenol isomers in landfill leachate and municipal wastewater using steam distillation extraction coupled with comprehensive two-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry, *J. Chromatogr. A* 1230, 110, 2012.
- [170] Machado M., Panizzi Bregles L., Weber de Menezes E., Bastos Caramão E., Benvenuti E., Alcaraz Zini C., Comparison between pre-fractionation and fractionation process of heavy gas oil for determination of sulfur compounds using comprehensive two-dimensional gas chromatography, *J. Chromatogr. A* 1274, 165, 2013.
- [171] Hung Y., Wang L., Shamma N., Handbook of Environment and Waste Management: Air and Water Pollution Control, Singapore, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, 2012.

- [172] Gierak A., Metody przygotowania próbek wody do chromatograficznej analizy zanieczyszczeń organicznych, *Ochrona Środowiska* 46, 19, 1992.
- [173] de Koning S., Janssen H., Brinkman U., Moder methods of sample preparation for GC analysis, *Chromatographia* 69, 33, 2009.
- [174] Jeleń H., Obuchowska M., Zawirska-Wojtasiak R., Wąsowicz E., Headspace solid phase microextraction use for the characterization of volatile compounds in vegetable oils of different sensory quality, *J. Agric. Food Chem.* 48, 2360, 2000.
- [175] Roberts D., Pollien P., Milo C., Solid-phase microextraction method development for headspace analysis of volatile flavor compounds, *J. Agric. Food Chem.* 48, 2430, 2000.
- [176] Robbins G., Wang S., Stuart J., Using the static headspace method to determine Henry's law constants, *Anal. Chem.* 65, 3113, 1993.
- [177] Naddeo V., Zarra T., Giuliani S., Belgiorno V., Odour Impact Assessment in Industrial Areas, *Chem. Eng. Trans.* 30, 85, 2012.
- [178] Nicell J., Assessment and regulation of odour impacts, *Atmos. Environ.* 43, 196 2009.
- [179] Clinton S., Emenhiser C., Schwartz S., Bostwick D., Williams A., Moore B., Erdman J., Cis-trans lycopene isomers, carotenoids, and retinol in the human prostate, *Biomark. Prev.* 5, 823, 1996.
- [180] Sweeney J., Marsh A., Liver storage of vitamin A in rats fed carotene stereoisomers, *J. Nutr.* 103, 20, 1973.
- [181] Breithaupt D., Bamedi A., Carotenoid esters in vegetables and fruits: a screening with emphasis on beta-cryptoxanthin esters, *J. Agr. Food Chem.* 49, 2064, 2001.
- [182] Melendez-Martinez A., Vicario I., Heredia F., Review: Analysis of carotenoids in orange juice, *J. Food Comp. Anal.* 20, 638 , 2007.
- [183] Environmental Protection Agency, Overview of the EPA Quality System for Environmental Data and Technology, 2002.
- [184] Minnesota Pollution Control Agency, Data Quality Objectives, 2012.
- [185] Kulig A., Szyłak-Szydłowski M., Analiza skarg ludności na uciążliwość zapachową w województwie mazowieckim. Referat przedstawiony na konferencji pt.

Uciążliwości odorowe – występowanie, zapobieganie, aspekty prawne, Sopot, Polska 2013.

[186] CD 1999/31/EC. (1999). Council Directive 1999/31/EC of 26 April 1999 on the landfill of waste. Official Journal L 182, 16/07/1999 P. 0001 – 0019; <http://data.europa.eu/eli/dir/1999/31/oj>.

[187] Konieczka P., Namieśnik J., R8: Walidacja procedur analitycznych, W: Ocena i kontrola jakości wyników pomiarów analitycznych, Warszawa, Polska, Wydawnictwo Naukowo – Techniczne, 2007.

[188] Kośmider J., Gabriel U., Wzorzec zmienności stężeń zanieczyszczeń powietrza jako miara oceny obszarowej reprezentatywności stacji monitoringu powietrza, *Ochrona powietrza i problemy odpadów* 41, 166, 2007.

[189] Friedrich M., Kośmider J., Weryfikacja prognozy zapachowej uciążliwości. Przykład fermy trzody chlewnej, *Ochrona powietrza i problemy odpadów* 43, 128, 2009.

[190] St Croix Sensory Inc. *Odor sensitivity test*, 2006 [http://www.fivesenses.com/Documents/Products/OdorPens/StCroixSensory TP 2000 06086V2_2.pdf/](http://www.fivesenses.com/Documents/Products/OdorPens/StCroixSensory_TP_2000_06086V2_2.pdf/).

[191] Davoli E., Gangai M., Morselli L., Tonelli D., Characterisation of odorants emissions from landfills by SPME and GC/MS, *Chemosphere* 51, 357, 2003.

[192] Wenjing L., Zhenhan D., Dong L., Jimenez L., Yanjun L., Hanwen G., Hongato W., Characterization of odor emission on the working face of landfill and establishing of odorous compounds index, *Waste Manage.* 42, 74, 2015.

SPIS DOROBKU NAUKOWEGO

Publikacje:

1. **P. Lewkowska (Kolasińska)**, T. Dymerski, J. Namieśnik “Use of sensory analysis methods to evaluate the odour nuisance of food and outside air”, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 45, 2208, 2015; DOI: 10.1080/10643389.2015.1010429, IF=5,790, Q1;
2. **P. Lewkowska (Kolasińska)**, B. Cieślik, T. Dymerski, P. Konieczka, J. Namieśnik “Characteristics of odors emitted from municipal wastewater treatment plant and methods for their identification and deodorization techniques”, *Environ. Res.* 151, 573, 2016; DOI: 10.1016/j.envres.2016.08.030, IF=3,835, Q1;
3. **P. Lewkowska (Kolasińska)**, T. Dymerski, J. Gębicki, J. Namieśnik “The use of sensory analysis techniques to assess the quality of indoor air”, *Crit. Rev. Anal. Chem.* 47, 37, 2017; DOI: 10.1080/10408347.2016.1176888, IF=4,000, Q1;
4. H. Byliński, **P. Kolasińska**, T. Dymerski, J. Gębicki, J. Namieśnik “Determination of odour concentration by TD-GC×GC–TOF-MS and field olfactometry techniques”, *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly* 148, 1651, 2017; DOI: 10.1007/s00706-017-2023-8, IF=1,282, Q3;
5. **P. Kolasińska**, B. Cieślik, T. Dymerski, J. Namieśnik „Ocena uciążliwości zapachowej powietrza atmosferycznego na obszarach przyległych do oczyszczalni ścieków komunalnych z zastosowaniem olfaktometrii terenowej”, *Przemysł Chemiczny* 96, 1370, 2017; DOI: 10.15199/62.2017.6.31, IF=0,385, Q4;
6. J. Badach, **P. Kolasińska**, M. Paciorek, W. Wojnowski, T. Dymerski, J. Gębicki, M. Dymnicka, J. Namieśnik “A case study of odour nuisance evaluation in the context of integrated urban planning”, *J. Environ. Manage.* 213, 417, 2018; DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.02.086, IF=4,010, Q1;
7. **P. Kolasińska**, A. Różańska, T. Dymerski, J. Gębicki, J. Namieśnik „Identyfikacja substancji zapachowych w powietrzu atmosferycznym na obszarach przyległych do zakładów przemysłowych i komunalnych położonych na obszarze Aglomeracji Trójmiejskiej z zastosowaniem techniki dwuwymiarowej chromatografii gazowej”, *Przemysł Chemiczny* 97, 1000, 2018; DOI: 10.15199/62.2018.7.XX, IF=0,385, Q4;
8. **P. Kolasińska**, T. Dymerski, J. Namieśnik „Zastosowanie olfaktometrii w badaniach środowiskowych”, *Analityka* 1, 34, 2015;

9. T. Wasilewski, T. Dymerski, **P. Kolasińska**, J. Namieśnik „Zastosowanie elektronicznego nosa w analityce zanieczyszczeń powietrza”, *Analityka* 2, 70, 2015;
10. **P. Kolasińska**, T. Dymerski, J. Namieśnik „Metody analizy sensorycznej jako narzędzie do oceny uciążliwości zapachowej powietrza atmosferycznego. Cz. I. Podstawy teoretyczne”, *Analityka* 4, 8, 2015;
11. **P. Kolasińska**, T. Dymerski, J. Namieśnik „Metody analizy sensorycznej jako narzędzie do oceny uciążliwości zapachowej powietrza atmosferycznego. Cz. II. Charakterystyka metod analizy sensorycznej”, *Analityka* 1, 4, 2016;
12. **P. Kolasińska**, T. Dymerski, J. Namieśnik „Metody analizy sensorycznej jako narzędzie do oceny uciążliwości zapachowej powietrza atmosferycznego. Cz. III. Zastosowania”, *Analityka* 2, 48, 2016;
13. **P. Lewkowska (Kolasińska)**, H. Byliński, W. Wojnowski, T. Dymerski, J. Gębicki, J. Namieśnik “Comparison of the measurement techniques employed for evaluation of ambient air odour quality influenced by operation of industrial sewage treatment plant”, *Chem. Eng. Trans.* 54, 265, 2016;
14. B. Cieślik, **P. Kolasińska**, T. Dymerski, P. Konieczka, J. Namieśnik „Uciążliwość zapachowa powietrza atmosferycznego z terenów oczyszczalni ścieków. Część I: Charakterystyka emisji odorów”, *Analityka* 4, 30, 2016;
15. **P. Kolasińska**, B. Cieślik, T. Dymerski, P. Konieczka, J. Namieśnik „Uciążliwość zapachowa powietrza atmosferycznego z terenów oczyszczalni ścieków. Część II: Metody dezodoryzacji oraz identyfikacji zanieczyszczeń powietrza”, *Analityka* 1, 48, 2017;
16. **P. Kolasińska**, T. Dymerski, J. Gębicki, J. Namieśnik “Application of two-dimensional gas chromatography for the assessment of odour nuisance in the air”, *Sep. Sci. Technol.* (w recenzji); IF = 1,106, Q3;
17. **P. Kolasińska**, T. Dymerski, J. Gębicki, J. Namieśnik “Identification of odorous compounds and determination of odour concentration in areas adjacent to the municipal waste landfill with application of GC×GC-TOFMS and field olfactometry techniques”, *Arch. Environ. Prot.* (w recenzji); IF=0,708, Q4;
18. **P. Kolasińska**, A. Różańska, H. Byliński, T. Dymerski, J. Gębicki, J. Namieśnik “Quantitation and sensory investigation of the negative impact of odouriferous substances present in the atmospheric air in areas adjacent to urban landfill by the use of TD-GC×GC-TOF-MS and field olfactometry techniques”, *J. Anal. Chem.* (w recenzji); IF=0,723, Q4.



Wystąpienia ustne:

1. T. Wasilewski, M. Kupska, **P. Kolasińska**, T. Dymerski, J. Gromadzka, J. Namieśnik “Determination of terpenes profile in four potential superfruits with the use of HS-SPME/GC×GC-TOF-MS procedure. Analysis of odours in air with use of electronic nose”, 8th Franco Spanish Workshop on Bio-Inorganic Analytical Chemistry, 7-10.07.2014, Pau, Francja;
2. **P. Lewkowska (Kolasińska)**, T. Dymerski, J. Gębicki, J. Namieśnik “Monitoring of odor nuisance on the adjacent areas to the landfill using Fast GC and sensory analysis”, 11th ISC Modern Analytical Chemistry, 22-23.09.2015, Praga, Czechy;
3. **P. Lewkowska (Kolasińska)**, H. Byliński, T. Dymerski, J. Gębicki, J. Namieśnik “Identification of odorous substances and odour monitoring in the vicinity of the landfill using field olfactometry and two-dimensional gas chromatography”, 1st International Odour Conference, 19-20.04.2016, Gdańsk, Polska;
4. H. Byliński, **P. Lewkowska (Kolasińska)**, T. Dymerski, J. Gębicki, J. Namieśnik “Monitoring of odour on the area adjacent to the petroleum Refinery Lotos Group S.A. in Gdansk using gas chromatography and sensory analysis”, 1st International Odour Conference, 19-20.04.2016, Gdańsk, Polska;
5. **P. Lewkowska (Kolasińska)**, H. Byliński, J. Gębicki, T. Dymerski, J. Namieśnik „Wykorzystanie technik olfaktometrii terenowej i GC×GC-TOFMS do oceny uciążliwości zapachowej powietrza atmosferycznego na obszarach przyległych do składowiska odpadów komunalnych w Gdańsku Szadółkach”, XIII Konferencja Naukowa Pol-Emis, 01-04.06.2016, Szklarska Poręba, Polska;
6. H. Byliński, **P. Lewkowska (Kolasińska)**, J. Gębicki, T. Dymerski, J. Namieśnik „Wykorzystanie nowoczesnych technik instrumentalnych i sensorycznych do oceny jakości powietrza atmosferycznego na terenach przyległych do rafinerii grupy LOTOS S.A. w Gdańsku”, XIII Konferencja Naukowa Pol-Emis, 01-04.06.2016, Szklarska Poręba, Polska;
7. H. Byliński, **P. Kolasińska**, J. Gębicki, T. Dymerski, J. Namieśnik “Identification of aromatic compounds in odours mixture by gas chromatography and field olfactometry techniques”, 12th ISC Modern Analytical Chemistry, 22-23.09.2016, Praga, Czechy;
8. **P. Kolasińska**, B. Cieślik, T. Dymerski, P. Konieczka, J. Namieśnik „Charakterystyka metod dezodoryzacji oraz identyfikacji odorantów emitowanych na

terenie oczyszczalni ścieków komunalnych”, XLI Międzynarodowe Seminarium Naukowo Techniczne „Chemistry for Agriculture”, 27-30.11.2016, Karpacz, Polska;

9. H. Byliński, **P. Kolasińska**, T. Dymerski, J. Gębicki, J. Namieśnik „Monitoring uciążliwości zapachowej i identyfikacja substancji odorowych, występujących w powietrzu atmosferycznym na obszarach przyległych do zakładu przeróbki ropy naftowej w Gdańsku, z wykorzystaniem olfaktometrii terenowej i GC×GC-TOF-MS”, XLI Międzynarodowe Seminarium Naukowo Techniczne „Chemistry for Agriculture”, 27-30.11.2016, Karpacz, Polska;

10. T. Majchrzak, H. Byliński, **P. Kolasińska**, T. Dymerski, J. Namieśnik „Monitoring i ocena jakości zapachowej powietrza zewnętrznego z wykorzystaniem olfaktometrii terenowej oraz chromatografii gazowej”, IX Międzyuczelniane Seminarium Kół Naukowych, 19-20.05.2017, Warszawa, Polska.

Rozdziały w książce/materiały konferencyjne:

1. **P. Lewkowska (Kolasińska)**, H. Byliński, J. Gębicki, T. Dymerski, J. Namieśnik „Wykorzystanie technik olfaktometrii terenowej i GC×GC-TOF-MS do oceny uciążliwości zapachowej powietrza atmosferycznego na obszarach przyległych do składowiska odpadów komunalnych w Gdańsku Szadółkach”, praca zbiorowa pod red. K. Gaj, J. Kuropka, Powietrze atmosferyczne: Jakość – Zagrożenie – Ochrona. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2016, 203-211;
2. H. Byliński, **P. Lewkowska (Kolasińska)**, J. Gębicki, T. Dymerski, J. Namieśnik „Wykorzystanie nowoczesnych technik instrumentalnych i sensorycznych do oceny jakości powietrza atmosferycznego na terenach przyległych do rafinerii grupy LOTOS S.A. w Gdańsku”, praca zbiorowa pod red. K. Gaj, J. Kuropka. Powietrze atmosferyczne: Jakość – Zagrożenie – Ochrona. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2016, 74-83;
3. J. Gębicki, B. Szulczyński, H. Byliński, **P. Kolasińska**, T. Dymerski, J. Namieśnik, “Application of Electronic Nose to Ambient Air Quality Evaluation With Respect to Odour Nuisance in Vicinity of Municipal Landfills and Sewage Treatment”, praca zbiorowa pod red. Y. Albastaki, F. Albaloooshi, Electronic Nose Technologies and Advances in Machine Olfaction, IGI Global, Bahrajn, 2018, 175-201.

Granty:



1. **P. Kolasińska**, kierownik projektu, Wykorzystanie olfaktometrii terenowej i techniki GC×GC-TOFMS do oceny uciążliwości zapachowej powietrza atmosferycznego w województwie pomorskim, nr umowy UMO-2015/19/N/ST4/03917.

STYPENDIA I NAGRODY

1. Stypendium dla najlepszych doktorantów w roku akademickim 2013/2014;
2. Stypendium z własnego funduszu stypendialnego Rektora Politechniki Gdańskiej dla studentów, doktorantów i pracowników w roku akademickim 2013/2014;
3. Stypendium dla najlepszych doktorantów w roku akademickim 2015/2016;
4. Stypendium z własnego funduszu stypendialnego Rektora Politechniki Gdańskiej dla studentów, doktorantów i pracowników w roku akademickim 2015/2016;
5. Stypendium dla najlepszych doktorantów w roku akademickim 2016/2017;
6. Stypendium dla najlepszych doktorantów w roku akademickim 2017/2018

ANEKS 1

Wyniki pomiaru zawartości związków zapachowych w próbkach powietrza atmosferycznego zebranych w punkcie pomiarowym P₁

Czas retencji		Nazwa związku chemicznego	Stężenie C [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]								
1 ^{rt}	2 ^{rt}		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
315	1,91	butan	3,7	3,7	3,8	3,8	3,7	3,8	3,7	3,9	3,7
320	2,37	etanol	11,2	11,0	11,4	11,2	11,0	11,4	11,5	11,7	11,1
330	1,93	2-metylobutan	2,1	2,0	2,1	2,2	2,0	2,1	2,2	2,2	2,0
340	2,36	acetonitryl	5,2	5,1	5,5	5,2	5,1	5,5	5,5	5,6	5,1
345	2,75	propanol	6,9	6,7	7,0	6,9	6,7	7,0	7,0	7,1	6,8
380	2,18	pentan	4,7	4,5	4,6	4,6	4,5	4,6	4,7	4,7	4,5
380	2,16	etanal	19,1	18,5	19,6	19,0	18,5	19,6	19,7	19,9	18,7
410	2,12	ester etylowy kwasu octowego	4,6	4,4	4,6	4,6	4,4	4,5	4,6	4,8	4,5
435	1,49	kwas octowy	9,1	9,0	9,5	9,4	9,0	9,5	9,5	9,6	9,1
456	2,42	disiarczek dietylu	22,0	21,0	22,6	22,2	21,0	22,6	22,7	23,0	21,8
465	2,17	benzen	16,4	15,8	16,6	16,5	15,8	16,6	16,7	17,0	16,2
465	2,69	butanol	5,5	5,3	5,6	5,5	5,3	5,6	5,6	5,7	5,4
500	2,27	pentanal	14,2	14,0	14,8	14,5	14,0	14,8	14,9	15,1	14,2
500	2,28	d-limonen	8,4	8,1	8,5	8,4	8,1	8,5	8,6	8,7	8,3
530	2,37	ester etylowy kwasu propionowego	8,5	8,3	8,6	8,5	8,3	8,6	8,6	8,7	8,4
545	2,38	ester metylowy kwasu masłowego	7,3	7,1	7,4	7,3	7,1	7,4	7,4	7,5	7,2
580	2,52	disiarczek dimetylu	19,4	18,6	19,5	19,4	18,6	19,5	19,7	20,0	19,0

ANEKS 1 C. D.

640	2,30	toluen	11,6	11,3	11,9	11,8	11,3	11,9	11,9	12,1	11,5
655	2,04	2-metylohept-1-en	4,2	4,1	4,2	4,2	4,1	4,2	4,3	4,4	4,1
680	2,79	heksanal	14,1	13,9	14,4	14,2	13,9	14,4	14,4	14,5	14,0
725	2,16	oktan	2,1	2,1	2,3	2,2	2,1	2,3	2,3	2,3	2,1
725	2,30	ester butylowy kwasu octowego	4,2	4,1	4,2	4,2	4,1	4,2	4,3	4,3	4,2
825	2,35	etylobenzen	15,1	15,0	15,4	15,2	15,0	15,4	15,5	15,6	15,0
845	2,32	m-ksylen	13,4	13,2	13,5	13,4	13,2	13,5	13,5	13,6	13,2
895	2,39	o-ksylen	18,2	17,9	18,5	18,3	17,9	18,5	18,6	18,7	18,1
910	2,39	p-ksylen	12,2	12,0	12,5	12,3	12,0	12,5	12,5	12,6	12,1
935	2,06	nonan	4,2	4,1	4,2	4,2	4,1	4,2	4,2	4,3	4,1
1015	3,52	benzaldehyd	16,0	15,7	16,1	16,1	15,7	16,1	16,2	16,3	15,8
1050	2,09	kampfen	6,1	6,1	6,3	6,2	6,1	6,3	6,3	6,3	6,1
1090	1,58	fenol	9,1	9,0	9,2	9,1	9,0	9,2	9,2	9,2	9,0
1100	2,15	α -felandren	10,4	10,2	10,5	10,4	10,2	10,5	10,5	10,6	10,2
1135	2,81	1,2,3-trimetylobenzen	14,3	13,9	14,5	14,4	13,9	14,5	14,5	14,7	14,0
1185	2,08	α -pinen	19,3	18,7	19,6	19,5	18,7	19,6	19,7	19,9	18,8
1240	2,03	trimetyloamina	6,9	6,4	6,9	6,9	6,4	6,9	7,0	7,2	6,5
1270	2,23	o-cymen	9,5	9,1	9,5	9,5	9,1	9,5	9,6	9,7	9,1
1285	2,17	γ -terpinen	12,4	11,8	12,7	12,5	11,8	12,7	12,7	13,0	12,0
1420	2,38	nonanal	18,5	18,0	18,7	18,6	18,0	18,7	18,8	19,0	18,2



ANEKS 2

Wyniki pomiaru zawartości związków zapachowych w próbkach powietrza atmosferycznego zebranych w punkcie pomiarowym P₂

Czas retencji		Nazwa związku chemicznego	Stężenie C [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]								
1 ^{rt}	2 ^{rt}		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
315	1,91	butan	3,4	3,3	3,4	3,5	3,5	3,6	3,7	3,7	3,7
320	2,37	etanol	4,4	4,2	4,2	4,3	4,3	4,4	4,3	4,5	4,5
330	1,93	2-metylobutan	3,3	3,1	3,2	3,1	3,1	3,2	3,3	3,4	3,4
340	2,36	acetonitryl	7,2	7,1	7,5	7,3	7,1	7,5	7,6	7,6	7,7
345	2,75	propanol	4,4	4,4	4,7	4,4	4,5	4,7	4,5	4,8	4,8
380	2,18	pentan	2,3	2,3	2,2	2,3	2,3	2,2	2,3	2,4	2,4
380	2,16	etanal	7,0	6,9	6,9	7,0	6,9	7,2	7,2	7,4	7,4
410	2,12	ester etylowy kwasu octowego	8,3	8,2	8,4	8,2	8,6	8,5	8,8	8,8	8,7
435	1,49	kwas octowy	4,5	4,6	4,5	4,7	4,7	4,7	4,8	4,9	4,9
456	2,42	disiarczek dietylu	11,4	11,2	11,7	10,9	11,4	11,6	11,4	11,5	11,5
465	2,17	benzen	12,1	12,5	12,2	12,3	12,7	12,6	12,9	13,1	13,0
465	2,69	butanol	7,5	7,1	7,7	7,4	7,1	7,5	7,8	7,9	7,7
500	2,27	pentanal	8,2	8,2	8,5	8,4	8,5	8,6	8,5	8,8	8,8
500	2,28	d-limonen	2,0	1,9	1,9	2,0	2,0	2,3	2,3	2,3	2,2
530	2,37	ester etylowy kwasu propionowego	3,4	3,4	3,8	3,4	3,5	3,7	3,6	3,8	3,8
545	2,38	ester metylowy kwasu masłowego	5,7	5,6	5,6	5,6	5,6	5,7	5,8	5,9	5,9
580	2,52	disiarczek dimetylu	11,3	10,9	11,1	11,7	11,5	11,2	12,3	12,3	12,1

ANEKS 2 C. D.

640	2,30	toluen	17,8	18,1	17,6	18,5	18,3	18,7	17,9	19,0	19,0
655	2,04	2-metylohept-1-en	3,0	3,2	3,2	3,1	3,1	3,3	3,2	3,3	3,4
680	2,79	heksanal	5,4	5,3	5,5	5,3	5,6	5,6	5,5	5,7	5,7
725	2,16	oktan	2,8	2,9	2,8	3,0	2,9	3,0	2,8	2,9	3,0
725	2,30	ester butylowy kwasu octowego	6,3	6,3	6,2	6,3	6,4	6,4	6,5	6,6	6,6
825	2,35	etylobenzen	12,0	12,3	12,2	12,0	12,7	12,6	12,8	13,0	12,9
845	2,32	m-ksylen	15,8	16,1	15,9	16,0	15,6	16,5	16,4	16,7	16,8
895	2,39	o-ksylen	12,8	12,8	12,9	13,5	13,4	13,7	14,2	14,2	14,0
910	2,39	p-ksylen	15,9	15,7	15,7	16,2	16,4	16,5	16,5	16,9	16,8
935	2,06	nonan	3,4	3,4	3,6	3,5	3,5	3,6	3,8	3,8	3,8
1015	3,52	benzaldehyd	8,6	8,5	8,7	8,9	8,6	8,9	9,0	8,9	9,1
1050	2,09	kampfen	2,1	2,1	2,1	2,2	2,2	2,3	2,1	2,3	2,3
1090	1,58	fenol	9,3	9,5	9,6	9,5	9,4	9,8	9,7	9,9	9,8
1100	2,15	α -felandren	4,3	4,3	4,5	4,4	4,5	4,6	4,5	4,7	4,7
1135	2,81	1,2,3-trimetylobenzen	9,8	9,6	9,8	10,1	9,7	9,9	9,8	10,2	10,0
1185	2,08	α -pinen	5,4	5,5	5,6	5,5	5,6	5,8	5,5	5,7	5,8
1240	2,03	trimetyloamina	5,7	5,7	5,8	5,9	5,7	5,9	5,7	6,0	6,0
1270	2,23	o-cymen	11,2	11,1	11,4	11,6	11,4	11,6	11,4	11,9	11,9
1285	2,17	γ -terpinen	5,6	5,7	5,9	5,7	5,7	6,0	5,7	6,0	5,9
1420	2,38	nonanal	10,1	10,3	10,5	10,6	10,4	10,7	10,4	10,9	10,7



ANEKS 3

Wyniki pomiaru zawartości związków zapachowych w próbkach powietrza atmosferycznego zebranych w punkcie pomiarowym P₃

Czas retencji		Nazwa związku chemicznego	Stężenie C [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]								
1 ^{rt}	2 ^{rt}		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
315	1,91	butan	3,0	3,0	3,0	3,2	3,0	3,1	3,3	3,1	3,0
320	2,37	etanol	7,2	6,9	7,1	7,5	7,2	7,2	7,5	7,3	6,9
330	1,93	2-metylobutan	3,1	3,0	2,9	3,3	3,0	3,2	3,3	3,1	2,9
340	2,36	acetonitryl	7,0	7,0	7,2	7,6	7,3	7,3	7,6	7,4	7,2
345	2,75	propanol	4,5	4,7	4,6	4,8	4,7	4,7	4,8	4,9	4,6
380	2,18	pentan	3,6	3,5	3,6	3,8	3,7	3,8	3,9	3,9	3,5
380	2,16	etanal	3,7	3,7	3,7	4,0	3,8	3,7	3,9	3,7	4,0
410	2,12	ester etylowy kwasu octowego	5,5	5,7	5,6	5,8	5,7	5,8	5,5	5,9	5,8
435	1,49	kwas octowy	8,5	8,4	8,6	8,8	8,6	8,5	8,8	8,6	8,6
456	2,42	disiarczek dietylu	2,7	2,6	2,7	2,7	2,7	2,7	2,8	2,8	2,6
465	2,17	benzen	4,0	4,0	4,0	4,2	4,2	4,1	4,2	4,1	4,1
465	2,69	butanol	3,5	3,3	3,3	3,7	3,6	3,4	3,5	3,6	3,5
500	2,27	pentanal	5,3	5,5	5,6	5,3	5,7	5,6	5,6	5,5	5,4
500	2,28	d-limonen	3,9	3,9	4,1	4,3	4,0	4,1	4,3	4,2	4,0
530	2,37	ester etylowy kwasu propionowego	4,1	4,3	4,5	4,5	4,2	4,1	4,5	4,5	4,1
545	2,38	ester metylowy kwasu masłowego	4,6	4,6	4,8	4,9	4,5	4,6	4,6	4,9	4,6
580	2,52	disiarczek dimetylu	8,1	8,1	8,6	8,7	8,1	8,4	8,7	8,4	8,5



ANEKS 3 C. D.

640	2,30	toluen	2,1	2,1	2,2	2,3	2,2	2,3	2,1	2,3	2,2
655	2,04	2-metylohept-1-en	2,5	2,6	2,5	2,6	2,6	2,7	2,6	2,7	2,5
680	2,79	heksanal	4,6	4,8	5,0	5,0	4,6	4,8	5,0	4,8	4,7
725	2,16	oktan	3,6	3,4	3,7	3,7	3,4	3,5	3,8	3,6	3,7
725	2,30	ester butylowy kwasu octowego	3,5	3,7	3,4	3,7	3,6	3,6	3,8	3,7	3,4
825	2,35	etylobenzen	5,1	5,0	5,5	5,5	5,2	5,3	5,6	5,4	5,2
845	2,32	m-ksylen	6,9	7,1	7,3	7,5	6,9	7,0	7,4	7,4	7,3
895	2,39	o-ksylen	6,8	6,7	7,1	7,2	6,6	6,7	7,2	6,9	6,6
910	2,39	p-ksylen	4,0	4,2	4,0	4,6	4,4	4,0	4,5	4,6	4,4
935	2,06	nonan	3,8	3,7	3,8	3,8	3,8	3,7	3,9	3,9	3,8
1015	3,52	benzaldehyd	4,1	4,1	4,1	4,5	4,5	4,4	4,5	4,3	4,2
1050	2,09	kampfen	3,4	3,4	3,5	3,5	3,4	3,6	3,6	3,6	3,5
1090	1,58	fenol	2,4	2,3	2,4	2,4	2,3	2,4	2,5	2,5	2,5
1100	2,15	α -felandren	5,7	5,7	5,8	5,8	5,7	5,9	5,7	5,9	5,7
1135	2,81	1,2,3-trimetylobenzen	3,6	3,7	3,7	3,8	3,6	3,6	3,8	3,7	3,8
1185	2,08	α -pinen	5,5	5,5	5,7	5,9	5,6	5,7	5,9	5,9	5,7
1240	2,03	trimetyloamina	11,1	11,2	11,5	11,9	11,3	11,2	11,9	11,7	11,7
1270	2,23	o-cymen	3,0	2,9	3,1	3,3	3,0	3,0	3,2	3,3	3,2
1285	2,17	γ -terpinen	5,3	5,1	5,2	5,5	5,1	5,2	5,5	5,3	5,4
1420	2,38	nonanal	6,3	6,4	6,9	6,7	6,4	6,3	6,9	6,9	6,6



ANEKS 4

Wyniki pomiaru zawartości związków zapachowych w próbkach powietrza atmosferycznego zebranych w punkcie pomiarowym P₄

Czas retencji		Nazwa związku chemicznego	Stężenie C [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]								
1 ^{rt}	2 ^{rt}		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
315	1,91	butan	5,0	5,1	5,4	5,2	5,4	5,3	5,2	5,2	5,0
320	2,37	etanol	6,9	6,7	7,1	6,8	7,1	7,0	6,9	6,9	6,7
330	1,93	2-metylobutan	3,5	3,7	3,9	3,6	3,9	3,7	3,7	3,8	3,5
340	2,36	acetonitryl	6,4	6,7	6,8	6,4	6,8	6,7	6,4	6,4	6,4
345	2,75	propanol	1,9	2,0	2,1	1,9	2,1	2,1	1,9	1,9	1,9
380	2,18	pentan	5,9	6,1	6,3	6,2	6,3	6,0	6,0	5,9	5,9
380	2,16	etanal	3,0	3,3	3,4	3,0	3,4	3,3	3,0	3,1	3,0
410	2,12	ester etylowy kwasu octowego	4,0	4,3	4,4	4,0	4,4	4,3	4,0	4,0	4,0
435	1,49	kwas octowy	5,4	5,8	6,0	5,6	6,0	5,9	5,4	5,5	5,4
456	2,42	disiarczek dietylu	9,3	9,5	9,7	9,3	9,7	9,6	9,3	9,3	9,4
465	2,17	benzen	2,0	2,3	2,4	2,0	2,4	2,3	2,1	2,2	2,0
465	2,69	butanol	4,5	4,7	4,9	4,6	4,9	4,8	4,5	4,5	4,5
500	2,27	pentanal	5,5	5,6	5,8	5,4	5,7	5,6	5,4	5,5	5,5
500	2,28	d-limonen	3,5	3,7	3,8	3,6	3,8	3,7	3,4	3,5	3,4
530	2,37	ester etylowy kwasu propionowego	7,2	7,5	7,7	7,1	7,7	7,6	7,3	7,4	7,4
545	2,38	ester metylowy kwasu masłowego	6,6	7,0	7,2	6,7	7,2	7,0	6,8	6,9	6,8
580	2,52	disiarczek dimetylu	3,0	3,1	3,2	3,0	3,2	3,1	3,0	3,1	3,1



ANEKS 4 C. D.

655	2,30	toluen	3,9	4,2	4,3	3,9	4,3	4,2	4,1	4,1	4,0
680	2,04	2-metylohept-1-en	2,8	3,0	3,0	2,9	3,0	3,0	2,9	2,8	2,9
725	2,79	heksanal	2,9	3,0	3,1	2,9	3,1	3,0	2,9	3,0	3,0
725	2,16	oktan	3,0	3,2	3,2	3,0	3,2	3,2	3,1	3,0	3,1
825	2,30	ester butylowy kwasu octowego	3,5	3,7	3,8	3,4	3,8	3,7	3,6	3,6	3,4
845	2,35	etylobenzen	3,4	3,6	3,6	3,4	3,6	3,6	3,5	3,4	3,5
895	2,32	m-ksylen	2,1	2,2	2,3	2,1	2,3	2,2	2,1	2,1	2,1
910	2,39	o-ksylen	4,5	4,7	4,7	4,5	4,7	4,7	4,5	4,5	4,5
935	2,39	p-ksylen	3,6	3,9	4,0	3,6	4,0	3,9	3,7	3,8	3,6
1015	2,06	nonan	5,0	5,3	5,4	5,1	5,4	5,3	5,0	5,1	5,2
1050	3,52	benzaldehyd	4,6	4,7	4,9	4,5	4,9	4,7	4,5	4,6	4,6
1090	2,09	kampfen	3,2	3,3	3,3	3,1	3,3	3,3	3,2	3,1	3,1
1100	1,58	fenol	2,9	3,1	3,2	3,0	3,2	3,1	2,9	2,8	2,9
1135	2,15	α -felandren	6,4	6,5	6,6	6,3	6,6	6,5	6,2	6,2	6,3
1185	2,81	1,2,3-trimetylobenzen	2,4	2,5	2,6	2,4	2,6	2,5	2,4	2,4	2,4
1240	2,08	α -pinen	4,6	4,8	4,8	4,6	4,8	4,8	4,6	4,7	4,6
1270	2,03	trimetyloamina	4,9	5,0	5,1	4,7	5,1	5,0	4,8	4,8	4,7
1285	2,23	o-cymen	5,1	5,3	5,4	5,1	5,4	5,3	5,0	5,2	5,1
1420	2,17	γ -terpinen	5,6	5,7	5,8	5,5	5,9	5,8	5,7	5,6	5,6
1420	2,38	nonanal	8,2	8,6	8,7	8,2	8,7	8,6	8,2	8,4	8,1



ANEKS 5

Wyniki pomiaru zawartości związków zapachowych w próbkach powietrza atmosferycznego zebranych w punkcie pomiarowym P₅

Czas retencji		Nazwa związku chemicznego	Stężenie C [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]								
1 ^{rt}	2 ^{rt}		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
315	1,91	butan	13,8	14	13,4	13,7	13,7	14,2	13,9	13,8	13,6
320	2,37	etanol	8,1	8,5	7,8	8,0	8,0	8,6	8,5	8,2	8,1
330	1,93	2-metylobutan	8,2	8,3	7,9	8,0	8,1	8,5	8,3	8,1	8,1
340	2,36	acetonitryl	9,1	9,4	8,8	9,1	9,2	9,6	9,2	9,2	9,2
345	2,75	propanol	7,0	6,9	6,5	6,7	6,7	7,1	6,8	7,0	6,7
380	2,18	pentan	12,8	13,1	12,5	12,6	13,3	13,0	12,7	12,8	12,7
380	2,16	etanal	6,2	6,3	5,9	6,1	6,1	6,5	6,3	6,1	6,1
410	2,12	ester etylowy kwasu octowego	4,1	4,2	4,0	4,0	4,0	4,2	4,2	4,1	4,0
435	1,49	kwas octowy	8,3	8,4	8,1	8,2	8,2	8,5	8,4	8,2	8,2
456	2,42	disiarczek dietylu	4,5	4,8	4,3	4,4	4,4	4,9	4,8	4,3	4,6
465	2,17	benzen	4,3	4,5	4,0	4,1	4,2	4,6	4,4	4,3	4,2
465	2,69	butanol	6,5	6,8	6,3	6,5	6,5	6,9	6,7	6,5	6,5
500	2,27	pentanal	4,8	5,0	4,6	4,7	4,7	5,2	5,0	4,9	4,7
500	2,28	d-limonen	4,2	4,3	4,0	4,0	4,1	4,4	4,3	4,1	4,1
530	2,37	ester etylowy kwasu propionowego	9,3	9,6	9,1	9,2	9,2	9,8	9,5	9,3	9,2
545	2,38	ester metylowy kwasu masłowego	3,6	3,7	3,4	3,5	3,6	3,8	3,7	3,6	3,5
580	2,52	disiarczek dimetylu	5,3	5,4	5,1	5,2	5,2	5,5	5,3	5,3	5,2



ANEKS 5 C. D.

640	2,30	toluen	1,6	1,7	1,5	1,5	1,5	1,7	1,7	1,6	1,5
655	2,04	2-metylohept-1-en	9,3	9,4	9,0	9,1	9,2	9,6	9,4	9,3	9,2
680	2,79	heksanal	6,0	6,1	5,8	5,9	5,9	6,2	6,1	6,0	5,9
725	2,16	oktan	9,2	9,5	9,0	9,0	9,2	9,6	9,5	9,3	9,0
725	2,30	ester butylowy kwasu octowego	4,2	4,2	3,9	4,0	4,0	4,3	4,2	4,2	4,0
825	2,35	etylobenzen	3,7	3,8	3,6	3,6	3,6	3,8	3,8	3,7	3,6
845	2,32	m-ksylen	1,7	1,9	1,7	1,8	1,8	1,9	1,8	1,8	1,8
895	2,39	o-ksylen	3,0	3,2	2,8	2,9	2,9	3,2	3,1	3,0	2,9
910	2,39	p-ksylen	2,9	2,9	2,8	2,8	2,8	3,0	2,9	2,9	2,9
935	2,06	nonan	14,5	14,6	13,9	14,1	14,1	14,7	14,4	14,5	14,1
1015	3,52	benzaldehyd	4,4	4,5	4,3	4,3	4,3	4,5	4,5	4,4	4,3
1050	2,09	kampfen	2,9	3,0	2,8	2,8	2,8	3,0	2,9	2,9	2,8
1090	1,58	fenol	2,1	2,2	2,0	2,0	2,1	2,2	2,2	2,1	2,1
1100	2,15	α -felandren	5,6	5,7	5,4	5,5	5,4	5,8	5,6	5,6	5,7
1135	2,81	1,2,3-trimetylobenzen	2,8	2,9	2,7	2,7	2,8	2,9	2,9	2,8	2,8
1185	2,08	α -pinen	4,9	5,0	4,7	4,7	4,7	5,1	5,0	4,9	4,8
1240	2,03	trimetyloamina	7,9	8,1	7,6	7,7	7,8	8,2	8,0	7,9	7,8
1270	2,23	o-cymen	1,4	1,5	1,3	1,4	1,4	1,5	1,4	1,4	1,3
1285	2,17	γ -terpinen	7,4	7,5	7,2	7,3	7,3	7,6	7,5	7,4	7,3
1420	2,38	nonanal	4,7	4,8	4,5	4,5	4,6	4,9	4,8	4,7	4,6



ANEKS 6

Oszacowanie współczynników aktywności zapachowej (OAVs) związków chemicznych zidentyfikowanych w próbkach powietrza atmosferycznego zebranych w punkcie pomiarowym P₁

Nazwa związku chemicznego	Współczynnik węchowej wyczuwalności zapachu OT _i [µg/dm ³]*	OAV								
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
butan	1200000	$30,1 \cdot 10^{-7}$	$30,1 \cdot 10^{-7}$	$31,7 \cdot 10^{-7}$	$31,7 \cdot 10^{-7}$	$30,8 \cdot 10^{-7}$	$31,7 \cdot 10^{-7}$	$30,8 \cdot 10^{-7}$	$32,5 \cdot 10^{-7}$	$30,8 \cdot 10^{-7}$
etanol	520	$21,5 \cdot 10^{-3}$	$21,2 \cdot 10^{-3}$	$21,9 \cdot 10^{-3}$	$21,5 \cdot 10^{-3}$	$21,2 \cdot 10^{-3}$	$21,9 \cdot 10^{-3}$	$22,1 \cdot 10^{-3}$	$22,5 \cdot 10^{-3}$	$21,4 \cdot 10^{-3}$
2-metylobutan	1300	$16,2 \cdot 10^{-4}$	$15,4 \cdot 10^{-4}$	$16,2 \cdot 10^{-4}$	$16,9 \cdot 10^{-4}$	$15,4 \cdot 10^{-4}$	$16,2 \cdot 10^{-4}$	$16,9 \cdot 10^{-4}$	$16,2 \cdot 10^{-4}$	$15,4 \cdot 10^{-4}$
acetonitryl	13000	$40,0 \cdot 10^{-5}$	$39,2 \cdot 10^{-5}$	$42,3 \cdot 10^{-5}$	$40,0 \cdot 10^{-5}$	$39,2 \cdot 10^{-5}$	$42,3 \cdot 10^{-5}$	$42,3 \cdot 10^{-5}$	$43,1 \cdot 10^{-5}$	$39,2 \cdot 10^{-5}$
propanol	94	$73,4 \cdot 10^{-3}$	$71,3 \cdot 10^{-3}$	$74,5 \cdot 10^{-3}$	$73,4 \cdot 10^{-3}$	$71,3 \cdot 10^{-3}$	$74,5 \cdot 10^{-3}$	$74,5 \cdot 10^{-3}$	$75,5 \cdot 10^{-3}$	$72,3 \cdot 10^{-3}$
pentan	1400	$33,6 \cdot 10^{-4}$	$32,1 \cdot 10^{-4}$	$32,9 \cdot 10^{-4}$	$32,9 \cdot 10^{-4}$	$32,1 \cdot 10^{-4}$	$32,9 \cdot 10^{-4}$	$33,6 \cdot 10^{-4}$	$33,6 \cdot 10^{-4}$	$32,1 \cdot 10^{-4}$
etanal	1,5	12,7	12,3	13,1	12,7	12,3	13,1	13,1	13,3	12,5
ester etylowy kwasu octowego	870	$52,9 \cdot 10^{-4}$	$50,6 \cdot 10^{-4}$	$52,9 \cdot 10^{-4}$	$52,9 \cdot 10^{-4}$	$50,6 \cdot 10^{-4}$	$51,7 \cdot 10^{-4}$	$52,9 \cdot 10^{-4}$	$55,2 \cdot 10^{-4}$	$51,7 \cdot 10^{-4}$
kwas octowy	6	1,52	1,50	1,58	1,57	1,50	1,58	1,58	1,60	1,52
disiarczek dietylu	2	11,0	10,5	11,3	11,1	10,5	11,3	11,4	11,5	10,9
benzen	2700	$60,7 \cdot 10^{-4}$	$58,5 \cdot 10^{-4}$	$61,5 \cdot 10^{-4}$	$61,1 \cdot 10^{-4}$	$58,5 \cdot 10^{-4}$	$61,5 \cdot 10^{-4}$	$61,9 \cdot 10^{-4}$	$63,0 \cdot 10^{-4}$	$60,0 \cdot 10^{-4}$
butanol	38	$14,5 \cdot 10^{-2}$	$14,0 \cdot 10^{-2}$	$14,7 \cdot 10^{-2}$	$14,5 \cdot 10^{-2}$	$14,0 \cdot 10^{-2}$	$14,7 \cdot 10^{-2}$	$14,7 \cdot 10^{-2}$	$15,0 \cdot 10^{-2}$	$14,2 \cdot 10^{-2}$
pentanal	0,41	40,0	36,8	45,8	44,1	36,8	45,8	46,4	48,6	40,0
d-limonen	38	$22,1 \cdot 10^{-2}$	$21,3 \cdot 10^{-2}$	$22,4 \cdot 10^{-2}$	$22,1 \cdot 10^{-2}$	$21,3 \cdot 10^{-2}$	$22,4 \cdot 10^{-2}$	$22,6 \cdot 10^{-2}$	$22,9 \cdot 10^{-2}$	$21,8 \cdot 10^{-2}$
ester etylowy kwasu propionowego	240	$35,4 \cdot 10^{-3}$	$34,6 \cdot 10^{-3}$	$35,8 \cdot 10^{-3}$	$35,4 \cdot 10^{-3}$	$34,6 \cdot 10^{-3}$	$35,8 \cdot 10^{-3}$	$35,8 \cdot 10^{-3}$	$36,3 \cdot 10^{-3}$	$35,0 \cdot 10^{-3}$
ester metylowy kwasu masłowego	87	$83,9 \cdot 10^{-3}$	$81,6 \cdot 10^{-3}$	$85,1 \cdot 10^{-3}$	$83,9 \cdot 10^{-3}$	$81,6 \cdot 10^{-3}$	$85,1 \cdot 10^{-3}$	$85,1 \cdot 10^{-3}$	$86,2 \cdot 10^{-3}$	$82,8 \cdot 10^{-3}$



ANEKS 6 C. D.

disiarczek dimetylu	2,2	8,82	8,46	8,86	8,82	8,46	8,86	8,96	9,09	8,64
toluen	330	$35,2 \cdot 10^{-3}$	$34,2 \cdot 10^{-3}$	$36,1 \cdot 10^{-3}$	$35,8 \cdot 10^{-3}$	$34,2 \cdot 10^{-3}$	$36,1 \cdot 10^{-3}$	$36,1 \cdot 10^{-3}$	$36,7 \cdot 10^{-3}$	$34,9 \cdot 10^{-3}$
2-metylohept-1-en	110	$38,2 \cdot 10^{-3}$	$37,3 \cdot 10^{-3}$	$38,2 \cdot 10^{-3}$	$38,2 \cdot 10^{-3}$	$37,3 \cdot 10^{-3}$	$38,2 \cdot 10^{-3}$	$39,1 \cdot 10^{-3}$	$40,0 \cdot 10^{-3}$	$37,3 \cdot 10^{-3}$
heksanal	0,28	54,2	51,7	65,6	63,6	51,7	65,6	65,6	71,1	63,4
oktan	1700	$12,4 \cdot 10^{-4}$	$12,4 \cdot 10^{-4}$	$13,5 \cdot 10^{-4}$	$12,9 \cdot 10^{-4}$	$12,4 \cdot 10^{-4}$	$13,5 \cdot 10^{-4}$	$13,5 \cdot 10^{-4}$	$13,5 \cdot 10^{-4}$	$12,4 \cdot 10^{-4}$
ester butylowy kwasu octowego	0,040	105,0	105,0	97,5	100,0	100,0	107,5	105,0	105,0	100,0
etylobenzen	170	$88,8 \cdot 10^{-3}$	$88,2 \cdot 10^{-3}$	$90,6 \cdot 10^{-3}$	$89,4 \cdot 10^{-3}$	$88,2 \cdot 10^{-3}$	$90,6 \cdot 10^{-3}$	$91,2 \cdot 10^{-3}$	$91,8 \cdot 10^{-3}$	$88,2 \cdot 10^{-3}$
m-ksylen	41	$32,7 \cdot 10^{-2}$	$32,2 \cdot 10^{-2}$	$32,9 \cdot 10^{-2}$	$32,7 \cdot 10^{-2}$	$32,2 \cdot 10^{-2}$	$32,9 \cdot 10^{-2}$	$32,9 \cdot 10^{-2}$	$33,2 \cdot 10^{-2}$	$32,2 \cdot 10^{-2}$
o-ksylen	380	$47,9 \cdot 10^{-3}$	$47,1 \cdot 10^{-3}$	$48,7 \cdot 10^{-3}$	$48,2 \cdot 10^{-3}$	$47,1 \cdot 10^{-3}$	$48,7 \cdot 10^{-3}$	$49,0 \cdot 10^{-3}$	$49,2 \cdot 10^{-3}$	$47,6 \cdot 10^{-3}$
p-ksylen	58	$21,0 \cdot 10^{-2}$	$20,7 \cdot 10^{-2}$	$21,6 \cdot 10^{-2}$	$21,2 \cdot 10^{-2}$	$20,7 \cdot 10^{-2}$	$21,6 \cdot 10^{-2}$	$21,6 \cdot 10^{-2}$	$21,7 \cdot 10^{-2}$	$20,9 \cdot 10^{-2}$
nonan	2200	$19,1 \cdot 10^{-4}$	$18,6 \cdot 10^{-4}$	$19,1 \cdot 10^{-4}$	$19,1 \cdot 10^{-4}$	$19,1 \cdot 10^{-4}$	$19,1 \cdot 10^{-4}$	$19,1 \cdot 10^{-4}$	$19,6 \cdot 10^{-4}$	$19,1 \cdot 10^{-4}$
benzaldehyd	42	$38,1 \cdot 10^{-2}$	$37,4 \cdot 10^{-2}$	$38,3 \cdot 10^{-2}$	$38,3 \cdot 10^{-2}$	$37,4 \cdot 10^{-2}$	$38,3 \cdot 10^{-2}$	$38,6 \cdot 10^{-2}$	$38,8 \cdot 10^{-2}$	$37,6 \cdot 10^{-2}$
kampfen	b.d	b.d	b.d	b.d	b.d	b.d	b.d	b.d	b.d	b.d
fenol	5,6	1,63	1,61	1,64	1,63	1,61	1,64	1,64	1,64	1,61
α -felandren	120	$86,7 \cdot 10^{-3}$	$85,0 \cdot 10^{-3}$	$87,5 \cdot 10^{-3}$	$86,7 \cdot 10^{-3}$	$85,0 \cdot 10^{-3}$	$87,5 \cdot 10^{-3}$	$87,5 \cdot 10^{-3}$	$88,3 \cdot 10^{-3}$	$85,0 \cdot 10^{-3}$
1,2,3-trimetylobenzen	120	$11,9 \cdot 10^{-2}$	$11,6 \cdot 10^{-2}$	$12,1 \cdot 10^{-2}$	$12,0 \cdot 10^{-2}$	$11,6 \cdot 10^{-2}$	$12,1 \cdot 10^{-2}$	$12,1 \cdot 10^{-2}$	$12,3 \cdot 10^{-2}$	$11,7 \cdot 10^{-2}$
α -pinen	18	1,07	1,04	1,09	1,08	1,04	1,08	1,09	1,11	1,04
trimetyloamina	0,032	215,6	200,0	215,6	215,6	200,0	215,6	218,8	225,0	203,1
o-cymen	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
γ -terpinen	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
nonanal	0,34	54,4	52,9	55,0	54,7	52,9	55,0	55,3	55,9	53,5



ANEKS 7

Oszacowanie współczynników aktywności zapachowej (OAVs) związków chemicznych zidentyfikowanych w próbkach powietrza atmosferycznego zebranych w punkcie pomiarowym P₂

Nazwa związku chemicznego	Współczynnik węchowej wyczuwalności zapachu OT _i [µg/dm ³]*	OAV								
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
butan	1200000	$28,3 \cdot 10^{-7}$	$27,5 \cdot 10^{-7}$	$28,3 \cdot 10^{-7}$	$29,2 \cdot 10^{-7}$	$29,2 \cdot 10^{-7}$	$30,0 \cdot 10^{-7}$	$30,8 \cdot 10^{-7}$	$30,8 \cdot 10^{-7}$	$30,8 \cdot 10^{-7}$
etanol	520	$84,6 \cdot 10^{-4}$	$80,8 \cdot 10^{-4}$	$80,8 \cdot 10^{-4}$	$82,7 \cdot 10^{-4}$	$82,7 \cdot 10^{-4}$	$84,6 \cdot 10^{-4}$	$82,7 \cdot 10^{-4}$	$86,5 \cdot 10^{-4}$	$86,5 \cdot 10^{-4}$
2-metylobutan	1300	$25,4 \cdot 10^{-4}$	$23,8 \cdot 10^{-4}$	$24,6 \cdot 10^{-4}$	$23,8 \cdot 10^{-4}$	$23,8 \cdot 10^{-4}$	$24,6 \cdot 10^{-4}$	$25,4 \cdot 10^{-3}$	$26,2 \cdot 10^{-4}$	$26,2 \cdot 10^{-4}$
acetonitryl	13000	$55,4 \cdot 10^{-5}$	$54,6 \cdot 10^{-5}$	$57,7 \cdot 10^{-5}$	$56,2 \cdot 10^{-5}$	$54,6 \cdot 10^{-5}$	$57,7 \cdot 10^{-5}$	$58,5 \cdot 10^{-5}$	$58,5 \cdot 10^{-5}$	$59,2 \cdot 10^{-5}$
propanol	94	$46,8 \cdot 10^{-3}$	$46,8 \cdot 10^{-3}$	$50,0 \cdot 10^{-3}$	$46,8 \cdot 10^{-3}$	$47,9 \cdot 10^{-3}$	$50,0 \cdot 10^{-3}$	$47,9 \cdot 10^{-3}$	$51,1 \cdot 10^{-3}$	$51,1 \cdot 10^{-3}$
pentan	1400	$16,4 \cdot 10^{-4}$	$16,4 \cdot 10^{-4}$	$15,7 \cdot 10^{-4}$	$16,4 \cdot 10^{-4}$	$16,4 \cdot 10^{-4}$	$15,7 \cdot 10^{-4}$	$16,4 \cdot 10^{-4}$	$17,1 \cdot 10^{-4}$	$17,1 \cdot 10^{-4}$
etanal	1,5	4,67	4,60	4,60	4,67	4,60	4,8	4,60	4,93	4,93
ester etylowy kwasu octowego	870	$95,4 \cdot 10^{-4}$	$94,3 \cdot 10^{-4}$	$52,9 \cdot 10^{-4}$	$96,6 \cdot 10^{-4}$	$98,9 \cdot 10^{-4}$	$97,7 \cdot 10^{-4}$	$10,1 \cdot 10^{-3}$	$10,1 \cdot 10^{-3}$	$10,0 \cdot 10^{-3}$
kwas octowy	6	$75,0 \cdot 10^{-2}$	$76,7 \cdot 10^{-2}$	$75,0 \cdot 10^{-2}$	$78,3 \cdot 10^{-2}$	$78,3 \cdot 10^{-2}$	$78,3 \cdot 10^{-2}$	$80,0 \cdot 10^{-2}$	$81,2 \cdot 10^{-2}$	$81,2 \cdot 10^{-2}$
disiarczek dietylu	2	5,70	5,60	5,85	5,45	5,70	5,80	5,70	5,75	5,75
benzen	2700	$44,8 \cdot 10^{-4}$	$46,3 \cdot 10^{-4}$	$45,2 \cdot 10^{-4}$	$45,6 \cdot 10^{-4}$	$47,0 \cdot 10^{-4}$	$61,5 \cdot 10^{-4}$	$61,9 \cdot 10^{-4}$	$63,0 \cdot 10^{-4}$	$60,0 \cdot 10^{-4}$
butanol	38	$14,5 \cdot 10^{-2}$	$14,0 \cdot 10^{-2}$	$14,7 \cdot 10^{-2}$	$14,5 \cdot 10^{-2}$	$14,0 \cdot 10^{-2}$	$46,7 \cdot 10^{-2}$	$47,8 \cdot 10^{-2}$	$48,5 \cdot 10^{-2}$	$48,1 \cdot 10^{-2}$
pentanal	0,41	20,0	20,0	20,7	20,5	20,7	21,0	20,7	19,3	21,5
d-limonen	38	$52,6 \cdot 10^{-3}$	$50,0 \cdot 10^{-3}$	$50,0 \cdot 10^{-3}$	$52,6 \cdot 10^{-3}$	$52,6 \cdot 10^{-3}$	$60,5 \cdot 10^{-3}$	$60,5 \cdot 10^{-3}$	$60,5 \cdot 10^{-3}$	$57,9 \cdot 10^{-3}$
ester etylowy kwasu propionowego	240	$14,2 \cdot 10^{-3}$	$14,2 \cdot 10^{-3}$	$11,2 \cdot 10^{-3}$	$14,2 \cdot 10^{-3}$	$14,6 \cdot 10^{-3}$	$15,4 \cdot 10^{-3}$	$15,0 \cdot 10^{-3}$	$11,2 \cdot 10^{-3}$	$11,2 \cdot 10^{-3}$
ester metylowy kwasu masłowego	87	$65,5 \cdot 10^{-3}$	$64,4 \cdot 10^{-3}$	$64,4 \cdot 10^{-3}$	$64,4 \cdot 10^{-3}$	$64,4 \cdot 10^{-3}$	$65,5 \cdot 10^{-3}$	$66,7 \cdot 10^{-3}$	$67,8 \cdot 10^{-3}$	$67,8 \cdot 10^{-3}$

ANEKS 7 C.D.

disiarczek dimetylu	2,2	5,14	4,96	5,05	5,32	5,23	5,09	5,59	5,59	5,50
toluen	330	$53,9 \cdot 10^{-3}$	$54,9 \cdot 10^{-3}$	$53,3 \cdot 10^{-3}$	$56,1 \cdot 10^{-3}$	$55,5 \cdot 10^{-3}$	$56,7 \cdot 10^{-3}$	$54,2 \cdot 10^{-3}$	$57,6 \cdot 10^{-3}$	$57,6 \cdot 10^{-3}$
2-metylohept-1-en	110	$27,3 \cdot 10^{-3}$	$29,1 \cdot 10^{-3}$	$29,1 \cdot 10^{-3}$	$28,2 \cdot 10^{-3}$	$28,2 \cdot 10^{-3}$	$30,0 \cdot 10^{-3}$	$29,1 \cdot 10^{-3}$	$30,0 \cdot 10^{-3}$	$30,9 \cdot 10^{-3}$
heksanal	0,28	19,3	18,9	19,7	18,9	20,0	20,0	19,7	20,4	20,4
oktan	1700	$16,5 \cdot 10^{-4}$	$17,1 \cdot 10^{-4}$	$16,5 \cdot 10^{-4}$	$17,7 \cdot 10^{-4}$	$17,1 \cdot 10^{-4}$	$17,7 \cdot 10^{-4}$	$13,5 \cdot 10^{-4}$	$17,1 \cdot 10^{-4}$	$17,7 \cdot 10^{-4}$
ester butyloowy kwasu octowego	0,040	157,5	157,5	155,0	157,5	160,0	160,0	162,5	165,0	165,0
etylobenzen	170	$70,6 \cdot 10^{-3}$	$72,4 \cdot 10^{-3}$	$71,8 \cdot 10^{-3}$	$70,6 \cdot 10^{-3}$	$74,7 \cdot 10^{-3}$	$74,1 \cdot 10^{-3}$	$75,3 \cdot 10^{-3}$	$76,5 \cdot 10^{-3}$	$75,9 \cdot 10^{-3}$
m-ksylen	41	$38,6 \cdot 10^{-2}$	$39,3 \cdot 10^{-2}$	$38,8 \cdot 10^{-2}$	$39,0 \cdot 10^{-2}$	$38,1 \cdot 10^{-2}$	$40,2 \cdot 10^{-2}$	$40,0 \cdot 10^{-2}$	$40,7 \cdot 10^{-2}$	$41,0 \cdot 10^{-2}$
o-ksylen	380	$33,7 \cdot 10^{-3}$	$33,7 \cdot 10^{-3}$	$34,0 \cdot 10^{-3}$	$35,5 \cdot 10^{-3}$	$35,3 \cdot 10^{-3}$	$36,1 \cdot 10^{-3}$	$37,4 \cdot 10^{-3}$	$37,4 \cdot 10^{-3}$	$36,8 \cdot 10^{-3}$
p-ksylen	58	$27,4 \cdot 10^{-2}$	$27,1 \cdot 10^{-2}$	$27,1 \cdot 10^{-2}$	$27,9 \cdot 10^{-2}$	$28,3 \cdot 10^{-2}$	$28,5 \cdot 10^{-2}$	$28,5 \cdot 10^{-2}$	$29,1 \cdot 10^{-2}$	$29,0 \cdot 10^{-2}$
nonan	2200	$15,5 \cdot 10^{-4}$	$15,5 \cdot 10^{-4}$	$16,4 \cdot 10^{-4}$	$15,9 \cdot 10^{-4}$	$15,9 \cdot 10^{-4}$	$16,4 \cdot 10^{-4}$	$17,3 \cdot 10^{-4}$	$17,3 \cdot 10^{-4}$	$17,3 \cdot 10^{-4}$
benzaldehyd	42	$20,5 \cdot 10^{-2}$	$20,2 \cdot 10^{-2}$	$20,7 \cdot 10^{-2}$	$21,2 \cdot 10^{-2}$	$20,5 \cdot 10^{-2}$	$21,2 \cdot 10^{-2}$	$21,4 \cdot 10^{-2}$	$21,2 \cdot 10^{-2}$	$21,7 \cdot 10^{-2}$
kampfen	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
fenol	5,6	1,66	1,70	1,71	1,70	1,61	1,68	1,73	1,77	1,68
α -felandren	120	$35,8 \cdot 10^{-3}$	$35,8 \cdot 10^{-3}$	$37,5 \cdot 10^{-3}$	$36,7 \cdot 10^{-3}$	$37,5 \cdot 10^{-3}$	$38,3 \cdot 10^{-3}$	$37,5 \cdot 10^{-3}$	$39,2 \cdot 10^{-3}$	$39,2 \cdot 10^{-3}$
1,2,3-trimetylobenzen	120	$81,7 \cdot 10^{-3}$	$80,0 \cdot 10^{-2}$	$81,7 \cdot 10^{-3}$	$84,2 \cdot 10^{-2}$	$80,8 \cdot 10^{-2}$	$82,5 \cdot 10^{-2}$	$81,7 \cdot 10^{-3}$	$85,0 \cdot 10^{-2}$	$83,3 \cdot 10^{-2}$
α -pinen	18	$30,0 \cdot 10^{-2}$	$30,6 \cdot 10^{-2}$	$31,1 \cdot 10^{-2}$	$30,6 \cdot 10^{-2}$	$31,1 \cdot 10^{-2}$	$32,2 \cdot 10^{-2}$	$30,6 \cdot 10^{-2}$	$29,8 \cdot 10^{-2}$	$32,2 \cdot 10^{-2}$
trimetyloamina	0,032	178,1	178,1	181,3	184,4	178,1	184,4	178,1	187,5	187,5
o-cymen	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
γ -terpinen	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
nonanal	0,34	29,7	30,3	30,9	31,2	30,6	31,5	32,1	55,9	31,5



ANEKS 8

Oszacowanie współczynników aktywności zapachowej (OAVs) związków chemicznych zidentyfikowanych w próbkach powietrza atmosferycznego zebranych w punkcie pomiarowym P₃

Nazwa związku chemicznego	Współczynnik węchowej wyczuwalności zapachu OT _i [μg/dm ³]*	OAV								
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
butan	1200000	25,0 · 10 ⁻⁷	25,0 · 10 ⁻⁷	25,0 · 10 ⁻⁷	26,7 · 10 ⁻⁷	25,0 · 10 ⁻⁷	25,8 · 10 ⁻⁷	27,5 · 10 ⁻⁷	25,8 · 10 ⁻⁷	25,0 · 10 ⁻⁷
etanol	520	13,9 · 10 ⁻³	13,3 · 10 ⁻³	13,7 · 10 ⁻³	14,4 · 10 ⁻³	13,9 · 10 ⁻³	13,9 · 10 ⁻³	14,4 · 10 ⁻³	14,0 · 10 ⁻³	13,3 · 10 ⁻³
2-metylobutan	1300	23,9 · 10 ⁻⁴	23,1 · 10 ⁻⁴	22,3 · 10 ⁻⁴	25,4 · 10 ⁻⁴	23,1 · 10 ⁻⁴	24,6 · 10 ⁻⁴	25,4 · 10 ⁻³	26,2 · 10 ⁻⁴	22,3 · 10 ⁻⁴
acetonitryl	13000	53,9 · 10 ⁻⁵	53,9 · 10 ⁻⁵	55,4 · 10 ⁻⁵	58,5 · 10 ⁻⁵	56,2 · 10 ⁻⁵	56,2 · 10 ⁻⁵	58,5 · 10 ⁻⁵	56,9 · 10 ⁻⁵	55,4 · 10 ⁻⁵
propanol	94	47,9 · 10 ⁻³	50,0 · 10 ⁻³	48,9 · 10 ⁻³	51,1 · 10 ⁻³	50,0 · 10 ⁻³	50,0 · 10 ⁻³	51,1 · 10 ⁻³	52,1 · 10 ⁻³	48,9 · 10 ⁻³
pentan	1400	25,7 · 10 ⁻⁴	25,0 · 10 ⁻⁴	25,7 · 10 ⁻⁴	27,1 · 10 ⁻⁴	26,4 · 10 ⁻⁴	27,1 · 10 ⁻⁴	27,9 · 10 ⁻⁴	27,9 · 10 ⁻⁴	25,0 · 10 ⁻⁴
etanal	1,5	2,47	2,47	2,47	2,67	2,53	2,47	2,60	2,47	2,67
ester etylowy kwasu octowego	870	63,2 · 10 ⁻⁴	65,5 · 10 ⁻⁴	64,4 · 10 ⁻⁴	66,7 · 10 ⁻⁴	65,5 · 10 ⁻⁴	66,7 · 10 ⁻⁴	63,2 · 10 ⁻⁴	67,8 · 10 ⁻⁴	66,7 · 10 ⁻³
kwas octowy	6	1,42	1,40	1,43	1,47	1,43	1,42	1,47	1,43	1,43
disiarczek dietylu	2	1,35	1,30	1,35	1,35	1,34	1,35	1,40	1,40	1,30
benzen	2700	14,8 · 10 ⁻⁴	14,8 · 10 ⁻⁴	14,8 · 10 ⁻⁴	15,6 · 10 ⁻⁴	15,6 · 10 ⁻⁴	15,2 · 10 ⁻⁴	15,6 · 10 ⁻⁴	15,2 · 10 ⁻⁴	15,2 · 10 ⁻⁴
butanol	38	92,1 · 10 ⁻³	86,8 · 10 ⁻³	86,8 · 10 ⁻³	97,4 · 10 ⁻³	94,7 · 10 ⁻³	89,5 · 10 ⁻³	92,1 · 10 ⁻³	94,7 · 10 ⁻³	92,1 · 10 ⁻³
pentanal	0,41	12,9	13,4	13,7	12,9	13,9	13,7	13,7	13,4	13,2
d-limonen	38	10,3 · 10 ⁻²	10,3 · 10 ⁻²	10,8 · 10 ⁻²	11,3 · 10 ⁻³	10,5 · 10 ⁻³	10,8 · 10 ⁻²	11,3 · 10 ⁻²	11,1 · 10 ⁻²	10,5 · 10 ⁻²
ester etylowy kwasu propionowego	240	19,2 · 10 ⁻³	17,9 · 10 ⁻³	18,8 · 10 ⁻³	18,8 · 10 ⁻³	17,5 · 10 ⁻³	19,2 · 10 ⁻³	18,8 · 10 ⁻³	18,8 · 10 ⁻³	19,2 · 10 ⁻³
ester metylowy kwasu masłowego	87	52,9 · 10 ⁻³	52,9 · 10 ⁻³	55,2 · 10 ⁻³	56,3 · 10 ⁻³	51,7 · 10 ⁻³	52,9 · 10 ⁻³	52,9 · 10 ⁻³	56,3 · 10 ⁻³	52,9 · 10 ⁻³

ANEKS 8 C. D.

disiarczek dimetylu	2,2	3,68	3,68	3,91	3,96	3,68	3,82	3,96	3,82	3,86
toluen	330	$63,6 \cdot 10^{-4}$	$63,6 \cdot 10^{-4}$	$66,7 \cdot 10^{-3}$	$69,7 \cdot 10^{-3}$	$66,7 \cdot 10^{-3}$	$69,7 \cdot 10^{-3}$	$63,6 \cdot 10^{-4}$	$69,7 \cdot 10^{-3}$	$66,7 \cdot 10^{-3}$
2-metylohept-1-en	110	$22,7 \cdot 10^{-3}$	$23,6 \cdot 10^{-3}$	$22,7 \cdot 10^{-3}$	$23,6 \cdot 10^{-3}$	$23,6 \cdot 10^{-3}$	$24,6 \cdot 10^{-3}$	$23,6 \cdot 10^{-3}$	$24,6 \cdot 10^{-3}$	$22,7 \cdot 10^{-3}$
heksanal	0,28	16,4	17,1	17,9	17,9	16,4	17,1	17,9	17,1	16,8
oktan	1700	$21,2 \cdot 10^{-4}$	$20,0 \cdot 10^{-4}$	$21,8 \cdot 10^{-4}$	$21,8 \cdot 10^{-4}$	$20,0 \cdot 10^{-4}$	$20,6 \cdot 10^{-4}$	$22,4 \cdot 10^{-4}$	$21,2 \cdot 10^{-4}$	$21,8 \cdot 10^{-4}$
ester butylowy kwasu octowego	0,040	87,5	92,5	85,0	92,5	90,0	90,0	95,0	92,5	85,0
etylobenzen	170	$30,0 \cdot 10^{-3}$	$29,4 \cdot 10^{-3}$	$32,4 \cdot 10^{-3}$	$32,4 \cdot 10^{-3}$	$30,6 \cdot 10^{-3}$	$31,2 \cdot 10^{-3}$	$32,9 \cdot 10^{-3}$	$31,8 \cdot 10^{-3}$	$30,6 \cdot 10^{-3}$
m-ksylen	41	$16,8 \cdot 10^{-2}$	$17,3 \cdot 10^{-2}$	$17,8 \cdot 10^{-2}$	$18,3 \cdot 10^{-2}$	$16,8 \cdot 10^{-2}$	$17,1 \cdot 10^{-2}$	$18,1 \cdot 10^{-2}$	$18,1 \cdot 10^{-2}$	$17,8 \cdot 10^{-2}$
o-ksylen	380	$17,9 \cdot 10^{-3}$	$17,6 \cdot 10^{-3}$	$18,7 \cdot 10^{-3}$	$19,0 \cdot 10^{-3}$	$17,4 \cdot 10^{-3}$	$17,6 \cdot 10^{-3}$	$19,0 \cdot 10^{-3}$	$18,1 \cdot 10^{-3}$	$17,4 \cdot 10^{-3}$
p-ksylen	58	$70,0 \cdot 10^{-3}$	$72,4 \cdot 10^{-3}$	$70,0 \cdot 10^{-3}$	$79,3 \cdot 10^{-3}$	$75,9 \cdot 10^{-3}$	$70,0 \cdot 10^{-3}$	$77,6 \cdot 10^{-3}$	$79,3 \cdot 10^{-3}$	$75,9 \cdot 10^{-3}$
nonan	2200	$17,3 \cdot 10^{-4}$	$16,8 \cdot 10^{-4}$	$17,3 \cdot 10^{-4}$	$17,3 \cdot 10^{-4}$	$17,3 \cdot 10^{-4}$	$16,8 \cdot 10^{-4}$	$17,7 \cdot 10^{-4}$	$17,7 \cdot 10^{-4}$	$17,3 \cdot 10^{-4}$
benzaldehyd	42	$97,6 \cdot 10^{-3}$	$97,6 \cdot 10^{-3}$	$97,6 \cdot 10^{-3}$	$10,7 \cdot 10^{-2}$	$10,7 \cdot 10^{-2}$	$10,5 \cdot 10^{-2}$	$10,7 \cdot 10^{-2}$	$10,2 \cdot 10^{-2}$	$10,0 \cdot 10^{-2}$
kampfen	b.d	b.d	b.d	b.d	b.d	b.d	b.d	b.d	b.d	b.d
fenol	5,6	$42,9 \cdot 10^{-2}$	$41,1 \cdot 10^{-2}$	$42,9 \cdot 10^{-2}$	$42,9 \cdot 10^{-2}$	$41,1 \cdot 10^{-2}$	$42,9 \cdot 10^{-2}$	$44,6 \cdot 10^{-2}$	$44,6 \cdot 10^{-2}$	$44,6 \cdot 10^{-2}$
α -felandren	120	$47,5 \cdot 10^{-3}$	$47,5 \cdot 10^{-3}$	$48,3 \cdot 10^{-3}$	$48,3 \cdot 10^{-3}$	$47,5 \cdot 10^{-3}$	$49,2 \cdot 10^{-3}$	$47,5 \cdot 10^{-3}$	$49,2 \cdot 10^{-3}$	$47,5 \cdot 10^{-3}$
1,2,3-trimetylobenzen	120	$30,0 \cdot 10^{-3}$	$30,8 \cdot 10^{-2}$	$30,8 \cdot 10^{-3}$	$31,7 \cdot 10^{-2}$	$30,0 \cdot 10^{-2}$	$30,0 \cdot 10^{-2}$	$31,7 \cdot 10^{-3}$	$30,8 \cdot 10^{-2}$	$31,7 \cdot 10^{-2}$
α -pinen	18	$30,6 \cdot 10^{-2}$	$30,6 \cdot 10^{-2}$	$31,7 \cdot 10^{-2}$	$32,8 \cdot 10^{-2}$	$31,1 \cdot 10^{-2}$	$31,7 \cdot 10^{-2}$	$32,8 \cdot 10^{-2}$	$32,8 \cdot 10^{-2}$	$31,7 \cdot 10^{-2}$
trimetyloamina	0,032	346,9	350,0	359,4	371,9	353,1	350,0	371,9	365,6	365,6
o-cymen	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
γ -terpinen	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
nonanal	0,34	18,5	18,8	20,3	19,7	18,8	18,5	20,3	20,3	19,4



ANEKS 9

Oszacowanie współczynników aktywności zapachowej (OAVs) związków chemicznych zidentyfikowanych w próbkach powietrza atmosferycznego zebranych w punkcie pomiarowym P₄

Nazwa związku chemicznego	Współczynnik węchowej wyczuwalności zapachu OT _i [µg/dm ³]*	OAV								
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
butan	1200000	41,7 · 10 ⁻⁷	42,5 · 10 ⁻⁷	45,0 · 10 ⁻⁷	43,3 · 10 ⁻⁷	45,0 · 10 ⁻⁷	44,2 · 10 ⁻⁷	43,3 · 10 ⁻⁷	43,3 · 10 ⁻⁷	41,7 · 10 ⁻⁷
etanol	520	13,3 · 10 ⁻³	12,9 · 10 ⁻³	13,7 · 10 ⁻³	13,1 · 10 ⁻³	13,7 · 10 ⁻³	13,5 · 10 ⁻³	13,3 · 10 ⁻³	13,3 · 10 ⁻³	12,9 · 10 ⁻³
2-metylobutan	1300	26,9 · 10 ⁻⁴	28,5 · 10 ⁻⁴	30,0 · 10 ⁻⁴	27,7 · 10 ⁻⁴	30,0 · 10 ⁻⁴	28,5 · 10 ⁻⁴	28,5 · 10 ⁻⁴	26,2 · 10 ⁻⁴	26,9 · 10 ⁻⁴
acetonitryl	13000	49,2 · 10 ⁻⁵	51,5 · 10 ⁻⁵	52,3 · 10 ⁻⁵	49,2 · 10 ⁻⁵	52,3 · 10 ⁻⁵	51,6 · 10 ⁻⁵	49,2 · 10 ⁻⁵	49,2 · 10 ⁻⁵	49,2 · 10 ⁻⁵
propanol	94	20,2 · 10 ⁻³	21,3 · 10 ⁻³	22,3 · 10 ⁻³	20,2 · 10 ⁻³	22,3 · 10 ⁻³	22,3 · 10 ⁻³	20,2 · 10 ⁻³	20,2 · 10 ⁻³	20,2 · 10 ⁻³
pentan	1400	42,1 · 10 ⁻⁴	43,6 · 10 ⁻⁴	45,0 · 10 ⁻⁴	44,3 · 10 ⁻⁴	45,0 · 10 ⁻⁴	42,9 · 10 ⁻⁴	42,9 · 10 ⁻⁴	42,1 · 10 ⁻⁴	42,1 · 10 ⁻⁴
etanal	1,5	2,00	2,20	2,27	2,00	2,27	2,20	2,00	2,07	2,00
ester etylowy kwasu octowego	870	46,0 · 10 ⁻⁴	49,4 · 10 ⁻⁴	50,6 · 10 ⁻⁴	46,0 · 10 ⁻⁴	50,6 · 10 ⁻⁴	49,4 · 10 ⁻⁴	46,0 · 10 ⁻⁴	46,0 · 10 ⁻⁴	46,0 · 10 ⁻⁴
kwas octowy	6	90,0 · 10 ⁻²	96,7 · 10 ⁻²	1,00	93,3 · 10 ⁻²	1,00	98,3 · 10 ⁻²	90,0 · 10 ⁻²	91,7 · 10 ⁻²	90,0 · 10 ⁻²
disiarczek dietylu	2	4,65	4,75	4,85	4,65	4,85	4,80	4,65	4,65	4,70
benzen	2700	74,1 · 10 ⁻⁵	85,2 · 10 ⁻⁵	88,9 · 10 ⁻⁵	74,1 · 10 ⁻⁵	88,9 · 10 ⁻⁵	85,2 · 10 ⁻⁵	77,8 · 10 ⁻⁵	81,5 · 10 ⁻⁵	71,4 · 10 ⁻⁵
butanol	38	11,8 · 10 ⁻²	12,4 · 10 ⁻²	12,9 · 10 ⁻²	12,1 · 10 ⁻²	12,9 · 10 ⁻²	12,6 · 10 ⁻²	11,8 · 10 ⁻²	11,8 · 10 ⁻²	11,8 · 10 ⁻²
pentanal	0,41	13,4	13,7	14,2	13,2	13,9	13,7	13,2	13,4	13,4
d-limonen	38	19,0 · 10 ⁻²	19,7 · 10 ⁻²	20,3 · 10 ⁻²	18,7 · 10 ⁻³	20,3 · 10 ⁻³	20,0 · 10 ⁻²	19,2 · 10 ⁻²	19,5 · 10 ⁻²	19,5 · 10 ⁻²
ester etylowy kwasu propionowego	240	30,0 · 10 ⁻³	31,3 · 10 ⁻³	32,1 · 10 ⁻³	29,6 · 10 ⁻³	32,1 · 10 ⁻³	31,7 · 10 ⁻³	30,4 · 10 ⁻³	30,8 · 10 ⁻³	30,8 · 10 ⁻³
ester metylowy kwasu masłowego	87	75,9 · 10 ⁻³	80,5 · 10 ⁻³	82,8 · 10 ⁻³	77,0 · 10 ⁻³	82,8 · 10 ⁻³	87,4 · 10 ⁻³	83,9 · 10 ⁻³	85,1 · 10 ⁻³	85,1 · 10 ⁻³

ANEKS 9 C. D.

disiarczek dimetylu	2,2	1,36	1,41	1,46	1,36	1,46	1,41	1,36	1,41	1,41
toluen	330	$11,8 \cdot 10^{-3}$	$12,7 \cdot 10^{-3}$	$13,0 \cdot 10^{-3}$	$11,8 \cdot 10^{-3}$	$13,0 \cdot 10^{-3}$	$12,7 \cdot 10^{-3}$	$12,4 \cdot 10^{-3}$	$12,4 \cdot 10^{-3}$	$12,1 \cdot 10^{-3}$
2-metylohept-1-en	110	$25,5 \cdot 10^{-3}$	$27,3 \cdot 10^{-3}$	$27,3 \cdot 10^{-3}$	$26,4 \cdot 10^{-3}$	$27,3 \cdot 10^{-3}$	$27,3 \cdot 10^{-3}$	$26,4 \cdot 10^{-3}$	$25,5 \cdot 10^{-3}$	$26,4 \cdot 10^{-3}$
heksanal	0,28	10,4	10,7	11,1	10,4	11,1	10,7	10,4	10,7	10,7
oktan	1700	$17,6 \cdot 10^{-4}$	$18,8 \cdot 10^{-4}$	$18,8 \cdot 10^{-4}$	$17,6 \cdot 10^{-4}$	$18,8 \cdot 10^{-4}$	$18,8 \cdot 10^{-4}$	$18,2 \cdot 10^{-4}$	$17,6 \cdot 10^{-4}$	$18,2 \cdot 10^{-4}$
ester butylowy kwasu octowego	0,040	87,5	92,5	95,0	85,0	95,0	92,5	90,0	90,0	85,0
etylobenzen	170	$20,0 \cdot 10^{-3}$	$21,2 \cdot 10^{-3}$	$21,2 \cdot 10^{-3}$	$20,0 \cdot 10^{-3}$	$21,2 \cdot 10^{-3}$	$21,2 \cdot 10^{-3}$	$20,6 \cdot 10^{-3}$	$20,0 \cdot 10^{-3}$	$21,2 \cdot 10^{-3}$
m-ksylen	41	$51,2 \cdot 10^{-3}$	$53,7 \cdot 10^{-3}$	$56,1 \cdot 10^{-3}$	$51,2 \cdot 10^{-3}$	$56,1 \cdot 10^{-3}$	$53,7 \cdot 10^{-3}$	$51,2 \cdot 10^{-3}$	$51,2 \cdot 10^{-3}$	$51,2 \cdot 10^{-3}$
o-ksylen	380	$11,8 \cdot 10^{-3}$	$12,4 \cdot 10^{-3}$	$12,4 \cdot 10^{-3}$	$11,8 \cdot 10^{-3}$	$12,4 \cdot 10^{-3}$	$12,4 \cdot 10^{-3}$	$11,8 \cdot 10^{-3}$	$11,8 \cdot 10^{-3}$	$11,8 \cdot 10^{-3}$
p-ksylen	58	$62,1 \cdot 10^{-3}$	$67,2 \cdot 10^{-3}$	$69,0 \cdot 10^{-3}$	$62,1 \cdot 10^{-3}$	$69,0 \cdot 10^{-3}$	$67,2 \cdot 10^{-3}$	$63,8 \cdot 10^{-3}$	$65,5 \cdot 10^{-3}$	$62,1 \cdot 10^{-3}$
nonan	2200	$22,7 \cdot 10^{-4}$	$24,1 \cdot 10^{-4}$	$24,6 \cdot 10^{-4}$	$23,2 \cdot 10^{-4}$	$24,6 \cdot 10^{-4}$	$24,1 \cdot 10^{-4}$	$22,7 \cdot 10^{-4}$	$23,2 \cdot 10^{-4}$	$23,6 \cdot 10^{-4}$
benzaldehyd	42	$11,0 \cdot 10^{-2}$	$11,2 \cdot 10^{-2}$	$11,7 \cdot 10^{-2}$	$10,7 \cdot 10^{-2}$	$11,7 \cdot 10^{-2}$	$11,2 \cdot 10^{-2}$	$10,7 \cdot 10^{-2}$	$11,0 \cdot 10^{-2}$	$11,0 \cdot 10^{-2}$
kampfen	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
fenol	5,6	$51,8 \cdot 10^{-2}$	$55,4 \cdot 10^{-2}$	$57,1 \cdot 10^{-2}$	$53,6 \cdot 10^{-2}$	$57,1 \cdot 10^{-2}$	$55,4 \cdot 10^{-2}$	$51,8 \cdot 10^{-2}$	$50,0 \cdot 10^{-2}$	$51,8 \cdot 10^{-2}$
α -felandren	120	$53,3 \cdot 10^{-3}$	$54,2 \cdot 10^{-3}$	$55,0 \cdot 10^{-3}$	$52,5 \cdot 10^{-3}$	$55,0 \cdot 10^{-3}$	$54,2 \cdot 10^{-3}$	$51,7 \cdot 10^{-3}$	$51,7 \cdot 10^{-3}$	$52,5 \cdot 10^{-3}$
1,2,3-trimetylobenzen	120	$20,0 \cdot 10^{-3}$	$20,8 \cdot 10^{-2}$	$21,7 \cdot 10^{-3}$	$20,0 \cdot 10^{-2}$	$21,7 \cdot 10^{-2}$	$20,8 \cdot 10^{-2}$	$20,0 \cdot 10^{-3}$	$20,0 \cdot 10^{-3}$	$20,0 \cdot 10^{-3}$
α -pinen	18	$25,6 \cdot 10^{-2}$	$26,7 \cdot 10^{-2}$	$26,7 \cdot 10^{-2}$	$25,6 \cdot 10^{-2}$	$26,7 \cdot 10^{-2}$	$26,7 \cdot 10^{-2}$	$25,6 \cdot 10^{-2}$	$26,1 \cdot 10^{-2}$	$25,6 \cdot 10^{-2}$
trimetyloamina	0,032	153,1	156,3	159,4	146,9	159,4	156,3	150,0	150,0	146,9
o-cymen	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
γ -terpinen	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
nonanal	0,34	24,1	25,3	25,6	24,1	25,6	25,3	24,1	24,7	23,8

ANEKS 10

Oszacowanie współczynników aktywności zapachowej (OAVs) związków chemicznych zidentyfikowanych w próbkach powietrza atmosferycznego zebranych w punkcie pomiarowym P₅

Nazwa związku chemicznego	Współczynnik węchowej wyczuwalności zapachu OT _i [µg/dm ³]*	OAV								
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
butan	1200000	11,5 · 10 ⁻⁶	11,7 · 10 ⁻⁶	11,2 · 10 ⁻⁶	11,4 · 10 ⁻⁶	11,4 · 10 ⁻⁶	11,8 · 10 ⁻⁶	11,6 · 10 ⁻⁶	11,5 · 10 ⁻⁶	11,3 · 10 ⁻⁶
etanol	520	15,6 · 10 ⁻³	16,3 · 10 ⁻³	15,0 · 10 ⁻³	15,4 · 10 ⁻³	15,4 · 10 ⁻³	16,5 · 10 ⁻³	16,3 · 10 ⁻³	15,8 · 10 ⁻³	15,6 · 10 ⁻³
2-metylobutan	1300	63,1 · 10 ⁻⁴	63,9 · 10 ⁻⁴	60,8 · 10 ⁻⁴	61,5 · 10 ⁻⁴	61,8 · 10 ⁻⁴	65,4 · 10 ⁻⁴	63,9 · 10 ⁻⁴	61,5 · 10 ⁻⁴	61,5 · 10 ⁻⁴
acetonitryl	13000	70,0 · 10 ⁻⁵	72,3 · 10 ⁻⁵	67,7 · 10 ⁻⁵	70,0 · 10 ⁻⁵	73,1 · 10 ⁻⁵	73,9 · 10 ⁻⁵	73,1 · 10 ⁻⁵	73,1 · 10 ⁻⁵	73,1 · 10 ⁻⁵
propanol	94	74,5 · 10 ⁻³	73,4 · 10 ⁻³	69,2 · 10 ⁻³	71,3 · 10 ⁻³	71,3 · 10 ⁻³	75,5 · 10 ⁻³	72,3 · 10 ⁻³	74,5 · 10 ⁻³	71,3 · 10 ⁻³
pentan	1400	91,4 · 10 ⁻⁴	93,6 · 10 ⁻⁴	89,3 · 10 ⁻⁴	90,0 · 10 ⁻⁴	95,0 · 10 ⁻⁴	92,9 · 10 ⁻⁴	90,7 · 10 ⁻⁴	91,4 · 10 ⁻⁴	90,7 · 10 ⁻⁴
etanal	1,5	4,13	4,20	3,93	4,07	4,07	4,33	4,20	4,07	4,07
ester etylowy kwasu octowego	870	47,1 · 10 ⁻⁴	48,3 · 10 ⁻⁴	46,0 · 10 ⁻⁴	46,0 · 10 ⁻⁴	46,0 · 10 ⁻⁴	48,3 · 10 ⁻⁴	48,3 · 10 ⁻⁴	47,1 · 10 ⁻⁴	46,0 · 10 ⁻⁴
kwas octowy	6	1,38	1,40	1,35	1,37	1,37	1,42	1,40	1,37	1,37
disiarczek dietylu	2	2,25	2,40	2,15	2,20	2,20	2,45	2,40	2,15	2,30
benzen	2700	15,9 · 10 ⁻⁴	16,7 · 10 ⁻⁴	14,8 · 10 ⁻⁴	15,2 · 10 ⁻⁴	15,6 · 10 ⁻⁴	17,0 · 10 ⁻⁴	16,3 · 10 ⁻⁴	15,9 · 10 ⁻⁴	15,6 · 10 ⁻⁴
butanol	38	17,1 · 10 ⁻²	17,9 · 10 ⁻²	16,6 · 10 ⁻²	17,1 · 10 ⁻²	17,1 · 10 ⁻²	18,2 · 10 ⁻²	17,6 · 10 ⁻²	17,1 · 10 ⁻²	17,1 · 10 ⁻²
pentanal	0,41	11,7	12,2	11,2	11,5	11,5	12,7	12,2	12,0	11,5
d-limonen	38	11,1 · 10 ⁻²	11,3 · 10 ⁻²	10,5 · 10 ⁻²	10,5 · 10 ⁻³	10,8 · 10 ⁻³	11,6 · 10 ⁻²	11,3 · 10 ⁻²	10,8 · 10 ⁻²	10,8 · 10 ⁻²
ester etylowy kwasu propionowego	240	38,8 · 10 ⁻³	40,0 · 10 ⁻³	37,9 · 10 ⁻³	38,3 · 10 ⁻³	38,3 · 10 ⁻³	40,8 · 10 ⁻³	39,6 · 10 ⁻³	38,8 · 10 ⁻³	38,8 · 10 ⁻³
ester metylowy kwasu masłowego	87	41,4 · 10 ⁻³	42,5 · 10 ⁻³	39,1 · 10 ⁻³	40,2 · 10 ⁻³	41,4 · 10 ⁻³	43,7 · 10 ⁻³	42,5 · 10 ⁻³	41,4 · 10 ⁻³	40,2 · 10 ⁻³

ANEKS 10 C. D.

disiarczek dimetylu	2,2	2,41	2,46	2,32	2,36	2,36	2,50	2,41	2,41	2,36
toluen	330	$48,5 \cdot 10^{-4}$	$51,5 \cdot 10^{-4}$	$45,5 \cdot 10^{-4}$	$45,5 \cdot 10^{-4}$	$45,5 \cdot 10^{-4}$	$51,5 \cdot 10^{-4}$	$51,5 \cdot 10^{-4}$	$48,5 \cdot 10^{-4}$	$45,5 \cdot 10^{-4}$
2-metylohept-1-en	110	$84,6 \cdot 10^{-3}$	$90,9 \cdot 10^{-3}$	$81,8 \cdot 10^{-3}$	$82,7 \cdot 10^{-3}$	$83,6 \cdot 10^{-3}$	$87,3 \cdot 10^{-3}$	$90,9 \cdot 10^{-3}$	$84,6 \cdot 10^{-3}$	$83,6 \cdot 10^{-3}$
heksanal	0,28	21,4	21,8	20,7	21,1	21,1	22,1	21,8	21,4	21,1
oktan	1700	$54,1 \cdot 10^{-4}$	$55,9 \cdot 10^{-4}$	$52,9 \cdot 10^{-4}$	$52,9 \cdot 10^{-4}$	$54,1 \cdot 10^{-4}$	$56,5 \cdot 10^{-4}$	$55,9 \cdot 10^{-4}$	$54,7 \cdot 10^{-4}$	$52,9 \cdot 10^{-4}$
ester butylowy kwasu octowego	0,040	105,0	105,0	97,5	100,0	100,0	107,5	105,0	105,0	100,0
etylobenzen	170	$21,8 \cdot 10^{-3}$	$22,4 \cdot 10^{-3}$	$21,2 \cdot 10^{-3}$	$21,2 \cdot 10^{-3}$	$21,2 \cdot 10^{-3}$	$22,4 \cdot 10^{-3}$	$22,4 \cdot 10^{-3}$	$21,8 \cdot 10^{-3}$	$21,2 \cdot 10^{-3}$
m-ksylen	41	$41,5 \cdot 10^{-3}$	$46,3 \cdot 10^{-3}$	$41,5 \cdot 10^{-3}$	$43,9 \cdot 10^{-3}$	$43,9 \cdot 10^{-3}$	$46,3 \cdot 10^{-3}$	$43,9 \cdot 10^{-3}$	$43,9 \cdot 10^{-3}$	$43,9 \cdot 10^{-3}$
o-ksylen	380	$79,0 \cdot 10^{-4}$	$84,2 \cdot 10^{-4}$	$73,7 \cdot 10^{-4}$	$76,3 \cdot 10^{-4}$	$76,3 \cdot 10^{-4}$	$84,2 \cdot 10^{-4}$	$81,6 \cdot 10^{-4}$	$79,0 \cdot 10^{-4}$	$76,3 \cdot 10^{-4}$
p-ksylen	58	$50,0 \cdot 10^{-3}$	$50,0 \cdot 10^{-3}$	$48,3 \cdot 10^{-3}$	$48,3 \cdot 10^{-3}$	$48,3 \cdot 10^{-3}$	$51,7 \cdot 10^{-3}$	$50,0 \cdot 10^{-3}$	$50,0 \cdot 10^{-3}$	$50,0 \cdot 10^{-3}$
nonan	2200	$65,9 \cdot 10^{-4}$	$66,4 \cdot 10^{-4}$	$63,2 \cdot 10^{-4}$	$64,1 \cdot 10^{-4}$	$64,1 \cdot 10^{-4}$	$66,8 \cdot 10^{-4}$	$65,5 \cdot 10^{-4}$	$65,9 \cdot 10^{-4}$	$64,1 \cdot 10^{-4}$
benzaldehyd	42	$10,5 \cdot 10^{-2}$	$10,7 \cdot 10^{-2}$	$10,2 \cdot 10^{-2}$	$10,2 \cdot 10^{-2}$	$10,2 \cdot 10^{-2}$	$10,7 \cdot 10^{-2}$	$10,7 \cdot 10^{-2}$	$10,5 \cdot 10^{-2}$	$10,2 \cdot 10^{-2}$
kampfen	b.d	b.d	b.d	b.d	b.d	b.d	b.d	b.d	b.d	b.d
fenol	5,6	$37,5 \cdot 10^{-2}$	$39,3 \cdot 10^{-2}$	$35,7 \cdot 10^{-2}$	$35,7 \cdot 10^{-2}$	$37,5 \cdot 10^{-2}$	$39,3 \cdot 10^{-2}$	$39,3 \cdot 10^{-2}$	$37,5 \cdot 10^{-2}$	$37,5 \cdot 10^{-2}$
α -felandren	120	$46,7 \cdot 10^{-3}$	$47,5 \cdot 10^{-3}$	$45,0 \cdot 10^{-3}$	$45,8 \cdot 10^{-3}$	$45,0 \cdot 10^{-3}$	$48,3 \cdot 10^{-3}$	$46,7 \cdot 10^{-3}$	$46,7 \cdot 10^{-3}$	$47,5 \cdot 10^{-3}$
1,2,3-trimetylobenzen	120	$23,3 \cdot 10^{-3}$	$24,2 \cdot 10^{-2}$	$22,5 \cdot 10^{-3}$	$22,5 \cdot 10^{-2}$	$23,3 \cdot 10^{-2}$	$24,2 \cdot 10^{-2}$	$24,2 \cdot 10^{-3}$	$23,3 \cdot 10^{-3}$	$23,3 \cdot 10^{-3}$
α -pinen	18	$27,2 \cdot 10^{-2}$	$27,8 \cdot 10^{-2}$	$26,1 \cdot 10^{-2}$	$26,1 \cdot 10^{-2}$	$26,1 \cdot 10^{-2}$	$28,3 \cdot 10^{-2}$	$27,8 \cdot 10^{-2}$	$27,2 \cdot 10^{-2}$	$26,7 \cdot 10^{-2}$
trimetyloamina	0,032	246,9	253,1	237,5	240,6	243,8	256,3	250,0	246,9	243,8
o-cymen	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
γ -terpinen	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
nonanal	0,34	13,8	14,1	13,2	13,2	13,5	14,4	14,1	13,8	13,5

