



**INNOWACYJNE ASPEKTY SZKOLENIA PSÓW SŁUŻBOWYCH
DO WYKRYWANIA MATERIAŁÓW WYBUCHOWYCH**
***INNOVATIVE ASPECTS OF DOG TRAINING IN HIGH EXPLOSIVES
DETECTION***

Agnieszka ŻMUDA-GOŁĘBIEWSKA, Radosław SZMIGIELSKI,
Magdalena CZERWIŃSKA, Piotr PRASUŁA, Wawrzyniec PNIEWSKI,
Piotr CIEŚLAK, Piotr KASPRZAK, Jacek BORKOWSKI, Rafał BAZELA
Wojskowy Instytut Techniczny Uzbrojenia, ul. Wyszyńskiego 7, 05-220 Zielonka
Military Institute of Armament Technology, 7 Wyszyński St., 05-220 Zielonka, Poland
Author's e-mail address: zmudaa@witu.mil.pl; ORCID: 0000-0001-6517-1650

DOI 10.5604/01.3001.0013.3770

Streszczenie: Psi nos jest nieocenioną pomocą dla ludzkości dzięki jego znakomitej czułości i zdolności do rozpoznawania oraz rozróżniania zapachów, tj. substancji lotnych wydzielanych przez dany materiał. W zestawieniu z coraz bardziej zaawansowaną technologią urządzeń elektronicznych do detekcji nadal zajmuje pierwsze miejsce na „podium”. Dzięki takim zdolnościom pies jest świetnym wsparciem w walce z terroryzmem, gdzie wczesne wykrycie materiałów wybuchowych (MW) odgrywa kluczową rolę dla bezpieczeństwa. W szkoleniu psów do wykrywania materiałów wybuchowych w polskich służbach mundurowych wykorzystuje się rzeczywiste próbki materiałów wybuchowych. Badania na arenie międzynarodowej wykazały jednak, że takie podejście nie daje stuprocentowej gwarancji wykrycia MW przez psa. Dodatkowo stosowanie klasycznych próbek MW w szkoleniu jest obciążone zarówno ryzykiem związanym z bezpieczeństwem przewodnika oraz psa, jak i z prawnymi restrykcjami podczas przechowywania, używania i transportu. Innowacyjne rozwiązanie wypracowane podczas realizacji tematu „Referencyjny zestaw próbek materiałów wybuchowych do szkolenia i atestacji psów służbowych” pozwala na większą swobodę manipulacji próbką szkoleniową, zwiększa bezpieczeństwo użytkowania i w rzeczywistości daje większą gwarancję wykrycia materiału wybuchowego przez psa.

Słowa kluczowe: pies do wykrywania MW, materiał wybuchowy, próbka zapachowa

Abstract: The nose of a dog is an invaluable help to humanity thanks to its excellent sensitivity and ability to recognize and distinguish odours, i.e. volatile substances emitted by given material. In comparison with the increasingly advanced technology of electronic detection devices, it still ranks first on the “podium”. Due to its special abilities the dog is a great support in the fight against terrorism, where the early detection of explosive materials (EM) plays a key role in security. Genuine explosives samples are used in explosives detection training process of dogs employed in the Polish uniformed services. However, international studies have shown that this approach does not give 100% guarantee of EM detection by a dog. In addition, the use of classic EM samples in training involves a risk associated to the safety of both the operator and the dog and is burdened by law enforcement restrictions related to storage, use and transportation. An innovative solution developed during the implementation of the subject “Reference set of explosives samples for training and validation of service dogs” allows for more flexibility while handling the sample, increases the safety of use and provides a better detection of the explosive by the dog.

Keywords: EM detection dog, explosive material (EM), odour sample

1. Wstęp

Psy służbowe do wykrywania materiałów wybuchowych są powszechnie wykorzystywane w krajach Europy Zachodniej i Ameryki Północnej oraz coraz częściej w pozostałych rejonach świata, jak chociażby w Azji, Australii, Południowej Ameryce oraz Afryce (Gosling i Hilliard, 2009). Nie oznacza to jednak, że charakterystyka zapachowa materiałów wybuchowych stosowanych w szkoleniu psów jest wszędzie taka sama. Dowiedziono, że psy szkolone w różnych częściach Europy mogą nie być w stanie wykryć materiału wybuchowego pochodzącego z jednego źródła, co zostało udowodnione w badaniach doświadczalnych kynologów w służbach mundurowych. Różnorodność charakterystyki zapachowej wynika m.in. z różnic w procesie produkcji MW, sposobu i warunków składowania w magazynach, metod oczyszczania gotowych wyrobów, stosowania wymuszonych przez regulacje prawne znaczników (np. konwencja o znakowaniu plastycznych materiałów wybuchowych (Konwencja, 1991), innych dodatków, jak i sposobu pakowania. Dodatkowo zapach takiej próbki może się zmienić w czasie na skutek wykonywanych z nią operacji podczas użytkowania.

W ramach prac związanych z realizacją projektu „Referencyjny zestaw próbek materiałów wybuchowych do szkolenia i atestacji psów służbowych” przebadano szereg MW różnego pochodzenia w celu poznania ich charakterystyki zapachowej. Analiza wyników pozwoliła na wskazanie substancji wspólnych, powtarzających się w wielu rzeczywistych próbkach MW. Wytypowane substancje posłużyły następnie do wytworzenia zestawu próbek szkoleniowych. Każda wytworzona próbka zapachowa stanowiła pojedynczy związek chemiczny, w tym również rzeczywiste, oczyszczone materiały wybuchowe (w celu wyeliminowania dodatków związanych z wyżej wymienionymi czynnikami). Takie podejście miało na celu zapewnienie wskazania przez psa każdego rzeczywistego materiału wybuchowego, bez względu na jego charakterystykę zapachową oraz pochodzenie.

Dodatkowym utrudnieniem w procesie

1. Introduction

Dogs are widely used for detection of explosive materials by law enforcement services of Western Europe and North America countries and such practice has been more popular recently in the remaining regions of the world such as Asia, Australia, South America and Africa (Gosling & Hilliard, 2009). However, it does not mean that an odour signature of explosive materials used for training the dogs is identical everywhere. It has been proved by canine experts of the uniformed services that the dogs trained in different parts of Europe may not detect a sample of explosive material originating from a specified source. The differentiation of odour characteristics is caused i.a. by differences of explosive production, methods and conditions of storing in storage facilities, purification methods of ready products, application of marking agents enforced by legal regulations (for instance the convention on the marking of plastic explosives (Konwencja, 1991)), other additives and the method of packaging. Moreover the scent of such a sample may change as a result of regular use.

As part of the project “Reference set of explosive samples for training and validation of service dogs” a series of explosive samples of various origin were investigated in order to identify their odour signatures. Analysis of results has indicated the existence of common compounds which appear repetitively in many genuine samples of explosive materials (EM). These selected compounds were used in the next step to prepare a set of training samples. Each obtained odour sample was a single chemical compound of which some were purified genuine explosives (in order to eliminate the additives connected with the factors mentioned above). Such an approach is aimed to ensure the dog indicates each sample of real explosive material regardless of its scent signature and origin.

szkolenia psów do wykrywania MW są różnorodne ograniczenia wynikające z uwarunkowań prawnych. Pomimo tego, iż jedynie osoby o odpowiednich kwalifikacjach i uprawnieniach mogą się posługiwać materiałami wybuchowymi szkolenie takie jest obciążone ryzykiem związanym z bezpieczeństwem nie tylko operatora, ale również psa. Należy wskazać również na fakt, że próbki materiałów wybuchowych podlegają skrupulatnej ewidencji, co znacznie wydłuża czas szkolenia i generuje problemy w przypadku ewentualnego rozsypania próbki szkoleniowej. Ponadto, próbki MW nie mogą być swobodnie przewożone ze względu na zapisy umowy ADR, zgodnie z którą należą do najwyższej klasy zagrożeń. Wiąże się to z obostrzeniami transportowymi, obowiązkiem zgłoszenia transportu takich materiałów do odpowiednich władz i brakiem swobody wyboru miejsca szkolenia. Także magazynowanie materiałów wybuchowych podlega regulacjom prawnym, co wymusza na ośrodkach szkoleniowych posiadanie odpowiednio przystosowanych i zabezpieczonych pomieszczeń wyposażonych w wyspecyfikowane systemy wentylacji oraz regulacji temperatury. Wszystkie te ograniczenia powodują mniejszą częstotliwość szkoleń i ograniczają możliwość szkolenia w warunkach rzeczywistych, a zatem negatywnie wpływają na sprawność użytkową psów (Prokopczyk, 2013).

W celu zapewnienia większej swobody manipulacji próbką szkoleniową oraz podniesienia bezpieczeństwa pracy podczas szkolenia psów z wykorzystaniem próbek węchowych materiałów wybuchowych wypracowano innowacyjne rozwiązanie gwarantujące lepsze wykrycie materiału wybuchowego przez psy na służbie. W tym celu opracowano technologię wytwarzania próbek zapachowych z wykorzystaniem wytypowanych substancji oraz czystych materiałów wybuchowych, które zostały odczulone poprzez naniesienie na porowaty nośnik stały. Przeprowadzone badania laboratoryjne oraz badania poligonowe świadczą o możliwości zaklasyfikowania próbek zawierających MW do bezpiecznych w transporcie i użytkowaniu – zaliczeniu do podklasy 1.4 wg ADR.

There are some additional difficulties to training the dogs for detection of EM caused by different limitations of legal nature. Despite only specially qualified and certified people can use the explosive materials, such training involves a risk associated to safety of both the operator and the dog. Moreover the samples of explosive materials are strictly registered which prolongs the time of training and rises problems when a training sample is spilled. Additionally the samples of EM cannot be freely transported due to ADR treaty regulations, according to which they belong to the highest hazard class. It is connected with the transport restrictions and the obligation for notifying the proper services of a transport of such materials and the lack of freedom at selection of a training place. The storing of explosive materials is also a subject of legal regulations coercing the training centres to hold the suitably prepared and safeguarded rooms equipped with specialised systems of venting and temperature control. All these restrictions decrease the rate of training sessions and possibilities for performing them in real environment and finally lowers the efficiency of dogs (Prokopczyk, 2013).

An innovative solution which allows for more flexibility while handling the training sample and increases the safety of its use during the dog training process was found to guarantee better detection of the explosive material by service dogs. For this reason a technology for preparation of the scent samples was developed with the use of the selected compounds and pure explosive materials which were desensitized by applying them onto a porous surface of silica grains. Laboratory and field tests have proven that the samples containing the EM may be assigned to 1.4 division according to ADR as safe for transport and use.

2. Część eksperymentalna

Wykonano badania chromatograficzne próbek rzeczywistych materiałów wybuchowych w celu uzyskania ich charakterystyki zapachowej. Na tej podstawie wybrano wspólnie substancje występujące w różnych materiałach wybuchowych, które posłużyły do wytworzenia zestawu referencyjnych próbek szkoleniowych. Wytypowane materiały wybuchowe zostały oczyszczone poprzez wielokrotną krystalizację w celu usunięcia zanieczyszczeń, a następnie przebadane pod kątem czystości technikami chromatograficznymi (GC-MS – gas chromatography, mass spectrometry) i termicznymi (DSC – differential scanning calorimetry, TG – thermogravimetry). Następnie zostały pozbawione wrażliwości poprzez naniesienie metodą rozpuszczalnikową na stały nośnik porowaty i ponownie zostały poddane badaniom na czystość i homogeniczność technikami chromatograficznymi i termicznymi. Przeprowadzono badania porównawcze dostępności zapachu (par materiału) rzeczywistych próbek materiałów wybuchowych oraz wytworzonych próbek osadzonych na nośniku stałym. Wykonano również badania właściwości fizykochemicznych wytworzonych próbek w celu określenia bezpieczeństwa ich użytkowania, w tym badanie wrażliwości na tarcie i uderzenie. W celu ustalenia klasy transportowej wytworzonych próbek zawierających materiały wybuchowe zgodnie z wytycznymi umowy ADR przeprowadzono odpowiednie badania poligonowe.

Kolejnym etapem pracy było wykonanie próby wyszukiwania materiałów wybuchowych przez psy. Porównano skuteczność wykrywania materiałów wybuchowych przez psy szkolone na rzeczywistych materiałach wybuchowych, jak i psy szkolone na wytworzonych próbkach szkoleniowych w ramach realizacji projektu. Sprawdzone również, czy psy szkolone na rzeczywistych materiałach wybuchowych oznaczają substancje niebędące materiałami wybuchowymi, ale wchodzące w skład ich zapachu (tzw. odpowiedź fałszywie pozytywna).

W trakcie realizacji projektu stworzono zestaw do przechowywania próbek referen-

2. Experimental Part

Chromatographic tests were carried out in order to find what substances contribute to odour characteristics of genuine explosives. The analyses revealed substances which are common to many different explosives and cover most of the high explosives head-spaces. These were selected to create the reference set of training samples. Chosen explosive materials were purified by a multiple crystallisation to remove impurities and subsequently tested by chromatographic (GC-MS – gas chromatography - mass spectrometry) and thermal (DSC – differential scanning calorimetry, TG – thermogravimetry) techniques to assess their purity. In the next step they were desensitised by applying them with the solvent method onto a solid porous medium to be tested again for the purity and homogeneity by chromatographic and thermal techniques. The comparative research of accessibility of the scent of genuine explosives (material vapours) and samples applied onto solid medium was performed. Moreover the physical-chemical properties of the prepared samples were tested in order to assess the boundaries of safe use of reference samples, friction and impact sensitivity tests included. In order to evaluate the transport category of prepared samples containing explosive materials the relevant field tests were performed according to ADR treaty guidelines.

In the next step there was performed a canine field trial with canines trained for detecting the explosive materials. The efficiencies of explosive materials detection by the dogs trained on the genuine explosives and on the prepared training samples were compared. It was also examined whether the dogs trained on the genuine explosives identify the substances which are not the explosive materials but belong to the composition of their scent (so called false positive reaction).

During the realization of the project a storage set for the referential samples was produced and designed in such a way to

cyjnych uniemożliwiający kontaminację krzyżową zapachów oraz środowisko szkoleniowe w postaci atrapy portu lotniczego oraz atrapy samolotu pasażerskiego.

2.1. Analiza chromatograficzna

Do analizy charakterystyki zapachowej próbek zarówno rzeczywistych materiałów wybuchowych, jak i wytworzonych próbek szkoleniowych oraz określenia ich czystości posłużył chromatograf gazowy Trace 1300 ISQ firmy Thermo Scientific wyposażony w spektrometr masowy (MS) z analizatorem kwadрупolowym w trybie jonizacji elektro- nowej EI. Chromatograf był wyposażony w autosampler TriPlus RSH i przystawkę do analizy head-space oraz SPME (solid phase microextraction). Jako gaz nośny zastosowa- no hel o czystości N5.5. Gazem przedmucha- jącym i kondycjonującym był azot N5.0. Do oceny jakościowej składu fazy gazowej nad próbkami stosowano metody o zmieni- nych parametrach. Natężenie przepływu gazu nośnego wynosiło 1,2 ml/min. Zastosowano dozowanie typu split o natężeniu przepływu 5 ml/min. Temperatura dozownika wynosiła od 190°C do 280°C w zależności od analizy. Do analiz wykorzystano niepolarną kolumnę TG-SQC o wymiarach 15 m x 0,25 mm x 0,25 µm oraz kolumnę o niskiej polarności Rtx-5MS o wymiarach 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm. Stosowano różne programy tem- peraturowe, tj. 40°C – 300°C, 60°C – 240°C, 60°C – 300°C oraz różny przyrost temperatu- ry: 10°C/min, 15°C/min oraz 20°C/min. Temperatura linii transferowej MS wynosiła 250°C. Zakres analizy mas zawierał się w zmiennych przedziałach 50 – 300 m/z lub 40 – 400 m/z z opóźnieniem rozpuszczalnikowym wynoszącym 1,5 min lub bez opóź- nienia. Składniki poszczególnych próbek zidentyfikowano na podstawie porównania ich czasów retencji oraz uzyskanych widm masowych do wzorcowych widm masowych z bazy danych National Institute of Standards and Technology (NIST).

W przypadku analiz head-space stoso- wano nastrzyk o objętości 1 ml z naczynia o objętości 10 ml, w którym umieszczono

prevent the cross-contamination of sam- ples. There was also created a training envi- ronment consisting of models of an airport and a passenger airliner.

2.1. Chromatographic Analysis

The scent characteristics of genuine ex- plosives and prepared training samples as well as their purity were investigated by the Trace 1300 ISQ gas chromatograph (Ther- mo Scientific) coupled with a mass spec- trometer (MS) with an electron ionisation (EI) ion source and a quadrupole analyser. The chromatograph was fitted with a TriPlus RSH autosampler and an adapter for head-space and SPME (solid phase mi- croextraction) analysis. Helium of N5.5 pu- rity was used as a carrier gas. N5.0 nitrogen was used as purging and conditioning gas. The qualitative assessment of the gaseous phase composition over the samples was made by methods with variable parameters. The carrier gas flow rate was 1.2 ml/min. The split flow rate was set to 5.0 ml/min. The inlet temperature was varying from 190°C to 280°C depending on the analysis. The TG-SQC non-polar column with di- mensions of 15 m x 0.25 mm x 0.25 µm and the low-polarity Rtx-5MS column with dimensions of 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm were used for analyses. Different tempera- ture programs were used, i.e. 40°C – 300°C, 60°C – 240°C, 60°C – 300°C with different temperature gradients: 10°C/min, 15°C/min and 20°C/min. Temperature of the MS transfer line was 250°C. The MS was operated using a mass range of varia- ble intervals of 50 – 300 m/z or 40 – 400 m/z with the solvent delay of 1.5 min or no delay. Components of particular samples were identified by comparisons of their re- tention times and received mass spectra with the referential mass spectra from the National Institute of Standards and Tech- nology (NIST) database.

In the case of the head-space analyses the injection volume of 1 ml was applied from the 10 ml vessel containing the tested sample in the quantity of 100 mg. Before

badaną próbkę w ilości 100 mg. Przed nastrzykiem próbkę wygrzewano w inkubatorze w temperaturze 40°C i 60°C przez 1 godzinę. Temperatura strzykawki wynosiła 40°C.

W przypadku analiz z zastosowaniem załączenia SPME stosowano włókno PDMS (polidimetylosiloksan). Czas adsorpcji na włókno wynosił od 5 do 120 min w temperaturze pokojowej oraz 40°C i 60°C. Przed każdą kolejną analizą włókno poddawano kondycjonowaniu w temperaturze 250°C przez 20 min i wykonywano analizę typu blank, aby zweryfikować, czy włókno zostało prawidłowo oczyszczone.

2.2. Analiza termiczna

Do określenia parametrów termicznych, takich jak stabilność termiczna, temperatury przemian fazowych oraz temperatury rozkładu wykorzystano urządzenia DSC Q100 i DSC 250 firmy TA Instruments. Podczas analiz szybkość wzrostu temperatury wynosiła 10°C/min. Zakres temperaturowy badania wynosił od 20°C do 350°C. Analizy były przeprowadzane w atmosferze gazu obojętnego (azot N5.0) w naczynekach aluminiowych.

W celu określenia ubytku masy wykorzystano aparat SDT650 firmy TA Instruments. Analizy były przeprowadzane w atmosferze gazu obojętnego (azot N5.0). Zakres temperaturowy wynosił od 20°C do 400°C, z szybkością grzania 10°C/min.

2.3. Próbkki referencyjne

Z wytypowanych na podstawie analiz chromatograficznych związków występujących w materiałach wybuchowych różnego pochodzenia wytworzono próbki szkoleniowe poprzez nanoszenie metodą rozpuszczalnikową na porowaty nośnik stały charakteryzujący się brakiem zapachu, tj. pomijalną prężnością par. Jako nośnik stały o szeroko rozwiniętej powierzchni właściwej wytypowano żel krzemionkowy, ze względu na swoje liczne zalety – posiada znakomite właściwości adsorpcyjne, jest łatwy w regeneracji, wykazuje wysoką stabilność chemiczną, termiczną i mechaniczną, jest nierozpuszczalny w rozpuszczalnikach

the injection the sample was heated for 1 hour in an agitator at the temperatures of 40°C and 60°C. Temperature of the syringe was 40°C.

For the analyses with the SPME pre-concentration the PDMS (polydimethylsiloxane) fibre was used. The adsorption time onto the fibre was between 5 to 120 min at the room temperature and at the temperature of 40°C and 60°C. The fibre was conditioned for 20 min at 250°C before each consecutive analysis and the blank analysis was performed to check if it was properly cleaned.

2.2. Thermal Analysis

Thermal parameters such as thermal stability, temperatures of decomposition and phase transitions were determined by DSC Q100 and DSC250 instruments (TA Instruments). The heating rate was 10°C/min during the analyses. The testing temperatures ranged from 20°C to 350°C. The analyses were carried out in the atmosphere of an inert gas (nitrogen N5.0) in aluminium vessels.

Mass losses were determined by SDT650 instrument (TA Instruments). The analyses were carried out in the atmosphere of an inert gas (nitrogen N5.0). The temperatures were ranging from 20°C to 400°C and the heating rate was 10°C/min.

2.3. Reference Samples

The compounds contained in explosives of different origin selected by the chromatographic analyses were used to develop the training set of samples by applying them with the solvent method onto the solid porous medium characterised by the lack of any scent, i.e. the negligible vapour pressure. Silica gel with large specific surface area was chosen as the solid carrier because of its advantages – excellent adsorptive properties, simple regeneration, high chemical, thermal and mechanical stability, and insolubility in organic solvents. Its use is economically

organicznych. Jego użycie jest uzasadnione ekonomicznie, ponieważ jest tani oraz łatwo dostępny na polskim rynku.

Kryterium doboru rozpuszczalnika była jego niska temperatura wrzenia. Rozpuszczalnik był usuwany pod obniżonym ciśnieniem w warunkach podwyższonej temperatury. Niektóre materiały o bardzo niskiej rozpuszczalności były wielokrotnie poddawane procesowi nanoszenia na nośnik stały.

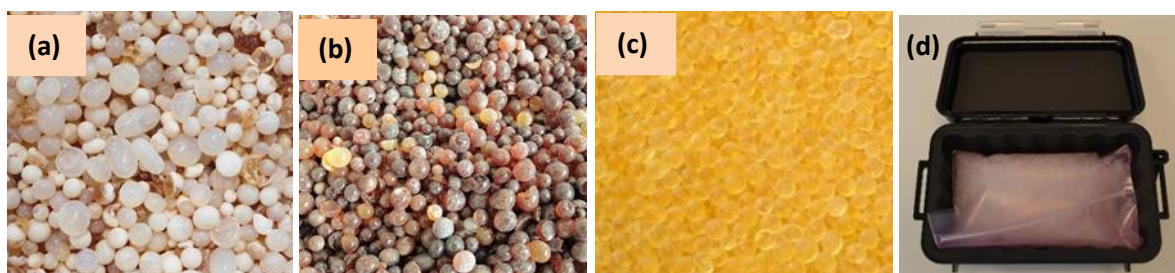
reasonable because it is inexpensive and easily accessed on the Polish market.

Selection criterion of the solvent was its low boiling temperature. The solvent was removed at reduced pressure and at increased temperature. Some materials with low solubility were subjected to the process of applying them onto the solid medium for several times.



Rys. 1. Aparatura wykorzystywana podczas oczyszczania i wytwarzania próbek szkoleniowych

Fig. 1. Instruments used for purification and preparation of training samples



Rys. 2. Próbkka szkoleniowa – trotyl na nośniku stałym: (a) (b) pierwsze próby – próbki niejednorodne, (c) próbkka otrzymana innowacyjną technologią opracowaną w trakcie realizacji projektu (d) próbkka szkoleniowa wewnątrz pojemnika do przechowywania uniemożliwiającego kontaminację krzyżową zapachów

Fig. 2. Training sample – TNT on the solid carrier: (a) (b) First attempts – inhomogeneous samples, (c) The sample prepared by an innovative technology developed during the project realization, (d) Training sample inside the storing box designed to prevent the cross-contamination of the scents

2.4. Badania wrażliwości na bodźce mechaniczne

Przeprowadzono badanie wrażliwości na uderzenie wytworzonych próbek szkoleniowych zawierających MW z wykorzystaniem młota Kasta w celu określenia parametrów bezpiecznej eksploatacji próbek. Wyznaczono górną granicę niewrażliwości (brak reakcji w sześciu powtórzeniach).

Celem określenia ryzyka związanego z ewentualnym zatarciem MW w przypadku rozkruszenia się próbki referencyjnej podczas szkolenia psa przeprowadzono badanie wrażliwości próbek na tarcie z wykorzystaniem aparatu tarcowego Petersa. W celu określenia górnej granicy niewrażliwości próbki do badań przygotowano poprzez utarcie w porcelanowym moździerzu.

2.5. Badanie odporności na działanie ognia

Jest to test przeprowadzany na sztukach przesyłki (zgodnie z nomenklaturą ADR) – opakowaniach transportowych substancji wybuchowych lub wyrobów zawierających materiały wybuchowe. Badanie wykonuje się w celu ustalenia, czy istnieje ryzyko masowej eksplozji, rozrzutu odłamków, wydzielającego się ciepła i/lub gwałtownego spalania lub jakiegokolwiek innego niebezpiecznego efektu w przypadku pożaru. Przeprowadzenie takiego testu wskazuje, do jakiej podklasy oraz grupy zgodności wg ADR można zaklasyfikować wyrób.

2.4. Testing the sensitivity to mechanical stimuli

The impact sensitivity test with the use of Kast's hammer was carried out in order to establish the boundaries of safe use of the prepared training samples containing the EM. The upper limit of insensitivity (the lack of reaction for six repetitions) was determined.

In order to assess a risk related to friction of the crushed reference sample containing EM during the dog training friction sensitivity test was conducted by the Peters' friction apparatus. In order to determine the upper limit of insensitivity the samples were crushed in a porcelain mortar prior to testing.

2.5. External fire test

The external fire test is performed on packages (according to ADR) of an explosive substance or explosive articles. The test is performed to determine whether there is a mass explosion or hazard from dangerous projections, radiant heat or violent burning or any other dangerous effect when involved in a fire. Performing such a test enables classification of the product to a specified class and division according to ADR.



Rys. 3. (a) Stanowisko do badania odporności na działanie ognia. (b) Brak niebezpiecznych efektów w trakcie palenia opakowań transportowych próbek trotylu naniesionych na nośnik stały

Fig. 3. (a) Setup for the external fire test. (b) Dangerous effects were not observed while burning of transport packages of the samples of TNT deposited on the solid carrier

2.6. Badania węchowe z wykorzystaniem psów służbowych

Psy szkolone na wyszukiwanie materiałów wybuchowych w służbach mundurowych na rzeczywistych próbkach MW poddano badaniu rozpoznawania wytypowanych próbek jako materiałów wybuchowych. Wytypowano próbki z uwzględnieniem różnorodności krajów pochodzenia (Polska, Czechy, Rosja, Stany Zjednoczone, Niemcy) zarówno materiałów wybuchowych kruszących, jak i miotających, z uwzględnieniem różnych metod syntezy (próbki syntezowane w Wojskowym Instytucie Technicznym Uzbrojenia), z uwzględnieniem substancji, które nie są materiałami wybuchowymi, ale wchodzi w skład zapachu rzeczywistych MW oraz takich, które są półproduktami służącymi do syntezy MW czy produktami rozkładu MW. Wszystkie próbki zostały wcześniej przebadane na chromatografie gazowej w celu oceny ich charakterystyki zapachowej.

Wytworzone zgodnie z założeniami próbki referencyjne wykorzystano do przeszkolenia psów zakupionych w ramach realizacji projektu. Następnie sprawdzono skuteczność rozpoznawania rzeczywistych materiałów wybuchowych przez psy szkolone na tychże próbkach referencyjnych.

Badania węchowe przeprowadzono z wykorzystaniem metalowych pojemników z perforowanym wieczkiem o pojemności 1 lub 0,3 dm³. W zależności od przeprowadzanego badania pojemniki ustawiano w rzędach po pięć do ośmiu pojemników. W każdym rzędzie były umieszczane jeden lub dwa pojemniki zawierające wytypowaną próbkę oraz pojemniki puste i pojemniki zawierające materiały zwodnicze (olejki zapachowe, produkty spożywcze, produkty codziennego użytku). Próbki zostały umieszczone w pojemnikach minimum 40 min przed przeprowadzeniem badania. W przypadku, gdy pies rozpoznał dany zapach jako materiał wybuchowy oznaczał dane miejsce siadając obok źródła zapachu.

2.6. Canine field trials

The dogs trained by the law enforcement services on genuine explosives for searching explosive materials were examined whether they recognize selected samples as the explosive materials. The chosen samples originated from different countries (Poland, Czech Republic, Russia, US, Germany), represented both the secondary explosives and propellants synthesized by different methods (the samples were synthesised at the Military Institute of Armament Technology), as well as consisted of non-explosive compounds which contribute to the scent of genuine EMs but are not real EMs themselves, consisted of compounds which are semiproducts for synthesis of the EMs, or the products of EM decomposition. All samples were tested by the gas chromatography to assess their scent signatures prior to canine trials.

The reference samples prepared according to the developed assumptions were used to train the dogs purchased for the project. Afterwards the efficiency of detection of real explosive materials by the dogs trained on these samples was examined.

Canine trials were carried out with the use of metal containers (of 1.0 or 0.3 dm³ capacities) with perforated lids. Depending on the trial the containers were arranged in rows of five to eight items. Each row included one or two containers with selected samples, the empty containers and the containers with materials intended to deceive a canine (essential oils, groceries, household articles). The samples were put into the containers minimum 40 min prior to examination. In the case a dog recognised a particular odour as the explosive material he marked the place by sitting next to the source of the odour.



Rys. 4. Psy w trakcie wyszukiwania źródła zapachu materiału wybuchowego

Fig. 4. The canines searching for the sources of explosive materials

3. Wyniki

3.1. Analiza chromatograficzna

W tabeli 1 przedstawiono związki wykryte w wyniku analiz charakterystyki zapachowej 56 wyrobów materiałów wybuchowych zarówno kruszących, jak i miotających różnych ze względu na pochodzenie i metodę syntezy. Dane liczbowe zawarte w lewej kolumnie wskazują w ilu wyrobach dany związek był składnikiem fazy gazowej nad próbką.

Podobne związki zostały zidentyfikowane przez zespoły badawcze Furtona (Furton i Myers, 2001), Jenkinsa (Jenkins i in., 2001), Lorenzo (Lorenzo i in., 2003), Harpera (Harper, Almirall i Furton, 2005), Joshi (Joshi i in., 2011) oraz Kranza (Kranz, Strang i Goodpaster, 2014; Kranz i in., 2014).

Podczas badań zwrócono uwagę na występowanie zjawiska kontaminacji krzyżowej ze względu na nieprawidłowe przechowywanie próbek. Niektóre związki (2,3-dimetylo-

3. Results

3.1. Chromatographic Analysis

Table 1 presents the compounds detected as a result of the analyses of 56 articles containing both secondary explosives and propellants different to their origin and method of synthesis. Numbers in the left column indicate the number of articles in which the given compound was found as a component of the head-space of the sample.

Similar compounds were identified by Furton (Furton & Myers, 2001), Jenkins (Jenkins & al., 2001), Lorenzo (Lorenzo & al., 2003), Harper (Harper, Almirall & Furton, 2005), Joshi (Joshi et al., 2011), and Kranz (Kranz, Strang & Goodpaster, 2014; Kranz et al., 2014) research teams.

During the investigation attention was paid to the cross-contamination caused by improper storing of the samples. Some compounds (2,3-dimethyl-2,3-dinitrobutane

2,3-dinitrobutan – DMDNB, heksachloroetan) dzięki swojej wyższej prężności par z łatwością przedostają się do sąsiadujących próbek. – DMDNB, hexachloroethane) permeate easily to adjacent samples due to their greater vapour pressures.

Tabela 1. Związki wykryte podczas analiz fazy gazowej nad próbkami materiałów wybuchowych kruszących oraz miotających

Table 1. Compounds detected in the head-space analyses of the propellants and secondary explosive samples

1	fenol / <i>phenol</i>	2	4-metylo-2,6-bis-tertbutylofenol <i>4-methyl-2,6-di-tert-butylphenol</i>
4	azotan etylu / <i>ethyl nitrate</i>	3	2-metylo-6-nitroanilina / <i>2-methyl-6-nitroaniline</i>
2	α -pinen / <i>α-pinene</i>	1	4-metylo-2-nitroanilina / <i>4-methyl-2-nitroaniline</i>
1	3-karen / <i>3-carene</i>	1	2-metylo-3-nitroanilina / <i>2-methyl-3-nitroaniline</i>
1	kamfora / <i>camphor</i>	7	2,4-dinitrotoluen / <i>2,4-dinitrotoluene</i>
10	2-etylo-1-heksanol / <i>2-ethyl-1-hexanol</i>	2	2,5-dinitrotoluen / <i>2,5-dinitrotoluene</i>
5	acetofenon / <i>acetophenone</i>	3	2,6-dinitrotoluen / <i>2,6-dinitrotoluene</i>
11	Heksachloroetan / <i>hexachloroethane</i>	1	3,5-dinitrotoluen / <i>3,5-dinitrotoluene</i>
3	nitroglikol / <i>nitroglycol</i>	1	2-metylo-5-nitroanilina / <i>2-methyl-5-nitroaniline</i>
2	nitrobenzen / <i>nitrobenzene</i>	1	nitrogliceryna / <i>nitroglycerine</i>
1	kwas 2-etyloheksanowy <i>2-ethylhexanoic acid</i>	5	difenyloamina i jej pochodne <i>diphenylamine and its daughter products</i>
1	kwas benzoesowy / <i>benzoic acid</i>	2	centralit etylowy / <i>ethyl centralite</i>
23	2,3-dimetylo-2,3-dinitrobutan <i>2,3-dimethyl-2,3-dinitrobutane</i>	1	centralit metylowy / <i>methyl centralite</i>
5	2-nitrotoluen / <i>2-nitrotoluene</i>	3	ftalan dibutyli / <i>dibutyl phthalate</i>
4	3-nitrotoluen / <i>3-nitrotoluene</i>	4	2,4,6-trinitrotoluen (trotyl) / <i>2,4,6-trinitrotoluene (trotyl)</i>
3	4-nitrotoluen / <i>4-nitrotoluene</i>	1	1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacykloheksan (heksogen) <i>1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyclohexane (hexogen)</i>
1	1,3-dinitrobenzen / <i>1,3-dinitrobenzene</i>		

Dobrym przykładem było pojawienie się DMDNB w analizach próbek składowanych w bliskiej obecności z próbkami materiałów wybuchowych plastycznych, w których wcześniej go nie wykrywano. Kolejnym przykładem była analiza fazy gazowej nad próbką heksogenu, w której wykryto pary trotylu. Do zanieczyszczenia zapachu próbek doszło pomimo składowania w podwójnym woreczku antystatycznym. Problem jest szczególnie istotny, gdyż nie wiadomo, czy pies wyczuwa kompozycję zapachu czy jest czuły na pojedynczy, najbardziej atrakcyjny zapachowo składnik (lub najbardziej stężony – najbardziej dostępny

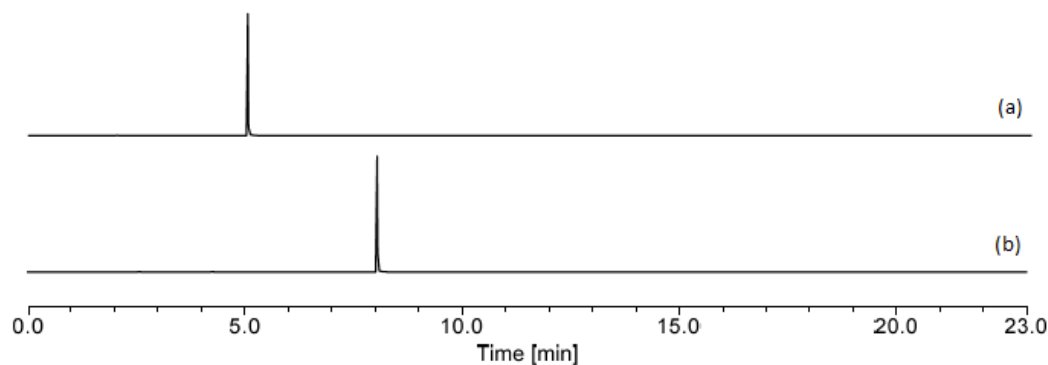
A good example was a presence of the DMDNB in analyses of samples which were stored in the close vicinity to plastic explosive materials and was not previously detected in those samples. Next example is the analysis of the head-space of the sample of hexogen where TNT vapours were detected. The odour of the samples was contaminated despite storing them in a double antistatic bag. An essential question is whether a dog is sensitive to a composition of odours or he chooses a single and most attractive component of the odour (or the most intense component which prevails in

w fazie gazowej). Można przypuszczać, że pomimo szkolenia psów na wielu różnych materiałach (które mają w większości bardzo niską prężność par) tak naprawdę pies ciągle uczy się jednego zapachu.

Do wytworzenia referencyjnego zestawu próbek MW wytypowano 2,3-dimetylo-2,3-dinitrobutan, 4-nitrotoluen, trotyl, heksogen, oktogen, pentryt oraz nitrocelulozę. W wielu próbkach w skład kompozycji zapachowych wchodziły substancje niewybuchowe, jak chociażby 2-etylo-1-heksanol lub heksachloroetan – dodatki do materiałów wybuchowych plastycznych (Harper i in., 2007; Moore i in. 2012). Jednak ze względu na ich występowanie w kompozycjach zapachowych przedmiotów codziennego użytku (Kranz, Kitts i in., 2014; Sakai i in., 2009, 2010; Lorz i in. 2000; Sitting, 1985; Verschueren, 2001; O’Neil, 2006) nie uwzględniono ich w zestawie wytypowanych substancji do wytworzenia próbek szkoleniowych. Substancje, które nie są materiałami wybuchowymi ograniczono do znaczników wymaganych przez konwencję o znakowaniu PMW (plastycznych MW) (Konwencja, 1991).

the gaseous phase). One may assume that a dog learns one specific odour despite training on many different materials (which in general have very low level of vapour pressures).

2,3-dimethyl-2,3-dinitrobutane, hexogen, trotyl, 4-nitrotoluene, octogen, penthrite and nitrocellulose were selected as components of the reference sample set of high explosives. For many samples the odour compositions contain explosive compounds such as 2-ethyl-1-hexanol or hexachloroethane – common additives to plastic explosives (Harper et al., 2007; Moore et al. 2012). But since they also appear in the volatile phase of the articles of everyday use (Kranz, Kitts et al., 2014; Sakai et al., 2009, 2010; Lorz et al., 2000; Sitting, 1985; Verschueren, 2001; O’Neil, 2006) they were not included in the reference sample set. The compounds which are not the explosive materials were limited to the marking agents required by the convention on the marking of plastic explosives (Konwencja, 1991).



Rys. 5. Przykładowe chromatogramy wytworzonych próbek szkoleniowych: (a) 4-nitrotoluen na nośniku stałym, (b) 2,4,6-trinitrotoluen na nośniku stałym

Fig. 5. Exemplary chromatograms of the prepared training samples: (a) 4-nitrotoluene on the solid carrier, (b) 2,4,6-trinitrotoluene on the solid carrier

3.2. Analiza termiczna

W tabeli 2 przedstawiono właściwości termiczne czystych substancji, które nanoszono na nośnik stały. Pierwsza przemiana o charakterze endotermicznym była związana z topnieniem materiału, natomiast druga przemiana o charakterze egzotermicznym była związana z jego rozkładem. Wyniki posłużyły

3.2. Thermal Analysis

Table 2 presents thermal properties of pure compounds which were afterwards applied onto the solid carrier. The first endothermic transition was connected to melting of the material whereas the second, exothermic, transition was connected to its decomposition. The results were used to

do wyznaczenia maksymalnej temperatury procesu usuwania rozpuszczalnika z wytworzonych próbek, która nie spowoduje przemian fizykochemicznych nanoszonych substancji.

W celu sprawdzenia homogeniczności wytworzonych próbek szkoleniowych zbadano ubytek masy z wykorzystaniem TG w sześciu losowo wybranych ziarnach każdego rodzaju próbki. Ubytek masy przy temperaturze przemiany egzotermicznej świadczy o zawartości danej ilości materiału naniesionego na nośnik stały. Wartości względnego odchylenia standardowego (RSD – relative standard deviation) podano w tabeli 3. Wartości RSD zawierają się w przedziale od 2,05 do 5,70 % co pokazuje, iż opracowana w ramach projektu metoda nanoszenia substancji na nośnik stały prowadzi do otrzymania próbek jednorodnych.

identify the maximum temperature for removal of the solvent from the created samples which does not cause any physical-chemical changes of applied compounds.

The homogeneity of prepared training samples was investigated by the TG technique to check the mass loss in six randomly selected grains for each type of the sample. The mass loss at the temperature of the exothermic transition indicates the quantity of particular material applied onto the solid carrier. The values of the relative standard deviation (RSD) of mass losses are given in the table 3. The RSD values range from 2.05 to 5.70 % which proves that the method of applying materials on the solid carrier provides the homogeneous samples.

Tabela 2. Właściwości termiczne substancji wyjściowych do wytworzenia próbek referencyjnych
 Table 2. Thermal properties of the compounds used for preparation of reference samples

	Proces endotermiczny Endothermic process			Proces egzotermiczny Exothermic process		
	$T_{onset} / ^\circ\text{C}$	$T_{max} / ^\circ\text{C}$	$Q / \text{J/g}$	$T_{onset} / ^\circ\text{C}$	$T_{max} / ^\circ\text{C}$	$Q / \text{J/g}$
TNT	80,6	81,8	-105,6	301,4	309,2	1754
RDX	204,60	205,40	-141,70	219,10	241,50	2870,00
DMDNB	114,00	115,10	-107,20	256,80	283,20	188,70
4-NT	52,00	52,60	-112,20	*	*	*
HMX	281,70	281,97	-21,58	282,17	285,50	1571,83
PETN	140,25	141,10	-159,60	186,80	209,10	931,00
NC	-	-	-	202,20	210,70	2112,00

*brak możliwości interpretacji piku rozkładu termicznego, rozkład następuje w temperaturze powyżej 220°C

*the peak of thermal decomposition cannot be interpreted, decomposition takes place above 220°C

	Próbki na nośniku stałym Samples on solid carrier	RSD / %
Tabela 3. Względne odchylenie standardowe sześciu pomiarów ubytku masy Table 3. Relative standard deviation for six measurements of mass losse	Trotyl _{Si}	4,63
	Heksogen _{Si} / Hexogen _{Si}	3,09
	2,3-dimetylo-2,3-dinitrobutan _{Si} / 2,3-dimethyl-2,3-dinitrobutane _{Si}	4,71
	4-nitrotoluen _{Si} / 4-nitrotoluene _{Si}	2,05
	Oktogen _{Si} / Octogen _{Si}	2,23
	Pentryt _{Si} / Penthrite _{Si}	3,18
	Nitroceluloza _{Si} / Nitrocellulose _{Si}	5,70

3.3. Badania wrażliwości na bodźce mechaniczne

W tabeli 4 przedstawiono dane dotyczące górnej granicy niewrażliwości wytworzonych próbek. W nawiasach podano dane literaturowe wrażliwości czystych MW na bodźce mechaniczne (Köhler i Meyer, 1993; Maranda, 2004, Trzciński i in., 2012). Po przekroczeniu podanej siły tarcia i/lub uderzenia możliwe jest wystąpienie reakcji próbki (ewentualna detonacja MW). Wyniki potwierdzają, że otrzymane materiały są znacznie mniej wrażliwe na bodźce mechaniczne.

3.3. Testing the sensitivity to mechanical stimuli

Table 4 shows data on the upper limit of insensitivity of the prepared samples. The literature data on the mechanical sensitivity of pure high explosives (HE) are given in brackets (Köhler & Meyer, 1993; Maranda, 2004, Trzciński et al., 2012). A possible reaction of the sample may occur (possible detonation of HE) when the given friction and/or impact force is reached. The results prove that the produced samples are significantly less sensitive to mechanical stimuli.

Tabela 4. Wartości minimalnej siły tarcia i energii uderzenia do rozkładu próbek. W nawiasach podano wartości literaturowe dla czystych związków materiałów wybuchowych

Table 4. Values of minimal friction force and impact energy needed for decomposition of samples. In brackets the literature values are given for pure compounds of explosive materials

Próbki na nośniku stałym <i>Samples on solid carrier</i>	Górna granica niewrażliwości na tarcie / N (wrażliwość na uderzenie / N) <i>Upper limit of friction insensitivity / N (friction sensitivity / N)</i>	Górna granica niewrażliwości na uderzenie / J (wrażliwość na uderzenie / J) <i>Upper limit of impact insensitivity / J (impact sensitivity / J)</i>
Trotyl _{Si}	>353,0 (> 353)	176,5 (15)
Heksogen _{Si} / <i>Hexogen_{Si}</i>	282,4 (120)	122,6 (7,5)
Oktogen _{Si} / <i>Octogen_{Si}</i>	>353,0 (120)	152,0 (7,5)
Pentryt _{Si} / <i>Penthrite_{Si}</i>	>353,0 (60)	63,7 (3)
Nitroceluloza _{Si} / <i>Nitrocellulose_{Si}</i>	282,4 (170)	83,4 (1,0)

3.4. Badania wykrywania przez psy

W tabeli 5 przedstawiono związki, które psy szkolone na rzeczywistych materiałach wybuchowych rozpoznawały jako materiał wybuchowy. Fakt rozpoznawania przez psy tych substancji jako wybuchowych może świadczyć o skłonności psa do zapamiętywania najbardziej „atrakcyjnego” czy najbardziej dostępnego zapachu. Można przypuszczać, że materiał wybuchowy o niskiej prężności par (jak chociażby heksogen) wyprodukowany inną metodą syntezy lub nie zawierający dodatków nie zostanie wykryty przez psy szkolone w taki sposób.

3.4. Canine field trials

Table 5 presents the compounds which were recognised as explosives by the dogs trained on genuine explosive materials. Recognition of these compounds as explosives by canines may indicate that dogs have the tendency for remembering the most “attractive” or accessible odour. One may assume that explosive material with low vapour pressures (such as hexogen) which was synthesized by a different method or without the additives will not be detected by the dogs trained in such a way.

Tabela 5. Związki rozpoznawane przez psy szkolone na rzeczywistych MW jako materiały wybuchowe (ilość wykryć/ilość psów, w nawiasach podano wykrywalność przez psy w %)

Table 5. The compounds recognised as the explosive materials by the dogs trained on the genuine HE (number of detections/number of dogs, and percentage of detections by canines in brackets)

1,3-dietylo-1,3-difenyloamocznik (CI) <i>1,3-diethyl-1,3-diphenylurea (CI)</i>	7/12 (58%)	4-nitrotoluen / <i>4-nitrotoluene</i>	14/17 (82%)
1,3-dimetylo-1,3-difenyloamocznik (CII) <i>1,3-dimethyl-1,3-diphenylurea (CII)</i>	2/12 (17%)	acetofenon / <i>acetophenone</i>	5/12 (42%)
1,3-dinitrobenzen / <i>1,3-dinitrobenzene</i>	6/12 (50%)	akardyt II / <i>akardite II</i>	3/12 (25%)
1-chloro-2,4-dinitrobenzen <i>1-chloro-2,4-dinitrobenzene</i>	2/5 (40%)	azotan potasu / <i>potassium nitrate</i>	5/16 (31%)
2,3-dimetylo-2,3-dinitrobutan <i>2,3-dimethyl-2,3-dinitrobutane</i>	7/19 (37%)	cykloheksanon / <i>cyclohexanone</i>	2/12 (17%)
2,4-dinitrodifenyloamina <i>2,4-dinitrodiphenylamine</i>	2/12 (17%)	difenyloamina / <i>diphenylamine</i>	4/12 (33%)
2,4-dinitrotoluen / <i>2,4-dinitrotoluene</i>	4/12 (33%)	fenol / <i>phenol</i>	1/7 (14%)
2,6-dinitrotoluen / <i>2,6-dinitrotoluene</i>	2/5 (40%)	ftalan dibutyli / <i>dibutyl phthalate</i>	5/12 (42%)
2-etylo-1-heksanol / <i>2-ethyl-1-hexanol</i>	3/12 (25%)	heksachloroetan / <i>hexachloroethane</i>	5/12 (42%)
2-metylo-3-nitroanilina <i>2-methyl-3-nitroaniline</i>	7/17 (41%)	kwas 2-etylo-1-heksanowy <i>2-ethylhexanoic acid</i>	7/12 (58%)
2-metylo-4-nitroanilina <i>2-methyl-4-nitroaniline</i>	7/17 (41%)	kwas benzoesowy <i>benzoic acid</i>	4/17 (24%)
2-metylo-5-nitroanilina <i>2-methyl-5-nitroaniline</i>	7/17 (41%)	nitrobenzen / <i>nitrobenzene</i>	5/12 (42%)
2-metylo-6-nitroanilina <i>2-methyl-6-nitroaniline</i>	5/17 (29%)	nitrometylobenzen <i>nitromethylbenzene</i>	3/7 (43%)
2-nitrodifenyloamina <i>2-nitrodiphenylamine</i>	5/12 (42%)	N-nitrozodifenyloamina <i>N-nitrosodiphenylamine</i>	6/12 (50%)
2-nitrotoluen / <i>2-nitrotoluene</i>	8/17 (47%)	pentaerytrytol / <i>pentaerythritol</i>	2/17 (12%)
3-nitrotoluen / <i>3-nitrotoluene</i>	11/16 (69%)	siarka / <i>sulphur</i>	4/12 (33%)
4-metylo-2-nitroanilina <i>4-methyl-2-nitroaniline</i>	5/17 (29%)	toluene / <i>toluene</i>	3/12 (25%)
4-metylo-2,6-bis-tertbutylofenol <i>4-methyl-2,6-di-tert-butylphenol</i>	5/12 (42%)	urotropina / <i>hexamine</i>	9/12 (75%)
4-nitrodifenyloamina / <i>4-nitrodiphenylamine</i>	3/7 (43%)		

3.5. Badanie odporności na działanie ognia

Wynikiem przeprowadzonych badań referencyjnych próbek szkoleniowych na działanie ognia była możliwość ich klasyfikacji do podklasy 1.4, grupy zgodności S, co oznacza, że w wyniku pożaru efekt zadziałania wyrobu ograniczony jest do pojedynczego opakowania (sztuki przesyłki). Wyroby te mogą być przewożone w jednej jednostce transportowej

3.5. External fire test

As the effect of the external fire tests carried out on the training samples it was possible to classify them into the division 1.4 and compatibility group S, which means that the effect of activation is limited to one packaged article when involved in a fire. These articles may be transported in one shipment unit (according to ADR

(zgodnie z terminologią ADR: ładowane razem) z innymi materiałami wybuchowymi zaliczanymi do różnych grup zgodności np. C, D, E. W przypadku przewozu wyrobów o kodzie klasyfikacyjnym 1.4S oraz zgodnie z wyłączeniem 1.1.3.6 wg ADR, kierowca transportujący takie wyroby nie musi posiadać uprawnień ADR oraz pojazd przewożący nie musi być oznakowany pomarańczowymi tablicami wg ADR.

Otrzymany w trakcie realizacji projektu referencyjny zestaw próbek zapachowych może być zatem przewożony i wykorzystywany z dużo większą swobodą, co znacząco poszerza możliwości w doborze odpowiedniego miejsca do szkolenia i ułatwia logistykę takiego przedsięwzięcia.

4. Podsumowanie

Wdrożenie rezultatów badań uzyskanych w trakcie realizacji projektu „Referencyjny zestaw próbek materiałów wybuchowych do szkolenia i atestacji psów służbowych” zagwarantuje liczne udogodnienia w pracy zakładów kynologicznych ośrodków szkoleń specjalistycznych psów do wyszukiwania materiałów wybuchowych. Szkolenie z wykorzystaniem powstałych próbek zwiększy skuteczność detekcji materiałów wybuchowych przez psy w porównaniu do szkolenia z wykorzystaniem rzeczywistych MW, a przy tym będzie znacząco bezpieczniejsze. Wykorzystanie wytworzonych próbek zwiększy swobodę manipulacji próbką, umożliwi bezproblemowy przewóz próbek poza ośrodki szkoleniowe, ułatwi ich składowanie oraz wpłynie pozytywnie na regularność i częstotliwość przeprowadzania szkoleń czy sesji mających na celu przypomnienie psu nauczonych zapachów. Poprawi to sprawność użytkową psów, a co za tym idzie, zwiększy skuteczność wykrywania materiałów wybuchowych w działaniach antyterrorystycznych.

Literatura / Literature

Furton, K. G. & Myers, L. J. (2001). The scientific foundation and efficacy of the use of canines as chemical detectors for explosives. *Talanta*, 54.3, 487-500.

terminology: loaded in bulk) with other explosive materials classified to different compatibility groups e.g. C, D, E. In the case of shipping the articles with the 1.4S ADR classification code and according to 1.1.3.6 exemption, it is not required of the driver transporting such articles to have the ADR licence neither the ADR orange plates need to be placed on the vehicle.

Thus the reference set of explosives samples can be carried, transported and used with much more ease, which significantly extends the possibilities for selecting suitable training places and facilitates the logistics of such events.

4. Summary

The implementation of research results obtained within the realization of the project “Reference set of explosive samples for training and validation of service dogs” may provide various facilitations for the functionality of the training centres of canines for the detection of explosives. The use of the reference samples in the training may increase the efficiency of detection of explosive materials by dogs comparing to the training with the use of genuine EM, and moreover it increases the safety significantly. The application of prepared samples will allow for more flexibility while handling the sample, will enable unrestricted transportation of samples outside the training centres, will facilitate their storing, and will render a positive effect to the regularity and frequency of the trainings or sessions aimed to refreshing dogs’ memory on the learned scents. It will improve the efficacy of the canines and finally increase the efficiency of detection of explosive materials in counter-terrorist actions.

- Gosling, S. D. & Hilliard, S. J. (2009). Personality and performance in explosive-detection military working dogs (MWDs). *Journal of Veterinary Behaviour: Clinical Applications and Research*, 4.6, 239-240.
- Harper, R. J., Almirall, J. R. & Furton, K. G. (2005). Identification of dominant odor chemicals emanating from explosives for use in developing optimal training aid combinations and mimics for canine detection. *Talanta*, 67.2, 313-327.
- Jenkins, T. F., Leggett, D. C., Miyares, P. H., Walsh, M. E., Ranney, T. A., Cragin, J. H. & George, V. (2001). Chemical signatures of TNT-filled land mines. *Talanta*, 54.3, 501-513.
- Joshi, M., Rigsby, K. & Almirall, J. R. (2011). Analysis of the headspace composition of smokeless powders using GC-MS, GC- μ ECD and ion mobility spectrometry, *Forensic science international*, 208.1-3, 29-36.
- Köhler, J., & Meyer R. (1993). *Explosives*. VCH Publishers.
- Konwencja w sprawie znakowania plastycznych materiałów wybuchowych w celu ich wykrywania. Montreal.1991.03.01 (Dz.U. z 2007 r. Nr 135, poz. 948).
- Kranz, W., Kitts, K., Strange, N., Cummins, J., Lotspeich, E. & Goodpaster, J. (2014). On the smell of Composition C 4. *Forensic science international*, 236, 157-163.
- Kranz, W. D., Strange, N. A. & Goodpaster, J. V. (2014). "Fooling fido" – chemical and behavioral studies of pseudo-explosive canine training aids. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 406.30, 7817-7825.
- Lorenzo, N., Wan, T., Harper, R. J., Hsu, Y. L., Chow, M., Rose, S. & Furton, K. G. (2003). Laboratory and field experiments used to identify *Canis lupus var. familiaris* active odor signature chemicals from drugs, explosives, and humans. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 376.8, 1212-1224.
- Lorz, P. M., Towae, F. K., Enke, W., Jäckh R., Bhargava N. & Hillesheim W. (2000). *Phthalic acid and derivatives*. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry,
- Maranda A. (2004). Metody badań wrażliwości materiałów wybuchowych na bodźce zewnętrzne w aspekcie przepisów ADR oraz norm polskich i europejskich. *Górnictwo i Geoinżynieria*, 28.3/1, 349-360.
- Moore, C. H., Pustovyy, O., Dennis, J. C., Moore, T., Morrison, E. E. & Vodyanoy, V. J. (2012). *Olfactory responses to explosives associated odorants are enhanced by zinc nanoparticles*. *Talanta*, 88, 730-733.
- O'Neil M.J. (Ed.). (2006). *The Merck Index - An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals*. Whitehouse Station, NJ: Merck and Co., Inc.,
- Prokopczyk M., (2013). Doskonalenie sprawności użytkowej psów służbowych do wyszukiwania zapachów materiałów wybuchowych. *Kwartalnik Policyjny*, 4, 49-50.
- Sakai, K., Kamijima, M., Shibata, E., Ohno, H. & Nakajima, T., (2009). Annual transition and seasonal variation of indoor air pollution levels of 2-ethyl-1-hexanol in large-scale buildings in Nagoya, Japan. *Journal of Environmental Monitoring*, 11.11, 2068-2076.
- Sakai, K., Kamijima, M., Shibata, E., Ohno, H., & Nakajima, T. (2006). Indoor air pollution by 2-ethyl-1-hexanol in non-domestic buildings in Nagoya, Japan. *Journal of Environmental Monitoring*, 8.11, 1122-1128.
- Sittig, M. (1985). *Handbook of Toxic and Hazardous Chemicals and Carcinogens*, 2nd ed.

Park Ridge, NJ: Noyes Data Corporation.

Trzciński, W. A., Cudziło, S., i Dyjak, S. (2012). Otrzymywanie i badanie właściwości kompozytów nitrocelulozowo-celulozowych: część eksperymentalna. *Biuletyn Wojskowej Akademii Technicznej*, 61.3, 223-232.

Verschueren, K. (2001). *Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals*. Volumes 1-2. 4th ed. New York: John Wiley & Sons.

Temat realizowany w ramach projektu „Referencyjny zestaw próbek materiałów wybuchowych do szkolenia i atestacji psów służbowych” współfinansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, umowa nr DOB-BIO7/24/03/2015

The subject was performed in the frame of the project “Referential set of explosive samples for training and attesting the service dogs” co-financed by the National Centre of Researches and Development, agreement No DOB-BIO7/24/03/2015

