

Badania wyrobów podłogowych za pomocą metody olfaktometrycznej (TD-GC/MS-O)

dr Mateusz Kozicki, Instytut Techniki Budowlanej

1. Wprowadzenie

Określenie jednoznacznych kryteriów uciążliwości zapachowej jest niezwykle trudne. Wiadomo jednak, że najczęstszymi przyczynami zanieczyszczeń powietrza wewnętrznego w budynkach są wyroby budowlane oraz przedmioty wyposażenia wnętrz, które emitują lotne związki organiczne. Te ostatnie odpowiedzialne są za zapach, który jest odczuwalny przez użytkowników, pod warunkiem, że znajduje się powyżej tzw. progu czułości. Każdy związek chemiczny ma inny próg czułości, co komplikuje sprawę identyfikacji źródła problemu. Istnieje wiele metod poboru próbek powietrza do badań, jak również metod identyfikacji związków chemicznych w pobranych próbkach, które w połączeniu ze wskazówkami zidentyfikowanymi w miejscu poboru pozwalają na lepsze zrozumienie problemu i wskazanie jego potencjalnego źródła.

2. Pomiary i badania odorantów metodami referencyjnymi

Normy serii ISO 16000 dotyczą różnych aspektów badań powietrza wewnętrznego, obecnie seria ta zawiera 44 części. Badaniami zapachów pochodzących z materiałów budowlanych zajmuje się norma 16000-28: 2012 [1]. Uściśla ona wymagania dotyczące poboru próbek powietrza pod kątem oceny zapachów opisywanych w normie 16000-9: 2006 [2]. W normie [1] do oceny zapachu są używane dwa zagadnienia: akceptowalność zapachu (ang. *odour acceptability*), określająca stopień dokuczliwości lub jego akceptacji skali od -1 do +1 (ang. *acceptance*) oraz odczuwalna intensywność zapachu (ang. *perceived odour intensity*) określająca intensywność zapachu niezależnie od jego rodzaju i dokuczliwości w porównaniu do intensywności mieszaniny powietrza z substancjami referencyjnymi, takimi jak aceton czy n-butanol za pomocą skali pi. Alternatywnie jest używana metoda skali hedonicznej (ang. *hedonic tone*) określająca, czy zapach postrzegany jest jako przyjemny czy nieprzyjemny w dziewięciostopniowej skali odczucia od -4 do +4. Norma [1] zakłada, że interfejs oceny zapachów składa się z dyfuzora, który jest podłączony do wylotu komory testowej, ale dopuszcza też inne interfejsy, np. maski zapachowe stosowane w przypadkach, gdy natężenie przepływu powietrza w komorach testowych nie spełnia wymagań natężenia przepływu powietrza z dyfuzora na przykład przy wielkogabarytowych produktach

budowlanych. Dyfuzory i maski muszą być wykonane z bezwonných materiałów, takich jak stal nierdzewna czy szkło, nie mogą adsorbować związków na ich powierzchni, a interfejs nie może mieć własnej emisji, która mogłaby mieszać się z próbką badanego powietrza. Podobne wymagania muszą spełniać pojemniki na próbki przeznaczone do pobierania i przenoszenia próbek z komory testowej do miejsca ich detekcji przez panelistów.

3. Oznaczanie odorantów w systemie TD-GC/MS-O

Do identyfikacji emisji związków zapachowych wydzielanych z materiałów budowlanych, z rozpoznawaniem rodzaju zapachów i ich intensywności, można posłużyć się metodą GC/MS-O [3–8], której metodologia pozwala ustalić korelację między charakterem chemicznym a stężeniem określonych związków zapachowych z ludzkim postrzeganiem zapachu. Każdy z postrzeganych związków zostaje zidentyfikowany na podstawie czasu retencji, związków odniesienia i bazy danych spektralnych. Rolę detektora pełni zmysł węchu osób oceniających sygnał wychodzący z analizatora [9]. Olfaktometria będąca częścią analizy sensorycznej zajmuje się pomiarami progów wyczuwalności odorantów, określeniu intensywności zapachu, rozpoznawaniu rodzaju zapachu i określeniu jego wartości hedonicznej. W pracy przedstawiono analizy dotyczące olfaktometrii dynamicznej bezpośredniej, będącej metodą obiektywnego określania stężenia zapachowego w próbkach gazowych, w których próbka wonnego gazu jest rozcieńczana gazem bezwonnym i prezentowana probantom pełniącym funkcję detektora. Metoda techniki hybrydowej GC/MS-O pozwala rozwiązywać problem w analizie sensorycznej, którym jest efekt synergii zapachu mieszaniny, jaką jest analizowana próbka powietrza. Na końcu kolumny chromatograficznej znajduje się rozdzielacz Y, na którym próbka wonnego gazu rozdzielana jest na dwa strumienie, z których jeden po zmieszaniu z wilgotnym powietrzem poprzez termostatowany przewód trafia na port do oceny zapachu, a drugi strumień trafia na detektor MS. W efekcie tego, w tym samym czasie, istnieje możliwość identyfikacji związku chemicznego na chromatografii oraz jego korelacji z bodźcem zapachowym, który jest obrazowany za pomocą aromagramu. Intensywność sygnałów aromagraficznych zależy od sposobu

rejestracji i może być różny w zależności od zastosowanego systemu (przesuwanie pokrętła, ocena intensywności za pomocą nagrań głosowych czy naciskanie przycisków na sterownikach). W praktyce laboratoryjnej jest to jednak złożone zagadnienie, a wyczuwalne węchem odoranty wyprzedzają w czasie piki oznaczenia chromatograficznego, powodując przesunięcie [9].

Dla każdego ze zidentyfikowanych związków opuszczających kolumnę istnieje możliwość jakościowej i ilościowej oceny zapachu. Ocena ilościowa jest jednak względna – można przypisać jej rangę (wagę) na założonej skali intensywności. W ocenie ilościowej samo występowanie zapachu świadczy o tym, że występuje on powyżej progu intensywności sensorycznej dla danego związku. Progi wyczuwalności sensorycznej są tabelaryzowane i należy posługiwać się nimi przy ocenie ilościowej odorantów. Informacją, którą możemy otrzymać z analizy olfaktometrycznej, jest również czas trwania aktywności sensorycznej bodźców zapachowych.

Badania przedstawione w niniejszej pracy przeprowadzono przy użyciu chromatografu gazowego GCMS-QP2010 (Shimadzu, Tokio, Japonia) wyposażonego w desorpcję termiczną TD20 (Shimadzu, Tokio, Japonia) i podłączonego do portu olfaktometrycznego umożliwiającego detekcję zapachu (Phaser, GL Sciences, Holandia). Port olfaktometryczny składa się ze szklanego stożka przedmuchiwanego powietrzem, które jest uprzednio nawilżane wodą (ochrona śluzówki nosa). Do obliczania przepływu strumienia oraz ustalenia stosunku podziału gazu pomiędzy portem olfaktometrycznym a detektorem posłużył moduł kontroli pneumatyki. Analizy przeprowadzono na kapilarnej kolumnie chromatograficznej Rxi-5Sil MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm). Pomiar przeprowadzono na splicie 1:10 oraz w module splitless. Za kolumną znajduje się dzielnik, który z kolei pozwala na podział strumienia pomiędzy detektorem MS a portem olfaktometrycznym w stosunku 1:0,13.

3.1. Próbkę powietrza pobrane podczas remontu

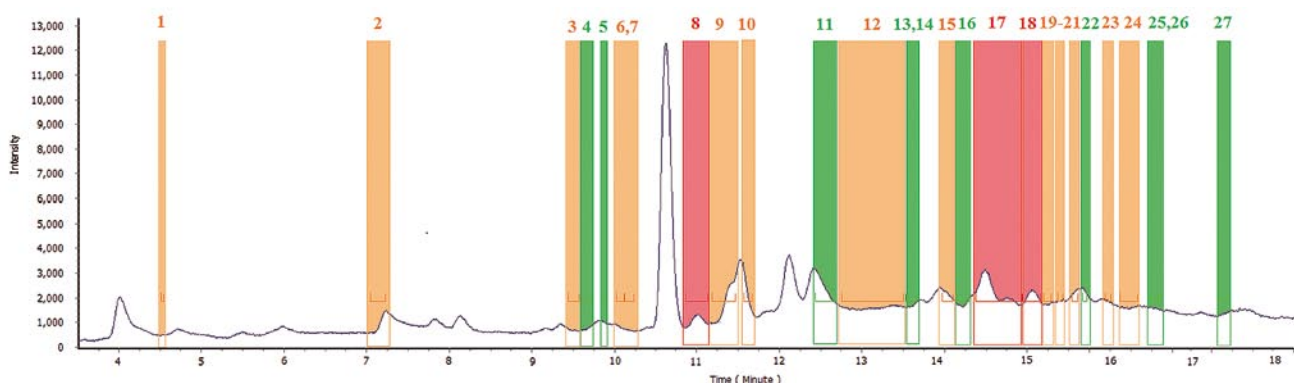
Próbki powietrza wewnętrznego zostały pobrane w reprezentatywnych lokalizacjach, około 1,5 m nad podłogą, z dala od okien, drzwi i bezpośredniego światła słonecznego.

Próbki zostały pobrane zgodnie z ISO 16000-6:2011 [10] oraz EN 16516:2017 [11] metodą dynamicznego poboru na rurki wypełnione adsorbentem Tenax TA®. Szybkość poboru wynosiła 15 L/h przez 30 min. Pobory próbek prowadzono w pomieszczeniach wentylowanych naturalnie. Pobrano kilkanaście próbek jednocześnie, za pomocą elektronicznych regulatorów masowego przepływu produkcji Aparatury Pomiarowej Ochrona Środowiska (lokalny producent). Regulatory przepływu masowego są okresowo kalibrowane przez akredytowane laboratoria wzorcujące. Czas przepływu mierzono za pomocą elektronicznego licznika czasu. Zachowane związki chemiczne na sorbencie Tenax TA® poddano desorbpcji w desorberze termicznym.

W pomiarze olfaktometrycznym uczestniczyło trzech panelistów. W powietrzu remontowanego pomieszczenia, na etapie demontażu klepek podłogowych, obecny był lekko chemiczny zapach. Zapach ten pochodził od naruszenia warstw podłogowych podczas ich demontażu, czego konsekwencją było zwiększone stężenie związków zapachowych w powietrzu. Zapach ten był wyczuwalny przez użytkowników tego pomieszczenia również przed remontem, jednak w mniejszej intensywności. Widmo chromatograficzne z sygnałem uzyskany z pomiaru olfaktometrycznego dla reprezentatywnej próbki powietrza pobranego w remontowanym pomieszczeniu przedstawiono na rysunku 1.

Dla porównania na rysunku 2 znajduje się widmo chromatograficzne z sygnałem uzyskany z pomiaru olfaktometrycznego dla reprezentatywnej próbki powietrza pobranego w pomieszczeniu biurowym.

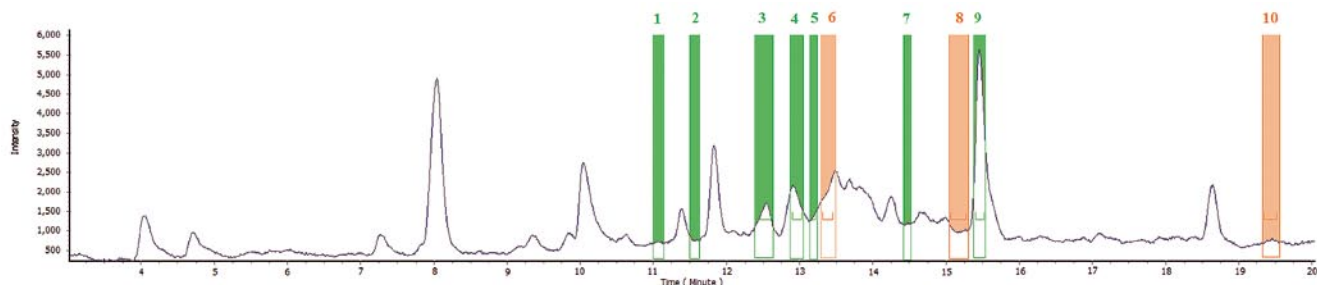
Z powyższego porównania wynika, że próbki powietrza pobrane w remontowanym pomieszczeniu zawierają dużo więcej związków zapachowych. W tych próbkach znajduje się dużo więcej sygnałów o średniej i silnej intensywności w porównaniu do standardowego pomieszczenia biurowego. Poza tym, związki te zidentyfikowane w większych ilościach, o czym świadczy chociażby skala intensywności. Identyfikacja jakościowa i ilościowa nie jest przedstawiona w tej pracy dla jej czytelności – wyniki jakościowe są tematem innych prac naukowych.



Rys. 1. Widmo chromatograficzne z sygnałem uzyskany z pomiaru olfaktometrycznego dla reprezentatywnej próbki powietrza pobranego w remontowanym pomieszczeniu

Tabela 1. Zapachy zidentyfikowane podczas pomiaru GCMS/O reprezentatywnej próbki powietrza pobranego w remontowanym pomieszczeniu

Nr sygnału zapachowego	Początek sygnału [min]	Koniec sygnału [min]	Intensywność	Opis zapachu
1	4.514	4.541	średni	niezidentyfikowany
2	7.047	7.227	średni	chemiczny
3	9.434	9.567	średni	masło
4	9.601	9.721	słaby	drewno stare
5	9.851	9.894	słaby	Jw.
6	10.017	10.114	średni	masło
7	10.121	10.231	średni	las, igły
8	10.864	11.141	silny	las, żywica, igły
9	11.191	11.470	średni	cuchnący
10	11.564	11.674	średni	jw.
11	12.434	12.684	słaby	chemiczny
12	12.750	13.500	średni	jw., ostry, cytrusy
13	13.517	13.524	słaby	niezidentyfikowany
14	13.564	13.670	słaby	chemiczny
15	13.970	14.097	średni	niezidentyfikowany
16	14.154	14.294	słaby	apteczny
17	14.370	14.934	silny	plastik, nowość
18	14.944	15.160	silny	apтека, lek, chemiczny
19	15.200	15.290	średni	jw.
20	15.364	15.427	średni	jw.
21	15.540	15.610	średni	jw.
22	15.674	15.720	słaby	jw.
23	15.940	16.010	średni	niezidentyfikowany
24	16.120	16.334	średni	chemiczny, stara podłoga
25	16.480	16.577	słaby	niezidentyfikowany
26	16.587	16.620	słaby	niezidentyfikowany
27	17.317	17.427	słaby	niezidentyfikowany



Rys. 2. Widmo chromatograficzne z sygnałem uzyskany z pomiaru olfaktometrycznego dla reprezentatywnej próbki powietrza pobrane w nieremontowanym pomieszczeniu biurowym

3.2. Próbkę izolowanych klepek podłogowych

Z remontowanego pomieszczenia, do dalszych badań, pobrano kilka klepek podłogowych pokrytych wyrobami bitumicznymi (rys. 3a). Każdą próbkę zapakowano osobno w szczelnie zamknięty worek z zapięciem strunowym (rys. 3b). Po kilku dniach pobrano po 0,5 l powietrza z każdego worka z klepką (orientacyjna ilość powietrza, jaka mieściła się w worku). Pomiary chromatograficzne przeprowadzono na splicie 1:10. Przy takich warunkach nie zostały zidentyfikowane żadne wyraźne sygnały zapachowe. Pobrano zatem kolejne próbki powietrza i wykonano pomiary bez podziału strumienia (splitless). Dodatkowo próbki zostały zatężone poprzez zaciągnięcie powietrza z trzech worków z klepkami (czyli w sumie ok. 1,5 l powietrza). Dopiero tak przygotowana próbka umożliwiła identyfikację wyraźnych sygnałów zapachowych, jednak ich ilość nie była duża – mieściła

się w granicy 5–10 sygnałów zapachowych, z przewagą sygnałów słabo albo średnio intensywnych.

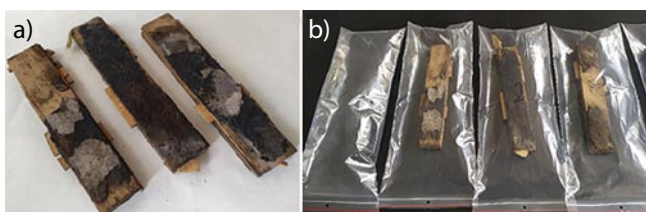
3.3. Fragmenty materiałów (wióry) umieszczonych w rurkach

Z desek podłogowych pokrytych warstwą wyrobów bitumicznych zestrugano bardzo małe fragmenty i umieszczono w pustych rurkach do termodesorpcji (rys. 4). Masa próbek wynosiła ok. 0,3 g. Wyniki analizy olfaktometrycznej przedstawiono na rysunku 5.

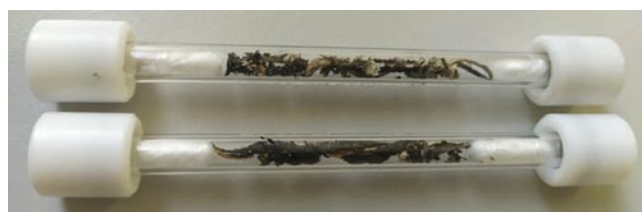
Powyższe wyniki wskazują, że pomiary skrawków drewna zawierają dużą ilość (przykładowe widmo zawiera 30 sygnałów) i duże zróżnicowanie sygnałów zapachowych. Należy jednak mieć na uwadze, że próbki skrawków drewna podane są procesowi termodesorpcji w wyższej temperaturze niż ta panująca w pomieszczeniach biurowych, stąd wyniki

Tabela 2. Zapachy zidentyfikowane podczas pomiaru GCMS/O reprezentatywnej próbki powietrza pobranego w nieremontowanym pomieszczeniu

Nr sygnału zapachowego	Początek sygnału [min]	Koniec sygnału [min]	Intensywność	Opis zapachu
1	11.024	11.117	slaby	chemiczny
2	11.514	11.584	slaby	cytrusy, przyjemny
3	12.411	12.611	slaby	duszący, chemiczny
4	12.897	13.024	slaby	jw.
5	13.154	13.214	slaby	naftalen
6	13.304	13.444	średni	nowość, tworzywo sztuczne
7	14.444	14.507	slaby	plastelina
8	15.060	15.267	średni	duszący, chemiczny
9	15.404	15.517	slaby	plastik, nowość
10	19.350	19.520	średni	cynamon, duszący, przyprawa



Rys. 3. Klejki drewniane pokryte wyrobem bitumicznym (a), każda osobno zamknięta w szczelnym worku z zapięciem strunowym (b)



Rys. 4. Skrawki drewna z bitumami przygotowane do badań termodesorpcji

mają charakter uzupełniający w stosunku do wyników uzyskanych z badań próbek powietrza.

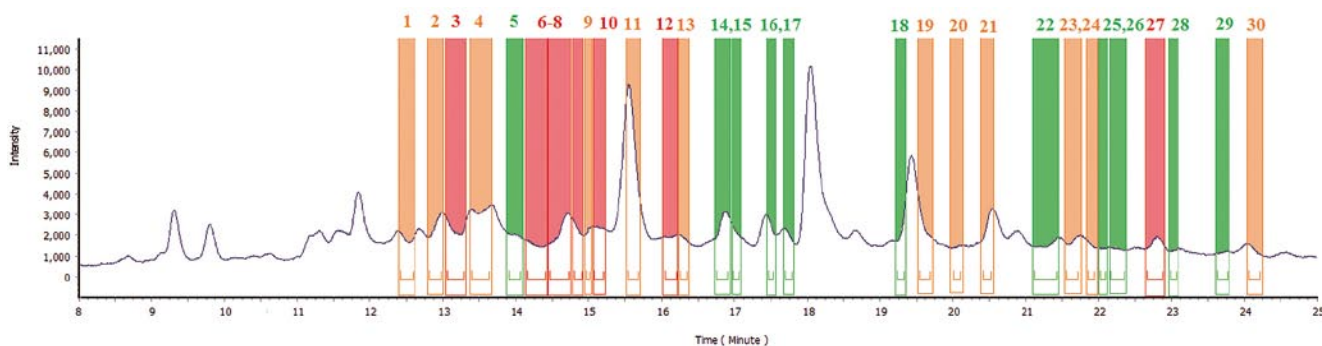
Na podstawie tych pomiarów wyciągnięto wniosek, że kluczowym elementem eksperymentu jest technika poboru i przygotowania próbek do badań, która musi być wysoce powtarzalna. Z serii wykonanych badań wyciągnięto również inne wnioski, które będą pomocne na dalszych etapach pracy, np. informacja, że intensywność sygnału chromatograficznego (stężenia analitu) nie jest wprost proporcjonalna do intensywności/odczuwalności zapachu.

Serie eksperymentów pozwoliły dojść do wniosku, że w celu skorelowania zapachu wychodzącego z portu olfaktometrycznego z sygnałem chromatograficznym należy wykonać analizy dwóch równolegle pobranych próbek przy dwóch różnych położeniach wysokotemperaturowego zaworu dwupozycyjnego czterodrożnego. Wynika to z faktu, że analizie sensorycznej podlega de facto 1/10 strumienia analizowanego gazu (tyle wpada na kolumnę). Z tej części strumień

rozdziela się za kolumną w stosunku 1 (OLF): 0.13 (MS) – pozycja B. Przy takich – optymalnych ustawieniach aparatu widmo chromatograficzne nie przedstawia wielu informacji. W takich sytuacjach dostajemy np. wyraźny zapach i brak informacji na widmie chromatograficznym. Aby móc skorelować ten wyraźny zapach z eluującym związkiem, należy wykonać dodatkową analizę równolegle pobranej próbki przy drugiej pozycji zaworu (pozycja A). Tak otrzymane widmo nakładamy na dane z portu, otrzymując kompletną informację [12–14].

4. Podsumowanie

Doświadczenia wykonane do tej pory dowodzą wysokiej czułości aparatury. Zdarzają się również sytuacje, w których ludzki nos jest bardziej czuły niż detekcja chromatograficzna, w związku z czym bodźca zapachowego nie można przypisać żadnemu eluującemu związkowi.



Rys. 5. Widmo chromatograficzne z sygnałem uzyskany z pomiaru olfaktometrycznego dla reprezentatywnej próbki skrawków drewna z bitumami pochodzącymi z remontowanego pomieszczenia biurowego

Tabela 3. Zapachy zidentyfikowane podczas pomiaru GCMS/O reprezentatywnej próbki skrawków drewna z bitumami pochodzącymi z remontowanego pomieszczenia biurowego

Nr sygnału zapachowego	Początek sygnału [min]	Koniec sygnału [min]	Intensywność	Opis zapachu
1	12.421	12.587	średni	chemiczny, lekarstwa
2	12.817	12.981	średni	nieprzyjemny
3	13.064	13.281	silny	nieprzyjemny
4	13.397	13.630	silny	nieprzyjemny
5	13.904	14.067	słaby	niezidentyfikowany
6	14.164	14.407	silny	chemiczny
7	14.464	14.740	silny	bardzo nieprzyjemny
8	14.810	14.917	silny	bardzo nieprzyjemny
9	14.967	15.017	średni	przyjemny, słodki
10	15.080	15.207	silny	naftalina
11	15.550	15.684	średni	niezidentyfikowany
12	16.054	16.207	silny	drewno
13	16.257	16.350	średni	drewniany
14	16.757	16.917	słaby	roslinny, zielarski
15	16.990	17.064	słaby	bardzo nieprzyjemny
16	17.464	17.540	słaby	niezidentyfikowany
17	17.697	17.797	słaby	nieprzyjemny
18	19.237	19.330	słaby	niezidentyfikowany
19	19.537	19.694	średni	drewno
20	20.004	20.104	średni	niezidentyfikowany
21	20.420	20.527	średni	niezidentyfikowany
22	21.120	21.427	słaby	neutralny
23	21.560	21.724	średni	neutralny
24	21.857	21.940	średni	spaleniźna
25	22.027	22.097	słaby	spaleniźna
26	22.167	22.347	słaby	niezidentyfikowany
27	22.674	22.884	silny	ognisko
28	22.980	23.067	słaby	ognisko
29	23.627	23.764	słaby	ognisko
30	24.064	24.214	średni	palone drewno

Z punktu widzenia jakościowej oceny zapachu ważna jest jakość rozdzielania chromatograficznego analitów, a więc warunki analizy GC/MS. W opisywanej metodzie właściwym detektorem jest człowiek, stąd bardzo ważne jest zapewnienie stałości czynników mogących mieć wpływ na ocenę, tj. laboratorium wolne od zapachów, temperatura i ciśnienie, kolejność próbek poddawanych analizie, ich powtarzalność czy skala, która zostanie użyta do oceny intensywności zapachu.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Technical Committee: ISO/TC 146/SC 6, I. Air, International Standard International Standard, ISO 16000-28:2012 Indoor Air — Part 28 Determination of Odour Emission from Buildings. Production Using Test Chambers
- [2] Technical Committee: ISO/TC 146/SC 6, ISO 16000-9:2006 Indoor air — Part 9: Determination of the emission of volatile organic compounds from building products and furnishing — Emission test chamber method, 2006
- [3] Jiang C., Li D., Zhang P., Li J., Wang J., Yu J., Formaldehyde and volatile organic compound (VOC) emissions from particleboard: Identification of odorous compounds and effects of heat treatment, *Build. Environ.* 117/2017, str. 118–126
- [4] Grosch W., Evaluation of the key odorants of foods by dilution experiments, aroma models and omission, *Chem. Senses* 26/2001, str. 533–545
- [5] Rice S., Koziel J. A., The relationship between chemical concentration and odor activity value explains the inconsistency in making a comprehensive surrogate scent training tool representative of illicit drugs, *Forensic Sci. Int.* 257/2015, str. 257–270
- [6] Suchorab Z., Frąc M., Guz Ł., Oszust K., Łagód G., Gryta A., Bilińska-Wielgus N., Czerwiński J., A method for early detection and identification of fungal contamination of building materials using e-nose, *PLoS One* 14/2019, str. 1–17
- [7] Cai L., Rice S., Koziel J. A., Dharmadhikari M., Development of an automated method for selected aromas of red wines from cold-hardy grapes using solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry-olfactometry, *Separations* 4/2017
- [8] Kozicki M., Kostyrko K., Kierunki rozwoju pomiarów zapachu i zawartości związków MVOC we wnętrzach budynków, *Zeszyty Naukowe Wydziału Elektrotechniki i Automatyki Politechniki Gdańskiej*, 2018, str. 10–12
- [9] Wargoński P., Kostyrko K., Pomiary zapachów i odczuwalnej jakości powietrza w pomieszczeniach, *Instytut Techniki Budowlanej*, Warszawa, 2012
- [10] Technical Committee: ISO/TC 146/SC 6, 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
- [11] PKN/KT 308, PN-EN 16516+A1:2020-12 Construction products: Assessment of release of dangerous substances — Determination of emissions into indoor air, 2020
- [12] Kozicki M., Wiejak A., Piasecki M., Abram A., Identification of MVOCs produced by *Coniophora puteana* and *Poria placenta* growing on WPC boards by using subtraction mass spectra, *Int. J. Environ. Res. Public Health* 16/2019
- [13] Kozicki M., Niesłochowski A., Materials Contamination and Indoor Air Pollution Caused by Tar Products and Fungicidal Impregnations: Intervention Research in 2014–2019, *Sensors* 20/2020
- [14] Kozicki M., Guzik K., Comparison of VOC Emissions Produced by Different Types of Adhesives Based on Test Chambers, *Materials* (Basel)