

# ŹRÓDŁA NIEPRZYJEMNEGO ZAPACHU WEWNĄTRZ SAMOCHODU – STUDIUM PRZYPADKU

*W artykule opisano procedurę badawczą pozwalającą na wskazanie i/lub potwierdzenie źródła nieprzyjemnego zapachu wewnątrz kabiny nowego samochodu. Do oceny jakości powietrza wewnętrznego wykorzystano metody sensoryczne i analityczne. Wstępną analizę zapachu panującego w samochodzie przeprowadzono przed rozpoczęciem pobierania próbek powietrza. Powietrze pobrane do pozbawionych zapachu worków po przetransportowaniu do laboratorium zostało poddane ocenie sensorycznej przez pięć wykwalifikowanych osób. Skład jakościowy i ilościowy próbek powietrza określono metodą wysokosprawną chromatografię cieczową (HPLC), chromatografię gazową sprzężoną z desorpcją temperaturową i detektorami: spektrometrem mas oraz detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (TD-GC/MS-FID) oraz chromatografię gazową sprzężoną z detekcją olfaktometryczną (GC-O) i spektrometrem mas.*

## WSTĘP

Problem emisji substancji lotnych we wnętrzach samochodów zyskuje ostatnimi czasy coraz większe zainteresowanie zarówno strony producentów samochodów funkcjonujących na bardzo konkurencyjnym rynku. Zwiększenie komfortu i bezpieczeństwa użytkowników przez eliminowanie z kabiny samochodu związków wywołujących negatywne skutki zdrowotne, w tym reakcje alergiczne czy nieprzyjemne zapachy, ma zachęcić do wyboru danej marki. W ogólności chęć utrzymania odpowiedniej jakości powietrza prowadzi do konieczności stosowania materiałów o coraz lepszej jakości. W przypadku tworzyw sztucznych, które są głównymi materiałami wykorzystywanymi do wyposażenia wnętrza pojazdu producenci ustalają limity dotyczące sumarycznej emisji lotnych związków organicznych i/lub emisji poszczególnych związków jak np. formaldehyd, całkowicie eliminując inne jak chociażby benzen, limity emisji średniolotnych związków organicznych (*ang. Semi-Volatile Organic Compounds SVOC*) odpowiedzialnych za zjawisko mgławienia, czyli zmniejszania przejrzystości szyb (*ang. fogging*), czy w końcu standardy dotyczące zapachu emitowanego przez dany materiał lub część.

W przypadku nowych samochodów lotne związki organiczne (LZO) obecne w powietrzu wewnątrz kabiny pochodzą z materiałów wykorzystanych do wyposażenia wnętrza [1-3]. W trakcie eksploatacji skład ilościowy i jakościowy mieszaniny lotnych związków organicznych w kabinie samochodu ulega zmianie, a coraz większy udział mają zanieczyszczenia, które do wnętrza pojazdu przedostają się z zewnątrz, przede wszystkim związki będące składnikami spalin [4, 5]. Wcześniejsze prace wskazują, że możliwe jest uśrednienie składu powietrza w kabinach nowych samochodów, przy czym przybliżenie to jest tym dokładniejsze im mniejsze różnice występują w wyposażeniu wnętrza porównywanych pojazdów [2, 6]. Dokładna analiza składu powietrza jest czasochłonna, często więc kontrola jakości opiera się na analizie sensorycznej przeprowadzanej przez pracowników w aucie opuszczającym linię produkcyjną. Jednak w przypadku badania zapachu, jak i w przypadku każdego innego badania subiektywnego, często trudno jest uzyskać wystarczająco mocne przesłanki do podjęcia określonych kroków mających na celu wyeliminowanie źródła problemu. W tym przypadku

spostrzeżenia uzyskane w trakcie badań sensorycznych mogą zostać potwierdzone wynikami analiz instrumentalnych. W niniejszej pracy przedstawiono procedurę mogącą być z powodzeniem zastosowaną do wskazania elementów wyposażenia kabiny samochodu odpowiedzialnego za nieprzyjemny zapach. Porównanie wyników badań sensorycznych z wynikami analiz chromatograficznych pozwalającymi nas zebranie informacji o ilości i rodzaju związków obecnych w powietrzu, pozwala na postawienie hipotezy, którą następnie można potwierdzić stosując łączoną technikę instrumentalną z sensoryczną – chromatografię gazową sprzężoną z detekcją mas i olfaktometrią.

## 1. PROCEDURA BADAWCZA

### 1.1. Badania sensoryczne

Jakość powietrza wewnątrz wytypowanego samochodu została oceniona na podstawie analizy sensorycznej przez dwie osoby doświadczone w zakresie badań zapachu. Badania oparto na niemieckiej sześciostopniowej skali zaproponowanej przez VDA [7], która definiuje zapach jako: 1 – niewyczuwalny; 2 – wyczuwalny, nie drażniący; 3 – wyraźnie wyczuwalny, nie drażniący; 4 – nieprzyjemny; 5 – silnie nieprzyjemny; 6 – nie do zniesienia; przy czym dopuszczalne są oceny połówkowe. Pomimo swej prostoty, ocena realizowana wg tej skali pozwala na opis zarówno intensywności jak i rodzaju zapachu. Za nieprzyjemny zapach uznawano każdy zapach, który nie pasuje do wnętrza nowego samochodu. Przykładowo nawet intensywny zapach tworzyw sztucznych oceniany jest jako 3,0, z kolei zapach grzybów czy czosnku w zależności od intensywności będzie skutkował oceną nie mniejszą niż 4,0.

Badaniom sensorycznym poddano również próbki powietrza pobrane z wnętrza kabiny do worków Nalophane® za pomocą Standard Sampling Device (Olfasense, Niemcy), po przetransportowaniu do laboratorium. W tym przypadku próbki oceniane były przez pięcioosobowy wykwalifikowany panel osób oceniających. Analizę prowadzono na próbkach stężonych i rozcieńczonych powietrzem 1:1. Worki z powietrzem umieszczano w aparacie PureSniff II (Olfasense, Niemcy) zapewniającym uwalnianie próbki powietrza w powtarzalny sposób, i porównanie go z próbką odniesienia - powietrzem.

## 1.2. Pobieranie próbek

Badaniom instrumentalnym poddano próbki powietrza pobrane z wnętrza samochodu na złoża sorbentów za pomocą aspiratorów PCMTX-8 (SKC, Wlk. Brytania) kalibrowanych kalibratorem DRY-CAL (BIOS, USA). Substancje lotne obecne w powietrzu adsorbowano na złożach sorbentów Tenax TA umieszczonych w stalowych rurkach (Markes, Wlk. Brytania) oraz na złoża silikażelu pokrytego 2,4-dinitrofenylohydrazyną (2,4-DNPH) (Sigma-Aldrich, Polska). Próbki powietrza zebrane na złożach polimerowego sorbentu Tenax TA przeznaczone były do badań jakościowych i ilościowych lotnych związków organicznych – w tym przypadku pobrano próbki 4000 mL z przepływem powietrza ustalonym na 200 mL/min. Do analizy obecności związków karbonylowych wykorzystano próbki pobrane na silikażel pokryty 2,4-DNPH. W przypadku próbek związków karbonylowych pobierano 15 000 mL powietrza z przepływem 750 mL/min.

Kondycjonowanie wytypowanego elementu podejrzanego o wywołanie nieprzyjemnego zapachu prowadzono w mikrokomorach o pojemności ok. 50 mL (Markes, Wlk. Brytania). W każdej komorze umieszczono ok. 0,6 g próbki i poddawano wygrzewaniu w temperaturze 60 °C przez 75 min z ciągłym przepływem helu (He 6.0, Linde, Polska) 20 mL/min. Strumień helu z wyemitowanymi z badanego materiału substancjami lotnymi przepływał przez rurki stalowe wypełnione sorbentem Tenax TA.

Zarówno w przypadku powietrza z wnętrza samochodu jak i substancji emitowanych z materiału pobrano na Tenax TA również próbki przeznaczone do późniejszej analizy chromatograficznej sprzężonej z olfaktometrią (GC-O).

## 1.3. Analizy instrumentalne

Próbki powietrza pobrane na Tenax TA poddawane były desorpcji temperaturowej w układach Unity 2 (Markes, Wlk. Brytania) w temperaturze 280 °C przez 15 minut. Rozdział chromatograficzny prowadzony był na kolumnach DB-5MS Ultra Inert (60m x 1 µm x 0,32 mm) (Agilent, USA). W przypadku badań jakościowych i ilościowych analiza prowadzona była jednocześnie na detektorze płomieniowo-jonizacyjnym (7890A, Agilent, USA) i spektrometrze mas (MSD 5975C, Agilent, USA). W przypadku metody chromatograficznej sprzężonej z olfaktometrią strumień gazów opuszczających kolumnę chromatograficzną był rozdzielany i trafiał jednocześnie na detektor mas MSD 5977A (Agilent, USA) i port olfaktometryczny (ODP 3, Gerstel, Niemcy). Szczegółowe parametry analizy przedstawiono w Tabelicy 1. Identyfikację związków prowadzono

w oparciu o bibliotekę NIST14 i własną bazę związków. Analizę ilościową oparto na krzywej wzorcowej uzyskanej dla toluenu.

Związki karbonylowe ekstrahowano w formie ich pochodnych 2,4-DNPH z sorbentów używając 5 mL acetonitrylu (Sigma-Aldrich, Polska) i poddawano analizie metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC) (Agilent 1260 Infinity, USA). Związki rozdzielane były na kolumnie ZORBAX Stablebond C18 a ich analiza ilościowa oparta była krzywych kalibracyjnych przygotowanych dla każdego z analizowanych związków karbonylowych.

## 2. DYSKUSJA WYNIKÓW

### 2.1. Wrażenia zapachowe

Na wyposażenie kabiny samochodu składa się bardzo duża ilość elementów wykonanych głównie z różnych tworzyw sztucznych. Każdy z elementów wyposażenia emitując lotne związki organiczne jest również potencjalnym źródłem powstawania zapachu. Pomimo, że zapach panujący we wnętrzu nowego samochodu jest wynikiem obecności wielu związków zapachowych, możliwe jest

wskazanie różnic wynikających z zastosowania różniących się materiałów wykończeniowych. Być może najbardziej jednoznacznym przykładem może posłużyć porównanie zapachu panującego w kabinie z tapicerką skórzaną i tkaninową. W praktyce okazuje się jednak, że uwzględniając tapicerkę, różnice w zapachu wnętrza kabiny mogą wynikać nie tylko ze zmiany rodzaju materiału obiciowego, co nawet jego kolorystyki [2].

Tab. 1. Parametry analiz chromatograficznych

| TD-GC/MS-FID                 |  |
|------------------------------|--|
| Desorber temperaturowy       | Grzanie rurki: 280 °C / 15 min. z przepływem 40 mL/min.<br>Przepłukiwanie wstępne: 1 min.<br>Zimna pułapka: -30 °C do 300 °C z szybkością ok. 60 °C/s<br>Ciśnienie na kolumnie: 23 psi<br>Współczynnik podziału (split): 5:1               |
| Chromatograf gazowy (GC/FID) | Kolumna kapilarna DB-5MS UI(60 m x 1 µm x 0,32 mm)<br>Gaz nośny: hel 6.0<br>Program temperaturowy: od 40 °C (2 min.) 3 °C/min do 92 °C, 5 °C/min. do 160 °C, 10 °C/min. do 290 °C (12 min.)  |
| Spektrometr mas (MS)         | Linia transferowa do MS: 300 °C<br>Źródło jonów: EI<br>Temperatura źródła jonów: 230 °C<br>Tryb skanowania: SCAN<br>m/z: 35-260 amu<br>biblioteka NIST14   |
| TD-GC/MS-O                   |  |
| Desorber temperaturowy       | Grzanie rurki: 280 °C / 15 min z przepływem 40 mL/min.<br>Przepłukiwanie wstępne: 1 min.<br>Zimna pułapka: -30 °C do 320 °C z szybkością ok. 60 °C/s<br>Ciśnienie na kolumnie: 16,5 psi<br>Współczynnik podziału: bez podziału (splittles) |
| Chromatograf gazowy (GC-O)   | Kolumna kapilarna HP-5ms UI (30 m x 250 µm x 0,25 mm)<br>Gaz nośny: hel 6.0<br>Program temperaturowy: od 40 °C (1 min.) 10 °C/min. do 220 °C, 20 °C/min. do 290 (7 min.)   |
| Spektrometr mas (MS)         | Linia transferowa do MS: 300 °C<br>Źródło jonów: EI<br>Temperatura źródła jonów: 230 °C<br>Tryb skanowania: SCAN<br>m/z: 35-260 amu<br>biblioteka NIST14   |

Analizie sensorycznej poddano powietrze z wnętrza kabiny samochodu niekondycjonowanego, zaparkowanego na placu parkingowym oraz próbek powietrza po przetransportowaniu do laboratorium. Wyniki przedstawiono w Tabelicy 2. W przypadku oceny jakości powietrza bezpośrednio w kabinie samochodu stwierdzono obecność kwaśnego zapachu z wyraźną nutą octu. Zapach był intensywny i powodował łzawienie oczu, ból głowy oraz podrażnienie nosa i gardła. Osoby badające jakość powietrza we wnętrzu samochodu odniosły również wrażenie, że intensywność zapachu rośnie wraz ze zmniejszaniem odległości od podłogi pojazdu. Próbki powietrza pobrane do worków i przetransportowane do laboratorium badane były przez większy, pięcioosobowy panel osób oceniających. W tym przypadku również stwierdzono obecność takich składowych zapachu jak: kwaśny, octu, gryzący, drażniący czy tektury. Warto jednak podkreślić, że wartość średniej oceny zapachu jest w tym przypadku istotnie niższa od tej wskazanej podczas badania bezpośredniego, pomimo wysokiej zabieźności opisu zapachu. Oznacza to, że w próbkach przetransportowanych do laboratorium intensywność nieprzyjemnych, drażniących i nietypowych dla wnętrza samochodu zapachów była mniejsza niż w przypadku badania bezpośredniego. Prawdopodobnie taki stan rzeczy wynika z dwóch czynników:

1. Warunki środowiskowe panujące wewnątrz samochodu różniły się istotnie od panujących w laboratorium.
2. Próbki powietrza pobrane do analizy sensorycznej pobrane zostały po trzykrotnym, w ciągu 45 minut, otwarciu drzwi samochodu co spowodowało zmniejszenie stężenia LZO w kabinie.

W pierwszym przypadku, niższa temperatura i większa wilgotność względna we wnętrzu samochodu, należałoby spodziewać się większego wpływu na wrażenia zapachowe stosunkowo lekkich związków lotnych, w tym prawdopodobnie aldehydów, a wśród nich formaldehydu. Uwzględnienie nieuniknionego, częściowego przewietrzenia kabiny samochodu oraz uzyskane bardzo zbliżone wartości średnie oceny sensorycznej próbek badanych w laboratorium, zarówno rozcieńczonej 1:1 jak i nierozcieńczonej, mogą świadczyć o tym, że w celu pozbycia się nieprzyjemnego zapachu konieczne może być długotrwałe wietrzenie kabiny.

**Tab. 2. Wyniki analizy sensorycznej powietrza wewnątrz samochodu**

| Lokalizacja   | Warunki badania   | Ocena wg VDA 270 (wartość średnia) <sup>(1)</sup> | Opis zapachu   |
|---------------|---|---|--|
| W samochodzie | 15 °C, 72 %RH, 2 osoby, badanie bezpośrednie                          | 4,0   | kwaśny, octu, drażniący nos i gardło, stęchły, powodujący łzawienie oczu, powodujący zawroty głowy     |
| Laboratorium  | 23 °C, 47 %RH, 5 osób, badanie próbki nierozcieńczonej, PureSniff II  | 3,4   | Kwaśny, octu, stęchły, tkaniny, tektury, lekko drażniący i duszący, mdły, pyłu, drażniący nos i gardło |
| Laboratorium  | 23 °C, 47 %RH, 5 osób, badanie próbki rozcieńczonej 1:1, PuteSniff II | 3,3   | Kwaśny, octu, stęchły, gryzący, drażniący, tkaniny, mdły, metaliczny, ciężki, pyłu                     |

<sup>(1)</sup> - skala oceny: 1 – niewyczuwalny; 2 – wyczuwalny, ale nie drażniący; 3 – wyraźnie wyczuwalny, ale nie drażniący; 4 – drażniący; 5 – silnie drażniący; 6 – nie do zniesienia

Na podstawie wniosków płynących z badań sensorycznych przeprowadzonych na próbkach powietrza z wnętrza kabiny samochodu jako potencjalne źródło nieprzyjemnego zapachu wytypowano tekturę zabezpieczającą podłogę samochodu przed zabrudzeniem w trakcie wszystkich operacji związanych z transportem samochodu z linii produkcyjnej do odbiorcy końcowego.

## 2.2. Wyniki badań instrumentalnych

W pierwszej kolejności przeprowadzono analizę metodą chromatografii gazowej i cieczowej próbek powietrza pobranych wewnątrz samochodu na złoża sorbentów. W oparciu o wyniki analizy próbek pobranych na złoża Tenax TA (Rys. 1) we wnętrzu kabiny stwierdzono obecność ponad dwustu różnych związków lotnych o stężeniu całkowitym 2 580 µg/m<sup>3</sup>. W Tabelicy 3 podano związki odpowiedzialne za 1/3 całkowitego stężenia LZO w kabinie samochodu. Oprócz 1,3-dimetylobenzenu i butylocykloheksanu są nimi łańcuchowe węglowodory alifatyczne. W tej grupie związków nie stwierdzono obecności substancji o charakterystycznym zapachu kwaśnym, zapachu octu oraz wyraźnym działaniu drażniącym.

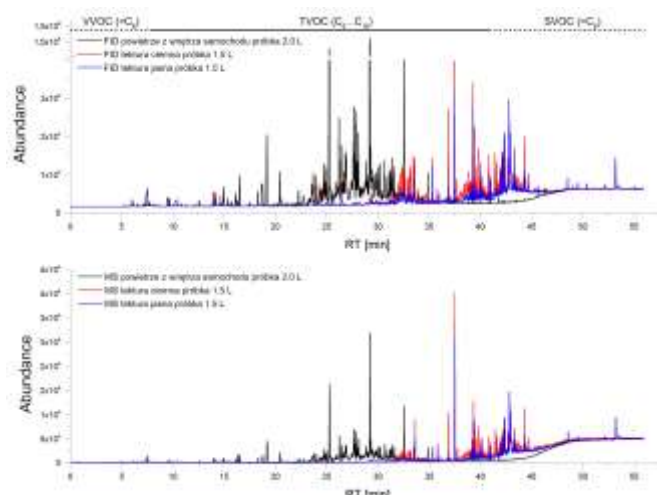
Analiza chromatograficzna próbek powietrza pobranych na złoża silikażelu z 2,4-DNPH wykazała obecność w kabinie czterech związków karbonylowych: acetonu (204 µg/m<sup>3</sup>), acetaldehydu (18 µg/m<sup>3</sup>), formaldehydu (13 µg/m<sup>3</sup>) oraz nonanal (6 µg/m<sup>3</sup>).

W celu analizy emisji lotnych związków organicznych z tektury zabezpieczającej, próbki materiału poddano kondycjonowaniu w 65 °C w inertnych komorach badawczych o objętości ok. 50 cm<sup>3</sup>. Emitowane substancje były adsorbowane na sorbentach analogicznych do używanych w przypadku pobierania próbek powietrza wewnątrz kabiny samochodu, tekturę podzielono na dwie próbki jasną i ciemną, zadrukowaną. W rezultacie możliwe było bezpośrednie porównywanie wyników uzyskiwanych dla próbek różnego pochodzenia. Z przedstawionego na Rys. 1 porównania wynika, że z tektury emitowane są głównie substancje stosunkowo ciężkie, w tym średniolotne substancje organiczne (*ang. Semi Volatile Organic Compounds, SVOC*). Oprócz nich zaobserwowano też obec-

ność stosunkowo dużej ilości kwasu octowego (sygnał w czasie retencji ok. RT = 7,35 min). Substancje dominujące wśród LZO emitowanych z tektury zabezpieczającej przedstawiono w Tabelicy 4. Analiza substancji emitowanych z próbek tektury wykonana metodą chromatografii cieczowej wskazała na obecność trzech związków karbonylowych zarówno w przypadku próbki jasnej jak i ciemnej: formaldehydu (odpowiednio 300 i 248 µg/m<sup>3</sup>), acetonu (57 i 147 µg/m<sup>3</sup>) oraz nonanal (39 i 25 µg/m<sup>3</sup>).

**Tab. 3. Lotne związki organiczne dominujące w kabinie samochodu**

| Czas retencji, min. | Związek            | Numer CAS  | Stężenie, µg/m <sup>3</sup> |
|---------------------|--------------------|------------|-----------------------------|
| 29,193              | Undekan            | 120-21-4   | 206,9                       |
| 25,260              | Dekan              | 124-18-5   | 155,4                       |
| 32,564              | Dodekan            | 112-40-3   | 79,8                        |
| 27,639              | 4-etylodekan       | 1636-44-8  | 77,6                        |
| 26,218              | 4-metylodekan      | 2847-72-5  | 56,6                        |
| 19,170              | 1,3-dimetylobenzen | 108-38-3   | 51,5                        |
| 27,853              | 2-metylodekan      | 6975-98-0  | 51,1                        |
| 28,110              | 3-metylodekan      | 13151-34-3 | 48,6                        |
| 31,394              | 2-metylundekan     | 7045-71-8  | 43,7                        |
| 29,817              | 2,6-dimetylodekan  | 13150-81-7 | 35,5                        |
| 30,177              | 3,7-dimetylodekan  | 17312-54-8 | 33,1                        |
| 26,818              | Butylocykloheksan  | 1678-93-9  | 32,8                        |



**Rys. 1. Porównanie chromatogramów TD-GC/MS-FID próbki powietrza z wnętrza samochodu z substancjami emitowanymi z tektury**

Analiza uzyskanych wyników zdaje się potwierdzać wcześniejsze spostrzeżenia oparte na badaniach sensorycznych. Jednym z głównych związków emitowanych z tektury jest kwas octowy o bardzo charakterystycznym zapachu, który był stwierdzony we wnętrzu kabiny samochodu. Ponadto stosunkowo duże ilości emitowanych związków karbonylowych mogą mieć istotny wpływ na podrażnienie nosa i gardła czy inne negatywne skutki zdrowotne wynikające z oddychania wewnątrz samochodu.

## 2.3. Weryfikacja wyników

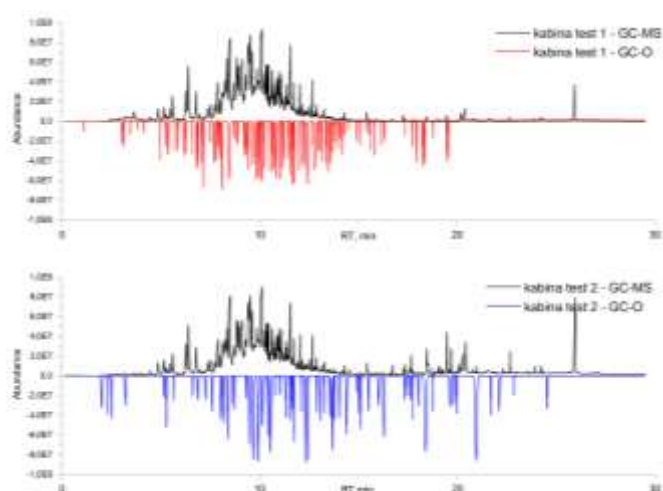
W celu weryfikacji wniosków płynących z analizy danych pochodzących z badań sensorycznych i instrumentalnych, podjęto próbę analizy sensorycznej składników zapachowych obecnych w powietrzu w kabinie samochodu jak i emitowanych z tektury. Próbki do analizy metodą chromatograficzną sprzężoną z olfaktometrią (GC-O) były przygotowane w identyczny sposób jak w przypadku wcześniejszych analiz instrumentalnych. W tym przypadku jednak konieczne było skrócenie programu temperaturowego tak, aby możliwe była zakończenie analizy w czasie nie dłuższym niż 30 min. Wcześniejsze doświadczenia wykazały, że osoby biorące udział w badaniu GC-O nie są w stanie efektywnie skupić uwagi

przez dłuższy czas. Badania realizowane były przez tych samych dwóch członków panelu badań sensorycznych, którzy brali udział w badaniu powietrza wewnątrz samochodu.

**Tab. 3.** Lotne związki organiczne dominujące wśród emitowanych z próbek tektury

| Czas retencji, min. | Związek   | Numer CAS  | Stężenie, $\mu\text{g}/\text{m}^3$ |
|---------------------|---|------------|------------------------------------|
| Tektura jasna       |   |            |                                    |
| 39,278              | Pentadekan  | 629-62-9   | 95,4                               |
| 7,504               | Kwas octowy   | 64-19-7    | 74,8                               |
| 35,331              | Tridekan  | 629-50-5   | 41,8                               |
| 10,351              | Kwas propionowy                                       | 79-09-4    | 28,8                               |
| 32,556              | Dodekan   | 112-40-3   | 24,2                               |
| 26,411              | 2-etylo-1-heksanol                                    | 104-76-7   | 21,8                               |
| 36,875              | Propofol  | 2078-54-8  | 21,3                               |
| 40,944              | Ftalan dietylu  | 84-66-2    | 20,3                               |
| 40,783              | Heksadekan  | 544-76-3   | 19,9                               |
| 39,594              | 2,4-di-tert-butylofenol                               | 96-76-4    | 17,9                               |
| Tektura ciemna      |   |            |                                    |
| 44,299              | Ester 2-etylocykloheksyloizobutyloowy kwasu ftalowego | NIST14     | 138,1                              |
| 39,286              | Pentadekan  | 629-62-9   | 126,1                              |
| 32,586              | 2-izopropylfenol                                      | 88-69-7    | 110,9                              |
| 42,349              | 2-bromotetradekan                                     | 74036-95-6 | 99,6                               |
| 36,886              | Propofol  | 2078-54-8  | 92,3                               |
| 7,534               | Kwas octowy   | 64-19-7    | 89,7                               |
| 42,806              | 2,6-diizopropylonaftalen                              | 24157-81-1 | 86,4                               |
| 32,374              | 4-metylo-2-dodecen                                    | 56851-45-7 | 51,4                               |
| 35,343              | Tridekan  | 629-50-5   | 50,6                               |
| 39,767              | 2,4,6-triizopropylfenol                               | 2934-07-8  | 49,6                               |

W pierwszej kolejności analizie poddano próbki powietrza zebrane na sorbencie Tenax TA pochodzące z wnętrza samochodu. Na Rys. 2 porównano wyniki badania olfaktometrycznego z wynikami pochodzącymi z detektora masowego dla dwóch testów. Widoczne są zarówno różnice w liczbie zdarzeń zapachowych, jak i ich intensywności pomiędzy badaczami (linie czerwona i niebieska) przynajmniej częściowo wynikają one z różnic w samych pobranych próbkach, próbka test 2 była wzbogacona o stosunkowo ciężkie związki o czasach retencji w okolicach 20 minuty. Najistotniejsze informacje wynikające z przeprowadzonych badań GC-O próbek powietrza pochodzącego z kabiny samochodu to fakt stwierdzenia obecności zapachu zdefiniowanego przez badających jako: kwaśny, octowy, gorzki, mdły, dławiący, w okolicach czasu retencji związku zidentyfikowanego jako kwas octowy (RT ok. 3,3 min.). Wśród innych zapachów o dużej intensywności można wskazać m.in. zapach opisany jako grzybów, ftalanów, rozpuszczalników, zaobserwowany przy czasie retencji odpowiadającym 1-etylo-2,3-dimetylocykloheksanowi (RT = 8,10 min.). Zapach opisany jako zapach potu, geranium, dławiący, gorzki, ostry, rozpuszczalników i chlorowy odpowiadający cykloheksanometanolowi i dekanowi. Zapach fekalii, drażniący nos i gardło grzybów, spalony odpowiadający związkowi: 3-metylodekani, butylocykloheksanowi i pochodnej indenu (RT ok. 9,59 min.). Oprócz nieprzyjemnych zapachów w powietrzu wewnętrznym zaobserwowano również szereg przyjemnych zdarzeń zapachowych jak np. zapach migdałów, perfum, słodki, przyjemny, kwiatowy, który przypisano 2-metylodekaniowi i kwasowi cykloheksanobutanowemu (RT ok. 12,41 min.).

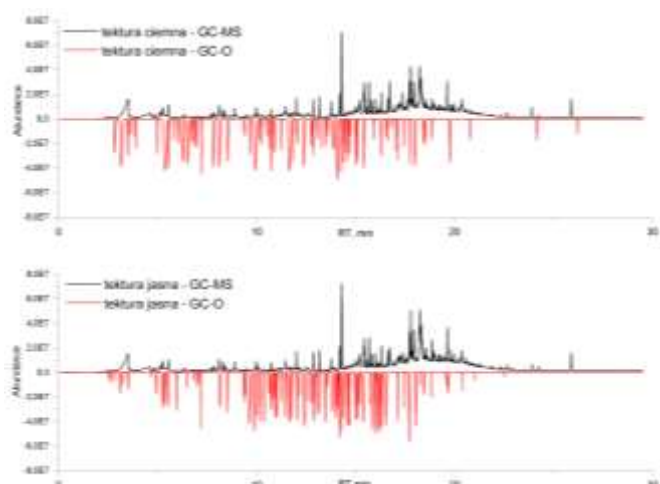


**Rys. 2.** Porównanie chromatogramów GC-O próbki powietrza z wnętrza samochodu uzyskanych przez dwoje oceniających

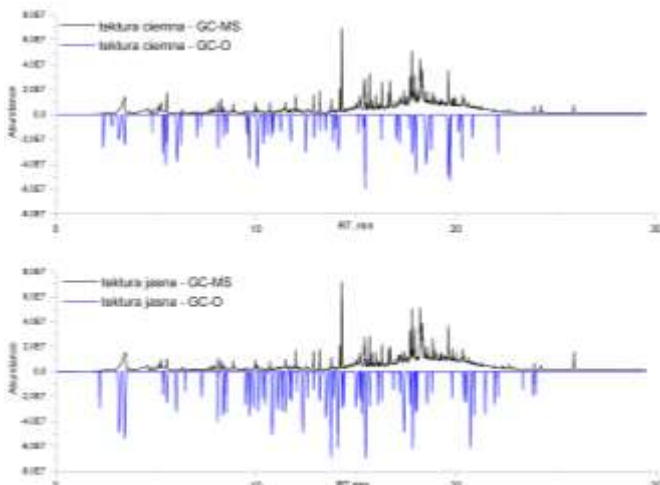
W następnej kolejności badaniom GC-O poddano próbki powietrza pozyskane w trakcie badań emisji substancji lotnych z próbki jasnej i zadrukowanej tektury. Analogicznie do poprzedniego przypadku ponownie zapachy oceniały te same dwie osoby a rozdział chromatograficzny prowadzony był w identyczny sposób jak w przypadku powietrza z kabiny. Badania te wykazały istotne różnice zarówno w intensywności zdarzeń zapachowych jak i ich ilości pomiędzy próbkami pochodzącymi z badań tektury jasnej oraz zadrukowanej (Rys. 3 i 4). Wyraźne są również różnice w stwierdzeniu zdarzeń zapachowych pomiędzy osobami oceniającymi. Pierwsza osoba w przypadku analizy próbki powietrza z LZO wyemitowanymi z jasnej tektury wskazała 76 zdarzeń zapachowych natomiast druga jedynie 61. Podobnie w przypadku badań powietrza z LZO wyemitowanymi z tektury zadrukowanej pierwsza osoba wskazała 68 zdarzeń, druga tylko 48. Pomimo tych różnic bardzo istotne dla rozważanego problemu było stwierdzenie obecności nieprzyjemnych zapachów wynikających z obecności lekkich substancji o czasach retencji pomiędzy 2,77 a 5 minutą. Wśród zdarzeń ponownie pojawił się wyraźny zapach octu, kwaśny drażniący nos (RT ok. 3,3 min.) wynikający z obecności kwasu octowego. W przypadku badań olfaktometrycznych LZO wyemitowanych z próbek tektury należy stwierdzić, że istotnie przeważały zdarzenia zapachowe o wyraźnie negatywnych skojarzeniach. Wśród nich można wymienić m.in. alkohol furfurylowy (RT=6,10 min) o zapachu stęchłym, mdłym, słodkim, odpychającym czy 2-butyloktanol (RT=11,24 min.) o mdłym, ciężkim, słodkim zapachu środków odkażających. Część zdarzeń zapachowych odpowiada estrom o różnej budowie, natomiast duża część zdarzeń wynika z obecności śladowych ilości związków, co uniemożliwia ich trafne zidentyfikowanie.

Bardzo interesujący jest fakt, że pomimo iż wśród substancji emitowanych z próbek tektury dominują związki stosunkowo ciężkie, zdarzenia zapachowe zostały odnotowane w takim samym stopniu dla substancji lżejszych. Potwierdza to już wcześniej wskazywany fakt, że zapach panujący w samochodzie jest często wynikiem obecności substancji o stosunkowo niewielkim stężeniu, a nie związków dominujących pod względem ilościowym [8]. Rezultatem takiego stanu rzeczy jest kolejne utrudnienie w ustalaniu konkretnych elementów lub materiałów odpowiedzialnych za nieprzyjemny zapach w samochodzie, gdyż zastosowanie procedury opartej jedynie na analizie instrumentalnej np. TD-GC/MS-FID nie gwarantuje trafnego wytypowania. Szczególnie trudne będą więc sytuacje gdy nieprzyjemny zapach nie jest łatwo definiowalny, tak jak miało

to miejsce w tym przypadku, gdy wewnątrz kabiny stwierdzono zapach kwaśny i octu.



**Rys. 3.** Porównanie chromatogramów GC-O próbki powietrza pochodzącej z analizy emisji LZO z próbek tekstury – pierwszy oceniający



**Rys. 4.** Porównanie chromatogramów GC-O próbki powietrza pochodzącej z analizy emisji LZO z próbek tekstury – drugi oceniający

Należy również podkreślić fakt, że badania realizowane przez osoby oceniające metodą GC-O wymagają stosunkowo krótkiego czasu analizy. Zatem wybranie odpowiedniego programu rozdzielania chromatograficznego powinno być kompromisem pomiędzy rozdzielaniem jak największej liczby związków – długi czas analizy, a utrzymaniem najlepszej koncentracji osoby badającej – krótki czas analizy. W związku z tym często jednoznaczne zidentyfikowanie związku odpowiadającego za dane zdarzenie zapachowe nie jest możliwe ze względu na częstą koelucję związków. Jeżeli jednak głównym zadaniem jest wskazanie materiału odpowiedzialnego za zapach, a nie związku chemicznego, nie jest konieczne powtarzanie analiz i odpowiednia modyfikacja programu, która pozwoli na wydłużenie czasu w zakresie wymywania związku-zapachu będącego w kręgu zainteresowania.

## PODSUMOWANIE

Wyniki badań potwierdziły użyteczność zaproponowanej procedury wskazania i potwierdzenia źródła nieprzyjemnego zapachu we wnętrzu samochodu osobowego. Badania sensoryczne prze-

prowadzone we wnętrzu pojazdu zostały potwierdzone w warunkach laboratoryjnych na próbkach powietrza zarówno niepoddawanych rozcieńczeniu jak i rozcieńczonych. Różnice w ocenie zapachu, wynikające głównie z odmiennych warunków środowiskowych oraz częściowego przewietrzenia kabiny samochodu, dotyczyły intensywności i częściowo rodzaju zapachu, jednak dominujący, negatywny, zapach został rozpoznany i opisany w sposób identyczny w obu przypadkach. Kolejne etapy badania oparte na technikach instrumentalnych miały na celu potwierdzenie lub zaprzeczenie trafności wytypowania elementu wyposażenia kabiny, tekstury zabezpieczającej, jako odpowiedzialnego za obecność niepożądanego zapachu. Etap ten jest o tyle istotny, że pozwala na uzyskanie jednoznacznych i weryfikowalnych danych. Rezultatem takiego działania jest umożliwienie oparcia analizy i rozwiązania problemu na przesłankach obiektywnych tj. skład ilościowy i jakościowy, a nie subiektywnych, ocena zapachu. Zastosowane techniki instrumentalne pozwoliły na identyfikację w powietrzu związków o jednoznacznie rozpoznawalnym zapachu i o znanym powszechnie negatywnym oddziaływaniu na organizm ludzki – kwas octowy i aldehydy. Wytypowany element wyposażenia został następnie poddany badaniom symulacyjnym pozwalającym na uzyskanie informacji o emitowanych z niego substancjach lotnych. Po potwierdzeniu emitowania przez wytypowany element związków uznanych za odpowiedzialne za nieprzyjemny zapach przeprowadzono dodatkowe badania potwierdzające trafność wytypowanego elementu. Zastosowanie techniki chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas i olfaktometrią pozwoliło na potwierdzenie obecności związków odpowiedzialnych za nieprzyjemny zapach jak również potwierdzenie obecności analogicznych zdarzeń zapachowych w powietrzu z wnętrza kabiny jak i próbkach uzyskanych w wyniku badania emisji LZO z wytypowanego elementu. W rezultacie potwierdzono trafność wytypowania elementu, a jednocześnie uzyskano wystarczającą ilość informacji, pozwalającą na podjęcie dalszych kroków w celu wyeliminowania elementu z wyposażenia, bądź poprawy jego jakości w aspekcie emitowanych substancji lotnych.

Biorąc pod uwagę czasochłonność analiz niezbędnych do potwierdzenia wniosków płynących z analiz sensorycznej prowadzonej we wnętrzu samochodu proponowana procedura badawcza może być opisana następującymi etapami:

Etap 1 – analiza sensoryczna powietrza z wnętrza samochodu (wewnątrz kabiny i w warunkach laboratoryjnych),

Etap 2 – mieszana analiza instrumentalno-sensoryczna powietrza z wnętrza samochodu w celu zidentyfikowania związków lub grup związków odpowiedzialnych za nieprzyjemny zapach,

Etap 3 – mieszana analiza instrumentalno-sensoryczna substancji emitowanych przez wytypowany(-e) element(-y) wyposażenia i porównanie z wynikami Etapu 2

Etap 3a – ewentualne dalsze analizy instrumentalne oparte o normy wykonawcze w celu ewentualnego stwierdzenia zgodności badanych elementów z wymaganiami producenta

Etap 4 – analiza danych ze wskazaniem proponowanych dalszych kroków np. wyeliminowanie elementu, zmiana materiału itd.

Etap 5 – potwierdzenie trafności podjętych kroków przez ponowne wykonanie badań po wyeliminowaniu lub poprawie jakości wytypowanego(-ych) elementu(-ów)

Efektom zastosowania powyższej procedury jest stosunkowo szybkie potwierdzenie trafności wskazania elementu odpowiedzialnego za nieprzyjemny zapach poprzez porównanie wyników mieszanych analiz instrumentalno-sensorycznych dotyczących powietrza z wnętrza kabiny i substancji emitowanych z elementu. Ewentualne dalsze, wymagane badania będą więc prowadzone dla elementu, którego negatywny wpływ został potwierdzony.

## BIBLIOGRAFIA

1. Yoshida T., Matsunaga I., *A case study on identification of airborne organic compounds and time courses of their concentrations in the cabin of a new car for private use*, "Environmental International" 2006, nr 32, 58-79
2. Brodzik K., Faber J., Łomankiewicz D., Gołda-Kopek A., *In-vehicle VOCs composition of unconditioned, newly produced cars*, "Journal of Environmental Sciences – China" 2014, vol. 26, nr 5, 1052-1061.
3. Faber J., Brodzik K., Gołda-Kopek A., Łomankiewicz D., Nowak J., Świątek A., *Comparison of air pollution by VOCs inside the cabins of new vehicles*, "Environmental and Natural Resources Research" 2014, vol. 4, nr 3, 155-165.
4. Geiss O., Tirendi S., Barrero-Moreno J., Kotzias D., *Investigation of volatile organic compounds and phthalates present in the cabin air of used private cars*, "Environment International", 2009, vol. 35, 1188-1195.
5. Faber J., Brodzik K., Gołda-Kopek A., Łomankiewicz D., *Benzene, toluene and xylenes levels in new and used vehicles of the same model*, "Journal of Environmental Sciences – China" 2013, vol. 25, nr 11, 2324-2330.
6. Faber J., Brodzik K., *Źródła narażenia użytkowników pojazdów na lotne związki organiczne*, „Autobusy” 2016, nr. 6, 160-167.
7. *Determination of the odour characteristics of trim materials in motor vehicles – VDA 270*, Verband der Automobilindustrie e.V., 1992.
8. Faber J., Brodzik K., Łomankiewicz D., Gołda-Kopek A., Nowak J., Świątek A., *Wpływ obecności związków organicznych na zapach panujący wewnątrz kabiny samochodów osobowych*, „Logistyka” 2015, nr 3, 1254-1262

## Sources of unpleasant odour inside vehicle – a case study

*Paper discussed analytical procedure allowing indication and/or proving the source of unpleasant odour inside the cabin of new vehicle. Interior air quality was determined by sensory and instrumental methods. Preliminary in-vehicle odour analysis was performed before air samples collection. Air samples collected in inert bags after transportation to laboratory were object of sensory evaluation of five qualified testers. Quantitative and qualitative composition of air samples were determined by high performance liquid chromatography (HPLC), gas chromatography coupled with thermal desorption and with mass detection and flame ionization detection (TD-GC/MS-FID) and by gas chromatography coupled with olfactometric detection (GC-O) and mass detection.*

Autorzy:

dr inż. **Krzysztof Brodzik** – Instytut Badań i Rozwoju Motoryzacji BOSMAL Sp. z o.o., krzysztof.brodzik@bosmal.com.pl

dr inż. **Joanna Faber** – Instytut Badań i Rozwoju Motoryzacji BOSMAL Sp. z o.o.

dr **Anna Gołda-Kopek** – Instytut Badań i Rozwoju Motoryzacji BOSMAL Sp. z o.o.

mgr **Katarzyna Zarębska** – Instytut Badań i Rozwoju Motoryzacji BOSMAL Sp. z o.o.

mgr **Damian Łomankiewicz** – Instytut Badań i Rozwoju Motoryzacji BOSMAL Sp. z o.o.