

Piotr SOBCZYŃSKI, Izabela SÓWKA, Alicja NYCH*

EMISJA SIARKOWODORU JAKO WSKAŹNIK UCIAŹLIWOŚCI ZAPACHOWEJ OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW

Oczyszczalnie ścieków jako obiekty szczególnie uciążliwe zapachowo są często przyczyną skarg dotyczących negatywnego oddziaływania tych obiektów na jakość zapachową powietrza. Określenie oddziaływania zapachowego oczyszczalni ścieków (OŚ) można zrealizować między innymi przy użyciu narzędzi modelowych, które wymagają określenia wielkości emisji odorów lub poszczególnych odorantów z obiektu będącego przyczyną uciążliwości zapachowej. W pracy przedstawiono znaczenie emisji siarkowodoru jako dominującego związku zapachowego emitowanego z oczyszczalni ścieków, który z powodzeniem może służyć jako substancja wskaźnikowa w określaniu zasięgu oddziaływania zapachowego oczyszczalni. Zestawiono dane literaturowe wskazujące na dominujący wpływ siarkowodoru jako substancji odpowiedzialnej za uciążliwość zapachową wybranych obiektów oczyszczalni ścieków komunalnych. Opisano metody oznaczania stężeń siarkowodoru wraz z ich dokładnością.

1. WPROWADZENIE

Oczyszczalnie ścieków są obiektami, które w wielu lokalizacjach są wskazywane przez mieszkańców okolicznych terenów jako główna przyczyna uciążliwości zapachowej [7, 11, 15]. W związku z faktem, iż aglomeracje miejskie w ostatnich latach rozwijają się niezwykle dynamicznie, obszary, które w latach 90 XX wieku były stosunkowo mało zasiedlone, w dzisiejszych czasach stanowią atrakcyjne tereny przedmieść, na których inwestorzy budują niekiedy dużych rozmiarów osiedla mieszkalne. Skutkuje to dużą migracją ludności na tereny narażone na negatywne oddziaływanie zapachowe oczyszczalni ścieków, których władze ze względu na wysokie koszty hermetyzacji obiektów i dezodoryzacji gazów często nie potrafią zamknąć oddziaływania zapachowego w granicach swojej działki [13].

* Politechnika Wroclawska, Zakład Ekologii, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska, Politechnika Wroclawska, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, piotr.sobczynski@pwr.edu.pl

Ocenę zapachowego oddziaływania oczyszczalni ścieków lub poszczególnych jej obiektów można wykonać na podstawie badań stężenia zapachowego lub poszczególnych odorantów [11, 17, 22]. W zależności od jakości dopływających ścieków, stopnia ich zagnicia, na różnych etapach oczyszczania ścieków emitowane są do powietrza różne rodzaje odorantów. Największą emisją substancji złoonych charakteryzują się obiekty, na których panują warunki beztlenowe – wstępne oczyszczanie mechaniczne, osadniki wstępne, komory defosfatacji oraz obiekty, na których prowadzone jest zagęszczanie i odwadnianie osadu nadmiernego [22, 23]. Wśród emitowanych związków złoonych można wyróżnić m.in. siarkowodór, amoniak, organiczne związki siarki w tym merkaptany, indole, skatole, kwasy organiczne, aldehydy i ketony [22, 23]. Substancje złoonne w mieszaninie mogą wzajemnie wzmacniać lub osłabiać intensywność oraz zmieniać jakość hedoniczną zapachu, dlatego w ocenie oddziaływania zapachowego zalecane jest oznaczanie stężenia zapachowego mieszaniny gazów [3, 11]. Jednakże, w niektórych przypadkach oznaczanie stężenia poszczególnych odorantów, ze względu na dużą dokładność i powtarzalność wyników badań daje istotne informacje nt. zależności wielkości emisji substancji złoonych od zmiennych parametrów ścieków oraz warunków zewnętrznych. Jest to szczególnie istotne przy określaniu emisji ze źródeł powierzchniowych pasywnych, które pomimo stosunkowo niewielkich emisji jednostkowych na jednostkę powierzchni mają największy udział w emisji odorów z oczyszczalni ścieków [9, 12, 18, 19]. Dotychczasowe badania pokazują, że potencjalnie największy wpływ na wielkość emisji zapachu z oczyszczalni ścieków w zależności od źródła, ma emisja amoniaku, siarkowodoru, merkaptanów oraz w niektórych przypadkach toluenu i propanolu [5, 6]. W związku z faktem, iż zarówno nieorganiczne, jak i organiczne związki siarki mają bardzo niskie progi wyczuwalności węchowej, na podstawie analitycznego oznaczenia stężenia poszczególnych odorantów określić można uciążliwość źródeł emisji odorantów zlokalizowanych na terenie oczyszczalni ścieków komunalnych, jak również zmienność emisji odorantów. Przewaga metod analitycznych nad sensorycznymi jest szczególnie dostrzegalna w sytuacji kiedy nieznaczna zmienność emisji jednostkowej odorantów (które nie są możliwe do określenia sensorycznie za pomocą olfaktometrii dynamicznej) ma ogromny wpływ na emisję całkowitą z danego obiektu oczyszczalni ścieków np. osadników wstępnych [18, 20]. Ze względu na szybkość, z jaką niektóre odoranty, szczególnie siarkowodór i zredukowane związki siarki ulegają przemianie lub rozpadowi podczas transportu próbek do laboratorium, w niektórych przypadkach bardziej wiarygodne określenie uciążliwości obiektów można uzyskać przy użyciu metod analitycznych oznaczając stężenia poszczególnych odorantów.

Poniższy artykuł prezentuje przegląd wiedzy na temat wpływu emisji siarkowodoru oraz wybranych organicznych związków siarki na uciążliwość zapachową obiektów oczyszczalni ścieków oraz aktualnych metod oznaczania stężeń siarkowodoru jako najistotniejszej substancji określającej stopień uciążliwości zapachowej OŚ.

2. CHARAKTERYSTYKA ZWIĄZKÓW SIARKI EMITOWANYCH DO POWIETRZA Z OBIEKTÓW OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW

Zarówno nieorganiczne jak i organiczne związki siarki, emitowane z obiektów oczyszczalni ścieków komunalnych, formują się już w sieci kanalizacyjnej. Powstawanie uciążliwych zapachowo związków siarki w sieci kanalizacyjnej spowodowane jest rozkładem materii organicznej zawierającej siarkę w warunkach beztlenowych [21, 22]. W związku z faktem, iż sieci kanalizacyjne są zazwyczaj znacznej długości, występują w nich warunki anaerobowe, czego konsekwencją jest dopływ na oczyszczalnię już zagnitych ścieków o nieprzyjemnym zapachu, spowodowanym dużą zawartością złownych związków siarki. Poza nieprzyjemnym zapachem niektóre ze związków siarki w podwyższonych stężeniach mogą powodować negatywne skutki zdrowotne u ludzi. Oprócz faktu, że długotrwała ekspozycja na jakikolwiek silny zapach może powodować rozdrażnienie, mdłości i trudności z koncentracją, niektóre związki siarki, jak siarkowodór oraz merkaptany, mogą powodować poważne schorzenia lub nawet śmierć. Już niewielkie stężenie siarkowodoru z zakresu 10–20 ppm powoduje podrażnienie oczu, w stężeniach powyżej 700 ppm powoduje utratę przytomności, a stężenie z zakresu 1000–2000 ppm prowadzi do nagłej utraty świadomości i śmierci. Warto również podkreślić, że dla stężenia powyżej 700 ppm (niektóre źródła podają wartość 100 ppm) siarkowodór działa paraliżująco na zmysł węchu i nie jest odczuwany przez człowieka [3,14]. Merkaptany nawet w niskich stężeniach i krótkich okresach ekspozycji mogą powodować mdłości, a przy dłuższych okresach ekspozycji wpływają negatywnie na hemoglobinę, powodując zaburzenia w transporcie tlenu, co prowadzi do sinicy.

Siarkowodór oraz organiczne związki siarki są wyjątkowo dobrymi markerami potencjalnej emisji zapachu, pozwalającymi na określenie uciążliwości zapachowej obiektów oczyszczalni ścieków komunalnych. Jest to związane z faktem, iż ich emisja jest większa lub porównywalna z innymi rodzajami związków złownych, a ich progi wyczuwalności zapachu są bardzo niskie [6]. W tabeli 1 przedstawiono charakterystykę najistotniejszych związków siarki emitowanych z oczyszczalni ścieków wraz z progami wyczuwalności węchowej dla poszczególnych odorantów (w ppm oraz $\mu\text{g}/\text{m}^3$, dla temperatury 25 °C i ciśnienia 1013 hPa).

Progi wyczuwalności zapachu dla związków siarki emitowanych z oczyszczalni ścieków, mimo znacznych różnic w zależności od źródła danych, są bardzo niskie. Najniższymi średnimi progami wyczuwalności zapachu charakteryzuje się siarkowodór oraz merkaptan metylu. W konsekwencji, nawet niewielka emisja powyższych odorantów może powodować uciążliwość zapachową. W tabeli 2 przedstawiono wyniki badań stężeń wybranych związków siarki emitowanych z wybranych obiektów oczyszczalni ścieków wg [5].

Wyniki badań wskazują, że dominującym odorantem emitowanym z procesów wstępnego oczyszczania ścieków jest siarkowodór. Stężenie zestawionych w tabeli

związków zapachowo czynnych, emitowanych z komór tlenowych jest stosunkowo niskie. Zaobserwować można, iż stężenia siarkowodoru w oznaczanych próbkach pobranych z procesów przeróbki osadów ściekowych są niższe w porównaniu ze wstępnymi procesami oczyszczania ścieków.

Tabela 1. Związki siarki emitowane z oczyszczalni ścieków

Nazwa substancji	Wzór chemiczny	Charakter zapachu	Próg wyczuwalności zapachu					
			Jednostka	wg [23]	wg [25]	wg [6]	wg [8]	Średnia
Siarkowodór	H ₂ S	Zgniłe jaja	ppm	0,00047	0,00041	0,0005	0,0019	0,00082
			µg/m ³	0,65	0,57	0,70	2,64	1,14
Disiarczek dimetylu	(CH ₃) ₂ S ₂	Zgnilizna	ppm	-	0,0022	0,003	0,003	0,00205
			µg/m ³	-	8,46	11,53	11,53	7,88
Siarczek dimetylu	(CH ₃) ₂ S	Zgniłe warzywa, czosnek	ppm	0,0001	0,003	0,001	0,0041	0,00205
			µg/m ³	0,25	7,61	2,54	10,4	5,2
Merkaptan metylu	CH ₃ SH	Zgnilizna	ppm	0,0021	0,00007	0,0016	0,00007	0,00096
			µg/m ³	4,12	0,14	3,14	0,14	1,885

Tabela 2. Stężenia związków siarki z wybranych obiektów OŚ [5]

Nazwa substancji	Stężenie, µg/m ³				
	Hala krat	Osadnik wstępny	Komora tlenowa	Zbiornik osadu	Składowanie osadu
Siarkowodór	180	328	23	43	63
Disiarczek dimetylu	1,43	2,05	0,62	119,6	11,41
Siarczek dimetylu	0,59	1,24	0,66	21,04	10,04
Merkaptan metylu	-	-	-	9,18	-

W tabeli 3 zestawiono wyniki obliczeń stężenia zapachowego wybranych odorantów w zależności od ich minimalnej oraz maksymalnej wartości progu wyczuwalności węchowej. Określony został również udział wybranych odorantów w emisji z poszczególnych etapów oczyszczania ścieków.

Analiza wyników obliczeń wskazuje, że głównym związkiem siarki powodującym uciążliwość zapachową jest siarkowodór, którego emisja jest główną przyczyną oddziaływania zapachowego obiektów oczyszczania wstępnego – hali krat oraz osadnika wstępnego. Najmniejszy udział siarkowodoru w emisji obserwuje się w procesach oczyszczania ścieków, w których występują warunki tlenowe, tj. w komorze tlenowej. Zauważyć można również jak istotny wpływ na określenie udziału poszczególnych odorantów w zapachu całej mieszaniny ma przyjęta wartość progu wyczuwalności

węchowej. Znaczne rozbieżności literaturowe dotyczące progu wyczuwalności zapachu dla siarczku dimetylu oraz merkaptanu metylu powodują zróżnicowanie udziału tych odorantów w mieszaninie odorotwórczych gazów. Wyniki powyższych badań, jak również [6] potwierdzają, że siarkowodor jest dominującym odorantem emitowanym z procesów oczyszczania ścieków, w szczególności dla potencjalnie najbardziej uciążliwych obiektów – oczyszczania wstępnego ścieków oraz obiektów gospodarki osadowej. Biorąc pod uwagę nieskomplikowaną metodykę oznaczania stężenia siarkowodoru oraz dominującą rolę siarkowodoru w emisji odorów z oczyszczalni ścieków uzasadnione jest jego zastosowanie jako markera w celach określania uciążliwości zapachowej oczyszczalni ścieków.

Tabela 3. Stężenie zapachowe oraz udział poszczególnych związków siarki w emisji zapachu emitowanych z obiektów OŚ

Nazwa substancji	Próg wyczuwalności zapachu [tab. 2] $\mu\text{g}/\text{m}^3$		Stężenie zapachowe, ou_e/m^3				
			Hala krat	Osadnik wstępny	Komora tlenowa	Zbiornik osadu	Składowanie osadu
Siarkowodor	min	0,57	575,4	40,4	75,4	110,5	315,8
	max	2,64	124,2	8,7	16,3	23,9	68,2
Disiarczek dimetylu	min	8,46	0,2	0,1	14,1	1,3	0,2
	max	11,53	0,2	0,1	10,4	1,0	0,1
Siarczek dimetylu	min	0,25	5,0	2,6	84,2	40,2	2,4
	max	10,4	0,1	0,1	2,0	1,0	0,1
Merkaptan metylu	min	0,14	-	-	65,6	-	-
	max	4,12	-	-	2,2	-	-
Suma	min	-	580,6	43,1	173,7	152	318,4
	max	-	124,5	8,9	28,7	25,9	68,4
Udział poszczególnych substancji w emisji całkowitej zapachu							
Siarkowodor	min	0,57	0,9911	0,9374	0,4341	0,7269	0,9919
	max	2,64	0,9976	0,9776	0,5679	0,9228	0,9971
Disiarczek dimetylu	min	8,46	0,0003	0,0023	0,0812	0,0086	0,0006
	max	11,53	0,0016	0,0112	0,3624	0,0386	0,0015
Siarczek dimetylu	min	0,25	0,0086	0,0603	0,4847	0,2645	0,0075
	max	10,4	0,0008	0,0112	0,0697	0,0386	0,0015
Merkaptan metylu	min	0,14	-	-	0,3777	-	-
	max	4,12	-	-	0,0767	-	-

3. METODY OZNACZANIA SIARKOWODORU

W celu oznaczania stężenia siarkowodoru wykorzystywane są metody elektrochemiczne, chromatograficzne i spektrometryczne. Określanie stężeń siarkowodoru oraz innych związków siarki emitowanych z procesów oczyszczania ścieków realizowane jest najczęściej przy użyciu chromatografii gazowej ze spektrometrią mas (GC/MS) lub przy użyciu metod spektrometrycznych [3].

Najprostszą i stosunkowo szybką metodą jest oznaczanie stężenia siarkowodoru za pomocą rurek wskaźnikowych, zawierających osadzony na żelu krzemionkowym odczynnik, który reaguje z siarkowodorem, tworząc barwny produkt. Intensywność zabarwienia lub długość zabarwionej warstwy jest zależna od stężenia siarkowodoru w badanym powietrzu. We wskaźnikach tych wykorzystuje się reakcję siarkowodoru z azotanem srebra, octanem ołowiu bądź chlorkami rtęci [24]. Wadą tego typu urządzeń jest słaba selektywność i wysoki zakres oznaczanych stężeń.

Na rynku istnieje cała gama przenośnych wskaźników do pomiaru stężenia siarkowodoru, m.in. z czujnikiem pokrytym złotem, na którym absorbowane są cząsteczki siarkowodoru. Czujnik Jerome 631-X umożliwia oznaczenie stężenia siarkowodoru powyżej 4 mg/m^3 [23]. Granica oznaczalności dla jednego z najczęściej używanego w oczyszczalniach ścieków czujnika Odalog Logger wynosi około $0,2 \text{ mg/m}^3$.

W metodach elektrochemicznych, np. w voltamperometrii, wykorzystuje się elektrodę platynową pokrytą elektrolitem polimerowym, która służy jako czujnik do określania stężenia siarkowodoru w powietrzu. W metodzie tej granica oznaczalności wynosi ok. $5,5 \text{ mg/m}^3$ [26].

W metodach spektrometrycznych stosuje się metodę pobierania próbek powietrza metodą mokrą oraz suchą. Metoda sucha, polega na przepuszczeniu powietrza przez filtr impregnowany określoną substancją, np. octanem ołowiu. Filtr zawierający siarczek ołowiu, rozpuszcza się w mieszaninie rozpuszczalników organicznych i mierzy absorbancję w długości fali 350 nm . Próg oznaczalności metody to $2,835 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ dla próbki powietrza o objętości 200 dm^3 [16]. W technice mokrej badane powietrze zawierające siarkowodor przepuszczane jest przez roztwór pochłaniający, zawierający roztwór wodorotlenku kadmu. Tak pobraną próbkę poddaje się procesom laboratoryjnym, stosując najczęściej N,N-dimetylo-p-fenylo-diaminę w obecności czynnika utleniającego. Proces ten prowadzi do utworzenia błękitu metylenowego, którego absorbancję mierzy się przy długości fali 670 nm . Próg oznaczalności w tej metodzie to $1,4 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ dla objętości powietrza 240 dm^3 [2].

W chromatograficznym oznaczaniu siarkowodoru najczęściej stosowana jest chromatografia gazowa. Wykorzystywane detektory to PFPD (*Pulsed Flame Photometric Detector*) – detektor płomieniowo-pulsowo-fotometryczny, o granicy oznaczalności na poziomie kilku ppb [10], oraz DP SCD (*dual plasma sulfur chemiluminescence detector*) – detektor plazmowo-luminescencyjny o granicy oznaczalności

1,88 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Z kolei zastosowanie detektora ciepłno-przewodnościowego (TCD) uniemożliwia oznaczanie stężeń niższych od 70 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Oznaczanie siarkowodoru metodą chromatograficzną z detekcją konduktometryczną (metoda nr 1008 wg amerykańskiego Ministerstwa Bezpieczeństwa i Higieny Pracy OSHA – *Occupational Safety and Health Administration*) polega na poborze próbki powietrza przez próbnik zawierający żel krzemionkowy pokryty azotanem srebra. Próbnik w pierwszej kolejności zbiera cząstki na niepokrytym filtrze z włókna szklanego, następnie na takim samym filtrze pokrytym węglanem sodu/gliceryną pochłaniany jest ditlenek siarki, w celu zapobiegania powstawania dodatnich interferencji. W kolejnym kroku powietrze przechodzi przez dwie sekcje żelu krzemionkowego, pokrytego 5-procentowym azotanem srebra, w którym pochłaniany jest siarkowódor. Analiza polega na wytrąsaniu żelu krzemionkowego w roztworze NaCN/NaOH, podgrzanego na łaźni wodnej. Utworzony jon siarczkowy jest przekształcany w siarczan i analizowany za pomocą chromatografii jonowej z detekcją konduktometryczną. Próg oznaczalności według tej metody to 0,623 mg/m^3 [27].

Najczęściej stosowaną metodą oznaczania siarkowodoru jest metoda amerykańskiego Narodowego Instytutu Bezpieczeństwa i Higieny Pracy (*NIOSH – National Institute for Occupational Safety and Health*) [28]. Badane powietrze przepuszczane jest przez próbniki z węglem aktywnym, a pochłonięty siarkowódor utleniany jest za pomocą mieszaniny nadtlenu wodoru i wodorotlenku amonu do jonu siarczanowego, który oznaczany jest za pomocą chromatografii jonowej. Metoda jest selektywna wobec merkaptanów i nieselektywna wobec ditlenku siarki, tritlenku siarki i kwasu siarkowego. Jej zakres roboczy wynosi 1,4-20 mg/m^3 dla próbki powietrza o objętości 20 dm^3 . Metoda umożliwia pobieranie próbek również do oznaczania stężenia chwilowego.

W alternatywnych metodach według NIOSH możliwe jest zastosowanie płuczek do pobierania próbek powietrza zawierającego siarkowódor (pochłanianie siarkowodoru w wodnym roztworze wodorotlenku kadmu z utworzeniem siarczku kadmu, oznaczanego następnie jako błękit metylenowy) [29].

W Polsce znormalizowano spektrofotometryczne metody oznaczania siarkowodoru w powietrzu wg normy PN-84-Z-04015/02 [30]. Według tej metody siarkowódor oznaczany jest w zakresie 5-50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. W metodzie tej siarkowódor jest wiązany w postaci rozpuszczalnego kompleksu cynkowo-skrobiowego, który reaguje z kompleksem kwas o-hydroksyrtęciobenzoesowy-tiofluoresceina wobec wersenianu sodu. Podstawą oznaczenia jest niebieskie zabarwienie powstałe w wyniku wypierania wolnej tiofluoresceiny. Absorbancja mierzona jest przy długości fali 588 nm. Próbki powietrza są pobierane przez 30 min lub 24 godz. ze strumieniem objętości odpowiednio 1 dm^3/min i 0,4 dm^3/min . Trwałość próbek w temperaturze około 4 °C, zabezpieczonych przed działaniem światła, wynosi 7 dni [30].

Tabela 4. Granice oznaczalności siarkowodoru dla wybranych metod pomiarowych

Metoda oznaczania	Granica oznaczalności, $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Metody elektrochemiczne	200 – 5500 (w zależności od miernika)
Metoda spektrometryczna sucha	2,835
Metoda spektrometryczna mokra	1,4
Metoda chromatograficzna	1,88 – 70 (w zależności od zastosowanego detektora)
Metoda chromatograficzna z detekcją konduktometryczną	623
Metoda spektrofotometryczna wg normy PN-84-Z-04015/02	5-50

Biorąc pod uwagę dokładność pomiaru najkorzystniejsze jest zastosowanie metod spektrometrycznych, chromatografii gazowej z detektorem plazmowoluminescencyjnym oraz metody spektrofotometrycznej wg normy PN-84-Z-04015/02. Wszystkie te metody pozwalają na oznaczenie stężeń siarkowodoru na poziomie progu wyczuwalności zapachu. Ze względu na duże straty siarkowodoru podczas transportu próbek, w przypadku oznaczania wyższych stężeń siarkowodoru, optymalnym rozwiązaniem jest zastosowanie metod elektrochemicznych oraz przenośnych mierników, co pozwoli na oznaczenie stężenia siarkowodoru z mniejszą dokładnością niż w przypadku pozostałych metod, ale pozwalają na określenie stężenia siarkowodoru w miejscu poboru.

4. PODSUMOWANIE

Oczyszczalnie ścieków jako obiekty bardzo uciążliwe zapachowo wymagają szczególnego monitoringu emisji odorów, w związku z negatywnym oddziaływaniem zapachowym na sąsiadujące tereny. W związku z faktem, iż na oczyszczalni ścieków emitowane są substancje zapachowe o ekstremalnie nieprzyjemnym zapachu i niskich progach wyczuwalności zapachu (organiczne związki siarki, a przede wszystkim siarkowodor), w niektórych przypadkach oprócz oznaczania stężenia zapachowego mieszaniny, dobrym wskaźnikiem emisji zapachu do powietrza z oczyszczalni ścieków mogą być stężenia siarkowodoru, odorantu, w dominujący sposób przyczyniającego się do uciążliwości zapachowej oczyszczalni ścieków. Ze względu na niskie progi wyczuwalności zapachu istotne jest dobranie optymalnej metody oznaczania siarkowodoru. W celu oznaczania stężeń na poziomie progu wyczuwalności węchowej spośród dostępnych metod, najkorzystniejsze jest zastosowanie metod spektrometrycznych, chromatografii gazowej z detektorem plazmowo-luminescencyjnym oraz metody spektrofotometrycznej wg normy PN-84-Z-04015/02.

LITERATURA

- [1] AL-SHAMMIRI M., *Hydrogen sulfide emission from the Ardiyah sewage treatment plant in Kuwait*, Desalination, 2004, vol. 170, 1–13.
- [2] BAMESBERGER W., ADAMS D., *Improvements in the collection of hydrogen sulfide in cadmium hydroxide suspension*, Environmental Science Technology, 1969, vol. 3, 258–261.
- [3] BELGIORNO V., NADDEO V., ZARRA T., *Odour impact assessment handbook*, Wiley, 2013.
- [4] CAPELLI L., SIRONI S., DEL ROSSO R., GUILLOT J.-M., *Measuring odours in the environment vs. dispersion modelling: A review*, Atmospheric Environment, 2013, vol. 79, 731–743.
- [5] DINCER F., MUEZZINOGLU A., *Odor-causing volatile organic compounds in wastewater treatment plant units and sludge management areas*, Journal of Environmental Science and Health, 2008, vol. 43:13, 1569–1574.
- [6] EUI-CHAN J., HYUN-Keun S., JAE-HWAN S., *Emission Characteristics and Factors of Selected Odorous Compounds at a Wastewater Treatment Plant*, Sensors, 2009, vol. 9, 311–326.
- [7] GOSTELOW P., PARSONS S.A., STUETZ R., *Odour measurements for sewage treatment works*, Water Research, 579-596, 2001.
- [8] HANSEN M.J., *Significance of reduced sulphur compounds in relation to odour from pig production*, PHD Thesis, 2011.
- [9] HUDSON N., AYOKO G.A., *Odour sampling 1: Physical chemistry considerations*, Bioresource Technology, vol. 99, 3982-3992, 2008.
- [10] KIM K-H., *Performance characterization of the GC/PFPD for H₂S, CH₃SH, DMS, and DMDS in air*, Atmospheric Environment, vol. 39, 2235 – 2242, 2005.
- [11] KOŚMIDER J., MAZUR-CHRZANOWSKA B., WYSZYŃSKI B., *Odory*, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2002.
- [12] LEBRERO R., BOUCHY L., STUEYZ R., MUNOZ R., *Odor Assessment and Management in Wastewater Treatment Plants: A Review, Critical Reviews*. Environmental Science and Technology, 41:10, 915-950, 2011.
- [13] MUEZZINOGLU A., *A study of volatile organic sulfur emissions causing urban odours*, Chemosphere, vol. 51, 245–252, 2003.
- [14] NELSON K., ROBINSON D.L., *A Case Review: Near Fatal Residential Hydrogen Sulfide Exposure*, Air Medical Journal, vol. 21, 46 – 48.
- [15] NICELL J.A., *Assessment and regulation of odour impacts*, Atmospheric Environment, vol. 43, 196–206, 2009.
- [16] OKITA T., LODGE J., D. AXELROD H., *Filter method for the measurement of atmospheric hydrogen sulfide*, Environmental Science Technology, vol. 5, 532-534, 1971.
- [17] SÓWKA I., SKRĘTOWICZ M., ZWOŹDZIAK J., NYCH A., ZWOŹDZIAK P., ZWOŹDZIAK J., *Porównanie przydatności i dokładności metod oceny stopnia uciążliwości zapachowej zakładu przemysłowego*, Przemysł Chemiczny, 2012, vol. 91, 985-989.
- [18] NAGARAJ A., SATTTLER M., *Correlating Emissions with time and temperature to predict worst-case emissions from open liquid area sources*, Journal of the Air & Waste Management Association, vol. 55, 1077 -1084, 2005.
- [19] SANTOS J.M., KREIMB V., GUILLOT J.-M., REIS N.C. Jr., *An experimental determination of the H₂S overall mass transfer coefficient from quiescent surfaces at wastewater treatment plants*, Atmospheric Environment, vol. 60, 18–24, 2012.
- [20] SCHWARZENBACH R., GSCHWEND P., IMBODEN D. *Environmental Organic Chemistry 2nd edition*, John Wiley & Sons, New York, 2003.

- [21] SHARMAA K. R., YUANA Z., De HAASA D., HAMILTON G., CORRIEB S., KELLER J., *Dynamics and dynamic modelling of H₂S production in sewer systems*, Water Research, vol. 42, 2527–2538, 2008.
- [22] STUETZ R., *Odours in wastewater treatment: Measurement, Modeling and Control*, IWA Publishing, 2001.
- [23] TCHOBANOGLIOUS G., BURTON F., STENSEL D., *Wastewater engineering Treatment and reuse*, Metcalf & Eddy, McGrawHill, 2004.
- [24] UGLIANO M., HENSCHKE P.A., *Comparison of three methods for accurate quantification of hydrogen sulfide*, Analytica Chimica Acta, vol 660, 87–91, 2010.
- [25] YOSHIO N., *Measurement of Odor Threshold by Triangle Odor Bag Method*, Japan Environmental Sanitation Center, http://www.env.go.jp/en/air/odor/measure/02_3_2.pdf
- [26] YOURONG Y., HEQING Y., E'FENG W., *The electrochemical oxidation and the quantitative determination of hydrogen sulfide on a solid polymer electrolyte-based system*, Journal of Electroanalytical Chemistry, vol. 497, 163–167, 2001.
- [27] *Occupational Safety and Health Administration, Hydrogen Sulfide. Metod no. 1008*, OSHA Salt Lake Technical Center, Sandy, UT 2006.
- [28] *Occupational Safety and Health Administration, NIOSH Metod no. 6013, NIOSH Manual of Analytical Methods. Methods A-Z & Supplements. 4th ed. U.S. Government Printing Office, Washington, DC 1994.*
- [29] *Occupational Safety and Health Administration, NIOSH Metod no. 6013, NIOSH Manual of Analytical Methods. Methods vol 2, U.S. Government Printing Office, Washington, DC 1977.*
- [30] *PN-84/Z-04015/02;1984, Ochrona czystości powietrza. Badanie zawartości siarki i jej związków. Oznaczanie siarkowodoru w powietrzu atmosferycznym metodą kolorymetryczną z tiofluresceiną*, Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 1996.

SULPHUETTED HYDROGEN EMISSION AS AN INDICATOR OF WASTEWATER TREATMENT PLANT ODOUR NUISANCE

Odour emission from Wastewater Treatment Plants (WWTP) is a common cause of odour nuisance to neighboring areas. Odour impact assessment can be realized by conducting mathematical modeling, but odour or individual odorants emission data must be provided. This paper presents the importance of the hydrogen sulfide emissions as the dominant odorant compound emitted from wastewater treatment plants, which may be applied as an indicator compound, which can be used to determine odour impact range of WWTP. Paper summarizes the literature data indicating the dominant influence of hydrogen sulfide as the substance responsible for the odour nuisance of most WWTPs. Methods of hydrogen sulfide concentrations determination and accuracy of individual methods are described.