

三点比较式臭袋法 质量控制指南

邹克华 主编 王 亘 耿 静 副主编

QUALITY CONTROL GUIDELINES FOR
TRIANGLE ODOR BAGS METHOD



化学工业出版社

三点比较式臭袋法 质量控制指南

邹克华 主编 王 亘 耿 静 副主编

QUALITY CONTROL GUIDELINES FOR
TRIANGLE ODOR BAGS METHOD



化学工业出版社

· 北京 ·

我国将“三点比较式臭袋法”作为恶臭嗅觉测试的标准方法。由国家环境保护恶臭污染控制重点实验室编写的《三点比较式臭袋法质量控制指南》在总结以往嗅觉测试经验和教训的基础上,参考国外嗅觉测试的质量控制管理方法,重点介绍了恶臭嗅觉测试方法的原理与技术、恶臭嗅觉实验室的建设和管理、嗅觉测试人员的管理、样品采集的质量控制、测试过程的质量控制以及使用标准样品进行质量控制等,本书附录还整理了三点比较式臭袋法所需相关记录表格以及自查表。

《三点比较式臭袋法质量控制指南》可供全国从事恶臭污染监测的技术人员以及科研人员阅读参考,还可供高等院校环境专业师生作为教学参考书使用。

图书在版编目(CIP)数据

三点比较式臭袋法质量控制指南/邹克华主编. —北京:
化学工业出版社, 2018. 8
ISBN 978-7-122-32243-2

I. ①三… II. ①邹… III. ①臭气-污染测定-质量控制-指南 IV. ①X512-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 112654 号

责任编辑: 满悦芝
责任校对: 王素芹

文字编辑: 陈 雨
装帧设计: 张 辉

出版发行: 化学工业出版社
(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 装: 三河市延风印装有限公司
850mm×1168mm 1/32 印张 3 字数 76 千字
2018 年 9 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 28.00 元

版权所有 违者必究

《三点比较式臭袋法质量控制指南》

编写人员名单

主 编 邹克华

副 主 编 王 亘 耿 静

参编人员 (按姓氏拼音排序)

曹 阳	韩 萌	荆博宇	李佳音
李伟芳	刘 博	刘 咏	卢志强
鲁富蕾	孟 洁	宁晓宇	商细彬
王铁铮	肖咸德	许 亮	闫凤越
杨伟华	翟增秀	张 妍	

前言

随着我国经济社会的快速发展以及人们生活水平的提高和环保意识的增强，人们对生活环境的要求越来越高，恶臭污染已成为当前我国城镇居民投诉最强烈的环境问题之一。

恶臭污染的影响与评价，法规标准的制定与实施，控制技术的筛选与应用都建立在准确可靠的分析方法的基础上。目前测定恶臭的方法主要有两类：一类是以测定臭气的化学组分、物质浓度为主要目的的仪器分析法；另一类是用嗅觉对臭气进行量化分析的嗅觉测试法。

由于恶臭大都是多组分低浓度的混合气体，各组分之间存在着相乘或相消作用，且某些物质在不同浓度时，气味存在差别，仅通过仪器分析法测定的结果，不能全面地反映恶臭样品的特点以及对人体的影响程度。因此恶臭污染的测定必须采用感官分析方法，即嗅觉测试法。嗅觉测试法以人的鼻子作为检测器，测定结果依赖于嗅辨人员对于恶臭样品的反应。

嗅觉测试法的关键是如何将人的嗅觉反应进行数值化。臭气浓度表示法是目前应用最广泛的表示方法。其原理是使用洁净气体将含有恶臭的气体样品进行不同倍数的稀释，然后由嗅辨人员对稀释后的气体进行鉴别。通常嗅觉测定的过程是为了寻找某一稀释倍数，在此倍数下 50% 的嗅辨人员可以闻到臭味而另外 50% 的嗅辨人员则闻不到臭味，此临界状态称为臭气的阈值。任何气体样品在

嗅觉检测中被稀释至其阈值的稀释倍数定义为该样品的臭气浓度。

由于整个实验过程需要人的主观判定，实验结果受人为主观因素影响大，且实验方法对于实验环境以及所用的器材、设备要求较高，导致不同的实验室对于同样的样品常常会给出偏差较大的结果，因此开展嗅觉测试法的质量控制，保证测定结果的准确可靠势在必行。

国家环境保护恶臭污染控制重点实验室是我国最早建立嗅觉测试法的单位之一，长期从事恶臭污染的嗅觉测试方法和仪器设备的研究与开发。我们在总结以往嗅觉测试经验和教训的基础上，参考国外嗅觉测试的质量控制管理方法，编写了《三点比较式臭袋法质量控制指南》，希望能为全国环境监测系统恶臭嗅辨人员、判定师和环境保护领域的工程技术人员提供参考。

限于我们水平和编写时间，书中不妥和疏漏之处在所难免，敬请读者和同行不吝指教和提出修改建议。

编者

2018年5月

目 录

第 1 章 恶臭嗅觉测试法概述	1
1.1 恶臭污染及特点	1
1.2 恶臭污染的测试方法	3
1.3 恶臭污染的嗅觉测试方法	4
参考文献	8
第 2 章 恶臭嗅觉实验室的建设和管理	10
2.1 我国嗅觉实验室建设过程中存在的问题	11
2.2 恶臭嗅觉实验室建设中的质量控制	13
参考文献	22
第 3 章 嗅觉测试人员的管理	24
3.1 嗅辨员的筛选	25
3.2 日常测试中的人员管理	28
3.3 嗅辨经验对测试结果的影响	29
参考文献	30
第 4 章 样品采集的质量控制	32
4.1 采样前的准备工作	32

4.2	仪器设备	32
4.3	样品采集	37
	参考文献	42
第 5 章	测试过程的质量控制	44
5.1	仪器设备	44
5.2	标准化操作流程	47
5.3	嗅辨测试中上行法和下行法对测试结果的影响	59
5.4	嗅辨测试中的纪律和氛围	60
5.5	异常数据的剔除和验证	62
	参考文献	64
第 6 章	使用标准样品进行质量控制	66
6.1	国外的质控实施情况	66
6.2	标准样品的选择	71
6.3	实验室内部的质量控制	72
6.4	实验室间的比对测试	73
6.5	标准样品的使用	73
	参考文献	74
附录	76	
附录 1	前期调查表 (环境臭气样品)	76
附录 2	前期调查表 (排气筒内恶臭气体样品)	77
附录 3	现场记录图	78
附录 4	真空瓶采样器使用及管理	79
附录 5	排气筒采样装置的使用及管理	79
附录 6	环境臭气样品采样记录表	80
附录 7	排气筒内恶臭气体样品采样记录表	81

附录 8	无臭气体分配器使用记录表	82
附录 9	注射器使用记录表	83
附录 10	三点比较式臭袋法厂界环境臭气测定原始记录	84
附录 11	三点比较式臭袋法污染源臭气测定原始记录	85
附录 12	嗅觉测定法质量控制自查表	86

第1章 恶臭嗅觉测试法概述

1.1 恶臭污染及特点

恶臭是指一切刺激嗅觉器官引起人们不愉快感觉及损害生活环境的异味气体。具有气味的物质种类繁多,据统计有 4000 多种,这些物质在常温常压下具有挥发性,当浓度达到一定程度时会引发人们不愉快的感觉。常见的恶臭物质包括含硫化合物、含氮化合物、低级脂肪酸、醛酮类化合物、醇类、酯类、萜烯类物质。这些化合物的共同化学特性是具有电负性较强的功能团,其分子具有极性,化学性质活泼,具有生物活性或氧化还原反应特征。

恶臭物质在环境中的危害是通过人类嗅觉器官对人们的心理、情绪产生不良影响,严重者将产生生理危害,对人体的呼吸系统、消化系统、心脑血管系统、内分泌系统以及神经系统都会造成不同程度的损害,出现恶心、呕吐、头痛等症状或并发引起呼吸道疾病。此外,当某些气味物质强度较高或持续时间过长时,同样会引起人们的厌烦情绪,产生不良的生理危害,是目前世界公认的七大公害之一。

根据天津市环境保护局收到的投诉信息,天津市恶臭投诉占有所有环境投诉的比例逐年递增,2014 年和 2016 年恶臭投诉占有所有环境投诉的比例都超过三成,分别是 31.3% 和 30.4%,超过噪声成为首要的环境投诉问题。2003~2017 年天津市恶臭投诉情况如

图 1-1 所示。上海市、广东省对恶臭的投诉率也已占环境投诉的三成以上，浙江、江苏、山东等经济发达地区，恶臭污染投诉比例也较大。在某些石化、化工产业集中的地区，甚至 90% 的环境投诉都来自恶臭问题。

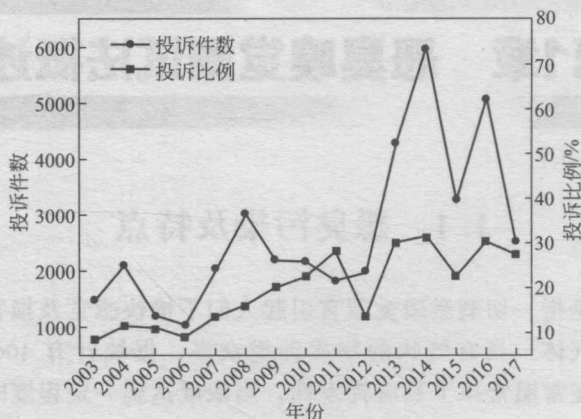


图 1-1 2003~2017 年天津市恶臭投诉情况

恶臭气体一般具有以下特性：

① 大部分臭气是低浓度多成分的混合气体。多数复合臭气污染物成分复杂，常常含有数十种甚至数百种物质，但每种恶臭物质的浓度都较低。随着科技的发展，分析测试仪器的性能不断地提升，对恶臭污染物的检测能力也不断提高。但是到目前为止，现有分析测试技术和仪器水平仍然达不到人类的嗅觉灵敏度。

② 其次恶臭物质之间具有叠加或者消减的作用。如单独几种物质都不具备强烈气味，但混合后却能散发出强烈臭气。与此相反也存在着相互抵消的状况。

③ 恶臭污染以心理影响为主要特征，仪器测定的结果不能反映出恶臭样品对人体的感官影响。因此，嗅觉测试法仍然是一种不可替代的恶臭表征方法。

1.2 恶臭污染的测试方法

恶臭污染的测试方法主要有两种：仪器分析法、嗅觉测试法。

仪器分析法主要使用色谱、光谱、质谱等仪器设备分析恶臭物质的成分与浓度。仪器分析法在恶臭测定方面存在很大的局限性，许多恶臭物质在环境中痕量级别下即可被人们感知到气味，但该浓度低于仪器检出限，导致仪器无法检出；更重要的是恶臭气体大都是多组分的混合气体，各组分之间存在气味的叠加或者消减作用，通过仪器分析法测定的物质组分和浓度不能全面地反映恶臭气体对人体的感官影响。嗅觉测试法则通过人的嗅觉感觉评价恶臭污染对嗅觉器官的刺激程度。嗅觉测试法以将恶臭污染气体稀释至嗅辨员的检知阈值时的稀释倍数作为定量测试结果，能够给出人对环境恶臭的感受程度，但不能得到恶臭污染物质的种类和成分。在实际工作中，两种方法各有其优缺点，适宜解决不同的环境问题，通常采用两种方法相结合的方式进行分析 and 评价。两种方法的原理、优缺点比较见表 1-1。

表 1-1 仪器分析法与嗅觉测试方法比较

比较内容	仪器分析法	嗅觉测试法
特点	能够分析恶臭成分,但不能表征对嗅觉的刺激程度	直接表征嗅觉刺激程度
方法 优点	① 测定精度高,数据客观; ② 可连续测定并可实现自动监测; ③ 可定性,可了解组分含量情况	① 适用范围宽,不了解组分情况也可应用; ② 单一或混合组分均可给出总体监测结果; ③ 不需要复杂操作,成熟的分析技术
应用 优势	① 用于科学研究指导恶臭治理; ② 追踪污染源	① 恶臭强度现状评价; ② 恶臭综合治理效果评定

此外，仪器与嗅觉结合法也逐渐引起人们的重视，该方法利用电子鼻等嗅觉检测器模拟人的嗅觉进行恶臭污染评价，主要应用于恶臭污染在线监测领域，对恶臭污染进行实时监控和预警。但是目前恶臭气体在线监测仪器在我国的应用情况也存在较多问题。首先市场上在线监测仪器种类繁多，没有统一的质量控制标准，数据难以统一；其次，国外设备的内置的识别模式和预测模型核心算法无法公开，数据之间缺乏统一的技术指标和比对；最后，由于在线监测数据缺乏国家标准规范的支撑，无法作为监管和执法的依据，因此应用有较大的局限性。

1.3 恶臭污染的嗅觉测试方法

恶臭嗅觉测试法的评价指标包括气味品质、愉悦度、臭气强度、臭气浓度等。气味品质指臭气给人的嗅觉感觉特点，通常采用“借物喻物”的方法进行描述，如花香味、水果香味、臭鸡蛋味等。愉悦度，也叫作厌恶度，指气味样品令人愉快或不愉快的程度，愉悦度与气味的浓度、强度、性质以及个人的背景经历等都有关系，越来越多的研究表明，愉悦度比气味浓度更能反映异味对人的心理影响及危害程度。臭气强度是对气味强弱程度的描述，一般分成若干等级，不同国家气味强度分级有所不同，我国通常采用6级强度表示法。6级强度测试法测试简单快捷，但是容易受到嗅辨员个人因素的影响，需要经受过严格培训的嗅辨员才能得到比较客观的结果。臭气浓度是指用无臭空气对臭气样品连续稀释至嗅辨员阈值时的稀释倍数，也是目前《恶臭污染物排放标准》中限定恶臭污染物排放的重要指标。目前国内外关于臭气浓度的测定方法主要分为两种：一种为三点比较式臭袋法；另一种为嗅觉仪测试法。使用三点比较式臭袋法的有日本、韩国等；使用嗅觉仪测试法的有美国、英国、欧盟成员国、中国香港特别行政区等。

1.3.1 三点比较式臭袋法

日本最早提出并使用了三点比较式臭袋法，并对该方法进行了完善和发展。中国和韩国在使用三点比较式臭袋法时，都借鉴了日本相关的法规标准。

20 世纪 70 年代初，日本的岩崎好阳和石黑辰吉提出“三点比较式臭袋法”，方法规定了嗅辨员的选择、测试器材、测试程序等内容。经过多次讨论、修改，在 1995 年修订的《恶臭防止法》（1996 年 4 月实施）中又引入了基于嗅觉测定法的臭气指数限制的概念。“三点比较式臭袋法”成为日本臭气浓度测试的标准方法。

三点比较式臭袋法是一种静态的配气方法。该方法的基本测试流程是利用“强制选择法”在三个无臭袋中选择有异味的样品气体，测试时先将三只无臭袋中的两只充入无臭空气，另一只则按一定稀释比例充入无臭空气和被测恶臭气体供嗅辨员嗅辨。测试方法分为两种：一种是针对高浓度样品的“污染源测试法”；另一种是针对低浓度样品的“环境样品测试法”。实施“污染源测试法”时，判定师可以根据样品气味强度和测试经验来选择起始稀释倍数，一般选择浓度稍高于嗅辨员的嗅觉阈值但不会产生强烈刺激的水平，当嗅辨员正确识别臭气袋后，再按照稀释倍数递增的方式（例如稀释 300 倍、1000 倍、3000 倍、……）逐级进行稀释，嗅辨员在每个稀释梯度进行一次嗅辨，直至稀释样品的浓度低于嗅辨员的嗅觉阈值时停止实验，根据嗅辨员的个人嗅阈值计算小组平均嗅阈值，并求得臭气浓度。实施“环境样品测试法”时，判定师从 10 倍开始稀释，稀释倍数按照 10 倍递增（例如稀释 10 倍、100 倍、1000 倍）每名嗅辨员在同一浓度进行三次嗅辨，嗅辨结果给予不同的权重系数，直至小组平均正解率小于标准规定的数值，根据小组平均正解率得到样品的臭气浓度。

三点比较式臭袋法需要的测试人员包括判定师和 6 名嗅辨员，判定师组织实验并进行样品的稀释配制、统计测试结果，嗅辨员按照指示进行样品嗅辨并反馈答案。为了规范臭气嗅觉测定法和进行

嗅觉测试人员的管理，日本环境厅委托日本社团法人臭气香气环境协会开展臭气判定师的国家资格认证。嗅辨员则通过五种标准嗅液进行嗅觉能力的考核，能够准确嗅辨出五种嗅液的人员方可获得嗅辨员的资格。

1996 年，日本社团法人臭气香气环境协会出版了《嗅觉测定法手册》，介绍了三点比较式臭袋法的测定方法、精度管理方法和安全管理方法；三点比较式臭袋法在日本得到了发展和完善。2004 年，日本社团法人臭气香气环境协会出版的《臭气的嗅觉测定法》，对三点比较式臭袋法的测试原理、实验人员、实验器材、测定方法、计算方法、影响测试的主要因素等进行了详细地说明。通过以上管理制度和技术指导，日本国内的恶臭污染测试、管理基本实现了标准化，保证了嗅觉测定法的测试质量。

1.3.2 嗅觉仪法

嗅觉仪起源于欧洲，至今已有百余年的历史。最早的动态嗅觉仪稀释法稀释原理是通过使用转子流量计调节样气和纯净空气的比例完成配气工作，并提供给嗅辨员嗅辨。动态配气装置后来在 20 世纪 90 年代被改进，其方法是用质量流量代替了转子流量计，因此配气精度和稀释浓度范围得到大幅度提高。德国于 1980 年实施了《嗅觉测定法——气味阈值测定》(VDI 3881) 标准。荷兰于 1990 年采用了《空气质量——嗅觉仪官能气味测定法》(NVN 2820) 的标准草案，澳大利亚、新西兰、英国也采纳了 NVN 2820 标准。在 20 世纪 90 年代，美国空气和废气管理协会成立了气味委员会，在 2002 年推出了恶臭动态稀释测试法《用强制选择提升浓度限值系列法测定气味和味道阈限的标准实施规程》(E679—2004)。90 年代初期，欧洲标准化委员会 (CEN) 的技术委员会 (TC264) 开始制定 TC264/WG2，研究采用动态嗅觉仪进行气味污染测定的可行性，并进行了 14 个实验室间的国际比对实验，制定了标准草案《空气质量——动态嗅觉测定法测定臭气浓度》(CEN TC264)。该标准遵循 ISO 协议，允许采用“是/否”法和“强制选择”法两种

测定方法,并规定了嗅觉测试人员的筛选方法。CEN TC264 也允许采用任意浓度顺序和由低到高浓度顺序来向嗅觉测试人员提供臭气样品进行测定。在此基础上,2003年4月,欧洲标准学会(EN)颁布了《空气质量——动态嗅觉仪测试臭气浓度》(EN 13725),欧洲标准协会的22个成员国必须遵守该标准。欧洲嗅觉测定标准化的主要进步是针对个人丁醇阈值的嗅辨员选择,标准化的另一个主要内容是仪器校准,规定了稀释系统的操作、校正标准。

EN 13725介绍了嗅辨员使用动态嗅觉法测试气样中的臭气浓度的方法,以及确定点源排放速率、有外界气流的面源以及无外界气流的面源的恶臭排放速率的测试方法。该标准主要是评价欧洲各成员国恶臭排放的基础。EN 13725标准利用动态嗅觉测试法和嗅辨员的感觉测试纯物质、已知成分的混合物和未知成分的混合物在空气或氮气中的臭气浓度。测试单位为每立方米的欧洲恶臭单元数: OU_E/m^3 。通过确定达到检测阈值时的稀释倍数测试出臭气浓度。检测阈值时的臭气浓度定义为 $1\text{OU}_E/\text{m}^3$ [在标准状况下(293K和101.325kPa)的 1m^3 纯净空气中含有 $123\mu\text{g}$ 正丁醇气体]。臭气浓度则定义为检测阈值的倍数。测试范围通常为 $10 \sim 10^7 \text{OU}_E/\text{m}^3$ (包括预稀释)。

EN 13725规定了嗅辨员的筛选方式,合格嗅辨员的数据应满足两个标准:①个人阈值评估的对数值($\log_{10}$)的标准偏差 S_{ITE} 的指数,用标准气体的质量浓度单元表示,需小于2.3;②个人阈值评估($\text{ITE}_{\text{substance}}$),用标准气体的质量浓度单元表示,在标准材料可接受参考值的0.5~2倍之间(对于正丁醇 $62 \sim 246\mu\text{g}/\text{m}^3$ 或 $0.020 \sim 0.080\mu\text{mol}/\text{mol}$)。为了保证实验室的测试质量,每年应实施两次以上的质量检查,选取 $59.8\mu\text{mol}/\text{mol}$ 的正丁醇进行连续10次重复性测试,质量合格的标准为:测试结果的重现性 $r \leq 0.1477$ 且准确度 $A \leq 0.217$ 。

1.3.3 我国的嗅觉测试法

1993年,我国颁布了《空气质量 恶臭的测定 三点比较式

臭袋法》(GB/T 14675—93)。标准推荐采用“三点比较式臭袋法”进行臭气浓度的感官测试。标准规定了嗅辨员的筛选方法、恶臭的采样及测试的器材、测试的流程计算方法和质量控制措施。2005年以来,随着恶臭排放标准的宣贯和三点比较式臭袋法的推广普及,嗅觉实验室在全国各地各级环境监测部门和第三方检测机构中迅速地建立和发展起来。根据国家环境保护恶臭污染控制重点实验室的统计,截止到2016年年底,全国嗅觉实验人员总人数超过12800人,实验室超过1300家。随着方法的迅速推进,三点比较式臭袋法作为一种感官测试法在测试当中也遇到一系列问题:

① 测试环境对嗅觉测试的影响较大。嗅觉实验室的气味本底会干扰嗅辨员的判断,实验中产生的异味如果不能及时排出,也会造成嗅辨员的嗅觉疲劳。实验室面积过小或者设计不合理也会影响嗅辨员的发挥。

② 仪器设备保管或使用不当,都可能对测试造成影响。

③ GB/T 14675—93 缺少对采样和测试过程中的具体指导,实际工作中,对细节问题处理不当都有可能影响测试结果。

④ 嗅辨过程中受到嗅辨员个人因素的影响较大,不同的嗅辨员小组往往得出不同的测试结果。

⑤ 缺乏实验室之间的比对测试,以及对合格嗅觉实验室的考核机制。

针对以上问题,本书从嗅觉实验室的建设、嗅觉测试人员的管理、恶臭样品的采集、恶臭样品的测试等方面进行了详细介绍,并通过标准样品的质控测试对我国目前恶臭嗅觉实验室的基本情况进行了分析。

参考文献

- [1] En 13725: Air Quality-Determination of Odour Concentration by Dynamic Olfactometry [S]. EN, 2003.
- [2] 岩崎好陽. 臭気の嗅覚測定法 [M]. 社团法人におい・かおり環境協会,