

用于嗅辨员筛选的气味参考样品制备研究

贾依婷, 刘凝, 刘未杰, 张艳妮, 刘锦华, 张晶晶, 孙芃, 赵鹏, 宁占武*

北京市科学技术研究院城市安全与环境科学研究所, 北京

收稿日期: 2022年3月12日; 录用日期: 2022年4月14日; 发布日期: 2022年4月21日

摘要

本文研制了一套笔式结构的气味参考样品, 可定量散发 β -苯乙醇、甲基环戊酮、异戊酸、 γ -十一碳酸内酯和 β -甲基吡啶等五种标准气味物质。通过小型散发罩法对研制的气味参考样品进行测试, 在设定条件下, β -苯乙醇、甲基环戊酮、 γ -十一碳酸内酯、异戊酸和 β -甲基吡啶的散发速率分别为242.84 $\mu\text{g}/\text{min}$ 、254.47 $\mu\text{g}/\text{min}$ 、226.34 $\mu\text{g}/\text{min}$ 、242.27 $\mu\text{g}/\text{min}$ 、161.86 $\mu\text{g}/\text{min}$; 通过嗅觉测试对其气味强度评价, 五组气味强度成对样本t检验中p值均大于0.05, 气味强度无显著差异; 经过50次嗅辨实验后, 5支气味参考样品的散发速率相对标准偏差均小于5.0%。结果表明, 研制的气味参考样品具有操作简单、散发稳定、可重复使用等特点, 可用于嗅辨员的筛选。

关键词

参考样品, 散发速率, 气味强度, 嗅辨员筛选

Development of Odor Reference Material for Screening Panelists

Yiting Jia, Ning Liu, Weijie Liu, Yanni Zhang, Jinhua Liu, Jingjing Zhang, Peng Sun, Peng Zhao, Zhanwu Ning*

Institute of Urban Safety and Environmental Science, Beijing Academy of Science and Technology, Beijing

Received: Mar. 12th, 2022; accepted: Apr. 14th, 2022; published: Apr. 21st, 2022

Abstract

A set of reference material with a pen-like structure was developed in this paper, which can quantitatively emit five standard odorants, including β -phenylethyl alcohol, methyl-cyclopentanone, isovaleic acid, γ -undecalactone and skatole. The odor reference material and its national standard test paper were tested by the emission test cell method. Under the condition of $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, $50\% \pm$

*通讯作者。

文章引用: 贾依婷, 刘凝, 刘未杰, 张艳妮, 刘锦华, 张晶晶, 孙芃, 赵鹏, 宁占武. 用于嗅辨员筛选的气味参考样品制备研究[J]. 环境保护前沿, 2022, 12(2): 251-258. DOI: 10.12677/aep.2022.122033

10% RH, ventilation volume 0.52 L/min, the emission rates of five odor reference materials, β -phenylethyl alcohol, methyl-cyclopentanone, γ -undecalactone, isovaleic acid and skatole, were 242.84 $\mu\text{g}/\text{min}$, 254.47 $\mu\text{g}/\text{min}$, 226.34 $\mu\text{g}/\text{min}$, 242.27 $\mu\text{g}/\text{min}$, 161.86 $\mu\text{g}/\text{min}$ respectively. The odor intensity of these five odor reference materials were evaluated by olfactory test. The p-values in the paired-samples T test of the odor intensity of the five groups were all greater than 0.05, and there was no significant difference in the odor intensity. The relative standard deviations of the emission rates of the five odor reference materials were all less than 5.0% after 50 olfactory experiments. The results show that the developed odor reference material has characteristics of convenient operation, stable emission rate, and reusability, which can be used for the screening panelists in the future.

Keywords

Reference Material, Emission Rate, Odor Intensity, Screening Panelists

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着工业的迅猛发展,全球气味污染问题日益严重,世界各国对气味污染都给予了高度重视,气味污染评价的技术得到快速发展[1] [2] [3]。感官测定是气味污染评价基本方法,嗅辨员通过嗅觉系统感受由气味源散发出气味物质的刺激程度,气味源的稳定性成为制约气味污染评价准确性的关键因素,亟需发展一种能持续稳定散发气味物质的参考样品,提高气味评价的准确性。

目前,试纸法是较多国家筛选嗅辨员的基本方法。ISO16000-28 [4]中规定,“T&T 嗅辨液”作为标准气味物质,通过试纸蘸取嗅辨液的方式挑选嗅辨员。日本则采用试纸法并选择 β -苯乙醇、甲基环戊酮、异戊酸、 γ -十一碳(烷)酸内酯和甲基吡啶等 5 种标准气味物质筛选嗅辨员。我国在 20 世纪 90 年代引进了日本的恶臭测试方法和嗅辨员筛选方法,并制定了国家标准 GB/T14675-93 [5]。试纸法由于纸条浸入的时间、深度、传递时间、气流等都会对嗅辨产生影响,造成评价的不准确。欧美国家一般遵循欧洲 EN13725 标准[6],以正丁醇为气味标准物质,使用嗅辨仪筛选出嗅觉合格人员,但由于动态稀释嗅觉仪的管道、嗅杯金属表面会产生吸附,很难获得稳定散发。近几年,德国新研制出一种以气味嗅辨笔作为气味散发源的气味参考样品,具有操作简单、小巧便携的优点,但由于标准气味物质不同,且稀释剂为丙二醇,仅适用于 ISO16000-28,无法满足我国嗅辨员筛选的要求[7] [8]。我国宁玉萍[9]等人发明了一种可测试 20 种气味的嗅辨笔,是基于鼻后嗅觉测试的老年痴呆早期预测方法,而我国采用气味嗅辨笔在嗅辨员嗅觉功能的筛选测试领域尚为空白。

本研究研制了一套笔式结构的气味参考样品,可定量散发 β -苯乙醇、甲基环戊酮、异戊酸、 γ -十一碳酸内酯和 β -甲基吡啶等五种标准气味物质,通过小型散发罩法和气味强度嗅觉测试对气味参考样品散发量、气味强度及散发稳定性进行性能测试。

2. 基本原理

2.1. 气味参考样品制备

笔式结构参考样品气味散发的方式是基于差动毛细效应[10]原理,见图 1,液体在差动毛细压力的驱

才动下由笔芯流入笔头[11] [12]。经由笔头散发到空气中，这一过程服从 Fick [13]第一定律，可表达为：

$$J = -D \cdot \frac{dC}{dx} \quad (1)$$

式中：

J ——扩散通量($\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$)；

D ——扩散系数(m^2/s)；

C ——扩散物质的体积浓度(kg/m^3)；

dC/dx ——浓度梯度。



Figure 1. Schematic diagram of odor reference material emission and sniffing

图 1. 气味参考样品散发及嗅辨示意图

2.2. 小型散发罩法测定气味物质浓度

本研究的测试系统如图 2 所示，包括气体处理单元、散发单元和测试单元，测试舱内壁为经过抛光处理的不锈钢材质，具有低吸附、无散发特点。通过湿度控制系统通入相对湿度 $50\% \pm 10\%$ 的洁净空气与另一路干燥空气均匀混合后进入测试舱，温度控制系统控制温度保持在 $23^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ ，检查测试舱密闭性并调节空气流速，待系统稳定后将制备好的气味参考样品拔下笔帽后放入小型散发罩中，笔头中的气味物质在笔头与散发罩内空气的浓度差作用下由笔头向散发罩内空气传质，用 GC-PID 测试散发罩内气味物质的浓度。假设小型散发罩满足密闭性良好，散发罩中空气混合均匀，根据质量守恒定律[14]，当散发罩中气味物质的浓度为 0 时，散发罩内气味物质的浓度与散发罩通风量及散发速率的关系为：

$$V \frac{dC_a}{dt} = m - QC_a \quad (2)$$

式中：

V ——小型散发罩的体积(L)；

C_a ——小型散发罩内气味物质的浓度($\mu\text{g}/\text{L}$)；

t ——散发时间(min)；

m ——笔头的散发速率($\mu\text{g}/\text{min}$)；

Q ——小型散发罩通风量(L/min)。

装置经过一定时间的散发后达到稳定，散发罩内气味物质的浓度随时间的变化可忽略，此时笔头的散发速率可简化为：

$$m \approx QC_a \quad (3)$$

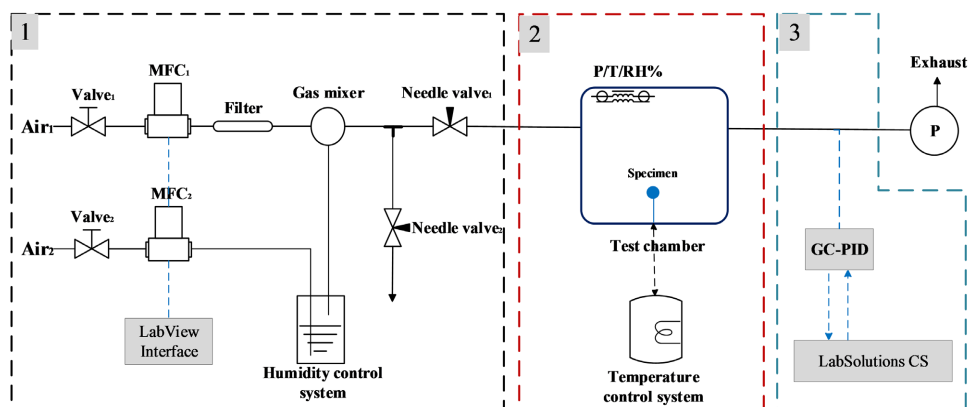


Figure 2. Schematic diagram of the test system

图 2. 测试系统示意图

3. 实验部分

3.1. 实验材料及条件

实验试剂：2-苯乙醇、异戊酸、3-甲基环戊酮、3-甲基吡啶、 γ -十一烷酸内酯、液体石蜡，纯度均为 99%。

实验设备：小型散发罩(依据标准自制[15])、GC-PID (美国华瑞)。

实验条件：温度 $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ ，湿度 $50\% \pm 10\%$ ，通风量 0.52 L/min 。

3.2. 气味参考样品的配制

以液体石蜡作为稀释剂，分别对 β -苯乙醇、甲基环戊酮、异戊酸、 γ -十一烷酸内酯和 β -甲基吡啶等五种溶液进行稀释，按照 5 种标准气味物质的不同气味特点及国标中对标准嗅液浓度的规定(见表 1)，配制稀释倍数为 10,000 到 100,000 的混合溶液各 4 mL，垂直芯吸入海绵芯体，笔头插入笔芯中，组装并分别编号，静置 24 小时。稀释倍数及编号如表 2 所示。

3.3. 测试方法

3.3.1. 散发量测试

通过 GB/T32443-2015 中小型散发罩法[10]对气味参考样品和国标试纸进行散发量测试。将气味参考样品拔下笔帽后放入小型散发罩中，开始计时，每 10 s 记录一次浓度值，直至浓度达到稳定，浓度值为去除背景值后浓度，按式(3)计算散发速率。以相同方法测试国标试纸，测试时将无臭纸一端浸入标准嗅液一厘米后迅速放入小型散发罩中。由于试纸蘸取嗅液量一定，散发罩内浓度无法长时间稳定，故选取罩内最大浓度作为试纸散发浓度。

Table 1. Mass fraction and odour quality of the five standard odorants

表 1. 五种标准嗅液的浓度和气味类型

序号	标准嗅液	浓度(ω/ω)	气味类型
1	β -苯乙醇	$10^{-4.0}$	花香
2	异戊酸	$10^{-5.0}$	汗臭气味
3	甲基环戊酮	$10^{-4.5}$	甜锅巴气味
4	γ -十一烷酸内酯	$10^{-4.5}$	成熟水果香
5	β -甲基吡啶	$10^{-5.0}$	粪臭气味

Table 2. Dilution times and numbers of odor reference material**表 2.** 气味参考样品稀释倍数及编号

标准 气味物质	编号	稀释 倍数						
		10,000	20,000	30,000	40,000	60,000	80,000	100,000
甲基环戊酮		S10000	S20000	S30000	---	---	---	---
β -苯乙醇		S10000	S20000	S30000	---	---	---	---
γ -十一碳酸内酯		S10000	S20000	S30000	---	---	---	---
β -甲基吡啶		---	S20000	---	S40000	S60000	S80000	S100000
异戊酸		---	S20000	---	S40000	S60000	S80000	S100000

3.3.2. 气味强度测定

通过阶段法[16]的嗅觉测定技术对气味参考样品和国标试纸的气味强度进行评价。8名嗅辨员依次对气味样本进行嗅辨，嗅辨时拔下笔帽，笔头介于鼻子和上嘴唇之间1到2 cm处，根据感受到的气味强烈程度与表3中的强度描述进行匹配，并报出强度等级。以相同方法测定国标试纸，嗅辨时将无臭纸一端浸入标准嗅液一厘米，试纸介于鼻子和上嘴唇之间1到2 cm处进行嗅辨，不可接触。通过成对样本t检验对比五组气味样本是否存在显著差异性，选用双侧检验， $\alpha = 0.05$ 的统计显著水平。

Table 3. Category scale for odour intensity**表 3.** 七阶段法气味强度等级表

等级级别	状态描述
0级	无气味
1级	非常弱
2级	弱
3级	明显
4级	强
5级	非常强
6级	极强，不能忍受

3.3.3. 稳定性测试

分别对5支气味参考样品进行50次嗅辨实验，每10次嗅辨实验后进行一次散发量测试，按式(3)计算散发速率，检验气味参考样品的散发稳定性。

4. 结果与分析

4.1. 散发量结果

通过对气味参考样品及国标试纸的散发量比对，筛选与国标试纸具有相近散发浓度的气味参考样品，确定5种参考样品的稀释倍数。结果如图3所示，散发量随溶液稀释倍数的增大而减小， β -苯乙醇、甲基环戊酮、 γ -十一碳酸内酯的S30000，异戊酸和 β -甲基吡啶的S80000与国标试纸的散发量相近，散发速率分别为242.84 $\mu\text{g}/\text{min}$ 、254.47 $\mu\text{g}/\text{min}$ 、226.34 $\mu\text{g}/\text{min}$ 、242.27 $\mu\text{g}/\text{min}$ 、161.86 $\mu\text{g}/\text{min}$ ，故选择 β -苯乙醇

S30000、异戊酸 S80000、甲基环戊酮 S30000、 β -甲基吡啶 S80000、 γ -十一碳酸内酯 S30000 等 5 支气味参考样品进行后续气味强度评价及稳定性测试。

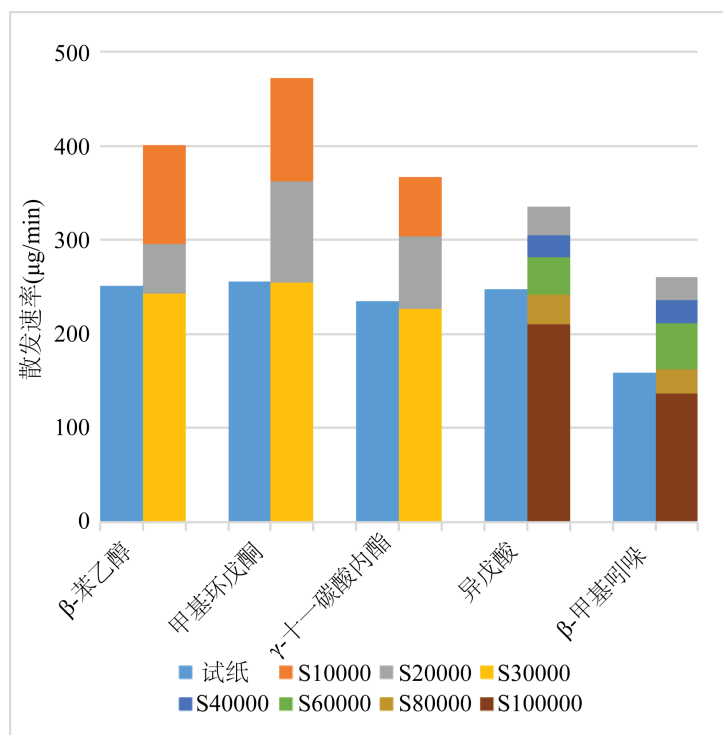


Figure 3. Comparison of odor reference material and national standard test paper

图 3. 气味参考样品与其国标试纸散发量对比

4.2. 气味强度评价结果

通过对气味参考样品和国标试纸的气味强度比对, 验证二者强度等级的一致性。8 名嗅辨员依次对 β -苯乙醇 S30000、异戊酸 S80000、甲基环戊酮 S30000、 β -甲基吡啶 S80000、 γ -十一碳酸内酯 S30000 等 5 支气味参考样品及其国标试纸进行气味强度评价。表 4 为嗅辨员气味强度等级结果及成对样本 t 检验结果, 结果显示, 五组样本 p 值均大于 0.05, 表明 5 支气味参考样品与其国标试纸的气味强度无显著差异, 具有一致性。

Table 4. The results of 8 panelists

表 4. 8 名嗅辨员嗅辨结果

嗅辨小组	气味强度等级									
	甲基环戊酮		β -苯乙醇		γ -十一碳酸内酯		β -甲基吡啶		异戊酸	
	国标试纸	气味参考样品	国标试纸	气味参考样品	国标试纸	气味参考样品	国标试纸	气味参考样品	国标试纸	气味参考样品
嗅辨员 1	2	3	3	2	1	2	2	3	3	4
嗅辨员 2	2	2	2	3	2	2	2	2	2	3
嗅辨员 3	1	2	2	2	2	2	3	2	3	3

Continued

嗅辨员 4	2	2	2	2	2	1	2	2	3	3
嗅辨员 5	2	2	2	2	1	2	1	2	3	3
嗅辨员 6	2	2	2	2	2	2	2	2	2	3
嗅辨员 7	2	3	2	3	2	2	3	3	3	3
嗅辨员 8	2	2	2	2	2	2	2	2	3	3
平均值	1.88	2.25	2.13	2.25	1.75	1.88	2.13	2.25	2.75	3.13
t 值	-2.05		-0.55		-0.55		-0.55		-2.05	
p 值	0.08		0.60		0.60		0.60		0.08	

4.3. 稳定性评价结果

根据散发量及气味强度测试结果,对 β -苯乙醇 S30000, 异戊酸 S80000, 甲基环戊酮 S30000, β -甲基吡啶 S80000, γ -十一碳酸内酯 S30000 等 5 支气味参考样品进行 50 次嗅辨实验, 检验气味参考样品的稳定性。结果如图 4 所示, 每 10 次嗅辨实验后进行一次散发量测试, β -苯乙醇、甲基环戊酮、 γ -十一碳酸内酯、异戊酸和 β -甲基吡啶的平均散发速率分别为 230.78 $\mu\text{g}/\text{min}$ 、244.40 $\mu\text{g}/\text{min}$ 、216.22 $\mu\text{g}/\text{min}$ 、228.80 $\mu\text{g}/\text{min}$ 、159.95 $\mu\text{g}/\text{min}$, 相对标准偏差均小于 5.0%, 表明研制的气味参考样品散发稳定, 可重复使用。

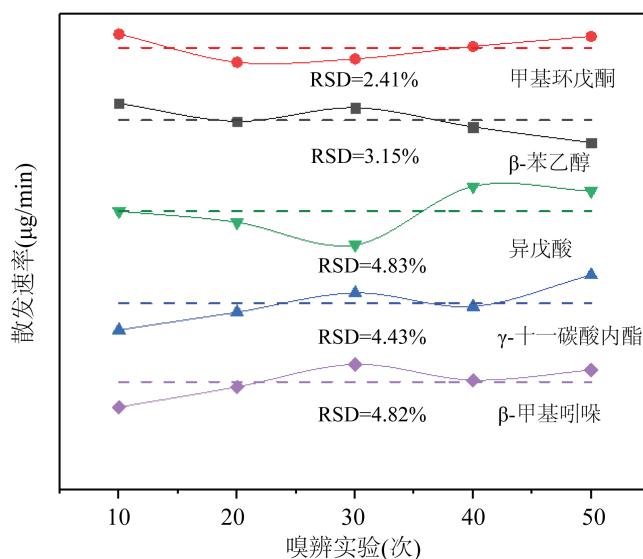


Figure 4. Stability test results of odor reference material

图 4. 气味参考样品稳定性测试结果

5. 结论

本文研制出一套笔式结构的气味参考样品, 可定量散发 β -苯乙醇、甲基环戊酮、异戊酸、 γ -十一碳酸内酯和 β -甲基吡啶等五种标准气味物质。通过小型散发罩法对研制的气味参考样品进行测试, 在 $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、 $50\% \pm 10\% \text{RH}$ 、通风量 $0.52 \text{ L}/\text{min}$ 条件下, β -苯乙醇、甲基环戊酮、 γ -十一碳酸内酯、异戊酸和 β -甲基吡啶的散发速率分别为 242.84 $\mu\text{g}/\text{min}$ 、254.47 $\mu\text{g}/\text{min}$ 、226.34 $\mu\text{g}/\text{min}$ 、242.27 $\mu\text{g}/\text{min}$ 、161.86 $\mu\text{g}/\text{min}$; 通过嗅觉测试对其气味强度评价, 五组气味强度成对样本 t 检验中 p 值均大于 0.05, 气味强度无显著差

异；经过 50 次嗅辨实验后，5 支气味参考样品的散发速率相对标准偏差均小于 5.0%。结果表明，研制的气味参考样品具有开盖即用、方便快捷、散发稳定、可重复使用等特点，可用于嗅辨员的筛选。

参考文献

- [1] Hayes, J.E., Stevenson, R.J. and Stuetz, R.M. (2014) The Impact of Malodour on Communities: A Review of Assessment Techniques. *Science of the Total Environment*, **500-501**, 395-407. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.09.003>
- [2] Harreveld, A.P.V., Heeres, P. and Harssema, H. (1999) A Review of 20 Years of Standardization of Odor Concentration Measurement by Dynamic Olfactometry in Europe. *Journal of the Air & Waste Management Association*, **49**, 705-715. <https://doi.org/10.1080/10473289.1999.11499900>
- [3] Zingale, N. (1993) Critical Review: The Health Significance of Environmental Odor Pollution: D. Shusterman. *Archives of Environmental Health*, **47**(1), 76-87. *Journal of Safety Research*, **24**, 194. [https://doi.org/10.1016/0022-4375\(93\)90044-N](https://doi.org/10.1016/0022-4375(93)90044-N)
- [4] International Organization for Standardization (2012) ISO 16000-28:2012 Indoor Air—Part 28: Determination of Odour Emissions from Building Products Using Test Chambers.
- [5] 国家环境保护总局. GBT-14675-1993. 空气质量-恶臭的测定——三点比较式臭袋法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1994.
- [6] British Standards Institution (2003) EN 13725:2003 Air Quality-Determination of Odour Concentration by Dynamic Olfactometry.
- [7] Hummel, T., Sekinger, B., Wolf, S.R., Pauli, E. and Kobal, G. (1997) “Sniffin’ Sticks”: Olfactory Performance Assessed by the Combined Testing of Odor Identification, Odor Discrimination and Olfactory Threshold. *Chemical Senses*, **22**, 39-52. <https://doi.org/10.1093/chemse/22.1.39>
- [8] Katotomichelakis, M., Balatsouras, D., Tripsianis, G., Tsaroucha, A. and Danielides, V. (2010) Normative Values of Olfactory Function Testing Using the “Sniffin’ Sticks”. *Laryngoscope*, **117**, 114-120. <https://doi.org/10.1097/01.mlg.0000246518.79894.7e>
- [9] 宁玉萍, 陈贲, 钟笑梅, 等. 一种基于鼻后嗅觉测试的老年痴呆早期预测方法[P]. 中国, CN112089402A. 2020.
- [10] 刘红立. 笔用储水芯聚酯纤维的研制及应用研究[D]: [硕士学位论文]. 上海: 东华大学, 2018.
- [11] Washburn, E.W. (1921) The Dynamics of Capillary Flow. *Physical Review*, **17**, 273-283. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.17.273>
- [12] 王志佳. 笔用聚酯纤维及其笔头的制备和性能研究[D]: [硕士学位论文]. 上海: 东华大学, 2019.
- [13] Wei, W., Greer, S., Howard-Reed, C., Persily, A. and Zhang, Y. (2012) Voc Emissions from a Life Reference: Small Chamber Tests and Factorial Studies. *Building & Environment*, **57**, 282-289. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2012.05.008>
- [14] 蔚文娟. 环境舱 VOCs 标准散发样品研制及应用[D]: [博士学位论文]. 北京: 清华大学, 2014.
- [15] 国家环境保护总局. GB/T32443-2015. 家具中挥发性有机物释放量的测定小型散发罩法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.
- [16] International Organization for Standardization (2014) ISO 16000-30:2014 Indoor Air—Part 30: Sensory Testing of Indoor Air.