

对三点比较式臭袋法的浅见

蔡云飞

(上海市环境监测中心,上海 200030)

摘要: 针对臭气浓度的标准分析方法——三点比较式臭袋法,在分析过程中引入“无法辨别”选项,并建议稀释倍数由标准限值确定。经实际案例验证,采用改进后的方法,分析结果更接近现场的真实状况,从而提高了嗅辨结果的准确性,并减轻了嗅辨员的嗅觉疲劳。

关键词: 三点比较式臭袋法; 恶臭监测; 无法辨别; 稀释倍数

中图分类号: X831 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2013)04-0045-03

Preliminary Discussion on Triangle Comparative Odor Bag Method

CAI Yun-fei

(Shanghai Environmental Monitoring Center, Shanghai 200030, China)

Abstract: Aiming at standard odor concentration analysis method——triangle comparative odor bag method, the "incapable discrimination" item was quoted. It is advised that the dilution times should be determined by standard limit value. The optimized method was verified by actual cases that the results were closer to the real conditions on-site. The accuracy of olfactory debate was improved and olfactory tiring was avoided.

Key words: Triangle comparative odor bag method; Odor monitoring; Incapable discrimination; Dilution times

随着社会的发展,臭气监测越来越受重视,且开始被公众所了解。由于臭气的敏感性,恶臭投诉在整个环境投诉中,仅次于噪声位列第二。臭气浓度的标准分析方法《空气质量 恶臭的测定 三点比较式臭袋法》(GB/T 14675-93)于1993年制定,上海市环境监测中心在多年近千余次的恶臭监测中发现,该方法有一定的局限性,特别是在臭气的分析、嗅辨环节出现了一些不符合现状之处,从而对最终的测定结果产生了直接影响。今就上述2个方面,对现有的分析和嗅辨方法提出改进建议。

文中涉及的嗅辨员均通过标准嗅液上岗证考核,嗅辨室完全符合相关国家标准。在正式嗅辨前,均询问嗅辨员状态,并将充入清洁空气的嗅辨袋交由嗅辨员嗅辨,目的一是让嗅辨员熟悉嗅辨袋本底的味道;二是判别活性炭是否需要更换(如无异常,嗅辨用活性炭3个月更换1次)。分析使用的注射器及用于保持真空瓶压力平衡的平衡袋均

为一次性使用,分析人员及嗅辨员均戴手套操作,最大可能地隔绝其他异味。

1 引入“无法辨别”选项

案例一:某监测站刚开展恶臭监测不久,发现有些企业虽然无显著异味,但存在超标现象,并无从查找原因。查看现场和调阅原始记录后发现了问题,其原始记录见表1表中O表示“正确”,△表示“答案不明”,×表示“错误”。

向当事嗅辨员询问在100倍稀释倍数时,为何均选择“答案不明”,回答均为“不知道哪个嗅辨袋里有味道”。

案例二中的样品浓度不高,在100倍稀释倍数时,也出现多次“答案不明”,见表2。

同样,询问嗅辨员选择“答案不明”的原因时,

收稿日期:2012-05-31; 修订日期:2013-04-15

作者简介:蔡云飞(1980—)男,上海人,工程师,本科,从事环境监测工作。

回答大多为“3个嗅辨袋都闻不出来”,余下的则是“不能确定其中2个哪个充有样品”。

表1 案例一初始测定结果
Table 1 The initial result of case one

稀释倍数	10			100		
	1	2	3	1	2	3
嗅辨结果	A	0	0	△	△	△
	B	0	×	△	△	△
	C	×	△	△	△	△
	D	0	0	△	△	△
	E	0	△	0	△	△
	F	0	×	0	△	△
小组平均正解率	$a=12 \quad b=3 \quad c=3$ $M1 = (1.00 \times a + 0.33 \times b + 0 \times c) / n = 0.72$			$a=0 \quad b=18 \quad c=0$ $M2 = (1.00 \times a + 0.33 \times b + 0 \times c) / n = 0.33$		
臭气浓度 Y	23					

表2 案例二初始测定结果
Table 2 The initial result of case two

稀释倍数	10			100		
	1	2	3	1	2	3
嗅辨结果	A	0	0	×	×	△
	B	0	0	△	△	△
	C	0	0	×	△	×
	D	0	×	0	0	×
	E	×	0	0	△	0
	F	×	0	×	×	×
小组平均正解率	$a=13 \quad b=0 \quad c=5$ $M1 = (1.00 \times a + 0.33 \times b + 0 \times c) / n = 0.72$			$a=3 \quad b=8 \quad c=7$ $M2 = (1.00 \times a + 0.33 \times b + 0 \times c) / n = 0.31$		
臭气浓度 Y	22					

国标方法中“7样品的测定”部分,并未对7.2.5条款公式1中答案为“不明”的具体概念进行解释。经过对近千个样品的测定,可以认为“不明”的定义应为对其中某2个气袋无法做出正确的判断,对余下的气袋能明确认定为无臭,而不是对3个气袋均无法做出正确的判断。当嗅辨员对3个嗅辨袋都无法识别时,表明该样品已经稀释到与无臭空气接近的程度,3个嗅辨袋的味道一致,如同闻3个空白的嗅辨袋。为了能正确反映嗅辨员对被嗅气体的真实感受,提高嗅辨的准确性,建议在“正确”“答案不明”“错误”的选项外增加“无法辨别”选项,同样使用“×”符号,统计权重系数按“错误”计。该选项与“错误”的区别在于:“无法辨别”为嗅辨员主动选择错误,向分析师表明,该轮次浓度的样品,其无法得出正确的答案。“错误”不是无法得出答案,而是主观上判断失误,错误地认为某空白嗅辨袋有味,而得到错误的答案。如果没有“无法辨别”选项,则对于浓度稀释到根本无

法识别的恶臭气体,嗅辨员只能选择“答案不明”,增加了该次嗅辨的统计权重,从而导致最终结果大于实际样品浓度,甚至可能出现未超标样品得出超标结论的现象。

对于案例一中的样品,当没有“无法辨别”选项时,对于100倍稀释倍数的结果全部选择“答案不明”,根据正解率公式,18个“答案不明”的权重值(0.33×18)几乎等同于6个“正确”的权重值(1.00×6)。而在同一地点重新采样后,增加使用“无法辨别”选项,臭气浓度分析结果仅为18。现场人员表明,两次采样时的状况、气味均相似。同理,增加“无法辨别”选项后,案例二中的样品经嗅辨员重新嗅辨后,臭气浓度分析结果为19。

从上述2个案例可以看出,在增加“无法辨别”选项后,选择“答案不明”的频次得以降低。经询问当事采样人员(具有嗅辨员资格),嗅辨结果与现场状况相符合。

上述2个案例均为相对低浓度的环境空气样

品 增加的“无法辨别”选项使最终结果更加接近实际状况。而对于相对高浓度的污染源样品而言 增加主动的“无法辨别”选项更有必要。因为在污染源样品的嗅辨过程中,只有“正确”与“错误”的选项,没有“答案不明”的概念。在被动猜测的选择下,有 1/3

的可能性选择“正确”,就会造成个人嗅阈值增加,从而导致样品测定值升高。如案例三(见表 3),C、D 嗅辨员分别在 1 000 倍和 300 倍稀释倍数时选择“猜对”,得出臭气浓度分析结果为 977,但若使用“无法辨别”选项,则分析结果仅为 732。

表 3 案例三初始测定结果
Table 3 The initial result of case three

稀释倍数 a	30	100	300	1 000	3 000	10 000	30 000	100 000	个人嗅阈值 $X_i = (\lg a_1 + \lg a_2) / 2$	个人嗅阈值 最大最小值
对数值 $\lg a$	1.48	2.00	2.48	3.00	3.48	4.00	4.48	5.00		
嗅辨结果 A	0	0	0	0	×				3.24	最大值(舍去)
B	0	0	0	0	×				3.24	
C	0	0	0	0	×				3.24	
D	0	0	0	×					2.74	最小值(舍去)
E	0	0	0	×					2.74	
F	0	0	0	×					2.74	
小组算术平均阈值							2.99			
臭气浓度							977			

2 稀释倍数由标准限值确定

恶臭的标准分析方法属于“人的嗅觉器官的测定法”,通过人的鼻子而不是仪器来测定恶臭浓度值^[1],这一特殊性导致其在测定中会受到很多主观因素的限制,如嗅觉疲劳现象的产生^[2]。无论哪种嗅辨人群,当在连续较长时间嗅辨或嗅辨较多数量的样品后,都会明显出现嗅觉适应的情况。因此,为了保证实验数据的准确性,建议无特殊情况,嗅辨员的嗅辨时间应控制在 1 h 之内,嗅辨的样品数不应超过 20 个^[3]。

对于国标方法中“7.2 环境臭气样品的稀释及测定”中的 7.2.3 部分,建议增加稀释倍数由标准限值确定的判定方式。如果标准限值为 20,则稀释倍数第一次即确定为 20(取 150 mL 气样),当正解率值 < 0.58 即臭气浓度值 < 20 时,认为该样品不超标,若正解率值 > 0.58,则继续下一轮稀释。因为在恶臭监测中,很多环境样品的臭气浓度值都

在 10 ~ 20 之间,按照国标方法的技术要求,得到具体数据需要 10 倍到 100 倍共 6 次稀释过程,分析时间长,嗅辨次数多。如果采用稀释倍数由标准限值确定的判定方式,则得到 < 20 的最终数据只需要 3 次稀释过程,节省了分析和嗅辨的时间,减轻了嗅辨员的嗅觉疲劳。

某臭气样品,按国标方法分析,经 6 次稀释,得到最终数据为 18,整个分析过程约耗时 10 min。利用剩余的气样,采用稀释倍数由标准限值确定的判定方式,得到最终数据 < 20,整个分析过程约耗时 6 min。对于浓度值 < 20 的臭气样品,采用该判定方式,实验时间得以缩短,并能得到与国标方法相一致的结论。

而对于浓度值 > 20 的臭气样品,可继续按 100 倍稀释。如案例四,采用国标方法从 10 倍开始稀释,得到臭气浓度值为 34,而从 20 倍开始稀释,得到臭气浓度值为 31(见表 4),二者数值较为接近。

表 4 案例四测定结果
Table 4 The result of case four

稀释倍数	20			100		
	1	2	3	1	2	3
嗅辨结果 A	0	0	0	0	0	×
B	△	0	0	0	×	0
C	0	×	0	×	0	×
D	×	0	×	×	0	×
E	0	×	×	×	×	×

(下转第 63 页)

5 删除了絮凝富集萃取的内容

《原标准》中规定,当水样中石油类和动植物油类的含量较低时,采用絮凝富集萃取法^[6]。主要是因为该标准的方法检出限为 0.1 mg/L,不能满足《地表水环境质量标准》(GB 3838 - 2002)^[7]中 I ~ III 类水体的监测要求(石油类质量浓度 ≤ 0.05 mg/L)。

《新标准》的方法检出限低于 0.05 mg/L,满足监测要求。当样品体积为 1 000 mL,萃取液体积为 25 mL,使用 4 cm 比色皿时,检出限为 0.01 mg/L;当样品体积为 500 mL,萃取液体积为 50 mL,使用 4 cm 比色皿时,检出限为 0.04 mg/L^[2]。

按照《全球环境监测系统水监测操作指南》中规定的检出限计算公式 $D.L = 4.6 \times \delta$ ^[1],验证《新标准》的方法检出限。式中,D.L 为检出限; δ 为空白平行测定(批内)的标准偏差(重复测定 20 次以上)^[1]。

取实验室纯水 1 000 mL,平行测定 21 次,标准偏差为 0.003 8 mg/L,计算检出限为 0.02 mg/L,虽高于《新标准》中的检出限(0.01 mg/L),但能满足地表水的监测要求。

取实验室纯水 500 mL,平行测定 21 次,标准偏差为 0.010 9 mg/L,计算检出限为 0.05 mg/L,高于《新标准》中的检出限(0.04 mg/L)。

试验得到的检出限均高于《新标准》中的检出限,原因是采用的计算方法不同。在《编制说明》

中采用的检出限计算方法是针对被测物浓度大于 0 的样品测定,而非空白样品。建议采用空白加标样测定,或改用其他检出限计算方法。

6 结语

水中石油类和动植物油类测定的《新标准》改进了操作步骤,样品体积测量更加方便、准确,同时降低了油类测定的检出限,减少了对空白的干扰。

[参考文献]

[1] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社 2002.

[2] 环境保护部. HJ 637 - 2012 水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法[S]. 北京: 中国环境科学出版社 2012.

[3] 陆燕宁, 杨丽莉. 红外光度法测定水中石油类的质量保证和质量控制探讨[J]. 中国环境监测 2012 28(1): 96 - 97.

[4] 马春梅. 红外测油仪所用四氯化碳的快速精制[J]. 环境监测管理与技术 2003 15(2): 37.

[5] 程丹. 红外分光光度法测定水中油类物质吸附方法的比较[J]. 环境监测管理与技术 2007 19(3): 54 - 55.

[6] 国家环境保护局. GB/T 16488 - 1996 水质 石油类和动植物油类的测定 红外光度法[S]. 北京: 中国环境科学出版社 1996.

[7] 国家环境保护总局, 国家质量监督检验检疫总局. GB 3838 - 2002 地表水环境质量标准[S]. 北京: 中国环境科学出版社 2002.

本栏责任编辑 李文峻 陈宝琳 姚朝英

(上接第 47 页)

续表

稀释倍数	20			100		
	1	2	3	1	2	3
F	0	△	0	0	×	△
小组平均正解率	$a = 11 \quad b = 2 \quad c = 5$ $M1 = (1.00 \times a + 0.33 \times b + 0 \times c) / n = 0.65$			$a = 7 \quad b = 1 \quad c = 10$ $M2 = (1.00 \times a + 0.33 \times b + 0 \times c) / n = 0.41$		
臭气浓度 Y				31		

3 结语

在臭气浓度的分析过程中引入“无法辨别”选项,可以使分析结果与现场的真实状况更加接近。根据标准限值确定臭气样品的稀释倍数,既能减轻嗅辨员的嗅觉疲劳,又能反映臭气浓度的真实范围。

[参考文献]

[1] 邱祖楠, 张贵刚, 卢燕. 三点比较式臭袋法测定污染源臭气的改进建议[J]. 环境监测管理与技术 2013 25(2): 54 - 56.

[2] 王玫. 三点比较式臭袋法测定环境中臭气浓度[J]. 环境监测管理与技术 2007 19(4): 54 - 55.

[3] 蔡云飞. 嗅觉适应对恶臭分析的影响初探[J]. 上海环境科学 2008 27(6): 267 - 269.