

异味污染关键致臭物质精准识别研究进展

翟增秀^{1,2,3}, 王亘^{1,2}, 李伟芳^{1,2*}, 孟洁^{1,2,3}, 鲁富蕾^{1,2,3}

1. 天津市生态环境科学研究院, 天津 300191
2. 国家环境保护恶臭污染控制重点实验室, 天津 300191
3. 天津迪兰奥特环保科技开发有限公司, 天津 300191

摘要 围绕国内外致臭物质的识别方法, 论述国内外相关研究的概况, 并指出现有研究存在的不足之处。结果表明: 目前致臭物质识别方法较为单一, 气味活度值法是当前致臭物质筛选的常规方法, 但实际应用发现, 筛选结果具有一定偏差; 气相色谱-嗅觉测定法在技术上较为先进, 实现了化学浓度和感官评价同时分析, 但存在分析时间长、对嗅辨员要求较高等问题。据此, 为更好的解决关键致臭物质识别难题, 构建我国异味污染关键致臭物质识别技术方法体系, 建议从以下4个方面开展研究: (1) 建立完善的异味物质检测方法体系, 解决异味物质检测难的问题; (2) 完善我国异味物质嗅阈值数据库, 解决嗅阈值缺失及数值不统一问题; (3) 开展异味物质间相互作用研究, 解决致臭机理不明问题, 为致臭物质的识别提供理论支撑; (4) 建立多种方法联用识别技术方法, 解决单一识别方法支撑力不足问题。

关键词 异味污染; 致臭物质; 气味活度值

异味(恶臭)是典型的扰民污染, 也是当前我国城镇居民投诉最强烈的环境问题之一, 日益成为一个社会民生问题。据环境保护举报热线“12369”的最新统计, 在2019年全国大气污染举报中有关异味/恶臭的举报最多, 占涉气污染举报的41%。异味不仅影响环境质量、生活品质和城市形象, 同时对人群健康也有直接危害, 它体现出感官污染和有

害气体污染的两重性。异味污染一旦发生, 需要知道其来源是什么, 是什么物质引起的, 这类(些)物质对环境和人体健康是否有影响, 从而有针对性的制定防控措施。异味物质的识别不同于常规大气污染因子的识别, 不仅是浓度, 更要考虑感官影响, 这是异味物质识别的难点所在。

目前我国关于异味污染特征的解析识别技术

收稿日期: 2020-03-03; 修回日期: 2020-07-15

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFC0700606-003); 国家自然科学基金项目(21577096)

作者简介: 翟增秀, 高级工程师, 研究方向为异味物质检测、感官表征方法及异味污染成因, 电子信箱: zhaizengxiu1983@sina.com; 李伟芳(通信作者), 正高级工程师, 研究方向为异味污染形成机理、危害评估及感官表征方法, 电子信箱: liweifang@taes.org

引用格式: 翟增秀, 王亘, 李伟芳, 等. 异味污染关键致臭物质精准识别研究进展[J]. 科技导报, 2022, 40(4): 35-41; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2022.04.004

的基础研究明显不足,导致管理部门和企业在异味污染溯源监管和治理方面均缺乏充分的理论指导,异味问题得不到有效管控,成为困扰企业发展和环保管理部门监管的一个难点。异味的识别,是开展异味污染溯源及风险评估的基础保障,是确定治理技术方案的核心问题,但目前由于缺乏科学、可靠的关键污染因子识别方法,导致关键污染物质识别不清,致使异味污染“溯源难、评估难、治理难”。如何准确识别关键污染因子,有效为环境管控服务,是目前异味污染研究急需解决的关键问题。通过对国内外致臭物质识别方法的研究进展进行简要介绍,以探讨目前存在的问题和未来的研究重点。

1 气味活度值识别方法

气味的表征最早出现于食品和香精香料行业。20世纪60年代, Rothe等^[1]为表征面包的香气特点,通过感官评定的方法获得了面包中香气成分的阈值,并结合仪器分析获得相应的香气成分浓度,首次提出了芳香值(aroma value)的概念。当某种成分的芳香值 ≥ 1 时,说明这种成分对食物的香气体系有贡献,芳香值越高其贡献越大。20世纪80年代, Acree等^[2]为了定量表征食物中挥发性气味成分对食物整体香气体系的贡献度,提出了气味活度值(odor activity value, OAV)的概念,此后这一概念在异味污染领域被应用。气味活度值的计算方法为混合污染物中单一化学组分的物质浓度与该物质嗅阈值的比值,在我国也被称为“阈稀释倍数”^[3]。对于复合异味,某一组分的气味活度值越大,该物质对异味的贡献也就越大,气味活度值 < 1 的组分对异味贡献较小。根据混合物中各组分气味活度值的大小来判断不同组分对复合臭气的贡献,是当前国内外常用的筛选方法^[4-13],在垃圾填埋场^[5-7]、畜牧养殖场^[8-10]、工业园区^[11]等典型源的异味污染评价研究中广泛使用。

实际应用中发现,该识别方法存在一定局限性和不确定性。在使用该方法时,经常会遇到 $OAV < 1$,但实际情况是异味浓度很高的尴尬情况,然而从

理论上讲 $OAV < 1$ 不会产生异味。究其原因,主要有以下几方面:气味成分对气味大小的贡献不仅仅取决于其浓度,更与其自身嗅阈值密切相关,需要从浓度和嗅阈值两个维度进行综合判定,这两个指标决定着识别结果。但是由于检测方法的不完善以及嗅阈值数据的欠缺,限制了该方法的应用。此外,该方法没有考虑物质成分之间可能存在的相互作用,导致筛选结果的不确定性。

1.1 异味物质检测方法

异味气体成分分析是一个非常复杂的问题,面临很多困难,不仅表现在时间、空间、量级上的多维度分布,而且很多物质具有嗅觉阈值低、极性高、活性高的特点。现有的分析检测技术尚不能完全满足异味污染特征识别的需求,尤其是一些行业特征污染物的检测仍然存在很大困难。因此,发展超高灵敏度、特异性的异味物质测试新技术、新方法是异味气体解析与特征物质识别的迫切需求。通过建立完善的检测方法去解决气体的成分组成问题,准确掌握气体的组成(存在什么物质,含量是多少),才能从组成物质中识别关键物质。

异味气体化学组分复杂,其中除了氨、硫化氢等少数无机化合物外,绝大多数是有机物,主要包括含硫化合物、含氮化合物、芳香烃、醛、酮、醇、酯、低级脂肪酸等。目前国内外对异味物质的识别检测大多是参照VOCs的分析方法,其中GC、GC/MS的应用最广泛,分析方法主要采用美国EPA推荐的TO-14、TO-15、TO-17等^[14-15]。由于异味气体组分的复杂性和多样性,各类物质的理化性质差异很大,大多需要使用预浓缩技术预处理样品后使用仪器检测。常用的预浓缩方法有冷阱预浓缩、萃取、吸附、吹扫捕集等,常见的萃取方法有固相萃取和固相微萃取,吸附方法有采样管热解析等。美国国家环保署(USEPA)发布的TO-15方法的前处理方法是多级冷阱预浓缩方法,加拿大、澳大利亚等国家和地区也大多使用该方法进行异味物质检测。在我国,前处理方法主要是吸附、冷阱、顶空以及吸收液吸收法,仪器检测方法主要GC、GC-MS、液相色谱、离子色谱法等^[16]。近年来我国对典型异味物质检测方法的开发越发重视,2019年分别颁布了

《HJ1042—2019 环境空气和废气 三甲胺的测定 溶液吸收-顶空/气相色谱法》、《HJ1076—2019 环境空气 氨、甲胺、二甲胺和三甲胺的测定 离子色谱法》、《HJ 1078—2019 固定污染源废气 甲硫醇等 8 种含硫有机化合物的测定 气袋采样-预浓缩/气相色谱-质谱法》。但由于不同行业排放物质种类差异较大,像一些典型异味物质有机酸、吡啶、呋喃、四氢噻吩并没有检测方法。

单一的分析方法并不能满足污染物鉴别的需求,需要从浓缩预富集方法、仪器分析条件、检测器选择等方面进行系统研究,建立针对不同类型物质及行业特征物质的鉴别方法体系,为后续准确识别关键致臭物质提供技术支撑。

1.2 异味物质嗅阈值

引起嗅觉的最小物质浓度称为嗅阈值,表示人能够感觉到某种气味存在的临界值,它是将气味物质浓度与人体感觉有机结合起来的一个量化指标,是识别异味物质的重要指标。对于单一物质,嗅阈值越低,表示该物质越容易被人感知。当前我国大多数气味活度值研究都是从国外不同的文献中引用异味物质嗅阈值^[17-20]。数据主要来源于日本和欧美的研究机构,最早有关恶臭物质嗅阈值的报道来自于欧洲,Leonardos 等在 1969 年测定了 53 种化学物质的嗅阈值;日本环境卫生中心在 1976 年至 1988 年期间测定了 223 种物质嗅阈值^[17-19];美国 EPA 在 1990 年颁布的“清洁空气修订法案”中列出了 189 种有害气体污染物的嗅阈值^[20]。由于我国和日本感官测试方法均采用“三点比较式臭袋法”,因此嗅阈值数据多数引用日本环境卫生中心测定的嗅阈值数据。赵岩等^[21]在对城市固体处理处置设施恶臭污染评估指标体系研究中,主要引用了日本环境卫生中心测定的嗅阈值,而对于有些日本环境卫生中心没有嗅阈值的物质则参考了美国 EPA 数据。然而已有研究表明,由于嗅觉测试方法和嗅辨员不同导致的嗅阈值差异可能会高达几个数量级,嗅阈值的这种不确定性极大影响了气味活度值的准确度。如不同机构测试的乙醇嗅阈值在 0.52×10^{-6} ~ 84×10^{-6} 之间,相差近 200 倍;乙醛嗅阈值相差 100 倍以上^[22]。给环境管理者和科研工作者选择嗅

阈值作为参考带来了相当大的困惑。

仅靠引用国外嗅阈值数据信息,无法满足我国异味研究需求,国外嗅阈值数据信息仅包含了部分化学物质的嗅阈值,而在实际应用中发现我国环境和污染源中广泛存在的一些污染物质却缺乏相应的嗅阈值数据。与发达国家相比,我国的异味物质嗅阈值研究工作起步较晚,近年来,国家环境保护恶臭污染控制重点实验室在异味物质嗅阈值测试方面做了大量的工作,结合多年来典型行业异味排放特征调研及我国异味污染现状,筛选了 40 种典型异味物质进行了嗅阈值测定,选取了 30 名有经验的嗅辨员,采用我国异味浓度感官测定方法^[23]进行嗅阈值测定,目前完成了 40 种典型异味物质嗅阈值^[24],但远不能满足当前环境需求。嗅阈值数据的缺失,导致仪器分析中多数化合物无法进行气味活度评价,限制了气味活度值方法的应用,影响了异味污染评估和污染治理工作的针对性和准确性。

1.3 异味物质相互作用研究

异味的产生不是各个异味物质气味简单的加和,而是通过复杂的协同作用形成的,物质间可能存在加成、抵消或掩蔽作用。气味活度值法并没有考虑物质成分之间可能存在的相互作用,气味活度值表征的是单物质在某一浓度下产生气味的大小, $OAV > 1$ 则表明会产生异味、 $OAV < 1$ 则认为不会产生异味。对于成分单一的样品,这一理论是成立的,那么对于物质成分复杂的混合样品, $OAV < 1$ 的物质是否真的就不会产生异味呢, $OAV > 1$ 的物质在混合样品中是否会受到影响,关于这一疑问,在食品、酒饮、香精香料等行业致香物质的研究中可以找到一些答案。当前食品风味研究最常用的方法主要有阈值法、S 型曲线法、OAV 法和 σ - τ 图法,以上方法主要通过气味物质组合前后的阈值、OAV 和香韵强度值的变化判定气味物质之间作用。已有研究表明,多数物质间具有加成作用,少数会有掩盖作用或是无相互作用。Daan 等^[25]对啤酒中 26 种陈化风味物质在阈值浓度下进行研究,结果表明具有类似结构的不饱和烯醛之间有明显的相加或者协同作用,而不同结构和香型的化合物之间相互作用较小。Ito 等^[26]证实将低于阈值浓度水

平的 γ -己内酯加入到茉莉花茶中,茉莉花茶的甜香和药香显著增加;Miyazawa等^[27]发现接近阈值浓度水平阈值浓度的乙酸与多元混合物混合后能增强整体香气强度。可见,气味活度值 <1 的气味物质在与其它气味物质相互作用后也会对整体气味有比较大的影响。这也是能够从理论上解释应用气味活度值法识别致臭物质时遇到的问题:OAV <1 ,为什么还会存在异味的的原因之一。

2 气相色谱-嗅觉测定法识别方法

GC-O(Gas Chromatography-Olfactometry)吸闻技术是将气相色谱(GC)与嗅闻仪相结合对样品中挥发性组分进行分析的一种技术,是从复杂混合物中筛选出具有活性气味组分的有效方法。该技术将GC的分离能力和人的感官分析相结合对气味物质进行定性定量评价,并能够确定气味物质活性、活性持续时间及其强度和气味品质等信息。该技术在食品、酒饮、香精香料等行业中的应用较为成熟,用于关键致香物质的筛选识别,常用的分析方法主要是强度法、检出频率法、稀释因子法^[28-29]。目前该方法在对致臭物质的筛选中逐渐得到应用^[30-33],Fisher等^[33]应用GC-O结合气味活度值指标和修正频率因子分析污水处理过程的致臭物质,并绘制气味轮图。Rabaud等^[32]使用GC-O和强度法确定某乳品厂的致臭物质,结果表明挥发性有机酸、挥发性有机胺和酮是主要的气体贡献物质。Zhang等^[33]分析了畜禽养殖场的异味污染情况,使用GC-O结合臭气浓度、强度和气味品质等感官指标锁定导致异味污染的致臭物质,主要包括挥发性有机酸和杂环化合物。

GC-O检测技术虽然能对气味进行更详细的描述,如气味品质、气味强度等。但是该方法基于色谱分离技术建立,受到设备分辨能力和检出限等性能的局限,易导致嗅觉分析结果与仪器分析结果不匹配、气味物质识别结果不全面。此外该方法在进行样品分析时,一个样品往往需要多次测试,所需时间较长,嗅辨人员容易疲劳,影响识别结果。

Hanaoka等^[34]研究发现,某一物质的气味强度受嗅闻人员的呼吸频率影响较大,嗅辨员呼吸频率越快,闻到的气味强度就越大;此外,一种香气强度很大的物质流出的香气组分,很可能因前面香气的影响而未被觉察。Barczak等^[35]在表征污水处理厂气味排放特征时,筛选了3名符合EN13725要求的有经验的嗅辨员参加GC-O测试,3名嗅辨员共检测到32种不同的有气味的物质;但是,每个嗅辨员分配给特定物质的强度各不相同。此外,并非所有嗅辨员检测到的物质都相同。例如,只有2个嗅辨员检测到了土臭素。因此GC-O检测技术对嗅辨员的要求较高,正式实验前需要对嗅辨员进行气味品质描述、气味强度的培训,尽量消除嗅辨员的主观影响。因此,仪器分析条件的优化和嗅辨员的培训工作,是获取准确结果的前提。

3 多种方法联用识别方法

3.1 GC-O与OAV联用识别方法

由于气味活度值法和GC-O检测法均存在一定的不足之处,所以,在近年来的食品行业风味研究中,经常将GC-O方法与OAV方法同时应用于关键风味物质的筛选,两方法进行互补^[36-40],对气味物质的识别更加全面,这对于环境领域异味污染致臭物质的识别具有一定的参考价值。肖作兵等^[37]GC-O结合OAV分析樱桃酒的特征香气成分,首先对样品进行GC-O分析,在此基础上计算香气物质的OAV值,将OAV ≥ 1 的物质被确定为特征香气物质,共确定15种物质为樱桃酒的关键香气组分。Pino等^[38]采用GC-O稀释因子法(FD)结合OAV方法表征樱桃酒风味成分,将GC-O和OAV共同检测的17种物质鉴定为主要香气物质,并将其中FD最高的两种物质鉴定为关键致香成分。如何将两种方法有效结合,还需要根据实际样品的特点进行选择,食品行业对风味物质筛选的研究侧重于对某种香韵的贡献,从而确认其在食品中的最佳添加比例。因此,食品行业的气味物质筛选方法对致臭物质的识别有一定借鉴意义。

3.2 与数理统计方法联用

在食品风味领域,有研究将数理统计方法应用到关键物质的识别研究当中,降低数据处理的复杂程度,提取可靠有效的数据信息,这对异味物质的分析也具有一定参考意义。基于 OAV 或者是 GC-O 的识别结果,应用数学统计方法中的主成分分析、最小二乘法或是聚类分析。张强等^[41]结合感觉阈值确定不同酿造阶段的相对气味活度值,运用主成分分析(PCA)评价各香气成分对红树莓果醋总体风味的贡献,进而确定关键风味化合物。XIAO 等^[42]基于 GC-O 方法对 6 种茴香的关键香气进行研究,并使用偏最小二乘法对结果进行分析,结果表明麻辣、木质、青草、发霉和清新的感官属性与香气物质有很好的协同性。

4 构建关键致臭物质精准识别方法体系的建议

4.1 建立完善的异味物质检测方法体系是识别关键致臭物质的首要任务

致臭物质能够识别出的前提是检测,只有检测出,才能够结合感官指标去识别。因此,建立完善的异味物质检测方法体系是识别关键物质的首要任务。针对不同类型的异味物质,通过多途径前处理协同高分辨质谱、光谱、色谱联用,研发广谱识别技术,建立多谱联用定性定量综合检测技术,完善异味物质检测方法,形成涵盖物质全面、检出限低、分辨率高的异味气体鉴别方法体系,有利于高效准确识别气味来源和主要致臭物质,解决恶臭污染事故中准确获得恶臭污染物来源、种类以及污染程度的难题,为后续异味污染致臭物质识别提供技术支持,具有重要的实际意义。

4.2 建立我国异味物质嗅阈值数据库是识别关键致臭物质的重要内容

嗅阈值是快速识别异味物质的关键指标,是判断某种物质产生异味难易程度的直接依据。因此,嗅阈值数据库是识别致臭物质的重要内容。分析我国恶臭污染特点和典型污染源,应用建立的异味物质检测方法体系对异味源进行全组分分析,筛选

出在我国环境中广泛存在、有代表性的典型异味物质进行嗅阈值测定,不断完善和扩充我国异味物质嗅阈值数据库,以供环境管理部门监管和企业自检使用。

4.3 开展多种方法联用识别技术是实现致臭物质精准识别的必要手段

单一识别方法存在一定局限性和不确定性,无法为溯源和治理提供有力支撑,需要多种识别方法联用,通过学科融合和协同创新,在结合化学分析和感官分析的基础上,运用数学统计学、信息学等多学科前沿手段,建立更科学、可靠、系统的识别分析方法体系,实现致臭物质的精准识别,从而建立快速、有效追溯异味污染事故来源的方法。

4.4 开展异味物质间相互作用基础研究为致臭物质识别提供理论支撑

目前,国内对异味气体中致臭物质间相互作用研究还鲜有报道,基础研究薄弱,致臭机理不明。相互作用研究工作的开展,有助于探究致臭机理,通过致臭物质间相互作用研究,能够获悉主要异味物质在混合基质中产生的协同、拮抗或者掩蔽作用,从异味产生机理层面识别关键物质,重点关注能够产生协同或是拮抗作用的关键成分,深度剖析污染产生过程,找到异味污染成因,进一步揭示异味污染的致臭机理,同时也能够为异味污染治理方法关键技术的选择提供一定的参考。

4.5 加强典型异味源排放特征解析识别基础研究

目前我国针对异味源排放特征的研究主要集中在污水处理、垃圾填埋等市政设施上。对于工业源废气排放的关注点主要还是 VOCs 排放,针对异味排放特征的全面解析研究还比较少。以生物发酵制药行业为例,国内外有关污染物污染特征和治理技术的基础研究均明显不足,使得异味排放问题成为很多发酵制药企业久治不愈的环保难题^[43]。因此,应用构建的关键致臭物质精准识别方法,应首先针对典型异味源特定产品和生产工艺开展排放特征研究,解析识别关键致臭物质,形成行业特征异味物质清单,建立行业异味物质数据库,为环境管控提供数据支撑。

参考文献 (References)

- [1] Nuzzi M, Scalzo R L, Testoni A, et al. Evaluation of fruit aroma quality: Comparison between gas chromatography - olfactometry (GC-O) and odour activity value (OAV) aroma patterns of strawberries[J]. *Food Analytical Methods*, 2008, 1(4): 270-282.
- [2] Acree T E, Barnard J, Cunningham D G. A procedure for the sensory analysis of gas chromatographic effluents[J]. *Food Chemistry*, 1984, 14(4): 273-286.
- [3] 包景岭, 邹克华, 王连生. 恶臭环境管理与污染控制[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2009: 3-6.
- [4] Li W F, Yang W H, Li J Y. Characterization and prediction of odours from municipal sewage treatment plant [J]. *Water Science & Technology*, 2018, 77(3): 762-769.
- [5] Capelli L, Sironi S, Del Rosso R, et al. Measuring odours in the environment vs dispersion modelling: A review[J]. *Atmospheric Environment*, 2013, 79: 731-743.
- [6] Parker D B, Gilley J, Woodbury B, et al. Odorous VOC emission following land application of swine manure slurry [J]. *Atmospheric Environment*, 2013, 66: 91-100.
- [7] 闫凤越, 李伟芳, 魏静东, 等. 典型异味源的感官特性及特征污染物筛选[J]. *环境科学*, 2018, 31(9): 1645-1650.
- [8] Hales K E, Parker D B, Cole N A. Potential odorous volatile organic compound emissions from feces and urine from cattle fed corn-based diets with wet distillers grains and solubles[J]. *Atmospheric Environment*, 2012, 60: 292-297.
- [9] 李佳音, 邹克华, 李伟芳, 等. 养猪场恶臭污染的预测模型及感官评估研究[J]. *环境科学研究*, 2020, 33(1): 88-93.
- [10] Parker D B, Koziel J A, Cai L, et al. Odor and odorous chemical emissions from animal buildings: Part 6. odor activity value[J]. *Transactions of the ASABE*, 2012, 55(6): 2357-2368.
- [11] 孟洁, 翟增秀, 荆博宇, 等. 工业园区恶臭污染源排放特征和健康风险评估[J]. *环境科学*, 2019, 40(9): 3962-3972.
- [12] Belhassan A, Chtita S, Tahar L, et al. QSPR study of the retention/release property of odorant molecules in pectin gels using statistical methods[J]. *Journal of Taibah University for Science*, 2017, 11: 1030-1046.
- [13] 翟增秀, 孟洁, 王亘, 等. 有机溶剂使用企业挥发性恶臭有机物排放特征及特征物质识别[J]. *环境科学*, 2018, 39(8): 3557-3562.
- [14] USEPA. Compendium Method TO-14, Determination of volatile organic compounds (VOC) in air collected in specially-prepared canisters and analyzed by gas chromatography /mass spectrometry (GC /MS) [S]. Washington DC: US Environmental Protection Agency, 1999.
- [15] USEPA. Compendium Method TO-15, Determination of volatile organic compounds (VOC) in air collected in specially-prepared canisters and analyzed by gas chromatography /mass spectrometry (GC /MS) [S]. Washington DC: US Environmental Protection Agency, 1999.
- [16] 李利荣, 王艳丽, 崔连喜, 等. 恶臭成分的仪器分析方法研究进展[J]. *分析测试学报*, 2015, 34(6): 724-733.
- [17] Leonardos G, Kendall D, Barnard N. Odor threshold determination of 53 odorant chemicals[J]. *Journal of Environmental Conservation Engineering*, 1974, 3(8): 579-585.
- [18] 岩崎好陽. 臭気の嗅覚測定法[M]. 社団法人 におい・かおり環境協会, 2004, 20-31.
- [19] Nagata Y. Measurement of odor threshold by triangle odor bag method[J]. *Odor Measurement Review*, 2004, 118: 118-127.
- [20] Cain W S, Shoaf C R, Velasquez S F. Reference guide to odor thresholds for hazardous air pollutants listed in the Clean Air Act amendments of 1990[R]. Washington: Acta Anaesthesiologica Belgica, 1992.
- [21] 赵岩, 陆文静, 王洪涛, 等. 城市固体废物处理处置设施恶臭污染评估指标体系研究[J]. *中国环境科学*, 2014, 34(7): 1804-1810.
- [22] 李伟芳, 耿静, 翟增秀, 等. 恶臭物质的嗅觉阈值与致臭机理研究概况与展望[J]. *安全与环境学报*, 2015, 15(3): 327-330.
- [23] GB/T 14675-1993. 空气质量恶臭的测定三点比较式臭袋法[S]. 北京: 中国环境出版社, 1993.
- [24] 王亘, 翟增秀, 耿静, 等. 40种典型恶臭物质嗅阈值测定[J]. *安全与环境学报*, 2015, 15(6): 348-351.
- [25] Daan S, Davidp D S, Bregt U, et al. Contribution of staling compounds to the aged flavour of lager beer by studying their flavour thresholds[J]. *Food Chemistry*, 2009, 114: 1206-1215.
- [26] Ito Y, Kubota K. Sensory evaluation of the synergism among odorants present in concentrations below their odor threshold in a Chinese jasmine green tea infusion [J]. *Molecular Nutrition and Food Research*, 2005, 49(1): 61-68.
- [27] Miyazawa T, Gallagher M, Preti G, et al. The impact of subthreshold carboxylic acids on the odor intensity of suprathreshold flavor compounds[J]. *Chemosensory Perception*, 2008, 1(3): 163-167.
- [28] 陈佳莹. 两种天然产物(小茴香精油和橙子)的风味分析[D]. 上海: 上海应用技术大学, 2018.
- [29] 陈丽君. 采用GC-MS/O分析精油和烟草中致香物质[D]. 上海: 复旦大学, 2011.
- [30] Wu C, Liu J, Zhao P, et al. Conversion of the chemical concentration of odorous mixtures into odour concentration and odour intensity: A comparison of methods[J]. *Atmospheric Environment*, 2016, 127: 283-292.
- [31] Fisher R M, Barczak R J, Suffet I H, et al. Framework

- for the use of odour wheels to manage odours throughout wastewater biosolids processing[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 634: 214–223.
- [32] Rabauda N E, Ebelerb S E, Ashbaugha L L, et al. Characterization and quantification of odorous and non-odorous volatile organic compounds near a commercial dairy in California[J]. *Atmospheric Environment*, 2003, 37: 933–940.
- [33] Zhang S C, Cai L S, Koziel J A, et al. Field air sampling and simultaneous chemical and sensory analysis of livestock odorants with sorbent tubes and GC-MS/olfactometry[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2010, 146(2): 427–432.
- [34] Hanaoka K, Vallet N, Giampaoli P, et al. Possible influence of breathing on detection frequency and intensity rating in gas chromatography-olfactometry[J]. *Food Chemistry*, 2001, 72(1): 97–103.
- [35] Barczak R J, Fisher R M, Wang X, et al. Variations of odorous VOCs detected by different assessors via gas chromatography coupled with mass spectrometry and olfactory detection port (ODP) system[J]. *Water Science & Technology*, 2018, 77(3–4): 759–765.
- [36] Curren J, Hallis S A, Snyder C L, et al. Identification and quantification of nuisance odors at a trash transfer station[J]. *Waste Manag*, 2016, 58: 52–61.
- [37] 肖作兵, 周璇, 牛云蔚, 等. GC-O 结合 OAV 分析樱桃酒的特征香气成分[J]. *中国食品学报*, 2017, 17(8): 246–254.
- [38] Pino J A, Quijano-Célis C E. Characterization of odour-active volatile compounds of acerola wine[J]. *Acta Alimentaria*, 2019, 48(3): 306–315.
- [39] 谢恬, 王丹, 马明娟, 等. OAV 和 GC-O-MS 法分析五香驴肉风味活性物质[J]. *食品科学*, 2018(8): 123–128.
- [40] Wang Y H, Zhao J W, Xu F, et al. GC-MS, GC-O and OVA analyses of key aroma compounds in Jiaozi Steamed Bread[J]. *Grain & Oil Science and Technology*, 2019, 8(7): 166–178.
- [41] 张强, 辛秀兰, 杨富民, 等. 主成分分析法评价红树莓果醋的相对气味活度值[J]. *现代食品科技*, 2015, 31(11): 332–338.
- [42] Xiao Z, Chen J, Niu Y, et al. Characterization of the key odorants of fennel essential oils of different regions using GC-MS and GC-O combined with partial least squares regression[J]. *Journal of Chromatography B, Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, 2017, 1063: 226–234.
- [43] 王东升, 朱新梦, 杨晓芳, 等. 生物发酵制药 VOCs 与臭味治理技术研究与发展[J]. *环境科学*, 2019, 40(4): 1990–1998.

Advances and perspectives on accurate identification technology for key odour substances in odor pollution

ZHAI Zengxiu^{1,2,3}, WANG Gen^{1,2}, LI Weifang^{1,2*}, MENG Jie^{1,2,3}, LU Fulei^{1,2,3}

1. Tianjin Academy of Ecological and Environmental Sciences, Tianjin, Tianjin 300191, China
2. State Environmental Protection Key Laboratory of Odor Pollution Control, Tianjin 300191, China
3. Tianjin Sinodor Environmental Science and Technology Development Co., Ltd., Tianjin 300191, China

Abstract The key odorant provides a vital indicator for the odor detection, evaluation and control. This paper reviews the key odorant identification methods around the world, including their weakness, and gives a proposal. It is shown that the Odor Activity Value(OAV), the common method, suffers a large deviation, because its application is limited by the two dimensions of the substance concentration and the olfactory threshold. In addition, the odor activity value method is based on the fact that there is no interaction between various substances, without considering the synergy or the antagonism between the substances. The gas chromatography olfactometry (GC-O) is a more advanced technology, which can realize the simultaneous analysis of the chemical concentration and the sensory evaluation. However, the sample analysis for this method takes a long time and requires the olfactory discriminator at a high level, so a rapid screening is not possible. In conclusion, there are several aspects to be considered in the future: establishing a systematic method to enhance the ability to identify the odorant; improving the odor threshold database to complete the odor thresholds and inconsistent values; studying the odor mechanism and the interaction between odorous substances to provide a theoretical research basis; developing multiple methods to advance the detectability.

Keywords odor pollution; odour substances; odor activity value ●



(责任编辑 祝叶华)