

# 工业区周边环境空气恶臭污染电子鼻在线监测及溯源分析

张珊，高松，崔虎雄，吴诗剑，金丹，伏晴艳

上海市环境监测中心，上海 200235

**摘要：**本文基于典型恶臭污染源样品的电子鼻分析和人工嗅辨结果，利用偏最小二乘法（PLS）建立了电子鼻臭气浓度反演曲线，并结合主成分分析方法（PCA 分析），初步建立了某工业区主要恶臭排放企业的特征指纹库。对位于该工业区下风向的敏感区域环境大气中恶臭气体进行了监测及溯源分析，结果表明，无机硫化物、甲基类、醇类醛类、烷烃类、氢化物五类物质对该站点的影响较大，并结合风向，初步判断该区域恶臭浓度高值受上风向工业区排放的影响较大。

**关键词：**电子鼻；人工嗅辨；恶臭污染物；监测及溯源分析

## Monitoring and Source Apportion of Environment Odor Near Industrial Area

ZHANG Shan, GAO Song, CUI Hu-xiong, WU Shi-jian, JIN Dan, FU Qing-yan

Shanghai Environmental Monitoring Centre, Shanghai 200235, China

**Abstract:** Based on the analysis of the odor sample by electronic nose and olfactory, partial least squares (PLS) was used to analysis the odor concentration. The odor emission database of the enterprises in this industrial area was built by principal component analysis. Odor from sensitive point near industrial area was monitored and the source of odor was analyzed. The result showed that the sulfur-inorganic, broad-methane, broad-alcohol, methane-aliph and hydrogen had an obvious influence on the increase of odor concentration this area. Combined with the direction the wind, preliminary estimated that the odor pollution was form the industrial area upwind.

**Keywords:** electronic nose; olfactory; odor; monitoring and source apportion

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气味的统称，具有恶臭气味的物质被称为恶臭污染物。由于恶臭来源多种多样，其排放具有间隔性、不确定性等特点，同时，硫化氢、硫醇类、氨、甲硫醚、酚类、苯系物等恶臭污染物对人体具有毒害作用，恶臭已经被列为当今世界七种典型公害之一<sup>[1]</sup>。随着人们生活水平的提高，人们对生活环境的质量要求越来越高，对于恶臭污染的投诉也逐年增加，引起了环境保护部门的高度重视。

现有恶臭气体检测方法主要有两类：仪器分析法<sup>[2]</sup>和嗅觉测量法<sup>[3]</sup>。仪器分析法灵敏度和精度高、重复性好，但一般只适用于实验室使用，分析周期较长，缺乏实效性，无法给出恶臭对人类感官的影响程度。嗅觉测量法是以人的鼻子作为检测器，可以直接给出恶臭对人类的感官影响，不受恶臭物质种类、数目、各组分比例的影响，但存在操作环节较多，需要人数较多，时效性差等问题。

电子鼻是通过模拟生物嗅觉器官开发出的一种高科技产品，它是利用气体传感器阵列的响应图案来识别气味的电子系统，操作简单、方便，可实现对臭气浓度的全天候、连续、实时监测，提供与人工嗅辨吻合的臭气浓度。近年来，电子鼻在环境监测领域的应用越来越多<sup>[4-5]</sup>，但在工业区附近敏感点环境中恶臭气

体的监测及溯源方面的研究鲜有报道。本文在位于某工业区下风向的居民区设监测点，采用电子鼻对恶臭气体进行监测分析，并开展了恶臭污染物的溯源研究。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器

仪器：电子鼻（型号 PEN3），配置有 10 个金属氧化物传感器组成的传感器阵列，对不同类型的恶臭污染物有不同的响应特性，见表 1。样品测试时，首先使用零气对传感器舱体进行吹扫，自动进行基线校正。

表 1 传感器配置表

Table1 Sensor of electronic nose

传感器编号	监测物种类型
1	芳香类、苯类
2	氮氧化合物
3	芳香类、胺类
4	氢化物
5	芳香类、短链烷烃类
6	甲基类
7	无机硫化物
8	醇类、醛类
9	有机硫化物
10	长链烷烃类

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 恶臭浓度反演曲线的建立

根据该工业区污染排放特征，结合环保投诉热点，对典型排放源进行了筛选，确定了恶臭样品的采集地点，如下表 1，样品的采集采用臭气瓶进行瞬时采样，采样量为 10L。按照国标方法三点比较式臭袋法进行嗅辨。在采集人工嗅辨样品的同时，同步利用电子鼻在现场进行了样品的采集分析，以此作为平行分析样品。将人工嗅辨结果赋值给电子鼻软件分析系统中相应的恶臭样品，建立恶臭浓度反演曲线。

#### 1.2.2 恶臭排放源指纹库的建立

使用电子鼻在不同恶臭排放源采集传感器响应特征指纹谱，采集点见表 1。同时，参考国家标准恶臭污染物物种，考虑该工业区实际工艺类型，分别对  $H_2S$  标气和  $NH_3$  标气进行电子鼻指纹谱的采集，利用主成分分析(PCA)及聚类分析，建立恶臭污染溯源特征指纹库。

#### 1.2.3 工业区附近敏感点恶臭气体的监测分析

在位于工业区下风向的居民区设置监测点，使用电子鼻对恶臭气体进行监测分析，电子鼻测定条件见表2：

表 2.电子鼻主要工作参数  
Table2 Operational parameters of electronic nose

工作参数	设定值
采样时间间隔/s	1
清洗时间/s	100
归零时间/s	10
样品准备时间/s	200
进样流量/ (mL·min <sup>-1</sup> )	300
测试时间/s	60

## 2. 结果与讨论

### 2.1 恶臭排放源指纹谱的建立

各采样点位的指纹谱响应特性如图 16 (其中每个采样点只选取了一个代表性样品), 雷达图表示电子鼻 10 个传感器的响应强度, 样品所含物种类型越相似, 雷达图特征也就越接近。

#### 2.1.2 电子鼻指纹库的建立

基于各采样点电子鼻响应雷达图以及标准恶臭气体的电子鼻响应雷达图, 按厂区进行分类, 利用主成分分析(PCA)及聚类分析, 建立了恶臭污染溯源特征指纹库。PCA 分析结果如图 4, 第一主成分变异系数为 87.89%, 第二主成分变异系数为 10.87%。

由各厂区之间的区分度可以看到, 如表 4, 除厂区 2 和厂区 3 之间、厂区 3 和厂区 4 之间的区分度较低外, 其余各厂区之间均有较好的区分度, 大多数在 0.8 以上, 说明此种分类方法合理。

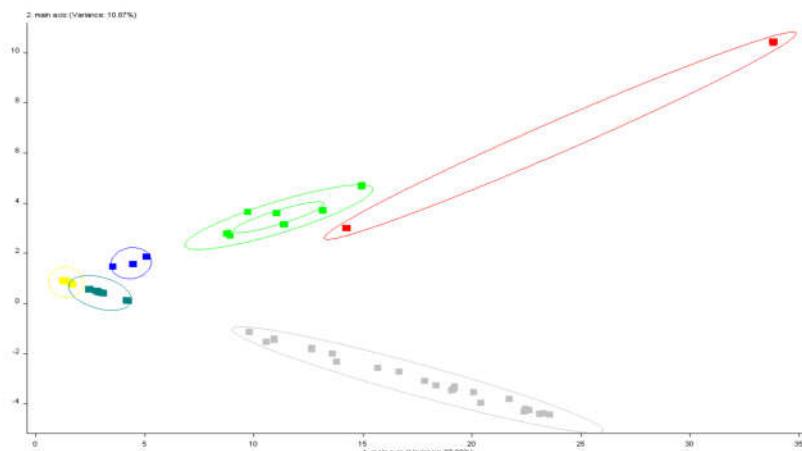


图 4 PCA 分析结果

表 4 PCA 分析各厂区之间的区分度

区域	厂区 1 (蓝色)	厂区 2 (绿色)	厂区 3 (红色)	厂区 4 (灰色)	厂区 5 (黄色)	厂区 6 (青色)
厂区 1(蓝色)		0.800	0.617	0.800	0.888	0.771
厂区 2(绿色)	0.800		0.025	0.722	0.909	0.875
厂区 3(红色)	0.617	0.025		0.017	0.500	0.449
厂区 4(灰色)	0.800	0.722	0.017		0.864	0.837
厂区 5(黄色)	0.888	0.909	0.500	0.864		0.818
厂区 6(青色)	0.771	0.875	0.449	0.837	0.818	

### 2.2 恶臭污染状况及变化趋势分析

对 2014 年 4 月-5 月两个月间恶臭气体小时浓度数据进行了统计分析，结果如图 6 所示。4-5 月份，该区域小时 OU 值共计 14 次达到 20（《恶臭污染物排放标准 GB14554-93》中厂界二级标准<sup>[6]</sup>）以上，其中最高浓度出现发生在 4 月 22 日 10 时，OU 值达到 43.682，对 22 日 10 个传感器响应值的变化趋势进行统计，并与该时段内，恶臭日均浓度最低的 5 月 31 日（日均 OU 值：2.257），10 个传感器响应值的日变化趋势进行比较，结果如图 9。22 日 10 时，醇类醛类传感器、甲基类传感器、氯化物传感器响应值的日变化特征明显，表明以上三类物质对该时刻 OU 值的升高贡献较大。通过对 4 月 22 日、5 月 31 日传感器的日变化特征进行对比，发现醇类醛类传感器、甲基类传感器、氯化物传感器、硫化物（无机）传感器和硫化物（有机）传感器响应值的日变化特征明显，说明该点位受以上五类物质影响较大。

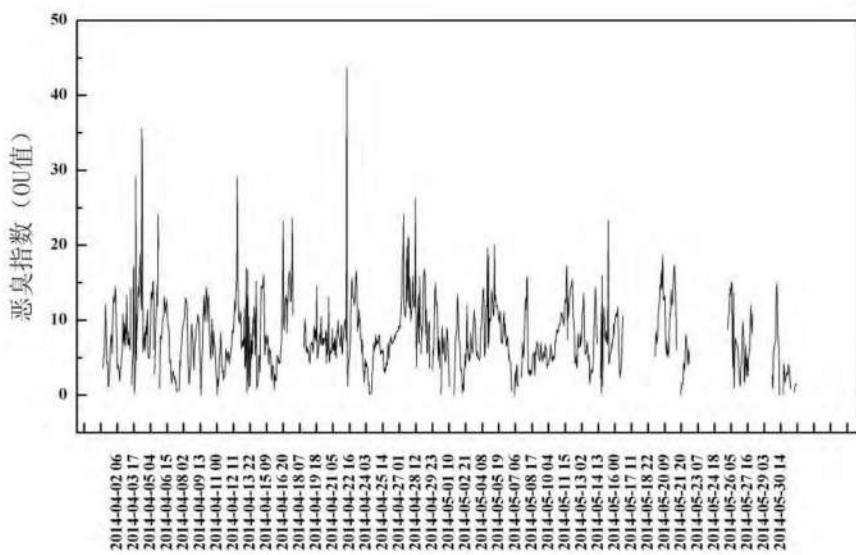


图 6. 恶臭气体小时浓度变化趋势图

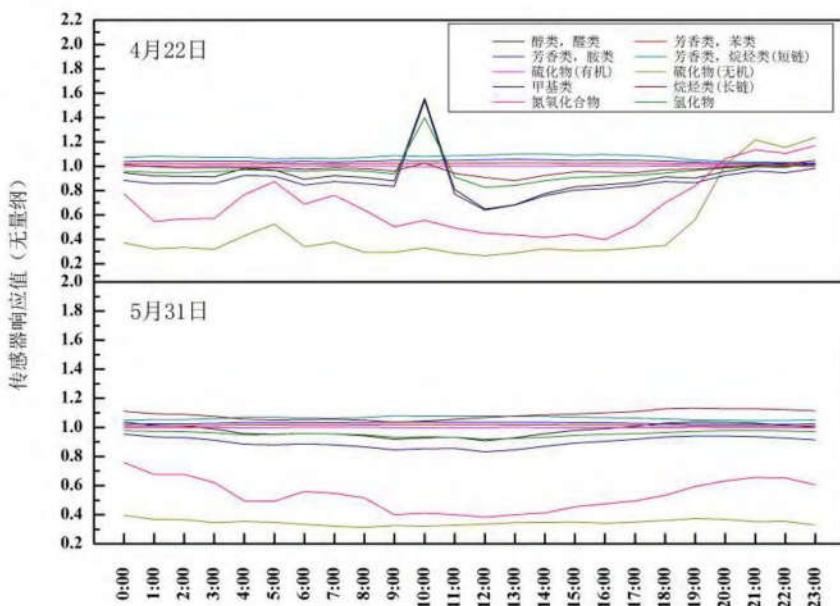


图 9 不同传感器响应的日变化趋势对比

### 2.2.1 恶臭浓度日变化特征分析

根据恶臭气体小时数据，对恶臭 OU 值达到或超过 20 的小时数据当日 24 小时恶臭气体浓度数据进行分析，如图 7，10 时-12 时，共计出现 7 次；19 时-22 时，共计出现 6 次，93% 的高值集中在上述两个时段，可能受到工业区生产排放影响。

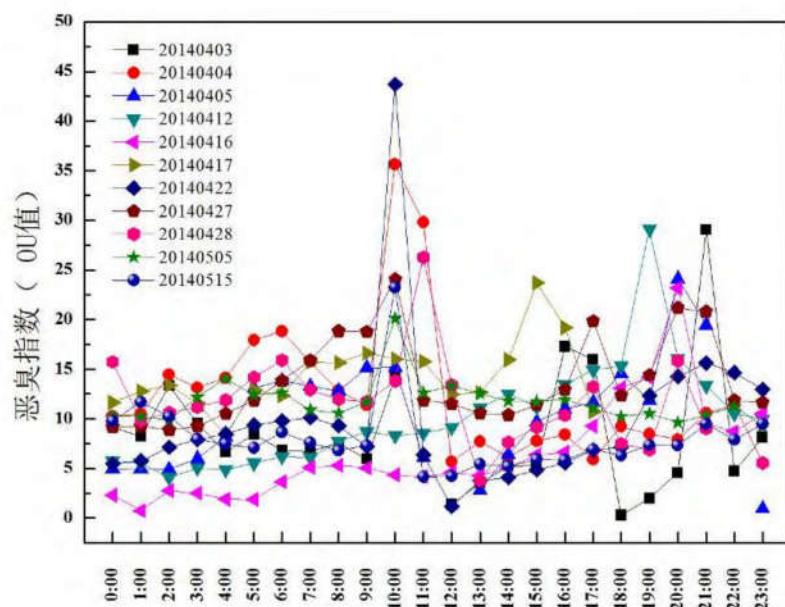


图 7 恶臭气体 24 小时浓度变化图

### 2.2.2 传感器变化规律分析

对 4-5 月 10 个传感器的响应值进行统计分析，结果如图 8。无机硫化物传感器(6)、氮氧化合物传感器(9)、甲基类传感器(7)、醇类醛类传感器(1)、烷烃类传感器、氢化物传感器(10)六类传感器响应值的变化幅度较大，说明以上六类物质对该站点的影响较大。

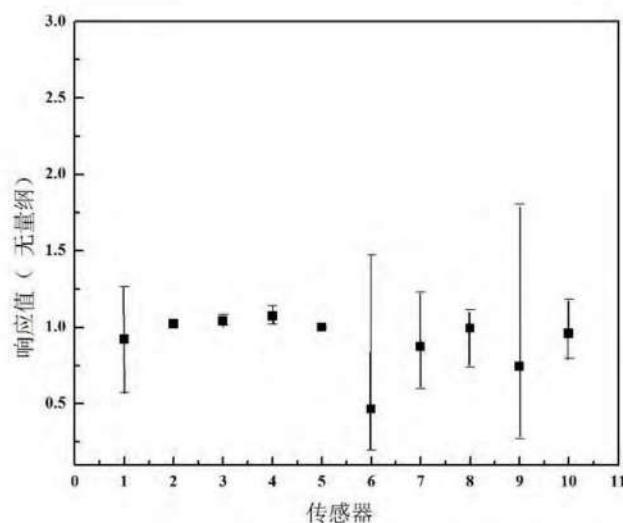


图 8 各传感器响应值统计

### 2.3 恶臭污染物溯源分析

基于电子鼻监测得到的恶臭浓度，结合该监测点位的同步气象参数，对恶臭污染的来源进行分析，如图 10。在东北偏北风，风速 2.5m/s 情况下，有恶臭浓度高值出现，结合监测点位置，该工业区厂区 2 位于监测点的东北方向，初步判断臭气浓度高值受厂区 2 排放影响较大。

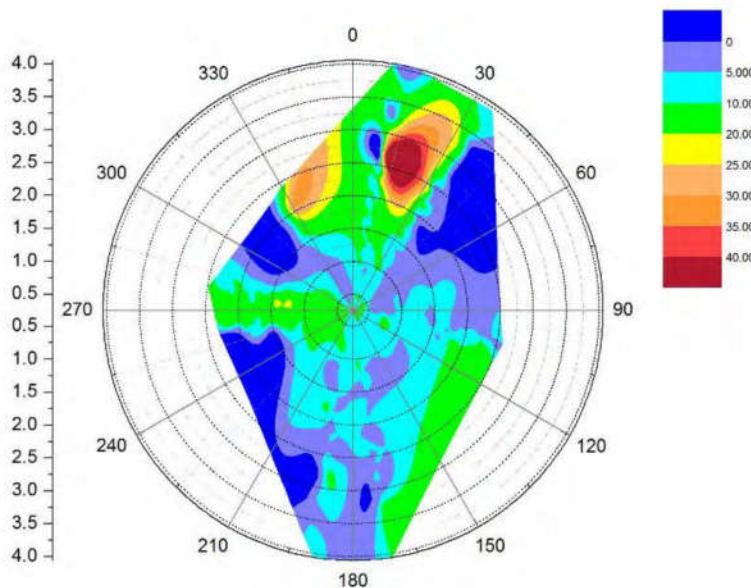


图 10. 恶臭污染玫瑰图

2014 年 4 月 22 日 10 时，该点位电子鼻数据出现高值，小时 OU 值达 43.682，该时刻该点位风向为偏北风，风速 1.01 m/s，采用主成分分析法（PCA）对恶臭污染进行溯源分析，结果如图 11，恶臭污染物来自厂区 5，而厂区 5 刚好位于监测点位的西北偏北方向，与该时刻风向吻合。

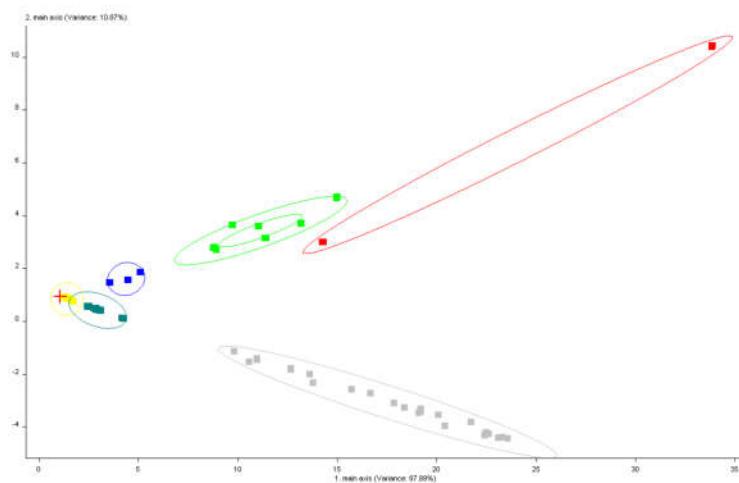


图 11 PCA 分析

### 3. 结论

(1) 本文基于典型恶臭污染源样品的电子鼻分析和人工嗅辨结果，建立了电子鼻臭气浓度反演曲线，并按照厂区分类，使用电子鼻采集了 6 个厂区排放特征恶臭污染物的响应雷达图，结合主成分分析和聚类分析，初步建立了该工业区主要恶臭排放企业的特征指纹库。

(2) 利用上述建立的电子鼻臭气浓度反演曲线, 对位于某工业区下风向的敏感区域环境大气中恶臭气体进行了监测分析, 结果表明, 无机硫化物、甲基类、醇类醛类、烷烃类、氢化物五类物质对该站点的影响较大。

(3) 利用该工业区恶臭排放企业的特征指纹库, 对上述环境敏感点电子鼻监测高值数据进行了溯源分析, 并结合风向, 初步判断该区域恶臭浓度高值受上风向工业区排放的影响较大。

#### 参考文献

- [1] 姬亚芹, 陈丽, 宫庆超等, 恶臭排放规律及其采样和分析方法[J]. 中国环境监测, 2013, 29 (3): 132-136.
- [2] 周咪, 王伯光, 赵德骏等, 城市污水处理厂恶臭挥发性羰基化合物的排放特征[J], 环境科学, 2011(12).
- [3] 王同健, 田秀华, 王琳. 恶臭监测嗅觉测试方法的比较分析[J]. 中国环境监测, 2013 (5) .
- [4] 田秀英, 蔡强, 叶朝霞等, 工业园区TVOC 和恶臭的电子鼻检测技术研究[J]. 环境科学, 2011 (12) .
- [5] 方向生, 施汉昌, 何苗等, 电子鼻在环境监测中的应用与进展[J]. 环境科学与技术, 2011 (10) .
- [6] GB14554-93 恶臭污染物排放标准[S].