

# 电子鼻在化学工业区恶臭监测中的应用研究

耿利华<sup>1</sup>, 李扬<sup>1</sup>, 袁雪竹<sup>2</sup>, 宋志民<sup>3</sup>

1 北京盈盛恒泰科技有限责任公司 北京; 2 天津市环科院 天津; 3 德国 Airtense 公司 德国

**摘要:** 恶臭污染是石化企业和化工企业不可避免的问题, 本研究阐述了恶臭的种类及对人体的危害, 介绍了恶臭检测的方法, 根据石化企业和化工企业的污染特点, 提出德国 Olfosense 型电子鼻在恶臭强度检测方面的优势, 通过参考已经安装在天津市滨海新区大港化工区的 115 套 Olfosense 型电子鼻得出的数据, 对各种不同厂区、不同路段的环境大气检测, 可以比较其恶臭污染程度, 得出的数据真实有效, 具有很好的参考价值。115 套 Olfosense 型电子鼻的投入使用将让这种困境得到很好的解决。它们实现了对大港城区周边污染排放“第一时间采样、第一时间监测、第一时间预警”。“每个电子鼻收集到的数据信息都将实时传送到监控终端平台, 一旦电子鼻发生预警, 监控人员将立即根据实时数据进行研判。如果排放物浓度接近超标值, 将提醒企业注意, 及时处理, 预防污染事故发生, 最大程度减少异味对居民生活的影响。如果排放确实超标, 还可以通过远程控制操作电子鼻进行自动采样留样, 锁定证据, 为下一步依法惩处提供依据。

**关键词:** 恶臭污染; Olfosense 型电子鼻; 臭气浓度

## Germany Airtense company Olfosense electronic nose in Tianjin Binhai New Area Dagang Chemical Industry Park stench Monitoring Application Reports

Gengli Hua<sup>1</sup>, Yuan Xue-zhu<sup>2</sup>, Song Zhimin<sup>3</sup>, Li Yang<sup>1</sup>

1 Beijing Ensoul Technology Co., Ltd.; 2 Tianjin Academy of Environmental Sciences; 3 Germany Airtense company

**Abstract:** Odor pollution petrochemical companies and chemical companies can not avoid the issue, the present study describes the stench of species and harm to human body, introduced the method stench detected, according to the pollution characteristics of petrochemical companies and chemical companies, the proposed Germany Olfosense electronic nose in malodor intensity measureable benefits by reference have been installed in 115 sets Olfosense electronic nose Tianjin Binhai New area Dagang chemical data derived from a variety of different plants, different sections of the ambient atmosphere detection, you can compare its odor pollution level, the resulting data real and effective, a good reference value. 115 sets Olfosense electronic nose will be put into use to make a good solution to this dilemma. They realized the neighboring port city pollution, "the first time sampling, monitoring the first time, the first time early warning." "Every electronic nose to collect data in real-time information will be transmitted to the monitoring terminal platform, once the electronic nose occurred early warning, monitoring personnel will immediately be judged based on real-time data. If the emission concentration value exceeded close, attention will remind the business, the timely processing prevention of pollution accidents, reduce the impact of odor on residents to the maximum extent. If indeed excessive emissions, but also by remote control operation of the electronic nose to stay kind of automatic sampling, locking the evidence, punishable by law to provide a basis for the next step.

**Key words:** odor pollution; Olfosense ; Odor Concentration

## 1. 引言

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统称为恶臭，具有恶臭气味的物质被称为恶臭污染物<sup>[1]</sup>。恶臭物质的致臭主要是由于含有特征发臭基团。含发臭基团的气体分子与嗅觉细胞作用，经嗅觉神经向脑部神经传递信息，从而完成对气体的鉴别。地球上存在的 200 多万种化合物中，五分之一具有气味，约有 1 万种为重要的恶臭物质。按化学组成可分成以下五类，一是含硫化合物，如硫化氢、硫醇类、硫醚类等；二是含氮的化合物，如氨、胺类、酰胺、吡啶类等；三是卤素及其衍生物，如氯气、卤代烃等；四是含氧的有机物，如酚、醇、醛、酮、有机酸等；五是烃类，如烷烃、烯烃、炔烃、芳香烃等<sup>[2]</sup>。不同企业排放的恶臭物质是不同的，石油加工企业臭气的主要成分是硫化氢、甲硫醇、甲硫醚及烃类物质等<sup>[3]</sup>。

作为大气污染的一种形式，恶臭具有相同于大气污染的一些特性，如以空气作为恶臭的传播介质、通过呼吸系统对人体产生影响等。同时，恶臭由很多人们不了解的有气味的化合物组成，即使在无法测量的浓度下也会令人不快，已成为世界上七大环境公害之一（大气污染、水质污染、土壤污染、噪声、振动、土地下沉、恶臭）<sup>[4]</sup>。

恶臭气体对人体生理机能的危害主要表现在对呼吸系统、循环系统、消化系统、神经系统和生殖系统的影响。当臭气浓度达到一定程度时，能引起呼吸次数增加，随着臭气浓度的增加，呼吸次数和呼吸深度减低，严重时甚至会完全停止呼吸。人对臭味是很敏感的，对于某些气体甚至  $1 \times 10^{-6}$  以下的浓度也能感知。所以只要有微量的恶臭物质进入环境，就会使人感到不舒适，出现头痛、头昏、恶心、呕吐、食欲不振、精神不集中，并影响睡眠，甚至影响居民的正常生活。为此经常发生污染指控事件，甚至发生纠纷。

在环境投诉的案例中，恶臭污染投诉的比例日渐增多，在一些发达国家表现的尤为明显，澳大利亚的环境污染投诉中恶臭污染投诉的数据占了相当大的比重，达到了 91.3%；相比较而言，美国的恶臭投诉比例虽然低一些，但也已经超过了全部空气污染投诉的半数；在日本，噪声污染投诉的数量居于首列，而恶臭投诉的数量尾随其后，位居第二。与此同时，我国恶臭污染事件也日益增多，2001 年 8 月，南京遭遇了一次大面积恶臭投诉；2002 年北京运往郊区的垃圾有二百多万吨，相当于 2.5 个景山；2003 年，海门市东南部化工区 7 家企业的超标排放，在特殊气象条件下造成了海门市的恶臭污染事件；沈阳市区的浑河、跨越深圳香港地区的深圳河、天津市陈台子排污河等我国许多城市的内河成为影响城市环境重要的异味源；2009 年“12369”环保热线共接到 2203 例恶臭污染投诉案件；2010 年 3 月和 11 月，上海石化出现意外泄漏引起了恶臭污染事件，值得警示和反思。

## 2. 石化产业恶臭的特点

石油炼制是恶臭污染的重点行业之一，特别是随着国内原油中稠油比例增大及进口原油中中东高硫原油量的增加，恶臭带来的环境污染已成为炼油企业急待解决的环保难题之一<sup>[5]</sup>。

在石油炼制的过程中，原油经过加热、加压、催化等过程，会产生大量的有毒有害物质<sup>[6]</sup>，主要有硫类、氮类、烃类、酚类等，其中最主要的恶臭物质是硫化氢，各种低分子(C1-C3)的硫醇、硫

醚、二甲基二硫化物等，它们分布很广，几乎贯穿于整个炼油生产过程中，主要分布在硫磺回收装置、脱硫装置、加氢精制装置、加氢裂化反应和分馏部分、碱洗装置、碱渣处理装置、污水汽提、污水处理场以及含硫污水、酸性气、含硫于气、含硫液化气、低压瓦斯系统，各种油品贮罐。此外还有无机氮，主要分布在常减压、催化裂化、加氢裂化、加氢精制、焦化等装置的汽提塔部分、反应部分、含硫污水系统以及污水汽提装置和污水处理场<sup>[7]</sup>。在一定工况、气象条件不利的情况下，以排放、挥发、泄漏等方式进入大气后，会引起周围环境不同程度的污染，从而影响人们的身体健康<sup>[8,9]</sup>。随着石化企业规模不断扩大，原料处理量和含硫量不断提高，其复杂的工艺过程中产生出越来越多的恶臭物质，这些物质对人身安全及周边环境的危害程度也在不断地增加。由于恶臭污染物的扩散，现已出现恶臭扰民现象，如不及时控制，将会导致严重的社会和环境问题。因此，为了缓解环境和社会压力，解决恶臭扰民的问题，监测厂界和居民区周边的恶臭强度通常是解决问题的第一步<sup>[10]</sup>。

### 3. 恶臭检测的进展

#### 3.1 三点比较式嗅袋法

适用于各类恶臭源以不同形式排放的气体样品和环境空气样品臭气浓度的测定，且不受恶臭物质的种类、范围和浓度的限制。三点比较式嗅袋法测定恶臭气体浓度的原理是，先将三只无臭袋中的二只充入无臭空气、另一只则按一定稀释比例充入无臭空气和被测恶臭气体样品供嗅辨员嗅辨，当嗅辨员正确识别有臭气袋后，再逐级进行稀释、嗅辨，直至稀释样品的臭气浓度低于嗅辨员的嗅觉阈值时停止实验。每个样品由若干名嗅辨员同时测定，最后根据嗅辨员的个人阈值和嗅辨小组成员的平均阈值，求得臭气浓度。

感官测定法是通过人的嗅觉器官对恶臭气体的反应来进行恶臭的评价和测定工作，是唯一一种可直接给出恶臭污染对于人类环境影响的测定技术，其特点是简单方便，样品间不存在交叉污染，在研究初期应用较多<sup>[11,13]</sup>。我国对恶臭物质的研究起步较晚，80年代后期才开始该领域的研究工作，国家环境保护局于1993年颁布了我国的恶臭嗅觉测定标准GB/T14675-93“空气质量恶臭的测定—三点比较式嗅袋法”<sup>[14]</sup>，实现了恶臭嗅觉测试方法的标准化，促进了我国的恶臭污染管理和控制技术的进步<sup>[15]</sup>。然而，培训嗅辨员成本较高，容易嗅觉疲劳，测试精度低，特别是会对人体呼吸道及身体健康造成很大伤害，而且感官测定法不可连续测定动态监测，不利于恶臭检测与污染治理。

#### 3.2 气相色谱法

气相色谱法的分离原理是利用要分离的诸组分在流动相(载气)和固定相两相间的分配有差异(即有不同的分配系数)，当两相作相对运动时，这些组分在两相间的分配反复进行，从几千次到数百万次，即使组分的分配系数只有微小的差异，随着流动相的移动可以有明显的差距，最后使这些组分得到分离。

本方法以经真空处理的1L采气瓶采集无组织排放源恶臭气体或环境空气样品，以聚酯塑料袋采集排气筒内恶臭气体样品(待测物含量较高的气体样品可直接用注射器取样1~2ml，注入安装火焰光度检测器(FPD)的气相色谱分析仪。当直接进样体积中待测物绝对量低于仪器检出限时，需将样品进行浓缩再进行分析。在一定浓度范围内，各种待测物含量的对数与色谱峰高的对数成正比)。

随着科学技术的进步,深冷富集、吸附富集手段的不断完善,气相色谱分离技术,检测器灵敏度的提高等多方因素,仪器分析在恶臭测定中应用也越来越普及。这些常规仪器分析法的优点是:测定准确度高,数据客观;可连续测定,并可实现自动监测;可定性、定量的了解臭气组分;然而,最大的缺点是从所鉴别的化学浓度中无法反映人感觉到的臭味强度,进而对实施恶臭污染治理及处理污染投诉带来不便<sup>[12]</sup>。

#### 4. 恶臭标准三点比较式嗅袋法缺陷

在2012年10月份在山东淄博举行的第四届全国恶臭污染测试与控制技术研讨会上,相关领导特别是国家恶臭实验室相关领导在会议也正视到目前三点比较式嗅袋法当前的不足之处:

(1) 现场采样布点的影响:受污染源排放方式(工厂动态性排放不稳定)、排气筒高低、风向风速等因素的影响,现场恶臭监测采样点的不同可能不具备代表性,从而造成监测结果与现场真实情况不符。

(2) 采样装置的影响:现场采样装置有采样袋和采样瓶。使用的采样袋在正式采样前,要用被测气体冲洗三次。采样瓶使用也得用真空处理要达到规定的压力 $1.0 \times 10^5 \text{Pa}$ ,采样瓶密封性要好,不符合要求的采样瓶不能使用,还应定期更换采样瓶塞,防治长期使用后漏气造成采集的样品外泄导致分析结果偏低。

(3) 实验室条件的影响:实验室内若通风不好,有异味,或不能保持恒温,都会影响嗅辨员的判断,对恶臭分析结果产生影响。

(4) 嗅辨员嗅辨能力的影响:三点比较式嗅袋法对嗅辨员资质要求非常高,平常要自律,不能抽烟喝酒,不能化妆,不能吃有刺激性食物等等。

(5) 嗅辨时嗅辨员状态的影响:嗅辨员虽然均是嗅觉检测合格者,但每个嗅辨员每天的状态可能是不同的,同一个样品不同实验室得的结果都会不一样,同一个实验室同一个样品不同时段嗅辨结果也会不一样的,这些因素或多或少都会影响检测结果。

(6) 样品初始倍数的影响:针对高浓度臭气样品威力,有时出现嗅辨员刚开始嗅辨不久就无法进行下去的场面,其大多原因是选择的样品初始稀释倍数太低,致使气味过于浓烈造成嗅辨员嗅辨能力减弱或暂时失去嗅辨能力,后续嗅辨无法继续进行。

(7) 嗅辨时间影响:人的嗅觉在长时间接触同一种气体,嗅觉敏感度会随着时间增长而降低,容易造成嗅辨疲劳。

(8) 结果判定及判别师的影响:一般在恶臭嗅辨结束后,由判别师对最后的结果进行判定。由于恶臭测定登记表比较复杂,表中数据较多,计算又很复杂,极易出现误差,要求判别师要有高度责任心和耐心,在最后的结果计算时,要反复核对,确保数据准确无误,出具准确可靠的监测结果。

#### 5. 德国 AIRSENSE 公司 Olfosense 型电子鼻恶臭监测系统介绍

德国 AIRSENSE 公司 Olfosense 型电子鼻以三点嗅袋法为理论依据,用气敏元件(即传感器)技术代替人鼻子进行感官测定,直接得出臭气浓度值,即 OU 值,它由多个性能彼此重叠的气敏传感器和适当的模式分类方法组成的具有识别单一和复杂气体能力的装置。并且具有两种电化学传感器和一个 PID 传感器,能够直接给出氨气、硫化氢、VOC 气体的浓度值。如果发现环境恶臭超标,

可通过远程控制启动自动留样系统。Olfosense 型电子鼻一般由气体采集控制系统、气敏传感器阵列、信号处理子系统和模式识别子系统等四大部分组成。工作时，通过控制器将气味分子采集回来，并流经气敏传感器，气味分子被气敏传感器阵列吸附，产生信号；生成的信号被送到信号处理子系统进行处理和加工；并最终由模式识别子系统对信号处理的结果作出判断。由于它具有便捷、快速、高效、成本低、可操作性强、对不同的样品有多种进样方式加以选择、可在线连续进样等特点，被广泛用于工业生产的各个部门，如石油化工、环保监测等。由于恶臭监测取样困难，使用常规的化学分析或嗅觉测试法测试时，直接反映恶臭强度的能力、平行性、结果重现性都比较差，而且无法在线监测污染物的排放情况，发生突发状况时也不能及时监测予以应对，而德国 Olfosense 型电子鼻在这些方面具有很大的优势<sup>[17,18]</sup>，而且在这方面做了大量的跟三点比较式嗅袋法对比的实验测试，结果具有很强的相关性和一致性。

#### 6. Olfosense 型电子鼻在天津滨海新区大港化工区的应用案例

天津滨海新区大港 Olfosense 型电子鼻项目，该项目于 2015 年初启动，第一批 40 套设备在 2015 年 7 月份全部安装完毕并交付使用。第二批 75 套设备，于 2015 年 12 月份安装完毕并交付使用。总计 115 套 Olfosense 电子鼻于 2015 年 12 月安装完毕，并且运行正常，顺利交付使用。该项目曾多次被新闻记者采访，并且上了多家报刊杂志的版面。该项目还受到了天津市市委领导的高度重视，并于项目完成后，正式运行半年的时候，参观了项目运行情况。全国多地环保部门也来天津大港参观了项目的建设。



图1 Olfosense 型电子鼻项目现场照片

从图2和图3可以直观的看出，化工厂的恶臭气体和石油化工厂的是完全不同的，恶臭气体的组成是完全不一样的。4个金属氧化传感器对不同种类的恶臭气体有很好的响应。

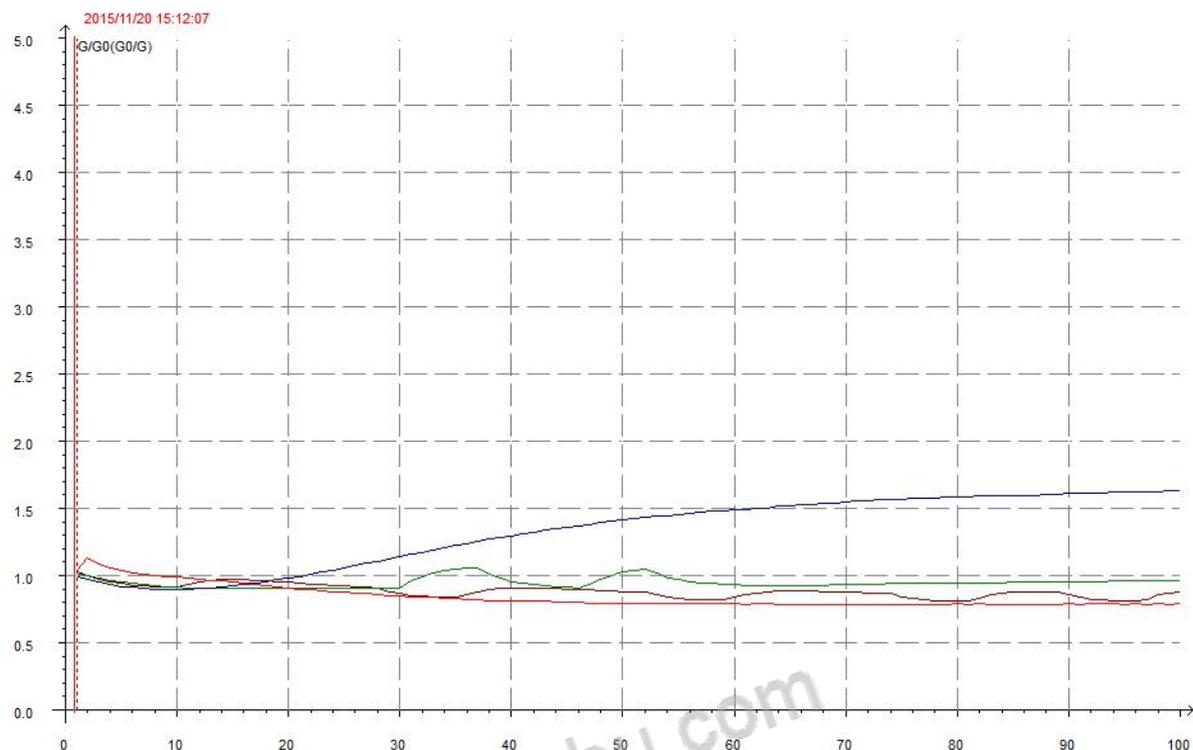


图2 某化工厂数据曲线图

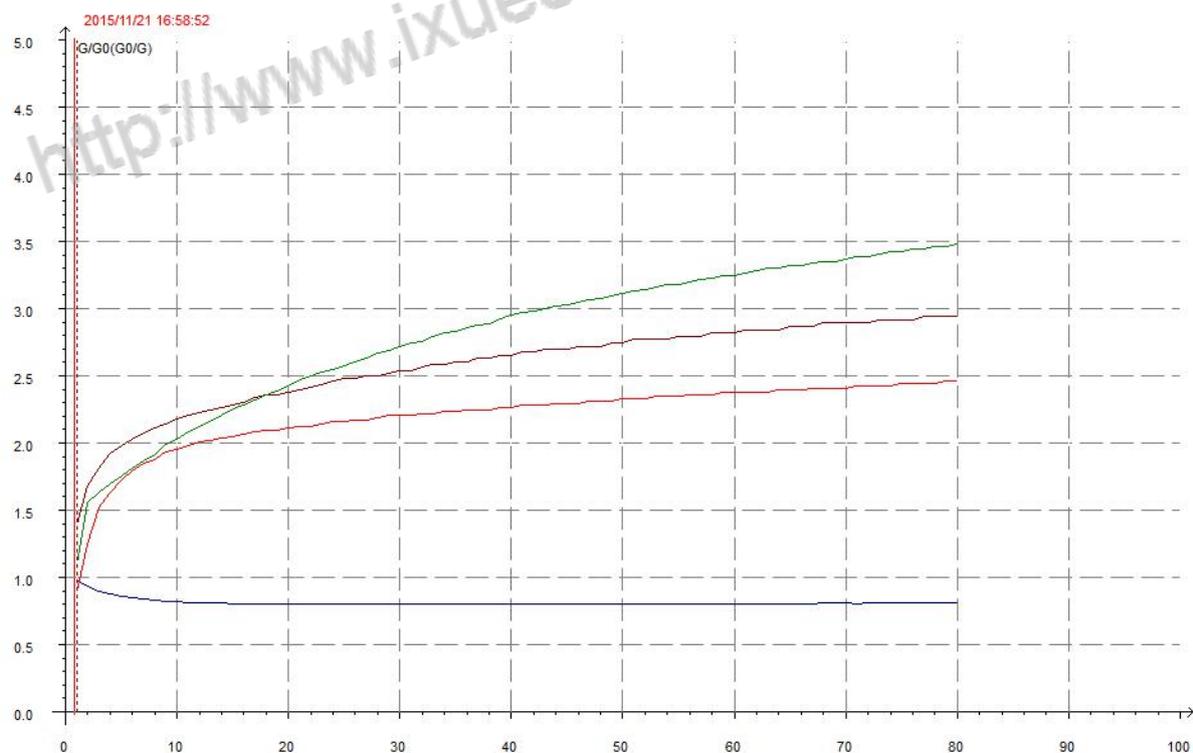


图3 某石油化工厂的数据曲线图

对某一个化工厂进行 24 小时，一个月连续监测。从图 4 我们发现，某石化厂在每天的凌晨 12 点至 4 点之间，臭气浓度值普遍的高于其他时间段，经过考察后发现，12 点至 4 点时间段，经常有拉货的大卡车排队拉货物，更多的是汽车尾气造成的环境污染。VOC 值在 100ppb 至 300ppb 之间波动。这个时间段有机物会明显高于其他时间段。



图 4 某石化厂 48 小时内的 OU 值变化曲线

对大港化工区某几个路段进行综合比对，计算平均值后，比对冬天和夏天的数据，如图 5 所示，从图中我们可也看出，12 月份、1 月份、2 月份数据明显高于其他月份，综合分析，可能是因为空气湿度比加大，再加上雾霾天气比较多的原因。今年冬季的数据又将如何呢，届时我们还会做出分析。

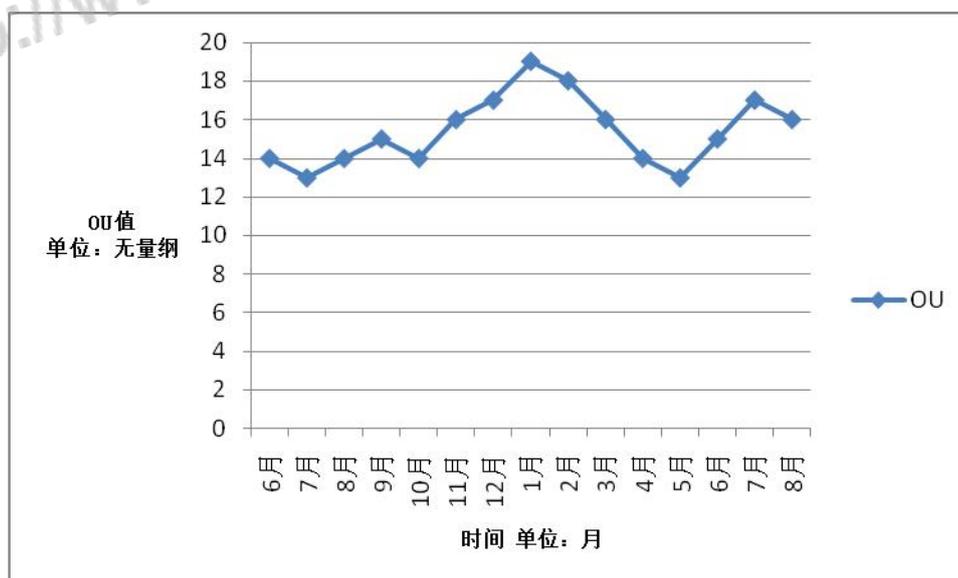


图 5 从 2015 年 6 月安装到现在，某一点位的 OU 值变化趋势

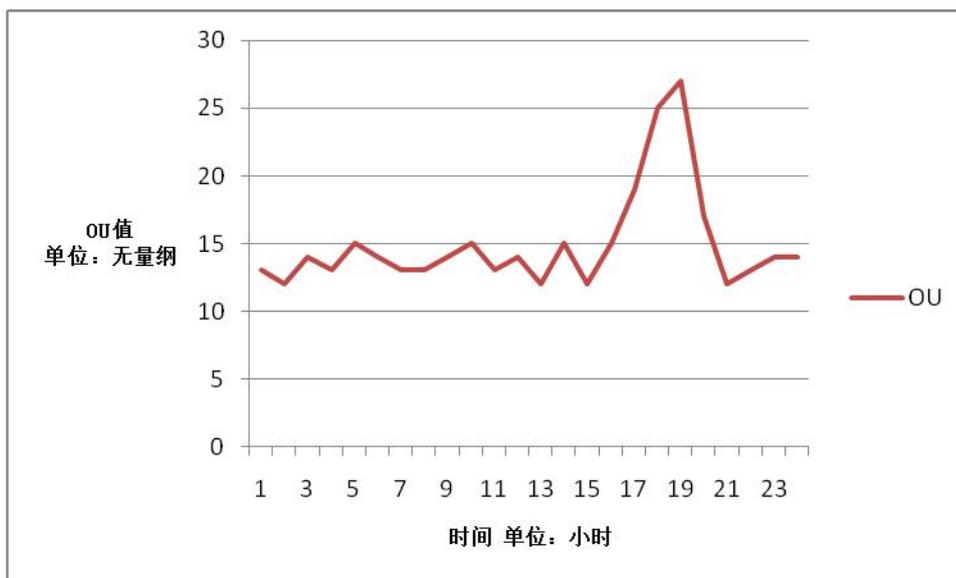


图 5-1 某工厂发生短时氨气泄漏



图 5-2 某工厂发生短时氨气泄漏

如图 5 所示是某工厂发生了短时的氨气泄漏，电子鼻第一时间进行了响应，工作人员发现数据异常后，在第一时间通知了工厂进了最快速的处理。

德国 Airsense 公司的 Olfosense 型电子鼻，在天津滨海新区大港化工区有很多的成功的案例，因为安装到了大约 40 家工厂，电子鼻在 24 小时在线监测，数据实时的发送到终端进行分析和比对。一旦发生事故可第一时间进行响应报警提示。分布在各个重点异味源周边的 Olfosense 型电子鼻，不但能够在线实时监测异味源的排放情况，还能够及时启动预警，帮助环境监察执法人员快速“锁定”排放源，对污染企业进行处罚和惩戒。

异味的发生具有瞬时性和不确定性，在大港地区异味治理过程中，存在着大气污染源定位困难、缺乏监测执法手段等问题。比如采取人工采样与嗅辨员嗅辨方式进行执法时，在接到信访投诉到环境监察执法人员赶到现场之间存在着时间差，难以及时采集到有效证据，对于异味源的准确判断也十分困难。115 套 Olfosense 型电子鼻的投入使用将让这种困境得到很好的解决。

它们实现了对大港城区周边污染排放“第一时间采样、第一时间监测、第一时间预警”。“每个电子鼻收集到的数据信息都将实时传送到监控终端平台，一旦电子鼻发生预警，监控人员将立即根据实时数据进行研判。如果排放物浓度接近超标值，将提醒企业注意，及时处理，预防污染事故发生，最大限度减少异味对居民生活的影响。如果排放确实超标，还可以通过远程控制操作电子鼻进行自动采样，锁定证据，为下一步依法惩处提供依据。监测预警系统已经处于全面运行状态，可实时显示来自 115 个电子鼻的实时数据，并能准确无误的发布预警信息，准确率达到 80%以上。

## 7. 展望

在我国粗放型经济发展的过程中，遗留了不少环境问题待解决，其中大气污染占据急需解决的重要位置。随着国家经济的发展转型，环境问题逐渐受到国家重视，新出台的《新环保法》，就表明了国家大力治理环境问题的态度。通过天津滨海新区大港化工区 Olfosense 型电子鼻项目的启动和实施，明确了未来恶臭在线监控的发展趋势。

## 参考文献:

- [1] 沈培明, 陈正夫, 张东平. 恶臭的评价与分析[M]. 北京: 化工工业出版社, 2005: 2.
- [2] 纪树满. 恶臭污染的防治[J]. 重庆环境科学, 1999,21(2):27-28, 41.
- [3] 何永纪. 炼油厂恶臭污染物治理技术研究[D]. 浙江工业大学化学工程, 2005.
- [4] 王亘, 邹克华, 赵晶晶, 等. 恶臭的测定[J]. 环境科学与管理, 2009,34(9):117-121.
- [5] 齐湘毅. 石化装置恶臭治理技术的应用[J]. 石油化工安全环保技术, 2010,26(3):61-64.
- [6] 常沁春, 王小妹, 李友鹏. 石化工业园区恶臭污染防治措施探讨[J]. 安徽农业科学, 2012,40(8):4812-4815.
- [7] 黄维, 王小妹, 黄娴. 区域恶臭污染防治措施研究——以石化工业园区为例[J]. 甘肃科技, 2012,28(2):48-50, 28.
- [8] 周则飞. 恶臭污染成因及防治对策初探[J]. 石油化工环境保护, 1996(2):34-38.
- [9] Western Australia. Draft Guidance No. 47 for Stakeholder&Public Review, Guidance for the Assessment of environmental factors-assessment of odour impacts. EPA, 2000: 13.
- [10] M. Schlegelmilch, J. Streese, R. stegmann. Odour management and treatment technologies: An overview. Waste Management,2005,25: 928-939.
- [11] 姚认宇. 恶臭的研究及官能测定[J]. 环境科学, 1990,11(5):74-78.
- [12] 韩博, 吴建会, 王凤炜, 等. 典型工业恶臭源恶臭排放特征研究[J]. 中国环境科学, 2013(3):416-422.
- [13] 罗叶新. 石化企业“恶臭”污染分析和控制措施研究[D]. 中国石油大学(华东)环境工程, 2007.
- [14] 国家环境保护局. GB/T 14675-93 空气质量恶臭的测定三点比较式嗅袋法[S]. 1993.
- [15] 孟伟. 石化企业恶臭污染影响评估与标准研究[D]. 中国石油大学(华东)环境工程, 2007.
- [16]刘晶.三点比较式嗅袋法测定恶臭应注意的几个问题[A]; 第四届全国恶臭污染测试与控制技术研讨会论文集 [C]; 2012年
- [17] 吉荣康城. 臭气(恶臭)的测定与气味传感器[J]. 环境保护科学, 2007,33(4):70-73, 136.
- [18] 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, 2011,32(12):3635-3640.
- [19] 陈宏国. 石油炼制对大气环境的恶臭污染与防治方法探讨: 第七届全国大气环境学术会议, 北京, 1998[C].

word版下载: <http://www.ixueshu.com>

免费论文查重: <http://www.paperyy.com>

3亿免费文献下载: <http://www.ixueshu.com>

超值论文自动降重: [http://www.paperyy.com/reduce\\_repetition](http://www.paperyy.com/reduce_repetition)

PPT免费模版下载: <http://ppt.ixueshu.com>

---