

· 监测技术 ·

污水处理厂还原硫化物和臭气浓度的电子鼻监测技术探究

孟洁^{1,2}, 商细彬^{1,2}, 荆博宇^{1,2}, 王巨¹

(1. 天津市环境保护科学研究院 国家环境保护恶臭污染控制重点实验室, 天津 300191;

2. 天津迪兰奥特环保科技开发有限公司, 天津 300191)

摘要: 用电子鼻监测技术探究污水处理厂还原硫化物质量浓度和臭气质量浓度预测方法。结果表明, 使用响应面分析法(RSM)建立还原硫化物质量浓度与电子鼻响应值关系, 构建还原硫化物质量浓度预测模型, 准确率可达95%。使用偏最小二乘法(PLS)建立不同质量浓度还原硫化物的传感器响应值与对应臭气质量浓度之间的关系, 构建臭气浓度预测模型, 并用实际样品验证。

关键词: 电子鼻; 还原硫化物; 臭气浓度; 响应面分析法; 偏最小二乘法; 污水处理厂

中图分类号: TP212; O657.63 文献标志码: B 文章编号: 1006-2009(2019)03-0045-04

DOI:10.19501/j.cnki.1006-2009.2019.03.011

Detection of Reduced Sulfide and Odor Concentration in Sewage Treatment Plant using Electronic Nose

MENG Jie^{1,2}, SHANG Xi-bing^{1,2}, JING Bo-yu^{1,2}, WANG Gen¹

(1. State Key Laboratory on Odor Pollution Control, Tianjin Academy of Environmental Sciences, Tianjin 300191, China; 2. Environmental Science and Technology Development Co. Ltd. in Tianjin, Tianjin 300191, China)

Abstract: A method for predicting the concentration of reduced sulfide and odor in sewage treatment plant were developed by using electronic nose technology. Response surface methodology (RSM) was used to build the relationship between reduced sulfide concentration and the response value of electronic nose, and establish a model for reduced sulfide concentration prediction. The accuracy was up to 95%. Partial least squares (PLS) method was used to build the relationship between the sensor response value of reduced sulfide at different concentrations and the corresponding odor mass concentration, and establish a model for odor concentration prediction. The method was verified by actual samples.

Key words: Electronic nose; Reduced sulfide; Odor concentration; Response surface methodology; Partial least squares; Sewage treatment plant

随着城市化进程加剧, 污水处理厂周边逐渐被新建住宅区包围, 引起污染投诉逐年增加^[1-2]。污水处理厂排放的恶臭气体包括还原硫化物、有机胺、氨等, 其中还原硫化物是主要的致臭物质^[3], 包括硫化氢(H_2S)、甲硫醇(CH_3SH)、甲硫醚(DMS)和二甲二硫醚(DMDS)等^[4-6]。这4种硫化物挥发性强且嗅阈值低^[7], 难于检测控制。现阶段恶臭物质的测定方法主要包括仪器分析法^[8-9]和感官测试法^[10]。仪器分析法受到设备的限制无法检测低浓度恶臭物质, 且不能完全反映人体感受。感官测试法可真实反映人体感受却无法

实现连续监测, 不能有效反映恶臭污染的真实情况。

电子鼻因具有人工模拟、能够实时在线监测和强大的模型预测能力等优势^[11], 被垃圾填埋场^[12]、污水处理厂^[13]等市政设施广泛应用, 不过针对恶臭物质质量浓度预测、臭气浓度预测和实时

收稿日期: 2018-03-21; 修订日期: 2019-03-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21577096); 国家重点研发计划基金资助项目(2016YFC0700603-003)

作者简介: 孟洁(1988—), 女, 天津人, 工程师, 硕士, 主要从事环境中痕量恶臭物质和在线臭气浓度测定方法研究。

在线监测的研究较少。今采用德国 PEN 3.5 型电子鼻系统分析污水处理厂特征污染物,建立物质质量浓度与传感器响应值预测模型,用三点比较式臭袋法确定不同浓度还原硫化物的臭气浓度值,构建不同浓度还原硫化物的电子鼻传感器响应值与对应的臭气浓度之间的关系,从而建立臭气浓度预测模型,并以天津某污水处理厂的实际样品验证该模型准确性及电子鼻监测技术的适用性。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

PEN 3.5 型电子鼻,德国 AIRSENSE 公司; Agilent 7890A/5975C 型气相色谱质谱联用仪,安捷伦科技有限公司; ENTECH 7100 型三级冷阱预浓缩仪, ENTECH 16 位自动进样器, ENTECH 4600 型动态稀释仪,美国 ENTECH 公司; Tedlar 样品袋,大连德霖气体包装有限公司。

20 g/m³ 混合硫化物标准气体及其单物质硫化物标准气体,包括 H₂S、CH₃SH、DMS 和 DMDS,大连大特气体有限公司;高纯氮气(99.999%),空气化工产品有限公司。分别将 20 g/m³ 混合标准硫化物气体及其单标气体依次稀释 4 倍至 250 倍,选择 20 个浓度梯度试验,其中 80% 标准气体用作模型构建数据试验,20% 用作验证数据试验。

1.2 测定条件

电子鼻监测:传感器清洗时间 100 s,测试时间 60 s;进样流量 300 mL/min;使用温度 25 °C;相对湿度 25%。每个样品重复测定 5 次。

气相色谱-质谱仪监测:用气相色谱质谱联用仪、三级冷阱预浓缩仪和 16 位自动进样器测定标准样品和实际样品中 4 种硫化物,保证在 24 h 内完成测定。样品气体经过三级冷阱预浓缩系统浓缩,脱除水蒸气、CO₂、N₂ 和 O₂ 后,进入气相色谱质谱仪系统分析测定,方法条件为 DB-5MS 色谱柱、载气流量 1.5 mL/min、进样口温度 100 °C、离子源 EI 温度 230 °C。通过各有机物的保留时间和谱库中标准质谱图检索对样品定性,并用内标法定量。

1.3 臭气测定

按照《空气质量 恶臭测定 三点比较式臭袋法》(GB/T 14675—93) 规定,测定 20 g/m³ 混合硫化物标准气体的臭气浓度,并按照样品的稀释倍数估算不同浓度下混合硫化物对应的臭气浓度值。

1.4 数据处理

取稳定后 51 s ~ 60 s 间的数据信息作主成分分析(PCA)、响应面分析(RSM)和偏最小二乘法分析(PLS)。

2 结果与讨论

2.1 传感器筛选

筛选有效的传感器对硫化物预测模型的准确建立至关重要。用电子鼻测定 80 mg/m³ 混合硫化物,结果表明,与其他传感器类型相比,型号为 W5S、W1W 和 W2W 的传感器对硫化物的灵敏度更高,故使用这 3 种传感器的响应值构建预测模型^[14]。

PCA 是利用数据降维的思想,把多指标转化为少数几个综合指标,尽可能展示原始数据中所包含的信息^[15]。为构建硫化物质量浓度预测模型,需要使用 PCA 法对不同物质质量浓度进行数理统计,客观分析不同浓度之间的差异(见图 1)。由图 1 可见,除 0.25 g/m³ 与 0.31 g/m³、0.36 g/m³ 与 0.40 g/m³ 较难区分外,其他低浓度均可明显区别。第一主成分贡献率达到 86.54%,第一主成分和第二主成分贡献率之和达到 94.08%,能较好地反映原始高维矩阵数据的信息,说明电子鼻传感器能够有效区分不同浓度硫化物。

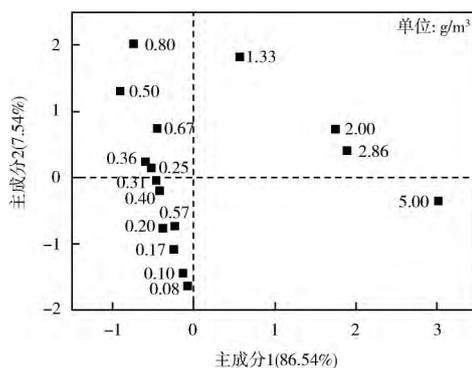


图 1 不同浓度还原硫化物的 PCA 分析结果

Fig. 1 Results of reduced sulfide at different concentrations by PCA

2.2 电子鼻监测技术预测模型

将电子鼻对还原硫化物的传感器响应值与 GC/MS 测定的浓度值构建预测模型。传感器响应值作为模型的输入值,GC/MS 的分析结果作为模型的输出值,使用 RSM 的经验模型^[16]对 4 种还原硫化物分别拟合,最终确定用公式(1)的二阶多项

式方程计算自变量与响应的关系。

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i x_i + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j \quad (1)$$

式中: y 为预测质量浓度; β_0 为常数; β_i 为线性系数; β_{ii} 为平方系数; β_{ij} 为乘积系数; n 为变量总数。

4 种还原硫化物的质量浓度预测模型和相关参数见表 1, 其中质量浓度范围为 $0.08 \text{ g/m}^3 \sim 20 \text{ g/m}^3$, a 、 b 、 c 分别代表传感器 W5S、W1W 和 W2W。均方根误差 (RMSE) 通常用于评估预测模型的性能, 是衡量模型测定的精密度水平^[17]。该数据表明, 当预测未知气体样品中 H_2S 、 CH_3SH 、DMS 和 DMDS 的质量浓度时, 预测模型输出数值

的 RMSE 分别为 0.063 4、0.083 2、0.064 7 和 0.070 9, 在可接受范围内。 R^2 是检验模型可靠性的重要参数, R^2 越大模型可靠性越强, H_2S 、 CH_3SH 、DMS 和 DMDS 模型 R^2 值分别为 99.31%、99.42%、99.59%、99.76%, 表明 4 个模型的预测准确率较高。

代表模型预测未知样本能力的 R_{pred}^2 值分别为 89.01%、86.77%、86.30% 和 86.34%, 较高的 R_{pred}^2 值也表明 4 个模型具有较高的准确性。方差比 F 值以均方回归和均方差的比值计算, 是关于平均数据的方差的度量。 P 值是用于检查每个系数的显著性的工具, F 值越大和 P 值越小说明模型的可靠性越强^[18]。

表 1 还原硫化物的质量浓度预测模型

Table 1 Prediction model for reduced sulfide concentration

硫化物	响应面分析法构建预测模型	RMSE	$R^2 / \%$	$R_{\text{pred}}^2 / \%$	F 值	P 值
H_2S	$y = 0.3039 + 0.0013a - 0.0369b + 0.0204c - 0.0004a^2 - 0.0005b^2 + 0.0232c^2 + 0.0004ab - 0.0065ac - 0.0184bc$	0.063 4	99.31	89.01	203.63	<0.000 1
CH_3SH	$y = 0.0613 - 0.0486a + 0.0521b - 0.0746c - 0.0012a^2 + 0.0029b^2 + 0.0024c^2 + 0.0001ab - 0.0013ac$	0.083 2	99.42	86.77	164.91	<0.000 1
DMS	$y = 0.2718 + 0.02076a - 0.0591b + 0.0791c - 0.0013a^2 - 0.0041b^2 + 0.0389c^2 + 0.0007ab + 0.0112ac + 0.0343bc$	0.064 7	99.59	86.30	158.52	<0.000 1
DMDS	$y = 0.3824 - 0.1461a + 0.0670b - 0.0458c + 0.0028b^2 - 0.0122c^2 + 0.0002ab + 0.0028ac + 0.0343bc$	0.070 9	99.76	86.34	159.02	<0.000 1

对所有目标物质量浓度值作逆范围缩放 (Inverse range scaling), 将数据反推回电子鼻响应值并预测^[19], 用预测值与实际物质质量浓度比较。将 GC/MS 的分析结果 (实线) 与反推的拟合值 (散点) 相比较表明, 预测结果偏差程度小, 说明 4 个模型能够较准确预测目标物质量浓度。

2.3 电子鼻臭气浓度预测

使用三点比较式臭袋法测定 20 g/m^3 混合还原硫化物的臭气浓度, 平行测定 3 次保证臭气浓度准确性, 依据稀释倍数推算出不同浓度下的臭气浓度值。将样品进行电子鼻采样分析, 记录响应值。将臭气浓度值和电子鼻响应值通过 PLS 构建臭气浓度预测模型, 预测值与理想值对比结果表明, 预测值偏度较小, 预测模型准确度高。

选取天津某污水处理厂的沉砂池、粗格栅、细格栅、曝气池和厂界下风向作为采样点位, 使用建立的臭气浓度模型进行预测。结果表明, 预测结果与实测结果 (使用三点比较式臭袋法测定) 相近,

且趋势吻合较好, 5 个点位的预测准确度分别达到 99.2%、85.6%、99.6%、99.2% 和 86.7%。说明 PLS 构建的模型能够准确地预测污水处理厂的臭气浓度。

3 结语

应用德国 PEN 3.5 型电子鼻, 筛选合适的传感器阵列组合, 结合 PCA 分析提取主成分, 并使用 GC/MS 测定的还原硫化物质量浓度, 利用响应面分析法建立 4 种还原硫化物的质量浓度预测模型。在此基础上, 将电子鼻对不同浓度混合硫化物的传感器响应值与对应浓度的实测臭气浓度值应用偏最小二乘法建立了臭气浓度预测模型, 并使用实际样品验证, 得到较好预测效果。与其他分析技术相比, 电子鼻可以更加便携、快速地预测物质质量浓度和臭气浓度, 且能够达到实时在线监测要求, 为恶臭污染管理及后续的治理系统开发提供了技术支持。

[参考文献]

- [1] 唐小东,王伯光,赵德骏,等. 城市污水处理厂的挥发性恶臭有机物组成及来源[J]. 中国环境科学, 2011, 31(4): 576-583.
- [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, 32(12): 3571-3576.
- [3] MAHIN T D. Comparison of different approaches used to regulate odours around the world[J]. Water Science and Technology, 2001, 44(9): 87-102.
- [4] GOSTELOW P, PARSONS S A, STUETZ R M. Odour measurements for sewage treatment works[J]. Water Research, 2001, 35(3): 579-597.
- [5] FRECHEN F B. Odour emissions and odour control at wastewater treatment plants in West Germany[J]. Water Science and Technology, 1988, 20(4): 261-266.
- [6] YUWONO A S, LAMMERS P S. Odor pollution in the environment and the detection instrumentation[J]. Cigr Ejournal, 2004, 6: 1-33.
- [7] 王亘,翟增秀,耿静,等. 40种恶臭物质嗅阈值测定[J]. 安全与环境学报, 2015, 15(6): 348-351.
- [8] 杨丽莉,王美飞,胡恩宇. SUMMA罐采样-GC/MS法测定吸烟室内空气挥发性有机物[J]. 环境监测管理与技术, 2011, 23(6): 52-56.
- [9] 孟天竹,张金波,蔡祖聪. 气相色谱法测定土壤中挥发性硫化物[J]. 环境监测管理与技术, 2016, 28(1): 46-49.
- [10] 国家环境保护局,国家技术监督局. GB/T 14554-93 恶臭污染物排放标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 1993.
- [11] 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, 34(10): 112-117.
- [12] BRATTOLI M, GENNARO G, PINTO V, et al. Odour detection methods: olfactometry and chemical sensors[J]. Sensors, 2011, 11(5): 5290-5322.
- [13] CESARE F D, MATTIA E D, PANTALEI S, et al. Use of electronic nose technology to measure soil microbial activity through biogenic volatile organic compounds and gases release[J]. Soil Biology Biochemistry, 2011, 43(10): 2094-2107.
- [14] SOHN J H, HUDSON N, GALLAGHER E, et al. Implementation of an electronic nose for continuous odor monitoring in a poultry shed[J]. Sensors and Actuators B, 2008, 133(1): 60-69.
- [15] 傅德印. 主成分分析中的统计检验问题[J]. 统计教育, 2007, 9: 4-7.
- [16] BEZERR M A, SANTELLI R E, OLIVEIRA E P, et al. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry[J]. Talanta, 2008, 76(5): 965-977.
- [17] SCHUBERT A L, HAGEMANN D, VOSS A, et al. Evaluating the model fit of diffusion models with the root mean square error of approximation[J]. Journal of Mathematical Psychology, 2017, 77: 29-45.
- [18] ASAITHAMBI P, MATHESWARAN M. Electrochemical treatment of simulated sugar industrial effluent: optimization and modeling using a response surface methodology[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2016, 9(2): S981-S987.
- [19] KASIRI M B, ALEBOYEH H, ALEBOYEH A. Modeling and optimization of heterogeneous photo-fenton process with response surface methodology and artificial neural networks[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(21): 7970-7975.
- [R]. Stockholm: SWWA, 2017.
- [14] Swedish Environmental Protection Agency. Wastewater treatment in Sweden 2016[R]. Stockholm: Arkitektkopia, 2017.
- [15] ANDERBERG S. Western Harbor in Malmo[C]//NAN S, REILLY J, KLASS F. ISOCARP review 11: Netherland. [S. l.]: ISO-CARP, 2015: 210-227.
- [16] 胡子祎,房岩,孙刚,等. 瑞典的环境教育特点及其对我国的启示[J]. 长春师范学院学报, 2013, 32(12): 133-134.
- [17] 杨万仁. 瑞典的环境教育及启示[J]. 宁夏教育, 2007(4): 64-65.
- [18] 叶心仪. 瑞典科技评估现状和运行规制[J]. 全球科技经济瞭望, 1998(11): 43-44.
- [19] 孙忠,沈俏会,董萍,等. 近十年浙江省地表水环境质量变化趋势及影响因素研究[J]. 环境监测管理与技术, 2018, 30(4): 23-26.
- [20] 吴俭,邓一荣,肖荣波,等. 当前我国污染地块环境管理存在的问题与对策探析[J]. 环境监测管理与技术, 2018, 30(3): 1-3.

本栏目编辑 姚朝英

(上接第11页)

- [7] Swedish Government Ministry of the Environment. The Swedish environmental objectives—Interim targets and action strategies (Government Bill 2000/01: 130) [S/OL]. [2018-12-17]. <http://www.regeringen.se/content/1/c4/11/97/2aa978ad.pdf>.
- [8] 杨聪辉. 德国丹麦瑞典水资源管理及水环境保护的经验与启示[J]. 珠江现代建设, 2018(3): 9-12.
- [9] 杨居凤,冯明义,雷静,等. 瑞典与中国的环境管理体制比较[J]. 产业与科技论坛, 2008, 7(11): 250-252.
- [10] 李挚萍. 可持续发展原则基石上的环境法典化——瑞典《环境法典》评析[J]. 学术研究, 2006(12): 69-74.
- [11] 高龙,乔根平. 瑞典的水治理目标体系和政策及其对我国的启示[J]. 中国水利, 2016(17): 52-56.
- [12] Swedish Water & Wastewater Association. Diverting of drainage and waste water: Functional requirements, hydraulic dimensioning and design of general sewage systems[R]. Stockholm: SWWA, 2016.
- [13] LUNDIN E, MALM A, SVENSSON G. Private house entries for drinking water, waste water and daywater—so long they are