# 电子鼻在石化恶臭检测中的应用

杨傲霜[1]，叶露[1]，李扬[2]

1.中石化上海高桥分公司环境监测科，上海 200137；2.北京盈盛恒泰科技有限责任公司 北京 100055

**摘　要：**恶臭污染是石化企业不可回避的问题，本研究阐述了恶臭的种类及对人体的危害，简要介绍了恶臭检测的方法，根据石化产业的污染特点，提出电子鼻在无量纲臭气浓度检测方面的帮助，通过对某石化厂区不同路段、厂区和装置的环境大气检测，可以比较其恶臭污染程度，电子鼻传感器对恶臭成分的响应也与实际情况相符。通过建立模板文件并利用偏最小二乘回归法（PLS）可以分别实现对未知样品定性的判断和定量的预测，它对异常排放也能发出警告。利用电子鼻，可以解决石化产业内部的臭气浓度自我监控、自我约束和治理方面的很多难题。

**关键词：**恶臭污染；中石化；电子鼻；无量纲臭气浓度

# The Applications of PEN Electronic Nose in Odor Detection of Sinopec

Yang Ao-shuang[1], Ye Lu[1], Li Yang[2]

1. Environmental Monitoring Department, Sinopec Shanghai Gaoqiao Company, Shanghai 200137, China;

2. Ensoul Technology Ltd, Beijing 100055, China;

**Abstract**:Odor pollution is a problem that petrochemical enterprises can't dodge. In the paper, categories, damage to human of odor and its detection methods were mentioned. Based on the characteristics of odor pollution in petrochemical industry, PEN e-nose from Germany had advantages in the dectection of odor degres. As the ambient atmosphere of different sections, factories and devices were detected, the degrees of contamination were able to compare. The results showed that sensors response to stench components was consistent with the facts. Qualitative judgment and quantitative forecast for unknow samples could be completed through building template files and utilizing partial least squares regression (PLS) , respectively. Additionally, PEN could give the alarm as soon as abnormal air composition was detected. In conclusion, the e-nose from Germany is capable of detecting odor intensity and controlling the pollution. It could promise to become a crucial tool for petrochemical industry in odor governance .

**Key words:** odor pollution; sinopec; PEN e-nose; odor degres

## 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[1]。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、吲哚类等；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[2]。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[3]。

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首（大气污染、水质污染、土壤污染、噪声、振动、土地下沉、恶臭）[4]。

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

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 $1\times10^{-6}$ 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。

**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[5]。

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[6]，主要有硫类、氨类、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[7]。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[8, 9]。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浓度（臭气浓度 OU 值）通常是解决问题的第一步[10]。

**3. 恶臭检测的进展**

要对恶臭进行治理，首先必须对污染源和污染物进行定性定量及整体感观评价臭气浓度，才能采取有效的针对性的手段。目前，臭味测量的方法主要有两种，一是以恶臭成分测定为中心的仪器分析方法，如气相色谱法，另一种是根据人的嗅觉对恶臭气体的嗅觉响应而建立的感观评定法[11]。前者是描述臭气对人嗅觉的刺激量，即恶臭的化学浓度；后者则描述人对臭气刺激量的感官评价量，即臭气浓度值，是依据嗅辨员的嗅觉来判定恶臭浓度（三点比较式臭袋法）。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气浓度量，进而对

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

实施恶臭污染治理及处理污染投诉带来不便[12]。

感官评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[11, 13]。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—三点比较式臭袋法”[14]，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[15]。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，不利于石化企业恶臭检测与污染治理。

**4.恶臭标准三点比较式臭袋法在石化行业实际应用的困扰**

目前很多领域使用三点比较式臭袋法在石化行业实际检测中普遍感觉有很多不足之处：

（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舍可能不具备代表性，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。采样瓶使用也的用真空处理要达到规定的压力 1.0×105Pa,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到时分析结果偏低。

（3）实验室条件的影响：实验室内诺通风不好，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：三点比较式臭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监测合格者，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监测结果。

（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多低，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 电子鼻恶臭监测介绍

德国 AIRSENSE 公司 PEN 电子鼻以三点臭袋法为理论依据建立关联性，用气敏元件（即传感器）技

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

术代替人鼻子进行感官测定，直接得出无量纲臭气浓度 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恶臭气体能力的装置。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，通过控制器将恶臭气味分子采集回来，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，直接反映恶臭浓度（臭气浓度）的能力、平行性、结果重现性都比较差，而且无法在线检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 PEN 电子鼻在这些方面具有很大的优势[17, 18]，而且在这方面做了大量的跟三点比较式臭袋法对比的实验测试，结果具有很强的相关性和一致性。

## 6. 德国 PEN 电子鼻应用案例

### 6.1 在石化厂区边界不同路段的环境大气分析

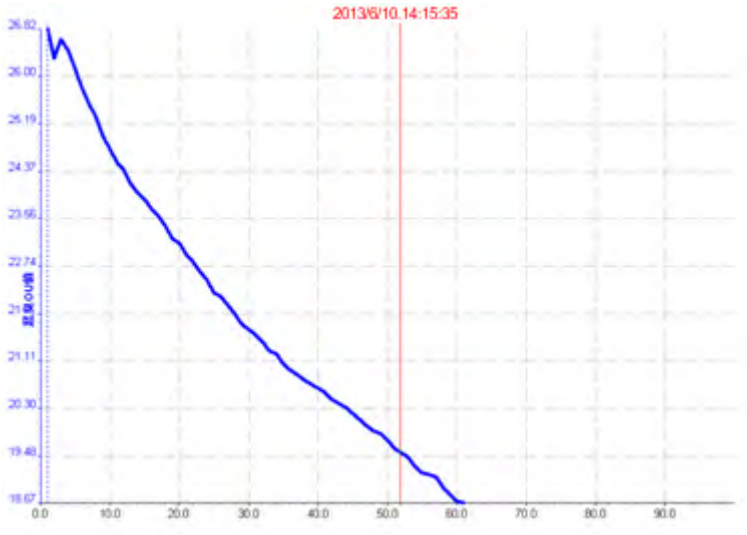



图 1.某路段的大气响应图

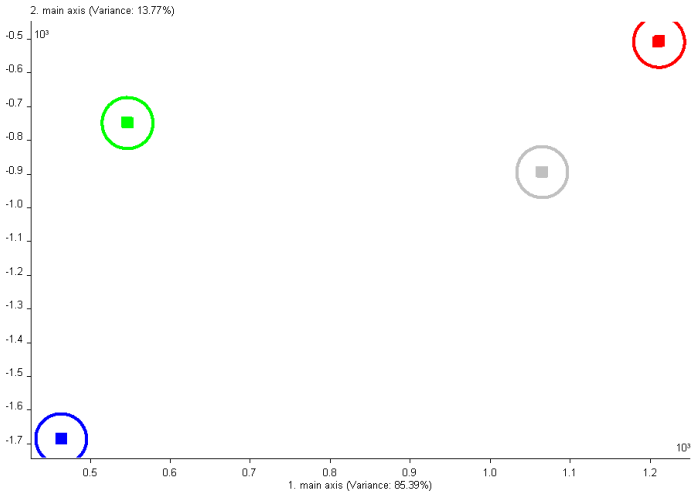



图 2.不同路段 PCA 分析图（颜色代表不同的路段）

通过建立针对特定区域的模板文件，可直接得出恶臭浓度 OU 值。监测各路段恶臭浓度（臭气浓度 OU 值）的变化，有利于掌控污染程度，从而有效应对相关投诉。

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

6.2 不同地点的环境恶臭污染程度分析

利用 PEN 电子鼻可以检测厂界内任意位置的环境状况，此处选择了厂界的上风和下风口，特征值和十个传感器的响应柱状图见图 3。

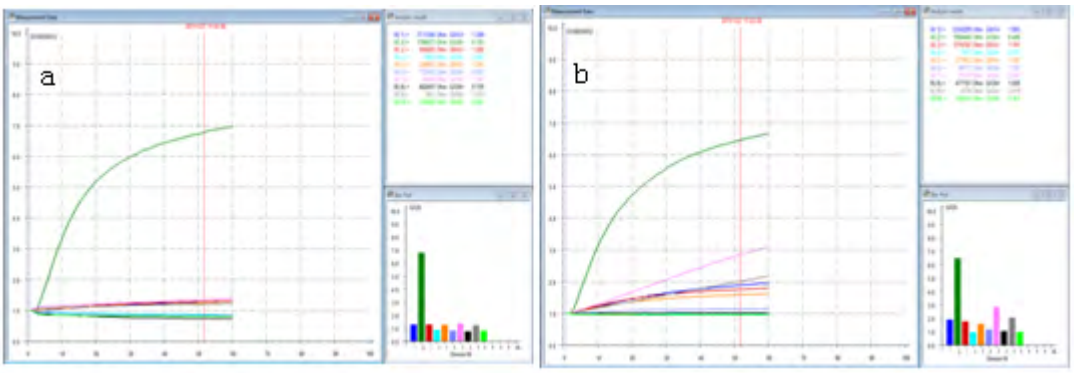



图 3.厂界不同风向口环境空气的特征图（a.上风口 b.下风口）

对某厂三个厂区中恶臭污染情况进行分析，利用主成分分析法（PCA）得到的结果见图 4 和图 5。从中可以清晰地看出，三个厂区的污染程度各不相同。

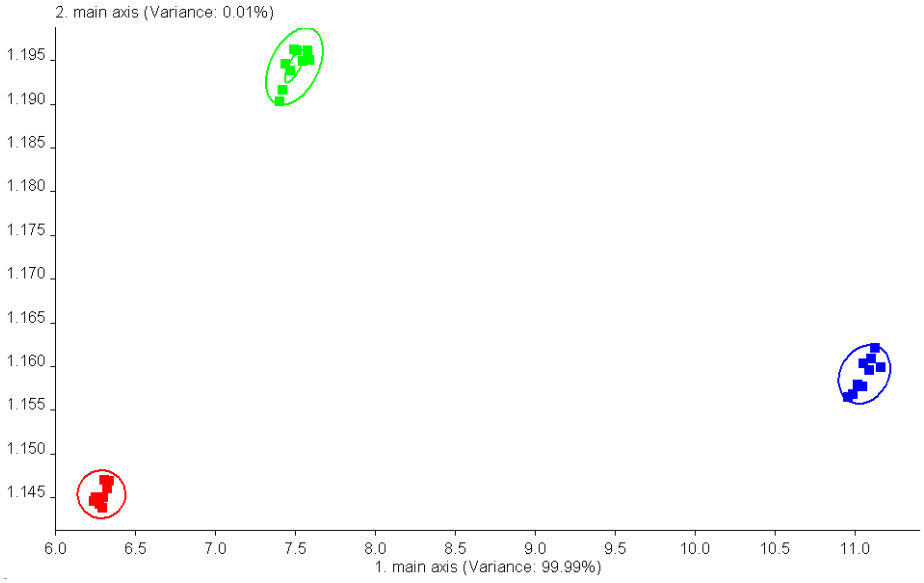



图 4.三个厂区的 PCA 主成分聚类分析（颜色代表不同的厂区，下同）

PCA-分析

normalization : PCA :
Matrix : Correlation-M.
算法: 主成分分析
差异: : 99.997 %
1. main axis: 99.987 %
2. main axis: 1.0436e-002 %
模板文件: C:\Documents and Settings\Administrator\桌面\2011-厂区-1-50-58-40-200.mus
Discrimination power:

| | 厂区-1 | 厂区-2 | 厂区-3 |
|---|---|---|---|
| 厂区-1 | | 0.999 | 1.000 |
| 厂区-2 | 0.999 | | 0.993 |
| 厂区-3 | 1.000 | 0.993 | |

图 5.三个厂区的 PCA 主成分聚类区分度分析

与侧重于样品区分状况的 PCA 相比，线性判别法(LDA) 更注重类别的分类以及各种组之间的距离分析，对三个厂区做 LDA 结果见图 6。从图中我们可以清晰直观的看出，厂区-1 的废气恶臭浓度（臭气浓度）最大，厂区-2 次之，厂区-3 最小。

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

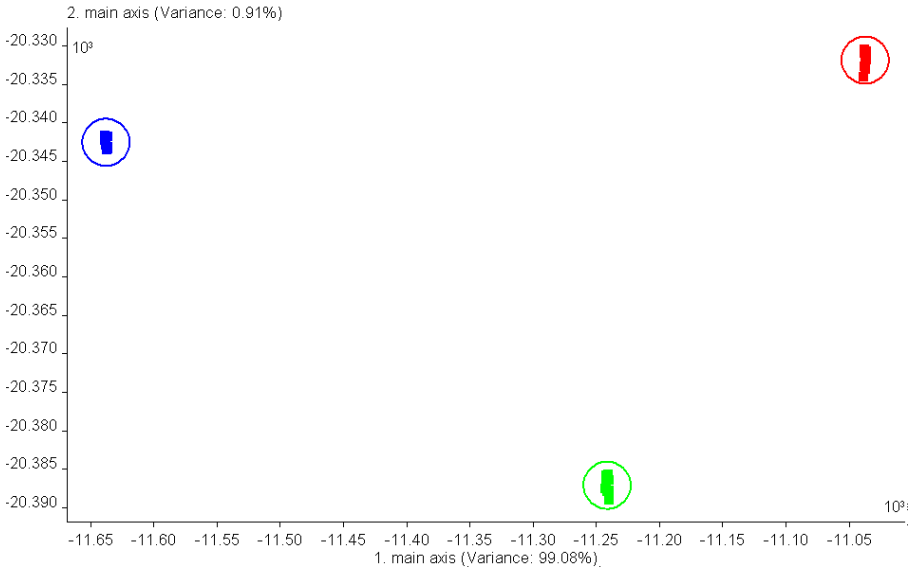



图 6.LDA 线性判定分析图

此外，通过区别判定 DFA、欧氏距离 EUCLID、马氏距离 MAHALANOBIS 和相关性分析 CORRELATION 等方法，可以有效判定未知样归属于哪一类，达到一个用电子鼻验证未知样的实验结果。如果能建立合适的模板文件，利用偏最小二乘法（PLS）可以实现对未知样品 OU 值的定量预测，预测曲线见图 7。

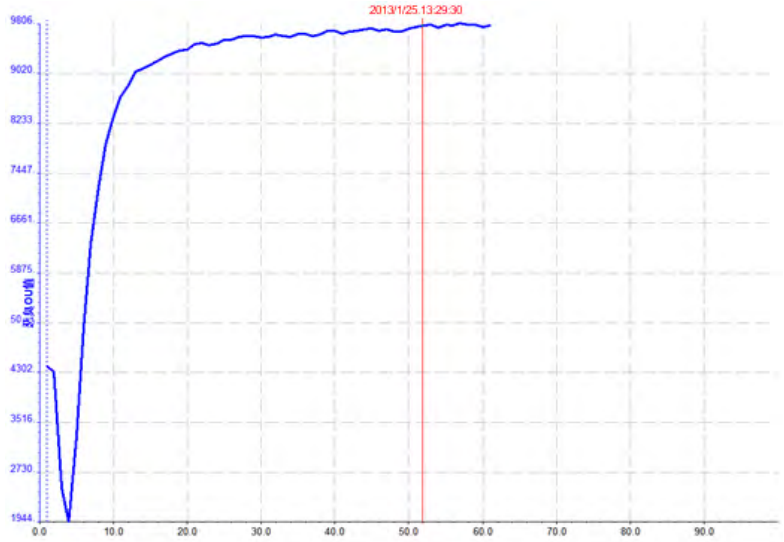



图 7.PLS 定量预测曲线图

6.3 不同装置的恶臭测定

在石化企业中，几乎所有的生产装置都有恶臭排放源[19]，监测其环境状况可以有针对性地实施恶臭治理，也便于应对突发事件，快速找到问题根源。几个生产装置的环境大气特征图见图 8，从中可以发现，电子鼻传感器中对四种装置区环境大气的响应较大的均为 2 号、7 号和 9 号，在催化装置、硫化装置和蒸馏区中，1 号、3 号和 8 号也有响应。也就是说，几种装置产生恶臭物质主要是含 N 和 S 的化合物，这与实际相符。

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

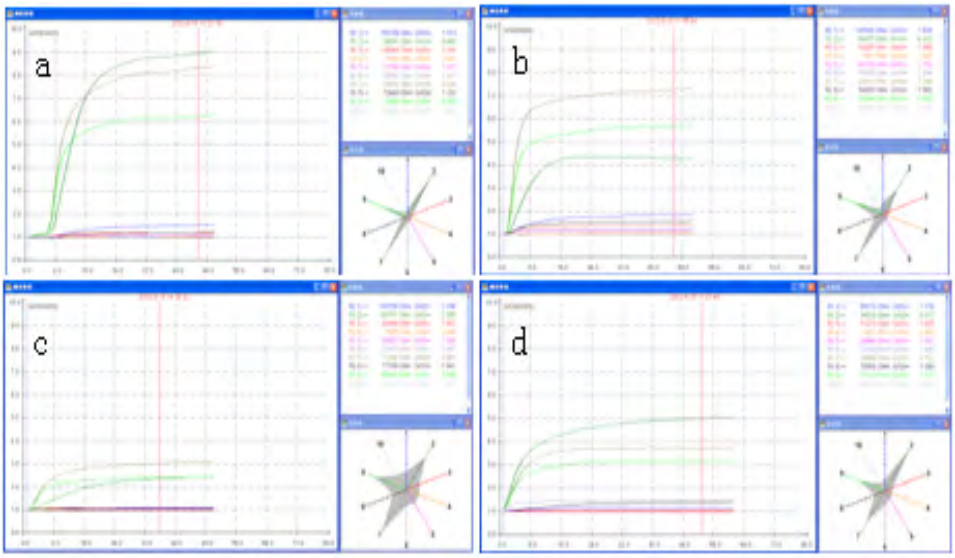


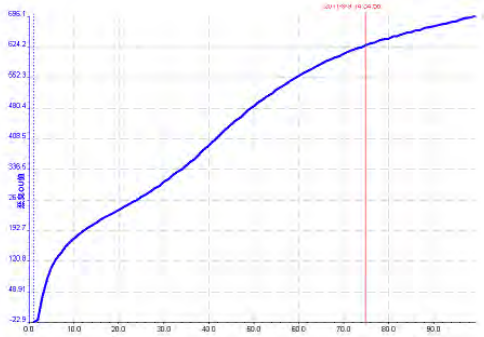

图 8. 几种生产装置环境空气的特征图（a.催化装置 b.硫化装置 c.污水池 d.蒸馏区）

对厂区内各个污染源建立模板文件，实时监测各区域气体排放状况，在出现异常排放时电子鼻会发出警报，可大大提高问题解决效率。此外，如果将电子鼻与在线工业控制软件联合使用，有可能实现恶臭排放的全自动检测与控制、处理，石化企业的恶臭污染将会得到明显的改善，是企业更是环境、社会的福祉。

6.4 反演实验

目前，检测恶臭强度的标准方法是三点比较式臭袋法，也是各个领域内使用最多、认可度最多的方法。PEN 电子鼻将仪器曲线与以三点臭袋法为依据的嗅辨员数据结合，通过偏最小二乘回归法（PLS）建立适用性强、稳定性好的模板文件，可以对未知样的恶臭浓度（臭气浓度）进行有效地预测。

为了判断仪器的准确性以及模板的适用性，研究考察了编号分别为 1#、5#、9#、13#的四个样品，将 1#和 9#作为标准物，利用二者的仪器曲线和嗅辨员得到的恶臭浓度（臭气浓度 OU 值），建立模板，通过软件求得 5#和 13#样的恶臭浓度（臭气浓度）OU 值，曲线及预测结果见图 9 和图 10。



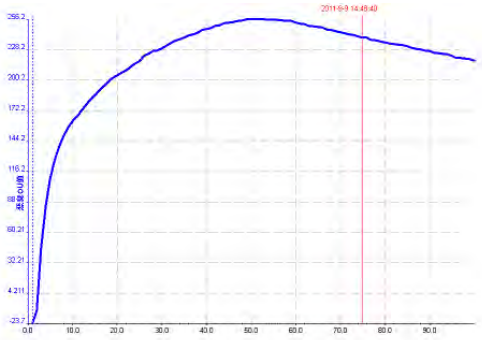
PLS-Analysis

normalization : PLS : T
Matrix : Correlation-M.
Algorithm: PLS
Latent Variables:7
Quality:
恶臭OU值: 100.00 %
Variance: : 100. %
1. main axis: 99.982 %
2. main axis: 1.7525e-002 %
Pattern File: C:\Documents and Settings\Administrator\桌面\2011-09-09-上海环境\39-745-PLS-OU.mus
MeasurementC:\Documents and Settings\Administrator\桌面\2011-09-09-上海环境\5-1.nos

PLS values:
恶臭OU值: 631.5903

图 9.5#样品的预测曲线及结果

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net



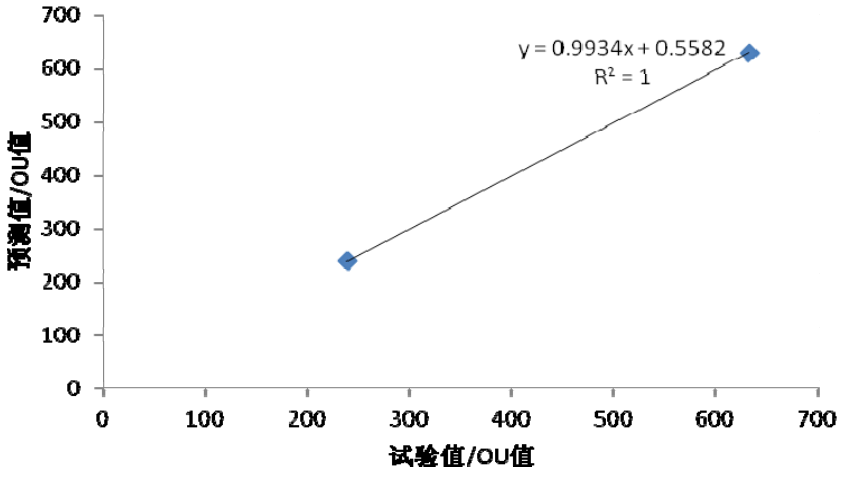
PLS-Analysis

normalization : PLS : T
Matrix : Correlation-M.
Algorithm: PLS
Latent Variables:7
Quality:
恶臭OU值: 100.00 %
Variance: : 100. %
1. main axis: 99.982 %
2. main axis: 1.7525e-002 %
Pattern File: C:\Documents and Settings\Administrator\桌面\2011-09-09-上海环境\39-745-PLS-OU.mus
MeasurementC:\Documents and Settings\Administrator\桌面\2011-09-09-上海环境\13-1.nos

PLS values:
恶臭OU值: 239.0117

图 10.13#样品的预测曲线及结果

样品 5#和 13#的恶臭浓度（臭气浓度）预测值分别为 631.5903 和 239.0117，嗅辨员的评价结果分别为 628 和 238，二者的拟合曲线见图 11，拟合度 $R^2$ 为 1 ，达到了完美的预测效果。证明 PEN 电子鼻在预测未知样品恶臭浓度（臭气浓度）OU 值上准确性极高，有很好的实用价值。




## 7. 展望

划定污染界限、实现污染物排放的在线监测、监测突发状况是我们解决恶臭扰民的第一步，德国电子鼻在此过程中发挥了巨大的作用，利用这个有力的工具，完成石化区恶臭污染的评估并建立相应的标准是亟待实施的必要项目。它不仅可以为无端的恶臭污染投诉事件提供有力的证据，也为石化工业园区的炼油区、化工区、装置区、存储区和污水处理厂等主要部分的污染防治提供参考，可以极大地缩小治理成本、提高治理效率。本研究旨在推动石化工业园区实现经济与环境的协调发展，同时为其他石化园区恶臭监测方面提供参考。

**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.

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

[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臭袋法[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.三点比较式臭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].

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net