

工业区恶臭污染溯源技术 的思考与展望

修光利

国家环境保护化工过程环境风险评价与控制重点实验室

华东理工大学资源与环境工程学院

xiugl@ecust.edu.cn

2016年12月

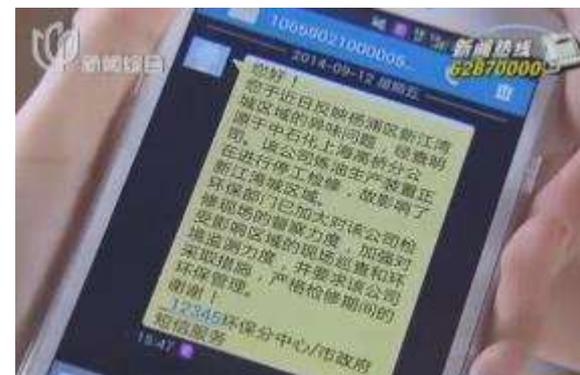




背景

恶臭污染物

- 污水处理厂、泵站、垃圾填埋场
 - 硫化氢、氨、甲硫醇
- 工业企业
 - 有机污染物
 - 石化化工、香料香精、化妆品、
 - 制药、涂料、橡胶、涂装等
- 生活源：餐饮、干洗、面包房



上海市环境保护“十三五”规划—措施摘要

- 针对**群众反映强烈**、污染严重、安全隐患大、社会矛盾突出的区域，滚动实施重点区域生态环境综合治理；
- **上海石化、高桥石化、上海化工区、华谊集团、金山二工区、宝钢集团**等重点企业实施VOCs综合治理
- 强化工业园区环境监管。全面完成重点产业园区**特征污染因子监控网**建设，试点推进重点工业企业污染源特征因子在线监测，提升工业园区环境质量监控预警和应急响应能力。
- 汽车涂装、船舶涂装、涂料和油墨生产、印刷等行业按要求推进**废气达标排放治理**

现行污染物排放标准体系

	序号	标准名称	标准编号	实施时间
国标	1	恶臭大气污染物排放标准	GB14554-1993	1994.6.1
	2	大气污染物综合排放标准	GB16297-1996	1997.1.1
	2	石油炼制工业污染物排放标准	GB31570-2015	2015.7.1
	3	石油化学工业污染物排放标准	GB31571-2015	2015.7.1
	4	合成树脂工业污染物排放标准	GB31572-2015	2015.7.1
	5	无机化学工业污染物排放标准	GB31573-2015	2015.7
正在制定或修订的标准	1	国家涂料油墨胶黏剂大气污染物排放标准	制定中	2016年底（预计）
	2	家具行业大气污染物排放标准	制定中	
	3	制药工业大气污染物排放标准	制定中	
	4	无组织排放技术要求	制定中	
	5	恶臭大气污染物排放标准	修订中	
	6	农药工业大气污染物排放标准	制定中	
	7	染料工业污染物排放标准	制定中	
	8	纺织工业大气污染物排放标准	制定中	
	9	印刷大气污染物排放标准	制定中	
	10	汽车制造大气污染物排放标准	制定中	

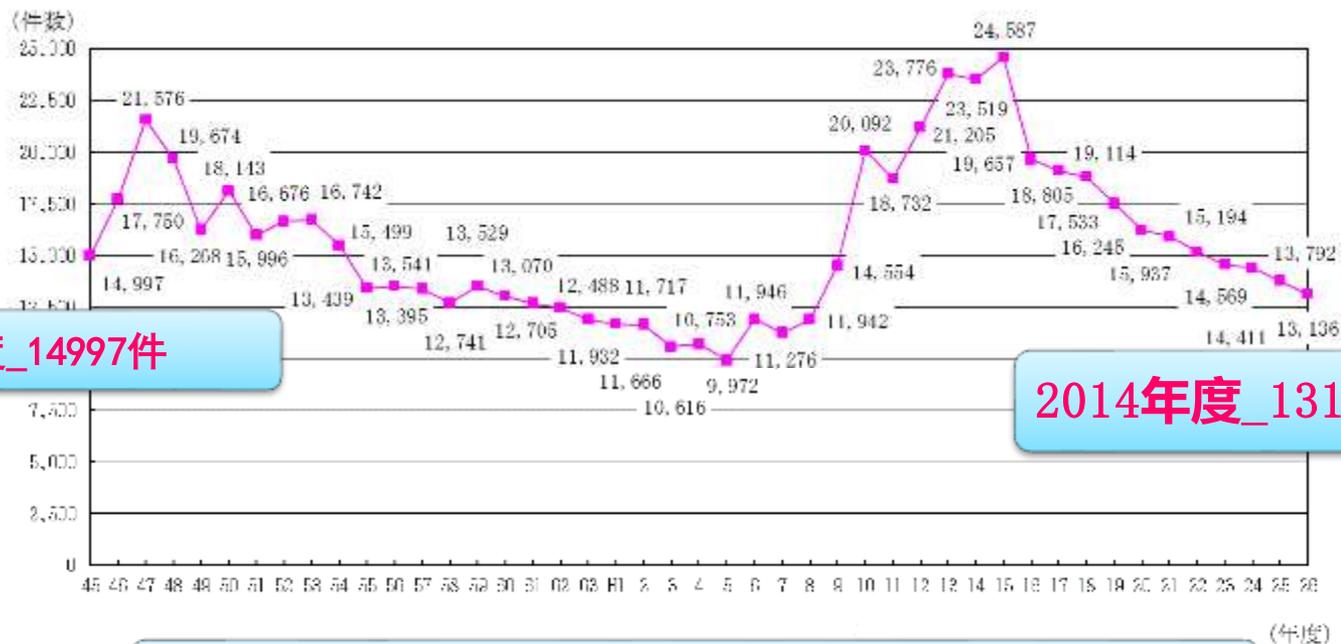
上海市大气污染物排放标准

	序号	标准名称	标准编号	实施时间
上海市	1	汽车制造业（涂装）大气污染物排放标准	DB31/859-2014	2015.2.1
	2	印刷行业大气污染物排放标准	DB31/872-2015	2015.12.1
	3	涂料、油墨及其类似产品制造工业大气污染物排放标准	DB31/881-2015	2015.5.1
	4	上海市大气污染物综合排放标准	DB31/933-2015	2015.12.1
	5	船舶工业大气污染物排放标准	DB31/934-2015	2015.12.1
	6	城镇污水处理厂大气污染物排放标准	DB31/982—2016	2016.3.28
	7	禽畜养殖业污染物排放标准	制定中	
	8	上海恶臭大气污染物排放标准	制定中	2016年底（预计）
	9	上海市家具行业大气污染物排放标准	制定中	2016年底（预计）

上海市恶臭污染物排放标准

控制项目	排气筒高度H (m)	工业企业	其他恶臭污染源
臭气浓度	$H < 15$	500	800
	$15 \leq H < 30$	1000	1000
	$30 \leq H < 50$	1500	1500
	$H \geq 50$	3000	3000
恶臭特征污染物	$H \geq 15$	表2所列恶臭特征污染物及排放限值	

日本恶臭投诉件数的变化



1970年度_14997件

2014年度_13136件

日本恶臭投诉件数的变化

引用自环境省HP (<http://www.env.go.jp/air/akushu/h26syusei.pdf>)

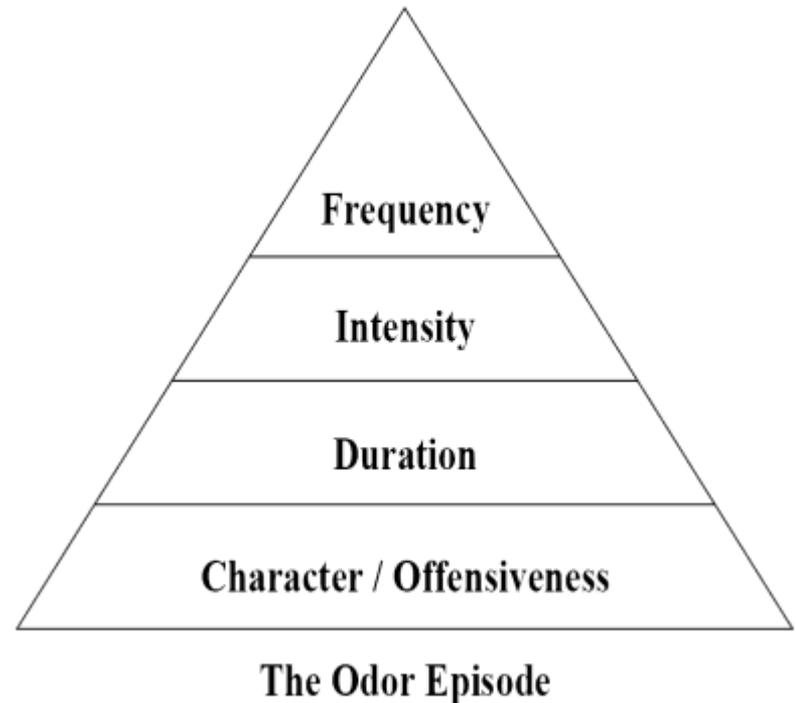
实际上，恶臭投诉总数与40年前没有太大变化



典型行业与恶臭污染物

恶臭污染物

- 频率 (Frequency)
- 强度 (Intensity)
- 持久性 (Duration)
- 反感 (Offensiveness)
- 位置 (Location)



- 不确定性大：
 - 人与人的敏感度差异：20-30倍
 - 与人的心情、健康状况；年龄、性别有关

： 恶臭污染的表征

- 嗅阈值 (odor threshold value)
 - 感知阈值和识别阈值
 - 50%的受试个体能够闻出气味时的浓度。
- 嗅觉指数
 - 是由蒸汽压及100%识别阈值决定。

$$O.I. = \frac{\text{蒸气压}(ppm)}{\text{臭味识别阈值}(100\%)(ppm)}$$

- 臭味味质
 - 7种基本臭：醚气味、樟脑气味、薄荷气味、花香、麝香、腐败臭、刺激臭
- 臭香值和愉悦度

韦伯-费希纳方程

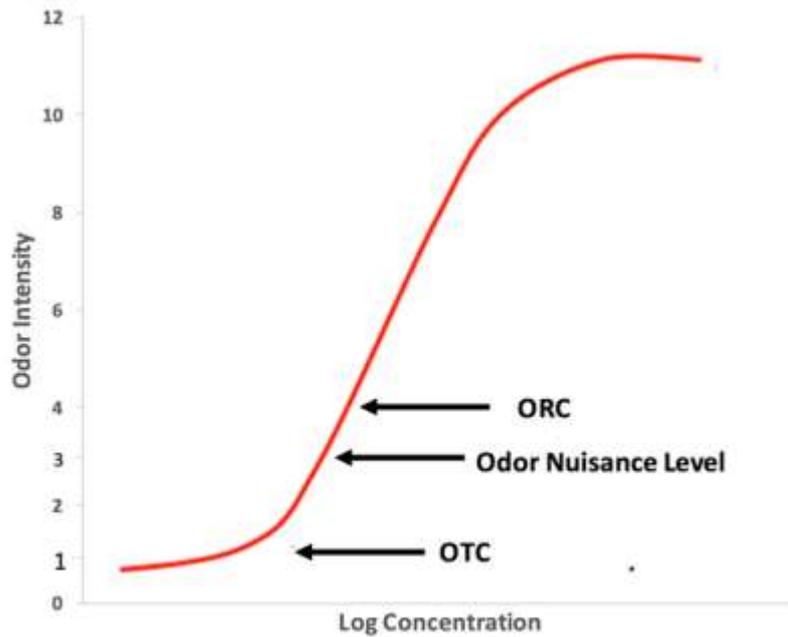


Fig. 2. Weber-Fechner law.

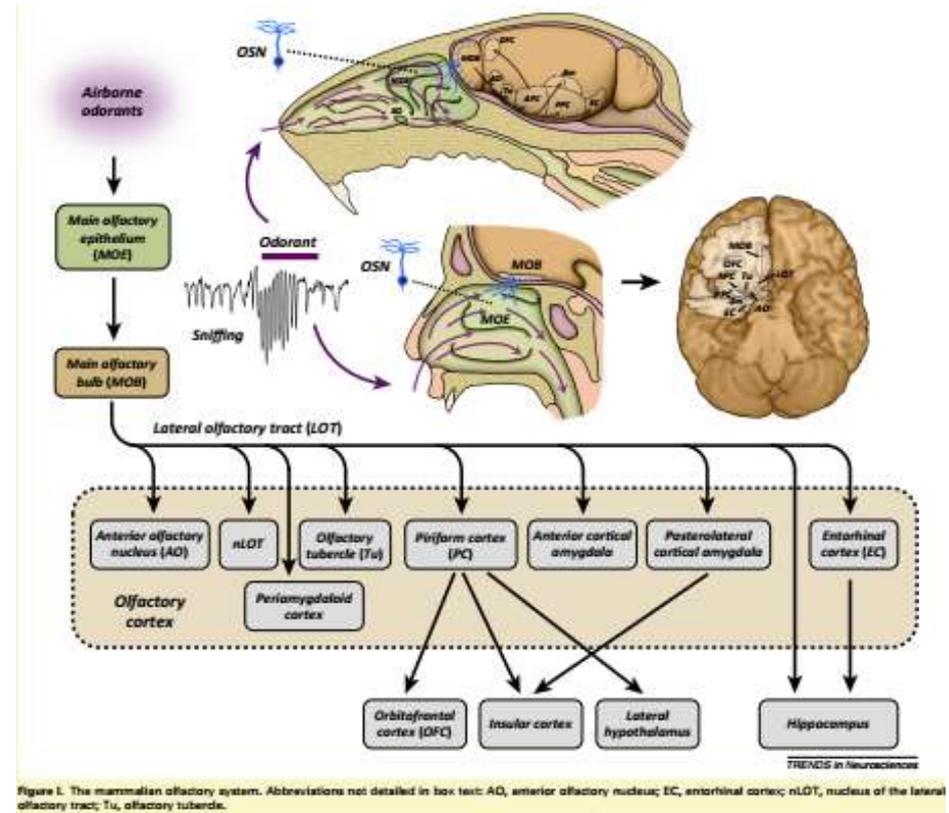


Figure 1. The mammalian olfactory system. Abbreviations not detailed in box text: AO, anterior olfactory nucleus; EC, entorhinal cortex; nLOT, nucleus of the lateral olfactory tract; Tu, olfactory tubercle.

臭气浓度

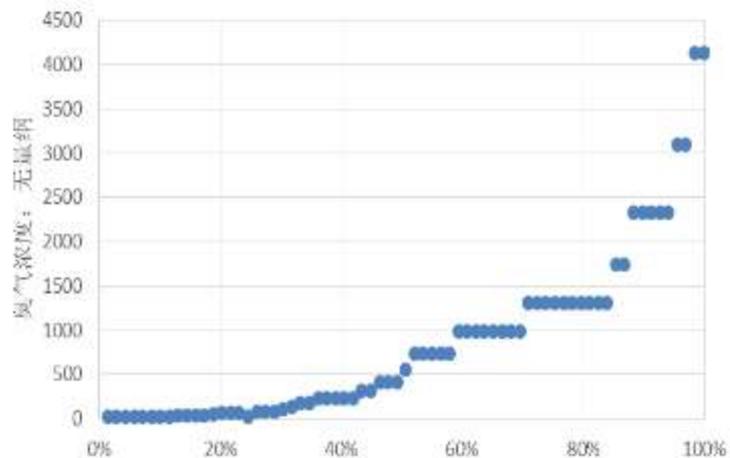
排放源	采样点	采样数	恶臭浓度	
			平均值	最大值
养猪场	排放源	32	79	56,000
	厂界	19	26	510
家禽饲养所	排放源	23	42*	10,000*
	厂界	29	25	1,200
夜间土壤处理厂	排气筒	70	4,100	450,000
	厂界	25	19	370
污水处理场	排气筒	23	490	9,800
	厂界	11	100	200,000
炼动物油油厂	排气筒	95	2,000	23,000,000
	厂界	30	36	410
鱼粉厂	排气筒	76	2,800	310,000
	厂界	44	81	2,900
车漆厂	排气筒	41	490	18,000
	厂界	8	10	440
涂料厂	排气筒	116	540	230,000
	厂界	24	15	100
金属喷漆	排气筒	70	650	18,000
	厂界	7	510	5,500

臭气浓度 (续)

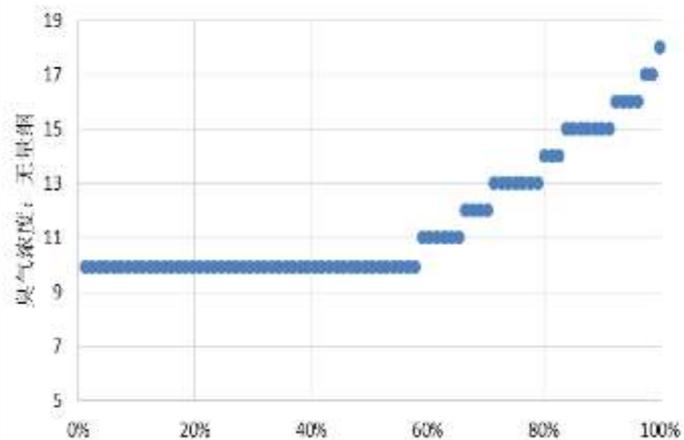
排放源	采样点	采样数	恶臭浓度	
			平均值	最大值
凹版印刷厂	排气筒	17	430	41,000
	厂界	6	63	410
胶印厂	排气筒	31	650	41,000
	厂界	2	72	130
橡胶厂	排气筒	42	280	79,000
	厂界	30	13	200
糖果厂	排气筒	49	1,200	68,000
	厂界	9	9	70
造纸厂	排气筒	45	8,000	1,300,000
	厂界	36	110	680
五金电镀厂	排气筒	20	10	410
	厂界	3	9	42
污泥焚烧厂	排气筒	64	1,100	14,000
	厂界	4	5	23
干洗店	排气筒	12	230	18,000
	厂界	3	12	37



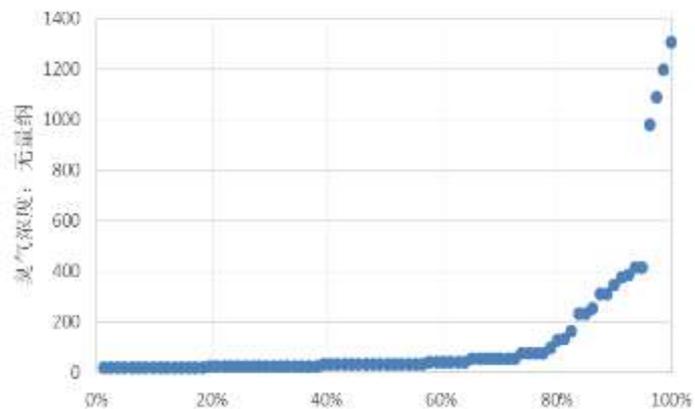
排气筒 初级塑料及合成树脂



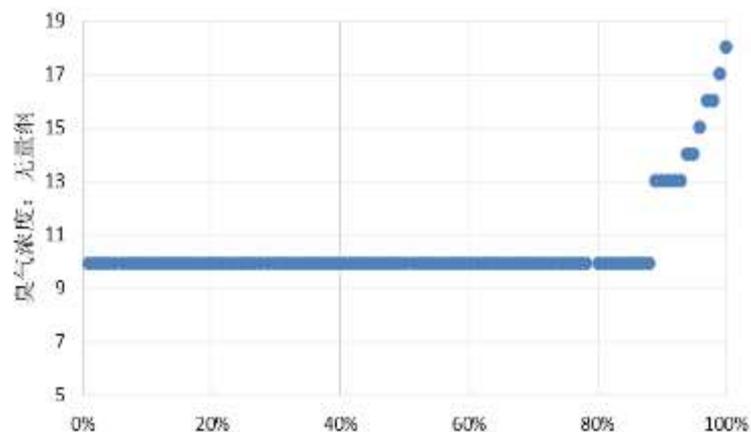
厂界 初级塑料及合成树脂



排气筒 化工

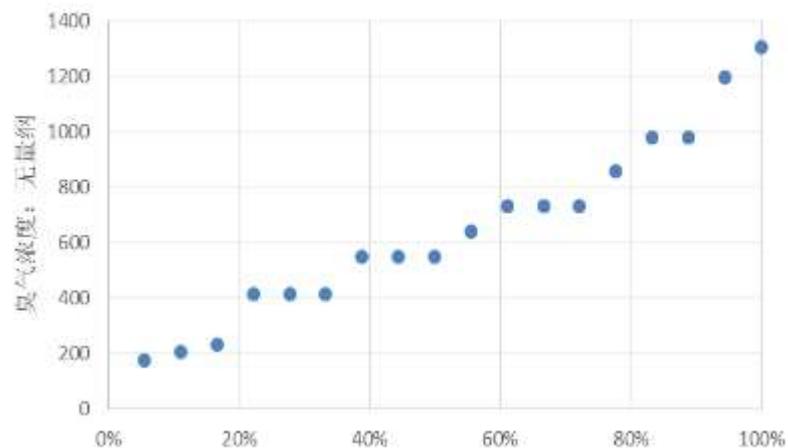


厂界 化工

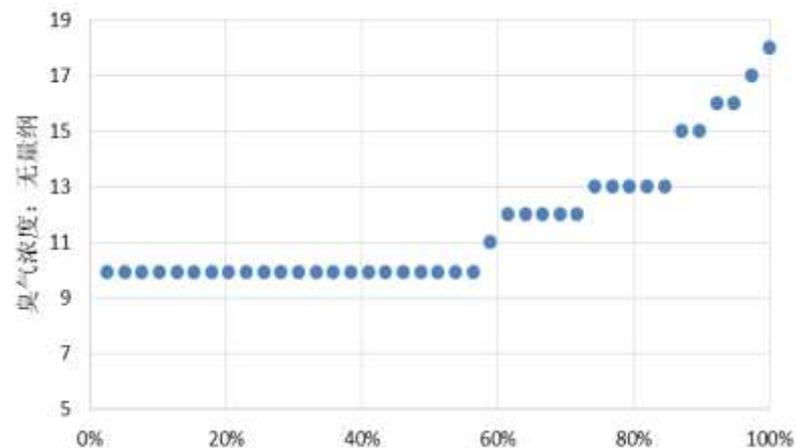




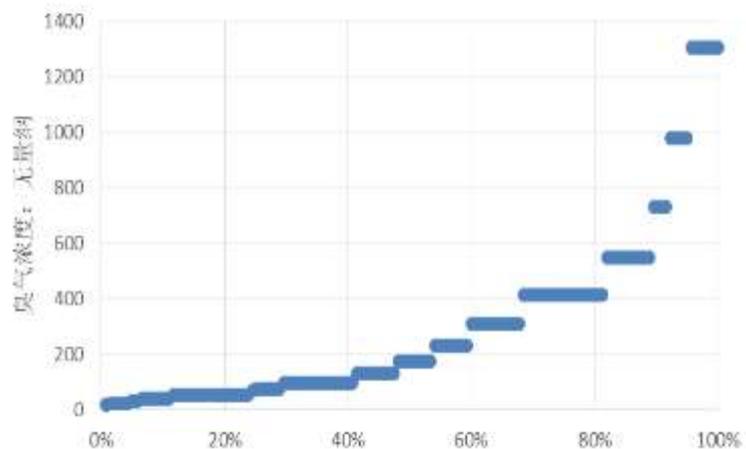
排气筒 精细化工



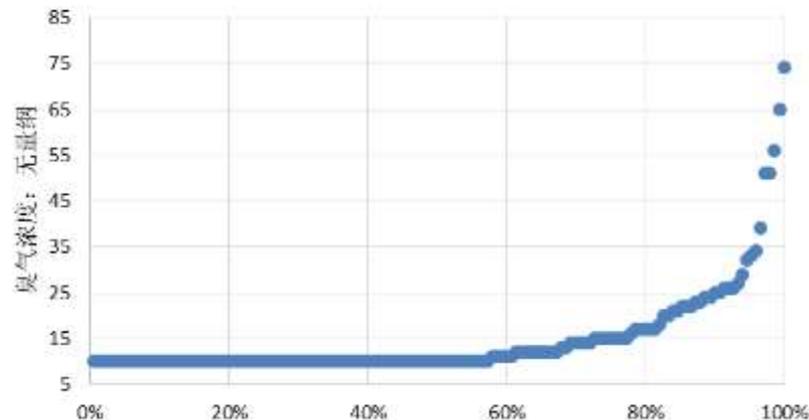
厂界 精细化工



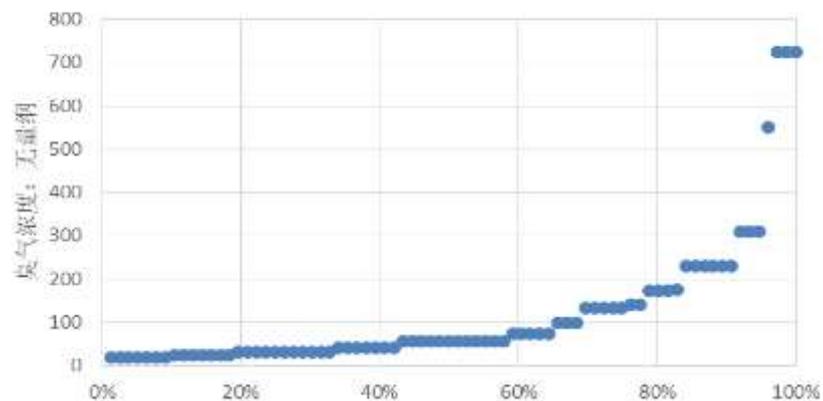
排气筒 垃圾焚烧



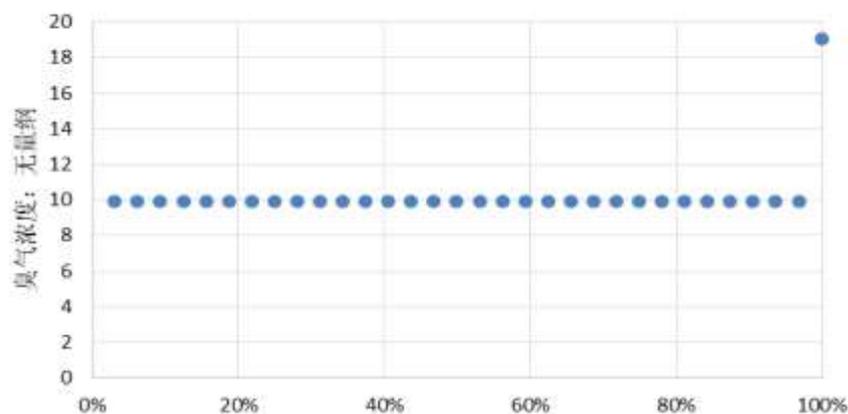
厂界 垃圾填埋



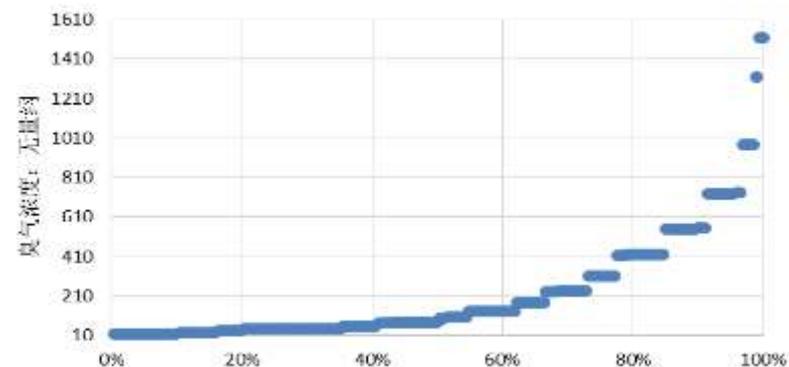
排气筒 食品香料



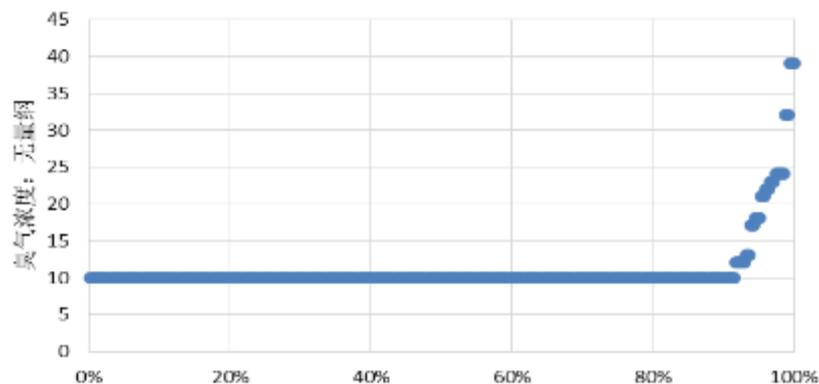
厂界 食品香料



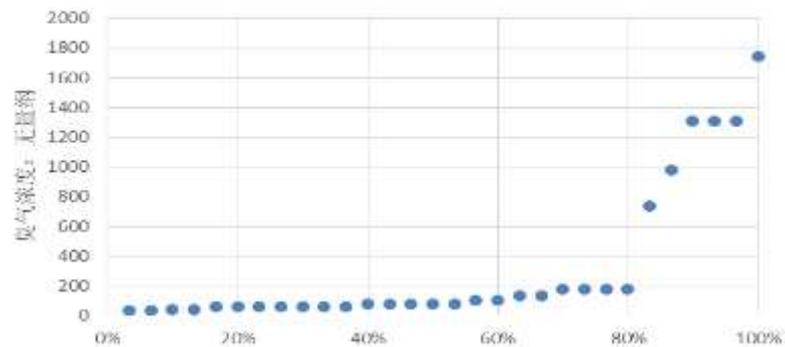
排气筒 污水厂



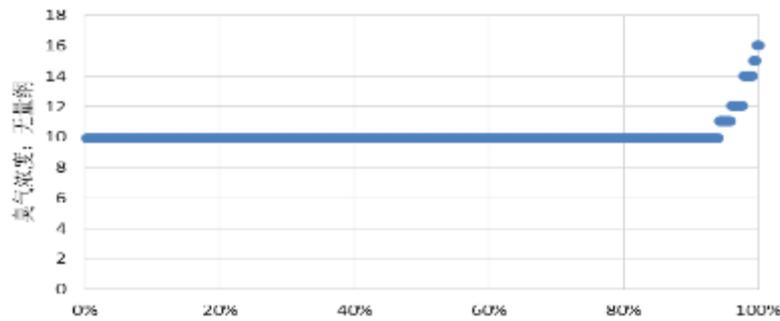
厂界 污水厂



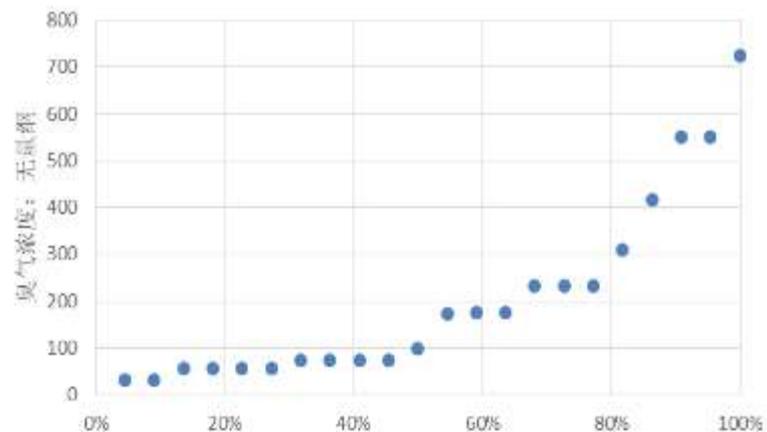
排气筒 医院



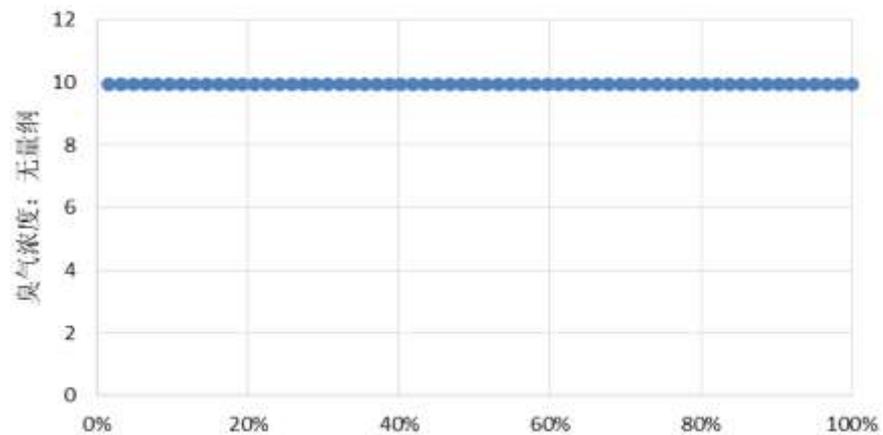
厂界 医院



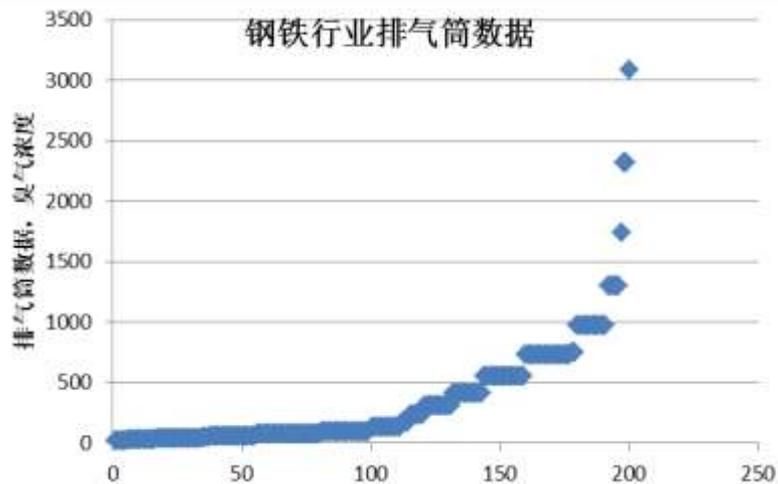
排气筒 制药



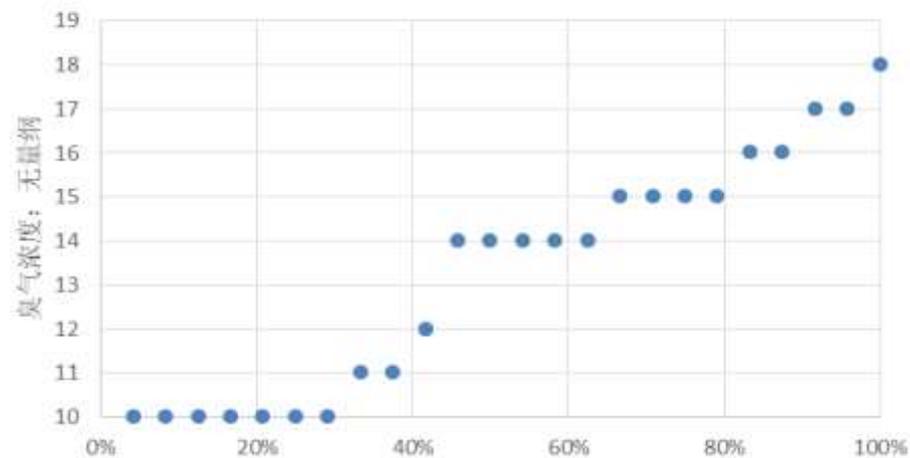
厂界 制药



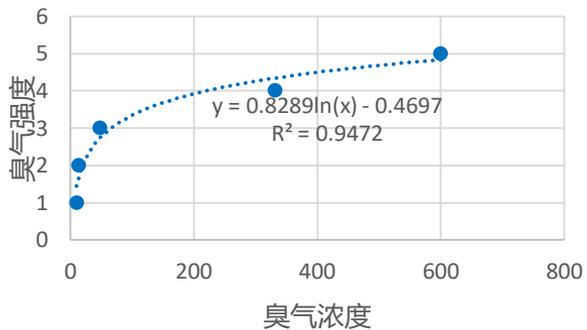
钢铁行业排气筒数据



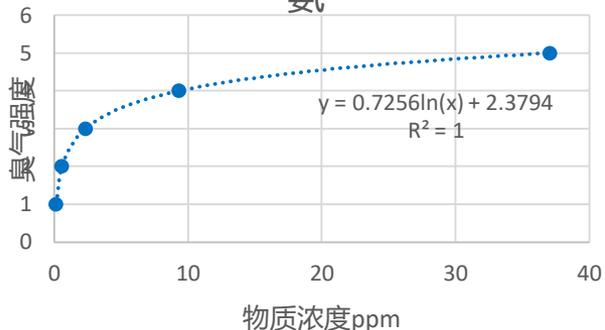
厂界 涂料制造



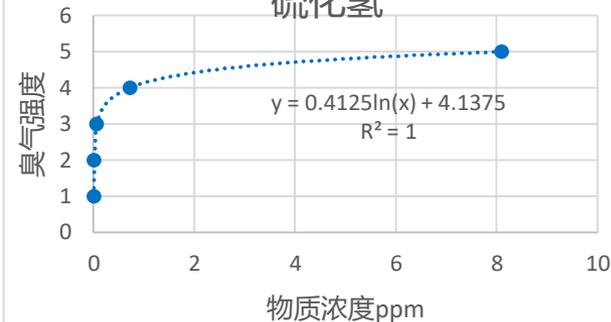
臭气强度与臭气浓度关系



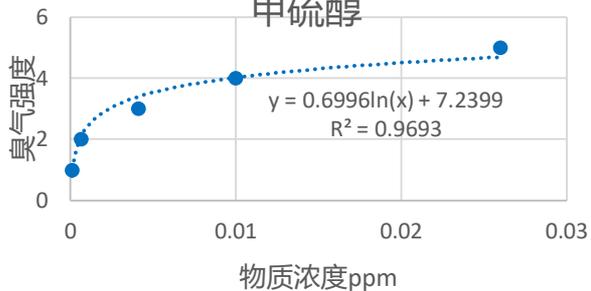
氨



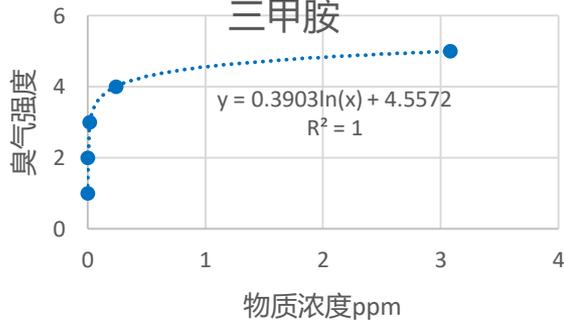
硫化氢



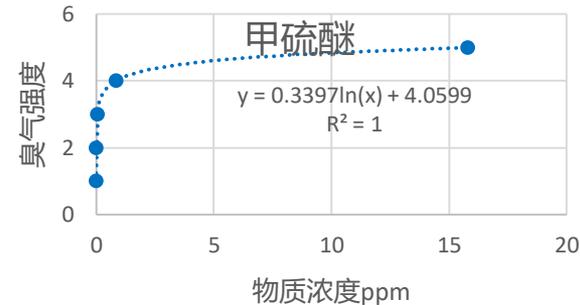
甲硫醇



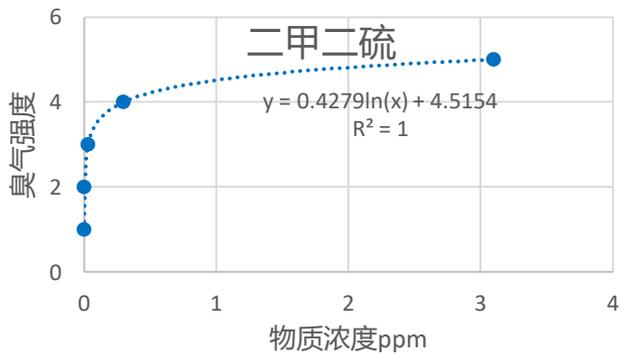
三甲胺



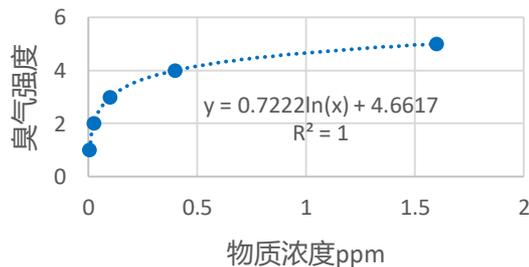
甲硫醚



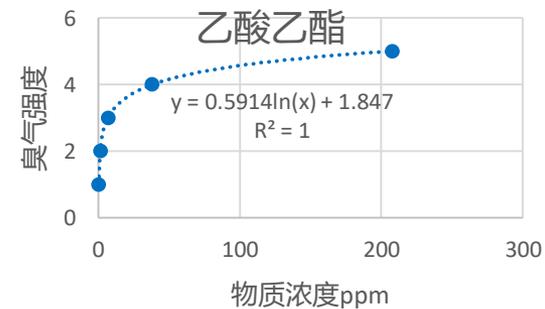
二甲二硫



丙醛



乙酸乙酯



恶臭污染物与生活源

活动类型	臭味物质来源	代表性臭味物质
生活源	阴沟及生活污水处理厂	硫化物：硫化氢、甲硫醇、戊硫醇、二甲基硫
		含氮化合物：氨、三甲胺
		含氧烃：乙醇、乙醛、丙酮、2-5碳脂肪酸
		含氯烃：三氯乙烷、四氯乙烯
		烃：5-8碳脂肪烃、6-10碳芳香烃
	垃圾填埋场	硫化物：硫化氢、1-4碳硫醇、二甲基硫
		含氮化合物：氨、三甲胺
		含氧烃：乙醛、丁醛、二乙酮、戊酸、乙酸乙酯、乙酸丁酯、戊酸
		含氯烃：三氯乙烯、四氯乙烯
		烃类：丁二烯、苯乙烯

恶臭污染物和商业源、农业源

活动类型	臭味物质来源	代表性臭味物质
农业源	禽畜养殖场记禽畜粪便堆肥场	硫化物：1-4碳硫醇、二甲基硫、二甲基二硫
		氮化物：1-5碳单胺、二甲胺、三甲胺 吡啶、3-甲基吡啶
		含氧烃：1-4碳醇醛酮酯酸、苯酚、甲酚、乙酚
	化炼场（鱼杂及禽畜下脚料处理场、饲料用动物油脂提炼场）	硫化物：硫化氢、甲硫醇
		氮化物：三甲胺
		含氧烃：醛、酮、酯、低级脂肪酸
商业	干洗店	含氧烃：三氯乙烷、三氯乙烯、四氯乙烯
		烃类：沸点为150-210度的矿物油
	加油站	烃类：苯、甲苯、二甲苯、6-8碳矿物油
	瓦斯分装场	硫化物：甲硫醇

恶臭污染物与工业源

活动类型	臭味物质来源	代表性臭味物质
工业	表面涂装及印刷	含氧烃：甲醛、3-6碳碳醇醛酮酯酸、丙烯醛、甲酚等。
		含氯烃：1-4碳饱和或者不饱和氯烃
		烃类：甲苯、二甲苯和苯乙烯
	合成皮制造	氮化物：二甲基甲酰胺。
		含氧烃：丁酮
		烃：甲苯
	石油炼制	硫化物：硫化氢、1-7硫醇及烷基硫
		氮化物：氨
		烃：3-6碳饱和或不饱和烃
	半导体制造	氮化物：乙醇胺、异丙醇胺、氢氧化胺等
		含氧烃：2-7碳醇酮酯醚、二甲酚
		烃：三甲苯
	天然及合成橡胶	硫化物：硫化氢、硫醇、烷基硫
		氮化物：三甲胺、二乙胺、TDI
		氮化物：三甲胺、二乙胺

典型物质与气味

分类	名称	非臭味官能团	味道
脂肪烃	1,3-丁二烯	烯基	瓦斯味
芳香烃	苯乙烯	苯环、烯基	塑胶味
含还原态氮化物	氨	还原态氮	氨味
	甲胺	还原态氮	氨味
	三甲胺	还原态氮	鱼腥味
	吲哚（粪臭素）	还原态氮	粪便味
	3-甲基吲哚（甲基粪臭素）	还原态氮	粪便味
还原态硫化物	硫化氢	还原态硫	臭鸡蛋味
	甲硫醇	还原态硫	瓦斯、腐菜味
	二甲基硫	还原态硫	腐菜味
	二甲基二硫	还原态硫	洋葱味
卤代烃	氯仿	羰氯基	醚味
含氧烃	乙醛	羰氧基	刺鼻味
	丙酮	羰氧基	刺激性甜味
	乙酸乙酯	酯基	凤梨香
	乙酸	酸基	醋酸味
	植物油等	羰氧基、羰环烯	樟脑味、薄荷味、柠檬味

分子结构与气味强度

- 碳原子数目
 - 脂肪醇：C1-C3酒香，C6-C9：清香果香+油脂香；C14以上无味。
 - 脂肪醛：低碳醛刺激性气味；C8-C12花香和油脂气味，C16以上没有气味。
 - 脂肪酸：低分子者气味显著，C16以上无味。
 - 环酮类：C5-C8：薄荷味；C9-C12 类似樟脑味；C13：木香；C14-C18：麝香。
- 不饱和化合物比饱和化合物味道强；
- 分子中碳链的支链，特别是叔、仲碳原子对香气有显著增强影响。

! 分子结构与臭气（续）

- 官能团：

- 发香官能团有： $-\text{CHO}$, $-\text{CN}$, $-\text{OH}$, $-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{COOH}$, $-\text{CHO}$, $-\text{COOR}$, $\text{R}-\text{O}-\text{R}$ 和内酯等。

- 顺式脂肪族烯醇或醛呈现清香，反式则呈现脂肪臭气。

- 分子结构：

- 硫醇类：分子量越大，恶臭越强；

- 含硫杂环化合物（如噻吩类）气味极强。



需要重点关注的污染物

- 《恶臭环境科学词典》附录分为两部分，第一部分为“空气介质中恶臭物质阈值表”，该表中收录了约272种物质的嗅阈值—感觉阈值或识别阈值
- 第二部分为“Hellman 报告的臭气物质嗅觉阈值”，该表收录了100种物质的嗅阈值。
 - “感觉阈值”、“识别阈值（50%）”、“识别阈值（100%）” 和 “臭味”

《恶臭环境管理与污染控制》附录13和《恶臭环境科学词典》附录共同关注的物质

1,3-丁二烯	丙烯	甲胺	三氯乙烯	异丙醇
1-戊烯	丙烯腈	甲胺	三乙胺	异丙基苯
氨	丙烯醛	甲苯	四氯化碳	异丁醇
苯	臭氧	甲醇	四氯乙烯	异丁醛
苯酚	丁酮	甲基异丁基酮	烯丙基硫	异戊醛
苯乙烯	二甲胺	甲醛	乙醇	异戊酸
丙醛	二硫化碳	间二甲苯	乙醛	正丙醇
丙酸	二氯甲烷	硫化氢	乙酸	正丁胺
丙酸丁酯	二氧化硫	噻吩	乙酸己酯	正丁醇
丙酮	二乙胺	三氯甲烷	异丙胺	正丁酸

50
种

《恶臭环境管理与污染控制》附录13和“Hellman 报告的臭气物质嗅觉阈值”

丙醛	异戊酸	异丁醇	苯
异丁醛	丙烯	乙胺	甲苯
甲醇	异丁烯	异丙胺	苯乙烯
正丙醇	二乙胺	正丁胺	异丙基苯
异丙醇	乙酸	三乙胺	丙酮
正丁醇	1,3-丁二烯	丙酸	甲基异丁基酮

21
种

“空气介质中恶臭物质阈值表”和“Heliman 报告的臭气物质嗅觉阈值”收录

乙酸酐	二丁胺 (正丁胺)	1,2-乙二胺	α -甲基苯乙烯	乙酸异丙酯
1,3-丁二烯	二聚环戊二烯	环氧乙烷	2-甲基-1-戊醇	异丙胺
丁醛	二乙基乙醇胺	2-乙基己醇	甲基戊醇	丙烯
异丁醇	二乙胺	丙烯酸-2-乙基己酯	吗啉	丙邻二胺
乙酸异丁酯	二异丁基甲醇	亚乙基降冰片烯	N-乙基吗啉	二氯丙烯
丙烯酸异丁酯	二异丁基酮	乙二醇二乙酸酯	2,4-戊二酮	异丙醚
正丁胺	二甲基乙醇胺	1-己醇	异戊酸	苯乙烯
异丁基溶纤剂 (乙二醇-异丁醚)	1,4-二氧杂环己烷	异亚丙基丙酮	n-戊醇	氧化苯乙烯
1-氯丁烷	1,3-二氧戊环	甲醇	乙酸戊酯	原硅酸四乙酯
异丁醛	乙酸乙酯	乙酸甲基戊酯	异佛尔酮	甲苯
乙酸溶纤剂	丙烯酸乙酯	2-甲基丁醇	丙醛	三氯三氟乙烷
异丙基苯	乙胺 (溶液)	甲基异丁基酮	丙酸	三乙胺
环己酮	2-乙基丁醇	异丁烯酸甲酯	丙酮	甲基乙醇胺
双丙酮醇	乙烯	2-甲基戊醛	丙烯酸	异癸醇
二异丙基胺				

乙酸酐	二丁胺 (正丁胺)	1,2-乙二胺	α -甲基苯乙烯	乙酸异丙酯
1,3-丁二烯	二聚环戊二烯	环氧乙烷	2-甲基-1-戊醇	异丙胺
丁醛	二乙基乙醇胺	2-乙基己醇	甲基戊醇	丙烯
异丁醇	二乙胺	丙烯酸-2-乙基己酯	吗啉	丙邻二胺
乙酸异丁酯	二异丁基甲醇	亚乙基降冰片烯	N-乙基吗啉	二氯丙烯
丙烯酸异丁酯	二异丁基酮	乙二醇二乙酸酯	2,4-戊二酮	异丙醚
正丁胺	二甲基乙醇胺	1-己醇	异戊酸	苯乙烯
异丁基溶纤剂 (乙二醇-异丁醚)	1,4-二氧杂环己烷	异亚丙基丙酮	n-戊醇	氧化苯乙烯
1-氯丁烷	1,3-二氧戊环	甲醇	乙酸戊酯	原硅酸四乙酯
异丁醛	乙酸乙酯	乙酸甲基戊酯	异佛尔酮	甲苯
乙酸溶纤剂	丙烯酸乙酯	2-甲基丁醇	丙醛	三氯三氟乙烷
异丙基苯	乙胺 (溶液)	甲基异丁基酮	丙酸	三乙胺
环己酮	2-乙基丁醇	异丁烯酸甲酯	丙酮	甲基乙醇胺
双丙酮醇	乙烯	2-甲基戊醛	丙烯酸	异癸醇
二异丙基胺				



嗅味感觉程度	具体物质	筛选物质	筛选依据
强嗅味物质	乙醛、丁烯、丁硫醇、丁醛、氯丁二烯、氯化氰、癸烯、二甲基硒、二乙基硫醚、二异丙基醚、二甲基硫醚、丁酸乙酯、乙醚、乙硫醇、甲醛、紫罗兰酮、硫化氢、异戊酸异戊酯、异戊基硫醚、异丁烯、异丙基硫醇、丁酸甲酯、甲硫醇、1-戊烯、异氰酸苯酯、光气、丙醛、正丙硫醇	恶臭污染物控制：丁醛、硫化氢、甲硫醇、丙醛、二甲基硫醚、	健康效应的考虑以及常用度
		综合排放标准：乙醛、甲醛、光气	
		其余污染物：缺乏分析方法、实际监测中也未发现。	
中嗅味物质	异硫氰酸丙烯酯、氨、1, 2-环氧丁烷、丁硫醚、二硫化碳、三氯乙醛、巴豆醛、环己烷、二乙胺、二甲胺、二异丙胺、二甲基乙醇胺、二丙胺、乙胺、己酸己酯、乙烯亚胺、戊酸乙酯、2-庚酮、氢化肉桂醇、氰化氢、乙酸异戊酯、丙烯酸异丁酯、异丙胺、异戊酸、甲胺、氯甲烷、2-甲基-2-乙基吡啶、甲基异丙烯基酮、甲基丙烯酸甲酯、2-甲基戊醛、水杨酸甲酯、2-辛醇、壬酸、2, 4-戊二酮、 α -甲基吡啶、 β -蒎烯、丙酸、1, 2-丙二胺、四甲苯、三乙胺、三甲胺、戊酸、香草醛、乙酸乙烯酯	恶臭污染控制：氨，二硫化碳、二甲胺、甲胺、三甲胺、甲基丙烯酸甲酯	健康效应的考虑以及常用度
		综合排放标准：环己烷、二乙胺、氰化氢、氯甲烷、2-辛醇、乙酸乙烯酯	
		其他污染物：缺乏分析方法，同时也未有很高检出率。	

嗅阈值 (mg/m ³)	恶臭污染物
≤0.01	甲硫醇、戊醛、正庚醛、正癸醛、异戊醇、间甲酚、甲基烯丙基硫、正丙基硫醇、异丁基硫醇、正戊基硫醇、噻吩、吡啶、丁酸乙酯、戊酸乙酯、异戊酸丙酯、丙烯酸异丁酯、1-辛烯、1, 2, 3, 4-四甲基苯、双乙酰 (2,3-丁二酮)、三甲胺、甲硫醚、正丁酸、异戊酸、正丁醛、异戊醛、正辛醛、丙烯醛、正壬醇、二乙基硫、二硫化烯丙基、异丙基硫醇、仲丁基硫醇、异戊基硫醇、四氢噻吩、粪臭素 (3-甲基吡啶)、异丁酸乙酯、丁酸异丁酯、异戊酸乙酯、丙烯酸乙酯、1-壬烯、对二乙苯、异己酸、臭氧、硫化氢、异丁醛、正己醛、正壬醛、正癸醇、邻甲酚、烯丙基硫、乙基硫醇、正丁基硫醇、叔丁基硫醇、正己基硫醇、异丁胺、异丁酸甲酯、丙烯酸正丁酯。
≤0.10	丙酸、正戊酸、丙醛、柠檬烯、异丁醇、乙酸异丁酯、异丁烯醛、正己醇、异辛醇、二乙基二硫醚、甲胺、异丙胺、醋酸仲丁酯、丙酸异丙酯、丁酸异丙酯、异丁酸异丙酯、丙烯酸甲酯、异丙苯、间乙级甲苯、1,2,3,4-四甲基苯、乙苯、 α -蒎烯、正庚醇、苯酚、乙胺、三乙胺、丙酸乙酯、丙酸丁酯、丁酸甲酯、戊酸甲酯、异戊酸丁酯、对乙基甲苯、1,2,3,5-四氢化萘、甲基正戊基甲酮、二甲二硫、异丁酸、乙醛、异戊二烯、乙酸丁酯、丁烯醛、正辛醇、二甲胺、乙酸己酯、异丁酸甲酯、丁酸丙酯、异戊酸甲酯、戊酸丙酯、异戊酸异丁酯、正丙基苯、邻二乙苯、正丁苯、乙酸、甲基戊基甲酮。

世界上有恶臭标准的国家或地区



国际上管控的恶臭污染物

国家	GB14554-93中物质	其他恶臭污染物
日本	氨、三甲胺、硫化氢、甲硫醇、甲硫醚、二甲二硫、苯乙烯	乙醛、丙醛、丁醛、异丁醛、戊醛、异戊醛、异丁醇、乙酸乙酯、甲基异丁基酮、甲苯、二甲苯、丙酸、丁酸、戊酸、异戊酸
韩国	氨、三甲胺、硫化氢、甲硫醇、甲硫醚、二甲二硫、苯乙烯	乙醛、丙醛、丁醛、正戊醛、异丁醇、甲基异丁基酮、甲苯、二甲苯、丙酸、正丁酸、异戊酸、正戊酸、甲基乙基酮、乙酸丁酯
美国	硫化氢、甲硫醇、三甲胺、氨、	总还原硫、酚类
澳大利亚	二硫化碳、二甲胺、甲硫醇、	乙醛、乙酸、丙酮、丙烯酸、苜基氯、1,3-丁二烯、正丁醇、丁硫醇、氯苯、异丙苯、环己酮、双丙酮醇、二乙胺、二苯醚、乙醇、乙酸乙酯、丙烯酸乙酯、甲醇、甲胺、丁酮、甲基丙烯酸甲酯、甲基苯乙烯、甲基异丁基酮、硝基苯、过氯乙烯、苯酚、磷化氢、正丙醇、吡啶、苯乙烯、甲苯、三乙胺、二甲苯
中国台湾	氨、硫化氢、二甲二硫、三甲胺、二硫化碳、甲硫醚(二甲硫)、苯乙烯(厂界)	硫醇类、一甲基胺、二甲胺、
加拿大	氨、二硫化碳、硫化氢、苯乙烯、甲硫醚、	丙酮、正丁醇、丙醛、甲苯、二甲苯、二甲胺、二甲醚、乙苯、氯苯、1,4-二氯苯、甲基丙烯酸甲酯、甲基叔丁基醚、甲基丙烯酸甲酯、四氯化碳、四氯乙烯、1,2,4-三氯苯,1,3,5-三氯苯
WHO	二硫化碳、苯乙烯、硫化氢	甲醛、二氯甲烷、四氯乙烯、甲苯

上海市最新的恶臭污染物排放标准（发布中）

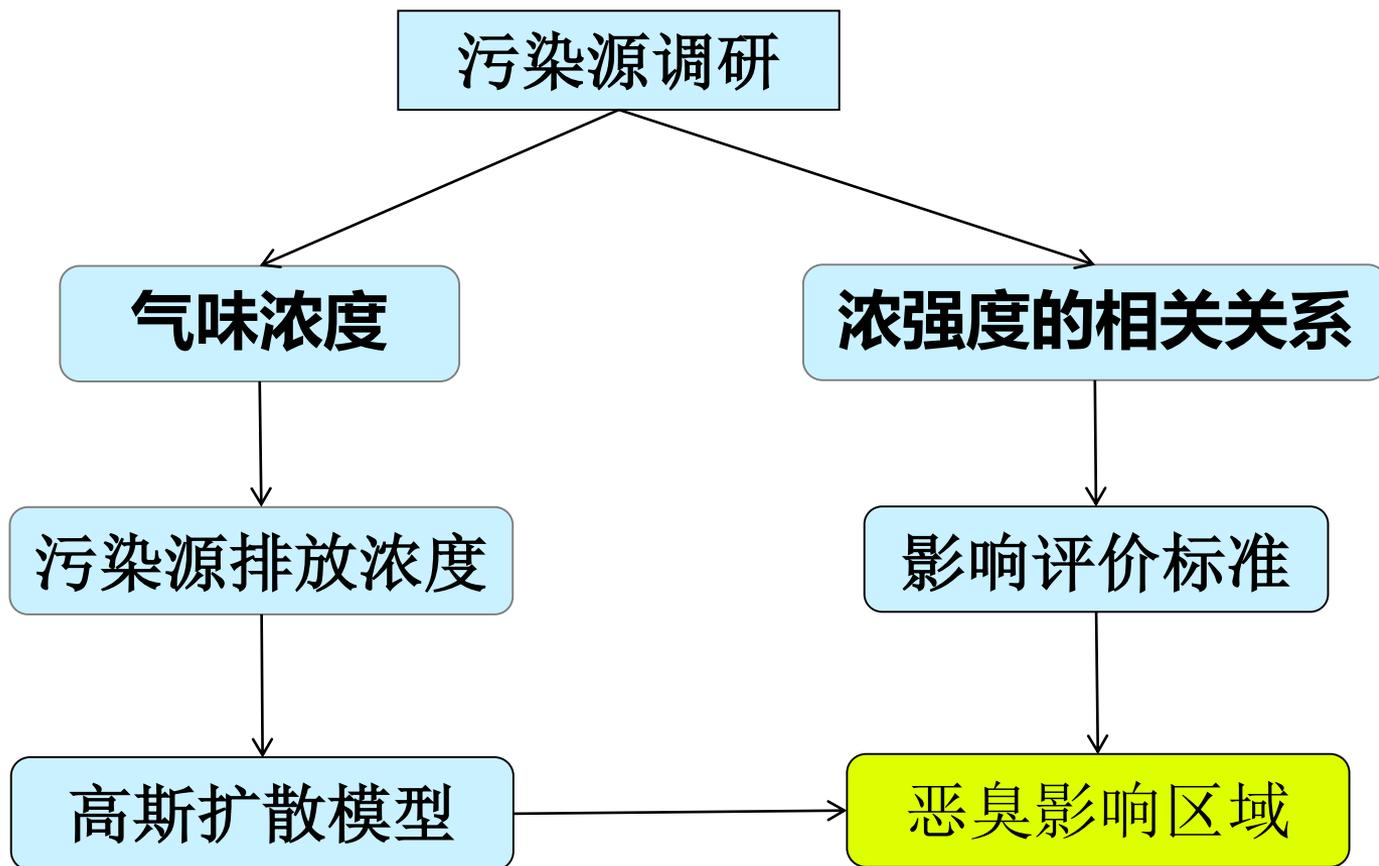
序号	控制项目	工业区	非工业区
1	氨	0.5	0.2
2	三甲胺	0.07	0.05
3	硫化氢	0.05	0.02
4	甲硫醇	0.004	0.002
5	甲硫醚	0.06	0.02
6	二甲二硫	0.06	0.03
7	二硫化碳	2.0	0.33
8	苯乙烯	0.70	0.42
9	丙醛	0.23	0.08
10	正丁醛	0.14	0.06
11	正戊醛	0.11	0.04
12	乙酸丁酯	0.9	0.4
13	乙酸乙酯	3.3	1.0
14	甲基异丁基酮	1.2	0.7
15	丙烯酸甲酯	0.7	0.4
16	丙烯酸乙酯	0.4	0.4
17	甲基丙烯酸甲酯	0.4	0.2
18	一甲胺 ^①	0.05	0.03
19	二甲胺 ^①	0.06	0.04
20	丙烯酸 ^①	0.6	0.11
21	甲基乙基酮	2.0	1.0
22	乙苯	0.6	0.4

注①：国家分析方法标准发布后执行。



工业区溯源技术

监控：监测+控制



源谱建设

- 污水处理厂的研究多
- 工艺排放的研究少。

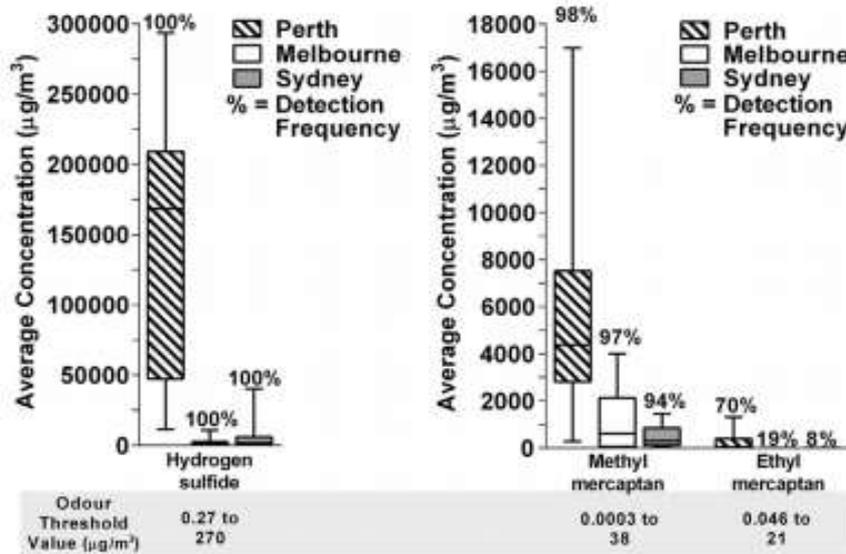


Fig. 7. Hydrogen sulfide and mercaptan concentrations in sewer headspace air.

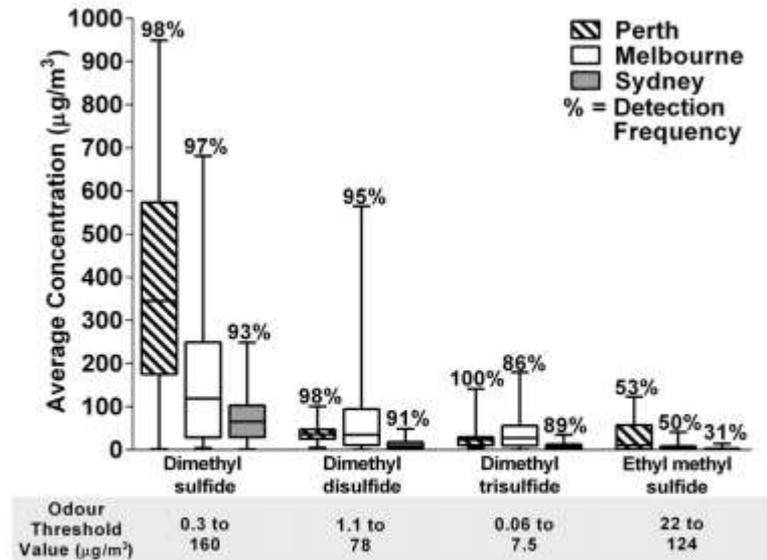


Fig. 8. Concentrations of sulfides in sewer headspace air.

Source: Eric C. Sivret, 2016

一些不可忽视的源—制药过程发酵废气排放

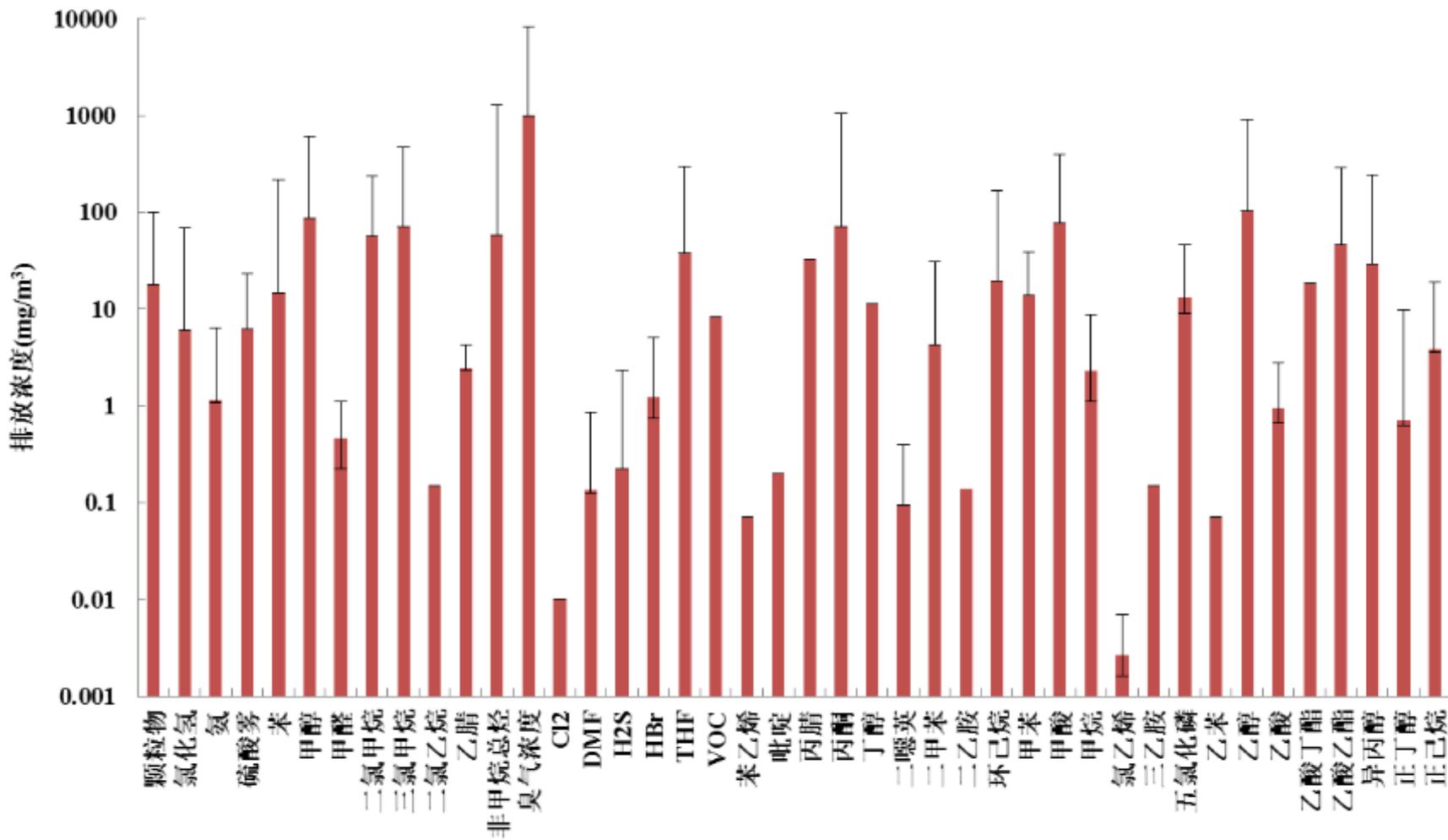
- 发酵过程废气排放（欧盟BREF）
 - 排放系数：0.5-1m³/(m³液体·min)
 - 排放过程：加热过程、保压过程、排气阶段
- 成分随着不同阶段也不同：
 - 加热：氯乙烷、二氯甲烷、乙酸乙酯、四氯乙烯、氯苯类等。
 - 保压：氯乙烷、1, 2-二氯苯、三氯一氟甲烷
 - 排放：氯乙烷、1, 2-二氯苯、三氯一氟甲烷

青霉素工业盐的发酵组分

- 24种VOCs
 - 苯系物
 - 氯代烃类
 - 酮类
 - 酯类
- 丙酮占86%

数量	目标化合物	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
1	二氯甲烷	351.79
2	六氯-1,3-丁二烯	162.97
3	2-丁酮	84.77
4	乙酸乙酯	103.58
5	甲基叔丁基醚	36.06
6	1,2-二氯苯	58.76
7	异丙醇	10.50
8	丙酮	6961.36
9	1,2,4-三氯苯	56.47
10	氯仿	1.21
11	甲苯	6.04
12	1,2-二氯丙烷	5.20
13	苯	7.40
14	四氯化碳	0.23
15	4-甲基-2-戊酮	10.10
16	苄基氯	10.49
17	萘	119.38
18	2-己酮	1.98
19	乙苯	3.08
20	对/间二甲苯	5.81
21	1,2,4-三甲苯	4.03
22	1,3,5-三甲苯	1.57
23	1,3-二氯苯	15.76
24	1,4-二氯苯	18.06

制药工业排放浓度

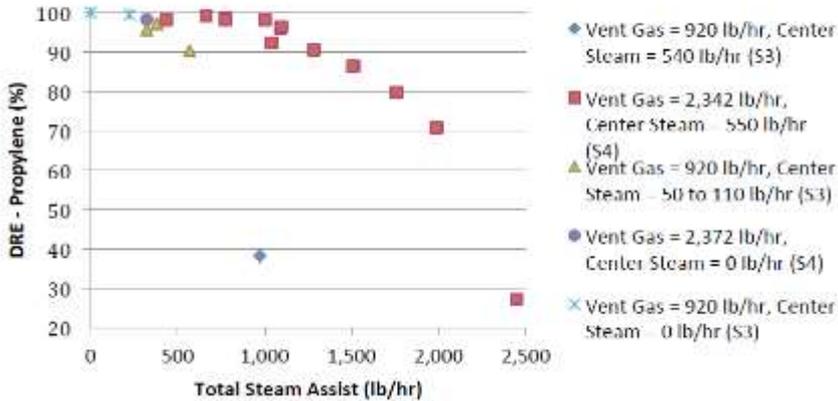


一些不可忽视的源—非正常排放

- 大型储罐呼吸气的排放
- 大型反应装置的放空
 - 比如催化剂的在线再生的排放
 - 48小时—一周
- 间隙式生产的间隙式排放
- 火炬排放



**DRE (Propylene) for All Points Test Series S3 & S4
LHV = 350 Btu/scf, Constant Vent Gas Flow Rate**



Flare emission test study by TCEQ, US
Semi- controlled flare emission and operation test in US



Texas Commission on Environmental Quality
PGA No. 8824-882-48-FY09-04
Tracking No. 2008-81
with
Supplemental Support from the
Air Quality Research Program
TCEQ Grant No. 882-18-04000

**TCEQ 2010 Flare Study
Final Report**

Prepared by
David T. Allen, Ph.D.
Principal Investigator
Vivian M. Torres
Project Manager



Honeywell

火炬燃烧状态	排放系数 ^a (μg/L,烟气中)	排放系数 ^b (lb/MMBtu , LHV基)
无烟火炬	0	0.0
轻烟火炬	40	0.027
平均烟量火炬	177	0.12
重烟火炬	274	0.19

a Source: U.S. EPA, 1995a; reported as micrograms per liter (μg/L) in flare exhaust.
b Calculated from concentration using F-factor method on a dry basis, assuming 3% O₂ in exhaust gas stream.

火炬排放因子

CAS Number	Component	Emission Factor (tons/yr/bbl/cd)
71-43-2	Benzene	9 E-06
108-88-3	Toluene	7 E-06
1330-20-7	Xylene	6 E-06
1634-04-4	Methyl tertiary-butyl ether	3 E-06
110-54-3	Hexane	1 E-05
50-00-0	Formaldehyde	1 E-06
100-41-4	Ethylbenzene	2 E-07
106-99-0	1,3-Butadiene	7 E-06

^a Source: Log-mean average from State of Louisiana's title V permit applications data

催化剂再生（举例）

- 催化裂化
催化剂再生排放

CAS No.	Compound	Emissions Factor (lb/MMbbl) ^a	Emissions Factor (lb/klb coke burn-off) ^b
Volatile Organics			
75-07-0	Acetaldehyde	20	0.0013
67-64-1	Acetone	2.4	1.6E-4
107-02-8	Acrolein	1.0	6.6E-5
71-43-2	Benzene	18	1.1E-3
74-83-9	Bromomethane	2.1	1.4E-4
106-99-0	1,3-Butadiene	0.033	2.0E-6
100-41-4	Ethylbenzene	0.24	1.6E-5
50-00-0	Formaldehyde	260	0.016
75-09-2	Methylene chloride	6.7	4.4E-4
108-95-2	Phenol	8.7	5.7E-4
108-88-3	Toluene	3.5	2.1E-4
75-69-4	Trichlorofluoromethane	2.4	1.6E-4
1330-20-7	Xylene	3.2	2.1E-4

CAS No.	Compound	Emissions Factor (lb/MMbbl) ^a	Emissions Factor (lb/klb coke burn-off) ^b
Dioxins/Furans			
57117-31-4	Pentachlorodibenzofurans	5.5E-07	3.2E-11
57117-44-9	Hexachlorodibenzofuran	1.1E-06	6.3E-11
35822-46-9	Heptachlorodibenzo-p-dioxin	9.4E-07	5.6E-11
Inorganics			
7664-41-7	Ammonia	13,000	0.57
75-15-0	Carbon disulfide	0.56	3.7E-5
7647-01-0	Hydrogen chloride	1,800	0.11
74-90-8	Hydrogen cyanide	770	0.049
7439-97-6	Mercury	1.1	6.0E-5

Semivolatile and Nonvolatile Organics(excluding dioxin/furans)			
83-32-9	Acenaphthene	0.0033	2.2E-7
208-96-8	Acenaphthylene	0.13	7.8E-6
120-12-7	Anthracene	0.10	6.7E-6
56-55-3	Benzo(a)anthracene	0.00052	3.8E-8
50-32-8	Benzo(a)pyrene	0.011	7.1E-7
205-99-2	Benzo(b)fluoranthene	0.0035	2.4E-7
192-97-2	Benzo(e)pyrene	0.00045	3.3E-8
191-24-2	Benzo(g,h,i)perylene	0.0046	3.1E-7
207-08-9	Benzo(k)fluoranthene	0.0026	1.8E-7
218-01-9	Chrysene	0.0033	2.3E-7
53-70-3	Dibenz(a,h)anthracene	0.0042	2.8E-7
206-44-0	Fluoranthene	0.093	6.1E-6
86-73-7	Fluorene	0.037	2.4E-6
193-39-5	Indeno(1,2,3-cd)pyrene	0.0044	3.0E-7
91-57-6	2-Methylnaphthalene	0.026	1.8E-6
91-20-3	Naphthalene	1.0	7.0E-5
85-01-8	Phenanthrene	0.24	1.6E-5
129-00-0	Pyrene	0.0031	2.2E-7

^a Emissions factors for CCU controlled for organics in pounds per million barrels of CCU feed.

^b Emissions factors for CCU controlled for organics in pounds per thousand pounds of coke burn-off.

催化重整

Table 5-6. Emissions Factors for CRU Catalyst Regeneration Vent

CAS No.	Chemical Name	Emissions Factor (lb/1,000 bbl) ^a
1746-01-6	Dioxin toxic equivalents (TEQ) ^b	5.7E-09
1336-36-3	Total polychlorinated biphenyls ^c	2.6E-06
91-20-3	Naphthalene	3.5E-05
91-57-6	2-Methylnaphthalene	1.3E-06
208-96-8	Acenaphthylene	3.0E-08
83-32-9	Acenaphthene	4.3E-08
86-73-7	Fluorene	2.0E-07
85-01-8	Phenanthrene	6.1E-07
120-12-7	Anthracene	9.1E-08
206-44-0	Fluoranthene	1.0E-07
129-00-0	Pyrene	1.5E-08
56-55-3	Benzo(a)anthracene	9.0E-10
218-01-9	Chrysene	2.9E-09
205-99-2	Benzo(b)fluoranthene	1.5E-09
207-08-9	Benzo(k)fluoranthene	7.5E-10
192-97-2	Benzo(e)pyrene	2.9E-09
193-39-5	Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	1.7E-09
53-70-3	Dibenzo(a,h)anthracene	7.8E-10
191-24-2	Benzo(g,h,i)perylene	4.0E-09
71-43-2	Benzene	0.004
108-88-3	Toluene	0.0096
1330-20-7	Xylene	0.007
7647-01-0	Hydrogen chloride	4.2 ^d
7782-50-5	Chlorine	0.23 ^d

典型垃圾填埋场

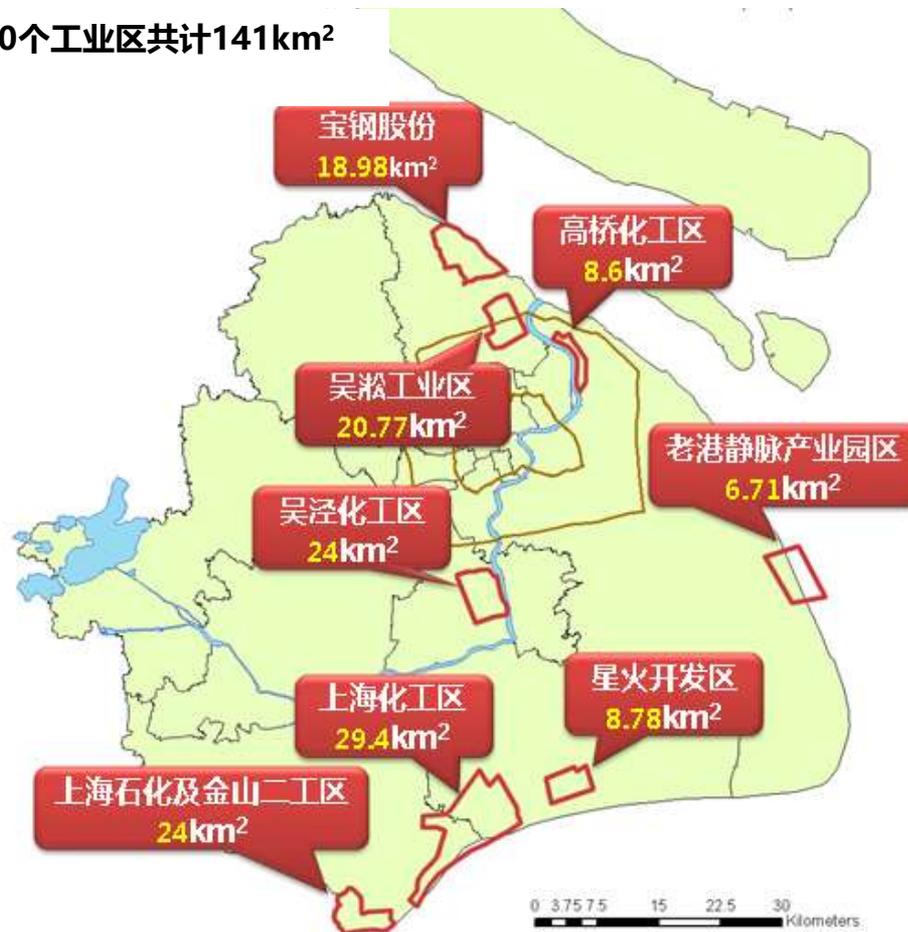
采样地点	烷烃	烯烃	醛、酮、醇、酯类	芳香烃	卤代烃	其它
某垃圾填埋场A	异丁烷, 丁烷, 2-甲基丁烷, 戊烷, 2-甲基戊烷, 3-甲基戊烷, 正己烷, 十四烷	2-戊烯, 1,3-二戊烯, 雪松烯	乙醇, 丙酮, 乙酸丁酯, 壬醛, 癸醛,	苯, 甲苯, 乙苯 (0.54ppb), 对间二甲苯, 苯乙烯, 邻二甲苯, 1, 3, 5-三甲基苯, 1, 2, 4-三甲基苯, 1, 2, 3-三甲基苯, 1,4-二氯苯, 1,3-二氯苯, 1,2-二氯苯, 1,2,4-三氯苯(0.5ppb)	二氟一氯甲烷, 二氟二氯甲烷 (0.48ppb), 氯甲烷, 三氯氟甲烷, 1,2-二氯乙烷, 二氯甲烷, 四氯化碳, 六氯丁二烯	二硫化碳, 叔丁基对甲酚
某垃圾填埋场B	丁烷, 2-甲基丁烷, 戊烷, 正己烷, 环己烷, 庚烷, 十四烷, 十五烷	2,4,4-三甲基-1-戊烯, 2,3,4-三甲基-2-戊烯, 3,5-二甲基-3-庚烯, 2,4-二甲基-1-庚烯, 2,3-二甲基-1-庚烯, 柠檬烯	乙醇, 丙酮, 异丁烯醛, 正丁醛, 2-丁酮, 乙酸乙酯, 甲基异丁基酮, 2-己酮, 乙酸丁酯, 庚醛	苯, 甲苯, 乙苯, 对间二甲苯, 邻二甲苯, 异丙苯, 正丙苯, 4-乙基甲苯, 3-乙基甲苯, 2-乙基甲苯, 1,3,5-三甲基苯, 1,2-二氯苯 (0.37ppb), 1,2,4-三甲基苯 (0.78ppb), 1,4-二氯苯, 1-甲基-2-异丙基苯, 1-甲基-3-异丙基苯, 1-甲基-4-异丙基苯, 1-乙基-2,3-二甲基苯, 1,2,3,4-四甲基苯, 1,2,4,5-四甲基苯	二氟二氯甲烷, 氯甲烷, 1,2-二氯乙烷, 1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷, 二氯甲烷, 三氯乙烷, 1,2-二氯乙烷 (, 三氯乙烷, 一溴二氯甲烷, 1,1,2-三氯乙烷, 二溴一氯甲烷, 四氯乙烷, 四氯乙烷,	二氯化碳

涂料油墨的监测数据

- 广东8家涂料厂：2-甲基戊烷1.80、3-甲基戊烷1.32、正己烷1.52、甲苯5.44、乙苯6.96、二甲苯4.74+2.74、苯乙烯4.94、间乙基甲苯1.93、三甲苯1.65、乙醇0.86、丙酮2.82、乙酸乙酯11.36、甲基异丁基甲酮1.37、乙酸仲丁酯2.21、乙酸丁酯8.61、1,2-二氯丙烷2.95、1,2-二氯乙烷1.37
- 某涂料厂：乙苯、甲苯、二甲苯、间乙基甲苯、三甲苯、丙酮、甲基乙基酮、己醛
- 某涂料厂：环己烷、甲苯、二甲苯、乙苯、正丙苯、间乙基甲苯、对乙基甲苯、邻乙基甲苯、三甲苯、丙酮、甲基乙基酮、己醛
- 某涂料厂：二甲苯、三甲苯、乙苯、甲基异丁基酮、甲苯、萘、苯、甲基乙基酮、庚烷
- 某涂料厂：二甲苯、乙苯、三甲苯、甲苯、苯乙烯、庚烷、萘、苯
- 某油墨厂：环己烷、甲苯、二甲苯、乙苯、三甲苯、乙醛、甲基乙基酮、丙酮、己醛
- 某油墨厂：甲基乙基酮、甲苯、三甲苯、己醛、二氯甲烷、乙醛

基于受体的溯源技术

10个工业区共计141km²



源自上海市环境监测中心

恶臭响应时间

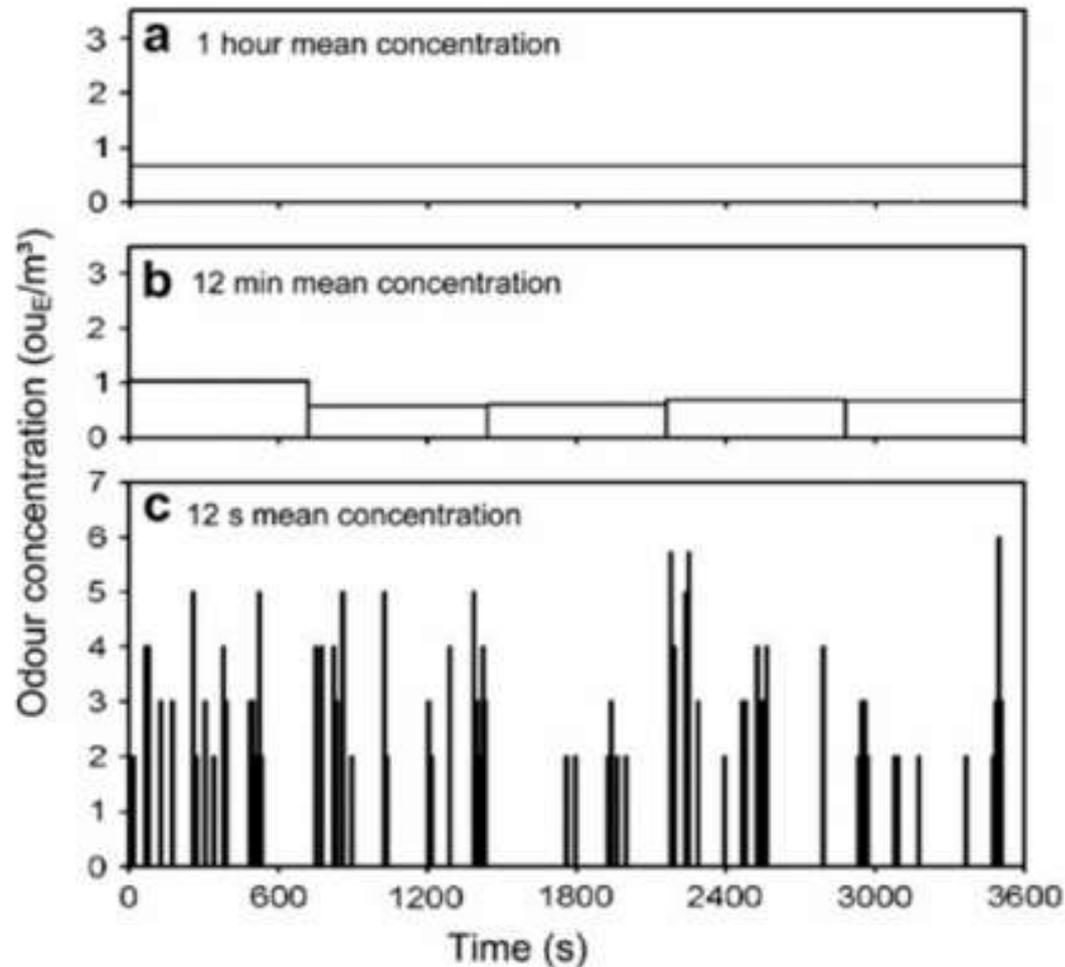
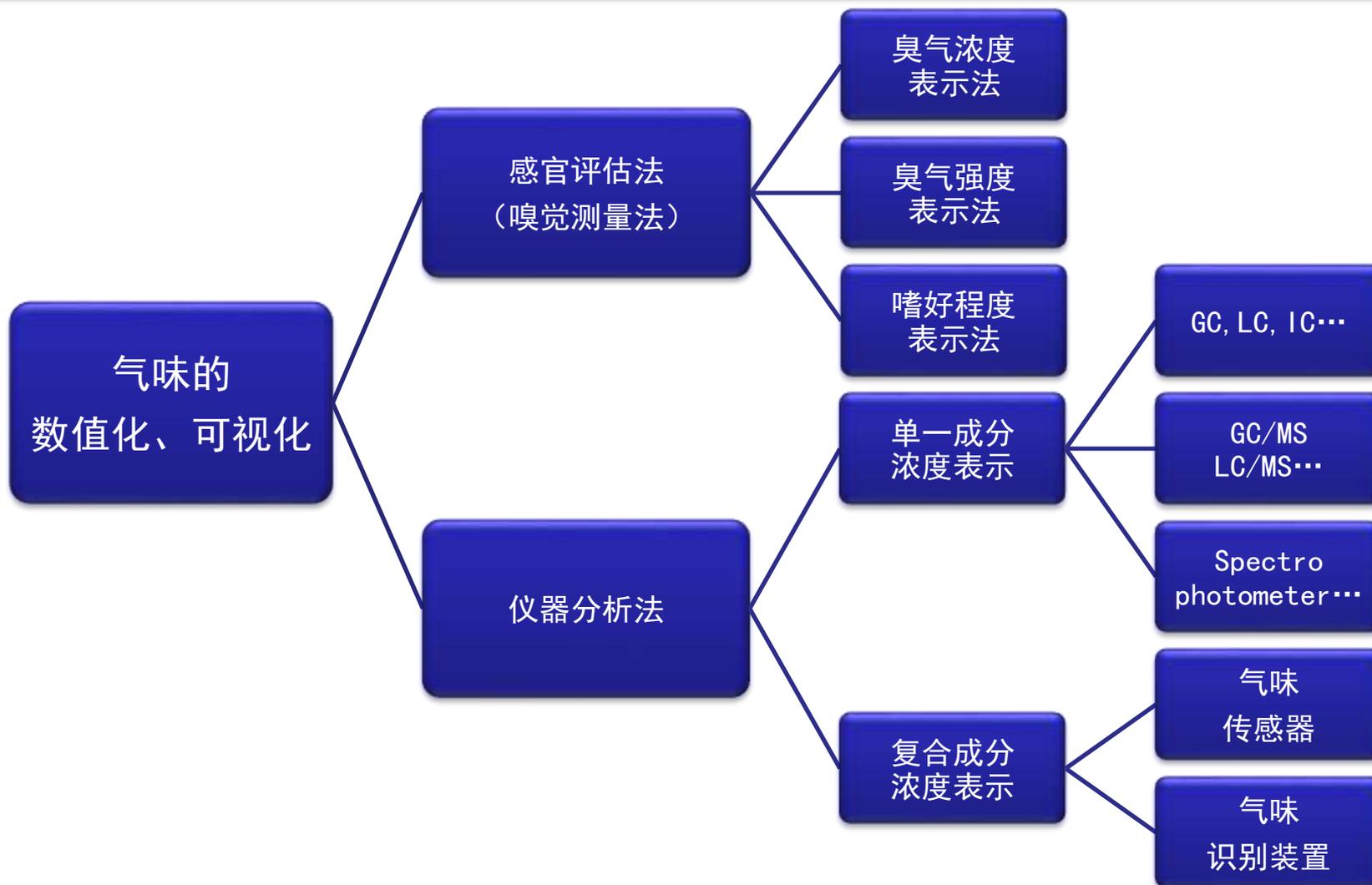


Fig. 1. Timeplot of odour concentrations (ou_E m⁻³) for three intervals: (a) hourly mean concentration; (b) 12-min mean concentrations (c) 12-s mean concentration observed at a single receptor during a field inspection. The 12-s mean concentrations values were recorded and then used to calculate the 12-min mean and the hourly mean concentrations. Source: adapted from Nicell (2009) by Schaubberger et al. (2012a).

气味的数值化及可视化的主要方法



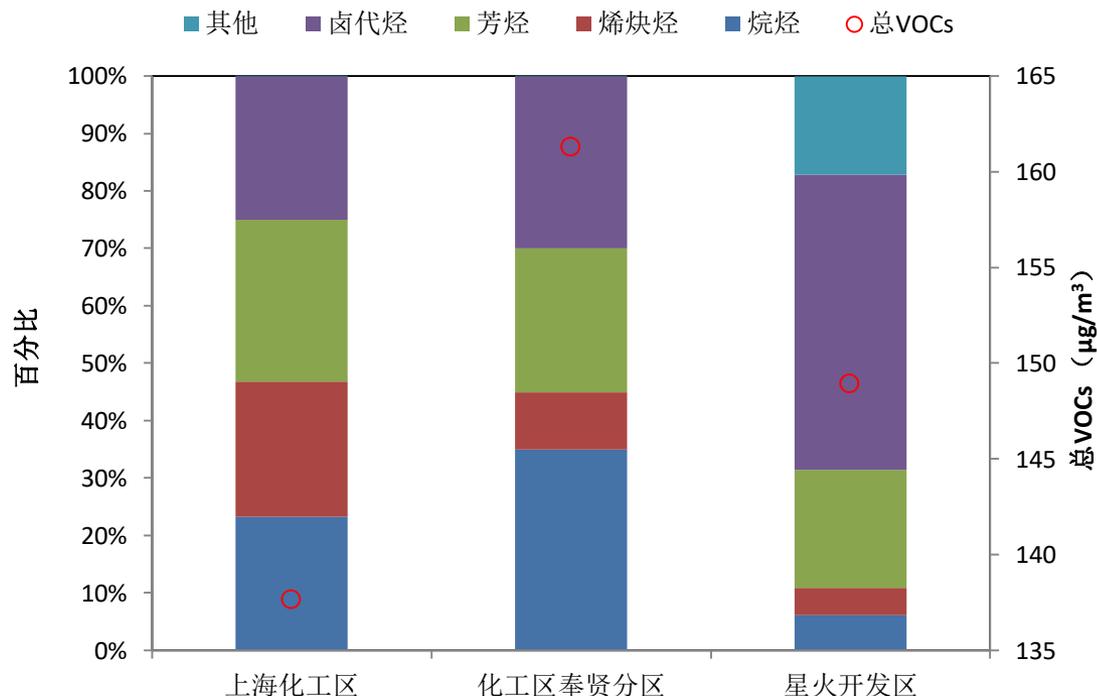
监测分析方法

- GC, GC-MS: 基本上是有有机类为主
 - 8+2工业区, 金山地区所有化工区的边界站
- 传感器:
 - 金山二工区、赛科公司等
- 电子鼻
- 留样+实验室分析



边界站的观测的挑战

- VOCs物种：芳香烃、卤代烃、烷烃等稳定物质；醛酮酯类化合物不足。
- 有机硫已经得到重视，有机胺尚比较欠缺。



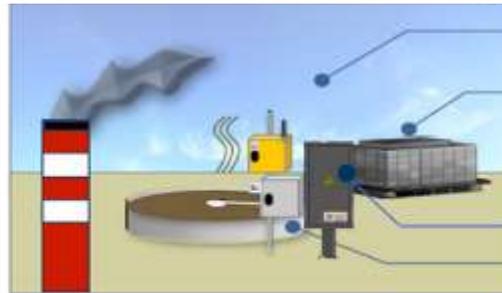
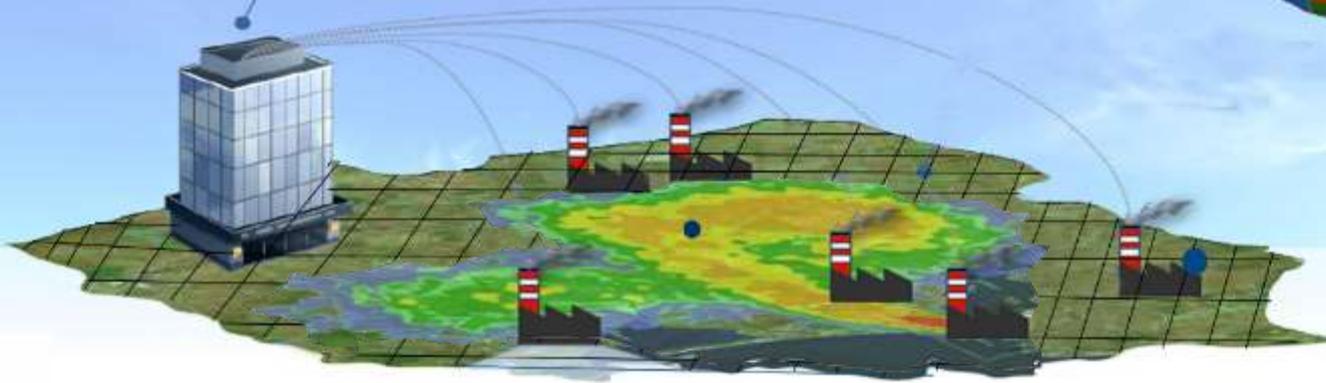
恶臭监控溯源系统

区域监测

网格化布点监控



区域监测中心
远程监测

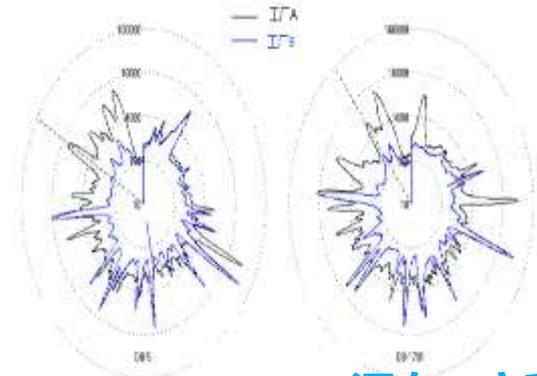


监测点

点监测中心
现场或远程监测

在线留样系统

监测的排放源

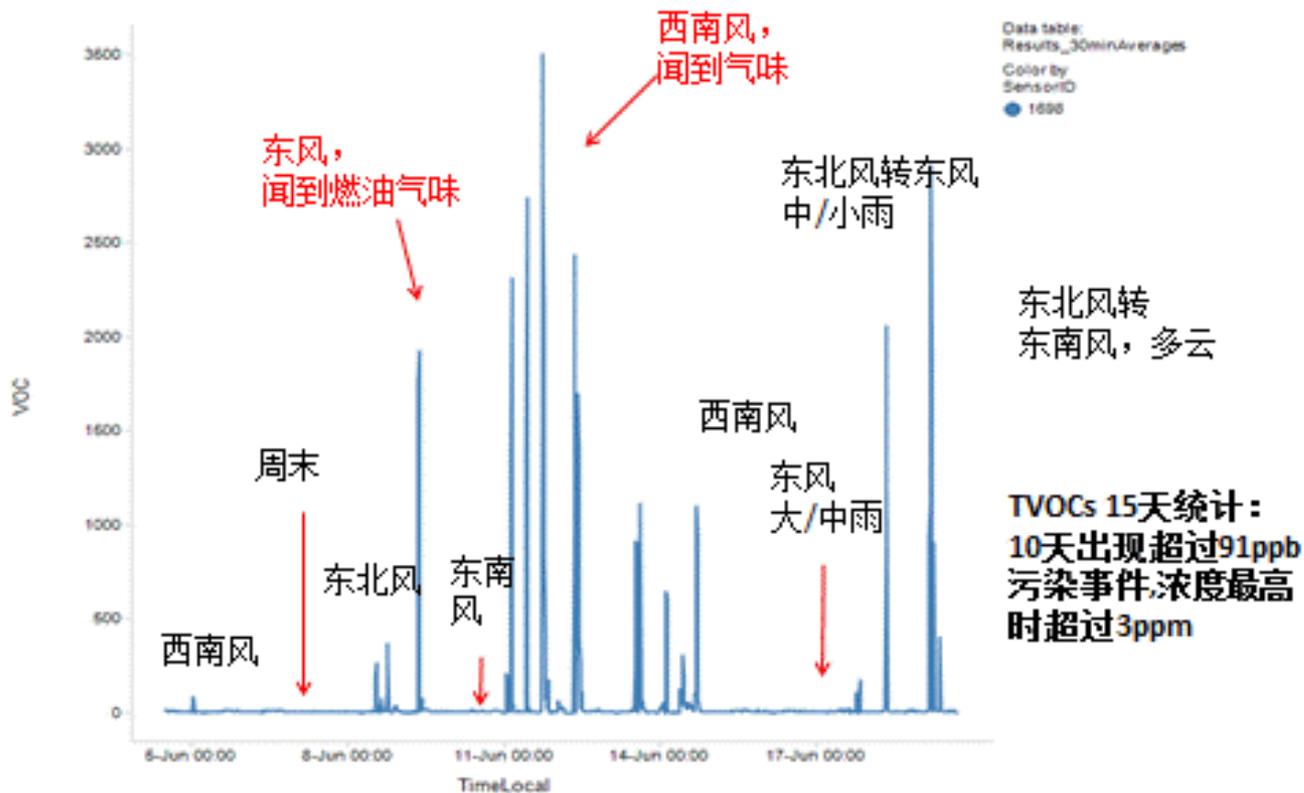


源自：宁和科技

传感器的挑战

- 湿度、风速、温度、颗粒物等的影响
- 测试方法与标准分析方法的差异。

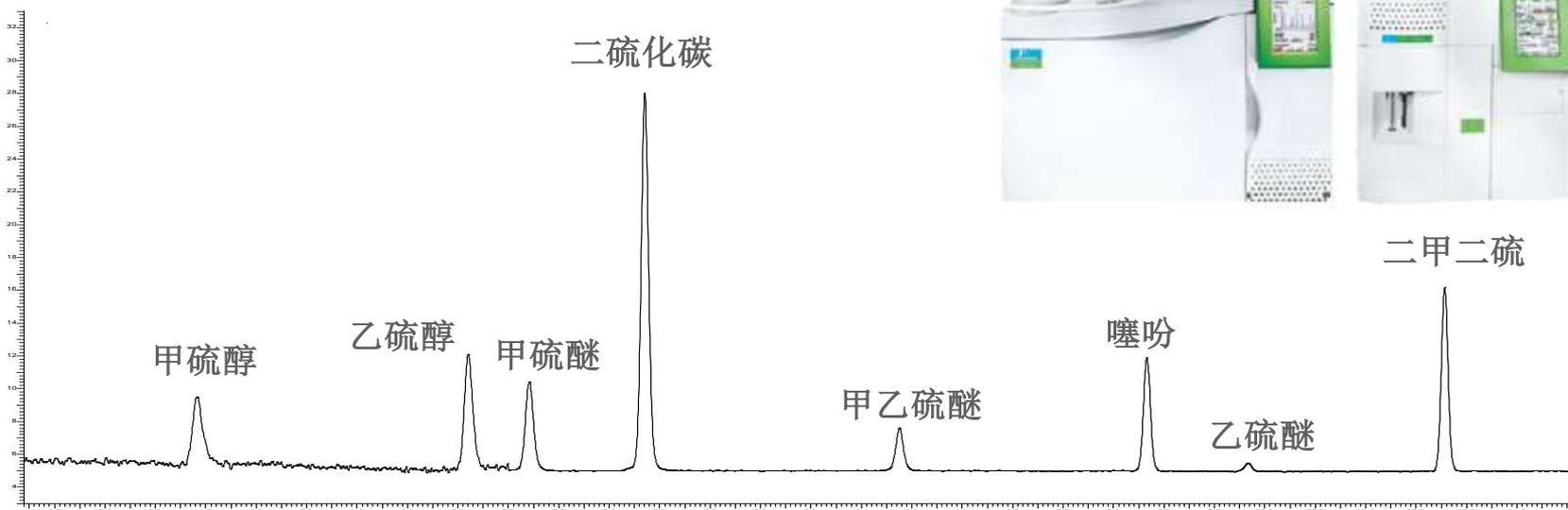
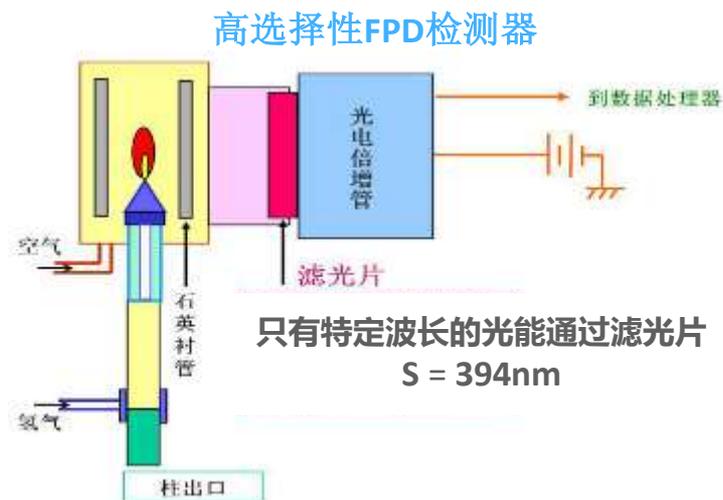
奉贤大学园区 6.4-6.19日 TVOCs 30 min 平均变化情况



PerkinElmer 在线恶臭化合物监测

(Clarus®系列GC + TurboMatrix™系列热脱附进样器)

- 全系统惰性化处理, 减少吸附损失
- -30度低温富集空气中目标化合物
- 复合填料吸附冷阱
- 高选择性FPD检测器, 避免假阳性干扰
- 长色谱柱分离系统, 高效分离
- 可扩展的监测化合物种类



某工业区排气筒排放的特征污染物

污染物	欧盟BAT要求	德国	世界银行	石化行业标准	合成树脂标准	上海地标
氯化氢	10	3-10	10, 20ppm	30	20	10
氯气	1-5	1, 3	1, 3	5		3.0
氟化物	1-5	3.0	2-5	5		5
氯苯		20		50	20	20
甲醛	0.2-0.4, 5	20, 30	0.15	5	5	5
硝基苯		0.5	5	16		10
甲醇		100		50		50
乙腈		100		50		20
丙烯腈		0.2	0.5-2	0.5	0.5	5
异丙醇						80
二氯甲烷		20		100	50	20
四氢呋喃					50	80
丁二烯	1	1		1		5
光气		0.5		0.5	0.5	1.0
乙酸乙酯						50
乙酸丁酯						50
丁醇						80
苯胺		20		20		20
苯酚		20	10	20	15	20
氯甲烷		20		20		20

某工业区排气筒排放的特征污染物

污染物	欧盟BAT要求	德国	世界银行	石化行业标准	合成树脂标准	上海地标
1, 1-二氯乙烷	5					20
丁酮				100		80
1, 2-二氯乙烷	1	1	1,5	1		5
吡啶		20		20		20
氯乙烯	1	1	5	1		5
仓储与储罐的排放						
丙酮				100		80
苯酚		20	10	20	15	20
丙烯腈		0.2	0.5-2	0.5	0.5	5
苯	1	1	1	4	2	1
苯乙酮						
异丙苯						80

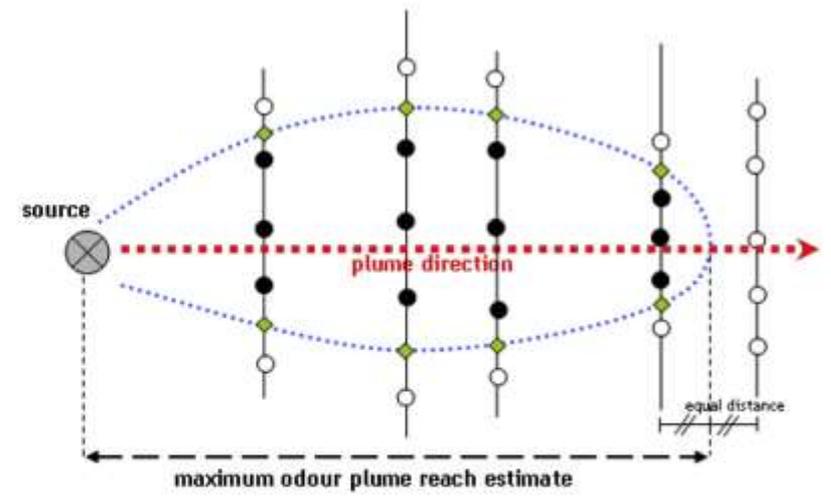
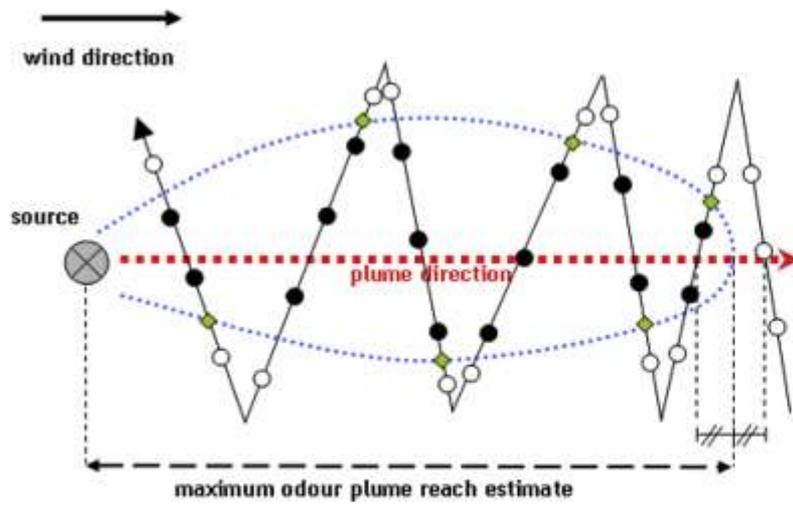
典型企业边界的监测

采样地点	烷烃	烯烃	醛、酮、醇、酯类	芳香烃	卤代烃	其它
某粮油公司	丁烷, 2-甲基丁烷, 戊烷, 己烷, 环己烷, 庚烷、异丁烷、壬烷	丙烯, 2-甲基丙烯, 1,4-戊二烯, 蒎烯 1#, 柠檬烯、蒎烯、	乙醛, 丙烯醛, 丙酮, 丁醛, 丁酮, 乙酸乙酯, 戊醛, 己醛 2#, 辛醛, 壬醛, 2-壬烯醛 5#	苯 3#, 甲苯 4#, 乙苯, 对间二甲苯, 邻二甲苯, 4-乙基甲苯, 1,3,5-三甲基苯, 1,2,4-三甲基苯, 1-甲基-2-异丙基苯, 萘	氯甲烷, 二氯甲烷, 1,2-二氯乙烷、四氯乙烯、二氯二氟甲烷	二硫化碳
某精细化工	异丁烷, 2,3-二甲基丁烷/2-甲基戊烷(未分开) 4#, 3-甲基戊烷 3#, 己烷 2#, 2,2-二甲基戊烷, 甲基环戊烷 5#, 2,2,3-三甲基丁烷, 环己烷, 十二烷, 十三烷, 十四烷	丙烯, 1,3-丁二烯 1#, 2-甲基丙烯, 2,4,4-三甲基-1-戊烯,	乙醛, 乙醇, 丙烯醛, 丙酮, 异丙醇, 丁酮, 乙酸乙酯, 乙酸丙酯, 乙酸丁酯, 环己酮, 辛醛, 壬醛	苯、甲苯, 乙苯, 对间二甲苯, 苯乙烯, 邻二甲苯, 丙基苯, 苯甲醛(安息香醛), 1,3,5-三甲基苯, 1,2,4-三甲基苯, 苯乙酮, 萘	二氟氯甲烷, 二氟二氯甲烷, 氯甲烷, 二氯甲烷, 1,2-二氯乙烷,	

典型企业边界的结果 (续)

某炼油厂	丙烷、异丁烷、丁烷、2-甲基丁烷、戊烷、二甲氧基甲烷、2-甲基戊烷、3-甲基戊烷、己烷、2,4-二甲基戊烷、等近50种	1-丁烯、2-甲基-2-丁烯、2,4,4-三甲基戊烯、	丙酮、乙酸乙酯、乙酸-1-甲基丙基酯、乙酸丁酯、2-丙烯酸酯类	苯、甲苯、乙苯 5#、对/间二甲苯 1#、邻二甲苯 3#、1-异丙基苯、丙基苯、1-乙基-2-甲基苯 4#、1,2,3-三甲苯、1,3,5-三甲苯、1-乙基2-甲苯、1,2,3-三甲苯 2#、2-甲基丙基苯、萘等近40种	氯甲烷、三氯一氟甲烷、三氯三氟乙烷、二氯甲烷、三氯甲烷、二氯二氟甲烷、1,2-二氯乙烷、1,2-二氯丙烷、三氯乙烯、六氯-1,3-丁二烯	二硫化碳、
某丙烯酸厂	异丁烷，丁烷，2-甲基丁烷，戊烷，二甲氧基甲烷，3-甲基戊烷，己烷，甲基环戊烷，	丙烯，2-丁烯，	乙醛，乙醇，丙酮，异丙醇，乙酸甲酯，2-丁酮，乙酸乙酯，正丁醇 3#，2-丙烯酸乙酯，乙酸丁酯，2-丙烯酸丁酯 2#，二甲醚，	苯，甲苯 1#，乙苯，对间二甲苯，邻二甲苯，异丙基，三甲基苯	二氯二氟甲烷，一氯甲烷，三氯氟甲烷，二氯甲烷，氯仿，1，2-二氯乙烷，1，2-二氯丙烷，四氯乙烯，	二硫化碳
某精细化工	丙烷，异丁烷，丁烷，2-甲基丁烷，2-甲基戊烷，3-甲基戊烷，正己烷，甲基环戊烷，环己烷(0.63ppb)，3-甲基己烷，庚烷，壬烷，3-甲基庚烷，甲基环己烷，	2-甲基-1-丙烯，3-甲基-2-庚烯，3-乙基-4-甲基-2-戊烯，四氯乙烯，2,4,4-三甲基-1-戊烯，	1-丁醇 2#，二甲基醚，乙醛，乙醇，丙酮、戊烷，乙酸甲酯，乙酸乙酯，丁醛，2-丁酮，乙酸乙酯，正丁醚，环己酮，丁酸丁酯，2-乙基-1-己醇，甲基异丁基酮，乙酸-2-乙基己基酯	苯，甲苯，乙苯，间对二甲苯，邻二甲苯，异丙苯，正丙苯，乙基甲基苯，三甲苯，二氯苯，甲基异丙基苯，四甲苯，	3-氯甲基庚烷 1#，二氯二氟甲烷，氯甲烷，三氯氟甲烷，二氯甲烷氯仿，1,2-二氯乙烷，三氯乙烯，1,2-二氯丙烷，1,1,2-三氯乙烷，	二甲氧基甲烷，二硫化碳，四氢呋喃

气象条件的影响



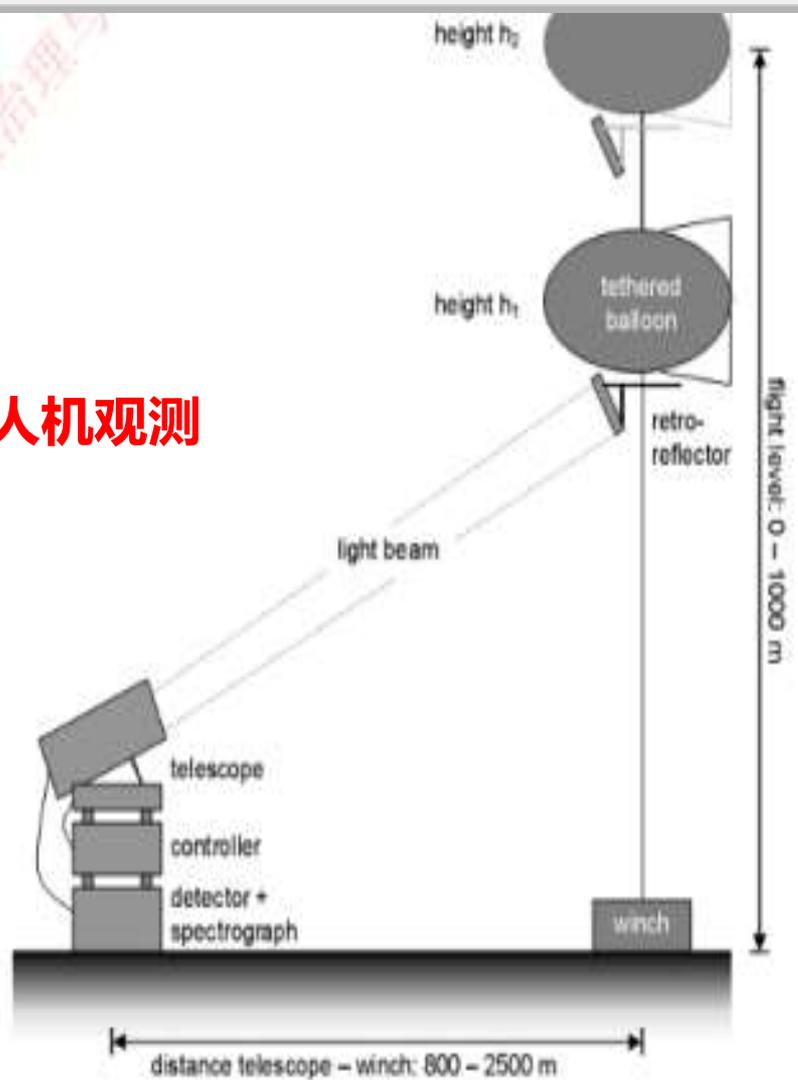
- single measurement; odour presence point
- single measurement; odour absence point

- ◆ transition point
- | intersection lines
- ⋯ plume extent

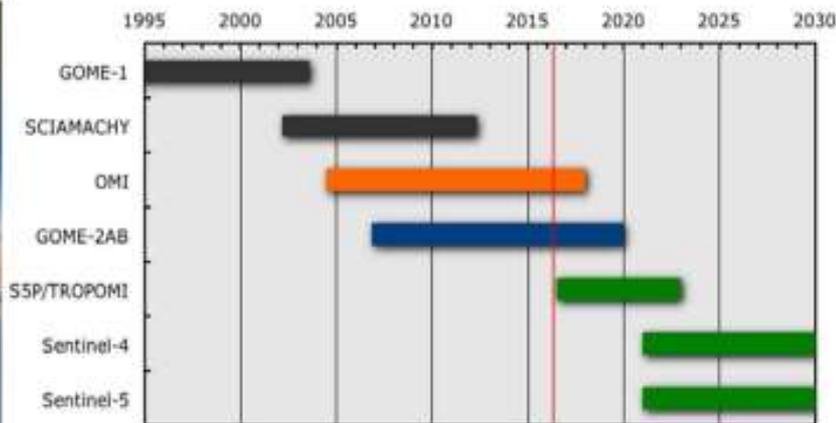
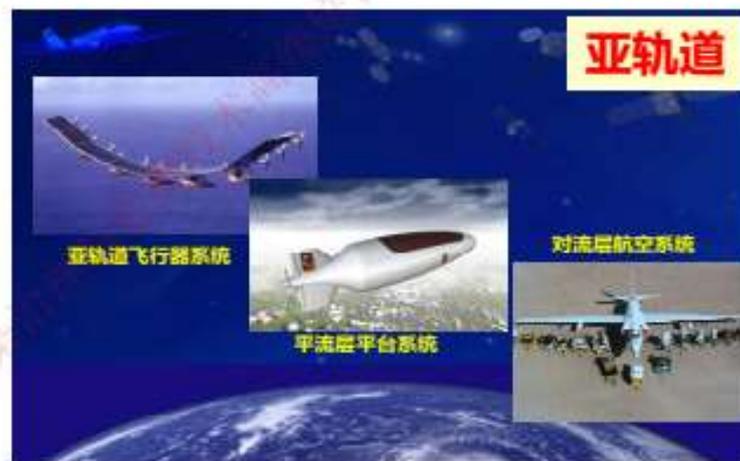
垂直观测



无人机观测



空间平台大气环境监测技术



此图展示了不同平台的大气环境监测技术及其在2015年后的应用情况。

源自：刘文清院士

溯源技术

- 建立以不同目的的溯源方法
- PMF模型的应用
- PMF+CMAQ的应用
- 特征污染物的监测与溯源
- 恶臭污染的观测与溯源

总结

- 源谱的建立是非常重要的。
- 基于源谱的扩散预测与基于受体的溯源相结合的方法是未来溯源技术的发展。
- 特征污染物的识别是溯源的重要手段。
- **监测和检测技术**的发展是保证溯源的基础。
- 物联网技术的发展为实时、精准观测提供了依据。

： 致谢

- 上海市环境监测中心、上海市化工环境保护监测站、宝钢环境监测站、上海市浦东新区环境监测站、上海市环境科学研究院、国家环境保护恶臭污染控制重点实验室。
- 感谢亚洲清洁空气中心的支持。

- 非常感谢您的聆听！ 请多提宝贵意见！ 欢迎为标准建设提供有益的应用技术案例
- 联系人：修光利
- xiugl@ecust.edu.cn , xiuguangli2013@163.com
- 18019712552, Fax:021-64251927

