

## VOCs 臭味污染溯源方法与案例介绍

广东俐峰环保科技有限公司技术总监 赖庆智

VOCs 对环境的影响，除了光化学雾霾与地表臭氧之外，臭味也是一个令人头痛的问题。大多数的 VOCs 都有臭味，有些臭味阈值低，例如硫醇类、烯酸酯类、有机酸类、醛类、胺类等，在 0.1 mg/m<sup>3</sup> 浓度下，都还有明显的臭味，这些物质普遍存在石化业、制药业、合成树脂、垃圾处理、化制厂等行业。中国恶臭污染物排放标准(GB14554-93) 定义了八种恶臭污染物，其中六种属于 VOCs。当我们知道臭味来源之后，通过治理与管理手段，大多可以有效控制。然而如何查找与判定臭味来源，是解决臭味问题的第一步，往往也是最困难的问题。

工业区作为大气排放的重点监管对象，其储槽、管道意外泄漏的原物料，或是经由排放管道逸散的制程废气、臭味逸散在空气中会造成环境空气质量恶化，影响周边居民生活和身体健康。本文介绍一种利用污染物浓度与风向变化的关系，使用客观的分析技术对污染来源进行追溯，将有助于对园区企业排放情况进行监管和改善。此外，文中分享了一个在上海金山工业区的研究案例，供读者参考。

### 理论依据

污染溯源技术是污染物浓度监测结果的综合应用，其原理是利用点监测或线监测设备的监测结果，结合风向数据，计算污染物在空间中的机率分布，或利用适当的路线规划，移动量测位置以达到标定污染源位置的目的。综合国内外的技术发展现状，污染溯源技术可大概分为被动式及主动式两种（如图 1）。主动式搜寻方法较常见的有等高图高点、单纯型搜寻和路径移动搜寻。被动式预测方法则包含烟流预测和分布几率预测等方法。

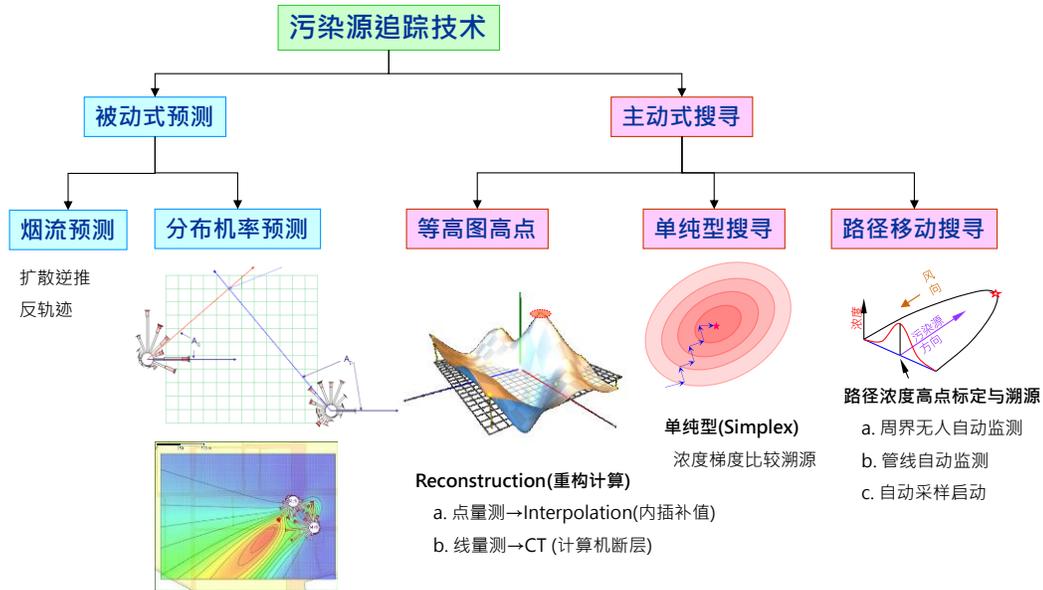


图 1、污染源追踪技术方法分类

## (1) 主动式搜寻

等高图高点方法使用大量的点监测或线监测设备，获得充分的数据之后，计算特定空间中污染物的浓度分布等高图，然后由等高图的高点区域标定污染源位置。利用这种方式需要使用大量的硬设备才能达到良好的效果。

单纯型搜寻及路径移动搜寻这两种方法，并不需要使用大量的监测设备，而是移动监测设备以收集不同位置的污染物浓度数据，然后进一步计算浓度分布的信息。使用这两种方式容易发生量测间隔时间过长而浓度分布前后不一致的问题，适合应用在污染物浓度稳定、分布变化较小的区域。

## (2) 被动式搜寻

分布机率预测法不使用浓度分布的方式，而是利用测点在各方向污染物出现机率计算污染源逸散位置。这个方法不需要大量的监测设备，也不需要移动监测设备，但是需要配合气象数据计算。另外烟流预测法则以少量的监测设备，结合气象数据或高斯扩散模式，推估污染的位置。这个演算法的详细说明，读者可以参考中国大陆发明专利(CN102116734B)或台湾发明专利(I395932)。本文简述如下：

- **分布几率预测法说明**

此方法是利用监测站周围各方向出现污染物浓度几率结合三角定位方法计算污染源位置。计算过程说明如下：

### 1) 方向污染几率计算

污染物浓度风向玫瑰图 (rose map) 是一种常用统计图式，可以表达污染物在各方向出现的几率，其作法是将污染物量测资料与气象资料结合，使每一笔污染物的量测资料都可以得到浓度和量测期间相对应的风速和风向。

风速过低的资料因为无法确认风向来源，故予以剔除，然后将风向与浓度做分类，风向则分配为 16 个或多个方向，浓度也由低至高分成 6 个或多个等级。统计各风向及污染物浓度的出现几率，可以完成「浓度-风向玫瑰图」，如图 2 所示。其中方柱延伸的方向表示来源风向，长度代表该风向出现污染物的几率、方柱的宽度或颜色则表示浓度的分级。

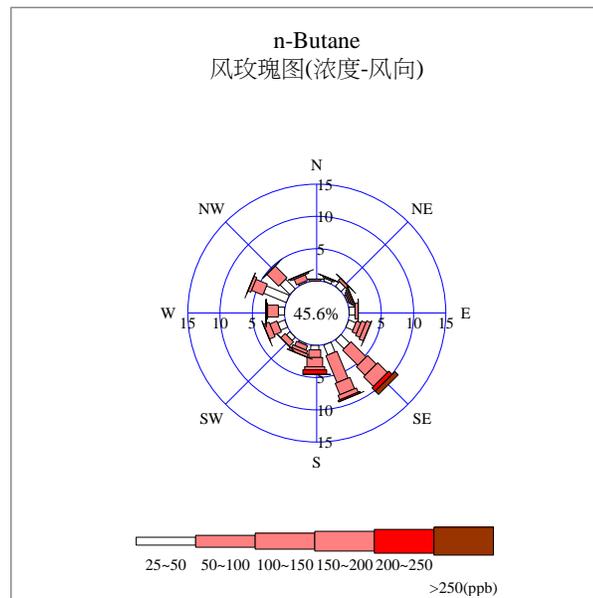


图 2 浓度-风向玫瑰图

### 2) 方向污染几率乘积

在三角定位的方法中，目标物的位置 (如图 3 星号标示处) 可以根据不同观察者 (如图 3 V1、V2 标示处) 观察线延伸的交点求得。因此当污染物浓度对观察者有观察角度的对应关系时，就有机会利用三角定位法求得污染物的逸散来源位置。在环境中进行污染物量测时也可以应用这个原理，同步收集气象资料可以统计各风向来源污染物的几率，进而计算污染物的逸散位置。

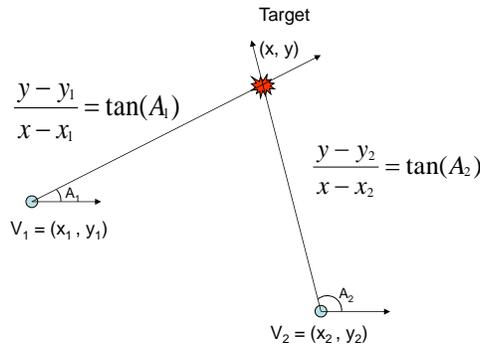


圖 3、三角定位法示意圖

例如现场同时有两组设备在不同位置进行量测，而且有气象站配合进行同步监测，则可以顺利完成前文所描述的风玫瑰图。在不同位置两组风玫瑰图上的各个方向延伸一条线，交点上的综合机率则为两组风玫瑰图对应方向机率的累积。如下图 4 中 P 组风玫瑰图在 14 号方向的污染物出现机率为 P<sub>14</sub>，和 Q 组风玫瑰图的 3 号方向（浓度机率 Q<sub>3</sub>）相交，则这一点的污染综合机率为 P<sub>14</sub> + Q<sub>3</sub>。其他各交点的综合机率都可比照计算。这样可以完成污染源几率网目 (mesh) 图，并且使用克里格法 (Kriging) 的方式完成污染几率分布图。

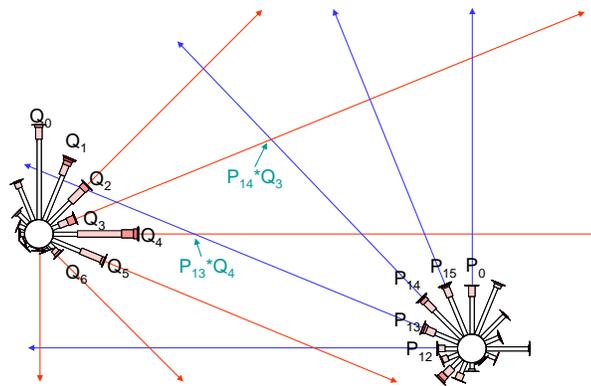


图 4、使用多个风向建立污染源几率网目图

### 3) 网格污染几率累积

使用前述方法建立的网目图，虽然使用各方向做为计算的依据很方便，但是有几个缺点，包括交点的分布并不平均，以及所获得的资料点有限，绘制的图形较不完整。改用污染源机率网格 (grid) 的方式会比较适合。如图 5 中，选定适当的范围，然后规划规律性的格点，分别计算其污染源几率值，可以建立较规律的分布图。

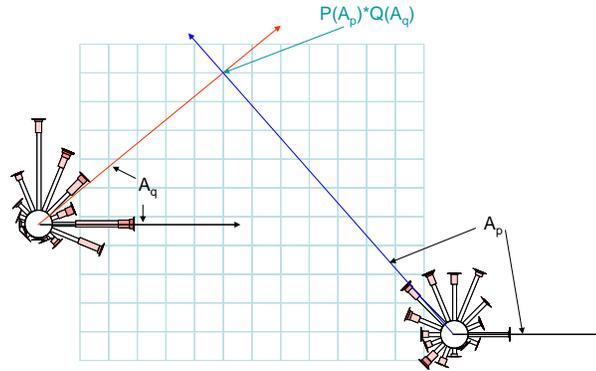


图 5、污染源几率网格 (Grid) 建立

其中网格的交点，可以使用图 6 中所示的立方云规线 (cubic spline) 的方式内插计算任意角度的污染物出现几率。

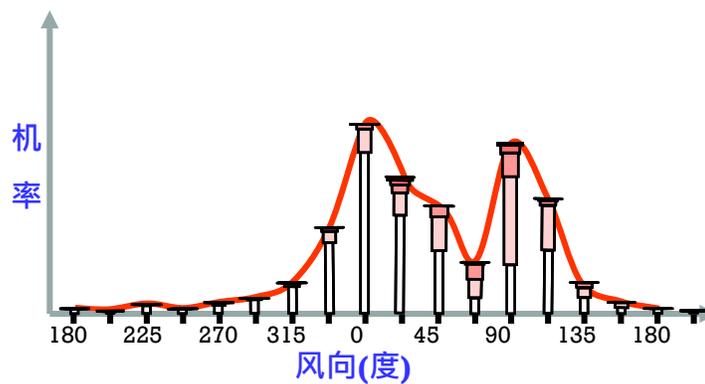


圖 6、任意方向几率内插法计算

完成污染源几率网格点数据之后，可以进一步计算浓度几率等高图，由等高图中的高点推估污染物的实际来源。

## 方法应用案例

由于上海金山工业区投入使用了六个大气监测站（国贸站、新联站、卫二路站、卫四路站、卫六路站、卫八路站），及周边有国家级的气象站，既有的数据非常适合被动式搜寻的溯源分析，本文就以上海金山工业区为例，介绍这个方法的使用过程与结果。

### (1) 气象资料整理

金山工业区各监测站对于风速风向数据的采集，是以正点时刻的数值代表该小时进行记录，该记录方法在某些情况会影响溯源分析的准确性。例如图 7a、7b 为 2015 年 12 月 1 日某监测站点零点时采集的风速风向数据，在一个小时内出现了 61°、110°、343° 风向，幅度大 143°。若以采集记录的正点时刻风向（约 343°）进行溯源分析，显然会导致溯源分析准确性大大降低。

因此，以类似方法记录所得的气象数据进行溯源分析时，需要对数据进行预处理，避免因仪器故障、突变风、数据缺失等原因导致各时间段之间气象数据的异常情况对分析结果造成干扰，提高溯源分析的准确性。

对气象数据的处理分为两种，其中一种是以“矢量法”将监测站数据各自重新计算，以达到剔除奇异点；另一种则需要引入周边气象站的气象数据，与监测站气象数据做相关性分析，并选取相关性较好的站点的气象数据，重新加权，得出代表整个监测网络的气象数据。

2015-12-01 00:37	0.693	00.109
2015-12-01 00:38	0.882	68.544
2015-12-01 00:39	1.397	61.755
2015-12-01 00:40	0.731	58.958
2015-12-01 00:41	0.686	48.840
2015-12-01 00:42	0.316	58.943
2015-12-01 00:43	0.450	58.787
2015-12-01 00:44	0.487	65.347
2015-12-01 00:45	0.407	57.513
2015-12-01 00:46	0.467	59.001
2015-12-01 00:47	0.312	87.945
2015-12-01 00:48	0.395	93.818
2015-12-01 00:49	0.337	111.445
2015-12-01 00:50	0.300	125.444
2015-12-01 00:51	0.000	0.000
2015-12-01 00:52	0.000	0.000
2015-12-01 00:53	0.000	0.000
2015-12-01 00:54	0.000	0.000
2015-12-01 00:55	0.451	0.415
2015-12-01 00:56	0.509	343.300
2015-12-01 00:57	0.364	354.569
2015-12-01 00:58	0.337	331.988

图 7a、风速风向资料

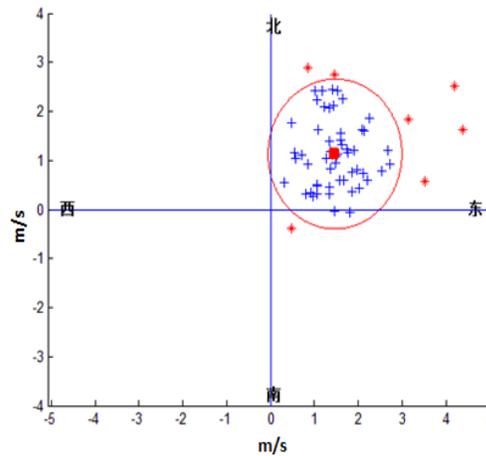


图 7b、风速风向矢量

## (2) 矢量法剔除奇异点

该方法视监测数据中整个小时内风速风向为若干矢量（图 7b 中符号“+”），将风速作为矢量模，风向作为矢量方向，加权计算后得出一小时平均风速风向矢量（图中红色“+”），并划定有效半径，剔除有效半径圆外的奇异数据，并对剩下数据再进行一次加权，以此作为该小时风速风向结果。

### (3) 结合周边气象站计算相关性

该方法通过结合周边气象站气象数据，计算气象站与监测站间气象数据的相关性，选取与气象站相关性较高的若干监测站，对其进行加权计算，以加权结果代表所有监测站气象数据。

以 2015 年 12 月为例，金山工业区三个监测站(国贸站、卫二路、卫八路)与国家气象站(钱圩、金山)的相关系数较佳。将这三个监测站的风速风向矢量迭加后的数据，更接近国家气象站。

表 1 叠加后数据与气象站数据相关性

	国贸	卫二路	卫八路	叠加后
钱圩	0.64	0.54	0.51	0.60
金山	0.59	0.63	0.54	0.63

### (4) 污染溯源分析

对 2016 年 3 月~9 月期间的甲硫醇、硫化氢、丙烯腈等化合物监测结果进行了若干次溯源分析，并指出了溯源结果所在位置的企业信息，部分分析结果经现场反馈，也证实了溯源结果的准确性。

由于本研究与合作方签有保密协议，部分挥发性有机物的监测结果有效数据较少，以及监测周期较长，因此各时间段根据监测结果数据有效性，本文挑选了甲硫醇、甲硫醚、硫化氢做介绍。其中甲硫醇基本源自于某石化厂，硫化氢污染源则显示出来源很多。

### (5) 甲硫醇

2016 年 3 月 5 日、19 日、29 日均出现甲硫醇大幅超标，其中下旬各站点监测结果均显示甲硫醇超标，见图 8。经分析，其污染源为卫八路附近某厂储罐区，如下图 8、图 9 所示。

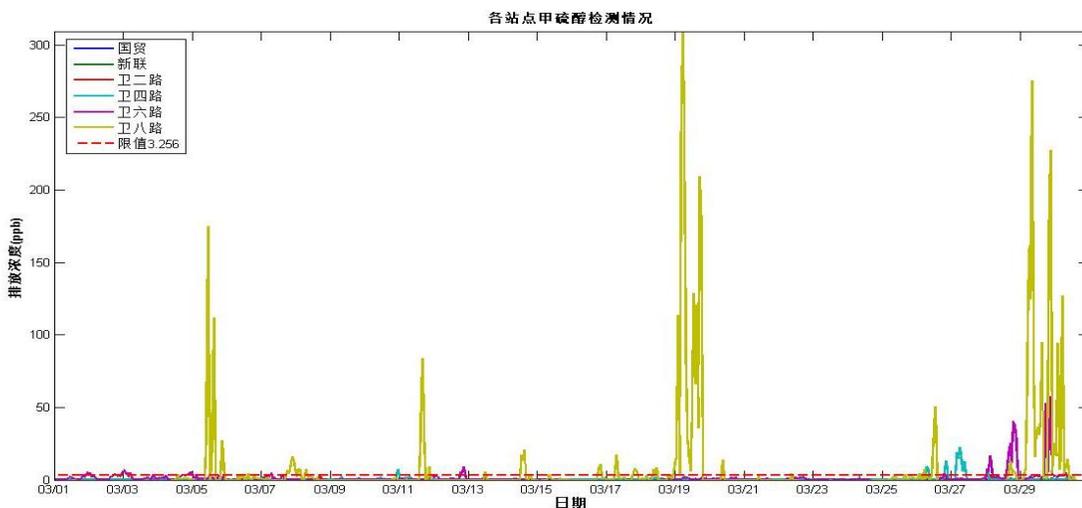


图 8、2016 年 3 月甲硫醇浓度趋势



图 9、甲硫醇溯源结果

### (6) 甲硫醚

甲硫醚与甲硫醇情况较相似，主要超标情况集中在 3 月下旬，见图 10。由于除卫六路外，各站点甲硫醚有效监测数据较少（见图 11 玫瑰图），因此溯源结果仅可显示出污染源在卫六路西面，未能指出具体位置。

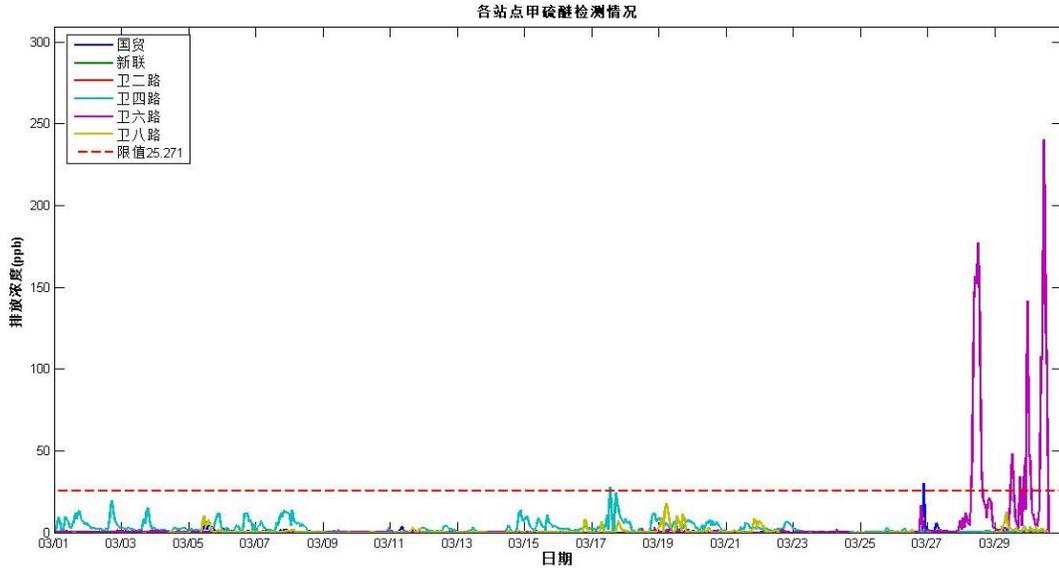


图 10、2016 年 3 月甲硫醚浓度趋势

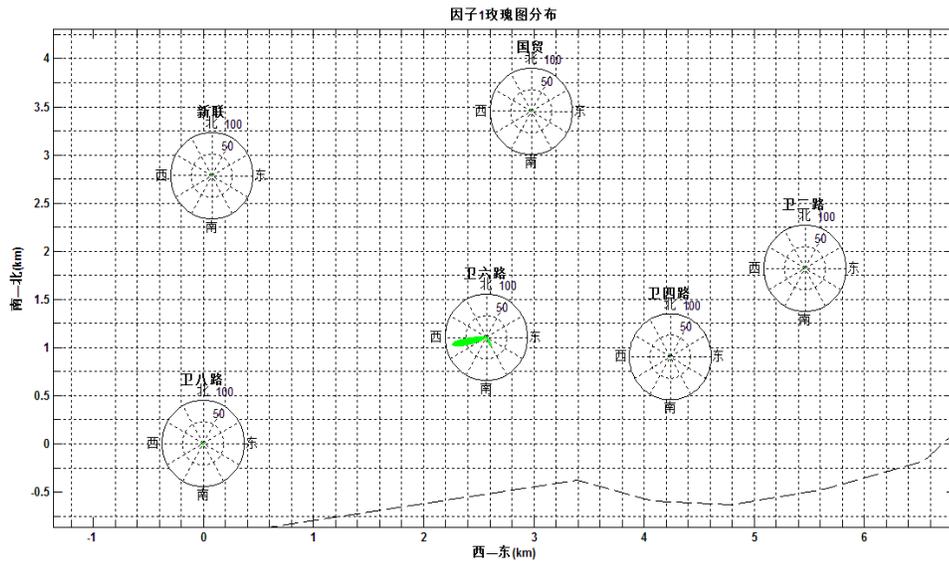


图 11、各站点甲硫醚玫瑰图

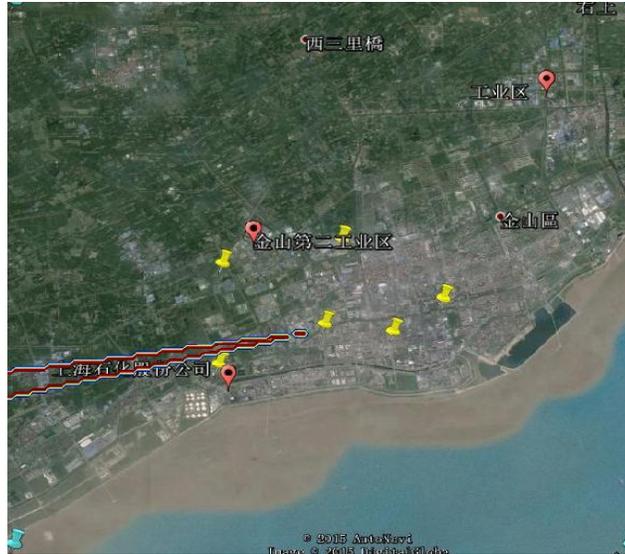


图 12、甲硫醚溯源结果

### (7) 硫化氢

7 月份硫化氢在 7 月 5-8 日、19-24 日出现了间断的浓度超标，溯源结果显示卫八路东南侧及卫二路东南侧均有污染源存在，后经监测中心反馈确认，卫八路附近污染源为某厂炼油车间导致；而卫二路东南侧并无工业厂房存在（经对监测结果原始数据进行确认，该方向确实存在浓度超标情况，因此未确认是否由于监测设备异常或其他情况）。

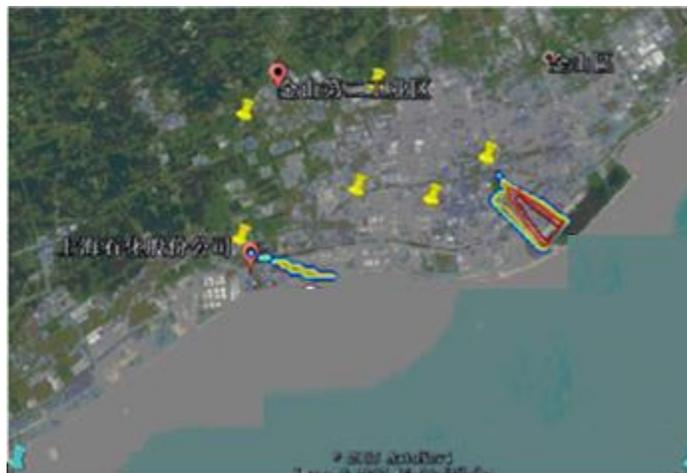


图 13、硫化氢溯源结果

## 结论与建议

基于上海金山工业区的污染溯源研究经验，我们提出几个改善建议，可以让溯源演算的结果更有参考价值：

### (1) 监测站

#### a. 站房设立优化

根据在监测站现场调查情况，部分站房存在设立高度不足、离树木、楼房、巷子过近等缺陷，建议日后的监测站采取加高采样杆、选择空旷位置等措施，减少气象数据监测受到干扰。

例如，其中金山工业区部分监测站现场情况如下：

#### ① 国贸站：



图 14、国贸站现场情况

#### ② 新联站

位于沪、浙交界的废弃厂房楼顶，厂房3,4层。一侧有大片的树木，和办公楼。站点离外墙距离不足1米，易收局部气流影响。



图 15、新联站现场情况

#### b. 增加监测站

从部分溯源分析结果可知，由于在某些方向缺少监测站，在分析溯源位置时，无法确定该方向的具体位置，因此，建议在重点需要监测的工厂周边增加监测站，确保重点监测区域在监测网内，从而提高溯源分析的准确性。

#### c. 增加 NMHC 测项

由于目前监测设备测量挥发性有机物时，完成一次数据测量需要一小时的分析周期，导致在溯源分析时，需要较长的周期方能满足 200~300 有效数据量的统计要求，而且目前 VOCs 特征因子的监测质量不理想，经常有数据缺失的问题，从而降低了溯源分析的有效性；而每次测量 NMHC 所需的时间周期仅需 1~2 分钟，因此，建议增加测量 NMHC 测项，以 NMHC 作为 VOCs 污染事件的溯源指标。

### (2) 甲硫醇分析存在的问题

由于目前甲硫醇的分析方法容易受到烯烃类的干扰，当甲硫醇测值高时，可能是当时甲硫醇或烯烃类浓度偏高所致。例如溯源结果统计，认为某石化厂可能是甲

硫醇污染事件的排放源，但我们很清楚这些车间排放烯烃类的可能较大，排放甲硫醇的可能较小，应该是烯烃类物质干扰甲硫醇的分析结果。但不可讳言的是我们还是看到了甲硫醇出峰处有明显的污染物响应，可以推论某石化厂可能是这些污染事件的排放源。如果我们能提高烯烃类物质监测的有效数据，就可以进一步验证这个结果。

### (3) 模型适用范围

这个溯源算法是基于风速风向浓度与位置特征的统计算法，有别于污染特征因子的算法，并不需要事先了解污染排放源的排放特征，但至少需要 200~300 个有效的风速风向浓度数据。它可以进行污染源一次性排放的污染物溯源分析，例如硫化氢及各种 VOCs，但不能进行衍生性的污染溯源，例如臭氧，或容易产生化学变化的 VOCs。就本研究范围而言，风速风向经过均化处理之后，可以取得接近气象站的数据质量。硫化氢的监测数据质量好，分析一个样品的周期仅五分钟，因此发生硫化氢污染事件时，本模型可以推算出某厂等是可能的排放源，事后炼油车间通报了车间异常，确实造成了污染事件，而腈纶车间与水务部的作业性质，也都具有硫化氢的排放特性，溯源结果合理。

目前较遗憾的是 VOCs 特征因子的监测结果，有效数据分析周期为 1 小时，而且缺漏的情况很多，如果一个 VOCs 污染事件在两三天内断断续续发生后结束，目前能取得的有效数据不超过 70 组，无法进行本模型的溯源分析。因此本研究建议设置 NMHC 分析仪，分析周期可以缩短为 1~2 分钟，就可以掌握到更多更短暂的 VOCs 污染事件，再利用 VOCs 特征因子监测结果与污染源特性比对，也就不难推论出该污染事件的排放源与污染物。

当本模型遇到的污染排放源不只一处时，若有效数据不足，很可能产生误判。如图 16，若只掌握到实线的风速风向数据，交叉点很可能误判为污染排放源。但是有效数据足够多时，能掌握到虚线的风速风向数据，还是可以找到这两个真实排放源。因此本模型可以做为寻找污染排放源的辅助工具，在没有其他佐证时，并不能作为判定污染排放源的充分条件。

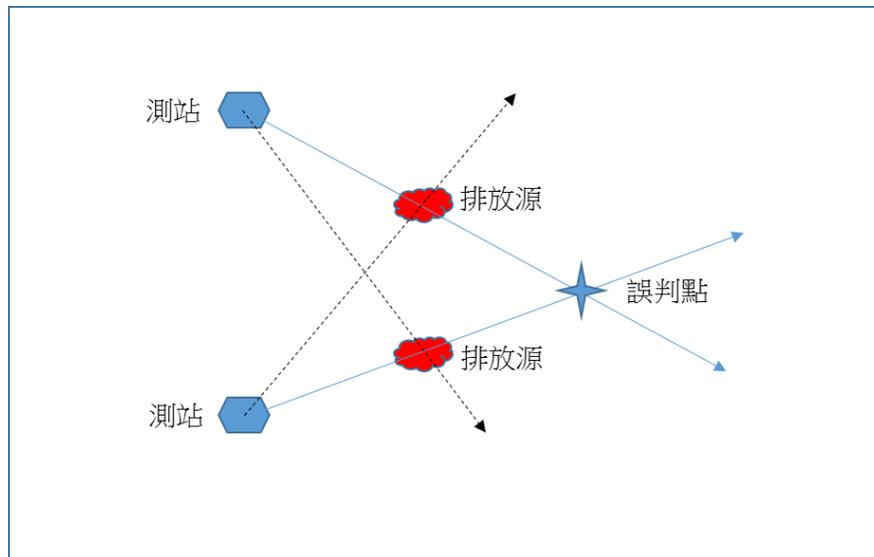


图 16 可能造成误判的溯源结果

#### (4) 模型验证方法

台湾曾经在六轻工业区人造一个排放源，排放 SF6，这个物质在该区是外来物种，工业区本身没有的，然后利用两组相距约 1 公里的 FTIR 进行监测，两周后绘制 SF6 来源分布机率图，定位出 SF6 的排放源，与真实排放源距离不到 100 m，验证了这个方法的准确性。本研究也可以采用类似的方法，在金山工业区某处，人为释放一个污染物，例如甲烷，在 FID 上容易侦测，对环境的影响有限，再通过六个自动站的监测结果，推算排放源的位置，求出距离偏差。由于金山区有六个自动站，相距都在 1~3 公里之内，理论上产生的距离偏差不会大于台湾的验证结果。