

纪宇婧,陈好晴,谢龙飞,等.典型汽车涂装行业 VOCs 排放及其异味特征 [J]. 中国环境科学, 2025,45(4):1799-1809.

Ji Y J, Chen Y Q, Xie L F, et al. Volatile organic compound emissions and odor characteristics of typical automotive coating industry [J]. China Environmental Science, 2025,45(4):1799-1809.

## 典型汽车涂装行业 VOCs 排放及其异味特征

纪宇婧<sup>1</sup>,陈好晴<sup>1</sup>,谢龙飞<sup>1</sup>,王诗怡<sup>1</sup>,孙晓晶<sup>1</sup>,卢莉雯<sup>1</sup>,黄皓旻<sup>1,2\*</sup>,叶代启<sup>1,2</sup> (1.华南理工大学环境与能源学院,广东广州 510006; 2.华南理工大学挥发性有机物污染治理技术与装备国家工程实验室,广东省大气环境与污染控制重点实验室,广东省环境风险防控与应急处置工程技术研究中心,广东 广州 510006)

**摘要:** 针对位于中国华北和华南地区典型汽车制造厂涂装车间不同工序所产生废气进行采样与检测,详细分析挥发性有机化合物(VOCs)的排放特征以及异味特征,从多个维度深入探究异味特征预测方法.结果表明,OVOCs、烷烃和芳香烃是废气中的主要组分,OVOCs 的气味活性值(OAV)贡献为 73.80%~99.03%,是最关键的气味贡献物质类别.乙醛、乙酸正丁酯、乙酸仲丁酯、正丁醛在废气处理设备进口和出口处均有显著气味贡献.通过电子鼻对废气样本进行异味分类,在进口和出口分类准确率分别为 100%和 98.1%.在异味定量分析上,通过回归分析发现 OVOCs 物质浓度与 OAV<sub>max</sub> 和 OAV<sub>sum</sub> 呈现良好线性相关关系.结合 BP 神经网络的电子鼻技术可有效预测 OAV<sub>max</sub> 和 OAV<sub>sum</sub>,且 OVOCs 物质浓度、OAV<sub>max</sub>、OAV<sub>sum</sub> 与臭气浓度之间存在对数关系.

**关键词:** 汽车涂装; 挥发性有机物(VOCs); 排放特征; 异味特征

中图分类号: X51 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2025)04-1799-11

**Volatile organic compound emissions and odor characteristics of typical automotive coating industry.** Ji Yu-jing<sup>1</sup>, CHEN Yu-qing<sup>1</sup>, XIE Long-fei<sup>1</sup>, WANG Shi-yi<sup>1</sup>, SUN Xiao-jing<sup>1</sup>, LU Li-wen<sup>1</sup>, HUANG Hao-min<sup>1,2\*</sup>, YE Dai-qi<sup>1,2</sup> (1.School of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2.National Engineering Laboratory for VOCs Pollution Control Technology and Equipment, Guangdong Provincial Key Laboratory of Atmospheric Environment and Pollution Control (SCUT), Guangdong Provincial Engineering and Technology Research Centre for Environmental Risk Prevention and Emergency Disposal, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China). *China Environmental Science*, 2025,45(4): 1799~1809

**Abstract:** This study conducted sampling and testing on the waste gases generated from different processes in typical automobile manufacturing plant coating workshops located in northern and southern China. It meticulously analyzed the emission characteristics of volatile organic compounds (VOCs) and odor characteristics, and extensively explored odor characteristic prediction methods from multiple dimensions. The results revealed that OVOCs, alkanes, and aromatic hydrocarbons are the predominant components in the exhaust gases, with OVOCs constituting 73.80% to 99.03% of the odor activity value (OAV), thereby classifying them the most significant odor-contributing substance category. Acetaldehyde, n-butyl acetate, isobutyl acetate, and n-butyraldehyde all significantly contributed to the odor at both the inlet and outlet of the treatment equipment. Furthermore, electronic noses were used to classify waste gas samples, achieving 100% and 98.1% accuracy rates for inlet and outlet, respectively. Quantification of odour was achieved through regression analysis, which revealed a strong linear correlation between OVOCs substance concentration and OAV<sub>max</sub> and OAV<sub>sum</sub>. The electronic nose technology combined with BP neural networks was found to be an effective predictor of OAV<sub>max</sub> and OAV<sub>sum</sub>. Additionally, a logarithmic relationship was observed between OVOCs substance concentration, OAV<sub>max</sub>, OAV<sub>sum</sub>, and odor concentration.

**Key words:** automotive coating; VOCs; emission characteristics; odor characteristics

作为形成PM<sub>2.5</sub>和O<sub>3</sub>的重要前体物,挥发性有机物(VOCs)对大气环境质量产生着重要影响.自 2010 年以来,中国一直将 VOCs 列为污染控制重点,陆续出台了一系列相关政策、标准和治理方案<sup>[1-2]</sup>.工业涂装行业被列为我国 VOCs 重点排放源,而汽车制造业是其中的重要组成部分<sup>[3]</sup>.中国是汽车产销大

国,2023年中国的汽车产销量超过3000万辆.在汽车制造中,涂装车间使用涂料、固化剂和稀释剂等挥发性化学产品会导致排放大量 VOCs,已成为汽车制

收稿日期: 2024-10-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52370112)

\* 责任作者,高级工程师, huanghm@scut.edu.cn

造行业主要的污染排放环节<sup>[4-5]</sup>.研究表明<sup>[6]</sup>,随着我国对 VOCs 排放控制要求的提高,刺激了企业提高技术水平,改善原材料,汽车制造等行业的 VOCs 排放特征也发生了一定程度的变化.

VOCs 也是工业恶臭污染的重要来源之一,许多化合物具有强烈的刺激性或不愉快的气味,这些气味在极低的浓度下就能被人类和动物的嗅觉系统所察觉<sup>[7]</sup>.这种敏感性意味着即使环境中 VOCs 的浓度不高,人们也可能受到它们的负面影响.这些气味不仅令人不悦,而且它们的持续存在可能引起人们心理上的不适和压力,影响生活质量.汽车涂装过程产生的 VOCs 中,许多物质都具有强烈的异味,因此异味问题一直是周边居民关注的焦点<sup>[8-10]</sup>.近年来,我国多地工业区异味污染问题凸显,例如,在合肥市高新区,主要涉及注塑成型和涂装工艺的汽车零部件制造厂和电子产品厂的异味 VOCs 浓度最高<sup>[11]</sup>.在天津市滨海新区,炼油、石化和表面涂装工厂排放出相当高浓度的异味 VOCs<sup>[12]</sup>.因此,研究典型汽车涂装行业的 VOCs 排放特征与异味特征,对于实现精准的污染控制具有重要意义.

目前,对异味的检测方法主要有三种:第一种是通过人工采样和嗅辨员闻嗅的方式进行感官分析得到气体的臭气浓度;第二种是气味活性值法(OAV),使用化学成分分析结合气味检测阈值(ODT),对气味进行定量评估;第三种是通过电子鼻传感器阵列模拟人类嗅觉系统,再利用模式识别技术对数据进行分析,从而实现对异味的识别和分类<sup>[13]</sup>.基于电子鼻的气味检测与分析在环境<sup>[14-16]</sup>、食品<sup>[17-18]</sup>、农业<sup>[19-20]</sup>、医学<sup>[21-23]</sup>等领域已经有了广泛的应用.这三种检测方法各有优劣,相对而言,感官分析的方法能够直接反应人体的嗅觉感受,但容易受到检测人员主观因素的影响<sup>[24]</sup>,且对嗅辨员的健康存在潜在风险;OAV 法更为客观准确,能够确定关键气味物质,但检测效率低,且由于气味物质间可能存在协同或拮抗的相互作用,不易实现对复杂混合气体的整体异味评估<sup>[25-26]</sup>;电子鼻检测的方法快速客观,且成本相对较低<sup>[27-28]</sup>,但无法直接实现对异味的定量评估.因此,需要探究这几种方法之间的关系,以实现更加客观、高效、低成本的异味定量评估,从而有助于实现对汽车涂装废气异味的有效控制.

本研究对位于中国华北和华南地区的某典型

汽车制造企业在不同涂装生产线的涂装废气进行采样与检测,探究不同工序来源废气的成分分布和特征物种;通过对废气 OAV 的计算与分析找出最主要的气味贡献组分和物种,同时通过电子鼻数据建立废气以气味指纹表示的异味特征;最后,从定量的角度探究利用物质浓度、电子鼻等多维度预测汽车涂装废气异味特征的方法.

## 1 材料与方法

### 1.1 采样

**1.1.1 采样点设置** 选择位于中国华北和华南地区的某典型汽车制造企业,在其 6 个涂装生产线分别采集 13 套废气处置设施的进口和排气筒出口的气体样品.废气设施分别针对典型涂装工艺中的电泳、中涂、色漆、罩光漆、烘干等关键工序进行废气处理,因此所采集的样品具有一定代表性.各采样点的废气来源和处置方式见表 1.这些生产线为使用相同涂装工艺(图 1)的标准化车间,且电泳底漆、中涂漆、色漆均使用了水性涂料,罩光漆则使用溶剂型涂料.在采样期间,确保每一条生产线处于稳定的生产状态,生产负荷均为 100%.

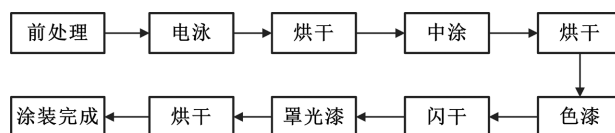


图 1 涂装工艺流程图

Fig.1 Flowchart of coating process

**1.1.2 采样方法** 本研究于废气处理设施的进口和排气筒出口同时使用符合 HJ 734-2014<sup>[29]</sup>规定的组合管 1~3 吸附管进行样品采集,使用深圳国技仪器有限公司的防爆个体恒流采样器(EM-300),设置恒定体积模式收集 300mL 废气,流速为 50mL/min.每个采样口平行采样 3 次,整个采样过程中均保证吸附管处于 0~4 °C 的避光环境中,并于采样后的 7d 内完成分析.为了对样品进行异味分析,按照 HJ 905-2017<sup>[30]</sup>规定的采样方法,用 5L 容积的聚氟乙烯气袋和流量计量程为 0.4~4L/min 的气袋采样箱进行采样,每次采样前用被测气体冲洗气袋 3 次.用真空泵以 1L/min 的流速进行采样.样品采集完成后避光保存,并于 24h 内完成分析.

表 1 样品采集说明

Table 1 Sample collection instructions

采样位置	采样时间	生产线编号	废气来源	废气来源类型编号	废气处理设施	废气处理设施编号
华北	2023 年 8 月 21 日~8 月 24 日	TJ-A	中涂、色漆、烘干	Type 4	浓缩转轮+RTO	T01
			中涂、色漆、烘干	Type 4	浓缩转轮+RTO	T02
			罩光漆	Type 3	浓缩转轮+RTO	T03
	2024 年 3 月 12 日~3 月 14 日	GZ-A	罩光漆	Type 3	浓缩转轮+RTO	G01
GZ-B		烘干	Type 5	RTO	G02	
		烘干	Type 5	RTO	G03	
		烘干	Type 5	RTO	G04	
华南	2024 年 3 月 4 日 ~3 月 8 日	GZ-C	电泳、烘干	Type 2	RTO	G05
			烘干	Type 5	RTO	G06
	GZ-D	中涂、色漆、烘干	Type 4	浓缩转轮+RTO	G07	
		电泳、烘干	Type 2	RTO	G08	
		电泳、中涂、色漆、烘干	Type 1	浓缩转轮+RTO	G09	
GZ-E	烘干	Type 5	RTO	G10		

## 1.2 检测方法

**1.2.1 热脱附气相色谱-质谱联用** 吸附管采集的样品使用全自动热脱附-气相色谱质谱联用仪(TD-GC/MS)进行分析,检测过程严格按照 HJ 734-2014<sup>[29]</sup>进行.热脱附仪型号为 PerkinElmer TurboMatrix 350,气相色谱质谱仪型号为 SHIMADZU GCMS-QP2020NX.根据 VOCs 保留时间和质谱图来识别物质,通过外标法对 VOCs 浓度进行计算.VOCs 的测定按照上述标准,共包括 24 种目标物质,采用上海安普实验科技股份有限公司的 24 种 VOCs 混合标准液体(CDGG-120959-01-1)建立多点校准工作曲线,其他 VOCs 物种浓度以甲苯计.

**1.2.2 电子鼻分析** 使用上海保圣实业发展有限公司的 CNose-28 电子鼻系统对气袋样品进行分析.该系统由 28 个金属氧化物传感器(MOS)组成.响应值表示为比率  $G/G_0$ ,即样品与空气之间的电阻率比.每次检测前,以 6L/min 的空气流速清洁传感器 120s,随后以 1L/min 的流速检测 60s.提取各传感器的最大响应值为潜在变量.每个采样口的样品平行检测 4 次,共得到 104 组数据.各传感器的全面描述与 Sun 等<sup>[31]</sup>的研究相同.

**1.2.3 嗅觉分析** 臭气浓度的分析采用三点比较式臭袋法,按照 HJ 1262-2022<sup>[32]</sup>中规定的固定污染源废气嗅辨实验进行.4 名训练有素的嗅辨员在每轮实验中被分配 1 个稀释样品的嗅辨气袋和 2 个充有无臭空气的嗅辨气袋,并从中识别有异味的气袋.当嗅辨员正确识别后,对样品进行逐级稀释并重复该实验过程,直至稀释样品的臭气浓度低于嗅辨员的

嗅觉阈值时终止实验.每个样品的嗅辨实验重复 2 次.样品的臭气浓度由小组平均嗅觉阈值确定.

## 1.3 分析方法

**1.3.1 气味活性值(OAV)** 气味活性值法可以对样品中的气味 VOCs 进行定量评估,鉴别出关键气味 VOC.OAV 表现为每种 VOC 的浓度与 ODT 的比值.ODT 数据采用三点式臭袋法进行嗅觉分析的 Nagata<sup>[33]</sup>的研究结果,若物质无相对应的 ODT 则暂不纳入计算.在一定范围内,OAV 越大说明该化合物对总体气味影响越大.OAV 的具体计算公式如下:

$$OAV_i = \frac{C_i}{ODT_i} \quad (1)$$

式中: $C_i$ 和  $ODT_i$ 分别为挥发性有机物  $i$  的浓度和在空气中的气味阈值, $mg/m^3$ .

Blazy 等<sup>[34]</sup>和 Rincón 等<sup>[35]</sup>发现堆肥厂的气体样品中所有 OAV 的总和( $OAV_{sum}$ )和最大 OAV( $OAV_{max}$ )与臭气浓度之间存在相关关系,因此本研究同样选择这两个指标对汽车涂装废气的样品进行分析研究.

**1.3.2 线性判别分析** 线性判别分析(LDA)是一种有监督的降维技术,对数据进行模式分类,它的核心思想是通过线性变换将数据投影到低维空间,同时最大化不同类别之间的分离度,并最小化同一类别内的散布<sup>[36]</sup>.LDA 的基本步骤包括计算每个类别的均值向量、构建类内散布矩阵(Within-Class Scatter Matrix)和类间散布矩阵(Between-Class Scatter Matrix),然后通过求解广义特征值问题来找到最佳的投影方向.LDA 的优点在于可以同时进行

特征选择和降维,选择对分类最有贡献的特征.本研究通过 IBM SPSS Statistics 26 软件进行 LDA 分析.

**1.3.3 BP 神经网络模型** BP 神经网络(BPNN)是一种多层前馈型人工神经网络,能够学习和模拟复杂的非线性关系,泛化能力强,适用于多种类型的数据建模和模式识别任务<sup>[37]</sup>.本研究中神经网络学习和测试在 MatLab R2023a(MathWorks,美国)上使用 BP 神经网络工具箱进行.收集的总实验数据包括电子鼻的 28 个传感器在暴露于全部 104 个气体样品 60s 后的最大响应值以及相应的  $OAV_{max}$  和  $OAV_{sum}$ .数据中的 80%作为训练集,用于神经网络的全局训练过程,剩余 20%的数据作为测试集,以评估所选模型的有效性.通过决定系数(COD) $R^2$ 、均方根误差(RMSE)和均方根百分比误差(RMSPE)评价电子鼻对  $OAV_{max}$  和  $OAV_{sum}$  的预测能力.

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (2)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2} \quad (3)$$

$$RMSPE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left( \frac{y_i - \hat{y}_i}{y_i} \right)^2} \quad (4)$$

式中: $y_i$  表示真实值; $\hat{y}_i$  表示预测值; $\bar{y}$  为真实值  $y_i$  的均值; $n$  为样本数.

## 2 结果与讨论

### 2.1 废气的排放特征

废气样品按照废气来源分类后的 VOCs 组分比例如图 2 所示.由于本研究考虑到气体的异味特征,将含硫化合物(SCCs)和含氮化合物(NCCs)这两类容易在较低浓度下产生明显异味特征的物质一并考虑.各采样口的吸附管平行样的相对偏差均小于 15%.在所有进口气体中,检测并鉴定了 170 种不同的挥发性有机化合物,其中含氧 VOCs (OVOCs)最多,共检测出 82 种,其次是芳香烃和烷烃,各检出 29 种.总挥发性有机物(TVOC)浓度范围为 2.37~355.31mg/m<sup>3</sup>.对经过处置设施处理的排气筒出口废气,共检出 154 种不同的挥发性有机化合物,其中 OVOCs 检出 69 种,是检出最多的物种

类别,其次是烷烃和芳香烃,分别为 26 种和 24 种.TVOC 浓度范围为 0.72~75.71mg/m<sup>3</sup>.

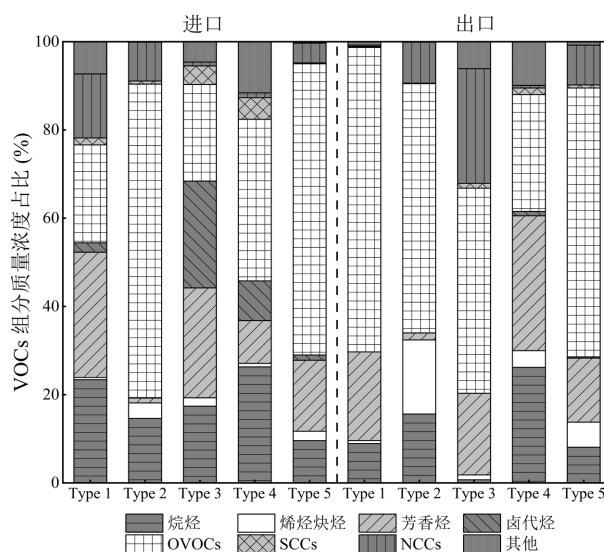


图2 进口和出口中5类废气的VOCs组成

Fig.2 VOCs composition of 5 types of waste gases at inlet and outlet

表2 5类废气的主要VOCs物种类别及比例

Table 2 Major VOCs species categories and proportions for 5 categories of emissions

废气来源 类型编号	主要物种比例	
	进口	出口
Type 1	芳香烃(28.43%)、烷烃 (23.40%)	OVOCs(68.95%)、芳香烃 (20.14%)
Type 2	OVOCs(71.00%)、烷烃 (14.63%)	OVOCs(56.50%)、烯炔炔烃 (16.83%)
Type 3	芳香烃(24.88%)、卤代烃 (24.18%)	OVOCs(46.48%)、 NCCs(26.01%)
Type 4	OVOCs(36.57%)、烷烃 (26.29%)	芳香烃(30.57%)、 OVOCs(26.46%)
Type 5	OVOCs(65.96%)、芳香烃 (16.09%)	OVOCs(60.98%)、芳香烃 (14.46%)

不同类型的废气样品在物种比例上有一定的差异,表 2 展示了其中主要的 VOCs 物种类别及比例.综合分析 5 种类型的废气样品,不论是进口还是出口,OVOCs、烷烃和芳香烃始终占据主要成分的比例.对于 Type2 和 Type5 的气体,OVOCs 占据主导地位,这可能表明烘干工序是 OVOCs 的主要来源. Type3 的进口气体样品中芳香烃和卤代烃的比例较高,这是因为罩光漆采用的是溶剂型涂料,而使用水性涂料的工序产生的废气则通常含有较高比例的 OVOCs<sup>[38-39]</sup>.与进口气体相比,出口中

NCCs 的比例整体上有所提升,而卤代烃的占比则均有下降,表明燃烧的废气处理过程对卤代烃的去除效果最为显著,但是这种氧化过程有可能会增加废气中 NCCs 的比例.同时,出口气体含有更低比例的烷烃和更高比例的烯烃炔烃,这与 You 等<sup>[40]</sup>的研究结论相一致.此外,出口中 SCCs 的比例略有下降,但在进口和出口气体中 SCCs 的占比均未超过 5%.

进一步分析 5 类废气中 VOCs 的特征物种(图 3),这些物种在进口气体中的质量浓度占比介于

43.91%~58.92% 之间,在出口气体中的占比在 43.00%~79.25%之间,表明它们在总 VOCs 中占有显著的比例.具体来看,Type 1 气体进口和出口中占比最高的物种为 N,N-二甲基庚酰胺(13.67%)、乙酸正丁酯(36.58%).Type2 气体进口中,2-(2-丁氧基乙氧基)乙醇含量最高,占比 26.08%.Type3 气体进口中,四氯乙烯(22.79%)占比居首位.Type5 的出口气体中,2-乙氧基乙醇(36.35%)占比最高.对于 Type4、Type5 的进口和 Type2、Type3、Type4 的出口,未发现单一物种显著占优,表明这些气体中 VOCs 的组成更为复杂.

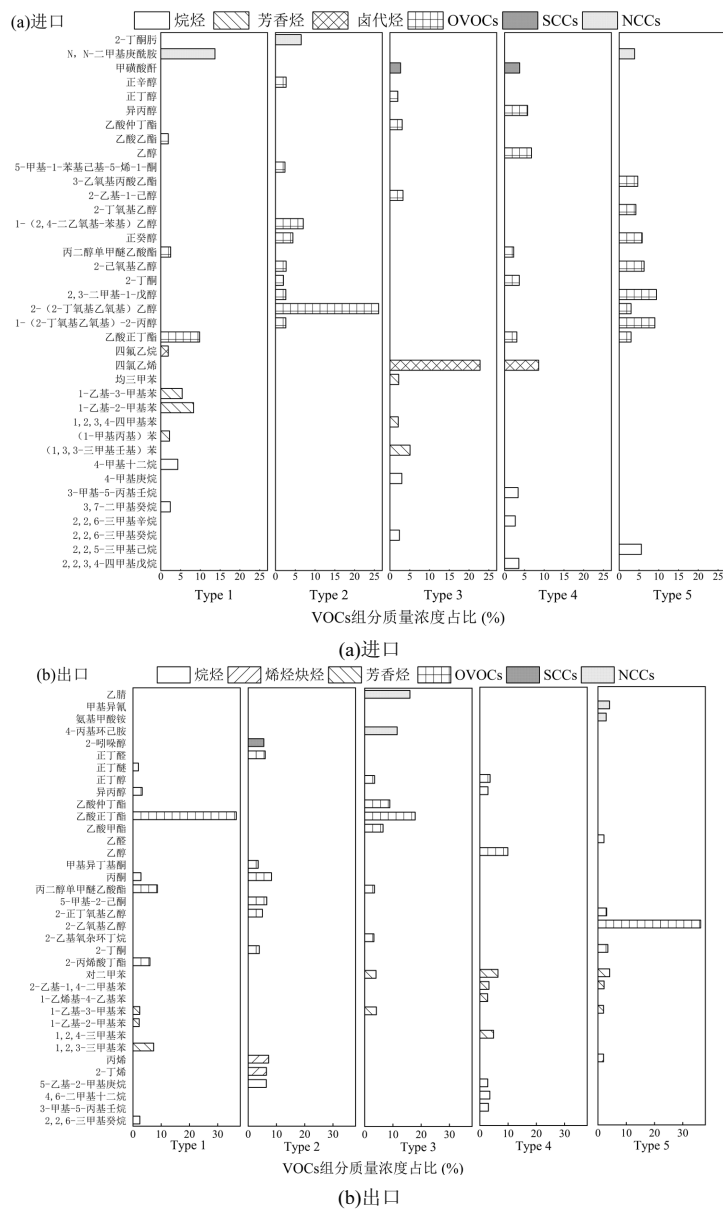


图 3 进出口中 5 类废气的特征物种

Fig.3 Characteristic species of the 5 types of waste gases at inlet and outlet

2.2 废气的异味特征

2.2.1 基于 OAV 的废气异味贡献 通过各物种的

OAV 在样品 OAV<sub>sum</sub> 中的占比评价各物种的气味贡献.由图 4 可知,对于所有的采样口,OVOCs 的 OAV 对于 OAV<sub>sum</sub> 的贡献在 73.80%~99.03%之间,是最主要的气味贡献物种类别.其次是芳香烃,气味贡献在 0.01%~25.46%之间.而 SCCs 和 NCCs 的气味贡献均小于 5%.每个废气样品中 OAV 最大的物质被认为是最主要的气味贡献者.对各废气处理设施的进口和出口 OAV 进行分析,结果如表 3 所示.乙醛、乙酸正丁酯、乙酸仲丁酯、正丁醛、正癸醇、正己醛、正戊酸 7 种物质是汽车涂装过程中最主要的气味贡献者.其中乙醛、乙酸正丁酯、乙酸仲丁酯、正丁醛 4 种物质在进口和出口中都表现出显著的气味贡献.因此在制定针对异味的控制措施时,这些物质应优先纳入考虑.可以注意到,这些化合物也均属于 OVOCs.OVOCs 之所以成为最主要的气味贡献物质类别,原因包括,OVOCs 通常具有较低的 ODT,即使在较低的浓度,人们的嗅觉也可以对它们产生感知;其次,汽车涂装车间中的 OVOCs 物种数量多且浓度占比高,因此在气味贡献上占据主导地位.

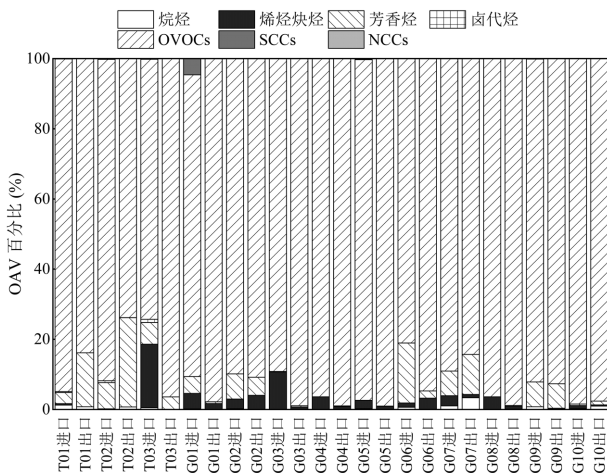


图 4 各采样口的 OAV 组成

Fig.4 OAV composition at each sampling site

**2.2.2 基于电子鼻的废气异味特征** 使用电子鼻快速检测不同废气来源的气体样品的异味特征.通过独立样本克鲁斯卡尔-沃利斯检验分析所有进口和出口样品的电子鼻响应数据.统计结果显示,对于出口样品,所有 28 个传感器(S1~S28)均检测到样品间存在显著差异( $P<0.05$ ),显示出电子鼻在区分不同废气样品方面的高灵敏度.相比之下,进口气体样品中,有 23 个传感器检测到样品间存在显著差异

( $P<0.05$ ),可能表明进口气体样品的气味特征在某些方面更为相似.将各电子鼻传感器最大响应信号值总结在雷达图中,对于同种废气来源的气体样品,取其平均值.图 5(a)、(b)描述了不同的传感器响应信号对应于每类气体样品,该结果表明 MOS 传感器具有良好的灵敏度和特异性.

表 3 各采样口最主要的气味贡献者及其占比

Table 3 The main odor contributors and their proportions at each sampling site

废气处理设施编号	进口	出口
T01	正己醛(52.90%)	正丁醛(71.81%)
T02	正戊酸(28.79%)	乙酸仲丁酯(48.21%)
T03	乙酸仲丁酯(52.79%)	乙酸仲丁酯(67.56%)
G01	乙酸仲丁酯(40.06%)	乙醛(47.91%)
G02	正癸醇(73.01%)	乙醛(53.78%)
G03	正丁醛(56.79%)	正丁醛(50.98%)
G04	正癸醇(31.86%)	乙醛(40.16%)
G05	正己醛(31.19%)	正丁醛(71.56%)
G06	乙酸正丁酯(38.72%)	乙醛(66.09%)
G07	乙醛(34.74%)	乙酸仲丁酯(24.55%)
G08	正癸醇(42.78%)	正丁醛(55.08%)
G09	乙醛(42.82%)	乙酸正丁酯(49.07%)
G10	正丁醛(57.26%)	正丁醛(42.09%)

为了更加清晰地观察不同样本之间是否存在模式差异,从能够检测到样品之间存在显著差异的传感器之中,选取数据标准差最大的 6 个传感器响应值用于绘制新的气味指纹图谱.如图 5(c)、(d)所示,不同来源和组成的样品间存在明显的模式差异,每种类型气体都显示出了自己的特征指纹图谱.

进一步研究不同类型气体在电子鼻中表现出的特征差异,使用 LDA 方法对 5 种类型的废气样本进行分类研究(图 6).在进口废气的分类中,电子鼻传感器的响应值实现了 100%的分类准确率,前 3 个判别函数解释了总方差的 97.7%.对于出口废气的分析,传感器的响应值达到了 98.1%的分类准确率,前 3 个判别函数解释了总方差的 92.8%.因此,对于进口和出口样品,5 种类型的废气都能够实现有效的分离,进口气体中的分类准确率略高于出口气体.这一结果验证了电子鼻在识别废气特征方面的综合效能.出口废气未能实现 100%准确分类可能的原因是各类型气体的样本量相对较少,数据中的噪声和异常值对 LDA 的分类决策造成干扰.未来应扩大研究范

围并对相关模型算法进行优化,以减少数据噪声对结果准确性的影响.

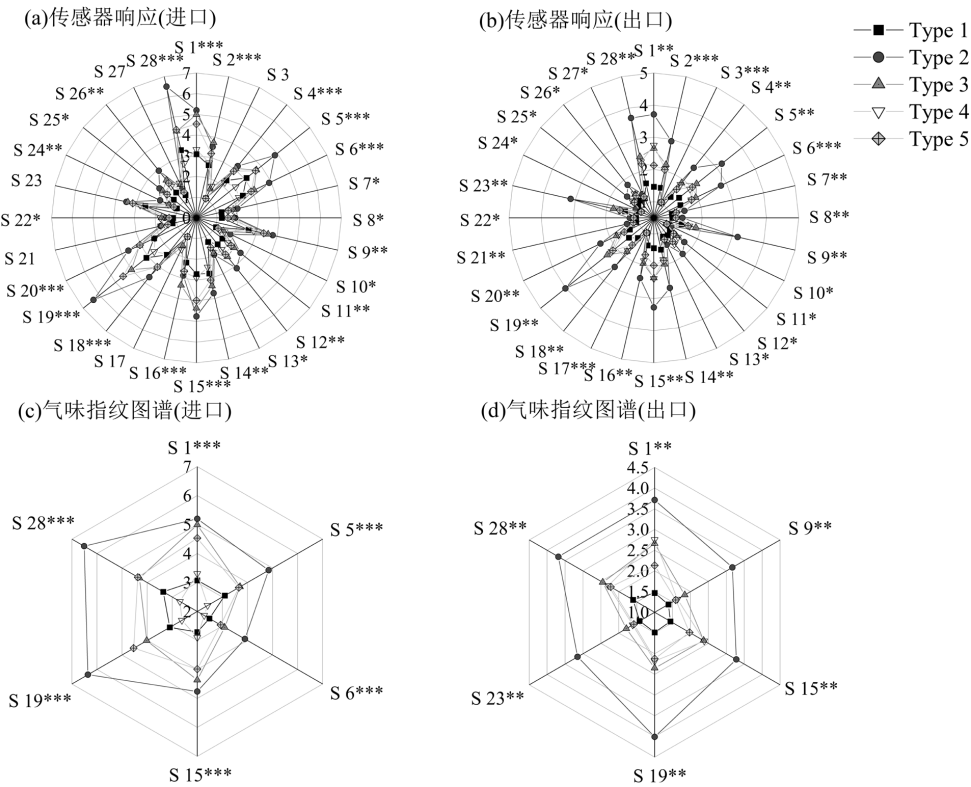


图 5 5 种类型废气的电子鼻气味指纹图谱

Fig.5 Electronic nose odor fingerprint spectra of 5 types of waste gases

\* $P < 0.05$ , \*\* $P < 0.01$ , \*\*\* $P < 0.001$

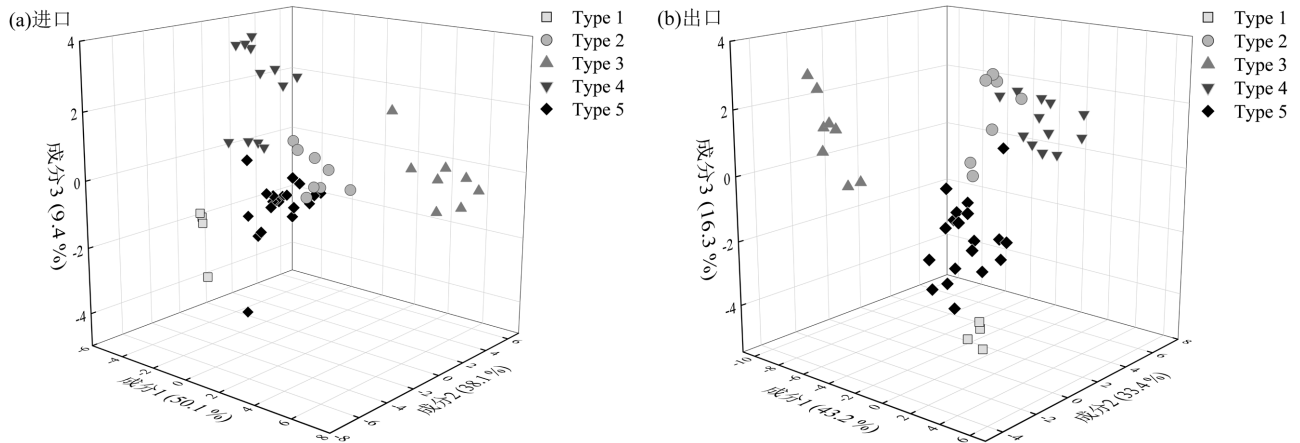


图 6 5 种类型废气的 LDA

Fig.6 LDA of 5 types of waste gases

### 2.3 多维度定量预测废气的异味特征

2.3.1 预测气味活性值 OVOCs 是汽车涂装废气中最主要的气味贡献者,因此需对 OVOCs 的物质浓度与  $OAV_{max}$ 、 $OAV_{sum}$  之间的关系进行研究.用 26 个采样口的样品数据做回归分析,发现  $OAV_{max}$  和  $OAV_{sum}$  与 OVOCs 的物质浓度间均存在线性关系,拟合结果如图 7 所示.OVOCs 的物质浓度与  $OAV_{max}$

的拟合直线的  $R^2=0.88$ ,与  $OAV_{sum}$  的拟合直线的  $R^2=0.87$ .两条拟合直线的  $R^2$  均大于 0.85,说明变量间具有线性相关性, $OAV_{max}$  的  $R^2$  略高于  $OAV_{sum}$ ,具有更好的拟合精确度.当 OVOCs 的物质浓度增加时,数据点相对于直线的分布更为离散,因此在使用该拟合关系对  $OAV_{max}$  和  $OAV_{sum}$  进行预测时,随着物质浓度越大,误差会更为明显.

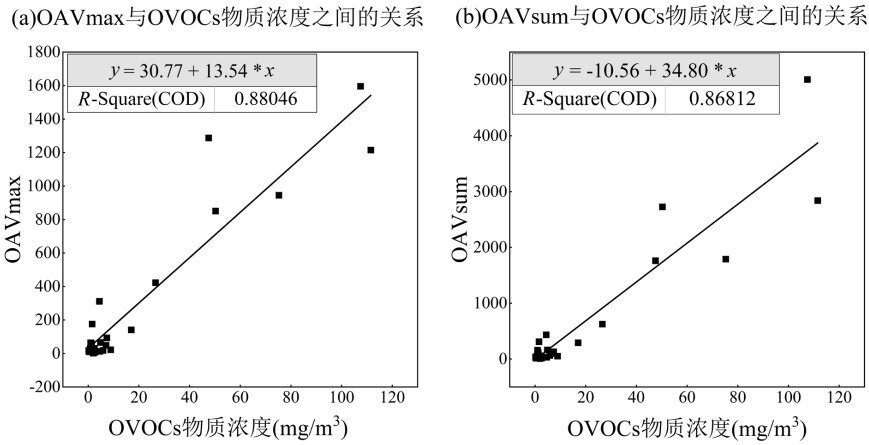


图 7 OVOCs 物质浓度与 OAV<sub>max</sub>、OAV<sub>sum</sub> 之间的关系

Fig.7 The relationship between the material concentration of OVOCs and OAV<sub>max</sub>, OAV<sub>sum</sub>

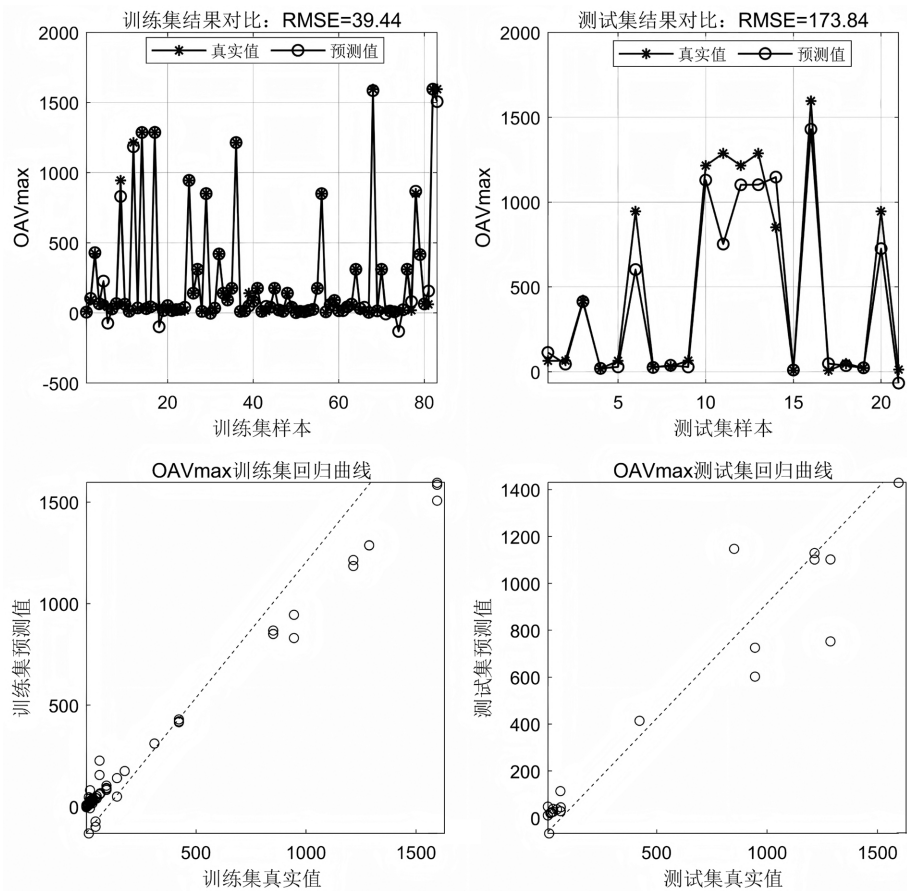


图 8 电子鼻对 OAV<sub>max</sub> 的预测

Fig.8 Prediction of OAV<sub>max</sub> by electronic nose

进一步探究电子鼻对气体样品的 OAV 的预测能力,使用 BP 神经网络对电子鼻数据进行回归预测.将每个样品的 28 个电子鼻传感器信号值作为神经网络的输入层,而 OAV<sub>max</sub> 和 OAV<sub>sum</sub> 作为输出层,得到回归分析后各数据集的预测值和真实值之间的关系.针对 OAV<sub>max</sub> 的预测结果如图 8 所示,训练

集和测试集回归曲线的决定系数  $R^2$  为 0.99 和 0.90, RMSE 分别为 39.44 和 173.84, RMSPE 分别为 43.45% 和 37.53%. 针对 OAV<sub>sum</sub> 的预测结果如图 9 所示,训练集及测试集回归曲线的决定系数  $R^2$  分别为 0.98 和 0.92, RMSE 分别为 157.04 和 365.31, RMSPE 分别为 26.95% 和 27.64%. 根据 Delurgio<sup>[41]</sup>

研究中总结的模型评估标准,当 RMSPE 在 20%~50%之间时,模型的预测能力被认为合理,因此该方法被认为适用于预测废气样品的  $OAV_{max}$  和  $OAV_{sum}$ .这体现了电子鼻技术在评估与量化废气异味特征上的有效性.相较而言,在训练集和测试集中,

电子鼻对  $OAV_{sum}$  的预测值与真实值之间误差更小,拟合精度更高.未来可以通过优化传感器阵列、优化神经网络结构或引入更先进的算法来进一步提升预测模型的性能,以适应更广泛的应用场景和更复杂的气体分析需求.

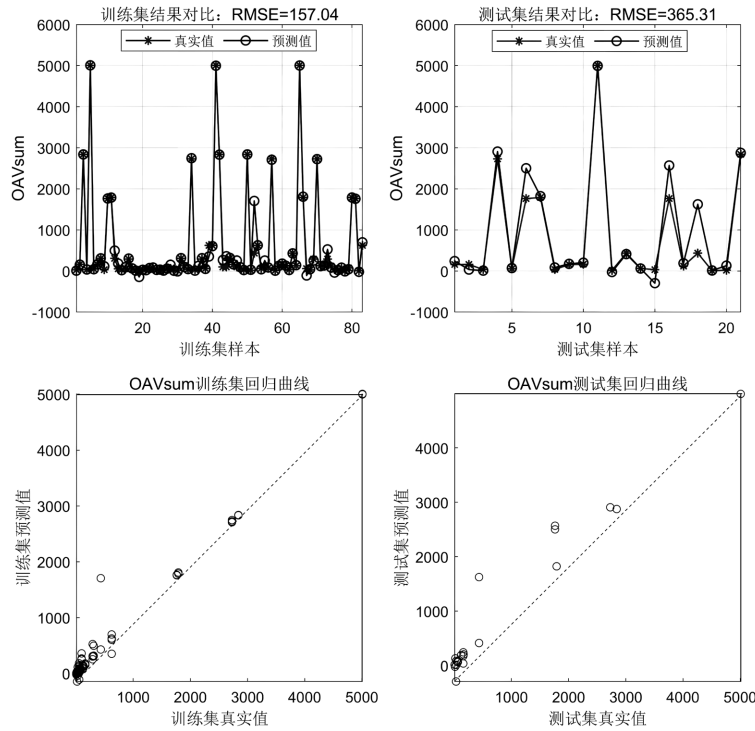


图 9 电子鼻对  $OAV_{sum}$  的预测

Fig.9 Prediction of  $OAV_{sum}$  by electronic nose

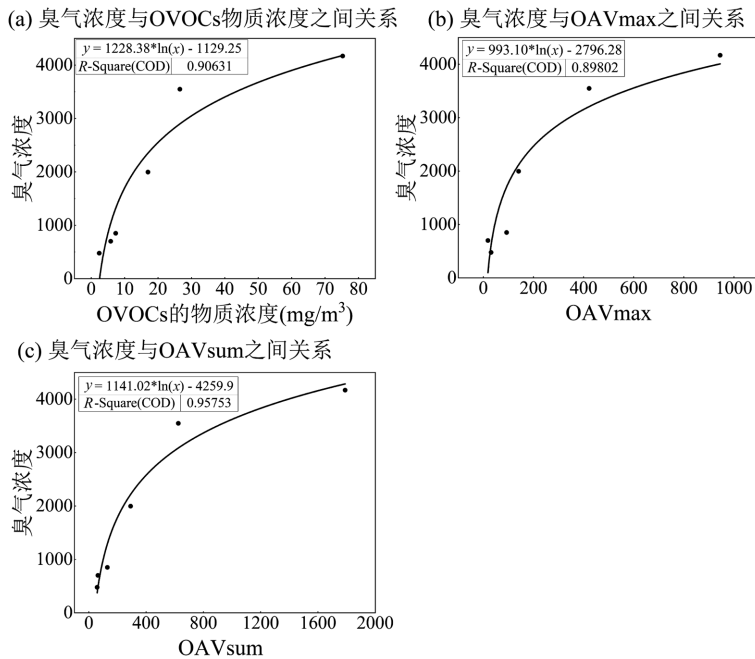


图 10 OVOCs 的物质浓度、 $OAV_{max}$ 、 $OAV_{sum}$  与臭气浓度之间的关系

Fig.10 The relationship between the material concentration of OVOCs,  $OAV_{max}$ ,  $OAV_{sum}$ , and odor concentration

**2.3.2 预测臭气浓度** 为了探究物质浓度、 $OAV_{max}$  及  $OAV_{sum}$  和人体直接嗅觉感受之间的关系,由嗅辨员对 T01、T02 和 T03 设施的进出口气体样品进行嗅觉测试,确定了 6 个采样口的臭气浓度.直接比较  $OAV_{sum}$  和臭气浓度之间的大小,发现  $OAV_{sum}$  均小于测得臭气浓度,表明汽车涂装废气的各气态物质间存在明显协同作用.采用回归分析的方法进一步研究臭气浓度与 OVOCs 的物质浓度及  $OAV_{max}$ 、 $OAV_{sum}$  之间的定量关系,拟合结果如图 10 所示.由此可知,3 个参数与臭气浓度之间存在对数关系,决定系数  $R^2$  分别为 0.91、0.90、0.96,拟合结果较好,表明 OVOCs 的物质浓度、 $OAV_{max}$ 、 $OAV_{sum}$  可能是汽车涂装行业臭气浓度的良好预测因子,而  $OAV_{sum}$  的预测效果更好.

### 3 结论

**3.1 5 类不同工序来源的废气** 在处理设施的进口和出口具有不同的排放特征,总体而言,OVOCs、烷烃和芳香烃始终占据主要成分的比例.与进口气体相比,出口气体具有更高比例的 NCCs、烯烃、炔烃以及更低比例的卤代烃和烷烃.

**3.2 OVOCs 的 OAV 对于  $OAV_{sum}$  的贡献** 在 73.80%~99.03%之间,是汽车涂装工艺中最主要的气味贡献物种类别.从质量浓度和 OAV 的贡献来看,SCCs 和 NCCs 并非汽车涂装废气中异味的重点关注对象.乙醛、乙酸正丁酯、乙酸仲丁酯、正丁醛 4 种 OVOCs 物质在进口和出口中均具有显著的气味贡献.分析电子鼻检测数据发现,不同类型的气体样品间存在明显模式差异,并显示出各自的特征指纹图谱.通过 LDA 对废气样本进行分类,表明对于进口和出口样品,5 类废气都表现出明显分离,分类准确率为 100%和 98.1%,前三个判别函数能够解释总方差的 97.7%和 92.8%,验证了电子鼻识别废气特征的有效性.

**3.3 OVOCs 的物质浓度与  $OAV_{max}$  和  $OAV_{sum}$  均具有较好的线性相关性**, $R^2$  为 0.88 和 0.87.电子鼻结合 BP 神经网络对  $OAV_{max}$  进行预测的 RMSPE 在训练集和测试集分别为 43.45%和 37.53%,对  $OAV_{sum}$  进行预测的 RMSPE 在训练集和测试集分别为 26.95%和 27.64%,预测能力被认为合理.OVOCs 的物质浓度、 $OAV_{max}$ 、 $OAV_{sum}$  与臭气浓度之间存在对数关

系,拟合曲线  $R^2$  为 0.91、0.90、0.96.

## 4 展望

**4.1 扩大样本范围.**本研究选取了具有典型汽车涂装工艺的生产线进行采样与研究,然而汽车涂装工艺多样,原辅材料种类复杂,汽车产业集群分布广泛,下一步的研究应考虑覆盖更全面的汽车涂装工艺类型和更广的地理区域,以进行更加精细化的研究,为更好地实现 VOCs 与异味的协同控制奠定基础.

**4.2 提升模型表现.**本研究探索了多维度预测废气异味特征的方法,然而 BP 神经网络模型的预测效果仍具有提升空间.下一步的研究可以通过选择预测能力更好的模型、优化算法等方式提高模型在复杂情景下的鲁棒性.

### 参考文献:

- [1] Simayi M, Shi Y, Xi Z, et al. Emission trends of industrial VOCs in China since the clean air action and future reduction perspectives [J]. *Science of the Total Environment*, 2022,826:153994.
- [2] Wang H, Sun S, Nie L, et al. A review of whole-process control of industrial volatile organic compounds in China [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2023,123:127-139.
- [3] Zhong Z, Sha Q, Zheng J, et al. Sector-based VOCs emission factors and source profiles for the surface coating industry in the Pearl River Delta region of China [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 583:19-28.
- [4] 王慧,杨候剑,陈晨,等.汽车制造业挥发性有机物治理的对比分析 [J]. *北京汽车*, 2024,(4):43-46.  
Wang H, Yang H J, Chen Ch, et al. Comparative analysis of volatile organic compounds (VOCs) control in the automotive manufacturing industry [J]. *Beijing Automotive Engineering*, 2024,(4):43-46.
- [5] Liang X, Chen L, Sun X, et al. Historical volatile organic compound emission performance, drivers, and mitigation potential for automobile manufacturing in China [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2024,470: 143348.
- [6] Zhou Z, Tan Q, Deng Y, et al. Source profiles and reactivity of volatile organic compounds from anthropogenic sources of a megacity in southwest China [J]. *Science of the Total Environment*, 2021,790: 148149.
- [7] Weitensfelder L, Moshhammer H, Öttl D, et al. Exposure-complaint relationships of various environmental odor sources in Styria, Austria [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019,26(10): 9806-9815.
- [8] Oliva G, Zarra T, Pittoni G, et al. Next-generation of instrumental odour monitoring system (IOMS) for the gaseous emissions control in complex industrial plants [J]. *Chemosphere*, 2021,271:129768.
- [9] 王灿,吕雅慧,周进捷,等.城市异味扰民的成因、挑战与防治对策 [J]. *北京工业大学学报*, 2023,49(12):1263-1271.  
Wang C, Lv Y H, Zhou J J, et al. Causes, challenges and control strategies of urban odor pollution [J]. *Journal of Beijing University of Technology*, 2023,49(12):1263-1271.

- [10] Kultun V, Thepanondh S, Pinthong N, et al. Comprehensive evaluation of odor-causing VOCs from the painting process of the automobile manufacturing industry and its sustainable management [J]. *Atmosphere*, 2022,13(9):1515.
- [11] Hu R, Liu G, Zhang H, et al. Odor pollution due to industrial emission of volatile organic compounds: A case study in Hefei, China [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020,246:119075.
- [12] Han B, Liu Y, Wu J, et al. Characterization of industrial odor sources in Binhai New Area of Tianjin, China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018,25(14):14006-14017.
- [13] Chen H, Huo D, Zhang J. Gas recognition in E-nose system: A review [J]. *IEEE Transactions on Biomedical Circuits and Systems*, 2022, 16(2):169-184.
- [14] Micone P G, Guy C. Odour quantification by a sensor array: An application to landfill gas odours from two different municipal waste treatment works [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2007,120(2): 628-637.
- [15] Moufid M, Tiebe C, El Bari N, et al. Pollution parameters evaluation of wastewater collected at different treatment stages from wastewater treatment plant based on E-nose and E-tongue systems combined with chemometric techniques [J]. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2022,227:104593.
- [16] Burgués J, Esclapez M D, Doñate S, et al. RHINOS: A lightweight portable electronic nose for real-time odor quantification in wastewater treatment plants [J]. *iScience*, 2021,24(12):103371.
- [17] Zhang D, Yang N, Fisk I D, et al. Impact of cooking on the sensory perception and volatile compounds of *Takifugu rubripes* [J]. *Food Chemistry*, 2022,371:131165.
- [18] Yang Y, Liu H, Gu Y. A model transfer learning framework with back-propagation neural network for wine and Chinese liquor detection by electronic nose [J]. *IEEE Access*, 2020,8:105278-105285.
- [19] Prak Chang K P, Zakaria A, Abdul Nasir A S, et al. Analysis and feasibility study of plant disease using e-nose[C]//2014IEEE International Conference on Control System, Computing and Engineering (ICCSCE 2014). 2014:58-63.
- [20] Sun Y, Zheng Y. Prediction of tomato plants infected by fungal pathogens at different disease severities using E-nose and GC-MS [J]. *Journal of Plant Diseases and Protection*, 2024,131(3):835-846.
- [21] Shanmugasundaram A, V Manorama S, Kim D S, et al. Toward point-of-care chronic disease management: Biomarker detection in exhaled breath using an E-Nose sensor based on rGO/SnO<sub>2</sub> superstructures [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022,448:137736.
- [22] Bruins M, Rahim Z, Bos A, et al. Diagnosis of active tuberculosis by e-nose analysis of exhaled air [J]. *Tuberculosis*, 2013,93(2):232-238.
- [23] Dragonieri S, Scioscia G, Quaranta V N, et al. Exhaled volatile organic compounds analysis by e-nose can detect idiopathic pulmonary fibrosis [J]. *Journal of Breath Research*, 2020,14(4):047101.
- [24] Hawko C, Verrielle M, Hucher N, et al. A review of environmental odor quantification and qualification methods: The question of objectivity in sensory analysis [J]. *Science of the Total Environment*, 2021,795:148862.
- [25] 杨伟华,邹克华,李伟芳,等.污水处理厂臭气浓度预测方法及愉悦度评价 [J]. *环境污染与防治*, 2018,40(11):1306-1309.
- Yang W H, Zou K H, Li W F, et al. Odor concentration prediction method and hedonic tone evaluation for sewage treatment plant [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2018,40(11):1306-1309.
- [26] Elia E A, Stylianou M, Agapiou A. Investigation on the source of VOCs emission from indoor construction materials using electronic sensors and TD-GC-MS [J]. *Environmental Pollution*, 2024,348: 123765.
- [27] Qu C, Liu Z, Liu J, et al. Rapid determination of chemical concentration and odor concentration of paint-emitted pollutants using an electronic nose [J]. *Building and Environment*, 2023,227:109783.
- [28] Sanaeifar A, Mohtasebi S S, Ghasemi-Varnamkhasti M, et al. Application of MOS based electronic nose for the prediction of banana quality properties [J]. *Measurement*, 2016,82:105-114.
- [29] HJ 734—2014 固定污染源废气 挥发性有机物的测定 固相吸附-热脱附/气相色谱-质谱法 [S].
- HJ 734—2014 Stationary source emission-Determination of volatile organic compounds-Sorbent adsorption and thermal desorption gas chromatography mass spectrometry method [S].
- [30] HJ 905—2017 恶臭污染环境监测技术规范 [S].
- HJ 905—2017 Technical specification for environmental monitoring of odor [S].
- [31] Sun Q, Zhang R, Liu Y, et al. Insights into “wheat aroma”: Analysis of volatile components in wheat grains cultivated in saline-alkali soil [J]. *Food Research International*, 2024,183:114211.
- [32] HJ 1262—2022 环境空气和废气 臭气的测定 三点比较式臭袋法 [S].
- HJ 1262—2022 Ambient air and waste gas—Determination of odor—Triangle odor bag method [S].
- [33] Nagata Y. Measurement of odor threshold by triangle odor bag method [J]. *Odor Measurement Review*, 2003,118:118-127.
- [34] Blazy V, De Guardia A, Benoist J C, et al. Correlation of chemical composition and odor concentration for emissions from pig slaughterhouse sludge composting and storage [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015,276:398-409.
- [35] Rincón C A, De Guardia A, Couvert A, et al. Odor concentration (OC) prediction based on odor activity values (OAVs) during composting of solid wastes and digestates [J]. *Atmospheric Environment*, 2019,201: 1-12.
- [36] Xanthopoulos P, Pardalos P M, Trafalis T B. Linear discriminant analysis [M]. *Robust Data Mining*. Springer, New York, NY, 2013: 27-33.
- [37] Goh A T C. Back-propagation neural networks for modeling complex systems [J]. *Artificial Intelligence in Engineering*, 1995,9(3):143-151.
- [38] You G, Jin Z, Lu S, et al. Emission factors and source profiles of volatile organic compounds in container manufacturing industry [J]. *Science of the Total Environment*, 2024,916:170138.
- [39] Shi Y, Xi Z, Lv D, et al. Sector-based volatile organic compound emission characteristics and reduction perspectives for coating materials manufacturing in China [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023,394:136407.
- [40] You G, Jin Z, Lu S, et al. Emission factors and source profiles of volatile organic compounds from the automobile manufacturing industry [J]. *Science of the Total Environment*, 2024,927:172183.
- [41] Delurgio S A. Forecasting principles and applications [M]. New York: Irwin/McGraw-Hill, 1998,12.

作者简介: 纪宇婧(2000-),女,河南驻马店人,硕士研究生,主要研究方向为大气污染控制.发表论文4篇.esjiyujing@mail.scut.edu.cn.