

曹双<sup>1</sup> 高素莲<sup>2</sup> 闫学军<sup>2</sup> 刘光辉<sup>2</sup> 王琛<sup>1</sup>

# 山东地区典型金属罐喷涂企业 VOCs 排放特征研究

## 摘要

了解涂装行业挥发性有机物(VOCs)的排放特征是制定山东地区臭氧(O<sub>3</sub>)和PM<sub>2.5</sub>防控策略的重要环节。本研究在山东地区测定了两家典型食品金属包装企业喷涂过程中VOCs的排放组成,企业产品以饮料罐和罐头为主。结果表明:两家企业排放的总VOCs质量浓度水平相当,质量浓度变化范围在50~1 500 μg/m<sup>3</sup>;但两家企业喷涂过程中VOCs的排放组成具有一定的差异,以生产铝罐和马口铁罐为主的企业中的含氧挥发性有机物(OVOCs)含量最多,占比89.71%(质量分数,下同);而生产铝罐的企业芳香烃(56.15%)是首要的排放种类,其次是OVOCs(32.32%)。通过分析两家企业内外喷涂工艺的VOCs源成分谱,发现同一企业不同工艺之间有一定差异,多种罐生产企业的内、外喷涂中乙醇占比最高,分别为94.28%、84.46%;单铝罐生产企业的内喷涂2-丁酮(24.33%)是重要组分,外喷涂中甲苯(36.40%)含量较高。

## 关键词

挥发性有机物(VOCs);喷涂工艺;金属罐;源成分谱

中图分类号 X511

文献标志码 A

收稿日期 2020-08-28

资助项目 山东省自然科学基金(ZR2017LD0-10);齐鲁工业大学(山东省科学院)博士基金(2017BSHZ020);济南市重大科技民生专项(201807008)

## 作者简介

王琛(通信作者),女,博士,讲师,研究方向为大气VOCs污染特征及来源分析。wangchen@qlu.edu.cn

## 0 引言

挥发性有机物(Volatile Organic Compounds, VOCs)是大气中臭氧和二次气溶胶的重要前体物,同时对于区域性大气臭氧污染和PM<sub>2.5</sub>污染也具有重要影响<sup>[1-3]</sup>。部分VOCs具有致癌致畸的作用,可直接对人体健康造成危害<sup>[4]</sup>。《“十三五”挥发性有机物污染防治工作方案》、挥发性有机物排放的各地标准等文件将工业涂装列为挥发性有机物排放重点行业。

欧美等发达国家和地区对工业源VOCs成分谱有大量的研究<sup>[5-7]</sup>,且美国环境保护署较早建立了系统、全面的成分谱数据库(SPECIATE数据库)<sup>[8-9]</sup>。目前,国内涂装类污染源是一类重要的工业源<sup>[10-12]</sup>。金属表面涂装因大量使用各种有机涂料而成为重点关注的VOCs排放源,在国内有较多广泛深入的研究<sup>[13-14]</sup>。如莫梓伟等对长江三角洲地区<sup>[15]</sup>和北京地区<sup>[16]</sup>的各类喷涂行业开展了VOCs排放特征的研究,识别了影响污染源谱特征的关键因素;李霞等<sup>[17]</sup>针对铝型材表面不同涂料涂装工艺开展VOCs排放特征的分析,识别了其组分差异及关键VOCs源成分谱。这些研究虽然考虑到了生产工艺和尾气处理装置对污染源排放成分特征的影响,但对喷涂行业不同企业类型的污染源成分谱而言,受原料使用和排放措施设置差异的影响,且各地对VOCs的排放削减政策不一,故制定本地化的、更全面组分的VOCs污染源成分谱显得很有必要。随着我国对溶剂组分的控制愈加严格,一些代替性的VOCs原材料被使用,替代了部分有毒有害的物质<sup>[18-19]</sup>。而在以往的研究中,很少把含氧挥发性有机物(Oxygenated Volatile Organic Compounds, OVOCs)纳入到污染源成分谱的体系中<sup>[16]</sup>,导致喷涂行业VOCs源成分谱需要不断更新。

我国每年生产的罐头食品平均约1 000万t<sup>[20]</sup>,产量很大,但有关食品包装金属喷涂源VOCs的排放特征被极大地忽视,针对该类源的VOCs成分谱研究十分缺乏,至今未见该类源排放成分谱的相关研究。因此,建立典型金属罐包装喷涂源成分谱对于补充和细化涂装行业VOCs源成分谱尤为重要。本研究选取山东地区食品金属罐行业中的包装喷涂企业,在各企业的内喷涂车间、外喷涂车间、处理设施排气口处采集VOCs,进行VOCs优势物种的研究,并建立金属罐喷涂行业污染源VOCs成分谱,旨在健全山东地区金属喷涂行业VOCs源成分谱。

1 齐鲁工业大学(山东省科学院)环境科学与工程学院,济南,250300

2 山东省济南生态环境监测中心,济南,250101

## 1 实验部分

### 1.1 企业简介

本研究选取了山东地区食品罐喷涂行业中两家世界 500 强企业供应商开展 VOCs 源成分谱的研究,这两家企业的食品包装金属罐的产量占山东总金属罐产量的一半,喷涂、烘干、印刷等工艺流程中排放出大量 VOCs。企业 1 主要生产饮料罐和罐头包装产品,生产规模 9 亿罐/a,前期调研企业 VOCs 的排放量达 45.54 t/a,其中无组织排放占比达 99%,经过负压收集无组织和有组织排放的各类废气后,采用蓄热式热氧化炉(Regenerative Thermal Oxidation furnace, RTO)处理喷漆过程产生的废气;企业 2 拥有年产 6.22 亿只饮料罐(铝)的生产线,原辅材料铝材、油墨、水性光油、水性内喷漆年均用量分别约为 7 500、7、60 和 350 t。企业 2 对 VOCs 的处理措施主要为:对彩印及各烘干过程进行封闭、对内喷涂过程使用集气罩收集 VOCs,全车间收集的废气统一输送到沸石转轮吸附+RTO 装置进行处置,企业年均排放 VOCs 总量为 12.83 t/a,其中有组织废气 0.2 t,无组织废气 12.63 t,无组织废气占总量的 98.4%。

### 1.2 采样方案

本研究对筛选的企业进行 VOCs 采样分析,行业类别、废气处理装置、排放形式、采样位置、监测频次和采样数量如表 1 所示,源排放样品的采集使用气袋。两家企业均安装废气处理收集系统,采样位置在车间内,利用气袋在不同的采样点位收集废气。有多个排放口的企业,在每个排放口采集样品后取平均值。

表 1 金属喷涂处理装置、排放形式、采样位置及数量

Table 1 Metal coating treatment device, discharge, sampling site and times

样品编号	行业类别	处理装置	排放形式	采样位置	采样数量
企业 1	金属喷涂	RTO	无组织	内喷车间	2
			无组织	外喷车间	2
			无组织	仓库内部	2
			有组织	RTO 进口	4
企业 2	金属喷涂	RTO	无组织	内喷车间	2
			无组织	外喷车间	2
			有组织	RTO 出口	2

### 1.3 分析方法

样品经过低温预浓缩后,采用气相色谱/质谱联用分析技术(GC-MS/FID)分析 VOCs 组分,包含烷

烃、烯烃、芳香烃、卤代烃、含氧有机物等共计 107 个物种,如表 2 所示。使 C4~C12 的 VOCs 组分通过 DB-624 色谱柱(60 m×0.25 mm×1.8 μm,安捷伦)进行分离后进入 MS 进行检测,C2~C4 组分通过 PLOT (Al/KCl) 色谱柱(30 m×0.32 mm×3.0 μm,迪马科技)分离后进入 FID 进行定量分析。GC-MS/FID 系统的升温程序如下:GC 的柱箱初始温度为 30 °C,保持 7 min;然后以 5 °C/min 升温至 120 °C,保持 5 min;再以 6 °C/min 升温至 180 °C 并保持 8 min,全程运行 48 min。载气为高纯氦气(纯度>99.999%)。标气采用美国 Specialty Gases 公司的混合标准气体(PAMS)和 TO15 气体,内标为四种化合物气体(溴氯甲烷、1,4-二氟苯、氘代氯苯、1-溴-4-氟苯),校准样品选取 5 个梯度(体积分数)分别为 1×10<sup>-9</sup>、2×10<sup>-9</sup>、4×10<sup>-9</sup>、10×10<sup>-9</sup>、20×10<sup>-9</sup>,内标体积分数为 2×10<sup>-9</sup>,每个梯度测三次。依照 VOCs 源成分谱构建的需求,所有 VOCs 物种的单位均换算成 μg/m<sup>3</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 企业 VOCs 水平

企业 1 的质量浓度变化范围在 50~1 450 μg/m<sup>3</sup>,企业 2 的质量浓度变化范围 80~15 000 μg/m<sup>3</sup>,两家企业排放的 VOCs 浓度水平基本一致。两家企业的喷涂工艺基本相似,均分为内喷涂和外喷涂,内喷涂是在金属包装里面即成型产品的内侧涂布一层保护亮光油,以保护金属不受内装物的侵蚀,同时对内装物也起保护作用;外涂是对印刷面进行涂布,其作用是提高金属表面与油墨层的附着力,并根据产品要求喷涂不同的图案。

由于采样口位置受限,未测量企业 1 的 RTO 出口质量浓度。在企业 1 和企业 2 不同车间不同采样点位的 107 种排放组分的总 VOCs 质量浓度中,RTO 出口中企业 2 的排放量为 811.1 μg/m<sup>3</sup>,含量较低,说明该企业废气处理措施起到一定作用;在外喷车间无组织排放中,企业 1、企业 2 质量浓度水平相当,分别为 8 733.9、8 959.1 μg/m<sup>3</sup>;在内喷车间的无组织排放中,企业 1(11 821.29 μg/m<sup>3</sup>)和企业 2(1 291.90 μg/m<sup>3</sup>)差异较大,这主要由于各企业各车间废气收集方式和尾气处理装置的差异。企业 1 产生废气的主要工艺集中在烘干白罐、白底涂料、内涂料,经过活性炭收集后采用 RTO 处理喷漆过程产生的废气。企业 2 车间工艺主要为制罐、涂布和彩印等,对内喷涂过程使用集气罩收集 VOCs,全车间负

表2 VOCs分析组分汇总  
Table 2 Summary of VOCs species

组分编号	类别	检出限 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	组分名称	组分编号	类别	检出限 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	组分名称
1		1.3	乙烷	55		5.4	对-甲乙苯
2		2.0	丙烷	56		6.0	间-二乙苯
3		2.6	异丁烷	57		6.0	对-二乙苯
4		2.6	正丁烷	58		5.7	萘
5		3.1	环戊烷	59		2.1	乙醇
6		3.2	异戊烷	60		2.5	丙烯醛
7		3.2	正戊烷	61		2.6	丙酮
8		3.8	甲基环戊烷	62		2.7	异丙醇
9		3.8	环己烷	63		3.9	甲基叔丁基醚
10		3.8	2,2-二甲基丁烷	64	OVOCs(13种)	3.8	醋酸乙酯(VA)
11		3.8	2,3-二甲基丁烷	65		3.2	2-丁酮(MEK)
12		3.8	2-甲基戊烷	66		3.9	乙酸乙酯
13		3.8	3-甲基戊烷	67		4.5	甲基丙烯酸甲酯
14		3.8	(正)己烷	68		4.5	4-甲基-2-戊酮
15	烷烃(29种)	4.4	甲基环己烷	69		4.5	2-己酮(MBK)
16		4.5	2,3-二甲基戊烷	70		3.9	1,4-二恶烷
17		4.5	2,4-二甲基戊烷	71		3.2	四氢呋喃
18		4.5	2-甲基己烷	72		5.4	氟里昂12
19		4.5	3-甲基己烷	73		2.2	氯甲烷
20		4.5	正庚烷	74		7.6	氟里昂114
21		5.1	2,2,4-三甲基戊烷	75		2.8	氯乙烯
22		5.1	2,3,4-三甲基戊烷	76		4.2	溴甲烷
23		5.1	2-甲基庚烷	77		2.9	氯乙烷
24		5.1	3-甲基庚烷	78		6.1	氟里昂11
25		5.1	正辛烷	79		4.3	1,1-二氯乙烯
26		5.7	正壬烷	80		8.3	氟里昂113
27		6.3	正癸烷	81		3.8	二氯甲烷
28		7.0	正十一烷	82		4.3	反-1,2-二氯乙烯
29		7.6	正十二烷	83		4.4	1,1-二氯乙烷
30		1.3	乙烯	84		4.3	顺-1,2-二氯乙烯
31		1.9	丙烯	85		5.3	三氯甲烷(氯仿)
32		2.4	1,3-丁二烯	86		5.9	1,1,1-三氯乙烷
33		2.5	1-丁烯	87		4.4	1,2-二氯乙烷
34		2.5	顺-2-丁烯	88		6.8	四氯化碳
35		2.5	反-2-丁烯	89		5.8	三氯乙烯
36	烯炔烃(12种)	3.0	异戊二烯	90	卤代烃及其他(36种)	5.0	1,2-二氯丙烷
37		3.1	1-戊烯	91		7.2	溴二氯甲烷
38		3.1	顺-2-戊烯	92		4.9	顺-1,3-二氯丙烯
39		3.1	反-2-戊烯	93		4.9	反-1,3-二氯丙烯
40		3.8	1-己烯	94		5.9	1,1,2-三氯乙烷
41		1.2	乙炔	95		9.2	二溴氯甲烷
42		3.5	苯	96		7.3	四氯乙烯
43		4.1	甲苯	97		8.3	1,2-二溴乙烷
44		4.7	间/对二甲苯	98		5.0	氯苯
45		4.7	乙苯	99		11.2	三溴甲烷
46		4.7	邻-二甲苯	100		7.4	1,1,2,2-四氯乙烷
47		4.6	苯乙烯	101		6.5	1,3-二氯苯
48	芳香烃(17种)	5.4	1,2,3-三甲基苯	102		5.6	氯苯
49		5.4	1,2,4-三甲基苯	103		6.5	1,4-二氯苯
50		5.4	1,3,5-三甲基苯	104		6.5	1,2-二氯苯
51		5.4	异丙苯	105		8.0	1,2,4-三氯苯
52		5.4	间-甲乙苯	106		11.5	六氯丁二烯
53		5.4	正丙苯	107		3.4	二硫化碳
54		5.4	邻-甲乙苯				

压收集的废气经过蓄热燃烧处理后,统一输送到沸石转轮吸附+RTO 装置进行处置.可见,不同企业、不同车间因收集方式和废气处理水平的差异造成了不同场所 VOCs 质量浓度的排放差异.

## 2.2 VOCs 物种组成

图 1 是企业 1、企业 2 的各类物种的质量分数,在企业 1 中,OVOCs (89.71%) 是主要的排放种类,其次是芳香烃,占比 6.33%,烷烃和烯炔烃的占比分别为 2.83%、0.20%,卤代烃及其他占比为 0.93%.在企业 2 中芳香烃是重要的排放种类,质量分数为 56.15%,OVOCs 占比 32.32%,烷烃占比 10.92%,烯炔烃占比 0.06%、卤代烃及其他占 0.55%,这可能是因为该企业使用了溶剂型油墨,使得芳香烃的占比比较高<sup>[16,21]</sup>.由此可见,同一类型企业之间的物种组成伴随着原料使用的差异而产生了物种组成的差异.

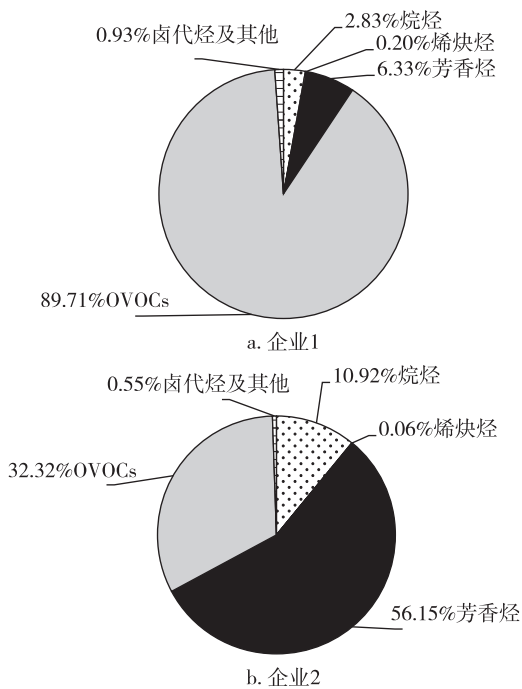


图 1 各企业样品 VOCs 排放组成  
Fig. 1 Composition of VOCs emission from Factory 1 (a) and Factory 2 (b)

图 2 给出了两家企业不同工艺的 VOCs 排放组分,两家企业 VOCs 相同工艺的物种组成也存在一定差异.可以看出,在外喷车间中,企业 1 的 OVOCs 是重要的排放种类,占比 86.35% (质量分数,下同),企业 2 中 OVOCs (29.53%) 和芳香烃 (59.41%) 比例较高;在内喷车间中,企业 1 中 OVOC 是主要排放种类,占比 95.16%,在企业 2 中 OVOCs (50.7%) 和芳香烃 (36.29%) 是排放的重要组分,其中造成企业 1 中内、外喷涂车间中 OVOCs 含量过高的原因可能是乙醇代替了溶剂型的苯系物并挥发出来<sup>[17]</sup>.

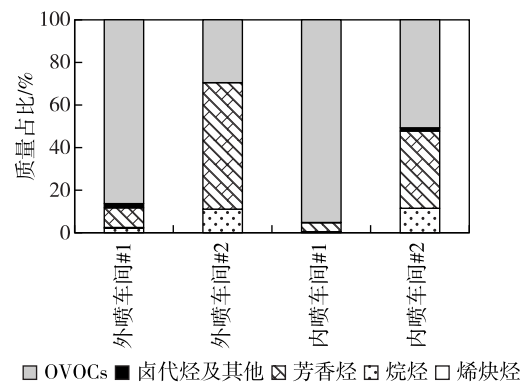


图 2 各企业内外喷涂工序 VOCs 排放物种组成  
Fig. 2 Species composition of VOCs emission from internal and external coating processes

## 2.3 特征 VOCs 组分

计算企业 1、企业 2 中有组织、无组织浓度排名前十的优势物种,结果表明在企业 1 中,主要的排放组分是乙醇、间/对二甲苯,而企业 2 的主要成分是甲苯、苯、乙醇,这与以往很多以苯、甲苯、二甲苯为主要成分的源成分谱有一定相似性<sup>[18-21]</sup>,但本研究中乙醇和丙酮等 OVOCs 物种占比在增加.

表 3 给出了各个企业在不同车间的优势物种,其中企业 1 产生有机废气的原辅材料主要有油墨、上光油、内涂料,企业 2 原辅材料中内涂料由环氧酚醛树脂,外涂料由白磁油 (聚酯树脂) 组成.原辅材料

表 3 各企业不同车间排放 VOCs 的优势物种

Table 3 Dominant species of VOCs emission from different workshops

车间	企业编号	优势物种 (质量分数)
外喷车间	1	乙醇 (84.46%)、间/对二甲苯 (3.58%)、丙酮 (1.9%)、1,2 二氯乙烷 (1.5%)
	2	甲苯 (36.4%)、苯 (15.94%)、乙醇 (15.22%)、丙酮 (6.01%)、正壬烷 (5.87%)
内喷车间	1	乙醇 (94.28%)、间/对二甲苯 (1.94%)、邻二甲苯 (0.75%)、乙苯 (0.6%)、丙酮 (0.51%)
	2	2-丁酮 (24.33%)、间/对二甲苯 (13.63%)、乙醇 (10.28%)、异丙醇 (8.69%)
RTO	2	四氢呋喃 (17.42%)、二硫化碳 (14.08%)、1,2,4-三甲基苯 (11.64%)、丙酮 (10.23%)



和稀释剂的不同,还有稀释比例的不同,都会影响排放组分<sup>[16]</sup>.

外喷车间中,企业1乙醇的占比是84.46%(质量分数,下同),企业2中,甲苯(36.4%)、苯(15.94%)、乙醇(15.22%)含量最多;在内喷车间中,企业1中的乙醇(94.28%)仍然是主要排放组分,企业2中2-丁酮占比24.33%,是该车间特征VOCs;在RTO出口,企业2中四氢呋喃是主要排放成分,占比17.42%.该RTO出口中VOCs已经转化成其他物质,四氢呋喃具有一定的毒害性,因此企业2应调整燃烧条件使得的VOCs燃烧更充分.

### 2.4 VOCs处理措施对排放组分的影响

由于企业2的无组织排放经过了严格的负压收集,因此针对该企业开展RTO处理设施前后VOCs组分特征研究.由图3可知,企业2中内外喷涂工艺的VOCs排放组分在处理前后的排放特征具有明显差异.该企业使用了蓄热燃烧的处理装置,各喷涂工艺排放的有组织和无组织VOCs统一经过集气罩进入RTO进行处理,进入RTO之前的内外喷涂车间的VOCs物种以苯、甲苯、二甲苯、乙醇、丙酮、2-丁酮为主,而RTO出口的排放组分以C9的芳香烃物种(41.64%)、四氢呋喃(17.42%)和二硫化碳

(14.08%)为主.由此可见,处理措施对排放组分有一定的影响.

### 2.5 与其他金属表面喷涂行业的VOCs成分谱比较

本研究使用107种VOCs物种作为基准建立金属包装喷涂行业的VOCs源成分谱,旨在构建山东地区喷涂行业具有代表性的源成分谱,为源解析工作提供基础数据.将同一企业各生产单元的VOCs质量分数取平均值,再对每个物种进行归一化,获得了本地金属包装喷涂行业基于107种VOCs的源成分谱,如图4所示.

为了便于与我国其他地区开展的喷涂行业源成分谱比较,本研究用同样的方法以56种PAMS物种作为统一组分,比较了金属表面喷涂行业不同研究的源谱中56种组分的成分特征.

由表4可以看出,长江三角洲<sup>[15]</sup>和成都<sup>[22]</sup>金属喷涂行业与本研究所建立的源谱特征存在一定相似性,都是以芳香烃为主,但也有一定的差异.其中甲苯(18.58%)、乙苯(8.70%)是汽车喷涂的主要排放成分;家具喷涂中以苯乙烯为主,占比27.16%,其次是间/对二甲苯(12.62%);在食品金属包装喷涂企业1中,乙苯(28.39%)、异戊烷(17.37%)占比较多,乙醇、丙酮、间/对二甲苯、甲苯等为占比较高的

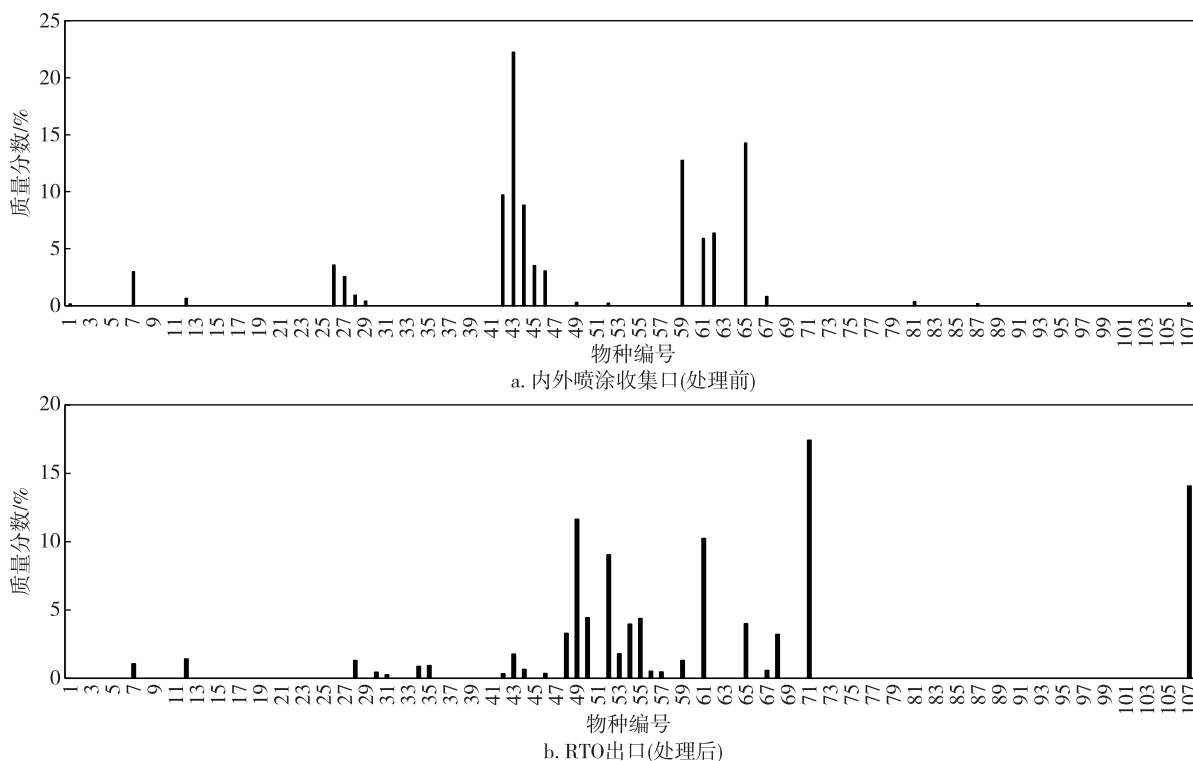


图3 RTO处理装置前后的VOCs组成

Fig.3 Components of VOCs before (a) and after (b) RTO treatment device

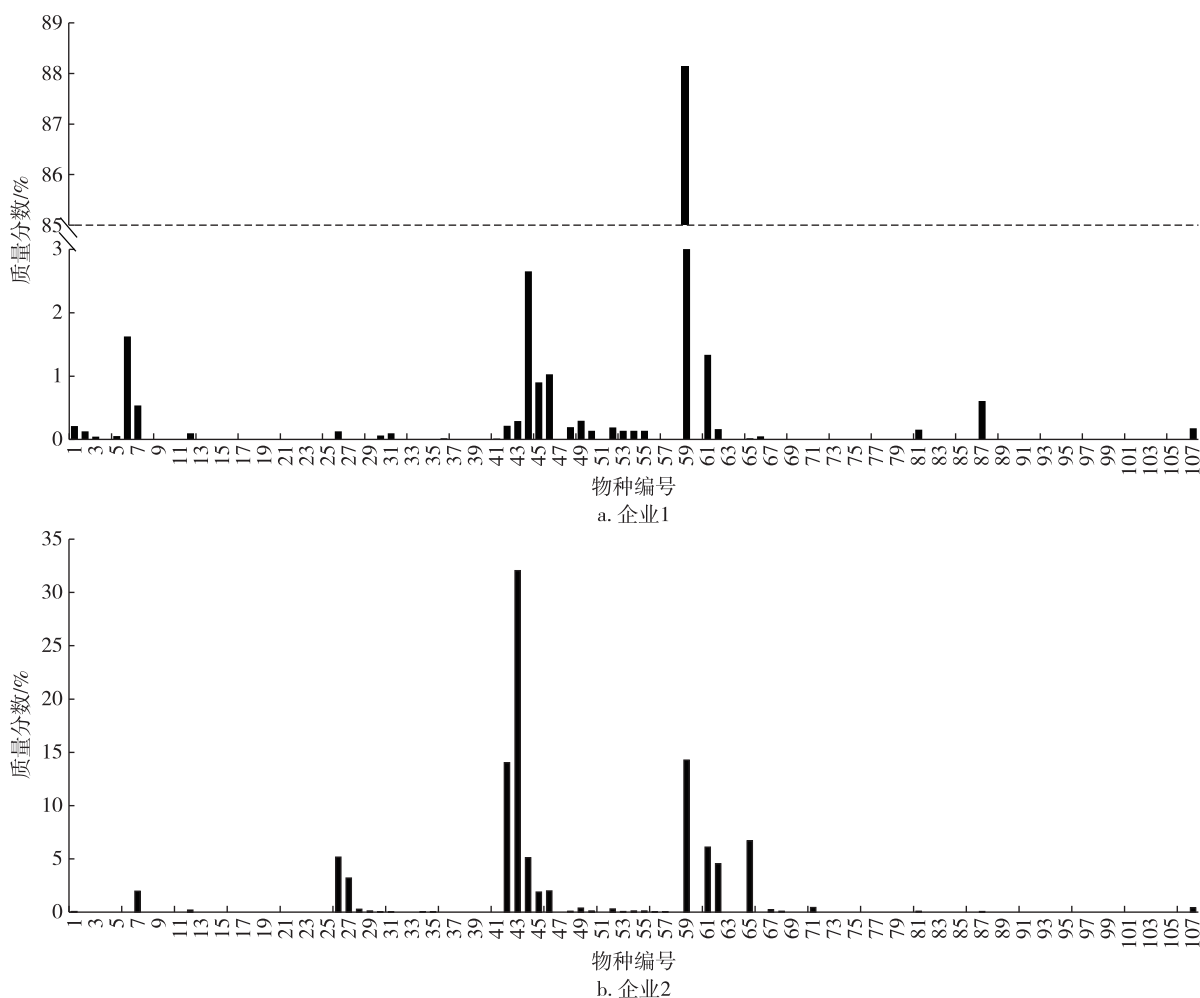


图4 本研究 VOCs 排放组成源成分谱

Fig. 4 Source profile of VOCs emission from Factory 1(a) and Factory 2(b)

污染物物种.造成这种现象的原因一方面是不同的企业不同工艺或车间使用的原材料和稀释剂的不同,另一方面是原辅材料和稀释剂的比例在不同企业也有一定差异,并且伴随着 VOCs 行业排放措施的不断加严,含氧有机物在企业排放中占比也增加.可见,建立适用于当地的细化源分类并不断更新的 VOCs 成分谱显得尤为重要.

### 3 结论

1) 两家企业排放的 VOCs 质量浓度水平基本一致,但在不同车间之间有一定差异.在外喷涂无组织排放中,企业 1、企业 2 质量浓度水平相当,分别为  $8\ 733.9$  和  $8\ 959.1\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ ;在内喷涂无组织排放中,企业 1 ( $11\ 821.29\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) 和企业 2 ( $1\ 291.90\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) 有近 10 倍差异.这主要是由于不同企业不同车间收集方式和废气处理水平的差异造成的.

2) 同一行业不同企业 VOCs 组成存在一定差异,企业 1 首要污染物种类别是 OVOCs,企业 2 的首要污染物种类别是芳香烃.

3) 处理设施对排放组分有一定影响.企业 2 中进入 RTO 前后的 VOCs 组分排放特征存在一定差异.RTO 出口的排放组分以 C9 的芳香烃物种 (41.64%)、四氢呋喃 (17.42%) 和二硫化碳 (14.08%) 为主.

4) 与其他研究建立的 56 种 PAMS 源成分谱比较,企业 2 与其他喷涂行业类似,以芳香烃为主.在企业 1 中,乙苯、戊烷占有的物种百分比较高;而伴随着原材料的不断升级,107 种 VOCs 物种组成中,企业 1 的 OVOCs 占比超过 80%.

下一步应该构建本地化且物种更全面的动态源成分谱.

表4 不同研究中金属喷涂行业源成分谱比较

Table 4 Comparison of source profiles of metal coating industry in different studies

%

编号	VOCs 组分	汽车喷涂 <sup>[15]</sup> (长江三角洲)	家具喷涂 <sup>[22]</sup> (成都)	本研究	
				企业 1	企业 2
1	乙烷	2.19		2.26	0.06
2	丙烷	7.46	0.04	1.36	0
3	异丁烷	1.44	0.01	0.51	0
4	正丁烷	2.65	0.01	0	0
5	环戊烷	0.09		0.58	0
6	异戊烷	1.80	0.13	17.37	0
7	正戊烷	1.33	0.25	5.74	2.92
8	甲基环戊烷	0.45		0	0
9	环己烷	0.61	0.04	0	0
10	2,2-二甲基丁烷	0.70		0	0
11	2,3-二甲基丁烷	0.57	3.5	0	0
12	2-甲基戊烷	1.74	0.09	1.05	0.29
13	3-甲基戊烷	0.14	0.01	0	0
14	(正)己烷	1.20	0.06	0	0
15	甲基环己烷	0.09	0.01	0	0
16	2,3-二甲基戊烷	0.61		0	0
17	2,4-二甲基戊烷	3.30		0	0
18	2-甲基己烷	0.10	0.02	0	0
19	3-甲基己烷	0.34	0.02	0	0
20	正庚烷	1.22	0.12	0	0
21	2,2,4-三甲基戊烷	0.24		0	0
22	2,3,4-三甲基戊烷	0.40		0	0
23	2-甲基庚烷	0.05	0.01	0	0
24	3-甲基庚烷	0.11	0.01	0	0
25	正辛烷	0.42	0.48	0	0
26	正壬烷	0.60	0.08	1.36	7.68
27	正癸烷	1.87		0	4.78
28	正十一烷	0.66	0.01	0	0.38
29	乙烯	4.35		0	0.15
30	丙烯	6.62	0.05	0.68	0.02
31	1,3-丁二烯	0.93	0.06	1.03	0.01
32	1-丁烯	3.89		0	0
33	顺-2-丁烯	1.96		0	0
34	反-2-丁烯	1.31		0	0.03
35	异戊二烯	0.97	0.03	0	0.04
36	1-戊烯	0.04		0.21	0
37	顺-2-戊烯	0.05		0	0
38	反-2-戊烯	0.05		0	0
39	1-己烯	1.04		0	0
40	乙炔	2.51		0	0
41	苯	1.11	0.06	0.17	0
42	甲苯	18.58	4.79	2.31	20.88
43	间对/二甲苯	4.94	12.62	3.12	47.75

续表 4

%

编号	VOCs 组分	汽车喷涂 <sup>[15]</sup> (长江三角洲)	家具喷涂 <sup>[22]</sup> (成都)	本研究	
				企业 1	企业 2
44	乙苯	8.70	5.63	28.39	7.61
45	邻二甲苯	1.69	6.79	9.65	2.78
46	苯乙烯	1.40	27.16	11.00	2.96
47	1,2,3-三甲基苯	0.48	0.02	0	0
48	1,2,4-三甲基苯	1.67	0.12	2.07	0.12
49	1,3,5-三甲基苯	0.82	0.04	3.19	0.54
50	异丙苯	0.26	0.04	1.46	0.17
51	间-甲乙苯	1.81	0.02	0	0
52	正丙苯	0.67	0.01	2.04	0.42
53	邻甲乙苯	0.71	0.01	1.49	0.07
54	对甲乙苯	0.70	0.04	1.49	0.15
55	间二乙苯	0.02		1.46	0.16
56	对二乙苯	0.31	0.03	0	0.02

## 参考文献

## References

- [ 1 ] Wang T, Xue L K, Brimblecombe P, et al. Ozone pollution in China: a review of concentrations, meteorological influences, chemical precursors, and effects [ J ]. Science of the Total Environment, 2017, 575: 1582-1596
- [ 2 ] Wang J D, Zhao B, Wang S X, et al. Particulate matter pollution over China and the effects of control policies [ J ]. Science of the Total Environment, 2017, 584/585: 426-447.
- [ 3 ] Ning G C, Wang S G, Ma M J, et al. Characteristics of air pollution in different zones of Sichuan Basin, China [ J ]. Science of the Total Environment, 2018, 612: 975-984
- [ 4 ] 李璇, 王雪松, 刘中, 等. 宁波人为源 VOC 清单及重点工业行业贡献分析 [ J ]. 环境科学, 2014, 35 ( 7 ): 2497-2502  
LI Xuan, WANG Xuesong, LIU Zhong, et al. Anthropogenic VOC emission inventory and contribution from industrial sources in Ningbo [ J ]. Environmental Science, 2014, 35 ( 7 ): 2497-2502.
- [ 5 ] Wadden R A, Uno I, Wakamatsu S. Source discrimination of short-term hydrocarbon samples measured aloft [ J ]. Environmental Science & Technology, 1986, 20 ( 5 ): 473-483.
- [ 6 ] Scheff P A, Wadden R A. Receptor modeling of volatile organic compounds. 1. Emission inventory and validation [ J ]. Environmental Science & Technology, 1993, 27 ( 4 ): 617-625.
- [ 7 ] Fujita E M, Watson J G, Chow J C, et al. Receptor model and emissions inventory source apportionments of non-methane organic gases in California's San Joaquin valley and San Francisco bay area [ J ]. Atmospheric Environment, 1995, 29 ( 21 ): 3019-3035.
- [ 8 ] Hsu Y, Divin F, Dorn J. SPECIATE 4.5, database development documentation, final report [ R ]. EPA/600/R-16/294, Research Triangle Park, NC: Environmental Protection Agency, 2016
- [ 9 ] Tan Z F, Lu K D, Jiang M Q, et al. Exploring ozone pollution in Chengdu, southwestern China: a case study from radical chemistry to O<sub>3</sub>-VOC-NO<sub>x</sub> sensitivity [ J ]. Science of the Total Environment, 2018, 636: 775-786
- [ 10 ] Li M, Liu H, Geng G N, et al. Anthropogenic emission inventories in China: a review [ J ]. National Science Review, 2017, 4 ( 6 ): 834-866
- [ 11 ] Wu R R, Xie S D. Spatial distribution of ozone formation in China derived from emissions of speciated volatile organic compounds [ J ]. Environmental Science & Technology, 2017, 51 ( 5 ): 2574-2583
- [ 12 ] Liu H, Man H, Cui H, et al. An updated emission inventory of vehicular VOCs and IVOCs in China [ J ]. Atmospheric Chemistry & Physics, 2017, 17 ( 20 ): 1-32
- [ 13 ] 吕大器, 陆思华, 邵敏, 等. 典型胶合板制造企业 VOCs 排放特征 [ J ]. 中国环境科学, 2020, 40 ( 5 ): 1924-1931  
LÜ Daqi, LU Sihua, SHAO Min, et al. Emission characteristics of volatile organic compounds (VOCs) from typical plywood industry [ J ]. China Environmental Science, 2020, 40 ( 5 ): 1924-1931
- [ 14 ] 莫梓伟, 邵敏, 陆思华. 中国挥发性有机物 (VOCs) 排放源成分谱研究进展 [ J ]. 环境科学学报, 2014, 34 ( 9 ): 2179-2189  
MO Ziwei, SHAO Min, LU Sihua, et al. Review on volatile organic compounds (VOCs) source profiles measured in China [ J ]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2014, 34 ( 9 ): 2179-2189
- [ 15 ] 莫梓伟, 牛贺, 陆思华, 等. 长江三角洲地区基于喷涂工艺的溶剂源 VOCs 排放特征 [ J ]. 环境科学, 2015, 36 ( 6 ): 1944-1951  
MO Ziwei, NIU He, LU Sihua, et al. Process-based emission characteristics of volatile organic compounds (VOCs) from paint industry in the Yangtze River Delta, China [ J ]. Environmental Science, 2015, 36 ( 6 ): 1944-1951
- [ 16 ] 莫梓伟, 陆思华, 李悦, 等. 北京市典型溶剂使用企业 VOCs 排放成分特征 [ J ]. 中国环境科学, 2015, 35 ( 2 ): 194-200



- 374-380
- MO Ziwei, LU Sihua, LI Yue, et al. Emission characteristics of volatile organic compounds (VOCs) from typical solvent use factories in Beijing [J]. *China Environmental Science*, 2015, 35(2):374-380
- [17] 李霞, 苏伟健, 黎碧霞, 等. 佛山市典型铝型材行业表面涂装 VOCs 排放组成 [J]. *环境科学*, 2018, 39(12):5334-5343
- LI Xia, SU Weijian, LI Bixia, et al. Source profiles and chemical reactivity of volatile organic compounds from surface coating of aluminum products in Foshan, China [J]. *Environmental Science*, 2018, 39(12):5334-5343
- [18] Liu Y, Shao M, Fu L, et al. Source profiles of volatile organic compounds (VOCs) measured in China: part I [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42(25):6247-6260
- [19] Yuan B, Shao M, Lu S H, et al. Source profiles of volatile organic compounds associated with solvent use in Beijing, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, 44(15):1919-1926
- [20] 施敬文. 我国罐头食品行业质量调研报告 [J]. *质量与标准化*, 2014(2):42-45
- SHI Jingwen. Investigation report on the quality of canned food industry in China [J]. *Quality and Standardization*, 2014(2):42-45
- [21] 方莉, 刘文文, 陈丹妮, 等. 北京市典型溶剂使用行业 VOCs 成分谱 [J]. *环境科学*, 2019, 40(10):4395-4403
- FANG Li, LIU Wenwen, CHEN Danni, et al. Source profiles of volatile organic compounds (VOCs) from typical solvent-based industries in Beijing [J]. *Environmental Science*, 2019, 40(10):4395-4403
- [22] 周子航, 邓也, 周小玲, 等. 成都市工业挥发性有机物排源成分谱 [J]. *环境科学*, 2020, 41(7):3042-3055
- ZHOU Zihang, DENG Ye, ZHOU Xiaoling, et al. Source profiles of industrial emission-based VOCs in Chengdu [J]. *Environmental Science*, 2020, 41(7):3042-3055

## Source profile of VOCs from metal food package coating in Shandong province

CAO Shuang<sup>1</sup> GAO Sulian<sup>2</sup> YAN Xuejun<sup>2</sup> LIU Guanghui<sup>2</sup> WANG Chen<sup>1</sup>

1 School of Environmental Science and Engineering, Qilu University of Technology (Shandong Academy of Sciences), Jinan 250300

2 Jinan Ecological Environment Monitoring Center of Shandong Province, Jinan 250101

**Abstract** Understanding the characteristics of volatile organic compounds (VOCs) emission from coating industry is important to formulate the prevention and control strategy of ozone ( $O_3$ ) and  $PM_{2.5}$  in Shandong province. In this work, the volatile organic compounds (VOCs) discharged from metal coating process are analyzed for Shandong's two food packaging factories. The results showed that the concentration of VOCs emitted by the two factories were similar, with variations ranged at 50–1 500  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . However, their VOCs compositions were different to some extent. The oxygenated volatile organic compounds (OVOCs) was dominant and accounted for 89.71% of total VOCs discharged by factory manufacturing both aluminum and tinplate cans (Factory 1); while the aromatic hydrocarbon (56.15%) instead of the OVOCs (32.32%) became the main component of total VOCs discharged by factory manufacturing only aluminum cans (Factory 2). The VOCs source profiles were also different between the two factories. Specifically, the ethanol was dominant for both Factory 1's internal (94.28%) and external (84.46%) coating processes, while the 2-butanone (24.33%) and toluene (36.40%) were the most important components for Factory 2's internal and external coating process, respectively.

**Key words** volatile organic compounds (VOCs); coating process; metal can; source profiles