

典型电子企业挥发性有机物排放特征及健康评价

黄慧峰, 邓毅宏, 周英豪, 黄鹤雯, 李大伟*
(珠海市生态环境技术中心, 广东 珠海 519000)

摘要: 通过对区域内特定行业企业进行调研, 开展挥发性有机物(VOCs) 采样分析, 并对 VOCs 排放特征及健康效益进行评价。结果显示, 粉体涂料喷涂主要污染物为烷烃(85.8%), UV 漆喷涂主要污染物含氧 VOC(91.4%), PU 漆涂主要污染物为含氧 VOC(72.4%) 和烷烃(22.4%)。粉体涂料喷涂能够显著降低排放 VOCs 的臭氧生成潜势(OPF), 粉体材料替代对环境存在一定的正面效益; 在健康方面, 喷粉车间可能存在致癌风险, UV 漆泵房和 PU 漆泵房均存在一定的致癌风险, 粉体材料替代 UV 漆和 PU 漆对环境存在一定的正面效益具有非致癌健康风险的正面健康效益; 企业存在无组织排放较大, 末端治理设施处理效率较低等情况, 需加强对 VOCs 的收集与处理管控。

关键词: 电子企业; 挥发性有机物; 排放特征; OPF 分析; 健康效益分析

中图分类号: S216.4; TQ63 文献标志码: A 文章编号: 1000-1166(2024)02-0055-06

DOI: 10.20022/j.cnki.1000-1166.2024020055

Emission Characteristics and Health Evaluation of Volatile Organic Compounds in Typical Electronic Enterprises / HUANG Huifeng, DENG Yihong, ZHOU Yinghao, HUANG Hewen, LI Dawei* / (Zhuhai Centre for Environmental technology, Zhuhai 519000, China)

Abstract: Through the investigation of enterprises in specific industries in the region, volatile organic compounds (VOCs) sampling analysis was carried out, and the emission characteristics and health benefits of VOCs were evaluated. The results showed that the main pollutants were alkane (85.8%) in powder coating, oxygen-containing VOC(91.4%) in UV coating, and oxygen-containing VOC(72.4%) and alkane (22.4%) in PU coating. Powder coating can significantly reduce the ozone generation potential (OPF) of VOCs emission, and powder material substitution has some positive environmental benefits. In terms of health, the dusting workshop may have carcinogenic risks, and the UV paint pump room and PU paint pump room have certain carcinogenic risks. The replacement of UV paint and PU paint by powder materials has certain positive environmental benefits and positive health benefits that are non-carcinogenic health risks. Enterprises have large unorganized emissions and low treatment efficiency of end treatment facilities, so it is necessary to strengthen the collection and treatment control of VOCs.

Key words: electronic enterprises; volatile organic compounds; emission characteristics; OPF analysis; health benefit analysis

挥发性有机物(VOCs)是指沸点在 50 °C ~ 250 °C 的有机化合物, 在常温常压下能挥发的有机固体或液体, 以蒸汽形式存在于环境空气中^[1]。VOCs 的来源主要有天然和人为两种, 我们常见的是人为排放源, 主要来自燃料燃烧废气、工业废气、汽车尾气等。空气中过量的 VOCs 可引起皮肤过敏, 使人产生头痛、咽痛与乏力症状, 甚至致癌, 严重者甚至会出现器官损伤、神经系统疾病等症状^[2-5]。根据有关统计数据显示, 全世界每年约有 420 万间接或

直接死于环境空气污染^[6]。VOCs 污染已成为国内外共同关注的焦点之一^[7]。因此, 对 VOCs 的防治任务已经迫在眉睫且势在必行。

国内就 VOCs 排放特征开展广泛研究。马怡然^[8]等基于典型合成树脂企业有组织废气排口采样、检测数据, 估算研究单家企业 VOCs 排放量及其不同产品的 VOCs 排放系数及特征污染物; 潘昕^[9]等采集了上海地区 8 家不同类型的涂料制造企业不同生产环节有组织排放的废气样本, 分析

收稿日期: 2023-07-12 修回日期: 2023-09-25

项目来源: 广东省重点领域研发计划项目(2020B1111360001)

作者简介: 黄慧峰(1978-), 男, 汉族, 广东珠海人, 本科, 主要从事工作环境技术评估等工作。

通信作者: 李大伟(1982-), 男, 山东泰安人, 高级工程师, 主要从事环境监测与咨询、环境管理等工作。

其 VOCs 组分特征和活性 VOCs 物种,并应用 3 种实际排放量核算方法计算企业的 VOCs 年排放量,分析了其与排污许可排放量的关系;吕大器^[10]等测定了山东地区典型胶合板制造企业的 VOCs 排放特征;黄鹤雯^[11]等分析珠三角区域 2010~2017 年工业源 VOCs 排放情况;徐晨曦^[12]等利用全国第二次污染源普查数据编制四川省人为源 VOCs 排放清单,研究发现,人为源中工业涂装 VOCs 排放贡献度超过 50%;卢滨^[13]等首次对杭州市涉及 VOCs 排放的 30 多个行业的 3518 家企业逐一进行了详细的调查和估算,并在此基础上建立了杭州市工业源 VOCs 排放清单.从区域排放、排放强度、空间分布等不同角度对杭州市工业源 VOCs 排放特征进行了系统分析。

2021 年 11 月 2 日《中共中央国务院关于深入打好污染防治攻坚战的意见》中明确规定以石化、化工、涂装、医药、包装印刷、油品储运销等行业领域为重点,安全高效推进挥发性有机物综合治理,实施原辅材料和产品源头替代工程。印刷线路板包括单面板、双面板及多层印刷线路板生产,生产工艺较为复杂,涉及工序多,企业使用的主要涉 VOCs 原辅材料为油墨、清洗剂、胶粘剂等^[14-18],产生 VOCs 的主要工序为油墨调配、丝网印刷、油墨固化与清洗网版等。本研究对典型电子行业企业排放特征、排放

OFP 分析及健康效益等进行分析,形成调研初步结论,为进一步的技术推广做准备。

1 调查和分析

1.1 企业概况

某典型电子行业企业年生产个人计算机 2450 万台、工业计算机 10 万个、电子设备外壳 140 万个、电子专用设备及新型显示器 150 万套、手提电脑、服务器、台式配件和测试仪器等共 1200 万件。数字放声设备音共计 1800 万件。

该企业采用涉 VOCs 原辅材料的生产工序主要为电子产品外壳的喷漆与产品标志印刷的移印。企业正在开展涂料替代试验;对不同电子产品塑料件外壳主要使用 PU 漆或 UV 漆进行喷涂,对电子外壳金属件产品采用粉末涂料。

电子产品外壳金属件喷粉线,该生产线无废气末端治理设施无排放口,为无组织排放;设有配置相同的电子产品外壳塑料件 UV 漆车间与 PU 漆车间及末端治理设施。每一条喷漆线均有独立泵房,其中 3 条 UV 漆喷涂线汇入 2 套末端治理处理后分别排放,4 条 PU 漆喷涂线汇入另外 2 套末端治理处理后分别排放。生产线的原辅材料、产品、及末端治理设施等情况见表 1。

表 1 公司生产线情况调查表

| 生产线 | 原辅材料 | VOCs 物种 | 原辅材料 | VOCs 含量 | 对应产品 | 生产工艺 | 末端治理设施 |
|-----|------|--------------------------------------|------|----------------------|-------|------|--|
| | | | (%) | (g·L ⁻¹) | | | |
| 喷涂线 | 无水酒精 | — | 99.0 | — | 外壳喷漆件 | 喷漆 | 水帘收集 + 水喷淋 + 多介质过滤器 + 沸石转轮浓缩 + RTO(PU 漆与 UV 漆末端处理设施分开) |
| | 油墨 | 异氟尔酮 30%, DIBK15% | 22.7 | — | | 喷漆移印 | |
| | PU 漆 | 环己酮、乙酸丁酯 | — | 509 | | 喷漆 | |
| | UV 漆 | 三丙二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、醋酸丁酯 | — | 380 | | 喷漆 | |
| | 固化剂 | 醋酸丁酯、乙酸乙酯、丙二醇甲醚乙酸酯 | — | 290 | | 喷漆 | |
| | 稀释剂 | 醋酸丁酯、乙酸乙酯、环己酮、异氟尔酮 | 100 | — | | 喷漆 | |
| 喷粉线 | 粉体涂料 | — | — | — | 外壳喷粉件 | 粉体喷涂 | 无组织排放 |

1.2 数据采集

VOCs 采样及分析方法主要依据《环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱—质谱法》(HJ 759—2015)、《空气 醛、酮类化合物的测定 高

效液相色谱法》(HJ 683—2014)及美国环保署《环境空气中有毒有机化合物测定方法汇编》(EPA TO-15)。

本次对其中喷粉车间、1 个 UV 漆泵房及其 1 个

有组织废气处理前后和 1 个 PU 漆泵房及其 1 个有组织废气处理前后开展 VOCs 采样分析。采样点位分布见图 1。

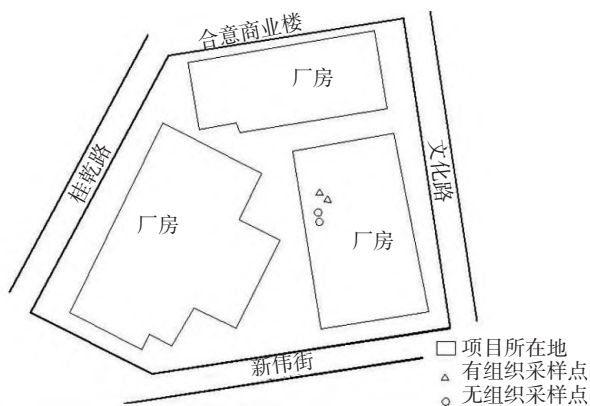


图 1 监测点位示意图

1.3 数据分析方法

臭氧生成潜势 (OFP): 表征不同挥发性有机物 (VOCs) 物种生成臭氧的潜能, 是综合衡量 VOCs 物种对臭氧生成的反应活性的指标参数。OFP 用来分析不同排放源 VOCs 物种对环境空气中臭氧的潜在贡献, 从而确定重点 VOCs 控制源。OFP 大小决定于 VOCs 物种排放量及该物种的最大增量反应活性 (MIR)。用公式表示即:

$$OFP_i = [VOCs]_i \times MIR_i$$

式中: OFP_i 为 VOCs 物种 i 的 O^3 生成贡献, $\mu g O^3 \cdot m^{-3}$; $[VOCs]_i$ 为物种 i 的浓度, μg ; MIR_i 为在不同的 VOC/NO_x 比值下单位 VOC 物种 i 浓度的增加可产生的最大臭氧浓度, $\mu g O^3 \cdot \mu g^{-1} VOCs$ 。

表 2 公司 VOCs 排放监测数据

| 采样点位 | TVOC 浓度 ($mg \cdot m^{-3}$) | 风量 ($m^3 \cdot h^{-1}$) | 最大年生产时长 h | 单条生产线 TVOC 有组织排放量 ($kg \cdot a^{-1}$) |
|-----------|----------------------------------|------------------------------|--------------|---|
| 喷粉车间 | 2.61 | — | — | — |
| UV 漆泵房 | 64.57 | — | — | — |
| PU 漆泵房 | 74.66 | — | — | — |
| UV 喷涂线处前 | 170.79 | 41923 | 5280 | — |
| UV 喷涂线处后 | 97.95 | 41923 | 5280 | 21682.09 |
| PU 喷涂线处理前 | 214.81 | 71904 | 5280 | — |
| PU 喷涂线处理后 | 11.19 | 71904 | 5280 | 4249.22 |

监测点位 VOCs 污染物质量浓度和种类特征如图 2 所示, 喷粉车间主要 VOCs 物质为烷烃, 质量浓度占比达 85.8%。UV 漆泵房主要 VOCs 物质为含氧 VOC 和芳香烃, 其中含氧 VOC 质量浓度占

人体健康风险评估: 是定量描述人体暴露剂量和不良健康反应间关系的一种方式, 通过吸入、摄入和皮肤接触暴露于空气污染物是人类的重要暴露情景。吸入通常被认为是工业企业工人和周边地区生活人群接触 VOCs 的主要途径。美国环保署 (EPA) 采用危险商 (HQ) 和患癌风险 (Risk) 以评估吸入 VOCs 非致癌风险和致癌风险, 计算公式如下:

$$HQ = \frac{C_i \times ET \times EF \times ED}{365 \times AT_{nca} \times 24} \times \frac{1}{RfC}$$

$$Risk = \frac{C_i \times ET \times EF \times ED}{365 \times AT_{ca} \times 24} \times IUR$$

式中: C_i 为 VOC 的 i 组分浓度; ET 为暴露时间; EF 为暴露频率; ED 为暴露时间; AT_{nca} 为非致癌平均时间; AT_{ca} 为致癌平均时间; RfC 为参考浓度; IUR 为单位吸入致癌风险。

其中, 危险商 (HQ) 大于 1 时视为存在非致癌健康风险, 并且该值越大所发生风险越大。当 $Risk > 1 \times 10^{-4}$ 为存在致癌风险, $1 \times 10^{-6} < Risk < 1 \times 10^{-4}$ 为可能存在致癌风险, $Risk < 1 \times 10^{-6}$ 为可接受的风险值。

1.4 企业 VOCs 放量实测结果

根据监测数据所示 (见表 2)。UV 漆喷涂工艺是最大的污染源。UV 漆喷涂工艺的排放浓度及排放量均比 PU 漆喷涂工艺的大, 尽管 UV 漆喷涂工艺与 PU 漆喷涂工艺废气末端治理设施均为水帘收集 + 水喷淋 + 多介质过滤器 + 沸石转轮浓缩 + RTO, 这可能是由于 UV 漆喷涂线末端治理设施运维不当和参数设置不合理造成的。

91.6%, 芳香烃占 8.0%; UV 漆喷涂线有组织 VOCs 废气处理前、后的主要 VOCs 物质为含氧 VOC 和烷烃, 其中含氧 VOC 质量浓度分别为 88.3%、91.4%, 烷烃质量浓度分别为 11.1%、7.8%。PU

漆泵房主要 VOCs 物质为含氧 VOC 和芳香烃,其中含氧 VOC 质量浓度占 90.1%、芳香烃占 9.5%;PU 漆喷涂线有组织 VOCs 废气处理前、后的主要 VOCs 物质也是含氧 VOC 和烷烃,含氧 VOCs 质量浓度分别为 95.3%、72.4%,烷烃质量浓度分别为 4.5%、22.4%,另外 PU 漆喷涂线处理后主要 VOCs 物质还含有 4.5% 的烯烃。

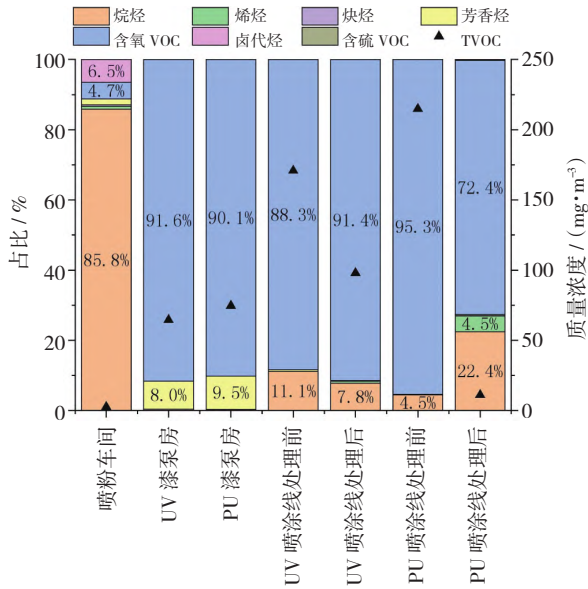


图2 公司 VOCs 污染物质量浓度和种类特征

企业进行喷粉替代一部分喷漆工艺以后,可以明显感觉到 VOC 排放量的变化,喷粉车间无组织的排放浓度仅有 2.61 mg·m⁻³,明显低于 UV 及 PU 漆泵房周边无组织的浓度,替代产生了明显的环境效益。

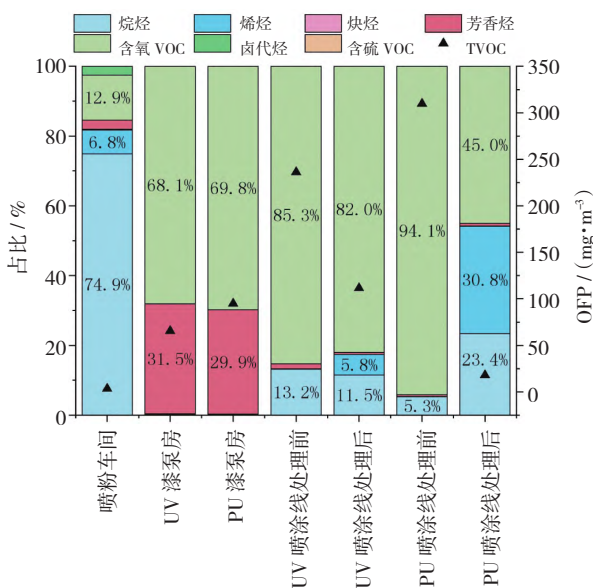


图3 公司不同类别 VOCs 对 OFP 的贡献

1.5 臭氧生成潜势分析

对不同采样点位的废气中 VOCs 对 OFP 的贡献进行对比分析,结果如图 3 所示。采用喷粉工艺车间排放 VOCs 的 OFP 最低,UV 漆喷涂工艺泵房和处理前排放 VOCs 的 OFP 均低于 PU 漆喷涂工艺。公司采用粉体涂料喷涂能够显著降低排放 VOCs 的 OFP,PU 漆的 VOCs 排放的 OFP 较小于 PU 漆。

从排放污染物臭氧生成潜势的贡献组成上看,烷烃是喷粉工艺的主要贡献者,贡献比例约为 74.9%,另外,含氧 VOC 和烯烃也有一定贡献,占比分别为 12.9% 和 6.8%;UV 漆喷涂工艺 OFP 的主要贡献者是含氧 VOC,无组织和有组织排放占比为 68.1%、82.0%;含氧 VOCs 同样是 PU 漆喷涂工艺 OFP 的主要贡献者,无组织和有组织排放占比为 69.8%、45.0%,同时烷烃和烯烃有一定的贡献。通过监测数据可知,含氧 VOCs 浓度较高且具有较高反应活性,是 OFP 的优先控制项目。

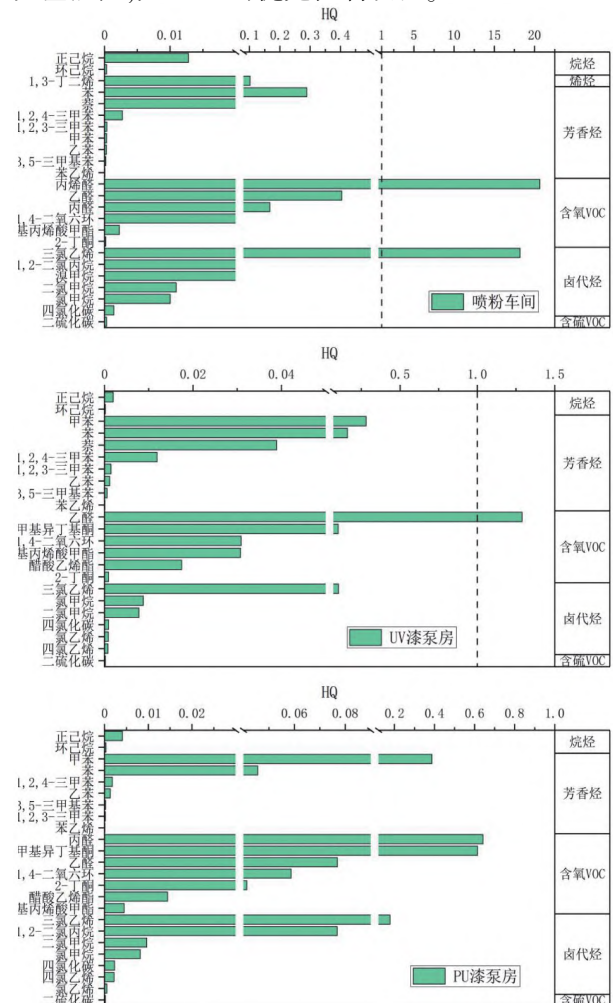


图4 公司喷涂车间 VOCs 非致癌健康风险评价 (HQ)

1.6 VOCs 排放的健康评估

采用美国 EPA 的人体健康风险评估方法对公司喷涂车间 VOCs 的 HQ 和 Risk 进行了计算。图 4 显示了公司喷涂车间 VOCs 无组织废气组分的 HQ。喷粉车间的非致癌健康风险主要由含氧 VOC、卤代烃和芳香烃贡献。其中,丙烯醛与三氯乙烯的 HQ 值大于 1。UV 漆喷涂车间的非致癌健康风险主要是由含氧 VOC 和芳香烃贡献,其中,乙醛因浓度较高,仅乙醛一种物质的 HQ 已大于 1,超过了 US. EPA 的健康风险可接受水平。PU 漆喷涂车间的非致癌健康风险主要由含氧 VOC、卤代烃、芳香烃贡献,但各组分 HQ 值未大于 1。

浸漆机旁 VOCs 的致癌风险 Risk 值如图 5 所示。喷粉车间的 VOCs 中三氯乙烷 Risk 值最能存在致癌风险。UV 漆和 PU 漆泵房的主要致癌健康风险均来源为甲醛($Risk > 1 \times 10^{-4}$),且两者的结果具有一定的相似性。因此,公司喷粉车间可能存在致癌风险,UV 漆泵房和 PU 漆泵房均存在一定的致癌风险。

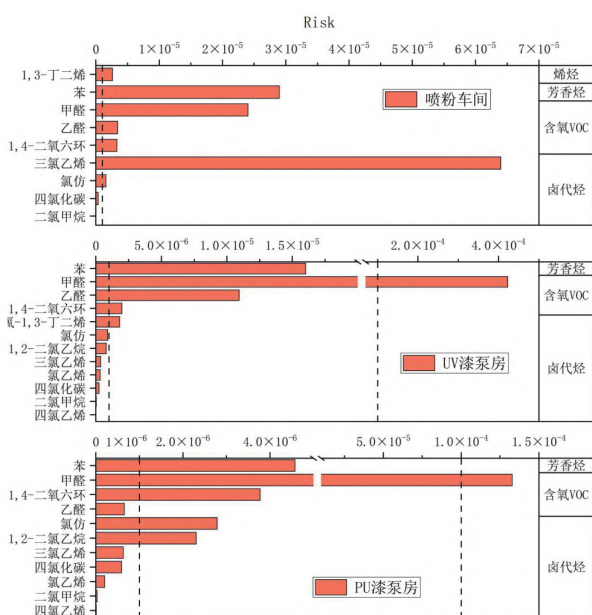


图 5 公司喷涂车间 VOCs 致癌健康风险评价 (Risk)

2 结论

通过监测分析,企业污染物排放的种类主要是烷烃和含氧 VOC,喷粉车间主要为烷烃,质量浓度占比达 85.8%;UV 漆泵房主要 VOCs 物质为含氧 VOC,质量浓度占 91.6%;UV 漆喷涂线有组织废气主要 VOCs 物质为含氧 VOC,质量浓度占 91.4%;

PU 漆泵房主要 VOCs 物质为含氧 VOC,质量浓度占 90.1%;PU 漆喷涂线有组织废气处理后的主要 VOCs 物质为含氧 VOC,质量浓度占 95.3%。喷粉工艺车间的 VOCs 浓度分别为 UV 漆、PU 漆泵房的 4.0% 和 3.5%。

UV 漆喷涂线的 TVOC 处理前排放量低于 PU 漆喷涂线,但处理后排放量较高,可能是受末端治理设施运维与参数设置不合理影响。对不同采样点位的废气中 VOCs 对 OFP 的贡献来看,采用喷粉工艺车间排放 VOCs 的 OFP 最低,UV 漆喷涂工艺和 PU 漆喷涂工艺均有较大的排放量,原料替代有明显的环境效益。

采用 EPA 的人体健康风险评估方法对公司喷涂车间 VOCs 的 HQ、Risk 进行分析后发现,该公司喷粉工艺车间、UV 漆喷涂工艺车间与 PU 漆喷涂工艺车间均存在非致癌健康风险。喷粉工艺的非致癌健康风险大于 UV 漆和 PU 漆喷涂工艺,这主要是由于该公司使用的粉末涂料中的醛类和卤代烃具有较低的毒性参考浓度造成的。另外,喷粉车间的 Risk 值均在 $1 \times 10^{-6} < Risk < 1 \times 10^{-4}$ 中,可能存在致癌风险;而 UV 漆泵房和 PU 漆泵房均存在一定的致癌风险。

建议主管部门应当通过环境监测,督促企业落实 VOC 减排主体责任,制定有效的激励政策。企业在成本可以有效控制的情况下,应积极通过粉体材料替代 UV 漆和 PU 漆,实现环境及健康效益的双赢;在现有的情况下应进一步优化管理,提高废气收集效率和处理效率。

参考文献:

- [1] 李大伟,熊杰,胡峰,等. 珠海金湾区三灶镇大气中挥发性有机物成分监测[J]. 重庆三峡学院学报,2016,32(03):74-77.
- [2] 张栋,于世杰,王楠,等. 郑州市冬季 VOCs 污染特征、来源及健康风险评估[J]. 环境科学学报,2020,40(08):2935-2943.
- [3] 钟伟燕,徐小作,尹江伟. 深圳市工业企业中主要挥发性有机化学物分析[J]. 职业卫生与应急救援,2020,38(05):478-481.
- [4] 周江,练川,李星和,等. 我国挥发性有机物(VOCs)排放清单研究进展[J]. 绿色科技,2018(16):15-17.
- [5] 梁小明,孙西勃,徐建铁,等. 中国工业源挥发性有机物排放清单[J]. 环境科学,2020,41(11):6-14.

- [6] COHEN A J, BRAUER M, BURNETT R, et al. Estimates and 25-year trends of the global burden of disease attributable to ambient air pollution: an analysis of data from the Global Burden of Diseases Study 2015[J]. *Lancet*, 2017, 389(10082): 1907–1911.
- [7] 宫庆超, 牛志广, 陈彦熹, 等. 环境空气中挥发性有机物的健康风险评估研究进展[J]. *安全与环境学报*, 2012, 12(03): 84–88.
- [8] 马怡然, 高松, 王巧敏, 等. 合成树脂行业挥发性有机物排放成分谱及影响[J]. *中国环境科学*, 2020, 40(08): 3268–3274.
- [9] 潘昕, 张巍, 黄银芝, 等. 典型涂料制造企业 VOCs 排放量核算与排放特征分析[J]. *环境工程学报*, 2021, 05(02): 1–16.
- [10] 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(05): 1924–1931.
- [11] 黄鹤雯, 沙青娥, 朱曼妮, 等. 珠三角 2010~2017 年主要工业源 VOCs 排放结构与组分变化[J]. *中国环境科学*, 2020, 40(11): 4641–4651.
- [12] 徐晨曦, 陈军辉, 李媛, 等. 四川省基于第二次污染源普查数据的人为源大气污染源排放清单及特征[J]. *环境科学*, 2020, 41(10): 4482–4494.
- [13] 卢滨, 黄成, 卢清, 等. 杭州市工业源 VOCs 排放清单及排放特征[J]. *环境科学*, 2018, 39(02): 533–542.
- [14] 何梦林, 王旒, 陈扬达, 等. 广东省典型电子工业企业挥发性有机物排放特征研究[J]. *环境科学学报*, 2016, 36(05): 1581–1588.
- [15] 崔阳阳, 周震, 闫静, 等. 北京市电子工业 VOCs 排放特征及行业排放强度对比[J]. *环境科学研究*, 2021, 34(06): 1287–1294.
- [16] 张远东, 蔡瑜瑄, 侯瑞光. 电子行业 VOCs 污染问题的探究[J]. *广东化工*, 2015, 42(21): 129–130+149.
- [17] 黄俊霖, 邱向阳, 程义君, 等. 深圳市典型工业源 VOCs 无组织排放现状与管控对策[J]. *环境影响评价*, 2023, 45(01): 49–56.
- [18] 杨光涛, 香映平, 朱晓玲, 等. 深圳市 39 家电子企业有机溶剂职业病危害现状调查[J]. *中国职业医学*, 2019, 46(03): 403–406.