

四川省制鞋行业挥发性有机物成分谱研究

熊超^{1,2} 王继钦¹ 陈军辉^{1*} 何敏¹ 韩丽¹

(1.四川省环境保护科学研究院,四川 成都 610041;2.四川大学建筑与环境学院,四川 成都 610065)

摘要 为探究四川省制鞋行业挥发性有机物(VOCs)的主要组分,通过现场采样的方法,对四川省整鞋制造、中大底制造、改性橡胶鞋底制造、橡胶鞋底制造、鞋跟制造以及鞋模制造6种制鞋类型企业排放的VOCs进行了采样分析。结果表明:四川省制鞋行业的VOCs成分谱中,含氧化合物和烷烃含量最高。有组织VOCs排名前三的组分为丙酮、二氯甲烷、甲苯,质量分数分别为30.82%、16.04%、11.06%;无组织VOCs排名前三的组分为正戊烷、丙酮、2-甲基戊烷,质量分数分别为20.26%、17.10%、10.31%。

关键词 挥发性有机物 制鞋 成分谱

DOI:10.15985/j.cnki.1001-3865.2019.04.012

Study on the source profile of volatile organic compounds in the shoe industry of Sichuan XIONG Chao^{1,2}, WANG Jiqin², CHEN Junhui¹, HE Min¹, HAN Li¹. (1. Sichuan Academy of Environmental Sciences, Chengdu Sichuan 610041; 2. School of Architecture and Environment, Sichuan University, Chengdu Sichuan 610065)

Abstract: In order to explore the main components of volatile organic compounds (VOCs) in the shoe industry of Sichuan, six types of shoe-making enterprises including shoe, middle and large shoe sole, modified rubber sole, rubber sole, heel and shoe mold manufacturing were investigated in this paper. The results showed that oxygenated compounds and alkanes were the most abundant in the source profile of VOCs in the shoe industry of Sichuan. Among the organized emissions, the top three species of VOCs were acetone, dichloromethane and toluene, with the mass percentages of 30.82%, 16.04% and 11.06%, respectively. Among the unorganized emissions, the top three species of VOCs were n-pentane, acetone and 2-methylpentane, with the mass percentages of 20.26%, 17.10% and 10.31%, respectively.

Keywords: volatile organic compounds; shoe manufacturing; source profile

挥发性有机物(VOCs)是指熔点低于室温,沸点为50~260℃的非甲烷烃类、醛、酮、酯等含氧有机化合物及其衍生物^[1-2]。很多VOCs是有毒有害物质,甚至具有致癌性^[3-8]。工业源作为VOCs最主要的排放源,其中建筑、化工、石油、溶剂使用等排放所占的比例最大^[9]。制鞋行业作为溶剂使用源的重要行业之一,生产过程中使用大量的胶黏剂、稀释剂和清洗剂,其有机溶剂含量高,极易挥发到环境中,造成大气污染^{[10-11], [12]288, [13]}。

目前,VOCs成分谱研究主要集中在建筑涂料、家具生产、汽车制造、表面涂层4个行业,制鞋行业的成分谱研究相对较少^{[14]2618, [15]}。浙江省制鞋行业VOCs的排放系数研究相对较为深入,所调研的企业不仅包括了整鞋制造,而且涵盖了部分鞋材制造业^[16]。珠三角地区对整鞋VOCs成分谱研究相对较多^{[14]2626, [17-18], [19]89}。国内外现有对制鞋行业的VOCs成分谱研究主要集中在整鞋制造方面,对鞋

材成分谱的研究却少有报道^{[14]2618}。四川省作为全国四大女鞋产业集群之一,制鞋行业也是四川省VOCs排放的重要来源。2013年四川省制鞋行业的VOCs排放量为0.93万t,约占溶剂使用源的3%^[20-22]。通过建立制鞋行业VOCs成分谱,识别VOCs中的主要污染组分,可以准确评估制鞋行业VOCs对大气环境的影响^[23-24]。然而,较为全面的四川省制鞋行业本地化VOCs成分谱却鲜有报道。

本研究对四川省制鞋行业排放的VOCs进行了较为全面地分析,建立了本地化制鞋行业的VOCs成分谱及部分鞋材的特征成分谱,为政府有效地识别制鞋行业VOCs高活性物种,制定针对性减排措施提供依据。

1 方法

1.1 采样方案

本研究对四川省制鞋行业6种制鞋类型进行了

第一作者:熊超,男,1995年生,硕士研究生,主要从事挥发性有机物控制技术研究。*通讯作者。

调研和采样,调研和采样的7家企业包括整鞋制造、中大底制造、改性橡胶鞋底制造、橡胶鞋底制造、鞋跟制造以及鞋模制造。根据《固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法》(HJ 732—2014)^[25]有组织排放相关监测要求对有组织排放口进行采样;对无组织排放的废气,根据《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)^[26]规定的相关要求进行采样。各企业有组织排放口进行了2次采样,车间无组织排放工序进行了1次采样,共计25个样本。苏玛罐(美国Entech公司,罐体积为3.2 L,最大承受压力约为3.0 MPa)限流采样频次为30 min/次,气袋采样频率约为20 min/次。具体采样信息如表1所示。

1.2 分析方法

本研究采用气相色谱(GC)—质谱(MS)法对样品中的VOCs进行组分分析,使用臭氧前体物系列标气(PAMS)和TO15系列标气(LINDER公司,1 $\mu\text{mol/mol}$)进行定量分析。无组织气体采用苏玛罐采样,样品常温下保存,从开始采样到开始分析间隔7 d。有组织废气采用气袋采样,样品采集后避光保

存,从开始采样到开始分析间隔不超过8 h。每次采样前,实验室的苏玛罐、气袋都进行空白背景值测试。对于苏玛罐样品,每批样品至少分析1个运输空白。分析了高浓度样品后,预浓缩GC—MS必须增加高纯 N_2 空白分析,以防残留。

1.3 成分谱计算方法

对各制鞋类型有组织和无组织排放的VOCs成分谱分别进行计算。将每种制鞋类型有组织和无组织VOCs组分质量浓度分别加和平均,得到每种VOCs组分的排放质量浓度,并以此计算各VOCs组分的质量分数,从而得到各制鞋类型有组织和无组织排放的VOCs成分谱。对所有有组织和无组织样品分别加和平均,以计算整个制鞋行业有组织和无组织的VOCs成分谱。对于某一制鞋类型,选取有组织和无组织VOCs排名前十的组分作为VOCs成分谱进行分析,对只进行无组织采样的制鞋类型,取质量分数大于0.1%的组分作为VOCs成分谱进行分析;对于制鞋行业的VOCs成分谱,选取排名前二十的VOCs组分(质量分数之和大于95%)进行分析。

表1 采样信息
Table 1 The sampling information

企业编号	制鞋类别	污染物排放状况	采样点位	采样数量
1	整鞋制造	有组织	烘干环节废气排放口	2
			折边、粘鞋里	1
		无组织	刷中底板黄胶	1
			刷中底白胶及烘干定型	1
			刷聚氨酯树脂(PU)胶及定型	1
2	整鞋制造	无组织	折边、粘鞋里	1
			刷中底板黄胶	1
			刷PU胶及定型	1
3	中大底制造	无组织	中底生产工序	1
			大底生产工序	1
			刷油墨工序	1
4	改性橡胶鞋底制造	有组织	热塑性橡胶(TPR)和聚氨酯橡胶(TPU)车间排放口	2
		无组织	TPR 车间	1
			TPU 车间	1
5	橡胶鞋底制造	有组织	二次开炼以及油压车间排气口	2
		无组织	二次开炼	1
			油压车间	1
6	鞋跟制造	有组织	喷漆排放口	2
		无组织	胶粘工段	1
			喷漆房	1
7	鞋模制造	无组织	浸漆工序	1

2 结果与讨论

2.1 整鞋行业 VOCs 成分谱

由图 1 可见,含氧化合物、烷烃和芳香烃是整鞋制造业 VOCs 的主要组分。有组织排放质量分数最高的组分为丙酮,质量分数为 46.47%,其次为甲苯、异丙醇、2-甲基戊烷、乙酸乙酯,质量分数分别为 12.63%、11.18%、8.94%、7.11%。无组织排放质量分数最高的组分为正戊烷,质量分数为 15.17%,其次为丙酮、2-甲基戊烷、异丙醇、乙酸乙酯,质量分数分别为 14.81%、9.88%、8.72%、8.40%。

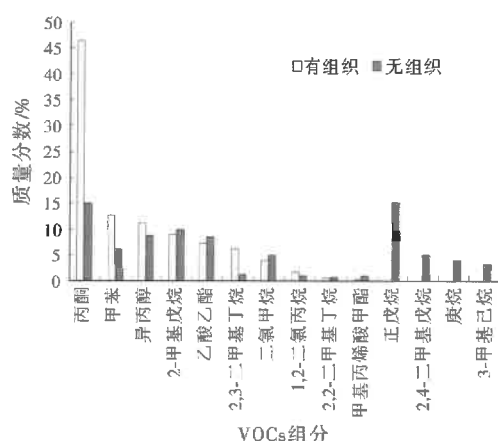


图 1 整鞋制造 VOCs 成分谱
Fig.1 VOCs source profile in shoe manufacturing

由以上结果可知,无组织排放 VOCs 中质量分数最高的组分为正戊烷,与有组织排放质量分数最高的组分丙酮有所区别,可能与企业安装的活性炭净化设施的吸附净化机制有关^[27]。余宇帆^{[19]62}的研究表明,皮鞋厂 VOCs 排放质量分数最高的组分依次为甲苯、丙酮和丁酮,运动鞋厂 VOCs 排放质量分数最高的组分依次为丁酮、乙酸乙酯和丙酮。本研究中丙酮、甲苯、乙酸乙酯等质量分数也较高,与以上研究结果一致。

2.2 鞋材行业 VOCs 成分谱

2.2.1 中大底制造

由图 2 可见,含氧化合物、烷烃和芳香烃是中大底制造企业无组织 VOCs 的主要组分。质量分数最高的组分为丙酮,质量分数为 55.54%,其次为乙酸乙酯、甲苯、三氯甲烷、甲基环己烷,质量分数分别为 13.38%、12.48%、4.13%、2.10%。

本次采样的中大底制造企业消耗的主要有机溶剂为 PU 胶和水性油墨,PU 胶的主要成分为丙酮(20%(质量分数,下同)~26%)、乙酸乙酯(35%~40%)和甲苯(15%~19%),丙酮、乙酸乙酯和甲苯

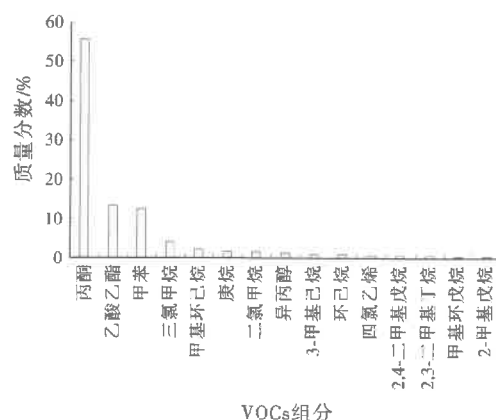


图 2 中大底制造 VOCs 无组织排放成分谱
Fig.2 VOCs unorganized emission source profile in middle and large shoe sole manufacturing

的含量较高与 PU 胶的大量使用有关。

2.2.2 改性橡胶鞋底制造

由图 3 可见,卤代烃和烷烃是改性橡胶鞋底制造企业 VOCs 的主要组分。有组织排放质量分数最高的组分为二氯甲烷,质量分数为 90.24%,其次为异丁烷和甲苯,质量分数分别为 3.80%和 3.20%。无组织排放质量分数最高的组分为二氯甲烷,质量分数为 86.31%,其次为甲苯和正己烷,质量分数分别为 5.34%和 1.23%。

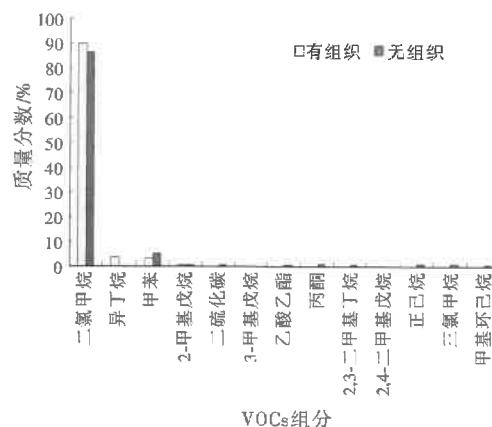


图 3 改性橡胶鞋底制造 VOCs 成分谱
Fig.3 VOCs source profile in modified rubber shoe sole manufacturing

由以上结果可知,二氯甲烷是改性橡胶鞋底制造的特征污染物,在有组织和无组织排放中均为质量分数最高的组分。改性橡胶鞋底制造企业的主要有机原料消耗包括脱模剂、TPR 颗粒和 TPU 颗粒,脱模剂的主要成分为二氯甲烷,TPR 和 TPU 颗粒均为含苯材料共同反应聚合而成的高分子材料,甲苯可能主要来源于改性橡胶颗粒受热分解。

2.2.3 橡胶鞋底制造

由图 4 可见,烷烃、芳香烃和含氧化合物是橡胶

鞋底 VOCs 的主要组分。有组织排放质量分数最高的组分为甲苯,质量分数为 22.78%,其次为二氯甲烷、丙酮、二硫化碳、异丁烷,质量分数分别为 14.68%、13.74%、11.20%、10.73%。无组织排放质量分数最高的组分为甲苯,质量分数为 40.37%,其次为二硫化碳、二氯甲烷、2,3-二甲基丁烷、2-甲基戊烷,质量分数分别为 19.81%、11.68%、4.45%、3.33%。

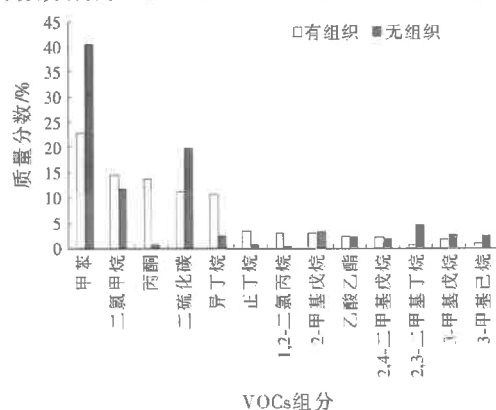


图4 橡胶鞋底制造 VOCs 成分谱
Fig.4 VOCs source profile in rubber shoe sole manufacturing

由以上结果可知,橡胶鞋底制造业有组织和无组织 VOCs 成分谱质量分数排名前十的组分有 7 种相同。橡胶鞋底制造的主要有机原料消耗包括天然橡胶、顺丁橡胶及丁苯橡胶,甲苯、二硫化碳及二氯甲烷可能来自于橡胶在加热过程中的受热分解。

2.2.4 鞋跟制造

由图 5 可见,含氧化合物、烷烃和芳香烃是鞋跟制造企业 VOCs 的主要组分。有组织排放质量分数最高的组分为 4-甲基-2-戊酮,质量分数为 24.05%,其次为 2,4-二甲基戊烷、乙酸乙酯、3-甲基己烷、甲苯,质量分数分别为 12.58%、11.95%、10.44%、10.10%。无组织排放质量分数最高的组分为丙酮,质量分数为 41.12%,其次为异丙醇、乙

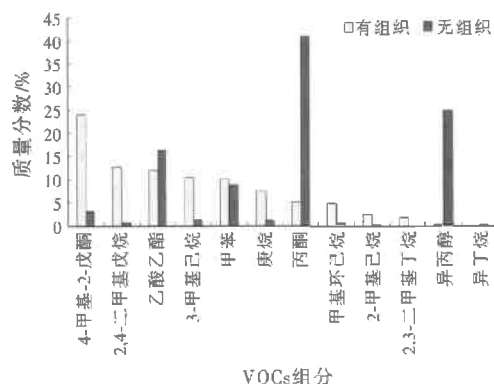


图5 鞋跟制造 VOCs 成分谱
Fig.5 VOCs source profile in heel manufacturing

酸乙酯、甲苯、4-甲基-2-戊酮,质量分数分别为 24.81%、16.25%、8.92%、3.05%。

由以上结果可知,鞋跟制造业有组织和无组织 VOCs 成分谱非常相似,质量分数排名前十的组分有 8 种相同。鞋跟制造的主要有机原料消耗包括油漆、稀释剂和 PU 胶,丙酮和乙酸乙酯可能主要来源于 PU 胶的挥发,甲苯及其他 VOCs 主要来源于油漆。

2.2.5 鞋模制造

由图 6 可见,芳香烃、含氧化合物和卤代烃是鞋模制造企业 VOCs 的主要组分,质量分数最高的组分为甲苯,质量分数为 69.46%,其次为乙酸乙酯、间/对二甲苯、氯甲烷、邻二甲苯,质量分数分别为 15.62%、3.21%、2.18%、1.47%。

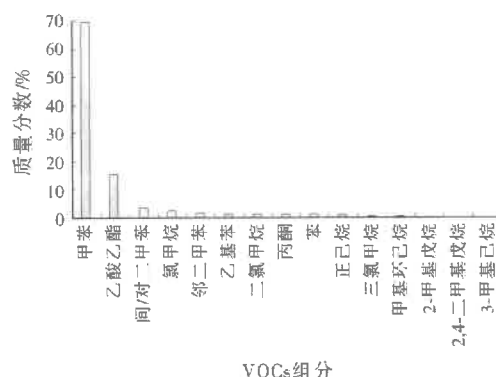


图6 鞋模制造 VOCs 无组织排放成分谱
Fig.6 VOCs unorganized emission source profile in shoe mold manufacturing

由以上结果可知,甲苯和乙酸乙酯是鞋模制造的特征污染物。鞋模制造主要消耗有机原料为油漆和稀释剂,浸漆工序油漆和稀释剂的挥发是 VOCs 的主要来源。油漆中苯系物含量较高,可能是甲苯、间/对二甲苯及邻二甲苯的主要来源,乙酸乙酯可能主要来源于稀释剂。YUAN 等^[28]研究结果表明,油漆中排名前三的 VOCs 组分为甲苯、二甲苯和乙苯;乔月珍^[29]研究表明,油漆中含量最丰富的前十种物质主要为芳香烃,其中二甲苯、乙苯和甲苯的浓度最高。本研究中芳香烃含量也最高,与以上研究结果一致。

2.3 制鞋行业 VOCs 成分谱

由表 2 和表 3 可见,含氧化合物和烷烃是制鞋行业 VOCs 的主要组分。有组织排放质量分数最高的组分为丙酮,质量分数为 30.82%,其次为二氯甲烷、甲苯、乙酸乙酯、4-甲基-2-戊酮,质量分数分别为 16.04%、11.06%、8.24%、7.38%。无组织排放质量分数最高的组分为正戊烷,质量分数为 20.26%,其次为丙酮、2-甲基戊烷、异丙醇、乙酸乙酯,质量分数分别为 17.10%、10.31%、8.84%、8.56%。

表 2 制鞋行业 VOCs 有组织排放成分谱
Table 2 VOCs organized emission source
profile in shoe industry

类别	组分	质量分数/%
含氧化合物	丙酮	30.82
	乙酸乙酯	8.24
	4-甲基-2-戊酮	7.38
	异丙醇	0.90
烷烃	2-甲基戊烷	4.07
	2,4-二甲基戊烷	3.98
	2,3-二甲基丁烷	3.94
	3-甲基己烷	3.28
	庚烷	2.37
	甲基环己烷	1.58
	1,2-二氯丙烷	1.10
	2-甲基己烷(异庚烷)	0.80
	异丁烷	0.76
	2-甲基庚烷	0.40
	3-甲基庚烷	0.40
卤代烃	2,2-二甲基丁烷	0.33
	环己烷	0.30
芳香烃	二氯甲烷	16.04
含硫化化合物	甲苯	11.06
	二硫化碳	0.28

表 3 制鞋行业 VOCs 无组织排放成分谱
Table 3 VOCs unorganized emission source
profile in shoe industry

类别	组分	质量分数/%
含氧化合物	丙酮	17.10
	异丙醇	8.84
	乙酸乙酯	8.56
	甲基丙烯酸甲酯	1.33
烷烃	正戊烷	20.26
	2-甲基戊烷	10.31
	庚烷	2.84
	甲基环己烷	2.18
	2,4-二甲基戊烷	2.07
	3-甲基己烷	1.90
	异戊烷	1.90
	甲基环戊烷	1.50
	环己烷	1.49
	2,3-二甲基丁烷	1.40
	1,2-二氯丙烷	1.36
芳香烃	3-甲基戊烷	0.67
	甲苯	7.53
卤代烃	二氯甲烷	4.26
烯烃	1-己烯	0.77
含硫化化合物	二硫化碳	0.52

由以上结果可知,制鞋行业 VOCs 有组织和无组织排放成分谱质量分数排名前十的组分有 7 种相同。ZHENG 等^[30]研究结果表明,珠三角地区制鞋行业有组织排放的 VOCs 中,排名前三的组分为 2-丁酮、丙酮和乙酸乙酯,无组织排放的 VOCs 中排名前三的组分为甲苯、2-丁酮和乙酸甲酯。赵锐等^[31]研究表明,制鞋行业 VOCs 排放质量分数最高

的组分为甲苯,乙酸乙酯次之。刘玲英等^[12,28]研究表明,丁酮、乙酸乙酯和丙酮是制鞋行业最主要的 VOCs 组分。莫梓伟等^[32]研究表明,珠三角地区制鞋行业中,含氧化合物是质量分数最高的组分,特别是乙酸乙酯、丙酮、异丙醇的排放质量分数很高。本研究中含氧化合物、芳香烃质量分数也较高,与以上研究结果基本一致。

3 结论与建议

(1) 含氧化合物和烷烃是四川省制鞋行业 VOCs 的主要组分,有组织排放与无组织排放 VOCs 的特征污染物大体一致,在质量分数上存在一定差异。有组织排放 VOCs 经过收集、净化后排放,是造成差异的主要原因。

(2) 鞋材行业的特征 VOCs 组分不尽相同,中大底、改性橡胶鞋底、橡胶鞋底、鞋跟及鞋模制造 VOCs 质量分数最高的分别为丙酮、二氯甲烷、甲苯、丙酮和甲苯。各鞋材制造企业的生产工艺、制鞋原料不同,是造成各制鞋类型 VOCs 组分有明显差异的主要原因。

(3) 四川省制鞋行业的 VOCs 成分谱中,有组织排放 VOCs 排名前三的组分为丙酮、二氯甲烷、甲苯,质量分数分别为 30.82%、16.04%、11.06%;无组织排放 VOCs 排名前三的组分为正戊烷、丙酮、2-甲基戊烷,质量分数分别为 20.26%、17.10%、10.31%。应对以上污染物采取针对性的管控措施。

参考文献:

- [1] 董海燕,朱玲,边玮璐,等.天津市滨海新区夏季挥发性有机物的污染特征分析[J].环境污染与防治,2016,38(5):77-81.
- [2] 田锋,施文静,何欢,等.某化学工业园区重点企业 VOCs 污染问题初探[J].环境监测管理,2015,27(5):59-62.
- [3] 冯小琼,彭康,凌镇浩,等.香港地区 2005—2010 年 VOCs 污染来源解析及特征研究[J].环境科学学报,2013,33(1):173-180.
- [4] 邓雪娇,王新明,赵春生,等.珠江三角洲典型过程 VOCs 的平均浓度与化学反应活性[J].中国环境科学,2010,30(9):1153-1161.
- [5] ZHENG C H, SHEN J L, ZHANG Y X, et al. Quantitative assessment of industrial VOC emissions in China: historical trend, spatial distribution, uncertainties, and projection[J]. Atmospheric Environment, 2017, 150: 116-125.
- [6] SEINFELD J H, PANDIS S N. Atmospheric chemistry and physics[M]. New York: Wiley, 1998.
- [7] 陈多宏,张涛,蒋斌,等.典型二次有机气溶胶危害性及环境监测技术研究进展[J].环境科学与技术,2014,37(增刊 2):305-309.
- [8] WANG H L, NIE L, LI J, et al. Characterization and assessment of volatile organic compounds (VOCs) emissions from typical industries[J]. Chinese Science Bulletin, 2013, 58(7): 724-730.

(下转第 451 页)