

研究与应用

测试条件对竹地板挥发性 有机化合物释放的影响

朱海欧¹, 阙泽利², 卢志刚¹, 张 彰¹, 李 翔¹, 张桂珍¹

(1. 江苏出入境检验检疫局, 江苏南京 210001; 2. 南京林业大学木材工业学院, 江苏南京 210037)

摘要: 采用环境测试舱、自动热脱附仪和气相色谱/质谱仪联用技术,检测竹地板多种挥发性有机化合物(VOC)的释放情况,并采用双指数衰减模型,对竹地板 VOC 的释放过程进行拟合。结果表明:温度升高,竹地板 VOC 的初始释放速率显著提高,对短期气相释放过程影响较大;湿度增加,将促进长期气相释放过程中 VOC 的释放,最终提高其释放速率。双指数衰减模型,可有效实现对竹地板中多种 VOC 释放过程的拟合。

关键词: 竹地板; 挥发性有机化合物(VOC); 测试舱; 热脱附

中图分类号: TS664.07; TU531.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-8654(2013)03-0013-05

Emission Study of Volatile Organic Compounds Released from Bamboo Flooring

ZHU Hai-ou¹, QUE Ze-li², LU Zhi-gang¹, ZHANG Zhang¹, LI Xiang¹, ZHANG Gui-zhen¹

(1. Jiangsu Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Nanjing 210001, Jiangsu, China;

2. College of Wood Science and Technology, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, Jiangsu, China)

Abstract: A variety of volatile organic compounds (VOC), released from bamboo flooring samples were monitored using auto thermal desorption (ATD) and gas chromatography/mass spectrum (GC/MS). The double exponential attenuation model was used to fit these VOC releasing curves. The results showed that increasing the temperature greatly affected phase-one VOC emissions, dramatically increasing the initial emission rates. Increasing the humidity seemed to inhibit the VOC emissions at the beginning, but later increased VOC emissions in phase two.

Key words: bamboo flooring; volatile organic compounds (VOC); test chamber; auto desorption

挥发性有机化合物(Volatile organic compounds, VOC)是指具有不同功能基团的一类有机挥发物,由于具有渗透、脂溶及挥发等特性,被人体吸入后会导致呼吸、消化、神经等系统的病变。因此, VOC 的排放及有效控制,是目前环境保护的重要课题之一^[1-2]。

收稿日期: 2012-10-22; 修改日期: 2013-03-14

基金项目: 国家质检总局科研专项“建筑与装饰材料释放系列 VOCs 评价方法的研究”(2012IK040)。

作者简介: 朱海欧(1978—), 男, 江苏出入境检验检疫局高级工程师, 博士。

我国强制性标准 GB 50325-2010《民用建筑工程室内环境污染控制规范》中,选择苯、甲苯、对(间)-二甲苯、邻二甲苯、苯乙烯、乙苯、乙酸丁酯和十一烷等 8 种 VOC,作为装饰材料释放有机物的重点检测组分。但目前,国内外对人造板材料中有害物质释放的研究,主要集中在甲醛方面,对 VOC 的研究和报道不多^[3-4]。

人造板释放 VOC 的机理复杂,从建立模型的角度探讨其释放原理,一直是国内外学者研究的热点^[5-6]。采用双指数衰减模型,将人造板中有机挥发

物的释放过程分为两种情况:一种是快速衰减释放(短期气相释放),另一种是慢速衰减释放(长期气相释放),结合这两种释放过程的衰减模型,可以有效地模拟人造板中有机挥发物随时间变化的释放曲线。

笔者前期对木质板材、地毯等装饰材料释放 VOC 的过程进行了详细研究,建立了多系列 VOC 的测试方法^[7-8]。在前期研究的基础上,本研究采用环境测试舱、二级自动热脱附仪和气相色谱/质谱联用技术,考察了四种市售竹地板 VOC 的释放情况,并对竹地板中目标 VOC 的释放模型进行研究,探讨不同测试条件对 VOC 释放的影响,旨在建立优化的 VOC 测试方法、质检机构改进相关测试技术提供依据,并为人造板生产企业提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料

1) 竹地板:市场随机购买 4 种 E₁ 级产品。其中 1[#] 和 2[#] 为本色地板,3[#] 和 4[#] 为炭化地板,含水率范围:8%~13%,表面均经清漆饰面处理。

2) 试剂:甲苯、邻-二甲苯、间-二甲苯、对-二甲苯和苯乙烯、苯和苯甲醛,质量分数均≥99.5%;乙酸乙酯,质量分数≥99.0%;乙苯,质量分数≥99.9%。均为市购。

1.2 设备

1) 1 m³ 环境测试舱:空气交换率 1 次/h,样品装载率 1 m²/m³。环境测试舱在使用前须经 200 °C 高温老化处理,使得测试舱本底中总挥发性有机化合物(Total volatile organic compounds, TVOC)质量浓度<20 μg/m³,VOC 单体质量浓度<2 μg/m³。

2) 二级自动热脱附仪(ATD):不锈钢吸附管,吸附剂为 Tenax TA,规格 6.5 mm×90 mm。

3) 气相色谱/质谱(GC/MS):MS 检测器,EI 离子源;石英毛细管色谱柱 60 m×0.25 mm×0.25 μm。

4) ATD 联用 GC/MS:载气为氦气,流速 1.0 mL/min;GC 初温 40 °C,保持 1 min,以 3 °C/min 速率升至 250 °C,保持 15 min;GC/MS 接口温度 250 °C;离子源温度 250 °C;扫描范围 45~450 amu。

1.3 方法

1) 试验设计:① 考察 4 种竹地板 VOC 的释放情况,VOC 单体的分布及不同样品的释放量差异。

② 在已有单体分布的基础上,选择目标 VOC 单体,以 1[#] 样品为代表,研究不同测试条件,尤其是温、湿度的显著变化(温度范围 23~43 °C,湿度范围 35%~65%),对 VOC 单体释放过程的影响。

2) 试验过程:将待测竹地板拼接成面积为 1 m² 的试样,采用铝箔封边。当测试舱系统稳定后,将试样置于舱内托架上,载气流通方向与试件表面平行,关闭舱门,采样泵动力采样 25 min,体积 5 L,试验初期采取密集采样,后期采取定期采样。采集后立刻进行 ATD-GC/MS 分析。

3) 数据分析:多种 VOC 的定性和定量分析方法按文献^[7-8]进行。

2 结果与讨论

2.1 4 种竹地板试样的测试结果

在测试温度和湿度为 23 °C、50%时,4 种竹地板 24 h 释放的主要 VOC 及其质量测试结果列于表 1。4 种竹地板释放的 VOC 均包含甲苯、乙苯、对(间)-二甲苯和苯甲醛等组分,其中 2[#] 样品释放出较多的苯酚和乙酸乙酯,其 TVOC 释放总量约为 4[#] 样品的 20 倍。

表 1 竹地板释放 VOC 和 TVOC 的测试结果

Tab. 1 VOC and TVOC released from bamboo flooring samples

样 品	VOC/(μg·m ⁻² ·h ⁻¹)							TVOC/ (μg·m ⁻² · h ⁻¹)	
	甲 苯	乙 苯	对(间)- 二甲苯	苯 酚	邻二 甲苯	苯 甲醛	乙酸 乙酯		
1 [#]	0.5	1.3	18.9	10.3	—	3.7	7.0	—	63.5
2 [#]	3.3	11.5	0.8	78.7	45.3	18.4	38.9	10.6	262.3
3 [#]	—	16.5	6.2	7.7	7.1	2.1	4.6	—	83.9
4 [#]	—	0.4	0.2	0.2	—	—	4.5	—	13.8

4 种竹地板样品释放 TVOC 随时间变化的曲线,如图 1 所示。在前 50 h 内,随着时间的延长,所有试样的 TVOC 释放速率迅速下降;50 h 以后,1[#]、3[#]、4[#] 竹地板经过一段缓慢降低过程,在 200 h 左右其 TVOC 释放速率达到平衡,而 2[#] 竹地板直到 280 h 才趋于平衡。

4 种竹地板的 TVOC 随时间变化的释放曲线均符合了双指数衰减拟合曲线,拟合系数 $R^2 > 0.99$,说明 4 种竹地板的 VOC 释放规律一致。因此,后续试验选择 1[#] 竹地板为代表样品,考察不同温湿度条件下 VOC 的释放情况。

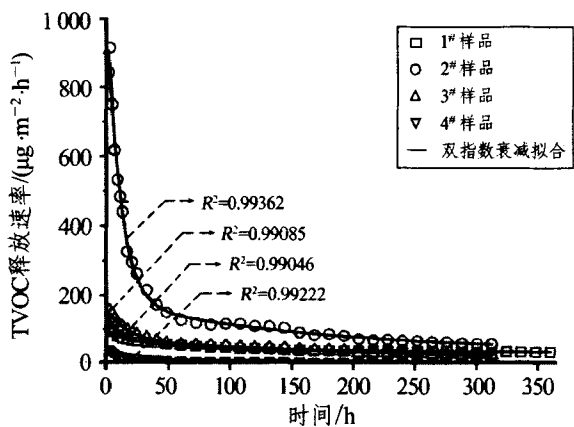


图 1 测试时间对 4 种竹地板释放 TVOC 的影响
Fig. 1 Effect of time on TVOC emission
for 4 bamboo flooring samples

2.1.1 VOC 测试结果与时间的关系

1# 样品主要 VOC 单体随时间变化的释放曲线, 如图 2 所示。

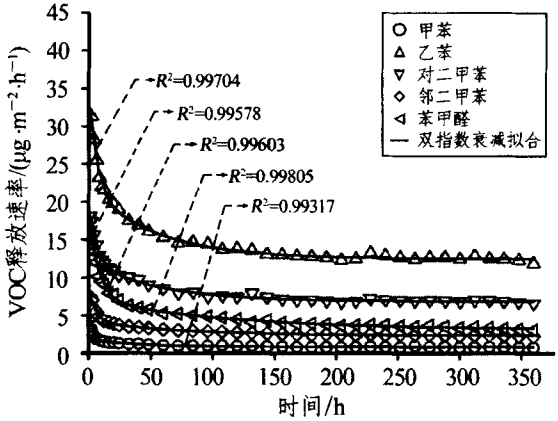


图 2 测试时间对 1# 竹地板释放 VOC 的影响
Fig. 2 Effect of time on VOC emission
for 1# bamboo flooring samples

图 2 与图 1 对照可见, 不同目标 VOC 单体随时间变化的释放曲线, 与 TVOC 的变化趋势一致, 其中: 乙苯的质量浓度最高, 约 $16 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 约占 TVOC 值的一半。

2.1.2 VOC 测试结果与温度的关系

由于乙苯在 TVOC 中所占比例较大(表 1), 不同温度下乙苯的释放情况与 TVOC 的变化趋势几乎一致, 因此, 笔者着重对 VOC 中乙苯进行研究。在相对湿度 50%、不同温度条件下, 1# 样品 TVOC 和乙苯的释放情况如图 3 所示。

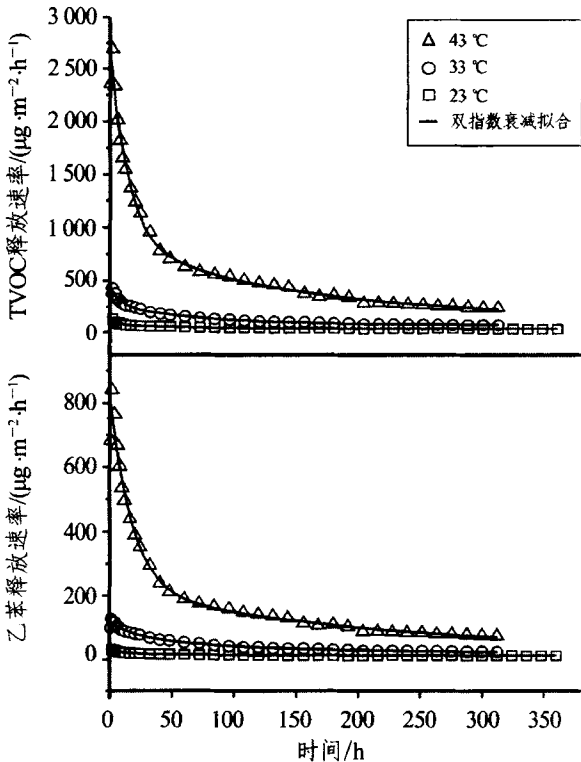


图 3 测试温度对 1# 竹地板释放 TVOC 和乙苯的影响
Fig. 3 Effect of temperature on TVOC and ethylbenzene
emission for 1# bamboo flooring samples

前 50 h 内, 在 43 °C 时, VOC 释放速率最高。随着时间的延长, 各温度条件下 VOC 的释放速率逐渐下降并趋于接近; 但 43 °C 时 TVOC 和乙苯的释放速率, 仍然高于其他温度的释放速率。

2.1.3 VOC 测试结果与湿度的关系

图 4 显示, 在温度为 23 °C、不同湿度条件下, 1# 竹地板样品 TVOC 和乙苯释放速率随时间的变化趋势。

湿度越高, TVOC 和乙苯释放速率越快。在湿度低于 50% 时, 随着时间的延长, TVOC 和乙苯的释放速率逐渐减低。但在 65% 的高湿度条件下, 乙苯的释放速率始终在 $42 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 左右波动。尽管随时间延长, TVOC 释放速率逐渐下降, 但其释放过程显然不同于低湿度条件下的情况, 曲线的拟合亦偏离低湿度时的拟合规律。

在 65% 的高湿度条件下, 其他目标化合物(甲苯、二甲苯、苯甲醛等)的释放曲线也表现出相似的释放规律(数据未列出)。高湿度条件下 VOC 释放规律的研究, 将在后续试验中进行。

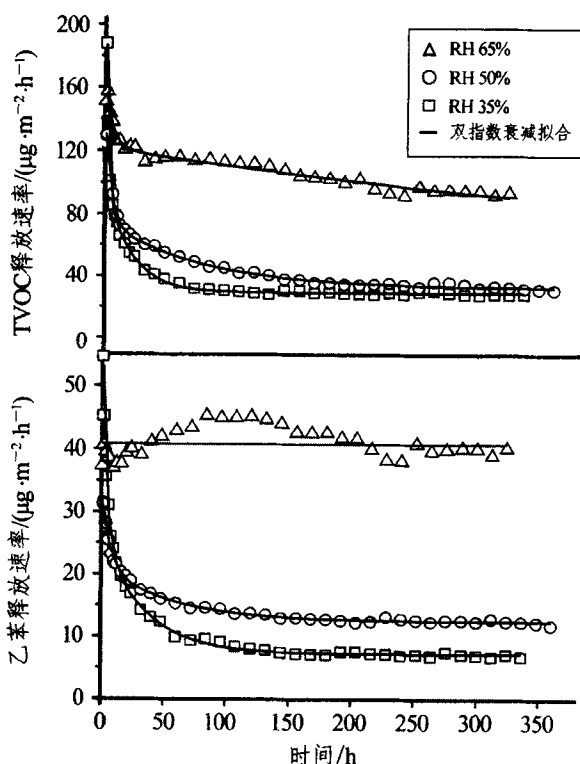


图4 相对湿度对1#竹地板释放TVOC和乙苯的影响

Fig. 4 Effect of relative humidity on TVOC and ethylbenzene emission for 1# bamboo flooring samples

2.2 VOC释放模型分析

为描述VOC的释放情况,Colombo提出了双指数衰减模型^[6]:

$$E(t) = E_1(t) + E_2(t) = E_1(0)\exp(-k_1t) + E_2(0)\exp(-k_2t)$$

式中: $E(t)$ 为VOC单位面积释放速率、 $E_1(t)$ 为VOC短期气相释放速率、 $E_2(t)$ 为VOC长期气相释放速率; $E_1(0)$ 为短期气相释放的初始释放速率、 $E_2(0)$ 为长期气相释放的初始释放速率,单位均为 $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; k_1 为短期气相释放的衰减常数、 k_2 为长期气相释放的衰减常数,单位均为 h^{-1} 。

采用双指数衰减模型公式,对竹地板释放的目标VOC和TVOC数值进行数学拟合(图1和图2),可以看出,竹地板释放VOC的测试结果,与双指数衰减模型的计算结果基本吻合,拟合系数 >0.99 。

2.2.1 不同温度条件下的拟合值

不同温度条件下的拟合值列于表2。

表2数据表明,随着温度的升高, $E_1(0)$ 和 $E_2(0)$ 逐渐增大, k_1 和 k_2 有所下降,43℃时的 $E_1(0)$ 约为

表2 不同温度条件下的模型拟合参数值(50%RH)

Tab. 2 Regression parameters at 50% RH under different temperatures

温度/ ℃	$E_1(0)/$ ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)	$E_2(0)/$ ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)	$k_1/$ h^{-1}	$k_2/$ h^{-1}
23	25.4	19.1	0.16	0.02
33	146.0	53.3	0.05	0.01
43	649.0	199.6	0.06	0.00

23℃时的26倍,而23℃时的 k_1 和 k_2 值高于其他温度(33、43℃)。说明提高测试温度,使VOC的短期和长期气相释放速率均显著增加;温度越高,VOC释放衰减越快。

由表2亦可知, $E_1(0)$ 高于 $E_2(0)$,说明竹地板样品在开始释放时,主要是游离态的VOC向环境中释放,长期气相释放过程的VOC释放量较少; k_1 高于 k_2 ,说明竹地板中游离态的VOC的释放衰减,明显快于其他过程。因此升高温度,有利于竹地板中游离态VOC的快速释放^[5]。

2.2.2 不同湿度条件下的拟合值

不同湿度条件下的拟合值列于表3。

表3 不同湿度条件下的模型拟合参数值(23℃)

Tab. 3 Regression parameters under different relative humidities (23℃)

湿度/ %	$E_1(0)/$ ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)	$E_2(0)/$ ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)	$k_1/$ h^{-1}	$k_2/$ h^{-1}
35	62.9	9.9	0.29	0.03
50	25.4	19.1	0.16	0.02
65	—	—	—	—

湿度由35%提高到50%时, $E_1(0)$ 降低, $E_2(0)$ 增加,说明湿度的增加,抑制了VOC的短期气相释放过程,促进其长期气相释放过程。这可能是由于空气中水分子与竹地板表面发生某种作用^[5],阻碍了游离态VOC的扩散和释放,或促进了更多的慢衰减释放过程中VOC的生成和扩散。

进一步提高湿度至65%后,空气中水分子对VOC的释放过程影响增大,使其释放规律较大地偏离了双指数衰减模型。乙苯的释放速率未随时间的延长而出现下降趋势,而是在 $42 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 左右波动,说明此时的VOC释放过程更为复杂,已不能采用双指数衰减模型来拟合。我国高湿度地区较为广泛,因此,对高湿度下VOC释放机理的探讨有待进一步研究。

2.2.3 不同目标 VOC 的拟合值

不同目标 VOC 的衰减常数参数值,列于表 4。

表 4 目标 VOC 的模型拟合参数值(23 ℃,50%RH)

Tab. 4 Regression parameters of various VOC at 23 ℃ and 50%RH

衰减常数	甲苯	乙苯	对二甲苯	邻二甲苯	苯甲醛	TVOC
k_1/h^{-1}	0.61	0.16	0.19	0.18	0.12	0.22
k_2/h^{-1}	0.03	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01

目标 VOC 的分子量越大,其衰减常数越低,说明在 VOC 初始释放过程中,小分子 VOC 更容易释放,衰减速度较快;随着时间的延长,大分子化合物在 TVOC 中所占比例将逐渐增加。因此,在评价 VOC 对环境的影响时,应考虑 VOC 组分随时间的变化关系,长期释放评价时应重点关注大分子 VOC。

3 结论

1) 竹地板 VOC 的释放过程受环境因素影响,温度越高、湿度越大,VOC 的释放速率越高。低湿度时,双指数衰减模型可有效拟合竹地板中 VOC 的释放过程;高湿度(65%)时,VOC 释放规律复杂,偏离双指数衰减模型,将作后续研究。

2) 双指数衰减模型拟合结果表明,升高温度对 VOC 短期气相释放过程影响明显,使其初始释放速率提高;而提高湿度将抑制短期气相释放过程,促进长期气相释放过程,最终提高其释放速率。因此,在实际检测中,可提高温度、降低湿度,促进 VOC 的

短期气相释放过程;也可降低温度、提高湿度,促进 VOC 的长期气相释放过程。

3) 由于竹地板 VOC 释放受环境因素影响,我国南北方气候差异显著,建议:制定相关产品 VOC 释放限量标准值时,综合考虑不同气候条件的差异,如南方高温高湿地区,可采用更高的限量要求。

参考文献:

- [1] Ke-wei YOU, Yun-shan GE, Bin HU, et al. Measurement of in-vehicle volatile organic compounds under static conditions[J]. Journal of Environmental Science, 2007, 19(10): 1208-1213.
- [2] 朱剑禾, 王逸虹. 室内空气中的 TVOC(总挥发性有机物)分析方法的研究[J]. 环境研究和监测, 2004, 17(2): 12-13.
- [3] 朱海欧, 卢志刚, 李翔, 等. 人造板标准甲醛检测技术和方法解析[J]. 木材工业, 2009, 23(5): 37-40.
- [4] H Jarnstrom, K Saarela, P Kalliokoski, et al. Comparison of VOC and ammonia emissions from individual PVC materials, adhesives and from complete structures [J]. Environment International, 2008, 34(3): 420-427.
- [5] Chi-Chi Lin, Kuo-Pin YU, Ping ZHAO, et al. Evaluation of impact factors on VOC emission and concentrations from wooden flooring based on chamber tests [J]. Building and Environment, 2009, 44(3): 525-533.
- [6] A Colombo, M De Bortoli, E Pecchio, et al. Chamber testing of organic emission from building and furnishing materials [J]. Science of The Total Environment, 1990, 91: 237-249.
- [7] 朱海欧, 陈进, 卢志刚, 等. 地毯有机物的 ETC-ATD-GC/MS 联用测试法[J]. 印染, 2012, 38(11): 38-41.
- [8] 朱海欧, 张桂珍, 卢志刚, 等. 热脱附气相色谱质谱法测定挥发性有机化合物的研究[J]. 木材工业, 2011, 25(5): 16-19.

(责任编辑 向琴、孟凡丹)

广告索引

WoodMac China 2013 圆满闭幕

第 12 届中国国际林业、木业机械与供应展览会(WoodMac China 2013),已在上海胜利闭幕,历时 4 天的展会吸引专业观众及买家 14 314 位,其中包括来自 73 个国家和地区的 1 898 位海外买家。

本届展会共有来自 15 个国家和地区的 350 家企业参展,加拿大展团、德国展团以及意大利展团等国家展团亮相展会。

参展面积最大的是德国迪芬巴赫集团以及其中方合作伙伴上海人造板机厂;全球领先企业还包括:意大利的意玛公司和帕尔公司;芬兰的陆特机械;奥地利的百德福钢带有限公司和安德里茨股份公司;德

国的辛北尔康普机械和成套设备制造公司,温康纳机械制造有限公司和格林策巴赫 BSH 责任有限公司。

展会期间还举办了多个研讨会,包括:中国林业机械协会年度技术论坛;中国木材市场近年来的趋势及发展;绿色环保在室内装饰中的应用及发展趋势;地板与橱柜专业委员会年会。

WoodMac China 2013 由华汉国际会议展览(上海)有限公司、德国汉诺威展览有限公司以及中国林业机械协会联合主办,下届展会将于 2015 年 3 月再次举办。

王超