

人造板及木质地板甲醛和总挥发性有机物释放规律

陆靖洲

(上海建科检验有限公司, 上海 201108)

摘要: 为相关标准提供制/修订依据, 采用气候箱法, 探索人造板及木质地板甲醛和总挥发性有机化合物 (TVOC) 的释放规律。结果表明: 甲醛和 TVOC 的释放速率 72 h 后趋于稳定, 相关标准制/修订时, 可以 72 h 的测试结果作为产品环保性能的判断依据。在此基础上, 测定了所选 42 个试样的甲醛和 TVOC 的释放速率, 折算为欧洲标准房间法预测浓度, 并与国际认证方法指标进行了对比。

关键词: 人造板; 木质地板; 甲醛; 总挥发性有机化合物; 释放速率; 标准房间

中图分类号: TS67; TS653 文献标识码: B 文章编号: 1001-8654 (2016) 06-0027-04

Emission Release Courses of Formaldehyde and Total Volatile Organic Compounds from Wood-based Panels and Wooden Flooring

LU Jing-zhou

(Shanghai Jianke Technical Assessment of Construction Co., Ltd, Shanghai 201108, China)

Abstract: To provide reference for revising related standards, emission release courses of formaldehyde and total volatile organic compounds (TVOC) from wood-based panels and wooden flooring were tested using an environmental chamber. The results showed that the emission release rates of formaldehyde and TVOC tended to stabilize with conditioning for 72 h. Therefore, it is suggested to use conditioning for 72 h as a requirement for pretreatment to evaluate environmental performance of the samples in the related standards. In addition, emission release rates of formaldehyde and TVOC from the 42 samples were calculated and transferred into predicted formaldehyde and TVOC concentrations for the European Standard Reference Room Method. Finally, the predicted formaldehyde and TVOC concentrations of the samples were compared with requirements of relevant certifications in Europe and USA.

Key words: wood-based panel; wooden flooring; formaldehyde; total volatile organic compound (TVOC); emission rate; standard reference room

装饰装修材料释放的甲醛和挥发性有机化合物 (VOC) 等化学物质, 是室内空气污染物的主要来源, 通过合适的检测方法, 确定其释放水平, 做到事前控制, 是保障室内空气质量的有效方法^[1]。

现有环保标准中尚存一些不足。如强制标准 GB 18580-2001《室内装饰装修材料 人造板及其制品中甲醛释放限量》, 已使用十几年, 虽然其中的气候箱法是板材甲醛释放量各种检测方法中最科学合理的, 但测试周期过长, 在实际检测中难以普及^[2]; 另外, GB 18580-2001 未对各类 VOC 释放量做出限定。

GB/T 29899-2013《人造板及其制品中挥发性有机化合物释放量试验方法 小型释放舱法》中, 虽

收稿日期: 2015-11-18; 修改日期: 2016-10-17

基金项目: 国家科技支撑计划资助项目“建筑材料、家具典型污染物散发标识及控制关键技术研究”(2012BAJ02B01-3)。

作者简介: 陆靖洲 (1975—), 男, 上海建科检验有限公司高级工程师。

然规定了人造板及其制品的VOC和甲醛等羰基化合物释放速率的试验方法,但却没有明确采样时间。

HJ 571-2010《环境标志产品技术要求 人造板及其制品》中,对产品甲醛和TVOC释放采用不同的指标形式(释放量和释放速率)进行限定,两项指标气候箱测试的采样时间等关键参数也不统一。

国际上普遍采用标准房间参数(Standard Reference Room)对材料的实际使用效果进行预测。该指标可以直观地反映材料使用效果,易被广大消费者和室内装饰装修从业人员理解和接受。参照国外先进的监管体系,建立我国各参数协调的检测方法十分必要。

鉴于此,笔者分析了部分人造板及木质地板的甲醛和TVOC释放规律,以期确定合理的气候箱空气采样时间,并通过引入国外标准间参数及与国际认证指标对比,为我国相关标准的制/修订提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1) 试材:在市场上随机购买6类产品,包括:实木地板、实木复合地板、饰面人造板、胶合板、刨花板及细木工板;每类产品7个样品,共42个。

在样品的中间部位制取试件1块,尺寸:长×宽×厚=300 mm×(100~200) mm×(5~10) mm,用聚乙烯袋密封,置于23℃条件下保存。

2) 试剂:苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、邻二甲苯、苯乙烯(质量分数≥99.5%);乙酸丁酯、正十二烷、正十四烷(质量分数≥99.0%);甲醇、乙腈(质量分数≥99.9%)。均外购。

1.2 试验仪器

7890A-5397C型气相色谱-质谱仪(GC-MS); UltiMate 3000型高效液相色谱仪(HPLC);小型气候箱(60 L);QC-2型双通道恒流大气采样器;Tenax-A型吸附管;DNPH吸附管。

1.3 试验条件

1) 运行条件:试验前先确定小型气候箱内甲醛及单个VOC背景空白 $<2\mu\text{g}/\text{m}^3$,TVOC $<20\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

运行参数:舱内温度 $(23.0\pm1.0)^\circ\text{C}$,相对湿度 $(50.0\pm5.0)\%$,空气交换率1次/h,试样载荷比为 $1.0\text{m}^2/\text{m}^3$,试样表面空气流速0.1~0.3 m/s。

2) 气体采集:据前期研究,甲醛和TVOC释放量检测时,采样流速应≤供给流速的80%,否则易穿透吸附介质。

流速确定的情况下,采样体积取决于采样时间,且要求吸附介质不能过载。据此确定:

甲醛采样时流速 $\leq 200\text{mL}/\text{min}$,采样量4 L;

TVOC采样时流速 $\leq 400\text{mL}/\text{min}$,采样量10 L。

1.4 试验方法

1) 参照ISO 16000-3:2011^[3-4],记录试样在24、48、72、96和168 h时甲醛和TVOC释放速率数据。

2) 在确定的测试周期下,测试42个试样在气候箱空气采样时间条件下,甲醛和TVOC释放速率。

3) 将甲醛和TVOC的释放速率折算为欧洲标准房间内的预测浓度,公式如下:

$$C_s = (EF \times S) / (N \times V) \quad (1)$$

式中: C_s —房间内化学物质预测浓度, mg/m^3 ; EF —材料的释放速率, $\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; N —房间空气交换率,次/h; S —房间内使用的材料面积, m^2 ; V —房间体积, m^3 。

欧洲标准房间参数:长×宽×高=3 m×4 m×2.5 m,空气交换率为0.5次/h。

2 结果与分析

2.1 甲醛和TVOC的释放规律

图1为6类产品的试样甲醛释放速率随时间的变化趋势。

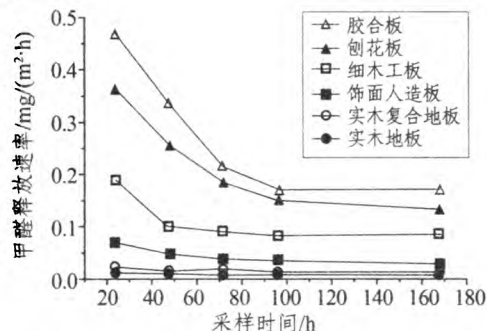


图1 6类产品试样甲醛释放速率随时间的变化

Fig.1 Formaldehyde emission rates of six kinds of panels and floors samples vs time

由图1表现出的规律:6类试样的甲醛释放速率均随时间延长呈下降趋势;释放速率较大的是刨花板和胶合板试样,随时间延长下降趋势更明显;6类试样的甲醛释放速率均在72 h后趋于稳定。

图 2 为 6 类产品试样的 TVOC 释放速率随时间的变化趋势。

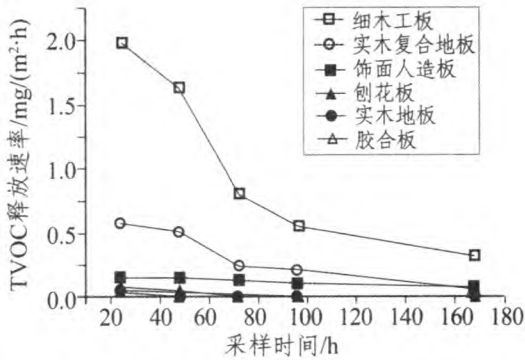


图 2 6 类产品试样 TVOC 释放速率随时间的变化
Fig.2 TVOC emission rates of six kinds of panels and floors samples vs time

由图 2 可见，TVOC 释放速率随时间的变化规律与甲醛类似，6 类试样 TVOC 释放速率均随时间延长呈下降趋势，且在 72 h 内降幅最大。

2.2 甲醛和 TVOC 释放速率的测试周期

相关国际标准和规范中，对于气候箱内空气采样时间的要求差别较大。如美国加州规范，以 14 d 释放结果为判定依据^[5]；美国 GREENGUARD 认证则为 7 d^[6]；德国建筑产品健康评价委员会(AgBB)、蓝色天使(Blue Angel)和芬兰 M1 认证均为 28 d^[7]。

这些认证的共同点是：如果试样在 3 d 之后的释放结果符合对 28 d 释放结果的要求，即可终止测试，并认为样品符合要求。

我国 GB 18580-2001 规定，甲醛释放速率的测试周期至少为 10 d，在每 24 h 测定一次的基础上，两次测定结果差异≤5%时，即认为已达稳定状态，可以终止测试，否则测试要持续 28 d。

数据表明，6 类样品 72 h 的测试结果反映了其甲醛和 TVOC 的真实释放速率水平，可以采用 72 h (3 d) 的检测数据作为首选判定依据。即对于 72 h 测试结果符合要求的样品，可终止测试，以提高检测效率；若样品 72 h 测试结果不符合要求，可延长测试时间。

2.3 甲醛和 TVOC 的释放速率

6 类产品共 42 个试样的 72 h 甲醛和 TVOC 释放速率的检测结果，列于表 1。

由表 1 可见，有 27 个试样符合 GB 18580-2001 中甲醛释放速率≤0.12 mg/(m²·h) 的要求，达标率

表 1 42 个试样的 72 h 甲醛和 TVOC 释放速率
Tab.1 Emission rates of formaldehyde and TVOC from 42 samples with conditioning for 72 hours

试样类别	检测指标	释放速率/(mg/(m²·h))						
		1	2	3	4	5	6	7
实木地板	甲醛	0.008	0.003	0.005	0.012	0.018	0.010	0.008
	TVOC	0.018	0.023	0.066	0.029	0.007	0.009	0.018
实木复合地板	甲醛	0.007	0.007	0.006	0.025	0.018	0.022	0.019
	TVOC	0.246	0.043	0.559	0.465	0.187	0.346	0.119
饰面人造板	甲醛	0.035	0.040	0.032	0.040	0.055	0.069	0.078
	TVOC	0.079	0.221	0.135	0.020	0.089	0.359	0.266
胶合板	甲醛	0.221	0.215	0.184	0.140	0.239	0.265	0.148
	TVOC	0.021	0.008	0.014	0.359	0.067	0.155	0.019
刨花板	甲醛	0.213	0.225	0.180	0.265	0.220	0.165	0.189
	TVOC	0.009	0.080	0.139	0.144	0.016	0.010	0.028
细木工板	甲醛	0.084	0.104	0.146	0.086	0.112	0.089	0.063
	TVOC	1.112	0.474	0.263	0.987	2.111	0.170	0.810

为 64.3%。其中实木地板、实木复合地板及饰面人造板试样的甲醛释放速率相对较低，胶合板和刨花板试样，甲醛释放速率普遍较高。

42 个试样的 72 h TVOC 释放速率明显大于甲醛释放速率，有 38 个试样符合 HJ 571-2010 中≤0.50 mg/(m²·h)的要求，达标率为 90.1%。其中实木复合地板和细木工板试样的 TVOC 释放速率较高。

2.4 与国际认证要求的对比

在欧盟范围内，不同的认证体系均采用欧洲标准间参数法。

1) 甲醛 将 42 个试样 72 h 的甲醛释放速率，折算为欧洲标准房间法预测浓度，结果列于表 2。

表 2 试样的甲醛预测浓度(欧洲标准间法)
Tab.2 Predicted formaldehyde concentrations of samples by European Standard Reference Room

试样类别	甲醛预测浓度/(mg/m³)						
	1	2	3	4	5	6	7
实木地板	0.006	0.002	0.004	0.010	0.014	0.008	0.006
实木复合地板	0.006	0.006	0.005	0.020	0.014	0.018	0.015
饰面人造板	0.028	0.032	0.026	0.032	0.044	0.055	0.062
胶合板	0.177	0.172	0.147	0.112	0.191	0.212	0.118
刨花板	0.170	0.180	0.144	0.212	0.176	0.132	0.151
细木工板	0.067	0.083	0.117	0.069	0.090	0.071	0.050

将 42 个试样的甲醛预测浓度参照国内外标准要求，计算其达标率，结果列于表 3。

表 3 42 个试样甲醛预测浓度的达标率
Tab.3 Qualified rates of predicted formaldehyde concentrations of the 42 samples

认证标准	指标限值/(mg/m ³)	采样时间/d	达标率/%
Europe E ₁	0.12	28	71.4
Europe LCI	0.10	28	64.3
French A+ class	0.01	28	21.4
Finland M1	0.04	28	42.9
California CA 01350*	0.009	14	21.4
GB 50325-2010	0.08	-	59.5

注*: CA 01350 房间参数: 长×宽×高=3.66 m×3.05 m×2.74 m, 空气交换率为 0.68 次/h。

由表 3 可见, 对于欧洲 E₁ 级和欧洲 Lowest Concentration of Interest (LCI) 列表的要求, 大部分试样的甲醛预测浓度尚可满足, 但这只是欧洲市场的准入门槛。相对于欧洲普遍适用的自愿性认证, 如芬兰的 M1 和法国标签 A+calss 及美国加州对装饰装修材料中甲醛预测浓度的要求, 达标率不足一半。

GB 50325-2010《民用建筑工程室内环境污染控制规范》, 是我国建筑工程验收的主要依据, 但由于没有采用标准房间参数, 其对室内空气监管的主要手段为事后控制, 治理程序复杂, 周期长, 成本高。若按欧洲标准房间法的预测浓度, 仅有不到 60% 的试样甲醛释放速率符合 GB 50325-2010 要求。

2) TVOC 将 42 个试样 72 h 的 TVOC 释放速率, 折算为欧洲标准房间预测浓度, 结果列于表 4。

表 4 试样的 TVOC 预测浓度(欧洲标准间法)
Tab.4 Predicted TVOC concentrations of samples by European Standard Reference Room

试样类别	TVOC 预测浓度/(mg/m ³)						
	1	2	3	4	5	6	7
实木地板	0.014	0.018	0.053	0.023	0.006	0.007	0.014
实木复合地板	0.197	0.034	0.447	0.372	0.150	0.277	0.095
饰面人造板	0.063	0.177	0.108	0.016	0.071	0.287	0.213
胶合板	0.017	0.006	0.011	0.287	0.054	0.124	0.015
刨花板	0.007	0.064	0.111	0.115	0.013	0.008	0.022
细木工板	0.890	0.379	0.210	0.790	1.689	0.136	0.648

参照国内外标准要求, 42 个试样 TVOC 预测浓度的达标率计算结果列于表 5。

由表 5 结果可见, 大部分试样 72h 的 TVOC 预测浓度符合德国强制认证标准 AgBB 要求, 但芬兰 M1 和德国 Blue Angel 认证标准的达标率相对较低。

表 5 42 个试样 TVOC 预测浓度的达标率
Tab.5 Qualified rates of predicted TVOC concentrations of the 42 samples

认证标准	指标限值/(mg/m ³)	采样时间/d	达标率/%
AgBB	10	3	100
	1	28	97.6
Blue Angel	0.25	3	76.2
	0.1	28	52.4
French A+ class	1	28	97.6
Finland M1	0.2	28	66.7
GB 50325-2010	0.5	-	90

以 Blue Angel 认证为例, 如果试样 3 d 的测试结果不达标, 则判定不合格, 达标率为 76.2%。

3 结语

1) 采用气候箱法检测, 6 类产品 42 个试样的甲醛和 TVOC 释放速率的变化规律, 均在 72 h 后趋于稳定; TVOC 释放速率明显大于甲醛释放速率。

2) 我国相关标准制/修订时, 可采用 72 h 的气候箱内浓度测试数据作为判定的主要依据, 并制定相应的甲醛和 TVOC 释放量限值及各参数相协调的检测方法, 以提升标准的检测效率和可执行性。

3) 标准房间参数的缺乏, 制约着我国人造板及其制品实际使用效果的预估, 影响事前控制的有效性。应尽快制定适合我国国情的标准房间参数, 为建筑装饰装修的事前控制提供依据。

参考文献:

- [1] Spengler J D, Samet J M, McCarthy J F. Indoor Air Quality Handbook[M]. New York: McGraw -Hill Companies Press, 2001.
- [2] 安源.《甲醛释放量气体分析法检测箱》行业标准的编制[J]. 木材工业, 2011, 25(2): 32-34.
- [3] ISO 16000-3: 2011, Indoor air - Part 3: Determination of formaldehyde and other carbonyl compounds in indoor air and test chamber air - Active sampling method[S].
- [4] ISO 16000-3: 2011, Indoor air - Part 6: Determination of volatile organic compounds in indoor and test chamber air by active sampling on Tenax TA sorbent, thermal desorption and gas chromatography using MS or MS-FID[S].
- [5] California Specification 01350: 2010, Standard Method for the Testing and Evaluation of Volatile Organic Chemical Emissions from Indoor Sources using Environmental Chambers[S].
- [6] GGPS.001: 2010, Greenguard Indoor Air Quality (IAQ) Standard for Building Materials, Finishes and Furnishings[S].
- [7] M1 Emission Classification of Building Materials: Protocol for Chemical and Sensory Testing of Building Materials[S].

(责任编辑 姜 征、劳万里)