

董雪梅, 关红艳, 袁庆丹, 等. 多元材料组合 TVOC 的释放规律[J]. 环境化学, 2023, 42(4): 1389-1392.

DONG Xuemei, GUAN Hongyan, YUAN Qingdan, et al. Determination of TVOC emission behavior after combination of various decorative materials[J]. Environmental Chemistry, 2023, 42 (4): 1389-1392.

多元材料组合 TVOC 的释放规律*

董雪梅^{1**} 关红艳¹ 袁庆丹¹ 赵同新² 周 建¹ 郭中宝¹ 田菲菲³

(1. 中国国检测试控股集团股份有限公司, 北京, 100024; 2. 中国建材检验认证集团苏州有限公司, 苏州, 215008;
3. 岛津企业管理(中国)有限公司, 北京, 100020)

摘 要 针对我国建筑室内装修过程中材料符合国家标准要求但完工后室内空气质量不达标现状, 本文选择动态环境舱测试法探究了皮革、涂料、木饰面板 3 种代表性高风险材料多元组合后的总挥发性有机化合物 (TVOC) 释放规律. 研究表明, 所选 3 种材料单一 TVOC 释放量由大到小依次为涂料、木饰面板和皮革; 当 3 种材料两两组合后, TVOC 释放量会增加, 但不一定是两种材料释放 TVOC 的加和, 涂料-皮革组合、皮革-木饰面板组合后 TVOC 存在释放抑制现象, 涂料-皮革组合后从 24 h 到 264 h (11 d) 抑制率由 45% 逐渐降低到 10%, 皮革-木饰面板组合后抑制率基本保持在 20% 左右, 而涂料-木饰面板组合后 TVOC 释放无抑制现象; 3 种材料组合后 TVOC 抑制释放现象持续衰弱, 到第 11 天时抑制作用逐渐趋近于零.

关键词 多元组合, TVOC 释放规律, TVOC 释放抑制现象.

Determination of TVOC emission behavior after combination of various decorative materials

DONG Xuemei^{1**} GUAN Hongyan¹ YUAN Qingdan¹ ZHAO Tongxin² ZHOU Jian¹
GUO Zhongbao¹ TIAN Feifei³

(1. China Testing & Certification International Group Co., Ltd., Beijing, 100024, China; 2. China Building Materials Inspection and Certification Group Suzhou Co., Ltd., Suzhou, 215008, China; 3. Shimadzu Global COE for Application & Technical Development, Beijing, 100020, China)

Abstract In this paper, the total volatile organic compounds (TVOC) emission behavior after multi-dimensional combinations of three representative high-risk materials of leather, paint and wood veneer was studied by dynamic environment test chamber method, aiming at the current situation that the indoor air quality does not meet the standard. The results showed that the TVOC emission of the three selected single materials is paint, wood veneer and leather in descending order; the concentration of TVOC increased after the combination of the two materials, but not always equal to the summation of TVOC emission of two single materials; TVOC emission was inhibited after the paint-leather combination and the leather-wood veneer combination, the inhibition rate gradually decreased from 45% to 10% after the paint-leather combination, the inhibition rate basically remained at about 20% after the leather-wood veneer combination. However, there is no inhibition of TVOC emission after the paint-wood veneer combination; After the combination of the three materials, the inhibition of TVOC emission continued to weaken, and the inhibition effect gradually approached zero after 11th day.

* 国家重点研发计划项目 (2016YFC0700600) 资助.

Supported by National Key R&D Plan Project (2016YFC0700600).

** 通信联系人 Corresponding author, 电话: 010-51167686, E-mail: dongxuemei@ctc.ac.cn

Keywords multi-dimensional combination, TVOC emission behavior, inhibition of TVOC emission.

TVOC 释放量是衡量室内空气污染程度的重要指标之一,包括苯系物、有机氯化物、氟里昂系列、有机酮、胺、醇、醚、酯、酸和石油烃化合物等,其在室内的浓度大小直接影响着人们的身体健康,不同浓度的 TVOC 会对人体造成不同程度的伤害.现行国标 GB 50325-2020《民用建筑工程室内环境污染控制标准》和 GB/T 18883-2022《室内空气质量标准》均对室内 TVOC 释放量进行了限量要求^[1-2].

近年来,许多研究者对具有单一特性材料的 TVOC 释放进行了研究.袁庆丹、李曼、贾祺、谢义师等从材料 TVOC 释放量的检测与分析方法、释放规律以及产品主要污染物释放情况等不同角度分别对聚氯乙烯卷材地板、木器涂料、美缝剂、内墙涂料产品的 TVOC 释放进行探究^[3-6].此外,许多学者探索了室内 TVOC 释放的影响因素与治理措施,如黄丽等^[7]探索了温度对木器漆甲醛与可挥发性有机化合物(VOCs)散发的影响,李锐等^[8]对人造板与木质家具中甲醛、TVOC 释放量以及污染的降低、防范对策等进行研究与分析.但是,在实际使用时,建筑物中很少会只有一种建筑材料,一般会存在多种具有不同材料特性的材料,例如涂料、地板、壁纸、胶粘剂和家具等.它们在建筑物中以不同的方式组合,而目前对于不同特性的建筑材料组合后污染物释放规律的研究较少.

本文采用环境测试舱法模拟多种材料在实际使用中 TVOC 的释放过程,从装修使用频率较高的建筑装饰装修材料中选取涂料、皮革、木饰面板进行 TVOC 释放情况研究,揭示室内装修过程中不同材料组合污染物释放规律,对预测和控制室内空气质量具有重要意义.

1 实验部分(Experimental section)

1.1 材料与试剂

VOC 混合标准溶液(苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、苯乙烯、乙酸正丁酯、正十一烷, 1000 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, 环境保护部标准样品研究所)的配制:准确移取适量 VOC 混合标准溶液,用甲醇(上海安谱实验科技股份有限公司)逐级稀释成质量浓度为 10、50、100、200、400、800 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的系列标准溶液,混合均匀,待测.

1.2 仪器设备

气相色谱-质谱联用仪:GCMS-QP2020(配有电子轰击电离源 EI),日本岛津公司;色谱柱:DB-5MS 毛细管柱(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm);热解吸仪:美国 CDS Analytical 公司;吸附管:Tenax TA 60-80mesh, 填料 200 mg, 美国 Camsco 公司;环境测试舱:60 L, 东莞昇微机电设备有限公司;

恒流大气采样器(HL-2):北京市科学技术研究院城市安全与环境科学研究所.

1.3 仪器分析条件

气相色谱条件 进样方式:分流进样,分流比 30:1;色谱柱升温程序:初始温度 50 $^{\circ}\text{C}$,保持 5 min;再以 5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 速率升至 250 $^{\circ}\text{C}$,保持 5 min;进样口温度 300 $^{\circ}\text{C}$;载气:氦气.

质谱条件 EI 源,电离能量为 70 eV;离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$;接口温度 300 $^{\circ}\text{C}$;采集方式:SCAN 全扫描方式,质量扫描范围(40—350)m/z.

热解吸仪测试条件 解析温度 280 $^{\circ}\text{C}$;解析时间 10 min;冷阱高温 320 $^{\circ}\text{C}$;冷阱低温-15 $^{\circ}\text{C}$;传输线温度 300 $^{\circ}\text{C}$;解吸气体流速 60 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$;冷阱吸附剂 Tenax-TA.

环境测试舱测试条件 环境测试舱容积 60 L;温度(23 \pm 1) $^{\circ}\text{C}$;相对湿度(50 \pm 5)%;空气交换率(1.0 \pm 0.01)次 $\cdot\text{h}^{-1}$;空气流速(0.2 \pm 0.1) $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

1.4 样品前处理

涂料:称取 15 g 涂料产品并均匀地涂刷在 20 cm \times 30 cm 的无色平板玻璃表面,然后置于温度 23 $^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度 50% 的恒温恒湿环境中养护 24 h 入舱;木饰面板:从一块新鲜木饰面板中间位置截取 4 块 20 cm \times 30 cm 的待测试样,用铝箔胶带将边缘与底部密封后,在 23 $^{\circ}\text{C}$ 条件下使用自封袋密闭放置 7 d,使污染物在材料内部气固界面处达到平衡后入舱;皮革:从一块新鲜皮革中间位置截取 4 块 20 cm \times 30 cm 的待测试样,用铝箔胶带将底部密封后,在 23 $^{\circ}\text{C}$ 条件下使用自封袋密闭养护 24 h 入舱.

1.5 实验方法

将准备好的涂料、皮革、木饰面板组合后放入环境测试舱中进行测试,模拟实际使用过程中 TVOC 的释放过程,组合方式如表 1 所示.

表 1 三种代表性装饰装修材料的多元组合方式表

Table 1 Table of multiple combinations of three representative decoration materials

编号	组合类型	组合方式	编号	组合类型	组合方式
1	单一材料	皮革	4	二元组合	涂料-皮革
2	单一材料	涂料	5	二元组合	皮革-木饰面板
3	单一材料	木饰面板	6	二元组合	涂料-木饰面板
			7	三元组合	皮革-涂料-木饰面板

实验选取 3 种材料,采用表 1 所示的 7 种不同组合方式,在相同的实验条件下同时对这 7 种组合方式进行 TVOC 释放量测试.这 7 种组合方式可概括为 3 种单一材料、3 种二元组合以及 1 种三元组合.

(1)3 种单一材料:将单一材料(皮革、涂料、木饰面板)分别放入环境舱中进行污染物释放模拟,间隔 24h 测量并记录环境舱中 TVOC 浓度,直到 TVOC 释放趋于稳定;

(2)3 种二元组合:将 3 种单一材料两两组合后(涂料-皮革、皮革-木饰面板、涂料-木饰面板)放入环境舱中,两种材料独立放于环境舱底部,间隔 24h 测量并记录环境舱中 TVOC 浓度,直到 TVOC 释放趋于稳定;

(3)1 种三元组合:将 3 种单一材料同时放入环境舱中(皮革-涂料-木饰面板),涂料放于环境舱底部,皮革与木饰面板立于环境舱左右两侧,间隔 24h 测量并记录环境舱中 TVOC 浓度,直到 TVOC 释放趋于稳定.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 三种单一材料 TVOC 释放规律

3 种单一材料的 TVOC 释放结果显示,在释放过程中 TVOC 释放量由大到小依次为涂料、木饰面板、皮革,且从放入环境舱后 24 h 开始,TVOC 的释放都呈现下降的趋势.释放初期舱内 TVOC 浓度较高,释放速率快,下降趋势明显,释放后期释放速率放缓,释放趋于平稳.之前有研究表明,释放量测试过程中环境测试舱内 TVOC 浓度初期会快速上升,并在 24 h 之内达到峰值^[5],但由于本研究重点关注不同材料在稳定释放过程中的相互之间的协同或拮抗作用,因此未对 24 h 之前的 TVOC 浓度进行采集与分析.

2.2 二元组合后 TVOC 释放规律

二元组合后的实验结果如图 1,3 种材料二元组合后的 TVOC 抑制率如公式(1)所示:

$$\text{TVOC抑制率} = \frac{T_1 + T_2 - T_{1,2}}{T_1 + T_2} \times 100\% \quad (1)$$

式中, T_1 、 T_2 为两种单一材料 TVOC 释放量($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$); $T_{1,2}$ 为二元组合后的 TVOC 释放量($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$).

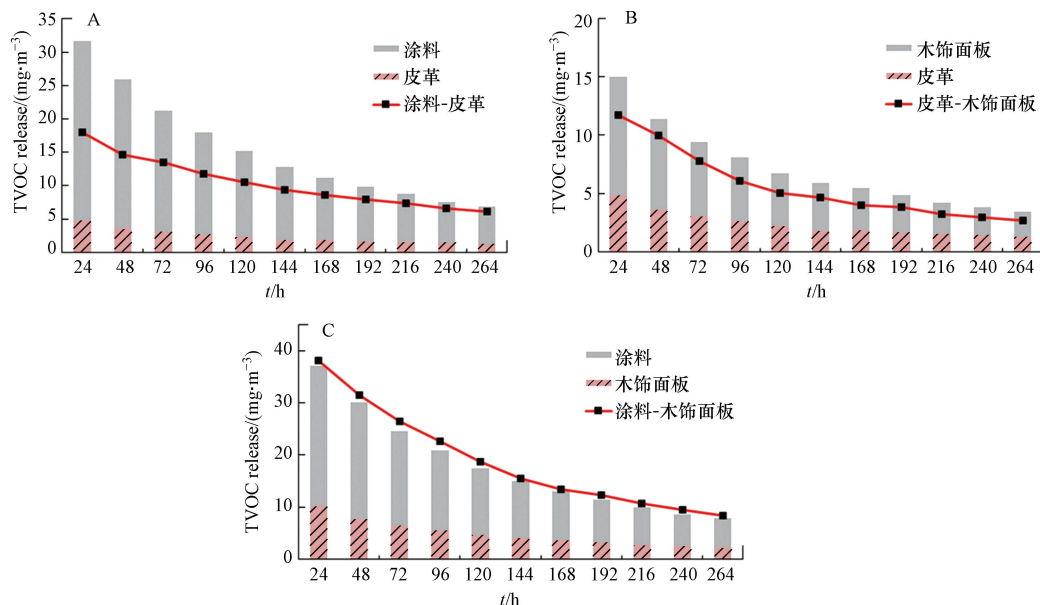


图 1 (A)涂料-皮革、(B)皮革-木饰面板、(C)涂料-木饰面板三种组合实测结果与两种单一材料 TVOC 释放量求和结果对比图

Fig.1 Comparison of the measured results of (A) paint-leather, (B) leather-wood veneer, (C) paint-wood veneer and the summation of TVOC emissions of two single materials

3 种材料二元组合后的 TVOC 抑制率计算结果表明,涂料-皮革组合、皮革-木饰面板组合后 TVOC 存在抑制释放现象.其中,涂料-皮革组合后从 24 h 到 264 h 抑制率由 45% 逐渐降低到 10%,皮革-木饰面板组合后抑制率基本保持在 20% 左右.而涂料-木饰面板组合后 TVOC 与两个单一材料释放 TVOC 的加和近似,说明涂料-木饰面板组合后 TVOC 释放无抑制现象.

为验证其抑制作用产生的机理,对 3 组二元组合实验的主要污染物进行分析.结果表明,涂料-皮革组合后主要是涂料中丙二醇、醇酯十二、醇酯十六的释放被抑制,皮革-木饰面板组合后主要是木饰面中二甲苯、乙酸丁酯、2-羟基丁酸甲酯的释放被抑制,而涂料-木饰面板组合中各个污染物的释放在组合后与单一材料的释放无明显差别.产生此现象可能是由于 3 种材料的表面粗糙度不同,表面粗糙度最大的皮革会大量吸附涂料与木饰面中的污染物,因而涂料-皮革组合和皮革-木饰面板组合后 TVOC 存在明显的抑制释放现象,而涂料和木饰面板的表面相对光滑,吸附作用较小,无明显抑制现象.此外,涂料-皮革组合和皮革-木饰面板组合后,皮革对涂料的 TVOC 释放抑制作用明

显强于木饰面,可能是因为水性内墙涂料的表面粗糙程度大于所选用的木饰面板,且该涂料本身 TVOC 初始释放浓度较高.当 TVOC 初始释放浓度较高时,皮革的吸附作用会较快达到饱和,因此抑制作用呈现持续衰弱的下降趋势,而木饰面板的 TVOC 初始浓度较低,皮革的吸附作用持续时间更长,所以抑制作用会基本保持不变.

2.3 三元组合后 TVOC 释放规律

3 种材料 TVOC 释放量实测结果与求和结果对比如图 2(A),用公式(2)计算三元组合后的 TVOC 抑制率如图 2(B)所示.由图 2 可以看出,在三元组合的状态下,随着时间的延长 TVOC 释放出现持续衰弱的抑制作用,在释放早期抑制作用较强而后逐渐衰弱,到第 11 天时抑制作用逐渐趋近于零.对比 3 种单一材料和三元组合后的主要污染物,涂料中的丙二醇、醇酯十二、醇酯十六被抑制程度最强,其次是木饰面中的二甲苯和 2-羟基异丁酸甲酯.与二元组合后的实验结果相似,皮革较大的表面粗糙度能够抑制涂料与木饰面板的污染物释放,而涂料与木饰面板相比初始浓度较大,因此受抑制程度更强.随着皮革的吸附作用逐渐减小直至达到饱和,抑制作用也逐渐减小.此外,结合二元组合和三元组合的结果,在本文所述的实验条件下,在经过 11 天的释放后可以使用单一材料求和的结果近似预测组合后的 TVOC 的释放情况.

$$\text{TVOC抑制率} = \frac{T_1 + T_2 + T_3 - T_{1-2-3}}{T_1 + T_2 + T_3} \times 100\% \quad (2)$$

式中, T_1 、 T_2 、 T_3 为 3 种单一材料 TVOC 释放量($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$); T_{1-2-3} 为三元组合后的 TVOC 释放量($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$).

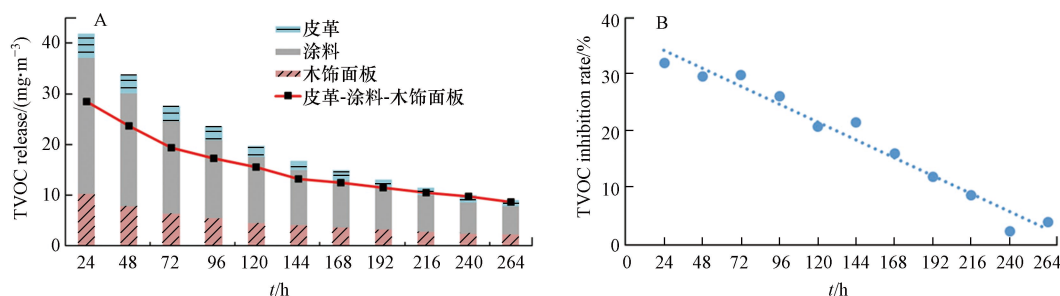


图 2 (A)三元组合实测结果与三种单一材料 TVOC 释放量求和结果对比图(B)三元组合后的 TVOC 抑制率

Fig.2 (A) Comparison of the measured results of paint-leather-wood veneer and the summation results of TVOC emission of three single materials (B) TVOC inhibition rate after ternary combination

3 结论(Conclusion)

本文选取了皮革、涂料、木饰面板作为代表性装饰装修材料,研究了单一材料、二元组合和三元组合状态下 TVOC 释放量规律.研究表明,多种装饰装修材料组合状态下,TVOC 释放量并不一定是单一材料 TVOC 释放量的简单加和,不同材料的 TVOC 释放可能存在相互抑制现象;组合状态下的不同抑制现象可能与材料的表面粗糙程度和 TVOC 释放初始浓度有关,单一材料较大的表面粗糙程度会对其他材料的 TVOC 释放有更强的抑制作用,而单一材料较高的 TVOC 释放初始浓度被抑制的可能性更大;本文所选 3 种材料在组合状态下稳定释放 11 d 后,可用单一材料的 TVOC 释放量加和来预测组合状态下的 TVOC 释放.多元材料组合后的 TVOC 释放量变化规律对预测室内空气质量具有重要意义,相关结论尚需通过更多代表性装饰装修材料的组合实验进行验证和完善.

参考文献 (References)

- [1] 中华人民共和国住房和城乡建设部. GB 50325-2020《民用建筑工程室内环境污染控制标准》[S]. 北京: 中国计划出版社, 2020.
- [2] 国家卫生健康委员会. GB/T 18883-2022《室内空气质量标准》[S]. 北京: 中国标准出版社, 2022.
- [3] 袁庆丹,董雪梅,关红艳,等. 小型环境测试舱法测定聚氯乙烯卷材地板中TVOC的释放量[J]. 环境化学, 2020, 39(10): 2955-2958.
- [4] 贾祺,关红艳,郭中宝,等. 美缝剂TVOC释放量与释放规律的测试与分析[J]. 环境化学, 2021, 40(2): 665-668.
- [5] 李曼,关红艳,郭中宝,等. 水性木器涂料中甲醛与TVOC释放规律[J]. 环境化学, 2021, 40(5): 1628-1630.
- [6] 谢义师,胡晓珍,沈学宁,等. 小型环境舱法对水性内墙涂料TVOC释放的研究[J]. 涂料工业, 2016, 46(1): 38-43.
- [7] 黄丽,梁卫辉,秦孟昊. 温度对木器漆甲醛与可挥发性有机化合物(VOCs)散发的影响[J]. 建筑科学, 2018, 34(8): 71-76.
- [8] 李锐,岳茂增,宋玉峰,等. 浅析人造板与木质家具中甲醛、TVOC释放量以及污染的降低、防范对策[J]. 绿色环保建材, 2019(2): 14-15.