

УДК 543.544.33

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, ВЫДЕЛЯЕМЫХ ОТДЕЛОЧНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ, МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

© С. П. Иванова^{1,2}, Т. А. Трубицына²*Статья поступила 5 февраля 2016 г.*

Определены летучие органические соединения (ЛОС), выделяемые основными отделочными материалами, методом хромато-масс-спектрометрии. Установлено, что такие материалы, как МДФ и ДСтП, имеют высокую удельную эмиссию общих ЛОС (ОЛОС) и могут выделять вещества, относящиеся ко второму классу опасности. Показано, что при повышении температуры удельная эмиссия ОЛОС растет, а относительная влажность на нее практически не влияет.

Ключевые слова: хромато-масс-спектрометрия; эмиссия летучих органических соединений; экология; отделочные материалы; влияние микроклимата.

Как известно, в среднем большинство людей находится в замкнутых помещениях около 80 % своего времени [1]. В связи с этим изучение качества воздуха в помещениях представляет особый интерес.

Основные молекулярные загрязнители воздуха замкнутых помещений — летучие органические соединения (ЛОС), выделяемые строительными, отделочными и мебельными материалами. Установлено, что в воздухе может присутствовать одновременно до 100 ЛОС, а их суммарная концентрация — значительно превышать предельно допустимые значения [2]. На эмиссию общих ЛОС (ОЛОС) из материала влияют условия окружающей среды и эксплуатации: температура, влажность, повреждение и др. [2 – 17].

Цель работы — определение ЛОС, выделяемых отделочными материалами, и исследование зависимости удельной эмиссии ОЛОС от температуры и относительной влажности воздуха в помещении.

Исследуемый образец материала помещали в испытательную эмиссионную ячейку (рис. 1), изготовленную из нержавеющей стали [12].

Степень извлечения (СИ) ячейки (отношение массы ЛОС на выходе из ячейки к массе ЛОС, введенным в ячейку) составляла 80 % (для толуола), что соответствует нормативным требованиям.

Скорости подачи воздуха контролировали с помощью газовых редукторов As1002F (Япония), расход измеряли расходомерами Flow Sensor (Япония). Температуру и влажность фиксировали датчиками NHN-4000-002 и DS18S20 (США). Для отбора проб воздуха использовали двухканальный насос Supelco (США) и стеклянные сорбционные трубки (длина 90 и диаметр 5 мм), заполненные 150 мг полимерного сорбента Tenax TA (Нидерланды). Химический состав

проб определяли на газовом хроматографе (ГХ) Shimadzu GC-2010 Plus, оснащенном квадрупольным масс-спектрометром (МС) Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra и термодесорбером (ТД) Shimadzu TD-20 (Япония) на капиллярной колонке VF-5ms (30 м × 0,25 мм) (Австралия). Вещества идентифицировали по базам данных масс-спектров NIST. Для построения градуировочных зависимостей отклика ГХМС от концентрации толуола использовали стандартный образец 7814-200.

Отбор и анализ проб ЛОС, выделяемых материалами, осуществляли в соответствии с ГОСТ 16017-01-2007 и ГОСТ 16000-6-2007.

Исследовали образцы следующих отделочных материалов: древесно-стружечной плиты (ДСтП), плиты мелкодисперсионной фракции (МДФ), линолеума из поливинилхлорида (ПВХ), панели ПВХ, потолочной плитки из пенополистирола, виниловых обоев.

Блок-схема экспериментальной установки представлена на рис. 2.

Образец исследуемого материала (диаметр около 15 см) помещали в испытательную эмиссионную ячейку 7. Подаваемый в ячейку воздух предварительно очищали, используя в качестве сорбента активированный уголь 3. Контроль подачи воздуха осуществляли с помощью газовых редукторов 2. Расход воздуха в трассе измеряли с помощью расходомеров 6 (рабочее значение составляло 0,3 л/мин). В качестве увлажнителя 4 использовали колбу с барботером, наполненную бидистиллированной водой. Необходимые значения температуры задавали терморегулятором 5. Температуру и влажность контролировали датчиками 8. Все соединения были выполнены из химически инертных политетрафторэтиленовых (ПТФЭ) трубок.

При вырезании из материала образца поврежденную поверхность остальной части материала изолировали, чтобы исключить дополнительную эмиссию

¹ Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, г. Новосибирск, Россия.

² ООО «Академлаб», г. Новосибирск, Россия.



Рис. 1. Испытательная эмиссионная ячейка

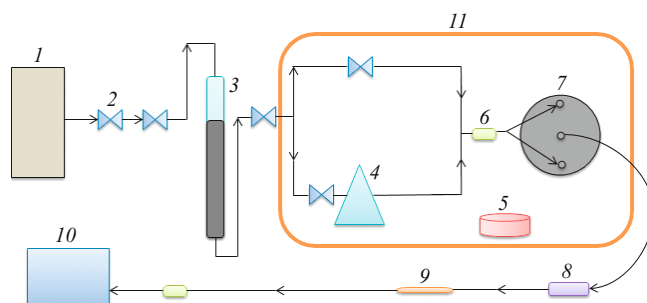


Рис. 2. Блок-схема установки: 1 — компрессор, 2 — газовый редуктор, 3 — блок предварительной очистки воздуха, 4 — увлажнитель, 5 — нагревающий элемент, 6 — расходомер, 7 — эмиссионная ячейка, 8 — датчик температуры и относительной влажности, 9 — сорбционная трубка, 10 — насос для пробоотбора, 11 — теплоизоляционная камера

ЛОС. Подготовленный образец помещали в предварительно обезжиренную спиртом и высушенную эмиссионную ячейку, подключенную к установке. Затем задавали необходимые параметры (температуру, влажность, расход воздуха).

Удельную интенсивность эмиссии ЛОС (массу ЛОС, выделяемых материалом в единицу времени с единицы поверхности) измеряли при нормальных условиях: температуре 23 ± 2 °С и относительной влажности 50 ± 5 %.

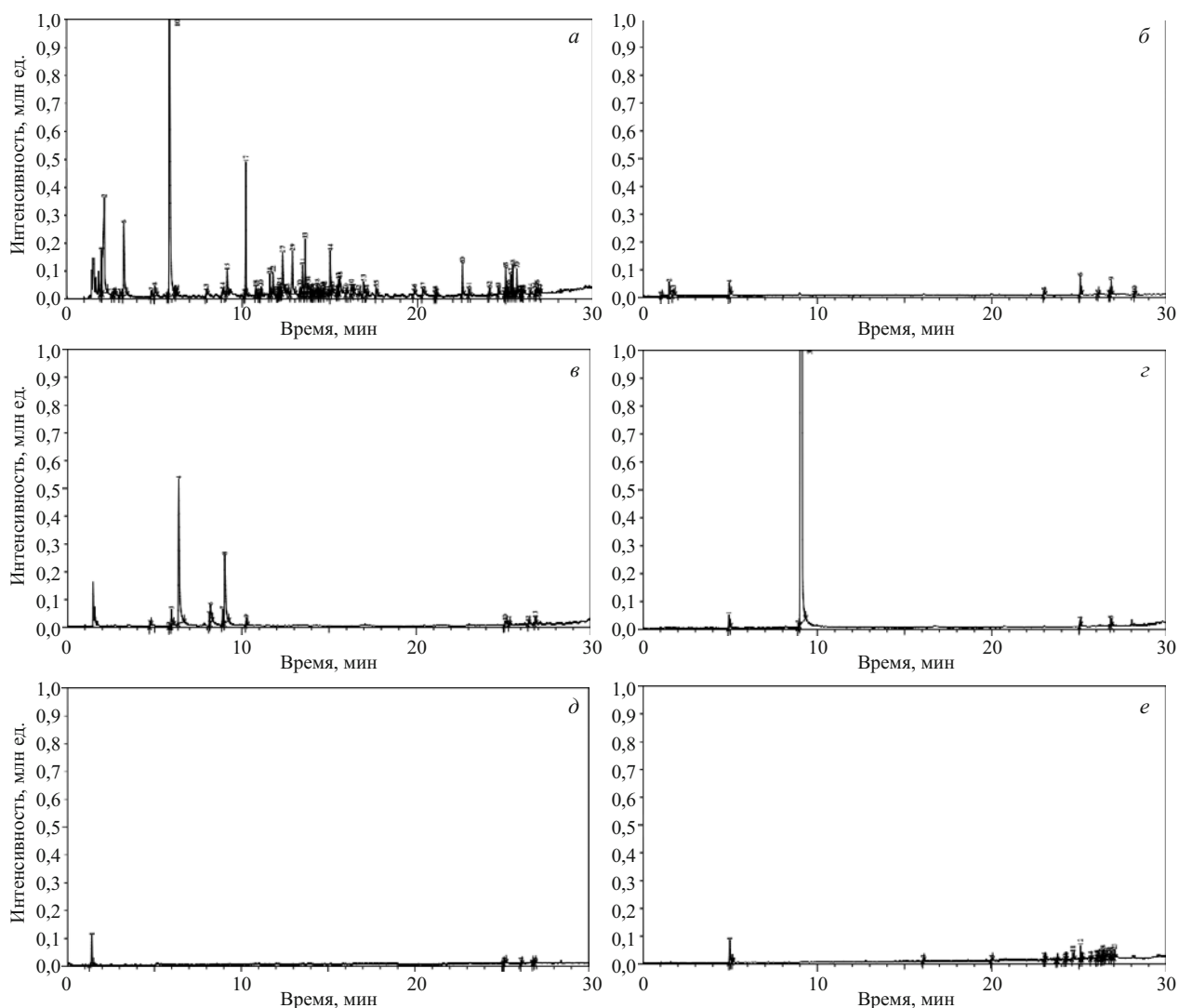


Рис. 3. Хроматограммы: а — ДСтП; б — виниловые обои; в — МДФ; г — панель ПВХ; д — потолочная плитка из пенополистирола; е — динолеум

Для определения температурной зависимости эмиссионную ячейку помещали в теплоизоляционную камеру, чтобы избежать влияния окружающей среды. После установления термодинамического равновесия (~1 ч) последовательно отбирали 8 – 10 проб воздуха на выходе из ячейки (время отбора составляло 10 мин). Затем сорбционные трубки помещали в ТД, где в потоке азота, нагретого до 250 °С, со скоростью 60 мл/мин происходила десорбция ЛОС.

При анализе проб выдерживали следующий режим температуры колонки: начальная температура — 33 °С (3 мин), затем повышение температуры до 100 °С со скоростью 5 °С/мин и окончательное увеличение температуры (через 3 мин) до 250 °С со скоростью 10 °С/мин. Расход газа-носителя через колонку составлял 1,5 мл/мин. (Отметим, что формальдегид данным методом не определяли.)

Качественный состав ЛОС, выделяемых исследуемыми материалами, представлен на рис. 3.

Полученные значения удельной интенсивности эмиссии ОЛОС составили, мкг/(ч · м²): ДСтП — 10 000, МДФ — 2700, панель ПВХ — 1900, линолеум — 50, потолочная плитка — 20, виниловые обои — 7 (относительная погрешность измерения не превышала 30 %). Видно, что ДСтП и МДФ характеризуются наибольшей удельной эмиссией. При этом основные выделяемые соединения: ДСтП — гексаналь, пен-

таналь и альфа-пинен (около 53 % масс.); МДФ — бутилацетат, циклогексанон и фенол (около 77 % масс.).

Зависимости удельной эмиссии ОЛОС из МДФ и ДСтП от температуры (T) и относительной влажности (ОВ) представлены на рис. 4. Видно, что влажность воздуха практически не влияет на удельную интенсивность. Вместе с тем повышение температуры вызывает существенный ее рост.

Таким образом, с помощью качественного анализа ЛОС, выделяемых отделочными материалами, и определения их удельной эмиссии можно оценивать экологическую безопасность материала. Установлено, что ДСтП и МДФ выделяют большое количество ЛОС, среди которых обнаружены такие вещества, как гексаналь, пентаналь, циклогексанон, относящиеся ко второму классу опасности (высокоопасные).

При увеличении температуры удельная интенсивность эмиссии ОЛОС растет по экспоненциальному закону, что хорошо согласуется с классическим представлением о кинетике испарения [13]. Относительная влажность практически не влияет на удельную интенсивность.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Katsoyiannis A., Leva P., et al.** Building materials. VOC emissions, diffusion behavior and implications from their use / *Envir. Pollut.* 2012. Vol. 169. P. 230 – 234.

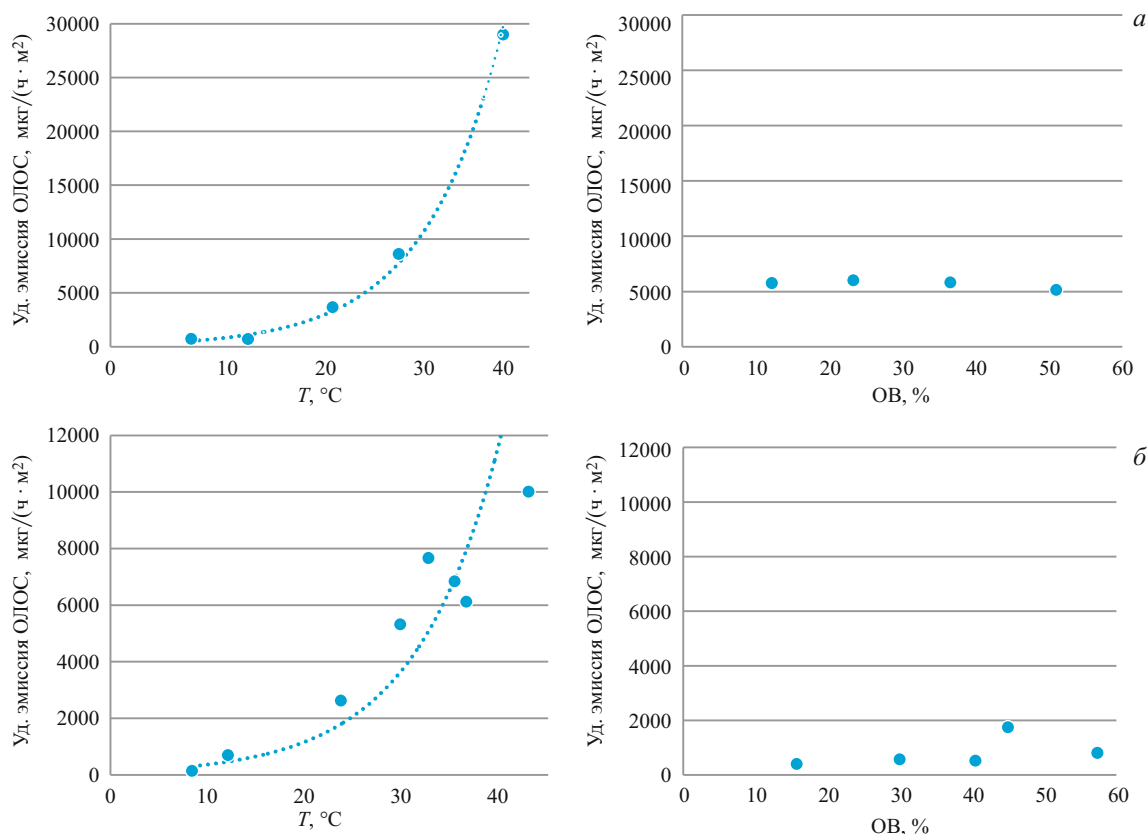


Рис. 4. Зависимость удельной интенсивности эмиссии ОЛОС из материалов ДСтП (а) и МДФ (б) от температуры и относительной влажности

2. Reiser R., Meile A., Hofer C., Knutti R. Indoor air pollution by volatile organic compounds (VOC) emitted from flooring material in a technical university in Switzerland / *Indoor Air*. 2002. Vol. 12. P. 1004 – 1009.
3. Ohura T., Amagai T., Shen X., et al. Comparative study on indoor air quality in Japan and China: Characteristics of residential indoor and outdoor VOCs / *Atmos. Environ.* 2009. Vol. 43. P. 6352 – 6359.
4. Baek S., Kim Y., Perry R. Indoor air quality in home, offices and restaurants in Korea urban areas — indoor/outdoor relationships / *Atmos. Environ.* 1997. Vol. 31. N 2. P. 529 – 544.
5. Weisel C., Alimokhtari S., Sanders P. Indoor air VOC concentrations in suburban and rural New Jersey / *Environ. Sci. Technol.* 2008. Vol. 42. P. 8231 – 8238.
6. Gilbert N., Guay M., Miller D., et al. Levels and determinations of formaldehyde, acetaldehyde, and acrolein in residential indoor air in Prince Edward Island, Canada / *Environ. Res.* 2005. Vol. 99. P. 11 – 17.
7. Jarnstrom H., Saarela K., Kalliokoski P., Pasanen A. Reference values for indoor air pollutant concentrations in new, residential buildings in Finland / *Atmos. Environ.* 2006. Vol. 40. P. 7178 – 7191.
8. Wolkoff P. Trends in Europe to reduce the indoor air pollution of VOCs / *Indoor Air*. 2003. Vol. 13. N 6. P. 5 – 11.
9. Levin H., Hodson A. VOC in indoor air: a review of concentration measured in North America since 1990, 2003.
10. Daisey G., Hodson A., Fisk W., et al. Volatile organic compounds in twelve California office buildings: classes, concentrations and sources / 6th Int. Conf. on Indoor Air Quality and Climate. 1993.
11. Van Winkle M., Scheff P. VOC, polycyclic aromatic hydrocarbons and elements in the air of 10 urban homes / *Indoor Air*. 2001. Vol. 11. P. 49 – 64.
12. ISO 16000-10:2006. Indoor air — Part 10: Determination of the emission of volatile organic compounds from building products and furnishing — Emission test cell method.
13. Penner S. On the kinetics of evaporation / *Phys. Chem.* 1952. Vol. 56. P. 475 – 480.
14. Дедкова Л. А., Лисецкая Л. Г. Эмиссия формальдегида в воздух закрытых помещений / ВСНЦ СО РАМН. 2011. № 3. С. 76 – 79.
15. Жук П. М. Исследование загрязнения окружающей среды формальдегидом на предприятиях строительных материалов / Вестник МГСУ. 2013. № 4. С. 102 – 112.
16. Иванов Б. К., Бардонов В. А., Глухих В. В. Выбор нормативов показателя выделения формальдегида из древесных композиционных материалов / *Деревообр. промышл.* 2009. № 2. С. 2 – 4.
17. Стрелков В. П., Цветков В. Е., Иванов Б. К. Проблемы обеспечения формальдегидосодержащими смолами и экологической безопасности древесноплитных материалов в России / Вестник МГУЛ. 2011. № 5. С. 141 – 145.
2. Reiser R., Meile A., Hofer C., Knutti R. Indoor air pollution by volatile organic compounds (VOC) emitted from flooring material in a technical university in Switzerland / *Indoor Air*. 2002. Vol. 12. P. 1004 – 1009.
3. Ohura T., Amagai T., Shen X., et al. Comparative study on indoor air quality in Japan and China: Characteristics of residential indoor and outdoor VOCs / *Atmos. Environ.* 2009. Vol. 43. P. 6352 – 6359.
4. Baek S., Kim Y., Perry R. Indoor air quality in home, offices and restaurants in Korea urban areas — indoor/outdoor relationships / *Atmos. Environ.* 1997. Vol. 31. N 2. P. 529 – 544.
5. Weisel C., Alimokhtari S., Sanders P. Indoor air VOC concentrations in suburban and rural New Jersey / *Environ. Sci. Technol.* 2008. Vol. 42. P. 8231 – 8238.
6. Gilbert N., Guay M., Miller D., et al. Levels and determinations of formaldehyde, acetaldehyde, and acrolein in residential indoor air in Prince Edward Island, Canada / *Environ. Res.* 2005. Vol. 99. P. 11 – 17.
7. Jarnstrom H., Saarela K., Kalliokoski P., Pasanen A. Reference values for indoor air pollutant concentrations in new, residential buildings in Finland / *Atmos. Environ.* 2006. Vol. 40. P. 7178 – 7191.
8. Wolkoff P. Trends in Europe to reduce the indoor air pollution of VOCs / *Indoor Air*. 2003. Vol. 13. N 6. P. 5 – 11.
9. Levin H., Hodson A. VOC in indoor air: a review of concentration measured in North America since 1990, 2003.
10. Daisey G., Hodson A., Fisk W., et al. Volatile organic compounds in twelve California office buildings: classes, concentrations and sources / 6th Int. Conf. on Indoor Air Quality and Climate. 1993.
11. Van Winkle M., Scheff P. VOC, polycyclic aromatic hydrocarbons and elements in the air of 10 urban homes / *Indoor Air*. 2001. Vol. 11. P. 49 – 64.
12. ISO 16000-10:2006. Indoor air — Part 10: Determination of the emission of volatile organic compounds from building products and furnishing — Emission test cell method.
13. Penner S. On the kinetics of evaporation / *Phys. Chem.* 1952. Vol. 56. P. 475 – 480.
14. Dedkova L. A., Lisetskaya L. G. Émissiya formal'degida v vozdukh zakrytykh pomeschenii [Emission of formaldehyde in indoor air] / VSNTs SO RAMN. 2011. N 3. P. 76 – 79 [in Russian].
15. Zhuk P. M. Issledovanie zagryazneniya okruzhayushchei sredy formal'degidom na predpriyatiyakh stroitel'nykh materialov [Study of pollution of the environment by formaldehyde in the enterprises of building materials] / Vestn. MGSU. 2013. N 4. P. 102 – 112 [in Russian].
16. Ivanov B. K., Bardonov V. A., Glukhikh V. V. Vybór normativov pokazatelya vydeleniya formal'degida iz drevesnykh kompozitsionnykh materialov [Choosing standards index formaldehyde emission from wood composites] / *Derevoobr. promyshl.* 2009. N 2. P. 2 – 4 [in Russian].
17. Strelkov V. P., Tsvetkov V. E., Ivanov B. K. Problemy obespecheniya formal'degidosoderzhashchimi smolami i ékologicheskoi bezopasnosti drevesnoplitnykh materialov v Rossii [Problems of ensuring formaldehyde-contain resins and and environmental safety wood-based panels materials in Russia] / Vestnik MGUL. 2011. N 5. P. 141 – 145 [in Russian].

REFERENCES

1. Katsoyiannis A., Leva P., et al. Building materials. VOC emissions, diffusion behavior and implications from their use / *Envir. Pollut.* 2012. Vol. 169. P. 230 – 234.