

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.01.021

家用冰箱储藏室内挥发性有机物检测及分析

饶钦龙¹, 凤仪¹, 张竞成², 钱刚², 赵浩¹, 周子珏¹

(1. 合肥工业大学材料科学与工程, 合肥 230009; 2. 合肥工业大学分析测试中心, 合肥 230009)

摘要: 为研究家用冰箱储藏室中挥发性有机化合物 (VOCs) 的释放量及主要来源, 采用气相色谱-质谱法对工作状态下冰箱储藏室的 VOCs 含量进行检测; 利用傅里叶变换红外光谱仪对冷藏室的物料进行成分分析, 同时用密封舱法探究冷藏室不同物料对 VOCs 含量贡献。结果表明, 冰箱冷藏室物料中发泡聚苯乙烯风道泡沫释放的总挥发性有机化合物 (TVOC)、正戊烷及异戊烷最多, 是造成异味的关键性物料, 而正戊烷、异戊烷是冰箱异味的主要成分。聚氯乙烯门封条对异味的贡献也较大, 通用聚苯乙烯抽屉体贡献的 VOCs 种类最多; 在工作状态下, 随着密闭时间的增加, 冰箱储藏室的 VOCs 的种类及含量增加, 但苯、甲苯、二甲苯、TVOC 及戊烷类的含量均未超过国家标准。储藏室异戊烷含量较高, 是冰箱的异味的主要来源。

关键词: 冰箱储藏室; 气相色谱-质谱; 挥发性有机化合物; 傅里叶变换红外光谱; 正戊烷; 异戊烷

中图分类号: TB324 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)01-0107-07

Detection and Analysis of Volatile Organic Compounds in Domestic Refrigerator Storage Room

Rao Qinlong¹, Feng Yi¹, Zhang Jingcheng², Qian Gang², Zhao Hao¹, Zhou Zijue¹

(1. Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;

2. Analysis and Testing Center, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: In order to study volatile organic compounds (VOCs) release in domestic refrigerator storage rooms and their main sources, VOCs content in refrigerator storage room was detected by gas chromatography-mass spectrometry. The composition of materials in the refrigerator was analyzed by Fourier infrared spectroscopy, and the contribution of different materials to VOCs content in the refrigerator storage rooms was investigated by the sealed chamber method. The results show that the most total volatile organic compounds (TVOC), n-pentane and isopentane released by EPS duct foam are the key materials that cause the peculiar smell, and n-pentane and isopentane are the main components of the peculiar smell of refrigerator. PVC door seals also contribute to the peculiar smell, and GPPS drawer body contributes the most kinds of VOCs. Under the working condition, with the increase of closed time, the types and contents of VOCs in refrigerator storage room are increasing, but the contents of benzene, toluene, xylene and TVOC do not exceed the national standard. Storage rooms are high in isopentane, which is a major source of refrigerator odors.

Keywords: refrigerator storage room; gas chromatography-mass spectrometry; volatile organic compounds; Fourier infrared spectroscopy; n-pentane; isopentane

经济的高速发展促进了人们生活水平的提高, 电冰箱进入了各家各户, 现在我国冰箱占有量已超过了 2 亿台, 并且每年以 8 000 万台左右的数量增长。而冰箱储藏室的材质由通用聚苯乙烯 (GPPS)、抗冲聚苯乙烯 (HIPS)、聚氯乙烯 (PVC)、聚丙烯

(PP)、可发性聚苯乙烯 (EPS) 等多种塑料组成, 材质在加工时也会添加增塑剂、分散剂、稳定剂、抗菌剂等塑料助剂, 从而产生挥发性有机化合物 (VOCs)、甲醛等有害物质^[1]。

VOCs 是一类重要的空气污染物, 通常指利用

基金项目: 安徽省自然科学基金 (1808085ME122)

通信作者: 凤仪, 教授, 主要从事复合材料的制备与研究 E-mail: fyhfut@163.com

钱刚, 实验师, 主要从事复合材料的制备及研究 E-mail: qiangang.qg@163.com

收稿日期: 2020-10-11

引用格式: 饶钦龙, 凤仪, 张竞成, 等. 家用冰箱储藏室内挥发性有机物检测及分析 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(1): 107-113.

Rao Qinlong, Feng Yi, Zhang Jingcheng, et al. Detection and analysis of volatile organic compounds in domestic refrigerator storage room[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(1): 107-113.

Tenax GC 或 Tenax TA 采样,在非极性色谱柱进行分析,保留时间在正己烷到正十六烷之间的挥发性有机化合物。VOCs 有着强烈的刺激气味并具有毒性和致癌性,对人体感官系统、呼吸系统、神经系统会造成巨大不可逆的损伤,尤其是苯、甲苯及其苯系物^[2-6]。研究发现,VOCs 与肺表面活性物质接触可能造成气液界面性质发生改变,伤害肺部的健康^[7-9]。正戊烷和异戊烷是具有一种芳香气味的低毒性物质,有麻醉刺激的感觉,长期接触会导致轻度皮炎,戊烷类最高浓度不得高于 $500 \text{ mg}/\text{m}^3$ ^[10]。因正戊烷、异戊烷沸点较低,常温下呈气态,可提高泡沫的尺寸稳定性,因此常用作泡沫发泡剂。

当新冰箱拆封开箱时就会伴随一股强烈的刺激性气味,影响人的舒适感。同时,在冰箱使用时产生的有害物质会扩散到食物表面和内部,对饮食健康造成危害。为了更好地了解和使用冰箱,现对某品牌新冰箱冷藏室(容积 248 L)材质和通电工作下的 VOCs 进行检测,分析 VOCs 在不同环境下释放特征,为冰箱的使用提供合理的健康依据。并且根据冰箱的材质组成来探究 VOCs 的主要输出来源,通过调控工艺或材料的替换减少总挥发性有机化合物(TVOC)的输出来改善产品的品质,对冰箱的生产起到参考作用。

1 实验部分

1.1 试验材料

某品牌冰箱整机一台,根据冷藏室与密封箱容积等比例换算成原物料箱胆、门封条、灰绿色抽屉、风道泡沫、白色抽屉、蓝色胶带、白色胶带;

甲醇:色谱级,液体标准物质, $2000 \mu\text{g}/\text{mL}$, Aladdin 公司;

4-溴氟苯(BFB):色谱级,液体标准物质, $50 \mu\text{g}/\text{mL}$, Aladdin 公司;

氦气:色谱纯,纯度 $\geq 99.999\%$,南京上元工业气体厂。

1.2 仪器及设备

挥发性有机物采集器:JCH-2110 型,采样流量范围 $20 \sim 500 \text{ mL}/\text{min}$,具有校准流量计,准确度优于 $\pm 5\%$,青岛聚创环保设备有限公司;

吸附采样管:C1-AXXX-5003 型,不锈钢材质,长度约 10 cm ,填充物为 Tenax TA,粒径为 $0.18 \sim 0.25 \text{ mm}$,填充量约为 200 mg ,英国 Markes 公司;

色谱柱:DB-225MS 型,长度 $\times$ 内径 $\times$ 膜厚为 $60.0 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$,安捷伦科技有限

公司;

全自动二次热解析仪:ADTS-3440A 型,北京华仪三谱仪器有限公司;

气相色谱-质谱(GC-MS)联用仪:GC-2010Plus/MS-QP2010 型,岛津公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet 6700 型,美国 Thermo Fisher 公司;

内设加热装置、温控仪和空气循环系统的不锈钢密封舱:定制。

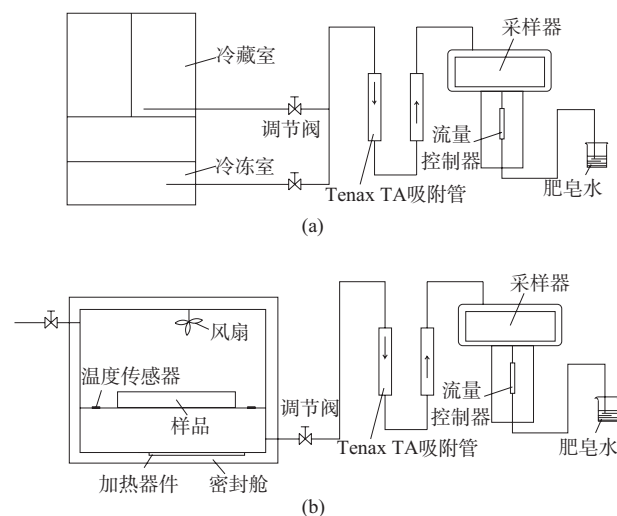
1.3 试验及分析方法

(1) 冰箱工作状态下 VOCs 采集。

冰箱通电工作状态下采集装置如图 1a 所示,在冰箱冷藏室门侧边置一小孔,可使细软管通过,管口一端置于冰箱中部位置,另一端连接吸附管。在通电情况下,室温为 $(32 \pm 2)^\circ\text{C}$,冷冻室温度设为 -16°C ,冷藏室温度设为 8°C 。每次采集完气体,用鼓风机对冰箱储藏室进行气体交换。

(2) 密封舱环境下 VOCs 的采集。

调节密封舱装置的相应参数,使物料在 70°C 下保持 2 h ,然后冷却至 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ 再采集气体,采集装置如图 1b 所示。物料每次气体采集前,先对密封舱里的气体采集分析。



a—冰箱 VOCs 采样装置;b—密封舱 VOCs 采样装置

图1 VOCs 采集装置

(3) FTIR 分析。

用 KBr 作为固体试样背景,扫描次数为 32 次,分辨率为 0.09 cm^{-1} ,波数范围为 $4000 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$ 。

(4) VOCs 和正戊烷、异戊烷测定参数及分析。

VOCs 热解析脱附条件:氦气作载气气体;流量 $60 \text{ mL}/\text{min}$;一次解析 280°C , 8 min ;二次解析

280℃,3 min;吸附管脱附温度 280℃;聚焦冷阱温度 -20℃;传输线温度 110℃。通用型冷阱填料为石墨化碳黑。正戊烷、异戊烷热解析脱附条件:流量 40 mL/min;一次解析 200℃,2 min;二次解析 200℃,1 min;其余条件同 VOCs。

GC-MS 条件:进样口温度 120℃;分流比 5.0;柱流量(恒流模式)0.99 mL/min;升温:初始温度 40℃保持 4 min,以 5℃/min 速率升温至 100℃,保持 5 min,以 15℃/min 速率升至 220℃,并保持 3 min。离子源温度 230℃,接口温度 250℃,采集方式:单离子检测扫描。正戊烷、异戊烷 GC-MS 条件:初始 40℃保持 4 min,以 15℃/min 的速率升温至 200℃,保持 2 min,其它条件同 VOCs。

VOCs 和正戊烷、异戊烷浓度检测参考 HJ 644-2013 和 GB/T 18883-2020。

2 结果与讨论

2.1 冰箱冷藏室各物料的鉴别

冰箱冷藏室物料的 FTIR 谱图见图 2。箱胆在 3024 cm^{-1} 处是苯环上 C—H 伸缩振动峰;2920 cm^{-1} 和 2850 cm^{-1} 处是—CH₂—不对称和对称伸缩振动峰;1600,1492,1452 cm^{-1} 处是苯环骨架振动峰;1027,1065 cm^{-1} 处是苯环上 C—H 面内弯曲振动峰;965,904 cm^{-1} 处是烯烃面外变形振动峰;750 cm^{-1} 和 696 cm^{-1} 处是苯环上 C—H 面外弯曲振动峰,根据相关研究^[11]和与标准图谱库比对,箱胆的主要材质是 PS。研究表明^[12],PS 的红外吸收峰受温度的影响,会出现红移或蓝移的现象。根据箱胆横截面等特性,判断出箱胆为 HIPS;灰绿色抽屉呈现光泽且透明,为 GPPS;风道泡沫为 EPS。

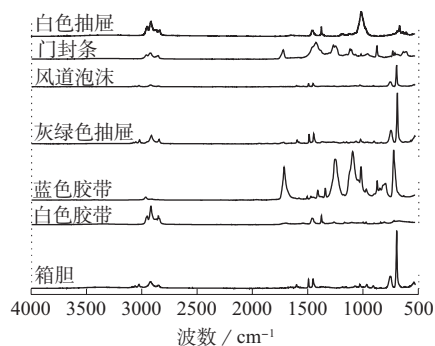


图2 冷藏室各物料的 FTIR 谱图

门封条在 2920 cm^{-1} 和 2853 cm^{-1} 处是—CH₂—反对称和对称伸缩振动模式;1725 cm^{-1} 处对应 C=O 伸缩振动峰;1427 cm^{-1} 处是—CH₂—的弯曲振动吸收峰;1273 cm^{-1} 和 1118 cm^{-1} 处是 C—O—

C 伸缩振动峰;964 cm^{-1} 和 736 cm^{-1} 处为—CH₂—面内摇摆振动峰;635 cm^{-1} 处为 C—Cl 面外摇摆振动峰,结合文献 [13-14],根据标准图谱库和差谱分析技术,门封条含 PVC 和邻苯二甲酸酯两种物质。

白色抽屉在 2955 cm^{-1} 处存在着—CH₃ 反对称伸缩振动峰;2917 cm^{-1} 处存在着烷烃—CH₂—反对称收缩振动峰;2850 cm^{-1} 处存在着烷烃—CH₂—对称伸缩振动峰;1458 cm^{-1} 和 1376 cm^{-1} 处是—CH₂—不对称变角振动峰;1017 cm^{-1} 处是 Si—O 伸缩振动峰;670 cm^{-1} 处是—OH 的弯曲振动峰。由标准图谱库可知,白色抽屉含有 PP 和滑石粉^[15],白色胶带主要成分是 PP。

蓝色胶带在 2926 cm^{-1} 处是脂肪族 C—H 伸缩振动峰;1715 cm^{-1} 处是 C=O 伸缩振动峰;1505 cm^{-1} 处苯环 C=C 伸缩振动峰;1409 cm^{-1} 处是苯环 C—H 面内弯曲振动峰,1341 cm^{-1} 处为—CH₂—面内摇摆振动峰,797 cm^{-1} 处是苯环上的振动峰;1251 cm^{-1} 处为酮羰基芳环 C—C 伸缩振动峰;1100,1022 cm^{-1} 处的双峰是 C—OH 的伸缩振动峰,873,723 cm^{-1} 处是苯环 C—H 面外弯曲振动模式。由相关研究^[16-17]与标准图谱库可知,主要成分为聚对苯二甲酸乙二酯 (PET)。

2.2 冷藏室各物料 VOCs 及戊烷、异戊烷含量分析

(1) 各物料 VOCs 释放量。

在冰箱出厂之前,要经过高温模拟,提高运输的安全性。而 VOCs 的沸点都高于室温,为了更清晰地了解 VOCs 的物料释放来源,利用密封舱测得各物料 VOCs 释放含量,结果见表 1。物料的

表1 各物料 VOCs 释放种类及含量¹⁾ mg/m^3

VOCs 种类	HIPS 箱胆	GPPS 抽屉	PP 抽屉	EPS 风道泡沫	PVC 门封条	PP 胶带	PET 胶带
苯	0.020	0.020	0.016	0.038	0.020	0.014	0.016
甲苯	0.019	0.011	0.008	0.028	0.016	0.014	0.007
乙苯	N.D.	0.007	N.D.	0.017	N.D.	N.D.	N.D.
二甲苯	N.D.	0.014	N.D.	N.D.	0.009	N.D.	N.D.
苯乙烯	0.012	0.009	0.004	0.019	0.005	0.005	N.D.
2-庚酮	0.005	0.007	0.006	0.029	0.004	0.009	N.D.
环戊酮	N.D.	0.004	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
丙酮	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.011	N.D.	N.D.
2-壬酮	N.D.	0.006	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
苯甲醛	N.D.	0.010	N.D.	0.011	N.D.	0.008	N.D.
苯甲醚	N.D.	0.004	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
异丙醇	N.D.	0.015	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
乙酸丁酯	N.D.	N.D.	N.D.	0.005	N.D.	N.D.	N.D.
乙酸乙酯	N.D.	N.D.	N.D.	0.019	0.027	N.D.	N.D.
TVOC	0.056	0.107	0.034	0.166	0.092	0.050	0.023

注:1) N.D. 表示未检测出。

TVOC 释放量大小为:EPS 风道泡沫 >GPPS 抽屉 >PVC 门封条 >HIPS 箱胆 >PP 胶带 >PP 抽屉 >PET 蓝色胶带。对于不同物料, VOCs 的种类不尽相同, 因为 VOCs 的释放受气体扩散系数、温度等因素影响^[18-20]。

在加热过程中,温度升高,导致材料内部扩散系数增加,根据传质理论,扩散系数的增加会促进 VOCs 的释放。其扩散系数按公式(1)计算。

$$D_a = \frac{T^{1.75} \left(\frac{1}{M} + \frac{1}{m} \right)^{\frac{1}{2}}}{P(V_a^{\frac{1}{3}} + V^{\frac{1}{3}})^2} \times 10^{-3} \quad (1)$$

式中: D_a 为 VOCs 单个气体在空气中的扩散系数, m^2/h ; T 为热力学温度, K; m 为 VOCs 单个气体的分子质量, g/mol ; M 为空气分子质量, g/mol ; V 和 V_a 分别表示 VOCs 单个气体和空气的扩散体积, m^3/mol ; P 为气相压力, atm。

由式(1)可知,气体的扩散系数取决于单体的分子质量和分子扩散体积。VOCs 单体在板材内部和空气中的扩散系数、在板材内的初始浓度以及在板材内部的化学反应等因素共同影响 VOCs 单体释放速率。

温度与气相压力的关系如式(2)所示。

$$\lg P = a - b/(c+T) \quad (2)$$

式中: a, b, c 为大于零的参数。

当温度升高时,板材内部化合物气相压力增大,分子运动速率加快,缩短了达到平衡浓度所用的时间。同时,由于塑料的热膨胀系数比较大,受温度升高的影响,导致板材表面吸附能力降低,加大材质内部与材质表面的传输,从而促进板材中的挥发性气体向外扩散,所以在温度较高情况下 VOCs 挥发的种类更多且浓度更高。

由于箱胆、灰绿色抽屉、风道泡沫三种物料主要单体均为苯乙烯,但生产工艺和物料使用量的不同, VOCs 种类存在差异。在高温加工过程中苯乙烯单体、二聚物、三聚物氧化降解,小分子链扩散至聚合物表面,当再次受热时小分子链会挥发且氧化热解产生醛酮类、苯及苯系物类^[21]化合物。通过比较, GPPS 抽屉检测出的 VOCs 种类更多,添加聚乙烯醇保护胶、过氧化苯甲酰引发剂可能会使 VOCs 单体种类增多。而风道泡沫引入戊烷类物质作为发泡剂,成型后相对致密度较低,导致 VOCs 气体更容易挥发出来。另外加工温度、制备方法的不同都会

影响 VOCs 的释放。

PP 材料是由丙烯单体和乙烯单体共聚制备的, B. Robert 等^[22]利用同位素标记法来探究热降解产物碳的起始位置,而氧化产物包括苯、醇酮类物质。另外在生产中,会加入双过氧化叔丁基二异丙苯(DTBPIB)、过氧化二异丙苯(DCP)等过氧化物来调节 PP 的分子量。其中 DTBPIB 和 DCP 都含有苯环结构,在加工时受温度、压力的影响,会分解成苯类产物,同时也会使脂肪族化合物氧化成醛酮类物质^[23]。但 PP 抽屉添加了滑石粉,滑石粉的添加会降低 VOCs 的挥发量,导致 TVOC 释放量不大^[24]。另外 PP 胶带受自身材质的影响,一般会使用环氧树脂类、聚丙烯酸酯类及酚醛环氧型等改性的多组分胶粘剂,很大程度是造成苯类浓度过高的原因。

门封条主要成分为 PVC 和邻苯二甲酸酯,孔萍等^[25]通过对 PVC 塑料分析发现在加热过程中 PVC 会生成醇、酮、酯及苯类化合物。而增塑剂邻苯二甲酸酯也会受温度和光照的影响发生降解,导致苯类物质产生。PET 胶带主要成分是对苯二甲酸与乙二醇的缩聚产物。胶粘剂一般由甲苯或甲醇充当溶剂,二异氰酸酯、聚甲基三乙氧基硅烷、过氧化二苯甲酰等物质分别溶解后以一定比例混合而成。胶粘剂及胶带单体在受热时很大程度会释放酮醛、烷烃、苯类化合物。

(2) 各物料正戊烷、异戊烷释放量。

图 3 示出不同物料的正戊烷、异戊烷释放量。从图 3 可看出,不同物料的正戊烷和异戊烷含量差异非常大,而风道泡沫释放的正戊烷、异戊烷量高达 $74.042 \text{ mg}/\text{m}^3$ 和 $72.032 \text{ mg}/\text{m}^3$,远远大于其它物料。主要原因是风道泡沫添加戊烷类的物质作为发泡剂,成型后的风道泡沫存在大量未封闭的气孔。

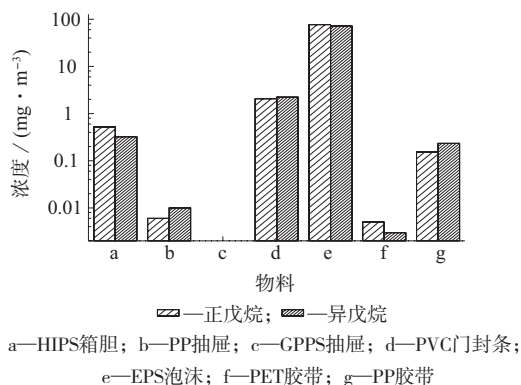


图 3 物料的正戊烷、异戊烷释放量

在加热情况下,正戊烷、异戊烷可通过未封闭的气孔挥发出来,气体较易释放。HIPS 箱胆、PVC 门封条的正戊烷、异戊烷释放量也较多,GPSS 抽屉两种气体均未检测出。由此可见,正戊烷和异戊烷这两种挥发物很大程度是冰箱异味的主要来源。

综上所述,正戊烷和异戊烷是冰箱异味产生的主要来源。而风道泡沫对 TVOC、正戊烷及异戊烷的贡献最大,是造成冰箱异味的主要物料来源,PVC 门封条对 TVOCs、正戊烷及异戊烷的贡献量也较大。在满足性能的条件下,可替换成同等性能的产品或改善其加工工艺,以降低正戊烷、异戊烷及 TVOCs 的含量。

2.3 冰箱工作下 VOCs 和正戊烷、异戊烷含量

(1) 工作下储藏室 VOCs 释放量。

储藏室在密闭一定时间下,测得的 VOCs、正戊烷及异戊烷含量如表 2 及图 4 所示。

VOCs 种类	冷藏室密闭时间 / d			冷冻室密闭时间 / d		
	3	6	12	3	6	12
甲苯	N.D.	0.006	0.012	N.D.	0.008	0.016
乙苯	0.006	0.007	0.007	N.D.	N.D.	N.D.
苯乙烯	N.D.	0.005	0.008	0.004	0.005	0.006
二甲苯	0.009	N.D.	0.011	N.D.	N.D.	0.010
丙酮	N.D.	0.012	0.017	N.D.	0.013	0.022
异丙醇	N.D.	0.005	0.011	N.D.	0.006	0.008
乙酸乙酯	0.006	0.009	0.014	0.007	0.011	0.015
TVOC	0.021	0.044	0.080	0.011	0.043	0.077

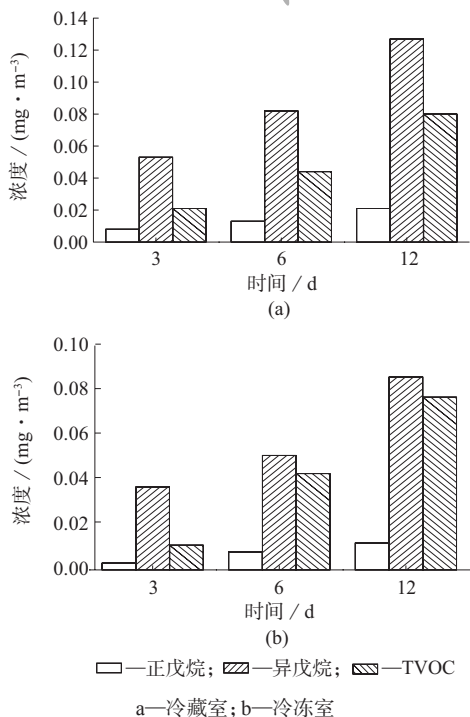


图 4 不同密闭时间储藏室的正戊烷、异戊烷浓度

从表 2 可知,在工作状态下,随着密闭时间的增加,储藏室的 TVOC 呈现上升趋势。由于受温度、VOCs 沸点的影响,在密闭时间为 3 d 下,多数 VOCs 的含量低于检测限,这是因为 VOCs 主要为冷空气循环产生气流带动冰箱物料表面小分子挥发所产生的。在工作时高温空气与冰箱的蒸发器发生热交换,降低空气温度,冷空气经过风道通过风扇来降低冰箱的温度。冷空气在储藏室内循环流动,形成气流从而降低储藏室内的温度。而冷冻室工作下温度很低,相比冷藏室,维持更低的温度需要提高风扇的转动来实现,风扇的快速转动导致气体流速加快,VOCs 也容易挥发。当室外温度较高时,为了使储藏室达到额定的温度通过提高风扇的转动,来实现快速降温。

(2) 工作下储藏室正戊烷、异戊烷含量分析。

在 $(32 \pm 2)^\circ\text{C}$ 环境下,由于冰箱外界环境与储藏室的温差相差太大,维持储藏室恒定的温度也会加快风扇转动。随着密闭时间的延长,VOCs 的含量逐渐积累。当密闭时间达到 12 d 时,检测出苯系物及醇酮酯类物质。而正戊烷、异戊烷主要来源于风道泡沫,冷空气经风道泡沫通过风扇从风道口排出,正戊烷、异戊烷由于沸点低且受气流影响更易挥发发出,同时也会带动风道泡沫里的 VOCs 挥发。所以也说明了冰箱在工作下,风道泡沫对冰箱的异味贡献度比较高,且异味受异戊烷的影响较大。

随着密闭时间的增加,直至密闭 12 d 下,根据国家室内空气质量标准,苯、甲苯及二甲苯的含量均不超过 $0.20 \text{ mg}/\text{m}^3$,TVOC 含量未超过 $0.6 \text{ mg}/\text{m}^3$,戊烷类物质远低于国家标准,冰箱储藏室的相应浓度均未超过国家标准。

3 结论

(1) 同种苯乙烯单体形成的箱胆、灰绿色抽屉、风道泡沫聚合物,VOCs 释放的量及种类存在较大差异,表明同种单体形成不同的聚合物,加工工艺对 VOCs 的释放影响很大。

(2) 通过密封舱法分析,异戊烷、正戊烷是新冰箱拆封开箱时异味的主要成分。而风道泡沫对 TVOC、正戊烷及异戊烷的贡献最大,是异味产生的主要物料,PVC 门封条对 TVOC、正戊烷及异戊烷释放量对异味贡献也较高。在满足其它性能条件下,可用同等材料替换或者改善其加工工艺。

(3) 冰箱在通电工作下,随着密封时间的增加,冰箱储藏室的 TVOC 含量逐渐上升。受温度影响,

冷冻室的TVOC含量较冷藏室的小。在密封至12 d下,冰箱储藏室的苯、甲苯、二甲苯及TVOC均未超出国家标准。

(4) 工作下储藏室中异戊烷的含量高,但释放量未超过国家标准,而异戊烷对异味贡献很大。

参考文献

- [1] Hakkarainen M. Solid phase microextraction for analysis of polymer degradation products and additives[J]. *Chromatography for Sustainable Polymeric Materials*, 2008, 211: 23–50.
- [2] Tan Qinwen, Liu Hefan, Xie Shaodong, et al. Temporal and spatial distribution characteristics and source origins of volatile organic compounds in a megacity of Sichuan Basin, China[J]. *Environmental Research*, 2020, 185. doi:10.1016/j.envres.2020.109478.
- [3] Tagiyeva N, Sheikh A. Domestic exposure to volatile organic compounds in relation to asthma and allergy in children and adults[J]. *Expert Review of Clinical Immunology*, 2014, 10(12): 1611–1639.
- [4] Gong Y, Wei Y, Cheng J, et al. Health risk assessment and personal exposure to volatile organic compounds (VOCs) in metro carriages—A case study in Shanghai, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 574: 1432–1438.
- [5] 莫家乐, 孙丽丽, 梁鹤山, 等. 便携式和台式气相色谱—质谱联用仪测定废气中挥发性有机物比对[J]. *化学分析计量*, 2020, 29(4): 11–16.
- Mo Jiale, Sun Lili, Liang Heshan, et al. Comparison for determination of VOCs in waste gas by using portable and bench-top gas chromatography-mass spectrometer[J]. *Chemical Analysis and Meterage*, 2020, 29(4): 11–16.
- [6] 石卫兵, 李莉, 张春娇, 等. 采样袋容量及取样规格对袋子法测定VOC结果的影响[J]. *化学分析计量*, 2020, 29(5): 116–120.
- Shi Weibing, Li Li, Zhang Chunjiao, et al. Effects of sampling bag specifications and sample size on the detection results of volatile organic compounds content by using sampling bag method[J]. *Chemical Analysis and Meterage*, 2020, 29(5): 116–120.
- [7] Kant K D V D, Sande L J V D, Bsis Q, et al. Clinical use of exhaled volatile organic compounds in pulmonary diseases: a systematic review[J]. *Respiratory Research*, 2012, 13(2). doi:10.1186/1465-9921-13-117.
- [8] Jareno J, Munoz M A, Maldonado J A, et al. Volatile organic compounds (VOC) in exhaled breath in patients with lung cancer[J]. *Lung Cancer*, 2012, 77: 31–32.
- [9] Zhao Qun, Li Yingjie, Chai Xiaolong, et al. Interaction of inhalable volatile organic compounds and pulmonary surfactant: Potential hazards of VOCs exposure to lung[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 369. doi:10.1016/j.jhazmat.2019.01.104.
- [10] 中华人民共和国卫生部. GB/Z 2.1–2019 工作场所有害因素职业接触限值第1部分: 化学有害因素[S]. 北京: 中国标准出版社, 2019.
- National Health Commission of the People's Republic of China. GB/Z 2.1–2019 Occupational exposure limits for harmful factors in the workplace—Part 1: Chemical harmful factors[S]. Beijing: China Standard Press, 2019.
- [11] 罗希韬, 王志奇, 武景丽, 等. 基于热重红外联用分析的PE、PS、PVC热解机理研究[J]. *燃料化学学报*, 2012, 40(9): 1147–1152.
- Luo Xitao, Wang Zhiqi, Wu Jingli, et al. Study on the pyrolysis mechanism of polyethylene, polystyrene, and polyvinyl chloride by TGA-FTIR[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2012, 40(9): 1147–1152.
- [12] 尉念伦, 赵荣含, 陈丽云, 等. 聚苯乙烯变温红外光谱研究[J]. *纺织科学与工程学报*, 2019, 36(1): 129–133.
- Yu Nianlun, Zhao Mohan, Chen Liyun, et al. Study on variable temperature FTIR spectrum of polystyrene[J]. *Journal of Textile Science and Engineering*, 2019, 36(1): 129–133.
- [13] 韩风, 杨雷, 张坤明, 等. 氯化聚乙烯傅里叶变换红外光谱分析方法的改进[J]. *聚氯乙烯*, 2013, 41(8): 36–40.
- Han Feng, Yang Lei, Zhang Kunming, et al. Improvements on methods of analyzing the structure of chlorinated polyethylene by Fourier transform infrared spectrometer[J]. *Polyvinyl Chloride*, 2013, 41(8): 36–40.
- [14] 张磊, 殷刚, 邢家新. 红外光谱法快速鉴别食品用塑料包装袋材料[J]. *包装与食品机械*, 2016, 34(6): 65–67.
- Zhang Lei, Yin Gang, Xing Jiaxin. Identification of plastic food-packaging bags material with infrared spectroscopy[J]. *Packaging and Food Machinery*, 2016, 34(6): 65–67.
- [15] 何欣龙, 马云, 王继芬, 等. 车用保险杠的中红外光谱定性与定量快速检测[J]. *工程塑料应用*, 2019, 47(5): 122–126.
- He Xinlong, Ma Yun, Wang Jifen, et al. Rapid qualitative and quantitative identification of vehicle bumpers based on mid-infrared spectroscopy[J]. *Engineering Plastics Application*, 2019, 47(5): 122–126.
- [16] 江渊, 吴立衡. 红外光谱在聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维结构研究中的应用[J]. *高分子通报*, 2001(2): 62–68.
- Jiang Yuan, Wu Liheng. Applications of infrared spectroscopy in the structural study of poly(ethylene terephthalate) fibers[J]. *Chinese Polymer Bulletin*, 2001(2): 62–68.
- [17] 曾春莲, 胡成龙, 曾尊祥, 等. 变温红外法研究聚对苯二甲酸乙

- 二酯分子链的松弛运动及其构象转变[J]. 分析测试技术与仪器, 2013, 19(1):54–59.
- Zeng Chunlian, Hu Chenglong, Zeng Zunxiang, et al. Dynamic relaxation and conformation of PET molecular chain from amorphous state observed by FTIR[J]. Analysis and Testing Technology and Instruments, 2013, 19(1):54–59.
- [18] Zou Q, Zhang H. Study of the influence factors of formaldehyde emissions from block board and fuzzy evaluation[J]. Environmental Engineering, 2016, 34:597–601.
- [19] Watanabe M, Nakata C, Wu W, et al. Characterization of semi-volatile organic compounds emitted during heating of nitrogen-containing plastics at low temperature[J]. Chemosphere, 2007, 68(11):2 063–2 072.
- [20] Lin C C, Yu K P, Zhao P, et al. Evaluation of impact factors on VOC emissions and concentrations from wooden flooring based on chamber tests[J]. Building and Environment, 2009, 44(3):525–533.
- [21] Vilaplana F, Martinez-Sanz M, Ribes-Greus A, et al. Emission pattern of semi-volatile organic compounds from recycled styrenic polymers using headspace solid-phase microextraction gas chromatography–mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2010(3):359–367.
- [22] Robert B, Steven M T, Roger A A, et al. The origins of volatile oxidation products in the thermal degradation of polypropylene, identified by selective isotopic labeling[J]. Polymer Degradation and Stability, 2007, 92:2 076–2 094.
- [23] 常雪松, 刘光烨, 王海燕, 等. 冰箱用高分子材料 VOC 表征分析及除味研究[J]. 塑料工业, 2018, 46(11):89–94.
- Chang Xuesong, Liu Guangye, Wang Haiyan, et al. Characterization analysis and deodorization study of VOC for high polymer material in refrigerator[J]. China Plastics Industry, 2018, 46(11):89–94.
- [24] 刘小林. 低气味、低 VOC 聚丙烯 / 滑石粉共混物的研究[J]. 工程塑料应用, 2017, 45(5):29–34.
- Liu Xiaolin. Study on polypropylene / talcum powder blend with low odor and low VOC[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(5):29–34.
- [25] 孔萍, 林新花, 王玫瑰. 软聚氯乙烯塑料的气味分析研究[J]. 塑料科技, 2011, 39(7):95–98.
- Kong Ping, Lin Xinhua, Wang Meigui. Study on analysis of odour in soft PVC[J]. Plastics Science and Technology, 2011, 39(7):95–98.
-
- (上接第 106 页)
- [9] Zheng L, Wang Y Z, Yang K K, et al. Effect of PEG on the crystallization of PPDO / PEG blends[J]. European Polymer Journal, 2005, 41(6):1 243–1 250.
- [10] Xia X, Xie C, Cai S. Non-isothermal crystallization behavior of low-density polyethylene / copper nanocomposites[J]. Thermochim Acta, 2005, 427(1):129–135.
- [11] 周文. 低密度聚乙烯接枝丙烯酸酸的制备及其结晶动力学研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2014.
- Zhou Wen. Study on the preparation and crystallization kinetic of low density polyethylene-grafted-acrylic acid[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2014.
- [12] Tarani E, Wurm A, Schick C, et al. Effect of graphene nanoplatelets diameter on non-isothermal crystallization kinetics and melting behavior of high density polyethylene nanocomposites[J]. Thermochim Acta, 2016, 643:94–103.
- [13] Achilias D S, Papageorgiou G Z, Karayannidis G P. Evaluation of the isoconversional approach to estimating the hoffman-lauritzen parameters from the overall rates of non-isothermal crystallization of polymers[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2005, 206(15):1 511–1 519.
- [14] Pukánszky B, Móczó J. Morphology and properties of particulate filled polymers[J]. Macromolecular Symposia, 2004, 214(1):115–134.