

《环境标志产品技术要求 家用杀虫气雾剂》编制说明

一、修订家用杀虫气雾剂环境标志产品技术要求的必要性

随着经济的高速增长，环境问题已现实地摆在我们面前，它不但影响着人类社会的健康生存和可持续发展，而且日益受到全社会的普遍关注。

在我国，随着环境保护一系列法律和法规陆续出台，国家对环境保护的力度正在不断地加强，消费者的环保意识逐渐提高并越来越重视产品对环境的影响。1997 年国家环保局颁布环境标志产品技术要求 HJBZ 20-1997《环境标志产品技术要求 卫生杀虫气雾剂》，将卫生杀虫气雾剂纳入到环境标志产品的认证范围。该标准主要从产品药效、毒性及 CFCs 物质的限用等方面进行了控制，以保证产品对人的安全性及对环境的友好性。通过近十年的实施，该标准在很大程度上引导了杀虫气雾剂行业环保、健康的发展方向，促使越来越多的厂家加入了环保型产品的开发，有力的促进了整个行业的技术进步。

但随着全球工业化的飞速发展，挥发性有机化合物(VOC)的排放已成为全世界关注的焦点。由于挥发性有机物 VOC 在太阳紫外线的辐射下，会分解成高活性分子，并容易与工业气体排放物中的 NO_x 等反应，生成光化学氧化物产生烟雾和酸雨，使大气环境恶化，影响人类、动物和植物的新陈代谢。如 1965 年日本各大城市频繁发生的光化学烟雾和 1966 年美国洛杉矶的光化学均对人类健康造成危害。杀虫气雾剂作为排放 VOC 的日用消费品之一，大部分发达国家已对其中的 VOC 含量有明确的限制。我国虽然目前尚无法律法规对杀虫气雾剂产品中的 VOC 含量进行限制，但作为环境标志认证产品，需体现对环境的友好性，而控制其中的 VOC 含量是非常有效的一个手段。因此，有必要对申请环境标志认证的家用杀虫气雾剂进行 VOC 含量的限制。

由于苯、甲苯、二甲苯和乙苯对人体存在不同程度的危害，其中苯已确认为强烈的有毒致癌物质，会引起白血病和再生障碍性贫血等。甲苯、二甲苯和乙苯也对人体有强烈的毒性。而杀虫气雾剂可能因所用的溶剂和助剂而含有上述苯系物，鉴于苯系物对人体有比较大的危害，有必要在环境标志认证产品中对其含量进行限制。

同时由于药效和毒性指标作为杀虫气雾剂产品的必须控制指标，在《农药管理条例》要求的农药登记过程中有着严格地、明确地控制要求，为了使标准更加简洁，在标准修订时将上述内容作为基本要求的条款列出，不再作详细规定。

综上所述，为了更好地开展环境标志认证，评估产品对环境的友好行为和对技术发展的有效性和导向性，有必要对沿用了近十年的《环境标志产品技术要求卫生杀虫气雾剂》进行修订，使新标准能更好地体现产品生产企业超前的环保意识，以提升环境标准和被认证产品的档次，以适应如今飞速发展的时代需要。同时按我国现行《标准法》的要求，已使用了近十年的标准也应该进行修订。

二、技术要求的确定

1、名称、定义

1.1 名称

由于杀虫气雾剂涉及室外和非家庭使用的杀虫剂，本标准仅限于家庭中使用的生杀虫气雾剂，因此标准的名称由“卫生杀虫气雾剂”改为“家用杀虫气雾剂”。

1.2 VOC 定义

目前国际上对气雾剂产品VOC的定义主要参考美国加利福尼亚州空气资源部（CARB）所规定的定义（见附录一），因此本标准中VOC的定义参考美国CARB的定义确定，并根据我国实际情况和气雾剂的特点进行了修改，考虑到美国定义中豁免的化学品属于光化学物质，因此定义中未涉及豁免化学品。但我们注意到气雾剂是由抛射剂和药液组成的产品，考虑到抛射剂的实际使用量和发展趋势，特将1, 1, 1, 2-四氟甲烷（HFC-134a）和1, 1-二氟乙烷（HFC-152a）排除在本标准定义的VOC范围外。

2、基本要求

本标准家用杀虫气雾剂产品申请中国环境标志认证而制定，其生产企业必须符合国家相关法规要求，其产品必须符合国家相关技术标准。为此，它规定了申请中国环境标志认证产品的基本要求，是评价产品对环境有影响的某些指标的标准。

2.1 对产品应取得农药登记和生产许可的要求

根据中华人民共和国《农药管理条例》规定，卫生杀虫产品属于农药范畴，国家实行登记制度，为此，申请中国环境标志认证的产品必须获得农药登记和生产许可。

2.2 对产品采标情况的要求

产品应采用国家标准或企业标准，而企业标准必须满足国家标准的要求。

2.3 产品质量要求

产品的质量性能是该产品获得环境标志的基本条件，环境标志产品必须是质量合格的产品。因此，要求家用杀虫气雾剂类产品必须符合各自产品的执行标准规定的要求。

2.4 对产品所用气雾罐的要求

用于家用杀虫气雾剂的气雾罐属于压力容器，为保护人身和财产安全，其性能指标必须符合国家强制性标准GB 13042《包装容器 气雾罐》的要求。

2.5 对于企业污染物排放的要求

开展环境标志产品认证的目的是促进企业在生产过程中采用先进技术，减少污染物的排放，保护人身健康，保护环境。为此，生产家用杀虫气雾剂环境标志认证产品的企业，其污染物排放必须达到国家和地方规定的排放标准。

3、技术内容

3.1 对产品中所用抛射剂限制的要求

国家环保局等 8 部、委在 1997 年联合发布了环控 [1997]366 号《关于在气雾剂行业禁止使用氯氟化碳类物质的通告》，禁止非必要用途的气雾剂产品使用 CFCs。作为环境标志认证产品必须符合上述法规要求，因此，在本标准中明确禁止使用 CFCs。

3.2 对产品毒性等级的要求

“农药登记资料要求”规定，已登记的家用杀虫气雾剂产品的毒性分为“低毒”和“微毒”二个等级。其中“低毒”级要求是急性经口 LD_{50} 值 $>500\text{mg/kg}$ 、急性吸入 LC_{50} 值 $>2000\text{mg/m}^3$ ，“微毒”级要求是急性经口 LD_{50} 值 $>5000\text{mg/kg}$ 、急性吸入 LC_{50} 值 $>5000\text{mg/m}^3$ 。

家用杀虫气雾剂作为室内使用的环境标志认证产品，除突出对环境的友好性外，还应注重对使用环境中人的保护。产品达到“微毒”级要求可以大大提高对人的安全性。因此，本技术要求规定认证产品必须符合“农药登记资料要求”规定的“微毒”级毒性要求后方可申请环境标志认证。

3.3 对产品中苯系物含量的要求

本标准中所指的苯系物包括苯、甲苯、二甲苯和乙苯。其中苯已确认为强烈的有毒致癌物质，会引起白血病和再生障碍性贫血等。甲苯和二甲苯也对人体有强烈的毒性。

杀虫气雾剂可能因所用的溶剂和助剂而含有上述苯系物，鉴于苯系物对人体有比较大的危害，有必要在环境标志认证产品中对其含量进行限制。

3.4 苯系物限值的确定

通过对目前市场上主要品牌家用杀虫气雾剂的调研，由北京微量化学研究所分析中心按本标准提出的测试方法(具体方法见附录二，苯系物的分析报告)，对市售的 25 种家用卫生杀虫气雾剂产品进行抽样分析，结果其中 24 个产品的苯系物含量均在 $(0\sim 40)\text{mg/L}$ 之间，但有 1 个产品的苯系物含量却高达 14450mg/L (详细数据见附录二，苯系物的分析报告)，这远远高于正常产品中苯系物的含量，就其原因主要是采用了劣质溶剂，这些溶剂在气味、刺激性等方面均会对人体造成不适及伤害。

为了确保申请环境标志认证的产品保持对人体的安全性，同时避免一些高苯系物含量的产品鱼目混珠，最后经专家评定后确定本标准苯系物的限量为(以苯计) $\leq 50\text{mg/L}$ ，这既兼顾了一些正规企业，又为一些采用劣质原料的企业设置了一道门槛。

3.5 对产品中 VOC 含量的要求

因大部分气雾杀虫剂是由杀虫剂、溶剂（煤油、醇及水）和抛射剂制作而成的，其中抛射剂与溶剂油是室内 VOC 污染的主要组分，控制其挥发性有机化合物 (VOC) 的排放已成全世界关注的焦点。在杀虫气雾剂产品中对 VOC 的控制首先由美国加州提出，目前已扩大到整个美国及欧洲，并逐渐向发展中国家扩展，必将影响全球。控制 VOC 的排放量将会成为人类保护生存环境的重要措施之一。本标准将随着我国环境立法以及经济、技术发展而逐步修订，最终达到与国际先进水平接轨。

3.6 VOC 限值的确定

家用卫生杀虫剂据其防治对象（虫种）的不同，通常分为杀“杀飞虫”、“杀爬虫”、“全害虫型”和“全释放烟雾型”四类，目的不同配方的设计也有所区别，从而对其VOC含量的要求也有所区别，本标准就是依据该分类分别对VOC含量进行限值。

目前国外(主要指欧美等发达国家)家用杀虫气雾剂产品的发展已向环保化、水基化方向成功转型，不同国家均对家用杀虫气雾剂产品中的 VOC 限额进行了明确的限定。如目前美国加州对家用杀虫气雾剂中的 VOC 含量最新限额为：“杀飞虫”是 25%、“杀爬虫”是 15%，同时这一限额也是香港特区环境保护署 (EPD) 对“民用消费品有机化合物 VOC 控制的第三次讨论报告”中的要求，（自 2009 年 1 月 1 日起开始执行的限额，详细报告见附录四）。

而国内生产的杀虫气雾剂产品中，90%以上为油基型或醇基型产品，其内容物中 VOC 含量一般都在 60%以上（测试数据请见附录三 VOC 分析报告）。由于目前国内消费者对水基产品的接受程度还相对较低，结合目前的国内经济水平，要使本标准一次性达到美国或香港的限额要求还有很大困难。

因此，对 VOC 的限值确定除了考虑当前技术水平外，还必须考虑目前的国内经济状况。既要使得少数大企业经过适当技术改进和成本投资可以实现该限额，又要在一定程度上体现本标准在环保方面的先进性。

最后根据我国现实的经济状况和技术水平，对企业目前产品改进所需成本进行测算，在企业可承受的情况下，标准编制组确定了本标准VOC的限值为：“杀飞虫气雾剂” $\leq 50\%$ ；“杀爬虫气雾剂” $\leq 45\%$ ；“全害虫型杀虫气雾剂” $\leq 50\%$ ；“全释放型杀虫气雾剂” $\leq 55\%$ 。

4、检验方法

4.1 产品是否使用氟氯碳化合物（CFCs）的验证

该项目采用现场检查的方式进行验证。

4.2 产品毒性等级的验证

该项目采用文件审核的方式进行验证。

4.3 挥发性有机化合物的含量（VOC）的检测

该项目的测试方法参照“美国加利福尼亚州环境保护代理机构，空气资源理事会的 310 测试方法《在消费品中挥发性有机化合物和涂料气雾剂产品中起反应的有机化合物的测定》（U. S. A. California Environmental Protection Agency. Air Resources Board(CARB) Mathed 310 Determination of volatile organic compounds (VOC) in consumer products and reactive organic compounds in aerosol coating products)。和 ASTM D 2887-01 美国标准测试方法，用气相色谱法测定石油馏分的沸程分布（ASTM D 2887-01 Standard test method for boiling range distribution of petroleum fractions by gas chromatography）。

4.4 苯系物含量的检测

该项目的测试方法采用气相色谱法。

4.5 1,1,1,2-四氟乙烷（HFC-134a），1,1-二氟乙烷（HFC-152a）含量的检测

该项目的测试方法参照：

GB/T18826-2002 工业用 1,1,1,2-四氟乙烷（HFC-134a）；

GB/T 19602-2004 工业用 1,1-二氟乙烷（HFC-152a）。

附录一 美国加利福尼亚州空气资源部 C A R B 对 VOC 所作的定义

Definitions of Volatile Organic Compounds (VOC) for Consumer Products

We would borrow the definition of VOC for consumer products used by California Air Resources Board (CARB) which is extracted as follows:

1. “VOC” means any compound containing at least one atom of carbon, excluding carbon monoxide, carbon dioxide, carbonic acid, metallic carbides or carbonates, and ammonium carbonate, and excluding the following:

(A) A list of exempted compounds adopted by CARB (Annex I);

(B) Low vapour pressure (LVP) VOCs.

2. “VOC content” means the total weight of VOC in a product expressed as a percentage of the product weight (exclusive of the container or packaging), as determined by using CARB Method 310, Determination of Volatile Organic Compounds (VOC) in Consumer Products. Annex II illustrate the calculation of VOC content.

附录二

苯系物的分析报告

一. 色谱条件的选择

1 气相色谱条件: 参照 ISO11890-2 Paint and Varnishes-Determination of Volatile Organic Compound (VOC) Content-Gas Chromatographic Method 中推荐的气相色谱条件, 对以上被测物的检出限、重现性、精确度、准确度进行测试, 以确定此方法可靠程度。试验用仪器 GC-2010; 色谱柱: 非极性柱 DB-1, 30m×0.32mm×0.25μm 膜厚; 色谱分析条件: 进样方式: 分流进样(50:1); 载气流量: N₂ 1.53ml/min; 柱温: 程序升温, 50℃保持 6min, 以 10℃/min 速率升至 280℃保持 4min; 进样口温度: 220℃; 检测器温度: 280℃; 尾吹: N₂ 30ml/min, H₂ 流量: 47ml/min, Air 流量: 400ml/min。

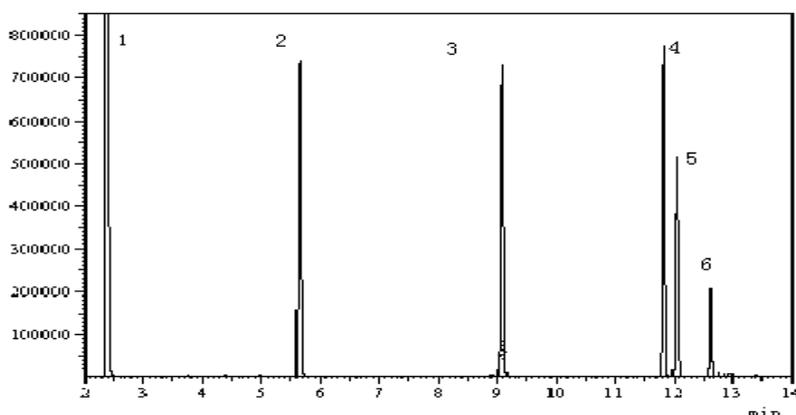


图 1 被测物在 DB-1 柱上的出峰顺序

峰 1—甲醇, 峰 2—苯, 峰 3—甲苯, 峰 4—乙苯, 峰 5—二甲苯(间、对), 峰 6—二甲苯(邻)。

2 定量方式: 外标法定量, 被测物含量计算公式见公式 (1)。

$$C_{\text{被测物}} (\mu\text{g} / \text{g}) = \frac{A_{\text{被测样}} \times C_{\text{标}} \times V}{A_{\text{标}} \times W_{\text{样}}} \dots\dots\dots (1)$$

A_样被测物峰面积; C_标标准液浓度; A_标标准峰面积; W_样试样质量; V试样溶液体积。

二. 被测物在火焰离子化检测器上的线性范围

1. 测定苯的线性范围: 称取 1.0905g 苯, 用甲醇稀释至 50.0ml。此苯溶液浓度为 21810 μg/ml, 并依次稀释至表 1 所示的浓度, 在上述色谱条件下的测定结果见表 1。从计算测定结果的线性回归方程可看出苯在此范围内呈线性。

表 1 苯的线性

No.	1	2	3	4	5
苯浓度 (μg/ml)	0	2.181	21.81	218.1	2181
峰面积	0	595	5592	61277	636582
线性回归方程及 R ² (相关系数)	Y=292.16x-774.52 r ² =1				

2. 测定甲苯的线性范围：称取 1.1065g 甲苯，用甲醇稀释至 50.0ml。此甲苯溶液浓度为 22130 $\mu\text{g/ml}$ ，并依次稀释至表 2 所示的浓度，在上述色谱条件下的测定结果见表 2。从计算测定结果的线性回归方程可看出甲苯在此范围内呈线性。

表 2 甲苯的线性

No.	1	2	3	4	5
甲苯浓度 ($\mu\text{g/ml}$)	0	22.13	221.3	2213	22130
峰面积	0	5705	61181	647086	6570869
线性回归方程及 R^2 (相关系数)	$Y=296.9x \quad r^2 = 1$				

3. 测定二甲苯的线性范围：称取 1.0355g 二甲苯，用甲醇稀释至 50.0ml。此二甲苯溶液浓度为 20710 $\mu\text{g/ml}$ ，并依次稀释至表 3 所示的浓度，在上述色谱条件下的测定结果见表 3。从计算测定结果的线性回归方程可看出二甲苯在此范围内呈线性。

表 3 二甲苯的线性

No.	1	2	3	4	5
二甲苯浓度 ($\mu\text{g/ml}$)	0	2.071	20.71	207.1	2071
峰面积	0	803	5584	59775	625004
线性回归方程及 R^2 (相关系数)	$Y=302.06x-769.33 \quad r^2 = 1$				

4. 测定乙苯的线性范围：称取 1.0639g 乙苯，用甲醇稀释至 50.0ml。此乙苯溶液浓度为 21278 $\mu\text{g/ml}$ ，并依次稀释至表 4 所示的浓度，在上述色谱条件下的测定结果见表 4。从计算测定结果的线性回归方程可看出乙苯在此范围内呈线性。

表 4 乙苯线性

No.	1	2	3	4	5
乙苯浓度 ($\mu\text{g/ml}$)	0	2.1278	21.278	212.78	2128
峰面积	0	480	4830	55362	591277
线性回归方程及 R^2 (相关系数)	$Y=278.3x-1198.5 \quad r^2 = 1$				

表 1-4 的实验数据是以配制的标准溶液得出的。在样品测试时，试液中被测物含量应在表 1-4 所示范围内测定。

三. 检出限实验

调节仪器至最灵敏处，测定二甲苯、甲苯、苯、乙苯的检出限，根据检出限 (DL) 的定义——三倍于基线噪声高度时所对应的浓度为检出限计算公式。

$$DL_{\text{被测物}} = 3N \cdot C/h (\mu\text{g/ml}) \dots\dots\dots (2)$$

计算结果见表 5

表 5 被测物检出限的计算

被测物	浓度	峰高	基线噪声高度	计算出的检出限 (DL)
-----	----	----	--------	--------------

	($\mu\text{g/ml}$)	(cm)	(cm)	($\mu\text{g/ml}$)
乙苯	0.21	4.6	1.1	0.2
二甲苯	0.67	4.0	1.1	0.6
甲苯	0.22	4.3	1.1	0.2
苯	1.0	6.8	1.1	0.5

表 5 的实验数据是以配制的标准溶液得出的，样品测试是取气雾杀虫剂罐内液体直接进样，其检出限量同表 5。

四. 重复性实验

按 1 所述色谱条件，待仪器稳定后，取气雾杀虫剂（胜德利剑）罐体内液体 $0.5\mu\text{L}$ 进样，每个样品进样二次，取二次测定的平均值。测定结果见表 6，计算峰面积的平均值、标准偏差、相对标准偏差。

表 6 样品测定的精密度及重复性

No.	$A_{i\text{-甲苯}}$ (峰面积)	\bar{A}_i	$A_{i\text{-二甲苯}}$ (峰面积)	\bar{A}_i	$A_{i\text{-乙苯}}$ (峰面积)	\bar{A}_i
1	88214	92904	18771	19956	28188	30042
	97594		21141		31896	
2	89578	97264	19331	20907	29109	31520
	104950		22483		33932	
3	85283	88459	18379	19553	27636	29049
	91634		20728		30463	
4	105836	100486	18824	19882	28062	29784
	95137		20940		31505	
5	97894	88154	19123	18684	29615	27730
	78415		18246		25844	
6	101741	107444	21872	23483	33002	35307
	113147		25094		37612	
7	90241	92168	19504	19894	29415	29899
	94094		20285		30383	
8	101627	92623	19927	19283	30659	29197
	83619		18640		27735	
9	96935	100260	21018	21872	31690	33004
	103586		22726		34318	
10	105076	102696	22569	22162	34198	32248
	100317		21755		32938	
11	100703	97392	22143	21512	33314	32248
	94080		20883		31182	
12	84514	86921	18592	19044	30725	29540
	89329		19496		28356	
13	平均值	95564	20520		30907	
14	标准偏差	6409	1464		2223	
15	相对标准偏	0.067	0.071		0.072	

表 6 中峰面积的最大值或最小值与平均值的比为 15%。建议在标准中两次测定结果的相对偏差应小于 15%。

五. 准确性试验

实验溶液的配制：准确移取苯标准溶液（浓度为 2181 $\mu\text{g/mL}$ ）10 mL 与气雾杀虫剂（16[#]）罐内液体 10 mL，混合均匀。按 1 条件，待仪器稳定后取此溶液 1.0 μL 进样。所得色谱信号按表 1 中线性回归方程计算实验溶液苯含量，结果见表 7。

表 7 准确性试验结果（回收率）

测定次数	16 [#] 苯含量 $\mu\text{g/mL}$	苯加入量 μg	测定结果 μg	回收率(%)
1	0.0	21810	20911	95.9
2	0.0	21810	22510	103.3

六. 样品测试

取气雾杀虫剂罐内液体 0.5 μL ，待仪器稳定后进样，所得色谱信号按表 1~表 4 中线性回归方程计算气雾杀虫剂罐内液体苯系物含量，测试结果见表 8

表 8 苯、甲苯、二甲苯、乙苯的测定结果

样品名称	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
苯 mg/L	—	—	—	—	—
甲苯 mg/L	—	21.6	—	17.5	—
二甲苯 mg/L	—	—	—	—	—
乙苯 mg/L	—	—	—	—	—
样品名称	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]
苯 mg/L	—	—	—	—	—
甲苯 mg/L	—	—	39.1	21.4	—
二甲苯 mg/L	—	—	—	—	—
乙苯 mg/L	—	—	—	—	—
样品名称	11 [#]	12 [#]	13 [#]	14 [#]	15 [#]
苯 mg/L	—	—	—	—	—
甲苯 mg/L	16.2	23.8	10618	—	25.0
二甲苯 mg/L	—	—	2852	—	—
乙苯 mg/L	—	—	980	—	—
样品名称	16 [#]	17 [#]	18 [#]	19 [#]	20 [#]
苯 mg/L	—	—	—	—	—
甲苯 mg/L	—	—	20.0	—	—
二甲苯 mg/L	—	—	—	—	—
乙苯 mg/L	—	—	—	—	—
样品名称	21 [#]	22 [#]	23 [#]	24 [#]	25 [#]
苯 mg/L	—	—	—	—	—
甲苯 mg/L	—	—	—	—	—

乙苯 mg/L	—	—	—	—	—
---------	---	---	---	---	---

七. 结论

此方法适用于气雾杀虫剂中苯系物的测定。

VOC 分析报告

1. 参照标准

Air Resources Board(CARB) Method 310 Determination of volatile organic compounds in consumer products and reactive organic compounds in aerosol coating products。

ASTM D 2887-01 Standard test method for boiling range distribution of petroleum fractions by gas chromatography。

2. 测试仪器

电子天平：量程 $\geq 1000\text{g}$ ，读数精度 $\leq 0.1\text{g}$ 。

带有氢火焰离子化检测器的气相色谱仪。

3. 样品测试步骤

任取一罐家用杀虫气雾剂试样，称取质量 (W_s)，精确至 0.1g ，在 -15°C 低温箱中垂直放置 4h ，取出后使用金属针状物压刺家用杀虫气雾剂罐体的顶部（若家用杀虫气雾剂所使用的抛射剂为易燃性气体，则严禁在罐体上钻孔），使家用杀虫气雾剂罐体内的抛射剂由空隙排放出，如排放出雾状气体，则重复此过程。待抛射剂气体释放完后，在 46°C 恒温水浴中垂直放置 1h ，取出擦干，称取其质量 (W_1)，精确至 0.1g 。 $W_s - W_1$ 为抛射剂气体的质量 (W_p)。排空罐体内的液体，称空罐的质量 (W_2)，精确至 0.1g 。 $W_1 - W_2$ 为家用杀虫气雾剂罐体内液体的质量 (W_L)。保存好液体部分进行以下测试。

4. 测试方法的选择

4.1 Method 310 对气雾杀虫剂罐体内液体的 VOC 测试给出两种方法：

4.1.1 在 110°C 烘 1 小时，称量未挥发物质的质量，计算液体 VOC 的含量。此方法需与其他标准配合使用（按 VOC 定义测试 VOC 含量），例如：ASTM D 86-01 Standard test methods for distillation of petroleum products, ASTM D 859-00 Analysis of exempt and prohibited compounds(GC/MA)。此方法测试步骤多、成本高。

4.1.2 ASTM D 2887-01 采用气相色谱法使用非极性柱，以沸点（以正十二烷为标记物，沸点 216°C ）来区分气雾杀虫剂罐体内液体的 VOC 的含量。此方法简单（气雾杀虫剂罐体内液体不需稀释，直接进样），准确。我们建议选择此方法。

5. 测试条件的选择

ASTM D 2887-01 给出 7 个测试条件（见 ASTM D 2887-01 表 1），其中 1~4 条件大部分气相色谱仪不能满足，我们选择 5 条件，并对其进行可靠性试验，结果见表 5。

气相色谱仪测试条件：氢火焰离子化检测器温度 320℃；进样器温度 310℃；非极性毛细管色谱柱^{注 1} 7m*0.32mm*1.0μm (DB-1)；载气：高纯氮，流量 1.0mL/min；柱箱温度：初始温度 50℃，以 12℃/min 升至 310℃，保持 2min；进样量 0.5μL。

注 1—此色谱柱为非商品化色谱柱。

5.1 色谱柱柱效的确认试验：取适量的正十二烷、正十四烷于甲醇中，以上述色谱条件进样 0.5μL，测试结果见图 1，按式 1 计算此色谱柱的分离度。

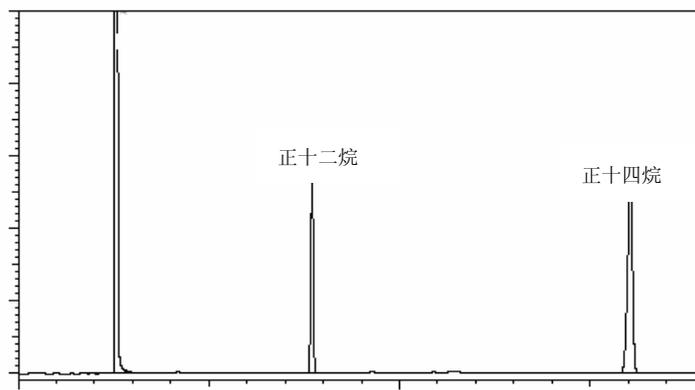


图 1 色谱柱柱效的测试结果

分离度 R 的计算

$$R = \frac{2 \times (t_2 - t_1)}{W_1 + W_2} = \frac{2 \times (7.362 - 5.171)}{0.697 + 0.521} = 3.6 \dots\dots\dots (1)$$

式中：

t_2 —正十四烷保留时间，min；

t_1 —正十二烷保留时间，min；

W_1 —正十二烷峰宽，min；

W_2 —正十四烷峰宽，min。

6. 重复性试验

试验样品：5[#]，按 3 步骤，取气雾杀虫剂罐体内液体 0.5μL，按 5 所述条件待仪器稳定后，进样。测试结果如下：

表 1 重复性试验结果

测定次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9
VOC %	53.5	54.1	53.8	55.2	54.6	53.9	54.7	53.5	54.1
平均值 %	54.2			标准偏差			0.57%		

6.1 对非商品化色谱柱的验证

对此色谱柱是否能按沸点（216℃）准确地区分气雾杀虫剂罐体内液体 VOC 含量，我们选用一根

相同极性的毛细管色谱柱（DB-1）30m*0.32mm*1.0 μ m，试验样品山峰（A型），测试条件见5，测试结果：山峰（A型）气雾杀虫剂液体部分VOC含量为53.7%。两结果无差别，我们认为当非极性毛细管色谱柱的分离度 ≥ 3.6 （按5.1所给条件测试）时能满足此测试。

7. 水分的测试

水分测定采用GB/T 606—2003水分测定通用方法 卡尔·费休法。

表2 水分测定结果(W_{H2O})

样品编号	2 [#]	23 [#]	25 [#]	16 [#]
含水量%	7.8	76.0	77.2	0.3

8. 测试结果

表3 气雾杀虫剂中抛射剂的质量 (W_P)

样品编号	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
抛射剂质量 (g)	155.5	147.6	89.4	155.0	159.1
样品编号	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]
抛射剂质量 (g)	135.9 g	120.9 g	208.1 g	210.5 g	120.9 g
样品编号	11 [#]	12 [#]	13 [#]	14 [#]	15 [#]
抛射剂质量 (g)	135.6 g	116.1 g	71.0 g	112.8 g	129.6 g
样品编号	16 [#]	17 [#]	18 [#]	19 [#]	20 [#]
抛射剂质量 (g)	189.5 g	178.3 g	166.0 g	163.8 g	126.5 g
样品编号	21 [#]	22 [#]	23 [#]	24 [#]	25 [#]
抛射剂质量 (g)	130.8 g	283.0 g	92.7 g	137.5 g	168.8 g

表4 气雾杀虫剂中液体的质量(W_L)

样品编号	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
罐内液体质量 (g)	240.6	240.6	283.5	256.7	252.1
样品编号	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]
罐内液体质量 (g)	271.4	284.5	178.3	200.9	280.6
样品编号	11 [#]	12 [#]	13 [#]	14 [#]	15 [#]
罐内液体质量 (g)	244.1	284.9	264.4	337.4	268.2
样品编号	16 [#]	17 [#]	18 [#]	19 [#]	20 [#]
罐内液体质量 (g)	191.2	212.2	224.9	241.1	255.4
样品编号	21 [#]	22 [#]	23 [#]	24 [#]	25 [#]

罐内液体质量 (g)	255.1	85.2	311.8	300.4	246.8
------------	-------	------	-------	-------	-------

表 5 气雾杀虫剂中液体 VOC 的质量分数(T_V)

样品编号	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
VOC %		93.9			71.8
样品编号	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]
VOC %		52.8	55.1	68.9	44.0
样品编号	11 [#]	12 [#]	13 [#]	14 [#]	15 [#]
VOC %	46.1	42.7	84.1	92.7	98.8
样品编号	16 [#]	17 [#]	18 [#]	19 [#]	20 [#]
VOC %	97.6	60.8	45.1	63.7	67.9
样品编号	21 [#]	22 [#]	23 [#]	24 [#]	25 [#]
VOC %	36.3	98.7	25.6	61.6	46.9

把表 2、表 3、表 4、表 5 中的数据代入式 2，计算气雾杀虫剂 VOC 的质量分数。

表 6 气雾杀虫剂 VOC 的质量分数

样品编号	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
T _V %		97.8			54.1
样品编号	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]
T _V %		32.8	2.8	36.3	19.9
样品编号	11 [#]	12 [#]	13 [#]	14 [#]	15 [#]
T _V %	16.1	19.3	98.9	90.3	98.2
样品编号	16 [#]	17 [#]	18 [#]	19 [#]	20 [#]
T _V %	95.3	27.9	4.5	39.1	52.0
样品编号	21 [#]	22 [#]	23 [#]	24 [#]	25 [#]
T _V %	3.6	94.5	14.6	44.1	46.1

$$VOC \% = \frac{W_L \times (1 - W_{H_2O}) \times T_V + W_p / (1 + \varphi_{HFC-134a/丙丁烷} + \varphi_{HFC-152a/丙丁烷})}{W_p + W_L} \times 100 \quad \dots (2)$$

式 2 中:

- W_L——杀虫气雾剂液体的质量, g;
- T_V——杀虫气雾剂液体的 VOC 质量分数;
- W_p——杀虫气雾剂抛射剂气体的质量, g;
- W_{H₂O}——杀虫气雾剂液体中水分的质量分数。

$\Phi_{\text{HFC-134a/丙丁烷}}$ —HFC-134a 与丙丁烷的质量比；

$\Phi_{\text{HFC-152a/丙丁烷}}$ —HFC-152a 与丙丁烷的质量比。

9. 结论：

利用 CARB Method 310、ASTM D 2887-01 测试气雾杀虫剂 VOC 含量，方法简单，但是样品处理过程不完善，使得在气体称量步骤中的数据与生产过程中的加入量有差异，经在河北康达企业现场测试，并对处理过程进行修改，修改后的样品处理如下：

“任取一罐家用杀虫剂气雾剂试样，称取质量 (W_s)，精确至 0.1 g，在-15℃低温箱中垂直放置 4h，取出后使用金属针状物压刺家用杀虫剂气雾剂罐体的顶部（由于家用杀虫剂气雾剂所使用的抛射剂为易燃性气体丙丁烷，所以此操作严禁在家用杀虫剂气雾剂罐体上钻孔，最好穿戴防护用品，例如：面罩、手套等），使家用杀虫剂气雾剂罐体内的抛射剂由空隙排放出，如排放出雾状气体，则重复此过程，将装有注射针头的注射器插入罐内抽取气体，按附录 C 测试。待抛射剂气体释放完后，在 46℃恒温水浴中垂直放置 1h，取出擦干，称取其质量 (W_1)，精确至 0.1 g。 W_s-W_1 为抛射剂气体的质量 (W_p)。排空罐体内的液体，称空罐的质量 (W_2)，精确至 0.1 g。 $W_s-W_1-W_2$ 为家用杀虫剂气雾剂罐体内液体的质量 (W_L)。保存好液体部分进行以下测试。)结果准确。”

按修改后的样品处理过程得到数据（见表 7）与生产过程中的加入量（抛射剂加入量，药液加入量）相符。测定结果的重复性好，结果准确。

附：110℃烘 1hr 的测试结果

样品编号	1#	2#	3#	4#	5#
VOC %	63.5	96.3	49.8	64.8	60.5
样品编号	6#	7#	8#	9#	10#
VOC %	58.8	48.8	62.8	67.7	56.7
样品编号	11#	12#	13#	14#	15#
VOC %	60.6	53.9	83.3	95.6	98.6
样品编号	16#	17#	18#	19#	20#
VOC %	82.9	57.8	57.7	67.6	55.3
样品编号	21#	22#	23#	24#	25#
VOC %	50.1	97.8	84.4	62.3	90.2

附录四

香港环境保护署 (E P D) 对民用消费品有机化合物 V O C 的限值

WORKING GROUP ON REGULATORY CONTROL OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS (VOCs)

GENERAL CONSUMABLES SUBGROUP

Discussion Paper No.3

PURPOSE

This paper reports on the final proposal of VOC control measures on general consumer products, having considered the views and comments from members of the General Consumables Subgroup (the “Subgroup”) on the proposal in Discussion Paper No.2.

BACKGROUND

2. During the second meeting of the Subgroup in July, the Environmental Protection Department (EPD) proposed to impose California Air Resources Board (CARB) VOC limits on five general consumable products including air fresheners, floor wax strippers, multi-purpose lubricants, insecticides and aerosol insect repellents on 31 December 2007. Subsequent to the meeting, members of the Subgroup have consulted suppliers or manufacturers on the viability of the proposal.

3. Most of the members have replied to the proposal. Given that some existing general consumer products already comply with the proposed VOC limits and some manufacturers and suppliers have indicated they would offer complying products in future. As such, all retailers are in support of the proposal in Discussion Paper No.2. While importers or suppliers have no in-principle objection to the proposal, they have indicated the need for sufficient time to consider reformulation or alternative sourcing for non-complying products.

CONSIDERATIONS

4. We have given careful thoughts to the views and comments of members. The Government would endeavour to preserve a business-friendly environment as far as possible while not compromising on the air quality objectives. As far as general consumer products are concerned, we have confined regulatory scope only to five products at this stage. We believe that this will reduce any disruption to businesses to the practical minimum.

5. We have assessed market impacts of the proposal on regulated consumer products with the best available information as provided by members. Based on the current market shares of regulated consumer products, it is projected that the market compliance rates of these five general consumer products are in the range of 40% to 80%.

FINAL PROPOSAL

6. Having considered the different compliance rates and request for longer time for reformulation or alternative sourcing, we propose to implement the proposed standards progressively in two stages in accordance with the different levels of readiness of different products. The first batch of limits shall take effect on 1 January 2008, to be followed by another batch on 1 January 2009. We believe that this approach should strike an appropriate balance between the concerns of the affected business sector and the call for meeting the 2010 environmental objective by the wider community. The implementation schedule is shown in Annex.

REVIEW MECHANISM

7. Looking ahead, we have to review the effectiveness of these measures upon implementation and, if necessary, to introduce further measures in order to achieve the 2010 target. For this reason, and also in response to the call for a more proper review and consultation mechanism by Members of the Subgroup, we will continue with the current Working Group mechanism. Meetings would be called on a need basis to assist the government to assess the effectiveness of future regulation and to review the need for future control measures, including appropriate scope and applicable standards.

ENFORCEMENT

8. To ensure that regulated products do comply with the future VOC limits, EPD will conduct surprise surveillance and checks at the local market, with the assistance of the Customs and Excise Department at import points. For the avoidance of doubt, we do not intend to impose liability on retailers except that they shall provide relevant and accurate information regarding the origin of products.

9. The new regulation shall cover products imported either by sole agents or parallel importers, for the purpose of either sale at the local market or proprietary use (i.e. the importer or manufacturer is also the end consumer). It shall not however apply to products for export, re-export, transshipment or in transit, which shall be proved by manufacturers or importers. Also, small quantity of product samples not for sale or consumption shall be exempted, although prior approval from government is required.

TESTING

10. The regulation will not require mandatory testing and there is no legal requirement for laboratory to conduct testing. Importers or manufacturers have to exercise due diligence in selecting capable laboratories for testing services in case of doubt.

11. Importers or manufacturers may be asked to provide formulation data to assist investigation of any suspected cases. Testing result will be the basis to establish whether there is any violation of the legal requirement.

12. Method 310 of California Air Resources Board is the standard testing used in the regulation to provide a common legal and technical platform.

EXISTING STOCK

13. Regulated consumer products manufactured or imported prior to the respective commencement dates of the VOC limits will be allowed to be sold in the local market without restriction. Manufacturers, importers and retailers however have the obligations to keep records of the products in case of being required for assisting investigations of suspected offences and providing evidence in defence.

REPORTING OF SALES DATA

14. To assess the effectiveness of the VOC control measure, manufacturers and importers are required to submit to EPD the annual local sales amounts of the products, which shall be in net volume or weight of the products manufactured or sold at the local market. Such information should be given by each of the brands of individual regulated products, showing their respective volumes or weights in which they are sold, and the dates of manufacture or import.

OFFENCES AND PENALTIES

15. Offences in the new regulation will include, inter alia, manufacturing or importing regulated products in excess of the relevant VOC limits and failing to report the sales data. Existing laws also provide for offences in failing to provide information about the origin of suspected products without reasonable defence, and providing false information and obstructing the government in carrying out the inspection or collection of testing samples.

16. We are considering penalties ranging from fines of up to \$200,000 and imprisonment of up to six months, depending on the severity of the offences and subject to the advice of the Department of Justice. They will be broadly in line with the penalties of similar offences under the law and in concurrence with prevailing legal principles.

YOUR VIEWS

17. Members are invited to consider the above and offer any further comments.

Environmental Protection Department

October 2005

Annex

Implementation schedule for control on VOCs in consumer products

Type of Products	Max. VOC Limits[#]	Implementation Date
Multi-purpose lubricants	50	1 January 2008

[#] As expressed in weight percent.

Floor wax strippers		1 January 2008
Light and medium polish build-up	3	
Heavy polish build-up	12	
Double phase aerosol air fresheners	25	1 January 2008
Single phase aerosol air fresheners	30	1 January 2008
Dual purpose air freshener and disinfectant aerosol air fresheners	60	1 January 2008
Flea and tick insecticides	25	1 January 2008
Insecticide foggers	45	1 January 2008
Aerosol lawn and garden insecticides	20	1 January 2008
Aerosol flying bug insecticides	25	1 January 2009
Air fresheners (solid or gel)	3	1 January 2009
Air fresheners (liquid or pump spray)	18	1 January 2009
Aerosol insect repellents	65	1 January 2009
Aerosol crawling bug insecticides	15	1 January 2009

表 7 试样处理过程修改后的 VOC 测定结果

样品编号	W ₁ (g)	W ₂ (g)	W ₃ (g)	W _P (g)	W _L (g)	T _V (%)	VOC(%)	备注
1#	512.22	291.38	115.17	220.84	176.91	6.80	58.50	同型号产品
2#	511.19	296.5	115.94	214.69	180.56	10.40	59.10	
3#	512.24	299.65	117.07	212.59	182.58	10.10	58.50	
4#	511.37	296.34	116.00	215.52	179.85	9.30	58.70	
5#	509.35	296.01	116.48	213.34	179.53	20.90	63.90	同型号产品
6#	514.98	300.59	116.20	214.39	184.39	19.50	64.30	
7#	526.98	384.45	115.39	142.53	269.06	18.30	37.10	水基型