

木材及其制品 挥发性有机化合物 释放及评价

龙 玲◎编著



科学出版社

木材及其制品挥发性有机 化合物释放及评价

龙 玲 编著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书介绍了木质材料甲醛和其他 VOC 释放源、检测方法和限量标准,分析了木材及其制品释放的醛酮类物质、苯系物、萜烯类以及酚类等挥发性气体的释放量、释放规律以及检测方法,阐述了木质材料中其他有害物质(如重金属、木粉尘、防腐剂等)的来源、危害及评价方法。

本书可供从事木材及其制品污染监测、评价和控制等相关工作的技术与管理人员参考,也可供大专院校相关专业师生以及科研单位相关研究人员参阅。

图书在版编目(CIP)数据

木材及其制品挥发性有机化合物释放及评价/龙玲编著. —北京:科学出版社, 2012

ISBN 978-7-03-033149-6

I. 木… II. 龙… III. ①木材-挥发性有机物-污染控制-研究②木制品-挥发性有机物-污染控制-研究 IV. X512.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 272181 号

责任编辑:张淑晓 韩 赞 / 责任校对:桂伟利

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:耕者设计工作室

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

源海印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2012 年 1 月第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2012 年 1 月第一次印刷 印张: 14 1/2

字数: 281 000

定价: 50.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

木质材料环境安全及评价是近年来国内外学者研究的热点。木质材料在生产 and 利用过程中释放出以甲醛为主的各种醛类、萜烯类物质,苯系物以及游离酚等挥发性有机化合物(VOC),对环境和人体造成一定的影响。因此,研究木材及其制品挥发性有机化合物的释放并对其进行评价具有重要意义。

本书主要介绍木质材料的 VOC 来源、检测方法和限量标准;阐明影响人造板释放甲醛的因素,分析讨论国内外甲醛释放的检测方法和限量标准;研究分析木材、人造板、整体家具和木质地板释放的醛酮类物质、苯系物、萜烯类以及酚类等挥发性气体的释放量、释放规律以及检测方法;对木材干燥过程中释放的 VOC 种类、排放浓度及排放规律等进行系统的论述;分析阐述木质材料中其他有害物质(如重金属、木粉尘、防腐剂等)的危害、来源及评价方法。

本书采用 30m³ 大气候室测定整体家具 VOC 释放量;并总结其释放规律,可为家具 VOC 检测方法及其限量标准的制定提供部分参考依据;研究不同表面处理的家具用板材 VOC 释放差异,可为板材二次加工方法的选择和抑制 VOC 的释放提供依据;对酚醛胶实木复合地板及其基材释放的 VOC 进行系统研究,确立木质材料苯酚释放试验方法;设计木材干燥机干燥过程中 VOC 的采样装置,并提出其采样方法,得出木材在干燥过程中释放的 VOC 成分、释放速率、释放总量以及释放规律,评价木材在干燥过程中释放的 VOC 对大气环境的影响。

本书是近 10 年来作者从事林业公益性项目“木材产业升级关键技术研究”(项目编号:201004006)、科学技术部公益研究专项“木材加工中有机挥发物释放及对环境的影响评估”(项目编号:2004DIB1J030)、“十一五”科技支撑计划专题“木质材料有机挥发物检测技术”(项目编号:2006BAD18B0903)以及科学技术部专项“人造板及制品品质和加工质量标准制定与升级”(项目编号:2001DEB20053)等课题部分成果的总结,为我国人造板及其制品释放的 VOC 试验方法和限量标准的制定提供了部分基础数据和依据。

本书第 7 章第 7.1 节陆熙娴参与编写,研究生贾竹娴和李光荣在本书的编写过程中提供了帮助,在此表示感谢。

由于水平有限,书中疏漏和不妥之处尚祈广大读者不吝指正。

龙 玲

2011 年 9 月

目 录

前言

第 1 章 木质材料挥发性有机化合物	1
1.1 VOC 定义与分类	1
1.2 VOC 的来源	2
1.2.1 大气环境中 VOC 来源	2
1.2.2 室内环境中 VOC 来源	3
1.3 VOC 对人体的危害	5
1.4 木质材料 VOC 释放研究进展	8
1.4.1 木质材料干燥过程中 VOC 释放	8
1.4.2 人造板热压过程中 VOC 释放	11
1.4.3 常温下木质材料 VOC 释放	12
1.5 木质材料 VOC 释放检测方法	14
1.6 木质材料 VOC 释放限量	16
1.6.1 中国 VOC 释放限量	16
1.6.2 国外 VOC 释放限量	18
参考文献	22
第 2 章 人造板甲醛释放及评价方法	26
2.1 引言	26
2.2 甲醛的危害及人造板甲醛释放来源	26
2.2.1 甲醛的危害	26
2.2.2 人造板甲醛释放来源	28
2.3 甲醛检测方法	28
2.3.1 气候箱法	29
2.3.2 干燥器法	31
2.3.3 穿孔萃取法	33
2.3.4 气体分析法	34
2.3.5 其他方法	34
2.3.6 不同检测方法的对比	35
2.3.7 甲醛定量分析方法	36
2.4 人造板甲醛释放限量标准	39

2.4.1	中国甲醛释放限量	39
2.4.2	日本甲醛释放限量	40
2.4.3	美国甲醛释放限量	41
2.4.4	ISO 甲醛释放限量	43
2.4.5	欧盟甲醛释放限量	44
2.5	影响甲醛释放测试结果的因素	45
2.5.1	木材原料	45
2.5.2	板材含水率	45
2.5.3	干燥器法影响因素	50
2.5.4	气候箱法影响因素	55
2.5.5	穿孔法影响因素	58
2.6	降低人造板甲醛释放量的措施	60
2.6.1	改善制胶工艺	60
2.6.2	添加甲醛捕捉剂	61
2.6.3	调整人造板生产工艺	61
2.6.4	板材后处理	61
2.6.5	采用其他胶黏剂替代 UF 胶黏剂	61
2.7	小结	62
	参考文献	62
第3章	人造板家具挥发性有机化合物释放	65
3.1	引言	65
3.2	家具有机挥发物释放研究现状	65
3.2.1	家具 VOC 释放研究进展	65
3.2.2	中国家具 VOC 释放检测方法	66
3.2.3	国外家具 VOC 释放检测标准	67
3.3	大气候室测定板式家具 VOC 释放	70
3.3.1	大气候室 VOC 采样与分析	70
3.3.2	大气候室背景质量浓度测定	74
3.3.3	家具 TVOC 释放	75
3.3.4	家具醛酮类释放	79
3.3.5	家具萜烯类释放	81
3.4	小气候箱测定家具材料 VOC 释放	82
3.4.1	小气候箱 VOC 采样与分析	82
3.4.2	小气候箱背景质量浓度测试	82
3.4.3	家具板材 TVOC 释放	82

3.4.4 家具板材醛酮类释放	86
3.4.5 GC-MS 定性分析 VOC	86
3.5 整体家具及其材料 VOC 释放对比分析	89
3.6 小结	90
参考文献	91
第 4 章 酚醛胶实木复合地板及基材挥发性有机化合物释放	93
4.1 引言	93
4.2 酚醛胶实木复合地板及基材中苯酚的释放	94
4.2.1 苯酚测定方法适应性研究	94
4.2.2 实木复合地板及基材中苯酚释放	100
4.3 实木复合地板及基材中醛酮类挥发物释放	103
4.3.1 醛类挥发物组分及释放量	103
4.3.2 温度对醛酮类释放的影响	105
4.3.3 相对湿度对醛酮类释放的影响	105
4.4 实木复合地板及基材中苯系物及 TVOC 释放	106
4.4.1 TVOC 组分及释放量	106
4.4.2 温湿度对 TVOC 释放的影响	108
4.4.3 TVOC 释放随时间变化的规律	109
4.5 实木复合地板及基材 VOC 释放总量	111
4.6 小结	113
参考文献	114
第 5 章 木材常温下挥发性有机化合物释放及评价	115
5.1 引言	115
5.2 木材精油的提取及成分分析	116
5.2.1 木材来源	116
5.2.2 精油制备	117
5.2.3 精油得油率	118
5.2.4 精油的化学组成	118
5.3 木材常温下 VOC 释放	124
5.3.1 木材 VOC 释放采样	124
5.3.2 木材醛类物质释放分析	124
5.3.3 木材萜烯类挥发物释放分析	129
5.3.4 温度对杉木醛类挥发物释放的影响	130
5.3.5 木材挥发物对人体健康的保健功效	131
参考文献	134

第 6 章 杉木和尾叶桉干燥过程中挥发性有机化合物释放及对环境影响评估	138
6.1 引言	138
6.2 材料与干燥工艺	140
6.2.1 木材来源	140
6.2.2 干燥工艺确定	140
6.2.3 干燥机性能及改造	141
6.3 VOC 采样与分析方法	142
6.3.1 VOC 采样装置	142
6.3.2 VOC 采样方法	143
6.3.3 VOC 分析方法	144
6.3.4 干燥尾气流量	146
6.4 杉木干燥过程中 VOC 释放	147
6.4.1 VOC 组分和释放量	147
6.4.2 杉木干燥过程中 VOC 释放速率	152
6.4.3 干燥温度和含水率对杉木 VOC 释放的影响	155
6.4.4 杉木干燥中 VOC 来源分析	161
6.5 尾叶桉干燥过程中 VOC 释放	165
6.5.1 VOC 组分和释放量	165
6.5.2 尾叶桉干燥过程中 VOC 释放速率	168
6.5.3 干燥温度和含水率对尾叶桉 VOC 释放的影响	170
6.6 杉木和尾叶桉 VOC 释放量比较	174
6.7 干燥过程中 VOC 释放对环境影响的评估	176
6.7.1 醛类挥发物对环境的影响	177
6.7.2 有机酸和醇类挥发物对环境的影响	179
6.7.3 萜烯类挥发物对环境的影响	181
6.8 小结	183
参考文献	183
第 7 章 木材及其制品其他有害物质释放及评价	186
7.1 木材加工中粉尘对人体健康的危害	186
7.1.1 粉尘的分类、粉尘来源及粉尘的危害程度	186
7.1.2 国内外有关资料	190
7.1.3 危害的主要临床表现	191
7.1.4 影响发病的木材化学成分及分布	195
7.1.5 世界主要有害商品木材	197

7.1.6 粉尘危害的预防和控制措施	197
7.2 木质材料重金属来源及分析评价	206
7.2.1 重金属的危害	206
7.2.2 木质材料中重金属来源	207
7.2.3 有害重金属元素定量检测方法	209
7.2.4 木质材料相关标准有害重金属限量	211
7.2.5 木质材料有害重金属取样方法	211
7.2.6 饰面人造板重金属的检测	213
7.3 防腐木材有害物质释放及评价	215
7.3.1 木材防腐剂类型及毒性	215
7.3.2 防腐木材对环境的污染和人体的危害	216
7.3.3 废弃防腐木材的回收处理	219
7.3.4 防腐木材使用安全性和评价标准	220
参考文献	221

第 1 章 木质材料挥发性有机化合物

木材是一种可再生和对环境友好的材料,自古以来就大量用于建筑、装饰装修和家具生产。但木材及其制品在生产及利用过程中由于释放以甲醛为主的各种醛类物质、苯系列化合物、萜烯类、酚类以及各种酸、醇等挥发性有机化合物(volatile organic compound, VOC),对环境和人体造成一定的危害,因此引起了人们的高度关注。VOC 的排放及有效控制是目前重要的环境保护课题之一,控制总挥发性有机化合物(TVOC)污染也成为改善人们生活环境和工作环境质量的重要任务。

1.1 VOC 定义与分类

VOC 也称有机挥发物,其定义有多种。美国 ASTM D 3960-04^[1]标准将 VOC 定义为任何能参加大气光化学反应的有机化合物。美国环境保护局(EPA)^[2]对 VOC 定义是除 CO、CO₂、H₂CO₃、金属碳化物、金属碳酸盐和碳酸铵外,任何参加大气光化学反应的碳化合物。国际标准 ISO 4618:2006^[3]对 VOC 的定义是常温常压下任何能自发挥发的有机液体和(或)固体。世界卫生组织(WHO)^[4]对 TVOC 的定义为熔点低于室温而沸点为 50~260℃的 VOC 的总称。中国室内空气质量标准^[5]对 TVOC 的定义为利用 Tenax GC 或 Tenax TA 采样,用非极性色谱柱(极性指数小于 10)进行分析,保留时间在正己烷和正十六烷之间的 VOC。

上述几种定义有相同之处,但也各有侧重。例如,EPA 定义对沸点初馏点不作限定,强调参加大气光化学反应,不参加大气光化学反应的称为豁免溶剂,如丙酮、四氯乙烷等。而世界卫生组织对沸点或初馏点作限定,不管其是否参加大气光化学反应,并按沸点和空气中采样的方法把有机挥发物分为四类,即 VVOC、VOC、SVOC 和 POM(表 1-1)^[4]。国际标准 ISO 4618 对沸点初馏点不作限定,也不管是否参加大气光化学反应,只强调在常温常压下能自挥发。

表 1-1 室内污染有机物分类

种类	英文名	沸点范围	取样方法
极易挥发有机化合物	very volatile organic compound(VVOC)	<0℃, 50~100℃	间歇取样或活性炭吸附
挥发性有机化合物	volatile organic compound(VOC)	50~100℃, 240~260℃	Tenax 或活性炭吸附
半挥发有机化合物	semi-volatile organic compound(SVOC)	240~260℃, 380~400℃	聚氨酯泡沫或 XAD-2 吸附
粒状有机化合物	particulate organic matter(POM)	>380℃	过滤取样

可将上述 VOC 的定义分为两类：一类是普通意义上的 VOC 定义，只说明什么是挥发性有机物，或者在什么条件下是挥发性有机物；另一类是环保意义上的定义，即会产生危害的那一类挥发性有机物。从环保意义上说，挥发和参加大气光化学反应这两点是十分重要的，不挥发或不参加大气光化学反应就不构成危害。

本书采用环保意义的 VOC 定义，即在常温常压下能挥发或能参加光化学反应的挥发性有机化合物。因此，甲醛(沸点为 -19°C)和乙醛(沸点为 20.8°C)也属于 VOC 范畴。

VOC 按其化学结构，可以进一步分为烷类、芳烃类、酯类、醛类和其他等。目前已鉴定出的有 300 多种。最常见的有苯、甲苯、二甲苯、苯乙烯、三氯乙烯、三氯甲烷、三氯乙烷、甲苯二异氰酸酯(TDI)、其他二异氰酸酯等。

1.2 VOC 的来源

1.2.1 大气环境中 VOC 来源

大气环境中的 VOC 主要来源于三个方面：森林或其他植物释放的萜烯类挥发物；人类活动产生的挥发物；由光化学反应产生的二次污染物。

挥发性有机物大部分来源于植物，全球植物每年释放的 BVOC(biogenic volatile organic compound)大约为 11.50 亿 $\text{t}^{[6,7]}$ ，而人为源 VOC 年排放量仅为 1.00 亿 t 左右，总量不到天然生物源释放量的 10%，其中，森林所释放的 BVOC 为 8.20 亿 t ，占全球 BVOC 排放总量的 70% 以上，是生态系统中主要的 VOC 来源^[6,8]。

全球植物释放的 BVOC 占全球非甲烷烃类排放量的 90% 以上，其中森林释放的 VOC 种类达 100 多种，但只有少数几种的含量相对丰富，异戊二烯(isoprene)和单萜(monoterpene)是森林释放的 VOC 中的主要种类。Guenther 等^[7]将全球植物释放的 BVOC 分成 4 类，分别由 44% 的异戊二烯、11% 的单萜、22.5% 的其他活性 VOC 和 22.5% 的非活性 VOC 组成。森林释放的 BVOC 对大气环境质量、流层化学以及全球碳循环平衡都具有十分重要的作用，对环境安全和人类生存具有显著影响。一方面，森林释放的 BVOC 中含有对环境有益的物质，它不仅可以对人的情绪、精神以及想象力具有积极的影响，而且还能杀死环境中的多种菌类，起到净化环境的作用；同时森林中 BVOC 的释放还利于保护植物使其免受高温胁迫，并能消耗部分碳源，缓解全球气温变暖。另一方面，森林释放的 BVOC 也会对环境造成一些负面影响，在光的作用下，与空气中的 NO_x 反应生成臭氧，促进光化学污染的形成，同时 BVOC 的释放还对大气溶胶的形成具有重要作用^[9]。

在人类活动产生的 VOC 中，交通运输工具排放的尾气是最大的污染源。此外，用于涂料、胶黏剂和其他消费品中的溶剂挥发也是 VOC 的主要来源之一。据

美国环境保护局报告(EPA, 1999, *National Air Pollutant Emission Trend*), 人类活动产生的 VOC 中, 交通运输占 47%, 涂料溶剂挥发占 12%, 其他溶剂挥发占 15%。1990 年, 美国通过了《清洁空气修正案》(*Clean Air Act Amendment*), 将工业生产中的 189 种污染物列为有毒污染物, 其中 VOC 占 70% 左右。

室外空气中的甲醛主要来自石油、煤、天然气等燃料的燃烧, 润滑油的氧化分解, 汽车排放, 大气光化学反应, 以及生产甲醛、脲醛树脂、化学纤维、染料、橡胶制品、塑料、墨水、喷漆、涂料的工厂。燃烧 1000 加仑^①石油可产生 0.272~0.908 kg 甲醛。汽车废气中含甲醛 70 mg/kg 左右。烧 1t 煤可产生 2.3 g 甲醛, 燃煤烟气中含甲醛 4~6 mg/kg。

大气环境中 VOC 受阳光照射将发生复杂的光化学反应(photochemical reaction), 产生具高度活性的自由基, 进而与其他污染物(如氮氧化物)及有机物反应, 形成臭氧、过氧硝酸乙酰(PAN)、醛类等污染物^[10,11]。在美国环境保护局所规定的有害气体(hazard air pollutant, HAP)中, 约有 40% 的污染物在大气中的生存时间不超过一天, 而且在大气环境中, 有 85% 的甲醛与 95% 的乙醛来自于 VOC 的光化学反应。VOC 为光化学烟雾形成的前驱物质, 不但容易造成作业环境中空气质量恶化, 而且在日光照射下会与氮氧化物进行光化学反应, 进而产生二次污染问题, 其中又以烯类最具光化反应性^[12]。

1.2.2 室内环境中 VOC 来源

室内 VOC 除来自于室外污染源外, 还有一些室内污染源(表 1-2), 显然其来源比室外要复杂和严重得多。

表 1-2 室内空气中常见的 VOC 污染源

类别	污染源示例
建筑装饰装修材料	人造板、泡沫隔热材料、壁纸、地毯、涂料、胶黏剂等
家居和办公用品	化妆品、洗涤剂、胶水、织物、空气清新剂、防蛀剂、油墨、复印机等
日常生活	煤和天然气等不完全燃烧产物, 吸烟、采暖和烹调等的烟雾, 人自身的新陈代谢等

1. 建筑装饰装修材料释放的 VOC

人造板材及制品: 人造板材及制品是室内装饰的重要组成部分。人造板材在生产过程中需要加入胶黏剂进行粘结, 家具的表面还要涂刷各种油漆。这些胶黏剂和油漆中都含有大量的挥发性有机物, 在使用过程中会不断释放到室内空气中。主要挥发物有以甲醛为主的醛类挥发物、苯系物、酚类化合物、萜烯类、酯类以及有

^① 加仑为非法定用法, 但为了方便读者本书仍用此单位。1 加仑=0.003 785 411 784 m³。

机酸和醇类等。

泡沫隔热材料:聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚氨酯、脲醛树脂泡沫塑料等在合成过程中,未聚合的游离单体或某些成分在使用过程中会逐渐逸散到空气中,而且随着使用时间的延长或遇到高温,这些材料会发生分解而释放 VOC,造成室内空气的污染。这些污染物的种类很多,主要有甲醛、氯乙烯、苯、甲苯、醚类、甲苯二异氰酸酯等。

壁纸、地毯:天然纺织壁纸尤其是纯羊毛壁纸中的织物碎片是一种致敏源,可导致人体过敏;一些化纤纺织物型壁纸可释放出甲醛等有害气体;塑料壁纸在使用过程中,由于其中含有未被聚合以及塑料的老化分解,可释放甲醛、氯乙烯、苯、甲苯、二甲苯、乙苯等 VOC。地毯可释放甲醛、4-苯基环乙烯等有害气体。卢志刚等^[13]在纯棉地毯释放的 VOC 中检测出 59 种单体,主要有 α -甲基萘、二甲基萘、萘、甲苯、二甲苯、三甲基苯、苯丙噻唑、辛醛、壬醛等;在腈纶地毯释放的 VOC 中检测出 92 种单体,主要有 4-苯基环乙烯、四甲基苯、三甲基苯、萘、 α -甲基萘、 β -甲基萘、壬醛、甲苯等。腈纶地毯 VOC 单体组分主要为芳香族单体和烷烃类单体,占释放单体总量的 66.7%~84.7%,羊毛混纺地毯中两类单体约占释放单体总量的 52%。

涂料:涂料是室内重要的污染源,主要释放苯、甲苯、乙苯、二甲苯、丙酮、乙酸丁酯、甲醛、丁醇、甲酸、氯乙烯、酚类等有害气体。

胶黏剂:胶黏剂在使用时可产生大量有机挥发物,主要有苯、甲苯、甲醛、苯酚、甲醇、苯乙烯、三氯甲烷、四氯化碳、1,2-二氯乙烷、甲苯二异氰酸酯、间苯二胺、磷酸三甲酚酯、乙二胺、二甲基苯胺等。

由此可见,建筑材料和装饰材料都含有种类不同、数量不等的有机挥发物,可造成较为严重的室内空气污染,通过呼吸道、皮肤、眼睛等对室内人群的健康产生很大的危害。另有一些不具挥发性的重金属,如铅、铬等有害物质,当建筑材料受损时,随剥落的粉尘后通过呼吸道进入人体,甚至儿童用手抠挖墙面而通过消化道进入人体内,造成中毒。随着科技水平和人民生活水平的进一步提高,还将出现更多的建筑材料和室内装饰材料,会出现更多新的问题,因此应引起充分的重视。

2. 家居和办公用品释放的 VOC

人们常使用的化妆品、洗涤剂、空气清新剂、胶水、防蛀剂等会释放不同种类的 VOC,如干洗衣物使用的四氯乙烯会污染室内空气。

复印机等使用时会释放臭氧。国家标准规定工作场所空气中臭氧的最高容许浓度为 0.3 mg/m^3 ,当人们在复印室内能闻到“怪味”时,臭氧浓度可能已经超标。

3. 日常生活产生的 VOC

身居室内环境中的人员也是 VOC 的一个重要污染源。人体呼出的气体以及新陈代谢产物(如汗液、尿液)中都含有大量挥发物成分,如氨、硫化氢、甲醛、乙醇、丙烯酸甲酯、萘、邻甲基异脲等。

烹调产生的烟雾中含有近 200 种化学物质,主要是各种醛、酮、醇及其衍生物,还含有各种低级脂肪酸、多环芳烃类和杂环胺类物质。例如,在高温下煎炸食品,油烟中主要的成分是丙烯醛,丙烯醛具有强烈的辛辣气味,对鼻、眼黏膜有强烈的刺激作用。

1.3 VOC 对人体的危害

由于 VOC 具有渗透、脂溶及挥发等特性,人体若长期在无保护设施下与其接触或经由呼吸吸入,会导致呼吸道、肺脏、肾脏、肝脏、神经系统、造血系统及消化系统的病变。在建筑材料释放 VOC 的新建大楼或重新装修的房屋内,很多人受到室内空气中的化学污染对健康的多种不利影响。术语“病态房屋综合征”(sick building syndrome, SBS)被用来描述在这种条件下引起的居民不同的疾病状态,引起综合征的原因和综合征的作用机理目前尚不明确。

许多高浓度 VOC 会对人体产生急性效应,如晕眩、头痛、眼睛及呼吸道刺激等,但随着暴露量减少或去除时上述效应即会消失。Atkinson^[11]研究指出,某些 VOC 对人体健康具有致癌性、致畸胎性、致突变性及可能造成皮肤、中枢神经系统、肝脏、肾脏等的慢性危害,其中苯、氯乙烯、多环芳香烃已被证实为致癌物质。

理想情况下,室内气体浓度的限量值应该设置每一种挥发性有机化合物的值,目的是能直接评价每一种化合物对健康的影响。可是,在短期时间内对于 100 多种挥发性有机化合物的每一种单体都作出健康评价是相当困难的。此外,对于替代现有化合物的新化合物,可能会存在其他的健康影响。因此,使用 TVOC 作为降低室内污染的总体水平和获得更加健康的室内空气环境的补充指标是相当重要的。Molhave 等^[14]提出用 TVOC 来考察多种 VOC 联合作用时对人体健康的影响,指出 TVOC 在 0.2 mg/m^3 以下时不会影响人体健康,在 $0.2 \sim 3 \text{ mg/m}^3$ 范围内可能产生刺激等不适应症状,在 $3 \sim 25 \text{ mg/m}^3$ 范围内会产生刺激、头痛及其他症状,而大于 25 mg/m^3 时,对人体的毒性效应非常明显。有实验研究表明^[15],暴露于 0.025 mg/m^3 的 22 种 VOC 会使人产生头痛、疲倦和瞌睡,浓度为 0.188 mg/m^3 时导致昏眩或昏睡,而当浓度超过 35 mg/m^3 时可能导致昏迷、抽筋甚至死亡。即使室内空气中单个 VOC 含量都远低于其限制浓度,但由于多种

VOC 的混合存在及其相互作用,其危害强度增大,整体暴露后对人体健康的危害仍然相当严重。

由于 VOC 引起的光化学烟雾具有很强的氧化性,可使橡胶开裂,对眼睛和呼吸道有很强的刺激性,损害人体肺功能,其嗅觉阈值为 0.02×10^{-6} ppm^①,在 1×10^{-6} ppm 下接触 1h 会引起气喘、慢性中毒,在 5×10^{-6} ppm 下 30 min 就会使人致死,能使植物变黑直至枯死,并使大气能见度降低。1943 年在美国洛杉矶首次发生了光化学烟雾污染,后来在日本东京和墨西哥的墨西哥城等地也发生过光化学烟雾,至今仍是欧洲、美国和日本等国家和地区的主要环境问题^[16]。

木材及其制品在生产及利用过程中会释放以甲醛为主的各种醛类物质、苯系列化合物、萜烯类、酚类以及各种酸、醇等有机挥发物,对环境和人体造成一定的影响。木材加工利用过程中释放的萜烯类物质,本身并不足以对人体和环境造成危害,但由于萜烯类在紫外光下与氮氧化物(NO_x)反应生成臭氧和其他光化学氧化物,从而对人体和环境造成影响。

木制品生产过程中产生的 VOC,其中一部分来源于木材本身,如干燥、热压、磨浆等工序,另一部分来源于胶黏剂、油漆以及防腐剂等。刨花或纤维在干燥及热压过程中,除了由于胶黏剂导致的有机挥发物如甲醛外,木材本身也会产生大量的挥发物。同时,木材在水热处理以及磨浆过程中都会产生特殊的气味,这表明有大量的有机挥发物释放。这些挥发物成分主要是萜烯类、醛类以及有机酸和醇类物质等,其中 α -蒎烯和 β -蒎烯是 VOC 的主要成分。木材加工用合成树脂胶黏剂中,存在多种有机挥发物,如脲醛胶中的游离甲醛、酚醛胶中的游离苯酚、不饱和聚酯胶黏剂中的苯乙烯、丙烯酸酯乳液胶黏剂中的未反应单体、聚氨酯胶黏剂中的甲苯二异氰酸酯以及溶剂型胶黏剂中的有机溶剂等。此外,木制品进行表面涂饰处理和使用时也会释放苯、甲苯、二甲苯以及各种酯类等有机挥发物;木材改性如防腐处理,可能会释放氨、酚类等有害气体。这些有毒有害气体对人体有较大危害,有的甚至是致癌物质,严重影响人们的身体健康。

2010 年 7 月,国家安全监管总局发出“关于开展木质家具制造企业高毒物质危害治理的通知”(安监总安健[2010]111 号),要求对家具涂饰环节产生苯、苯胺和甲苯二异氰酸酯等高毒 VOC 的企业进行限期整治,期限内达不到要求的企业将停产或关闭。木质家具制造企业作业场所喷漆和晾漆环节职业危害十分严重。经检测,每个企业至少存在 15 种化学毒物,最多达 31 种,超标严重,特别是苯、甲醛、苯胺和甲苯二异氰酸酯 4 种高毒物质超标更为严重,苯超标的企业占 89.0%,最高的超标 121.5 倍;甲醛超标的企业占 76.9%,最高的超标 116.0 倍;苯胺超标的企业占 70.0%,最高的超标 130.1 倍;二异氰酸甲苯酯超标的企业占

① ppm 为非法定用法,但为了方便读者,本书仍用此单位。ppm 的量级为 10^{-6} 。

77.3%，最高的超标 3.1 倍。这些高毒物质给人民生命健康造成了巨大危害，溶剂的挥发也给生态环境带来重要影响。

甲醛对眼、鼻、喉有强烈的刺激作用，世界卫生组织国际癌症研究机构于 2004 年 6 月宣布甲醛是一种致癌物质^[17]。乙醛低浓度引起眼、鼻及上呼吸道刺激症状及支气管炎，高浓度吸入还有麻醉作用，表现有头痛、嗜睡、神志不清及支气管炎、肺水肿、腹泻、蛋白尿和心肌脂肪性变。戊醛可通过吸入、食入、经皮吸收，其蒸气对眼及上呼吸道黏膜有刺激作用。可见，醛类挥发物对人体都有不同程度的危害。

苯酚是一种中等强度的化学毒物，与细胞原浆中的蛋白质发生化学反应。酚类化合物可经皮肤黏膜、呼吸道及消化道进入体内。低浓度可引起蓄积性慢性中毒，高浓度可引起急性中毒以致昏迷死亡。

甲苯二异氰酸酯是具有强烈刺激性气味的有机化合物，对皮肤、眼睛和呼吸道有强烈的刺激作用，长期接触或吸入高浓度的甲苯二异氰酸酯可引起支气管炎、过敏性哮喘、肺炎、肺水肿等。

涂饰板材释放苯、甲苯、二甲苯等有害挥发物对人体有较大危害。以苯为例，在通风不良的环境中工作，短时间内吸入高浓度苯蒸气可引起以中枢神经系统抑制作用为主的急性苯中毒，苯已经被确认是严重致癌物质，可以引起白血病和再生障碍性贫血。

2002 年 1 月日本厚生劳动省针对 13 种特定的 VOC，规定了室内空气环境浓度限量值^[18]。表 1-3 为在该限量值时，人体在不同化学物质的暴露下，身体健康所遭受的影响^[18,19]。

表 1-3 厚生劳动省 VOC 室内空气浓度指导限值及对人体的影响

VOC 名称	室内空气浓度的限量值	对人体的影响
甲醛	100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.08 ppm)	导致喉、胸等部位疼痛、气喘、慢性呼吸器官等疾病
乙醛	48 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.03 ppm)	高浓度下可引起肺水肿、咳嗽及呼吸困难的症状
甲苯	260 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.07 ppm)	通过人体暴露吸入对中枢神经系统行为功能、发展和人类生殖有影响
二甲苯	870 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.20 ppm)	损害中枢神经系统
二氯苯	240 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.04 ppm)	对口腔黏膜有较大的刺激性
乙苯	3800 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.88 ppm)	损害脑部、肝脏的功能，损害中枢神经系统

续表

VOC 名称	室内空气浓度的限量值	对人体的影响
苯乙烯	220 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.05 ppm)	损害脑部、肝脏的功能
氯吡硫磷(毒死蜱)	1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.07 ppb*) 对于儿童: 0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.007 ppb)	损害中枢神经系统, 视力模糊和记忆力 衰退
邻苯二甲酸二丁酯	220 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.02 ppm)	使生殖器发生异变
十四烷	330 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.04 ppm)	皮肤、眼睛及呼吸道接触会产生刺激
2-仲丁基苯基-N-甲基氨基甲酸酯(仲丁威)	33 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (3.8 ppb)	吸入会引起怠倦感、头疼、头晕、呕吐、 全身痉挛等症状
二异辛胺	120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (7.6 ppb)	可能损害肝脏, 长期接触对皮肤产生刺激性
二嗪农	0.29 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.02 ppb)	毒性吸入或吞入有致命危险, 经皮肤吸 附也有高度危险性
总挥发性有机化合物	建议值: 400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	

* ppb 的量级为 10^{-9} 。

1.4 木质材料 VOC 释放研究进展

1.4.1 木质材料干燥过程中 VOC 释放

木材加工是我国林业的主导产业, 据国家林业局发布的全国林业统计年度报告称, 2009 年全国锯材产量达 3229.77 万 m^3 , 人造板总产量为 11 546.65 万 m^3 。木材生材的含水率很高, 除了作为制浆造纸用材外, 都需干燥处理后才能使用。目前, 木材加工企业生产时向大气排放的干燥尾气一般未经任何处理, 干燥尾气中含有大量的有机挥发物, 如醛酮类、酸醇类、树脂、脂肪酸和萜烯等。

作为高温干燥, 有干燥锯材的干燥窑、干燥刨花、纤维的管道干燥以及单板干燥等。干燥介质(空气)的温度也有差异, 干燥窑的温度一般为 $80\sim 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, 干燥纤维或刨花时管道内介质温度可高达 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。木材在这样的温度条件下, 释放出大量的有机挥发物。

目前, 中国对木材高温加工过程中有机挥发物释放研究较少。龙玲等采用小型干燥机, 研究木材在常规干燥和高温干燥过程释放的 VOC 种类及释放量^[20, 21]。

国外从 20 世纪 90 年代中期开始对这方面进行研究, 主要集中在干燥工艺(温度、含水率)、木材形态(锯材大小、心边材、节子、刨花等)、干燥方式(微波干燥、高频干燥)等对有机挥发物释放量及成分的影响, VOC 的取样方法和成分的测定分析, 降低和控制 VOC 释放的措施等方面。