

# 刨花板 VOCs释放研究

沈隽 刘玉 张文超 等 编著



科学出版社

# 刨花板 VOCs 释放研究

沈 隽 刘 玉 张文超等 编著

科学出版社

北 京

## 内 容 简 介

本书系统地阐述了室内装修用人造板挥发性有机化合物(VOCs)释放研究的发展历程及研究趋势,从人造板 VOCs 释放的源头控制技术角度出发,介绍了几种人造板 VOCs 释放源头调控的工艺方法,并就其控制效率进行了综合评价,为低 VOCs 释放人造板产品的清洁生产、管理及使用指南的制定奠定基础。通过构建人造板 VOCs 释放模型及室内空气品质预测评价体系,来科学地指导人造板在室内装饰装修中的应用。

本书可供木材科学与技术、家具与室内设计等领域科研院所研究人员以及高等院校相关专业师生阅读和参考,也可供人造板生产、检测等相关工作人员使用。

### 图书在版编目 CIP 数据

---

刨花板 VOCs 释放研究 / 沈隽等编著. —北京:科学出版社,2013  
ISBN 978-7-03-038737-0

I. 刨… II. 沈… III. 刨花板-挥发性有机物-研究 IV. X513

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 231937 号

---

责任编辑:张淑晓 孙静惠 / 责任校对:宣 慧  
责任印制:赵德静 / 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>

文林印务有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2013 年 10 月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2013 年 10 月第一次印刷 印张:14 3/4

字数:279 000

定价:68.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

## 前 言

作为人造板生产第一大国,我国 2011 年的人造板产量已超过 2 亿  $\text{m}^3$ 。统计表明,我国 2010 年的装修装饰材料产值已超过 9000 亿元,而家具产值也达到 9300 亿元,与之对应的是我国不良的室内空气品质。室内空气品质对人体的健康至关重要,不良的室内空气品质会给人们带来诸如眼睛、鼻子或者咽喉刺激感及头痛、疲劳、烦躁、恶心等多种不适和病症。如果人们长期暴露于某些毒性较大的室内污染物中,呼吸及神经等器官就会受到损害,严重者还会引发癌症甚至死亡。据统计,全球每年有超过 2000 万人口的死亡与室内空气污染有直接关系。

相比于欧美等发达国家,我国新建筑较多,一些建筑用人造板及家具等的使用量过大,或挥发性有机化合物(volatile organic compounds, VOCs)散发量过高,房间新风供应不足,造成我国的室内 VOCs 污染问题严重得多。其中,人造板材料散发的 VOCs 是造成室内空气污染的主要原因。人造板散发 VOCs,是由其生产过程中的原材料及生产工艺所致。控制人造板 VOCs 释放的传统方法只对人造板使用的脲醛树脂胶进行工艺改进和无醛胶的替代,但是由于其生产操作烦琐及成本较高等因素,该方法在实际应用中受到了一定的限制。由此本书提出,调整人造板制造工艺以降低其 VOCs 的释放,并通过模型预测其释放情况。

本书共 6 章。第 1 章绪论,由沈隽、刘玉编写;第 2 章室内装修用刨花板 VOCs 释放源头调控措施,由刘玉、张文超编写;第 3 章室内装修用刨花板 VOCs 释放调控工艺效率评价,由沈隽、陈峰、孙世静编写;第 4 章室内装修用刨花板 VOCs 释放模型的构建,由沈隽、王敬贤编写;第 5 章降低刨花板 VOCs 释放的产品清洁生产、储存与使用指南,由沈隽、孙世静、李爽编写;第 6 章人造板装饰装修应用指导方案,由潘燕伟、王雨、沈隽编写。

本书得到了国家自然科学基金项目“室内装修材料挥发性有机化合物释放安全性评估及材料选用决策模型的研究”(31070488)、“人造板挥发性有机化合物快速释放检测与自然衰减协同模式研究”(31270596),哈尔滨市科技创新人才研究专项“降低挥发性有害气体释放的家具用刨花板饰面技术研究”(2010RFXXS023)的资助。

限于水平和时间,疏漏和不足之处在所难免,恳请读者指正。

作 者

2013 年 7 月

# 目 录

## 前言

|   |    |
|---|----|
| <b>1 绪论</b> .....                       | 1  |
| 1.1 人造板 VOCs 释放研究发展历程 .....             | 1  |
| 1.2 我国人造板 VOCs 污染物释放现状 .....            | 5  |
| 1.3 人造板 VOCs 释放的采集分析方法 .....            | 6  |
| 1.3.1 人造板 VOCs 的采集方法 .....              | 6  |
| 1.3.2 样品预处理技术 .....                     | 8  |
| 1.3.3 样品检测 .....                        | 11 |
| 1.4 人造板 VOCs 污染物释放优控清单与释放限量标准 .....     | 14 |
| 1.4.1 国际人造板 VOCs 释放限量标准 .....           | 14 |
| 1.4.2 我国人造板 VOCs 污染物释放优控清单与释放限量标准 ..... | 23 |
| 参考文献 .....                              | 24 |
| <b>2 室内装修用刨花板 VOCs 释放源头调控措施</b> .....   | 30 |
| 2.1 刨花板制造原料的 VOCs 释放 .....              | 30 |
| 2.1.1 木材原料提取物 .....                     | 30 |
| 2.1.2 刨花 VOCs 释放 .....                  | 31 |
| 2.1.3 胶黏剂 VOCs 释放 .....                 | 33 |
| 2.2 影响刨花板 VOCs 释放的热压生产工艺 .....          | 34 |
| 2.2.1 工艺设计与样品测试分析方法 .....               | 34 |
| 2.2.2 热压温度 .....                        | 36 |
| 2.2.3 热压时间 .....                        | 39 |
| 2.2.4 施胶量 .....                         | 41 |
| 2.2.5 板坯含水率 .....                       | 44 |
| 2.2.6 板坯结构 .....                        | 47 |
| 2.2.7 板密度 .....                         | 49 |
| 2.2.8 板厚度 .....                         | 52 |
| 2.3 影响室内装修用刨花板 VOCs 释放的饰面工艺 .....       | 53 |
| 2.3.1 刨花板 VOCs 释放的饰面方法调控 .....          | 54 |
| 2.3.2 薄木贴面刨花板 VOCs 释放工艺的调控 .....        | 56 |
| 2.3.3 涂饰刨花板 VOCs 释放工艺的调控 .....          | 74 |

|          |                                     |            |
|----------|-------------------------------------|------------|
| 2.4      | 本章小结                                | 85         |
|          | 参考文献                                | 86         |
| <b>3</b> | <b>室内装修用刨花板 VOCs 释放调控工艺效率评价</b>     | <b>87</b>  |
| 3.1      | 室内空气质量评价                            | 87         |
| 3.1.1    | 主要评价方法                              | 87         |
| 3.1.2    | 评价因子的选择                             | 89         |
| 3.1.3    | 评价的步骤                               | 89         |
| 3.2      | 热压生产工艺调控效率的评价                       | 90         |
| 3.2.1    | 板坯结构                                | 90         |
| 3.2.2    | 含水率                                 | 92         |
| 3.2.3    | 密度                                  | 93         |
| 3.2.4    | 厚度                                  | 95         |
| 3.2.5    | 施胶量                                 | 96         |
| 3.2.6    | 热压时间                                | 97         |
| 3.3      | 饰面工艺调控效率的评价                         | 98         |
| 3.3.1    | 醇酸清漆涂饰                              | 98         |
| 3.3.2    | 水性漆涂饰                               | 100        |
| 3.3.3    | 硝基漆涂饰                               | 101        |
| 3.3.4    | 综合成本分析                              | 102        |
| 3.4      | 本章小结                                | 108        |
|          | 参考文献                                | 110        |
| <b>4</b> | <b>室内装修用刨花板 VOCs 释放模型的构建</b>        | <b>111</b> |
| 4.1      | 室内装饰装修材料 VOCs 散发通用模型                | 111        |
| 4.2      | 环境温度、湿度与刨花板 VOCs 的散发                | 115        |
| 4.2.1    | 环境温度与刨花板 TVOC 的释放                   | 115        |
| 4.2.2    | 环境湿度与刨花板 TVOC 的释放                   | 121        |
| 4.3      | 通用模型的修正与应用                          | 125        |
| 4.4      | 本章小结                                | 130        |
|          | 参考文献                                | 131        |
| <b>5</b> | <b>降低刨花板 VOCs 释放的产品清洁生产、储存与使用指南</b> | <b>133</b> |
| 5.1      | 刨花板清洁生产方法                           | 133        |
| 5.1.1    | 原料的准备工序                             | 133        |
| 5.1.2    | 刨花干燥工序                              | 135        |
| 5.1.3    | 拌胶工序                                | 136        |
| 5.1.4    | 铺装工序                                | 137        |

|       |                                 |     |
|-------|---------------------------------|-----|
| 5.1.5 | 热压工序                            | 139 |
| 5.1.6 | 冷却工序                            | 142 |
| 5.2   | 刨花板清洁饰面方法                       | 143 |
| 5.2.1 | 贴面材料的选择                         | 143 |
| 5.2.2 | 薄木贴面刨花板清洁生产工艺                   | 144 |
| 5.2.3 | 涂料饰面刨花板清洁生产工艺                   | 147 |
| 5.3   | 刨花板产品清洁储存方法                     | 153 |
| 5.3.1 | 储存温度                            | 153 |
| 5.3.2 | 储存相对湿度                          | 154 |
| 5.3.3 | 储存通风条件                          | 154 |
| 5.3.4 | 板材堆放间隔及成品包装                     | 155 |
| 5.3.5 | 陈放时间                            | 155 |
| 5.4   | 刨花板清洁使用方法                       | 155 |
| 5.4.1 | 生产时间                            | 155 |
| 5.4.2 | 后期处理                            | 155 |
| 5.4.3 | 室内板材装载量                         | 156 |
| 5.4.4 | 通风换气                            | 156 |
| 5.4.5 | 环境温度和相对湿度                       | 156 |
| 5.4.6 | 居住环境绿色植物                        | 156 |
| 5.4.7 | 活性炭吸附                           | 156 |
| 5.5   | 本章小结                            | 157 |
| 6     | 人造板装饰装修应用指导方案                   | 158 |
| 6.1   | 室内主要污染物及其预测方法                   | 158 |
| 6.1.1 | 室内主要污染物                         | 158 |
| 6.1.2 | 室内主要污染物预测方法研究现状                 | 161 |
| 6.1.3 | 室内健康风险评价与表征                     | 163 |
| 6.2   | 室内装修用人造板应用指导方案                  | 173 |
| 6.2.1 | 人造板材料有机挥发物释放数据库的构建              | 174 |
| 6.2.2 | 室内空气品质预测评价系统                    | 176 |
| 6.2.3 | 应用指导实例                          | 183 |
| 6.3   | 本章小结                            | 189 |
|       | 参考文献                            | 189 |
| 附录 A  | 人造板及其制品中挥发性有机化合物释放量试验方法——小型释放舱法 | 193 |
| 附录 B  | 挥发性有机化合物测定                      | 201 |

|      |                                |     |
|------|--------------------------------|-----|
| 附录 C | 醛酮类组分测定 .....                  | 206 |
| 附录 D | 我国人造板及其制品中挥发性有机化合物释放限量标识 ..... | 211 |
| 附录 E | 不同热压工艺制造刨花板的 VOCs 释放组分 .....   | 212 |
| 附录 F | 装饰材料数据库汇总表 .....               | 226 |



# 1 绪 论

## 1.1 人造板 VOCs 释放研究发展历程

随着工业现代化的发展,人造板和室内装修行业迅猛崛起,人造板在装饰行业的应用越来越广泛,而人造板所释放的 VOCs 对室内空气品质的影响也受到了人们的特别关注。因此,着力减少或消除人造板 VOCs 在室内的释放成为提高室内空气品质的一条重要途径。

人造板生产,特别是纤维板和刨花板的生产是以次小薪材为原料,具有材质细密、性能稳定等特点,因此发展很快,成为我国人造板产业中的主流。2007年,我国人造板总产量已经超过 7400 万  $\text{m}^3$ ;刨花板的产量同比上年增长 4%,达到 3720 万  $\text{m}^3$ 。随着应用领域的不断扩大,刨花板、胶合板、中密度纤维板作为室内装饰材料大量应用于室内装修中,而人造板在生产中大部分使用脲醛(UF)树脂胶和添加剂,导致板材中残留的和未参与反应的挥发性物质会逐渐向周围释放,造成室内空气污染。2001年比利时弗兰德斯市所产生的 VOCs 释放量可达到 1500t,其中有 1300t 来自于木制品产品,而 80%源于家具制造产业。

1991年,北欧国家对普通材料 VOCs 散发量进行测定,根据在测试过程中其所释放 VOCs 的最大散发量为  $40\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 、 $100\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  和数百  $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,将材料分为 MEC-A(低挥发性材料)、MEC-B(中挥发性材料)和 MEC-C(高挥发性材料)三类。1996年,美国国家环境保护局(Environmental Protection Agency, EPA)建立了材料 VOCs 散发量及毒性数据库,对污染源进行分类。随后 EPA 提出影响室内材料 VOCs 释放因素和源释放模型,利用释放数据提出室内空气质量(indoor air quality, IAQ)模型,预测室内释放的污染物浓度,并根据源的释放特性和暴露量评价提出室内材料评价方法。近年来美国国家标准学会也出台了低释放量家具甲醛和总挥发性有机化合物(total volatile organic compounds, TVOC)释放标准,对低释放量产品的定义作出了规定。

Sundin 等在 1992 年对木材的 VOCs 释放研究发现,木材本身释放的 VOCs 中 80%(质量分数)为单萜类物质,1%为游离醛类,此外,针叶材 VOCs 的释放与树龄直接相关。此研究结果在 1998 年 Risholm 等的实验中得到了认证,除甲醛外,木材自身能够释放出大量的萜烯类物质和有机酸物质,且木材树种对 VOCs 释放量有显著影响,如山毛榉、栎木类阔叶材释放的 VOCs 多为乙酸,少量为萜烯

类物质,而针叶材 VOCs 释放主要为萜烯类物质,有机酸含量较少。Dix 研究发现,木材自身的 VOCs 释放在存放过程中有显著下降,14 天后 VOCs 释放量下降达 50%。

除木材自身 VOCs 释放外,各国专家对木材及人造板加工中 VOCs 释放问题也先后开展了大量研究。不同地区、不同季节木材所释放的 VOCs 也有所不同。Tarvainen 等对芬兰南北两个地区的火炬松树木在生长过程中的 VOCs 释放进行测定。南方地区和北方地区生长的火炬松的 VOCs 释放量分别为 21~879ng/(g·h)和 268~1670ng/(g·h)。随着季节的交替,其 VOCs 的释放早春季节较高,进入晚春和早夏有所下降,晚夏又再次升高,进入秋季逐步下降。南方地区和北方地区的火炬松释放的主要 VOCs 分别为 3-萜烯和  $\alpha$ -蒎烯、 $\beta$ -蒎烯,其释放量分别占 VOCs 释放总量的 60%~70%和 60%~85%。在早夏季节,南北方地区火炬松释放的 VOCs 主要成分为倍半萜烯和 2-甲基-3-丁烯-2-醇(MBO)。其中 MBO 的释放速率为总单萜类化合物的 2%~5%。南北方地区倍半萜烯的释放速率占总单萜类化合物的 2%~5%和 40%。

1998~2000 年,Lavery 等对木材干燥阶段 VOCs 的释放开展了大量研究,明确了干燥过程中 VOCs 释放的种类及影响因素的作用。Maria Risholm-Sundman 公司对木材干燥过程进行优化,以降低人造板 VOCs 的释放。2002 年,Anne 等对气干樟子松锯材和经热处理后的樟子松锯材 VOCs 释放测定发现,气干锯材的 VOCs 释放总量是热处理锯材释放总量的 8 倍,同时发现锯材干燥处理方式会改变锯材释放的 VOCs 种类。2003 年,Milota 在 82.2℃和 115.6℃的条件下干燥白松,结果表明,干燥温度升高,总挥发性有机化合物的释放量增加了一倍。除此之外,也测定了甲醛的释放量变化\*。甲醛的释放量增加 470%,达到 0.0037kg/cm<sup>3</sup>。2006 年,Thompson 对 45 年树龄的火炬松锯材进行干燥,并对试材心、边材干燥前后的 VOCs 释放量进行测定,结果表明,干燥后试材心、边材仍有 50%~60%的萜烯类化合物未挥发出。Conners 等对刨花板制造过程中刨花干燥阶段与热压阶段 VOCs 的释放情况进行对比,结果表明刨花干燥阶段释放的 VOCs 约占 70%,热压阶段释放的 VOCs 约占 20%。

Brown 于 1999 年开始采用气候箱法测定人造板甲醛和 VOCs 的释放,研究较好地使用气候箱测定人造板及其制品中的甲醛及 VOCs,并应用一阶衰减指数模型对其释放进行模拟。同样应用气候箱法,Melissa 对美国 57 家人造板厂生产的刨花板和中密度纤维板(medium density fiberboard, MDF) VOCs 释放进行测定,结果表明,两种人造板释放的 VOCs 以萜烯类和醛类物质为主,且 MDF 醛类

\* 较早的文献将甲醛列为 VOCs。因甲醛的沸点不在新的 VOCs 定义范围内,故现在的 VOCs 不包含甲醛。

物质释放量要高于刨花板。目前,研究人员更关注热压过程中 VOCs 的释放情况。2002~2003 年,Douglas 等对热压过程中人造板 VOCs 释放进行初步研究,发现在热压过程中 VOCs 释放以乙酸及萜烯类物质为主,热压温度、时间、胶种、树种的改变对 VOCs 释放种类有不同程度的影响。2006 年,Makowski 等通过调整热压温度和板坯表面结构,对欧洲赤松制造的定向刨花板热压过程中萜烯类和醛类化合物的释放进行测定。结果表明,热压温度导致板坯表面结构的改变对萜烯类化合物的释放量及醛类化合物种类有不同程度的影响。人造板的 VOCs 释放是一个长期的过程,大量研究证明了这一点。2005 年,Ohlmeyer 对陈放 2 个月后的火炬松刨花压制的定向刨花板的 VOCs 进行 24h 的测定,结果表明,定向刨花板释放的主要污染物为单萜类和醛类化合物。随着测试时间延长,萜烯类化合物的释放呈下降趋势,而醛类化合物则表现为先上升后下降的趋势。醛类化合物是由木材中的不饱和脂肪酸氧化裂解而形成的。

木材工业生产中所产生的 VOCs 仍有很大一部分源于木制品的喷涂、防腐和胶压过程。欧洲联盟(简称欧盟)根据这一现象出台了一系列标准(1999/13/CE),对木材浸渍、木材喷涂和木材胶压过程中的 VOCs 释放进行限定。1999/13/CE 标准的出台使一些家具生产企业对生产线进行了调整,选用替代涂层材料来降低 VOCs 的释放。一般采用水性漆、高固体含量的溶剂型涂料或粉末涂料来代替原有油漆涂料。Gaca 等对刨花板、胶合板、铝箔、家具原料(橡木、白蜡木、赤杨、山毛榉、松木及落叶松木)及聚乙酸乙烯酯胶黏剂等不同材料的 VOCs 释放进行测定发现,薄木贴面刨花板的 VOCs 释放量最高,松木锯材和经过表面涂饰清漆的松木锯材其释放的芳香族化合物的量相对较高,其他树种锯材、胶合板、聚乙酸乙烯酯胶黏剂及铝箔的 VOCs 释放量较低。不同的人造板饰面方法对甲醛、VOCs 等有害气体的封闭也会起到一定作用。2006 年,Barry 等对不同表面装饰人造板材的甲醛、VOCs 释放进行评价,其中,表面涂饰环氧粉末涂料的中密度纤维板甲醛及 TVOC 释放的封闭效果最为明显,分别达到 99%和 94%,而经过紫外线固化油漆(ultraviolet curing paint,简称 UV 漆)和丙烯酸面漆(水性漆)处理的中密度纤维板,其对甲醛和 TVOC 封闭率仅达到 89%/85%和 11%/27%。对于刨花板材料,采用酚醛浸渍纸、聚氯乙烯薄膜、80g 三聚氰胺浸渍纸和 60g 金属箔贴面处理后,其对甲醛和 TVOC 释放的封闭率分别为 99%/88%、99%/66%、93%/85%和 73%/75%。为降低人造板甲醛、VOCs 的释放,也有研究者采用在人造板生产中添加甲醛净化剂的方法来降低释放。Tohmure 采用小型气候箱法对不同甲醛释放量等级的胶合板中 VOCs 及醛类化合物的释放进行 21 天的测定。研究发现,甲醛净化剂的加入对其他醛类的释放没有作用。胶合板释放的 VOCs 主要为来自于木材本身的萜烯类化合物,其释放量与种类主要取决于木材树种。

我国对于 VOCs 的研究主要集中于对各种人造板材料 VOCs 释放的定性研究。1996 年李延红等对室内常用装饰材料散发的 VOCs 进行定性测定,研究发现,胶合板释放的 20 种挥发性有害气体以甲醛、苯、甲苯、二甲苯为主。更进一步的研究是 VOCs 的扩散系数、对流传质系数对室内 VOCs 浓度的影响以及室内材料 VOCs 释放模式的研究。2004 年,曾海东等研究了建材 VOCs 的释放情况,提出了一种测量建材 VOCs 释放特性(初始 VOCs 平均浓度、分离系数)和对流传质系数的方法。朱明亮对影响装饰材料中 VOCs 释放的主要因素(空气温度、表面空气流速、相对湿度、氧化剂和材料的表面特性)进行了初步研究发现,空气温度(23~60℃)对 VOCs 释放的影响随 VOCs 的种类及材料的种类不同而不同,对于大部分材料,VOCs 的释放率随温度的增加而增加。研究表明,一般在 60℃ 时温度对 VOCs 释放的影响最大,一些材料在 23~35℃ 温度范围内几乎没有差别。2007 年李春艳等对处于稳定释放期的胶合板 VOCs 释放研究表明,环境温度、湿度的变化对胶合板甲醛及 VOCs 的释放量影响显著。2008 年姚远等对人造板 VOCs 释放特性进行进一步的测试研究,利用实验室小空间释放法(the field and laboratory emission cell method,FLEC)和高精度在线 VOCs 气体检测仪器,对四种国产人造板 VOCs 释放特性进行检测,得到了板材释放 VOCs 种类以及释放速率等特性参数。

针对人造板加工中 VOCs 释放的研究,我国于 20 世纪初才初步展开。2003 年,陈太安对不同树种木材干燥过程中的 VOCs 释放进行定量测定,得出树种、木材构造和干燥介质对木材 VOCs 释放有不同程度的影响。2004 年,南京林业大学李信等在加拿大林产品创新研究院(FORINTEK)对使用不同胶黏剂的麦秸刨花板和杨木刨花板的 VOCs 释放进行定性研究发现,使用脲醛树脂胶的人造板释放的 VOCs 种类较多,主要为乙酸和醛、酮类物质。木材在常温下释放的 VOCs 成分大都与树木生长中所释放的 VOCs 一致,主要为以异戊二烯为构成单元的萜烯类。2005~2006 年,沈隽等对不同热压温度、时间、施胶量等工艺参数对刨花板 VOCs 的释放规律进行初步探讨,进一步明确了工艺条件对刨花板 VOCs 释放的影响。2007~2008 年,龙玲等采用高效液相色谱法对常温下杉木、杨木、马尾松和尾叶桉中挥发性有机化合物的成分及含量进行测定发现,四种木材常温下可释放多种醛和萜烯化合物,以乙醛释放量最高,温度上升,杉木醛类和萜烯类释放量显著增加。在杉木的干燥过程中发现,有大量的醛类、萜烯类、醇类化合物释放,干燥温度和终含水率对挥发物的释放量影响较大。

国内外学者的研究表明,木材、人造板及其制品 VOCs 在生产、加工及使用各个阶段均有不同程度的释放,但目前各国尚未针对木材及人造板制品的 VOCs 释放限量出台官方标准。人造板的 VOCs 释放十分复杂,它取决于包含最终产品用途在内的生产各要素。降低人造板中 VOCs 的释放、了解人造板 VOCs 释放机

理、明确人造板 VOCs 释放影响因素是国内外专家共同的研究目标,从目前所进行的大量研究中可以看出对 VOCs 污染问题的重视。因此,对人造板 VOCs 开展研究意义重大。

## 1.2 我国人造板 VOCs 污染物释放现状

根据现有的研究资料,木质材料的挥发性有机化合物的主要种类见表 1-1。

表 1-1 木质材料中典型挥发性有机化合物

| 种类名称        | 挥发性有机化合物名称   | 沸点/°C       |
|-------------|--------------|-------------|
| 萜烯类         | $\alpha$ -蒎烯 | 155~156     |
|             | 3-蒎烯         | 170         |
|             | 蒎烯           | 158.5~159.5 |
|             | 柠檬烯          | 175.5~176.5 |
|             | 蒎二烯          | 183~185     |
| 醇类          | 甲醇           | 64.5        |
|             | 乙醇           | 78.3        |
| 芳香族化合物及其衍生物 | 苯            | 80.1        |
|             | 苯乙烯          | 145.2       |
|             | 酚            | 182         |
|             | 二甲苯          | 138.5       |
| 醛酮及其衍生物     | 甲醛           | -19.5       |
|             | 乙醛           | 20.8        |
|             | 己醛           | 131         |
| 饱和烃类        | 戊烷           |             |
|             | 己烷           |             |
|             | 庚烷           |             |

以上这些挥发性有机化合物主要来源于木材本身及胶黏剂、防腐剂、油漆等添加材料。针叶材普遍含有己酸、3-蒎烯、 $\alpha$ -蒎烯等有机挥发物,阔叶材主要含有己醛、柠檬烯、 $\alpha$ -蒎烯、 $\beta$ -蒎烯等有机挥发物;针叶材的总挥发性有机化合物大于阔叶材,在国外被视为建材(主要指木质材料)中挥发性有机化合物散发量较高的一种材料。

除了木材本身是挥发性有机化合物的来源之外,人造板材料中添加的胶黏剂、防腐剂、防霉触、防水剂等化学原料,以及为保护木质制品在其表面涂饰的防腐剂、油漆等材料,也是挥发性有机化合物的来源之一。目前人造板生产中主要采用脲

醛树脂胶和酚醛树脂胶。脲醛树脂中含有游离醛,酚醛树脂中含有游离酚,这已是人们熟识的客观事实。对木质制品进行表面装饰或防腐处理,或多或少对木材本身挥发性有机化合物的散发有一定的抑制作用,但这些化学原料本身的挥发性有机化合物又占据了主导地位,如其中的苯及醇类有机挥发物的散发量相当大。

由于人造板材料种类繁多、规格不一,因此为进一步明确目前市场上现有人造板品种的有机挥发物释放情况,作者对刨花板、胶合板、中密度纤维板、地板等数种人造板的 VOCs 释放情况进行调查测定,发现不同的人造板产品在不同的使用阶段,释放的有机挥发物浓度水平有着较大的区别。其中,刨花板释放的 VOCs 主要为甲苯、乙苯、二甲苯、乙醛、丙酮和丙醛,且总挥发性有机化合物的释放量为  $85\sim 92\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。胶合板和实木多层复合地板释放的 VOCs 大体相似,释放的化合物成分主要为甲苯、己醛和丙酮,且其总挥发性有机化合物的释放量要比刨花板低,大致为  $20\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。对刨花板进行饰面处理后得到的三聚氰胺饰面板中除了检测到甲苯、乙苯、二甲苯、乙醛和丙酮外,还检测到了苯乙烯,其总挥发性有机化合物的释放量为  $100\mu\text{g}/\text{m}^3$  左右。油漆饰面人造板的总挥发性有机化合物释放量有大幅提高,大致为  $400\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,且有机挥发物中还检测到大量的戊酮和己酮。

### 1.3 人造板 VOCs 释放的采集分析方法

由于大部分的 VOCs 浓度较低,为了准确分析其浓度,必须用高灵敏度、高精度的分析方法和仪器。VOCs 的分析过程通常包括样品的采集、预处理及其检测三个步骤。

#### 1.3.1 人造板 VOCs 的采集方法

为了加强对人造板类污染源的控制与监控,1990 年德国对木制品的甲醛散发量及建筑物中致癌 VOCs 的散发量作了规定,同时美国材料与试验协会 (American Society for Testing and Materials, ASTM) 提出了测试室内源释放有机物的指导程序,推荐采用小型人工气候箱测定室内材料/制品中的挥发性有机化合物。

气候箱法在人造板作为建筑材料应用较多的美国和德国得到广泛应用,其气候箱法检测技术处于世界领先地位。气候箱法即将已知表面积的试件放入温度、相对湿度、空气速率和空气交换率控制在一定值的箱体,通过将有害气体与箱内空气混合,定期抽取空气从而测定气体浓度的一种方法。气候箱法主要有美国的  $22.6\text{m}^3$ ,欧洲的  $1\text{m}^3$ 、 $12\text{m}^3$ 、 $40\text{m}^3$  等几种测试室容积,其工作原理基本相同。其特点是:模拟室内自然气候环境,检测结果准确可靠,更贴近实际。美国、日本、欧洲等国家和地区均有此类检测装置的标准和产品,相关标准有欧洲标准 NF EN 717-



1-2005《木质板材甲醛释放量的测定。第一部分：铅室法测定甲醛释放量》、美国标准 ASTM D 6007-2002(2008)《用小型室测定来自木制品的空气中甲醛浓度的试验方法》、美国标准 ASTM E1333-2010《用大室测定空气中木制品甲醛浓度和释放速度的试验方法》、美国标准 ASTM D 5116-2010《通过小型环境室测定室内材料/制品有机排放物的指南》及美国 ASTM D 6330-1998(2008)《在规定试验条件下用小型环境室测定人造板挥发性有机化合物(不包括甲醛)的规程》。

近年,在气候箱法之外又研究出一种“实验室小空间释放法”(简称 FLEC 法)(图 1-1),用于测定挥发性有机化合物含量。实验室小空间释放法所用装置由放在实验样板表面上的一个环形抛面不锈钢盖构成。将此装置置于恒温 23℃、湿度为 50%的实验室中,向此释放室通入纯净空气。释放室出来的气体分成两股通过两个捕集器,每个捕集器以 40mL/min 的流量抽气 8h,采集释放室出来的空气中的有机挥发气体,如图 1-1 所示。欧洲标准 UNI ENV13419-2-2001 中建议将此法作为测定 VOCs 的一种标准试验方法;用同一设备也可以测定甲醛释放量。

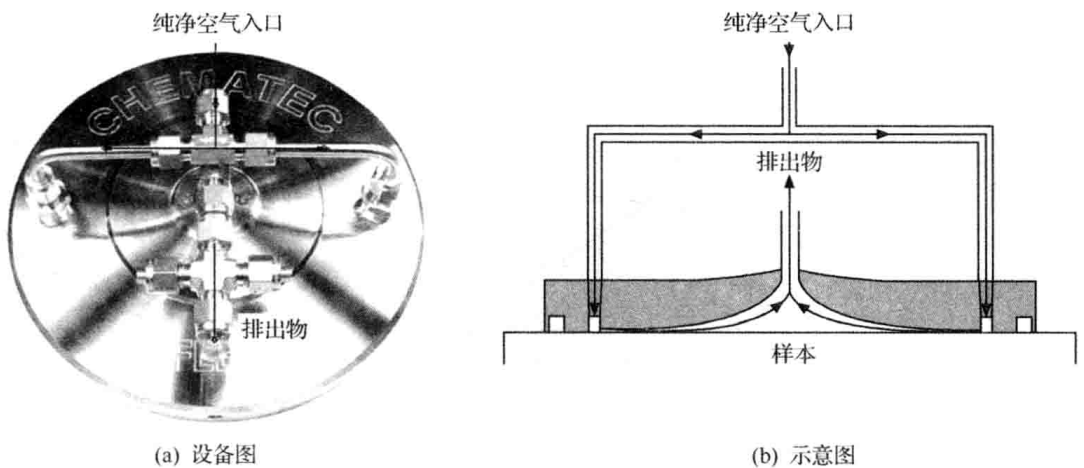


图 1-1 实验室小空间释放法

干燥器盖法是对 FLEC 法的修改,是由卡斯科公司研发的检测方法(图 1-2)。它的优点是设备的花费较小,样品表面的平整度和均一性没有 FLEC 法要求的那样严格,并且可通过直接读数的仪器获得检测结果。干燥器盖安放在样品的表面上,气流通过样品表面,甲醛释放量在直读式仪器上显示。仪器采用电化学元件,可将甲醛浓度转换成电信号,气流通过样品表面,仪器显示的是通过仪器的空气中有机挥发气体的浓度。干燥器盖的覆盖面积为 0.08m<sup>2</sup>,容积为 1.91L。为了使它的空气交换率与负荷因子比(N/L)和标准的气候箱法大体相同,须使它的气流速度设定在 1L/min,保持不产生波动是评价测定甲醛释放方法的重要因素。

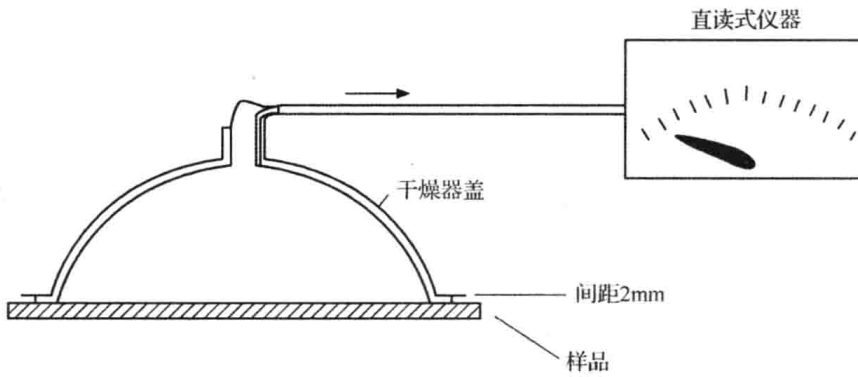


图 1-2 干燥器盖法

Markes 国际也制造了一个微型释放舱测试系统(图 1-3)。该释放舱包括一套完整的温度、湿度及采样间隔等控制系统,可以在任何地点操作,其温度可以控制在室温到 250℃ 范围内任意值。其最大的优势是能够同时测量四个或六个样本,尽管该系统并不符合 ISO 16000 规定,但相同环境条件下测量很多样本时,该系统仍是很好的选择。

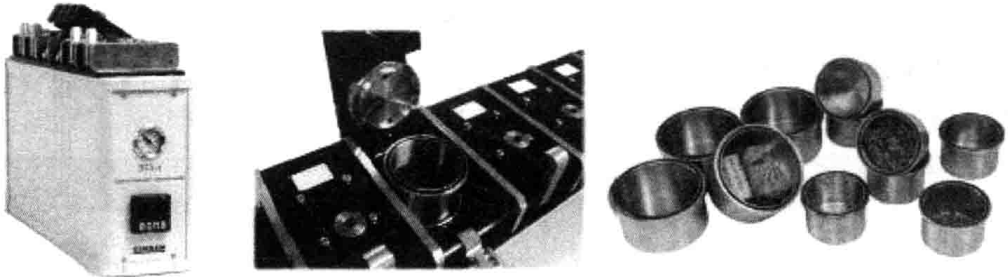


图 1-3 Markes 国际制造的微型释放舱测试系统

### 1.3.2 样品预处理技术

样品预处理可起到浓缩被测痕量组分的作用,从而提高方法的灵敏度,此外,样品经预处理后就变得很容易储存和运输。常见 VOCs 的前处理技术包括解吸法、固相微萃取法、吹扫捕集法、顶空法等。

#### 1. 预浓缩

一定体积的全空气样品通过液氮冷却的开管低温捕集阱,在捕集温度下空气样品中的 VOCs 被完全保留下来,而空气样品中的其他成分通过捕集阱,不被采集。或者在稍高的温度下,在捕集阱中填充固体吸附剂或玻璃珠吸附全空气样品中的 VOCs。



## 2. 溶剂解吸

常用的溶剂有  $\text{CS}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  等。溶剂与解吸试剂联合使用时要注意,溶剂和解吸试剂都不能和样品发生反应,因而要求它们的纯度高,在色谱峰上峰形要窄,也不能与吸附剂发生反应,但与吸附剂要有足够的亲和能力以把样品彻底洗脱下来,同时,溶剂和解吸试剂在检测器上的响应越低越好。采集在活性炭吸附剂上的 VOCs 常用  $\text{CS}_2$  溶剂解吸。由于  $\text{CS}_2$  中有杂质峰,需要提纯,加上它的易挥发性,污染环境和对健康有影响,现在逐步被热解吸取代。

## 3. 热解吸

热解吸技术是一种二合一技术:集采样与浓缩于一体,然后将样品从采样管中转移出来进行检测。热解吸进样技术,即将吸附有待测物质的采样管置于热解吸装置中,该装置与气相色谱仪直接相连,当热解吸装置加热升温时,VOCs 从吸附剂中释放出来,随载气进入气相色谱仪进行分离分析。热解吸采用加热的方式将有机化合物从采样管中释放出来,而不是用溶剂洗脱的方法,这使得热解吸技术避免了较长的溶剂洗脱时间,且在色谱图中无溶剂峰。这种方法快速、准确、无需有机溶剂,因而目前被广泛应用。但吸附剂和待测组分的热稳定性限制了热解吸的最高使用温度,因而降低了低挥发性组分的样品回收率。在解吸过程中吸附剂的热衰变可能形成新的降解产物。此外,这一方法的固有缺陷是样品不能进行重复分析。

目前常用的 Dynatherm 热解吸仪采用填充有吸附剂的玻璃管捕获有机化合物,然后将它们导入气相色谱仪中,通过气相色谱,这些有机化合物得到分离和测定。解析过程中使用两种吸附管进行两级解吸:首先,采用大体积采样将化合物保留在高容量的吸附管(采样管)中,然后加热解吸到下一级毛细聚焦管中(一级解吸);第二步,富集在毛细聚焦管中的样品再次加热解吸后导入气相色谱毛细管中(二级解吸)。采用毛细聚焦管二级富集解吸,只需较小的载气量就可以把富集在毛细聚焦管中的分析物导入气相色谱,提高了进样效率,并且可以得到尖锐的化合物峰形。毛细聚焦管技术避免了水的干扰,增强了极性化合物的分析。

## 4. 固相微萃取

固相微萃取(solid-phase microextraction, SPME)是在固相萃取的基础上发展起来的一种新的萃取分离技术,具有操作时间短、样品量小、无需萃取溶剂、重现性好、适用于分析挥发性与非挥发性物质等优点。固相微萃取的采样操作如下:①将固相微萃取针管穿过样品瓶密封垫,插入样品瓶中或者将固相微萃取针管放置在需测试的空气中;②推出萃取头,将萃取头浸入样品(浸入方式)或置于样品上部空