

定制家具中典型板材 VOCs 的溯源及排放特征分析

田 娇^{1,2}, 覃业霞^{1,2*}, 杨帅俊¹, 吕烨同¹, 黄皓旻^{1,2}, 叶代启^{1,2} (1. 华南理工大学环境与能源学院, 广东 广州 510006; 2. 挥发性有机物污染治理技术与装备国家工程实验室, 广东 广州 510006)

摘要: 利用 1m³ 的环境舱, 探究 5 种典型定制家具板材在一定条件下的挥发性有机物(VOCs)的组分、浓度水平和排放规律。结果表明, 5 种板材中共检测出 54 种目标化合物, 主要成分以含氧挥发性有机物(OVOCs)和烷烃为主, OVOCs 的占比分别为 71.37%~85.77%, 烷烃的占比分别为 11.79%~24.84%。不同板材的总挥发性有机物(TVOCs)浓度水平差异较大, 饰面中纤维板的 TVOCs 浓度高达 836.49μg/m³, 远高于其他板材, 实木生态板的 TVOCs 浓度最低, 为最环保的板材。对 5 种板材 VOCs 的排放浓度进行逐时测量, 发现甲醛的相对排放浓度比较为: 饰面中纤维板>防潮板>饰面颗粒板>实木生态板>PVC 吸塑板, 而 TVOCs(除甲醛)的相对排放浓度比较为: 饰面颗粒板>饰面中纤维板>PVC 吸塑板>防潮板>实木生态板。在这 5 种板材中, 甲醛、正己烷和乙酸乙酯等化合物是主要成分, 甲醛的浓度贡献占比为 40.44%~82.59%。同时, 在 5 种板材 VOCs 的排放特征基础上, 对各类化合物进行了溯源分析, 便于从 VOCs 产生源头对其进行污染控制。

关键词: 家具板材; 挥发性有机物(VOCs); 组分特征; 溯源分析; 排放浓度

中图分类号: X502 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2022)07-3058-10

Traceability and emission characteristics analysis of VOCs from typical plates in customized furniture. TIAN Jiao^{1,2}, QIN Ye-xia^{1,2*}, YANG Shuai-jun¹, Lü Ye-tong¹, HUANG Hao-min^{1,2}, YE Dai-qi^{1,2} (1. School of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. National Engineering Laboratory for Volatile Organic Compounds Pollution Control Technology and Equipment, Guangzhou 510006, China). *China Environmental Science*, 2022,42(7): 3058~3067

Abstract: The composition, concentration and emission law of VOCs from five typical customized furniture plates were explored by using a 1m³ small environmental chamber under certain conditions. The results showed that 54 target compounds were identified from the five plates, and the main components were OVOCs and alkanes, accounted for 71.37%~85.77% and 11.79%~24.84%, respectively. The TVOCs concentration of different plates were quite different. The TVOCs concentration of veneer -medium density fiberboard(MDF) was as high as 836.49μg/m³, which was much higher than other boards, while it was the lowest in solid wood ecological board, which was the most environmentally friendly. The emission concentrations of VOCs from five kinds of boards were measured hourly. It was found that the relative emission concentrations of formaldehyde were as follows: veneer MDF > moisture-proof board > veneer particle board > solid wood ecological board > PVC blister board; the emission concentration of TVOCs (except formaldehyde) was as follows: veneer particle board > veneer MDF > PVC blister board > moisture-proof board > solid wood ecological board. In these five plates, formaldehyde, n-hexane and ethyl acetate were the main substances, and the concentration contribution of formaldehyde accounts for 40.44%~82.59% of TVOC. At the same time, based on VOCs emission characteristics from five kinds of plates, the traceability analysis of various compounds is helpful for the source control of VOCs pollution.

Key words: furniture plates; volatile organic compounds (VOCs); component and characteristics; source analysis; emission concentration

随着经济的快速发展和生活水平的提高,室内场所的装修越来越精致,建筑材料挥发出的挥发性有机物(VOCs),使得室内的空气质量变差。研究表明,现在大多数年轻人有超过 80%的时间在室内度过^[1]。VOCs 浓度过高或人们长期居于室内,会产生如头痛、头晕、干咳、恶心、疲劳、眼鼻喉刺痛、皮肤瘙痒以及注意力无法集中等严重症状,美国部署局将这些症状称为“病态建筑综合症”(SBS)、“建筑相关疾病”(BRI)和“化学物质过敏症”(MCS)^[2-4]。其中,

苯和甲醛被国际癌症机构(IARC)定为有毒致癌物质,有相关研究显示,它们具有生殖毒性^[5]、神经毒性^[6]和免疫毒性^[7]等不健康影响。同时,以光化学活性为特征的 VOCs 通过一系列光化学反应形成二次有机气溶胶(SOA),是大气颗粒物的主要组成部分之一^[8],从而对环境空气造成污染。

收稿日期: 2021-12-20

基金项目: 广州市科技计划项目(202002020020)

* 责任作者, 副研究员, qinyexia@scut.edu.cn

为了更好的评估 VOCs 对空气质量和人体健康的影响,许多研究人员对室内空气污染来源进行了研究,发现家具板材是室内污染的主要来源^[9-10].目前,对家具板材 VOCs 释放的研究主要集中在家具板材 VOCs 的检测方法、环境条件的影响和散发传质模型等方面.张瑞艳等^[11]总结了检测家具中挥发性有机物的方法有环境舱法、气袋法和 C-history 法,环境舱可以模拟室内环境条件,检测数据更加真实^[12],因此被广泛使用.Fechter 等^[13]研究表明,当环境温度升高,家具排放的 VOCs 的浓度也增大;当相对湿度增大时,极性较强的化合物浓度也增大,而非极性化合物的浓度不发生变化.家具板材中 VOCs 的释放是一个复杂的传质过程,可以用经验模型和基本传质模型去描述其释放过程^[14-15],基本传质模型中有三个重要的参数:初始浓度 C_0 、扩散系数 D_m 和分配系数 K ^[16],用快速简便的方法测量出这三个参数,有助于丰富数据库,快速筛选家具 VOCs 排放^[17-18].Ho 等^[19]测量了五种常见家具的排放速率,相对排放速率为:餐桌>皮革沙发>桌椅>床头柜>橱柜.许多研究测定了板材排放 VOCs 的组分和浓度,但对其长期排放规律的研究很少,因此,研究板材

VOCs 的溯源分析和排放特征是十分必要的.

本文利用 1m³ 环境舱,对 5 种定制家具板材 VOCs 的排放特征进行分析,对比研究不同板材 VOCs 排放浓度和组分差异,对其差异进行原因分析,并找出其关键 VOCs 组分;同时,通过调查分析对板材 VOCs 的组分进行溯源.本文的目的是让人们清楚地了解室内家具板材排放 VOCs 的情况,能够从源头开始就找到绿色环保型定制家具原材料;同时,对板材释放的 VOCs 进行溯源分析,进而可以从板材产生 VOCs 的源头采取控制措施,以提高空气质量,尽可能降低挥发性有机物对人体健康的影响.

1 材料与方法

1.1 材料的选取

本研究使用的板材来自广州市某定制家具有限公司,根据板材的品种、共同性和受欢迎程度选取了 5 种典型的家具板材,分别为饰面颗粒板、饰面中纤板、防潮板、PVC 吸塑板和实木生态板.这些样品在使用之前都是密封保存,防止受环境因素的影响.各种板材的详细信息如表 1.

表 1 试验家具板材的基本信息
Table 1 The basic information of test furniture plates

板材名称	板材分类	贴面情况	长×宽(m)	厚度(mm)	数量
饰面颗粒板	颗粒板	两面三聚氰胺贴纸,侧面未贴	0.5×0.5	18	2
饰面中纤板	中密度板	一面三聚氰胺贴纸,侧面未贴	0.5×0.5	18	2
防潮板	颗粒板	四周均无贴纸	0.5×0.5	18	2
PVC 吸塑板	中密度板	四周聚氯乙烯贴纸	0.5×0.5	18	2
实木生态板	多层板	两面三聚氰胺贴纸,侧面未贴	0.5×0.5	18	2

1.2 试验仪器

HD-F801 型环境舱是购自东莞市海达仪器有限公司,它是根据国家标准 GB 18580-2017^[20]、ASTM D6007-02^[21]、EN 717-1:2004^[22]、ANSI/BIFMA M7.1-2007^[23]和实验条件定制的一套专门针对板材总挥发性有机物(TVOCs)检测的 1m³ 气候箱,其外型尺寸为长 2160mm 高 2020mm 宽 1180mm(如图 1).箱体采用夹套设计,为两层不锈钢内舱,中间空气层,内舱镜面不锈钢,不产生和不吸附甲醛,外层钢板喷塑.箱体包括工作室和设备室两个部分,工作室尺寸为深 1000mm 宽 800mm 高 1250mm,它里面有风扇隔板、调速风机、湿度传感

器、热交换器、进风口和出风口等,工作室内存有样品支架,主要用于放置测试样品.设备室由位于保温舱体左侧的露点温度水箱、水泵、制冷压缩机、活性炭过滤器和水阀等组成.

1.3 试验步骤

在测试之前,所有的板材用聚四氟薄膜密闭封装数日,使其内部双面扩散分布均匀,不会受到外部环境的影响.①用蒸馏水清洗环境舱内壁 3 次,晾干之后,启动环境舱以 30℃运行,使得舱内的清洁空气均匀分布.②采集背景浓度,根据标准 GBT 31107-2014323^[24],甲醛背景值应≤6μg/m³,TVOCs 的背景值应≤50μg/m³,各个单体(主要是苯、甲苯、二甲苯)的

背景值应 $\leq 5\mu\text{g}/\text{m}^3$.③把两块试验板材垂直放在舱内中央,参数设置参照标准 GB 18580-2017^[20],温度设置为 $(23\pm 0.5)^\circ\text{C}$,相对湿度为 $(45\pm 3)\%$,风速为 $0.2\text{m}/\text{s}$,

置换率为 $1\text{m}^3/\text{h}$.④从放入板材开始计时,按照时间间隔为 24 小时进行采样,排放浓度趋于稳定就停止采样.⑤取出样品重复步骤①~④,继续测量新的板材.

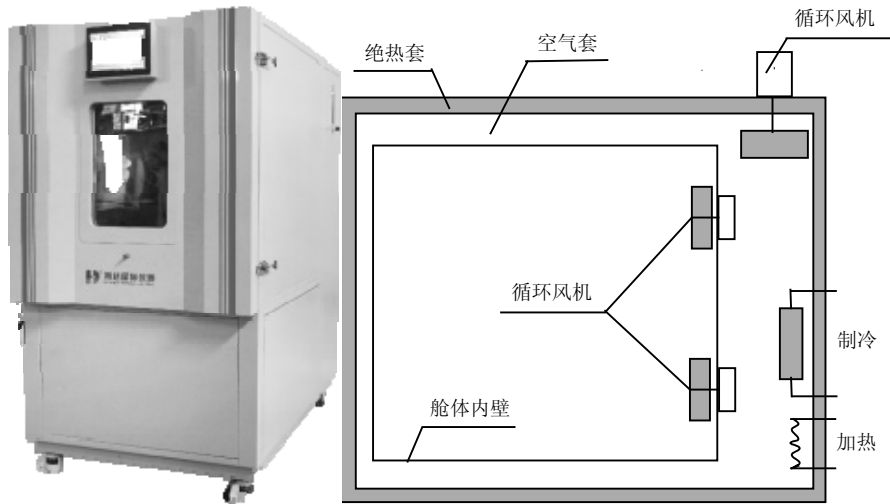


图 1 环境舱结构
Fig.1 Structural diagram of environment cabin

1.4 VOCs 分析方法

表 2 HPLC、TD 和 GCMS 系统的操作条件
Table 2 Operating conditions of HPLC、TD and GC/MS system

参数	条件
①高效液相色谱仪(HPLC)	
柱温箱温度	40℃
总流速	1.0mL/min
流动相	乙腈和水
洗脱程序	60%乙腈(20min)—100%乙腈(10min)— 60%乙腈(2min)—60%乙腈(8min)
色谱柱	C18 色谱柱(4.60mm,250mm,5.0μm)
波长通道	360nm
进样量	20μL
②热脱附仪(TD)	
阀门温度	250℃
脱附温度	300℃
色谱柱流量	2.0mL/min
脱附速率和时间	30mL/min,12min
传输线温度	250℃
捕集阱温度	-3℃
③GCMS 系统	
载气	He
进样口温度	260℃
总流量	12.0mL/min
色谱柱	Rtx-1 色谱柱(0.25mm,60m,1μm)
色谱柱流量	1.50mL/min
升温程序	35℃(5min)—6℃/min (260℃)— 260℃(1min)
离子源温度	200℃
检测电压	0.85V
采集方式	Scan
间隔(sec)	0.3

参照标准 HJ 683-2014^[25],甲醛采样使用 EM-500 防爆个体恒流采样器(深圳国技仪器有限公司)和 DNPH 采样管(宁波环测实验器材有限公司),以流量 $500\text{mL}/\text{min}$ 采样 10L,分析使用高效液相色谱仪(日本岛津公司,型号 LC-20AT),使用 13 种醛酮类化合物标准液体(上海安普实验科技股份有限公司)对样品进行定性和定量分析.

参照标准 HJ 734-2014^[26],VOCs(除甲醛)采样使用 EM-500 防爆个体恒流采样器和组合 1 不锈钢吸附管(美国 Camsco 公司),以流量 $250\text{mL}/\text{min}$ 采样 5L,吸附管分析用 Turbo Matrix TD 热脱附仪(美国 Perkin Elmer 公司)和 GCMS 气相色谱-质谱联用仪(日本岛津公司,型号 QP2010Ultra),所得的数据用上海安普实验科技股份有限公司的 24 种混合标准物质和 35 种混合标准物质进行定性,用外标法定量,标准物质之外的 VOCs 用甲苯标线定量. HPLC、TD 和 GCMS 系统的操作条件如表 2.

1.5 质量保证/质量控制(QA/QC)

本研究中的 QA/QC 主要涉及到两个环节: VOCs 采样和数据分析.采样过程中的 QA/QC 主要是环境舱的气密性测试,采用恒压采样法对环境舱的空气泄漏率进行测定^[27];吸附管在使用前用高纯氮气进行活化,每种板材测试前都要选取一根吸附管和 DNPH 管做空白样;样品采集、样品保存均严

格按照 HJ 734-2014^[26]的相关规定进行.数据分析过程中的 QA/QC 包括分析仪器的校准、调谐;定量的标准曲线的相关系数需达到 0.999,以保证数据结果的准确性.

2 结果与讨论

2.1 板材排放 VOCs 的溯源分析

本研究选取的是广州市某定制家具有限公司的板材,有饰面颗粒板、防潮板、实木生态板、饰面中纤板和 PVC 吸塑板.对颗粒板进行实地考察,发现其生产的流程如图 2.由图可知,会产生 VOCs

的环节有两个地方,一个是木材原料,这是产生 VOCs 的自然源,三种板主要用的木材原料为松木,而两种板主要用的木材原料是马尾松;另一个是胶黏剂的添加,甲醛的主要来源为胶黏剂^[28].本文选取的板材有带贴面材料,它也会产生 VOCs.PVC 贴面材料是由 PVC 树脂、填充剂、增塑剂、着色剂和稳定剂组成;三聚氰胺贴面材料是将带有不同颜色或纹理的纸在树脂(三聚氰胺树脂和脲醛树脂)中浸泡后,干燥到一定固化程度,经热压在基板上.总结下来,木材原料、胶黏剂和贴面材料是产生 VOCs 的部件.

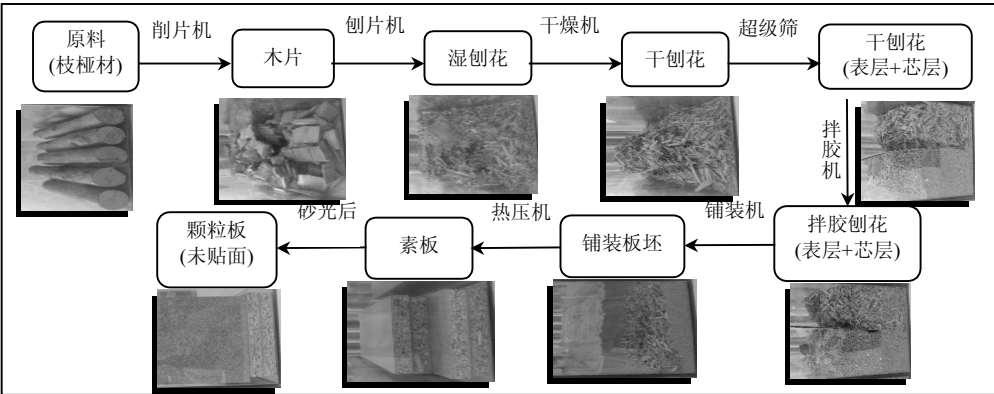


图 2 颗粒板的生产流程
Fig.2 Production process of particle board

本研究共检测出 54 种 VOCs,由表 3 可知,烷烃和醛类化合物最多,分别有 18、12 种,烷烃主要来源于木材原料和胶黏剂或其他添加剂,木屑和木材纤维中有大量烷烃^[28],醛类主要来源为木材原料、贴面材料和胶黏剂溶剂,合成三聚氰胺贴面材料中的树脂会产生己醛;芳香烃和醇类化合物各有 6 种,芳香烃主要来源于贴面材料和胶黏剂溶剂,苯常作胶黏剂中的稀释剂和溶剂;醇类的主要来源为木材原料

和贴面材料,2-乙基己醇常作胶黏剂的溶剂;再有卤代烃、酮类和脂类化合物各 3 种,卤代烃的主要来源是胶黏剂,酮类的主要来源为木材原料和贴面材料的胶黏剂溶剂,甲基乙基酮常用于多种树脂的润滑剂,脂类的主要来源为贴面材料和增塑剂;最后是烯烃和其他化合物,分别为 2、1 种,烯烃类物质主要来源为木材原料,大多数松科类植物都会产生 α -蒎烯^[29],乙酸的主要来源是木材原料.

表 3 54 种目标化合物列表
Table 3 List of 53 target compounds

序号	物种名称	物种类别	CAS 号	分子式	毒性,健康危害
1	异戊烷	烷烃	78-78-4	(CH3) ₂ CHCH ₂ CH ₃	低毒,麻醉及轻度刺激作用
2	正戊烷	烷烃	109-66-0	C ₅ H ₁₂	低毒,对眼和呼吸道的轻度刺激
3	2-甲基戊烷	烷烃	107-83-5	C ₂ H ₅ CH(CH ₃)C ₂ H ₅	对眼和上呼吸道有刺激性
4	3-甲基戊烷	烷烃	96-14-0	CH ₃ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ CH ₃	对眼睛、粘膜、呼吸道及皮肤有刺激性
5	正己烷	烷烃	110-54-3	C ₆ H ₁₄	低毒,有麻醉和刺激作用
6	甲基环戊烷	烷烃	96-37-7	CH ₃ C ₅ H ₉	对眼睛、皮肤、粘膜和上呼吸道有刺激性
7	环己烷	烷烃	110-82-7	C ₆ H ₁₂	低毒,对眼和上呼吸道有轻度刺激作用
8	2-甲基己烷	烷烃	31394-54-4	(CH3) ₂ CHCH(CH ₂) ₃ CH ₃	对眼睛、皮肤、粘膜和上呼吸道有刺激作用

续表 3

序号	物种名称	物种类别	CAS 号	分子式	毒性,健康危害
9	3-甲基己烷	烷烃	589-34-4	C ₂ H ₅ CH(CH ₃)C ₃ H ₇	低毒,对眼睛、皮肤、粘膜和皮肤有刺激作用
10	正庚烷	烷烃	142-82-5	C ₇ H ₁₆	低毒,有麻醉作用和刺激性
11	甲基环己烷	烷烃	108-87-2	CH ₃ CH(CH ₂) ₅	低毒、有麻醉作用和刺激性
12	3-甲基庚烷	烷烃	589-34-4	C ₂ H ₅ CH(CH ₃)C ₃ H ₇	对皮肤有刺激性
13	十二烷	烷烃	112-40-3	C ₁₂ H ₂₆	低毒,对身体有刺激作用
14	2,2,4,6,6-五甲基庚烷	烷烃	13475-82-6	C ₁₂ H ₂₆	对身体有刺激作用和麻醉作用
15	十三烷	烷烃	629-50-5	C ₁₃ H ₂₈	对身体有刺激作用
16	十四烷	烷烃	629-59-4	C ₁₄ H ₃₀	低毒,对身体有刺激作用
17	十六烷	烷烃	544-76-3	C ₁₆ H ₃₄	对眼睛、皮肤和上呼吸道有刺激性
18	十七烷	烷烃	629-78-7	C ₁₇ H ₃₆	对身体有刺激作用
19	甲醛	醛类	50-00-0	HCHO	1 类致癌物,对皮肤、黏膜有刺激作用
20	乙醛	醛类	75-07-0	CH ₃ CHO	2 类致癌物,对眼、鼻及上呼吸道有刺激性
21	戊醛	醛类	110-62-3	C ₄ H ₉ CHO	低毒,对眼及上呼吸道黏膜有刺激作用
22	己醛	醛类	66-25-1	C ₅ H ₁₁ CHO	低毒,对眼睛、粘膜和上呼吸道有刺激作用
23	庚醛	醛类	117-71-7	C ₆ H ₁₃ CHO	低毒,对眼、粘膜和上呼吸道有刺激性
24	辛醛	醛类	124-13-0	C ₇ H ₁₅ CHO	低毒,对呼吸道、眼和皮肤有刺激性
25	壬醛	醛类	124-19-6	C ₈ H ₁₇ CHO	对眼有刺激作用
26	癸醛	醛类	112-31-2	C ₉ H ₁₉ CHO	对眼有刺激作用
27	十二醛	醛类	112-54-9	C ₁₁ H ₂₃ CHO	对眼、呼吸系统和皮肤有刺激作用
28	十三醛	醛类	10486-19-8	C ₁₂ H ₂₅ CHO	对眼睛、呼吸道和皮肤有刺激作用
29	十六醛	醛类	629-80-1	C ₁₅ H ₃₁ CHO	对眼睛、呼吸道和皮肤有刺激作用
30	苯甲醛	醛类	100-52-7	C ₆ H ₅ CHO	低毒,对眼和呼吸道黏膜有刺激作用
31	苯	芳香烃	71-43-2	C ₆ H ₆	1 类致癌物,对皮肤、粘膜有刺激作用
32	甲苯	芳香烃	108-88-3	C ₆ H ₅ CH ₃	3 类致癌物,对皮肤、粘膜有刺激性,对中枢神经有麻醉作用
33	乙苯	芳香烃	100-41-4	C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₃	2B 类致癌物,对皮肤、粘膜有较强刺激性
34	对二甲苯	芳香烃	106-42-3	(CH ₃) ₂ C ₆ H ₄	低毒,对眼及上呼吸道有刺激作用
35	邻二甲苯	芳香烃	95-47-6	(CH ₃) ₂ C ₆ H ₄	低毒,对眼及上呼吸道有刺激作用
36	间二甲苯	芳香烃	108-38-3	(CH ₃) ₂ C ₆ H ₄	低毒,对眼及上呼吸道有刺激作用
37	乙醇	醇类	64-17-5	CH ₃ CH ₂ OH	低毒性,为中枢神经系统抑制剂
38	异丙醇	醇类	67-63-0	(CH ₃) ₂ CHOH	3 类致癌物,对眼、呼吸道的黏膜有刺激作用
39	2-甲基丙醇	醇类	78-83-1	CH ₃ CH(CH ₃)CH ₂ OH	低毒,对粘膜、上呼吸道、眼和皮肤有强烈的刺激性
40	正丁醇	醇类	71-36-3	CH ₃ (CH ₂) ₃ OH	低毒,对眼、鼻、喉部有刺激性
41	正己醇	醇类	111-27-3	CH ₃ (CH ₂) ₅ OH	低毒,对眼睛和皮肤有刺激性
42	2-乙基己醇	醇类	68526-83-0	C ₄ H ₉ CH(CH ₂ H ₅)CH ₂ OH	中毒、对眼睛有强烈刺激作用
43	氯甲烷	卤代烃	74-87-3	CH ₃ Cl	3 类致癌物,对中枢神经系统有麻痹作用
44	二氯甲烷	卤代烃	78-83-2	ClCH ₂ Cl	2A 类致癌物,对中枢神经和呼吸系统有麻痹作用
45	三氯甲烷	卤代烃	67-66-3	CHCl ₃	2B 类致癌物,对中枢神经系统有麻痹作用
46	丙酮	酮类	67-64-1	CH ₃ COCH ₃	微毒,对中枢神经系统的麻醉作用
47	甲基乙基酮	酮类	78-93-3	CH ₃ COCH ₂ CH ₃	低毒,对眼、鼻、喉、粘膜有刺激性
48	甲基庚烯酮	酮类	110-93-0	(CH ₃) ₂ CCH(CH ₂) ₂ COCH ₃	无毒,对消化道、呼吸道、皮肤及眼睛等有刺激作用
49	乙酸甲酯	脂类	79-20-9	CH ₃ COOCH ₃	对人体有麻醉和刺激作用
50	乙酸乙酯	脂类	110-54-3	CH ₃ COOCH ₂ CH ₃	低毒,对眼、鼻、咽喉有刺激作用
51	乙酸丁酯	脂类	123-86-4	CH ₃ COO(CH ₂) ₃ CH ₃	毒性较小,对眼及上呼吸道有刺激作用
52	α-蒎烯	烯烃	80-56-8	C ₁₀ H ₁₆	对眼睛、皮肤、粘膜和呼吸道有刺激作用
53	d-柠檬烯	烯烃	5989-27-5	C ₁₀ H ₁₆	无毒,有抗癌作用
54	乙酸	羧酸	64-19-7	CH ₃ COOH	低毒,对眼睛、鼻、喉和呼吸道有刺激性

2.2 5 种板材 VOCs 的逐时排放浓度

图 3 为 5 种板材 VOCs 排放浓度随时间的变化曲线.由图 3a 可知,在 96h 之后,5 种板材甲醛的排放浓度均随着时间的延长而呈下降趋势,下降幅度随时间增大越来越小;在 96h 之前,防潮板和 PVC 吸塑

板随时间的增大甲醛的排放浓度也在增大,可能是其基板内的甲醛缓慢释放出来,到 96h 时,达到甲醛释放的峰值.5 种板材的甲醛相对排放浓度比较为:饰面中纤板>防潮板>饰面颗粒板>实木生态板>PVC 吸塑板.通过调研了解到,密度板中胶黏剂的

含量通常在 10%~12%,颗粒板中胶黏剂的含量在 7%~8%左右,而多层板胶黏剂的含量最少,只有 3%左右,因此,预测甲醛的排放浓度比较为:饰面中纤板>饰面颗粒板>实木生态板,这与实验结果完全吻合。防潮板和饰面颗粒板的基板都是颗粒板,但防潮板释放的甲醛浓度却比饰面颗粒板高,可能是因为两块板生产厂家的不同,基板中所添加的甲醛含量不同,防潮板中防潮剂甲醛含量高于两张正面三聚氰胺贴纸中的甲醛含量。对于 PVC 吸塑板,可能是因为密度板被贴面材料全覆盖,密度板中甲醛分子不易散发出来,所以其甲醛的排放浓度最低。

由图 3b 可知,在 120h 之后,5 种板材 TVOCs(除甲醛)的排放浓度随着时间的延长而呈下降趋势;而在 120h 内,其排放浓度无明显的上升或下降的规律,浓度在无规律波动。5 种板材 TVOCs(除甲醛)的相对排放浓度比较为:饰面颗粒板>饰面中纤板>PVC 吸塑板>防潮板>实木生态板。饰面颗粒板的排放浓度最高,是因为它侧面没有贴纸,基板内的挥发性有机物可以从板内释放出来,并且它的两个正面都贴有三聚氰胺贴纸,增加了 VOCs 的产生来源。饰面中纤板侧面没有贴纸且一面贴有三聚氰胺贴纸而排放浓度居第二。在测试时间 36h 之前,防潮板的排放浓度比 PVC 吸塑板高,而 36h 之后,PVC 吸塑板的排放浓度高于防潮板,可能是因为防潮板的四周没有封边,VOCs 分子在 36h 之前从基板中快速释放出来,而后基材所含的 VOCs 浓度降低,导致排放浓度下降的趋势更明显,同时 PVC 吸塑板是被贴纸全覆盖,所以 PVC 吸塑板的排放浓度的下降趋势相对平缓。TVOCs(除甲醛)排放浓度最低的是实木生态板,验证了它是一种环保的板材。

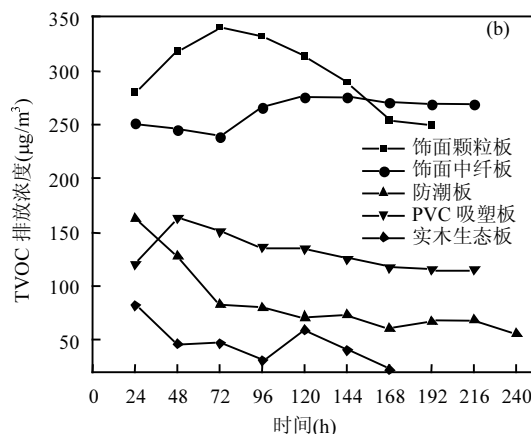
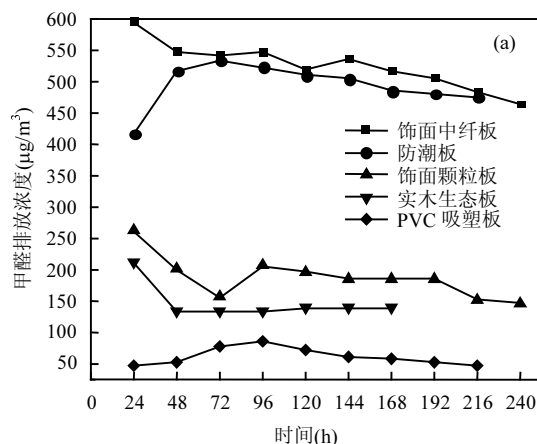


图 3 5 种板材甲醛和 TVOCs(除甲醛)排放浓度随时间的变化

Fig.3 Variation of formaldehyde and TVOCs (except formaldehyde) emission concentrations with time in five plates

2.3 5 种板材的 VOCs 浓度及组分特征

从图 3 可知,5 种板材 TVOCs 浓度趋于稳定的时间段为 168h,选择各板材 168h 数据,对 5 种板材总挥发性有机物的浓度水平以及组成特征进行分析,按有机物类别将 VOCs 的组分分为烷烃、烯烃、卤代烃、芳香烃和含氧挥发性有机物(OVOCs),结果如图 4 所示。由图可知,不同板材的 TVOCs 浓度水平存在明显差异,饰面中纤板、防潮板、饰面颗粒板、PVC 吸塑板和实木生态板的 TVOCs 浓度分别为 836.49,578.24,449.26,190.65,161.87 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,是因为每种板材的制作工艺不同。5 种板材中,饰面中纤板对室内的空气质量影响最大,实木生态板对室内空气质量影响最小,对人的健康影响也会最小。

5 种板材中 VOCs 浓度占比最高的组分都是 OVOCs,分别为 71.56%、73.15%、80.53%、71.37%和 85.77%(图中从左到右,下同),一方面是因为含氧挥发性有机物的物种很多,另一方面是因为甲醛贡献了很高的浓度,后面会有详细说明。5 种板材中浓度占比第二的组分均是烷烃,分别为 19.19%、24.84%、14.06%、21.47%和 11.79%,烷烃最主要的来源为木材原料,5 种板材用的木材原料都是松科类植物。除了 PVC 吸塑板,其他的 4 种板材浓度占比第三的组分都是芳香烃,分别为 9.02%、1.53%、5.19%和 2.43%,而 PVC 吸塑板中浓度占比第三的组分是卤代烃,大小为 6.39%,可能是因为其贴面材料和其他板材不一样,所以卤代烃含量有差异。饰面中纤板、饰面颗粒板和防潮板中烯烃和卤代烃的浓度占

比太低可以忽略不计,实木生态板中不含烯烃和卤代烃,PVC吸塑板中不含烯烃,PVC吸塑板中芳香烃的浓度占比为0.77%.

本文数据与杜超^[30]、李世杰等^[31]的研究结果一致,颗粒板主要排放物种为烷烃和芳香烃,而陈峰^[32]利用GC-MS气质联用仪测到颗粒板木材原料中排放的VOCs主要成分烷烃和芳香烃.沈隽等^[33]利用小型环境舱测出中纤板的主要排放物种为芳香烃、烷烃和烯烃,而杜超^[30]研究的纤维板的主要排放物种为烯烃、芳香烃和烷烃,这与本文的物种结果类似,但物种占比却有一些差异,表明不同板材的生产加工工艺不一样,使用的木材原料和贴面材料也不同,才会导致各板材的浓度和组分占比存在差异性.

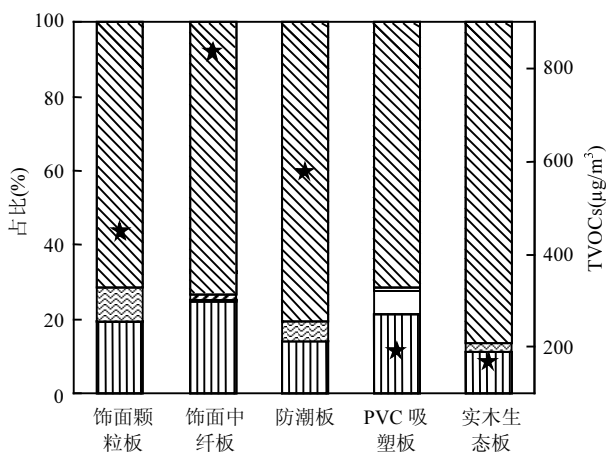


图4 五种板材TVOCs的浓度水平及VOCs的组分特征
Fig.4 TVOCs concentration levels and VOCs component characteristics of five plates

2.4 VOCs 主要化合物及溯源分析

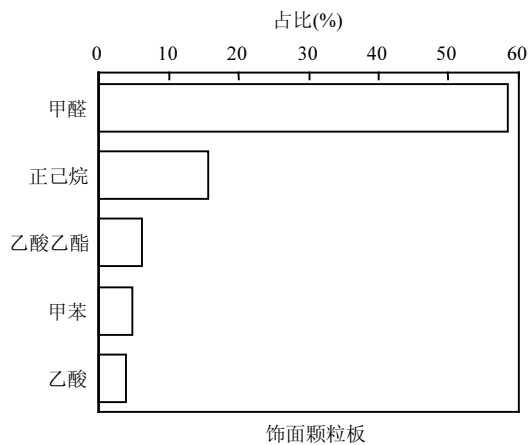
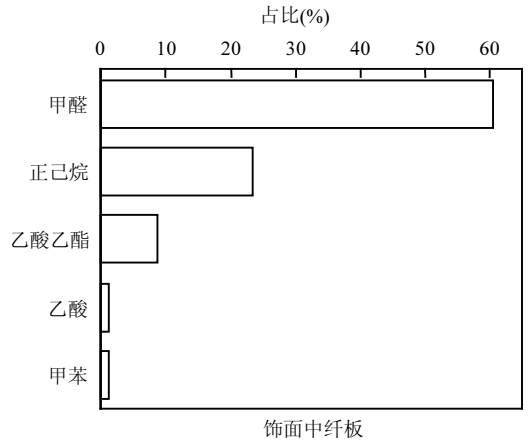


图5为不同板材中对TVOCs浓度贡献排名前5的VOCs组分.5种板材中对TVOCs浓度贡献占比最高的组分都是甲醛,贡献占比分别为58.34%、60.53%、72.19%、40.44%和82.59%.Kim等^[34]利用小型环境舱,测出中密度板中甲醛浓度占比也很高.本文中板材所用的胶黏剂为脲醛树脂胶黏剂,它是由尿素与甲醛缩聚合成,其存在游离甲醛,木材原料也会产生甲醛,但其甲醛含量与脲醛树脂相比可以忽略不计^[28].5种板材中对TVOCs浓度贡献占比第2的组分都是正己烷,贡献占比分别为15.59%、23.49%、11.11%、10.94%和9.32%,王启繁等^[35]发现三聚氰胺贴面刨花板产生的VOCs中存在正己烷,李世杰等^[31]研究的4种密度板中也产生了正己烷,Kozicki^[36]在溶剂型胶黏剂中检测到了正己烷,在He等^[28]的研究中,木屑和木材纤维中存在大量的烷烃,这与本文结果一致.饰面颗粒板、饰面中纤板和实木生态板中对TVOCs浓度贡献占比第3的组分都是乙酸乙酯,贡献占比分别为6.10%、8.64%和3.18%,Kozicki等^[36]和Jiang等^[37]分别在溶剂型胶黏剂和颗粒板中检测到乙酸乙酯的挥发,表明乙酸乙酯的主要来源为胶黏剂和贴面材料的制备中.除了以上化合物,甲苯、乙酸、异戊烷和丙酮也是5种板材中对TVOCs浓度贡献占比比较高的化合物,乙酸和丙酮存在于马尾松原料中^[38],在松木纤维干燥排气中发现了甲苯和丙酮^[39],在He^[28]的研究中,中密度板中含量最多的化合物是乙酸,半纤维素中乙酰基的水解可以形成乙酸,甲苯和异戊烷主要来自木材屑.浓度贡献排名前5的化合物分别贡献了饰面颗粒板VOCs的88.52%、饰面中纤板的95.62%、防潮板的92.44%、PVC吸塑板的81.31%和实木生态板的99.10%.



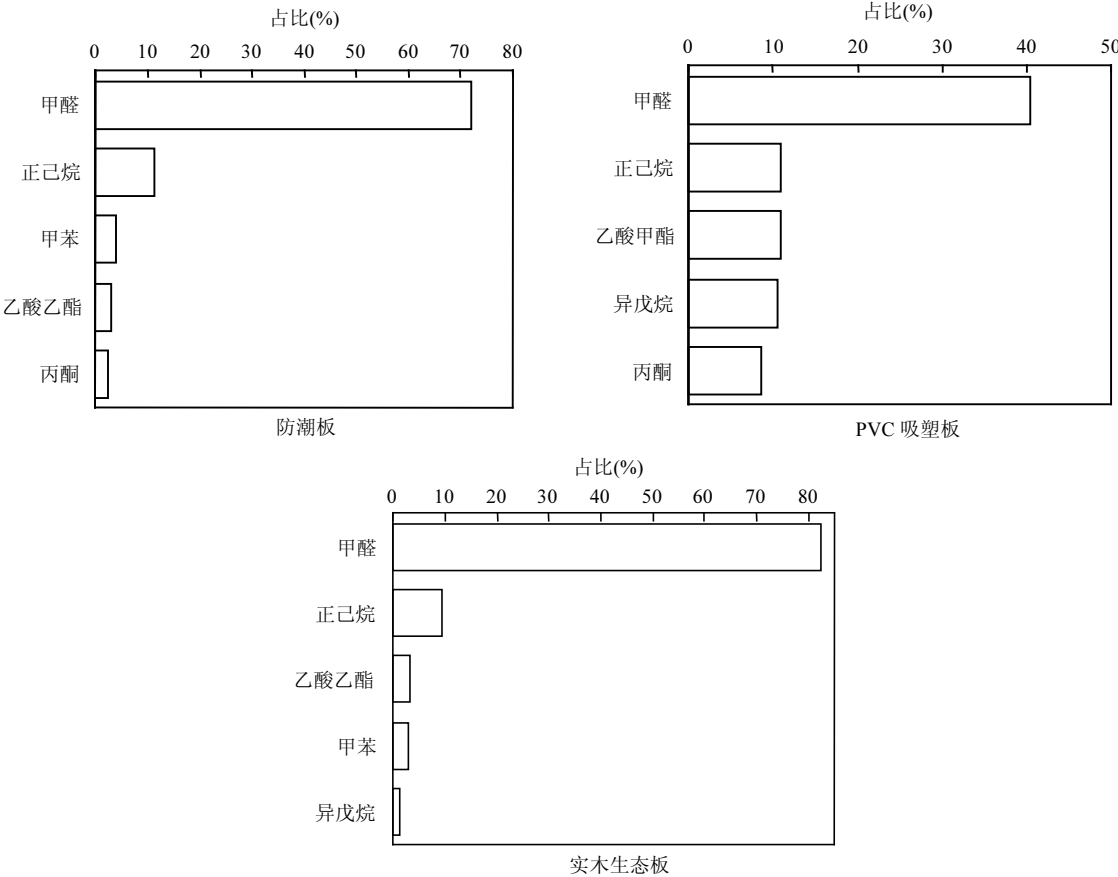


图 5 不同板材中对 TVOCs 浓度贡献排名前 5 的 VOCs 组分
Fig.5 Top 5species of VOCs contributing to the TVOCs concentration in different plates

从表 3 可以看出,基本上所有的目标化合物都对人体有伤害,甲醛因其释放浓度高和有致癌性而被广泛关注,但除了甲醛,浓度贡献占比前 5 的化合物也值得关注.虽然正己烷的毒性是低毒,但当其浓度累积过高时,对人体还是有一定的伤害,而甲苯是 3 类致癌物,虽对人没有致癌性,但会对人的皮肤、粘膜有刺激性,对中枢神经系统有麻醉作用.为了提高室内的空气质量,减少挥发性有机物对人体的危害,可以从三个方面对板材源头污染进行控制:一是延长木材原料干燥蒸发时间,尽可能蒸发出更多的 VOCs;二是使用甲醛含量更少的胶黏剂^[40-41]三是在贴面材料制备过程中使用安全健康的添加剂.

3 结论

3.1 定制家具板材产生挥发性有机物的环节有:①基板所用的木材原料;②添加的胶黏剂;③三聚氰胺和 PVC 贴面材料.

3.2 对 5 种板材 VOCs 的排放浓度进行逐时测量,

发现甲醛的相对排放浓度比较为:饰面中纤板>防潮板>饰面颗粒板>实木生态板>PVC 吸塑板,而 TVOCs(除甲醛)的相对排放浓度比较为:饰面颗粒板>饰面中纤板>PVC 吸塑板>防潮板>实木生态板.

3.3 不同板材的 TVOCs 浓度水平差异较大,饰面中纤板的 TVOCs 浓度高达 $836.49\mu\text{g}/\text{m}^3$,远高于其它板材,实木生态板的 TVOCs 浓度最低,是 5 种板材中最环保的板材.不同板材的 VOCs 组成差异不大,都是以 OVOCs 和烷烃为主.烷烃的主要来源是木材原料和胶黏剂;芳香烃的主要来源是贴面材料和胶黏剂溶剂;卤代烃的主要来源是胶黏剂;OVOCs 的主要来源是木材原料、胶黏剂和添加剂.

3.4 5 种板材中 TVOCs 浓度贡献排名前 5 的组分差不多,其主要贡献者都是甲醛和正己烷.除此之外,在 5 种板材中贡献较高的组分是乙酸乙酯、乙酸、异戊烷和甲苯.这些化合物对人都会造成一定的伤害,可以从产生源头对其进行控制,提高人们生活的室内空气质量.

4 展望

4.1 室内环境中板材 VOCs 的释放是一个复杂的传质过程,需建立数学模型去描述其释放过程,而模型中表征材料 VOCs 散发的关键参数是初始可散发浓度 C_0 、扩散系数 D_m 和分配系数 K ,之后的研究可以通过舱内逐时浓度来拟合确定这三个关键参数,以丰富家具板材排放数据库。

4.2 为了提高室内的空气质量,除了从板材制备方面采取控制措施,使用者对板材种类和装载率的选择也是至关重要的。

参考文献:

- [1] Klepeis N E, Nelson W C, Ott W R, et al. The National Human Activity Pattern Survey (NHAPS): A resource for assessing exposure to environmental pollutants [J]. *J. Expo. Anal. Environ. Epidemiol.*, 2000,11(3):231-252.
- [2] Sahlberg B, Gunnbjörnsdóttir M, Soon A, et al. Airborne molds and bacteria, microbial volatile organic compounds (MVOC), plasticizers and formaldehyde in dwellings in three North European cities in relation to sick building syndrome (SBS) [J]. *Science of the Total Environment*, 2013,444:433-440.
- [3] Spengler J, Sexton K. Indoor air pollution: A public health perspective [J]. *Science*, 1983,221(4605):9-17.
- [4] Wolkoff P, Nielsen G D. Non-cancer effects of formaldehyde and relevance for setting an indoor air guideline [J]. *Environment International*, 2010,36(7):788-799.
- [5] Duong A, Steinmaus C, Mchale C M, et al. Reproductive and developmental toxicity of formaldehyde: A systematic review [J]. *Mutation Research-Reviews in Mutation Research*, 2011,728(3):118-138.
- [6] Tang X-Q, Ren Y-K, Chen R-Q, et al. Formaldehyde induces neurotoxicity to PC12 cells involving inhibition of paraoxonase-1 expression and activity [J]. *Clinical & Experimental Pharmacology & Physiology*, 2011,38(4):208-214.
- [7] Vargová M, Wagnerová J, Lišková A, et al. Subacute immunotoxicity study of formaldehyde in male rats [J]. *Drug and Chemical Toxicology*, 1993,16(3):255-275.
- [8] Hatfield M L, Huff Hartz K E. Secondary organic aerosol from biogenic volatile organic compound mixtures [J]. *Atmospheric Environment*, 2011,45(13):2211-2219.
- [9] Harb P, Locoge N, Thevenet F. Emissions and treatment of VOCs emitted from wood-based construction materials: Impact on indoor air quality [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018,354:641-652.
- [10] Jian K, Liu J, Pei J. The indoor volatile organic compound (VOC) characteristics and source identification in a new university campus in Tianjin, China [J]. *Journal of the Air & Waste Management Association* (1995), 2017,67(6):725-737.
- [11] 张瑞艳,王莹,索也兵.木家具中甲醛及挥发性有机物检测方法分析 [J]. *家具*, 2019,40(6):108-111.
- [12] Zhang R Y, Wang Y, Suo Y B. Analysis of detection methods of formaldehyde and volatile organic compounds in wood furniture [J]. *Furniture*, 2019,40(6):108-111.
- [13] Guo H, Murray F, Lee S C, et al. Evaluation of emissions of total volatile organic compounds from carpets in an environmental chamber [J]. *Building and Environment*, 2004,39(2):179-187.
- [14] Fechter J-O, Englund F, Lundin A. Association between temperature, relative humidity and concentration of volatile organic compounds from wooden furniture in a model room [J]. *Wood Material Science and Engineering*, 2006,1(2):69-75.
- [15] Xiong J Y, Chen F Q, Sun L H, et al. Characterization of VOC emissions from composite wood furniture: Parameter determination and simplified model [J]. *Building and Environment*, 2019,161:106237.
- [16] 杨叶,李立清,马卫武,等.相对湿度、温度对胶合板甲醛释放的影响 [J]. *中国环境科学*, 2016,36(2):390-397.
- [17] Yang Y, Li L Q, Ma W W, et al. Effects of relative humidity and temperature on formaldehyde emission from plywood [J]. *China Environmental Science*, 2016,36(2):390-397.
- [18] Xiong J Y, Liu C, Zhang Y P. A general analytical model for formaldehyde and VOC emission/sorption in single-layer building materials and its application in determining the characteristic parameters [J]. *Atmospheric Environment*, 2012,47:288-294.
- [19] Wang Y Z, Yang T, He Z C, et al. A general regression method for accurately determining the key parameters of VOC emissions from building materials/furniture in a ventilated chamber [J]. *Atmospheric Environment*, 2020,231:117527.
- [20] Xiong J Y, Yao Y, Zhang Y P. C-history method: rapid measurement of the initial emittable concentration, diffusion and partition coefficients for formaldehyde and VOCs in building materials [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011,45(8):3584-3590.
- [21] Ho D X, Kim K H, Sohn J R, et al. Emission rates of volatile organic compounds released from newly produced household furniture products using a large-scale chamber testing method [J]. *Scientific World Journal*, 2011,11:1597-1622.
- [22] GB 18580-2017 室内装饰装修材料 人造板及其制品中甲醛释放限量 [S].
- [23] GB 18580-2017 Indoor decorating and refurbishing materials-Limit of formaldehyde emission of wood-based panel and finishing products [S].
- [24] ASTM D6007-02 小型环境箱测定木制品释放气体中甲醛浓度的标准测试方法 [S].
- [25] ASTM D6007-02 Standard test method for determining formaldehyde concentration in air from wood products using a small scale chamber [S].
- [26] EN 717-1:2004 木基板-甲醛释放的测定 [S].
- [27] EN 717-1:2004 Wood-based panel-Determination of formaldehyde release [S].
- [28] ANSI/BIFMA M7.1-2007 测定从办公家具、部件和座椅中排放出的挥发性化合物(VOC)的标准试验方法 [S].
- [29] ANSI/BIFMA M7.1-2007 Standard test method for determining VOC emissions from office furniture, components and Seating [S].

- [24] GBT 31107-2014 家具中挥发性有机化合物检测用气候舱通用技术条件 [S].
GBT 31107-2014 Environmental chamber for the determination of volatile organic compounds of furniture-General technical requirements [S].
- [25] HJ 683-2014 环境空气 醛、酮类化合物的测定 高效液相色谱法 [S].
HJ 683-2014 Ambient air-Determination of aldehyde and ketone compounds-High performance liquid chromatography [S].
- [26] HJ 734-2014 固定污染源废气 挥发性有机物的测定 固相吸附-热脱附/气相色谱-质谱法 [S].
HJ 734-2014 Stationary source emission-Determination of volatile organic compounds-Sorbent adsorption and thermal desorption gas chromatography mass spectrometry method [S].
- [27] 李赵相,王冬梅,张 希.室内环境测试舱性能指标及测试方法的探讨 [C]//见:2016 年中国非金属矿科技与市场交流大会//中国安徽合肥: [出版者不详], 2016. 48-52.
Li Z X, Wang D M, Zhang X. The research of performance indicators and testing methods in the indoor environmental chamber[C]// see: 2016 China nonmetallic mining technology and market exchange conference //Hefei, Anhui, China: [publisher unknown], 2016:48-52.
- [28] He Z K, Zhang Y P, Wei W J. Formaldehyde and VOC emissions at different manufacturing stages of wood-based panels [J]. Building and Environment, 2012,47:197-204.
- [29] Adamova T, Hradecky J, Panek M. Volatile organic compounds (VOCs) from wood and wood-based panels: Methods for evaluation, potential health risks, and mitigation [J]. Polymers (Basel), 2020, 12(10):2289.
- [30] 杜 超.纤维板和刨花板 VOC 快速检测研究 [D]. 哈尔滨:东北林业大学, 2015.
Du C. Study on rapid VOC detection of fiberboard and particleboard [D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2015.
- [31] 李世杰,殷宝辉,赵雪艳,等.家具板材排放 VOCs 成分谱及排放因子研究 [J]. 环境科学研究, 2020,33(4):859-867.
Li S J, Yin B H, Zhao X Y, et al. Composition and emission factors of VOCs released from wood-based panels [J]. Research of Environmental Sciences, 2020,33(4):859-867.
- [32] 陈 峰.饰面刨花板挥发性有机化合物释放特性及影响因子的研究 [D]. 哈尔滨:东北林业大学, 2010.
Chen F. Study on the release characteristics and influence factors of volatile organic compounds emission from surface finishing particleboard [D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2010.
- [33] 沈 隽,李 爽,类成帅.小型环境舱法检测中纤板挥发性有机化合物的研究 [J]. 木材工业, 2012,26(3):15-18.
Shen J, Li S, Lei C S. Volatile organic compound emission from medium density fiberboard tested in a small environmental chamber [J]. China Wood Industry, 2012,26(3):15-18.
- [34] Kim S, Kim J-A, Kim H-J, et al. Determination of formaldehyde and TVOC emission factor from wood-based composites by small chamber method [J]. Polymer Testing, 2006,25(5):605-614.
- [35] 王启繁,沈 隽,蒋利群,等.三聚氰胺贴面刨花板对环境影响的综合评价 [J]. 中南林业科技大学学报, 2019,39(3):99-106.
Wang Q F, Shen J, Jiang L Q, et al. Comprehensive evaluation on impact of melamine veneer particleboard on indoor environment [J]. Journal of Central South University of Forestry & Technology, 2019,39(3):99-106.
- [36] Kozicki M, Guzik K. Comparison of VOC emissions produced by different types of adhesives based on test chambers [J]. Materials, 2021,14(8):1924.
- [37] Jiang C J, Li D D, Zhang P Y, et al. Formaldehyde and volatile organic compound (VOC) emissions from particleboard: Identification of odorous compounds and effects of heat treatment [J]. Building and Environment, 2017,117:118-126.
- [38] 兰 拓.马尾松木材干燥过程中有机挥发物释放的研究 [D]. 北京:北京林业大学, 2007.
Lan T. Study on VOC emission from the wood drying of pinus massoniana [D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2007.
- [39] 黄 山,周培国,卢志刚,等.松木、杨木纤维干燥排气总挥发性有机物与醛酮的排放特征 [J]. 木材工业, 2012,26(6):17-21.
Huang S, Zhou P G, Lu Z G, et al. Analysis of chemical emission from a medium density fiberboard plant [J]. China Wood Industry, 2012, 26(6):17-21.
- [40] Lubis M A R, Park B-D, Lee S-M. Modification of urea-formaldehyde resin adhesives with blocked isocyanates using sodium bisulfite [J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2017,73:118-124.
- [41] Yadav S M, Lubis M A R, Wibowo E S, et al. Effects of nanoclay modification with transition metal ion on the performance of urea-formaldehyde resin adhesives [J]. Polymer Bulletin, 2021,78(5):2375-2388.

作者简介: 田 娇(1997-),女,贵州铜仁人,华南理工大学硕士研究生,主要研究方向为大气环境与污染控制。