

研究与开发

4 种木材常温下醛和萜烯挥发物的释放

龙 玲, 王金林

(中国林科院木材工业研究所; 国家林业局木材科学与技术重点实验室, 北京 100091)

摘要: 利用高效液相色谱仪和气相色谱仪分析 4 种木材(杉木、杨木、马尾松和尾叶桉)中有机挥发物的成分及含量, 结果表明: 4 种木材生材常温均可释放多种醛和萜烯挥发物, 其中乙醛的释放量最高; 杉木和杨木释放的醛类明显高于马尾松和尾叶桉; 杉木释放的萜烯类明显高于其他 3 种木材; 温度由 20 °C 上升到 40 °C, 杉木醛类和萜烯类释放量显著增加。

关键词: 木材; 有机挥发物(VOC); 醛类; 萜烯类; 高效液相色谱(HPLC); 气相色谱(GC)

中图分类号:TQ351.27 文献标识码:A 文章编号:1001-8654(2007)03-0014-04

Aldehyde and Terpene Emissions from Four Species of Wood at Normal Temperature

LONG Ling, WANG Jin-lin

(Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry;

Key Lab of Wood Science and Technology of State Forestry Administration, Beijing 100091, China)

Abstract: Pure helium gas was applied to wood particles which were placed in a vessel. Aldehyde was collected by a 2,4-DNPH cartridge and analyzed by HPLC. Terpene was collected by an active carbon tube and analyzed by GC-FID. The results showed that aldehydes, such as formaldehyde, acetaldehyde, hexaldehyde, etc., and terpenes, including α -pinene, β -pinene and D-limonene, were released from green wood particles of Chinese Fir, Poplar, Masson's Pine and *Eucalyptus urophylla* at 40 °C. Acetaldehyde emission was much more than other components. Aldehyde emissions from Chinese Fir and Poplar were higher than from Masson's Pine and *E. urophylla*. Terpene emission from Chinese Fir was much more than from the other 3 species of wood. When the temperature rose from 20 °C to 40 °C, the volume of aldehyde and terpene emissions from Chinese Fir increased considerably.

Key words: wood; volatile organic compound(VOC); aldehyde; terpene; high performance liquid chromatography(HPLC); gas chromatograph(GC)

木材在常温下释放的有机挥发物(VOC)的成分与树木生长过程中释放的 VOC 一致, 主要是以戊二烯为构成单元的萜类, 但释放量相对较少。近年来, 国外学者开始对常温下木材及其人造板释放的 VOC 进行研究。

大平辰朗^[1]介绍了木材 VOC 的采集方法, 并分

析在干、潮湿 2 种状态下, 日本柳杉、扁柏和罗汉柏 VOC 释放成分的差异; Yoshid 等^[2]检测了用柳杉内墙板、栎木地板装修的居室的 VOC 释放情况, 结果表明室内挥发性物质主要有萜烯、甲醛和乙醛; 塔村等^[3]利用 20 L 的小型气候箱测定了 11 种木材的甲醛、乙醛以及 VOC 释放总量; 孙启祥等^[4]采用动态顶空套袋采集法, 对自然状态下杉木挥发物进行了收集分析。Baumann 等^[5-6]指出, 刨花板和 MDF 释放的 VOC 主要是萜烯类和醛类, 萜烯类释放量受木材种类的影响, 占 VOC 释放量的 7%~21%; 吉田弥

收稿日期: 2006-07-21; 修改稿: 2007-04-27

基金项目: 中央级科研院所社会公益研究专项计划(2004DIB1J030)。

作者简介: 龙玲(1967—), 女, 中国林科院木材工业研究所副研究员, 博士。

明^[7]发现, MDF 可释放出丁酮、乙醛、甲苯甲醛、甲醛等醛酮类物质, 以及苯乙烯、甲酸、 δ -杜松烯等挥发物; 松田俊一^[8]指出, 人造板释放 VOC 的速率受板材种类、板材结构和热压条件的影响; 集成材和 LVL 释放醛类物质的速率比胶合板的速率快, 并释放较多的 α -蒎烯、 β -蒎烯、柠檬烯和甲苯。

我国对人造板释放 VOC 的研究, 主要集中在甲醛方面, 对其他挥发物的研究很少。本试验主要研究杉木、杨木、马尾松和尾叶桉等 4 种木材, 在常温下释放的醛和萜烯挥发物的成分和释放量, 为室内 VOC 的来源提供基础数据, 并从理论上对非醛类胶黏剂人造板中甲醛的检测进行分析, 从而为甲醛释放量检测方法的适应性提供部分依据。

1 试验材料与仪器

1.1 试验材料

木材: 杉木 (*Cunninghamia lanceolata*), 采自江西省分宜县亚林中心; 马尾松 (*Pinus massoniana*), 采自广西凭祥市热林中心; 尾叶桉 (*Eucalyptus urophylla*), 采自雷州林业局迈进林场; 杨木 (波兰 15 号杨) (*Populus × canadensis* cv. 'Polska 15A'), 采自北京市顺义区。试验前先将试材解冻, 制备刨花并分别密封包装, 测试刨花含水率。

色谱标样: 1) 醛类混合色谱标样 (TO11/IP6A Carbony-DNPH Mix); 2) 萜烯类色谱标样: α -蒎烯、 β -蒎烯、 γ -蒎烯、 Δ -蒎烯、香叶烯、柠檬烯、 α -松油醇、罗汉柏烯、 α -柏木烯、 β -水芹烯。

其他: 2, 4-二硝基苯肼采集管 (LpDNPH S10 Cartridge), 活性碳管, 高纯氮气 (体积分数为 99.999%), 乙腈等。

1.2 主要仪器

高效液相色谱仪 (Waters)。测试条件: 色谱柱 SUPELCOSIL LC-18, 4.6 mm $\times$ 25 cm; 检测器为 UV, 波长 360 nm; 流动相为水/乙腈 = 40/60; 流速 1 mL/min; 注射量: 20 μ L。

气相色谱仪 (岛津 GC-7A)。测试条件: 色谱柱为 SE-30 弹性石英毛细色谱柱, 0.25 mm $\times$ 50 m; 柱温程序升温, 起始温度 70 $^{\circ}$ C, 保持 4 min, 升温速率 4 $^{\circ}$ C/min, 终止温度 230 $^{\circ}$ C; 检测器为氢火焰离子检测器 (Flame ionization detector, FID), 温度 250 $^{\circ}$ C; 分流比 50; 流速 0.8 mL/min; 进样量: 0.7 μ L。

热解析仪: TP-2030 型。

2 试验原理与方法

2.1 原理

本试验采用高纯氮气快速带出木材中的 VOC 成分^[1,9]。用 2, 4-二硝基苯肼 (DNPH) 采集管和活性碳管对常温下木材释放的 VOC 采样, 利用 HPLC 和 GC-FID 分析 VOC 成分及含量。

DNPH 采样管填有涂覆 2, 4-DNPH 的细小担体, 当氮气流通过时, 其中的醛类会和 2, 4-DNPH 反应生成 2, 4-二硝基苯腙滞留在管内^[10-11]。2, 4-二硝基苯腙在波长为 360 nm 处出现系列稳定的波峰, 根据出峰保留时间可确定醛类成分, 并对照标样图谱可间接测定出醛类含量。

2.2 试验方法

2.2.1 VOC 采样 在 1 000 mL 三口圆底烧瓶中放约 70 g 生材刨花, 置于恒温水浴锅中。把高纯氮气通入烧瓶, 流速为 0.6~0.8 L/min。从烧瓶中流出的气体通过 DNPH 采集管、干燥塔、活性碳管。4 种木材的采样时间均为 30 min, 采样温度设为 40 $^{\circ}$ C。另外, 杉木增加在 20 $^{\circ}$ C 条件下采样, 时间仍为 30 min。每个条件重复试验 2~3 次。

2.2.2 VOC 分析 首先进行标样分析。1) 醛类标样: 醛类标样 (TO11/IP6A Carbony-DNPH Mix) 含 15 种 2, 4-DNPH 醛类衍生物, 包括甲醛、乙醛、丙烯醛等, 质量浓度均为 15 μ g/mL。在标样分析时, 质量浓度稀释到 5 μ g/mL。通过 HPLC 分析, 得出标样图谱。2) 萜烯类标样: 把萜烯类单标配制为混合标样。以二氯甲烷为溶剂, 分别称取一定量色谱标样 (精确至 0.1 mg) 于二氯甲烷溶液中, 配制混合标样, 采用 GC 分析, 得出萜烯类混合标样图谱。

然后进行样品分析。用乙腈溶液对 DNPH 采集管进行洗脱, 定容 5 mL, 再采用 HPLC 检测分析。活性碳管吸收的 VOC, 通过热解析仪进行脱附处理, 热处理温度 300 $^{\circ}$ C、时间 30 min, 再采用 GC-FID 检测分析。

根据 4 种木材样品液相色谱和气相色谱的出峰保留时间, 与标样图谱进行对比, 确定 VOC 成分, 并利用峰面积归一化法, 计算各个组分的含量。

3 结果与讨论

3.1 木材醛类挥发物释放

4 种木材的醛类挥发物列于表 1, 杉木释放的醛类物质 DNPH 衍生物的液相色谱如图 1 所示。

由表 1 可知, 1) 4 种木材均释放多种醛类挥发物。

表 1 木材生材刨花 40℃ 时醛类释放量
Tab. 1 Aldehydes released from green wood at 40℃
($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)

醛类	树种			
	杉木	马尾松	杨木	尾叶桉
甲醛	0.0222	0.0076	0.0063	0.0115
乙醛	5.3295	0.6082	3.8338	1.0908
丙烯醛+丙酮	0.0257	0.2563	0.0293	0.0923
丙醛	0.0251	0.0067	0.0149	0.0108
丁醛	0.0151	0.0318	0.0030	0.0048
苯甲醛	0.0017	0.0025	0.0080	0.0107
异戊醛	0.0039	0.0319	0.0053	0.0062
戊醛	0.0030	0.0188	0.0191	0.0089
己醛	0.3554	0.2566	0.1320	0.1012
总量	5.7816	1.2204	4.0517	1.3372

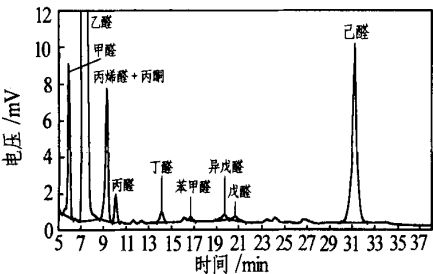


图 1 杉木生材 40℃ 时醛类挥发物液相色谱
Fig. 1 Chromatogram of DNPH derivatives
of aldehydes released from Chinese Fir

其中杉木释放醛类挥发物最多,其次是杨木。2) 4 种木材释放的多种醛类中,均以乙醛释放量最多。杉木和杨木的乙醛释放量,占醛类释放总量的 90% 以上,其次是己醛;马尾松的乙醛释放量约占醛类释放总量的 50%,其次是己醛和丙烯醛/丙酮,各占 20% 左右;尾叶桉的乙醛释放量占醛类释放总量的 80% 以上,其次是己醛、丙烯醛/丙酮。3) 4 种木材以甲醛释放量排序为:杉木>尾叶桉>马尾松>杨木。

试验检测出的 9 种醛类挥发物中,对人体危害性较大的是甲醛、乙醛和丙烯醛。甲醛的危害已引起人们重视。乙醛和丙烯醛亦是可致癌物,其危害还不为人们熟知,很少有标准规定其在室内空气中的限值。日本对乙醛的污染很重视,2001 年日本厚生劳动省规定:室内空气中乙醛的限值为 $48 \mu\text{g}/\text{m}^3$,并制定了建筑材料中乙醛检测方法(JIS A 1901-2003)。

但常温下木材释放的甲醛、乙醛、丙烯醛、苯甲醛等含量很少,不会危害人体健康,人们完全可以放心使用木材。甲醛是细胞代谢的正常产物,肉类、家禽、鱼和水果等天然食品中均含微量甲醛。甲醛也是人体正常代谢的产物,少量的甲醛在体内很快地代谢成

为甲酸,经过人的呼吸系统和泌尿系统被排出体外。针叶树材中的醛类物质主要来源于木材抽提物中树脂酸的氧化分解。而 Makowski^[12] 等的研究表明,非醛类胶黏剂人造板中的醛类物质,主要是不饱和脂肪酸自然氧化降解形成的。Schafer^[13] 指出木材抽提物是甲醛的主要来源,纤维素、半纤维素、木素是甲醛的潜在来源,但在 40℃ 条件下释放很少,在高温条件下释放相对较多。

根据本试验结果,可以解释穿孔萃取法测试非醛类胶黏剂人造板时,游离甲醛含量出现异常的现象。根据国家人造板质检中心的部分数据,采用穿孔法分析无胶人造板、木塑人造板或其他非醛类胶黏剂人造板的甲醛含量,并采用碘量法定量时,游离甲醛含量高达 1~4 mg/100 g。Roffael^[14] 对未施胶的木刨花用穿孔法测试并以碘量法定量,发现甲醛含量为 2~3 mg/100 g,而且树皮中甲醛含量更高。这是因为甲苯萃取人造板中的游离甲醛时,木材中的醛类物质被萃取出来,而采用碘量法定量时,由于所有醛酮基都参与反应,因而使测试误差增大。另外,由于萃取温度高,木材可能发生降解而产生醛类物质。因此,建议对低游离甲醛含量的人造板,如 E₁ 级刨花板和纤维板,采用分光光度法定量检测甲醛释放量;非醛类胶黏剂人造板如果需要检测甲醛释放量,则采用气候箱法、干燥器法或气体分析法(EN 717-2:1995)。

3.2 木材萜烯类挥发物释放

4 种木材常温下释放的萜烯类列于表 2。由表 2 可见,4 种木材释放的萜烯类挥发物不完全相同。杉木和马尾松释放萜烯类的量明显高于杨木和尾叶桉,而杉木又明显高于马尾松,说明针叶树材萜烯类物质含量远高于阔叶树材。杉木释放的萜烯类物质中,D-柠檬烯较多。

萜烯类挥发物主要来源于木材精油成分。本试验曾采用水蒸气蒸馏法对杉木、马尾松和尾叶桉生材分别进行精油提取,结果是 3 种木材的精油含油率分

表 2 木材生材 40℃ 时萜烯类挥发物释放量
Tab. 2 Terpenes released from green wood at 40℃
($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)

萜烯类	树种			
	杉木	马尾松	杨木	尾叶桉
α -蒎烯	0.1159	0.0013	0.0015	0.0007
蒎烯	0.0242	0.0069	—	—
β -蒎烯	0.1196	0.0055	0.0011	0.0016
D-柠檬烯	0.5164	0.0708	0.0147	0.0050
β -水芹烯	0.0382	—	—	—
总量	0.8143	0.0845	0.0173	0.0073

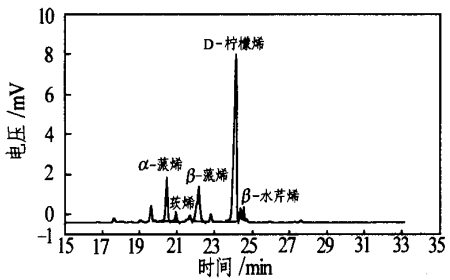


图 2 杉木生材 40℃ 时释放的萜烯类 VOC 气相色谱图
Fig. 2 Chromatogram of terpenes from Chinese Fir green wood at 40℃

别为 1.57%、0.04% 和 0.02%，因此杉木释放的萜烯类物质远高于其他几种木材。

木材释放的萜烯类挥发物，本身并不足以对室内环境和人体造成危害，但由于室内空气中的臭氧会与 D-柠檬烯、α-蒎烯等萜烯类物质发生反应，生成 0.1~0.3 μm 的微小浮尘，形成室内有机浮尘，对人体可能产生危害^[15]。因此，木材释放的萜烯类挥发物也应引起人们的重视。

3.3 温度对杉木 VOC 释放的影响

杉木在不同温度条件下，在 30 min 内由氦气吹出的醛类物质和萜烯类物质见表 3。由表 3 结果可知，温度从 20℃ 到 40℃，醛类释放量增加 62.9%，萜烯类 VOC 增加 1.9 倍。

表 3 温度对杉木生材醛类、萜烯类释放量的影响
Tab. 3 Aldehydes and terpenes released from Chinese Fir green wood at 20℃ and 40℃

醛类	温度 /℃		萜烯类	温度 /℃	
	20	40		20	40
甲醛	0.0146	0.0222	α-蒎烯	0.0114	0.1159
乙醛	3.3078	5.3295	蒎烯	0.0280	0.0242
丙烯醛+丙酮	0.0119	0.0257	β-蒎烯	0.0228	0.1196
丙醛	0.0231	0.0251	D-柠檬烯	0.2082	0.5164
丁醛	0.0145	0.0151	β-水芹烯	0.0098	0.0382
苯甲醛	0.0008	0.0017			
异戊醛	0.0007	0.0039			
戊醛	0.0066	0.0030			
己醛	0.1158	0.3554			
总量	3.4958	5.7816	总量	0.2802	0.8143

4 结论

1) 本试验测试的 4 种木材生材刨花在常温下均可释放多种醛类，且以乙醛释放量最多。4 种木材以醛类释放总量的排序为：杉木>杨木>尾叶桉>马尾松；以甲醛释放量排序为：杉木>尾叶桉>马尾松>杨木。

2) 杉木和马尾松释放的萜烯类 VOC 量明显高于杨木和尾叶桉，而杉木又明显高于马尾松。

3) 杉木在 40℃ 释放的醛类和萜烯类 VOC 总量，显著高于 20℃ 时的释放量。

建议不同人造板检测甲醛释放量的方法为：E₁ 级刨花板和纤维板，采用分光光度法定量测定；非醛类胶黏剂制造的人造板，采用气候箱法、干燥器法或气体分析法。

参考文献：

[1] 大平辰郎. 木质材料中的挥发性有机化合物(VOC)[J]. 木材工业(日本), 2000, 55(10): 444-450.

[2] Yoshida H, Kimura A, Hatori T, et al. Emission behavior of VOCs in a model room with sugi-wood interior paneling[J]. Mokuzai Gakkaishi, 2004, 50(3): 168-175.

[3] 塔村真一郎, 宫本康太, 井上明生, 等. 木材和集成材 VOC 的释放[C]. 第 54 回日本木材学会大会研究发表要旨集, 2004: 163.

[4] 孙启祥, 彭镇华, 张齐生. 自然状态下杉木木材挥发物成分及其对人体身心健康的影响[J]. 安徽农业大学学报, 2004, 31(2): 158-163.

[5] Baumann M G D, Battermann S A, Zhang G Z. Terpene emissions from particleboard and medium-density fiberboard products[J]. Forest Prod. J., 1999, 49(1): 49-56.

[6] Baumann M G D, Lorenz L F, Battermann A, et al. Aldehyde emissions from particleboard and medium-density fiberboard products[J]. Forest Prod. J., 2000, 50(9): 75-82.

[7] 吉田弥明. 木质材料释放的 VOC 与室内空气污染问题[J]. APAST, 2002(44): 5-11.

[8] 松田俊一, 寺村明惠, 八木繁和, 等. 木质材料中醛类和 VOCs 释放量[J]. 木材工业(日本), 2004, 59(2): 69-72.

[9] Oikawa T, Matsui T, Matsuda Y, et al. Volatile organic compounds from wood and their influences on museum artifact materials I: Difference in wood species and analyses of causal substances of deterioration[J]. Journal of Wood Science, 2005(51): 363-369.

[10] ISO 16000-3, Indoor air-Part 3; Determination of formaldehyde and other carbonyl compounds-active sampling method[S], 2001.

[11] Gerald S, Workman J, Joette S. Field validation of the DNPH method for aldehydes and ketones[R]. EPA/600/SR-96/050, 1996.

[12] Makowski M, Ohlmeyer M, Meier D. Long-term development of VOC emissions from QSB after hot-pressing[J]. Holzforchung, 2005(59): 519-523.

[13] Schafer M, Roffael E. On the formaldehyde release of wood[J]. Holz als Roh-und Werkstoff, 2000(58): 259-264.

[14] Roffael E. Formaldehyde release from particleboard and other wood based panels[M]. (Khoo K C, Koh M P, Ong C L, translator). Kepong: Forest Research Institute Malaysia, 1993.

[15] Weschler C J, Shields H C. Indoor ozone/terpene reactions as a source of indoor particles[J]. Atmospheric Environment, 1999 (33): 2301-2312.

(责任编辑 向 琴)