

讨论与建议

人造板甲醛释放量不同检测方法之间的相关性分析

顾浩飞, 刘 闽, 章雅玲, 杨左军

(深圳出入境检验检疫局, 广东深圳 518045)

摘要: 甲醛释放量是评价木制品对环境和人体健康是否有危害的重要指标, 针对当前我国、美国、欧盟、日本等国内外广泛使用的甲醛释放量测定方法, 通过进行对比和分析建立数学相关性方程, 为生产企业提高检测效率和降低检测成本, 保障出口木制品的质量提供参考。

关键词: 甲醛释放量; 气候箱法; 干燥器法; 穿孔萃取法; 气体分析法

中图分类号: TS67 文献标识码: B 文章编号: 1001-8654(2013)02-0033-05

Correlation between Domestic and Foreign Formaldehyde Emission Test Methods for Wood-Based Panels

GU Hao-fei, LIU Min, ZHANG Ya-ling, YANG Zuo-jun

(Shenzhen Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Shenzhen 518045, Guangdong, China)

Abstract: Formaldehyde emission is one of the major environmental and health concerns for wood-based products. The current formaldehyde emission content standards in USA, Europe, Japan and China were presented. A mathematical regression method was used to develop correlation equations among the emission testing results according to standards in China, USA, Europe and Japan, respectively. The results will provide useful information to China's wood products industry to control the quality of wood-based panel products.

Key words: formaldehyde emission content; chamber method; desiccator method; perforator method; gas analysis method

甲醛具有刺激气味和致癌等作用, 对人体健康有较大的影响, 而室内用家具、地板等使用醛类胶黏剂的木制品是重要的甲醛释放源, 各国政府对其危害性高度关注, 分别设立了相关标准和法规, 对其进行严格控制。国家质量监督检验检疫总局于 2007 年亦发布了“关于对出口木制品及木制家具实施检验监管工作的通知”^[1], 要求出口产品需根据产品输入国和地区的标准和法规进行检验, 其中产品的甲醛释放量是重点监管项目之一。

我国木制品主要出口到欧盟、美国和日本等, 由于不同地区和国家采用的甲醛释放量检测法规、标准之间存在巨大的差异, 因而增加了企业产品质量控制和进出口的成本, 给我国家具产品出口造成一定障碍。

国标 GB 18580-2001《室内装饰装修材料人造板及其制品中甲醛释放限量》颁布较早, 其中的干燥器法和穿孔萃取法对检测设备要求较简单, 操作方便, 国内所有检测机构及企业基本上能较熟练地掌握, 并用于产品质量的有效控制。美国 ASTM D 6007-2002^[2]、日本 JIS A 1460-2001^[3] 和欧盟 EN 717-2: 1994^[4] 等标准, 是美国、日本、欧盟等检测人造板甲醛

收稿日期: 2012-09-14; 修改日期: 2013-02-01

基金项目: 家具出口预警体系数据库的建立及其安全性技术壁垒的研究与应对(SZ2011009)。

作者简介: 顾浩飞(1978—), 男, 深圳出入境检验检疫局高级工程师。

释放量的最主要的方法,自 2006 年以来,也逐渐被我国企业所重视并采用。

鉴于此,笔者试图寻找不同检测方法之间的相关性,以期检测机构和生产企业提高检测效率和降低检测成本,保障出口木制品的质量符合目的国的要求提供参考。

1 国内外甲醛释放量检测标准和方法对比

欧盟、美国、日本、我国的甲醛释放量检测标准要求及适用范围列于表 1^[2-9]。

表 1 欧盟、美国、日本、中国的甲醛释放限量标准

Tab. 1 Standards for determining formaldehyde emission from wood-based panels in China, USA, Europe and Japan

标准号	甲醛释放量 限量值	等级	检测方法 类型	适用木制品 范围
EN 13986:2005	≤3.5 mg/(m ² ·h)	E ₁	气体分析法	胶合板
	≤8 mg/(m ² ·h)	E ₂		
	≤8 mg/100 g	E ₁	穿孔萃取法	纤维板、刨花板
	≤30 mg/100 g	E ₂		
Formaldehyde Standards for Composite Wood Act(S. 1660, H. R. 4805)	≤0.05 ppm		22 m ³ 大气候箱法 或 1 m ³ 气候箱法	胶合板
	≤0.09 ppm			刨花板
	≤0.11 ppm			中纤板
	≤0.13 ppm			≤8 mm 厚中纤板
JIS A 1460-2001	≤0.3/0.4 mg/L	F☆☆☆☆	干燥器法	胶合板、纤维板、刨花板
	≤0.5/0.7 mg/L	F☆☆☆		
	≤1.5/2.1 mg/L	F☆☆		
GB/T 9846.3-2004	≤0.5 mg/L	E ₀	干燥器法	胶合板
GB 18580-2001	≤1.5 mg/L	E ₁	干燥器法	胶合板
	≤5.0 mg/L	E ₂		
	≤9 mg/100 g	E ₁	穿孔萃取法	纤维板、刨花板
	≤30 mg/100 g	E ₂		

注:JIS A 1460-2001 中,甲醛释放限量值分别代表:平均值/最大值。

由表 1 可知,对不同类型和等级的人造板制品的甲醛释放限量,不同国家和地区检测标准和要求不同;干燥器法、穿孔萃取法、气候箱法等检测方法之间存在较大的差异,使得同一产品在不同国家或地区的检测结果不一致,且不具可比性。

气候箱法 可模拟木制品的使用环境,属无损检测,已成为评价木制品甲醛释放量最权威的方法,通常作为甲醛释放量检测的仲裁法;但对检测设备要求较高,耗时长,成本高。

干燥器法 成本低,操作耗时短,检测重现性较好;但需对木制品进行破坏性检验,且不适用于不规则形状产品的检测。多用于胶合板、细木工板等人造板的质量控制。

穿孔萃取法 作为纤维板和刨花板的甲醛含量测定方法,已得到国际上的认可,其操作快捷,检测重现性好;缺点是检测中需使用剧毒溶剂甲苯。该方法更适用于人造板中甲醛总量的评价。

气体分析法 通过提高环境温度使木制品中的甲醛加快释放,从而快速测定试样的甲醛释放量。该方法操作简便、耗时短;但需要特制设备,使检测成本增加。

各种方法的具体检测要求,如表 2 所示^[2-8]。

表 2 常用甲醛释放量检测方法的要求

Tab. 2 Test methods for determining formaldehyde emission from wood-based panels

检测方法	标准号	设备	承载率	封边要求	温度,湿度,放置时间		空气置换率/h
					预处理	检测	
气候箱法	ASTM D 6007-2002	1 m ³ 气候箱	0.95 m ² m ⁻³ 0.43 m ² m ⁻³ 0.26 m ² m ⁻³ 0.13 m ² m ⁻³	边部暴露面积 > 幅面的 5% 时,其计入总暴露面积	24 ℃,50%, 2 h	25 ℃,50%, 约 7 d	0.5
干燥器法	GB 18580-2001	9~11 L 干燥器 40 L 干燥器	5 cm×15 cm, 10 块 450 cm ²	不封边 封边	PE 袋密封,20 ℃,1 d	20 ℃,24 h	-
	JIS A 1460-2001	9~11 L 干燥器	约 0.18 m ²	不封边	20 ℃,65%,7 d	20 ℃,24 h	-
穿孔萃取法	GB 18580-2001	穿孔萃取装置	2 cm×2 cm, 约 110 g	不封边	无	110 ℃ 下甲苯萃取	-
气体分析法	EN 717-2:1994	甲醛释放收集仪	40 cm×5 cm, 1 块	封边	无	60 ℃,<3%, 4 h	15

从表 2 可看出,不同的甲醛释放量检测方法,对样品尺寸、预处理和检测时的温湿度条件、空气置换率等规定各不同。

2 材料和方法

2.1 试验材料

本试验所用胶合板、中密度纤维板(MDF)、刨花板(PB)等,由深圳多家人造板生产企业及家具厂提供,其中也包括来自印尼、马来西亚、新西兰等国的进口人造板。

2.2 试验仪器

QWH-1000B 型 1 m³ 恒温露点恒湿气候箱; CET-Y40D1 型 1 m³ VOC 气候箱; 穿孔萃取装置; VFA0001 型气体分析法甲醛测试仪; UV1800 型紫外可见分光光度仪等。

2.3 检测方法

分别按照我国 GB 18580-2001、美国 ASTM D 6007-2002、日本 JIS A 1460-2001 和欧盟 EN 717-2: 1994 等标准的要求,进行取样并检测各试样的甲醛释放量。采用 SPSS 软件对检测数据进行统计分析。

3 结果与分析

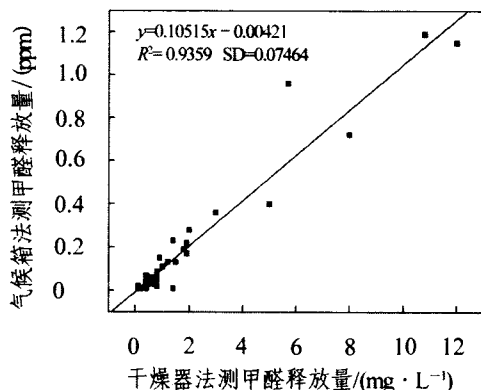
3.1 美国 ASTM D 6007-2002 与我国 GB 18580-2001 的相关性

1) 胶合板

选择 43 块厚度在 5~25 mm 范围内的胶合板,在每块胶合板上截取 2 个试样,分别采用气候箱法(ASTM D 6007-2002)和干燥器法(GB 18580-2001)检测试样的甲醛释放量,二者的相关性见图 1。

美国《复合木制品甲醛标准法案》规定,自 2011 年 1 月 3 日起,胶合板甲醛释放限量为 0.05 ppm。根据图 1 中回归方程的计算结果,对应我国干燥器法的测定值为 0.5 mg/L,与我国 E₀ 级胶合板的甲醛释放限量一致。可见,对出口美国的胶合板,应将其甲醛释放量控制在 E₀ 级。

通过 SPSS 软件对两种方法的测定结果进行相关性检验,在置信度 $\alpha=0.01$ 时,相关性显著($F=598.686$, Sig. = 0.000; F - F 检验, Sig. —显著性水平)。



注: R^2 为测定系数, SD 为标准偏差, 下同。

图 1 气候箱法与干燥器法测定胶合板
甲醛释放量的相关性

Fig. 1 Correlation of formaldehyde emission contents
between the chamber and desiccator methods for plywood

2) MDF 和 PB

对 16 块厚度 9~25 mm、含水率 5.6%~7.3% 的 MDF 试样; 7 块厚度 9~18 mm、含水率 5.8%~7.1% 的 PB 试样, 分别采用气候箱法(ASTM D 6007-2002)和穿孔萃取法(GB 18580-2001)进行检测, 结果的相关性如图 2 所示。

美国《复合木制品甲醛标准法案》规定, MDF(厚度 > 8 mm) 和 PB 的甲醛释放限量, 分别为 0.11 ppm、0.09 ppm。依据图 2 中回归方程, 换算为我国穿孔萃取法的检测结果分别对应: MDF 为 7 mg/100 g, 刨花板为 6.7 mg/100 g。

我国标准规定, E₁ 级的 MDF、PB 甲醛释放限量均为 9 mg/100 g, 因此, 企业需更严格控制出口美国的 MDF 和 PB 的甲醛释放量。

利用 SPSS 软件分别对 MDF 和 PB 经两种方法测定的甲醛释放量结果进行相关性检验, 在置信度 $\alpha=0.01$ 时, 其相关性均为显著($F_{\text{MDF}}=188.657$, Sig. $_{\text{MDF}}=0.000$; $F_{\text{PB}}=38.890$, Sig. $_{\text{PB}}=0.002$)。

3.2 欧洲 EN 717-2:1994 与我国 GB 18580-2001 的相关性

选择 39 块(厚度 5~25 mm)胶合板, 分别用气体分析法(EN 717-2:1994)和干燥器法(GB 18580-2001)测定其甲醛释放量, 相关性如图 3 所示。

BS EN 13986: 2005 中已有明确规定, 依据 EN 717-2:1994 检测胶合板时, 甲醛释放量 ≤ 3.5 mg/(m²·h) 为 E₁ 级; ≤ 8 mg/(m²·h) 为 E₂ 级。

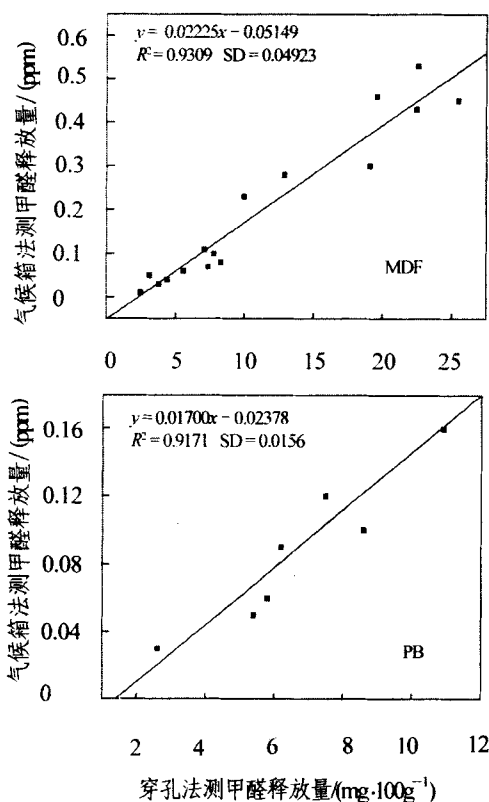


图2 气候箱法与穿孔萃取法分别测定 MDF 和 PB 甲醛释放量的相关性

Fig. 2 Correlation of formaldehyde emission contents between the chamber and perforator methods for MDF and particleboards

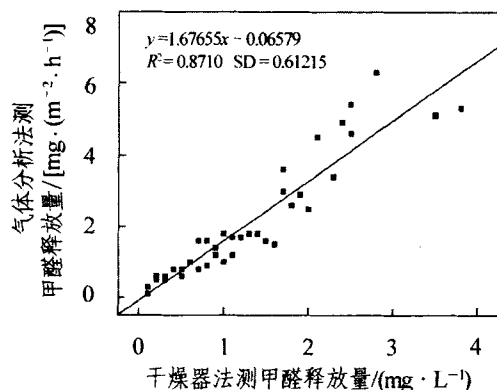


图3 气体分析法和干燥器法测定胶合板 甲醛释放量的相关性

Fig. 3 Correlation of formaldehyde emission contents between the gas analysis and desiccator methods for plywood

依据图3中回归方程计算,对应我国标准中干燥器法的检测结果, E₁ 级应 ≤ 2.1 mg/L, 高于我国标准中 E₁ 级限量值(≤ 1.5 mg/L); E₂ 级 ≤ 4.8 mg/L,

略低于我国标准要求的 E₂ 级限量值(≤ 5.0 mg/L)。企业在生产出口欧盟的胶合板时,只要严格按照我国标准控制产品的甲醛释放量即可。

SPSS 软件分析证明,在置信度 $\alpha=0.01$ 时,两种方法检测结果的相关性显著($F=249.924$, Sig. = 0.000)。

3.3 日本 JIS A 1460-2001 与我国 GB 18580-2001 的相关性

1) 胶合板

分别按照日本和我国标准中规定的干燥器法(9~11 L),检测 14 块(厚度 5~25 mm)胶合板试样的甲醛释放量,测定结果的相关性见图 4。

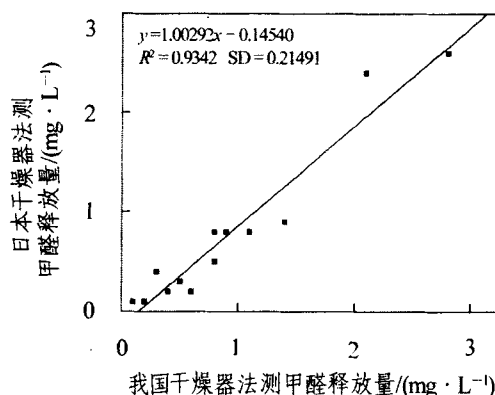


图4 不同干燥器法测定胶合板甲醛释放量的相关性

Fig. 4 Correlation of formaldehyde emission contents between two kinds of desiccator methods for plywood

日本标准规定, F☆☆☆☆ 级的胶合板甲醛释放限量为 0.3/0.4 mg/L,按照图 4 中回归方程进行计算,对应我国的干燥器法应为 0.4/0.5 mg/L,该值与我国 E₀ 级(0.5 mg/L)要求相近。

分别采用我国干燥器法与日本干燥器法检测结果不一致的主要原因是:日本标准要求,规定尺寸的试样需在温度 20℃、湿度 65% 的条件下,预处理约 7 d,使得甲醛释放达到一定的平衡,再将试样放入干燥器中进行检测,且当样品的厚度较大时,无需取 10 块。我国标准则不要求对样品进行预处理,且规定所有样品均取 10 块。

通过 SPSS 软件进行分析,在置信度 $\alpha=0.01$ 时,2 种干燥器法的相关性显著($F=170.496$, Sig. = 0.000)。企业在生产出口日本 F☆☆☆☆ 级的胶合板时,必须严格控制其甲醛释放量达到我国 GB/T

9846.3-2004 规定的 E₀ 级要求。

2) MDF 和 PB

采用日本标准规定的干燥器法和我国标准中的穿孔萃取法,分别检测 MDF(20 个,厚度 5~20 mm、含水率 5.8%~7.4%)和 PB 试样(12 个,厚度 5~20 mm、含水率 5.6%~7.1%)的甲醛释放量,测定结果的相关性如图 5 所示。

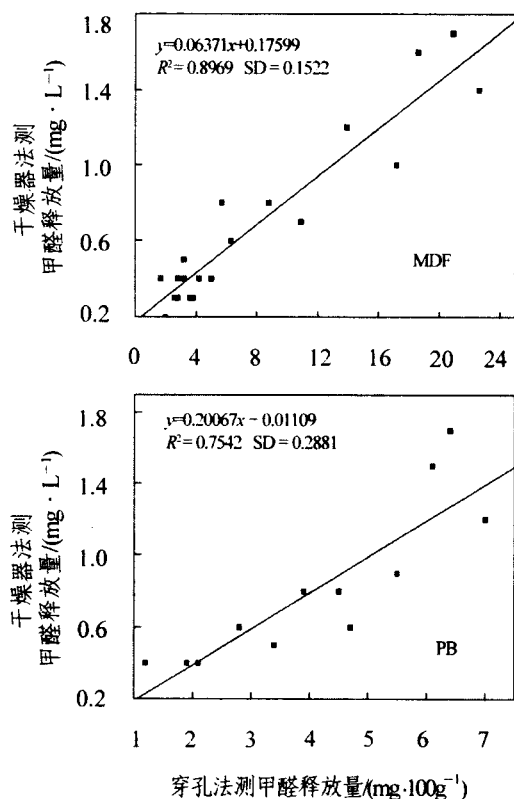


图 5 干燥器法与穿孔萃取法测定纤维板、刨花板甲醛释放量的相关性

Fig. 5 Correlation of formaldehyde emission contents between the desiccator and perforator methods for MDF and PB

日本标准要求,F☆☆☆☆级的 MDF 和 PB 的平均甲醛释放限量均为 0.3 mg/L,依据图 5 中回归方程计算,对应我国穿孔萃取法的检测结果:MDF 为 2.0 mg/100 g,PB 为 1.6 mg/100 g。

而我国现行标准规定:E₁ 级的 MDF 和 PB 甲醛释放限量均为 9 mg/100 g,因此,日本标准要求比我国标准严厉的多,企业应严格控制出口日本的 MDF 和 PB 的甲醛释放量。

经 SPSS 软件分析,在置信度 $\alpha=0.01$ 时,MDF、PB 的两种甲醛释放量测定结果之间,均具有显著的

相关性($F_{\text{MDF}}=170.496$, $\text{Sig.}_{\text{MDF}}=0.000$; $F_{\text{PB}}=30.68$, $\text{Sig.}_{\text{PB}}=0.000$)。

4 结语

在本研究中,依照我国、美国、日本、欧盟等甲醛释放量检测方法标准,分别测定胶合板、MDF、PB 等人造板的甲醛释放量,统计分析结果表明,检测结果之间存在一定的线性关系。

美国和日本标准的甲醛释放限量要求,较我国标准更为严格,在生产出口美国和日本的人造板和家具产品时,需严格筛选原材料、控制生产工艺等,避免由于产品甲醛释放量不合格带来的损失;欧盟标准所规定的甲醛释放限量与我国标准相近,只要严格按照国标 GB 18580-2001 进行检测,E₁ 级产品基本可满足欧盟对 E₁ 级产品的要求。

由于检测中存在较多不确定因素,得出的回归方程尚不具备普遍适用性,仅供企业或检测机构参考。企业如长期生产某一种人造板产品,原料来源、工艺参数等相对稳定者,可参照此项研究中的方法,建立针对该产品的回归方程,便于企业按照出口国的甲醛释放限量要求,控制产品质量。

参考文献:

- [1] 国质检检函[2007]1011 号《关于对出口木制品及木制家具实施检验监管工作的通知》[Z].
- [2] ASTM D 6007-2002, Standard test method for determining formaldehyde concentration in air from wood products using a small scale chamber[S].
- [3] JIS A 1460-2001, Building boards determination of formaldehyde emission: Desicator method[S].
- [4] EN 717-2:1994, Wood-based panels: Determination of formaldehyde release-Part 2: Formaldehyde release by the gas analysis method[S].
- [5] BS EN 13986:2005, Wood-based panels for use in construction: Characteristics, evaluation of conformity and marking[S].
- [6] Formaldehyde standards for composite wood act (S.1660, H. R. 4805)[Z].
- [7] GB 18580-2001, 室内装饰装修材料 人造板及其制品中甲醛释放限量[S].
- [8] ASTM E1333-2010, Standard test method for determining formaldehyde concentrations in air and emission rates from wood products using a large chamber[S].
- [9] GB/T 9846.3-2004, 胶合板 第 3 部分:普通胶合板通用技术条件[S].

(责任编辑 张一萍、姜 征)