

快速筛查人造板挥发性气味成分的研究

李晓增¹, 林锐航¹, 张挺², 孙瑾³, 潘永红¹, 刘春生¹

1. 广州质量监督检测研究院, 广州 511447; 2. 索菲亚家居股份有限公司, 广州 511300; 3. 华南农业大学, 广州 510642

摘要: 利用顶空气相色谱-质谱联用法、气味指纹分析法, 对人造板用木材原料、胶黏剂和人造板产品的挥发性气味成分, 开展了筛查研究, 初步确认三甲胺是人造板产品中对人体嗅觉影响最大的组分。

关键词: 人造板制品; 气味; 顶空气相色谱质谱联用法; 指纹分析法; 三甲胺

中图分类号: TS67 文献标志码: B 文章编号: 1673-5064 (2020) 12-0018-04

Rapid Testing of Volatile Odor Components of Wood-Based Panels

Li Xiaozeng¹, Lin Ruihang¹, Zhang Ting², Sun Jin³, Pan Yonghong¹, Liu Chunsheng¹

1. Guangzhou Quality Supervision and Testing Institute, Guangzhou 511447, China; 2. Suofeiya Home Collection Co. Ltd., Guangzhou 511300, China; 3. South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China

Abstract: The headspace gas chromatography-mass spectrometry combined with odor fingerprint analysis method were used to analyze the volatile odor components of wooden materials, adhesives and wood-based panels. The results showed that trimethylamine was the main influencing component on human olfactory in wood-based panels.

Key words: wood-based panel; odor; headspace gas chromatography-mass spectrometry; fingerprint analysis method; trimethylamine

近年来, 国家及各地区对于人造板制品的监督检查结果表明, 市面上大部分人造板制品的甲醛释放量等环保指标符合国家标准要求^[1-3], 但其气味控制却一直困扰生产企业及消费者。虽然产品质量合格, 但是产品仍然产生令人不愉悦乃至难闻的气味, 严重影响消费者的使用体验。影响室内人造板气味的因素包括板材原材料、种类、结构、所用胶黏剂及热压工艺等, 如柏木、香樟木等各种木材原有的气味差异, 木材原料是否腐烂

以及腐烂程度差异, 人造板种类和结构对板材透气性影响的差异, 人造板生产所用的胶黏剂和表面涂饰所用的涂料中的甲醛、甲苯及二甲苯等有害气体含量差异, 人造板热压工艺设置以及板材堆垛存放时间差异等。总之, 影响板材气味的因素很多, 也非常复杂^[4]。

随着人们生活水平和环保意识的逐渐提高, 以及媒体对居室环境空气质量的关注及相关报道, 消费者除了关注家具及相关产品甲醛释放量是否超标, 还关注产品的气味问题^[5]。为明确人造板制品的气味来源, 笔者对人造板用原木、胶黏剂及人造板制品中挥发性气味的成分

基金项目: 广州定制家居产品质量国际比对研究提升工程项目(项目编号 GQT2018-0531)

开展筛查分析,以求确认人造板中挥发性气味成分。

1 材料与方

1.1 材料

原木、胶黏剂、不同类别人造板共20个样品。其中:1#、2#样品为人造板生产常用的桉木和荷木木块,质量各约100 g,均产自我国南方地区;3#~6#样品为人造板制品中常用的胶黏剂,分别为脲醛树脂、酚醛树脂、MDI胶和三聚氰胺甲醛树脂,质量各约10 g;7#~20#样品为不同生产企业的人造板制品,主要品种包括刨花板、中纤板、胶合板等,样品规格尺寸均为600 mm×600 mm,厚度不限,各3块。三甲胺水溶液(分析纯)500 mL,稀释至质量百分数为0.01%再进行测试。

1.2 主要仪器设备

顶空气相色谱-质谱联用仪(GC-MS):型号7890B-5977B,美国安捷伦公司生产。气味指纹分析仪(电子鼻):型号PEN3,德国Airsense Analytics公司生产。顶空瓶,容积40 mL,配有聚四氟乙烯硅橡胶垫和密封帽;进样针与补气针,长度不小于30 mm。

1.3 测试方法

1.3.1 顶空气相色谱-质谱联用法

将原木及人造板样品分别粉碎成尺寸不大于5 mm×5 mm×5 mm试块,称取2 g置于顶空瓶中,用压盖器压紧瓶盖,在150 °C环境中以250 r/min振摇30 min,然后取上层气体500 μL,采用GC-MS全扫描模式测定。胶黏剂直接取2 g液体样品置于顶空瓶中,采用GC-MS全扫描模式测定。每个样品测量2次取平均值为最终测试结果。

1.3.2 气味指纹分析法

气味指纹分析仪是模仿人的嗅觉系统,利用气体传感器阵列的响应图案来识别气味的电子系统,是由一组10个金属氧化物传感器和识别分析软件组成的仪器。气味指纹分析仪经过训练后可以识别简单的或者复杂的恶臭气体。这套系统具有特殊的进样系统,可以自动控制进样通道,防止传感器过载,保证快速高质量的分析。其可以检测复杂的气态混合物,可以培训嗅辨气体。在这个过程中,气味指纹分析仪通过欧氏距离、马氏距

离、相关性、因素分析PCA、辨别功能分析DFA等数据分析方法来快速识别未知气体与训练过的标准气体的偏离度,进而得到味道气体的判定结果。

取固态样品2 g,液态样品5 ml,分别置于顶空瓶内,盖好密封帽,常温放置2 h。打开气味指纹分析仪,设置参数如下:气味采样时间间隔为1 s/组,气味传感器自动清洗时间为120 s,进样流量为400 mL/min,采样分析时间为60 s。在第一次取样前及相邻两次取样之间,用过滤的纯净空气对气味指纹分析仪传感器进行清洗。待仪器状态栏的测试进程倒计时提示为1 s时,将进样针与补气针插入顶空瓶内。60 s采样分析时间后,停止测试,同时拔出进样针与补气针。

2 结果讨论与分析

2.1 顶空气相色谱-质谱联用法

14个人造板样品经顶空气相色谱-质谱联用法共筛查出六亚甲基四胺、三甲胺及6大类化合物(见表1)。各化合物峰面积占比范围依次为萜类0.1%~71.48%,烷烃类0.51%~84.8%,醛/酮/醚类6.06%~74.32%,醇/酸/酯类1.15%~69.7%,杂环类0.34%~56.88%,苯系物0.1%~68.25%。木块及胶黏剂样品(1#~6#)未筛查出六亚甲基四胺、三甲胺等物质,其他化合物峰面积比见表1。

由表1结果可知,原木筛查出的化合物主要是萜类、烷烃类、醛/酮/醚类、醇/酸/酯类、杂环类、苯系物这6大类化合物,不同类别原木各化合物的组成比例不同。桉木中杂环类化合物的峰面积占比最大,为25.56%;荷木的醛/酮/醚类化合物峰面积占比最大,达到47.03%。胶黏剂筛查出的化合物主要为萜类、烷烃类和苯系物,人造板中用量最多的脲醛树脂筛查出主要化合物为萜类和烷烃类。1#~6#样品中,并没有发现三甲胺和六亚甲基四胺,而14个人造板制品样品中,经150 °C加热后,可闻到浓烈的臭味夹杂腥味,均检测出三甲胺和六亚甲基四胺等物质,其中三甲胺是带有鱼腥臭味的有毒性气体。因此,初步推断样品的异味主体成分为三甲胺。

2.2 气味指纹分析法

从传感器信号图中可以得到传感器信号的绝对值随

表1 样品化合物峰面积占比

%

编号	样品类别	三甲胺	六亚甲基四胺	萘类	烷烃类	醛/酮/醚类	醇/酸/酯类	杂环类	苯系物
1#	桉木为主	—	—	22.15	13.82	13.35	12.56	25.56	12.56
2#	荷木为主	—	—	19.18	16.39	47.03	13.79	1.62	1.99
3#	脲醛胶	—	—	15.20	84.80	—	—	—	—
4#	酚醛胶	—	—	6.55	67.53	—	—	—	25.92
5#	MDI胶	—	—	—	31.75	—	—	—	68.25
6#	三聚氰胺甲醛树脂	—	—	100	—	—	—	—	—
7#	12 mm刨花板	0.44	5.38	28.65	23.55	14.29	17.34	3.98	6.37
8#	15 mm刨花板	0.49	1.13	23.33	6.44	6.49	4.13	56.88	1.10
9#	18 mm刨花板	0.33	1.32	70.05	7.09	9.80	5.66	1.98	3.71
10#	18 mm浸渍胶膜纸饰面刨花板	1.19	0.92	37.13	22.59	8.91	27.89	0.34	1.06
11#	18 mm秸秆人造板	0.30	1.74	58.15	16.54	13.07	5.44	2.19	2.56
12#	18 mm中纤板	0.72	1.20	0.10	20.65	74.32	1.15	1.87	0.10
13#	18 mm浸渍胶膜纸饰面中纤板	1.65	2.86	15.15	12.89	6.69	8.68	51.76	0.26
14#	18 mm浸渍胶膜纸饰面秸秆人造板	0.74	4.62	53.61	23.25	10.22	2.66	2.50	2.39
15#	15 mm浸渍胶膜纸饰面胶合板	0.63	2.75	64.62	2.24	14.27	11.98	0.69	2.84
16#	18 mm浸渍胶膜纸饰面竹香板	19.07	9.98	2.58	2.21	6.06	38.18	2.44	19.53
17#	12 mm浸渍胶膜纸饰面胶合板	0.62	3.20	69.47	9.99	11.29	1.85	1.33	2.23
18#	15 mm浸渍胶膜纸饰面竹人造板	0.92	2.56	—	2.61	24.08	69.70	—	0.13
19#	12 mm胶合板	2.33	3.65	71.48	0.51	8.27	2.58	7.09	4.09
20#	15 mm胶合板	4.12	3.88	28.33	24.69	20.43	9.84	6.07	2.64

时间的变化趋势,而样品雷达图显示的是10个传感器信号的相对强弱。1#传感器——芳香成分,苯类;2#传感器——灵敏度大,对氮氧化物很灵敏;3#传感器——芳香成分灵敏,氨类;4#传感器——主要对氢化物有选择性;5#传感器——短链烷烃芳香成分;6#传感器——对甲基类灵敏;7#传感器——对硫化物灵敏;8#传感器——对醇类、醛酮类灵敏;9#传感器——芳香成分,对有机硫化物灵敏;10#传感器——对长链烷烃灵敏。这10个传感器的信号相对强弱对不同气味有不同的响应,通过雷达图形状的差异可反映出来。因此雷达图可以作为每种异味的指纹图谱。

本试验选取人造板制品中最常用的原料桉木和脲醛树脂,以及GC-MS筛查出的三甲胺含量中等人造板样品(19#)及三甲胺含量最大人造板样品(16#)用电子鼻进行试验。试验中,选择时间为50 s时进行特征提取,此时各个传感器的信号比较稳定,能够代表气味的特征。

干燥桉木样品的检测结果见图1。其雷达图1(a)呈2号传感器指向型,从传感器信号图1(b)可以看出,2

号传感器有强烈响应,6、7、9号传感器有微弱响应,表明桉木样品气味成分氮氧化物很灵敏。

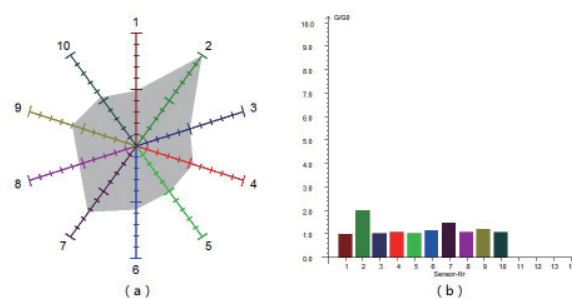


图1 干燥桉木的雷达图(a)及传感器信号图(b)

脲醛树脂样品的检测结果见图2。其雷达图2(a)呈均匀状,从传感器信号图2(b)可以看出,2、6、7、9号传感器有轻微响应,以7号响应为主,表明脲醛树脂样品气味成分对硫化物灵敏。

三甲胺含量中等人造板样品(19#)及三甲胺含量最大人造板样品(16#)的检测结果如图3和图4,两者图形较为相似。其雷达图3(a)和4(a)呈2、7、9号传感器指向型,从传感器信号图3(b)和4(b)可以看出,2、

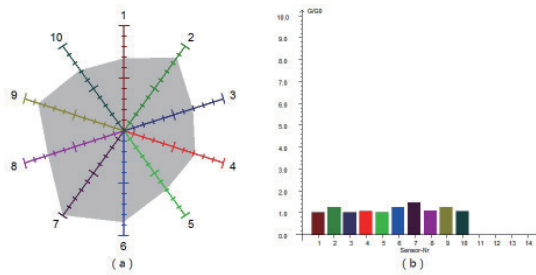


图2 脲醛树脂的雷达图 (a) 及传感器信号图 (b)

7、9号传感器均有强烈响应,6号传感器有轻微响应。

0.01%三甲胺水溶液的检测结果见图5。其雷达图5 (a)呈2、7、9号传感器指向型,与人造板样品16、19号的雷达图高度相似,从传感器信号图5 (b)可以看出,2、7、9号传感器均有强烈响应,6号传感器有轻微响应。

使用PCA主成分分析法和LDA线性判定法,结果表明,电子鼻可以明显区分原材料与人造板样品的气味,但是对于0.01%三甲胺溶液与人造板制品的气味,电子鼻检测结果高度相似,进一步确认了人造板中异味主体成分为三甲胺,这与李晓增等^[6]研究的人造板制品中三甲胺的检测方法研究结果相似。但是,这些人造板样品中三甲胺的来源尚不明确,还有待进一步研究。

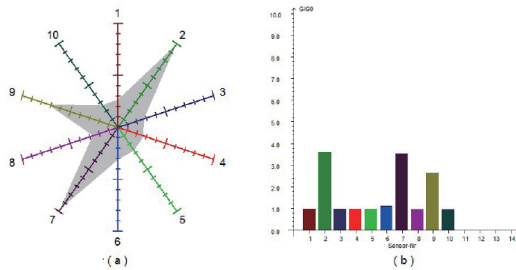


图3 人造板制品 (三甲胺含量中等)的雷达图 (a) 及传感器信号图 (b)

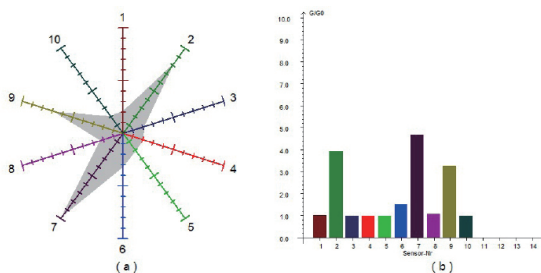


图4 人造板制品 (三甲胺含量最大)的雷达图 (a) 及传感器信号图 (b)

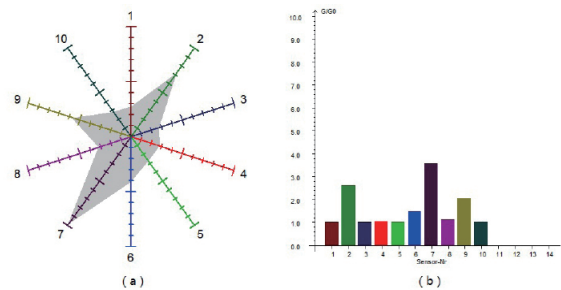


图5 0.01%三甲胺水溶液的雷达图 (a) 及传感器信号图 (b)

3 结论

从上述讨论可知,人造板中除了检出带有鱼腥臭味的三甲胺外,还检出萜类、烷烃、醛酮类、苯系物和杂环类等各类化合物。其中,桉叶油醇、芳樟醇萜类、醛酮可能是木材自身产生的香气,烷烃类、苯系物则可能是人造板压制过程中由原料代入。基于香气物质“调香机制”,在人造板生产过程中,木材自身带有的令人愉悦的香气,经与三甲胺、苯系物等异味物质糅杂后,会失去本来的气味,进而产生令人不适“异味”。

气味指纹分析法测试结果表明,人造板制品的各种原材料中,均与三甲胺的气味指纹差异较大,但是人造板制品的气味指纹与三甲胺难以区分,虽然顶空气相色谱—质谱联用仪测试结果表明三甲胺不是占比最大的挥发性气味组分,但应该是其中对嗅觉影响最大的组分。

参考文献:

- [1] 立青. 安徽抽检人造板产品合格率高[J]. 中国人造板, 2018, 25(11): 43.
- [2] 沐霖. 2017年第二批浸渍胶膜纸饰面人造板产品质量国家监督抽查结果公布[J]. 中国人造板, 2017, 24(10): 38.
- [3] 杨俊魁, 林秋兰. 人造板气味控制技术研究[J]. 中国人造板, 2017, 24(3): 14-18.
- [4] 石艳, 马玉新, 王雪. 板材类产品质量监督抽查结果分析报告[J]. 品牌与标准化, 2017(2): 77-79.
- [5] 吕斌, 杨俊魁, 杨忠, 等. 浅议木质家具的气味和环保性能[J]. 中国人造板, 2017, 24(3): 4-6.
- [6] 李晓增, 陈伟力, 肖智仁, 等. 人造板制品中三甲胺的检测方法研究[J]. 林产工业, 2019(8): 40-43.

本文编校: 张玉萍