

更佳的  
豆类粘合剂

**甲** 醛是一种极其广泛使用的工业原料，但人们很早就知道它在某种情况下会造成环境健康问题。胶合板、碎木板等工程木材使用的粘合剂尿素甲醛树脂、苯酚甲醛树脂会释放甲醛，人体甲醛暴露的主要途径从呼吸道吸入。虽然居住在用人造木构建新居的居民，在刚入住时常常会出现各种不适，但是工厂工人的甲醛暴露量显著高于一般人。室内空气中的甲醛，已经确认或怀疑能导致小到眼睛刺激大到肿瘤等各种健康危害。

目前人们可以对大豆蛋白进行加工处理，产生类似使蚌类附着于岩石的蛋白，这是一种新型豆类蛋白粘合剂，一些厂家使用这种粘合剂可以生产出不含甲醛的人造木。位于科瓦利斯的俄勒冈州立大学木材科学与工程系副教授李开畅发明了这种粘合剂，这种粘合剂无毒、经济实惠而且使用再生资源，能解决长期存在的环境卫生问题，故受到很多人的盛赞。

#### 甲醛简介

大豆粘合剂并不是新事物，早在20世纪20年代它已用于商业木材制品中。但象其他植物类粘合剂一样，他们均为水溶性且具有化学不稳定性，不能经久使用。20世纪30年代，人们从石油和天然气中生产出尿素甲醛和苯酚甲醛粘合剂。尿素甲醛、苯酚甲醛粘合剂经加热、加压处理后，它们的粘合效果远远优于当时大豆粘合剂，受到建筑业和木制品业的青睐。

根据国家毒理学《2004年致癌物报告，第11版》(2004 Report on Carcinogens, 11th Edition, ROC)，在过去的75年间，甲醛的生产量稳步增加，到1998年（这是目前可查找的最新数据）美国甲醛的生产量是113亿磅。在2002年6月12日的《化学周刊》(Chemical Week)中，一篇有关甲醛市场的综述认为木材粘合剂中甲醛的使用量占了全部甲醛生产量的一半。

职业安全和卫生研究所(NOISH)有关甲醛的“现况简报”认为，有超过180万的美国工人在作业场所接触甲醛。尸体防腐作业人员、实验室工作人员和生产免熨烫织物的纺织工人是甲醛的最高暴露人群，木材业工人甲醛暴露的水平也很高。

根据ROC的报告，有220万美国人居住在人造木建造的移动房屋中，他们是最大的甲醛暴露群。由于这些建筑比传统住宅的气密性好，室内有害气体更容易聚集，且不易挥发。而且，与移动房屋相比，传统住宅多会使用实木。（由于20世纪70年代隔热材料中使用尿甲醛泡沫，一些传统住宅的居民也曾经有高浓度甲醛暴露史。80年代初已停止使用这种泡沫材料，但这些材料中的甲醛需要很长时间才能完全挥发）。许多消费品如指甲油清洗剂、免熨烫织物和除臭剂中均含有甲醛。

消费者产品安全委员会报告《甲醛最新情况，1997年修订版》认为，室内外空气中，自然和人为来源的甲醛浓度大约为0.03 ppm。这个数值远远低于职业安全与卫生管理局(OSHA)制定的工人8小时甲醛接触限值0.75 ppm和15分钟接触限值2.0 ppm。

个体对甲醛的敏感度有很大差异。国际癌症研究中心1995年的木尘与甲醛的专著研究报告认为甲醛浓度超过0.5~1.0 ppm会引起眼睛、皮肤、鼻、喉和下呼吸道刺激症状。急性暴露或长期慢性接触可能引起其它健康问题。大鼠吸入高浓度甲醛能导致呕吐和呼吸困难等健康问题，一篇发表在2000年6月19日的《人类和实验毒理学》(Human and Experimental Toxicology)的综述认为人类吸入甲醛能导致胃肠道腐蚀，引发大出血及心血管痉挛与循环衰竭。

啮齿类动物研究已确立了甲醛暴露和鼻腔肿瘤之间的关系；人类流行病学研究也发现了甲醛和鼻咽癌、鼻、前列腺、肺、胰腺肿瘤以及白血病之间的关联，虽然其他研究并不一定得出相同的结果。

尽管研究结果不尽相同，但甲醛对人体健康的潜在风险促使许多医疗机构宁可谨慎行事。ROC于2004年将甲醛列为“有理由预料引起癌症的物质”，而国际癌症研究中心在2004年将甲醛从原先的“人类可能致病物”提升为“人类已知致病物”。

## 寻求更佳粘合剂

为了满足工业界需求，在使植物蛋白具有足够的粘着力和防水性能的研究中，李教授研制的大豆粘合剂化学结构独特，成为人们寻求的最高目标。在2002年9月《大分子快讯》( *Macromolecular Rapid Communication* )中发表的文章中，李教授指出海洋生物粘合型蛋白质(如那些使蚌类牢固地附着于船壳、威胁船只安全的蛋白质)和大豆蛋白间存在良好的互补特点。海洋生物粘合蛋白质使蚌类非常牢固地粘附于潮湿、不规则物体的表面且极少降解，但这种蛋白合成困难、生产价格昂贵；与之相比，大豆蛋白资源丰富、可再生、价格低廉但粘附力弱、易降解。

采用蚌类粘合方式，李教授巧妙地将大豆蛋白与粘合剂中第二主要成分(一种特有的树脂Kymene)交叉连接，这样就获得两种粘合剂的优点。交叉连接使大分子组成网状结构，将李教授新配方大豆粘合剂涂抹在木制制品后，经过一定的物理、化学处理过程，粘合剂成分交叉连接形成稳定的结构。他说，该粘合剂的交叉连接极其牢固，甚至连续沸煮数小时都不会变性。

俄勒冈州立大学已为市场上商用配方申请了专利，并授权给德拉华威尔明顿的Hercules公司，该公司是生产Kymene的树脂制造商。哥伦比亚森林产品有限公司，一家位于俄勒冈州波特兰的薄板核心硬木胶合板生产商，是第一家采用不含甲醛的大豆粘合剂生产工艺的木制品生产商，这两家公司与俄勒冈州立大学合作研制了该大豆粘



**贝壳的游戏：**贝壳使用强力粘合剂紧紧地粘附在岩石、船壳、码头上，这种粘合剂具有抗水性，并能黏附在不规则物体的表面。在蚌类强力粘附力的启发下，人们使用价廉，可再生的大豆蛋白合成具有贝类粘合剂特点的新型粘合剂。

合剂的商业配方。

全能科技国际咨询公司商业化部门经理、美国大豆委员会顾问Charles Grabiels说，“在成本方面，大豆粘合剂与尿素甲醛、苯酚甲醛粘合剂相近。”而且大豆种植农民也建议美国农业部应当通过各种方式提高美国大豆制品的利用率。

## 优化创新

到目前为止，因为哥伦比亚森林产品有限公司只生产室内装饰用硬木胶合板，故采用新粘合剂的商业化只影响了庞大的人造木市场的极小的一部分。但俄勒冈州立大学正积极促使获得专利的无甲醛木材粘合剂商业化，用于生产碎木板、中密度纤维板、外装饰层板和胶木板的生产。

Grabiels说：“虽然外装饰木制品中仍然使用苯酚甲醛树脂做粘合剂，由于其甲醛释放率远远低于尿素甲醛树脂，因此制造商不是很有必要使用新配方粘合剂；而且，外装饰木制品的粘合剂必须符合由工业组织例如人造木联合会认证的更严格的防湿标准。

李教授的大豆配方已证实其强度与防水性能，因此获准用于外部装饰产品估计会很顺利。但是，Grabiels说，木制品的类型不同，使用粘合剂的方法亦不一样。以胶木板为例，在轧板加压之前，给其上胶水；但用小木板或木屑制造复合产品时，粘合剂必须重新配伍以便喷涂均匀一致。Grabiels估计，如果外装饰品和其它复合产品也不含甲醛，可能至少需要两年时间来解决这些生产上的问题。

要推广新产品，就有可能会产生“新产品会不会比老产品更糟糕”这样的疑问。现在还没有直接的迹象表明大豆粘合剂与其前辈一样会产生相同的或更大的健康威胁。一个潜在的担忧是过敏。已知豆类制品会对有些人造成消化道、呼吸道和皮肤的过敏反应(主要是婴儿)。大豆也含有

植物激素，进入人体后仍能保持其生物活性。但经过深度加工处理，这些化合物不可能再以单体的形式存在于蛋白粘合剂中。

根据美国大豆委员会“以大豆为原料的木制品粘合剂和环境”宣传资料，大豆粘合剂中使用的大豆蛋白在处理前是非挥发性的，不是有害的空气污染物，工作时只要使用基本防护用品如手套和安全眼镜即可。Grabiels进一步说：“树酯中的大豆蛋白相互之间以及与木板之间紧密相联，所以不易变性。大豆粘合剂最后的降解产物与大豆粉的降解产物一样。”

虽然许多木器和树脂粘合剂生产商大幅度地减少甲醛使用量，工业界也在想方设法寻找替代品，但并不是每个厂家都使用无甲醛粘合剂。全球最大的甲醛树脂生产商Dynea North America公司市场应用部资深副总裁Rob Schmidt说：“我们不考虑转型无甲醛生产系统。”“从毒性或成本效益的角度来看，我们认为没有必要考虑转型无甲醛生产，”Schmidt说，“因为使用甲醛粘合剂的危害性微不足道。”看来，工业方面甲醛使用的便捷性与其健康效应之间的“拔河比赛”还会继续下去，直到进一步的研究阐明这种高效化合物对生理的影响。

与此同时，大豆粘合剂的拥护者们也在不断寻找豆类用于木制品生产的新方法。一家公司正在使用一种大豆蛋白和苯酚-间苯二酚-甲醛的交联粘合剂，以未干的绿树枝为原料生产指形接合状木制品。Grabiels说，在粘合剂中使用大豆蛋白能减少甲醛使用量的一半。另外，与传统的粘合剂相比，在使用前，对大豆蛋白粘合剂的预处理所需的时间和能耗更少。许多化学品生产商也在采用类似的化学处理方法，使用诸如小麦、玉米、酪蛋白(乳品中的蛋白)和胚芽胶质等其它替代成分制造粘合剂。

—Valerie J. Brown

译自 EHP 113:A538-A540 (2005)

## 参考读物

- Liu Y, Li K. 2002. Chemical modification of soy protein for wood adhesives. *Macromol Rapid Commun* 23:739–742.
- National Cancer Institute. 2004. Formaldehyde and Cancer: Questions and Answers. Available at: [http://cis.nci.nih.gov/fact/3\\_8.htm](http://cis.nci.nih.gov/fact/3_8.htm).
- United Soybean Board. 2004. Soy-Based Wood Adhesives and the Environment. Available at: [http://www.unitedsoybean.org/tsmos\\_pdf/ts2.pdf](http://www.unitedsoybean.org/tsmos_pdf/ts2.pdf).