文章编号: 1001-0580(2007)04-0402-02 中图分类号: R 122.2 文献标志码: A 【专题报道之二】

室内环境空气中 VOCs 及醛酮类污染调查 *

张晓进[1],戴红[1],浅川富美雪[2]

摘 要: **目的** 调查新建校舍室内空气中挥发性有机化学物质(VOCs)和甲醛(HCHO)等醛酮类化学物质污染现状,探讨污染的动态变化和危险性。**方法** 以气相色谱 - 质谱法分析室内空气中 VOCs 污染水平,应用高效液相色谱法(HLPC)法检测空气中醛酮类物质,以观察污染的变化趋势。**结果** 3 种用途校舍使用初期,室内空气中 13 项 VOCs 指标均有不同程度检出,其中甲苯污染为主,占检出 VOCs 的 90 %以上,最高达 3 044 μg/ m^3。室内空气中醛酮类物质呈多态样变化,甲醛污染水平以 8 月最高(230 μg/ m^3),1 年后降至使用初期的 60 %,呈伴时间推移逐渐降低的趋势,甲醛的释放与室温变化呈正相关($r > 0.6410$, $P < 0.01$, $n = 13$);使用初期室内空气中丙酮和乙醛最高污染浓度分别为 669 和 134 μg/ m^3;1 年后降至 52 和 49 μg/ m^3 以下。**结论** 校舍使用初期室内空气中 VOCs 和醛酮类污染普遍存在。空气中甲醛随使用时间的延长呈现伴夏季升高的螺旋样下降趋势;丙酮和乙醛呈波浪样下降;VOCs 的污染水平使用初期最高,但下降较快,1 个月后至初始的 1/ 10～1/ 20。

关键词:甲醛;丙酮;乙醛;挥发性有机物(VOCs);室内空气污染;动态趋势

Study no indoor air pollution by VOCs and aldehyde ketones

ZHANG Xiao-jin, DAI Hong, ASAKAWA Fumiyuki. Department of Hygiene, Basic Medical College, Dalian Medical University (Dalian 116027, China)

Abstract: **Objective** To investigate the pollutional status of VOCs, HCHO, acteone and acetaldeyde in indoor air of newly-built, research the dynamic trend and the risk of indoor pollution. **Methods** To analyze the concentration of VOCs in indoor air by GC - MS/ SIM and aldehyde ketones by HLPC. **Results** 13 chemicals of VOCs were detected at outset using in 3 newly-built rooms, among which more than 90 % was toluene, the highest level was 3 044 μg/ m^3. The concentration of aldehyde ketones in indoor air showed diverse change; the highest concentration of HCHO went up to 230 μg/ m^3 in August in classroom, and lowered to 60 % after one year. The dynamic trend was detected that the concentration of HCHO dropped gradually follow along with the time; also the pollutional level of HCHO and room temperature revealed a positive correlation ($r > 0.6410$, $P < 0.01$, $n = 13$). The concentration of acetone and acetaldehyde decreased from 669 and to 52 and 49 μg/ m^3 respectively after one year. **Conclusion** The pollution of VOCs and aldehyde ketones in indoor air is ubiquity in newly - built. HCHO drops spirally along with the time, and but with transitory rises in summer, acetone and acetaldehyde decreases wavily. After a month VOCs lowers to 1/ 10～1/ 20 of outset quickly.

Keywords: formaldehyde (HCHO); acetone; acetaldehyde; volatile organic compounds (VOCs); indoor air pollution; dynamic trend

当前,室内空气污染问题已经成为国际上关注的环境问题之一。20 世纪 80 年代始,新建装修居舍和写字楼的使用者,相继出现头晕、头痛、咳嗽、平衡感觉失调,流泪、眼、鼻、咽喉不适,以及频发的黏膜、皮肤和呼吸系统等多种临床症状,称之为病态建筑症候群(sick building syndronme, SBS)或病态居室症候群(sick house syndrome, SHS)[1]。由于涂装材料、杀虫剂、芳香剂等的广泛应用,致室内空气化学物质污染日益严重;节能建筑的高气闭性和换气不足,使室内空气污染加重[2-4]。资料提示:室内空气污染物浓度多为室外的 2～5 倍,甚至可高达 100 多倍[5,6];室内空气污染物种类多、来源、影响因素复杂,已构成对人类健康的危害。虽然,对于甲醛(formaldehyde, HCHO)为代表醛酮类化学物质和挥发性有机化学物质(volatile organic compounds, VOCs)研究时有报道,但对此长期动态研究的报道相对较少。作者利用某新校舍使用之际,对不同用途室内空气中醛酮类(aldehyde etones)化学物质〔甲醛、丙酮(acetone)、乙醛(acetaldehyde)〕和 VOCs 污染,实施动态变化检测。

1 对象与方法

1.1 仪器与试剂

1.1.1 醛酮类分析 高效液相色谱仪(HPLC)(日本 TOSOH 公司);色谱柱:Nova-Pak C_{18}(美国 Waters 公司),150 mm × 3.9 mm ID;UV-8010 紫外分光检测器(日本 TOSOH 公司);被动采样器 Sep-Pak DNPH Xposure(美国 Waters 公司);甲醛 - 2,4 - 二硝基苯肼(HCHO-DNPH)标准品、丙酮 - DNPH 标准品、乙醛 - DNPH 标准品均为色谱纯(日本东京化成公司);乙腈,色谱纯,其他试剂为分析纯(日本和光纯药公司)。

1.1.2 VOCs 类分析 气相色谱 - 质谱联用仪(GC - MS/ SIM - QP200 GF(京都 SHIMADZU 公司),配有自动进样器,毛细管色谱柱;DB - 6 - 24 30 m ×0.32 mm ID(美国 J &W Scientific 公司);TADA M - 1 有机气体采样器 # 3500(美国 3M 公司)采集有机气体、蒸气分子样品。二硫化碳,色谱纯(日本和光纯药公司)。

1.2 采样

1.2.1 采样点 选择新建 3 个月后的教师办公室、教室、讨论室各一室为调查点,室外 10 m 处为对照点。调查点各设一采样点,采样高度距地面 1.2 m。VOCs 样品以美国 3M 公司有机气体采样器 # 3500,利用气体分子的自由扩散原理采集,每周采样一次,每次 12 h,连续 4 周采样;以劳动卫生研究用采样泵(日本柴田科学公司)收集醛酮类样品,采样流量 1.0 L/ min[7],每月上旬采样,每次 12 h,连续 13 个月。样品密封回送实验室。

*基金项目: 日本文部科学省基盘研究(10680133)
作者单位: 1. 大连医科大学基础医学院卫生学教研室,大连 116027; 2. 日本仓敷艺术科学大学 人间环境科学
作者简介: 张晓进(1983 -),男,江苏太仓人,硕士在读,主要从事环境卫生学研究。
通讯作者: 戴红

中国公共卫生 CPH

1.2.2　样品处理与分析　(1)醛酮类:以乙腈缓慢抽出提取 Sep - Pak DNPH Xposure 内采集的甲醛、丙酮、乙醛,经孔径 0.45 μm 个体过滤器(日本 TOYOADVANTEC 公司)滤过收集;利用 Nova - Pak C_{18} 分析测定。(2) VOCs:按照 3M 有机气体采样器使用说明书,以 CS_2 缓缓振动洗脱 1 h,洗脱液 GC - MS/SIM 定量分析。分析条件:选用 DB - 624 色谱柱,柱温 40 ℃维持 5 min,再以 3 ℃/min 递增至 135 ℃;He 为载气,流速8 ml/min;加样气化温度 150 ℃,加样量 1.0 μl。

1.3　统计分析　应用 JMP 5.0 统计软件进行相关因素分析。

2　结　果

2.1　醛酮类化学物质检测结果

2.1.1　甲醛(图 1)　甲醛是新装建使用初校舍室内空气污染的主要成分,并以教室内污染浓度为最高(143 μg/m^3),超过室内空气标准值(100 μg/m^3);随之逐渐下降,8 月时甲醛污染浓度急速回升,各室内空气中甲醛污染浓度均超过空气标准值,教师办公室甲醛浓度达 230 μg/m^3,超过使用初期水平;11 月始再次下降,冬季各室内空气中甲醛浓度仅为 10 μg/m^3 左右。然而,第 2 年早春再度呈现上升的趋势,教室、讨论室、教师办公室室内空气中甲醛浓度分别为 81.69,54.34,43.29 μg/m^3。1 年后,室内空气中甲醛污染水平仍为使用初期的 60 %左右,而且空气中甲醛的点时释放量与室温变化呈正相关($r > 0.6410$, $P < 0.01$, $n = 13$)。

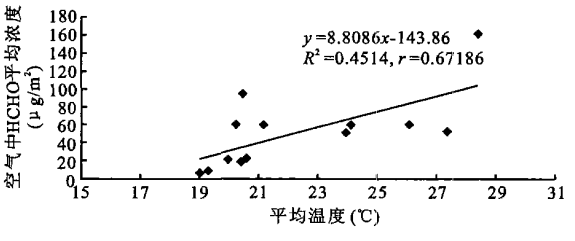

图 1　室内空气中甲醛的释放水平与室温变化的关联

2.1.2　丙酮　丙酮污染浓度在使用初期教室室内空气中为 669 μg/m^3、教师办公室为 436 μg/m^3、学术讨论室为 676 μg/m^3;13 个月后分别降至 34,49 和 52 μg/m^3。其间丙酮污染浓度随校舍使用时间的推移呈现波浪样起伏下降。

室内空气中乙醛在 13 个月的调查期间均有检出,最高污染水平见于夏季 8 月间(教室224 μg/m^3,教师办公室为 229 μg/m^3,讨论室 213 μg/m^3);13 个月后污染水平虽然下降至使用初的 1/5～1/2,但各点仍均有检出,并随室温变换呈现螺旋样降低的趋势。

2.2　VOCs(图 2)

在新建使用初期室内空气中 VOCs 的浓度远远超过室内空气质量标准值(300～500 μg/m^3),其中教室高达 3 312 μg/m^3;室外空气中 VOCs 浓度为 6 853 μg/m^3。图 2 显示,VOCs 物质在 1 个月观察期的经时变化,即室内空气中 VOCs 浓度以使用初最高,继之迅速下降,1 个月后降至初期的 1/10～1/20。使用初期自室内空气中检出的 VOCs 物质中 90 %为甲苯,分别为 1 704,3 044,1 393 μg/m^3(室内空气质量标准值 260 μg/m^3);乙苯、丁酮、二甲苯、苯均有不同水平的检出;丁醇、二氯(代)苯、甲基 - 2 - 异戊烯炔、四氯乙烯、三氯乙烯、乙酸乙酯、三氯乙烷等也在部分样品中有微量检出,并呈现随时间推移相对迅速降低的趋势。

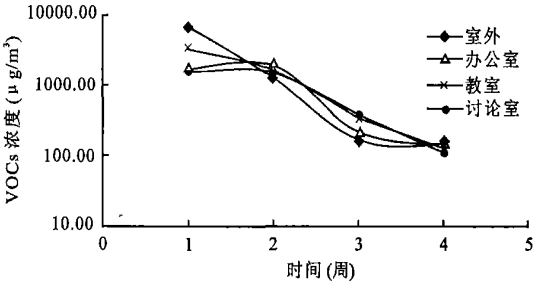

图 2　室内空气中 VOCs 的时间动态变化

3　讨　论

本研究结果表明,室内空气中醛酮类化学物质污染浓度较高的原因主要有:(1)校舍建筑结构工艺的节能和高气密性,易于该类化学物质在室内空气中滞留。(2)甲醛作为防腐剂和胶合剂成分广泛应用于建材、装修材料和家具材料,并渗透其内部,致使在新装建室内空气中甲醛的释放量和释放速度夏季高于冬季,且持续时间较长;甲醛的污染状态呈现伴随建成使用时间的推移较长时间持续存在,并随温度改变呈逐年螺旋样下降趋势。丙酮因广泛用于有机溶剂、染料、橡胶的制造,普遍存在于建材、装修材料和家用具材料中,不断地向周围环境中释放。乙醛化学性质活泼,不但经常伴随甲醛污染室内空气,生活其他来源的污染也很多。丙酮和乙醛所致室内空气污染状态呈现持续较长时间的波浪样逐渐下降趋势。以甲苯为代表的 VOCs 类化学物质在新建使用初室内空气中有较高的浓度,继之迅速降低,主要原因在于 VOCs 类物质多存在于表层的涂装材料,使用之初即快向室内空气逸出并持续大量释放,而且 VOCs 污染较甲醛在室内环境中持续滞留时间较短。初始时高浓度 VOCs 污染可能还与室外外装涂料也含有大量挥发性有机化学物质,并快速释放至环境空气中有关联(室外 VOCs 浓度高达 6 853 μg/m^3)。

参考文献

[1] Ikeda K. sick house syndrome[J]. Seikatsu to Kankyo, 1998, 43: 24 - 33.

[2] Matsumura T. The indoor air contamination by chemicals: VOC and formaldehyde[J]. J Soc Atmos Environ, 1996, 31: A154 - A164.

[3] Dai H, Asakawa F, Suna S, et al. The VOCs concentration in the living environment and individual exposure in university [J]. J Shikoku Public Health Soc, 2000, 45(1): 75 - 78.

[4] Suzuki Y, Nakano N, Suzuki K. Portable sick house syndrome gas monitoring system based on novel colorimetric reagents for the highly selective and sensitive detection of formaldehyde[J]. Environ Sci Technol, 2003, 37(24): 5695 - 5700.

[5] 童智敏,赵进顺,叶明宪,等. 居室空气中挥发性化学物的遗传毒性研究[J]. 中国公共卫生, 2004, 20(5): 575 - 576.

[6] WHO regional office for europe. Indoor air pollutants: exposure and health effects[R]. Report on a WHO meeting, 1982.

[7] Matsumura T, Andou M, Myoti S. The exploitation for passive sampler to formaldehyde[C]. The twenty - fourth times proseminar with building environmental hygiene manage technology, 1997, 38 - 39.

收稿日期:2006-09-10　(宋艳萍编辑　张亚莲校对)