

化学物质对室内空气的污染(续前)

孙宗光¹, 齐文启¹, 孙立岩²

(1. 中国环境监测总站, 北京 100029;

2. 敦化林业局环境保护监测站, 吉林 敦化 133700)

摘要: 随着国内人民生活水平的提高, 百姓对居室内装修标准的要求越来越高。装修材料含有一定的有害化学物质, 可使室内不同程度地受其污染, 直接影响居民的身体健康, 这已引起各发达国家和国内有关部门的重视。文章主要就室内化学物质的来源、种类、污染现状和对人体健康的影响作了简要概述, 同时还介绍了室内空气中化学物质的简易测试方法。

关键词: 有机污染物; 人体健康; 室内空气污染

中图分类号: X 501.6

文献标识码: A

文章编号: 1006-2009(2000)05-0014-05

Indoor Air Pollution by Chemical Substances

SUN Zong-guang¹, QI Wen-qi¹, SUN Li-yan²

(1. China National Environmental Monitoring Centre, Beijing, 100029, China; 2. Dunhua Forest Bureau Environmental Protection Monitoring Station, Dunhua, Jilin 133700, China)

Abstract: With more and more decoration of houses of normal citizens, the indoor air get more and more pollution by the harmful chemicals from decorating materials, which was harmful to the health of the citizens. It had been paid attention by developed countries and China. It reviewed the sources, kinds, situation of pollution and the effects on human beings by those chemicals. It also introduced the detecting method of those chemicals.

Key words: Organic pollutants; Human health; Room air pollution

4 室内有机污染物的监测分析

测试室内装修常用物质或材料中 VOC 的释放量可采用空罐采样法或建立模拟测试小空间的办法来模拟实际情况。

试验小空间必须使用化学惰性且不释放挥发性物质的材料制成, 而且不吸附(或解吸) VOC。一般多采用不锈钢或玻璃制造。小空间的上方设有采样孔。小空间容积可以小到数升, 大到房间大小(数十立方米)。测试过程中须注意:

- (1) 试样采集和包装应确保不受污染和损失;
- (2) 试样的制备尽量与实际使用情况近似;
- (3) 试样暴露面积与小空间容积比应模拟实际情况;
- (4) 小空间结构和操作尽可能达到标准化;
- (5) 小空间应控制恒温 and 恒湿;
- (6) 供应的空气必须是无阻力、无污染的干净

空气, 挥发性有机物总量的背景值小于 $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$;

(7) 采集空气的方法和测定 VOC 的方法要准确可靠。

建筑材料(受试体)释放的污物量评价是通过小空间测量解决, 单位排放量[$EF, \text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$]按下式计算^[18]:

$$EF = (C - C_0) \times Q/A = (C - C_0) \times N/L$$

式中: C ——小空间中污染物浓度;

C_0 ——在未放建材(受试物)时小空间内有机污染物的浓度;

Q ——换气量, m^3/h ;

A ——建材(受试物)表面积, m^2 ;

N ——换气次数, h^{-1} , $N = Q/V$;

收稿日期: 1999-06-25; 修订日期: 2000-05-08

第一作者简介: 孙宗光(1964-), 男, 吉林省人, 高级工程师, 大学, 发表论文 38 篇, 主要从事有机监测工作。

V ——小空间容积, m^3 ;

L ——建材(受试物)负荷因子, m^2/m^3 ,

$$L = A/V。$$

在小空间试验中,用平衡空气浓度和数字模式可计算出室内由建材(受试物)释放的化学物质量,在预测室内平衡浓度时,用上式及 CFD(计算流体动力学)亦可得出一次和二次衰减模式及污染物扩散模式。室内化学污染物量受建材、家具等的释放、吸收过程,以及化学物质间相互反应及建材(受试物)生产时间、使用面积等条件的影响。

室内 VOC 的浓度一般是 $\mu g/m^3 \sim mg/m^3$, 分析方法以仪器方法最常用,而以 GC 法或 GC/MS 法为主。TVOC 的测定一般用 Tenax 吸附管捕集,以 0.5 L/min 的流速将空气通过捕集管,通气 20 min,即采集 10 L 的室内空气样品,用具有加热

脱附的 GC 仪器进行定性和定量测定。色谱条件为 $50^\circ C(3\text{ min}) \xrightarrow{10^\circ C/min} 250^\circ C(5\text{ min})$,用 TVOC 的峰面积总和换算为甲苯,用 $\mu g/m^3$ 表示结果。

当分别测定各种 VOC 组分的浓度时,应将空气试样采入 Tenax 捕集管,然后用 GC/MS 法定性和定量测定。

测定甲醛及醛类时,用 2,4-二硝基苯肼(DNPH)管捕集,用 0.75 L/min 流速采样 30 min,即采集空气样 22.5 L,用乙腈洗脱后进行 HPLC 测定。当空气中含有 O_3 时,对测定产生干扰,可在 DNPH 管的进气端填充 KI 消除干扰。

虽然用 GC 法和 GC/MS 法测定 VOC 及醛类灵敏度高,精密度好,但前处理及测定过程比较繁琐。对室内污染物监测,国内外学者更主张使用简单易快速的监测方法,常用的方法如表 6 所示。

表 6 室内污染物的简易测定方法

检测方式	接触燃烧式	PID	FID	半导体式	金属氧化物半导体	石英振子+膜
采样时间 t/s	约 60	4	10	常时间	常时间	依测定对象及状态而异
灵敏度 $/(mg \cdot m^{-3})$	约 7.5 (甲苯)	0.32 (苯)	0.33 (甲烷)	mg/m^3 级	除 NH_3 、 H_2S 和低分子脂肪酸外,可达 0.14	依测定对象及使用探头不同而异
测定项目	碳氢化合物类可燃性气体	不能测甲烷、丙烷。其他气体由离子化电位决定	总碳氢化合物	TVOC, HCHO 灵敏度稍低	除 NH_3 、 H_2S 和低分子脂肪酸的灵敏度低外,可测其他成分	很容易测定 VOC
使用温度 $t/^\circ C$	0~40	0~35	0~45	-	0~40	0~40
温度校正	否	否	否	要校正	要校正	否

此外关于毒性报警器、 H_2 检测器、工业用气检测器等已有报道,其原理主要使用半导体式或者以嗅觉模式为基础的合成双层膜检测器^[7,8]。

甲醛是国内外最为关注的室内污染物,除装修外,家具、板材的释放量也较大。表 7 是甲醛引起的致毒症状及范围。表 8 是其简易检测方法。

表 7 人吸入甲醛后的症状

暴露量 $c/(mg \cdot m^{-3})$	症状
0.60	明显有刺激性气味
1.2~2.5	眼、鼻受到刺激的不适感
6.0~12.3	眼、鼻受到强烈刺激,头晕,流泪
12.3~25.0	流泪、咳嗽,呼吸困难
60.0~123	呼吸道障碍、炎症甚至死亡

表 8 甲醛的简易检测方法

测定原理	醌类显色(检测管)	磷酸羟胺(检测管)	AHMT 比色法	氧化还原电极	定电位电解法	光电光度法
测定范围 $c/(mg \cdot m^{-3})$	0.05~6.0	0.01~1.5	0.006~2.5	0~25	0.0~3.6	0.0~1.2
测定误差/%	30	-	-	1~1.5	-	-
响应时间 t/min	3~15	10~30	30	1/6	1	30

注:- 表示无数据。

在实际测定室内污染物时,采样是测定成败的

关键。根据测定目的不同,例如正在使用的房间需

测定室内的平均浓度, 建筑材料化学风险评价要测定最大浓度。前者在室内中央采样, 后者则需要将门、窗禁闭, 待有机污染物浓度达到平衡 5 h 后再进行采样。采样用表 9 列出的容器捕集法、吸附法和吸收法。采样时间由所选择的定量测定方法的检出限决定。

表 9 有机污染物的采样方法^[5]

容器捕集	把罐或真空瓶减压, 使用时打开阀门用恶臭采样泵, 将气体导入袋中
吸附法	活性炭管吸附(填充 150 mg~ 200 mg 10 目~ 15 目活性炭), 气流量为 0.1 L/min~ 0.5 L/min。 Tenax 管吸附(填充 3 mL+ 0 目~ 60 目的多孔高分子), 气流量为 0.1 L/min~ 0.2 L/min。 C-18 处理的硅胶管吸附, 气流量为 1 L/min。 用加入三乙胺或 DNPH 的硅胶管吸附, 气流量为 0.1 L/min~ 1.0 L/min。
吸收法	将 2% H ₃ BO ₃ 或三乙醇胺水溶液 4 mL~ 10 mL 放入带玻璃滤膜(GI)的小吸收管中, 以 0.3 L/min 通气。

测定方法有以下两种^[9]:

(1) 手工分析

容器捕集, 用 Tenax 吸附(0.2 L/min) - 加热脱附后 GC 法测定。

粒状活性炭吸附(0.2 L/min~ 0.5 L/min) - 二硫化碳洗脱后 GC 法测定。

此外, 被动式采样可用于 1 周~ 2 周时间暴露, 但沸点相差较大的多种低浓度有机污染物测定

精度较差。

(2) 浓度计(总有机物)

探头及检测器多使用热线型半导体探测器, PID 检测器, PAS(光声光谱), FID 检测器, 双分子膜吸附- 压电平衡法等。

5 有机污染物的室内污染现状

西德住宅有机污染物浓度: 正链烃类 67 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 异链烃类 30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 环烷烃类 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 芳烃类 166 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 有机氯化物 48 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 萜烯类 42 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 羰基化合物 29 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 醇类 7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

还有人对某市 14 个办公室进行了有机污染物浓度调查, 正己烷 23 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 柠檬烯类 21 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 甲苯和二甲苯 18 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 总的有机污染物平均为 409 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

日本在办公室使用的木材、胶合板、壁纸、隔热材料、涂料、防腐剂及制品中都测出了有机污染物存在的量。东京都室内调查测出了 23 种有机污染物, 其中乙醇、丙酮, 芳香烃的甲苯等含量较高。东京和神奈川 16 个办公室有机污染物调查结果表明, 16 种有机污染物浓度大多数在 30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下, 但 1, 1, 1- 三氯乙烷、丁醇、癸烷等含量范围较宽, 甲苯浓度最高达 126 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。杀虫剂、灭菌剂中也多有检出, 尤其是有机磷农药含量更高, 如二嗪农达 300 mg/m^3 , 毒死稗达 4 250 ng/m^3 。目前, 各国报道的有机污染物和甲醛类测定浓度如表 10 所示。

表 10 有机污染物和甲醛的测定结果^[10]

化合物	欧美住宅		欧美办公室		日本新住宅 (3 个月以内)	日本老住宅 (12 个月以上)	日本办公室 (5 年~ 17 年)	日本室外 空气	
	浓度范围	平均值	浓度范围	平均值					
链 烷 烃	正己烷	4~ 20	10	< 5~ 43	20	1~ 270	1~ 4	2~ 5	~ 4
	正庚烷	3~ 15(60)	10	< 5~ 23	11	1~ 76	1~ 4	1	1~ 2
	辛烷	2~ 10	15	< 5~ 41	14	21~ 36	1~ 6	0.2~ 0.4	~ 1
	壬烷	2~ 20	10	< 5~ 32	11	35~ 39	2~ 16	0.9~ 1.1	~ 3
	癸烷	3~ 50(90)	20	< 5~ 23	11	12~ 20	10	5~ 8	1~ 5
	十一烷	3~ 25	10	nd~ 19	nd	24~ 140	2~ 6		~ 2
	十二烷	2~ 10	5	nd~ 54	8	11~ 75	2~ 7	~ 1	
	十三烷	2~ 10	10	nd~ 31	< 5	9~ 100	3~ 12	~ 2	
	3- 甲基戊烷	~ 80	5	nd~ 91		70~ 120	3~ 8	~ 3	
	3- 甲基己烷	~ 100	5				3~ 6		
环己烷				7~ 39	18		2~ 4		
萜 烯	柠檬烯(+)	2~ 70	30	< 5~ 29	17	29~ 91	10~ 230		
	α - 蒎烯	2~ 20	10			23~ 620	2~ 3		~ 1
	β - 蒎烯	~ 5	1						
	α - 蒎二烯	1~ 10	5						

续表 10 有机污染物和甲醛的测定结果^[10] $\mu\text{g}/\text{m}^3$

化合物	欧美住宅		欧美办公室		日本新住宅 (3 个月以内)	日本老住宅 (12 个月以上)	日本办公室 (5 年~ 17 年)	日本室外 空气
	浓度范围	平均值	浓度范围	平均值				
苯	2~ 20(30)	10	< 5~ 29	5	6~ 68	4~ 5	5	~ 7
芳香族								
甲苯	30~ 150 (250)	80	8~ 31	16	56~ 13 000	15~ 120	24~ 25	17~ 49
二甲苯	13~ 50	25	< 5~ 36	16	40~ 1 000	8~ 19	4~ 5	1~ 15
乙苯	4~ 20	10	< 5~ 32	13	10~ 540	6~ 23	1.5~ 2	3~ 4
邻甲基乙基苯	~ 5	2	< 5~ 41	12			23~ 27	
1,2,4-三甲基苯	~ 20	10	< 5~ 23	12	17~ 480	4	5~ 8	~ 4
1,3,5-三甲基苯	~ 5	2	< 5~ 29	12	6~ 130	~ 2	5~ 8	1~ 6
1,2,3-三甲基苯	~ 5	2	< 5~ 23	12	11~ 120	1~ 2		~ 1
萘	~ 5	2	nd~ 24	nd				
苯乙烯	~ 5(10)	1	nd				1.8~ 2	
卤化物								
氯仿	~ 15	3						
二氯甲烷	(600)							
1,1,1-三氯乙烷	2~ 20	10	nd~ 11	nd				
三氯乙烯	1~ 20(30)	5			12~ 58	3~ 10	2~ 3	~ 5
四氯乙烯	2~ 20(70)	5			~ 17		1~ 2	
对二氯苯	1~ 20	5	nd~ 21	< 5	2~ 290	5~ 190	10~ 12	~ 3
三氯氟甲烷			nd~ 13	nd				
醇类								
乙醇			nd~ 32	nd	37~ 850	59~ 200	25~ 34	~ 11
正丁醇	~ 3	1						
异丁醇	~ 5	2						
乙基己基醇	~ 5	2	nd~ 37	nd				
丁氧基己基醇			< 5~ 37	18				
乙酸乙酯					97~ 510	3~ 9	- 8	
乙酸丁酯					78~ 100	3	- 2	
丙酮					64~ 3 100	15~ 170	20~ 30	3~ 22
甲基乙基酮	~ 10	5						
醛类								
乙醛	~ 30	10	35~ 53	42			11~ 14	
丙烯醛			1~ 15	3				
丁醛	~ 5	1	2~ 6	4				
苯甲醛			< 5~ 39	12				
T 有机污染物	36~ 1 920	565	1 900~ 26 000	260~ 690				60~ 120

6 空气中有机污染物对人体健康的影响

有机污染物对人体健康的影响主要是对中枢神经,特别是对免疫系统及各器官的毒害作用。还可毒害大脑及嗅觉、扁桃体、角膜、视神经等。有机污染物对各种器官的直接或间接影响会产生多种症状,如:记忆迟钝、精力难以集中、便秘、腹泻、恐惧症、头晕头痛、呕吐、疲劳症等。

表 11 是 WHO 欧洲事务局总结的总有机物对人体健康的影响。总有机物 $0.2 \text{ mg}/\text{m}^3$ 以下时人体没感觉; $0.3 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 3 \text{ mg}/\text{m}^3$ 时,如果有加合作用,则产生炎症等不适之感; $3 \text{ mg}/\text{m}^3$ 以上会毒害神经系统。有人作了人与 22 种有机污染混合物

接触的研究,当 $6 \text{ mg}/\text{m}^3$ 时对眼、鼻、鼻腔咽部有刺激感; $24 \text{ mg}/\text{m}^3$ 以上精力难以集中。当长期吸入 $1 \text{ mg}/\text{m}^3$ 的总有机物致癌风险增加^[11,12]。

表 11 总有机物浓度对人体健康的影响^[13] mg/m^3

总有机物	影 响
< 0.2	未发现有影响
0.2~ 0.3	可能有影响,但影响很小
0.3~ 3.0	若有加合作用,会产生炎症和不适应之感觉
3.0~ 5.0	异味,居住者反应强烈
5.0~ 8.0	对生理影响明显,眼、鼻、喉炎症
8.0~ 25.0	头痛、头晕
> 28	头痛、毒害神经

醛类是室内常见的有机污染物,有的学校竟高达 0.5 mg/m^3 ,有的住宅达 0.3 mg/m^3 ,幼儿园和小学教室为 $0.009\text{ mg/m}^3\sim 0.14\text{ mg/m}^3$ 。甲醛类的遗传毒性已有报道,甲醛能破坏 DAN, 阻断 DNA 分子链,还能影响 DAN 的形成。在遗传基因变异试验和染色体异常试验中,都发现由于甲醛的存在呈阳性反应^[14]。

白鼠试验中,当白鼠长期暴露在 18 mg/m^3 环境中,发生以扁平上皮为主的鼻腔肿瘤,最终癌变死亡。

WHO 研究小组的结果表明,甲醛的嗅觉阈值是 $0.060\text{ mg/m}^3\sim 0.086\text{ mg/m}^3$ 范围。较低浓度暴露($2.46\text{ mg/m}^3\sim 6.15\text{ mg/m}^3$),眼、气管有强烈刺激感,还有催泪作用; 12.3 mg/m^3 以上,症状加重,进而呼吸困难; 61.5 mg/m^3 以上导致肺炎、肺水肿甚至死亡^[15]。

在日常生活中经常有“化学物质过敏”的说法。过敏症主要表现在反复性的头晕、头痛、肌肉无力、疼痛、疲乏无力、关节痛、咽喉不适及低烧等。这种过敏症的主要来源之一是室内建筑材料、涂料、装修饰品及家庭使用的洗涤剂、漂白剂、芳香剂、杀虫灭菌剂及食品添加剂等。因此室内污染及其防治是现代生活中的主要环保问题之一^[16,17]。

[参考文献]

[1] 山口一,成富隆昭.住宅におけるヨ ル ツ ド及び揮发性有机化学物质(VOC)による室内空气污染とその測定法[J].環境と測定技術,1999,26(7):63

- [2] 掘雅宏.“第38回大气环境学会年会”讲演要旨集[C].1997.150.
- [3] 安藤正典.室内污染与化学物质[J].资源环境对策,1997,33(8):53.
- [4] 花井义造.化学物质による室内空气污染[J].环境技术,1999,28(3):9.
- [5] 秦钰慧.建筑和装饰材料所致室内污染的研究现状[C].第二届全国环境卫生监测工作研讨会,资料,1998.10.
- [6] 徐东群,崔九思.室内空气污染卫生监督管理研究进展[C].第二届全国环境卫生监测工作研讨会,资料,1998.23.
- [7] 田边新一.室内化学污染[M].日本:讲谈社现代新书,1998.
- [8] 福井清.臭气の研究[J].环境技术,1989,20(4):1.
- [9] 平野耕一郎.室内环境污染物质の測定法[J].(日)环境技术,1999,28(3):22.
- [10] 掘雅宏.“化学物质による室内污染防治对策取り組み动向”讲习会要旨[C].日本:工业技术会,1997,3-1-3-19.
- [11] Wanner H V. Indoor air pollution by building material[J]. Environ Int, 1986, 12: 311.
- [12] Kalmic N. Formaldehyde levels in selected indoor microenvironment [J]. Environ Int, 1986, 12:297.
- [13] 松村年郎.挥发性有机化合物のチ記 テ テイ...の開発と個人暴露量測定への適用[J].空气清浄,1993,30(6):376.
- [14] WHO. WHO regional publications[R]. European Series, 1997. 23: 91.
- [15] Stock Am T H, Ind, Hyg. A survey of typical exposure to formaldehyde in Huston area residences[J]. Assoc J, 1985, 46: 313.
- [16] 石川哲.化学物质过敏症[J].公共卫生,1997,61:116.
- [17] 宫田干夫.多种化学物质过敏症の临床[J].自律神经,1996,33:257.

(续完)

本栏目责任编辑 聂明浩

• 简讯 •

江苏省全面开展环保“十五”规划多媒体系统研制工作

为了更加全面、正确和直观地反映江苏省环保“十五”规划及专项规划的成果,增强规划特色,提高规划编制水平,江苏省环境信息中心正在加紧研制全省环保“十五”规划多媒体系统。该系统以全省1:25 000电子地图为基础,筛选出全省“十五”期间须控制的河流、湖泊和水库,并在相应水体上标注控制断面位置;根据各省辖市提供的水环境控制单元划分示意图,编制全省控制单元电子地图;编制全省1998年水环境质量现状、2000年水环境质量预计和2005年水环境质量规划电子地图;对应控制单元建立水环境质量、主要污染物排放量、主要污染源及主要污染来源的管理数据库。

摘自中国环境监测总站《环境监测信息简报》2000年第7期