

北京市西城区居民室内空气低分子量 羰基化合物污染调查^{*}

刘庆阳 刘艳菊^{**} 王欣欣 邵 薇 蒲 科 邢 波

(北京市理化分析测试中心, 北京, 100089)

摘 要 2009年11月—12月对北京市西城区7个社区210户家庭室内的低分子量羰基化合物进行了采样分析. 实验采用2,4-二硝基苯肼(DNPH)涂布的硅胶柱采样, 液相色谱分析检测. 结果表明, 所有家庭都检测到甲醛、乙醛、丙酮和丙烯醛, 其质量浓度水平相对较高; 室内装修会增加室内羰基化合物的污染; 甲醛和乙醛人体暴露水平评估结果表明北京西城区居民对低分子量羰基化合物的暴露风险较高.

关键词 羰基化合物, 室内空气, 北京市, 西城区, 暴露风险.

羰基化合物是常见的大气组成成分, 其中大气醛酮类污染物对人的眼睛、皮肤和呼吸道有刺激作用, 甲醛和丙烯醛对人体有致癌作用. 大气中羰基化合物主要来源于汽车尾气、大气光化学反应以及室内建筑装饰材料的排放^[1-2].

家居及办公场所装饰装修材料和家具的污染物逐渐释放, 形成了普遍存在的室内空气污染问题, 对城市居民的健康构成风险^[3-6]. 因此, 室内环境空气质量调查对保障居民身体健康尤为重要.

本次调查选取了西城区7个社区210户家庭作为室内环境监测对象, 采集了407个居室空气样本, 对其中的低分子量羰基化合物的含量进行了定量检测, 探讨羰基化合物的可能来源, 并对羰基化合物的暴露水平和健康风险进行评价.

1 材料和方法

1.1 调查区域和方法

在西城区选择7个社区(分别以S1、S2、S3、S4、S5、S6和S7表示), 每个社区随机选择20—30户居民, 每户居民选取2—3个采样点, 采样高度1m, 总采样点数为407个. 采样时间为2009年11月—12月, 时间选在工作日的白天. 在现场实测的同时, 对住户进行调查, 内容主要包括: 住宅概要(住宅年代、装修时间、面积、楼层等); 室内环境(空调设备、温度、湿度和其它通风设备等); 居住人员构成.

1.2 样品采集和分析

采样管为Sep-Pak C₁₈(Waters公司, USA), 用2,4-二硝基苯肼(DNPH)涂布. 采样时将小柱接在微型气泵CQ-1B(北京市劳动保护科学研究所)上, 为防止臭氧与羰基化合物的衍生化反应, 在采样管的前端加一个碘化钾管. 采样前采用ADM2000型(Agilent公司, USA)电子流量计校正流速. 采样泵流速为500 mL·min⁻¹, 采样时间为1 h. 同时, 记录温度、湿度和大气压. 每次采样都进行空白实验. 采集的样品用乙腈缓慢地冲洗下来, 定容至2 mL, 然后采用液相色谱-紫外检测器检测. 分析柱为Agilent C₁₈(250 mm×4.6 mm, 5 μm), 体积比为6:4的乙腈和水等度洗脱; 流速为1.0 mL·min⁻¹; 进样量为20 L; 检测波长360 nm. 外标法对样品以保留时间定性和峰面积定量. Origin 7.5对数据进行分析.

1.3 方法的质量控制

检测限: 采用1 μg·mL⁻¹标准样品连续7次平行进样, 计算4种羰基化合物的最小检测限均小于0.05 μg·m⁻³(S/N=3). 平行样相对标准偏差: 平行进样7次, 4种羰基化合物的相对标准偏差均小于

2010年8月10日收稿.

^{*} 国家自然科学基金(40745027, 40875082); 2010年、2011年北京市科学技术研究院萌芽和萌芽后计划资助项目.

^{**} 通讯联系人, Tel: +86-10-68719782; E-mail: liuyanju@hotmail.com

10%。吸附管穿透实验: 采样时用两个采样管串联起来, 后管内几乎未检测到目标化合物。空白实验: 每天采样时分别做实验室空白和现场空白, 实验室和现场空白样品中都只检测到少量甲醛, 但相对误差都在实际样品浓度的 5% 之内。洗脱效率: 样品连续用 5 mL 乙腈洗脱, 两次洗脱中未检测到样品峰, 说明洗脱比较完全。

2 结果与讨论

2.1 室内空气羰基化合物的浓度水平和分布特征

图 1 列出了西城区 7 个社区的羰基化合物浓度的箱式统计结果。分析图 1 的统计结果可知, 西城区 7 个社区 407 个采样点的室内空气主要含有甲醛、乙醛、丙酮和丙烯醛等 4 种羰基化合物, 社区间浓度变化不大, 甲醛、乙醛、丙酮和丙烯醛的浓度范围分别在 $0.21\text{--}213.42\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, $0.69\text{--}140.93\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, $0.29\text{--}102.09\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $0.07\text{--}25.52\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。吕辉雄等^[7]综述了国内外大气中羰基化合物的研究进展。目前, 国内关于室内羰基化合物的研究主要集中在广州市^[8-12], 在最常检测到的羰基化合物中, 甲醛、乙醛和丙酮的浓度相对较高。部分检测点的平均浓度在 $60\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 以上。国家《工业企业设计卫生标准》(TJ36-79) 对居住区大气中甲醛、乙醛和丙酮的最高容许浓度做了规定, 分别为 50、10 和 $800\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。对照该标准, 甲醛和丙酮的平均浓度未超标, 但是部分小区居室内乙醛的平均浓度超过了最高容许标准。不同研究地点大气羰基化合物的含量水平相差较大。北京市西城区室内大气羰基化合物浓度与广州市歌舞厅的浓度水平相当, 高于广州医院^[9]和香港大学室内环境^[4]的调查结果, 处于较高水平。

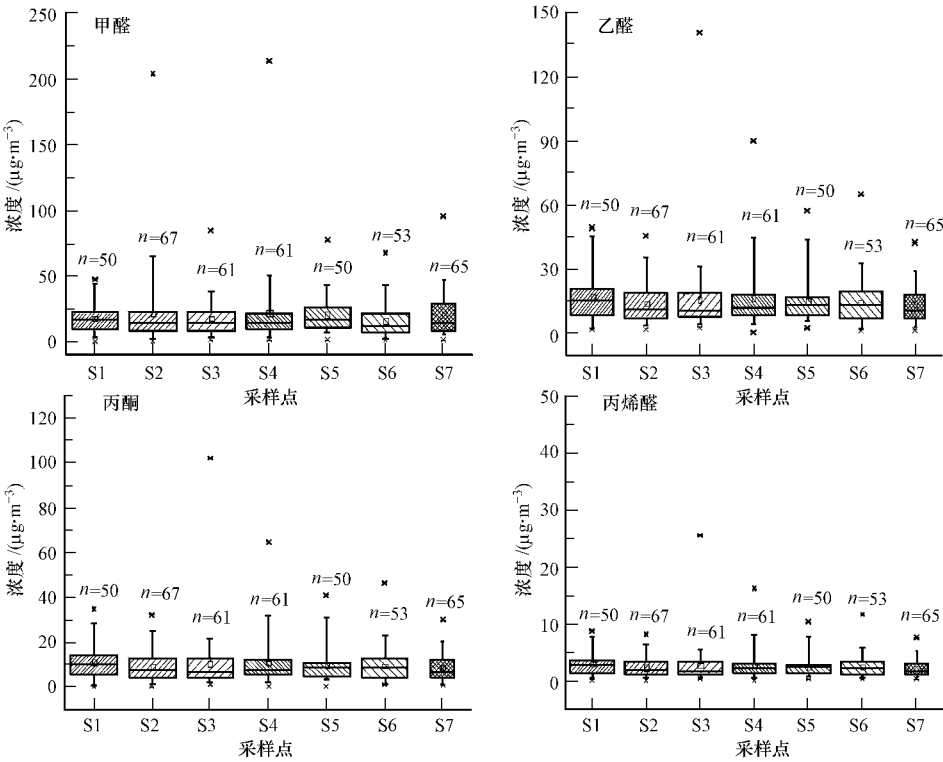


图 1 北京市西城区低分子量羰基化合物浓度的箱式统计图(*n*, 样本数)

Fig. 1 Box statistical plots for low molecular weight carbonyl compounds in Xicheng district, Beijing (*n*, sample number)

2.2 地理空间和室内温湿度对羰基化合物浓度的影响

室外大气环境通过质量交换和能量传递影响着建筑物室内微环境的空气质量^[7]。为了降低室外空气对室内空气质量评价的影响, 在本次室内观测前, 所有居室都已经密闭 24 h。同时, 室内温度、湿度和大气压也会影响室内羰基化合物的浓度。本次调查中, 同时记录了室内的温度、湿度和大气压^[8]。所有观测均发生在冬季, 全部观测点室内的温度为 $18\text{ }^{\circ}\text{C}\text{--}25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 湿度在 40%—60% 之间, 大气压为 $997.8\text{--}1015.8\text{ MPa}$ 。在上述条件下, 羰基化合物的浓度受温度、湿度和大气压的影响较小。

表 1 列出了 7 个社区羰基化合物的浓度分布。由表 1 可以看出, 7 个采样点的甲醛、乙醛、丙酮和丙

烯醛的质量平均浓度总体上相当. 如前面讨论, 低分子量羰基化合物质量浓度受室内温湿度影响较大, 本次调查中, 各居民家中的温湿度相当, 并且本次采样前, 已经提前密闭所有居室 24 h. 因此, 居民室内羰基化合物的质量浓度受室内外气象条件影响较小. 本次采样的 7 个社区在地理空间上跨度较大, 但就居民室内羰基化合物的质量浓度相当的情况综合考虑, 说明这些羰基化合物可能具有某些共同的来源.

表 1 7 个社区的低分子量羰基化合物的浓度分布 ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)

采样点	甲醛				乙醛				丙酮				丙烯醛			
	平均浓度 ± 标准偏差	最大值	最小值		平均浓度 ± 标准偏差	最大值	最小值		平均浓度 ± 标准偏差	最大值	最小值		平均浓度 ± 标准偏差	最大值	最小值	
S1	17.82 ± 11.55	47.86	0.24		17.21 ± 11.33	49.54	2.01		11.24 ± 7.91	35.10	0.29		2.86 ± 2.03	8.78	0.07	
S2	21.22 ± 27.67	203.99	0.21		14.14 ± 9.07	45.95	2.05		9.10 ± 6.70	32.47	0.29		2.28 ± 1.67	8.12	0.07	
S3	17.91 ± 15.54	85.02	1.34		15.96 ± 18.53	140.93	2.95		10.48 ± 13.58	102.09	0.95		2.62 ± 3.39	25.52	0.24	
S4	22.08 ± 30.40	213.42	1.24		16.40 ± 14.66	89.89	0.69		10.92 ± 10.66	64.67	0.49		2.74 ± 2.66	16.17	0.12	
S5	20.77 ± 14.53	77.27	1.53		15.21 ± 10.40	57.67	2.55		9.90 ± 7.64	41.06	0.65		2.51 ± 1.90	10.26	0.16	
S6	16.14 ± 13.01	67.95	1.90		14.78 ± 10.89	64.93	1.56		9.65 ± 7.94	46.38	0.84		2.44 ± 1.96	11.59	0.24	
S7	21.04 ± 17.61	95.13	1.37		13.71 ± 8.52	42.63	1.60		8.85 ± 6.23	30.04	0.78		2.21 ± 1.56	7.51	0.24	

2.3 羰基化合物的来源

室内空气中羰基化合物的来源主要有室内排放源、室内化学二次生成和室外空气渗透. 其中, 室内装饰装修材料、家具和涂料是羰基化合物的主要排放源. 同时, 室内抽烟、焚香、烹饪和通风差也会增加室内羰基化合物的浓度. 本次调查按照国家室内空气采样标准(GB18883—2002)的规定, 在采样前, 每个采样点提前密闭 24 h, 有效地降低了室外空气渗透、通风抽烟、焚香和烹饪因素的影响.

图 2 列出了新装修的采样点(装修时间小于 5 年)和装修时间较长的采样点(装修时间大于 5 年)的羰基化合物浓度的统计结果. 对比两组结果可发现, 室内装修会增加室内空气羰基化合物的污染.

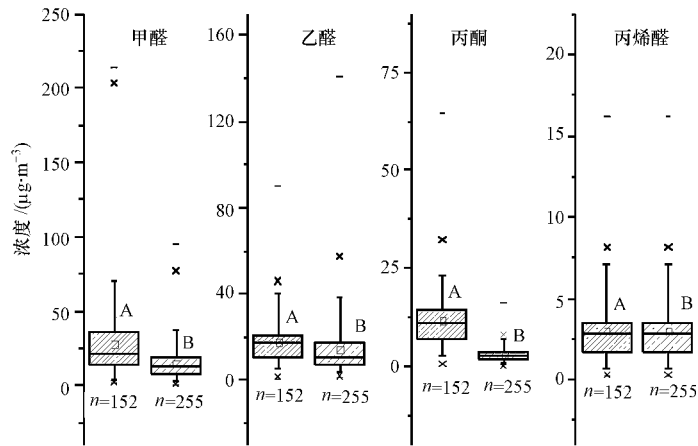


图 2 新装修(A)和装修时间较长(B)的采样点的羰基化合物浓度统计

Fig.2 Concentrations of carbonyl compounds in the newly decorated sampling sites (A) and old decoration sampling sites (B)

通过现场观察结合调查问卷, 在新装修房间, 居室多使用木地板和豪华木质床具, 而装修时间较长的居室, 室内多为瓷砖地面和简易家具. 通过这个对比还可以进一步证明在本调查中室内羰基化合物绝大部分来自于室内装饰装修材料的粘合剂和木质家具.

2.4 羰基化合物的暴露水平和健康风险评价

人体对污染物的暴露水平(E)可以根据摄取过程, 利用计算公式进行估算: $E = C_j \times IR \times t_j$, 其中, C 为污染物质量浓度, $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; IR 为吸入速率, $\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$; t 为暴露时间, $\text{h}\cdot\text{d}^{-1}$; j 为所在的小环境^[12]. 本调查中居民多为老年人, 居家时间较多, 故选择的停留时间为 $16\text{ h}\cdot\text{d}^{-1}$, 本调查中 $IR = 0.63\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ ^[11]. 同时, 为了剔除装修因素的影响, 只选取了未装修的样本数($n = 255$)的平均值进行计算, 结果见表 2. 对比广州歌舞厅^[10]和医院^[9]的研究结果, 西城区室内甲醛与乙醛的长期暴露风险较大.

表 2 甲醛、乙醛暴露风险比较

Table 2 Comparison of exposure risk between formaldehyde and acetaldehyde in the indoor air

地点	暴露时间/h	甲醛		乙醛	
		$C/(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$	$E/(\mu\text{g}\cdot\text{d}^{-1})$	$C/(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$	$E/(\mu\text{g}\cdot\text{d}^{-1})$
西城区	16	15.3	154	14.2	143
歌舞厅 ^[10]	6	33.1	124	100.1	378
医院 ^[9]	8	8.3	41.8	12.9	65

注: 室内个人的吸入速率可以根据暴露因子获得($IR=0.63\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$).

3 结论

北京市西城区 407 个采样点的室内空气均检测到低分子量羰基化合物甲醛、乙醛、丙酮和丙烯醛。甲醛、乙醛和丙酮的质量浓度相当, 丙烯醛浓度相对较低。低分子量羰基化合物的浓度水平与广州市室内调查结果相当。本调查中, 室内装修会增加室内空气羰基化合物污染。居民室内甲醛和乙醛的人体暴露水平较高, 风险较大。

参 考 文 献

[1] Zhang J , Smith K R. Emission of carbonyl compounds from various cook stoves in China [J]. Environ Sci Technol ,1999 ,33: 2311-2320

[2] 刘庆阳, 蒲科, 刘艳菊, 等. 灰霾天气对北京市三环空气中羰基化合物浓度和来源的影响 [J]. 环境化学 2010 ,29(2) : 333-334

[3] Christensen C S , Skov H , Nielsen T , et al. Temporal variations of carbonyl compounds at a semi-rural sites in denmark [J]. Atmos Environ ,2000 ,34: 287-296

[4] Ho K F , Lee S C , et al. Seasonal variations of carbonyl compounds in urban area of Hong Kong [J]. Atmos Environ 2002 ,36: 1259-1265

[5] 徐竹, 庞小兵, 牟玉静. 北京市大气和降雨醛酮化合物的污染研究[J]. 环境科学学报 2006 26(12) : 1948-1954

[6] William J L , Ronald E M. 用 HPLC 分离和鉴定大气中的羰基化合物[J]. 环境化学 2006 25(3) : 381-383

[7] 吕辉雄, 蔡全英. 大气中羰基化合物的研究进展[J]. 生态环境学报 2009 ,18(4) : 1533-1539

[8] Anderini B P , Baroni R , et al. Aldehydes in the atmospheric environment: Evaluation of human exposure in the north-west area of milan [J]. Microchemical J ,2000 ,67: 11-19

[9] 吕辉雄, 文晟, 冯艳丽, 等. 广州医院低分子量羰基化合物研究[J]. 环境科学研究 2006 ,19(5) : 70-73

[10] Feng Y , Wen S , Wang X , et al. Indoor and outdoor carbonyl compounds in the hotel ballrooms in Guangzhou , China[J]. Atmos Environ , 2004 ,38: 103-112

[11] 冯艳丽, 陈颖军, 文晟, 等. 广州东站室内停车场空气中羰基化合物调查[J]. 环境污染与防治 2006 28(11) : 863-865

[12] Pang X B , Mu Y J. Seasonal and diurnal variations of carbonyl compounds in Beijing ambient air[J]. Atmos Environ 2006 ,40: 6313-6320

INVESTIGATION OF LOW MOLECULAR WEIGHT CARBONYL COMPOUNDS IN INDOOR AIR OF RESDENTIAL AREAS IN XICHENG DISTRICT , BEIJING

LIU Qingyang LIU Yanju WANG Xinxin SHAO Wei PU Ke XING Bo
(Beijing Center for Physical and Chemical Analysis , Beijing , 100089 , China)

ABSTRACT

Ambient levels of low molecular weight carbonyl compounds were investigated in seven residential areas in Xicheng district , Beijing , during the period of November-December 2009. Carbonyl compounds were collected using 2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH) modified silica tube and analyzed by HPLC. The results were as follow: formaldehyde , acetaldehyde , acetone and acrolein compounds were detected in all the samples. The mass concentrations of carbonyls were higher than other cites. The influence factors of the carbonyl compound concentrations were discussed in this investigation. The human exposure risk of formaldehyde and acetaldehyde was also discussed. Compared to other areas of China , the exposure risk of low molecular carbonyl compounds in Beijing was higher.

Keywords: carbonyl compounds , indoor air , Beijing , Xicheng district , exposure risk.