

室内有机化学污染防治中 值得关注的若干问题^{*}

清华大学 张寅平[☆] 王新轲 赵荣义

摘要 指出了室内有机化学污染控制的重要性,分析了近年来国内外关于室内有机化学污染防治的研究情况,针对污染防治的三种方式(源头治理、改善空间传输和空气净化),提出了一些值得讨论和研究的问题,同时对污染物检测、室内空气质量评价以及现有国家标准中存在的问题作了初步探究,旨在引起相关领域研究者的共同关注,使得这些问题尽早得到解决。

关键词 室内空气质量 VOC 室内化学污染

Some important problems in indoor air chemical pollution control

By Zhang Yinping[★], Wang Xinke and Zhao Rongyi

Abstract Indicates the importance of the indoor air chemical pollution control and analyses the recent studies at home and abroad. Points out some important problems with regard to the three ways for indoor air chemical pollution control. Moreover, presents the problems in pollution monitoring, indoor air quality assessment and the present national standards. The purpose of the paper is to attract the interests of the researchers in relating fields to solve the problems.

Keywords indoor air quality, VOC, indoor air chemical pollution

^① ★ Tsinghua University, Beijing, China

0 引言

由于建筑装修装饰材料污染物的散发和室内新风供应不足等原因,常导致室内空气质量(IAQ)低劣,在室内工作和生活的人们常表现出一些病态反应:头痛、困倦、恶心和流鼻涕等,人们的舒适、健康和工作效率受到显著影响。调查和研究表明,室内空气中有机挥发化合物 VOC(volatile organic compounds)含量过高,对人体的呼吸系统、心血管系统和神经系统会产生明显的不良影响,甚至还会致癌^[1-2]。因此,IAQ 问题已成为当前建筑环境领域的一个研究热点。

有机挥发物是一类低沸点的有机化合物的总称。各个组织对 VOC 所涵盖的物质的定义并不

相同,美国环境保护署(EPA)对 VOC 的定义是:除了 CO₂、碳酸、金属碳化物、碳酸盐以及碳酸铵等一些参与大气中光化学反应之外的含碳化合物,主要包括甲烷、乙烷、丙酮、甲基乙酸和甲基硅酸等。室内空气质量的研究人员通常把他们采样分析的所有室内有机气态物质称为 VOC。各种被测量的 VOC 被总称为 TVOC(total VOC)。通常一些不属于室外环境 VOC 定义中的有机物质在室内污染研究中也当被当成 VOC,譬如甲醛。表 1 是世界卫生组织(WHO)对室内有机污染物的分类。

①☆ 张寅平,男,1962 年 4 月生,博士研究生,教授,博士生导师
100084 北京海淀区清华大学建筑技术科学系
(010) 62772518

E-mail: zhangyp@mail. tsinghua. edu. cn

收稿日期:2005-11-02

修回日期:2005-12-30

表 1 世界卫生组织对室内有机污染物的分类^[3]

有机物分类	沸点/℃	典型采样方法
极易挥发的有机化合物(VVOC)	0~100	分批采样,用活性炭吸附
有机挥发性化合物(VOC)	50~100,240~260	用炭黑或者木炭吸附
半挥发性有机化合物(SVOC)	240~260,380~400	用聚亚氨酯泡沫吸附或用 XAD-2 吸附
附着在微粒上的有机物(POM)	>380	过滤器

发达国家针对建材及室内装修材料的有害气体散发量制定了一些标准,一定程度上从源头抑制了有害气体的散发,但即便如此,仍有 40%~60% 的人抱怨室内空气质量低劣。VOC 主要由建材、家具以及装修过程中使用的粘结剂、涂料和油漆等释放。据美国环境保护署(EPA)统计,美国每年因室内空气质量低劣造成的经济损失高达 400 亿美元。北京市化学物质鉴定中心报道,北京市每年由建材引起的污染中毒人数达万人^[3]。在我国,由于新建建筑多,装修量大,缺乏有充分科学依据并切实可行的对建筑材料和装修材料有害气体散发量的限制标准或法规,IAQ 问题较发达国家严重得多。为此,党和国家领导人曾多次批示,强调对建材和建筑装饰引发的健康问题要认真解决。

室内有机化学污染治理涉及以下方面:污染物对人的影响研究,污染源散发特性研究,污染传播特性研究,污染物净化研究,污染物检测研究,标准和法规的建立,污染物的综合治理研究等,见图 1。目前,上述研究中存在一些尚未解决的问题,下面对此作简要分析。

1 室内有机化学污染源研究中的问题

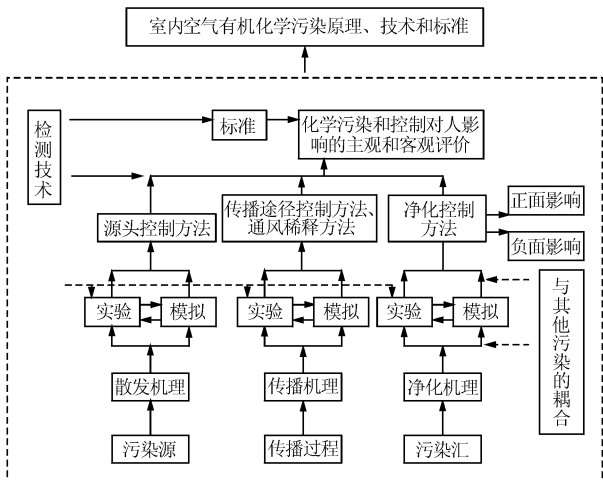


图 1 室内化学污染问题说明图

从源头治理室内空气污染是治理的根本之法。为此,须深入了解污染源散发机理、散发规律,需对散发源散发特性进行研究。关于污染源散发特性研究一般分为实验研究和模型研究两类,近年来国内外关于这方面的研究论文很多^[4-25],但一些问题尚未很好解决,如下。

1) 在散发机理研究中,对散发物作了很多简化假设,如一维传质、常物性、均质材料等,实际上很多材料不满足此假设;此外,对影响散发的物理机制讨论尚不够深入,散发物物性参数的预测和影响因素分析方法也需完善。

2) 在散发速率测定研究中,往往缺乏严格的误差分析,因此结果的可信度存在问题。

3) 在散发特性参数的测定研究中,多基于一些简化假设和现有的传质模型,这些假设和传质模型与实际情况的偏离对测试结果的影响鲜有讨论。

4) 将用小室数据得到的经验模型应用到实际建筑中,可能会出现很大问题,特别是对于那些对流传质控制的散发过程更是如此,因为这种类型的散发非常依赖于散发源表面的风速,而实际建筑和小室中表面风速可能会很不一样,因此实际建筑中同样的散发源的散发规律和小室中的会很不一样。

为此,笔者认为以下问题值得研究:

- 1) 建材散发的物理和热力学机理及诠释;
- 2) 散发物性(扩散系数、传质系数)与材料特性和介观结构(如孔形、孔径)的关系;
- 3) 散发物性(扩散系数、传质系数)与温度的关系;
- 4) 散发规律研究——利用理论分析得到并经实验结果验证的量纲一准则公式;
- 5) 有机挥发物散发源散发特性测定方法的误差分析;
- 6) 针对现有建材有机挥发物测定方法的不足,发展快速瞬态测定方法;
- 7) 多种 VOC 散发相互影响规律;
- 8) 多种 VOC 污染源和污染汇之间的耦合关系;
- 9) 建材散发源速释、缓释和“中和”方法;
- 10) 不含有机挥发物的油漆、胶的研发;
- 11) 建立室内物品有机挥发物散发标识制度,解决相应的技术难题。

需特别指出的是,发展室内物品有机挥发物散

发测试方法,建立室内物品有机挥发物散发标识制度,是有效消除室内有机挥发性化学污染的方法,但目前这一方法很难实现,原因是检测时间(譬如几个月)太长,实际上难以操作;时间太短,则物件中间胶层中含的有机挥发物散发特性难以了解清楚。笔者的想法是采用切片检查+测定+模型预测的方法。

这些问题的解决对深入掌握建材污染物散发规律,对开发环保健康型建材及建筑装饰材料,对发展具有我国自主知识产权的建材散发特性快速检测方法和相应装置,对改善我国室内空气质量状况、提高人们的健康水平和工作效率有重要意义。

2 室内化学污染传播特性研究中的问题

目前,室内化学污染传播特性研究主要依赖数值模拟,作为弥散在空气中以分子形式存在的污染物,其传播特性可满足对流传质方程,但模拟的困难在于:

1) 边界条件难定。墙体和室内物品对有机挥发物产生吸附作用,吸附作用的大小目前很难确定。

2) VOC 分子会与空气中的颗粒发生作用,如何确定它们的相互作用。在很多情况下,由于浓度场不影响流场,可研究一些室内空气有机化学污染预测和模拟方法^[7,26-31],并以此作为室内化学污染源、汇和人员布置优化的科学依据和手段。

3 室内空气化学污染净化研究中的问题

我国室内有机化学污染较严重,污染物种类很多,表 2 列出了一些室内常见 VOC 的名称和浓度范围。

尽管目前发表的关于采用一些新方法和新技术的空气净化方面的科研论文很多^[32-62],但笔者认为以下问题仍值得关注:

1) 对不同空气污染控制方法未作控制方案和能耗评价,盲目采用空气净化方法或通新风稀释污染的方法;

2) 对室内污染状况(污染物种类、散发速率)未作明确调查,盲目使用空气净化技术,难以对症下药解决问题;

3) 采用吸附剂吸附室内污染物时,对吸附剂和污染物间的匹配缺乏合理设计和运行管理,使得一些吸附剂饱和,不仅难以持续工作,反而成为污染源;

表 2 室内常见 VOC 的质量浓度范围^[3]

VOC	质量浓度范围/ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	VOC	质量浓度范围/ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
环己烷	5~230	莱烯	20~50
甲基环戊烷	0.1~139	三氯氟甲烷	1~230
己烷	100~269	二氯甲烷	20~5 000
庚烷	50~500	氯仿	10~50
辛烷	50~550	四氯化碳	200~1 100
壬烷	10~400	1,1,1-三氯乙烷	10~8 300
癸烷	10~1 100	三氯乙烯	1~50
十一烷	5~950	四氯乙烷	1~617
十二烷	10~220	氯苯	1~500
2-甲基戊烷	10~200	1,4-二氯苯	1~250
2-甲基己烷	5~278	甲醇	0~280
苯	10~500	乙醇	0~15
甲苯	50~2 300	2-丙醇	0~10
乙苯	5~380	甲醛	0.02~1.5
正丙基苯	1~6	乙醛	10~500
1,2,4-三甲基苯	10~400	己醛	1~10
联苯	0.1~5	2-丙酮	5~50
间/对-二甲苯	25~300	2-丁酮	10~600
α -蒎烯	1~605	乙酸乙酯	1~240
正醋酸丁酯	2~12		

4) 由于净化负荷难定,难以选择合适的空气净化方式;

5) 光催化材料能带调节原理和方法;

6) 利用可见光的纳米光催化材料的研制;

7) 纳米材料降解有机挥发物的失活机理和提高稳定性的方法;

8) 纳米光催化材料降解多组分有机挥发物的机理;

9) 纳米光催化降解室内有机挥发物效果的强化方法;

10) 纳米光催化降解有机挥发物中间产物的控制原理和方法;

11) 负(氧)离子发生器空气净化效果及对室内空气质量的负面影响。

特别需要说明的是,市场上大量的纳米材料光催化空气净化器在降解有机挥发物的同时会产生有害副产物,如 CO , O_3 等;等离子体空气净化技术也存在类似问题。

此外,随着个体送风研究的深入,个体净化或局部净化也成为很有价值的研究课题。

4 室内空气化学污染探测研究中的问题

目前,室内空气中低浓度化学污染在线检测技

术和相关廉价探测器的研发是世界性难题,能对 10^{-9} 级广谱有机挥发物实现有效检测的仪器价格昂贵(几十万元甚至上百万元)。如何结合微电子技术和材料、化学领域的进展,研发廉价的低浓度化学污染在线检测技术和相关探测器是非常有价值的课题。

5 室内空气质量评价中的问题

室内有机化学污染研究中,TVOC 浓度是一个常用的概念,它等于各有机挥发物浓度的总和,并作为室内有机挥发物浓度的判据。笔者认为,各有机挥发物对人的影响不相同,因此,不加区别地将所有有机挥发物浓度相加作为室内有机挥发性化学污染程度的标志显然不合理,而应根据其对人的影响程度加权,譬如,以每种有机挥发物的室内标准限量的倒数作为权重,然后对室内空气化学污染物浓度进行加权求总污染浓度,这也许是一种改进,当然,更合理的做法还有待研究。

在室内空气质量的主观评价中,Fanger 教授提出了感知空气质量(perceived air quality)概念和研究方法,它凸显了以人为本的思想,但影响感知空气质量的因素很多,还值得深入研究,而对一些污染物,人的感觉器官很不敏感,难以实现主观评价^[63-65]。

是否可以在室内化学污染主观评价和客观评价间建立一种桥梁,就像 PMV 是主观热感觉评价指标一样,用一些可测的环境物理量(如温度、风速、湿度)表征。

6 室内空气标准中的问题

目前,国内室内空气标准中存在一些不足,笔者就所进行的研究,以干建材散发材料为例,谈一些粗浅的认识。

涉及干建材化学污染物含量和释放限量的标准有:

- 1)《室内装饰装修材料人造板及其制品中甲醛释放限量》(GB 18580—2001)
- 2)《室内装饰装修材料木家具中有害物质限量》(GB 18584—2001)
- 3)《室内装饰材料壁纸中有害物质释放限量》(GB 18585—2001)
- 4)《室内装饰材料地毯、地毯衬垫及地毯胶粘剂有害物质释放限量》(GB 18587—2001)

以上标准中存在的问题是:

1) 穿孔萃取法测量的是建材中所有甲醛含量。但建材中所有甲醛分为束缚态和游离态,束缚态的甲醛不会对空气质量造成影响,应有所区别。

2) 气候箱法试验时间过长,且未考虑建材中污染物初始浓度的影响,未考虑空气流速的影响。

3) 没有考虑温度对甲醛释放的影响。

4) 对测试误差均无分析和说明。

5) 仅对家具中甲醛进行测量和限量规定,但木家具中还含有其他有机挥发物,如苯、甲苯等,国标中对它们的测量方法和限量没有规定。

7 结语

有机化学污染是我国室内空气污染的重要方面,其防治涉及多个领域,如公共卫生、化学、材料、室内环境、热物理、微电子探测等。笔者就所进行的研究谈了一些粗浅认识,提出了一些值得讨论和研究的问题,旨在抛砖引玉,引起相关领域研究者的共同关注,使得这些问题尽早解决。

参考文献

- [1] Molhave L. The sick buildings and other buildings with indoor climate problems [J]. Environment, 1989, 15: 65-74
- [2] Kadosaki M, Terasawa T, Tanino K, et al. Exploration of highly sensitive oxide semiconductor materials to indoor-air pollutants [G]//Transactions of the Institute of Electrical Engineers of Japan, Part A, 1999, 119(7):383-389
- [3] 周中平,赵寿堂,朱立,等. 室内污染检测与控制 [M]. 北京:化学工业出版社,2002
- [4] Yang X. Study of building materials emissions and indoor air quality [D]. Massachusetts:Massachusetts Institute of Technology, 1999
- [5] Kim Y M, Harrad S, Harrison R M. Concentrations and sources of VOCs in urban domestic and public microenvironments [J]. Environ Sci Technol, 2001, 35: 997-1004
- [6] Zhu J P, Zhang J S, Shaw C Y. Comparison of models for describing measured VOC emissions from wood-based panels under dynamic chamber test condition [J]. Chemosphere, 2001, 44: 1253-1257
- [7] Spengler J, Samet J M, Mccarthy J F. Indoor air quality handbook [M]. New York: McGraw-Hill Companies, 2001
- [8] Hansen C M. The air drying of latex coatings,

- industrial engineering chemistry [J]. Product Research Development, 1974, 13 (2): 150-153
- [9] Guo Z, Fortman R, Marfiak S, et al. Modeling and VOC emissions from interior latex paint applied to gypsum board [C] // Proceedings of the 7th International Conference on Indoor Air Quality and Climate, 1996: 987-991
- [10] Guo Z. Review of indoor emission source models Part 1 overview [J]. Environmental Pollution, 2002, 120: 533-549
- [11] Guo Z. Review of indoor emission source models Part 2 parameter emission [J]. Environmental Pollution, 2002, 120: 551-564
- [12] Little J C, Hodgson A T, Gadgil A J. Modeling emissions of volatile organic compounds from new carpets [J]. Atmospheric Environment, 1994, 28 (2): 227-234
- [13] Huang H Y, Haghighat F. Modeling of VOC emission from dry building materials [J]. Building and Environment, 2002, 37: 1349-1360
- [14] Xu Y, Zhang Y P. An improved mass transfer based model for analyzing VOC emissions from building materials [J]. Atmospheric Environment, 2003, 37 (18): 2497-2505
- [15] Zhang Y P, Xu Y. Characteristics and formulae of VOC emissions from building materials [J]. Inter J of Heat and Mass Transfer, 2003, 46 (25): 4877-4883
- [16] Deng B Q, Kim C N. An analytical model for VOCs emission from dry building materials [J]. Atmospheric Environment, 2004, 38(8): 1173-1180
- [17] Xu Y, Zhang Y P. A general model for analyzing VOC emission characteristics from building materials and its application [J]. Atmospheric Environment, 2004, 38(1): 113-119
- [18] Wang X K, Zhang Y P, Xu Y. Modeling double surface VOC emissions from plat-plate building materials under asymmetric convective conditions [C] // Proceedings of the 4th International Symposium of Heating, Ventilating and Air Conditioning, 2003: 439-446
- [19] Kumar D, Little J C. Characterizing of the source/sink behavior of double-layer building materials [J]. Atmospheric Environment, 2003, 37(39/40): 5529-5537
- [20] Zhang Y P, Hu H P, Wang X K, et al. A general model for analyzing VOC emissions from multi-layer dry building materials with double emission surfaces [C] // Proceedings of the 4th International Symposium of Heating, Ventilating and Air Conditioning, 2003: 375-383
- [21] Won D, Sander D M, Shaw C Y, et al. Validation of the surface sink model for sorptive interactions between VOCs and indoor materials [J]. Atmospheric Environment, 2001, 35(26): 4479-4488
- [22] Yang X, Chen Q, Zhang J S, et al. Numerical simulation of VOC emissions from dry materials [J]. Building and Environment, 2001, 36 (10): 1099-1107
- [23] He G, Yang X, Shaw C Y. Material emission parameters obtained through regression [J]. Indoor and Built Environment, 2005, 14(1): 59-68
- [24] James J P, Yang X. Emissions of volatile organic compounds from several green and non-green building materials: a comparison [J]. Indoor and Built Environment, 2005, 14(1): 69-74
- [25] Wallingford K, Carpenter J. NIOSH field experience overview: investigating sources of IAQ problems in office buildings [C] // IAQ 86 Managing Indoor Air for Health and Energy Conservation. Atlanta, Ga: American Society of Heating, Refrigerating, and Air-Conditioning Engineers, 1986: 448-453
- [26] 杨建荣. 送风有效性和污染物扩散特性的研究与应用[D]. 北京:清华大学, 2004
- [27] Yang J R, Li X T, Zhao B. Prediction of transient contaminant dispersion and ventilation performance using the concept of accessibility [J] Energy and Buildings, 2004, 36 (3): 293-299
- [28] Sandberg M. Ventilation efficiency as a guide to design [G] // ASHRAE Trans, 1983, 89 (2B): 455-479
- [29] Sandberg M, Sjoberg M. The use of moments for assessing air quality in ventilated rooms [J]. Building and Environment, 1983, 18 (4): 181-197
- [30] Kato S, Murakami S, Kobayashl H. New scales for evaluating ventilation of contaminant [C] // The Japan Air Cleaning Association. Proc of the 12th Inter Symposium on Contamination Control. 1994: 341-348
- [31] Murakami S, Kato S, Ito K. Analysis and design of indoor chemical environment by CFD [C] // IAPOC Symposium, 2001(1)

- [32] Zhang Y P, Yang R, Zhao R Y. A model of photocatalytic air cleaner for analyzing the performance of removing VOCs in indoor air and its applications [J]. Atmos Environ, 2003, 37: 3395–3399
- [33] Zhao J, Yang X. Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review [J]. Building and Environment, 2003, 38: 645–654
- [34] Yang R, Zhang Y P, Zhao R Y. An improved model for analyzing the performance of photocatalytic oxidation reactor in removing volatile organic compounds and its application [J]. Journal of the Air and Waste Management, 2004, 54: 1516–1524
- [35] Cheng T B, Jiang Y, Zhang Y P, et al. Prediction of breakthrough curves for adsorption on activated carbon fibers in a fixed bed [J]. Carbon, 2004, 42: 3081–3085
- [36] Mo J H, Zhang Y P, Yang R. Novel insight into VOC removal performance of photocatalytic oxidation reactors [J]. Indoor air, 2005, 15: 291–300
- [37] Hoffman M R, Martin S T, Choi W, et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis [J]. Chemical Reviews, 1995: 69–96
- [38] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides [J]. Science, 2001, 293: 269–271
- [39] Cao L X, Gao Z, Suib S L, et al. Photocatalytic oxidation of toluene on nanoscale TiO_2 catalysts: studies of deactivation and regeneration [J]. J Catal, 2000, 196 (2): 253–261
- [40] Lewandowski M, Ollis D F. A two-site kinetic model simulating apparent deactivation during photocatalytic oxidation of aromatics on titanium dioxide (TiO_2) [J]. Appl Catal B Environ, 2003, 43: 309–327
- [41] Larson S A, Falconer J L. Characterization of TiO_2 photocatalysts used in trichloroethene oxidation [J]. Appl Catal B Environ, 1994, 4: 325–342
- [42] Ameen M M, Raupp G B. Reversible catalyst deactivation in the photocatalytic oxidation of dilute o-xylene in air [J]. J Catal, 1999, 184 (1): 112–122
- [43] Mendez-Roman R, Cardona-Martinez N. Relationship between the formation of surface species and catalyst deactivation during the gas-phase photocatalytic oxidation of toluene [J]. Catalysis Today, 1998, 40 (4): 353–365
- [44] Luo Y, Ollis D F. Heterogeneous photocatalytic oxidation of trichloroethylene and toluene mixtures in air: kinetic promotion and inhibition, time-dependent catalyst activity [J]. J Catal, 1996, 163(1): 1–11
- [45] Einaga H, Ibusuki T, Futamura S. Improvement of catalyst durability by deposition of Rh on TiO_2 in photooxidation of aromatic compounds [J]. Environ Sci Technol, 2004, 38(1): 285–289
- [46] 成通宝. 室内空气品质控制 [D]. 北京: 清华大学, 2003
- [47] Sharp D G. The effects of ultraviolet light on bacteria suspended in air [J]. Journal of Bacteriology, 1940, 38: 535–547
- [48] Huang N, Xu M, Yuan C, et al. The study of the photokilling effect and mechanism of ultrafine TiO_2 particles on U937 cell [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1997, 108: 229–233
- [49] Larson R A, Berenbaum M R. Environmental phototoxicity [J]. Environmental Science & Technology, 1988, 22: 354–360
- [50] Urashima K, Chang J. Removal of volatile organic compounds from air streams and industrial flue gases by non-thermal plasma technology [G] // IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2000, 7(5): 602–615
- [51] Sun H, Felix H, Nasciuti A. Reduction of NO/NO_2 & SO_2 and destruction of VOCs & PCDD/F in industry flue gas by electrical discharge [J]. Chemosphere, 1998, 39: 2351–2359
- [52] Oda T. Non-thermal plasma processing for environmental protection: decomposition of dilute VOCs in air [J]. Journal of Electrostatics, 2003, 57: 293–311
- [53] Oda T, Takahashi T, Yamaji K. Nonthermal plasma processing for dilute VOCs decomposition [G] // IEEE Transactions on Industry Application, 2002, 38: 873–879
- [54] Oda T, Kumada A, Tanaka K. Low temperature atmospheric pressure discharge plasma processing for volatile organic compounds [J]. Journal of Electrostatics, 1995, 35: 93–101
- [55] Roth R, Sherman D, Gadr R. A remote exposure reactor (RER) for plasma processing and sterilization by plasma active species at one atmosphere [G] // IEEE Transactions On Plasma Science, 2000, 28 (1)