

医院和实验室室内环境中挥发性有机污染物的比较

骆 娜,刘晓途,闫美霖,罗超文,刘兆荣^{*}(北京大学环境科学与工程学院 环境模拟与污染控制国家重点实验室 北京 100871)

摘要: 分别采集了医院和实验室环境空气样品,通过 GC-MS/FID 对样品进行定性分析.共定性检测出 116 种挥发性有机物(VOCs).在这两类环境中检出频次较高的 VOCs 物种包括乙烷、丙烷、正丁烷等烷烃;乙烯、丙烯、1-丁烯等烯烃;苯、甲苯、乙苯等芳香烃;氯甲烷、二氯甲烷等卤代烃和丙酮等含氧有机物.在实验室中经常使用的试剂如正己烷、甲苯、乙醇、丙酮等呈现较高的水平,高于室外 1~3 个数量级.在医院的部分候诊区中检出较高浓度的甲苯、乙苯、二甲苯,需要引起关注.

关键词: 挥发性有机物(VOCs); 医院; 实验室; 分布特征

中图分类号: X51 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2011)07-1102-07

A comparison study of volatile organic compounds in hospital and laboratory environments. LUO Na, LIU Xiao-tu, YAN Mei-lin, LUO Chao-wen, LIU Zhao-rong^{*} (State Joint Key Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, College of Environmental Sciences and Engineering, Peking University, Beijing 100871, China). *China Environmental Science*, 2011,31(7): 1102~1108

Abstract: Air samples were collected at hospitals and laboratories, using SUMMA canisters. 116 kinds of VOCs were identified from indoor and outdoor air of hospitals and laboratories by the pre-concentrator GC/MS system. Alkanes such as ethane, propane and n-butane, alkenes such as ethene, propene and 1-butene, aromatics such as benzene, toluene and ethylbenzene, halohydrocarbons such as chloromethane and dichloromethane, and OVOCs such as acetone and acetaldehyde, were detected frequently from indoor air samples. Those common used reagents, n-hexane, toluene, ethanol and acetone, showed higher concentrations in laboratories air, about 10~1000 times higher than outdoors. High levels of toluene, ethylbenzene and xylenes were found in some waiting areas of hospitals, which would draw more attention.

Key words: volatile organic compounds (VOCs); hospital; laboratory; indoor air pollution

挥发性有机物(VOCs)是室内外空气中最常见的污染物,其来源复杂,不同类型的场所空气中定性检出的 VOCs 多达数百种^[1~3].相对来说,大多数 VOCs 在室内呈现较低的浓度,但室内微环境更容易受到污染源排放、人为活动和室外空气的影响.医院和实验室是两类典型的室内环境,对于这两类环境的挥发性有机物的相关报道较少.与普通的室内环境不同,医院对清洁程度要求更高,清洁剂和消毒剂的使用量高于普通室内^[4~5].化学实验室中,化学试剂的使用频繁,而多数的有机试剂都具有一定的挥发性,这可能会使实验室空气中出现较高的浓度的 VOCs^[6].本实验通过定性分析研究两类环境中的 VOCs,有助于探索污染规律、识别关键污染物,为进一步的定量分析提供依据.

1 材料与方法

1.1 采样点情况

本次调查的医院为北京市 3 家三级甲等医院(编号为 H1~H3). 3 家医院均为无烟医院,其中 H1 是口腔专科医院,H2 和 H3 是两家综合性医院.每家医院选取 3 个候诊区进行采样.所选择的候诊区包括就医人数较多的门诊挂号处、注射室、口腔科候诊区以及特殊用途的科室(如病理科、手术室、麻醉科)的候诊区.每个候诊区每天采集 1 个样品,连续采集 6d,共得到 54 个样品.同时,

收稿日期: 2010-12-29

基金项目: 国家“863”项目(2006AA06A309);重点实验室专项经费(10Y01ESPCP);国家自然科学基金项目(40905069)

* 责任作者, 副教授, zrliu@pku.edu.cn

在每家医院的顶楼选择室外参照点,每天采集 1 个样品,共得到 18 个样品.实验室采样点选取某大学的 14 间实验室.所选的化学实验室主要用于化学操作.学生反映实验室的空气质量差,实验期间有不同程度的不良健康反应(如:喉咙干痒、鼻炎加重、头晕、乏力等),这些症状在离开实验室一段时间后会消失或缓解.实验室采样时间持续两周,每个采样点采集 1 个样品,共得到 14 个样品.空气样品使用 3L 的不锈钢采样罐(Entech,USA)收集,采样前用 3100 型清洗仪(Entech,USA)清洗采样罐,抽真空后备用.采样高度距地面约 1.2m.在采样实验室样品的同时还开展了问卷调查,主要调查了学生在实验室停留的时间和对实验室空气质量的满意程度.

1.2 样品分析

样品分析采用 7100A 预浓缩仪(Entech, USA)与 7890AGC-5973CMS 联用系统(Agilent, USA),色谱柱为 DB-624($60\text{m}\times 0.32\text{mm}\times 1.8\mu\text{m}$), C₂~C₄ 的烷烃、烯烃和炔烃在 Al₂O₃ PLOT 色谱柱($30\text{m}\times 0.32\text{mm}\times 3.0\mu\text{m}$)上分离.检测器为 FID 和 MSD,载气为氦气(>99.999%).程序升温:初始炉温为 30℃,保留 7min,然后以 5℃/min 升温至 120℃保留 5min;最后以 6℃/min 升温至 180℃,并保留 7min.样品进样体积为 500ml,内标气体(包括溴氯甲烷、对二氟苯、D₅-氯苯、4-溴氟苯)进样体积为 100ml.以全扫描(SCAN)模式操作, m/z 扫描范围为 35~350amu.

1.3 定性和半定量方法

利用样品质谱图和标准质谱库(NIST05)对照进行定性分析.将匹配度大于 80% 的色谱峰进行定性(表 1).定性结果用检出率(检出频次/样本量)表示.峰面积(A)作为半定量的指标,以 $\lg A$ 表示目标化合物的相对含量.

1.4 质量保证和质量控制

在分析样品之前对仪器的状态进行调试,本实验期间 GC/MS 性能符合 BFB 调谐的要求.在所有样品中加入内标化合物跟踪仪器状态,内标化合物的精度 RSD<10%.每天分析样品前进行空白实验(包括仪器空白和零气空白),确保没有残留和污染后再开始实验.随机抽取 10% 的样品进行平行分析,

要求重复样的峰面积偏差应小于 10%.

2 结果与讨论

室内外共定性检出了 116 种 VOCs(表 1),卤代烃的种类最多,共检出 29 种,其次为含氧烃(24 种)、烷烃(23 种)、芳香烃(16 种)和烯烃(16 种),还有少量的环烷烃、含硫和含氮的化合物.为了便于讨论将 VOCs 分为烷烃、烯烃、芳香烃、卤代烃和含氧有机物 5 类.共发放问卷 120 份,回收有效问卷 117 份.问卷调查结果显示有 88% 的受访者每周在实验室的工作时间超过 5d.约有 72% 的受访者每天在实验室的工作时间超过了 8h.超过 9 成的受访者对现在的实验室空气质量不满(主要原因依次为:异味、通风不良、灰尘多).超过 5 成的受访者认为出现的不适症状与实验室空气污染有关.

2.1 烷烃的污染特征

两类环境中检出的饱和烷烃的物种碳数从 C₂~C₁₁,分布很广泛(图 1).乙烷、丙烷、正丁烷、异丁烷、正戊烷、正己烷、2-甲基己烷及 3-甲基己烷在医院和实验室室内外空气中的所有样品中均有检出.80%以上的样品中检出了 2,2-二甲基丁烷、2-甲基戊烷、正庚烷、3-甲基庚烷、正辛烷、正壬烷、十一烷.由此可见,这些物种是室内外空气中普遍存在的烷烃.另外,在实验室中异戊烷、3-甲基戊烷、2,3-二甲基戊烷、2,4-二甲基戊烷、2,2,4-三甲基戊烷以及 2-甲基庚烷的检出率均在 80%以上.由图 2 可见,室内乙烷、丙烷、正丁烷、异丁烷与室外的含量水平相近,说明在两类环境中没有这些化合物的排放源,受室外影响明显.室内空气中多数碳数大于 5 的烷烃化合物的含量高于室外 1 个数量级以上.说明室内存在这些化合物的来源.实验室中 2,2-甲基丁烷、2,3-二甲基丁烷、2-甲基戊烷、3-甲基戊烷和 2,3-二甲基戊烷的含量高于室外 3~4 个数量级,高于医院环境 1~2 个数量级,表明这些化合物在实验室中有特殊的来源,例如:化学试剂的释放和化学反应的产物等.医院环境中 C₅~C₇ 的烷烃化合物的含量均低于实验室.C₈ 以上的烷烃如 2-甲基庚烷、3-甲基庚烷、辛烷、壬烷及十一烷

的含量与实验室的含量相接近,比室外高1个数
量级左右。5种化合物在两类环境的检出率均
较高,说明它们是这两类环境中的重要烷烃,但产
生的源可能不同。

表1 室内外空气中检出的挥发性有机物的种类
Table 1 VOC species identified in indoor and outdoor air

编号	化合物	编号	化合物	编号	化合物	编号	化合物
1	乙烷	30	2-甲基-1-丁烯	59	溴甲烷	88	甲基环己烷
2	丙烷	31	2-甲基-2-丁烯	60	碘甲烷	89	乙醛
3	正丁烷	32	3-甲基-1-丁烯	61	二氯甲烷	90	丙烯醛
4	异丁烷	33	1,3-丁二烯	62	1,1-二氯乙烷	91	丙醛
5	2,2-二甲基丁烷	34	1-戊烯	63	1,2-二氯乙烷	92	丁醛
6	2,3-二甲基丁烷	35	反-2-戊烯	64	1,1-二氯乙烯	93	异丁烯醛
7	正戊烷	36	异戊二烯	65	顺-1,2-二氯乙烯	94	戊醛
8	异戊烷	37	1-己烯	66	1,2-二氯丙烷	95	己醛
9	2-甲基戊烷	38	α -蒎烯	67	顺式-1,3-二氯丙烯	96	丙酮
10	3-甲基戊烷	39	β -蒎烯	68	反式-1,3-二氯丙烯	97	甲基乙烯酮
11	2,3-二甲基戊烷	40	苯	69	间二氯苯	98	丁酮
12	2,4-二甲基戊烷	41	甲苯	70	邻二氯苯	99	2-戊酮
13	2,2,4-三甲基戊烷	42	乙苯	71	对二氯苯	100	3-戊酮
14	2,3,4-三甲基戊烷	43	邻二甲苯	72	一氯二氟甲烷	101	4-甲基-2-戊酮
15	正己烷	44	间/对二甲苯	73	三氯甲烷	102	2-己酮
16	2-甲基己烷	45	正丙苯	74	1,1,1-三氯乙烷	103	乙醇
17	3-甲基己烷	46	异丙苯	75	1,1,2-三氯乙烷	104	丙醇
18	正庚烷	47	间乙基甲苯	76	三氯乙烯	105	异丙醇
19	2-甲基庚烷	48	邻乙基甲苯	77	一溴二氯甲烷	106	正丁醇
20	3-甲基庚烷	49	对乙基甲苯	78	溴仿	107	硝酸甲酯
21	正辛烷	50	1,2,3-三甲基苯	79	一氟三氯甲烷	108	硝酸乙酯
22	正壬烷	51	1,2,4-三甲基苯	80	二氟二氯甲烷	109	硝酸正丙酯
23	正十一烷	52	1,3,5-三甲基苯	81	四氯甲烷	110	硝酸异丙酯
24	乙烯	53	间二乙基苯	82	四氯乙烯	111	硝酸异丁酯
25	丙烯	54	邻二乙基苯	83	三氟三氯乙烷	112	甲基叔丁基醚(MTBE)
26	1-丁烯	55	苯乙烯	84	四氟二氯乙烷	113	乙炔
27	异丁烯	56	氯甲烷	85	环戊烷	114	二甲基硫
28	顺式-2-丁烯	57	氯乙烷	86	甲基环戊烷	115	二硫化碳
29	反式-2-丁烯	58	氯苯	87	环己烷	116	乙腈

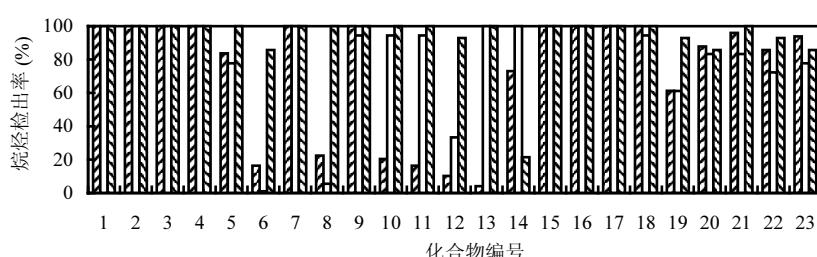


图1 医院和实验室室内外空气中烷烃的检出率

Fig.1 Qualitative results of alkanes identified in indoor and outdoor air of hospitals and laboratories

■医院 □室外 ■实验室

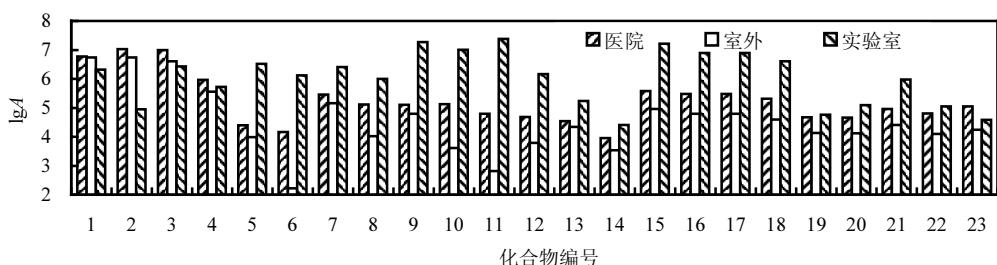


图 2 医院和实验室室内外空气中烷烃的含量

Fig.2 Semi-quantitative results($\lg A$) of alkanes identified in indoor and outdoor air of hospital and laboratories
 $\lg A$, 峰面积的对数, 下同

2.2 烯烃的污染特征

对于烯烃类化合物, 乙烯、丙烯、1-丁烯和异丁烯在所有样品中均有检出, 且室内外的含量水平相近, 是最常见的烯烃物种(图 3 和图 4). 顺-2-丁烯、反-2-丁烯、反-2 戊烯、异戊二烯和 α -蒎烯的检出率在 70%以上. 2-甲基-1-丁烯、2-

甲基-2-丁烯、 α -蒎烯和 β -蒎烯在医院环境中的检出率高于室外和实验室. α -蒎烯、 β -蒎烯在医院中的含量高于室外和实验室, 这与医院候诊区中种植花卉的情况相吻合. 1-己烯在实验室中的检出率远大于室外和医院, 其含量高于医院 2 个数量级, 高于室外 3 个数量级以上.

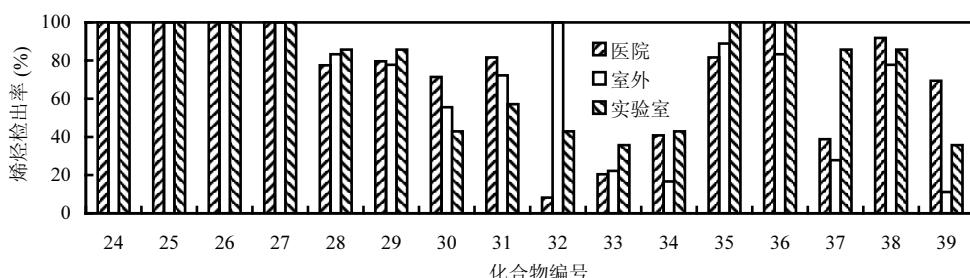


图 3 医院和实验室室内外空气中烯烃的检出率

Fig.3 Qualitative results of alkenes identified in indoor and outdoor air of hospitals and laboratories

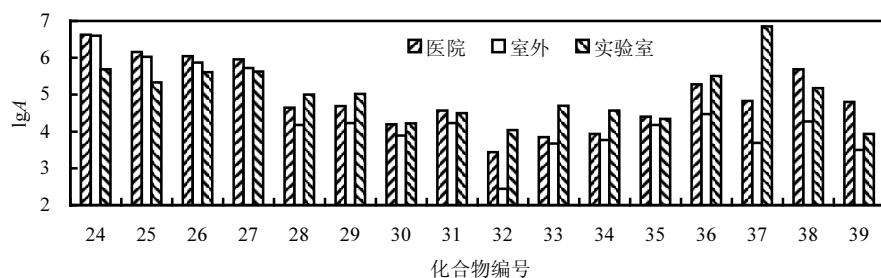


图 4 医院和实验室室内外空气中烯烃的含量

Fig.4 Semi-quantitative results of alkenes identified in indoor and outdoor air of hospital and laboratories

2.3 芳香烃的污染特征

由图 5 可见, 苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯、间/对二甲苯、间乙基甲苯和 1,2,4-三甲基苯是室内外空气中最常见的芳香烃化合物, 检出率为 100%. 正丙苯、邻乙基甲苯、对乙基甲苯、1,3,5-三甲基苯和苯乙烯的检出率在 80%以上.

室内外苯的含量相近,甲苯、乙苯、邻二甲苯、间/对二甲苯、间二乙基苯、邻二乙基苯和苯乙烯的含量明显高于室外(图 7).在 H3 医院的 2 个候诊区中检出高浓度的甲苯和乙苯.在 H2 病理科候诊区中检出大量的间/对二甲苯和邻二甲苯,其含量约为其它候诊区的 10 倍以上(图 6).同时在实验动物中心也检出了高浓度的二

甲苯,含量约为其他实验室的 100 倍以上.二甲苯是组织和器官处理及制片的过程中常用的试剂,在实验动物中心和医院和病理科中的使用非常频繁^[7].医院中邻乙基甲苯、间乙基甲苯、对乙基甲苯、正丙苯、1,2,3-三甲基苯、1,2,4-三甲基苯和 1,3,5-三甲基苯的含量高于实验室和室外(图 7).

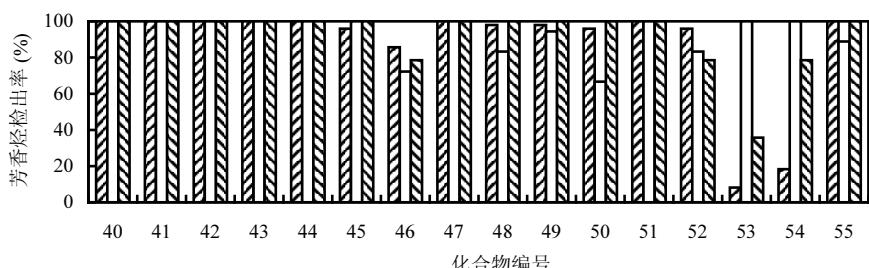


图 5 医院和实验室室内外空气中芳香烃的检出率

Fig.5 Qualitative results of aromatics identified in indoor and outdoor air of hospitals and laboratories

■医院 □室外 ▨实验室

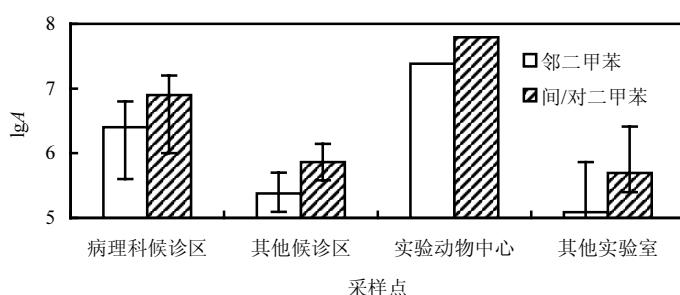


图 6 候诊区和实验室二甲苯的污染状况

Fig.6 Pollution status of xylenes in waiting areas and laboratories

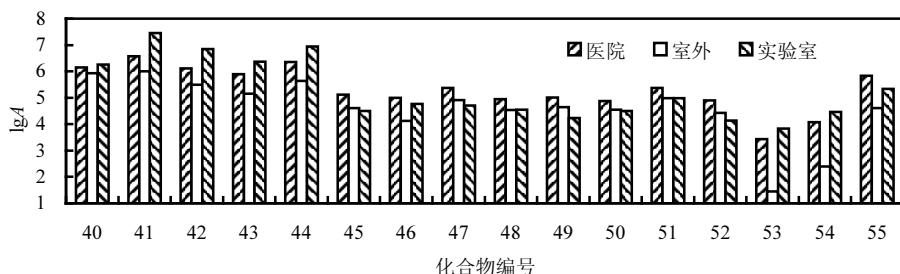


图 7 医院和实验室室内外空气中芳香烃的含量

Fig.7 Semi-quantitative results of aromatics identified in indoor and outdoor air of hospital and laboratories

2.4 卤代烃的污染特征

卤代烃是室内外环境中最丰富的 VOCs,共检出 29 种,以含氟、氯的 VOCs 最为普遍,含溴、碘

的化合物的检出率较低.卤代烃的检出率见图 8.氯甲烷、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、对二氯苯、三氯甲烷和一氟三氯甲烷的检出率为 100%,检查

率在90%以上的化合物包括顺-1,2-二氯乙烯、四氯甲烷、三氟三氯乙烷以及间二氯苯。由图9可见,室内外空气中氯甲烷、氯乙烷、1,1-二氯乙烷、反-1,3-二氯丙烯、1,1,2-三氯乙烷及三氟三氯乙烷的浓度水平相当。室内二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、顺-1,2-二氯乙烯、1,2-二氯丙烷、邻二氯苯、间二氯苯、对二氯苯、二氟氯甲烷、三氯甲烷、1,1,1-三氯乙烷、二氟二氯甲烷、四氯甲烷、四

氯乙烯和四氟二氯乙烷的含量均高于室外。实验室中常用的二氯甲烷、三氯甲烷和四氯化碳高于室外2个数量级以上,高于医院1个数量级左右。医院的间二氯苯和对二氯苯的含量远高于室外,是实验室的10倍左右。对二氯苯是杀虫剂、空气清新剂、杀菌剂的重要组分之一,尽管已被禁止用于生产家用防虫、防蛀、除臭剂,但国内仍有大量以二氯苯为原料的防虫用品^[8-9]。

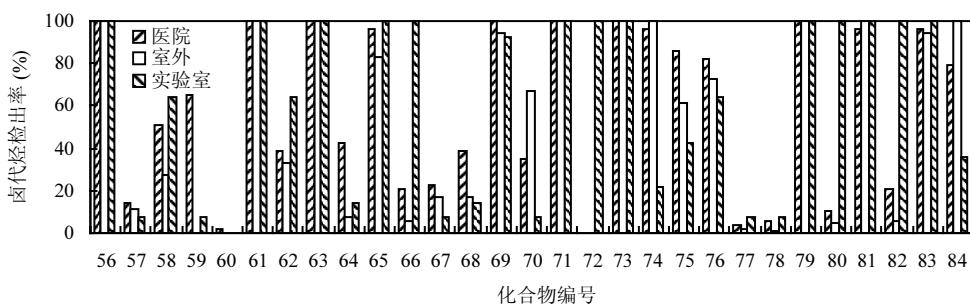


图8 医院和实验室室内外空气中卤代烃的检出率

Fig.8 Qualitative results of halohydrocarbons identified in indoor and outdoor air of hospitals and laboratories

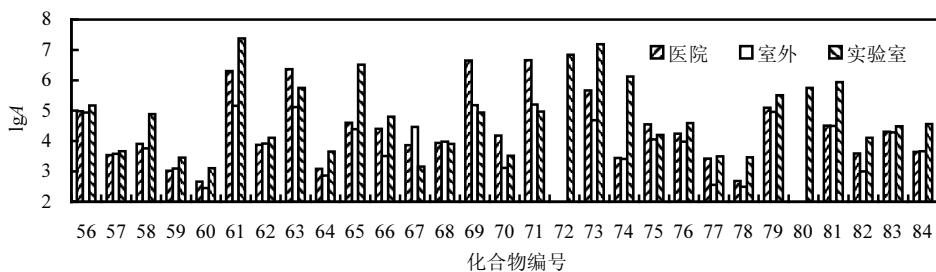


图9 医院和实验室室内外空气中卤代烃的含量

Fig.9 Semi-quantitative results of halohydrocarbons identified in indoor and outdoor air of hospital and laboratories

2.5 含氧有机物的污染特征

室内外检出的含氧有机物包括醛类、酮类、醇类、醚类和酯类。由图10可见,醛类化合物中乙醛和己醛的检出率最高,丙醛和丁醛在室内的检查率也较高(>70%)。并且实验室中丙烯醛、异丁烯醛、戊醛的检查率相对较高(>60%)。乙醛、丙醛、丁醛、异丁烯醛、戊醛和己醛的含量高于室外。实验室中醛类的含量高于医院。酮类化合物中丙酮和甲基乙烯基酮的检出率高(>70%)。室外3-戊酮、4-甲基-2-戊酮的检查率高于室内,但这些化合物的含量均比较低(图10)。实验室中的丙酮污

染最重,是医院环境的10倍以上,室外的50倍以上(图11)。由于丙酮在空气中的停留时间通常高于醛类^[10],因此可能会造成长期污染。室内空气中4种醇的检出率均较高。乙醇在两类环境中的使用非常广泛,实验室中乙醇的含量高于室外3个数量级以上,医院空气中的乙醇的含量高于室外1个数量级。另外实验室中异丙醇的含量也明显高于医院和室外。4种硝酸酯的检出率都比较低,含量与室外相近。甲基叔丁基醚(MTBE)广泛用于汽油添加剂,在本研究中的所有样品中均有检出,室内与室外的含量接近,提示主要来自室外。

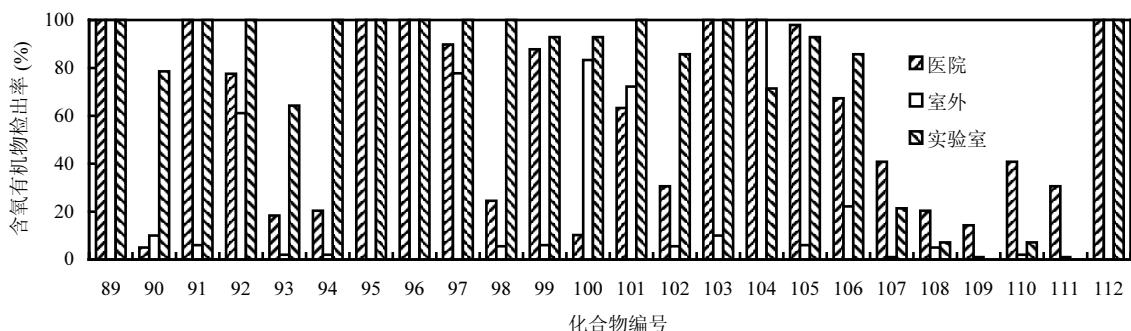


图 10 医院和实验室室内外空气中含氧有机物的检出率

Fig.10 Qualitative results of OVOCs identified in indoor and outdoor air of hospitals and laboratories

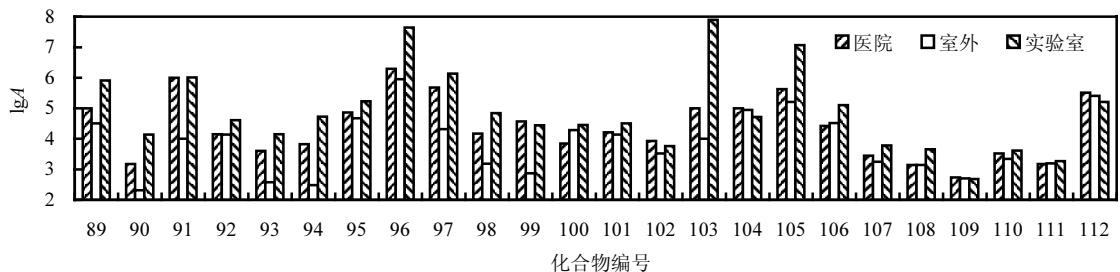


图 11 医院和实验室室内外空气中含氧有机物的含量

Fig.11 Semi-quantitative results of OVOCs identified in indoor and outdoor air of hospital and laboratories

3 结论

3.1 实验室中脂肪烃(如 2,2-甲基丁烷、2-甲基戊烷、3-甲基戊烷和 2,3-二甲基丁烷、己烷、1-己烯)、芳香烃(如甲苯、乙苯、二甲苯)、卤代烃(如二氯甲烷、三氯甲烷和四氯化碳)以及含氧有机物(如丙酮、乙醇、异丙醇)检出率和含量均较高,是实验室环境中应该重点关注的物种。

3.2 医院候诊区中高碳数的烷烃如壬烷、癸烷、十一烷的含量与实验室接近,但高于室外.甲苯、乙苯、二甲苯、对二氯苯的检出频率高,且含量也超出室外很多倍,应当引起重视.在医院病理科候诊区及实验动物中心均检出高浓度的二甲苯,推测与使用二甲苯作为制片试剂有关.

参考文献:

- [1] 彭燕,陈迪云,王伯光,等.广州市某些室内公共场所中挥发性有机物的研究 [J].重庆环境科学,2003,25(12):65~68.
- [2] 彭燕,陈迪云,王伯光,等.部分宾馆室内挥发性有机物(VOCs)的初步研究 [J].广州大学学报(自然科学版),2002,1(5):21~25.
- [3] Risto K. Volatile organic compounds in the indoor air of normal and sick houses [J]. Atmospheric Environment. 1995,29(6):693~702.

- [4] 骆娜,谢鹏,刘兆荣,等.北京市医院候诊区空气中 VOCs 的污染特征 [J].中国环境科学,2010,30(7):992~996.
- [5] 吕辉雄,文晟,蔡全英,等.广州市医院空气中苯系物的污染状况与来源解析 [J].中国环境科学,2008,28(12):1127~1132.
- [6] Cavalcante R M, Campelo C S, Barbosa M J, et al. Determination of carbonyl compounds in air and cancer risk assessment in an academic institute in Fortaleza, Brazil [J]. Atmospheric Environment, 2006,40(29):5701~5711.
- [7] 周庆.医院病理科人员接触甲醛、二甲苯的健康影响及其防护的知信行调查 [D].长沙:中南大学劳动卫与环境卫生学,2007.
- [8] 张秀珍,李延平,尹先仁,等.室内空气中对二氯苯卫生标准的研究 [J].环境与健康杂志,2005,22(1):9~12.
- [9] 张秀珍,徐强,尹先仁.室内空气中对二氯苯卫生学调查与评价 [J].职业与健康,2006,22(1):1~3.
- [10] 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.

致谢:在此向环境模拟与污染控制国家重点实验室(北京大学)和陆思华老师提供 GC-MS 的使用和指导表示感谢.

作者简介: 骆娜(1984-),女,内蒙古鄂伦春旗人,北京大学环境科学与工程学院硕士研究生,主要从事室内空气污染研究,发表论文 3 篇.