

# 室内环境臭氧污染与净化技术研究进展

易忠芹<sup>1,2</sup>, 王宇<sup>1</sup>, 田小兵<sup>2</sup>, 王秀艳<sup>1</sup>, 金陶胜<sup>1</sup>

1. 南开大学环境科学与工程学院, 天津 300071
2. 上海风享环保科技有限公司, 上海 200436

**摘要** 随着灰霾等空气污染现象的日益频繁,人们对室内空气质量越来越关注。臭氧是影响室内空气质量的一个重要因素。结合近年来国内外对室内环境中臭氧污染的相关研究,分析室内臭氧污染的来源和目前室内环境臭氧污染情况,探讨目前有关臭氧净化治理的方法与技术,指出应进一步发展更为高效、实用的多相热催化等净化技术。

**关键词** 臭氧污染;净化技术;室内空气质量

**中图分类号** X503.5

**文献标志码** A

**doi** 10.3981/j.issn.1000-7857.2014.33.010

## Indoor Ozone Pollution and Purification Technologies

YI Zhongqin<sup>1,2</sup>, WANG Yu<sup>1</sup>, TIAN Xiaobing<sup>2</sup>, WANG Xiuyan<sup>1</sup>, JIN Taosheng<sup>1</sup>

1. College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China
2. Shanghai Fanshare Environmental Protection Technology Co., Ltd., Shanghai 200436, China

**Abstract** An increasing number of air pollutants, like haze, have aroused people's great concern about the indoor air quality. Ozone is one of the key factors influencing indoor air quality. In this paper, according to the recent research on indoor ozone pollution at home and abroad, the sources of indoor ozone and indoor pollution are analyzed and reviewed, and some current methods and technologies for ozone purification are discussed. Finally, based on the above presentation, some more efficient and practical multiphase thermal catalysts are suggested to be developed for ozone purification.

**Keywords** ozone pollution; purification methods; indoor air quality

空气环境是人类赖以生存的重要环境之一,人们生活和工作在室内环境中的时间已达到全天时间的80%~90%,特别是老人、儿童以及患病人员,因此,室内空气质量直接影响着人们的身心健康<sup>[1]</sup>。室内空气污染物主要包括CO、NO<sub>x</sub>、O<sub>3</sub>、VOCs等<sup>[2]</sup>,其中臭氧具有强氧化性,几乎可以和任何物体的表面反应,室内臭氧污染主要来源于室外环境和室内臭氧发生源(如打印机、复印机等)<sup>[1,3-8]</sup>。暴露于臭氧中会引起呼吸疾病,损伤肺功能,加剧哮喘,刺激眼鼻,削弱人体对感冒等疾病的抵抗能力,加快肺组织老化<sup>[9-15]</sup>。臭氧还可以与室内其他化学物质发生反应产生二次污染,如萜烯与臭氧反应形成超细微粒、醛、过氧化氢、羧酸等物质,更容易刺激呼吸系统

和心血管系统,对人体健康产生更大危害<sup>[16]</sup>。结合近年来国内外对室内环境中臭氧污染的相关研究,分析室内臭氧污染的来源和目前室内环境臭氧污染情况,针对目前有关臭氧净化治理的方法与技术进行探讨,认为应进一步发展更为高效、实用的多相热催化等净化技术。

### 1 室内空气臭氧污染来源

中国大气污染类型是以颗粒物、二氧化硫为主的煤烟型污染,近年来随着汽车保有量的增加,以氮氧化物和碳氢化合物为主要污染物的汽车尾气型污染也逐渐严重,而臭氧是氮氧化物与挥发性有机物经过一系列复杂的光化学反应的

收稿日期:2014-09-25;修回日期:2014-10-27

作者简介:易忠芹,硕士研究生,研究方向为室内空气污染,电子信箱:yizhongqin@163.com

引用格式:易忠芹,王宇,田小兵,等.室内环境臭氧污染与净化技术研究进展[J].2014,32(33):75-78.

重要产物,在高温、强日照、低湿度和静风条件下反应最为剧烈,因此,臭氧污染问题日益凸显<sup>[11,17]</sup>。

室内臭氧主要来源于两个方面:一是随室外环境进入,二是室内存在的臭氧发生源。

由于城市地区交通拥挤,氧化型空气污染问题逐渐突出,光化学反应是室外臭氧形成的重要反应,氮氧化物和碳氢化合物等气相物质经过光化学反应急剧向颗粒态物质转化形成光化学烟雾,气相污染物经过光化学反应产生高浓度的臭氧,高浓度臭氧经一系列反应后形成光化学烟雾,在氮氧化物和碳氢化合物形成光化学烟雾这一过程中,臭氧起着重要作用。整个光化学反应的结果导致室外近地面臭氧浓度的升高和光化学烟雾的形成,引起了臭氧污染<sup>[1]</sup>,随室外环境进入室内。

可能向室内排放臭氧的室内电器包括电离式空气净化器、负离子发生器等空气净化设备,复印机、激光打印设备等办公设备,臭氧发生器和具有故障电弧末端装置的电器设备和变压器等<sup>[3-7]</sup>,美国环境保护署的研究表明,干式复印机的臭氧发生率为平均40 μg/份,最高为13140 μg/份,激光打印机的臭氧发生率为平均43840 μg/min,但良好的维护措施可以降低其臭氧发生量<sup>[8]</sup>;柏婧等<sup>[18]</sup>研究发现,静电过滤器在额定风量下使用,可能会导致室内臭氧浓度以0.100 mg/m<sup>3</sup>增加。不当使用臭氧发生器也将是室内环境的一大臭氧污染源,对室内外臭氧进行示踪研究表明,室外臭氧是室内臭氧的主要来源,室内来源对室内臭氧的贡献有限。

室内臭氧的浓度受通风量、温度、湿度和污染物在室内停留的时间等因素的影响<sup>[9]</sup>,在没有室内源的情况下,中等通风条件下室内臭氧浓度约为室外浓度的20%~30%;在通风较强的情况下为40%~70%<sup>[20]</sup>。

## 2 室内臭氧污染对人体健康的危害

臭氧暴露(ozone exposure)即臭氧浓度与在此臭氧浓度下停留时间的乘积,用于表示臭氧作用于人体的量,即使在通常情况下室内臭氧浓度低于室外臭氧浓度,但由于人们的室内活动时间几乎占总时间的80%~90%,室内臭氧暴露构成了整个臭氧暴露的主要部分<sup>[17]</sup>。臭氧的嗅阈值为40 μg/m<sup>3</sup>,当臭氧浓度小于100 μg/m<sup>3</sup>,无作用剂量浓度;当臭氧浓度在200~300 μg/m<sup>3</sup>,对易感者的眼、鼻及咽部黏膜产生刺激;当臭氧浓度在300~400 μg/m<sup>3</sup>,不足30%的居民有黏膜刺激感,15%的居民1秒最大呼气量下降;当臭氧浓度大于400 μg/m<sup>3</sup>,对50%的居民有刺激作用,且会使25%的居民1秒最大呼气量下降<sup>[21]</sup>。

臭氧暴露能引起呼吸道、机体生化代谢及肺功能改变,并对肺脏防御体系和机体免疫功能产生有害影响<sup>[22]</sup>。室内环境中也存在各种无机污染物和有机污染物,臭氧作为强氧化剂也可引起化学反应产生二次污染,Wainman等<sup>[16]</sup>利用动态实验舱模拟室内环境探究了臭氧与柠檬烯(空气清新剂的主

要成分)的反应,实验结果显示,臭氧和柠檬烯的反应使粒径为0.1~0.2 μm、0.2~0.3 μm的二次颗粒物的浓度增加。臭氧和甲苯可发生化学反应,生成包括超细颗粒物在内的可吸入细颗粒物,影响室内空气质量。甲苯被臭氧氧化成苯甲醇,苯甲醇很容易被继续氧化成苯甲酸或苯甲醛<sup>[23]</sup>,二次污染物将产生更严重的危害。

Bell等<sup>[24]</sup>在美国95个城市社区臭氧短期暴露与人群死亡风险关系研究中,采用多种浓度度量方式,结果显示日浓度每增加5.1 μg/m<sup>3</sup>、每日8 h浓度每增加7.65 μg/m<sup>3</sup>和每日1 h浓度每增加10.2 μg/m<sup>3</sup>,人群死亡风险分别增加0.52%(95% CI: 0.27%~0.77%)、0.64%(95% CI: 0.41%~0.86%)、0.67%(95% CI: 0.42%~0.92%)。杨春雪<sup>[11]</sup>研究比较了中国苏州多种臭氧度量方式暴露水平与人群死亡风险的相关性发现,每日8 h臭氧浓度每增加70.6 μg/m<sup>3</sup>和每日1 h浓度每增加59.6 μg/m<sup>3</sup>,人群非意外总死亡风险分别增加2.15%(95% CI: 0.36%~3.93%),1.84%(95% CI: 0.07%~3.60%)。Weschler等<sup>[25]</sup>调查美国加利福尼亚600户居民,结果显示室内臭氧暴露量大于室外的1.25倍;美国环境保护署(EPA)调查洛杉矶45户住宅,室内臭氧浓度是室外的38%,计算得室内臭氧暴露量大于室外暴露量的1.7倍,综合各种因素,室内臭氧暴露量很容易达到室外臭氧暴露量的3~4倍,室内环境中的臭氧对人体健康的危害不容忽视。

## 3 臭氧净化方法与技术

臭氧存在于大气顶层是有益物质,但在近地面,强氧化性的臭氧对人类及环境产生很大的危害,它不仅对人体呼吸系统及其他生物有较大的危害,还是城市光化学烟雾的重要组成部分。可引起机体敏感性生理生化指标和自觉症状指标变化的臭氧作用阈值浓度约为0.10~0.14 mg/m<sup>3</sup>,当室内环境臭氧浓度达0.2 mg/m<sup>3</sup>以上时,会对人体产生危害<sup>[26]</sup>。所以对臭氧进行处理,使其分解为无害的物质非常重要。目前常用的臭氧净化方法包括大气稀释法、活性炭吸附法、热催化分解法、光催化分解法等<sup>[27-31]</sup>,如表1所示。

表1 常用的臭氧净化方法

Table 1 Commonly used methods of ozone purification

技术方法	原理	特点
大气稀释法	通过通风设备引入外界空气	设备成本较低,但若外界空气受到污染将对室内空气环境产生更为严重的污染后果
活性炭吸附法	活性炭的吸附作用	简单方便,但活性炭容易失去活性,需要经常更换或再生
催化分解法	催化分解臭氧	分解率高、长期稳定,但成本较高

目前,对臭氧净化的研究主要集中于多相热催化方面,主要的热催化剂为含锰催化剂(如  $\text{MnO}_2$ 、 $\text{MnCO}_3$  臭氧分解催化剂)、含过渡金属氧化物的催化剂(铁氧化物、钴氧化物、镍氧化物等)、含贵金属的催化剂(Pt、Pd、Rh 等)、含钛催化剂(钛硅氧化物、钛锰氧化物、钛银锰氧化物、钛锆氧化物、铂钛硅氧化物等)<sup>[27]</sup>,对于光催化消除臭氧的研究较少。

Ohtani 等<sup>[32]</sup>研究了不同  $\text{TiO}_2$  上臭氧的热催化和光催化分解,发现光照射后,臭氧的分解率大大提高,金红石相  $\text{TiO}_2$  催化分解臭氧的活性高于其他晶相,对于半导体光催化剂,在半导体表面沉积金属粒子可以提高半导体的光吸收效率和光催化效率。Au 是惰性较大的金属,通常被认为没有催化活性,但当 Au 高度分散于某些金属氧化物表面形成纳米颗粒时,将具有很高的催化活性<sup>[33]</sup>。贺攀科等<sup>[26]</sup>研究表明,1% Au/ $\text{TiO}_2$  催化剂对臭氧的分解率达到 98% 以上;在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  涂层的蜂窝陶瓷上担载 Pd,在反应温度 150~200°C,臭氧转化率可达 95% 以上<sup>[34,35]</sup>。刘德臣等<sup>[36]</sup>将单、双过渡金属氧化物担载在颗粒活性炭上,发现双金属氧化物催化剂比单一金属氧化物催化剂活性高,对臭氧的分解效果更好。

#### 4 结论

1) 中国室内空气质量标准明显低于其他国家各组织的标准要求,同时缺少臭氧的长期暴露标准(如 8 h 浓度限值),随着室内臭氧污染问题日益严重,为提高人们生活环境空气质量应及时修订标准限值,为室内空气污染控制提供技术导向。中国室内空气环境中的臭氧基础数据基本上还是空白,应加强摸底性监测和调查,以指导净化技术的研究。

2) 目前关于室内臭氧污染与人体暴露的相关性研究较少,需要加强此类研究,为改善室内空气质量提供科学依据。

3) 对臭氧净化的研究多集中于多相热催化方面,所用催化剂包括含锰催化剂、含过渡金属氧化物的催化剂、含贵金属的催化剂、含钛催化剂等,大多数均停留于实验室研究阶段,投入市场生产应用还存在一定的困难,因此,还需进一步研发更为高效、实用、经济的净化技术来解决室内臭氧污染问题。

#### 参考文献(References)

[1] 李艳菊. 室内臭氧污染变化规律研究[D]. 天津: 天津大学, 2005.  
Li Yanju. Study on the changing laws of indoor ozone concentration[D]. Tianjin: Tianjin University, 2005.

[2] Zhang J J, Smith K R. Indoor air pollution: A global health concern[J]. *British Medical Bulletin*, 2003, 68(1): 209-225.

[3] Sutton D J, Nodolf K M, Makino K K. Predicting ozone concentrations in residential structures[J]. *ASHRAE Journal*, 1976, 18(9): 21-26.

[4] Niu J L, Tung T C W, Burnett J. Quantification of dust removal and ozone emission of ionizer air-cleaners by chamber testing[J]. *Journal of Electrostatics*, 2001, 51/52: 20-24.

[5] Liu L, Guo J, Li J, et al. The effect of wire heating and configuration on ozone emission in a negative ion generator[J]. *Journal of Electrostatics*,

2000, 48(2): 81-91.

[6] U S Environmental Protection Agency. Office equipment: Design, indoor air emissions, and pollution prevention opportunities[S]. Air and Energy Engineering Research Laboratory: Research Triangle Park, 1995.

[7] Lee S C, Lam S, Kin Fai H. Characterization of VOCs, ozone, and  $\text{PM}_{10}$  emissions from office equipment in an environmental chamber[J]. *Building and Environment*, 2001, 36(7): 837-842.

[8] U S Environmental Protection Agency. Ozone generators that are sold as air cleaners: An assessment of effectiveness and health consequences[S]. Cincinnati: National Service Center for Environmental Publications (NSCEP), 1995.

[9] 李君灵, 孟紫强. 我国大气环境毒理学研究新进展[J]. *生态毒理学报*, 2012, 7(2): 133-139.  
Li Junling, Meng Ziqiang. Current progress in atmospheric environmental toxicology in China[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2012, 7(2): 133-139.

[10] 陈仁杰, 陈秉衡, 阚海东. 上海市近地面臭氧污染的健康影响评价[J]. *中国环境科学*, 2010, 30(5): 603-608.  
Chen Renjie, Chen Bingheng, Kan Haidong. Health impact assessment of surface ozone pollution in Shanghai[J]. *China Environmental Science*, 2010, 30(5): 603-608.

[11] 杨春雪. 细颗粒物和臭氧对我国居民死亡影响的急性效应研究[D]. 上海: 复旦大学, 2012.  
Yang Chunxue. Acute effects of fine particulate matter and ozone on daily mortality in China[D]. Shanghai: Fudan University, 2012.

[12] 闫美霖, 李活活, 刘晓途, 等. 我国臭氧短期暴露的人群健康效应研究进展[J]. *环境与健康杂志*, 2012, 29(8): 752-761.  
Yan Meilin, Li Tiantian, Liu Xiaotu, et al. Human health effects of short-term ozone exposure: A review of Chinese epidemiological evidence[J]. *Journal of Environment and Health*, 2012, 29(8): 752-761.

[13] 王汉章, 金银龙. 空气污染对呼吸道影响机制的研究[J]. *旅行医学科学*, 2001, 7(2): 29-33.  
Wang Hanzhang, Jin Yinlong. The study on air pollution effects on the mechanism of respiratory system[J]. *Science of Travel Medicine*, 2001, 7(2): 29-33.

[14] Fiedler N, Laumbach R, Kelly-McNeil K, et al. Health effects of a mixture of indoor air volatile organics, their ozone oxidation products, and stress[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2005, 113(11): 1542-1548.

[15] Breyse P N, Buckley T J, Williams D, et al. Indoor exposures to air pollutants and allergens in the homes of asthmatic children in inner-city Baltimore[J]. *Environmental Research*, 2005, 98(2): 167-176.

[16] Wainman T, Zhang J, Weschler C J, et al. Ozone and limonene in indoor air: A source of submicron particle exposure[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2000, 108(12): 1139.

[17] 王继永. 臭氧引发的化学反应对室内空气质量影响的研究[D]. 天津: 天津大学, 2007.  
Wang Jiyong. Study of effects of chemical reactions initiated by ozone on indoor air quality[D]. Tianjin: Tianjin University, 2007.

[18] 柏倩. 关于室内臭氧浓度变化规律及来源的研究[D]. 天津: 天津大学, 2003.  
Bai Qian. The study of changes of indoor ozone concentrations and sources of indoor ozone[D]. Tianjin: Tianjin University, 2003.

[19] Mueller F X, Loeb L, Mapes W H. Decomposition rates of ozone in living areas[J]. *Environmental Science & Technology*, 1973, 7(4): 342-346.

[20] Holgate S T, Koren H S, Samet J M, et al. Air pollution and health[M].

- London: Academic Press, 1999.
- [21] 范元成. 大气和室内空气中的臭氧[J]. 国外医学: 卫生学分册, 1996, 23(6): 338-339.  
Fan Yuancheng. Atmosphere and ozone in indoor air[J]. Journal of Environmental Hygiene, 1996, 23(6): 338-339.
- [22] 尹学钧, 董苍转. 臭氧的毒性及其毒作用机理研究进展[J]. 国外医学: 卫生学分册, 1994, 21(5): 277-281.  
Yi Xuejun, Dong Cangzhan. Research progress of ozone toxicity and toxic mechanism[J]. Journal of Environmental Hygiene, 1994, 21(5): 277-281.
- [23] 刘俊杰, 李艳菊, 裴晶晶. 室内臭氧与甲苯相互反应产生超细颗粒物的研究[J]. 天津大学学报: 自然科学与工程技术版, 2008, 41(10): 1258-1262.  
Liu Junjie, Li Yanju, Pei Jingjing. Ultrafine particles from chemistry reaction of indoor ozone and toluene pollutions[J]. Journal of Tianjin University: Science and Technology, 2008, 41(10): 1258-1262.
- [24] Bell M L, McDermott A, Zeger S L, et al. Ozone and short-term mortality in 95 US urban communities, 1987-2000[J]. Jama, 2004, 292(19): 2372-2378.
- [25] Weschler C J, Shields H C, Naik D V. Indoor ozone exposures[J]. Japca, 1989, 39(12): 1562-1568.
- [26] 贺攀科, 杨建军, 杨冬梅, 等. Au/TiO<sub>2</sub>光催化分解臭氧[J]. 催化学报, 2006, 27(1): 71-74.  
He Panke, Yang Jianjun, Yang Dongmei, et al. Photocatalytic decomposition of gaseous ozone on Au/TiO<sub>2</sub>[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2006, 27(1): 71-74.
- [27] 傅嘉媛, 冯易君, 钟兵, 等. 催化分解臭氧的方法及催化剂性能概述[J]. 四川环境, 2001, 20(1): 35-39.  
Fu Jiayuan, Feng Yijun, Zhong Bing, et al. Review of ozone catalytic decomposition[J]. Sichuan Environment, 2001, 20(1): 35-39.
- [28] 刘长安, 孙德智, 李伟. 催化分解法处理臭氧尾气的研究[J]. 环境保护科学, 2003, 29(5): 1-3.  
Liu Chang'an, Sun Dezhi, Li Wei, et al. Research on decomposing ozone tail gas by catalysis[J]. Environmental Protection Science, 2003, 29(5): 1-3.
- [29] 李伟, 孙德智, 刘长安, 等. 活性炭负载复合催化剂分解臭氧的研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2004, 36(5): 624-626, 630.  
Li Wei, Sun Dezhi, Liu Chang'an, et al. Study on decomposing ozone using activated carbon-supported complex metal oxide catalysts[J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2004, 36(5): 624-626, 630.
- [30] 张竞杰, 张彭义, 张博, 等. 活性炭负载金催化分解空气中低浓度臭氧[J]. 催化学报, 2008, 29(4): 335-340.  
Zhang Jingjie, Zhang Pengyi, Zhang Bo, et al. Decomposition of low-level ozone in air over activated carbon-supported gold catalyst[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2008, 29(4): 335-340.
- [31] 刘长安, 杨得华, 孙德智, 等. 用于臭氧尾气处理的催化剂的制备与表征[J]. 哈尔滨师范大学自然科学学报, 2001, 17(6): 64-67.  
Liu Changan, Yang Dehua, Sun Dezhi, et al. Preparation and characterization of catalysts for destructing ozone tail gas[J]. Natural Science Journal of Harbin Normal University, 2001, 17(6): 64-67.
- [32] Ohtani B, Zhang S W, Nishimoto S, et al. Catalytic and photocatalytic decomposition of ozone at room temperature over titanium (IV) oxide[J]. Journal of the Chemical Society. Faraday Transactions, 1992, 88(7): 1049-1053.
- [33] Arabatzis I M, Stergiopoulos T, Andreeva D, et al. Characterization and photocatalytic activity of Au/TiO<sub>2</sub> thin films for azo-dye degradation[J]. Journal of Catalysis, 2003, 220(1): 127-135.
- [34] Heisig C, Zhang W, Oyama S T. Decomposition of ozone using carbon-supported metal oxide catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1997, 14(1): 117-129.
- [35] Dhandapani B, Oyama S T. Gas phase ozone decomposition catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1997, 11(2): 129-166.
- [36] 刘德臣, 郭清华, 安立敦. 环境空气中臭氧的催化消除[J]. 环境污染与防治, 2005, 27(2): 96-98.  
Liu Dechen, Guo Qinghua, An Lidun. Catalytic elimination of ozone in environmental air[J]. Environmental Pollution & Control, 2005, 27(2): 96-98.

(编辑 田恬)

·学术动态·



## 中国科协第94期“新观点新学说学术沙龙”聚焦“雾霾”

2014年11月1—2日,主题为“大气雾-霾研究中的科学问题和思考”的中国科协第94期“新观点新学说学术沙龙”在北京举行。中国气象科学研究院研究员张小曳、中国科学院大气物理研究所研究员石广玉院士、清华大学环境学院教授贺克斌担任领衔科学家。来自全国20多家科研院所和学术团体的30余位专家与会研讨。

与会专家认为,燃煤是导致中国雾-霾形成的最主要来源,机动车排放对污染发生有重要贡献,部分地区生物质燃烧等助推了处在高位的大气污染。控制中国煤炭消费总量、改善煤的清洁利用,是控制中国煤炭造成大气污染的2条主要路径;控制工程、农用、不达标车辆污染排放,是控制机动车污染的重要方面。

详见中国科协网<http://www.cast.org.cn/n35081/n35533/n38560/16070484.html>。