

档案库房空气质量检测分析研究

1. 外源性污染物的检测分析

根据前述调研报告，档案库房需要考量的外源性污染物主要有：SO₂、NO₂、O₃和PM_{2.5}四项指标，大部分来源于室外大气环境，通过扩散进入档案库房，其浓度水平与外界大气浓度相关，一般不会随着时间的推移而累积。由于室内环境存在多种固体表面，可以去除污染物，外源性污染物在扩散进入室内环境的过程中，会沉降在这些固体表面或与之反应，这是造成室内外源性污染物浓度显著低于室外大气浓度的最根本原因。其中污染物室内浓度与室外浓度的比值称为I/O比。

从对于档案的危害角度而言，现有的研究表明：在某一个特定期段内等浓度的外源性污染物危害大小关系为：O₃>SO₂>NO₂>PM_{2.5}其实不难理解，这与污染物的反应活化能和反应速率有关系；相应而言，I/O比大小关系为：PM_{2.5}>NO₂>SO₂>O₃。

先看危害最大的臭氧。据研究，典型情况下一般室内环境臭氧浓度与室外浓度I/O比在（0.3-0.5）之间，低空气交换率的室内环境的I/O比值更低，在0.1-0.3之间。另有研究表明，SO₂的I/O比在一般在0.4-0.6之间，NO₂的I/O比常处于0.6-0.8的范围，而PM_{2.5}的I/O比则处于0.8-1.0的范围。这些污染物短时间I/O比可能会有一些波动，与室外污染物浓度变化和气象条件有关。大多数档案库房正是属于空气交换率比较低的室内环境，这些外源性污染物的I/O比会相应更低。

国家档案局档案科学技术研究所研究三室 2010 年 6-9 月对北京、甘肃、黑龙江和河南省多家档案库房空气中的臭氧浓度（瞬时浓度）进行检测，结果如下：

表 1 档案库房空气中臭氧浓度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

检测地点		库内	库外	I/O 值
军委某档案库	地下 1 层库房	56	125	0.45
	8 楼库房	44		0.35
	10 楼库房	44		0.35
国家某图书馆缩本库		52	134	0.39
某历史档案馆		40	126	0.32
甘肃某档案库		50	117	0.43
黑龙江某档案库		46	96	0.48
河南某档案库		56	138	0.41

检测结果表明：档案库房的臭氧浓度在 $40\text{-}56\mu\text{g}/\text{m}^3$ 范围，I/O 值都小于 0.5，即库内臭氧浓度小于室外臭氧的 50%，说明臭氧这类化学性质活泼的室外空气污染物，进入档案库房后，由于本身的分解衰减和吸附等物理化学过程，其浓度会较快下降。此外，臭氧浓度与季节相关，夏季光照充足，室外臭氧浓度较高，而且库房也通风较多。其他季节，室外大气臭氧浓度会较低，相应而言档案库房内臭氧浓度也会更低。

虽然如此，但调研报告中的 ISO 11799:2003、NARA1571 标准相比较之后，其中 ISO 11799:2003 要求臭氧低于 $(5\text{-}10) \times 10^{-9}$ ，相当于 $(10\text{-}20) \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，而 NARA 1571 则要求臭氧低于 $4.0\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，则会发现我国档案库房空气中臭氧瞬时浓度仍然高出至少一倍以上，还需要进一步采取控制技术，才能达到国际文化遗产保护对长久保存环境的要求。

国家档案局档案科学技术研究所研究三室采用 Ogawa 被动式采样技术，2011 年 7 月对北京市某综合档案馆库房的 NO₂、SO₂ 和 O₃ 一周平均浓度进行检测，见下表：

表 2 北京某档案馆库房 NO₂、SO₂ 和 O₃ 一周平均浓度

		库内	库外	I/O
NO ₂	库房 1	7	72	0.10
	库房 2	10		0.14
	库房 3	11		0.15
SO ₂	库房 1	0 (未检出)	22	0
	库房 2	1		0.05
	库房 3	1		0.05
O ₃	库房 1	2	102	0.02
	库房 2	2		0.02
	库房 3	3		0.03

对于污染物检测技术而言，瞬时浓度一般都高于平均浓度。上表的检测结果，表明如果采用被动式采样技术测量档案库房外源性污染物浓度，其测出的浓度值是很低的，达到了前述相关标准限值的要求，对于被动式检测技术而言，检测档案库房这种相对密闭空气交换率较低的室内环境，长时间（月、年）的平均浓度更有意义。

与 NO₂、SO₂ 和 O₃ 相比，检测档案库房空气中的颗粒物（Particle Matter）意义更为重要。多年以来，国家档案局档案科学技术研究所研究三室采用尘埃粒子计数器检测档案库房空气中 0.5 μm 粒子和 5 μm 粒子的短时数浓度（CNT），用光散射法测量 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 质量浓度。发现 PM_{2.5} 和 0.5 μm 粒子数浓度，PM₁₀ 和 5 μm 粒子的数浓度之间存在明显的正相关性。对于没有采用净化设备的档案库房，PM_{2.5} 和 0.5 μm 粒子数浓度与库房外大气环境和气象条件有关，库外是雾霾污染天气，库内浓度就很高，可以用于判断库房的密闭性如何，

而 PM_{10} 和 $5 \mu m$ 粒子的数浓度则和库内的卫生状况有关，库内干净卫生，档案卫生状况良好，浓度就较低，反之则较高，可以用于检查档案库房日常卫生工作。综合这些颗粒物的检测，还可以评判库房空气净化设备的实际效果。详见研究报告 5。

随着档案库房里新型档案载体材料储存量越来越多以及异质备份工作、档案数据中心成立的要求，本课题组在开展研究的过程中，进一步提出“洁净库房”的概念，通过检测分析 $0.5 \mu m$ 粒子和 $5 \mu m$ 粒子来进行判定，以满足档案工作未来发展的需要。参考我国《洁净厂房设计规范》(GB 50073-2013) 根据我国规范规定的洁净室及洁净区洁净度等级的悬浮粒子浓度限值的部分内容，见下表。如果档案库房安装了专业的空气净化设备，能够达到洁净度等级 8~9 级的程度，就可以基本满足我国《数据中心设计规范》(GB 50174-2017) 的标准中“主机房的空气含尘浓度，在静态或动态条件下测试，每立方米空气中粒径大于或等于 $0.5 \mu m$ 的悬浮粒子数应少于 17,600,000 粒”的要求，就可以称之为“洁净库房”。

表 3 洁净档案库房评级与洁净度等级对应

洁 净 度 等 级 N	大于或等于表中粒径粒子的最大浓度限值, 个/ m^3	
	$0.5 \mu m$	$5 \mu m$
5	3520	29
6	35200	293
7	352000	2930
8	3520000	29300
9	35200000	293000

2. 内源性污染物的检测分析

2.1 氚

氡是一种放射性气体，易扩散，能溶于水，极易溶于脂肪。美国环保署（EPA）将氡列为最危险的致癌因子之一。由于室内氡浓度比室外高，而且会随着时间推移浓度累积，故将其列为内源性污染物。国家档案局科研所研究三室 2006 年采用美国 RAD7 电子测氡仪对北京档案库房空气中的氡浓度进行检测，结果如下（表）

表 4 北京档案库房空气内氡浓度的检测结果 (Bq/m^3)

地点		浓度
某部委档案 库房	1号库	32.7
	2号库	32.8
	3号库	65.3
	4号库	98.5
某机关档案室		32.8
基础地理信 息中心	检测点 1	32.8
	检测点 2	65.7
某综合档案 馆	地下 1 层	328
	1楼库房	98.5
国家某图书 馆	地下 1 层库	164
	地下 2 层库	230

有相关研究表明，氡的析出率虽受环境温度、相对湿度及大气压的影响，但总的来说，变化不明显。但在室内通风率不良的情况下，容易造成氡累积浓度较高。室内氡浓度水平的高低主要与房屋地基地质结构、建筑装修材料中镭的含量高低、房屋的密闭性和室内外空气交换率有关。上表中的结果表明，位于地下的档案库房浓度较高，其次是底层的档案库房，楼层越高，氡浓度越低。说明档案库房空气中的氡主要来源是地基土壤、地下水和基岩。氡会随着向上运动的气流扩散而被逐渐稀释。

2.2 甲醛 (HCHO)

国家档案局科研所研究三室从 2004 年开始采用美国 INTERSCAN 4160 型甲醛测定仪对数十家单位档案库房甲醛进行了检测分析（如下表），数据显示档案库房甲醛浓度与库房通风条件和装修状况有关，新装修的库房或使用木地板、胶合板较多的库房，甲醛浓度较高。由于温度升高，有利于污染物的释放和扩散，在没有温、湿度控制设备的库房，夏秋季气温较高，甲醛浓度要高于冬春季。

表 5 库房甲醛浓度检测（以四家代表性库房为例）

编号	温度 [°] C	相对湿度%	甲醛浓度 mg/m ³	备注
某部委档案库房	18.6	38.4	0.15	库房密闭无通风设备且木地板装修
某综合性档案馆库房	20.8	44.0	0.05	通风设备，温湿度控制良好
某专业档案馆库房	21.8	24.7	0.03	无通风设备，库房已使用四十多年
某档案图书室	25.2	41.6	0.11	新装修且无通风设备

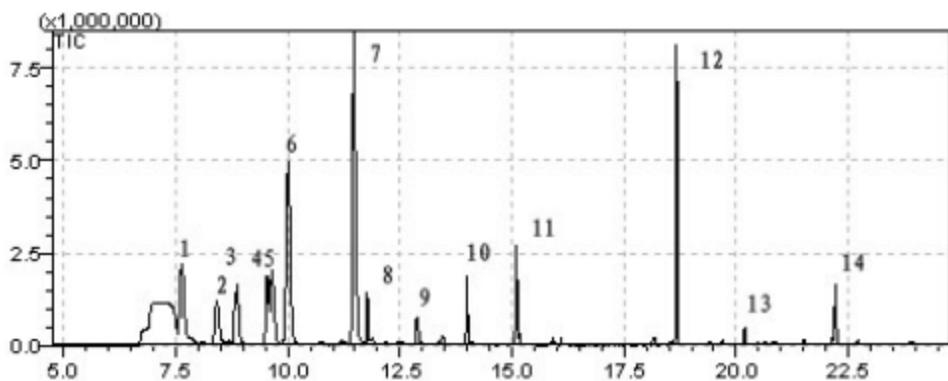
档案馆环境中甲醛的主要来源于室内，具体分为三类：第一类是含有酚醛树脂胶粘剂的装修材料。新装修的或者使用木地板的档案库房甲醛浓度比较高；第二个来源是档案材料及档案装具。档案纸张和油墨也是甲醛的重要来源之一，在造纸的过程中，通常要加入“胶料”的添加剂，在凸版及平板印刷油墨配方中，要加入合成树脂油，其中合成树脂油 A 即为酚醛树脂，在油墨中的含量达 50%~60%，档案装具如果使用含有酚醛树脂的胶粘剂也会缓慢释放甲醛，由于甲醛释放期长，加上库房通风不良，容易导致甲醛污染；第三个来源是使用甲醛对档案进行熏蒸消毒。如采用福尔马林对档案或者库房进行熏蒸消毒，由于档案纸张本身也是一种吸附材料，容易在熏蒸后缓慢释放而

造成库房甲醛的污染。

2.3 挥发性有机物 (VOCs)

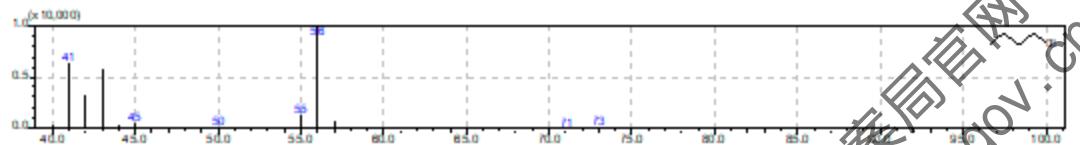
2.3.1 Tenax 管一次热解析分析库房挥发性有机物研究

在目前的室内空气质量检测国家标准中，大多推荐采用 Tenax 管采样热解析的方法分析空气中的挥发性有机物 (VOCs)。国家档案局科研所研究三室 2010 年曾采用 Tenax-A 型 VOCs 采样管，现场在 0.5L/min 的流量下采集库房空气样品 20L，然后在实验室内利用国产北分天普 TP-2030 型一次热解析仪解析到气相色谱质谱联用仪中，分析库房中部分挥发性有机物。液体标样（北京标准物质中心）：苯、甲苯、二甲苯、乙酸丁酯等各 1ppb 浓度的甲醇溶液，用微量注射器取 1ul 注入到 Tenax 管中，再热解析，得到图谱如下：

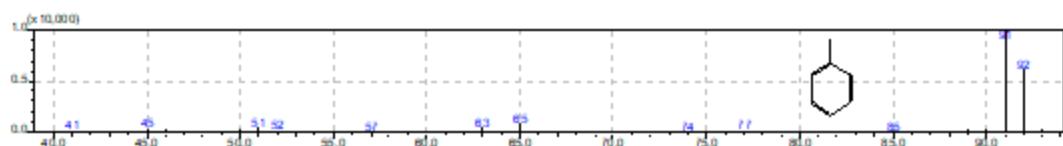


各色谱峰由质谱鉴定如下：

1. 丁醇



2. 甲苯



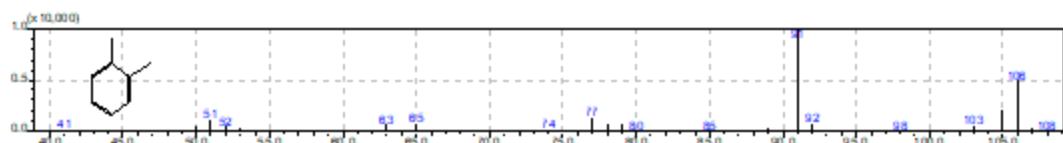
3.乙酸丁酯



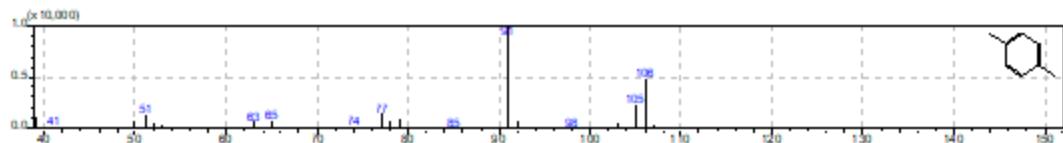
4.乙苯



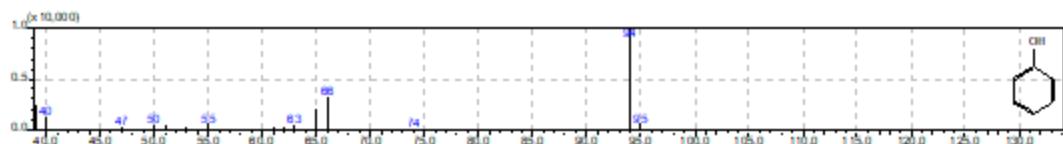
5.邻二甲苯



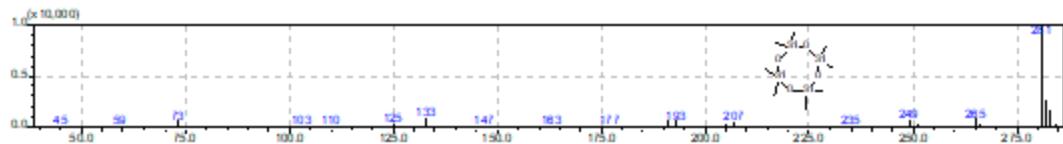
6.对二甲苯



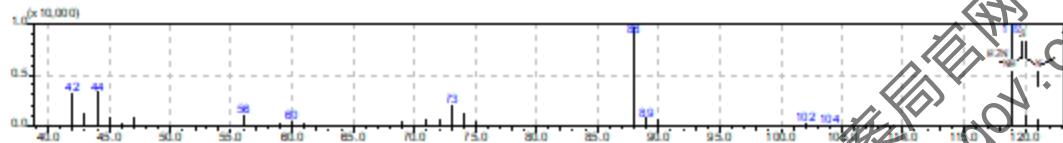
7.苯酚



8.11,12,13,14 柱流失 (环硅氧烷成分)



9.硫橡胶杂质



10.正十一烷

国家档案局宣教中心
www.saac.gov.cn



经过研究发现采用 Tenax 管一次热解析的方法有几个缺点：

- 1、液标定量不准，标准样品数量较少，且某些样品易分解，例如乙酸丁酯，热解析温度一高（超过 300°C），便分解为丁醇和乙酸；
- 2、Tenax 管中的吸附质具有选择性，只能吸附部分挥发性有机物，并且解析会有损失；
- 3、一次热解析的柱流失比较高，并且伴有硅橡胶的“鬼峰”；
- 4、样品色谱峰容易出现拖尾的情况，峰型不是很好；
- 5、分析过程中采用不锈钢注射器针头扎入进样口的方式，针头易堵易折，并造成进样口漏气。

但采用该方法也有两个优点：

1. Tenax 管体积小，方便携带，采样后保存时间长；
2. 可以采集 20L 以上空气样品，可对 VOCs 进行浓缩富集。

国家档案局科研所研究三室对中国电影资料馆库房空气中的挥发性有机物分析情况如下：

1) 库房无通风设备，异味严重

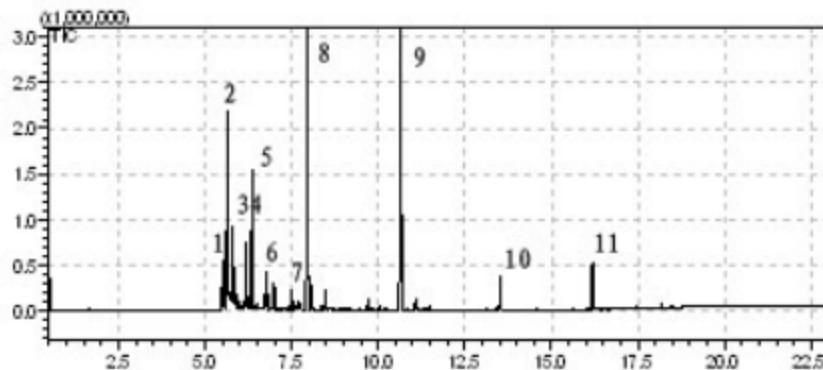


表 6 中国电影资料馆无通风胶片库有机物分析

序号	名称	浓度	序号	名称	浓度
1	CO ₂	—	7	乙苯	0.4
2	乙酸	2.2	8	对二甲苯	3.0
3.	正丁醇	1.0	9	柱流失	—
4	庚烷	0.8	10	正十一烷	0.4
5	甲苯	1.5	11	柱流失	—
6	2,4-二甲基己烷	0.5			

浓度最高是对二甲苯，其次是乙酸。

2) 库房有通风设备，检测时关闭了

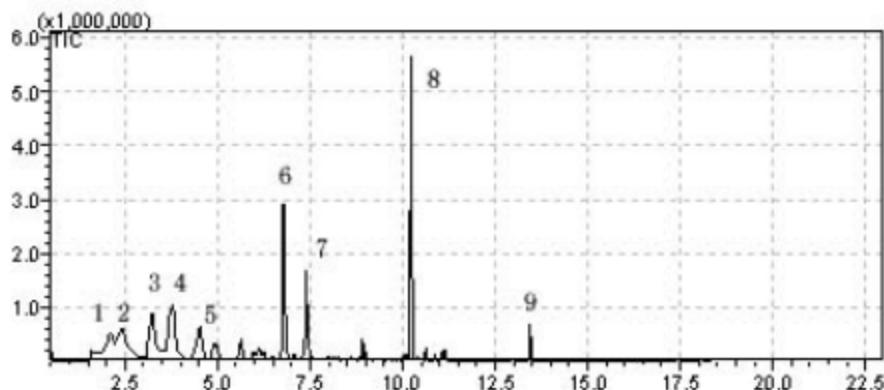


表 7 中国电影资料馆胶片库有机物分析（有通风设备）

序号	名称	浓度	序号	名称	浓度
1	CO ₂	—	6	甲苯	3.0
2	乙酸	0.5	7	乙苯	1.6
3.	苯	0.8	8	对二甲苯	5.5
4	正丁醇	1.0	9	柱流失	—
5	庚烷	0.5	10		

浓度最高是对二甲苯，其次是甲苯

经过对一次热解析的不断摸索，优化了仪器参数和进样方式，使峰型得到了很大改善。通过 Tenax 管一次热解析分析库房空气中的挥发性有机物，可以发现在传统纸质档案库房常见有 1,4-对二氯苯，2-莰酮，苯甲酸甲酯等，这些物质杀虫剂的挥发性成分，表明纸质档案库房挥发性有机物主要是由杀虫剂造成的，与库房普遍施药的情况有关。电影胶片库房由于存放档案为有机材料，醋酸胶片分解可以产生乙酸，因此库房内检测出乙酸浓度较高，除此之外，还检测出正丁醇、庚烷、甲苯、二甲苯、乙苯等常见 VOCs 成分，表明其库房的挥发性有机物来源较为复杂。

2.3.2 罐采样预浓缩（EPA TO-15）库房挥发性有机物分析研究

国家档案局科研所研究三室在探索 Tenax 管一次热解析方法分析库房挥发性有机物过程中，发现了一次热解析的优缺点，为了能够更准确地分析空气样品，参照了美国环保署 EPA 的罐采样预浓缩方法 (TO-15)，该方法采用不锈钢内壁抛光的真空采样罐 (Summa 罐)，可现场采集 3.2L 空气样品，利用 Entech 7100 预浓缩仪和气相色谱质谱联用仪分析，Entech 7100 预浓缩仪包括三级冷阱，可以在浓缩空气中挥发性有机物的同时，有效去除水和二氧化碳的干扰，目前在国内环境监测部门和高校科研院所应用的越来越广泛。

国家档案局科研所研究三室自 2009 年起一直采用 SUMMA 不锈钢真空采样罐+Entech 7100 预浓缩仪+气相色谱质谱联用仪对我国多个省市档案馆的库房进行了挥发性有机物 (VOCs) 检测分析，同时利用环境试验舱，分析了旧档案和纸张在人工加速老化条件下所释放的挥发性有机物成分。

2.4 档案库房空气中常见有机酸浓度的定量分析研究

本课题组采用大气采样器和液体吸收管结合离子色谱 (IC) 对中央某档案馆一号楼 429、113 库房空气中常见有机酸，即甲酸和乙酸进行定量检测。吸收液为 10ml 0.1N NaOH，采样时间 90min，¹ 大气采样器流量 1.0L/s

甲酸(methanoic acid)又称作蚁酸(formic acid)，化学式为 HCOOH。

蚂蚁分泌物和蜜蜂的分泌液中含有蚁酸，当初人们蒸馏蚂蚁时制得蚁酸，故有此名。甲酸无色而有刺激气味，且有腐蚀性，人类皮肤接触后会起泡红肿。熔点 8.4℃，沸点 100.8℃。由于甲酸的结构特殊，它的一个氢原子和羧基直接相连。也可看做是一个羟基甲醛。因此甲酸同时具有酸和醛的性质。

乙酸 (ethanoic acid) 别名：醋酸(acetic acid)、冰醋酸(glacial acetic acid) 分子式：CH₃COOH (常简写为 HAc)。它是一种有机化合物，被公认为食醋内酸味及刺激性气味的来源。纯的无水乙酸（冰醋酸）是无色的吸湿性液体，凝固点为 16.7℃，凝固后为无色晶体。尽管根据乙酸在水溶液中的离解能力它是一个弱酸，但是乙酸是具有腐蚀性的，其蒸汽对眼和鼻有刺激性作用。乙酸是一种简单的羧酸，是一个重要的化学试剂。

如果环境中甲酸和乙酸的浓度过高不仅会使室内环境中的珍贵书籍和文物遭受破坏，而且会对人体产生刺激作用，引起皮肤、粘膜的刺激症状。接触后可引起结膜炎、眼睑水肿、鼻炎、支气管炎，重者可引起急性化学性肺炎。浓甲酸口服后可腐蚀口腔及消化道粘膜，引起呕吐、腹泻及胃肠出血，甚至因急性肾功能衰竭或呼吸功能衰竭而致死。皮肤接触可引起炎症和溃疡。偶有过敏反应。

一、甲酸乙酸的检测方法 (IC)

有机酸的测定方法有气相色谱法和离子色谱法等，气相色谱法可测定多种有机酸，但需要萃取、蒸发、酯化等复杂的前处理，而离子

色谱法对测定简单有机酸如甲酸、乙酸、草酸等具有操作简便、准确可靠、灵敏度较高等优点，可以大大减少实验步骤，减少不必要的误差。

离子色谱 (IC) 是高效液相色谱的一种，是分析离子的一种液相色谱方法。根据分离机理，离子色谱可分为高效离子交换色谱、离子排斥色谱和离子对色谱。离子色谱主要是利用离子交换基团之间的交换，也即利用离子之间对离子交换树脂的亲和力差异而进行分离。主要用于环境样品的分析，包括雨水、生活污水和工业废水、酸沉降物和大气颗粒物等样品中的阴、阳离子，与微电子工业有关的水和试剂中痕量杂质的分析。在食品、卫生、石油化工、水及地质等领域也有广泛的应用。离子交换色谱柱的填料是阴、阳离子交换树脂。常用的检测器是电导检测器。离子色谱主要用于阴阳离子的分析，特别是阴离子的分析。而且多种离子同时测定，简便，快速。到目前为止，离子色谱仍然是测定阴离子最佳的方法。

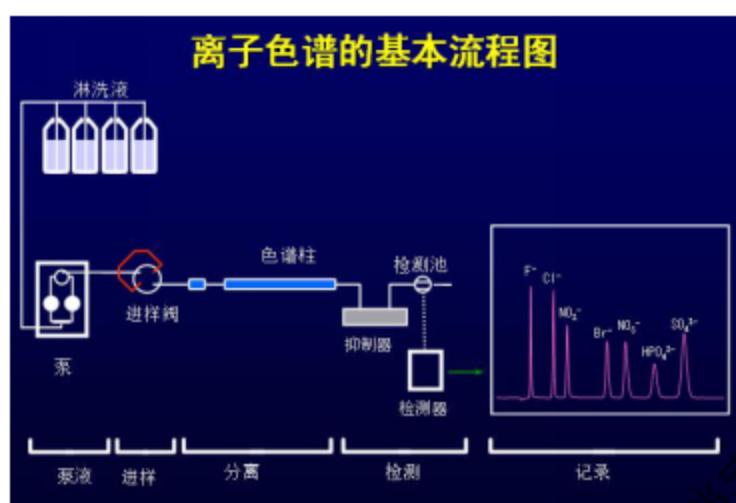


图 1. 离子色谱的基本流程图

二、检测结果分析

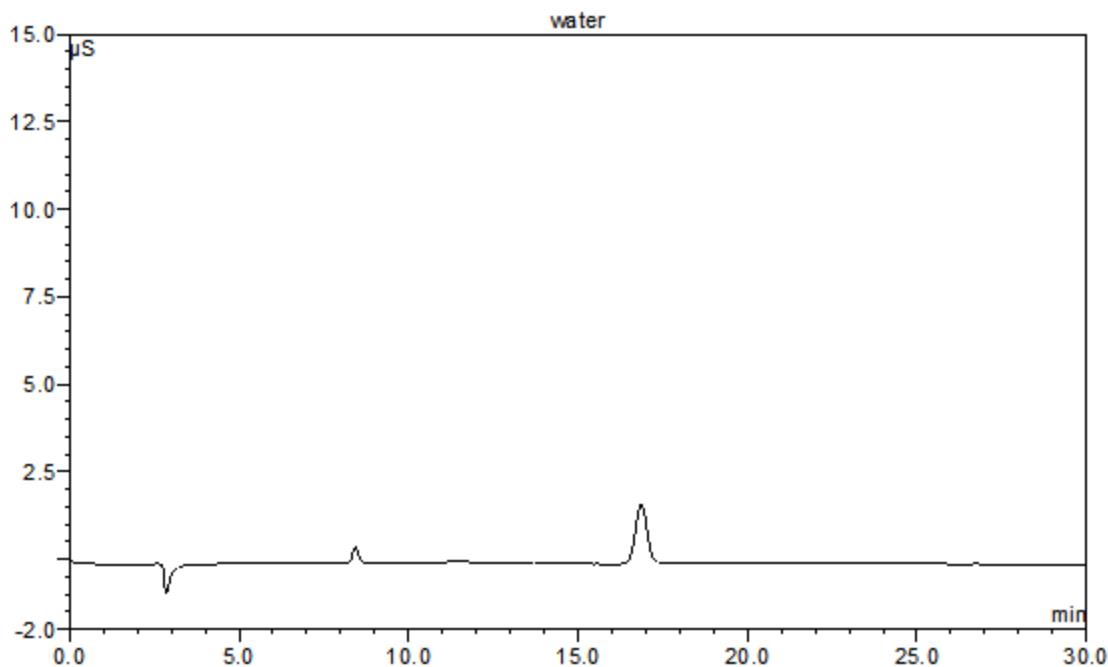
检测项目	甲酸，乙酸
仪器型号	ICS-90
色谱柱类型尺寸及 S/N 号	IonPac AS23 分析柱, 250*4mm, S/N 01075; IonPac AG23 保护柱, 50*4mm, S/N 01083;
抑制器类型、工作方式及 S/N 号	AMMS III 4mm (S/N: 006453) 再生液: 50mM H ₂ SO ₄
淋洗液组成及流速	4.5mM Na ₂ CO ₃ /0.8mM NaHCO ₃ ; 流速: 1mL/min
进样体积及进样方式	手动进样, 25μL

(一) 样品前处理方法:

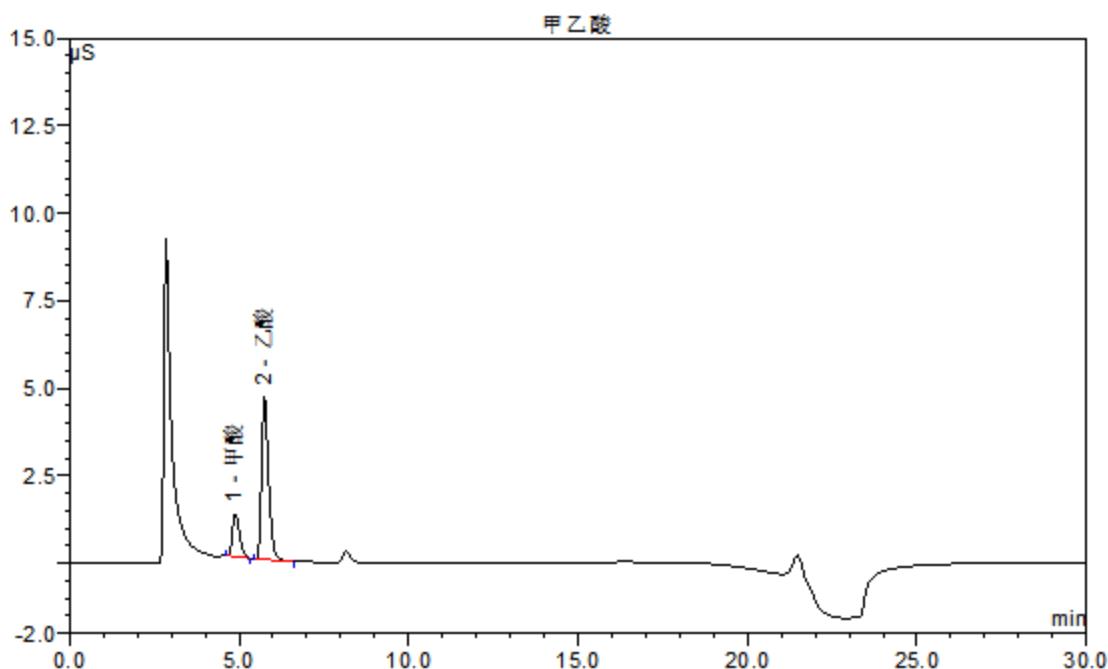
1. 配置 0.1mol/L 的 NaOH 溶液, 过 0.22μm 滤膜后进样作为空白。
2. 取一定量的甲酸和乙酸标准, 用 0.1mol/L 的 NaOH 溶液稀释配置成甲酸浓度 10ppm, 乙酸浓度 10ppm 的溶液, 过 0.22μm 滤膜后进样。
3. 取样品溶液过 0.22μm 滤膜, 然后进样。

(二) 去离子水的色谱图

国家档案局官网
www.saac.gov.cn

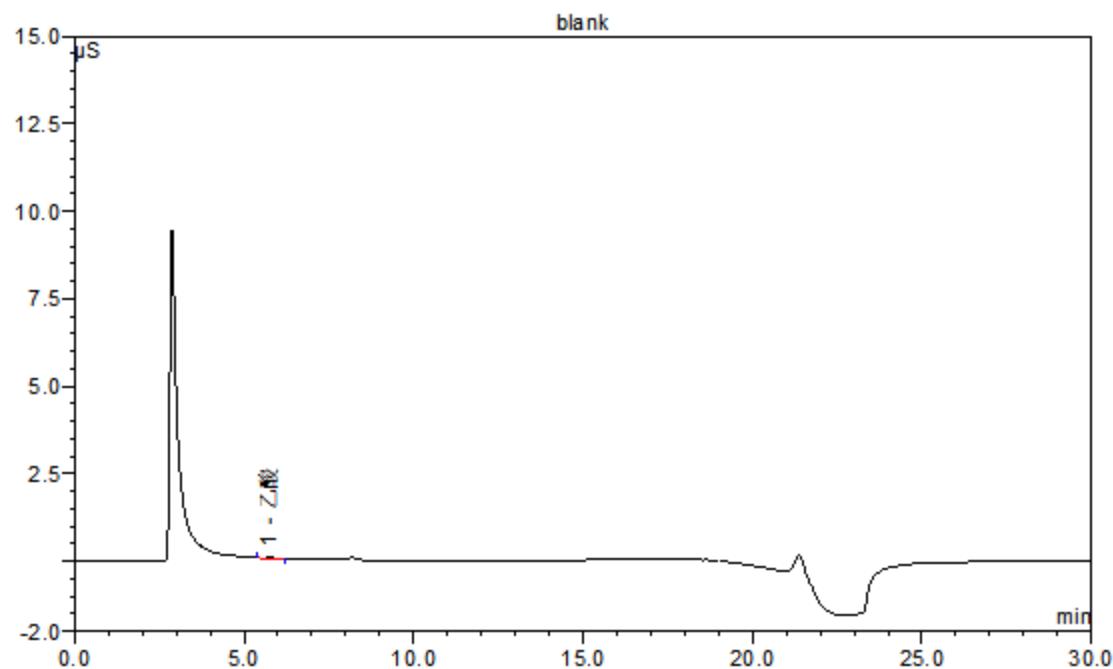


2. 标准溶液的分离谱图：0.1mol/LNaOH 溶液中甲酸和乙酸各 10ppm



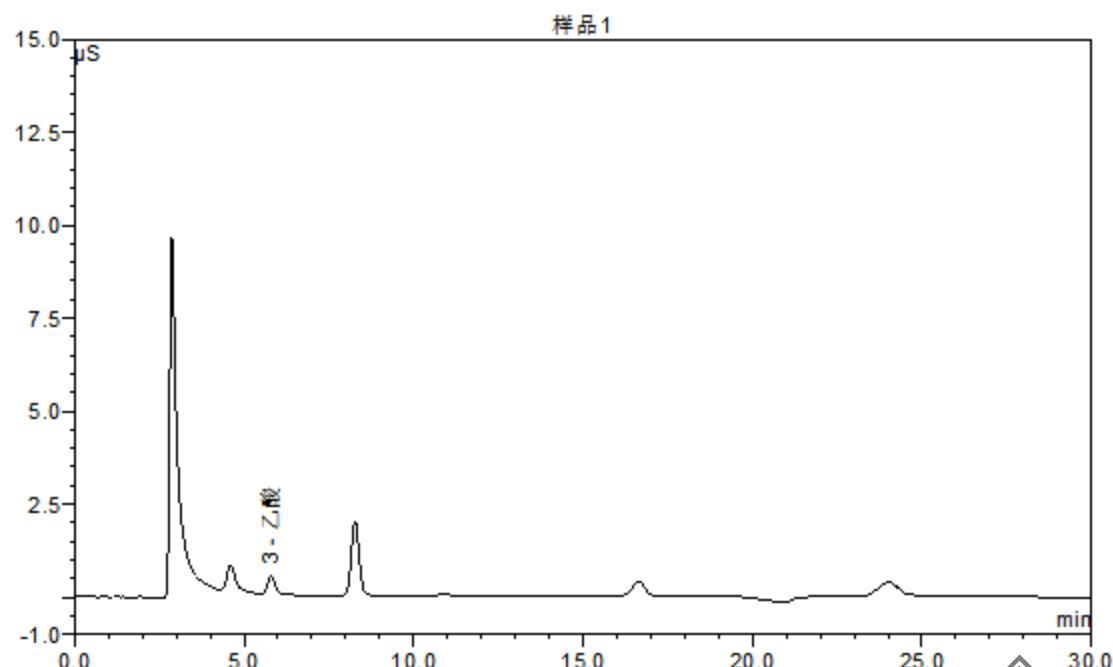
2. 0.1mol/LNaOH 空白进样分析的色谱图：

国家档案局官网
www.saac.gov.cn



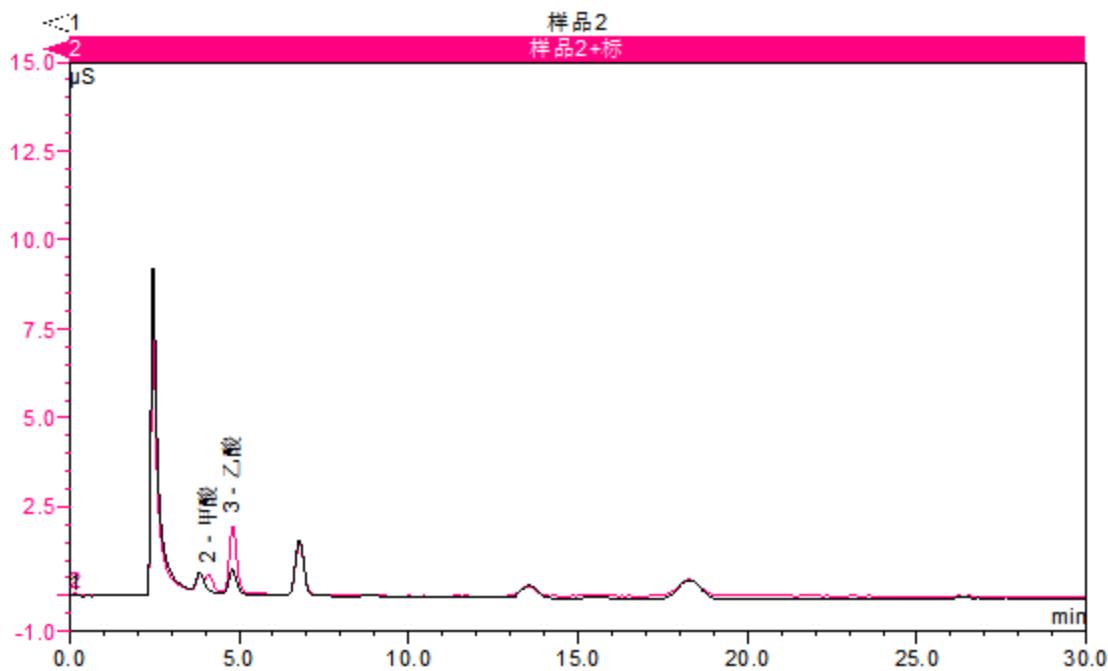
2. 样品谱图

样品 1

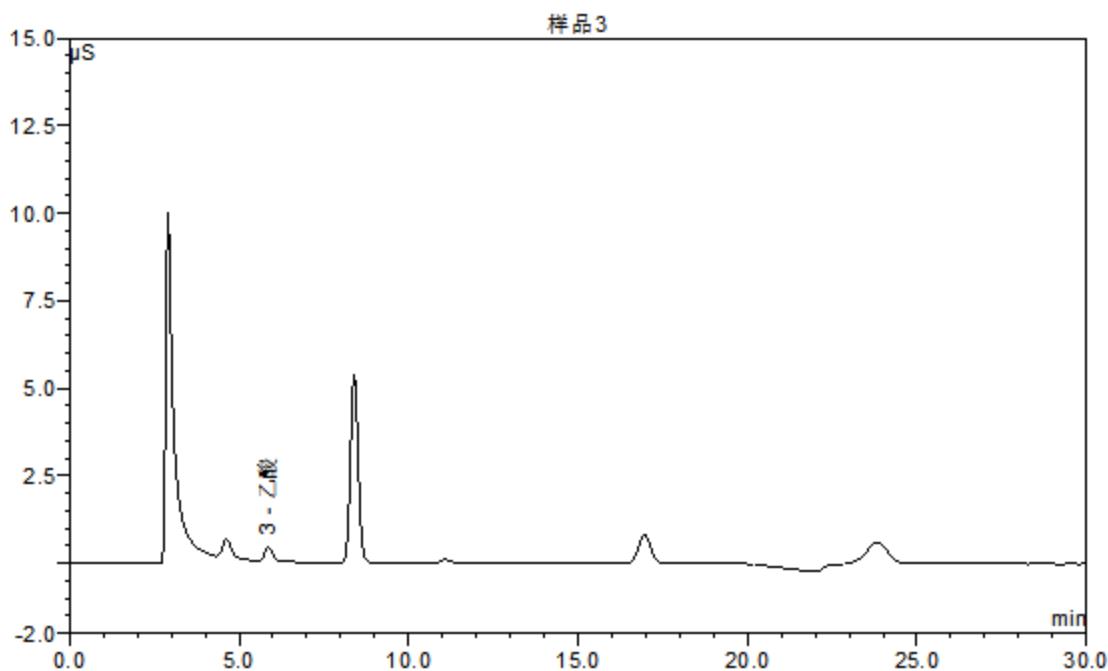


样品 2 和加标图

国家档案局官网
www.saac.gov.cn

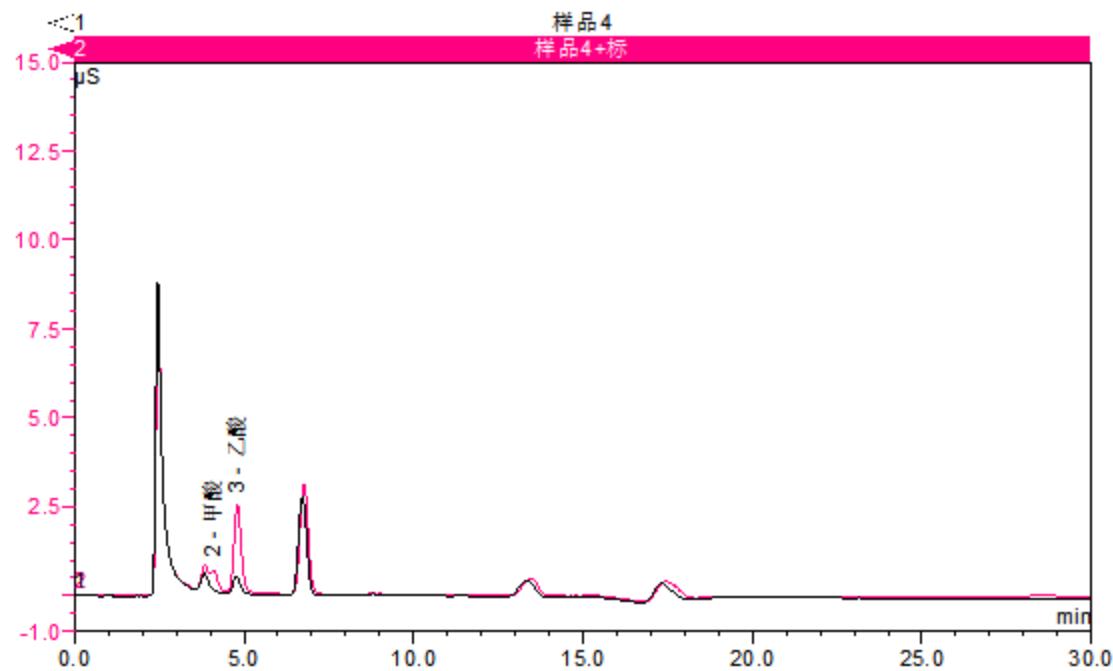


样品 3

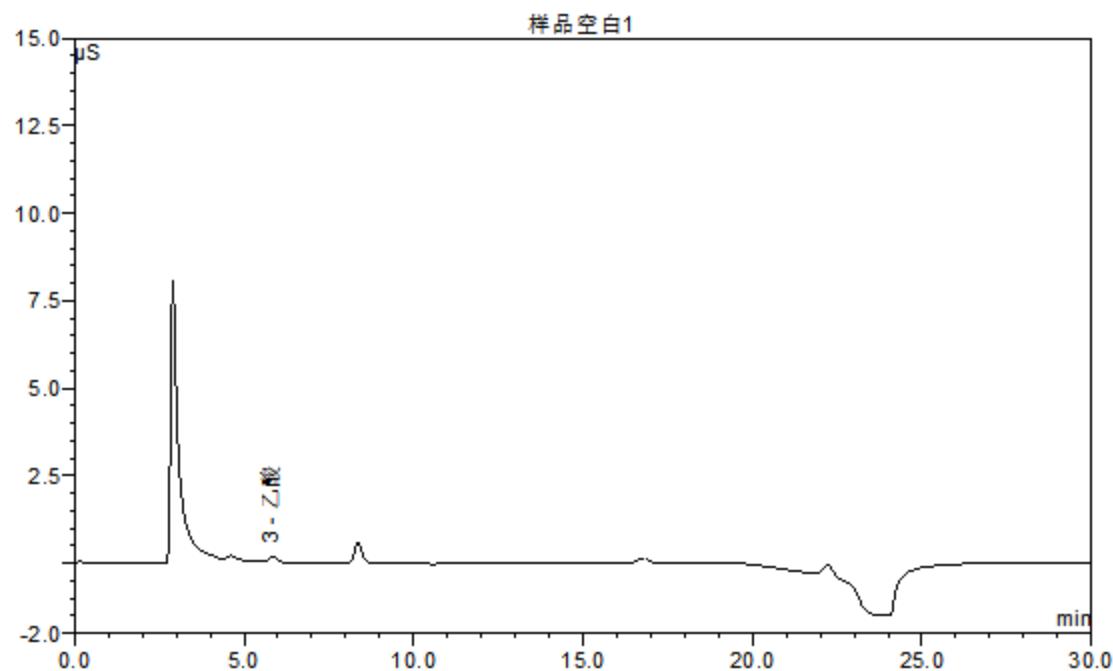


样品 4 和加标图

国家档案局官网
www.saac.gov.cn

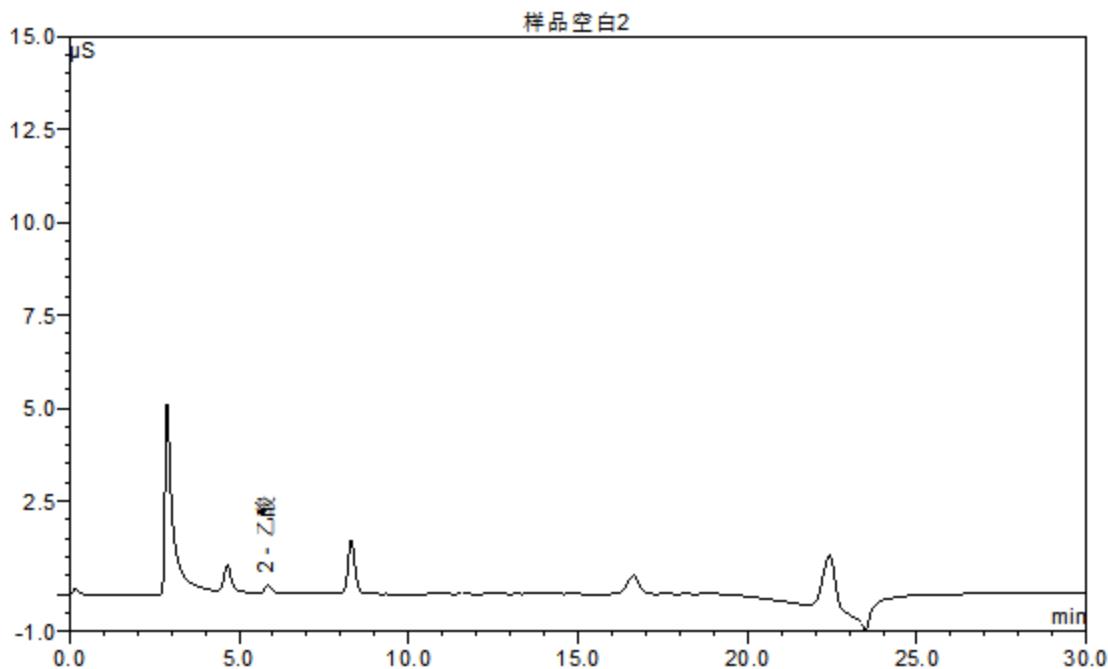


样品 5：空白样品 1



样品 6：空白样品 2

国家档案局官网
www.saac.gov.cn



1. 实际样品的分析结果：

表 8

样品	甲酸含量 (mg/L) *	乙酸含量 (mg/L)
样品 1	N. D.	1.36
样品 2	N. D.	1.20
样品 3	N. D.	1.21
样品 4	N. D.	0.89
样品空白 1	N. D.	0.40
样品空白 2	N. D.	0.46

*N. D. =not detected, 未检出

表 9

样品	样品 2	样品 4
甲酸含量 (mg/L)	N. D.	N. D.
加标量 (mg/L)	5.00	5.00
测定值 (mg/L)	5.98	5.12
加标回收率%	119.7	102.4
乙酸含量 (mg/L)	1.20	0.89
加标量 (mg/L)	5.00	5.00
测定值 (mg/L)	6.96	5.79
加标回收率%	115.3	98.1

注：由于样品数量较少，只对样品 2 和样品 4 进行加标实验

通过计算得到：429 库房乙酸浓度为： $94.4\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；113 库房乙酸浓度为： $68.9\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

研究结果表明典型纸质档案库房空气中也存在乙酸，但所测样品中甲酸均未检测出，从现实角度出发，说明检测档案库房空气中的乙酸浓度更有意义。主要原因是甲酸浓度较乙酸更低，需要延长采样时间，才能达到离子色谱的检测下限。此次采样 90L 空气量不足，故未检测出甲酸，如果延长采样时间又会带来吸收溶剂挥发等问题。另一个原因是甲酸反应较为活泼，容易生成甲酸盐变成非气态物质，从而空气中游离的甲酸浓度较低。甲酸乙酸的研究已成为当前文化保护机构的热点课题，目前国内研究的还比较少，今后应进一步探索档案库房中有机酸的检测分析技术，并制定适宜的环境控制标准。

3. 空气微生物检测分析

3.1 库房空气微生物检测技术：

目前我国最常用的环境微生物检测方法有沉降法和撞击法，两种方法均列入《国家公共场所卫生标准》中。

3.1.1 沉降法：利用空气微生物粒子的重力作用，测定在一定时间内自然沉降于带有培养介质平皿上的微生物粒子。对在适宜的温度下培养生长的菌落进行生物学的观察和研究，以空气微生物粒子沉降量近似地判断空气被微生物污染的状况。采用直径 9.0cm 的营养琼脂平板，在采样点暴露 5 分钟，盖上皿盖，翻转经 28℃ 培养 6 天，计数每块

平板上生长的菌落数，求出全部采样点的菌落数。

3.1.2 撞击法安得森采样器采样，通过抽气动力作用，使悬浮在空气中带菌离子与空气同时通过窄缝产生高速气流与介质表面相遇，微生物粒子在惯性作用下撞击到介质上被采集，从而测定环境中带菌粒子的浓度；采用直径 9.0cm 的 PDA 培养基平板，采样时间 5 分钟，于实验室恒温（28℃）培养 6 天，定时观察并统计平板上生长的菌落数。本研究采用 FA—1 型多级撞击式空气微生物采样器(军事医学科学院微生物流行病研究所和辽阳市康洁仪器研究所联合研制)。

表 10 采样效率比较实验：

不同采样地点	撞击式采样器菌落数 (cfu/ m ³)	曝皿法菌落数 (cfu/ m ³)
1	56	0
2	63	0
3	21	0
4	21	0
5	21	0
6	35	11
7	14	0
8	161	0
9	182	0
10	266	67
11	98	44

可以看出自然沉降法的采样效率普遍低于撞击法，对洁净和一般环境采样结果均较低。分析其原因是档案馆库房人员流动少，环境相对洁净；带菌颗粒小，沉降速度慢。由于气溶胶中细微雾滴可长期在空中悬浮，所以用落下菌推算悬浮菌的方式比实测的悬浮菌少，故使用自然沉降法与使用撞击法采样器获得的菌落数会有明显不同。

一般由自然沉降法采样推算的室内细菌数低于采样器测定获得的数据，撞击法采样的采样效率明显高于沉降法采样。

3.2 检测结果分析示例

表 11 灰尘粒子与空气微生物的相关性

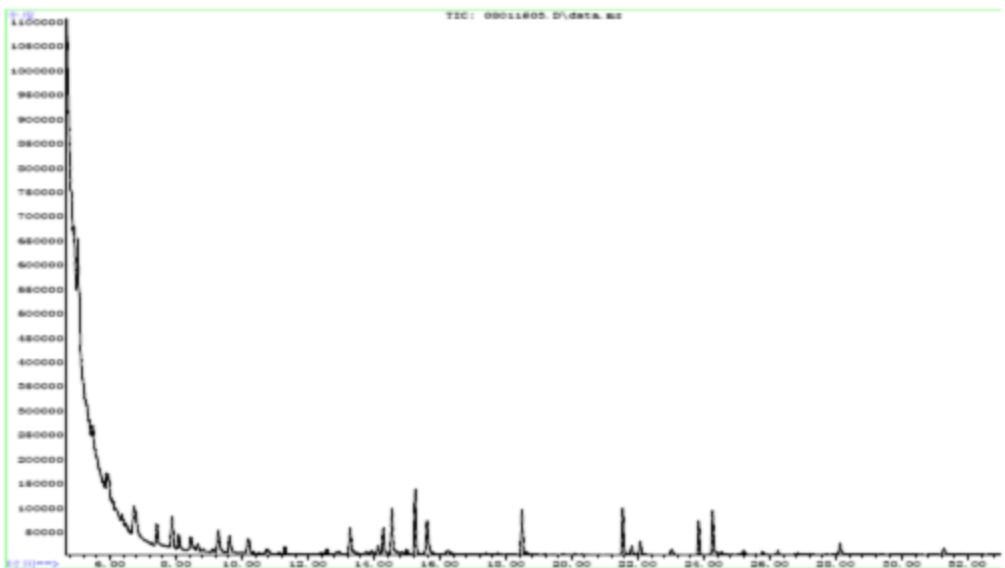
	粒子计数 0.5	粒子计数 5.0	cfu/m ³
库房 1	168044	199	205
库房 2	160234	326	92
库房 3	156708	168	49
库房 4	138804	151	99
库房 5	141065	199	78
库房 6	247416	3317	318
库房 7	266975	917	353

颗粒物是空气中浮游菌的载体，与菌落总数呈明显相关性。

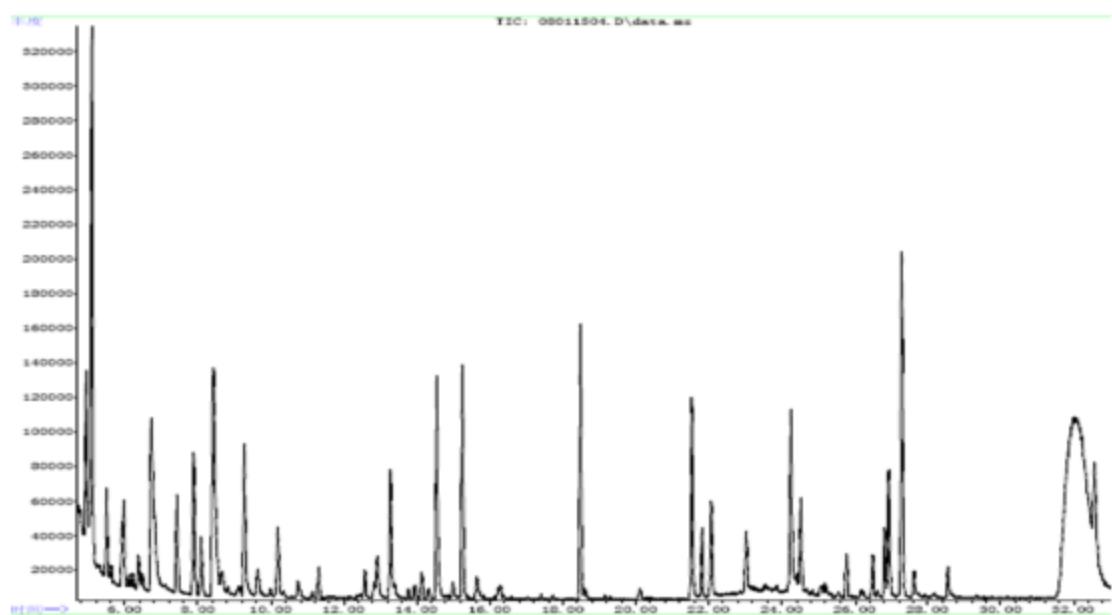
1. 中央级某档案馆库房挥发性有机物分析

采用 Summa 不锈钢罐现场采样方法，利用安捷伦 6890GC-5973MSSCAN 分析模式，对照标准气体谱图，判断鉴定空气中所含污染物种类。对一号楼一库房、二号楼的某藏库、解放前及解放后档案四个库房检测，定性检出约二十种 VOCs，分别为甲醇，甲醛，乙醛，乙醇，丙酮，氯甲烷，溴甲烷，苯，1, 4-对二氟苯，甲苯，1, 4-对二氯苯，1-氟-3-溴苯，桉油精，樟脑等，浓度水平为 ppb (10^{-9}) 级，库房总挥发性有机物 (TVOCs) 浓度 $< 1 \text{ mg/m}^3$ 。

1. 一号楼一库房情况：苯，1, 4-对二氟苯，甲苯，1, 4-对二氯苯，1-氟-3-溴苯等稍高

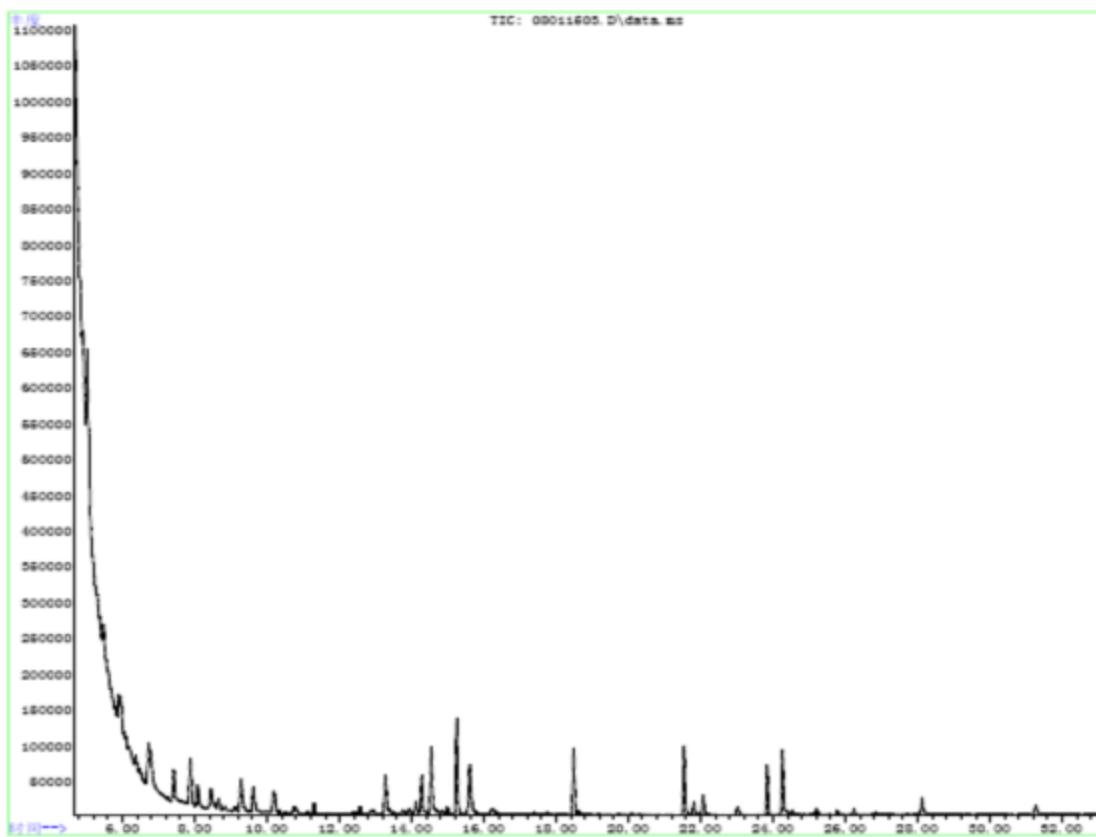


2. 二号楼的某藏库情况：仪器检测信号放大，峰形变大，可辨认物种，实际水平与上图相当。



3. 解放后档案库：谱图与一号楼一库房类似

国家档案局官网
www.saac.gov.cn



4. 解放前档案库：该库房使用樟木柜存放档案，谱图反映樟脑峰最高。



5. 实验参照用标准气体图谱：

国家档案局官网
www.saac.gov.cn

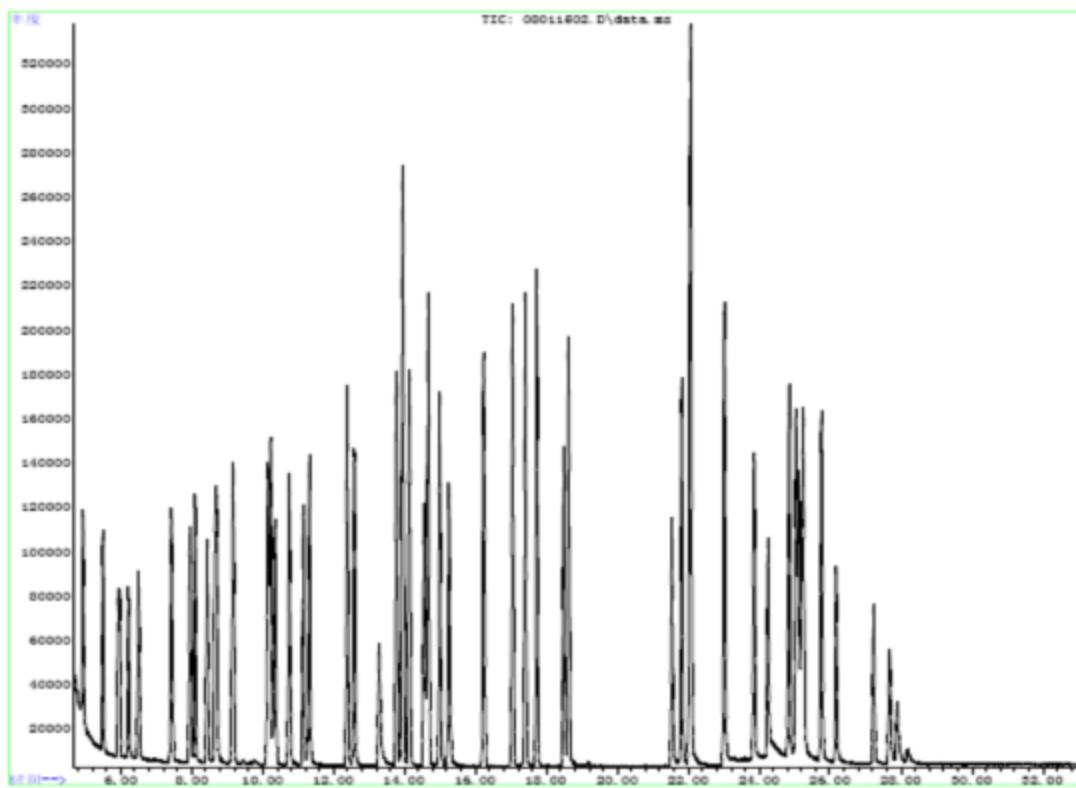


图 5.56 种 VOCs 标准气体谱图

2、北京市某档案馆库房挥发性有机物分析结果

采用 Summa 不锈钢罐现场采样方法，利用岛津 QP2010 plus 型 GC-MS（国家档案局科研所）SCAN 分析模式，对照标准气体谱图，判断鉴定空气中所含有机污染物种类。

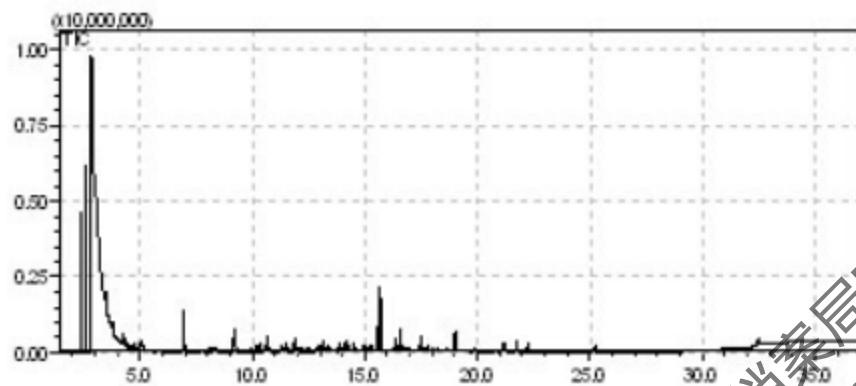


图 6. 北京市某档案馆库房空气样品的色谱图

国家档案局官网
www.saac.gov.cn

表 12 北京市某档案馆库房有机污染物分析

序号	名称	浓度	序号	名称	浓度
1	CO ₂	—	6	2-莰酮	1.0
2	甲苯	0.5	7	正十一烷	0.6
3.	对二甲苯	0.8	8	柱流失	0.5

分析结果表明北京市某档案馆库房挥发性有机物浓度较低，2-莰酮（天然樟脑挥发性成分）是主要成分，浓度约 1ppb。

3、国家某图书馆地下胶片库挥发性有机物分析

国家某图书馆地下胶片库房，空气交换率不足，加之所藏档案均为有机材料检出挥发性有机物较多，超过 20 种，其中苯系物浓度较高。

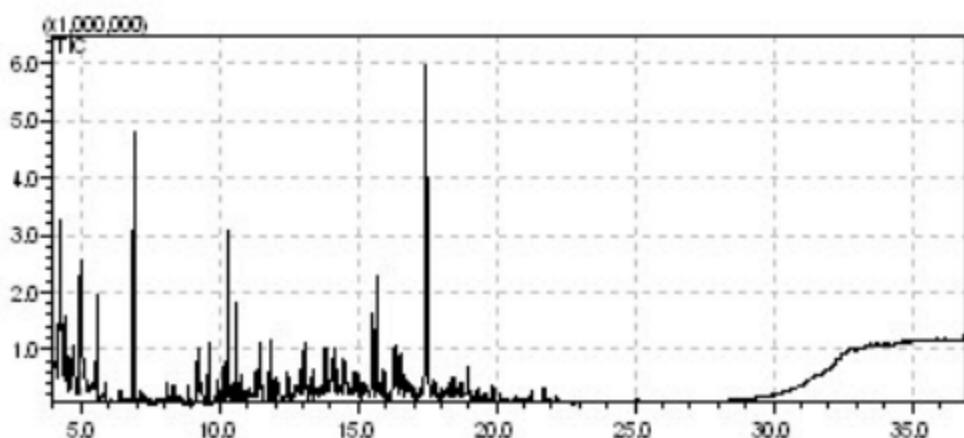


图 7. 国家图书馆地下胶片空气样品的色谱图

表 13 国家图书馆地下胶片库房挥发性有机物分析

序号	名称	浓度	序号	名称	浓度
1	苯	3.2	12	4-甲基辛烷	1.0
2	2,4-二甲基戊烷	1.6	13	二甲苯	6.0
3.	2,4-二甲基庚烷	1.7	14	苯乙烯	4.0
4	1-甲基环己烷	1.0	15	正十二醇	0.5
5	2,4-二甲基己烷	3.0	16	正庚醇	0.5
6	甲苯	4.6	17	丙基环己烷	0.6
7	1,3-二甲基环己烷	2.6	18	正癸醇	0.8
8	正己醇	0.8	19	正癸烷	0.5
9	1,1,3-三甲基环己烷	0.7	20	柠檬烯	0.8
10	对氯三氟甲苯	0.5	21	正十一烷	0.3

11	乙苯	3.0	22	对二乙基苯	0.5
----	----	-----	----	-------	-----

4、北京市西城区某档案馆库房挥发性有机物分析

北京市西城区某档案馆库房没有通风设备，空气交换速率不足，档案保存年限较久，加上经常投放防虫霉药品，故检出的挥发性有机化合物种类较多，超过 20 种。

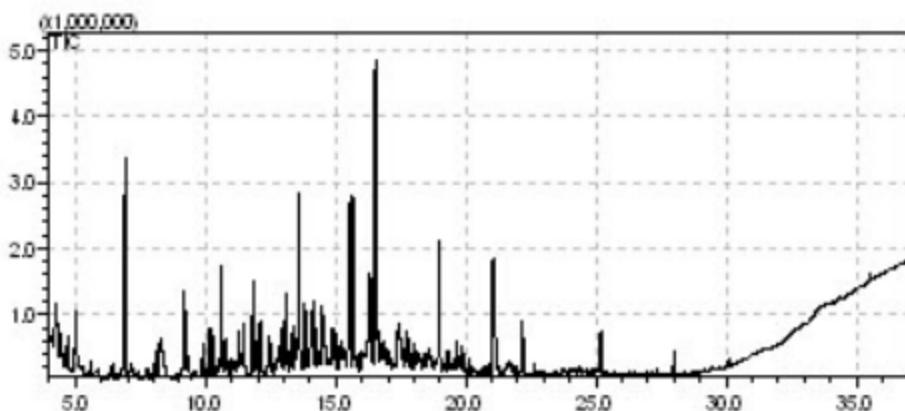


图 8. 北京市某西城区档案馆库房空气样品的色谱图

表 14 北京市西城区档案库房挥发性有机物分析

序号	名称	浓度	序号	名称	浓度
1	苯	1.2	12	乙苯	1.5
2	2-甲基己烷	0.7	13	对二甲苯	4.5
3.	2,4,4-三甲基戊烷	0.5	14	邻二甲苯	4.6
4	1-甲基环己烷	1.0	15	正十二醇	2.0
5	4-甲基丁醇	2.8	16	正庚醇	1.8
6	甲苯	3.4	17	丙基环己烷	0.5
7	1-甲基环己烷	0.5	18	正癸醇	0.8
8	正庚烷	1.4	19	正癸烷	0.6
9	正己醇	1.0	20	柠檬烯	0.6
10	1,3,3-三甲基环己烷	1.2	21	正十二烷	0.5
11	对氯三氟甲苯	1.2			

5、旧纸质档案和宣纸样品人工加速老化挥发性有机物分析对比

1) 旧档案挥发性有机物分析实验：将旧档案（平均保存年限超过 50 年）置于环境试验舱内，密闭 24h，然后用 Sunika 采样罐通过采样

口分析环境试验舱内空气样品。色谱图见图 9。

2) 宣纸样品的人工加速老化实验: 按照国家标准, 称量 4.5kg 的宣纸置于烘箱中 $105^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 干热老化 72h, 恢复到室温后, 再置于环境测试舱中密闭 24h, 通过 Summa 采样罐采集环境试验舱中空气样品进行分析。色谱图见图 10。

对比图 9 和图 10 的分析结果, 可发现旧档案释放的挥发性有机物比人工加速老化实验多出了以下物种: 2,2-二溴丙烷, 对氯三氟甲苯, 溴甲烷, 蒽, 甲基蒽, 甲基十氢合萘等, 这可能与旧档案在保存过程中, 吸附了防虫霉药品或熏蒸消毒处理过有关。而其余五十多种相同的挥发性有机物则表明, 纸张人工加速老化实验可以模拟档案自然老化过程所释放的挥发性有机物, 同时说明纸张中纤维素老化分解过程十分复杂, 释放物种繁多, 由于本课题采用是非极性色谱柱, 鉴定出的挥发性有机物多为烷烃类化合物, 就有如此之多, 如果想全面分析这些挥发性有机物, 需要结合极性色谱柱或液相色谱等分析, 还需要更进一步的探索。

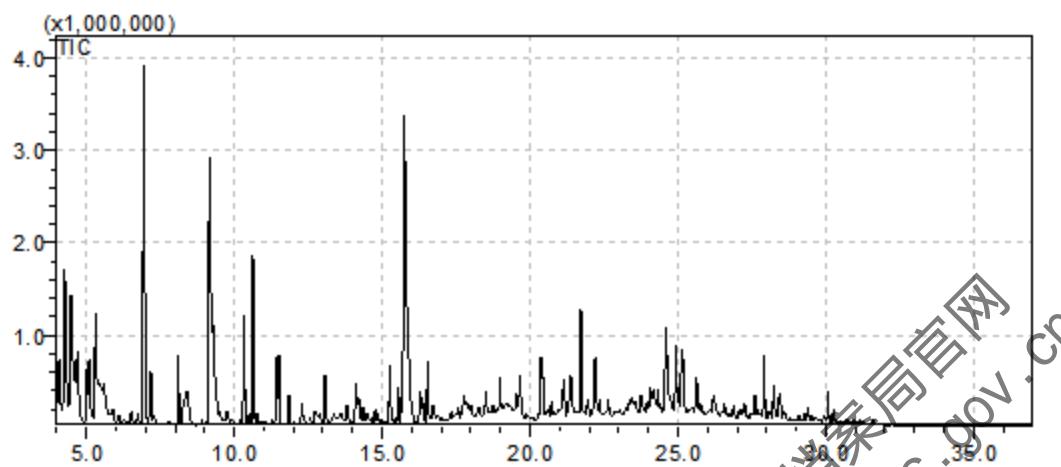


图 9. 旧档案释放挥发性有机物分析

表 15 旧档案释放的主要挥发性有机物 (63 种)

序号	化合物名称	序号	化合物名称	序号	化合物名称
1	正庚醇	22	1,3,6-三甲基环己烷	43	3-甲基壬烷
2	2,4,4-三甲基戊烷	23*	2,2-二溴丙烷	44	1-乙基-2,3-二甲基环己烷
3	3-甲基丁醇	24	1,2,4-三甲基环己烷	45	2-丁基庚醇
4	异丙基乙烯醚	25*	对氯三氟甲苯	46	7-十四烯
5	5,5-二甲基己烯	26	乙苯	47	1,2-二丙基环戊烷
6	1-甲基环己烷	27	4-甲基辛烷	48	1,1,2,3-四甲基环己烷
7	2,4-二甲基己烷	28	5-甲基十一烷	49	1,2-二乙基环己烷
8	2,3,4-三甲基戊烷	29	邻二甲苯	50	5-丁基庚烷
9	2,3-二甲基己烷	30	2-丁基辛醇	51	5-二十烯
10	甲苯	31	1,2,5-三甲基环己烷	52	1-异丙基-2,3-二甲基环己烷
11	3-甲基庚烷	32*	溴甲烷	53	1-丁基-2-甲基环己烷
12	1,3-二甲基环己烷	33	1-乙基-4-甲基环己烷	54	1,3,5-三甲基苯
13	2,5,5-三甲基己烷	34	对二甲苯	55	柠檬烯
14	1,2-二甲基环己烷	35	2-异丙基-5-甲基己醇	56	正十五醇
15	正辛醇	36	正十二醇	57	1,1,3-三甲基-2-乙基环己烷
16	正己醇	37	1,2-二乙基-1-甲基环己烷	58	1,2-二乙基苯
17	正己酮	38	正庚醇	59	1,4-二乙基苯
18	3,3-二甲基丁酮	39	二环[4,3,0]壬烷	60	正十三醇
19	2,4-二甲基庚烷	40	正十六醇	61*	萘
20	1,1,3-三甲基环己烷	41	丙基环己烷	62*	甲基萘
21	2,4-二甲基庚烯	42	α -蒎烯	63*	甲基十氢合萘

(标注*表示旧档案释放挥发性有机物比人工加速老化实验多出的物种)

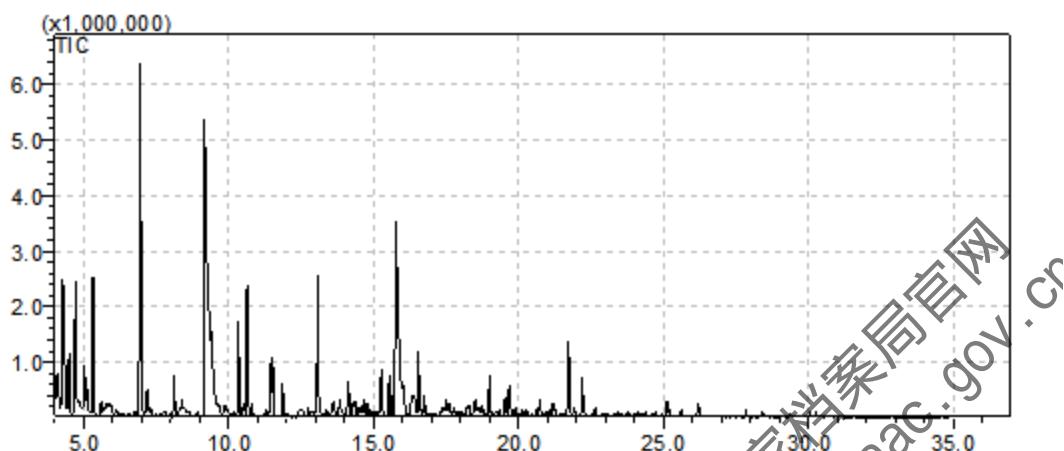


图 10. 人工加速老化宣纸释放挥发性有机物分析

采用美国环保署 EPA TO15 标准方法，利用 Summa 不锈钢真空采样罐、三级冷阱预浓缩仪和气相色谱质谱联用仪对多家档案馆的库房挥发性有机物进行了检测鉴定分析，所检物种的峰型得到了明显改善，分析的灵敏度和准确性得到了很大提高，库房检测结果表明：纸质档案库房主要挥发性有机物为甲苯、对二氯苯、2-莰酮（天然樟脑）等成分，胶片档案库房挥发性有机物种类较多，苯系物浓度较高。库房装修状况、通风条件与挥发性有机物种类和浓度密切相关。

本研究还表明，纸张通过人工加速老化实验释放的挥发性有机物与旧档案释放的有五十多种相同，而不同之处在于旧档案在长期保存过程中吸附的防虫霉药品和熏蒸药品的残留释放，实验结果反映了纸质档案中纤维素的老化分解过程十分复杂，释放挥发性有机物种繁多，需要结合不同极性的色谱柱和液相色谱等先进仪器进一步全面分析特征物种。