

Phân bố hàm lượng của các hợp chất carbonyl giữa không khí trong nhà và ngoài trời tại khu dân cư ở Quận 5, Thành phố Hồ Chí Minh

- Dương Hữu Huy
- Đặng Hướng Minh Thư
- Tô Thị Hiền

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 23 tháng 07 năm 2015, nhận đăng ngày 14 tháng 04 năm 2016)

TÓM TẮT

Nghiên cứu này tiến hành lấy mẫu đồng thời giữa không khí trong nhà và không khí ngoài trời tại 6 ngôi nhà vào tháng 8 và 9, 2011, nhằm đánh giá mức độ ô nhiễm của các hợp chất này ở khu vực dân cư Thành phố Hồ Chí Minh. Kết quả cho thấy, formaldehyde, acetaldehyde và acetone là các hợp chất carbonyl phổ biến trong cả không khí trong nhà và không khí ngoài trời, chiếm tới 80 %, tiếp theo là propionaldehyde và benzaldehyde. Đối với không khí ngoài trời, hàm lượng trung bình của formaldehyde, acetaldehyde và acetone lần lượt là $15,21 \pm 6,42$, $13,77 \pm 7,63$ và $12,11 \pm 11,72 \mu\text{g.m}^{-3}$. Trong khi đó, hàm lượng trung bình của các hợp chất này trong không khí trong nhà lần lượt là $25,45 \pm 19,49$,

$26,21 \pm 13,03$ và $22,12 \pm 18,08 \mu\text{g.m}^{-3}$. Tỷ số formaldehyde/acetaldehyde và acetaldehyde/propionaldehyde lần lượt là $2,23 \pm 1,41$ và $6,09 \pm 5,00$ cho thấy các hợp chất carbonyl trong không khí xung quanh có nguồn gốc nhân tạo là chủ yếu. Khi so sánh với các kết quả nghiên cứu khác trên thế giới thấy rằng hàm lượng carbonyl trong không khí trong nhà ở mức trung bình, nhưng không khí ngoài trời lại khá cao. Trong khi đó tỷ số I/O lớn hơn 1 không quá nhiều và sự hiện diện ở hàm lượng khá cao của benzaldehyde và tolualdehyde, tất cả các kết quả này chỉ ra rằng các hợp chất carbonyl trong nhà chịu ảnh hưởng mạnh của không khí ngoài trời.

Từ khóa: hợp chất carbonyl, formaldehyde, acetaldehyde, không khí trong nhà, không khí ngoài trời

MỞ ĐẦU

Các hợp chất carbonyl, bao gồm các hợp chất aldehyde (RCHO) và ketone (R_1COR_2), là một trong các hợp chất hữu cơ rất phổ biến trong môi trường không khí. Trong lĩnh vực nghiên cứu về chất lượng không khí, các hợp chất carbonyl được xem là các hợp chất gây ô nhiễm, có ảnh hưởng xấu đến sức khỏe con người. Đồng thời, chúng cũng là hợp chất có vai trò quan trọng trong hóa học khí quyển. Trong hóa học khí quyển chúng là sản phẩm oxy hóa quang hóa bậc

một của hầu hết các hợp chất hydrocarbon và các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi (VOCs – volatile organic compounds), là sản phẩm quang hóa nhiều thứ hai trong khí quyển chỉ sau NO_2 . Chúng là tiền thân quan trọng của các gốc tự do, ozone và đặc biệt là peroxyacyl nitrate, một dạng hợp chất rất độc cho con người và sinh vật [1-4]. Bản thân các hợp chất carbonyl như formaldehyde, acetaldehyde và acrolein cũng là các hợp chất độc hại, gây ảnh hưởng xấu đến sức

khỏe con người, được liệt kê vào danh sách các chất độc hại trong môi trường không khí của tổ chức U.S. EPA (United State Environmental Protection Agency) năm 1991 [5]. Vào năm 2004, dựa trên các kết quả nghiên cứu về dịch tế học trên cơ thể người, formaldehyde được xếp vào nhóm 1, nhóm các chất gây ung thư cho con người bởi tổ chức IARC (The International Agency for Research on Cancer) [6-8]. Trong khi đó, acetaldehyde được xếp vào nhóm 2B, danh sách các hợp chất có khả năng gây ung thư của tổ chức U.S. EPA năm 2003 [9]. Còn các hợp chất carbonyl khác được xếp vào nhóm 3 và nhóm 4 hoặc không được xếp loại.

Ngày nay do sự phát triển của cuộc sống nên hầu hết thời gian con người sinh hoạt và làm việc ở trong môi trường không khí trong nhà (indoor air) như nhà ở, trường học, văn phòng, công xưởng... Trong những năm gần đây, rất nhiều các nghiên cứu trên thế giới cho thấy hàm lượng của các hợp chất carbonyl trong nhà thường cao hơn không khí ngoài trời từ 2-10 lần [10-12]. Điều đó cho thấy không khí trong nhà tồn tại một hay nhiều nguồn phát thải ra các hợp chất carbonyl khiến cho hàm lượng của chúng cao hơn không khí ngoài trời, từ đó làm tăng khả năng phơi nhiễm của con người với các hợp chất này, mặc dù phơi nhiễm ở hàm lượng thấp nhưng thời gian kéo dài. Các nguồn phát thải trong nhà có thể kể đến như sự bay hơi từ vật liệu xây dựng của ngôi nhà hay các vật dụng sử dụng trong nhà hoặc từ các sản phẩm tiêu thụ hàng ngày. Các hoạt động như hút thuốc lá, nấu ăn hoặc đốt nhang... cũng là các nguồn quan trọng sinh ra các hợp chất carbonyl trong nhà. Trong nghiên cứu của Marchand (2006) [13] sau khi đốt 5 điều thuốc trong phòng thì hàm lượng của formaldehyde là $217,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ và acetaldehyde là $354,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, kết quả này tương tự kết quả của Miyake (1995) [14]. Ngoài ra, các hợp chất carbonyl cũng được sinh ra gián tiếp qua phản ứng oxi hóa của ozone với các hợp chất hữu cơ

đễ bay hơi có sẵn trong môi trường không khí trong nhà [15].

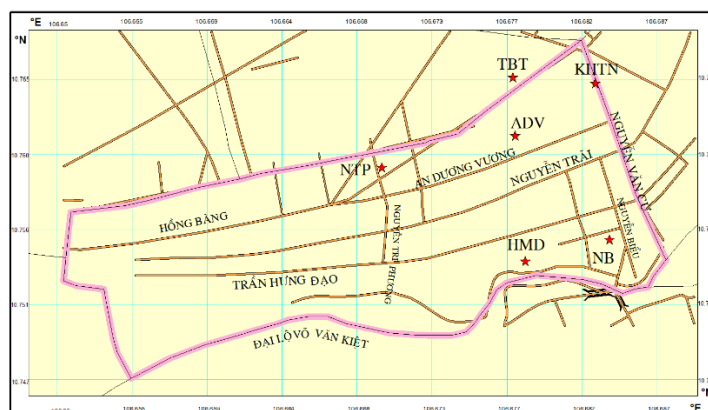
Trong khi đó, các hoạt động đốt cháy không hoàn toàn sinh khối hoặc nhiên liệu hóa thạch trong các quá trình hoạt động giao thông và hoạt động công nghiệp là nguồn phát thải trực tiếp ra các hợp chất carbonyl trong không khí ngoài trời [16-17]. Đồng thời quá trình oxi hóa quang hóa các hợp chất hydrocarbon nhân tạo hoặc các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi là nguồn sinh ra các hợp chất carbonyl thứ cấp [1]. Các hợp chất carbonyl có nguồn gốc tự nhiên bắt nguồn từ các quá trình sinh tổng hợp của một số loài cây [18-20] hoặc quá trình oxi hóa quang hóa tự nhiên của hợp chất hydrocarbon tự nhiên như isoprene, cũng là nguồn phát thải carbonyl ngoài trời quan trọng [3, 21]. Thành phố Hồ Chí Minh (TP. HCM) là thành phố lớn nhất Việt Nam, với mật độ dân cư dày đặc và mật độ giao thông cao tập trung ở các quận nội thành. Mật độ xây dựng nhà ở dày đặc, thiếu không gian cây xanh làm cho sự đối lưu không khí kém. Hơn nữa mức sống được nâng cao cũng kèm theo mức độ tiêu thụ nhiều sản phẩm cho sinh hoạt hàng ngày của người dân gia tăng, từ đó làm tăng mức độ phát thải của các hợp chất carbonyl. Sự thông thoáng kém, tốc độ phát thải cao dẫn đến làm tăng mức độ tích lũy các chất độc trong nhà. Theo sự tìm hiểu của chúng tôi, các nghiên cứu được công bố về các hợp chất carbonyl trong môi trường không khí trong nhà tại TP. HCM còn rất hạn chế, thậm chí là không có. Từ các thực tế trên, nghiên cứu này sẽ tiến hành đo đạc đồng thời không khí trong nhà và không khí ngoài trời cho mười lăm hợp chất carbonyl phổ biến tại sáu ngôi nhà được chọn ngẫu nhiên. Đặc điểm của từng vị trí ngôi nhà sẽ được ghi nhận để đánh giá mối quan hệ giữa các yếu tố ảnh hưởng lên hàm lượng của từng hợp chất carbonyl. Từ đó trả lời cho câu hỏi, có hay không sự ô nhiễm các hợp chất carbonyl trong môi trường không khí trong nhà trong phạm vi khu dân cư tại TP. HCM.

PHƯƠNG PHÁP

Vị trí lấy mẫu

Mẫu không khí được lấy tại sáu ngôi nhà trên địa bàn Quận 5 Tp. HCM vào tháng 8 và tháng 9/2011. Tại mỗi vị trí (Hình 1), mẫu không khí luôn được lấy đồng thời cho không khí trong nhà

và ngoài trời từ 6:30 AM đến 17:30 PM cùng ngày. Ở mỗi ngôi nhà tiến hành lấy trong vòng 4 ngày, trong đó có 2 ngày trong tuần và 2 ngày cuối tuần. Các ngôi nhà đều không có hệ thống điều hòa (trừ vị trí KHTN-phòng làm việc Trường Khoa học Tự nhiên) và cửa chính luôn luôn mở trong suốt quá trình lấy mẫu.



Hình 1. Sơ đồ vị trí lấy mẫu

Đối với không khí trong nhà, thiết bị lấy mẫu được đặt tại phòng khách và cao hơn nền nhà 1,5 m. Trong khi đó đối với không khí xung quanh, thiết bị lấy mẫu được đặt tại vị trí cổng ra vào và cũng cao hơn mặt đất 1,5 m. Điều kiện thời tiết (nhiệt độ, độ ẩm và mưa, nắng) và đặc điểm của từng ngôi nhà sẽ được mô tả qua bảng câu hỏi.

Phương pháp lấy mẫu và qui trình phân tích

Qui trình lấy, chuẩn bị và phân tích mẫu được thực hiện theo phương pháp TO-11A của U.S. EPA (1999) [22]. Các hợp chất carbonyl trong mẫu không khí được hấp thu vào ống lấy mẫu (Sep-pak cartridge) chứa 2,4-dinitrophenyl hydrazine (2,4-DNPH) tẩm trên nền silica (Waters, Milford, USA). Mẫu không khí được dẫn qua ống lấy mẫu bằng bơm SKC (Airchek, USA) với vận tốc 0,2 L/phút. Bơm được trang bị thêm bộ lấy mẫu khí ở vận tốc nhỏ. Phía trước của ống lấy mẫu gắn thêm ống chứa KI rắn để loại bỏ ảnh hưởng của ozone. Mẫu sau khi lấy

được gói kín và chứa vào bao nhôm, trữ lạnh 4 °C cho đến khi phân tích.

Ống lấy mẫu được rửa giải bằng 5 mL dung môi acetonitril và sau đó 20 µL dung dịch mẫu được tiêm vào máy sắc ký lỏng pha đảo đầu dò UV (Shimadzu, LC 20AD) để xác định thành phần và hàm lượng của các hợp chất carbonyl có trong mẫu không khí. Các dẫn xuất hydrazone được tách trên cột sắc ký pha đảo C18 (Inertsil ODS-4, kích thước hạt 3 µm, kích thước cột 3x150 mm, GL Sciences, Nhật). Vận tốc pha động được giữ cố định tại 0,4 L/min và thành phần pha động thay đổi như sau: ban đầu các dung môi H₂O:ACN:THF được giữ ở tỉ lệ 60:24:16 %, sau đó dung môi ACN tăng dần lên tỉ lệ 40:52:8 % trong 20 phút. Tỉ lệ này sẽ được giữ cố định trong vòng 15 phút tiếp theo. Để hoàn tất 1 lần phân tích các dung môi được đưa về tỉ lệ ban đầu và giữ ổn định 15 phút trước khi thực hiện lần tiêm mẫu kế tiếp. Để tách tốt 2 hợp chất là acrolein và acetone, chương trình gradient

pha động và thêm dung môi THF là cần thiết, tuy nhiên thời gian phân tích sẽ kéo dài. Tín hiệu hấp thụ của các dẫn xuất được đo tại bước sóng 360 nm [22].

Quy trình kiểm soát kết quả phân tích

Quá trình định tính và định lượng các hợp chất carbonyl trong mẫu không khí dựa vào thời gian lưu và nồng độ đã biết trước của hỗn hợp chuẩn 15 hợp chất carbonyl bao gồm: formaldehyde, acetaldehyde, acetone, acrolein, propionaldehyde, crotonaldehyde, butyraldehyde, benzaldehyde, iso-valeraldehyde, valeraldehyde, *o*-tolualdehyde, *m*-tolualdehyde, *p*-tolualdehyde, hexaldehyde và 2,5-dimethyl benzaldehyde. Đường chuẩn được dựng trong khoảng từ 0,06-0,5 $\mu\text{g/mL}$, được pha loãng trong acetonitrile từ hỗn hợp chuẩn gốc 15 $\mu\text{g/mL}$ (Sigma Aldrich, USA). Hệ số tương quan (r) giữa nồng độ và tín hiệu phân tích cho tất cả các hợp chất đều rất tốt, với $r > 0,9999$. Độ lặp lại của 11 lần đo tại hàm lượng gần với giới hạn phát hiện của phương pháp không quá 4 % cho tất cả các hợp chất, trừ trường hợp của 2,5-dimethylbenzaldehyde và *n*-hexanal là 8 %. Giới hạn phát hiện của phương pháp (method detection limit - MDL) tùy thuộc vào từng hợp chất nhỏ nhất là crotonaldehyde ($0,02 \mu\text{g/m}^3$) và cao nhất là *n*-hexanal ($0,06 \mu\text{g/m}^3$) tính trong 132 L khí.

Hai ống hấp thụ được mắc nối tiếp với nhau và tiến hành lấy mẫu tương tự quy trình lấy mẫu ở trên nhằm đánh giá hiệu quả thu mẫu (collection efficiency – CE %) của ống hấp thụ. Kết quả cho thấy hiệu quả thu mẫu bằng ống hấp thụ thứ nhất đạt trên 97 % (trừ acetone chỉ có 90 %) và đạt 100 % khi nối 2 ống hấp thụ, do đó hai ống hấp thụ sẽ được mắc nối tiếp trong khi lấy mẫu hiện trường. Hai loại mẫu trắng sẽ được tiến hành thực hiện đồng thời trong quá trình lấy mẫu. Mẫu trắng trong phòng thí nghiệm được chuẩn bị và lưu trữ tương tự như mẫu thật. Trong khi đó mẫu trắng hiện trường được mang đến địa điểm lấy mẫu, thực hiện các thao tác tương tự mẫu thật,

nhưng không bật bơm thu mẫu. Quá trình này dùng để đánh giá sự nhiễm bẩn khi thực hiện thao tác lấy mẫu hiện trường. Sau đó, các mẫu trắng này cũng được bảo quản và phân tích tương tự mẫu thật. Kết quả cho thấy, tất cả các mẫu trắng đều đạt yêu cầu của phương pháp TO – 11A của EPA, formaldehyde $< 0,15 \mu\text{g}/\text{ống}$ hấp thụ và các hợp chất khác $< 0,1 \mu\text{g}/\text{ống}$ hấp thụ [22].

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Trong nghiên cứu này tiến hành xác định 15 hợp chất carbonyl có trong mẫu không khí, bao gồm 7 aldehyde bão hòa là formaldehyde, acetaldehyde, propionaldehyde, butyraldehyde, iso-valeraldehyde, valeraldehyde và hexaldehyde, 1 ketone là acetone, 2 aldehyde chưa bão hòa là acrolein và crotonaldehyde, 5 aldehyde mạch vòng là benzaldehyde, *o*-tolualdehyde, *m*-tolualdehyde, *p*-tolualdehyde và 2,5-dimethylbenzaldehyde. Trong đó acrolein được biết là tạo dẫn xuất với 2,4-DNPH không bền trên nền silica gel nên sẽ không được báo cáo trong nghiên cứu này [23]. Còn 3 hợp chất *o,m,p*-tolualdehyde không tách được hoàn toàn trên cột sắc ký, hơn nữa chúng lại là các đồng phân của nhau nên các hợp chất này sẽ được báo cáo chung dưới dạng tổng của 3 hợp chất. Trong khi đó, trong quá trình phân tích dữ liệu các mẫu không khí thu được thấy rằng hợp chất 2,5-dimethylbenzaldehyde không được phát hiện trong tất cả các mẫu lấy được. Do đó trong số 15 hợp chất chuẩn carbonyl, nghiên cứu này sẽ báo cáo 11 hợp chất có trong mẫu không khí. Thành phần và hàm lượng của các hợp chất carbonyl ở từng vị trí lấy mẫu sẽ được phân tích theo các phần dưới đây.

Hàm lượng các hợp chất carbonyl trong môi trường không khí ngoài trời

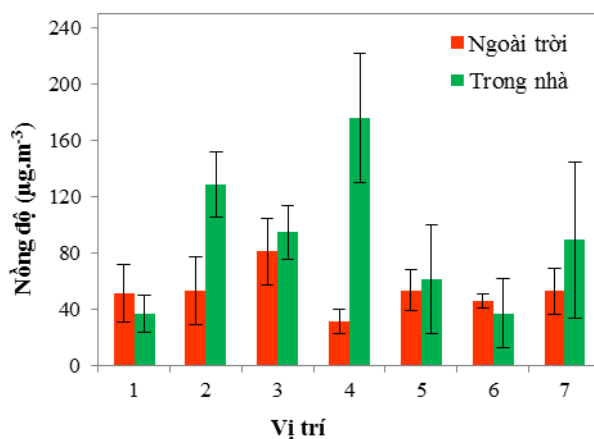
Trong nghiên cứu này, tổng cộng 24 mẫu không khí xung quanh đã được lấy để xác định hàm lượng các hợp chất carbonyl tại 6 vị trí trong khu dân cư quận 5 TP. HCM. Kết quả cho thấy acetone, formaldehyde và acetaldehyde là ba hợp

chất có hàm lượng cao nhất chiếm tới 77 %, kế tiếp là propionaldehyde, tolualdehyde và benzaldehyde, các hợp chất còn lại có hàm lượng rất thấp (Hình 3). Trong đó acetone chiếm 23 % với hàm lượng trung bình khoảng $12,11 \mu\text{g.m}^{-3}$ ($0,09-64,29 \mu\text{g.m}^{-3}$), còn formaldehyde chiếm 28 % với hàm lượng trung bình là $15,21 \mu\text{g.m}^{-3}$ ($4,69-74,89 \mu\text{g.m}^{-3}$) và acetaldehyde chiếm 26 % với hàm lượng là $13,77 \mu\text{g.m}^{-3}$ ($1,48-54,68 \mu\text{g.m}^{-3}$). Formaldehyde và acetaldehyde trong không khí xung quanh ở khu vực đô thị có thể đến trực tiếp từ quá trình đốt cháy nhiên liệu, chủ yếu từ hoạt động giao thông hoặc từ quá trình gián tiếp thông qua quá trình oxy hóa các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi (VOC), mà các VOC này cũng đến từ quá trình đốt cháy nhiên liệu không hoàn toàn. Trong số các hợp chất carbonyl có thành phần vi lượng propionaldehyde, benzaldehyde và tolualdehyde là 3 hợp chất chiếm tỉ lệ cao và số lượng mẫu phát hiện các hợp chất này là 100 % (24/24 mẫu không khí xung quanh). Propionaldehyde được biết đến là hợp chất chỉ phát sinh do hoạt động nhân tạo gây ra, hàm lượng trung bình của propionaldehyde là $2,93 \mu\text{g.m}^{-3}$, sự hiện diện ở hàm lượng cao của hợp chất này cho thấy nguồn gốc phát sinh các hợp chất carbonyl ở Tp. HCM chủ yếu có nguồn gốc nhân tạo [24]. Ngoài ra, benzaldehyde và tolualdehyde cũng hiện diện ở hàm lượng khá cao lần lượt là $1,88$ và $2,07 \mu\text{g.m}^{-3}$. Nguồn gốc của 2 hợp chất này trong không khí chủ yếu là do phát thải trực tiếp từ hoạt động giao thông hoặc gián tiếp thông qua quá trình oxy hóa các hợp chất như toluene hoặc xylene. Điều đó cho thấy trong không khí xung quanh, giao thông là một nguồn

phát thải (trực tiếp hoặc gián tiếp) hợp chất carbonyl quan trọng ở Tp. HCM.

Trong nghiên cứu của Grosjean (2000) [17] quan sát dưới điều kiện thực tế mà tại đó xe sử dụng động cơ dầu diesel và động cơ xăng cùng tham gia cho thấy, acetone là hợp chất phát thải từ hoạt động giao thông nhiều thứ ba sau formaldehyde và acetaldehyde với hệ số phát thải đo được là $2,14 \text{ mg/km}$. Ngoài phát thải từ giao thông, nguồn gốc phát sinh acetone trong không khí tại các vùng đô thị có thể đến từ quá trình tự nhiên hay các quá trình nhân tạo như việc sử dụng acetone làm dung môi trong rất nhiều ngành công nghiệp, sản phẩm của quá trình đốt cháy nhiên liệu khí hóa lỏng (LPG), loại nhiên liệu được dùng ở hầu hết trong quá trình đun nấu ở TP. HCM. Ngoài ra, thời gian sống của acetone trong không khí dài (20–40 ngày) [25], khiến cho acetone có thể di chuyển từ các nguồn phát thải và tồn lưu tại khu vực có điều kiện đối lưu không khí kém. Nguồn phát thải phức tạp và thời gian sống dài khiến cho trong phạm vi của nghiên cứu này chưa thể nhận biết được chính xác nguồn gốc chủ yếu của acetone trong không khí xung quanh ở TP. HCM.

Tuy khó có thể so sánh tổng hàm lượng các hợp chất carbonyl một cách chính xác giữa các vị trí lấy mẫu, do các mẫu lấy không cùng thời điểm, nhưng một cách tương đối có thể thấy tổng hàm lượng của các hợp chất carbonyl có mức độ dao động giữa các vị trí không quá lớn so với giá trị trung bình (Hình 2). Điều này có thể là do nguồn phát thải và các quá trình phân hủy các hợp chất carbonyl là tương đối đồng nhất trong không khí ngoài trời.



Hình 2. Tổng hàm lượng các hợp chất carbonyl ($\mu\text{g.m}^{-3}$) tại các vị trí lấy mẫu. Kí hiệu 1 tương ứng là vị trí 1-KHTN, 2-NTP, 3-TBT, 4-ADV, 5-HMD, 6-NB (Hình 1) và 7 là trung bình của sáu vị trí. Thanh sai số tương ứng với một lần độ lệch chuẩn ($\pm\text{SD}$)

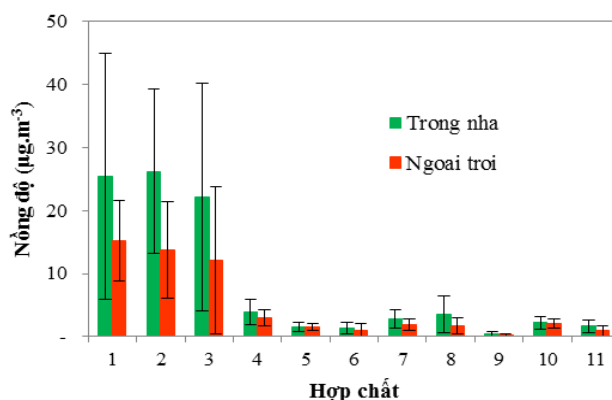
Hàm lượng các hợp chất carbonyl trong môi trường không khí trong nhà

Theo kết quả thống kê của tổ chức US.EPA [26-28], khoảng thời gian sinh hoạt và làm việc trong nhà ở các thành phố của người dân Mỹ chiếm tới 85 % thời gian trong ngày. Tuy chưa có các khảo sát nghiên cứu ở Tp. HCM nhưng có thể thấy người dân ở Tp. HCM cũng có xu hướng tương tự như với các thành phố lớn khác ở Mỹ và trên thế giới. Thời gian sinh hoạt trong nhà nhiều nên chất lượng không khí trong nhà sẽ trực tiếp ảnh hưởng lên sức khỏe của người dân. Rất nhiều các báo cáo cho thấy không khí trong nhà ô nhiễm hơn không khí ngoài trời [10, 13, 29-30]. Có nhiều nguyên nhân khiến không khí trong nhà ô nhiễm hơn không khí ngoài trời như (1) không gian trong nhà kín khiến cho các hợp chất có xu hướng tích lũy lại, (2) bản thân ngôi nhà có các nguồn phát sinh ra các hợp chất ô nhiễm.

Nghiên cứu này báo cáo nồng độ của 11 hợp chất carbonyl trong 24 mẫu không khí trong nhà được lấy ở 6 ngôi nhà ở quận 5 Tp. HCM. Tương tự như thành phần của không khí ngoài trời, không khí trong nhà cũng có formaldehyde, acetaldehyde và acetone là ba hợp chất có hàm lượng lớn (Hình 3) chiếm tới 82,9 % và kế tiếp là propionaldehyde và benzaldehyde, các aldehyde

còn lại có hàm lượng rất thấp. Cụ thể, hàm lượng trung bình của formaldehyde là $25,45 \mu\text{g.m}^{-3}$ ($1,59-74,89 \mu\text{g.m}^{-3}$), acetaldehyde là $26,21 \mu\text{g.m}^{-3}$ ($1,98-53,18 \mu\text{g.m}^{-3}$) và acetone là $22,12 \mu\text{g.m}^{-3}$ ($0,79-73,19 \mu\text{g.m}^{-3}$). Các aldehyde có nguồn gốc từ giao thông cũng hiện diện với hàm lượng cao trong không khí trong nhà là benzaldehyde $2,80 \mu\text{g.m}^{-3}$ và tolualdehyde $2,21 \mu\text{g.m}^{-3}$, hơn nữa tỉ số trong nhà và ngoài trời của 2 hợp chất này gần bằng 1 (xem thêm phần tỉ số trong nhà và ngoài trời ở dưới). Tất cả các điều này cho thấy không khí ngoài trời có ảnh hưởng lên chất lượng không khí trong nhà. Không những thế, do sự tích lũy của chúng trong không gian kín của ngôi nhà khiến cho hàm lượng của các aldehyde này còn cao hơn không khí ngoài trời.

Không giống như không khí ngoài trời, không khí trong nhà có mức độ chênh lệch nồng độ giữa các ngôi nhà khá lớn (Hình 2). Điều đó cho thấy nguồn phát sinh và các quá trình phân hủy các hợp chất carbonyl trong không khí trong nhà ở mỗi ngôi nhà là khác nhau và tương đối phức tạp. Trong đó, nguồn phát sinh các hợp chất carbonyl trong nhà có thể đến từ các vật dụng hay các hoạt động như nấu ăn, hút thuốc lá, đốt nhang.

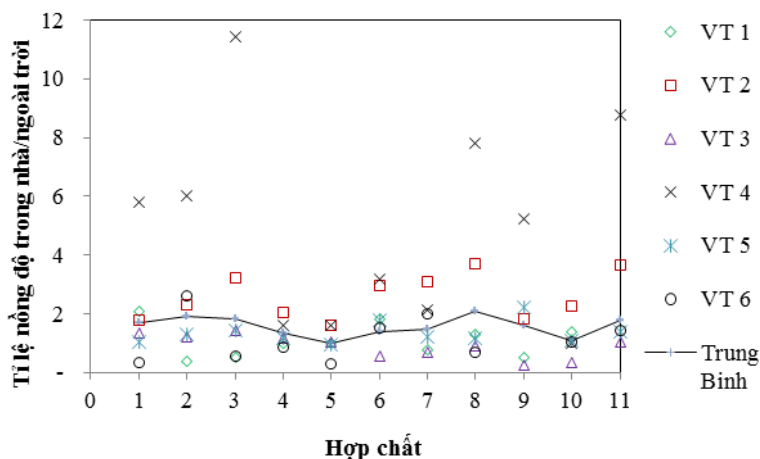


Hình 3. Hàm lượng trung bình ($\mu\text{g.m}^{-3}$) của các hợp chất carbonyl trong không khí trong nhà và ngoài trời. Kí hiệu 1 đến 11 tương ứng với 11 hợp chất là: (1) formaldehyde, (2) acetaldehyde, (3) acetone, (4) propionaldehyde, (5) crotonaldehyde, (6) butyraldehyde, (7) benzaldehyde, (8) iso-valeraldehyde, (9) valeraldehyde, (10) o,m,p-tolualdehyde và (11) hexaldehyde. Thanh sai số tương ứng với một lần độ lệch chuẩn ($\pm\text{SD}$)

Tỉ số hàm lượng trong nhà và ngoài trời (tỉ số I/O)

Tỉ số hàm lượng giữa không khí trong nhà và không khí ngoài trời (tỉ số I/O) được tính toán để thấy rõ đặc điểm phân bố hàm lượng của từng hợp chất carbonyl ở khu vực dân cư. Tỉ số I/O được tính bằng cách lấy hàm lượng của từng hợp chất trong nhà chia cho hàm lượng tương ứng của nó trong không khí ngoài trời. Hình 4 cho thấy hầu hết các tỉ số I/O của các hợp chất carbonyl cao hơn 1. Điều này khẳng định rằng không khí trong nhà có tồn tại một hoặc nhiều nguồn phát thải các hợp chất carbonyl làm cho hàm lượng

của chúng trong không khí trong nhà cao hơn không khí ngoài trời. Trong số các hợp chất carbonyl chiếm thành phần chủ yếu, formaldehyde có tỉ số I/O từ 0,36 đến 5,79 (trung bình 1,67), acetaldehyde từ 0,38 đến 6,03 (trung bình 1,90), còn acetone từ 0,53 đến 11,42 (trung bình 1,83). Tuy nhiên so với một số các nghiên cứu khác ở các thành phố Mexico [31], Hàn Châu, Paris [32] thì ở Tp. HCM có tỉ số I/O thấp hơn và hầu hết các giá trị I/O gần bằng 1, cho thấy chất lượng không khí ngoài trời có ảnh hưởng lớn đến không khí trong nhà.



Hình 4. Tỉ số hàm lượng trong nhà và ngoài trời (I/O). Kí hiệu 1 đến 11 tương ứng với 11 hợp chất là: (1) formaldehyde, (2) acetaldehyde, (3) acetone, (4) propionaldehyde, (5) crotonaldehyde, (6) butyraldehyde, (7) benzaldehyde, (8) iso-valeraldehyde, (9) valeraldehyde, (10) o,m,p-tolualdehyde và (11) hexaldehyde

Tỉ lệ nồng độ formaldehyde/acetaldehyde (C1/C2) và acetaldehyde/propionaldehyde (C2/C3)

Bảng 1 trình bày kết quả tính toán tỉ lệ nồng độ formaldehyde/acetaldehyde (C1/C2) và tỉ lệ nồng độ của acetaldehyde/propionaldehyde (C2/C3). Tỉ lệ C1/C2 được dùng để nhận biết formaldehyde có nguồn gốc từ hoạt động của quá trình sinh tổng hợp tế bào, cụ thể ở các vùng nông thôn hay rừng núi thì tỉ lệ này thường lên tới 10, ngược lại ở các vùng đô thị thì tỉ lệ này vào khoảng 1-2 [24]. Giá trị C1/C2 trung bình trong nghiên cứu này là 2,23 gần bằng với thành phố Quảng Châu (1,81) [33], Hồng Kong (2,05) [25] và Mexico (2,33) [34]. Propionaldehyde được biết đến là hợp chất được sinh ra chỉ do hoạt động của con người, do đó tỉ số

acetaldehyde/propionaldehyde (C2/C3) được dùng để nhận biết nguồn phát sinh các hợp chất carbonyl có nguồn gốc nhân tạo. Nguồn gốc của propionaldehyde trong không khí đến từ quá trình đốt sinh khối hay nhiên liệu không hoàn toàn như gasoline, than đá [10]. Tỉ số C2/C3 thường cao ở các vùng nông thôn và thấp ở các vùng đô thị bị ô nhiễm. Tỉ số C2/C3 trung bình trong nghiên cứu này là 6,09 gần bằng với giá trị ở thành phố Quảng Châu (6,2) [33], cao hơn thành phố Mexico (1,52) một thành phố có mức độ ô nhiễm carbonyl nặng [34]. Dựa trên 2 tỉ số C1/C2 và C2/C3 cho thấy, nguồn phát sinh ra các hợp chất carbonyl ở Tp. HCM có nguồn gốc từ các hoạt động nhân tạo chiếm chủ yếu.

Bảng 1. Tỉ lệ nồng độ C1/C2 và C2/C3

Tỉ lệ	Số lượng mẫu	Trung bình	Lớn nhất	Nhỏ Nhất
C1/C2	48	2,23±1,41	6,34	0,45
C2/C3	48	6,09±5,00	20,57	1,77

So sánh với các nghiên cứu khác trên thế giới

Formaldehyde và acetaldehyde là 2 hợp chất aldehyde có độc tính và vai trò hóa học khí quyển quan trọng trong số các hợp chất carbonyl tồn tại nhiều trong không khí, do đó hàm lượng của 2 hợp chất này sẽ được so sánh với các nghiên cứu khác trên thế giới. Bảng 2 tổng hợp các kết quả của nghiên cứu này với một số các kết quả nghiên cứu ở Mỹ, Nhật, Trung Quốc. So với các thành phố khác trên thế giới, hàm lượng formaldehyde và acetaldehyde trong môi trường không khí trong nhà ở TP. HCM nằm ở mức trung bình. Nghiên cứu được Zang [11] thực hiện ở New Jersey, Mỹ năm 1992 cho thấy hàm lượng formaldehyde rất cao, khoảng nồng độ từ 33,6 đến 127,0 $\mu\text{g.m}^{-3}$, còn acetaldehyde nằm trong mức trung bình với khoảng nồng độ từ 1,3 đến 29,5 $\mu\text{g.m}^{-3}$. Kết quả này tương tự với kết quả vào mùa hè được Weng [30] thực hiện ở thành phố Hàn Châu, Trung Quốc. Nhưng kết quả vào mùa đông ở Hàng Châu thì thấp hơn nhiều mùa

hè và gần bằng với kết quả ở TP. HCM, cũng như các thành phố Helsinki (Phần Lan), Paris (Pháp) [32] hay Shimizu (Nhật) [36]. Sự khác biệt về nồng độ của formaldehyde và acetaldehyde trong môi trường không khí trong nhà ở các thành phố khác nhau tùy thuộc rất nhiều vào đặc điểm của ngôi nhà, thói quen sinh hoạt của người dân và một phần đến từ chất lượng không khí ngoài trời.

Ngược lại với không khí trong nhà, không khí ngoài trời ở Tp. HCM có hàm lượng formaldehyde và acetaldehyde tương đối cao so với các thành phố khác như Nagoya, Nhật; New York và Los Angeles, Mỹ; Xalapa, Mexico hay là mùa đông ở thành phố Hàn Châu và Bắc Kinh, Trung Quốc. Trong khi hàm lượng của formaldehyde ở thành phố Sao Paulo, Brazil [40] thấp hơn so với Tp. HCM thì acetaldehyde lại cao hơn khá nhiều. Nguyên nhân làm cho hàm lượng acetaldehyde ở Sao Paulo cao là do việc sử dụng nhiên liệu chứa ethanol. Ngoài nguồn phát thải trực tiếp từ giao thông, vào mùa hè ở thành

phố Hàn Châu và Bắc Kinh, do ảnh hưởng của nhiệt độ và bức xạ mặt trời làm cho hàm lượng formaldehyde cao hơn mùa đông và cao hơn TP. HCM. Trong số các thành phố thì thành phố Mexico có hàm lượng formaldehyde và acetaldehyde gần tương đương với Tp. HCM.

Theo kết quả nghiên cứu của Báez năm 2003 [10] thì Mexico có 3,5 triệu phương tiện sử dụng nhiên liệu xăng và diesel, phát thải từ giao thông là nguồn ô nhiễm aldehyde quan trọng ở Mexico, điều này tương tự như Tp. HCM.

Bảng 2. So sánh hàm lượng formaldehyde và acetaldehyde ở Tp. HCM với các thành phố khác

Vùng nghiên cứu (thành phố, quốc gia)	Thời gian thực hiện	Formaldehyde ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	Acetaldehyde ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	Tài liệu tham khảo
Không khí trong nhà				
New Jersey, Mỹ	6-8/1992	33,6-127,0	1,3-29,5	Zhang (1994) [11]
Helsinki, Phần Lan		8,1-77,8	3,7-41,5	Jurvelin (2001) [35]
Pari, Pháp		34,4	10,7	Clarisse (2003) [32]
Shimizu, Nhật	Mùa hè	18,7	9,39	Ohura (2006) [36]
	Mùa đông	12,4	16,7	
Perth, Úc		2,5-176,1	-	Dingle (2002) [37]
Hàn Châu, Trung Quốc	Mùa hè	101,5	31,4	Weng (2010) [30]
	Mùa đông	20,3	9,4	
Mexico, Mexico	10-11/ 1996	11-97	5-47	Báez (2003) [10]
Hồ Chí Minh, Việt Nam	8-9/2011 (mùa mưa)	25,45±19,49	26,21±13,03	Nghiên cứu này
Không khí ngoài trời				
Hàn Châu, Trung Quốc	Mùa hè	24,5	13,1	Weng (2010) [30]
	Mùa đông	10,3	6,1	
Mexico, Mexico	10-11/ 1996	4-32	6-28	Báez (2003) [10]
Bắc Kinh, Trung Quốc	6-8/ 2004 (mùa hè)	25,4	15,1	Wang (2007) [25]
	12/2004-2/2005 (mùa đông)	4,7	6,7	
Xalapa, Mexico	7/1997	4,4	6	Báez (2003)
Nagoya, Nhật	2/1998	5,8	-	Sakai (2004) [38]
Rio de Janeiro, Brazil	2000	10,8	10,4	Grosjean (2002)
Sao Paulo, Brazil	1/1993	10,7	33,8	Miguel (1995) [40]
NewYork, Mỹ	2-4/1999	2,1	2,8	Sax (2004) [41]
Los Angeles, Mỹ	2-3/2000	5,3	4,2	Sax (2004) [41]
Hồ Chí Minh, Việt Nam	8-9/2011 (mùa mưa)	14,64±3,28	12,03±3,14	Nghiên cứu này

KẾT LUẬN

Formaldehyde, acetaldehyde and acetone là ba hợp chất carbonyl phổ biến trong môi trường không khí trong nhà và không khí ngoài trời, chiếm khoảng 80 % tổng hàm lượng các hợp chất đo được. Trong đó, ở môi trường không khí ngoài trời, hàm lượng của formaldehyde, acetaldehyde và acetone lần lượt là 15,21±6,42, 13,77±7,63 và 12,11±11,72 $\mu\text{g.m}^{-3}$. Còn hàm lượng tương ứng của chúng trong môi trường không khí trong nhà cao hơn không khí ngoài trời với hàm lượng trung bình lần lượt là 25,45±19,49, 26,21±13,03

và 22,12±18,08 $\mu\text{g.m}^{-3}$. Aldehyde có nguồn gốc nhân tạo là propionldehyde hiện diện trong tất cả các mẫu và có hàm lượng khá cao. Kết hợp với các tỉ lệ nồng độ C1/C2 và C2/C3 khẳng định rằng các hợp chất carbonyl có nguồn gốc nhân tạo là chủ yếu, trong đó phát thải từ giao thông là một nguồn quan trọng ở TP. HCM.

Tỉ lệ nồng độ trong nhà và ngoài trời (tỉ lệ I/O) hầu hết lớn hơn 1 ở tất cả các ngôi nhà, cho thấy nồng độ của các hợp chất carbonyl trong nhà lớn hơn không khí ngoài trời. Ngoài ra sự hiện diện ở hàm lượng cao của các aldehyde có nguồn

gốc từ giao thông như benzaldehyde và tolualdehyde và tỉ lệ I/O lớn hơn 1 không quá nhiều cho thấy chất lượng không khí trong nhà bị ảnh hưởng nhiều bởi chất lượng không khí ngoài trời. Kết quả của nghiên cứu này được so sánh với các nghiên cứu khác trên thế giới thấy rằng, hàm lượng của các hợp chất carbonyl trong môi trường không khí trong nhà nằm mức trung bình,

trong khi đó trong môi trường không khí ngoài trời hàm lượng của chúng có giá trị khá cao. Từ đó cho thấy cải thiện chất lượng không khí ngoài trời cũng góp phần làm tăng chất lượng không khí trong nhà.

Lời cảm ơn: Nhóm tác giả xin chân thành cảm ơn Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM.

Partition of the carbonyl compounds between the indoor and outdoor air at residential areas in District 5, Ho Chi Minh City

- **Duong Huu Huy**
- **Dang Huong Minh Thu**
- **To Thi Hien**

University of Science, VNU-HCM

ABSTRACT

Indoor air pollution, especially for the air toxic compounds such as carbonyls, is the most common issue in large cities. Indoor and outdoor air samples were simultaneously collected at six homes to estimate the pollution levels of carbonyl compounds at some points in the residential area, Ho Chi Minh City. The gaseous carbonyls were measured in the period of August and September, 2011 corresponding to the rainy season. The results showed that formaldehyde, acetaldehyde and acetone were the most abundant carbonyls in both indoor and outdoor air, accounted 80 % of the interested compounds, followed by propionaldehyde and benzaldehyde. In the outdoor air, the mean concentrations of formaldehyde, acetaldehyde and acetone were 15.21 ± 6.42 , 13.77 ± 7.63 , $12.11 \pm 1.72 \mu\text{g.m}^{-3}$, respectively. Meanwhile, the indoor

concentrations were 25.45 ± 19.49 , 26.21 ± 13.03 and $22.12 \pm 18.08 \mu\text{g.m}^{-3}$ for formaldehyde, acetaldehyde and acetone, respectively. Formaldehyde/acetaldehyde and acetaldehyde/propionaldehyde ratios were 2.23 ± 1.41 and 6.09 ± 5.00 , respectively, indicating that main sources of outdoor carbonyls came from the anthropogenic source. The mean carbonyl concentrations of the present study compared with those of other countries showed that indoor carbonyls were similar to other studies, but outdoor carbonyls were much higher. In addition, most of the indoor/outdoor ratios were slightly higher than 1 and levels of benzaldehyde and tolualdehyde were a little high in the indoor air. These results indicated that the indoor carbonyls were strongly affected by the outdoor air infiltration.

Keywords: carbonyl compounds, formaldehyde, acetaldehyde, indoor air, outdoor air

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. P. Carlier, H. Hannachi, G. Mouvier, The chemistry of carbonyl compounds in the atmosphere: a review, *Atmospheric Environment*, 20, 2079-2099 (1986).
- [2]. R. Atkinson, Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: a review, *Atmospheric Environment*, 41, 200-240 (2007).
- [3]. D. Grosjean, E.L. Williams, E. Grosjean, Atmospheric chemistry of isoprene and of its carbonyl products, *Environmental Science & Technology*, 27, 830-840 (1993).
- [4]. D. Grosjean, E.L. Williams, E. Grosjean, Peroxyacyl nitrates at southern California mountain forest locations, *Environmental Science & Technology*, 27, 110-121 (1993).
- [5]. U.S. EPA (Environmental Protection Agency), The Clean Air Act. Office of Air and Radiation, Washington, DC (1991). Available from: <http://www.epw.senate.gov/envlaws/cleanair.pdf> (27/08/2015).
- [6]. IARC. (International Agency for Research on Cancer), IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. World Health Organization, Lyon, France (2004). Available from: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol83/mono83-6A.pdf> (27/08/2015).
- [7]. V.J. Cogliano, Y. Grosse, R.A. Baan, K. Straif, M.B. Secretan, F. El Ghissassi, W.G.f.V. 88, Meeting report: summary of IARC monographs on formaldehyde, 2-butoxyethanol, and 1-tert-butoxy-2-propanol, *Environmental Health Perspectives*, 1205-1208 (2005).
- [8]. M. Hauptmann, J.H. Lubin, P.A. Stewart, R.B. Hayes, A. Blair, Mortality from solid cancers among workers in formaldehyde industries, *American Journal of Epidemiology*, 159, 1117-1130 (2004).
- [9]. U.S. EPA (Environmental Protection Agency), Integrated Risk Information System (IRIS) on Acetaldehyde. National Center for Environmental Assessment. Office of Research and Development, Washington, DC (2003). Available from: <http://www.epa.gov/iris/subst/0290.htm>.
- [10]. A. Báez, H. Padilla, R.O. García, M.d.C. Torres, I. Rosas, R. Belmont, Carbonyl levels in indoor and outdoor air in Mexico City and Xalapa, Mexico, *Science of The Total Environment*, 302, 211-226 (2003).
- [11]. J. Zhang, P.J. Liroy, Q. He, Characteristics of aldehydes: concentrations, sources, and exposures for indoor and outdoor residential microenvironments, *Environmental Science & Technology*, 28, 146-152 (1994).
- [12]. J.A. Jurvelin, R.D. Edwards, M. Vartiainen, P. Pasanen, M.J. Jantunen, Residential indoor, outdoor, and workplace concentrations of carbonyl compounds: relationships with personal exposure concentrations and correlation with sources, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 53, 560-573 (2003).
- [13]. C. Marchand, B. Bulliot, S. Le Calvé, P. Mirabel, Aldehyde measurements in indoor environments in Strasbourg (France), *Atmospheric Environment*, 40, 1336-1345 (2006).
- [14]. T. Miyake, T. Shibamoto, Quantitative analysis by gas chromatography of volatile carbonyl compounds in cigarette smoke, *Journal of Chromatography A*, 693, 376-381 (1995).
- [15]. C.J. Weschler, A.T. Hodgson, J.D. Wooley, Indoor chemistry: ozone, volatile organic compounds, and carpets, *Environmental Science & Technology*, 26, 2371-2377 (1992).
- [16]. J.J. Schauer, M.J. Kleman, G.R. Cass, B.R.T. Simoneit, Measurement of emissions

- from air pollution sources. 3. C1–C29 organic compounds from fireplace combustion of wood, *Environmental Science & Technology*, 35, 1716-1728, (2001).
- [17].D. Grosjean, E. Grosjean, A.W. Gertler, On-Road emissions of carbonyls from light-duty and heavy-duty vehicles, *Environmental Science & Technology*, 35, 45-53 (2000).
- [18].I. Villanueva-Fierro, C.J. Popp, R.S. Martin, Biogenic emissions and ambient concentrations of hydrocarbons, carbonyl compounds and organic acids from ponderosa pine and cottonwood trees at rural and forested sites in Central New Mexico, *Atmospheric Environment*, 38, 249-260 (2004).
- [19].J. Wildt, K. Kobel, G. Schuh-Thomas, A.C. Heiden, Emissions of Oxygenated Volatile Organic Compounds from Plants Part II: Emissions of Saturated Aldehydes, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 45, 173-196 (2003).
- [20].H.B. Singh, M. Kanakidou, P.J. Crutzen, D.J. Jacob, High concentrations and photochemical fate of oxygenated hydrocarbons in the global troposphere, *Nature*, 378, 50-54 (1995).
- [21].R.S. Spaulding, G.W. Schade, A.H. Goldstein, M.J. Charles, Characterization of secondary atmospheric photooxidation products: Evidence for biogenic and anthropogenic sources, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 108, 4247 (2003).
- [22].U.S. EPA (Environmental Protection Agency), Compendium method to-11A. Determination of formaldehyde in ambient air using adsorbent cartridge followed by high performance liquid chromatography (HPLC). [Active Sampling Methodology] (1999). Available from: <http://www.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/airtox/to-11a.pdf>.
- [23].M. Onishi, Y. Sekine, K. Sugihara, K. Kitasaka, H. Shimajiri, A passive sampler for the determination of carbonyl compounds in indoor air employing O-(4-cyano-2-ethoxybenzyl) hydroxylamine as reactive adsorbent, *Journal of health science*, 53, 413-422 (2007).
- [24].P. Shepson, D. Hastie, H. Schiff, M. Polizzi, J. Bottenheim, K. Anlauf, G. Mackay, D. Karecki, Atmospheric concentrations and temporal variations of C1 - C 3 carbonyl compounds at two rural sites in central Ontario, *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 25, 2001-2015 (1991).
- [25].B. Wang, S.C. Lee, K.F. Ho, Characteristics of carbonyls: Concentrations and source strengths for indoor and outdoor residential microenvironments in China, *Atmospheric Environment*, 41, 2851-2861 (2007).
- [26].L. Wallace, W. Nelson, R. Ziegenfus, E. Pellizzari, L. Michael, R. Whitmore, H. Zelon, T. Hartwell, R. Perritt, D. Westerdahl, The Los Angeles TEAM Study: personal exposures, indoor-outdoor air concentrations, and breath concentrations of 25 volatile organic compounds, *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*, 1, 157-192 (1991).
- [27].W. Liu, J. Zhang, L. Zhang, B.J. Turpin, C.P. Weisel, M.T. Morandi, T.H. Stock, S. Colome, L.R. Korn, Estimating contributions of indoor and outdoor sources to indoor carbonyl concentrations in three urban areas of the United States, *Atmospheric Environment*, 40, 2202-2214 (2006).
- [28].U.S. EPA (Environmental Protection Agency), Exposure Factors Handbook. Office of Research and Development, Washington, DC (1999). Available from: <http://www.epa.gov/ncea/efh/pdfs/efh-complete.pdf>.

- [29].P.N. Pegas, C.A. Alves, M.G. Evtugina, T. Nunes, M. Cerqueira, M. Franchi, C.A. Pio, S.M. Almeida, M.C. Freitas, Indoor air quality in elementary schools of Lisbon in spring, *Environmental Geochemistry and Health*, 33, 455-468 (2011).
- [30].M. Weng, L. Zhu, K. Yang, S. Chen, Levels, sources, and health risks of carbonyls in residential indoor air in Hangzhou, China, *Environmental Monitoring and Assessment*, 163, 573-581 (2010).
- [31].A.P. Báez, H.G. Padilla, R.M. García, R.D. Belmont, M.d.C.B. Torres, Measurements of carbonyls in a 13-story building, *Environmental Science and Pollution Research*, 11, 400-404 (2004).
- [32].B. Clarisse, A.M. Laurent, N. Seta, Y. Le Moullec, A. El Hasnaoui, I. Momas, Indoor aldehydes: measurement of contamination levels and identification of their determinants in Paris dwellings, *Environmental Research*, 92, 245-253 (2003).
- [33].Y. Feng, S. Wen, X. Wang, G. Sheng, Q. He, J. Tang, J. Fu, Indoor and outdoor carbonyl compounds in the hotel ballrooms in Guangzhou, China, *Atmospheric Environment*, 38, 103-112 (2004).
- [34].A.P. Baez, R. Belmont, H. Padilla, Measurements of formaldehyde and acetaldehyde in the atmosphere of Mexico City, *Environmental Pollution*, 89, 163-167 (1995).
- [35].J. Jurvelin, M. Vartiainen, M. Jantunen, P. Pasanen, Personal exposure levels and microenvironmental concentrations of formaldehyde and acetaldehyde in the Helsinki metropolitan area, Finland, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 51, 17-24 (2001).
- [36].T. Ohura, T. Amagai, Y. Senga, M. Fusaya, Organic air pollutants inside and outside residences in Shimizu, Japan: Levels, sources and risks, *Science of The Total Environment*, 366, 485-499 (2006).
- [37].P. Dingle, P. Franklin, Formaldehyde levels and the factors affecting these levels in homes in Perth, Western Australia, *Indoor and Built Environment*, 11, 111-116 (2002).
- [38].K. Sakai, D. Norbäck, Y. Mi, E. Shibata, M. Kamijima, T. Yamada, Y. Takeuchi, A comparison of indoor air pollutants in Japan and Sweden: formaldehyde, nitrogen dioxide, and chlorinated volatile organic compounds, *Environmental Research*, 94, 75-85 (2004).
- [39].D. Grosjean, E. Grosjean, L.F. Moreira, Speciated ambient carbonyls in Rio de Janeiro, Brazil, *Environmental Science & Technology*, 36, 1389-1395 (2002).
- [40].A.H. Miguel, F.R. de Neto, J.N. Cardoso, P. de Vasconcellos, A.S. Pereira, K.S.G. Marquez, Characterization of indoor air quality in the cities of Sao Paulo and Rio de Janeiro, Brazil, *Environmental Science & Technology*, 29, 338-345 (1995).
- [41].S.N. Sax, D.H. Bennett, S.N. Chillrud, P.L. Kinney, J.D. Spengler, Differences in source emission rates of volatile organic compounds in inner-city residences of New York City and Los Angeles, *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology*, 14, S95-S109 (2004).