

预浓缩-GC-MS 技术研究室内空气中挥发性有毒有机物¹⁾

王伯光 张远航 邵 敏 谢绍东

(环境模拟与污染控制国家重点实验室, 北京大学环境科学中心, 北京, 100871)

李 拓

(广州市环境保护科学研究所, 广州, 510620)

陈迪云 彭 燕

(广州市师范学院化学系, 广州, 510400)

摘 要

研究了广州市 8 种典型室内环境中 62 种挥发性有毒有机物 (VOCs) 的特征和分布, 结果表明: (1) 从低至高, 家庭、歌舞厅、宾馆、餐厅、图书馆、办公室、大型商业城和停车库室内空气中总挥发性有毒有机物 (TVOCs) 平均浓度分别为: 0.241, 0.271, 0.471, 0.476, 0.556, 0.910, 1.177 和 $2.190\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$; 而室外环境背景参照点白云山平均浓度为 $0.213\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 略低于家庭; (2) 室内空气污染物具有明显的源特征, 根据其 VOCs 标志化合物和它们的混合比例可以初步判断其来源。

关键词: 预浓缩-GC-MS 法, 挥发性有毒有机物, 污染源标志化合物。

继“燃煤型”污染和“燃油型”污染之后, 以室内空气为代表的微环境污染正成为人们关注的第三大污染类型^[1]。其中室内挥发性有机物 (VOCs) 因成分复杂繁多、痕量, 且大多对人体有毒有害, 加上其检测难度大而成为研究对象^[1-5]。室内 VOCs 的来源不仅受室外空气污染的影响, 还主要与复杂的室内装修材料和室内污染源排放密切相关^[2]。US EPA 在 1990 年清洁空气法中颁布的 189 种优先控制的有毒空气污染物 (HAP) 中有 166 种有机物, 其中极易挥发和易挥发的有毒有机物有 97 种之多^[3], 然而目前室内空气内已经检测出有机化合物超过 1000 种之多^[4-6]。

本文定性和定量测定了广州市 8 种室内环境共 62 种 VOCs, 初步探讨了它们的成分特征和来源, 取得了满意结果。

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

美国 Entech 公司生产的 3100 多通道采样罐清洗系统、4600 动态稀释系统和 7100 预浓缩处理系统, 无油双极泵、无油单极泵和分子涡轮泵各一个, 流量范围分别为 0—50 sccm 和 0—5000 sccm 的质量流量控制计 (MFC) 各 1 个。若干个 Entech 公司生产、容积 6L、最大承受压力为 40 Pa 的不锈钢采样罐, 内壁经“SUMMA[®]处理技术”抛光电钝化

1) 本文研究受 UNDP 援助项目 (CPR/96/305/A/01/99) 的资助。

处理并涂上熔融石英薄层, 配压力显示计和毛细细管的不锈钢限流阀若干, 经钝化处理带过滤筛的不锈钢过滤头若干, 经钝化处理带弯头不锈钢采样杆 (长 $1.5\text{m} \times$ 直径 50mm) 若干, 加热套数个. 容积 200L 的液氮罐 1 个.

气相色谱-质谱联用仪器 (HP5890 II GC/5972MSD), $50/60\text{Hz}$ 、 $110/120\text{V}$ 直流电源.

高纯氦气、液氮、高纯水; 美国 SG 公司生产的 62 种 VOCs 混合标准气体和 4 种内标化合物混合标准气体 (各化合物浓度为均为 $100\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 各 1 罐.

1.2 采样方法

将清洗干净并抽成真空的采样罐放置在室内地板上平稳的地方, 用扳手拧开采样进口螺母, 连接限流阀、不锈钢过滤头和采样管, 在指定采样时间打开采样罐阀门开始采样, 采样流量为 $30\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$, 3h 后关闭采样罐阀门, 停止采样. 卸下采样管、过滤头和限流阀, 拧上螺母, 贴上标签, 送回实验室分析.

1.3 样品前处理

将采样罐连接预处理浓缩仪 Entech 7100 进样通道, 内标罐 (浓度为 $100\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 连接内标进样通道, 开始固体多孔吸附浓缩-Tenax 管吸附-小容积多孔吸附玻璃管聚焦共 3 级单元的处理, 脱除水和 CO_2 .

第 1 级: 加热浓缩单元至 180°C , 通入氮气吹扫干净; 在浓缩室外侧采用液氮降温至 -180°C ; 无油单极泵将采样罐中 500ml 样品抽入浓缩室, 再从内标罐抽入 100ml 内标, 一部分水蒸汽在进入浓缩室过程中被固体多孔吸附剂吸附, 少量水, CO_2 , VOCs 和内标呈固体状态富集在浓缩室中.

第 2 级: 液氮冷冻吸附管至 -20°C ; 加热第 1 级至 20°C , 同时以小流量载气将第 1 级中的 CO_2 , VOCs 和内标向第 2 级转移, 水分则继续遗留在第 1 级. 因为 CO_2 是一种极性非常弱的无机化合物, 加上它的熔点高出 -20°C 许多, 它很快通过吸附管, 很少被留在吸附管. 其它的 VOCs 和内标则被吸附在吸附管内.

第 3 级: 液氮降温单元至 -180°C ; 加热第 2 级至 180°C , 以小流量载气将第 2 级转移到第 3 级进行聚焦, GC-MS 仪器准备和进样. 同时, 加热第 1 级至 180°C , 打开吹扫清洗阀门, 通入氮气清除第 1 级中的残留水分.

1.4 气相色谱和质谱分析条件

采用 HP-5 (PH ME, 胶联 5% 苯基甲基硅烷) 规格为 $60\text{m} \times 0.32\text{mm} \times 1.0\mu\text{m}$ 的毛细管色谱柱; 三级程序升温: 初始化炉温, -55°C 保留 5min ; $45^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率至 35°C ; $8^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 155°C ; $9^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 200°C , 并继续保留 5min , 全过程运行时间为 32min . 柱流量恒定为 $0.85\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$.

电子能量为 70eV , 电子倍增器电压 2118V ; 二级扫描程序: $0-8\text{min}$, m/z 扫描范围为 $20-60\text{u}$; $8-32\text{min}$, m/z 扫描范围为 $35-200\text{u}$, 每个峰扫描频率为 $20\text{次}\cdot\text{s}^{-1}$. GC-MS 接口温度为 280°C , 载气为氦气.

1.5 定性和定量方法

利用质谱、标准质谱库 (NIST) 和混合气体标准化合物进行定性分析; 采用标准化合物和内标法建立工作曲线, 对样品进行内标定量分析.

2 结果与分析

2.1 预浓缩多级处理的条件选择

样品预浓缩多级处理的实验条件如下：(1) 将第 1 级浓缩室温度降低至 -180°C ，进样量为 500ml，进样流量控制在 $100\text{--}200\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ 较慢的流速水平，使大部分水蒸汽在进入浓缩室前被多孔吸附层吸附，并将样品中的 VOCs 完全冷冻浓缩在第 1 级浓缩室；(2) 为完全脱除水分和样品中的无机碳化合物（主要是 CO_2 ）的影响，并将 VOCs 顺利的转移到第 2 级，应将浓缩室从 -180°C 加热至 20°C ，加热吸附管至 20°C ，同时从第 1 级向第 2 级吸附管通入载气流量 40ml 按 $10\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ 的极慢流速转移，转移时间为 4min；(3) 第 3 级聚焦完后，将 Entech 7100 与 GC 色谱柱的不锈钢惰性连接线加热至 100°C ，样品进入 GC 色谱柱时间为 10min，这样极易挥发的小分子 VOCs 能够在色谱柱中有较好的分辨率。

2.2 GC-MS 系统性能试验

为保证 GC-MS 检测数据的有效性和可靠性，在正式建立工作曲线和每批样品分析前分析浓度为 $25\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 的混合标准气体，进行 GC-MS 系统性能的检验和校正，即 BFB（溴氟化苯）调谐。BFB 调谐应该满足美国环保局认可的 TO-15 标准各项指标要求。本文样品测试期间的 GC-MS 性能试验结果均达到 BFB 调谐的要求，图 1 给出了标准样及内标的总离子流图。

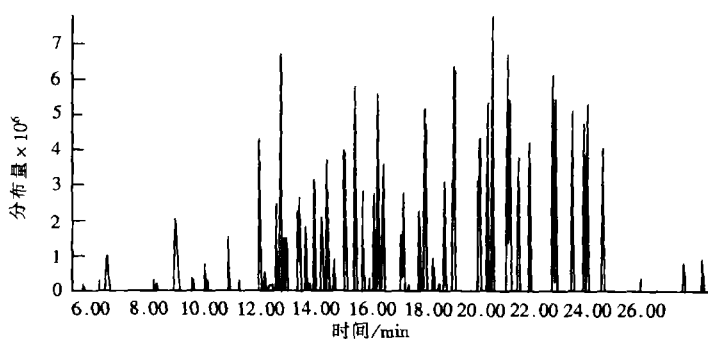


图 1 62 种 VOCs 混合标准气样（浓度为 $25\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ）及 4 种内标（浓度为 $100\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ）化合物的总离子流图

Fig. 1 TIC graphic of 62 mixed VOCs standard gas ($25\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) and 4 internal standard gas ($100\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)

2.3 工作曲线的建立和日校正

(1) 通过 4600 动态稀释系统稀释混合标准气，要注意建立该系统的标准校准曲线，特别是因质量流量控制计带来的误差要进行校正；(2) 混合标准气进样时，进样时间要一致（2.5—3.0min），否则进样时间差别将较大影响各化合物的回收率，进而影响工作曲线的建立；(3) 每一个浓度的样品要重复进样 3—5 次，选取响应平均线性法建立工作曲线，所有化合物的工作曲线经过原点，RSD 均 $< 30\%$ ；(4) 工作曲线浓度范围为

1—100 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 分 1, 10, 25, 50 和 100 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 共 5 个浓度水平, 最高浓度要高于所有样品的检测浓度水平。

为保护工作曲线定量的有效性, 在每批样品分析前首先对工作曲线中间浓度水平的混合标准样品进行测试, 然后用该工作曲线定量, 定量结果与配气理论浓度值偏差范围 < 30%。每次日校正数据要加到工作曲线中, 对该工作曲线进行修正。

2.4 方法的检出限 (MDL)、空白、平行样、重复性样和 QC 样品实验

62 种分析目标化合物的方法检出限如表 1 所示。本方法检出限取决于: (1) 可配置的混合标准气体的最低稀释浓度 (0.1 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$); (2) 各化合物的不同 GC-MS 响应; (3) 7100 浓缩系统质量流量控制计的最小有效控制流量 (50ml $\cdot\text{min}^{-1}$)。

表 1 方法工作曲线中各化合物的相对标准偏差、方法检出限及空白、审计精度

Table 1 Blank, MDL, recovery, RSD, RRF and QC audit accuracy by the calibration curve

化 合 物	保留时间 (min)	RSD/%	响应因子	MDL ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	运行空白	回收率/%	审计精度/%
丙烯	5.58	19.3	6.18×10^3	0.44	ND	89.8	10.2
氟里昂-12	6.34	16.1	8.02×10^4	0.17	ND	95.9	0.92
氯甲烷	8.18	20.0	1.68×10^4	0.41	ND	90.1	3.23
氟里昂-114	8.84	19.2	1.29×10^5	0.16	ND	109.3	0.52
氯乙烷	9.05	22.4	1.92×10^4	0.41	ND	100.6	6.57
1,3-丁二烯	9.96	18.1	2.16×10^4	0.28	ND	113.5	24.0
溴甲烷	10.81	18.8	4.60×10^4	0.20	ND	100.2	3.12
氯乙烷	11.19	17.8	1.01×10^4	0.35	ND	98.4	0.70
乙醇	11.60	18.1	1.91×10^4	0.17	ND	79.5	15.3
氟里昂-11	12.00	17.6	1.36×10^5	0.14	ND	110.0	10.2
丙酮	12.19	22.1	6.13×10^4	0.10	ND	121.6	25.8
异丙基醇	12.40	18.6	2.74×10^4	0.51	ND	107.4	1.51
1,1-二氯乙烷	12.52	16.1	5.26×10^4	0.19	ND	92.5	6.90
氟里昂-113	12.77	16.4	9.33×10^4	0.15	ND	106.3	2.00
二氯甲烷	12.89	13.9	3.41×10^4	0.16	0.24	99.8	0.89
二硫化碳	12.99	14.9	6.26×10^4	0.63	ND	81.9	12.8
反-1,2-二氯乙烯	13.39	15.7	4.74×10^4	0.38	ND	93.9	9.80
甲基叔丁基醚	13.50	15.4	7.92×10^4	0.17	ND	97.0	5.79
1,1-二氯乙烷	13.66	14.1	5.07×10^4	0.16	ND	99.8	0.21
醋酸乙烯酯	14.01	18.7	8.79×10^4	0.22	0.25	86.5	10.0
丁酮	14.11	18.7	8.79×10^4	0.22	0.32	93.1	5.74
己烷	14.21	15.1	4.22×10^4	0.22	ND	99.3	0.11
正-1,2-二氯乙烯	14.32	16.2	4.97×10^4	0.16	ND	92.0	11.7
乙酸乙酯	14.33	23.1	8.96×10^4	0.24	0.29	105.4	0.54
氯仿	14.46	16.2	7.20×10^4	0.25	ND	97.2	6.88
呋喃	14.69	21.5	1.41	0.35	ND	118.0	14.2
1,1,1-三氯乙烷	15.08	21.8	4.63	0.22	ND	95.6	0.55
1,2-二氯乙烷	15.14	23.9	3.14	0.17	ND	99.0	0.32
苯	15.43	19.4	4.04	0.19	ND	121.0	15.1
环己烷	15.46	22.5	1.87	0.20	0.20	99.4	1.89

续表 1

化 合 物	保留时间 (min)	RSD/%	响应因子	MDL ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	运行空白	回收率/%	审计精度/%
四氯化碳	15.45	30.0	3.98	0.17	ND	82.6	3.50
庚烷	16.00	16.6	3.17×10^{-1}	0.19	0.21	99.0	1.11
1,2-二氯丙烷	16.09	16.4	1.60×10^{-1}	0.18	ND	101.9	2.66
三氯乙烯	16.22	21.4	4.12×10^{-1}	0.18	0.30	89.1	9.01
1,4-二氧杂环乙烷	16.52	30.0	1.00×10^{-1}	0.25	ND	77.3	20.7
一溴二氯甲烷	16.82	27.2	6.27×10^{-1}	0.17	ND	97.9	8.97
甲基-异丁基酮	17.09	25.3	3.51×10^{-1}	0.10	0.15	90.4	8.80
反-1,2-二氯丙烯	17.21	27.2	3.35×10^{-1}	0.18	ND	91.0	3.54
正-1,2-二氯丙烯	17.91	21.0	3.24×10^{-1}	0.18	ND	98.6	0.56
甲苯	17.92	17.5	1.02	0.17	0.21	105.3	3.22
1,1,2-三氯乙烷	18.20	17.3	4.07×10^{-1}	0.17	ND	102.0	3.03
甲基-丁基酮	18.48	21.6	2.56×10^{-1}	0.26	0.28	94.1	9.90
二溴一氯甲烷	19.06	26.3	6.25×10^{-1}	0.17	ND	99.7	1.02
1,2-二溴乙烷	19.10	16.4	7.53×10^{-1}	0.15	ND	99.0	0.31
四氯乙烯	19.66	16.2	7.53×10^{-1}	0.17	ND	91.7	4.67
邻、对位二甲苯	20.04	20.5	1.36	0.11	0.17	110.0	11.8
氯苯	20.09	21.3	1.04	0.17	0.20	103.7	8.75
乙苯	20.32	21.0	1.46	0.18	0.27	102.1	0.95
苯乙烯	20.90	21.4	8.78×10^{-1}	0.16	0.26	112.0	9.79
溴仿	21.12	22.3	8.86×10^{-1}	0.18	ND	99.2	0.59
间二甲苯	21.54	20.5	1.36	0.11	0.17	100.3	3.11
1,1,2,2-四氯乙烷	22.00	21.4	6.78×10^{-1}	0.18	0.22	100.8	1.09
对-乙基-甲苯	22.71	19.9	3.92	0.16	0.18	110.5	9.39
1,3,5-三甲基苯	22.91	19.9	3.92	0.16	0.20	109.9	6.31
1,2,4-三甲基苯	23.49	19.4	1.66	0.14	0.20	107.0	5.23
1,3-二氯苯	23.90	20.3	2.22	0.19	0.20	94.7	8.55
苯基氯	24.13	20.1	8.47×10^{-1}	0.30	ND	81.9	14.3
1,4-二氯苯	24.21	20.3	2.22	0.23	0.25	90.1	9.90
1,2-二氯苯	24.31	19.1	9.60×10^{-1}	0.25	ND	90.8	11.5
1,2,4-三氯苯	27.60	19.9	1.53×10^{-1}	0.20	ND	87.2	23.7
六氯-1,3-丁二烯	28.28	19.5	6.77×10^{-2}	0.30	ND	99.4	0.88

为确保分析的准确性,进行空白(包括仪器空白、采样罐空白和零气空白)、平行样、重复样和 QC 样品(审计精度)实验。空白分析要求不含目标化合物(或目标化合物浓度 $<3\text{MDL}$)。重复样要求每个目标化合物两次定量差值与两次定量均值的比值 $<25\%$,即回收率在 $75\%—125\%$ 之间。在每批样品分析前,对浓度 $25\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 的混合标准气体测定,定量结果与理论值的差值除以理论值则为审计精度,每次审计精度均 $<30\%$ 。

2.5 样品测试与结果分析

2.5.1 VOCs 浓度分布

采取上述方法对广州市 8 种主要室内环境(家庭、办公室、酒店、宾馆、歌舞厅、图书馆、大型商业城和停车库等)以及室外环境对照点白云山,在夏季进行了大量的采

样和监测。每种室内环境选取 3—5 个不同的采样点进行采样, 每个采样点采样 2—3 次, 共采集 95 个有效样品, 其中空白和平行样为 16 个。62 种挥发性有毒有机化合物在样品中均有检出。表 2 列出了所有样品的平均浓度和浓度范围统计结果。

表 2 广州市 8 大类典型室内环境、室外环境背景和空白样品分析检测的统计结果

Table 2 Mean, minimum and maximum concentration of VOCs from 8 types of indoors air and background site

室内环境	浓度 ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	烷烃类 + 卤代烷烃	烯烃类 + 卤代烯烃	苯系物	含 氧 化 合 物			总平均 浓度值
					醇、醚类	醛、酮类 (不含甲醛)	其它 (呋喃、酯类)	
宾馆	范围	17.94 448.88	6.22 40.78	90.02 176.90	4.03 572.75	13.05 84.96	4.06 20.94	470.47
	平均值	48.57	25.25	116.59	122.77	42.13	10.91	
	范围	8.16 48.01	4.58 33.24	18.78 154.09	6.31 165.08	11.14 26.04	2.64 13.86	
家庭	平均值	51.57	20.47	93.87	48.27	17.70	6.39	
餐厅	范围	4.59 86.74	2.06 36.24	32.52 1079.28	4.46 52.11	11.02 49.99	2.26 10.89	475.50
	平均值	42.64	22.48	342.67	32.02	26.66	5.48	
	歌舞厅	范围	6.77 39.51	2.45 18.23	27.78 185.97	35.54 99.34	7.93 62.08	
平均值		36.25	15.02	105.81	61.08	27.42	6.88	
停车场		范围	39.91 600.9	40.8 1210.9	47.10 783.02	22.36 217.80	31.70 991.77	18.40 1027.0
	平均值	126.80	410.85	383.85	183.61	409.99	584.27	
	图书馆	范围	8.12 331.77	1.05 31.50	25.30 207.93	27.10 283.50	10.17 42.50	5.02 301.70
平均值		112.03	14.14	103.52	181.93	24.74	116.59	
办公室		范围	7.15 75.41	5.01 142.90	15.83 212.50	39.10 817.13	15.70 77.10	4.01 337.50
	平均值	31.02	74.95	131.07	499.61	48.66	122.24	
	大型 商业城	范围	12.08 101.90	31.75 337.00	135.07 500.9	37.50 180.57	57.00 409.20	11.70 517.20
平均值		58.94	181.54	327.90	99.19	230.85	278.71	
白云山		范围	17.10 30.67	5.63 11.62	58.18 204.47	2.44 9.63	16.13 41.39	4.50 12.96
	平均值	24.83	9.91	130.31	6.68	29.71	8.35	
	空白样品	范围	0.30 1.80	0.41 0.99	0.52 1.12	ND	0.10 0.50	0.32 1.31
平均值		0.92	0.50	0.93	ND	0.31	0.78	

图 2 反映出室内空气中总有毒挥发性有机物 (TVOCs) 的平均浓度从低至高为: 白云山、家庭、歌舞厅、宾馆、餐厅、图书馆、办公室、大型商业城和停车场。所有室内均高于室外环境背景对照点白云山的平均浓度, 而样品空白低于 3 倍检出限。由此可见: (1) 建立的分析方法可靠, 检测数据有效。 (2) 广州市室外环境空气中的 TVOCs 浓度水平较高, 尽管其平均值与家庭和歌舞厅接近, 但是它们的成分组成特征不同; 其它类型室内平均浓度均高出室外 2—5 倍。 (3) 大型商业城、办公室和图书馆等高浓度 VOCs 的检出表明, 人们长期生活和暴露的室内实际上已经成为严重影响身体健康的环境, 应该引起高度重视; (4) 停车场与其他室内环境不同, 平均 TVOCs 浓度高出环境背景 10 倍多, 各类化合物浓度都十分高, 特别是烷烃类 + 卤代烷烃、烯烃类 + 卤代烯烃和含氧化合物均处于最高浓度水平, 表明它具有强烈的室内污染物排放源。

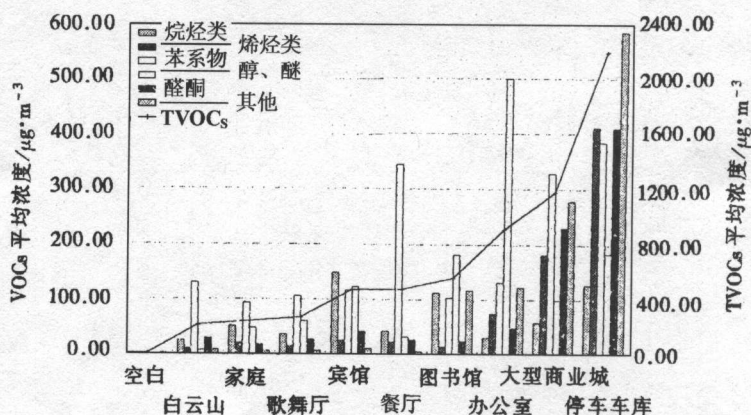


图 2 广州市 8 种典型室内和白云山空气 TVOCs 浓度分布

Fig. 2 Concentration Distribution of TVOCs

2.5.2 VOCs 组成特征与来源初步探讨

参考一些室内污染源调查和国内外文献研究结果^[7-9], 本文研究了广州市室内环境中卤代烷烃、卤代烯烃、卤代苯系物、苯系物和含氧有机物类化合物的总平均浓度, 以及指示它们标志特征的混合比值, 并与环境参照样品进行了比较 (见表 3)。图 3 采用玫瑰图分析了以上 VOCs 混合比值的特征分布。

研究表明: (1) 卤代烷烃主要来源于粘合剂、自来水 (三卤烷烃)、油漆涂料和日用品 (二氯甲烷) 等。家庭、歌舞厅、大型商业城和餐厅样品中卤代烷烃/烷烃比值较高, 分别为 83%, 70%, 68% 和 55%, 比值越高反映出其来源与这些化合物的使用关系越密切; 而图书馆、办公室、停车场等样品中则较低, 说明它们受该类污染源排放影响小。 (2) 卤代烯烃主要来源于建筑材料和装饰材料 (氯乙烯)、油漆涂料 (二氯丙烯) 等。家庭、餐厅和宾馆样品中均含有较高卤代烯烃/烯烃比值。说明它们主要受这些污染源的影响, 白云山也具有比较高的比值可能与植物排放或大气环境污染有关, 值得进一步研究。停车场该比值仅为 3%, 反映出卤代烯烃不是机动车排放源特征化合物。 (3) 卤代苯系物主要来源于装饰材料 (溴代芳烃) 等。由卤代苯/总苯系物比值分析可

知, 餐厅、办公室、大型商业城比较多采用这些装饰材料, 而停车库和白云山样品中所占比例极少。(4) 苯系物来源广泛, 燃油燃烧(机动车等)、建筑材料(苯、苯乙烯、乙苯等)、装饰材料(苯乙烯等)、油漆涂料和日用品等都可以含有大量的苯系物, 因此, 室内和室外环境样品中很容易检测出较高浓度的苯系物。但是, 因为燃油燃烧时更多的烷基苯被氧化生成其他化合物, 而苯的影响相对较小, 所以燃油燃烧和溶剂蒸发排放出来的苯、甲苯和苯系物具有不同的混合比例^[9], 苯/苯系物和苯/甲苯比值越高, 则表明受机动车排气污染的程度越严重。白云山距离交通干线较远, 具最低的苯/苯系物和苯/甲苯比值, 分别为 11% 和 17%; 而停车库受汽车尾气排放直接的影响, 具最高比值分别为 41% 和 115%; 办公室和歌舞厅一般距交通排放源较近(包括公路和停车库等), 因此也具有较高的比值。其他室内样品主要与室内装饰、建筑材料、油漆涂料和日用品等使用有关。(5) 含氧有机物来源比较复杂, 建筑材料、装饰材料、粘合剂、油漆涂料、有机燃料燃烧和日用品和其它商品等人为源、植物天然源排放和大气化学反应均可以产生含氧有机物, 各种类型室内环境具有不同的醇醚类/含氧有机物、醛酮类/含氧有机物和酯类/含氧有机物比值, 表明它们不同的来源特征。白云山具有较高的醛酮类/含氧有机物比值(66%); 办公室和图书馆具有较高的醇醚类/含氧有机物和酯类/含氧有机物比值, 分别为 75%, 18% 和 56%, 36%; 停车库和大型商业城具有高的醛酮类/含氧有机物和酯类/含氧有机物比值, 但是彼此有差别; 宾馆、家庭、歌舞厅属于相似的一类, 具有高醇醚类/含氧有机物比值, 在 64%—70% 之间; 餐厅同时具有高醇醚类/含氧有机物和高醛酮类/含氧有机物比值。这些分布特征与具体污染物来源之间的关系值得进一步研究。

表 3 广州市 8 种室内环境和环境背景中几种化合物类型的组成特征

Table 3 VOCs' characterization and distribution of guangzhou indoors air and background site

化合物平均浓度和百分比	宾馆	家庭	餐厅	歌舞厅	停车库	图书馆	办公室	大型商城	白云山
卤代烷烃/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	62.88	43.03	23.59	25.43	32.01	12.21	5.17	39.83	9.51
卤代烷烃/烷烃类/%	42	83	55	70	25	11	17	68	38
卤代烯烃/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	12.64	14.74	15.63	8.52	13.73	5.14	3.94	14.96	5.06
卤代烯烃/烯烃类/%	50	72	70	57	3	36	5	8	51
卤代苯系物/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	5.15	5.80	33.28	6.97	7.91	3.95	13.64	25.37	2.36
卤代苯/总苯系物/%	4	6	10	7	2	4	10	8	2
苯系物/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	111.44	88.06	309.40	98.84	375.94	99.57	117.43	302.53	127.95
苯/苯系物/%	15	14	16	30	41	27	28	21	11
苯/甲苯/%	35	25	30	71	115	54	82	31	17
含氧有机物/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	175.81	72.36	64.16	95.37	1177.87	323.26	670.51	608.75	44.74
醇、醚/含氧有机物/%	70	67	50	64	16	56	75	16	15
醛酮类/含氧有机物/%	24	24	42	29	35	8	7	38	66
酯类/含氧有机物/%	6	9	9	7	50	36	18	46	19

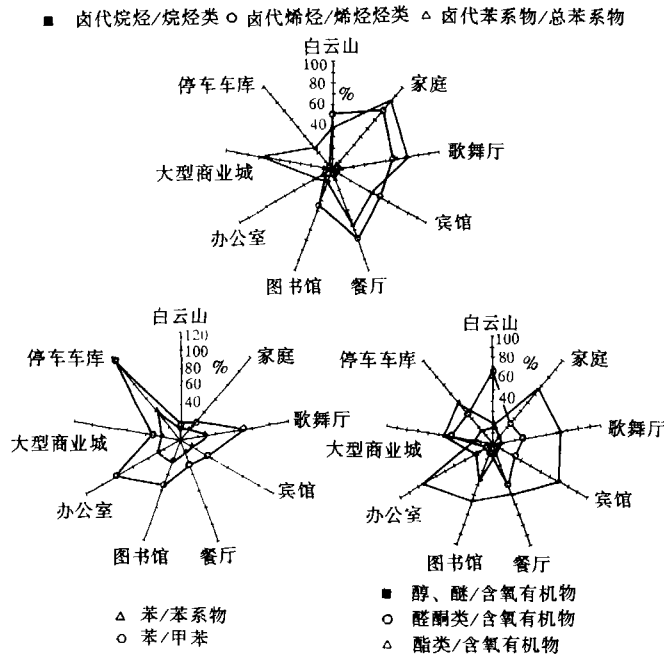


图 3 VOCs 的混合比值

Fig. 3 Mixed ratio of VOCs

3 结论

室内空气中挥发性有毒有机物成分复杂, 含量甚微但高于室外空气质量浓度. 它是人群暴露时间最长的环境, 因此, 采取有效措施进行定性和定量监测具有重要的意义. 通过源特征化合物或混合比例等标志物方法研究污染物来源, 具有可行性. 预浓缩-GC-MS 联用技术分析室内空气样品中的痕量挥发性有毒有机物, 简便易行, 结果可靠, 可以广泛应用.

参 考 文 献

- [1] Kostianen R, Volatile Organic Compounds in the Indoor Air of Normal and Sick Houses. *Atmos. Environ.*, 1995, **19** (6): 603—702
- [2] David D Parrish, Fred C Fehsenfeld, Methods for Gas-Phase Measurements of Ozone, Ozone Precursors and Aerosol Precursors. *Atmos. Environ.*, 2000, **34** (3): 1921—1957
- [3] US EPA/625/R-96/010b, Determination Of Volatile Organic Compounds in Air Collected in Specially-Prepared Canisters and Analyzed by GC/MS. January 1999
- [4] 安藤正典, 室内空气中存在的化学物质一览表 [日文]. 1997, **33** (8): 53—61
- [5] Hodgson A T, Wooley J D, Daisey J M, Emissions of Volatile Organic Compounds from New Carpets Measured in a Large-Scale Environmental Chamber. *J. Air & Waste Manage Assoc.*, 1993; **43** (3): 316—324
- [6] Sack T M, Steele D H, Hammerstrom K et al. A Survey of Households Products for Volatile Organic Compounds. *Atmos. Environ.*, 1992; **26** (6): 1063—1070

- [7] 王新明, 傅家谟, 盛国英等, 广州市街道空气中挥发烃类特征和来源分析. 环境科学, 1999, **20** (5): 30—33
- [8] 盛国英, 傅家谟, 成玉等, 粤港澳地区大气中有机污染物初步研究. 环境科学, 1999, **20** (4): 6—11
- [9] Norbert V Heeb, Anna-Maria Forss, Christian Bach et al., A Comparison of Benzene, Toluene and C₂-benzenes Mixing Ratios in Automotive Exhaust and in the Suburban Atmosphere During the Introduction of Catalytic Converter Technology to the Swiss Car Fleet. *Atmos. Environ.*, 2000, **34** (20): 3103—3116
- [10] Meininghaus R, Salthammer T, Knöppel H, Interaction of Volatile Organic Compounds with Indoor Materials — a Small-Scale Screening Method. *Atmos. Environ.*, 1999, **33** (19): 2395—2401
- [11] Meininghaus R, Schauenburh H, Knöppel H, A New Device for the Simulation of Indoor Air Pollution Sources. *Environmental Science and Technology*, 1998, **32** (7): 1861—1863
- [12] Daisey J M, Volatile Organic Compounds in Twelve California Office Building: Classes, Concentrations and Sources. *Atmos. Environ.*, 1994, **28** (22): 3557—3562

2000 年 12 月 24 日收到.

STUDY OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS FROM INDOORS BY PRECONCENTRATOR-GC-MS

Wang Boguang Zhang Yuanhang Shao Min Xie Shaodong

(State Joint Key Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control,
Center for Environmental Sciences, Peking University, Beijing, 100871)

Li Tuo

(Guangzhou Institute of Environmental Protect, Guangzhou, 510620)

Chen Diyun Peng Yan

(Guangzhou Teachers College, Guangzhou, 510400)

ABSTRACT

Utilizing the technique of preconcentrator-GC-MS certified by US. EPA, this paper developed a wholly and rapidly measurement method of analyzing the hazard volatile organic compounds (VOCs) from indoors air with a confirmed checking program, researched the characterization and distribution of 62 VOCs from 8 kinds of typical indoors air in Guangzhou city of South China with the founding that: (1) the total VOCs (TVOCs) concentration increases gradually in the order of apartments, dance and sing clubs, hotels, restaurant rooms, libraries, offices, great shops and garage, separately in 0.241, 0.271, 0.471, 0.476, 0.556, 0.910, 1.177 and 2.190 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$, however, the top of Baiyun mountain acted as background site in Guangzhou city is 0.213 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ less than the apartments; (2) Indoors air pollution has obvious sources characterization, characterized compounds and their mixed ratio are the source marks.

Keywords: preconcentrator-GC-MS, hazard VOCs, characterized mark compounds.