

新生产空调客车内挥发性有机物浓度水平和来源分析

尤可为¹, 葛蕴珊¹, 钱一欣², 刘伟², 冯波³, 张艳妮⁴, 宁占武⁴, 胡玢⁴, 赵寿堂⁴

(1. 北京理工大学机械与车辆工程学院, 北京 100081; 2. 中国兵器装备集团, 北京 100089; 3. 国家环境保护总局, 北京 100035; 4. 北京劳动保护科学研究所, 北京 100053)

摘要:选取某厂家新生产的、下线时间不超过 28 d 的 53 座新空调客车, 在车辆处于静止状态下采用二次热解析-毛细管气相色谱/质谱联用法测量新空调车内挥发性有机物的分布特征和浓度水平. 根据 NIST02 标准谱图进行匹配检索, 结合色谱保留时间定性, 共定性检出 33 种挥发性有机物, 包括烷烃(15 种、45.4%)、芳香类化合物(9 种、27.3%)、醇(4 种、12.1%)、酮(3 种、9.1%)、酯(2 种、6.1%), 且大多集中在 $C_6 \sim C_{10}$ 的范围内. 新车内浓度最高的前 5 种挥发性有机物分别为癸烷(8.01 mg/m^3)、3-甲基己烷(7.10 mg/m^3)、庚烷(5.10 mg/m^3)、异庚烷(4.20 mg/m^3)和 1-甲基-3-乙基苯(3.56 mg/m^3), 总挥发性有机物 TVOC $> 52.5 \text{ mg/m}^3$. 烷烃主要来源于空调车内部保温材料如聚氨酯(PU)发泡海绵或者聚乙烯(PE)发泡材料的释放, 而车内检出的芳香族化合物主要来自汽车内饰用胶粘剂、密封胶等的释放.

关键词:空调客车; 挥发性有机化合物; 二次热解析-毛细管气相色谱/质谱联用

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)05-1436-05

Volatile Organic Compounds Concentrations and Sources Inside New Air-conditioned Bus

YOU Ke-wei¹, GE Yun-shan¹, QIAN Yi-xin², LIU Wei², FENG Bo³, ZHANG Yan-ni⁴, NING Zhan-wu⁴, HU Bin⁴, ZHAO Shou-tang⁴

(1. School of Mechanical and Vehicular Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. China Southern Industry Group, Beijing 100089, China; 3. China National Environmental Protection Agency, Beijing 100035, China; 4. Beijing Municipal Institute of Labor Protection, Beijing 100053, China)

Abstract: The distributing profile and concentration level inside new air-conditioned buses with 53 seats have been determined using the method of thermal desorption-capillary GC/MS under vehicle static conditions. Compounds were identified from their mass spectral data by using US National Institute of Standards and Technology (NIST02). The total numbers of identified components were 33 inside buses, including alkenes (15, 45.4%), aromatic compounds (9, 27.3%), alcohols (4, 12.1%), ketones (3, 9.1%) and esters (2, 6.1%), especially in the range of $C_6 \sim C_{10}$. The top 5 compounds measured inside buses were decane (8.01 mg/m^3), 3-methylhexane (7.10 mg/m^3), heptane (5.10 mg/m^3), isoheptane (4.20 mg/m^3) and 1-Methyl-3-ethylbenzene (3.56 mg/m^3), and total volatile organic compounds (TVOC) $> 52.5 \text{ mg/m}^3$. The main sources of in-vehicle hydrocarbons and aromatic compounds comes from cabin components and interior trim materials (e.g., sealants, carpets, adhesives, paints, leather, plastics, PU foam and PE foam) that may retain certain VOCs during manufacturing, and/or emit these compounds over an extended period of time from off-gassing, aging-related breakdown products, heating/cooling and so on.

Key words: air-conditioned bus; volatile organic compounds; TD-GC/MS

根据世界卫生组织^[1](WHO)的定义:挥发性有机化合物(VOC)是指在常压下、沸点范围在 $50 \sim 260^\circ\text{C}$ 的各种有机化合物的总称. 挥发性有机化合物是一类重要的室内空气污染物, 目前已鉴定出 300 多种, 包括碳氢化合物、有机卤化物、有机硫化物、羰基化合物、有机酸和有机过氧化物等. 当室内空气质量好坏是由于建筑物内装饰材料和用品造成时, VOC 是表征室内污染程度的一项重要指标, 可造成人体的自律神经障碍、精神障碍、消化器官障碍、视觉障碍损伤.

随着城市车辆的增长和出行的需要, 人们在车内度过的时间也越来越多, 车内挥发性有机物造成

的空气污染已成为对人体健康产生影响的一个重要因素. 国内外的研究表明, 车内挥发性有机污染物的种类繁多, 污染物浓度水平整体较高, 主要由烷烃、烯烃、苯系物和某些含氧化合物组成, 并且车内污染物的浓度水平随时间呈指数衰减趋势^[2~4]. Yoshida 等^[5]对 1 辆新生产的 Nissan Serena 进行检测, 在车辆下线当日车内浓度较高的物质包括壬烷($458 \text{ } \mu\text{g/m}^3$)、癸烷($1301 \text{ } \mu\text{g/m}^3$)、十一烷($1616 \text{ } \mu\text{g/m}^3$)、二甲苯($4003 \text{ } \mu\text{g/m}^3$)、乙基苯($361 \text{ } \mu\text{g/m}^3$),

收稿日期: 2007-06-05; 修订日期: 2007-07-16

作者简介: 尤可为(1981~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为车内污染物的监测和控制, E-mail: awei810715@bit.edu.cn

总挥发性有机物浓度高达 14 mg/m³,使用 1 a 后车内污染物浓度水平下降到原来的1/10,可见新下线的车辆内部空气质量问题应该引起人们的高度重视.

本实验选取某厂家新生产的、下线时间不超过 28 d 的 53 座空调客车,在车辆处于静止状态下采用二次热解析-毛细管气相色谱/质谱联用法(TD-GC/MS)对空调车内的挥发性有机物质进行定性和定量分析,初步研究了新生产空调客车内 VOC 的浓度水平、分布特征以及释放源.

1 材料与方法

1.1 受试车辆

某厂家新生产的 53 座空调客车,下线时间不超过 28 d,客车内部除原车内装饰以外,无其他装饰物.测试前去除内部构件的一切表面覆盖物(如出厂时为了保护座椅、地毯而使用的塑料薄膜).

1.2 车辆的测试程序

实验采用静态测试法,实验前将受检车辆放入通风良好的展销大厅内,首先打开车门窗通风 12 h 使车内外空气混合均匀,然后将聚四氟乙烯塑料软管通过车窗的最上边缝隙伸入车内,固定在预定采样点位置,封好车窗,软管间的连接处采用短硅管.车辆密闭 16 h 后,进行样品采集和数据记录,数据记录包括车内外的温度、湿度、大气压力.为了进行对比,在受检车辆放入展销大厅前和车辆密闭 16 h 后分别对背景环境空气进行样品采集,采样点位置在距离受检车辆外表面不超过 0.5 m 的空间范围内,高度与车内采样点位置相当.

1.3 车内采样位置

由于客车内部空间较大,考虑到车内空气混合的均匀性问题,沿车厢中轴线在中部和后部分别布置 1 个采样点,每个采样点布置 2 根聚四氟乙烯塑料软管进行并行采样,采样高度模拟乘客的呼吸带区域.

1.4 挥发性有机物(VOC)的采样和分析方法

挥发性有机物(VOC)参考美国 EPA TO-17^[6]的方法,选择填充有 Tenax TA 吸附剂的采样管采集车内空气样品,将样品中的挥发性有机组份捕集在采样管中.采样时使用恒流气体采样器进行样品采集,采样流量 100 mL/min,采样时间 30 min.采用二次热解析-毛细管气相色谱/质谱联用法进行样品分析,用干燥的惰性气体吹扫采样管后将采样管加热,热脱附出的挥发性有机组份随载气进入冷阱,经二次热脱附进入毛细管气相色谱质谱联用仪,进行定性

定量分析.二次热解吸条件为:常温吹扫 1 min,一级热解吸温度 270℃,解吸 3 min;半导体冷阱捕集(-30℃),然后冷阱以 40℃/s 升温速率至 280℃,保持 3 min.调节分流阀,设定分流比为 200:1.GC/MS 条件:DM-1ms 毛细管柱(60 m×0.25 μm×0.25 mm);程序升温过程为 50℃保持 10 min,然后以 5℃/min 的速率升温至 250℃;载气为氦气(99.999%);扫描方式为 SCAN,扫描范围 35~450 u;溶剂延迟为 6.5 min;电子轰击能量 70 eV,离子源温度:200℃;传输线温度为 250℃;倍增器电压 1.0 kV;NIST02 谱库检索.采用气体外标法对 9 种标准物质(苯、甲苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、乙基苯、苯乙烯、乙酸丁酯、十一烷)进行定量分析,其他未知组分和总挥发性有机化合物(TVOC)的定量以甲苯的响应系数计算.

2 结果与讨论

2.1 挥发性有机物(VOC)的定性分析

图 1 为客车中部样品检测得到的总离子流色谱图(TIC),图 2 和图 3 分别为放入车辆前后展销大厅的背景空气样品的总离子流色谱图(TIC).根据 NIST02 标准谱图进行匹配检索(检索相似度>90%),结合色谱保留时间定性,车内共定性检出 33 种挥发性有机物(见表 1),它们分别属于烷烃(15 种、45.4%)、芳香类化合物(9 种、27.3%)、醇(4 种、12.1%)、酮(3 种、9.1%)、酯(2 种、6.1%);未放入客车前背景空气中共检出 6 种挥发性有机物,它们分别属于烷烃(1 种、16.7%)、芳香类化合物(4 种、66.6%)、酯(1 种、16.7%);放入客车后背景空气中共定性检出 12 种挥发性有机物,它们分别属于烷烃(3 种、25.0%)、芳香类化合物(5 种、41.7%)、醇(1 种、8.3%)、酮(1 种、8.3%)、酯(2 种、16.7%),具体见表 2.从检出物质的种类可以看出,新下线的空调车内挥发性有机物的种类主要为烷烃和芳香族化合物,以及少量醇酮酯类化合物,且大多集中在 C₆~C₁₀的范围内.而展销大厅的背景空气样品中主要是 BTEX(苯、甲苯、乙基苯、二甲苯)为主.这些芳香烃物质属于有毒性的刺激性溶剂,可对神经系统、呼吸系统等产生重大危害,轻度中毒可出现嗜睡、头痛、头晕、恶心、呕吐等症状,严重者可因呼吸和循环衰竭而死亡.

2.2 挥发性有机物(VOC)的定量分析

采用气体外标法对标准物质(苯、甲苯、对间二甲苯、邻二甲苯、乙基苯、苯乙烯、乙酸丁酯、十一烷)

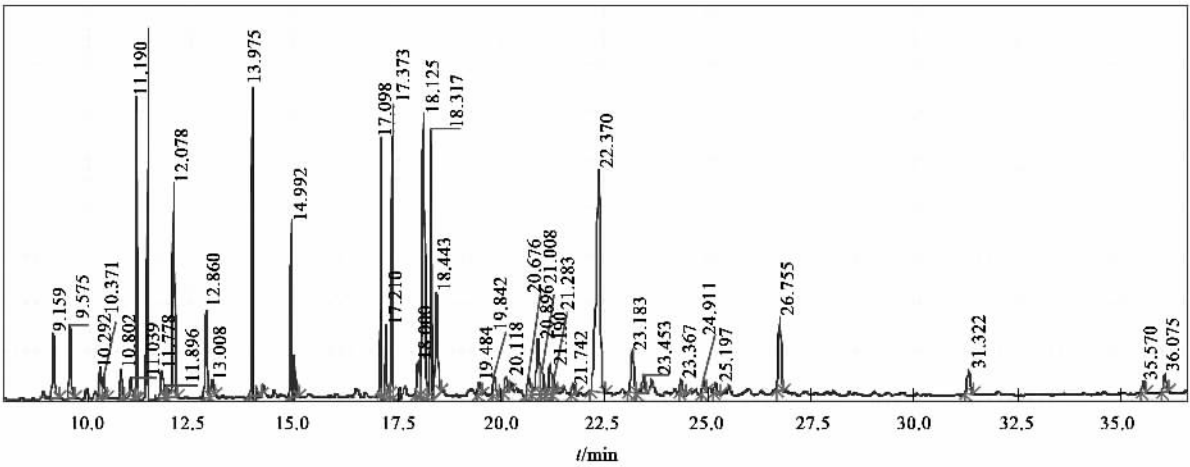


图 1 新空调客车中部样品的总离子流(TIC)色谱图

Fig.1 Total ionic chromatogram (TIC) of interior air sample collected at vehicle middle position

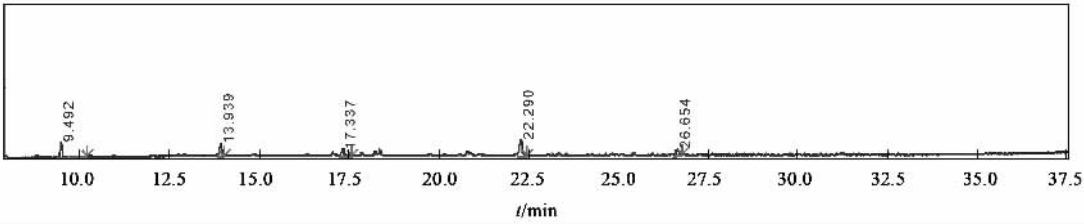


图 2 展销大厅背景空气样品的总离子流(TIC)色谱图(无车)

Fig.2 Total ionic chromatogram (TIC) of interior air sample collected at exhibition hall (without bus)

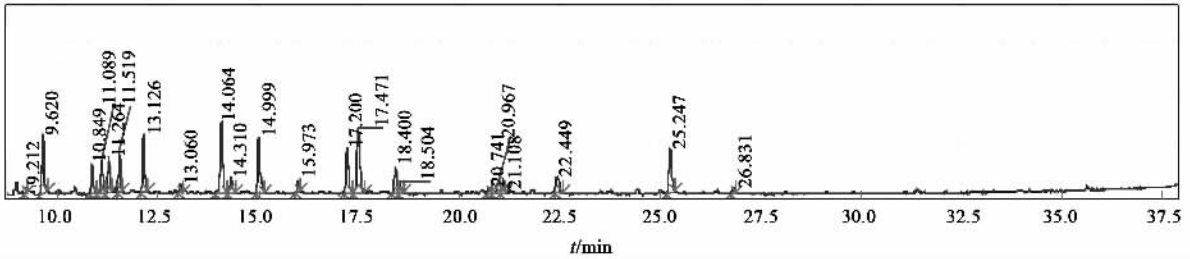


图 3 展销大厅背景空气样品的总离子流(TIC)色谱图(放入客车后)

Fig.3 Total ionic chromatogram (TIC) of interior air sample collected at exhibition hall (with bus)

表 1 新生产空调客车中检出的挥发性有机物

Table 1 Volatile organic compounds detected inside new air-conditioned bus

种类	新生产空调客车内的检出物名称
烷烃	2,4-二甲基戊烷、2-甲基己烷、庚烷、1,3-二甲基环戊烷、3-甲基己烷、甲基环己烷、壬烷、2,6-二甲基辛烷、1-乙基-3-甲基环戊烷、癸烷、1-甲基丙基环己烷、2-甲基癸烷、十一烷、2-甲基十一烷、十三烷
芳香族化合物	苯、甲苯、乙基苯、对间二甲苯、苯乙烯、邻二甲苯、1-甲基-3-乙基苯、1,2,3-三甲基苯、1,2,4-三甲基苯
醇	异丁醇、1-丁醇、2-乙基-1-丁醇、2-乙基-1-己醇
酮	2-丁酮、2-甲基-4-戊酮、环己酮
酯	乙酸乙酯、乙酸丁酯

进行定量分析,其他未知组分的定量以甲苯的响应系数计算.对于总挥发性有机物(TVOC),对正己烷到十六烷之间尽可能多的峰面积进行积分,以甲苯

的响应系数计算.表 3 和表 4 列出了新空调客车和展销大厅中挥发性有机物的定量结果,由于目前我国没有专门的车内空气质量标准,参考文献[7]的规

表 2 展销大厅的背景空气样品中检出的挥发性有机物		
Table 2 Volatile organic compounds detected inside exhibition hall		
种类	展销大厅 (放入客车前)	展销大厅 (放入客车后)
烷烃	庚烷	2-甲基己烷、庚烷、 3-甲基己烷
芳香族 化合物	苯、甲苯、对间二 甲苯、邻二甲苯	苯、甲苯、乙基苯、对间 二甲苯、邻二甲苯
醇	—	1-丁醇
酮	—	2-丁酮
酯	乙酸乙酯	乙酸乙酯、乙酸丁酯

表 3 新生产空调客车内挥发性有机物的定量结果/mg•m ⁻³			
Table 3 Quantitative results of the volatile organic compounds inside new air-conditioned bus/mg•m ⁻³			
物质名称	平均浓度	物质名称	平均浓度
癸烷	8.01	2-乙基-1-丁醇	1.04
3-甲基己烷	7.10	1,2,3-三甲基苯	1.03
庚烷	5.10	甲苯	1.00
异庚烷	4.20	乙酸丁酯	0.98
1-甲基-3-乙基苯	3.56	2,9-二甲基癸烷	0.96
壬烷	3.43	2,4-二甲基戊烷	0.83
苯乙烯	2.56	1-丁醇	0.83
2-甲基-4-戊酮	2.43	十一烷	0.73
对间二甲苯	2.08	3-甲基壬烷	0.69
乙酸乙酯	1.97	1-乙基-3-甲基环戊烷	0.62
2-丁酮	1.83	甲基环己烷	0.49
2-乙基-1-己醇	1.79	3,7-二甲基十一烷	0.36
邻二甲苯	1.32	2-甲基癸烷	0.34
乙基苯	1.26	1,3-二甲基环戊烷	0.32
环己酮	1.20	异丁醇	0.30
1,2,4-三甲基苯	1.18	苯	0.21
2-甲基己烷	1.06	TVOC	> 52.5

定,“室内空气中总挥发性有机物的含量 TVOC < 0.60 mg/m³, 苯含量 < 0.11 mg/m³, 甲苯含量 < 0.20 mg/m³, 二甲苯含量 < 0.20 mg/m³”.可以看出,新下线的空调客车中挥发性有机物的物质含量是惊人的,TVOC 含量是国家室内限值标准的 85 倍,苯含量是国家限值标准的 2 倍,甲苯是国家限值标准的 5 倍,二甲苯是国家限值标准的 16 倍,新下线的大客车车内污染及其严重.

2.3 新生产空调客车内外污染物质的来源初探
一般来说,车辆处于静止状态下,车内污染物的来源主要有汽车零部件和车内装饰材料中所含有害物质的释放、车外背景空气污染物进入车内以及汽车自身排放的污染物进入车内环境 3 部分组成^[8,9]. 由于测量得到的样品浓度表现为车内远远大于车外(TVOC 总量相差 10 倍),因而可以排除车外背景空

气浓度对车内有巨大影响的因素.本实验采用静态测试法,且测试车辆为下线 28d 以内的新车,因而由发动机的排气管、曲轴箱、燃油蒸发等途径造成的车内污染物浓度增加的可能性很小.客车内饰是以大的覆盖件为主,其顶棚内板等一般采用带有 PVC 表皮的隔音隔热泡沫垫用胶粘上去的,且一般空调大客车属于全封闭的外贴玻璃客车,内部空气流通性差,因而新出厂的客车内可以闻到一股强烈的刺鼻味道.可以推测出,新空调客车内的挥发性有机物主要来源于车内仪表板、地毯、顶棚、座椅、门/柱内饰板等非金属内饰件,以及汽车内饰用胶粘剂、密封胶等的释放造成的.

表 4 展销大厅内挥发性有机物的定量结果/mg•m ⁻³		
Table 4 Quantitative results of the volatile organic compounds inside exhibition hall/mg•m ⁻³		
物质名称	平均浓度(放车前)	平均浓度(放车后)
庚烷	0.03	0.95
3-甲基己烷	—	0.89
对间二甲苯	0.04	0.65
乙酸乙酯	0.03	0.42
1-丁醇	—	0.35
乙基苯	—	0.22
2-甲基己烷	—	0.12
甲苯	0.05	0.12
乙酸丁酯	—	0.09
邻二甲苯	0.02	0.07
苯	0.01	0.06
TVOC	> 0.20	> 4.05

表 5 列出了受检车辆的内部非金属饰件清单,非金属内饰件释放的挥发性有机污染物的来源主要有以下 5 个方面:高分子材料本身具有一定的毒性;高分子材料中残留的有毒单体、裂解物、老化产生的有毒物质;塑料制品在制作过程中添加的稳定剂、增塑剂、发泡剂、着色剂、阻燃剂等添加剂带来的毒性;塑料制品表面吸附的杂质物质和微生物;回收塑料中的不明污染物^[10].此外,汽车用胶粘剂、密封胶一般为多组分物质,基料中的游离醛、游离酚、游离异氰酸酯等都有较高的毒性,胶粘剂平均含溶剂 40%,使用中释放的苯系物是空气 VOC 的重要来源,二甲苯由于其溶解力强,挥发速度适中,是醇酸树脂、乙烯树脂、氯化树脂和聚氨酯树脂的主要溶剂,对人体损伤极其严重^[11].

根据表 1 和表 3 可以看出,新车内浓度较高的前 5 种挥发性有机物分别为癸烷(8.01 mg/m³)、3-甲基己烷(7.10 mg/m³)、庚烷(5.10 mg/m³)、异庚烷(4.20 mg/m³)、1-甲基-3-乙基苯(3.56 mg/m³),总挥发性有机物 TVOC > 52.5 mg/m³.这些烷烃类化合物主要来源于内部保温材料如聚氨酯(PU)发泡海绵

表 5 受检车辆的内部非金属饰件清单

Table 5 List of nonmetallic trim materials used inside bus	
种类	材料
仪表板	玻璃钢 + PU 发泡 + 单皮革 3 层复合结构 纺织品
地毯	
顶棚(自上向下 3 层)	①大顶蒙皮粘附有 PU 发泡或粘贴异型海绵 ②使用铆钉固定胶合板 ③胶合板表面使用氯丁溶剂胶粘的皮革面料
座椅靠背及底座	PU 发泡海绵
座椅座套	纺织品
门板内饰板	玻璃钢/ABS 吸塑件
内部保温材料	PU 发泡海绵或者 PE 发泡

或者聚乙烯(PE)发泡材料的释放,扩散过程在一个长时间内都会发生,通常伴随着材料产品的整个生命期.车内检出的 BTEX 主要来自汽车内饰用胶粘剂、密封胶等的释放,这些溶剂中含有大量苯系物,其释放速率随指数呈指数衰减.国际上通用的内饰材料测试方法包括环境舱测试法、顶空分析法、直接热解析法等^[12~14],关于车辆内饰材料的排放特性国内外研究都很有限,有待进一步研究.从表 3 和表 5 可以看出,在车辆没有放入展销大厅前,背景空气样品的 TVOC 仅为 0.20 mg/m³,而放入空调客车后,几乎所有挥发性有机物质和 TVOC 总量明显升高(4.05 mg/m³),这主要是由于汽车轮胎、底盘、车辆外表面释放所致,此外由于车辆的密封性问题,车内的某些污染物质可能也会渗透到环境空气中.

3 结论

- (1) 实验结果表明,新生产的空调客车内 TVOC 含量是国家室内限值标准的 85 倍,苯含量是国家限值标准的 2 倍,甲苯是国家限值标准的 5 倍,二甲苯是国家限值标准的 16 倍;可见新生产的空调客车内挥发性有机物的浓度水平整体较高,数量和种类分布广泛.
- (2) 从生产工艺来看,客车内饰是以大的覆盖件为主,生产工艺一般采用带有 PVC 表皮的隔音隔热泡沫垫用胶粘上去的,且一般空调客车属于全封闭的外贴玻璃客车,内部空气流通性差,这些非金属内饰件和胶黏剂等短时间会释放出大量的挥发性有机物,因而新出厂的客车内可以闻到一股强烈的刺鼻味道,车内挥发性有机物浓度很高.
- (3) 烷烃类化合物主要来源于内部保温材料如聚氨酯(PU)发泡海绵或者聚乙烯发泡材料的释放,

而车内检出的 BTEX 主要来自汽车内饰用胶粘剂、密封胶等的释放.

(4) 建议新车在使用前和使用过程中,应该尽可能地保持车内外空气交换,尽可能地让车内有害气体挥发释放,保证人体健康.

参考文献:

[1] World Health Organization (WHO). Indoor Air Quality: Organic Pollutants [A]. In: Report on a WHO Meeting, EURO Reports and Studies [C]. Copenhagen, Denmark' WHO Regional Office for Europe, 1989. vol. 111.

[2] Brown S K, Cheng M. Volatile Organic Compounds (VOCs) in New Car Interiors [A]. In: Report on 15th International Clean Air & Environment Conference[C]. Sydney, CASANZ, Nov 26-30, 2000.

[3] Fedoruk M J, Kerger B D. Measurement of Volatile Organic Compounds inside automobiles [J]. Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology, 2003, 13: 31-41.

[4] Chan C C, Spengler J D, Ozkaynak H, et al. Commuter exposures to VOCs in Boston Massachusetts [J]. Journal of Air Waste Manage Association, 1991, 41: 1594-1600.

[5] Yoshida T, Matsunaga I. A case study on identification of airborne organic compounds and time courses of their concentrations in the cabin of a new car for private use [J]. Environment International, 2006, 32: 58-79.

[6] USEPA (U. S. Environmental Protection Agency). Compendium method TO-17 determination of Volatile Organic Compounds in ambient air using active sampling onto sorbent tubes[EB/OL]. U.S. EPA Technical Assistance Document. EPA/625/R-96/010b, 1999.

[7] GB/T 18883-2002, 室内空气质量标准 [S].

[8] 王新明,傅家谟,盛国英,等. 广州街道空气中挥发烃类特征和来源分析[J]. 环境科学, 1999, 20(5): 30-34.

[9] Riediker M, Williams R, Devlin R, et al. Exposure to particulate matter, volatile organic compounds, and other air pollutants inside patrol cars[J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37: 84-93.

[10] 赵敏. 塑料毒性与安全使用手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 197-198.

[11] 赵敏. 胶黏剂毒性与安全使用手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 224-226.

[12] ASTM D5116-97, Standard Guide for Small-scale Environmental Chamber Determinations of Organic Emissions from Indoor Materials/products[S].

[13] ASTM D6670-01, Standard Practice for Full-Scale Chamber Determination of Volatile Organic Emissions from Indoor Materials/Products1[S].

[14] Colombo A, Bortoli M D, Knoppel H, et al. Small chamber tests and headspace analysis of volatile organic compounds emitted from household products[J]. Indoor Air, 1991, 1(1): 13-20.