

# 与环境烟气相关的挥发性有机物的特性<sup>\*</sup>

Sung-Ok Baek, Roger A. Jenkins

## 摘要

本项研究测定了环境烟气(ETS)中的多种挥发性有机物, 在环境实验室中目标化合物的唯一来源就是 ETS。实验室中的 ETS 是由燃吸肯塔基参考卷烟和其他 8 种市售卷烟产生的。在 12 轮试验中同时测定了 30 多种化合物。目标化合物分为 3 类, 即: 气相 ETS 标识物 3-乙基吡啶(简称 3-EP)与烟碱、羰基化合物(包括甲醛)和挥发性有机化合物(简称 VOCs)。利用环境实验室研究结果可以确定各种 VOCs 与 3-EP(气相 ETS 标记物)的特征比率, 另外还可以用来估测与 ETS 相关的 VOCs 的散发因子。总体说来, 本项研究测得的特征比率与以往已经发表的实验室研究数据是一致的, 这意味着, “真实”室内环境受多种来源的复杂的混合物影响。本项研究测定的特征比值也可以用于 ETS 目标化合物的定性和定量分析。

关键词: 环境烟气(ETS) 挥发性有机化合物(VOCs) 烟碱 3-乙基吡啶(3-EP) 苯 环境实验室

## 1 引言

所谓环境烟气(ETS)是指陈化并稀释后的烟草制品直接燃烧时产生的支流烟气与呼吸出的主流烟气的混合物。因为 ETS 中含有与主流烟气中相同的有害成分, 因此近些年来 ETS 与人类的健康问题受到人们的高度重视。90 年代初期, ETS 已被美国环境和职业健康权威机构认定为人类致癌物, 但是, ETS 对人体健康的不利影响有多大仍是争论的焦点。这主要是因为许多出现在 ETS 中的化学成分的相对含量与在主流烟气中发现的明显不同, 这一点是大家都认同的; 另外还有一个原因是在众多一般污染的环境中单独定量评价人类对烟气的过量感受非常困难。

在室内环境空气中, 通常最关注的与 ETS 有关的微量成分是挥发性有机物(VOCs), 其中有一些成分是公认的致癌物。一般来说, 室内环境中的 VOCs 有多种来源, 包括机动车排放物、溶剂蒸发、烟气以及包含石化燃料在内的所有燃烧过程。大多数对 ETS 中微量 VOCs 的研究并没有完全考虑这些来源的影响, 这主要是因为缺乏与 ETS 相关联的 VOCs 的特征信息。

辨别区分室内空气中特殊成分的来源, 对于室内空气质量管理法规的制定和控制技术的开发极为重

要。为了表征与 ETS 有关的各种室内环境的空气质量, 必须考虑两方面的因素: 一是 ETS 中特殊成分的绝对含量; 另一个是这些成分的来源。尽管测定 ETS 中的化学成分非常复杂并且困难重重, 但在这方面还是进行了大量的研究工作。

测定 ETS 需要标识物, 这种标识物应该只在烟气中存在, 并且即使在烟气的产生速率很低时, 烟气中标识物的含量仍然足以进行检测。由于烟碱相对比较容易分析, 而且它在烟气的气相和粒相体系中都存在, 因此, 以往一直把烟碱作为 ETS 的标识物。然而, 最近一些研究表明, 烟碱作为 ETS 标识物存在一些问题, 于是, 许多人建议把 3-乙基吡啶(3-EP)作为 ETS 的标识物。3-EP 是烟碱的主要热裂解产物, 它在 ETS 的气相成分中作标识物比烟碱效果要好。在 1992 年和 1996 年, Heavner 等人提出了一种 ETS 分配技术, 利用 3-EP 与 ETS 中其它 VOCs 的比率, 评价吸烟行为对特殊 VOCs 浓度的影响。对于粒相物的测定, 到目前为止最好的标识物是一种烟草中特有的成分——茄尼醇, 茄尼醇可通过 HPLC 或 GC 进行测试。

在可控环境实验室中测定 ETS 中微量成分有许多优点。首先, 在环境实验室中, ETS 成分的浓度可以通过重现的方式产生烟气, 使其增加至某一水平, 这在“真实世界”中是不可能实现的。其次, 可通过清洗进入环境实验室的空气, 使得出现在 ETS 中的目标成分的空白浓度降至最低。

本项研究的目的有 3 个: (i) 研究 ETS 各种 VOCs 的特性, 包括芳烃、羰基化合物和含氮化合物; (ii) 观察

<sup>\*</sup>Sung-Ok Baek, 韩国岭南大学环境工程系  
Roger A. Jenkins, 美国橡树岭国家实验室  
Artist 交流论文(1999-10-18 日本京都)  
翻译: 李炎强 校译: 谢剑平  
收稿日期: 1999-12-18

所选择的 VOCs 与 ETS 气相成分标识物 3-EP 的比率,并与以往文献报道值进行比较;(iii)测定 ETS 中 VOCs 的散发因子(mg/支卷烟)的平均值和变异性。在本项研究中,环境实验室中的 ETS 由一些不同的卷烟产生,包括肯塔基参考卷烟和市售的 8 个牌号卷烟。

## 2 试验方法

### 2.1 环境实验室

所有的试验都在美国田纳西州的橡树岭国家实验室(ORNL)的一个室内环境实验室中进行。该环境实验室是一个 27m<sup>3</sup> 的房间(长 3.6m,宽 3m,高 2.5m),房间装有全自动温、湿度控制设备,并且在略低于周围环境压力下,产生 14m<sup>3</sup>/min 的空气循环流量。环境实验室使用的材料均为低散发性物质,墙面用不锈钢板覆盖。为了获得污染较轻的空白空气,提供给环境实验室的空气首先进行除湿,接着经过活性炭和高效离子空气(HEPA)膜进行过滤。环境实验室内的温度由再循环系统的加热和冷却线圈控制,相对湿度(RH)通过把水蒸汽加至再循环空气中得到控制。水蒸汽经过一个反相渗透水净化系统产生。环境实验室有一个宽的入口通道、双层玻璃窗户和几个用于安装仪器电缆、取样连接线和外部电源的通道口。

本项研究中的试验是环境实验室在“静态”的模式下进行的(即没有机械通风装置)。仅有的空气交换是

取样移出的空气,每小时取出 0.02 倍环境实验室容积的空气。由于提供给环境实验室的空气系统和再循环系统相互独立,在试验期间,环境实验室内部释放的热量将引起温度和相对湿度的变化。为了在试验期间保持温度为 20~25℃、相对湿度为 45%~55%,在每次试验开始以前,把温度和相对湿度分别控制为 20℃和 55%。

### 2.2 ETS 的产生

在本项研究中,测试了肯塔基参考卷烟(1R4F)和市售的 8 个牌号卷烟。市售的卷烟都是经过筛选的具有统一尺寸的牌号(长 83mm),包括 4 个“低焦油”卷烟、2 个“超低焦油”卷烟和 2 个“全香型”卷烟。2 个“低焦油”牌号的卷烟分别来自韩国和日本,其它牌号的卷烟均来自美国。在试验进行前,所有的卷烟都放入平衡器中进行了 1 周的平衡水分过程。平衡器内装有饱和溴化钠溶液,其相对湿度为 50%~55%,温度为室温。

一共进行了 12 次试验,表 1 列出了每次试验的详细情况。除了试验 3 和试验 4 外,在环境实验室中,每次试验抽吸 6 支卷烟。试验 3 和试验 4 每次抽吸的参考卷烟分别为 3 支和 9 支。控制试验 3 和试验 4 的吸烟支数的目的是为了观察产生的 ETS 的量与吸烟支数的比例关系。

表 1 环境实验室试验运行时的操作条件

试 验	测试的卷烟	卷烟支数	温度(℃)	相对湿度(%)	空气换气量(h <sup>-1</sup> )
试验 1	参考卷烟 1R4F	6	20~23	48~55	0.02
试验 2	参考卷烟 1R4F	6	20~24	48~55	0.02
试验 3	参考卷烟 1R4F	3	20~23	49~55	0.02
试验 4	参考卷烟 1R4F	9	20~23	48~55	0.02
试验 5	韩国-低焦油	6	20~24	47~55	0.02
试验 6	日本-低焦油	6	20~23	49~55	0.02
试验 7	美国-低焦油(I)	6	20~23	48~55	0.02
试验 8	美国-低焦油(II)	6	20~23	48~55	0.02
试验 9	美国-超低焦油(I)	6	20~24	48~55	0.02
试验 10	美国-超低焦油(II)	6	20~24	45~55	0.02
试验 11	美国-全香型(I)	6	20~24	46~55	0.02
试验 12	美国-全香型(II)	6	20~24	45~55	0.02

注:空气换气量为每小时空气换气量

吸烟机放置在环境实验室的中央,距地板高 1m,四周为 ETS 的取样设备。由于在吸烟过程中空气再循环系统是关闭的,因此,为使环境实验室中的空气混合充分,使用了置于环境实验室角落的一个风扇。吸烟机结束工作后,为了使烟气在环境实验室内稀释与混合完全,在取样以前,环境实验室应保持 5min,然后进行 ETS 取样,取样时间需 120min。在取样期间风扇关闭,以避免 ETS 中的任何成分沉积在风扇的叶片上。

每次试验结束后,在下一个试验开始前,必须通过提供速率为每小时 30 倍环境实验室容积的空气(14m<sup>3</sup>/min)进行交换以清洗环境实验室,清洗时间至少需要 24h。每次试验前,提前进行 2h 的空白监视以确保环境实验室的清洁。

除了不吸烟外,空白监视的操作条件均与吸烟试验操作条件完全一致。每一个目标分析物的试验操作测得值均应扣除空白值。

## 2.3 取样与分析

2.3.1 目标化合物 每次试验同时测试 30 多种成分。这些成分分成 3 大类:(i)ETS 气相成分标识物,包括 3-EP、烟碱和麦斯明;(ii)羰基化合物,包括甲醛、乙醛等;(iii)VOCs 包括 BTEX 和含氮化合物,如吡啶、甲基吡啶等。目标化合物选择的标准基于许多因素,如室内环境空气中广泛存在的化合物。以前研究报道的频繁出现的化合物,除了 ETS 具有其它来源的化合物,如来自机动车排放物和消费品的成分,以及潜在的对健康有不利影响的成分。

2.3.2 ETS 气相成分标识物 为了测试 ETS 气相成分标识物,如 3-EP、烟碱和麦斯明,使用 SKC 公司生产的泵,以 1L/min 的流量,抽取环境实验室内的空气使其流经装有 XAD-4 树脂(美国 SKC 有限公司)的玻璃吸附管中,取样时间为 2h。每次试验收集 2 个样品管,进行萃取前,将其放入 -15℃ 的冰箱中保存。把 XAD-4 吸附管完全转移到 4mL 小瓶中,然后往其中加入含有 0.01% 的三乙胺和已知喹啉(内标物)含量的 2mL 乙酸乙酯溶液进行萃取。把一份萃取液通过自动进样器,在装有氮磷检测器的 HP5890A 气相色谱仪上测试。使用 J&WDB-5 毛细管柱(30m×0.32mm,固定液膜厚 1.0μm)。炉温升温程序为 50℃(1min)  $\xrightarrow{10^{\circ}\text{C}/\text{min}}$  215℃  $\xrightarrow{20^{\circ}\text{C}/\text{min}}$  275℃。进样口和检测器的温度分别设定为 220℃和 300℃。载气(氦气)的流量为

3.5mL/min(柱头压为 15psi)。3-EP、烟碱和麦斯明的色谱峰通过试验与已知浓度的标准品的色谱图相比较得到确认。由于市场上没有 3-EP 标准品供应,把 4-乙基吡啶作为 3-EP 的代用品使用。在本项研究中,所分析的 ETS 标识物的准确性和方法的检测极限列于表 2。

表 2 对气相 ETS 标识物和羰基成分测试的精度以及方法的测试极限

化 合 物	重复性 <sup>a)</sup> %	方法的测试极限 <sup>b)</sup>		重复平均精度 <sup>c)</sup> %
		ng/根柱	μg/m <sup>3</sup>	
3-EP	4.3	20	0.17	8.1
烟 碱	6.3	40	0.33	7.0
麦斯明	6.8	5	0.04	10.9
甲 醛	2.9	5	0.04	7.4
乙 醛	3.0	7	0.06	7.0
丙酮+丙烯醛	4.5	10	0.08	32.3
丙 醛	5.1	10	0.08	22.9
丁 酮	3.7	20	0.17	26.5
苯甲醛	4.6	40	0.33	14.2

注: a) 重复性由标准溶液的 10 次重复分析的相对标准偏差评价。

b) 方法检测极限(MDL)由下述进行评价: MDL = t(n-1, 0.99) × SD, 其中 t(n-1, 0.99) 为 n-1 自由度, 0.01 水平下的 Student-t 值; SD 为低浓度的标准溶液 n 次分析的标准偏差(在这次研究中 n=5)。所计算的该方法检测极限(MDL)以浓度单位计的取样体积为 0.12m<sup>3</sup>。

c) 平均重复精度定义为  $\sum_{i=1}^n |X_i - Y_i| / Z_i$ , 其中 X<sub>i</sub> 和 Y<sub>i</sub> 分别是第 i 次测试时, 第 1 和第 2 个样品的浓度。Z<sub>i</sub> 是第 i 次测试时第 1 和第 2 个样品的平均值(在这次研究中 n=12)。

2.3.3 羰基化合物 使用采样泵(美国 Du Pont 公司产), 以 1L/min 的流量, 把羰基化合物收集在 Sep-Pak DNP 硅胶柱(美国 Waters 公司产)中, 每次收集 2h。每次试验重复取样 2 次获得 2 份样品。取样后, 将硅胶柱的两端封死, 在进行萃取前保存在冰箱中。羰基化合物使用 4mL 乙腈萃取后, 使用配有紫外检测器的高效液相仪进行分析。高效液相仪含有一个带 100μL 样品环的 Rheodyne 7125 的进样口、一台岛津 SCL-6B 系统控制器、一台 LC-9A 泵、一个 CTO-6A 柱温控制器、一个 SPD-6AV 紫外检测器和一台 CR-4A 积分仪。

使用溶剂的梯级洗脱进行色谱分离, 流动相的流量为 1 mL/min, 分析柱为连接在一起的两根 Waters Nova-Pak C18 柱(150 mm × 3.9 mm, 载体颗粒尺寸为 5 μm)。在分析柱前, 安装有一根镶嵌有 C18 的 Waters Guard-Pak 柱。分析柱在柱箱中保持恒温 30 °C。流动相含有两部分, A(60%的水, 30%的乙腈与 10%的四氢呋喃)和 B(40%的水与 60%的乙腈)。梯级洗脱程序为: 从 100%的组分 A 在 20 min 变为 100%的组分 B, 然后用 100%的组分 B 洗 5 min。在下次进样前, 系统平衡 10 min。在本项研究中, 共分析了 7 种羰基化合物, 这些成分的分析评价结果概括于表 2 中。

**2.3.4 VOCs 使用 Alpha-2 采样泵(美国 Du Pont 公司产), 以 80 mL/min 的流量, 把 VOCs 收集在三重吸附阱中(三重吸附阱, 外径为 6 mm, 长 76 mm, 内径为 4 mm 不锈钢管), 吸附 2 h。每次试验收集 4 个 VOCs 样品。吸附阱的上口端装有约 15 mm 长的硅氮化玻璃棉, 再往下阱内填满每段长均为 14 mm 的 3 种炭吸附剂, 这 3 种吸附剂分别为: Carbotrap C(20 ~ 40 目, 120 mg), Carbotrap(20 ~ 40 目, 50 mg) 和 Carbosieve S-III(60 ~ 80 目, 140 mg)。吸附阱的下口端也塞有 15 mm 长的硅氮化玻璃棉。为了使吸附阱密封良好, 使用了 Swagelok 不锈钢帽、螺母以及 Vespel/石墨套圈(内径为 1/4")等配件。在使用以前, 将三重吸附阱放在气相色谱柱箱中热脱附, 进行老化处理。吸附阱加热到 385 °C 过夜(大约 16 h), 同时使用高纯氦气以 10 ~ 60 mL/min 的速率, 沿与取样方向相反的方向进行吹扫清洗。从一批 10 个阱中随意挑出一个, 通过热脱附后, 接着进行气相色谱/质谱分析(TD/GC/MS), 以确保标准品加入和/或样品收集前, 所使用的吸附阱洁净无污染。**

使用 HP5972A GC/MS 系统进行 TD/GC/MS 分析。为了把脱附的 VOCs 直接以不分流方式送入一个低温聚焦(cryofocusing)环中, 进样口经过改进以适应内部连接短通道的脱附装置, 如图 1 所示。为了与三重吸附阱直接连接, 在固定隔膜的螺母上焊接一个 Swagelok 1/4"螺栓。将一段铝衬的硅烷毛细管柱(内径 0.53 mm, 长 5 cm)经过隔膜插入进样口中, 用作传输线与进样口中的玻璃进样管相连接。在进样口底座安装一个带有 1/6" Swagelok 螺栓配件的毛细管进样转换器。由 15 cm 长的不锈钢管构成的低温聚焦环(0.04"内径, 1/6"外径), 通过一个 Vespel/石墨套环与进样转换器相连。硅烷毛细管柱(Rtx-5, 内径 0.32 mm, 长

60 mm, 固定液膜厚 5 μm)通过一个 Valco 3 通 ZDV 开关阀与不锈钢低温聚焦环相连接。安装了一个可把三重吸附阱在 1.5 min 内加热到 400 °C 的瞬间加热管式炉, 它的结构为一个盘绕的电阻丝电缆加热器(长 50 mm, 内径 7 mm, 240 W, 美国 Watlow 电缆加热器公司产)镶嵌在由高温水泥制成的陶瓷管中。

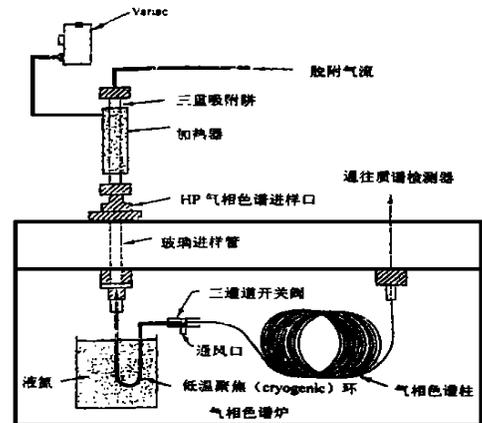


图 1 用于 VOCs 分析的热脱附/气相色谱/质谱联用系统示意图

在分析过程中, 首先将低温环浸没在液氮浴中, 然后把三重吸附阱放入管式炉内, 并与最接近进样口上端的改进隔膜护圈相连接。在瞬间脱附过程中, 把三通阀开到“排气”位置, 增大载气(氦气)的流量, 此时载气流向与气流取样时的流向相反, 清洗吸附阱的流量为 50 mL/min, 清洗时间持续 7 min。然后, 从低温室中把液氮浴移开, 立即进行程序升温: 10 °C(10 min)  $\xrightarrow{5^\circ\text{C}/\text{min}}$  230 °C(20 min)。将三通阀恢复到进样口位置, 把低温环中的 VOCs 送入色谱柱的柱头。在气相色谱运行过程中, 通过带有真空补偿的电子压力控制器使载气流量保持在 1.0 mL/min。进样口温度为 250 °C, 气相色谱与质谱之间的传输线温度为 280 °C。以 70 eV 的离子源能量进行电子轰击, 在 29 ~ 300 质量范围内, 以 1.6 倍扫描/秒速率进行扫描。TD/GC/MS 分析获得总离子或选择离子(表 3)的积分面积, 从而可以对每一种成分进行数据处理。在分析三重吸附阱样品前, 为了防止水蒸气冷冻在低温环中, 需用大约 2 L 的干燥氦气通过三重吸附阱进行除湿处理。随后, 往样品阱中加入含有 4 种内标成分的气相混合物(表 3), 以通过内标法对目标分析物进行定量。所有的目标分析物的定量使用的是正版软件(HP EnviroQuant™, 版本为 C.00.02)。

表 3 用于本项研究中所分析的 VOCs 的鉴定的精度、方法检测极限(MDL)和其特征离子

编号	目标化合物	保留时间 (min)	特征离子(m/z)			重复性 <sup>a)</sup>	线性(R)	方法检测极限(MDL) <sup>b)</sup>		重复平均 精度 <sup>c)</sup>
			第 1	第 2	第 3			ng/管	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	
1	呋喃	13.62	68	39	42	10.3%	0.97~0.99	15	1.5	26.0%
2	2-甲基-1,3-丁二烯	14.27	67	53	67	8.8%	0.93~0.96	11	1.1	23.8%
3	1-己烯	19.25	56	84	41	12.5%	0.95~0.98	11	1.1	27.2%
4	2-丁酮	19.80	43	72	57	12.3%	0.95~0.99	13	1.3	20.9%
5	2-甲基呋喃	20.10	82	81	53	10.5%	0.96~0.99	15	1.5	31.2%
6	2-甲基-1,3-戊二烯	22.02	67	82	39	13.4%	0.92~0.98	6	0.6	53.0%
7	氘 <sub>6</sub> -苯(IS) <sup>d)</sup>	23.43	84	56	54	NA <sup>e)</sup>	NA	NA	NA	NA
8	苯	23.56	78	51	52	5.5%	0.98~1.00	9	0.9	8.3%
9	1,3-环己二烯	24.02	79	80	77	7.8%	0.85~0.92	7	0.7	ND <sup>D)</sup>
10	1-庚烯	24.91	41	56	98	6.5%	0.96~0.99	11	1.1	28.7%
11	庚烷	25.37	43	71	100	4.3%	0.95~0.99	11	1.1	50.4%
12	2,5-二甲基呋喃	25.82	96	95	81	5.5%	0.94~0.98	7	0.7	41.9%
13	吡啶	27.83	79	52	51	12.8%	0.96~0.98	20	2.0	20.6%
14	氘 <sub>8</sub> -甲苯(IS)	28.61	98	100	70	NA	NA	NA	NA	NA
15	甲苯	28.90	91	92	65	6.5%	0.97~0.99	9	0.9	7.5%
16	2-甲基吡啶	31.06	93	66	39	14.5%	0.98~0.99	19	1.9	16.0%
17	氘 <sub>10</sub> -乙基苯(IS)	32.80	98	116	70	NA	NA	NA	NA	NA
18	3-和 4-甲基吡啶	32.97	93	66	39	13.7%	0.97~0.99	38	3.8	20.7%
19	乙基苯	33.00	91	106	77	6.3%	0.97~1.00	9	0.9	6.9%
20	m-和 p-二甲基苯	33.40	91	106	77	4.5%	0.99~1.00	17	1.7	6.3%
21	苯乙烯	34.16	104	103	78	6.7%	0.98~1.00	9	0.9	7.5%
22	0-二甲基苯	34.37	91	106	77	7.4%	0.98~0.99	9	0.9	9.8%
23	氘 <sub>5</sub> -溴苯(IS)	36.00	161	163	82	NA	NA	NA	NA	NA
24	1,3,5-三甲基苯	37.14	105	120	77	12.8%	0.95~0.98	4	0.4	20.4%
25	苯基腈	38.07	103	76	50	5.5%	0.97~0.99	10	1.0	7.8%
26	1,2,4-三甲基苯	38.26	105	120	91	10.8%	0.96~0.99	4	0.4	12.9%
27	苊烯	38.85	68	93	121	5.2%	0.96~0.99	9	0.9	6.2%
28	1-甲基萘	49.18	142	141	115	13.5%	0.99~1.00	10	1.0	24.6%

<sup>a)</sup> 重复性由标准溶液的 5 次重复分析的相对标准偏差评价。

<sup>b)</sup> 方法检测极限(MDL)由下述进行评价:  $\text{MDL} = t(n-1, 0.99) \times \text{SD}$ , 其中  $t(n-1, 0.99)$  为  $n-1$  自由度, 0.01 水平下的 Student-t 值, SD 为低浓度的标准溶液  $n$  次分析的标准偏差(该项研究  $n=5$ )。所计算的该方法检测极限(MDL)以浓度单位计( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )的取样体积为 10L。

<sup>c)</sup> 在本次试验中, 平均重复精度定义为同时收集的 3 个或 4 个样品测定值的相对平均偏差。

<sup>d)</sup> 内标

<sup>e)</sup> 不可使用

<sup>D)</sup> 检测不到

本项研究中使用的挥发性有机成分标准物的生成方法与美国环保局(USEPA)的方法 TO-1 和 TO-2 相似, 所不同的是分析物的种类和所使用的标准瓶的大小。表 3 列出了本项研究中所使用的标准气体混合物, 它们是由浓度范围从  $67.3\text{mg}/\text{mL}$ (1-己烯)到  $126.3\text{mg}/\text{mL}$ (苯基腈)的纯净液体混合物生成的。标准气体混合物的具体生成过程为: 把  $2\mu\text{L}$  纯净液体混合物经过 Mininert<sup>TM</sup> 阀射进一个预先加热到  $70^\circ\text{C}$  的  $250\text{mL}$  密封玻璃瓶中, 混合物通过一个磁搅拌棒和玻

璃球搅动 30min 以确保液体汽化完全。使用一个预先加热到  $70^\circ\text{C}$  的进样器, 把不同等份(0.1mL, 0.2mL, 0.5mL 和 1.0mL)的标准气体混合物加到三重吸附阱中, 使其浓度范围大约从  $50 \sim 1000\text{ng}/\text{吸附阱}$ 。

进样器包括一个  $1/4''$  的不锈钢 Swagelok 球座; 三重吸附阱与球座的一端相连接, 来自相反一端的氦气以  $200\text{mL}/\text{min}$  的流量流经球座。用预热到  $70^\circ\text{C}$  的注射器, 把气体标准物缓缓注入到流经与球座的第三个端口(此端口与吸附阱成  $90^\circ$  角)相连接的隔膜的氦气

流中。注入后,一共有400mL氦气流经吸附阱,以确保VOCs均匀分布在吸附阱中。

不管用于标准物或样品分析,都需以相同的方式,往每一个三重吸附阱中加入4种极稀浓度的氘化内标物(美国Isotec公司产),它们的浓度约为1000ng/吸附阱。对每一种目标分析物建立4点校正曲线,目标物的浓度范围大约为50~1000ng/吸附阱。在每一种浓度下测定所选择离子的峰面积比率(目标分析物/内标物)。对这些数据进行了线性回归得到了目标分析

物的校正曲线。在VOCs的分析中,每一种目标分析物都建立了5条校正曲线。在本项研究所分析的ETS样品中,除1,3-环己二烯外,其它所有目标分析物的相关系数均落在0.92~1.00之间(表3)。标准物和ETS样品的GC/MS特征图列于图2,测试的准确性和方法的检测极限在表3中进行了概括。对在本项研究中所使用的TD/GC/MS方法的效果在另外的一个试验中进行了集中评价,详细内容可在其它文献中获得。

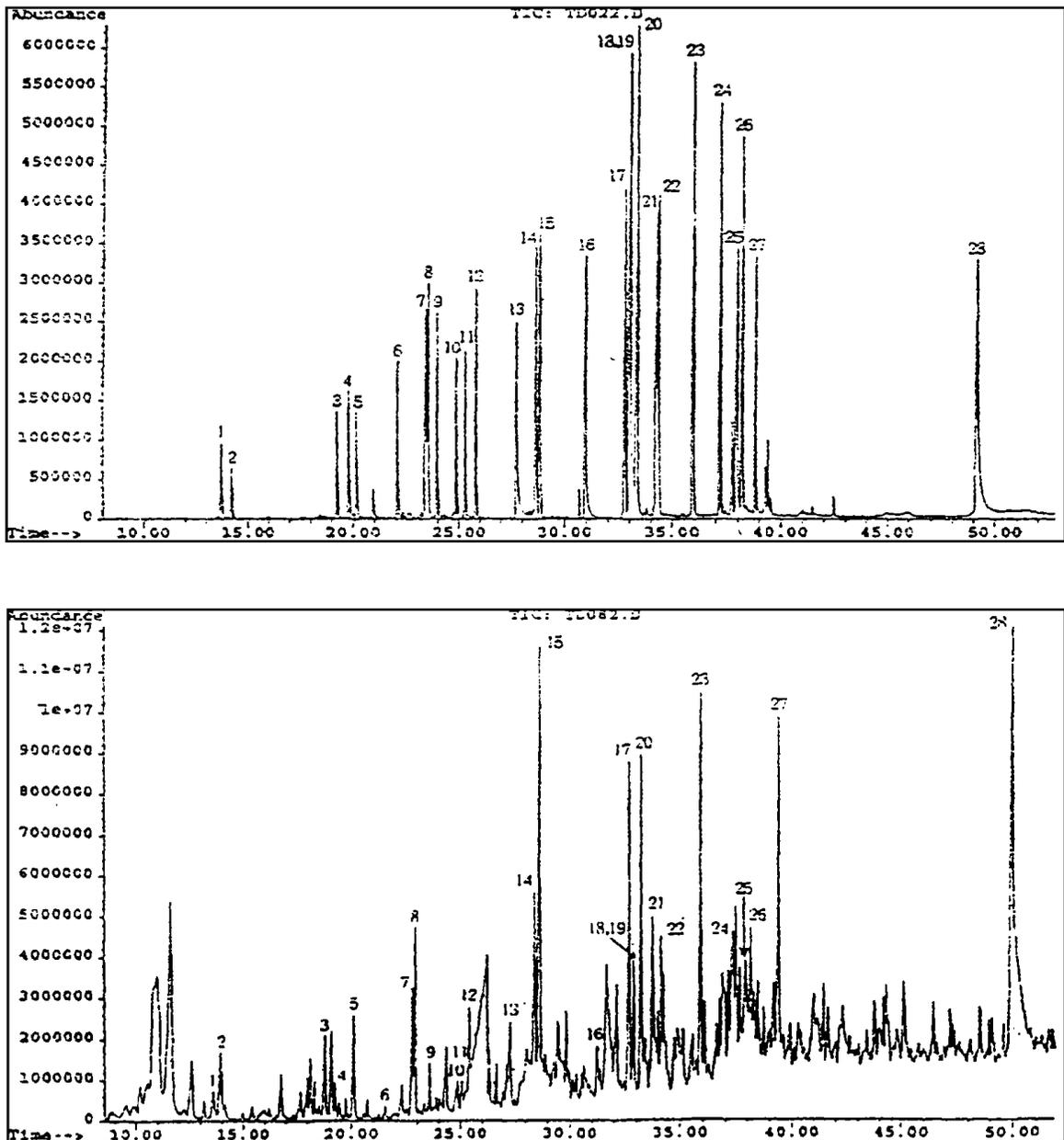


图2 热脱附/气相色谱/质谱联用系统分析的标准气体混合物和ETS样品典型的VOCs色谱图

### 3 结果与讨论

在过去的 30 年中,为了弄清烟气的物理和化学性质,进行了大量的研究工作。不过这些研究几乎都侧重于主流或侧流烟气。ETS 是非吸烟者在吸烟的室内环境中所吸入的烟气。ETS 主要有侧流烟气组成。一小部分来自吸烟者呼出的主流烟气,还有一部分来自在抽吸过程中,烟草的燃烧部分释放的烟气。ETS 不同于主流和侧流烟气,主要是因为 ETS 在室内环境

中是高度稀释和高度分散的,它经历了老化过程。因此,ETS 的物理、化学性质与主流和侧流烟气具有本质上的差异。严格地说,本项研究中测试的烟气不能作为“真正的 ETS”,这是因为在环境实验室中仅仅产生和稀释了侧流烟气。不过,大家都知道主要的 ETS (大约 85%)由侧流烟气构成,因此,本项研究得到的结果,对于提供有关 ETS 化学特性的定量信息,特别是有关 VOCs 的信息,仍然是有用的。

表 4 在一个 27m<sup>3</sup> 环境实验室中进行的每一次试验(试验的详细情况见表 1)  
测得的气相 ETS 标识物和羰基化合物的浓度(单位:μg/m<sup>3</sup>)

化 合 物	肯塔基对照烟 (1R4F)				市 售 卷 烟							
					低焦油				超低焦油		全香型	
	试验 1	试验 2	试验 3	试验 4	试验 5	试验 6	试验 7	试验 8	试验 9	试验 10	试验 11	试验 12
抽吸的卷烟支数	6	6	3	9	6	6	6	6	6	6	6	6
3-EP	55	57	34	96	53	57	55	54	52	61	65	60
烟 碱	128	135	67	209	91	112	89	88	103	114	130	131
麦斯明	6.4	7.4	4.0	10.5	5.7	6.9	5.7	5.9	6.7	7.9	8.4	8.1
甲 醛	247	278	124	354	216	244	208	192	246	253	246	259
乙 醛	495	430	241	615	452	488	467	428	456	462	485	460
丙酮+丙烯醛	116	128	77	192	128	133	121	108	111	142	131	144
丙 醛	32	33	17	46	43	37	30	32	44	28	32	28
丁 酮	48	50	23	74	56	54	46	36	45	60	48	57
苯甲醛	22	24	12	30	28	28	23	22	29	19	29	23

注:每一个浓度均为样品重复分析的平均值。

表 5 在一个 27m<sup>3</sup> 环境实验室中进行的每一次试验(试验的详细情况见表 1)  
测得的 VOCs 的浓度(μg/m<sup>3</sup>)

化 合 物	肯塔基对照烟 (1R4F)				市 售 卷 烟							
					低焦油				超低焦油		全香型	
	试验 1	试验 2	试验 3	试验 4	试验 5	试验 6	试验 7	试验 8	试验 9	试验 10	试验 11	试验 12
抽吸的卷烟支数	6	6	3	9	6	6	6	6	6	6	6	6
收集的样品数	3	4	4	4	3	3	3	4	4	3	4	4
吡 喃	29(5)	34(16)	21(3)	83(20)	34(15)	45(27)	28(6)	36(7)	30(5)	48(5)	47(13)	51(8)
2-甲基-1,3-丁二烯	276(51)	366(121)	176(15)	562(72)	349(127)	383(163)	271(58)	357(109)	342(151)	442(47)	384(77)	385(27)
1-己烯	22(6)	24(8)	12(3)	36(12)	23(6)	26(11)	17(4)	21(3)	19(5)	25(3)	28(14)	28(5)
2-丁酮	35(12)	35(9)	18(4)	60(15)	40(3)	36(10)	25(5)	26(8)	24(3)	39(1)	39(9)	38(8)
2-甲基呋喃	39(20)	32(13)	15(3)	33(12)	39(17)	51(16)	33(5)	26(14)	28(7)	43(7)	52(20)	37(5)
2-甲基-1,3-戊二烯	1.8(0.7)	2.8(0.9)	0.9(0.9)	7.6(0.7)	1.5(1.1)	1.5(0.9)	1.4(1.1)	2.6(1.0)	2.6(0.9)	3.7(1.3)	4.4(2.1)	1.2(1.0)
苯	46(9)	53(2)	35(2)	82(3)	54(8)	51(3)	54(6)	46(3)	48(4)	54(3)	50(3)	61(5)
1-庚烯	12(3)	15(5)	9(4)	25(5)	7(1)	9(6)	11(2)	11(4)	11(2)	17(2)	18(7)	17(4)
庚 烷	21(15)	35(18)	16(10)	53(12)	10(6)	25(10)	36(7)	51(21)	22(10)	9(5)	24(18)	24(14)
2,5-二甲基呋喃	9(4)	10(6)	4(2)	23(5)	10(6)	16(7)	12(7)	11(4)	10(3)	13(4)	19(7)	11(5)
吡 啶	69(15)	57(7)	35(3)	84(10)	50(21)	61(23)	62(2)	50(11)	46(16)	51(8)	50(12)	62(9)
甲 苯	107(17)	107(6)	64(2)	151(9)	117(21)	101(2)	101(11)	91(4)	96(4)	101(9)	102(7)	108(4)
2-甲基吡啶	21(4)	24(2)	13(2)	32(4)	17(6)	13(4)	20(4)	23(2)	18(4)	22(2)	30(3)	22(3)
3-和 4-甲基吡啶	82(36)	88(10)	49(3)	98(11)	48(9)	50(22)	76(28)	82(18)	75(18)	70(7)	89(10)	76(7)
乙基苯	28(1)	27(1)	15(2)	46(5)	23(1)	21(3)	23(3)	23(1)	21(2)	24(1)	25(2)	25(2)
m-和 p-二甲基苯	65(7)	60(3)	37(3)	83(7)	56(3)	56(3)	58(3)	52(4)	53(3)	55(2)	57(3)	53(2)
苯乙烯	32(3)	29(1)	16(2)	37(5)	29(2)	24(1)	26(3)	25(1)	23(4)	26(1)	28(2)	27(1)
0-二甲基苯	18(2)	17(1)	9(1)	26(2)	12(2)	14(1)	14(2)	14(1)	14(2)	16(2)	16(2)	15(1)
1,3,5-三甲基苯	17(7)	16(2)	8(1)	24(15)	21(7)	12(2)	11(4)	13(1)	12(1)	13(1)	14(1)	12(1)
苯基腈	19(2)	17(1)	11(0.5)	20(3)	18(2)	15(1)	16(1)	17(1)	16(1)	14(2)	19(2)	16(0.4)
1,2,4-三甲基苯	10(3)	9(1)	5(0.4)	12(3)	9(1)	8(1)	9(1)	8(1)	8(1)	7(1)	9(1)	8(1)
苊 烯	62(4)	63(2)	38(2)	86(5)	64(8)	59(3)	61(2)	56(4)	61(10)	53(1)	65(6)	54(1)
1-甲基萘	3.2(0.5)	3.1(0.2)	1.2(0.3)	5.4(1.7)	2.4(1.6)	3.3(0.3)	2.5(0.5)	2.5(0.6)	3.0(0.4)	3.1(0.7)	3.4(1.3)	3.3(0.8)

表4列出了测试的肯塔基参考卷烟和市售的牌号卷烟有关ETS气相标识物和羰基化合物的浓度,每次试验得到的VOCs的浓度列于表5。所有的数值以对照空白空气的浓度进行了修正。虽然每次收集了4个VOCs样品,不过由于热脱附过程中试验仪器的故障,一些样品可能会意外流失。结果,在试验#1、#5、#6、#7和#10中,每次只分析了3个样品。从测得的烟碱和3-EP含量看,环境实验室中的烟气浓度是“真实世界”中遇到的100倍,甚至更多。产生如此高的ETS浓度是为了保证微量ETS成分定量的准确。在目标分析物中,所发现的具有最高浓度的ETS成分是乙醛,其次是2-甲基-1,3-丁二烯和甲醛。有趣的是,

苯与甲苯存在着一个相当稳定的比例关系,约为1:2。在有代表性的室内和市区环境的空气中,所报道的苯与甲苯之比的范围约为1:4~1:6。而在机动车排放物是主要VOCs来源的隧道空气中,苯与甲苯的比率为1:1.5,而且多项研究的结果是一致的。与其它试验不同,试验#3和试验#4分别吸了3支和9支参考卷烟。然后,把试验#3和试验#4测试的目标分析物的浓度与试验#1和试验#2测定的浓度平均值作图,试验#1和试验#2每次抽吸6支参考卷烟。图3显示了ETS中所选择成分的回归分析结果。从图3可以明显看出,环境实验室中ETS的浓度与抽吸的卷烟支数存在着很好的线性关系。

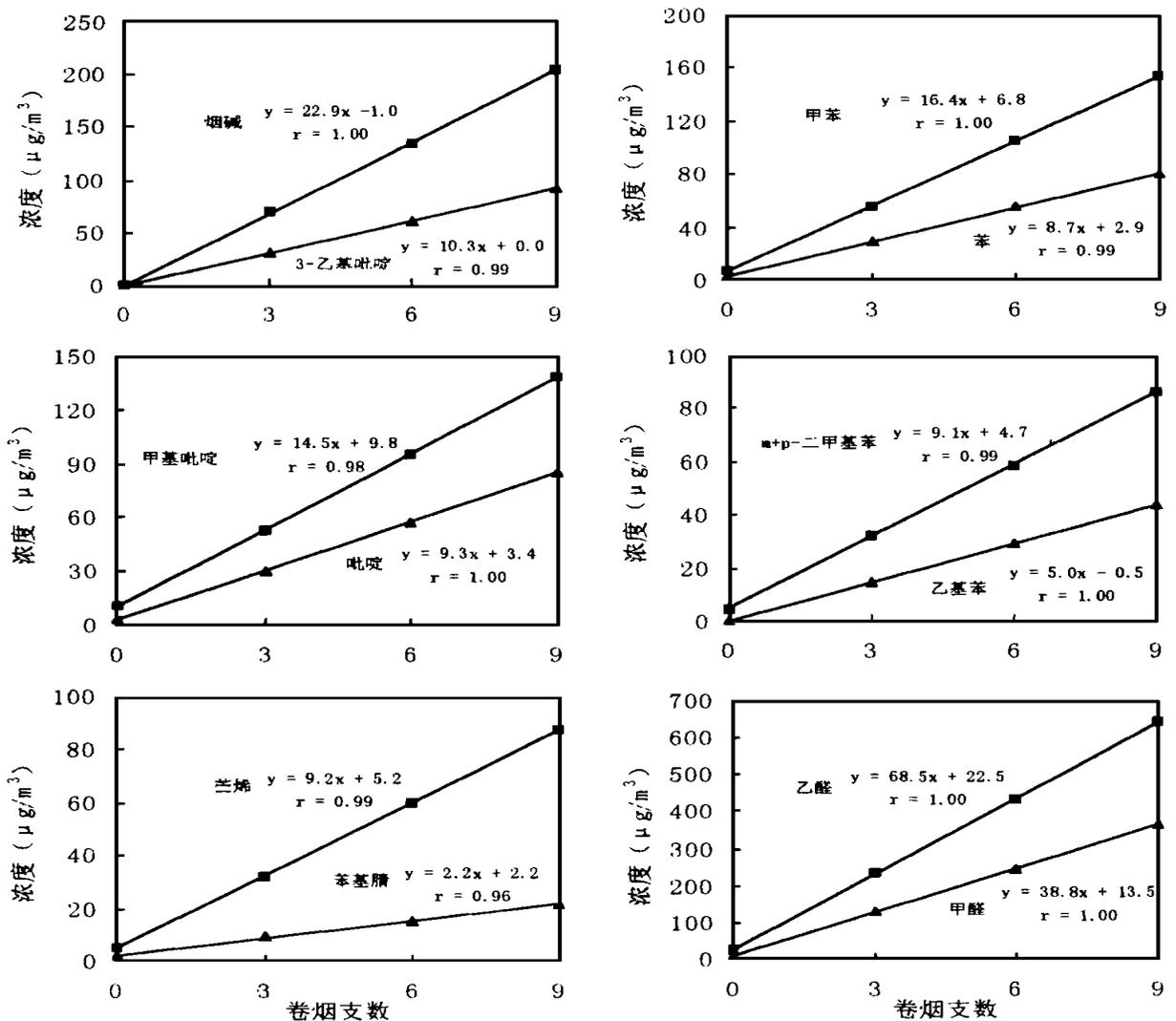


图3 在27m<sup>3</sup>的环境实验室中所选择的VOCs的浓度与抽吸卷烟支数的关系

表6列出了不同类型卷烟ETS成分的测定值,测试的卷烟包括参考卷烟、低焦油卷烟、超低焦油卷烟和

全香型卷烟。目前,焦油和烟碱是评价卷烟劲头的常用参数。1997年, Martin等人对50种不同类型的市

售卷烟作了分析研究,发现不同牌号卷烟的 ETS 成分浓度存在本质上的差异。在本项研究中,尽管牌号类型限制更严,但是结果表明不同类型卷烟产生的 ETS 中的大多数成分浓度没有明显的差异,而且市售卷烟和参考卷烟的 ETS 成分之间也没有明显的差异。对于许多被测成分来说,产生的 ETS 成分排列次序为:1R4F 参考卷烟 = 全香型卷烟 > 超低焦油卷烟 > 低焦油卷烟。超低焦油卷烟比低焦油卷烟产生了更多的 ETS 成分,这一点令人感到有点意外。这主要是因为虽然超低焦油卷烟含有较少的烟草,但超低焦油卷烟的通风稀释强度明显比全香型卷烟和低焦油卷烟大,

结果使得在抽吸间隙燃烧的烟草质量比市售的其它卷烟略有增加。另外据报道,不论是中、低或超低焦油卷烟,它们产生的侧流烟气中的焦油和烟碱都是相当的。由于分析的 3 组的市售卷烟含有不同的牌号,因此不能从表 6 得出这样的结论:根据“焦油量”,不同类型卷烟的 ETS 成分之间存在或不存在明显的统计上的差异。另外,由于试验次数有限,也不能获得任何有意义的统计结论。基于上述原因,本项研究没有进一步进行尝试以检验下述无效的假设:4 组不同类型卷烟(参考卷烟、低焦油、超低焦油和全香型)之间 ETS 的差别并不比同一类卷烟之间的大。

表 6 在一个 30m<sup>3</sup> 环境实验室中,6 支卷烟产生的 ETS 标识物以及与烟气有关的 VOCs 的浓度归纳(单位:μg/m<sup>3</sup>)

化 合 物	肯塔基对照烟			市 售 卷 烟								
	(1R4F)			低焦油			超低焦油			全香型		
	次数	平均值(S. D)	范围	次数	平均值(S. D)	范围	次数	平均值(S. D)	范围	次数	平均值(S. D)	范围
3-EP	8	61(6)	54~67	8	55(2)	50~59	4	57(7)	47~63	4	63(3)	59~65
烟碱	8	134(5)	126~151	8	95(11)	86~112	4	109(11)	94~121	4	130(2)	127~132
麦斯明	8	7.2(0.7)	6.2~8.1	8	6.1(0.6)	5.5~7.1	4	7.3(1.1)	5.9~8.5	4	8.3(0.4)	8.0~8.8
呋喃	15	42(13)	23~68	13	36(15)	23~77	7	38(11)	23~51	8	49(10)	33~61
2-甲基-1,3-丁二烯	15	347(75)	231~544	13	341(112)	210~559	7	385(122)	235~561	8	384(54)	307~482
1-己烯	15	24(6)	16~36	13	22(7)	12~38	7	22(5)	15~29	8	28(10)	12~40
2-丁酮	15	37(9)	25~48	13	31(9)	21~45	7	30(8)	21~40	8	39(8)	28~48
2-甲基呋喃	15	34(11)	22~61	13	36(15)	17~65	7	35(10)	24~51	8	44(16)	29~69
2-甲基-1,3-戊二烯	15	2.9(1.7)	0.5~5.4	13	1.8(1.0)	0.5~3.7	7	3.1(1.1)	1.5~5.2	8	2.8(2)	0.5~6.8
苯	15	57(10)	39~74	13	51(6)	42~63	7	51(5)	42~57	8	55(7)	48~65
1-庚烯	15	16(5)	10~30	13	9.6(4)	4~18	7	14(4)	9~19	8	18(5)	9~24
庚烷	15	32(15)	10~61	13	32(20)	3~77	7	17(11)	4~36	8	24(15)	14~52
2,5-二甲基呋喃	15	11(5)	4~18	13	12(6)	5~22	7	11(3)	7~17	8	15(7)	5~25
吡啶	15	62(10)	46~86	13	55(15)	36~79	7	48(12)	35~69	8	56(12)	36~74
甲苯	15	111(13)	89~131	13	102(14)	87~139	7	98(7)	92~111	8	105(6)	92~111
2-甲基吡啶	15	23(3)	18~30	13	19(5)	10~26	7	20(3)	15~23	8	26(5)	18~33
3-和4-甲基吡啶	15	83(20)	45~116	13	66(24)	33~98	7	73(13)	52~92	8	83(11)	67~97
乙基苯	15	29(7)	20~53	13	23(2)	19~26	7	22(2)	19~25	8	25(2)	23~28
m-和 p-二甲基苯	15	63(8)	48~81	13	55(4)	47~61	7	54(3)	49~57	8	55(3)	51~61
苯乙炔	15	29(4)	20~35	13	26(3)	22~31	7	24(3)	18~26	8	27(1)	25~29
0-二甲基苯	15	17(2)	14~20	13	14(2)	8~17	7	15(2)	12~18	8	16(1)	13~17
1,3,5-三甲基苯	15	16(5)	9.4~30	13	14(5)	6.5~29	7	13(1)	11~13	8	13(1)	11~15
苯基腈	15	18(4)	11~23	13	16(2)	15~20	7	15(1)	13~17	8	17(2)	15~22
1,2,4-三甲基苯	15	9(2)	6~12	13	8(1)	7~10	7	8(1)	7~10	8	9(1)	7~10
苎烯	15	65(8)	53~81	13	60(5)	51~73	7	58(8)	52~75	8	59(7)	53~73
1-甲基萘	15	3.0(0.8)	1.7~5.2	13	2.7(0.8)	0.8~3.9	7	3.0(1)	2.5~3.8	8	3.3(1)	2.5~5.3
甲醛	8	252(18)	232~288	8	215(22)	188~253	4	255(19)	234~278	4	253(15)	232~268
乙醛	8	454(41)	405~499	8	459(32)	418~509	4	459(33)	426~488	4	473(21)	458~504
丙酮+丙烯醛	8	132(23)	97~158	8	123(45)	68~178	4	127(23)	95~147	4	138(20)	111~154
丙醛	8	33(3)	29~35	8	36(11)	26~54	4	36(11)	27~52	4	30(3)	27~34
丁酮	8	48(6)	40~58	8	48(15)	26~66	4	53(15)	40~72	4	53(7)	47~62
苯甲醛	8	23(5)	19~26	8	25(5)	20~37	4	24(6)	18~29	4	26(4)	23~32

为了能够弄清复杂的混合物的来源,必须辨认出一个限定来源的标识物或示踪物。美国国家研究委员会的评论(1986)对此进行了概括,用于定量 ETS 的一

个适合的示踪物必须满足:(i).是烟气中唯一或近乎唯一的成分;(ii).即使在烟气生成速率较低时,其存在量也足以进行测试;(iii).对不同牌号的卷烟具有近似的散

发速度; (iv) 在比较宽的环境条件下, 对多数的卷烟牌号来说, 示踪物与影响人类健康的化合物存在稳定的比例关系。除了这些标准外, 示踪物的测试应该容易、准确且经济。烟碱是 ETS 中的一个主要成分, 在过去的研究中, 烟碱作为 ETS 的标识物被广泛使用。然而, 烟碱衰减很快, 并且在紫外线存在下, 烟碱易发生反应。更为严重的是, 烟碱很容易沉积在建筑物和其表面, 随后烟碱又会从建筑物和其表面释放出来。3-EP 也是烟气中的唯一成分, 其浓度仅次于烟碱。由于 3-EP 在紫外线照射下比烟碱稳定, 也是烟气气相中唯一的成分, 因此, 认为 3-EP 比烟碱更适合作为 ETS 气相成分的标识物。麦斯明也很容易测试, 也是烟气中的唯一成分, 可以作为 ETS 气相成分的保留示踪物。不过, 在 ETS 中, 麦斯明的浓度仅是气态烟碱的 2%~7%。吡啶也可以用作 ETS 的标识物, 这是因为吡啶化学性质不活泼, 相对于烟碱和麦斯明而言, 吡啶是比较稳定的。但是, 还应进行更多的研究以确定吡啶是否为烟气中的唯一成分或者说室内环境中是否有相当多的吡啶来自其它途径。

基于许多来自现场和环境实验室的研究, Heavner 等人于 1992 年和 1996 年提出了通过计算所选择的分析物与 3-EP 的比率对 ETS 进行分配的方法。归因于 ETS 的每一种分析物的百分比可表示如下:

$$\%(\text{归因于环境烟气的分析物}) = \frac{C_{\text{分析物}} / C_{3\text{-乙基吡啶}}}{F_{\text{分析物}} / F_{3\text{-乙基吡啶}}} \times 100$$

其中, 分母是现场测定的分析物与 3-EP 的比率, 分子是在环境实验室中测定的同一分析物与 3-EP 的比率, 在环境实验室中 ETS 是目标分析物的唯一来源。根据本项研究环境实验室试验的分析结果(表 6), 计算出的目标分析物与 3-EP 的比率见表 7。本文还能通过其它环境实验室得到的试验结果, 重新计算了分析物与 3-EP 的比率, 并与本项研究的结果进行了比较。计算发现, 不同牌号的卷烟, 烟碱与 3-EP 的比率相对较为稳定, 其范围从 1.73~2.20, 与以往报道的数值吻合较好。苯、甲苯与 3-EP 的比率相当稳定, 范围分别为 0.87~0.93 和 1.67~1.82, 分析物与 3-EP 的比率存在一些出入, 原因可能是在不同的研究中, 所测试卷烟的种类不同, 也可能是每次试验的换气速率不同所致。

表 7 通过环境实验室对不同类型卷烟研究测得的目标分析物与 3-EP 浓度比率的比较

化 合 物 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	肯塔基对照烟(1R4F)		低焦油		超低焦油		全香型		
	本文	Heavner 等 (1992)	本文	Nelson 等(1998) 100mm 83mm	本文	Nelson 等 (1998)	本文	Nelson 等 (1998)	
3-EP	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	
烟碱	2.20	N. A <sup>a)</sup>	1.73	2.07	2.25	1.91	1.53	2.06	2.16
麦斯明	0.12	N. A	0.11	0.13	0.14	0.13	0.13	0.13	0.14
苯	0.93	0.89	0.93	1.25	0.96	0.89	1.03	0.87	1.16
吡啶	1.02	0.81	1.00	1.11	0.96	0.84	0.85	0.89	1.12
甲苯	1.82	N. A	1.85	2.71	2.29	1.72	2.21	1.67	2.76
2-甲基吡啶	0.38	0.24	0.35	0.36	0.31	0.35	0.23	0.41	0.36
3-和 4-甲基吡啶	1.36	0.47 <sup>b)</sup>	1.20	0.75	0.69	1.28	0.63	1.32	0.78
乙基苯	0.48	N. A	0.42	0.31	0.28	0.39	0.27	0.40	0.32
m-和 p-二甲基苯	1.03	N. A	1.00	1.01	0.91	0.95	0.84	0.87	1.01
苯乙烯	0.48	0.34	0.47	0.32	0.28	0.42	0.28	0.43	0.32
0-二甲基苯	0.28	N. A	0.25	0.21	0.19	0.26	0.19	0.25	0.22
1,3,5-三甲基苯	0.26	N. A	0.25	0.03	0.04	0.23	0.03	0.21	0.04
苯基腈	0.30	N. A	0.29	N. A	N. A	0.26	N. A	0.27	N. A
1,2,4-三甲基苯	0.15	N. A	0.15	0.12	0.13	0.14	0.10	0.13	0.13
苊烯	1.07	N. A	1.09	1.54	1.25	1.02	1.00	0.94	1.40
3-EP	N. A	0.10	N. A	0.19	0.17	N. A	0.16	N. A	0.20
甲醛	4.13	N. A	3.91	5.46	5.04	4.47	3.85	4.02	5.68
乙醛	7.44	N. A	8.35	13.64	10.75	8.05	9.21	7.51	12.52
丙酮+丙烯醛	2.16	N. A	2.24	N. A	N. A	2.23	N. A	2.19	N. A
丙醛	0.54	N. A	0.65	N. A	N. A	0.63	N. A	0.48	N. A
丁酮	0.79	N. A	0.87	N. A	N. A	0.93	N. A	0.84	N. A
苯甲醛	0.38	N. A	0.45	N. A	N. A	0.42	N. A	0.41	N. A
每小时空气换气量	0.02	0.05	0.02	0.10	0.10	0.02	0.10	0.02	0.10

<sup>a)</sup>N. A= 没有提供(not available); <sup>b)</sup>仅为 3-甲基吡啶的数据。

表 8 汇总了测试的市售卷烟和 1R4F 参考卷烟与 ETS 有关的 ETS 标识物、VOCs 和羰基化合物的散发因子 ( $\text{mg}/\text{支卷烟}$ )。环境实验室容积乘以每次试验测得的目标分析物的浓度,再除以吸烟支数就得到了散发因子。市售卷烟的烟碱和 3-EP 的平均散发因子分别为  $483 \pm 79$  与  $257 \pm 21 \mu\text{g}/\text{支卷烟}$ ,略低于参考卷烟。对参考卷烟进行了多次环境实验室试验 ( $n=4$ ),见表 1,大多数目标分析物的变异性小于或接近于该

取样和分析方法所估计的不确定值(表 2 和表 3)。这表明在环境实验室中进行的试验几乎没有引进额外的不确定因素。利用 ETS 的散发因子数据,可以研究室内空气质量控制的数学模型,也可以用来评价室内环境中人体对 ETS 的感受。例如,如果知道了抽吸的卷烟支数和室内的空间体积,可以通过近似计算得到需要的通风速率以降低毒害水平或得到舒适的浓度。

表 8 计算的 VOCs 在侧流烟气中的散发因子 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

化 合 物	肯塔基对照烟	市 售 卷 烟				平 均
	(1R4F)	低焦油	超低焦油	全香型		
试验次数	4	4	2	2	8	
3-EP	$274 \pm 27^b$	$247 \pm 9$	$256 \pm 31$	$283 \pm 13$	$257 \pm 21$	
烟碱	$603 \pm 22$	$427 \pm 49$	$490 \pm 49$	$585 \pm 9$	$483 \pm 79$	
麦斯明	$32 \pm 4$	$28 \pm 3$	$33 \pm 5$	$38 \pm 2$	$31 \pm 5$	
呋喃	$189 \pm 58$	$162 \pm 67$	$171 \pm 49$	$220 \pm 45$	$180 \pm 40$	
2-甲基-1,3-丁二烯	$1561 \pm 337$	$1534 \pm 504$	$1732 \pm 549$	$1728 \pm 243$	$1639 \pm 220$	
1-己烯	$108 \pm 27$	$99 \pm 31$	$99 \pm 22$	$126 \pm 45$	$105 \pm 19$	
2-丁酮	$166 \pm 40$	$139 \pm 40$	$135 \pm 36$	$175 \pm 36$	$150 \pm 31$	
2-甲基呋喃	$153 \pm 49$	$162 \pm 67$	$157 \pm 45$	$198 \pm 72$	$174 \pm 44$	
2-甲基-1,3-戊二烯	$13 \pm 8$	$8 \pm 4$	$13 \pm 4$	$13 \pm 9$	$11 \pm 5$	
苯	$256 \pm 45$	$229 \pm 27$	$229 \pm 22$	$247 \pm 31$	$234 \pm 17$	
1-庚烯	$72 \pm 22$	$43 \pm 18$	$63 \pm 18$	$81 \pm 22$	$57 \pm 19$	
庚烷	$144 \pm 67$	$144 \pm 90$	$76 \pm 49$	$108 \pm 67$	$113 \pm 61$	
2,5-二甲基呋喃	$49 \pm 22$	$54 \pm 27$	$49 \pm 13$	$67 \pm 31$	$58 \pm 14$	
吡啶	$279 \pm 45$	$247 \pm 67$	$216 \pm 54$	$252 \pm 54$	$241 \pm 33$	
甲苯	$499 \pm 58$	$459 \pm 63$	$441 \pm 31$	$472 \pm 27$	$457 \pm 22$	
2-甲基吡啶	$103 \pm 13$	$85 \pm 22$	$90 \pm 13$	$117 \pm 22$	$94 \pm 12$	
3-和 4-甲基吡啶	$373 \pm 90$	$297 \pm 108$	$328 \pm 58$	$373 \pm 49$	$324 \pm 36$	
乙基苯	$130 \pm 31$	$103 \pm 9$	$99 \pm 9$	$112 \pm 9$	$104 \pm 11$	
m-和 p-二甲基苯	$283 \pm 36$	$247 \pm 18$	$243 \pm 13$	$247 \pm 13$	$246 \pm 13$	
苯乙烯	$130 \pm 18$	$117 \pm 13$	$108 \pm 13$	$121 \pm 4$	$116 \pm 8$	
0-二甲基苯	$76 \pm 9$	$63 \pm 9$	$67 \pm 9$	$72 \pm 4$	$69 \pm 5$	
1,3,5-三甲基苯	$72 \pm 22$	$63 \pm 22$	$58 \pm 4$	$58 \pm 4$	$65 \pm 5$	
苯基腈	$81 \pm 18$	$72 \pm 9$	$67 \pm 4$	$76 \pm 9$	$75 \pm 5$	
1,2,4-三甲基苯	$40 \pm 9$	$36 \pm 4$	$26 \pm 4$	$40 \pm 4$	$38 \pm 3$	
苊烯	$292 \pm 36$	$270 \pm 22$	$261 \pm 36$	$265 \pm 31$	$275 \pm 13$	
1-甲基萘	$13 \pm 4$	$13 \pm 4$	$13 \pm 4$	$15 \pm 4$	$13 \pm 1$	
甲醛	$1134 \pm 81$	$967 \pm 99$	$1147 \pm 85$	$1138 \pm 67$	$1048 \pm 110$	
乙醛	$2043 \pm 184$	$2065 \pm 144$	$2065 \pm 148$	$2128 \pm 94$	$2081 \pm 85$	
丙酮+丙烯醛	$594 \pm 103$	$553 \pm 202$	$571 \pm 103$	$621 \pm 90$	$573 \pm 59$	
丙醛	$148 \pm 13$	$162 \pm 49$	$162 \pm 49$	$135 \pm 13$	$155 \pm 29$	
丁酮	$126 \pm 27$	$216 \pm 67$	$238 \pm 67$	$238 \pm 31$	$227 \pm 36$	
苯甲醛	$103 \pm 22$	$112 \pm 22$	$108 \pm 27$	$117 \pm 18$	$113 \pm 17$	

<sup>a</sup>散发因子是由环境实验室体积( $27\text{m}^3$ )乘以测得的 VOCs 的浓度,再除以吸烟支数而得到。

<sup>b</sup>不确定值为标准偏差。

## 4 结论

本项研究在环境实验室中测定了环境烟气(ETS)的多种挥发性有机物,该环境实验室中目标化合物的唯一来源就是 ETS。本文描述的环境实验室是一种用来比较由不同卷烟产生的 ETS 的有效方法,此方法也可用来同时测定许多不同的 ETS 成分。

根据环境实验室试验的结果,可以得到所选择的 VOCs 与 3-EP(一种熟悉的 ETS 气相成分标识物)的特征比率,并且可以计算得出 ETS 成分的散发因子。

本项研究得到的特征比率与以往报道的通过类似研究得到的数据吻合较好。这表明:在 ETS 是目标化合物的一种来源的“真实”室内环境中,特征比率可以用于 ETS 中目标化合物的定性和定量。“真实”室内环境受多种来源的复杂的混合物影响。

然而,为了确定大量市售牌号卷烟的 VOCs 与 3-EP 的特征比率,同时为了证明可以应用特征比率对“真实”室内环境中 ETS 目标 VOCs 进行浓度分配,还需在环境实验室和“真实”环境中进行进一步的研究。

## Characterization of volatile organic compounds associated with environmental tobacco smoke

Sung-Ok Beak<sup>1</sup> and Roger A. Jenkins<sup>2</sup>

1 Dept. of Environmental Engineering, Yeungnam University, Kyungsan 712-749, Korea

2 Chemical and Analytical Science Division, Oak Ridge National Laboratory, TN, USA

### Abstract

In this study, a wide range of volatile organic constituents of environmental tobacco smoke (ETS) were determined using an environmental chamber, where ETS is the sole source of target compounds. ETS was generated in an environmental chamber by a number of different cigarettes including the Kentucky reference cigarette and eight different commercial brands. More than 30 compounds were measured simultaneously for a total of twelve experimental runs. The target compounds are classified into three major classes, i. e. vapor phase ETS markers including 3-ethylpyridine (3-EP) and nicotine carbonyl compounds including formaldehyde, and volatile organic compounds (VOCs). The results from the chamber study were used to generate characterized ratios of selected VOCs to 3-EP, a vapor phase ETS marker. Emission factors for VOCs associated with ETS were also estimated. The characteristic ratios appeared to be generally in good agreement with published data obtained by environmental chamber studies similar to this study. This implies that the ratios may be useful for identifying and quantifying the impact of ETS as a source of target compounds in 'real world' indoor environments, which is affected by a complex mixture of multi-sources. The environmental chamber method described here provides a direct and reliable method to compare the ETS generated by different cigarettes. The method can also be applied to the simultaneous determination of many different ETS components.

Key words: Environmental tobacco smoke(ETS) Volatile organic compounds(VOCs) Nicotine 3-Ethylpyridine Benzene Environmental chamber