

# 苏玛罐-气相色谱质谱联用法筛查车内空气中风险挥发性有机化合物

江楠 万伟 游刚 何海峰 赵军霞

(中国汽车工程研究院股份有限公司,重庆 401122)

**摘要:** 对11个国家车内/室内空气质量指南的化合物进行梳理,获得31种值得关注的对人体存在健康风险限值的挥发性有机化合物(VOC)清单。以M1类新车为研究对象,基于苏玛罐-气相色谱质谱联用法定量分析车内空气中的104种挥发性有机化合物,将测试结果与清单限值对比,筛查出除国标规定的8项外,车内空气中风险挥发性有机化合物包括二氯甲烷(2.45~706  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )、乙酸乙烯酯(0.91~440  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )、4-甲基-2-戊酮(0.49~372  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )、萘(0~24.2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )、丁二烯(0.14~4.80  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )、四氯化碳(0~7.15  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )、三氯乙烯(0~5.01  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )、1,2-二溴乙烷(0~1.59  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )。对后续车内空气质量国家标准修订提出扩大车内空气中VOC的管理清单、重新评估现行国家标准中8项物质的限值、设置预防性浓度与危害性浓度2个限值等建议。

**关键词:** 车内空气 苏玛罐-气相色谱质谱联用法 风险挥发性有机化合物

中图分类号:X820

文献标志码:B

DOI: 10.19710/J.cnki.1003-8817.20240334

## Study on Screening of Risk Volatile Organic Compounds in Cabin of Vehicle by Summa Canister Gas Chromatography-Mass Spectrometry

Jiang Nan, Wan Wei, You Gang, He Haifeng, Zhao Junxia

(China Automotive Engineering Research Institute Co., Ltd., Chongqing 401122)

**Abstract:** A list of 31 VOCs with risk limits for human health is obtained by sorting out the compounds in the vehicle/indoor air quality guidelines of 11 countries. M1 type new vehicles are chosen as objects, a quantitative analysis of 104 volatile organic compounds in cabin of vehicle is conducted based on the summa canister gas chromatography-mass spectrometry method. The test results are compared with the list guidelines to screen for risk volatile organic compounds in cabin of vehicle. Except for the 8 items in the international standard, the screening result shows risk volatile organic compounds in the cabin of vehicle include dichloromethane (2.45~706  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), vinyl acetate (0.91~440  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), 4-methyl-2-pentanone (0.49~372  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), naphthalene 0~24.2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , butadiene (0.14~4.80  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), carbon tetrachloride (0~7.15  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), trichloroethylene (0~5.01  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), 1,2-dibromoethane (0~1.59  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Suggestions for the subsequent revision of the national standard for vehicle air quality include expanding the management list of VOCs in the indoor air, reevaluating the limit values of 8 substances in the current national standard, and setting 2 limit values for preventive and hazardous concentrations.

**Key words:** Air in car, Summa canister-gas chromatography mass spectrometry method, Risk volatile organic compounds

## 1 前言

GB/T 27630—2011《乘用车内空气质量评价指

南》<sup>[1]</sup>于2012年3月1日起正式实施。该指南根据车内空气中挥发性有机物的种类、来源和车辆主要内饰材料本身的挥发特性,确定了车内空气中

作者简介:江楠(1988—),男,高级工程师,硕士学位,研究方向为车内空气质量。

通信作者:赵军霞(1988—),女,工程师,硕士学位,研究方向为车内空气质量。

基金项目:车辆排放与节能重庆市重点实验室资助项目(0001KT CP 20230420)。

参考文献引用格式:

江楠,万伟,游刚,等.苏玛罐-气相色谱质谱联用法筛查车内空气中风险挥发性有机化合物[J].汽车工艺与材料,2025(5):38-43.

JIANG N, WAN W, YOU G, et al. Study on Screening of Risk Volatile Organic Compounds in Cabin of Vehicle by Summa Canister Gas Chromatography-Mass Spectrometry[J]. Automobile Technology & Material, 2025(5): 38-43.

苯、甲苯、二甲苯、乙苯、苯乙烯、甲醛、乙醛、丙烯醛为8种主要控制物质,并规定了浓度限值。标准实施后,汽车行业加强了对标准规定的8种挥发性有机物的管控并开展了大量研究<sup>[2-5]</sup>,近年来,车内空气质量得到显著改善。但车内挥发性有机物的构成远远不止标准规定的8种,其他有机物对人体健康同样存在一定风险。现行国标规定的Tenax管采样及DNPH管采样方法由于其选择吸附性,无法捕集到车内所有有机化合物,不利于开展挥发性有机化合物(Volatile Organic Compounds, VOCs)全谱筛查,需探索新的车内空气采样方法。HJ 759—2023《环境空气 65种挥发性有机物的测定罐采样/气相色谱-质谱法》<sup>[6]</sup>中的苏玛罐采样法为车内空气采样提供了新思路,苏玛罐系统采样不受温度、湿度、压力的影响,能够全组分采样,包括车内空气中低含碳量的VOCs和部分杂环化合物(如胺类、含硫化合物),采集过程中不存在采样穿透,结合气相色谱质谱联用仪(GC-MS)能够对104种VOCs实现定量分析。

近年来,多个国家和组织依据毒理学和医学的科学新知识、新型化合物的出现等情况制修订了室内/车内空气质量指南或法令。比如标准GB/T 18883—2022《室内空气质量标准》<sup>[7]</sup>中增加了三氯乙烯和四氯乙烯指标。多个国外室内/车内空气质量指南或法令中覆盖了更多种类的有毒有害物质,例如《德国室内/车内空气指南》<sup>[8]</sup>涵盖了130余种物质,该指南也适用于德国机动车辆的车内空气质量。日本汽车制造商协会(JAMA)对日本国内制造和销售的新乘用车参照日本厚生劳动省为13种物质设定的室内浓度指南值,包括邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)和邻苯二甲酸二丁酯(DBP)等阻燃剂和增塑剂<sup>[9]</sup>。

在查阅11个国内外室内/车内空气质量指南或法令的新进展的基础上,整理有毒理学依据的车内空气中需关注的VOCs清单。利用苏玛罐-气相色谱质谱联用仪测试21辆国内新生产乘用车车内空气中104种挥发性有机物的种类和含量;将车内VOCs的测试结果与梳理出的VOCs清单关联对比,筛查国标8项以外的车内空气中风险挥发性有

机化合物。

## 2 试验

### 2.1 试验设备

a. 样车: M1类新车21辆(含轿车和SUV车型),下线时间均在30天内。

b. 整车VOC测试环境舱: 9 m×5 m×5 m(美国CTS公司)。

c. 苏玛罐: 3.2 L, 硅烷化的惰性不锈钢罐(美国Entech公司)。

d. 稀释配气仪: Entech4700型(美国Entech公司)。

e. 自动清罐仪: Entech3100D型(美国Entech公司)。

f. 自动进样器: Entech7016型(美国Entech公司)。

g. 预浓缩仪: Entech7200型(美国Entech公司)。

h. 气相色谱-质谱联用仪(GC-MS): 7890B-5977B型(美国Agilent公司)。

### 2.2 试验试剂

a. 标准气体: PAMS、TO15和ISTD标准气体,可溯源至NIST(美国Linde公司)。

b. 高纯氮气: 利达气体有限公司,体积分数 $\geq 99.999\%$ 。

c. 高纯氦气: 利达气体有限公司,体积分数 $\geq 99.999\%$ 。

### 2.3 试验方法

#### 2.3.1 预处理及采样方法

启动整车VOC测试环境舱,设置舱内温度为25℃,相对湿度为50%R.H.,舱内各点风速不超过0.3 m/s,舱内各VOCs背景浓度不超过0.02 mg/m<sup>3</sup>。在整车VOC测试环境舱外移除车辆内部构件表面的覆盖物后,将样车推入环境舱,打开样车门、窗、后备箱、车内储物格等,确认乘员舱进风口风门、发动机和空调等设备均处于关闭状态,静置6 h。选择前排座椅头枕连线的中点(可滑动的前排座椅应滑到滑轨的最后位置点)为采样点,安装采样装置组并布置温度传感器。采样装置包括金属固定装置、采样导管、采样管等,采样导管选用聚四

氟乙烯材料。敞开6 h后,关闭车辆所有车门、窗、后备箱、车内储物格等,进入16 h的封闭阶段,在此期间车辆与环境舱无气体交换。封闭阶段结束后,将真空状态的苏玛罐与聚四氟乙烯管相连,进行瞬时采样。

### 2.3.2 分析方法

采样完毕后利用气相色谱-质谱联用仪定量分析车内空气中的104种VOCs。

苏玛罐参数设置:冷阱温度为-185~220 °C;进样体积为样品400 mL,内标50 mL。

GC-MS参数设置:利用GC-FID/MS双检测器测定目标化合物,样品首先经预分离柱DB-1(柱长60 m、膜厚1.0 μm、内径0.25 mm)进行分离,低碳组分(C<sub>2</sub>~C<sub>3</sub>)切换到FID检测器中进行分析检测,其余组分通过MS进行分析,此方法避免了低碳组分在MS检测中受到水分子及空气中其他杂质碎片离子的干扰。GC柱箱初始温度为30 °C,保持5 min;然后以8 °C/min升温至220 °C,保持1 min;色谱柱流量为1.0 mL/min,载气为高纯氦气(体积分数>99.999%);离子源温度为230 °C、四级杆温度为150 °C、传输线温度为250 °C;EI(全扫描):33.0~270.0 u。

## 3 结果与讨论

### 3.1 车内空气中需关注的VOCs清单研究

基于本研究通过苏玛罐-气相色谱质谱联用仪能够准确定量的104种VOCs,对德国《室内/车内空气指南》、韩国建设交通部《新规制造汽车的室内空气质量管理标准》(公告号:2013—549)<sup>[10]</sup>、日本JASO Z125《室内空气质量指南》与JAMA《乘用车厢内VOC测试方法与指南》、英国《室内空气质量指南》、法国《室内空气质量指南》<sup>[11]</sup>、奥地利《室内空气风险评估指南》、比利时《佛兰德室内空气法令(2018)》<sup>[12]</sup>、美国加州《空气有毒物质热点计划》<sup>[13]</sup>、中国GB/T 27630—2011《乘用车内空气质量评价指南》、中国GB/T 18883—2022《室内空气质量标准》中规定的VOCs及其指南值进行梳理,整理出31种车内空气中需关注的有健康危害限值的VOCs清单,如表1所示。

表1 31种车内空气中需要关注的有健康危害限值的VOCs清单

化合物名称	VOC类型	指南值	指南值出处
异丙醇	OVOC	3 200 (1 h) 7 000 (C)	美国加州
乙酸乙烯酯	OVOC	200 (C)	美国加州
乙酸乙酯	OVOC	6 000或600	德国
甲基丙烯酸甲酯	OVOC	2 100或1100	德国
4-甲基-2-戊酮	OVOC	1 000或100	德国
二甲苯	芳香烃	800或100 200 870	德国 日本 韩国
苯	芳香烃	0.2或2 30	法国 韩国
甲苯	芳香烃	3 000或300 20 000 260 14 000或5 000 1 000	德国 法国 日本 比利时 韩国
乙苯	芳香烃	2 000或200 1 500 3 800 1 000	德国 法国 日本 韩国
苯乙烯	芳香烃	300或30 220 220	德国 日本 韩国
萘	芳香烃	30或10(v)	德国
氯乙烷	卤代烃	30 000 (C)	美国加州
氯乙烯	卤代烃	180 000 (1 h)	美国加州
一溴甲烷	卤代烃	3 900 (1 h) 5.0 (C)	美国加州
二氯甲烷	卤代烃	2 000或200 600 14 000 (1 h), 400 (C)	德国 加拿大 美国加州
三氯甲烷	卤代烃	300 150 (1 h), 300 (C)	加拿大 美国加州
1,2-二氯乙烷	卤代烃	400 (C)	美国加州
1,1,1-三氯乙烷	卤代烃	68 000 (1 h), 1000 (C)	美国加州
四氯化碳	卤代烃	1.7 1 900 (1 h), 40 (C)	加拿大 美国加州
三氯乙烯	卤代烃	2或20 2.5或0.2 2.3 6 600 (C)	法国 比利时 世卫组织 中国 美国加州
1,1-二氯乙烯	卤代烃	70 (C)	美国加州
1,2-二溴乙烷	卤代烃	0.8 (C)	美国加州

续表

化合物名称	VOC类型	指南值	指南值出处
四氯乙烯	卤代烃	1 000 或 100	德国
		250	法国
		38 或 4	比利时
		120	中国
		20 000 (1 h)	美国加州
氯苯	卤代烃	1 000 (C)	美国加州
氯代甲苯	卤代烃	240 (1 h)	美国加州
1,4-二氯苯	卤代烃	60	加拿大
		240	日本
		800 (C)	美国加州
正己烷	烷烃	7 000 (C)	美国加州
环己烷	烷烃	6 000	加拿大
丁二烯	烯烃	1.7	加拿大
		660 (1 h)	
		9.0 (8 h)	美国加州
		2.0 (C)	
丙烯	烯烃	3 000 (C)	美国加州
二硫化碳	有机硫	6 200 (1 h), 800 (C)	美国加州

### 3.2 车内空气中104种VOCs解析

利用苏玛罐对21辆新车内空气进行采样,气相色谱-质谱联用仪定量分析104种VOCs,发现正丁烯、十二烷、十一烷、二氯甲烷、癸烷、乙酸乙酯、甲苯、异戊烷、4-甲基-2-戊酮、二硫化碳、乙酸乙酯、环己烷、乙炔检出浓度和检出频率均较高。

将这些VOCs按照含氧挥发性有机化合物(OVOC)、芳香烃、卤代烃、炔烃、烷烃、烯烃、有机硫大类进行比例统计发现,车内空气中烷烃的平均含量最高,与前期研究结果一致<sup>[14]</sup>。各类VOCs具体含量为烷烃(18.3%~81.6%,平均42.3%)、OVOC(0%~35.9%,平均17.1%)、芳香烃(4.2%~75.9%,平均14.5%)、卤代烃(0.9%~42.2%,平均11.8%)、烯烃(1.3%~31.7%,平均7.7%)、有机硫(0.8%~17.5%,平均4.4%)、炔烃(0%~18.7%,平均2.2%)。

如图1所示,将车内空气中31种需要关注的有健康危害限值VOCs的含量进行统计分析,车型4和车型11的VOCs总浓度较高,分别为2 692 μg/m<sup>3</sup>和2 681 μg/m<sup>3</sup>,超过3倍四分位差外;其余19款车型车内空气中31种VOCs总浓度范围为144~1 063 μg/m<sup>3</sup>,变异系数为0.59,离散程度较小。

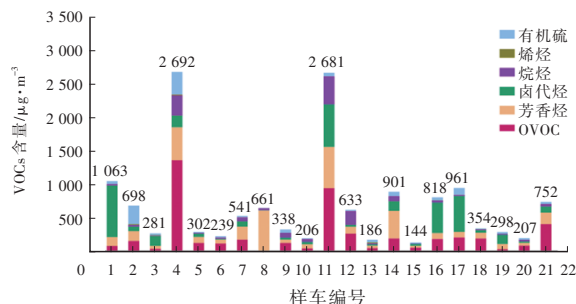


图1 车内空气中31种有健康危害限值的VOCs含量与构成  
对化合物含量之间的显著性差异进行统计学分析发现,车型4和11在6种类别VOC中均出现极端异常值和温和异常值,其他车型随机在某一类VOC出现异常值。车内空气中OVOC、芳香烃和卤代烃的含量差异无统计学意义,烷烃与烯烃含量差异有统计学意义,如图2所示。

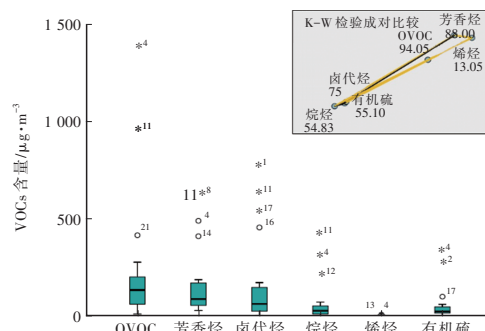


图2 化合物含量之间显著性差异分析

### 3.3 车内空气中有健康风险的VOCs筛查

通过对21辆新车车内VOCs进行苏玛罐采样及定量分析,鉴定出8种车内空气中能检出且超过国外车内/室内空气质量指南限值的VOCs,分别是二氯甲烷(2.45~706 μg/m<sup>3</sup>,2A类致癌物)、乙酸乙酯(0.91~440 μg/m<sup>3</sup>,2B类致癌物)、4-甲基-2-戊酮(0.49~372 μg/m<sup>3</sup>,刺激眼睛和呼吸系统)、萘(0~24.2 μg/m<sup>3</sup>,高剂量时人类溶血性贫血,长期造成呼吸道病变及癌变)、丁二烯(0.14~4.80 μg/m<sup>3</sup>,生殖系统毒性,影响发育)、四氯化碳(0~7.15 μg/m<sup>3</sup>,诱发肾上腺肿瘤)、三氯乙烯(0~5.01 μg/m<sup>3</sup>,致慢性肾癌)、1,2-二溴乙烷(0~1.59 μg/m<sup>3</sup>,2A类致癌物),上述VOCs分别超标1.6~4.2倍。GB/T 27630—2011规定苯的限值为0.11 mg/m<sup>3</sup>,二甲苯的限值为1.50 mg/m<sup>3</sup>,远高于其他国家车内/室内空气中苯和二甲苯的限值。车内空气中苯(1.12~9.75 μg/m<sup>3</sup>,1类致癌物,与白血病有关),最高浓度样本超法国《室内空气质量指南》指南值4.9倍,车内空气中二甲苯(7.69~

168  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,影响神经中枢系统)最高浓度样本超德国《室内/车内空气指南》近1.7倍,具体见图3和表2。

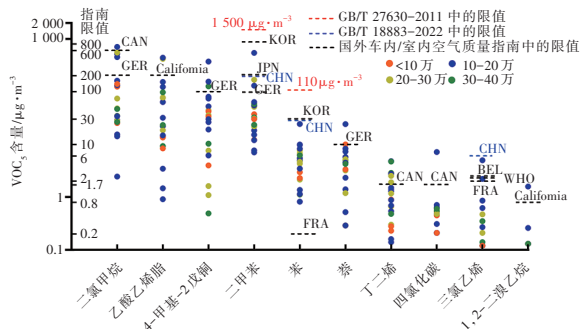


图3 车内空气中VOCs超限值情况

化合物名称	CAS号	指南值
4-甲基-2-戊酮	108-10-1	100(预防值,德国) 1000(危害值,德国)
二氯甲烷	75-09-2	200(预防值,德国) 2000(危害值,德国) 600(加拿大)
四氯化碳	56-23-5	1.7(加拿大)
三氯乙烯	79-01-6	6(中国) 20(德国) 2.1(WHO, $10^{-3}$ 概率)
乙酸乙烯酯	108-05-4	200(美国加州)
1,2-二溴乙烷	106-93-4	0.8(美国加州)
丁二烯	106-99-0	1.7(加拿大) 9(美国加州, 8 h)
萘	465-73-6	10(预防值,德国) 30(危害值,德国)
苯	71-43-2	0.2(法国) 30(韩国)
二甲苯	1330-20-7	800(危害值,德国) 100(预防值,德国) 200(日本) 870(韩国)

对国标8项外的VOCs超过表1中指南值的情况进行整理不难发现,三氯乙烯超标率最高,达47.6%;其次是丁二烯和二氯甲烷,超标率分别为28.5%和19.0%;4-甲基-2-戊酮的超标率为14.3%;乙酸乙烯酯超标率为9.5%;萘、四氯化碳、1,2-二溴乙烷的超标率均为4.8%。对国标8项内的VOCs超过表1中指南值的情况进行分析可以发现,苯超标率为100%;二甲苯超标率为9.5%。研究认为车辆售价的高低与车内VOCs含量高低无必然联系,可能受到研究样本中售价10~20万区间车型样品

量偏多的局限性影响。

### 3.4 对后续车内空气质量国家标准的建议

基于研究结果,对后续车内空气质量国家标准修订过程提出以下建议:

a. 扩大车内空气中VOCs的管理清单。可考虑将更多车内空气中常见VOCs(如表2中的VOCs)纳入,以满足不同人群的差异化需求。

b. 重新评估现行国家标准中8项物质的限值。现行国家标准已实施了10余年,在此期间,国际社会对国标8项物质有了新的科学见解与评价进展。韩国与日本等多国近年来更新了其车内空气中挥发性有机物的限值,与之相比,中国现行国家标准中苯与二甲苯的限值较松,可考虑适当加严。

c. 设置预防性浓度与危害性浓度2个指南值。参考德国、比利时相关指南,对VOCs组分设置2个指南值。指南值I为预防性浓度指南值:描述了车内空气中物质的浓度,根据目前的科学知识,即使在终生接触该浓度或低于该浓度,也不会对健康产生不利影响。指南值II为危害性浓度指南值:基于物质效应阈值的当前毒理学和流行病学知识的效应相关值,代表当车内空气中VOCs浓度高于这个水平时,不能以足够的概率排除对人类健康的有害影响。

## 4 结束语

本文对德国《室内/车内空气指南》、韩国《新规制造汽车的室内空气质量标准》等11个国内外规范、标准中规定的VOCs及其指南值进行梳理,整理出31种车内空气中需关注的有健康危害限值的VOCs清单。

利用苏玛罐采样-气相色谱质谱联用法筛选出车内空气中除国标规定的8项之外有潜在健康风险的8种挥发性有机物:二氯甲烷、乙酸乙烯酯、4-甲基-2-戊酮、萘、丁二烯、四氯化碳、三氯乙烯、1,2-二溴乙烷。最后,对后续车内空气质量国家标准修订提出3点建议,包括扩大车内空气中VOCs的管理清单、重新评估现行国家标准中8项物质的限值、设置预防性浓度与危害性浓度2个指南值。

## 参考文献:

- [1] 环境保护部. 乘用车内空气质量评价指南: GB/T 27630—2011[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2011.
- [2] 李力, 江楠, 仇雁翎. 新乘用车内空气中的挥发性有机物污染特征及健康风险[J]. 中国环境监测, 2023, 5(39): 156-164.
- [3] 肖瑶, 郑虹, 白雨萍, 等. 温度对汽车内饰零部件中 VOCs 散发的影响研究[J]. 汽车工艺与材料, 2022(4): 1-4.
- [4] 姚其海, 许明春, 胡隽隽, 等. 多工况下整车 VOC 散发特性研究[J]. 装备维修技术, 2022(3): 59-62.
- [5] 罗伟杰, 吴燕恒, 蔡和晟. 基于 HJ/T 400—2007 的车内空气质量测试影响因素分析[J]. 汽车工艺与材料, 2024(4): 62-66.
- [6] 生态环境部. 环境空气 65 种挥发性有机物的测定罐采样/气相色谱-质谱法: HJ 759—2023[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2023.
- [7] 国家市场监督管理总局. 室内空气质量标准: GB/T 18883—2022[S]. 北京: 中国标准出版社, 2022.
- [8] German Indoor Air Guidelines Committee. German Committee on Indoor Air Guide Values[EB/OL]. (2021-8-3) [2024-6-11]<https://www.umweltbundesamt.de/en/topics/health/commissions-working-groups/german-committee-on-indoor-air-guide-values>.
- [9] Japan Automobile Manufacturers Association, Inc. JAMA Announces Voluntary Guidelines for Reducing Vehicle Cabin VOC Concentration Levels: JAMA Report No.98[R]. Chicago, IL, USA: JAMA, 2005.
- [10] South Korean Ministry of Construction and Transportation. New Regulations on Indoor Air Quality Management Standards For automobiles: No. 2013-549[R]. Seoul, South Korea: South Korean Ministry of Construction and Transportation Release, 2013.
- [11] ANSES. Indoor Air Quality Guidelines[EB/OL]. (2014-6-12)[2014-6-4]. <https://www.anses.fr/en>.
- [12] DE BROUWERE K, BAUTMANS B, BENOY S, et al. Establishing Target and Intervention Guidance Values for Indoor Air in Dwellings and Publicly Accessible Buildings: The Flemish Approach[J]. International Journal of Hygiene and Environmental Health, 2020, 230.
- [13] MARTY M A. Air Toxics Hot Spots Program Guidance Manual[M]. America: California Air Resources Board, 2015: 58-64.
- [14] 江楠, 游刚, 刘丹凤, 等. 车内空气中醛类与苯系物散发特性和健康效应[J]. 科学技术与工程, 2019, 19(34): 433-439.