

杨雪, 吉鑫, 王荟, 等. 环境空气中的 28 种异味物质罐采样-气相色谱质谱法定量及半定量分析方法的建立[J]. 环境化学, 2023, 42(3): 1049-1052.

YANG Xue, JI Xin, WANG Hui, et al. Establishment of quantitative and semi quantitative analysis methods for tank sampling of 28 odor substances in ambient air at plant boundary by gas chromatography-mass spectrometry[J]. Environmental Chemistry, 2023, 42 (3): 1049-1052.

环境空气中的 28 种异味物质罐采样-气相色谱质谱法定量及半定量分析方法的建立*

杨雪^{1,2}** 吉鑫^{1,2} 王荟^{1,2} 尹戈³ 沈忱³

(1. 国家环境保护地表水环境有机污染物监测分析重点实验室, 南京, 210019; 2. 江苏省环境监测中心, 南京, 210019; 3. 岛津企业管理(中国)有限公司上海分公司, 上海, 200233)

摘要 本文建立了 28 种环境空气中异味物质采用罐采样-气相色谱质谱分析方法, 该方法在 1—20 nmol·mol⁻¹ 范围内线性良好, 方法检出限为 0.001—0.03 nmol·mol⁻¹, 方法性能指标满足精确定量要求. 将 28 种异味物质和 4 种内标相关信息导入生成专用异味数据库, 该数据库包含保留指数、气味阈值、气味描述、校准曲线等信息, 可实现无标准品时对环境空气中异味物质进行半定量筛查. 通过标准品和厂界环境空气实际样品进行验证, 采用精确定量和数据库半定量, 结果差异均在可接受范围.
关键词 环境空气, 异味物质, 精确定量, 半定量筛查.

Establishment of quantitative and semi quantitative analysis methods for tank sampling of 28 odor substances in ambient air at plant boundary by gas chromatography-mass spectrometry

YANG Xue^{1,2}** JI Xin^{1,2} WANG Hui^{1,2} YIN Ge³ SHEN Chen³

(1. State Environmental Protection Key Laboratory of Monitoring and Analysis for Organic Pollutants in Surface Water, Nanjing, 210019, China; 2. Jiangsu Provincial Environmental Monitoring Center, Nanjing, 210019, China; 3. Shimadzu China Co. Ltd, Shanghai, 200233, China)

Abstract 28 kinds of odor substances in the ambient air at the boundary of the plant are collected by specially prepared canisters and analyzed by GCMS. The linearity of the method is good in the range of 1 — 20 nmol·mol⁻¹, and the detection limit of the method is 0.001— 0.03 nmol·mol⁻¹. The performance indexes of the method meet the requirements of precise determination. Meanwhile, 28 kinds of odor substances and 4 kinds of internal standard information are imported into and generated into a special odor database, which contains information such as retention index, odor threshold, odor description and calibration curve, which can realize semi quantitative screening of odor substances in the ambient air at the plant boundary when there is no standard. Through the verification of standard and actual samples respectively, the deviation between accurate quantitative and database semi quantitative results of all substances is within the acceptable range.

Keywords Ambient air, Odor substances, Accurate quantitative, Semi-quantitative.

异味(恶臭)污染物是指一切刺激嗅觉器官引起人们不愉快感觉及损害生活环境的气体物质^[1]. 空气中的异味物质包括 H₂S、NH₃ 等无机小分子以及大量的有机物, 如醛酮类化合物、醇类、酯类、芳香烃类等^[2]. 这类异味物质的测定、评价、溯源、治理等都较困难^[3]. 2018—2020 年“全国生态环境信访投诉举报管理平台”接到恶臭投诉占总投诉

* 国家标准制修订基金(2019-4)资助.

** 通信联系人 Corresponding author, E-mail: yangx@jshb.gov.cn

量的比例稳中有升,是公众投诉最强烈环境问题之一^[4].某些石化工业集中地区,90%以上是异味污染投诉^[1].

目前环境空气中异味物质的监测标准方法主要是人工嗅辨法^[5],该法可以快速判断恶臭污染的程度,但不能对异味物质进行定性定量分析.异味物质嗅阈值低的特点对于仪器分析方法提出较高要求,检出限高、灵敏度差的现有仪器分析法一直制约着异味物质的监测监管,特别是针对目前排放量较大的醛酮类、酯类等异味物质,现有标准方法并不适用^[6-7].因此,亟需探索建立环境空气中异味物质定性定量,以更深刻认识环境空气异味污染特征.

本课题通过文献调研选取厂界环境代表性的异味成分,建立了28种环境空气中的异味物质采用罐采样-气相色谱质谱法分析精确定量方法,并借鉴岛津 Off-flavor 异味分析系统的工作思路,建立28种环境空气异味半定量分析数据库,该数据库可实现无标准品及无人工嗅闻操作条件下,对环境空气中的异味物质进行半定量筛查,从而为将来“指纹化”比对和溯源提供技术保障.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器:GCMS-QP2020 NX 气相色谱-质谱联用仪(日本岛津);Ultra+Unity xr+Kori+CIA 大气预浓缩仪(英国 Markes);色谱柱:DB-Wax(30 m×0.25 mm×0.25 μm).

标准物质:28种异味物质定制标气(四川中测院,1 μmol·mol⁻¹),配制成浓度为4.0 nmol·mol⁻¹和20.0 nmol·mol⁻¹的标准使用气;内标气(1,2-二氟苯,氯溴甲烷,氯苯-d5,4-溴氟苯,美国 Linde,1 μmol·mol⁻¹),配制成浓度为40 nmol·mol⁻¹的内标标准使用气.

1.2 分析条件

气相色谱-质谱条件 升温程序:35℃(保持15 min)以10℃·min⁻¹升温至230℃(保持5 min);进样口温度:150℃;进样方式:分流(分流比:63.7);离子化方式:EI(电子能量70 eV);离子源温度:200℃;采集模式:FAAST(Scan范围:30—400 amu;SIM离子信息见表1).

表 1 各组分校准曲线及检出限信息

Table 1 The information on calibration curve and LOD of compounds

化合物	英文名称	CAS号	离子(m/z)	相关系数 r	检出限/(nmol·mol ⁻¹)	阈值/(nmol·mol ⁻¹)	异味描述
丙醛	Propionaldehyde	123-38-6	58,39,57	0.9998	0.02	1	香味
异丁醛	Isobutylaldehyde	78-84-2	72,41,43	0.9999	0.004	0.35	刺鼻味
丙酮	Acetone	67-64-1	58,42,43	0.9996	0.003	42000	辛辣味
正丁醛	<i>n</i> -Butylaldehyde	123-72-8	72,44,57	0.9999	0.05	0.67	强烈的辛辣味
乙酸乙酯	Ethyl acetate	141-78-6	70,43,88	0.9999	0.008	870	菠萝香味
2-丁酮	methyl ethyl ketone	78-93-3	43,57,72	0.9999	0.08	440	酸臭
乙酸异丙酯	Isopropylacetate	108-21-4	87,43,61	0.9999	0.007	160	果香味
戊醛	<i>n</i> -Valeraldehyde	110-62-3	58,57,86	0.9999	0.02	0.41	杏仁味,辣味,麦芽味
乙醇	Ethanol	64-17-5	45,31,46	0.9998	0.03	520	酒精味
丙烯酸甲酯	Methyl acrylate	96-33-3	85,55,59	0.9999	0.03	3.5	辛辣味
异丙醇	Isopropanol	67-63-0	45,41,43	0.9998	0.008	26000	酒精味
异戊醛	Isovaleraldehyde	590-86-3	58,44,71	0.9999	0.008	0.1	苹果味
三氯乙烯	Trichloroethylene	79-01-6	130,95,132	0.9999	0.001	3900	氯仿味
丙烯酸乙酯	Ethyl acrylate	140-88-5	55,73,99	0.9999	0.003	0.26	辛辣味,刺鼻味
甲基丙烯酸甲酯	Methyl methacrylate	80-62-6	69,41,100	0.9999	0.005	210	辛辣味,刺鼻味
甲基异丁酮	Methyl isobutyl ketone	108-10-1	100,58,85	0.9998	0.004	170	令人愉悦的气味
甲苯	Toluene	108-88-3	92,65,91	0.9998	0.002	330	油漆味
丁烯醛	Crotonaldehyde	4170-30-3	70,41,69	0.9998	0.020	23	刺鼻味
乙酸正丁酯	ethyl <i>n</i> -butyrate	123-86-4	56,43,61	0.9999	0.006	0.04	梨香味
乙苯	Ethyl benzene	100-41-4	91,105,106	0.9999	0.007	170	汽油味
对二甲苯	<i>p</i> -Xylene	106-42-3	91,105,106	0.9999	0.030	58	天竺葵味
间二甲苯	<i>m</i> -Xylene	108-38-3	91,105,106	0.9999	0.002	41	塑料味
正丁醇	<i>n</i> -Butanol	71-36-3	56,41,43	0.9998	0.002	38	尖锐的杂醇味,腐臭

续表1

化合物	英文名称	CAS号	离子(m/z)	相关系数 r	检出限/($\text{nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$)	阈值/($\text{nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$)	异味描述
异丙苯	Isopropylbenzene	98-82-8	105,77,120	0.9999	0.003	8.4	芳香味、塑料味
邻二甲苯	<i>o</i> -Xylene	95-47-6	91,105,106	0.9999	0.002	380	天竺葵味
柠檬烯	Limonene	5989-27-5	136,68,93	0.9999	0.004	38	柠檬味
苯乙烯	Styrene	100-42-5	104,78,103	0.9999	0.003	35	汽油味、香油味
苯甲醛	Benzaldehyde	100-52-7	106,77,105	0.9998	0.001	5.5	杏仁味,焦糖味

大气预浓缩仪条件 除水冷阱: 捕集温度 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, 解析温度 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, 吹扫流量 $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. 聚焦冷阱: 捕集温度 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, 解析温度 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$, 吹扫时间 1 min , 解析时间 5 min , 吹扫流量 $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. 恒温部件: 高温阀 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, 样品传输管路 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, 传输线温度 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, 分流比 2:1, 聚焦冷阱升温速率 $100\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$. 采样前吹扫: 吹扫时间 3 min , 流速 $40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; 采样后吹扫: 吹扫时间 5 min , 流速 $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

2 结果讨论

2.1 建立精确定量方法

分别抽取 20、50、100、150、200、400 mL 浓度为 $20.0\text{ nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的标准使用气, 加入 50 mL 内标使用气, 配制目标物浓度分别为 1.0、2.5、5.0、7.5、10.0、 $20.0\text{ nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的标准系列, 内标物浓度为 $5.0\text{ nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$. 按照仪器参考条件, 依次从低浓度到高浓度进行测定绘制标准曲线. 抽取 20 mL 浓度为 $4.0\text{ nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的标准使用气, 加入 50 mL 内标使用气, 配制目标物浓度为 $0.25\text{ nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的标准点, 内标物浓度为 $5.0\text{ nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$. 按照仪器参考条件进样, 根据三倍信噪比(软件选择峰至峰模式)计算检出限.

通过保留时间和目标化合物的定量离子和辅助离子的丰度比进行定性, 根据定量离子的峰面积用校准曲线法计算, 检出限见表 1, 代表性组分的质量色谱图见图 1. 结果显示, 28 种异味物质的相关系数都可以达到 0.9995 以上, 具有良好的相关性. 此外, 各组分方法检出限为 $0.001\text{—}0.03\text{ mol}\cdot\text{mol}^{-1}$, 远低于其气味阈值.

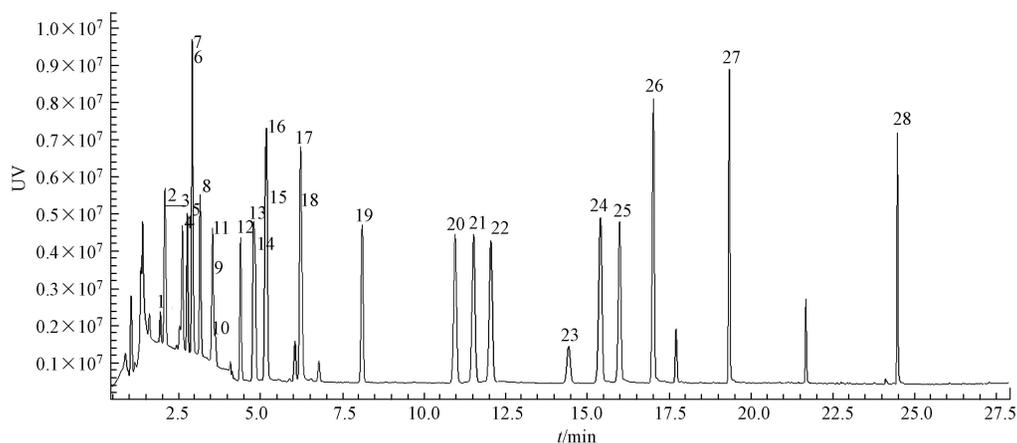


图 1 标准品 TIC 谱图($20\text{ nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Fig.1 Total ion chromatogram of standards

2.2 建立数据库半定量方法

通过将 28 种环境空气异味化合物名称、CAS 号、保留指数和保留时间、GCMS 采集信息、嗅味阈值、异味描述以及二次曲线导入岛津 Off flavor 数据库, 建立了 28 种环境空气异味半定量专属分析数据库. 在无标准品情况下, 环境空气样品经苏玛罐采样后, 与内标同时进样, 数据库可根据样品中内标的保留时间及响应, 得出半定量结果, 从而实现无标准品时对目标物的半定量分析, 特别适用于对于环境异味污染事件的半定量筛查.

2.3 标准品验证

选择测定校准曲线中间点($5.0\text{ nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$), 以标准品绘制校准曲线后所得的测定值记为精确定量值 A, 利用异味数据库收录的二次曲线系数结合该样品中的内标峰面积进行半定量分析的结果值记为半定量值 B, 对两者进行比较分析, 其比值列于表 2. 从表 2 可看出, 对于标准品的分析, 两种测定结果相对偏差除甲基异丁酮外, 均在 0.9%—13.4% 之间; 而甲基异丁酮虽然偏差较大, 仍与精确定量结果处在同一数量级.

2.4 实际样品验证

在江苏某工业园区用苏玛罐采集 2 个厂界环境空气样品进行分析, 进样体积为 200 mL, 按两种定量方式分别计算, 计算结果列于表 2. 结果显示, 虽然异丁醛、三氯乙烯、苯乙烯组分通过异味半定量数据库计算显示未检出, 而以精确定量计算结果检出, 但其检出值在 10 倍检出限以内, 定量结果远低于阈值, 故不会对环境空气中主要异味物质

的半定量筛查造成影响. 其余组分两种定量结果相对偏差在 3.1%—69.1% 之间, 表明半定量数据库与以标准品绘制标准曲线得出的结果处在同一数量级, 半定量数据库定量结果较为可靠.

表 2 某工业园样品采用不同定量方式的比对结果($\text{nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Table 2 Comparison results of samples from an industrial park using different quantitative methods

化合物	标准样品			实际样品#1			实际样品#2		
	A	B	相对偏差/%	A	B	相对偏差/%	A	B	相对偏差/%
丙醛	4.92	5.11	1.8	0.27	0.40	19.4	0.31	0.72	39.8
异丁醛	4.88	5.22	3.4	0.05	N.D.	—	0.06	N.D.	—
丙酮	4.61	5.08	4.8	3.1	3.43	5.1	4.56	10.20	38.2
正丁醛	4.88	5.22	3.4	0.13	0.05	44.4	0.20	0.33	24.5
乙酸乙酯	4.91	5.20	2.8	2.0	2.13	3.1	2.3	4.79	35.1
2-丁酮	4.96	5.20	2.4	0.31	0.38	10.1	0.47	1.01	36.5
乙酸异丙酯	4.99	5.21	2.2	N.D.	N.D.	—	N.D.	N.D.	—
戊醛	4.86	5.09	2.4	N.D.	N.D.	—	N.D.	N.D.	—
乙醇	4.96	5.58	5.9	0.9	4.93	69.1	1.20	13.54	83.7
异丙醇	4.83	5.17	3.4	3.66	4.00	4.4	4.27	9.32	37.2
丙烯酸甲酯	4.26	5.58	13.4	N.D.	N.D.	—	N.D.	N.D.	—
异戊醛	4.88	5.17	2.8	0.09	0.11	10.0	0.14	0.29	34.9
三氯乙烯	4.88	5.23	3.4	0.05	N.D.	—	0.08	N.D.	—
丙烯酸乙酯	4.92	5.16	2.4	N.D.	N.D.	—	N.D.	N.D.	—
甲基丙烯酸甲酯	4.94	5.24	3.0	N.D.	N.D.	—	N.D.	N.D.	—
甲基异丁酮	4.94	1.23	60.3	0.03	0.11	57.1	0.06	0.12	33.3
甲苯	4.84	5.27	4.2	1.10	1.06	1.9	2.42	3.82	22.4
丁烯醛	4.87	5.19	3.2	0.05	0.17	54.5	0.10	0.27	45.9
乙酸正丁酯	5.27	5.06	2.1	0.45	1.30	48.6	0.67	2.00	49.8
乙苯	4.91	5.19	2.7	0.52	0.48	4.0	0.49	0.97	32.9
对二甲苯	4.91	5.24	3.3	0.27	0.23	8.0	0.28	0.55	32.5
间二甲苯	4.92	5.28	3.6	0.45	0.42	3.4	0.49	1.00	34.2
正丁醇	4.81	4.97	1.6	0.54	1.04	31.6	0.56	1.60	48.1
异丙苯	4.96	5.27	3.1	N.D.	N.D.	—	N.D.	N.D.	—
邻二甲苯	4.96	5.14	1.8	0.31	0.28	5.1	0.35	0.68	32.0
柠檬烯	4.97	5.18	2.0	N.D.	N.D.	—	N.D.	N.D.	—
苯乙烯	4.98	5.16	1.8	N.D.	N.D.	—	0.05	N.D.	—
苯甲醛	5.03	4.94	0.9	0.16	0.81	67.0	0.26	1.10	61.8

注: (1)N.D.表示未检出; (2)“—”代表至少有一种定量方法未检出, 故比值不予计算.

3 结论

本文使用 Markes 大气预浓缩仪结合岛津 GCMS 系统建立了 28 种厂界环境空气中的异味分析方法, 并且在岛津 Off-flavor 异味分析系统, 将 28 种异味物质和 4 种内标信息导入并生成专用异味数据库, 该数据库还包含保留指数、气味阈值、气味描述、校准曲线等其它信息, 可实现无标准品对异味物质进行半定量筛查. 通过标准品和实际样品分别进行验证, 两种定量方式的差异(比值)在可接受范围内. 综上, 利用该数据库可实现厂界环境空气中异味物质半定量筛查分析, 为将来“指纹化”比对和溯源提供技术保障.

参考文献 (References)

- [1] 生态环境部. 恶臭污染物环境监测技术规范(二次征求意见稿[EB/OL]. [2015-11-01]. https://www.mee.gov.cn/gkml/hbb/bgth/201510/t20151023_315421.htm
- [2] 纪树满. 恶臭污染的防治 [J]. 重庆环境科学, 1999, 21(2): 27-28,41.
- [3] 胡冠九, 高占啟, 张涛, 等. 环境空气中异味物质的监测、评价与溯源 [J]. 中国环境监测, 2019, 35(4): 10-19.
- [4] 国家恶臭重点实验室. 2018-2020年全国恶臭/异味污染投诉情况分析[EB/OL]. [2021-08-01]. https://www.mee.gov.cn/xxgk2018/xxgk/sthjbs/202108/t20210802_853623.html
- [5] 国家环境保护局. 空气质量 恶臭的测定 三点比较式臭袋法: GB/T 14675—1993[S]. 北京: 中国标准出版社, 1993.
- [6] 胡冠九, 高占啟, 陈素兰, 等. 食品企业周边空气中异味挥发性有机物测定方法比较 [J]. 环境监控与预警, 2017, 9(5): 1-4.
- [7] 孙静, 王锐, 尹大强. 顶空固相微萃取-气质联用法同时测定城市水源水中的九种臭味物质 [J]. 环境化学, 2016, 35(2): 280-286.