

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 20520101151517

UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

城市大气气溶胶中有机胺和多环芳烃
的分析研究

Study on amines and polycyclic aromatic hydrocarbons
in urban aerosols

李文滨

指导教师姓名: 王小如 教授

陈 曦 教授

专业名称: 分析化学

论文提交日期: 2013 年 5 月

论文答辩日期: 2013 年 6 月

学位授予日期 2013 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2013 年 6 月

城市大气溶胶中有机胺和多环芳烃的分析研究

李文滨

指导教师

王小如
教授

陈曦
教授

厦门大学

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为王小如教授和陈曦教授课题的研究成果,获得王小如教授和陈曦教授课题经费资助,在王小如教授和陈曦教授实验室完成。

声明人(签名):

2013年5月13日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

摘要

有机胺 (Amines) 是重要的大气气溶胶示踪物, 对大气二次有机气溶胶 (Secondary Organic Aerosol, SOA) 的形成和生长具有重要意义, 多环芳烃 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs) 是大气中重要的可持续有机污染物, 对生物具有致癌, 致畸和致突变性的“三致”危害。本文以城市大气气溶胶中有机胺和多环芳烃为研究对象, 以气相色谱/质谱 (Gas Chromatography/Mass Spectrometry, GC/MS) 和离子色谱 (Ion Chromatography, IC) 为主要方法手段, 建立了两种分析方法检测低分子量有机胺, 并对香港地区 $PM_{2.5}$ 中有机胺的含量水平、来源和气象条件对有机胺的影响进行了研究。同时, 对厦门集美区 PM_{10} 中多环芳烃的污染水平、种类特征和来源等问题进行了分析讨论。

本论文共分五章:

第一章 绪论。描述了研究地区大气 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 的污染状况, 大气气溶胶中有机胺和多环芳烃的分析方法和研究现状, 并提出了本论文的研究背景和主要内容。

第二章 建立了对大气颗粒物 $PM_{2.5}$ 中八种小分子量有机胺进行分析研究的柱前衍生-GC/MS 方法和 IC 方法。在分别优化了两种方法的实验条件基础上, 比较了两种分析方法对实际样品的分析效果。结果表明 IC 方法操作简单, 有机试剂用量少, 对环境友好, 但灵敏度较低。柱前衍生-GC/MS 方法操作较繁琐, 但灵敏度和稳定性较好。因此柱前衍生-GC/MS 方法更适合于实际 $PM_{2.5}$ 样品的分析。

第三章 香港大气 $PM_{2.5}$ 中有机胺的分析研究。利用柱前衍生-GC/MS 方法研究了 2011–2012 年香港四季 $PM_{2.5}$ 样品中六种有机胺的含量水平和气象条件的影响。结果表明, 香港大气 $PM_{2.5}$ 中有机胺总含量在 **1.29–65.61 $\mu\text{g/g}$** 之间, 呈现显著季节性变化特征: 夏季 > 春季 > 秋季 > 冬季。并且受气温和风向的影响: 有机胺含量随气温上升而增加, 西南风盛行时有机胺含量最高。最后结合后向气团轨迹 (Air-mass Back Trajectories) 计算, 研究了 $PM_{2.5}$ 中有机胺的来源问题。结果表明香港 $PM_{2.5}$ 中的有机胺主要来自海洋。

第四章 厦门集美区活动高峰期期间大气 PM₁₀ 中多环芳烃的含量分布和来源分析。参照 EPA (US Environmental Protection Agency) 优先控制测定 16 种多环芳烃的标准分析方法, 采用气相色谱/质谱联用技术, 对从 2011 年 4 月 8 日至 22 日厦门集美区活动高峰期期间, 大气 PM₁₀ 中多环芳烃的污染状况进行了研究。在利用来源特征比值方法初步推断多环芳烃主要来源的基础上, 使用主成分分析-多元逐步回归法 (Principal Component Analysis-Multiple Regression, PCA-MR) 明确了各主要污染源对多环芳烃的贡献率。结果表明, 厦门集美区活动高峰期期间, 多环芳烃含量变化范围在 2.0–29.5 ng/m³ 之间, 主要以稠环数为 5 和 6 的重组分多环芳烃为主。厦门集美区活动高峰期期间大气 PM₁₀ 中多环芳烃的主要来源可归纳为化石燃料的燃烧和机动车尾气的排放, 它们对多环芳烃的贡献率分别为 70.9% 和 23.7%。

第五章 结论与展望。总结本论文的主要研究工作, 并展望了大气气溶胶研究中尚待解决的问题和研究的发展趋势。

关键词: 大气气溶胶 柱前衍生-气相色谱/质谱 离子色谱 有机胺 多环芳烃

Abstract

Amines are a class of important tracer in atmospheric aerosol and show their significant role in secondary organic aerosol (SOA) formation and growth. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) are a class of dangerous sustainable organic pollutants because of their carcinogenicity and genotoxicity. In this dissertation, two methods have been developed for the analysis of low molecular weight amines. The concentration and source of amines in PM_{2.5} of Hong Kong were studied, and the influence of weather conditions was discussed. In addition, the issues including concentration, species and source of PAHs in PM₁₀ of Jimei District, Xiamen were studied and analyzed.

This dissertation includes five parts:

In Chapter 1, the research background and the research progress in the analytical methods for the determination of amines and PAHs were summarized and reviewed. The study skeleton of the dissertation was also introduced.

In Chapter 2, two methods for the analysis of amines in PM_{2.5} have been developed. Eight kinds of low molecular weight amines were analyzed using the developed methods, which could be classified as precolumn derivatization-gas chromatography/mass spectrometry (PD-GC/MS) and ion chromatography (IC). The experimental conditions of the developed methods were optimized. In the determination of the amines in PM_{2.5}, the IC method was simple, organic solvent-less and environment-friendly, but the low sensitivity limited its applications. The PD-GC/MS provided much better sensitivity and stability in spite of complicated pretreatment. As a result, in the experiments, the PD-GC/MS was chosen for the analysis of amines in PM_{2.5}.

In Chapter 3, six kinds of low molecular weight amine contents in PM_{2.5} from Hong Kong were determined. The samples were collected from August 2011 to May 2012. Experimental results revealed that the concentration of amines in the PM_{2.5} ranged from **1.29 µg/g** to **65.61 µg/g**. Several affecting factors including the

temperature, season condition and wind direction were studied and discussed. Generally, the highest average concentration of amines could be found in summer, and the lowest one was obtained in winter. In addition, the secondly high level could be obtained in spring and the third high level in autumn could be found. Meanwhile, the concentration of amines was also influenced by the air temperature and wind direction. the concentration of amines increased with the rising of temperature, and the highest concentration appeared when the southwest wind blew. Combining with the calculation results using Air-mass Back Trajectories, the source of amines in PM_{2.5} of Hong Kong could be considered mainly from the ocean.

In Chapter 4, sixteen kinds of PAHs in PM₁₀ of Jimei District, Xiamen were analyzed based on the analytical method of US Environmental Protection Agency (EPA). The samples were collected in the periods from April 8th to 22nd, 2011, and the concentration of PAHs was found from **2.0 ng/m³** to **29.5 ng/m³**. The results revealed that the high molecular weight PAHs were more abundant than low molecular weight PAHs in PM₁₀. The main source of PAHs could be estimated by the Diagnostic Ratio Analysis method firstly, and the results preliminarily showed that main PAHs in PM₁₀ of Jimei District, were from fossil fuel combustion and vehicle emission. And then the contribution of each source was determined by the chemometric analysis of Principal Component Analysis-Multiple Regression (PCA-MR), the analytical results showed that 70.9% of PAHs was contributed by fossil fuel combustion and 23.7% was contributed by vehicle emission.

In Chapter 5, the study results were summarized and the future prospect of the research for the atmospheric aerosol was presented.

Keywords: atmospheric aerosol; precolumn derivatization-gas chromatography/mass spectrometry; ion chromatography; amines; Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

目 录

中文摘要.....	I
英文摘要.....	III
第一章 绪论	1
1.1 城市大气气溶胶的研究现状	1
1.1.1 大气颗粒物的概念.....	1
1.1.2 大气颗粒物的环境效应.....	1
1.1.3 大气颗粒物的健康效应.....	2
1.1.4 大气颗粒物的化学组分.....	4
1.2 气溶胶中有机胺的研究现状	5
1.2.1 有机胺的性质.....	5
1.2.2 大气气溶胶中有机胺的来源和含量.....	6
1.2.3 有机胺的分析方法.....	7
1.3 气溶胶中多环芳烃的研究现状	8
1.3.1 多环芳烃的结构和理化性质.....	8
1.3.2 多环芳烃的来源和污染现状.....	11
1.3.3 多环芳烃的来源解析.....	12
1.4 研究区域大气环境概况	14
1.4.1 香港特别行政区大气环境概况.....	14
1.4.2 厦门集美区大气环境概况.....	15
1.5 研究工作的背景和主要内容	16
1.5.1 研究背景.....	16
1.5.2 研究内容.....	17
第二章 大气颗粒物 PM_{2.5} 中有机胺的两种分析方法的建立	18
2.1 引言	18
2.2 实验部分	18
2.2.1 仪器与试剂.....	18
2.2.2 柱前衍生-气相色谱/质谱联用 (GC/MS) 分析方法的样品前处理.....	19

2.2.3 GC/MS 仪器操作条件	19
2.2.4 阳离子交换色谱 (IC) 分析方法的样品前处理.....	20
2.2.5 IC 分析方法的分析条件.....	20
2.2.6 IC 色谱图后处理.....	20
2.3 GC/MS 分析方法的建立	21
2.3.1 有机胺同时衍生化和液液萃取原理.....	21
2.3.2 有机胺同时衍生化和液液萃取的条件优化.....	22
2.3.3 建立六种有机胺衍生物标准质谱库.....	26
2.3.4 衍生效果.....	29
2.3.5 分析方法的评价.....	30
2.4 阳离子交换色谱 (IC) 分析方法的建立.....	31
2.4.1 离子色谱流动相改性.....	31
2.4.2 流动相流速的优化.....	34
2.4.3 无机阳离子干扰及排除.....	35
2.3.4 IC 分析方法的建立与评价.....	36
2.5 两种分析方法的比较	37
2.6 小结	38
第三章 香港大气 PM_{2.5} 中有机胺的分析研究	40
3.1 引言	40
3.2 实验部分	40
3.2.1 仪器与试剂.....	40
3.2.2 仪器操作条件.....	41
3.2.3 香港大气 PM _{2.5} 的采集.....	41
3.2.4 样品前处理.....	41
3.2.5 六种小分子有机胺的定量分析.....	41
3.3 结果与讨论	42
3.3.1 香港 PM _{2.5} 污染情况.....	42
3.3.2 PM _{2.5} 中有机胺的浓度随季节, 温度和风向的变化.....	42
3.3.3 六种有机胺之间的相关性.....	50
3.3.4 香港地区空气 PM _{2.5} 中有机胺来源的初步分析.....	50
3.4 小结	54

第四章 厦门集美区活动高峰期期间大气 PM₁₀ 中多环芳烃的含量分布和来源分析	56
4.1 引言	56
4.2 实验部分	57
4.2.1 仪器与试剂.....	57
4.2.2 厦门集美区大气 PM ₁₀ 的采集	57
4.2.3 样品前处理.....	59
4.2.4 仪器操作条件.....	59
4.2.5 定量分析.....	59
4.2.6 质量控制.....	60
4.3 结果与讨论	60
4.3.1 方法建立与评价.....	60
4.3.2 厦门集美区活动高峰期期间大气中 PM ₁₀ 的污染状况	64
4.3.3 厦门集美区活动高峰期期间多环芳烃污染情况.....	65
4.3.4 PM ₁₀ 中多环芳烃的种类特征	66
4.3.5 厦门集美区活动高峰期期间大气 PM ₁₀ 中多环芳烃来源的解析	67
4.4 小结	71
第五章 总结与展望	72
在学期间发表的论文	74
附录	74
参考文献	81
致谢	94

Table of Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Status on the research of urban aerosols	1
1.1.1 Definition of particles	1
1.1.2 Environmental effects of particles	1
1.1.3 Health effects of particles	2
1.1.4 Chemical compositions of particles	4
1.2 Status on the research of amines in aerosols	5
1.2.1 Properties of amines.....	5
1.2.2 Concentrations and sources of amines in aerosols.....	6
1.2.3 Analytical methods for amines	7
1.3 Status on the research of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in aerosols	8
1.3.1 Structure, physical and chemical properties of PAHs	8
1.3.2 Pollution status and sources of PAHs	11
1.3.3 Analysis on sources of PAHs.....	12
1.4 Profile on atmospheric environment of the studied areas	14
1.4.1 Profile on atmospheric environment of Hong Kong.....	14
1.4.2 Profile on atmospheric environment of Jimei District, Xiamen	15
1.5 Background and contents of research	16
1.5.1 Background of the study	16
1.5.2 Major contents of the study.....	17
Chapter 2 The development of two methods for the analysis of amines in PM_{2.5}	18
2.1 Introduction	18
2.2 Experimental	18

2.2.1 Instruments and reagents.....	18
2.2.2 Sample pretreatment of the precolumn derivatization-gas chromatography/mass spectrometry (PD-GC/MS) method.....	19
2.2.3 GC/MS conditions	19
2.2.4 Sample pretreatment of the ion chromatography (IC) method.....	20
2.2.5 IC conditions	20
2.2.6 After-treatment of IC chromatograms.....	20
2.3 the PD-GC/MS method development	21
2.3.1 The principle of simultaneous derivatization and liquid - liquid extraction for amines.....	21
2.3.2 Optimization of derivatization and liquid - liquid extraction process.....	22
2.3.3 Mass spectrum library establishment for the six amine derivatives	26
2.3.4 Derivating effect	29
2.3.5 Evaluation of the PD-GC/MS method	30
2.4 The IC method development	31
2.4.1 Optimization of the mobile phase	31
2.4.2 Optimization of the flow rate.....	34
2.4.3 Interference and exclusion of inorganic cations	35
2.4.4 Development and evaluation for the IC method.....	36
2.5 Comparison of the two methods	37
2.6 Conclusion	38
Chapter 3 The research for amines in PM_{2.5} of Hong Kong.....	40
3.1 Introduction.....	40
3.2 Experimental	40
3.2.1 Instruments and reagents.....	40
3.2.2 Instrument conditions.....	41
3.2.3 PM _{2.5} Collection	41
3.2.4 Sample pretreatment	41
3.2.5 Quantitative analysis of the six low molecular weight amines.....	41
3.3 Results and discussion	42
3.3.1 Pollution of PM _{2.5} in Hong Kong.....	42

3.3.2 The influence of the temperature, season condition and wind direction to concentrations of amines.....	42
3.3.3 The correlation between the six amines.....	50
3.3.4 Preliminary analysis on the source of amines.....	50
3.4 Conclusion	54
Chapter 4 Analysis on concentration, distribution and source of PAHs in PM₁₀ of Jimei District, Xiamen during the busy period.....	56
4.1 Introduction.....	56
4.2 Experimental	57
4.2.1 Instruments and reagents.....	57
4.2.2 PM ₁₀ collection	57
4.2.3 Sample pretreatment	59
4.2.4 Instrument conditions.....	59
4.2.5 Quantitative analysis.....	59
4.2.6 Quality control	60
4.3 Results and discussion	60
4.3.1 Method development and evaluation	60
4.3.2 Pollution of PM ₁₀	64
4.3.3 Pollution of PAHs.....	65
4.3.4 Species of PAHs	66
4.3.5 The source analysis on PAHs in PM ₁₀ of Jimei District, Xiamen during the busy period.....	67
4.4 Conclusion	71
Chapter 5 Summary and prospect.....	72
Publications during the study.....	74
Appendix.....	74
Reference.....	81
Acknowledgement.....	94

第一章 绪论

1.1 城市大气气溶胶的研究现状

1.1.1 大气颗粒物的概念

大气气溶胶是指直径为 0.002–100 μm 的液体或固体微粒均匀地分散在大气中形成的相对稳定的悬浮体系,而这些悬浮微粒则被称为大气颗粒物。大气颗粒物种类常以粒径划分:

总悬浮颗粒物 (Total Suspended Particles, TSP), 是悬浮在大气中空气动力学直径 $\leq 100 \mu\text{m}$ 的颗粒物,它源自烟雾、尘埃、煤炭等固体或液态水珠,能长时间悬浮在大气中。

可吸入颗粒物 (Inhalable Particles, IP), 是空气动力学直径 $\leq 10 \mu\text{m}$ 的可被鼻和嘴吸入的颗粒物,通称为 PM_{10} , 也叫飘尘。

细颗粒物 (Fine Particles, $\text{PM}_{2.5}$) 是指空气动力学直径 $\leq 2.5 \mu\text{m}$ 的颗粒物;与之对应的 $2.5 \mu\text{m} <$ 空气动力学直径 $< 10 \mu\text{m}$ 的颗粒物称为粗颗粒物 (Coarse Particles)。

1.1.2 大气颗粒物的环境效应

(1) 大气颗粒物是影响能见度的重要因素。

尽管大气颗粒物占大气中很少的部分,但在城市中对大气光学性质的影响可达 99%^[1],自二十世纪七十年代以来,大气颗粒物对能见度的影响就一直是环保部门极为关注的问题。大气能见度主要是由空气分子和大气颗粒物对光的吸收和散射作用(统称为消光作用)决定的。大气颗粒物的消光作用与颗粒物粒径密切相关。有研究指出粒径小于 $2.5 \mu\text{m}$ 的颗粒物消光作用远大于粒径大于 $2.5 \mu\text{m}$ 的颗粒物,其中以粒径在 $0.4\text{--}0.7 \mu\text{m}$ 内的颗粒物对可见光的消光作用最强^[2]。

光的散射是能见度降低的主要原因。空气分子对光的散射作用很小,而大气颗粒物对光较强的散射作用减小了目标物与天空背景之间的对比度^[3],造成能见度降低。有学者认为颗粒物中水溶性硫酸盐和硝酸盐对可见光的散射作用最强^[4]。

光的吸收是能见度降低的另一重要因素^[5]。大气颗粒物对光的吸收作用几乎全部来自颗粒物中的元素碳。元素碳主要分布在粒径小于 1 μm 的细颗粒物中，因此细颗粒物对光的吸收比散射更强。在细颗粒物中，元素碳对能见度的降低效率，大约是硫酸盐和硝酸盐的 3 倍^[3]，在某些地方甚至可以使能见度降低一半以上^[6]。

(2) 大气颗粒物对气候的影响。

大气颗粒物对太阳光的散射和吸收，不仅能影响能见度，更重要的是通过对太阳辐射的散射和吸收直接影响全球气候。也可以通过云凝结核的形式改变云的光学性质和云的分布，从而间接影响气候^[7]。

(3) 大气颗粒物对降水的性质有不可忽视的影响。

大气中凝结核的成云和降水对颗粒物的冲刷均能使颗粒物进入云水和降水中。颗粒物中的各种化学成分进入云水和降水后，发生复杂变化，影响甚至决定降水的性质。例如降水的酸碱性便受到大气颗粒物的影响。据周福民等人^[2]对北京中关村气溶胶的研究发现，大气颗粒物的酸性组分主要集中在粒径小于 1.5 μm 的细颗粒物中，这部分颗粒物具有较强酸性，极有可能促进降雨酸化。而王玮等人^[8]认为，粗颗粒物中含有较多碱性物质，可在一定程度上缓冲降雨中的酸性物质。

(4) 大气颗粒物的全球性污染。

Kim 等人^[9]和 Lee 等人^[10]研究发现，起源于中国大陆的大气污染物和中国西北地区的沙尘暴可以被输送到韩国甚至北太平洋的夏威夷和北美地区^[11]，表明大气颗粒物的传输距离可高达上万公里。尤其是 $\text{PM}_{2.5}$ 等细颗粒物粒径更小，吸附污染物更多，同时作为大气非均相化学反应的载体，更易造成全球性污染，严重影响全球大气环境的化学循环。

1.1.3 大气颗粒物的健康效应

大气颗粒物的健康效应主要包括两个方面：流行病学研究和毒理学实验。

二十世纪八十年代以来，在大气颗粒物对流行病的影响方面，进行了大量的研究。这些研究揭示了长期或短时间暴露于大气颗粒物环境中与多种健康指标，例如就诊率次数、呼吸系统发病率、肺活量降低和死亡率等之间的关系。欧美国家的流行病研究结果表明，医院哮喘病发病率，入院人数以及死亡人数都会随大

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库