

学校编码: 10384

密级_____

学号: 22620071152391

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

气溶胶中硝基多环芳烃和有机酸的
污染研究

Study on the pollution of NPAHs and organic acids in aerosol

张萌萌

指导教师姓名: 王新红副教授

吴水平副教授

专业名称: 环境科学

论文提交日期: 2010年06月

论文答辩时间: 2010年06月

2010年 月

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()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名): 张萌萌

2010年6月22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）：张萌萌

2010年6月22日

目 录

摘要	V
Abstract	VII
第一章 前言	1
1.1 研究意义	1
1.2 研究目的	2
1.3 研究内容和技术路线	2
第二章 研究进展	4
2.1 来源和危害	4
2.2 理化性质和环境行为	6
2.3 分析方法	11
2.3.1 NPAHs 的分析方法	11
2.3.2 有机酸的分析方法	12
2.4 大气中的含量和分布	13
2.4.1 大气中 NPAHs 的含量和分布	13
2.4.2 大气中有机酸的含量和分布	16
第三章 材料与amp;方法	19
3.1 研究区域概况	19
3.2 大气颗粒物样品的采集	20
3.2.1 采样站点的布设	20
3.2.2 样品的采集	22
3.3 分析方法和质量控制	23
3.3.1 材料准备	23
3.3.2 NPAHs 分析方法的建立	23
3.3.3 有机酸的分析方法	26
3.3.4 质量控制与质量保证	27
第四章 大厦门湾气溶胶中 NPAHs 的污染特征	30
4.1 大厦门湾大气 PM ₁₀ 中 NPAHs 的浓度水平	30

4.2 大厦门湾大气 PM ₁₀ 中 NPAHs 季节变化	32
4.3 大厦门湾大气 PM ₁₀ 中 NPAHs 的空间分布	35
4.4 厦门大学海洋楼顶大气 PM ₁₀ 中 NPAHs 的日变化	37
4.5 隧道和城市交通点大气 PM ₁₀ 中 NPAHs 的差异	38
第五章 海洋楼顶气溶胶中有机酸的污染特征	40
5.1 海洋楼顶大气 PM ₁₀ 中二元羧酸的浓度水平和季节变化	40
5.2 海洋楼顶大气 PM ₁₀ 中有机酸的日变化	42
5.3 海洋楼顶大气颗粒物中有机酸的粒径分布	49
5.4 二元羧酸的源谱分析及老化研究	52
第六章 结论	55
参考文献	56
附录	67
致谢	68

Content

Abstract in Chinese	V
Abstract	VII
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Background	1
1.2 Research purposes	2
1.3 Objects and research route	2
Chapter 2 Overview	4
2.1 Source and hazard	4
2.2 Physicochemical properties of NPAHs and organic acids.....	6
2.3 Analytical methods.....	11
2.3.1 Analytical methods of NPAHs	11
2.3.2 Analytical methods of organic acids	12
2.4 The levels and distributions in atmosphere.....	13
2.4.1 The levels and distributions of NPAHs in atmosphere	13
2.4.2 The levels and distributions of organic acids in atmosphere	16
Chapter 3 Material and methods	19
3.1 Sampling situation	19
3.2 Atmospheric sample collection	20
3.2.1 Sampling sites.....	20
3.2.2 Sample collection	22
3.3 Analysis methods and QA/QC	23
3.3.1 Matetial and preparation	23
3.3.2 The establishment of analysis method for NPAHs	23
3.3.3 The analysis method for organic acids	26
3.3.4 QA/QC	27
Chapter 4 Characteristic of NPAHs in Big Xiamen Bay	30
4.1 The concentration of PM ₁₀ -bound NPAHs in Big Xiamen Bay	30
4.2 Seasonal variation of PM ₁₀ -bound NPAHs in Big Xiamen Bay.....	32
4.3 Spatial distribution of PM ₁₀ -bound NPAHs in Big Xiamen Bay	35
4.4 Diurnal variations of PM ₁₀ -bound NPAHs on the roof of Ocean Building	

.....	37
4.5 The difference of PM ₁₀ -bound NPAHs between tunnel and traffic sites	38
Chapter 5 Characteristic of organic acids in aerosol on the roof of Ocean Building	40
5.1 The concentration and Seasonal variation of PM ₁₀ -bound DCAs.....	40
5.2 Diurnal variations of PM ₁₀ -bound organic acids	42
5.3 Size distribution of organic acids in partical.....	49
5.4 Source spectrum and aging of DCAs	52
Chapter 6 Conclusion	55
References	56
Appendix	67
Acknowledgements	68

摘要

硝基多环芳烃 (NPAHs) 和有机酸是大气中广泛存在的有机物, 主要来自化石燃料和生物质的不完全燃烧和大气化学反应二次生成。大厦门湾 (包括厦门、漳州、泉州、金门) 一直以来是中国沿海较为发达的区域之一。经济发展导致了环境的变化, 空气质量有逐渐下降的趋势。为此, 本文对 NPAHs 和有机酸的分析方法进行筛选和优化, 对大厦门湾 8 个采样点气溶胶中的 NPAHs (包括 9-硝基蒽, 2+3-硝基荧蒽, 1-硝基芘, 7-硝基苯并[a]蒽, 6-硝基苯并[a]芘) 和厦门大学海洋楼顶气溶胶中有机酸 (包括 C2-C10 的直链二元羧酸、邻苯二甲酸、十六烷酸和十八烷酸) 进行了监测, 探讨其时空分布、季节变化、昼夜变化及粒径分布特征, 对两种污染物的来源进行了探讨, 得出以下结果:

1. 与 GC-EI/MS 法相比, GC-NCI/MS 法检测 NPAHs 具有很低的检测限, 且克服了 HPLC 方法需要衍生和多次萃取的繁琐, 满足大气颗粒物中痕量 NPAHs 的检测要求。

2. 大厦门湾所有站点 NPAHs 的季节变化表现为夏季最低, 秋季较低, 春冬高的趋势, 偏南风对污染物的稀释作用和混合层高度升高对污染物扩散作用的加大是夏季浓度最低的主要原因。各采样点 NPAHs 主要组成均为 2+3-硝基荧蒽和 9-硝基蒽, 光化学反应生成 NPAHs 对本地区贡献较大。空间分布受本地排放源和气象条件的影响。交通密集区 (厦大海洋楼、湖里区) NPAHs 浓度最为严重, 本地污染源较少的漳州校区、大嶝的污染主要来自外来源的传输。夜间 NPAHs 的浓度大于白天, 原因是夜间 NPAHs 主要来自 PAHs 与 NO_3 自由基的气相和非均相反应, 大气层结稳定使其在夜间具有一定的累积趋势; 而白天 NPAHs 受光降解的影响。钟鼓山隧道中 NPAHs 含量显著高于城市交通点 (海洋楼顶和环岛干线), 其中 1-硝基芘高出约 2 个数量级, 在 6 种 NPAHs 中占绝对优势, 而城市交通点 NPAHs 谱分布则以 2+3-硝基荧蒽为主, 显示光化学反应来源。

3. 海洋楼顶二元羧酸 (DCAs) 总量在秋季的浓度最高, 主要原因是偏北风不利于污染物的稀释和较强的光照强度有利于二元羧酸的光化学反应生成。壬二酸的生物来源贡献较大, 其它 DCAs 主要来自机动车尾气的一次排放和大气中挥

发性有机物的光化学反应。日变化测量结果显示, DCAs 总浓度与排放源强度和气压呈显著正相关关系, 而与温度和风速呈显著负相关关系。十六烷酸、十八烷酸和壬二酸的日变化规律不明显, 与气压、湿度呈一定的正相关关系, 与温度和风速呈一定的负相关关系。有机酸的粒径分布主要呈双峰分布, 丙二酸、辛二酸、壬二酸主要来自海盐飞溅和生物过程, 乙二酸、丁二酸、戊二酸和邻苯二甲酸主要来自云内过程、非均相反应及气粒转化冷凝过程。十六烷酸和十八烷酸在细颗粒物上的来源与 DCAs 不同。交通点的 DCAs 组成区别于一次源谱, 显示光化学反应二次生成来源。发动机直接排放的己二酸、癸二酸在大气环境中可降解为较低碳数的 DCAs。

关键词: 硝基多环芳烃; 有机酸; 季节变化; 昼夜变化; 粒径分布; 来源

Abstract

Nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons (NPAHs) and organic acids are widely distributed in the atmosphere. They are either formed directly from incomplete combustion processes of fossil and biomass and/or from gas and heterogeneous phase reactions of precursors and atmospheric oxidants. Big Xiamen Bay which is located on the southeastern coast of China, to the west of Taiwan Strait, including Xiamen, Kinmen, part of Zhangzhou and Quanzhou, is an important economic engine of Western Taiwan Straits Economic Zone. Recently, air pollution has become one of the most visible environmental problems in this area. In this study, the analysis methods of particulate NPAHs and organic acids were established. Eight sites at Big Xiamen Bay were selected to collect PM₁₀ samples in a year. A total of 6 NPAHs (including 9-NAN, 2+3-NF, 1-NP, 7-NBaA, 6-NBaP) and 12 organic acids (including C2-C10 dicarboxylic acids, phthalic acid and C16 and C18 monocarboxylic acids) associated with PM₁₀ were determined. For the organic acids analysis, only samples from the site at the ocean building were used. The results indicated that:

1. Comparing with gas chromatography-electron impact/mass spectrometry (GC-EI/MS), high performance liquid chromatography-fluorescence detection (HPLC-FLD) methods for measuring NPAHs, gas chromatography-negative chemical ionization/mass spectrometry (GC-NCI/MS) method had higher selectivity and sensitivity. Furthermore, the pre-treatment process of samples before GC-NCI/MS analysis was relatively simple.

2. Significant seasonal variations of PM₁₀-bound NPAHs were found in Big Xiamen Bay with higher levels in winter and spring and low levels in summer and autumn. The seasonal variations were influenced by wind direction and height of atmospheric mixing layer. The concentrations of NPAHs in traffic area were much higher than those in Kinmen mainly due to the strong emission sources (vehicle exhaust). Moreover, the NPAHs were mainly formed in the atmosphere via reactions of their parent PAHs with NO₃ radical at night. The concentrations and profiles of NPAHs at the ocean building (very close to a busy road) were significantly different from those monitored in the tunnel where primary emission was the main source.

3. The highest concentrations of the dicarboxylic acids (DCAs) on the roof of

Ocean Building were found in autumn characterized with a significant biogenic source (high fraction of azelaic acid). DCAs concentrations were positively correlated with emission intensity (vehicle volume) while negatively correlated with temperature and wind speed. The diurnal variation of monocarboxylic acids (MCAs) is not significant. A typical bimodal distributions were found for DCAs with two peaks in the range of $0.56\mu\text{m}$ - $1.0\mu\text{m}$ and $3.2\mu\text{m}$ - $5.6\mu\text{m}$ while the two peaks for MCAs is in the range of $1.0\mu\text{m}$ - $1.8\mu\text{m}$ and $3.2\mu\text{m}$ - $5.6\mu\text{m}$. The profiles of DCAs at the traffic site was different from those for engine exhaust suggesting the significant contribution of secondary source (photochemistry reactions). Adipic acid and sebacic acid could degrade into lower molecular weight DCAs under the conditions of sunlight.

Keywords: NPAHs; DCAs; seasonal variation; diurnal variation; size distribution; source

第一章 前言

1.1 研究意义

硝基多环芳烃 (NPAHs) 是多环芳烃 (PAHs) 的硝基化衍生物, 指分子中包含两个或两个以上以稠环形式连接在一起的苯环, 苯环上具有一个或两个硝基取代基的一类化合物。NPAHs 来源于人类活动中化石燃料 (煤、石油、天然气等) 和生物质 (木柴、秸秆等) 的不完全燃烧; 并可由 PAHs 和大气中的 OH 自由基、NO₃ 自由基、N₂O₅ 或 HNO₃ 的光化学反应二次生成。NPAHs 在环境中广泛存在, 具有长距离迁移能力^[1, 2], 占大气中直接致突变物质致突变贡献率的 50% 以上^[3, 4]。2010 年 4 月, 美国环保局向有毒物质排放 (TRI) 清单添加的 16 种化学物质中就包括 4 种 NPAHs。某些 NPAHs 有特殊的来源, 如 1-NP 主要来源于汽车尾气的一次排放^[5], 2-NF 和 2-NP 主要来自于光化学反应生成, 对这些分子标志物的研究, 有助于判断一次和二次来源对 NPAHs 的相对贡献。

有机酸是大气气溶胶中一类重要的水溶性有机物 (water soluble organic compounds, WSOC), 包括一元羧酸、二元羧酸 (DCAs)、羟基酸、酮酸等, 广泛存在于雨水、雪、冰、大气颗粒物等介质中^[6-11]。低分子量的有机酸在遥远的大西洋^[12]、太平洋气溶胶^[13, 14]、大陆的城市^[15]和郊区^[16]、南北极^[17-19]、热带^[16]和温带^[20]大气中均被检出。有机酸蒸汽压低, 易富集在气溶胶颗粒上, 是气溶胶颗粒物中含量最丰富的有机物种, 对二次气溶胶形成机理和粒径、组成有重要影响^[12]。有机酸易与大气中的碱性物质中和成盐, 形成云凝结核 (CCN), 改变成云过程, 增强云的反射, 导致区域和全球辐射强度的变化, 进而影响区域和全球气候; 当云凝结核大量形成时, 可以降低城市大气能见度^[21], 增加气溶胶中的酸度。由于存在与金属发生螯合反应的能力, 二元羧酸可能会对建筑物的材料和外露的电线引起更大的危害^[22]。低分子量有机酸可通过干、湿沉降对土壤和水体造成酸化, 影响陆地和海洋生态系统。主要来源于光化学反应的低分子量的二元羧酸在大气中比较稳定, 浓度相对较高, 研究它们的来源和生成途径可以获得大气中有机物二次转化方面的信息^[23]。此外, 气溶胶中的有机酸还会对人体健康

产生负面影响，诱发呼吸系统和心血管系统疾病^[24]。

目前，国内对 NPAHs 的研究多停留在检测方法的摸索和单一地点 NPAHs 浓度的观测上，尚缺乏区域性的时空分布研究，对其形成机制的研究也有待开展。对有机酸的研究较多，但在厦门地区的研究还未见报道。大厦门湾（包括厦门、泉州、漳州、金门）沿岸工农业、旅游业、交通运输发展繁荣，近年来由于经济的飞速发展及能源的大量消耗，污染物大量排放、空气质量恶化加重。据大厦门湾内主要城市的环境质量报告显示，大厦门湾的空气质量呈现逐年下降趋势。厦门地区 2002 年空气质量优的天数占全年 40.3%，到 2008 年下降为 33.3%，空气污染指数从 43 上升到 57，金门地区的空气污染指标（PSI）年平均值由 2002 年的 52 上升至 2006 年的 67，首要污染物均为可吸入颗粒物（PM₁₀）。为应对经济与城市化快速发展带来的环境问题，有必要对大厦门湾气溶胶中的 NPAHs 和 DCAs 进行研究，为改善空气质量提供科学的数据支持，同时为今后本地区类似研究奠定基础。

1.2 研究目的

由于 NPAHs 在大气环境中的含量远低于 PAHs（2 个数量级），有机酸的 GC-MS 分析需要复杂的衍生过程，且环境样品基底复杂和实验仪器的限制，气溶胶中两种化合物的准确定量有一定的难度。建立选择性好、灵敏度高、检测限低的分析方法，有利于更准确的分析 NPAHs 和有机酸的浓度水平。在方法建立的基础上，再根据大厦门湾大气 PM₁₀ 中 NPAHs 的污染水平、谱分布、昼夜变化、季节变化、空间分布特征和海洋楼顶大气 PM₁₀ 中有机酸的污染水平、谱分布、粒径分布、昼夜变化特征，结合气象因素和污染物的性质说明其来源和健康效应，为本区域大气环境治理提供依据。

1.3 研究内容和技术路线

论文主要分六章阐述：第一章介绍本研究的意义、目的、研究内容和技术路线；第二章从 NPAHs 和有机酸的物理化学性质入手阐述其来源与危害，并对两种化合物的实验室分析方法、在大气中的含量和分布进行了综述；第三章介绍研

究区域概况、采样方法及实验室分析方法的建立过程；第四章讨论大厦门湾 PM₁₀ 中 NPAHs 的污染特征；第五章讨论了海洋楼顶有机酸的污染特征；第六章为结论；最后一部分是参考文献和致谢。

技术路线示意如下：

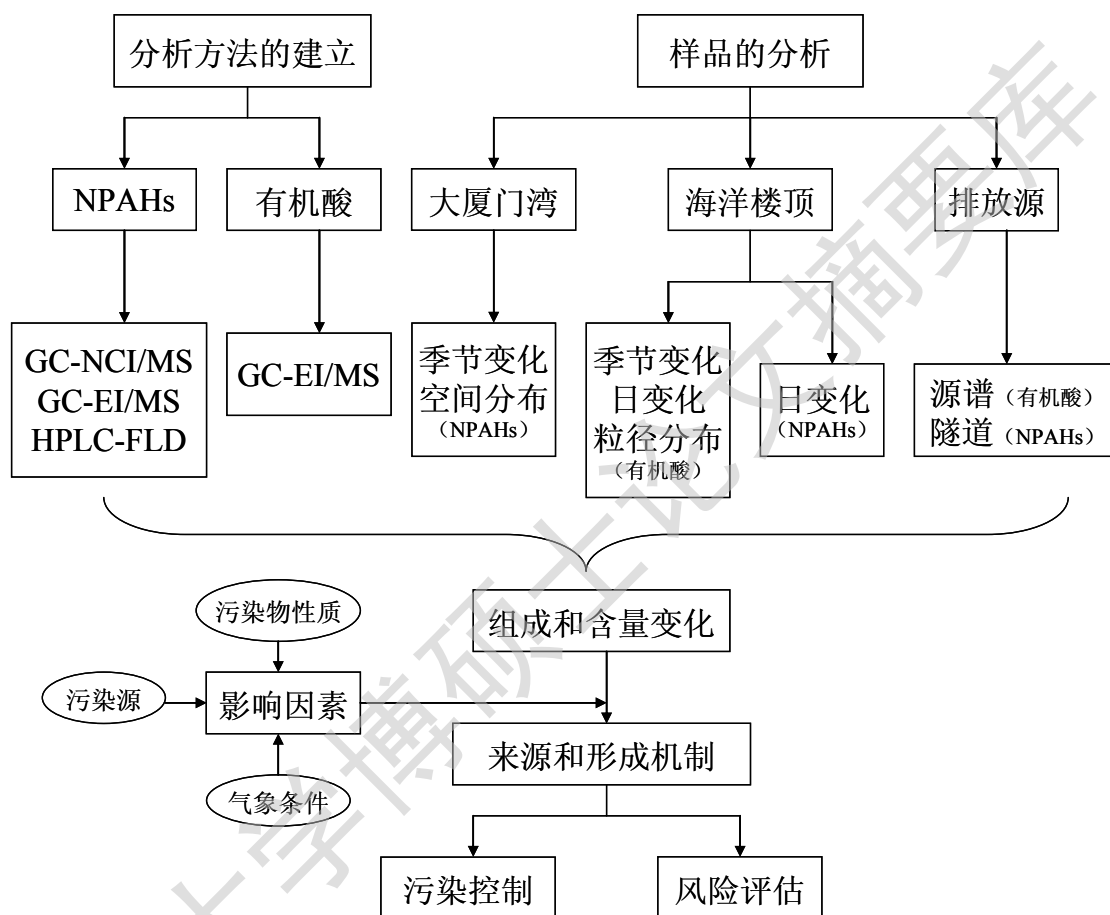


图 1.1 研究路线

Fig 1.1 Research route

第二章 研究进展

2.1 来源和危害

NPAHs 的来源主要有一次来源和二次来源。一次来源包括化石燃料（煤、石油、天然气等）和生物质（木柴、秸秆等）的燃烧。二次来源主要是大气光化学反应：在 NO_2 存在的条件下，气相中母体 PAHs 和 OH 自由基反应（白天）^[25-27] 或 NO_3 自由基（夜间）反应^[25, 28]；气溶胶中母体 PAHs 和 N_2O_5 ^[29] 或 HNO_3 ^[30] 反应生成，其中 N_2O_5 与颗粒相中的 PAHs 反应较快，其机理是 N_2O_5 分解成 NO_2^+ 和 NO_3^- ， NO_2^+ 作亲电子试剂，这个反应在强酸气溶胶中很重要。由于来源不同，生成的 NPAHs 的组成和相对含量也不同，因此可用不同 NPAHs 的相对丰度以及典型特征化合物之间的比值来辨别污染来源。2-NF 可由萤蒽和 OH 或 NO_3 自由基两种反应途径生成，而 2-NP 主要由芘和 OH 自由基反应生成，因此，用 2-NF/2-NP 比值可以判定 OH 自由基和 NO_3 自由基反应对 NPAHs 形成的贡献大小^[2]。比值在 5-10 之间，表示 OH 反应占主要地位；比值在 100 以上的，表示 NO_3 自由基反应占主要地位。白天， NO_3 自由基因其易被光降解，在大气中含量很低，OH 自由基反应对 NPAHs 的形成贡献较大。夜间，由于缺少光照，OH 自由基含量很低，主要是 NO_3 自由基反应^[26, 31]。其中，9-NAN 同时具有一次和二次来源。1-NP，3-NF 来源于机动车尾气的直接排放，1-NP 是柴油机汽车尾气中的主要 NPAHs^[32, 33]。由于 2-NF 主要是气相化学反应生成，因此用 2-NF/1-NP 的比值来评估直接排放与二次污染的相对贡献， $(2\text{-NF}/1\text{-NP}) < 5$ 指示 NPAHs 主要来自燃烧源的直接排放， > 5 指示气相反应形成机制^[2]。

虽然 NPAHs 在环境中的含量很低 ($\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$)，但占大气中直接致突变物质致突变贡献率的 50% 以上^[3, 4]。在 Ames 试验和动物实验中显示具有直接致癌性（不需 S9 酶催化）和很强的 EROD (ethoxyresorufin-O-deethylase) 活性。某些 NPAHs 的致癌性是 PAHs 的 10 倍，致突变性是 PAHs 的 2×10^5 倍^[34-36]。四环或四环以上的 NPAHs 最具遗传毒性^[36, 37]。硝基芘类在人类癌症的病因上可能比 BaP 更为重要。通常用毒性等效因子 (toxic equivalency factors, TEFs) 来评估 NPAHs 的致

癌活性^[38]。1,3-DNP, 1,6-DNP, 1,8-DNP 具有最强的致癌活性, 其中 1,6-DNP, 1,8-DNP 被国际癌症研究机构 (IARC) 归类为可能致癌物质 (Group 2B)^[39, 40]。据流行病学研究表明, NPAHs 暴露水平与肺癌发病率之间存在明显的相关关系^[40-43]。1-NP 的浓度高低可以用来衡量城市空气致癌活性大小^[44]。NPAHs 还具内分泌干扰活性^[45]。除吸烟外^[46], 大气中的 NPAHs 可通过直接的呼吸暴露对人体健康产生影响。

气溶胶中 WSOC 的来源有天然源和人为源。大量种植的脂类植物 (比如针叶林) 排放的有机物是气溶胶中的 WSOC 一个重要来源。另外, 生物质燃烧也是产生气溶胶中 WSOC 的一个重要天然来源。人为来源包括食物烹饪过程、机动车排放等^[47]。大气中人为源和天然源产生的挥发性有机物也可以二次转化为有机酸, 比较重要的途径是臭氧和烯烃的气相反应^[48-50]。挥发性芳香烃 (主要是苯和甲苯)、正构烷烃、环烯烃、醛类经过一系列的氧化反应, 最终都可以生成 C2-C5 等分子量较低的二元羧酸^[51]。高碳数二元羧酸的氧化降解也可以产生低碳数二元羧酸。乙二酸是光化学反应的最终产物, 性质稳定, 可以在大气中积累, 夏季高温、高湿、强太阳辐射促进了大气中光化学反应的形成。大气中碳数大于 2 的挥发和非挥发性有机物都有可能是乙二酸的前体物, 使得其来源广泛, 浓度远高于其它有机酸, 乙二酸的优先生成还很可能是由于其可来自苯和甲苯等芳香烃的光化学氧化降解, 而丙二酸、丁二酸不能从芳香烃氧化产生。来自海洋排放的不饱和脂肪酸经过光诱导氧化反应生成各种 ω -含氧羧酸, 其中 9-含氧羧酸含量相对较高, 源于生物产生的不饱和脂肪酸的双键位置具有 9 位优势^[52, 53]。9-含氧羧酸在大气中继续氧化生成壬二酸。Kawamura 等认为己二酸是机动车排放环己烯在大气中光化学氧化生成的, 而壬二酸是来自生物排放的 C9 位含有双键的不饱和酸的降解, 因而可以用己二酸/壬二酸 (C6/C9) 的比值粗略的判断人为源和生物源的相对贡献^[15]。丁二酸 (C4) 在光的作用下, 可以部分转化为丙二酸 (C3), 所以环境中丙二酸/丁二酸 (C3/C4) 的比值 (0.56-2.9) 比汽车尾气高 (0.25-0.44), 因此可以用 C3/C4 比值指示光化学反应对二元羧酸形成的影响, 比值越大, 表明光化学影响越大^[15]。邻苯二甲酸可由芳香烃 (如萘) 在大气中的氧化反应形成^[15]。一次源对二元羧酸的贡献也不容忽视。Kawamura 和 Dabek-Zlotorzynska 分别测定机动车尾气中含有显著的二元羧酸, 来自于内燃机中燃料的不完全燃烧^[22, 54]。Rogge 等在研究烹饪排放过程中也发现了二元羧酸^[53]。He 等关于中国餐饮源的

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