

白旭荣,李 红,任艳芹,等.大气中含氮有机物的研究进展与展望 [J]. 中国环境科学, 2023,43(7):3416-3428.

Bai X R, Li H, Ren Y Q, et al. Advances and prospective of nitrated organic compounds in the atmosphere [J]. China Environmental Science, 2023,43(7): 3416-3428.

大气中含氮有机物的研究进展与展望

白旭荣^{1,2},李 红¹,任艳芹^{1*},龙芳云¹ (1.中国环境科学研究院环境基准与风险评估国家重点实验室,北京 100012; 2.山东大学环境研究院,山东 青岛 266237)

摘要: 硝基多环芳烃、硝基酚类化合物和有机硝酸酯是含氮有机物中受人为活动影响较大、反应活性较强,且对大气环境、气候变化及人体健康影响较大的 3 类.本文着重阐述了大气中这 3 类含氮有机物的研究现状,全面总结了目前关于其环境行为、分析方法、污染特征和来源成因等方面的最新研究成果,提出其污染防治手段.研究结果表明,含氮有机物的环境行为与其分子量和饱和蒸气压以及环境温湿度等密切相关.现有的大气环境中含氮有机物的分析方法主要是实验室离线检测和外场在线观测,量子化学计算方法也被用于其理论研究.含氮有机物的污染特征受到排放源和气象条件的作用呈现明显的时空分布变化,且一次燃烧排放和二次氧化反应生成是含氮有机物的主要来源.本文依据目前含氮有机物研究中存在的不足,提出了未来要加强毒性效应研究、分析方法完善和生成机制探讨的研究展望.

关键词: 硝基多环芳烃; 硝基酚类化合物; 有机硝酸酯; 污染特征; 颗粒物

中图分类号: X513 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2023)07-3416-13

Advances and prospective of nitrated organic compounds in the atmosphere. BAI Xu-rong^{1,2}, LI Hong¹, REN Yan-qin^{1*}, LONG Fang-yun¹ (1.State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 2.Shandong University, Environment Research Institute, Qingdao 266237, China). *China Environmental Science*, 2023,43(7): 3416-3428

Abstract: Nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons, nitro-phenols and organic nitrates are three forms of nitrogen-containing organic compounds which are greatly affected by human activities, highly reactive and have significant impacts on the atmosphere, climate change and human health. This paper focuses on the current state of research on the three forms of nitrogen-containing organic compounds in the atmosphere, and summarizes the latest findings on their environmental behavior, analysis methods, pollution characteristics, sources and causes, and then proposes their pollution prevention measures. The conclusions indicate that the environmental behaviors of nitrogen-containing organic compounds are closely related to their molecular weights, saturation vapor pressure, ambient temperature and humidity. The main analytical methods now employed for nitrogen-containing organic compounds in atmospheric environments are off-line detection in laboratories and online observation in the field, and the quantum chemistry calculation method is also used for their theoretical research. The pollution characteristics of nitrogen-containing organic compounds showed obvious spatiotemporal variations under the influence of emission sources and meteorological conditions. And the primary combustion emissions and secondary oxidation reactions were the main sources of nitrogen-containing organic compounds. Based on the limitations of the current research on nitrogen-containing organic compounds, this study proposes future research prospects to strengthen the investigation of toxic effects, improve the analytical methods and explore the generation mechanisms.

Key words: nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons; nitro-phenols; organic nitrates; pollution characteristics; particulate matter

大气中含氮化合物可分为含氮无机物和含氮有机物两类,含氮无机物的来源、大气过程以及影响的研究较多^[1-2].含氮有机物会影响大气化学过程、空气质量以及生态系统的营养收支平衡,并且对人体健康也会产生重要影响^[3-4].

含氮有机物由几百种理化性质各异的有机化合物组成,其中的硝基多环芳烃(NPAHs)、硝基酚类化合物(NPs)和有机硝酸酯类化合物(ONs)是含氮有机物中受人为活动影响较大、反应活性较强、对环境

气候和人体健康影响较大的 3 类.NPAHs 和 NPs 是两类重要的硝基芳香族化合物,NPAHs 在环境中又作为持久性有机污染物而受到广泛关注;NPs 作为大气棕碳的重要组分导致的吸光辐射强迫也带来众多环境问题;ONs 是大气中的活性氮氧化物,不

收稿日期: 2022-11-16

基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务专项项目(2022YSKY-27);国家自然科学基金青年项目(41907197)

* 责任作者, 副研究员, renyq@craes.org.cn

仅参与大气氮循环,还参与大气光化学反应,在目前大气复合污染的严峻形势下也备受关注^[5-6].颗粒态 NPAHs、NPs、ONs 是大气颗粒物中二次有机气溶胶(SOA)的重要组分,均可作为大气中氮氧化物(NO_x)的汇,随气团运动后在一定条件下再释放 NO_x ,进而影响区域 NO_x 的传输分配.因此,弄清这三类含氮有机化合物的污染特征及成因来源将有助于全面认识其对大气环境、气候变化和人体健康的影响,并有利于探讨细颗粒物($\text{PM}_{2.5}$)和臭氧(O_3)复合污染机理,对于有效防控大气复合污染具有重要意义.

本文开展了文献调研与梳理,着重总结了大气中 NPAHs、NPs、ONs 这 3 类含氮有机物的研究现状,包括环境行为、研究方法、浓度水平及影响因素、成因与来源、污染防控等,分析了目前该领域研究所存在的不足之处,并提出了未来的展望.

1 含氮有机物的环境行为

1.1 毒性效应

NPAHs 是一类苯环上至少含有一个硝基官能团的多环芳烃(PAHs)的衍生物(图 1),其在大气中的浓度要远低于 PAHs,但比母体 PAHs 的活性和毒性更强^[5,7-8].NPAHs 的毒性效应主要体现在“三致”作用上.短期鼠伤寒沙门氏杆菌回复突变实验(Ames 实验)研究发现,NPAHs 相比于没有被硝基化的 PAHs 具有更强的致突变效应.其他毒理学实验也证明 NPAHs 与未被取代的母体 PAHs 相比,其致突变性要高 10 万多倍,致癌性也高出 10 倍,其中硝基萘和硝基菲的致突变性远远大于没有被硝基化的萘和菲^[9-11].因此,NPAHs 受到环境和遗传学研究者的广泛关注.

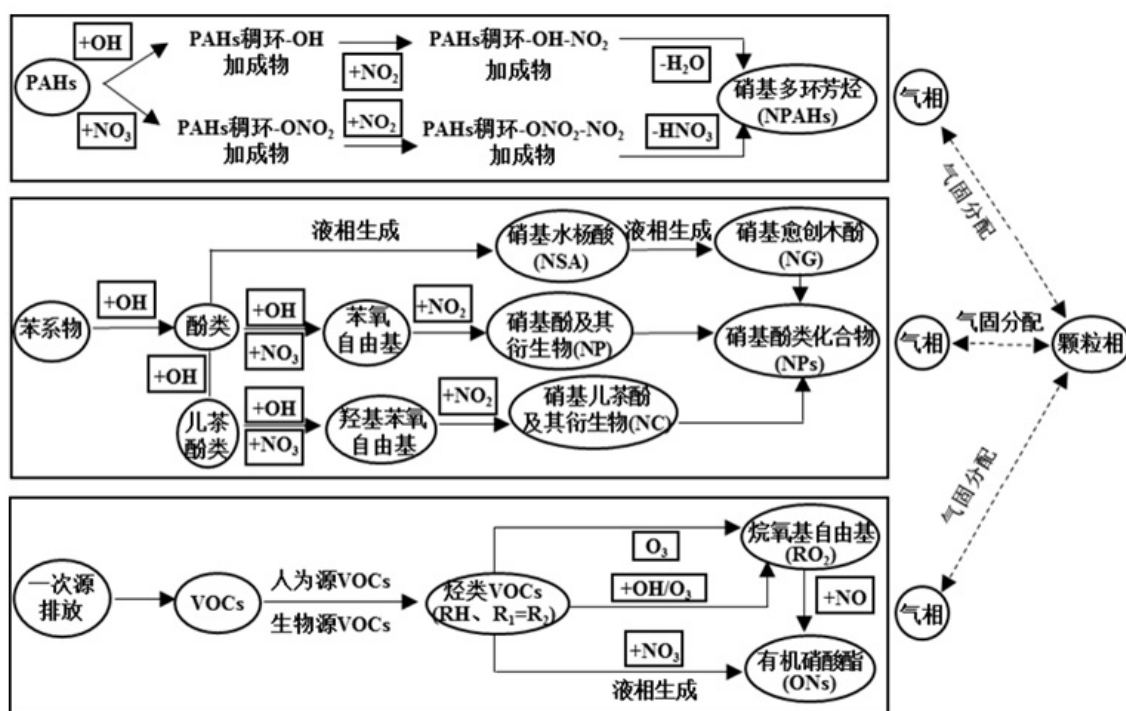


图 1 含氮有机物的生成机制示意

Fig.1 Schematic diagram of the formation mechanism of nitrogen-containing organic compounds

NPs 是苯环上至少连接一个羟基官能团和硝基官能团的一类含氮有机物,依据两种官能团的数目及位置不同,主要分为硝基酚及其衍生物、硝基儿茶酚及其衍生物、硝基水杨酸和硝基愈创木酚(图 1)^[12-13].NPs 在环境中累积会影响人体和哺乳动物的血液循环,降低体内氧气的输送能力,造成人体头

痛、呼吸困难等症状,严重的会导致中毒并影响生殖^[3,12].NPs 被植物吸收后会阻碍植物细胞的新陈代谢,使植物生长缓慢从而导致森林减产^[14-16].大气 NPs 分配至水体的累积浓度达到 $10\mu\text{mol/L}$ 时会对水体和藻类造成严重危害,长期饮用此水会引起神经系统性疾病^[17].微量的 NPs 就会对人体、动植物

和生态环境造成严重影响.目前 NPs 是我国重点控制的有毒污染物,并且 2-硝基酚、4-硝基酚以及 2,4-二硝基酚已经被美国环保署列入优先污染物^[12].

ONs 是一类含有硝酸基团的酯类化合物,是包括多官能团衍生物的活性含氮有机物(图 1)^[6,18].大气中部分颗粒态 ONs 具有一定的毒性,经呼吸和沉积进入人体肺部可能会水解生成硝酸,从而降低肺功能^[19];并且生物源颗粒如花粉蛋白会被硝化生成 ONs,这会影响人体蛋白质功能从而导致各种疾病,具体表现为可能伴随产生免疫反应、过敏反应以及呼吸道炎症等的发生^[20].目前经硝化生成的 ONs 的毒性尚未明确,可能有多种作用机制,其中生物源二次有机气溶胶中存在的 ONs 对人类健康的影响是未来健康效应方面关注的重点^[4,21].

1.2 气/固分配

一般情况下,含有 2 个或 3 个苯环的低分子量 NPAHs(如 1-硝基萘),主要存在于气相中,含 3 个或 3 个以上苯环的 NPAHs 则多存在于颗粒相中^[22-23].NPAHs 与其母体 PAHs 会在气象条件和自身理化性质作用下达到气-固分配的动态平衡(图 1),但模型分析发现大部分 NPAHs 的分配系数高于母体 PAHs^[24-25].NPAHs 的气-固分配主要与其本身的分子量及大气条件有关,分子量会影响辛醇-空气分配系数从而影响气固分配.对中国北方 7 个城市的研究发现,较小的辛醇-空气分配系数使 1-硝基萘和 2-硝基萘在冬夏两季主要存在于气相中,而分子量较高的 1-硝基蒽和 2-硝基荧蒹则在气相中的占比明显低于颗粒相^[8].在中国西部城市的研究表明,冬季较低的大气温度使大气中 90%的 2-硝基荧蒹存在于颗粒相当中^[7].通常用主动采样器采集颗粒相样品,使用被动采样器采集气相样品,但后者会吸附少量颗粒相物种且使 NPAHs 有较高的分配系数,这也可能会影响气-固分配过程.

NPs 是大气环境中的一类半挥发性物质,在大气中以颗粒相、气相和液相分布,不同 NPs 物种的相分配占比存在显著差异^[26-27].NPs 在气相和颗粒相中的分配系数主要取决于物种本身的饱和蒸气压,同时还受到环境温度以及相对湿度(RH)等因素的影响.在欧洲卢布尔雅那市的研究表明硝基水杨酸的饱和蒸气压低于其他 NPs,因此主要存在于颗粒相而不是气相当中^[28];在济南市的研究表明,部分

NPs 单体从春季到夏季在高温作用下使饱和蒸气压增大,促进了从颗粒相向气相的分配,使之在颗粒相中的比例下降^[16],在北京城区也得到了类似的结论^[29].在德国山区夏季观测到 4-硝基酚和 2-硝基酚主要存在于气相中^[30],但是它们在颗粒相的占比在低温季节明显增加.另外,液相反应即非均相吸收对 NPs 的气粒分配也有影响,较高的 RH 有利于甲基-硝基酚的液相生成并分配到颗粒相,而 4-硝基儿茶酚的强水溶性使其易于在颗粒相表面积累^[13,31].

ONs 在气态和颗粒态中均有分布,其中颗粒态 ONs 是目前关注较多的一类硝酸酯.ONs 的气-固分配主要与其挥发性和稳定性有关,长碳链的挥发性有机物(VOCs)由于稳定性更强而使得生成的 ONs 也更易于进入颗粒相^[32-33].ONs 在颗粒相中的分配比重还会随有机气溶胶浓度的增加而增加,并且在 RH 越高的条件下越容易进入颗粒相,且低温也会使低挥发性的 ONs 更易存在于颗粒相^[4,6].气态硝酸酯主要是碳数较低的烷基硝酸酯,中等碳数的烷基硝酸酯是能在气固两相分配的半挥发性硝酸酯,而颗粒态硝酸酯则主要是萜烯类多官能团硝酸酯,这主要是因为多官能团硝酸酯中含有羟基、羰基、羧基等基团,极大地降低了饱和蒸气压,从而使其更容易分配到颗粒相中^[34-35].

1.3 粒径分布

NPAHs 在不同粒径大小的颗粒物样品中均有检出.有研究者对沈阳冬季和夏季的 3 级粒径($>7\mu\text{m}$, $2.1\sim 7\mu\text{m}$, $<2.1\mu\text{m}$)颗粒物样品中的 NPAHs 进行了分析,其结果表明,温度与所有粒径级别的 NPAHs 呈正相关^[36].相关研究进一步表明,NPAHs 的浓度在细颗粒($<2.5\mu\text{m}$)中要高于粗颗粒($2.5\sim 10\mu\text{m}$),并且在车辆尾气排放过程中呈现粒径分布差异,主要来源于柴油排放的 3-硝基荧蒹和 1-硝基蒽在细颗粒的占比中尤为突出,二次生成的 NPAHs 多在超细颗粒物上积累^[23,37].NPAHs 的粒径分布可能与其母体 PAHs 大有不同,但也可能和母体 PAHs 一样呈现单峰或双峰型分布^[25].NPAHs 的粒径分布与其来源密切相关,有待在今后展开更深入的探究.

颗粒态 NPs 在粗细颗粒($>2\mu\text{m}$ 或 $<2\mu\text{m}$)中均有分布,并且 NPs 在粗细颗粒中的分布均有出现占比较高的情况,这可能与 NPs 二次生成的条件有关.上

海市重污染时期大气颗粒物中 NPs 的粒径分布结果显示,4-硝基儿茶酚占细颗粒总量的 90%以上,而观测期间的其他 NPs 如 4-硝基酚、4-硝基愈创木酚、2,6-二甲基-4-硝基酚、2,6-二硝基酚则在粗颗粒模态达到峰值^[38];青岛市大气颗粒物中 NPs 的粗细粒径分布情况也各不相同,如硝基酚主要集中于凝聚模态,而硝基水杨酸则多为液滴模态^[3];济南市的研究表明 NPs 在春季主要分布在粗颗粒中,而夏季细颗粒中 NPs 的浓度明显较春季上升,其中甲基-硝基酚在细颗粒中的含量达 80%^[16].

国内外对颗粒态 ONs 的粒径分布特征研究较少,于广河等人对深圳市大气中 ONs 进行分粒径采样分析,得到小粒径段(100~300nm)颗粒物对颗粒态 ONs 贡献显著且主要来源于一次排放或夜间本地的二次生成^[39],这与之前在深圳的研究结论一致^[40]. 由于颗粒态 ONs 的检测技术还处于发展阶段,且对

实验室对特定 NPAHs 物种的检测方法单一,较难反映真实大气环境中多物种混合的物理化学过程,导致实验结果与实际研究需求之间存在一定偏差,因而量子化学计算方法逐渐被应用到

其粒径分布的测定方法不够成熟,未来需要更多这方面的研究.

2 含氮有机物的研究方法

2.1 NPAHs 的实验室测量和量子化学研究

NPAHs 样品的传统提取方法有索氏提取和超声提取,最近发展的加压流体萃取法因为较高的回收率也被越来越多的有机分析实验室使用^[41],但该方法对操作要求很高.如表 1 所示,提取 NPAHs 的试剂常用二氯甲烷、苯、甲醇等有机试剂.而鉴定分析 NPAHs 中气相色谱质谱联用仪(GC-MS)使用较广,为定性定量多种 NPAHs 化合物提供了基础.后来考虑到部分 NPAHs 的热不稳定性和低挥发性,高效液相色谱(HPLC)结合不同的检测器的分析方法被广泛应用,色谱和质谱的仪器联用也能提供更高的选择性和灵敏度.

表 1 大气中 NPAHs、NPs、ONs 化合物的分析方法
Table 1 Analytical methods for NPAHs, NPs and ONs in the atmosphere

分析物种	检测方法	检测仪器	优缺点	参考文献
NPAHs	离线分析(二氯甲烷提取)	GC-MS	降低基质干扰,灵敏度高,但会使部分 NPAHs 在进样口分解而影响测定结果	[11]
	离线分析(苯和乙醇提取)	HPLC	测定相对分子质量大、含量低的 NPAHs,准确度和灵敏度高,但分析时间较长	[50]
	在线观测	ToF-CIMS	可检测的 NPs 的分子量范围大,分辨率高且定性准确,但定量不太准确	[27]
	在线观测	AMS	时间分辨率高并提供粒径谱信息,实现定性与来源分析,但测定颗粒态 NPs 的结果可能会偏低	[70]
	离线分析(甲醇提取)	UPLC-MS	可对目前研究的多数 NPs 单体进行准确的定性定量,但分析成分较高	[16]
NPs	离线分析(二氯甲烷提取)	GC	样品用量少且可检测易挥发的多数 NPs,但检测物种数少,与质谱或光谱联用才能获得直接肯定的结果	[30]
	离线分析(固相萃取)	GC-MS	有效地富集和净化样品,检测限低,但前处理过程复杂,需要衍生化并对照 NPs 的标准品定性定量,检测物种少	[71]
	离线分析(二氯甲烷提取)	HPLC	分离效能高,样品不易被破坏,可分析少数难挥发 NPs,但灵敏度较低	[72]
	离线分析(固相萃取)	HPLC-MS	灵敏度和可信度高,但只可分析强极性、难挥发、热不稳定的少数 NPs	[73]
ONs	在线观测	HR-TOF-AMS	能定量监测到大气中更多具体的 ONs 离子信息,但只能测定已知特定结构的总量 ONs	[6]
	在线观测	TD-LIF	灵敏度高,可排除颗粒物中无机硝酸的干扰,但也受到其他含氮有机物干扰而影响 ONs 的测定	[6]
	在线观测	FTIR	利用 ONs 的硝酸基团测定 ONs 的总量,改进后分辨率和检出限高,但无法对特定 ONs 测定	[6]
	在线观测	ToF-CIMS	可得到离子碎片且对单一 ONs 组分的定性效果好,但没有标准品时无法检测不同种类 ONs	[34]
	离线分析(甲醇提取)	LC-MS	适合稳定性弱的 ONs 的测定,需结合标准品辅助才能定性	[4]
	离线分析(苯提取)	GC	适用于 ONs 中有人工合成标准物的稳定性好且挥发性强的单一烷基硝酸酯组分的测定,但分辨率低,测定 ONs 种类少	[74]

NPAHs 相关研究中.通过计算化合物的电子结构从而得到化学反应过渡态的结构、能量及频率等信息,并将其应用到经典过渡态等理论框架中,计算基元反应速率常数并获得反应的产物信息,从而

得到某一物质的大气化学反应机制^[11,42].山东大学张庆竹研究团队在国内率先将量子化学计算应用到环境科学领域,建立和发展了适合复杂开放型环境体系的新理论模型,计算了 OH/NO₃ 自由基加成到 PAHs 分子中每个 C 原子上的反应速率常数,为 NPAHs 的模式研究提供了更为精细的动力学参数.近年来该团队通过量子化学计算,相继研究了蒽^[43]、苯并[a]蒽^[44]与 OH 自由基的氧化反应机理、2-硝基萘的形成过程^[45]、以及菲与 NO₃ 自由基的反应产物^[46].

2.2 NPs 的实验室测量方法

环境中 NPs 的分析检测方法多针对水体和土壤样品,对大气样品中的方法报道较少.表 1 总结了目前环境大气中 NPs 基于外场观测的实验室离线提取和仪器在线监测的分析方法.实验室离线分析的前处理过程通常包括 NPs 样品剪碎、提取、静置分离、旋转蒸发、氮吹浓缩、定容后低温储存^[16,47],提取试剂常用甲醇和二氯甲烷,也有用固相萃取方法提取.最早的检测方法几乎都来自欧洲国家和美国,早期对大气 NPs 的检测主要是运用气相色谱(GC)或 HPLC,随后色谱与不同检测器结合的检测技术得到发展,高效液相色谱-质谱联用(HPLC-MS)和 GC-MS 也被用于 NPs 的检测.各个检测技术的适用范围和优缺点如表 1 所示,与质谱联用使仪器对 NPs 定性定量的灵敏度和准确性提高,但分析成本较高.近年来我国研究人员也在济南、青岛、禹城、望都、泰山、南京等多个地区运用超高效液相色谱质谱联用法(UPLC-MS)对颗粒态和气态 NPs 进行了研究.随着检测技术的发展,飞行时间化学电离质谱(ToF-CIMS)和气溶胶质谱仪(AMS)等在线观测方法也被广泛用于北京、香港、Uintah 盆地等国内外外场观测和实验室模拟大气中 NPs 的检测.

2.3 ONs 的实验室测量方法

颗粒相 ONs 分子种类众多、理化性质复杂,目前只能对很少一部分 ONs 进行分子水平的测定,其全组分的测定有较高的难度.如表 1 总结所示,早期对颗粒相 ONs 的测定是利用 GC 分析,后来采用 ToF-CIMS 实现了在不破坏化合物分子的情况下获得痕量 ONs 的分子离子信息的目标.另外也有利用傅里叶变换红外光谱(FTIR)对 ONs 中硝酸基团的测

定来估算整个分子总质量的间接测定方法,后续也开发出改进后的在线 FTIR 测定大气 ONs.近年来发展的液相色谱-质谱联用(LC-MS)、热解析管激光诱导荧光系统(TD-LIF)和高分辨率飞行时间气溶胶质谱(HR-TOF-AMS)也已逐渐成为目前大气颗粒相 ONs 观测研究的主要技术手段.

3 含氮有机物的污染特征

3.1 NPAHs 浓度的时空分布与影响因素

目前国内外对不同类型站点大气颗粒物中 NPAHs 的季节浓度进行了报道,表 2 总结了 2015 年以来的研究情况,欧美国家起步早于中国国内.中国大气颗粒物中 NPAHs 的季节平均浓度范围通常在几至几千 pg/m³,最高可达几万 pg/m³,要比国外发达国家(如日本和新西兰)高 1 至 3 个数量级,且比与中国同属于人口大国的俄罗斯高 1 至 2 个数量级,但中国国内南方城市和地区如上海、粤港澳大湾区的大气颗粒物中 NPAHs 的污染程度要明显小于北京和天津等北方特大城市.国内外大气 NPAHs 的浓度在空间上通常表现为城区站高于郊区站、背景站、海洋站等站点,这在济南、日本和新西兰尤为突出;在特殊排放源主导的站点要高于郊区站,这在欧洲城市交通站与郊区站的对比研究中得到验证;在时间上有冬高夏低的显著季节变化特征,这在国内外所有不同类型站点中表现一致.

NPAHs 的浓度会随地理位置、机动车数量、燃料燃烧等因素差异造成的区域性和季节性排放源的变化而变化.城市夏季的车辆排放对 NPAHs 的浓度贡献较高,而农村和郊区冬季的秸秆等生物质燃烧和燃煤对 NPAHs 的浓度贡献较高^[11,48].城市超多的人口、巨大的交通流量、化石燃料的大量燃烧供给以及山区背景站点较少的本地排放导致了城区的 NPAHs 浓度要高于其他地区,尤其是城区大量的汽油和柴油车会同时排放 NPAHs 及生成 NPAHs 的前体物 PAHs.另外,NPAHs 的浓度与不同国家地区 and 不同季节大气中空气污染物(NO_x、O₃ 等)和自由基种类(OH、NO₃ 自由基)等前体物也相关,冬季稳定的大气层结构和偏低的边界层高度更易于污染物的积累,且低温条件下居民供暖排放的 NPAHs 增强^[49-50],这些使得 NPAHs 在冬季的浓度普遍高于夏季.

表 2 近年来国内外大气颗粒物中 NPAHs 浓度水平对比
Table 2 Comparison of the concentrations of NPAHs in atmospheric particulate matters in recent years

采样年份	采样点/站点	种数	采样季节及浓度(pg/m ³)				参考文献
			春	夏	秋	冬	
2019~2020	粤港澳大湾区,中国,城区站	15	—	675	—	637	[75]
2017~2018	北京,中国,城区站	8	226	76	444	964	[11]
2017~2018	南京,中国,郊区站	27	1218	—	1553	3082	[48]
2017~2018	新乡,中国,郊区站	3	—	456	—	1192	[76]
2017~2018	上海,中国,城区站	3	—	187	—	202	[77]
2017~2018	哈尔滨,中国,城区站	16	1570	1230	13800	2350	[78]
2016	济南,中国,城区站	16	1830	1390	1580	2760	[79]
2016	济南,中国,郊区站	16	1480	1240	1250	2260	[79]
2015~2016	锦州,中国,城区站	12	61.8	26.4	145	247	[80]
2015~2016	北京,中国,城区站	12	106	28.3	73.3	297	[80]
2015~2016	天津,中国,城区站	12	74.6	19.6	149	226	[80]
2015~2016	烟台,中国,城区站	12	101	11.3	36.2	207	[80]
2015~2016	青岛,中国,城区站	12	30.2	5.43	44.4	178	[80]
2015~2016	连云港,中国,城区站	12	13.1	5.08	17.7	200	[80]
2015~2016	盐城,中国,城区站	12	21.2	4.59	24.1	38.1	[80]
2015	砵矾岛,中国,海洋背景站	12	—	42.6	—	—	[49]
2015	泰山,中国,山区背景站	12	—	47	—	—	[49]
2015	济南,中国,城区站	12	—	153.7	—	—	[49]
2019~2020	符拉迪沃斯托克,俄罗斯,港口站	6	—	8.92	—	143	[81]
2019	轮岛,日本,背景站	3	—	<1	—	—	[82]
2019	福江岛,日本,背景站	3	—	<1	—	—	[82]
2016~2017	金泽,日本,城区站	6	5.97	6.68	14.1	6.68	[50]
2016~2017	轮岛,日本,郊区站	6	1.09	0.45	1.26	3.03	[50]
2016~2017	奥克兰,新西兰,城区站	6	7.44	6.47	11.5	18	[50]
2016~2017	塔波拉,新西兰,郊区站	6	0.03	0.1	0.26	6.54	[50]

注:采样年份中连接年份的“~”表示时间跨年份;采样浓度中“—”表示物种浓度未被检测。

3.2 NPs 浓度的时空分布与影响因素

NPs 的浓度在国内外不同地区、不同站点、不同季节也呈现差异变化,表 3 总结了 2013 年以来国内外大气颗粒物中 NPs 的季节浓度变化,结果表明 NPs 也表现出城市、乡村、高山背景点依次降低且冬高夏低的时空污染特征.国内北方城市 NPs 的浓度范围总体上大于南方,在低于 1ng/m³ 至几百 ng/m³ 之间,并且要高于国外一个数量级.这除了与区域和季节性排放源相关外,还可能与国内外不同地区能源产业的结构和数量高度相关.我国制药、印染、涂料和造纸等典型行业工厂排放的大气颗粒物中 NPs 的浓度范围与北方城市供暖季相当,在几百 ng/m³ 范围内^[26],但略低于道路机动车排放量^[15],且全国一年燃煤产生的细颗粒中 NPs 的总排放量贡献了绝大部分的 NPs^[14],并且我国北方相关产业的 NPs 排放量要显著高于南方城市.另外,冬高夏低的季节性浓度差异与温度变化和 NPs 的半挥发性有关,夏季的高温会促进挥发性更强的 NPs 物种从颗粒相转化到气

相,并且 NPs 在夏季更容易发生光解从颗粒相中蒸发或损失,导致夏季的浓度较低于冬季^[29],这在冬季有利于 NPs 积累的气象条件下更为突出.

NPs 的浓度水平还会受到 NO_x 的影响,这主要是因为 NO₂ 会参与 NPs 的二次生成且对 NPs 浓度有较大的贡献.北京城区的研究表明 NPs 主要由白天的 OH+NO₂ 以及夜间的 NO₃+NO₂ 引发的二次反应贡献,其中硝基儿茶酚和硝基水杨酸的浓度与 NO₂ 显著相关^[13,29],并且 NPs 的浓度在低 NO_x 条件下随 NO₂ 浓度的增加而增加,而硝酸盐浓度以及硝酸盐和 NPs 的比值在高 NO_x 条件下则呈增加趋势^[13,31].此外,香港三年的外场观测研究表明 NPs 的浓度与硝酸盐有较好的相关关系,这可能与二者相同的前体 NO_x 有关^[51].

3.3 ONs 浓度的时空分布与影响因素

目前国内外不同地区对 ONs 的研究有限,20 世纪 90 年代后在北美以及欧洲等地陆续开展了观测研究,近年来在中国东部多个地区也相继展开,表 3 总结

了2008年以来国内外不同站点大气颗粒相ONs的季节浓度.颗粒态ONs在中国沿海城市东营、广州、深圳的季节浓度最大值是内陆城市北京、济南的2倍,但总体变化范围相差不大,均在几百ng/m³范围内.国外在英国和荷兰等欧洲国家观测到颗粒态ONs的浓度范围在几百至几千ng/m³范围内,要远高于早年在美国和墨西哥等北美洲国家的观测浓度^[52-53].此外,ONs的浓度随观测地点、季节和昼夜变化而变化.表3中东营乡村背景点和深圳城区的ONs均表现为夏季高于冬季的浓度,这不同于NPAHs和NPs显著的冬高夏低的变化,并且东营乡村背景点的浓度明显高于国内其他城市站点,这可能是因为东营的植被和农田排放的生物源挥发性有机物(BVOCs)等前体较多.国外之前还观测到美国夏季城市站点的

ONs 浓度高于工厂站点,二者均高于郊区和山谷站点^[54].由此可得,国内外不同地区大气中ONs浓度的时空分布特征不显著,表现出个性差异.

ONs 的浓度水平也受到人为活动的突出影响.早高峰机动车排放的NO_x增多以及夜间活动导致的NO_x排放均会促进VOCs氧化生成ONs^[53,55];生物质燃烧会导致边界层上空和下风向近地面O₃的高浓度,增强光化学反应中ONs的生成活性^[35,52],并且还会排放单萜烯等BVOCs和NO_x,会在大气氧化能力较强的条件下促进ONs的生成;燃煤排放高浓度SO₂生成的硫酸气溶胶可能发生催化反应促进ONs的生成^[54],SO₂还可与柠檬烯氧化生成的Criegee中间体发生反应最终生成ONs,而蒽烯也可能通过类似的反应过程促进ONs的生成^[56].

表3 近年来国内外大气颗粒物中NPs和ONs浓度水平对比
Table 3 Comparison of the concentrations of NPs and ONs in atmospheric particulate matters in recent years

化合物	采样年份	采样点/站点	种数	各个采样季节的浓度(ng/m ³)				参考文献
				春	夏	秋	冬	
NPs	2019~2020	南京,中国,郊区站	8	16.8	8.59	17.3	44.8	[83]
	2019	青岛,中国,郊区站	11	—	—	—	150	[3]
	2017~2018	北京,中国,城区站	8	—	—	20.3	74.2	[29]
	2017~2018	北京,中国,城区站	9	8.6	8.5	—	—	[13]
	2016~2017	西安,中国,城区站	7	—	0.4	—	17	[64]
	2016	北京,中国,城区站	8	—	6.6	—	—	[31]
	2016	济南,中国,城区站	12	34	14	—	105	[16]
	2013~2014	禹城,中国,郊区站	9	—	9.8	—	48.4	[47]
	2014	望都,中国,郊区站	9	—	5.9	—	—	[47]
	2014	泰山,中国,山区背景站	9	—	2.5	—	—	[47]
	2013	香河,中国,人为污染背景站	8	—	3.6	—	—	[84]
	2013	济南,中国,城区站	9	—	9.8	—	48.4	[47]
	2012	香港,中国,城区站	8	1.0	3.3	5.3	6.2	[51]
	2014	梅尔皮茨,德国,郊区背景站	8	—	0.1	—	11.1	[84]
ONs	2013	名古屋,日本,城区站	12	—	6.2	25.3	—	[85]
	2021	深圳,中国,城区站	/	180~270	—	—	—	[39]
	2018	北京,中国,城区站	5	—	—	—	256	[86]
	2017	东营,中国,郊区站	5	—	415	—	209	[86]
	2017	广州,中国,城区站	6	—	412	—	—	[86]
	2017	南京,中国,郊区站	6	—	—	159	—	[86]
	2017	济南,中国,城区站	6	—	—	113	—	[86]
	2016	济南,中国,城区站	5	325	—	—	—	[4]
	2015~2016	深圳,中国,城区站	/	120~190	340~530	210~330	—	[40]
	2014	曼彻斯特,英国,城区站	/	—	—	2800	—	[87]
	2008	卡堡乌村,荷兰,郊区站	/	520	—	—	—	[55]

注: 采样年份中连接年份的“—”表示时间跨年份; “/”表示未提到ONs种数; 各个采样季节的浓度中“—”表示物种浓度未被检测.

4 含氮有机物的来源及生成机制

4.1 NPAHs 的一次来源和二次生成

大气中NPAHs主要来源于化石燃料的不完全燃烧以及PAHs二次反应生成(图2).20世纪70年代,通过Ames实验首次在城市颗粒物中发现NPAHs化合

物^[57],随后学者们又在各种燃烧源和大气光化学反应中检测到 NPAHs^[23,49,58].总体来说,亚洲国家的大气环境受NPAHs污染的程度超过世界其他国家和地区.我国科研工作者在北京、西安、太原等地区对NPAHs陆续展开研究^[8,22],表明在我国北部,燃煤、生物质燃烧、机动车尾气是供暖季大气中NPAHs的重要来源,但是二次形成是非供暖季的主要来源,其中NO₂与PM_{2.5}中NPAHs的二次形成直接相关,且OH自由基驱动的这种二次生成作用在夏季的贡献大于冬季^[11,59].此外,从日本长崎采集的大气颗粒物样品中发现NPAHs的浓度与车流量成正比,得到柴油车排放对NPAHs有重要贡献^[60],且在法国巴黎和英国伯明翰的研究也证明交通源是NPAHs的重要来源^[23,61],表明亚欧发达国家的机动车使用量大,石油燃烧成为NPAHs的主要一次污染源.



图2 含氮有机物的来源示意

Fig.2 Schematic diagram of the sources of nitrogen-containing organic compounds

理论研究表明大气中NPAHs的二次生成过程如图1所示,可通过母体PAHs分子中的C=C双键分别与白天和夜间的OH和NO₃自由基发生加成,生成较高活性的化合物,继续与NO₂加成,最终通过单分子解离脱去一分子H₂O或一分子HNO₃生成NPAHs,这种过程是气相中发生的均相反应.NPAHs也可通过PAHs与大气氧化剂发生类似于上述过程的非均相反应生成,该反应复杂且受反应基质状态、氧化剂浓度、PAHs的表面浓度等多种因素影响.

4.2 NPs的一次来源和二次生成

大气中NPs的来源主要分为一次排放和二次生成(图2),一次源包括汽车尾气、煤炭燃烧、生物质

燃烧以及工业排放,二次来源的NPs可由气相或凝结相的酚类经硝化生成,也可由NO₂与其他芳香族前体(如苯甲醛)产生的苯氧自由基反应生成(图1)^[62].大气中NPs是在对雨水的相关研究中首次被检测到,后期在对空气、云、雾、雪的研究中也均被检测到,表明大气中芳香烃与自由基和NO_x的光化学反应也可能是NPs的来源,并且大气中NPs主要来源于人为源而非天然源^[27,31].我国华北平原的研究表明生物质燃烧是NPs最重要的来源^[47],这与绥西^[63]、西安^[64]、济南^[16]的结论类似;国外早些年在机动车尾气检测实验中发现其对NPs排放的重要贡献^[65-66],这在我国济南城区的外场观测^[16]和道路车辆模拟测试中也得到了证实^[15];室内实验室模拟以及山东省多个站点的外场观测研究均表明燃煤是NPs的重要来源^[14,47].另外,北京城区夏季的研究表明液相或气相氧化是颗粒态NPs的主要来源^[31],这与多伦多夏冬季^[67]、青岛冬季^[3]的研究结果一致.但是上述研究中二次来源的前体物略有不同,北京和多伦多NPs的前体物主要是苯或甲苯等VOCs,而青岛则为苯酚等酚类前体物.与此不同的是,香港城区的外场观测表明颗粒态NPs很可能来源于生物质燃烧排放后经区域传输导致的老化前体物的二次反应生成^[51].

实验室模拟得到NPs的二次生成主要是通过包括酚类和儿茶酚类在内的酚类前体的氧化发生(图1).酚类前体由OH或NO₃自由基驱动,在NO₂存在的条件下被氧化生成NPs.气态NPs既可经过物理作用进入颗粒相,也有部分可在颗粒物表面经液相反应生成颗粒相NPs.液相反应的生成机制包括前体物的亲电取代、连续氧化及共轭加成作用,这在高NO_x和酸性条件下更容易发生.

4.3 ONs的一次来源和二次生成

ONs是大气中活性NO_x和SOA的重要组分.大部分气态ONs是通过前体物(一次源VOCs、NO_x)被氧化剂(OH自由基、NO₃自由基、O₃)氧化后再与NO或NO₂反应生成,而颗粒态ONs主要来源于气态ONs的气粒分配作用或氧化、聚合等非均相反应(图1)^[18,35].少量ONs可来源于海洋源和生物质燃烧排放且海洋直接排放的短链烷基硝酸酯(碳原子数≤3)是高浓度ONs的来源^[68].ONs的前体物VOCs主要包括来源于植被排放的异戊二烯、蒎烯、柠檬烯

和来源于餐饮行业的油酸.相比于异戊二烯,来源于萜烯类前体物的 ONs 由于碳链更长,产率会更高,分布范围会更广^[32-33].国内外 ONs 的来源差异较大.国外首次在美国山谷观测到颗粒相 ONs,结果表明 NO₃ 自由基引发的单萜烯氧化是 ONs 的主要来源,而 BVOCs 是 ONs 生成的主要控制因素,这与当地大量的森林排放高浓度的 BVOCs 有关^[53].国内第一次成功对北京市颗粒相 ONs 进行来源解析,表明秋冬季的生物质燃烧和燃煤分别贡献了总 ONs 的 21% 和 18%,而夏季 ONs 主要来源于萜烯类 BVOCs 与人为源 NO_x 的二次反应生成,并且控制 ONs 生成的主要因素是人为源 NO_x^[18,52,69].

大部分 ONs 在大气中是通过二次反应生成.ONs 的二次生成过程如图 1 中所示,可通过人为源或生物源排放的 VOCs 在 O₃ 或 OH 自由基作用下氧化生成 RO₂ 自由基,再与 NO 反应生成;也可通过前体 VOCs 直接与 NO₃ 自由基发生加成后氧化生成.此外,ONs 也可发生与生成 NPs 类似的液相反应,在酸性条件和 NO₃⁻ 离子存在时反应生成.

5 含氮有机物的污染防治

大气中含氮有机物的污染防治可依据与其有相同来源的其他大气有机物的防治开展,一方面通过制定法规政策对排放标准进行限制,另一方面也需要结合实际污染从排放源头、产业生产的过程、终端处理上采取有效的治理措施^[18,35,57-59,62,88-92].具体措施如下:

控制一次污染源:降低以化石燃料为主要能源供给的工业排放,包括化工、石油、钢铁、焦化、水泥等工业源,尤其是要限制煤炭消费总量,提高燃煤的质量,从而控制废气浓度和排放量;减少交通源排放,优先发展公共交通,加强在用交通工具的污染管控,主要是汽油车、柴油车、飞机、船舶等运行中液化燃料的不完全燃烧或泄露,防止产物排放至大气中;整改供暖和餐饮行业对传统的生物质或化石燃料的燃烧方式,扩大规模发展热电联产和集中供热,特别是在寒冷季节和寒冷地区,避免污染物大量积累.另外,可针对不同燃烧源排放行业开展控制:改进燃烧技术,实现更充分、更清洁地燃烧;优化能源结构,推广使用风能、地热能等清洁燃料替代原有的高排放燃料;净化终端燃烧排放,安装高效能的尾气催

化净化系统.

同时控制二次生成前体物 NO_x 的排放,控制生成 NPAHs 的母体 PAHs、生成 NPs 的酚类前体和苯系物、生成 ONs 的 VOCs 前体等的排放.上述前体物的控制要首先控制它们的一次污染源,采取控制污染产物的措施加以防治.其次对二次生成中的氧化剂进行控制,例如通过添加苯胺、苯甲醛、二苯胺等化学抑制剂抑制 OH 自由基的生成,还可利用吸收剂吸收大气中的 NO_x 达到脱硝的目的.此外,开发微生物降解技术或者加入表面活性剂等物理化学及生物强化技术,加快含氮有机物的降解,进一步应用到大气环境污染防治工程中.由于目前对于含氮有机物二次生成过程的污染控制技术研究不足,未来仍然需要深入研究污染机制以开发实用的防控技术.

6 总结与展望

6.1 毒性效应:当前对 NPs 和 ONs 物种在大气中的毒理作用认知匮乏,且可用于评估三类含氮有机物的空气污染健康风险的暴露参数有限,严重低估了它们在大气中带来的人体健康风险(如致癌和致突变风险).后续研究可针对毒性突出或未知的物种开展毒理实验,深入研究不同含氮化合物的毒性作用机制,寻找并完善毒性数据和健康风险评估方法,进一步准确定量毒性效应.

6.2 研究方法:基于外场观测的研究可从分子水平上对含氮有机物进行定性定量分析,然而已有的离线和在线的检测技术在时间分辨率、检测限、灵敏度、准确度等测量需求方面仍存在很多不足.另外,量子化学计算和实验室模拟研究则是基于一定的假设探究含氮有机物的二次反应,无法完全反映实际大气环境中的情况.今后还需满足多种检测需求,开发单个含氮有机物种的检测技术,利用不同研究手段结合大气模型设计接近真实大气的模拟研究方法,全面研究其组成和大气环境行为.

6.3 生成机制:含氮有机物复杂的一次和二次来源受到地区、季节和天气条件的影响而变化,目前对控制含氮有机物生成的关键大气过程尚不明确,且仍然缺乏一次排放后及二次生成过程中老化机制的研究.建立生成含氮有机物的不同源排放前体物的特征谱库,结合多种模型模拟区域和全球尺度上含

氮化合物的分布,了解其来源、特征、迁移转化和对 SOA 的贡献,探明各物种的具体生成机制,是控制大气含氮有机物污染的重要因素。

参考文献:

- [1] Itahashi S, Hayami H, Uno I, et al. Importance of coarse-mode nitrate produced via sea salt as atmospheric input to East Asian oceans [J]. *Geophysical Research Letters*, 2016,43(10):5483–5491.
- [2] 徐俊,黄明强,冯状,等.氮与甲苯 SOA 形成含氮有机物的影响因素研究 [J]. *中国环境科学*, 2019,39(2):533–541.
Xu J, Huang M Q, Feng Z Z, et al. Study on the factors affecting the formation of nitrogen-containing organic compounds formed from ammonia and toluene secondary organic aerosol [J]. *Chinese Environmental Science*, 2019,39(2):533–541.
- [3] Liang Y H, Wang X F, Dong S W, et al. Size distributions of nitrated phenols in winter at a coastal site in north China and the impacts from primary sources and secondary formation [J]. *Chemosphere*, 2020,250: 126256.
- [4] Li R, Wang X F, Gu R R, et al. Identification and semi-quantification of biogenic organic nitrates in ambient particulate matters by UHPLC/ESI-MS [J]. *Atmospheric Environment*, 2018,176:140–147.
- [5] Yan J P, Wang X P, Gong P, et al. Nitrated polycyclic aromatic compounds in the atmospheric environment: A review [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2021,51(11): 1159–1185.
- [6] 李伟,黄山,袁斌,等.大气颗粒态有机硝酸酯的转化机制、测量技术及应用 [J]. *中国环境科学*, 2021,41(7):3017–3028.
Li W, Huang S, Yuan B, et al. Mechanism, measurement techniques and their application for particulate organonitrates [J]. *Chinese Environmental Science*, 2021,41(7):3017–3028.
- [7] 尉媛丽.宁东能源化工基地大气硝基多环芳烃污染特征及呼吸暴露风险 [D]. 兰州:兰州大学,2018.
Ju Y L. Pollution Characteristics and inhalation exposure risk of atmospheric NPAHs in Ningdong energy and chemical industry base [D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2018.
- [8] Li W, Wang C, Shen H Z, et al. Concentrations and origins of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons and oxy-polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air in urban and rural areas in northern China [J]. *Environmental Pollution*, 2015,197:156–164.
- [9] Feilberg A, Nielsen T, Binderup M L, et al. Observations of the effect of atmospheric processes on the genotoxic potency of airborne particulate matter [J]. *Atmospheric Environment*, 2002,36(29):4617–4625.
- [10] Lammel G. Polycyclic aromatic compounds in the atmosphere—A review identifying research needs [J]. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 2015,35:316–329.
- [11] Li Y F, Bai X R, Ren Y Q, et al. PAHs and nitro-PAHs in urban Beijing from 2017 to 2018: Characteristics, sources, transformation mechanism and risk assessment [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022,436:129143.
- [12] 李敏.济南大气硝基酚类化合物及酚类前体物的污染特征与来源转化 [D]. 青岛:山东大学,2021.
Li M. Pollution characteristics, sources and transformation of nitrated phenols and phenolic precursors in urban Jinan. [D]. Qingdao: Shandong University, 2021.
- [13] Ren Y Q, Wei J, Wang G H, et al. Evolution of aerosol chemistry in Beijing under strong influence of anthropogenic pollutants: Composition, sources, and secondary formation of fine particulate nitrated aromatic compounds [J]. *Environmental Research*, 2022,204: 111982.
- [14] Lu C Y, Wang X F, Li R, et al. Emissions of fine particulate nitrated phenols from residential coal combustion in China [J]. *Atmospheric Environment*, 2019,203:10–17.
- [15] Lu C Y, Wang X F, Dong S W, et al. Emissions of fine particulate nitrated phenols from various on-road vehicles in China [J]. *Environmental Research*, 2019,179:108709.
- [16] Li M, Wang X F, Lu C Y, et al. Nitrated phenols and the phenolic precursors in the atmosphere in urban Jinan, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2020,714:136760.
- [17] 余宗莲,饶兵,樊玉清,等.废水中硝基酚类化合物生物降解的研究进展 [J]. *环境工程学报*, 2007,1(7):1–9.
She Z L, R B, Fan Y Q, et al. Advances in the research on biodegradation of nitrophenols in wastewater. [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2007,1(7):1–9.
- [18] 顾芳婷,胡敏,郑竞,等.大气颗粒物中有机硝酸酯的研究进展 [J]. *化学进展*, 2017,29(9):962–969.
Gu F T, Hu M, Zheng J, et al. Research progress on particulate organonitrates. [J]. *Progress In Chemistry*, 2017,29(9):962–969.
- [19] Koenig J Q, Covert D S, Pierson W E. Effects of inhalation of acidic compounds on pulmonary function in allergic adolescent subjects [J]. *Environmental Health Perspectives*, 1989,79:173–178.
- [20] Gruijthuisen Y K, Grieshuber I, Stocklinger A, et al. Nitration enhances the allergenic potential of proteins [J]. *International Archives of Allergy and Immunology*, 2006,141(3):265–275.
- [21] Ng N L, Brown S S, Archibald A T, et al. Nitrate radicals and biogenic volatile organic compounds: oxidation, mechanisms, and organic aerosol [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017,17(3):2103–2162.
- [22] Wei C, Han Y M, Bandowe B A M, et al. Occurrence, gas/particle partitioning and carcinogenic risk of polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxygen and nitrogen containing derivatives in Xi'an, central China [J]. *Science of the Total Environment*, 2015,505:814–822.
- [23] Ringuet J, Leoz-Garziandia E, Budzinski H, et al. Particle size distribution of nitrated and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons (NPAHs and OPAHs) on traffic and suburban sites of a European megacity: Paris (France) [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012,12(18):8877–8887.
- [24] Li W, Shen G F, Yuan C Y, et al. The gas/particle partitioning of nitro- and oxy-polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of northern China [J]. *Atmospheric Research*, 2016,172–173:66–73.
- [25] Ren Y Q, Zhou B H, Tao J, et al. Composition and size distribution of airborne particulate PAHs and oxygenated PAHs in two Chinese megacities [J]. *Atmospheric Research*, 2017,183:322–330.
- [26] Lu C Y, Wang X F, Zhang J, et al. Substantial emissions of nitrated aromatic compounds in the particle and gas phases in the waste gases

- from eight industries [J]. *Environmental Pollution*, 2021,283:117132.
- [27] Chen Y, Zheng P G, Wang Z, et al. Secondary formation and impacts of gaseous nitro-phenolic compounds in the continental outflow observed at a background site in South China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021,56(11):6933–6943.
- [28] Kitanovski Z, Grgic I, Vermeylen R, et al. Liquid chromatography tandem mass spectrometry method for characterization of monoaromatic nitro-compounds in atmospheric particulate matter [J]. *J Chromatogr A*, 2012,1268:35–43.
- [29] Li X R, Yang Y, Liu S Q, et al. Light absorption properties of brown carbon (BrC) in autumn and winter in Beijing: Composition, formation and contribution of nitrated aromatic compounds [J]. *Atmospheric Environment*, 2020,223:117289.
- [30] Herterich R, Herrmann R. Comparing the distribution of nitrated phenols in the atmosphere of two German hill sites [J]. *Environmental Technology*, 2008,11(10):961–972.
- [31] Wang Y J, Hu M, Wang Y C, et al. The formation of nitro-aromatic compounds under high NO_x and anthropogenic VOC conditions in urban Beijing, China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019,19(11):7649–7665.
- [32] 谭鑫,袁斌,王超敏,等.环境大气中半/中等挥发性有机物(S/IVOCs)的测量技术进展 [J]. *中国环境科学*, 2020,40(10):4224–4236.
- Tan X, Yuan B, Wang C M, et al. Progress in measurements of semi-/intermediate-volatile organic compounds in ambient air [J]. *Chinese Environmental Science*, 2020,40(10):4224–4236.
- [33] Ayres B R, Allen H M, Draper D C, et al. Organic nitrate aerosol formation via NO_3^+ biogenic volatile organic compounds in the southeastern United States [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015,15(23):13377–13392.
- [34] Lee B H, Mohr C, Lopez-Hilfiker F D, et al. Highly functionalized organic nitrates in the southeast United States: Contribution to secondary organic aerosol and reactive nitrogen budgets [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2016,113(6):1516–1521.
- [35] Perring A E, Pusede S E, Cohen R C. An observational perspective on the atmospheric impacts of alkyl and multifunctional nitrates on ozone and secondary organic aerosol [J]. *Chemical Reviews*, 2013,113(8):5848–5870.
- [36] Tang N, Tokuda T, Izzaki A, et al. Recent changes in atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons (NPAHs) in Shenyang, China [J]. *Environmental Forensics*, 2011,12(4):342–348.
- [37] Teixeira E C, Garcia K O, Meincke L, et al. Study of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in fine and coarse atmospheric particles [J]. *Atmospheric Research*, 2011,101(3):631–639.
- [38] Li X, Jiang L, Le P H, et al. Size distribution of particle-phase sugar and nitrophenol tracers during severe urban haze episodes in Shanghai [J]. *Atmospheric Environment*, 2016,145:115–127.
- [39] 于广河,曹礼明,朱乔,等.深圳大气气溶胶中有机硝酸酯粒径分布特征和来源研究 [J]. *中国环境科学*, 2022,42(4):1510–1517.
- Yu G H, Cao L M, Zhu Q, et al. Sizing and source characterization of particulate organic nitrates based on long time-of-flight aerosol mass spectrometer (Long-ToF-AMS) in Shenzhen [J]. *Chinese Environmental Science*, 2021,41(7):3017–3028.
- [40] Yu K Y, Zhu Q, Du K, et al. Characterization of nighttime formation of particulate organic nitrates based on high-resolution aerosol mass spectrometry in an urban atmosphere in China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019,19(7):5235–5249.
- [41] Zhang H, Ren Y Q, Wei J, et al. Optimization of the efficient extraction of organic components in atmospheric particulate matter by accelerated solvent extraction technique and its application [J]. *Atmosphere*, 2022,13(818):1–14.
- [42] Vereecken L, Glowacki D R, Pilling M J. Theoretical chemical kinetics in tropospheric chemistry: methodologies and applications [J]. *Chemical Reviews*, 2015,115(10):4063–4114.
- [43] Dang J, Shi X L, Zhang Q Z, et al. Mechanistic and kinetic studies on the OH-initiated atmospheric oxidation of fluoranthene [J]. *Science of the Total Environment*, 2014,490:639–646.
- [44] Dang J, Zhang Q Z. Gas-phase reaction of benzo[a]anthracene with hydroxyl radical in the atmosphere: products, oxidation mechanism, and kinetics [J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2018,24(11):320.
- [45] Huang Z X, Zhang Q Z, Wang W X. Mechanical and kinetic study on gas-phase formation of dinitro-naphthalene from 1- and 2-nitronaphthalene [J]. *Chemosphere*, 2016,156:101–110.
- [46] Zhao N, Shi X L, Fei X, et al. Theoretical investigation on the mechanism of NO_3 radical-initiated atmospheric reactions of phenanthrene [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2017,1139:275–281.
- [47] Wang L W, Wang X F, Gu R R, et al. Observations of fine particulate nitrated phenols in four sites in northern China: concentrations, source apportionment, and secondary formation [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018,18(6):4349–4359.
- [48] 傅银银,文浩哲,王向华,等.南京市大气细颗粒物($\text{PM}_{2.5}$)中硝基多环芳烃污染特征与风险评估 [J]. *环境科学*, 2021,42(6):2626–2633.
- Fu Y Y, Wen H Z, Wang X H, et al. Pollution characteristics and risk assessment of nitro polycyclic aromatic hydrocarbons in $\text{PM}_{2.5}$ of Nanjing, China [J]. *Environmental Science*, 2021,42(6):2626–2633.
- [49] Zhang J M, Yang L X, Mellouki A, et al. Diurnal concentrations, sources, and cancer risk assessments of $\text{PM}_{2.5}$ -bound PAHs, NPAHs, and OPAHs in urban, marine and mountain environments [J]. *Chemosphere*, 2018,209:147–155.
- [50] Kalisa E, Nagato E, Bizuru E, et al. Pollution characteristics and risk assessment of ambient $\text{PM}_{2.5}$ -bound PAHs and NPAHs in typical Japanese and New Zealand cities and rural sites [J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2019,10(5):1396–1403.
- [51] Chow K S, Huang X H H, Yu J Z. Quantification of nitroaromatic compounds in atmospheric fine particulate matter in Hong Kong over 3years: field measurement evidence for secondary formation derived from biomass burning emissions [J]. *Environmental Chemistry*, 2016, 13(4):665–673.
- [52] Farmer D K, Perring A E, Wooldridge P J, et al. Impact of organic nitrates on urban ozone production [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011,11(9):4085–4094.
- [53] Rollins A W, Browne E C, Min K E, et al. Evidence for NO_x control over nighttime SOA formation [J]. *Science*, 2012,337(6099):1210–1212.

- [54] Fry J L, Brown S S, Middlebrook A M, et al. Secondary organic aerosol (SOA) yields from NO_3 radical + isoprene based on nighttime aircraft power plant plume transects [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018,18(16):11663–11682.
- [55] Scharr A K, Mensah A A, Friese E, et al. Ubiquity of organic nitrates from nighttime chemistry in the European submicron aerosol [J]. *Geophysical Research Letters*, 2016,43(14):7735–7744.
- [56] Newland M J, Rickard A R, Sherwen T, et al. The atmospheric impacts of monoterpene ozonolysis on global stabilised Criegee intermediate budgets and SO_2 oxidation: experiment, theory and modelling [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018,18(8):6095–6120.
- [57] Talcott R, Wei E. Airborne mutagens bioassayed in *Salmonella typhimurium* [J]. *Journal of the National Cancer Institute*, 1977, 58(2):449–451.
- [58] Dimashki M, Harrad S, Harrison R M. Measurements of nitro-PAH in the atmospheres of two cities [J]. *Atmospheric Environment*, 2000,34(15):2459–2469.
- [59] Bai X R, Wei J, Ren Y Q, et al. Pollution characteristics and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons during heating season in Beijing [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2023,123:169–182.
- [60] Wada M, Kido H, Kishikawa N, et al. Assessment of air pollution in Nagasaki city: determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and their nitrated derivatives, and some metals [J]. *Environmental Pollution*, 2001,115(1):139–147.
- [61] Alam M S, Keyte I J, Yin J, et al. Diurnal variability of polycyclic aromatic compound (PAC) concentrations: Relationship with meteorological conditions and inferred sources [J]. *Atmospheric Environment*, 2015,122:427–438.
- [62] Harrison M A J, Barra S, Borghesi D, et al. Nitrated phenols in the atmosphere: a review [J]. *Atmospheric Environment*, 2005,39(2):231–248.
- [63] Wang Y J, Hu M, Lin P, et al. Molecular characterization of nitrogen-containing organic compounds in Humic-like substances emitted from straw residue burning [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017,51(11):5951–5961.
- [64] Wu C, Wang G H, Li J, et al. The characteristics of atmospheric brown carbon in Xi'an, inland China: sources, size distributions and optical properties [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2020,20(4): 2017–2030.
- [65] Tremp J, Mattrel P, Fingler S, et al. Phenols and nitrophenols as tropospheric pollutants: emissions from automobile exhausts and phase transfer in the atmosphere [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1993,68(1/2):113–123.
- [66] Sjögren M, Hang L, Rannug U, et al. A multivariate statistical analysis of chemical composition and physical characteristics of ten diesel fuels [J]. *Fuel*, 1995,74(7):983–989.
- [67] Saccon M, Kornilova A, Huang L, et al. Stable carbon isotope ratios of ambient secondary organic aerosols in Toronto [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015,15(18):10825–10838.
- [68] Adele L, Chuck, Suzanne M, Turner, Liss P S. Direct evidence for a marine source of C1 and C2 alkyl nitrates [J]. *Science*, 2002,297(5584): 1151–1154.
- [69] 李孟林,朱 乔,曹礼明,等.深圳秋季大气有机气溶胶来源与挥发性研究 [J]. *中国环境科学*, 2021,41(9):4009–4015.
- Li M L, Zhu Q, Cao M L, et al. Source identification and volatility characteristics of ambient organic aerosols in Shenzhen in autumn [J]. *Chinese Environmental Science*, 2021,41(9):4009–4015.
- [70] Sato K, Takami A, Kato Y, et al. AMS and LC/MS analyses of SOA from the photooxidation of benzene and 1,3,5-trimethylbenzene in the presence of NO_x : effects of chemical structure on SOA aging [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012,12(10):4667–4682.
- [71] Lüttke J, Levsen K. Phase partitioning of phenol and nitrophenols in clouds [J]. *Atmospheric Environment*, 1997,31(16):2649–2655.
- [72] Belloli R, Barletta B, Bolzacchini E, et al. Determination of toxic nitrophenols in the atmosphere by high-performance liquid chromatography [J]. *Journal of Chromatography A*, 1999,846:277–281.
- [73] Kohler M, Heeb N V. Determination of nitrated phenolic compounds in rain by liquid chromatography/atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 2003,75 (13):3115–3121.
- [74] Obrien J M, Shepson P B, Muthuramu K, et al. Measurements of alkyl and multifunctional organic nitrates at a rural site in Ontario [J]. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 1995,100:22795–22804.
- [75] 李彦希,谢丹平,黎玉清,等.粤港澳大湾区大气中硝基多环芳烃污染特征与风险评估 [J]. *环境科学*, 2022,43(1):93–101.
- Li Y X, Xie D P, Li Y Q, et al. Pollution characteristics and risk assessment of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Guangdong-Hong Kong-Macao greater bay area [J]. *Environmental Science*, 2022,43(1):93–101.
- [76] Zhang H, Yang L, Zhang X, et al. Characteristics and health risks of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitro-PAHs in Xinxiang, China in 2015 and 2017 [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2021,18(6):1–14.
- [77] Yang L, Zhang X, Xing W L, et al. Yearly variation in characteristics and health risk of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitro-PAHs in urban shanghai from 2010–2018 [J]. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 2021,99:72–79.
- [78] Ma L X, Li B, Liu Y P, et al. Characterization, sources and risk assessment of $\text{PM}_{2.5}$ -bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and nitrated PAHs (NPAHs) in Harbin, a cold city in Northern China [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020,264:121673.
- [79] Li J S, Yang L X, Gao Y, et al. Seasonal variations of NPAHs and OPAHs in $\text{PM}_{2.5}$ at heavily polluted urban and suburban sites in North China: Concentrations, molecular compositions, cancer risk assessments and sources [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019,178:58–65.
- [80] Chen L Y, Liu W J, Tao S, et al. Spatiotemporal variations and source identification of atmospheric nitrated and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in the coastal cities of the Bohai and Yellow Seas in northern China [J]. *Chemosphere*, 2021,279:130565.
- [81] Wang Y, Zhang H, Zhang X, et al. PM-bound polycyclic aromatic hydrocarbons and nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of Vladivostok: Seasonal variation, sources, health risk

- assessment and long-term variability [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2022,19(5):1–13.
- [82] Yang L, Zhang L L, Zhang H, et al. Comparative analysis of PM_{2.5}-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), nitro-PAHs (NPAHs), and water-soluble inorganic ions (WSIIs) at two background sites in Japan [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2020,17(21):1–16.
- [83] 陈美娟,钱姿合,顾陈娟,等.南京北郊大气细粒子硝基苯酚类化合物污染特征与来源 [J]. *环境科学*, 2022,43(4):1738–1746.
- Chen M J, Qian Z H, Gu C J, et al. Characteristics and sources of nitrated phenols in atmospheric fine particles of northern suburban Nanjing [J]. *Environmental Science*, 2022,43(4):1738–1746.
- [84] Teich M, Pinxteren D V, Wang M, et al. Contributions of nitrated aromatic compounds to the light absorption of water-soluble and particulate brown carbon in different atmospheric environments in Germany and China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017, 17(3):1653–1672.
- [85] Ikemori F, Nakayama T, Hasegawa H. Characterization and possible sources of nitrated mono and diaromatic hydrocarbons containing hydroxyl and/or carboxyl functional groups in ambient particles in Nagoya, Japan [J]. *Atmospheric Environment*, 2019,211:91–102.
- [86] 张 君.我国东部典型地区颗粒态有机硝酸酯的污染特征与影响因素 [D]. 青岛:山东大学, 2020.
- Zhang J. Pollution characteristics and influencing factors of particulate organic nitrates in typical areas in eastern China. [D]. Qingdao: Shandong University, 2020.
- [87] Reyes Villegas E, Priestley M, Ting Y C, et al. Simultaneous aerosol mass spectrometry and chemical ionisation mass spectrometry measurements during a biomass burning event in the UK: insights into nitrate chemistry [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018,18(6): 4093–4111.
- [88] 岳 敏,谷学新,邹 洪,等.多环芳烃的危害与防治 [J]. *首都师范大学学报(自然科学版)*, 2003,24(3):40–44,31.
- Yue M, Gu X X, Zou H, et al. Killer of health—polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Journal of Capital Normal University*, 2003,24(3): 40–44,31.
- [89] Baldasso E, Andreasen J G, Mondejar M E, et al. Technical and economic feasibility of organic Rankine cycle-based waste heat recovery systems on feeder ships: Impact of nitrogen oxides emission abatement technologies [J]. *Energy Conversion and Management*, 2019,183:577–589.
- [90] 厉舒祯,邓 晔,张照婧,等.生物降解芳香族化合物的分子检测技术研究进展 [J]. *中国环境科学*, 2019,39(6):2577–2587.
- Li S Z, Deng Y, Zhang Z J, et al. Advances in molecular detection on aromatic bioremediation [J]. *Chinese Environmental Science*, 2019, 39(6):2577–2587.
- [91] Pierre L C. Treatments of polluted emissions from incinerator gases: a succinct review [J]. *Reviews in Environmental Science and Bio-technology*, 2012,11(4):381–392.
- [92] 陈增博,钱方圆,陈定江.应用煤制天然气防治大气污染合理性评估 [J]. *中国环境科学*, 2015,35(9):2615–2622.
- Chen Z B, Qian F Y, Chen D J. Evaluation of the use of coal-based synthetic natural gas for haze prevention in China [J]. *Chinese Environmental Science*, 2015,35(9):2615–2622.
- [93] 季炫宇,林伟坚,周 雄,等.废轮胎热裂解技术研究现状与进展 [J]. *化工进展*, 2022,41(8):4498–4512.
- Ji X Y, Lin W J, Zhou X, et al. Research status and progress of waste tire pyrolysis technology [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2022,41(8):4498–4512.

作者简介: 白旭荣(2000–),女,山西吕梁人,山东大学硕士研究生,主要从事有机气溶胶的污染特征和生成机制研究.发表论文 1 篇. 202033064@mail.sdu.edu.cn.