

## 进展

## 大气中硝基多环芳烃的研究进展

占洁<sup>①</sup>, 杨颜<sup>②</sup>, 柳杜鹃<sup>①</sup>, 孙延枫<sup>①</sup>, 李怀建<sup>③</sup>, 汪午<sup>①\*</sup>

① 上海大学环境与化学工程学院环境污染与健康研究所, 上海 200444;

② 安徽省巢湖市环保局, 巢湖 238001;

③ 贵州省水城县环保局, 贵阳 553000

\* 联系人, E-mail: wangwu@shu.edu.cn

收稿日期: 2011-03-30; 接受日期: 2011-09-30

国家自然科学基金(批准号: 20877051)、上海市教委科研创新项目(编号: 10YZ08)和上海市重点学科(编号: S30109)资助

**摘要** 随着全球经济的快速发展,越来越多的工业和机动车废气排放到大气环境中,造成的污染已经严重影响人们的生活生产. 其中具有代表性的大气污染物硝基多环芳烃因表现出显著的致突变和致癌活性受到关注. 大气中硝基多环芳烃的来源有两个:化石燃料或有机物的不完全燃烧和多环芳烃发生大气光化学反应生成,它们在大气中分布广泛,浓度易随季节、机动车数量和地理位置等因素的改变而变化. 目前,实验室检测到的大气中硝基多环芳烃浓度非常低,仅  $\text{pg m}^{-3}$  水平,但毒理实验却证明部分硝基多环芳烃的致突变性与相应未被取代多环芳烃相比可高达 100000 倍,可见大气中痕量的硝基多环芳烃对人类健康的危害是不容忽视的. 本文着重阐述了大气中硝基多环芳烃的研究现状,包括其来源、浓度水平及影响因素、生物遗传毒性、分析方法等,并对其未来研究方向和趋势作了展望.

**关键词**大气污染物  
硝基多环芳烃  
汽车尾气

人类赖以生存的大气,其组分十分复杂,甚至含有对人体健康具有威胁作用的有毒有害物质<sup>[1,2]</sup>,如硝基多环芳烃(nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons, nitro-PAHs)<sup>[3]</sup>,它们是被硝基取代的多环芳烃衍生物,具有半挥发性、高脂溶性、难降解性等特点. 毒理实验证实, nitro-PAHs 与相应的、未被取代 PAHs 相比,致突变性可高达 100000 倍之多,致癌性也能达到 10 倍<sup>[4]</sup>,因此受到环境和遗传学研究者的广泛关注. 20 世纪 70 年代, Talcott 等<sup>[5]</sup>通过短期鼠伤寒沙门氏杆菌回复突变试验首次在城市颗粒物中发现了 nitro-PAHs 化合物,后来,人们又在不完全燃烧和发生大气光化学反应的大气气相或颗粒相样品中检测到. 除了来源、浓度等的研究,近几年对 nitro-PAHs 的气-粒分配和粒径分布的研究逐渐增多,这对深入了

解大气中的 nitro-PAHs 对人体遗传毒性具有重要意义. 另外,对大气样品中目标化合物的分离测定一直是该研究领域的重点及难点,因为大气中 nitro-PAHs 含量很低,一般在  $\text{pg m}^{-3}$  水平,要从复杂大气样品中定性和定量目标化合物,必须建立具有高选择性和高灵敏度的分析方法,以克服传统萃取方法效率低、基质干扰大和异构体分离困难等问题. 大气中常见 nitro-PAHs 的结构图如图 1 所示.

## 1 大气中硝基多环芳烃的来源

大气中的 nitro-PAHs 主要由化石燃料直接燃烧排放和大气中 PAH 通过光化学反应两种途径形成,而且不同的反应途径会产生不同的 nitro-PAHs 异构

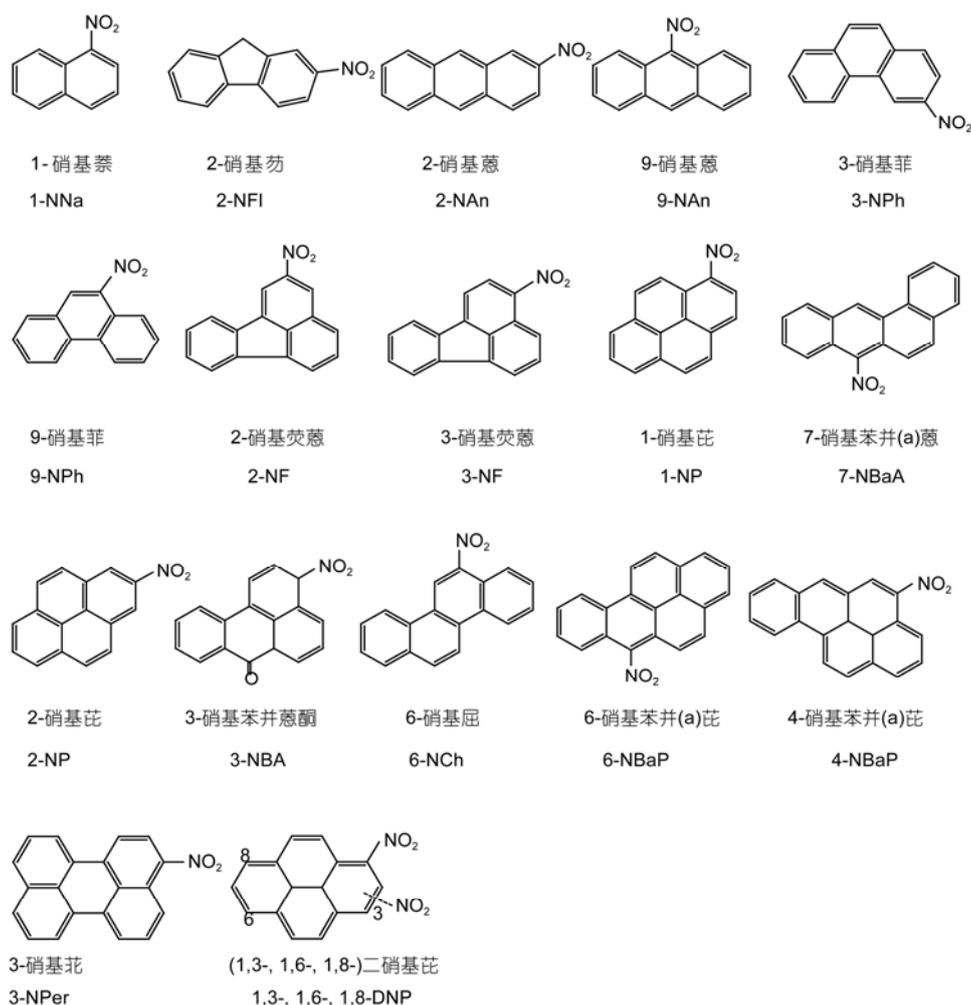


图 1 大气中常见 nitro-PAHs 的结构图

体<sup>[6-9]</sup>, 该特点常用于判断两种来源对污染物浓度的贡献分析。

实验证明, 化石燃料不完全燃烧(如: 柴油或汽油作燃料的机动车尾气、吸食香烟、烹饪和室内供暖)过程中高温会引起组分中多环芳烃发生亲电硝化反应释放出 nitro-PAHs<sup>[10]</sup>。2001年, Wada等<sup>[11]</sup>从日本长崎市大气颗粒物样品中发现, nitro-PAHs 浓度与车流量成正比, 表明柴油车排放是大气中 nitro-PAHs 的主要来源。除了柴油, 以汽油作动力燃料的机动车废气中也检测到 nitro-PAHs 的存在<sup>[12]</sup>。因为欧美, 日本等发达国家机动车使用量大, 石油燃烧成为 nitro-PAHs 的主要一次直接污染源; 而在中国北部, 燃煤(烹饪, 室内供暖等)年消耗量高达 12 亿吨, 检测发现, 燃煤是该地区冬季大气中 nitro-PAHs 主要来源,

燃油在夏季有一定的贡献量<sup>[12]</sup>。研究发现, 一次燃烧源产生的硝基多环芳烃异构体不同于大气反应的产物。Murahashi 等<sup>[13]</sup>在主要由柴油机排放影响的大气颗粒物中检测出的硝基化合物有 1-硝基苊和二硝基苊(1,3-, 1,6-, 1,8-二硝基苊)。3-硝基苯并蒽酮是一类具有极强直接致突变性的含氧硝基多环芳烃, Enya 等<sup>[14]</sup>、Murahashi 等<sup>[15]</sup>和杨怀建等<sup>[16]</sup>先后在大气样品和柴油发动机排出的废气中检测到与 Phousongphouang 等<sup>[17]</sup>在大气烟雾箱中通过亲电子取代反应的结果一致, Albinet 等<sup>[18]</sup>通过大气实验发现除了 1-硝基苊、9-硝基蒽、2-硝基茚、6-硝基屈和 7, 12-二苯并蒽酮都来自一次燃烧源。

除了一次直接燃烧源, 大气中的 PAHs 和不同自由基发生加成后与 NO<sub>2</sub> 发生的光化学反应, 也会形

成 nitro-PAHs<sup>[8,18,19]</sup>, 按起始反应的自由基不同又可以划分为两种反应类型: (1) 白天气相反应: 大气中 OH 自由基加成到 PAHs 上然后与 NO<sub>2</sub> 反应脱去一个水分子, 因为白天大气中 OH 自由基的浓度最高; (2) 夜晚气相反应: NO<sub>3</sub> 自由基加成到 PAHs 上然后与 NO<sub>2</sub> 反应脱去一个硝酸分子, 因为 N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 由分解产生 NO<sub>3</sub> 自由基多发生在傍晚以后. Feilberg 等<sup>[20]</sup>通过跟踪检测实验发现, 长距离迁移后大气中的有些污染物如 2-硝基荧蒽和 2-硝基芘在污染源附近含量很低的 nitro-PAHs 浓度明显增加, 表明这些化合物是大气气相反应的产物. 此外, 2003 年, Phouongphouang 等<sup>[17]</sup>在大气烟雾箱中让 OH·, NO<sub>3</sub>·和 NO<sub>2</sub> 和苯并蒽酮喷雾充分反应后, 得到的主要产物是 2-硝基苯并蒽酮, 通过相关性实验证实大气中 2-硝基苯并蒽酮与 NO<sub>2</sub> 浓度成显著相关, 进一步说明 2-硝基苯并蒽酮的主要来源是苯并蒽酮发生光化学反应的产物. 最近, Minero 等<sup>[21]</sup>在南极大气颗粒物中检测到 1-硝基萘和 2-硝基萘, 并指出它们也来自气相反应, 除上述化合物二次反应的异构体还有 3-硝基菲和 9-硝基菲<sup>[22]</sup>.

## 2 大气中硝基多环芳烃的浓度及影响因素

世界各国一些地区都曾报道过大气中 nitro-PAHs 的污染情况, 欧美等国家起步较早, 他们实验测得的 nitro-PAHs 平均浓度水平在 0.01~200 pg m<sup>-3</sup> 之间<sup>[23]</sup>. 2001 年, Feilberg 等<sup>[20]</sup>测出丹麦首都哥本哈根大气中 5 种 nitro-PAHs 和 10 种 PAHs 化合物, 浓度范围分别为 8~127 pg m<sup>-3</sup> 和 0.28~9.0 ng m<sup>-3</sup>, 其中, nitro-PAHs 比相应的 PAHs 浓度低 1~2 个数量级. 2003 年, Marino 等<sup>[24]</sup>报道, 希腊雅典冬季和夏季大气中含量最多的 1-硝基芘浓度分别是 180 和 20 pg m<sup>-3</sup>, 而同年在西班牙巴塞罗那的大气颗粒物中只检测到 1-硝基芘, 其冬季和夏季浓度较雅典低, 分别为 104 和 24 pg m<sup>-3</sup><sup>[25]</sup>. Reisen 等<sup>[26]</sup>报道夏季美国洛杉矶大气中 nitro-PAHs 的浓度, 其中 9-硝基蒽的浓度为 129 pg m<sup>-3</sup> 含量最多, 1-硝基芘的浓度为 26 pg m<sup>-3</sup>. 2007 年 Delhomme 等<sup>[27]</sup>在法国北部城市斯特拉斯堡检测大气颗粒物中 nitro-PAHs 的浓度, 1-硝基芘冬夏两季浓度高达 282 和 54 pg m<sup>-3</sup>, 同年 Albinet 等<sup>[18]</sup>在法国南部马赛地区的城市、近郊和农村测得气相+颗粒相中含量最多的是 1-硝基萘, 占 nitro-PAHs 总量的

30%~50%.

随着不同检测方法的建立和实验仪器灵敏度的提高, 近年来亚洲地区在这一领域的研究也逐渐增多<sup>[28]</sup>, 表 1 列举了世界各地近十年来大气中 nitro-PAHs 浓度. 不难发现, 亚洲国家大气环境受 nitro-PAHs 污染的程度总体水平超过世界其他国家和地区, 范围在 0.1~900 pg m<sup>-3</sup> 之间, 这与 Chowdhury 等<sup>[34]</sup>于 2006 年报道部分亚洲国家大气颗粒物污染水平远超过美国的空气质量标准相符. 最近, Minero 等<sup>[21]</sup>首次在南极大气颗粒物中检测出 1-硝基萘、2-硝基萘和少量的 9-硝基蒽, 浓度分别为 2~200 和 5~30 pg m<sup>-3</sup>, 这一数据为 nitro-PAHs 的全球性分布提供了有利证据.

目前, 研究者把 2-NF/1-NP 的比值作为判断主导来源的依据, 因为 1-硝基芘是典型的直接燃烧产物, 而 2-硝基荧蒽主要由气相反生成, 当比值大于 5 时, 大气中 nitro-PAHs 浓度主要是气相反应形成, 反之, 直接燃烧是主要的贡献源. 表 1 最后一列通过已有数据计算出 2-NF/1-NP 比值, 可以看到中国沈阳市、越南胡志明市的城区、美国洛杉矶、河内市、夏季的巴尔的摩和米德堡地区大气中 nitro-PAHs 主要来源于气相反应, 而越南胡志明市的交通中心, 英国伯明翰、法国的城市和郊区、冬季的巴尔的摩和米德堡地区、丹麦哥本哈根市和墨西哥北部大气中 nitro-PAHs 主要来源于直接燃烧排放, 整体呈现的情况是冬季和交通枢纽区受直接来源影响较大, 而夏季和距离排放源越远的地区受气相反应影响较大.

大量数据表明形成上述浓度分布趋势的影响因素主要有: 季节、车流量和地理位置. 冬季地面对流层较夏季低, 容易出现逆温现象, 延长受污染空气滞留时间, 导致浓度不断积累, 此外, 北半球地区冬季室内燃煤取暖也会增加污染物浓度, 反之, 夏季大气扩散条件好光照强烈, 污染物容易被稀释和光解, 因此浓度较其他季节低. 观察表 1 中有冬夏两季数据的国家, 其结果与上述结论基本一致, 除了作为大气反应的代表产物 2-硝基荧蒽在美国巴尔的摩和河内市出现了相反的情况, 分析认为夏季充足的光照对气相反应的增强大于分解和扩散作用. Marino 等<sup>[24]</sup>从雅典春、夏、秋、冬四个季节大气颗粒物样品中检测到 nitro-PAHs 平均浓度范围分别为 0.02~0.06, 0.01~0.02, 0.03~0.06 和 0.21~0.08 ng m<sup>-3</sup>, 也呈现冬季>秋季>春季>夏季的变化趋势.

表 1 亚洲和欧美等国家和地区近十年大气中 nitro-PAHs 浓度水平

地点及采样点说明			化合物及浓度( $\mu\text{g m}^{-3}$ )											
			1-NP	2-NP	2-NF	6-NBaP	7-NBaA	1.3-DNP	1.6-DNP	1.8-DNP	1-NN	9-NA	3-NF	6-NCh
中国	沈阳	夏冬混合	434	-	-	56	136	11	3.4	2.0	-	-	-	-
2007, 文献[10]	抚顺	夏冬混合	890	-	-	760	524	29	102	16	-	-	-	-
	铁岭	夏冬混合	435	-	-	212	175	6.1	8.7	6.7	-	-	-	-
中国	沈阳	车外 $n=23$	81	192	552	-	-	-	-	-	-	-	-	6.8
2010, 文献[29]		车内 $n=24$	97	232	753	-	-	-	-	-	-	-	-	7.8
		室内 $n=24$	22	210	533	-	-	-	-	-	-	-	-	24
中国	香港	2000, 文献[30]	105	-	nd	-	-	-	-	-	20.1	nd	nd	-
日本	东京	城市, 冬/夏	163/130	-	-	-	-	0.72/0.66	0.62/1.14	0.68/0.53	-	-	-	-
2000, 文献[31]	金泽	城市, 冬/夏	59/27	-	-	-	-	0.28/0.14	0.28/0.13	0.35/0.12	-	-	-	-
	达札幌	城市, 冬/夏	413/206	-	-	-	-	1.63/0.74	1.88/0.86	2.18/0.8	-	-	-	-
越南	胡志	2007, 文献[32]	8.1	-	165	-	-	-	-	-	-	-	-	20
		城市 $n=60$	9.1	-	190	-	-	-	-	-	-	-	-	21
		城市 $n=46$	7.3	-	191	-	-	-	-	-	-	-	-	2.6
		交通 $n=48$	90	-	221	-	33	-	-	-	89	187	-	2.5
英国	伯明翰	2000, 文献[8]	90	-	221	-	33	-	-	-	89	187	-	2.5
美国	巴尔的摩	2003, 文献[19]	27	6.5	60	1.7	23	-	-	-	59	64	0.5	0.4
		冬季 $n=4$	8.1	2.7	99	1.4	3.4	-	-	-	8.2	53	0.3	0.1
		夏季 $n=5$	21	4.0	49	4.7	12	-	-	-	23	46	0.3	0.4
		冬季 $n=4$	1.4	0.76	28	0.26	0.74	-	-	-	5.2	15	0.4	0.3
		夏季 $n=4$	60	34	90	5.9	3.8	0.3	nd	2.5	208	106.7	-	33
法国	2007, 文献[18]	城市, 夏	7.9	11	23.8	0.9	2	0.2	nd	1.1	176	28	-	0.7
		近郊, 夏	0.6	1.6	2.8	nd	nd	nd	nd	0.2	9.7	1.6	-	0.3
		农村, 夏	127	20	91	-	-	-	-	-	63	39	-	0.7
丹麦	哥本哈根	2001, 文献[20]	30	8	60	-	-	-	-	-	30	32	-	2
		城市 $n=14$	13/8	5/4	98/63	-	-	-	-	-	13/18	-	-	7.5/7.9
		郊区 $n=20$	8/1	3/2	40/72	-	-	-	-	-	9/17	-	-	5/72
美国	洛杉矶	2005, 文献[26]	77	-	70	-	85	-	-	-	-	81	91	78
墨西哥	2010, 文献[33]	2010, 文献[33]	77	-	70	-	85	-	-	-	-	81	91	78
		城區, 全年												0.91

除了季节因素, 机动车数量也是影响 nitro-PAHs 浓度的关键. 丹麦首都哥本哈根市中心车流量为 60000 辆/天, 其 nitro-PAHs 浓度与 1999 年 Nielsen 等<sup>[35]</sup>在只有 1/3 车流量下测的数据呈显著线性相关, 2001 年, Wada 等<sup>[11]</sup>采集日本长崎市工作日和双休日两种大气颗粒物样品, 检测出 4 种 nitro-PAHs, 其浓度与车流量的相关性达  $R=0.818$ , 证明机动车尾气和 nitro-PAHs 浓度的成正比. 表 1 也显示胡志明市的交通干道上 1-硝基芘的浓度是城市居民区的 8~9 倍, 中国沈阳出租车内 1-硝基芘浓度为  $81\sim 97 \mu\text{g m}^{-3}$ , 高于室内的  $22 \mu\text{g m}^{-3}$ . 但对通过大气光氧化形成的异构体 2-硝基芘的影响甚少, 其浓度相差不大.

此外, 地理位置对 nitro-PAHs 浓度分布也有重要影响. 由于 nitro-PAHs 和前体物 PAHs 的直接排放源大多集中在城区或市中心, 在不考虑气相反应的

情况下, 大气迁移到远程站点过程中部分污染物逐渐被稀释和光解, 浓度逐渐降低, 形成城市、近郊到农村浓度明显的逐渐降低的空间分布状况, 表 1 中对法国三个不同类型站点检测的浓度证明了这一点, 而 2003 年在美国中西部地区的市中心马里兰科学中心楼顶和郊区环境光化学评估监测站测 26 种 nitro-PAHs 浓度范围在  $0.01\sim 99 \mu\text{g m}^{-3}$  之间, 其中城市和郊区浓度水平分别是  $0.19\sim 64$  和  $0.09\sim 46 \mu\text{g m}^{-3}$ , 污染物随大气长距离迁移后农村污染物浓度只有城市的  $0.50\sim 0.72$  倍<sup>[19]</sup>, 和以上观点一致. 研究也发现, 并不是所有化合物在向远城区迁移时浓度都降低, Feilberg 等<sup>[20]</sup>在受长距离迁移影响的大气样品中, 测得 2-硝基芘和 2-硝基芘的浓度是同一时期本地大气样品的 1.9~8.1 倍. 这说明, 在考虑地理位置对 nitro-PAHs 浓度的影响时, 必须结合长距离迁移时大气光化学反应的影响.

### 3 大气中硝基多环芳烃的环境行为

#### 3.1 气/固分配

和前体物 PAHs 一样, nitro-PAHs 是半挥发性有机化合物, 受化合物蒸汽压和吸附/吸收作用的影响, 它们在大气中气/固两相之间存在一定的动态平衡<sup>[36]</sup>, 表2是在法国测得的大气中 nitro-PAHs 的气相和颗粒相浓度<sup>[37]</sup>. 从图1中可以看到含有两个或三个苯环的轻质 nitro-PAHs, 如 1-硝基萘, 2-硝基萘和少量的 9-硝基蒽主要存在于气相, 含三个或三个以上苯环的 nitro-PAHs 则存在于在颗粒相中, 气态中的浓度在检测线以下. 这一结论与 Dimashki 等<sup>[8]</sup>在英国伯明翰和 Albinet 等<sup>[23]</sup>2008年在法国大峡谷中测得结果一致.

最近, 在南极大气中检测到的二环硝基多环芳烃 1-硝基萘和 2-硝基萘是存在颗粒相中的, 而且含量达  $2\sim 200\text{ pg m}^{-3}$ , 作者认为出现这一情况的原因有两种: 被动采样过程使其沉积到样品膜上, 或者与南极的极端温度有关, 低温导致这两种较高蒸汽压的化合物凝结到颗粒物表面<sup>[21]</sup>.

#### 3.2 粒径分布

了解大气中 nitro-PAHs 在可吸入颗粒物上的粒径分布对研究其生物有害性有极其重要的意义. 通过呼吸作用进入人体后, 粗粒子主要沉积在胸腔外部, 细粒子则可以达到肺泡深处, 而超细粒子在肺泡

中具有比细粒子更高的沉积效率, 所含的有害物质随之被血液和人体组织吸收, 对人体健康造成影响和危害<sup>[38,39]</sup>. 人们早在 20 世纪 70 年代就已经发现大气中 nitro-PAHs 化合物有显著的致突变性, 尤其是 1-硝基萘, 二硝基萘和 3-硝基苯并蒽<sup>[22]</sup>, 但对可吸入颗粒物上 nitro-PAHs 的粒径分布的实验却很少, 究其原因还是环境浓度太低. 1999 年 Cecinato 等<sup>[40]</sup>采集罗马大气中  $\text{PM}_{2.5}$  和  $\text{PM}_{10}$ , 发现燃烧直接排放的代表物 1-硝基萘不仅存在于  $2.5\sim 10\text{ }\mu\text{m}$  中, 也存在于  $0.01\sim 2.5\text{ }\mu\text{m}$  中, 而由光化学反应生成的 2-硝基蒽基本上只存在在细颗粒物上. 对日本大气颗粒物中的 1-硝基萘、1,3-, 1,6-, 1,8-二硝基萘进行监测时发现, 几乎所有的目标化合物都在粒径  $1.1\text{ }\mu\text{m}$  的细颗粒物上<sup>[41]</sup>. 2003 年, 日本的 Endo 等<sup>[42]</sup>通过 Ames 实验发现, 大气颗粒物中粒径小于  $0.22\text{ }\mu\text{m}$  的组分其单位质量的致突变性效率最高, 说明虽然超细颗粒物的质量浓度还不到细颗粒物的 10%, 但其致突变性高于细颗粒物. 2004 年, Kawanaka 等<sup>[43]</sup>测出 2-硝基蒽的粒径呈现单峰分布, 峰值出现在  $0.48\sim 0.68\text{ }\mu\text{m}$  处, 且 94.5% 的该物质存在于细颗粒物上; 同时, 他们还指出颗粒物上 PAHs、2-硝基蒽的百分含量和可吸入颗粒物的单位致突变性随粒径减小有逐渐增大的趋势, 最大百分含量和致突变效率出现在  $0.11\sim 0.19\text{ }\mu\text{m}$  的超细范围. 从法国两个大峡谷的大气样品分析有机物的粒径分布情况, 发现 60%~90% 的多环芳烃类化合物吸附在细颗粒物 ( $D_p < 1.3\text{ }\mu\text{m}$ ), 夏季 nitro-PAHs 主要集中在  $D_p = 2.75\text{ }\mu\text{m}$  上<sup>[23]</sup>. 2010 年 Valle-Hernández 等<sup>[33]</sup>在墨西哥城北部大气中  $\text{PM}_{2.5}$  和  $\text{PM}_{10}$  中检测出 8 种硝基多环芳烃, 随季节变化,  $\text{PM}_{2.5}$  和  $\text{PM}_{10}$  上有机物总浓度分别为  $58\sim 383$  和  $110\sim 819\text{ pg m}^{-3}$ . Filippo 等<sup>[44]</sup>分析了罗马大气中的颗粒物发现, PAHs 和 nitro-PAHs 的遗传毒性在超细颗粒物 ( $\text{PM}_{0.1}$ ) 和细颗粒物 ( $\text{PM}_{2.5}$ ) 上的分布比例分别为 18% 和 76%, 单就 nitro-PAHs 来说, 在超细颗粒物上这一比值在夏季升高达 50%.

### 4 硝基多环芳烃的分析方法

对大气中以苯并蒽为代表的具有潜在致癌、致突变的硝基多环芳烃的研究方法已经成熟, 而对于具有更强致癌性、致突变活性的 nitro-PAHs 的研究则相对较少<sup>[45]</sup>. 近来, 随着检测手段和检测仪器的日益发展,

表 2 法国 Sollieres 地区大气颗粒相和气相中 NPAHs 的平均浓度<sup>a)</sup>

NPAHs	颗粒相	气相
1-硝基萘	3.8(0.0~12.2)	22.0(0.0~60.4)
2-硝基萘	1.8(0.5~3.2)	14.7(0.0~33.6)
2-硝基茚	0.2(0.0~2.0)	nd
9-硝基蒽	105.5(2.5~626.5)	2.1(0.0~17.8)
9-硝基菲	0.4(0.0~0.8)	0.0(0.0~0.1)
3-硝基菲	3.2(0.2~1.54)	0.0(0.0~0.1)
3+2-硝基荧蒽	76.7(8.0~538.8)	0.0(0.0~0.1)
4-硝基芘	6.1(0.5~22.9)	0.0(0.0~0.2)
1-硝基芘	10.6(2.7~28.9)	0.0(0.0~0.2)
2-硝基芘	67.1(6.7~403.2)	0.3(0.0~4.4)
7-硝基苯并[a]蒽	15.3(0.0~154.1)	0.0(0.0~0.5)
6-硝基屈	0.6(0.2~2.4)	nd
1,3-二硝基芘	3.7(0.0~27.7)	nd
1,6-二硝基芘	1.3(0.0~4.4)	nd
1,8-二硝基芘	9.5(0.0~27.2)	nd
6-硝基苯并[a]芘	8.6(0.0~93.4)	nd

a) 郊区站点, 冬季,  $n=13$ . NPAHs 单位:  $\text{pg m}^{-3}$

各种分析方法逐步被建立和完善, 为 nitro-PAHs 的定性和定量分析研究提供了强有力的技术支持. 针对环境样品的复杂性和 nitro-PAHs 超低浓度的问题, 一般的检测方法都可划分为以下三步: 样品提取、分离提纯和鉴定分析.

为了从复杂的环境样品中检测出 nitro-PAHs 需要先对样品进行复杂的前处理, 尽可能地去掉样品中的干扰物质, 如: 烷烃、多环芳烃及其它大分子极性化合物等. 传统的提取方法有索氏提取、超声提取, 最近发展出加压流体萃取(pressurized fluid extraction)技术. 二氯甲烷、甲苯和苯常被用来作为提取溶剂. 据 Schantz 等<sup>[46]</sup>之前的研究, 发现用加压流体萃取法(PFE)从柴油标准颗粒物 SRM1650a 中提取高分子量的 nitro-PAHs( $M>276$ )比索氏提取法更有效, 此后加压流体萃取被越来越多的有机分析实验室所使用<sup>[17]</sup>. 虽然 PFE 法可以提高萃取效率, 但对操作条件要求也比较高. Prycek 等<sup>[47]</sup>实验证明 100 °C, 14 MPa 条件下对 nitro-PAHs 的回收率最高, 达到 51%~112%. 在

色谱分析之前对环境样品进行分离纯化, 有利于进一步去除干扰物, 延长分析柱的使用寿命, 提高异构体之间的分辨率, 较早前常用硅胶柱、正相和反相 HPLC 分离来富集 nitro-PAHs<sup>[48,49]</sup>; 而用氨基丙基 Sep-Pak 柱提取(solid-phase extraction, SPE), 结合正相 HPLC 可以很好地测定大气环境中的颗粒物<sup>[45]</sup>. 近来, 有研究用超临界流体萃取(supercritical fluid extraction, SFE)来提取气溶胶的有机组分<sup>[25,50]</sup>, 这种方法避免繁琐的固相和 HPLC 分离纯化程序. 然而, 昂贵的费用以及所需复杂的专业技术使这项技术使用较少.

对 nitro-PAHs 的分析主要是气相色谱与质谱串联使用(gas chromatography/Mass Spectrometry, GC/MS), 利用毛细管气相色谱柱高分离效率, 结合质谱不同的离子源(electrospray 或 chemical ionization), 甚至可以区分同分异构体<sup>[31]</sup>. 该法使用广泛, 为定性含有多种同分异构体的 nitro-PAHs 化合物提供了基础. Cvaöcka 等<sup>[51]</sup>认为毛细管气相色谱

表 3 近几年报道的检测 NPAHs 的方法及讨论

参考文献	提取	分离提纯	鉴定分析	优缺点
Feilberg 等 <sup>[20]</sup>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 超声提取两次, 丙酮提取一次, 分别用环己烷和含 H <sub>2</sub> O: DMF (=1:9)液液萃取, 加 H <sub>2</sub> O 使 DMF/H <sub>2</sub> O=1	HPLC 分离提纯, 流动相为环己烷/甲苯	GC/EI-MS-MS 分析(柱子: 95%甲基硅氧烷/5%苯基硅氧烷, 30 m)	HPLC 对复杂组分纯化减少杂质干扰, 提高目标化合物的分辨率
Albinet 等 <sup>[37]</sup>	用 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 加压流体萃取三次, 氮吹至 500 μL, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 定容到 1 mL	过氧化铝固相萃取柱和硅胶柱	GC/NICI-MS 分析(柱子 5%苯基取代的甲基聚硅氧烷, 30 m × 0.25 mm 直径, 0.25 μm)	加压流体萃取效率叫一般提取方法效率高, 但对操作条件温度和压力要求高
Castells 等 <sup>[25]</sup>	超临界溶液萃取法提取有机物, 甲苯/CO <sub>2</sub> (v/v=5:95 =10%)作为提取溶液, 在压力 350 atm, 温度 90 °C 条件下动态提取 30 min	过固相萃取柱, 正己烷/环己烷(4:1)6 mL 二氯甲烷淋洗一次	带电子捕获检测器的气相色谱仪 (GC-ECD)分析	超临界溶液萃取能较高的提取目标化合物, 但是成本高, 对操作技术要求也高
Hayakawa 等 <sup>[52]</sup>	石英滤膜用苯/乙醇(=3:1)超声提取两次, 0.45 μm 滤膜过滤, 分别用 NaOH、硫酸和水萃取; 加硫酸化钠加热还原成相应的氨基多环芳烃	混合溶液在反相液相色谱柱中分离, 移动相为咪唑-乙腈的混合溶液	带化学发光检测器 HPLC 分析. 溶液中加入双(2,4,6-三氯苯基)草酸酯-过氧化氢, 经 HPLC 分离后被化学发光检测器检测	衍生化让原本带极弱荧光的 nitro-PAHs 还原到可以被检测, HPLC 有利于对半挥发性 nitro-PAHs 的分离但衍生化还原的效率还有待确定
Delhomme 等 <sup>[27]</sup>	正己烷/二氯甲烷(=1:1)索氏提取, 旋蒸至干, 正己烷定容至 1 mL	-	带荧光检测器的 HPLC 分析. 流动相甲醇/水, 液相柱分离涂有氧化剂铂的还原柱还原, 荧光检测器检测	前处理过程简单, HPLC 分离过程中同时被还原, 但干扰物会降低检测器的灵敏度
Schauer 等 <sup>[53]</sup>	二氯甲烷/甲醇/甲苯(1:1:1)超声提取 60 min, 旋蒸至 0.5 mL	过硅胶柱, 环己烷和环己烷/二氯甲烷(1:1)淋洗	高效液相色谱-大气压化学电离飞行时间质谱仪 (HPLC-APCI-TOF-MS)分析. 甲醇/水作为流动相	分析仪器有很高的灵敏性和分辨率, 但是成本高昂
Miller-Schulze 等 <sup>[54]</sup>	甲苯/乙醇(=3:1)超声提取 60 min, 离心 30 min, 提取上清液, 旋转蒸发至 1 mL, 75%的乙醇/25%醋酸钠溶液定容到 10 mL, 0.45 μm 滤膜过滤	-	二维 HPLC 串联 MS/MS 分析. 溶液经二维 HPLC 被分离、还原、浓缩和纯化后进入 MS/MS 仪中分析检测	分离、还原、浓缩、纯化和分析由仪器一步完成, 高效、重现性好, 问题还是成本高, 很少实验室具备

虽然能提供较高的分辨率,但用于分析热不稳定和低挥发性的硝基有机化合物并不适合,因为大部分硝基多环芳烃在进样口、分析柱或 GC/MS 交界处很容易被分解,开始采用高效液相色谱法(High-performance liquid chromatography determination, HPLC)结合不同检测器(如:化学发光检测器、荧光检测器等)使用,该技术既能简化复杂的前处理程序,又能克服上述易分解的缺点,为分析 nitro-PAHs 提供了又一可靠、高效的方式.此外,HPLC与MS或MS/MS等仪器联用能提供更高的选择性和灵敏度.表3列出了近几年报道的检测 nitro-PAHs 的不同方法及具体操作过程.

## 5 研究展望

综上所述,大气中硝基多环芳烃在大气环境中分布广泛,并可能威胁到人类的身体健康,因此,对

这类化合物进行深入研究意义重大.但从20世纪70年代发现 nitro-PAHs 起到现在,这方面的投入还远远不够,究其原因是在大气中存在的浓度太低,过去的分析手段和检测仪器很难获得较好的结果,即使能检测到操作也十分复杂,然而随着科学技术的发展,更为简单、灵敏的方法逐步被建立和完善,相信更多的科学研究者会加入到这一行列.近年,我国的机动车数量逐年递增,据公安部交管局发布的数据显示,截止到2010年10月我国机动车保有量已达1.99亿辆,环保部发言人日前也指出,全国约1/5的城市大气污染严重,113个重点城市中1/3以上空气质量达不到国家二级标准,因此对我国大气中 nitro-PAHs 浓度水平及分布情况的监测显得尤为重要,但是目前国内方面的研究却很少.除了来源、浓度水平、粒径分布等研究之外,还有其他方面也是值得我们关注的,如形成机理、气/粒分配比,以及长距离传输对 nitro-PAHs 的影响等也都是今后努力的方向.

**致谢** 感谢审稿人提出的修改建议.

## 参考文献

- 1 King M, Radkel L, Hobbs P. Optical properties of marine stratocumulus clouds modified by ships. *J Geophys Res*, 1993, 98: 2719–2739
- 2 Finlayson-Pitts B, Pitts Jr J. Tropospheric air pollution: Ozone, airborne toxics, polycyclic aromatic hydrocarbons, and particles. *Science*, 1997, 276: 1045–1052
- 3 Nielsen T. Reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons toward nitrating species. *Environ Sci Technol*, 1984, 18: 157–163
- 4 Durant J L, Busby Jr W F, Lafleur A L, et al. Human cell mutagenicity of oxygenated, nitrated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons associated with urban aerosols. *Mutat Res Genet Toxicol*, 1996, 371: 123–157
- 5 Talcott R, Wei E. Airborne mutagens bioassayed in salmonella typhimurium. *J Natl Cancer Inst*, 1977, 58: 449–451
- 6 Pitts J N, Van Cauwenberghe K A, Schmid J P, et al. Atmospheric reactions of polycyclic aromatic hydrocarbons: Facile formation of mutagenic nitro derivatives. *Science*, 1978, 202: 515–519
- 7 Arey J, Zielinska B, Atkinson R, et al. The formation of nitro-PAH from the gas-phase reactions of fluoranthene and pyrene with the OH radical in the presence of NO<sub>x</sub>. *Atmos Environ*, 1986, 20: 2339–2345
- 8 Dimashki M, Harrad S, Harrison R. Measurements of nitro-PAH in the atmosphere of two cities. *Atmos Environ*, 2000, 19: 2459–2469
- 9 Kwok E, Harger W, Arey J, et al. Reactions of gas-phase phenanthrene under simulated atmospheric conditions. *Environ Sci Technol*, 1994, 28: 521–527
- 10 Hattori T, Tang N, Tamura K, et al. Particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and their nitrated derivatives in three cities in Liaoning Province, China. *Environ Foren*, 2007, 8: 165–172
- 11 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. *Environ Pollut*, 2001, 115: 139–147
- 12 Miller-Schulze J, Paulsen M, Toriba A. Exposures to particulate air pollution and nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons among taxi drivers in Shenyang, China. *Environ Sci Technol*, 2010, 44: 216–221
- 13 Murahashi T, Kizu R, Kakimoto H, et al. 2-nitrofluoranthene, 1-, 2- and 4-nitropyrenes and 6-nitrochrysene in diesel-engine exhaust and airborne particulates. *J Health Sci*, 1999, 45: 244–250
- 14 Enya T, Suzuki H, Watanabe T, et al. 3-nitrobenzanthrone, a powerful bacterial mutagen and suspected human carcinogen found in diesel

- exhaust and airborne particulates. *Environ Sci Technol*, 1997, 31: 2772–2776
- 15 Murahashi T, Watanabe T, Otake S, et al. Determination of 3-nitrobenzanthrone in surface soil by normal-phase high-performance liquid chromatography with fluorescence detection. *J Chromatogr A*, 2003, 992: 101–107
- 16 李怀建, 李强, 汪午, 等. 环境中 3-硝基苯并蒽酮的研究. *化学进展*, 2010, 22: 220–224
- 17 Phouongphouang P, Arey J. Sources of the atmospheric contaminants, 2-nitrobenzanthrone and 3-nitrobenzanthrone. *Atmos Environ*, 2003, 37: 3189–3199
- 18 Albinet A, Leoz-Garziandia E, Budzinski H, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), nitrated PAHs and oxygenated PAHs in ambient air of the Marseilles area (South of France): Concentrations and sources. *Sci Total Environ*, 2007, 384: 280–292
- 19 Bamford H A, Baker J E. Nitro-polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations and sources in urban and suburban atmospheres of the Mid-Atlantic region. *Atmos Environ*, 2003, 37: 2077–2091
- 20 Feilberg A, Morten W, Poulsen B, et al. Occurrence and sources of particulate nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air in Denmark. *Atmos Environ*, 2001, 35: 353–366
- 21 Minero C, Maurino V, Borghesi D, et al. An overview of possible processes able to account for the occurrence of nitro-PAHs in Antarctic particulate matter. *Microchem J*, 2010, 96: 213–217
- 22 Kielhorn J, Wahnschaffe U, Mangelsdorf I. Environmental Health Criteria 229: Selected Nitro- and Nitrooxy-polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Germany, 2003. 47–49
- 23 Albinet A, Leoz-Garziandia E, Budzinski H, et al. Nitrated and oxygenated derivatives of polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of two French alpine valleys Part 2: Particle size distribution. *Atmos Environ*, 2008, 42: 55–64
- 24 Marino F, Cecinato A, Siskos P. Nitro-PAH in ambient particulate matter in the atmosphere of Athens. *Chemosphere*, 2000, 40: 533–537
- 25 Castells P, Santos F, Galceran M. Development of a sequential supercritical fluid extraction method for the analysis of nitrated and oxygenated derivatives of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban aerosols. *J Chromatogr A*, 2003, 1010: 141–151
- 26 Reisen F, Arey J. Atmospheric Reactions Influence Seasonal PAH and Nitro-PAH Concentrations in the Los Angeles Basin. *Environ Sci Technol*, 2005, 39: 64–73
- 27 Delhomme O, Herckes P, Millet M. Determination of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric aerosols using HPLC fluorescence with a post-column derivatisation technique. *Anal Bioanal Chem*, 2007, 389: 1953–1959
- 28 王帮进, 李怀建, 占洁, 等. 大气气溶胶中硝基多环芳烃分析方法的建立及应用. *环境科学学报*, 2011, 31: 1745–1749
- 29 Miller-Schulze J, Paulsen M, Toriba A, et al. Exposures to particulate air pollution and nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons among taxi drivers in Shenyang, China. *Environ Sci Technol*, 2010, 44: 216–221
- 30 Xu J, Lee F. Quantification of nitrated polynuclear aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate matter. *Analyt Chim Acta*, 2000, 416: 111–115
- 31 Kakimoto H, Kitamura M, Matsumoto Y. Comparison of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in Kanazawa, Sapporo and Tokyo. *J Health Sci*, 2000, 46: 5–15
- 32 Hien T, Thanh L, Kameda T, et al. Nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons in particulate matter in an urban area of a tropical region: Ho Chi Minh City, Vietnam. *Atmos Environ*, 2007, 41: 7715–7725
- 33 Valle-Hernández B, Salinas-Talavera M, Amador-Muñoz O, et al. Temporal variation of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in PM 10 and PM 2.5 collected in Northern Mexico City. *Sci Total Environ*, 2010, 408: 5429–5438
- 34 Chowdhury Z, Elizabeth A, Cohen A, et al. Current source apportionment studies in Asia: An overview. A Lecture from San Diego State University, USA, 2008
- 35 Nielsen T, Feilberg A, Binderup M. The variation of street air levels of PAH and other mutagenic PAC in relation to regulations of traffic emissions and the impact of atmospheric processes. *Environ Sci Pollu Res*, 1999, 6: 133–137
- 36 Venkataraman C, Thomas S, Kulkarni P. Size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons gas/particle partitioning to urban aerosols. *Aerosol Sci*, 1999, 30: 759–770
- 37 Albinet A, Leoz-Garziandia E, Budzinski H, et al. Simultaneous analysis of oxygenated and nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons on standard reference material 1649 a (urban dust) and on natural ambient air samples by gas chromatography-mass spectrometry with negative ion chemical ionization. *J Chromatogr A*, 2006, 1121: 106–113
- 38 Yeh H C, Muggenburg B A, Harkema J R. In vivo deposition of inhaled ultrafine particles in the respiratory tract of Rhesus monkeys. *Aerosol Sci Technol*, 1997, 27: 465–470
- 39 ICRP Publication 66. Human Respiratory Tract Model for Radiological Protection. *Annals ICRP UK*, 1994, 24: 1–3
- 40 Cecinato A, Marino F, Filippo P, et al. Massimiliano Possanzini Distribution of n-alkanes, polynuclear aromatic hydrocarbons and nitrated

- polynuclear aromatic hydrocarbons between the fine and coarse fractions of inhalable atmospheric particulates. *J Chromatogr A*, 1999, 846: 255–264
- 41 Hayakawa K. Study on atmospheric behavior and toxicity of carcinogenic nitroarenes by high-performance liquid chromatography using chemiluminescence detection. *J Sep Detect Sci*, 1999, 20: 37–44
- 42 Endo O, Goto K, Amagai T, et al. Autagenicity of size fractioned airborne particles collected with andersen low pressure impactor. *J Health Sci*, 2003, 49: 22–27
- 43 Kawanaka Y, Matsumoto E, Sakamoto K, et al. Size distributions of mutagenic compounds and mutagenicity in atmospheric particulate matter collected with a low-pressure cascade impactor. *Atmos Environ*, 2004, 38: 2125–2132
- 44 Filippo P, Riccardi C, Pomata D, et al. Concentrations of PAHs, and nitro- and methyl-derivatives associated with a size-segregated urban aerosol. *Atmos Environ*, 2010, 44: 2742–2749
- 45 Bezabeh D, Bamford H, Schantz M, et al. Determination of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in diesel particulate-related standard reference materials by using gas chromatography /mass spectrometry with negative ion chemical ionization. *Anal Bioanal Chem*, 2006, 26: 673–685
- 46 Schantz M, Nichols J, Wise S. Evaluation of pressurized fluid extraction for the extraction of environmental matrix reference materials. *Anal Chem*, 1997, 69: 4210–4219
- 47 Prycek J, Ciganek M, Sime Z. Pressurised solvent extraction of nitrated derivatives of polycyclic aromatic hydrocarbons from roadside dust. *Anal Chem*, 2006, 5: 313–324
- 48 Zielinska B, Arey J, Atkinson R. The nitroarenes of molecular weight 247 in ambient particulate samples collected in southern California. *Atmos Environ*, 1989, 23: 223–229
- 49 Ramdahl T, Zielinska B, Arey J, et al. Ubiquitous occurrence of 2-nitrofluoranthene and 2-nitropyrene in air. *Nature*, 1986, 231: 425–427
- 50 Lewis A, Robinson R, Bartle K, et al. Online coupled LC-GC-ITD/MS for the identification of alkylated, oxygenated, and nitrated polycyclic aromatic compounds in urban air particulate extracts. *Environ Sci Technol*, 1995, 29: 1977–1981
- 51 Cvačka J, Barek J, Fogg A, et al. High performance liquid chromatography of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons. *Analyst*, 1998, 123: 9–18
- 52 Hayakawa K, Noji K, Tang, N, et al. A high-performance liquid chromatographic system equipped with on-line reducer, clean-up and concentrator columns for determination of trace levels of nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulates. *Analy Chim Acta*, 2001, 445: 205–212
- 53 Schauer C, Niessner R, Pöschl U. Analysis of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons by liquid chromatography with fluorescence and mass spectrometry detection: Air particulate matter, soot, and reaction product studies. *Anal Bioanal Chem*, 2004, 378: 725–736
- 54 Miller-Schulze J, Paulsen M, Toriba A, et al. Analysis of 1-nitropyrene in air particulate matter standard reference materials by using two-dimensional high performance liquid chromatography with online reduction and tandem mass spectrometry detection. *J Chromatogr A*, 2007, 1167: 154–160