

Sources and fate of nitrated phenols in the atmospheric environment

Doctoral Thesis

Author(s):

Tremp, Josef

Publication date:

1992

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000684162>

Rights / license:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

Diss. ETH No. 9853

Sources and Fate
of Nitrated Phenols
in the
Atmospheric Environment

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY
ZÜRICH

for the degree of
DOCTOR OF NATURAL SCIENCES

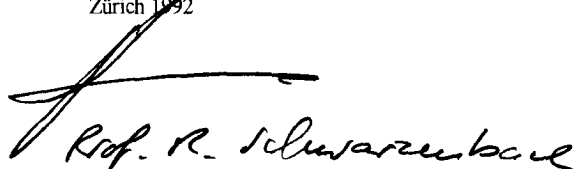
presented by

Josef Tresp
dipl. Natw. ETH
born 4 September 1959
citizen of Schänis (SG)

Accepted on recommendation of
Prof. Dr. R. Schwarzenbach, examiner
Prof. Dr. W. Giger, coexaminer
Prof. Dr. A. Waldvogel, coexaminer

Zürich 1992

10.12.92



Prof. R. Schwarzenbach

ABSTRACT

Sources and fate of phenols, especially of nitrated phenols, in the atmosphere are described in the presented thesis. Special emphasis was given to the speciation, the phase distribution and the concentrations of phenols, cresols and nitrophenols in rain, snow and fog. Another important target was the field study at Mt. Rigi (Central Switzerland) focussing the scavenging of phenols from atmospheric air. Beside the investigation of immission in form of atmospheric deposition, emission of phenols Otto-motor exhausts was also analyzed. Differences in emission, depending on motor load and on the use of a regulated three-way catalyst were of special interest. Another part of this thesis include the determination of Henry's law constants of some phenols, i. e. the equilibrium distribution between air and water. Nitrated phenols, dissolved in water, were irradiated with sunlight and with light of a mercury lamp in the laboratory to determine the degradation by direct aqueous photolysis.

An important target of this dissertation was the development of specific analytical methods in order to achieve reliable identification and accurate quantitation of traces of nitrated phenols in aqueous media. Ambient aqueous samples were extracted by continuous liquid-liquid extraction. The samples were analyzed for phenols and polycyclic aromatic hydrocarbons without derivatization using sensitive capillary gas chromatography coupled with mass spectrometry. Reversed-phase high-performance liquid chromatography with UV light-absorption detection was used for quantitative determination of phenols in aqueous samples from laboratory experiments.

Nitrated phenols are important organic pollutants in the atmosphere and are known to be toxic to plants, aquatic organism and mammals. Nitroaromatic compounds are used as intermediates in the synthesis of pesticides and dyes, as herbicides and insecticides.

Nitrophenols are formed in the atmosphere photochemically as secondary air pollutants. Toluene, xylenes, phenol and methylphenols (cresols) react in the gas phase with OH-radicals and nitrogen oxides. Exhausts of Otto- and Diesel-motors were identified as primary sources of nitrophenols in Japan in 1983. Our experiments which were carried out at EMPA showed that contents of nitrated phenols in exhausts of an ottomotor, operated without catalyst, can be in the range between 10 to 50 nmol/L exhaust gas, depending on the motor load. A regulated three-way catalyst reduces emissions of nitrophenol species by two to three orders of magnitude.

Nitrated phenols are removed from the atmosphere by way of wet and dry deposition and by direct photolysis and photochemically induced reactions, e. g. with hydroxyl radicals. Other pathways depleting nitrophenols from the atmosphere are not known. Breakdown of nitrophenols by direct photolysis in aqueous solution

was investigated in order to assess direct sunlight-photolysis half-lives in cloud-, rain- and fog-droplets. Half-lives for typical clear-sky days in June were determined to be between one hour to 30 hours for neutral species. Deprotonated species are much less susceptible for direct sunlight-photolysis. 4-nitrophenol and methyl-substituted 4-nitrophenols photolyze much faster than 2-nitrophenol, methyl-2-nitrophenols and dinitrophenols. Based on experimentally determined quantum efficiencies, season-dependent half-lives for direct sunlight-photolysis can be calculated. Under clear-sky conditions, 4-nitrophenol and 3-methyl-4-nitrophenol in the aqueous phase should be removed significantly (60% to > 90%) within one summer day. Direct photolysis rate is supposed to be lower in winter time by a factor five to six due to reduced sunlight intensity.

Nitrated phenols were determined as individual species in rain and snow in concentrations between 0.1 to 10 nmol/L at Dübendorf, 0.1 to 4 nmol/L at Greppen (430 m a.s.l., situated at Lake Lucern, ca. 5 km N from Küsnacht) and 0.1 to 2 nmol/L at Rigi-Staffel (1620 m a.s.l., almost on top of Mt. Rigi). Identified nitrophenol species include 2-nitrophenol and methyl-2-nitrophenols, 2,4-dinitrophenol, 6-methyl-2,4-dinitrophenol (DNOC), 6-*sec*-butyl-2,4-dinitrophenol (Dinoseb), and 4-nitrophenol, methyl-4-nitrophenols and dimethyl-2-nitrophenols. The last three compounds could be only tentatively identified in rain- and snow samples. Fogwater is often 10 to 100 fold more polluted with nitrophenols than rain and snow. Snow was found to be the hydrometeor species which is least polluted with phenols. It is not yet known, what causes the observed higher pollution of fog droplets, compared to raindrops and snowflakes. 4-nitrophenol and methyl-4-nitrophenols were found to be dominating in fog, in contrast to other hydrometeors. No obvious reason can be argued to explain this fact.

Annual wet deposition of nitrated phenols in the Swiss midlands by rain and snow is estimated to be approximately between 0.2 and 300 $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{year}$ for individual nitrophenol species and 13 to 600 $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{year}$ for the sum of all detected nitrophenols. Wet deposition depends on site, season, precipitation type and intensity, temperature, etc. Annual dry deposition onto aqueous surfaces is roughly estimated to be in the range between some ten and some hundred $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{year}$ for individual nitrophenol species.

Based on physico-chemical parameters, which were determined in laboratory experiments of this work and by other authors, behavior and fate of nitrated phenols in the atmospheric environment can be estimated. According to aqueous solubility, vapor pressure, Henry's Law constant, and *n*-octanol/water-distribution-coefficient nitrophenols can be characterized as semi-volatile compounds (SOCs). They show a strong tendency being incorporated from as gaseous species from the air into atmospheric liquid water. Nitrated phenols in the atmosphere are not expected to be associated to aerosols or dissolved particles in water droplets.

In a field study at the north-western slope of Mt. Rigi, sequential precipitation samples of winter time rain and snowstorms in 1986 and 1987 were sampled to elu-

cidate the uptake of phenols from atmospheric air into hydrometeors. Sampling sites for organic compounds were situated at Greppen and at Rigi-Staffel. This field campaign was carried out in close collaboration with the cloud physics group at the laboratory for atmospheric physics at ETH Zurich (LAPETH). The results of the investigated precipitation events revealed that phenols in an air parcel were efficiently scavenged from the gas phase by rain. Concentration changes in rain between the first and the last millimeter of precipitation were found to reach 90% and sometimes even more. The Henry's Law constants of these phenols - being between $1.3 \cdot 10^{-8}$ and $9.5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1}$ - are responsible for this process which means that equilibrium distributions strongly favor the aqueous phase. Snow was found to be less efficient than rain in scavenging of phenols and other gaseous organic pollutants, e. g. alkylbenzenes, from atmospheric air. Poor adsorption of gaseous organic compounds to the ice-crystal surface could explain this behavior. Advection of air with different pollution levels to a sampling site sometimes caused significant concentration changes in hydrometeors during the precipitation event. This inhibited a quantitative analysis of the results for scavenging processes. Air mass changes were often detectable from meteorological and aerosol data which were acquired with high time-resolution.

ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Dissertation handelt von der Herkunft und vom Verhalten von Phenolen, speziell von nitrirten Phenolen, in der Atmosphäre. Im Zentrum der Arbeit stand die Untersuchung der Speziierung, der Phasenverteilung und der auftretenden Konzentrationen von Phenol, Cresolen und Nitrophenolen in Regen, Schnee und Nebel. Einen weiteren Schwerpunkt bildeten Felduntersuchungen an der Rigi zum Auswaschverhalten von Phenolen aus der Atmosphärenluft. Neben Immissionsuntersuchungen an atmosphärischen Depositionen wurden auch Emissionen von Phenolen in den Abgasen eines Ottomotors untersucht. Von besonderem Interesse waren Emissionsunterschiede in Abhängigkeit von der Motorlast und dem Einsatz eines geregelten Dreiweg-Katalysators. Ein weiterer Teil dieser Dissertation befasst sich mit der experimentellen Bestimmung der Henry-Konstanten von ausgewählten Phenolen, d. h. der Gleichgewichtsverteilung zwischen Luft und Wasser. Schliesslich wurden zur Ermittlung der Abbaurate nitrirter Phenole durch direkte Photolyse in der wässrigen Phase Bestrahlungsversuche mit Sonnenlicht im Freien und mit Kunstlicht im Labor durchgeführt.

Wichtiger Bestandteil dieser Arbeit war die Entwicklung spezifischer analytischer Methoden. Es galt, nitrirte Phenole in wässrigen Medien im Spurenbereich verlässlich zu identifizieren und genau zu quantifizieren. Wässrige Umweltproben wurden mittels kontinuierlicher Flüssig-flüssig-Verteilung extrahiert. Phenole und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe in diesen Proben wurden mit Kapillar-Gaschromatographie, gekoppelt mit Massenspektrometrie, ohne vorherige Derivatisierung bestimmt. Die quantitative Bestimmung von Phenolen in wässrigen Proben von Laborexperimenten erfolgte durch Trennung mit Hochleistungs-Flüssigchromatographie (HPLC) auf Umkehrphase und Nachweis mittels UV-Lichtabsorption.

Nitrirte Phenole gelten als bedeutende organische Spurenverunreinigungen in der Atmosphäre und sind bekannt als Gifte für Pflanzen, Wasserorganismen und Säuger. Nitroaromatische Verbindungen werden eingesetzt als Zwischenprodukte in der Synthese von Pestiziden und Farbstoffen, als Herbizide und Insektizide.

Nitrophenole können in der Atmosphäre als sekundäre Luftschadstoffe photochemisch gebildet werden. Dabei reagieren Toluol, Xylol, Phenol und Methylphenol (Cresole) in der Gasphase mit OH-Radikalen und Stickstoffoxiden. Als primäre Luftschadstoffe in der Atmosphäre wurden Nitrophenole 1983 in Japan in Abgasen von Otto- und Dieselmotoren identifiziert. Eigene Untersuchungen an der EMPA ergaben, dass die Gehalte von nitrirten Phenolen im Abgas eines Ottomotors, der ohne Katalysator betrieben wird, je nach Motorlast im Bereich von 10 bis 50 nmol/L Abgas sein können. Ein regulierter Dreiweg-Katalysator eliminiert Emissionen von Nitrophenol-Einzelverbindungen um zwei bis drei Grössenordnungen.

nen Verhalten und Schicksal nitrierter Phenole in der Atmosphäre abgeschätzt werden. Aufgrund von Wasserlöslichkeit, Dampfdruck, Henry-Konstante und *n*-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient lassen sich Nitrophenole als mittelflüchtige Verbindungen (SOCs) charakterisieren. Sie zeigen eine starke Tendenz, als gasförmige Spezies aus der Luft in die atmosphärische Flüssigwasser-Phase aufgenommen zu werden. Es ist kaum zu erwarten, dass nitririerte Phenole in der Atmosphäre an Aerosole oder an in Wassertropfen suspendierte Partikel gebunden vorkommen.

In einer Feldstudie am Nordwesthang der Rigi wurden während sieben winterlichen Regen- und Schneestürmen 1986 und 1987 sequentielle Niederschlagsproben untersucht, um die Aufnahme von Phenolen aus atmosphärischer Luft in Hydrometeore zu bestimmen. Orte der Probenahme für organische Verbindungen waren bei Greppen und Rigi-Staffel. Diese Feldkampagne wurde in enger Zusammenarbeit mit der Wolkenphysik-Gruppe des Laboratoriums für Atmosphärenphysik der ETH Zürich (LAPETH) durchgeführt. Die untersuchten Niederschlagsereignisse zeigten, dass Phenole in einem Luftpaket aus der Gasphase wirkungsvoll in den Regen aufgenommen (engl. gas scavenging) werden. Konzentrationsabnahmen im Regen zwischen dem ersten und dem letzten Millimeter Niederschlag erreichten bis 90%; in einzelnen Fällen sogar mehr. Dafür verantwortlich sind die Henry-Konstanten dieser Phenole, die zwischen $1.3 \cdot 10^{-8}$ und $9.5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1}$ liegen und die Gleichgewichtsverteilung stark zugunsten der wässrigen Phase beeinflussen. Schnee zeigte weniger effizientes Auswaschverhalten für Phenole und andere gasförmige organische Spurenverunreinigungen (z. B. Alkylbenzole) als Regen. Schwache Adsorption dieser gasförmigen organischen Verbindungen an Eiskristalloberflächen könnte dieses Verhalten erklären. Advektion von Luftmassen unterschiedlicher Verschmutzung hin zum Probenahmestandort führte teilweise im Verlaufe eines Niederschlagsereignisses zu bedeutenden Konzentrationsänderungen in Hydrometeoren, wodurch die quantitative Auswertung der Messergebnisse hinsichtlich Auswaschprozessen weitgehend verunmöglicht wurde. Luftmassenwechsel waren oftmals aufgrund des Verlaufes von - mit hoher Zeitauflösung erfassten - meteorologischen Messgrößen und Aerosol-Zeit Profilen erkennbar.