

夏季北京市大气中 PAN 与 PPN 的监测分析

王斌, 张剑波*

(北京大学环境学院, 北京 100871)

摘要: 采用在线监测仪器, 在 2005-08 对北京市中关村地区大气中的 PAN 和 PPN 浓度进行了监测. 结果表明, 大气中存在着高浓度的 PAN 和 PPN, 其最高体积分数分别为 $2\,493.2 \times 10^{-12}$ 和 509.2×10^{-12} ; PPN 与 PAN 的浓度相关性很强, 相关系数 $R^2 = 0.949\,5$; $[\text{PPN}]/[\text{PAN}]$ 为 20.2%. PAN 和 PPN 的浓度在夜间有 1 个峰值出现, 白天高浓度的 PAN 和 PPN 出现在 NO_2 浓度较高而 NO 浓度较低的时段, PAN 与 O_3 的浓度变化趋势基本一致并显示出一定的相关性.

关键词: 在线监测; 人为源; 相关性; 日变化

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)07-1621-06

Monitoring and Analysis of PAN and PPN in the Air of Beijing During the Summer of 2005

WANG Bin, ZHANG Jian-bo

(Department of Environmental Science, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: PAN and PPN in the urban air of Beijing were monitored by using a online instrument from Aug. 15th to Aug. 28th, 2005. The results show that the concentrations of PAN and PPN are extremely high in the air of the city area of Beijing, and the highest concentrations of PAN and PPN during the daytime are $2\,493.2 \times 10^{-12}$ and 509.2×10^{-12} respectively. A strong correlation is found between PAN and PPN, $R^2 = 0.949\,5$, and the average ratio of $[\text{PPN}]/[\text{PAN}]$ is about 20.2%, which suggests anthropogenic VOCs are dominant when compared to biogenic ones in the urban air. The precipitation has strong negative effects on the formation and accumulation of PAN and PPN. High concentrations of PAN and PPN occur every midnight. During day time, high concentrations of PAN and PPN occurred with high concentrations of NO_2 when NO concentrations are fairly low. Diurnal variations of O_3 and PAN are very similar to each other, and a moderate correlation has been indicated between PAN and O_3 .

Key words: online monitoring; anthropogenic source; correlation; daily variations

过氧硝酸酯类物质[PANs, $\text{RC}(\text{O})\text{OONO}_2$]是大气中重要的氧化剂, 其中过氧乙酰硝酸酯[PAN, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2$]和过氧丙酰硝酸酯[PPN, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2$]在大气中浓度最高, 它们对城市和区域大气质量产生着重要的影响, 并在对流层化学中扮演着重要的角色^[1]. 其在光化学反应中, 由挥发性有机物(VOC)和氮氧化物反应生成^[2], 是刺激物、诱变剂和植物毒素^[2~5], 并且在氮氧化物的区域和全球大气传输中发挥着重要的作用^[6].

由于过氧乙酰硝酸酯类物质的不稳定性等特点, 对其监测还比较困难, 特别在国内监测数据十分有限. 因此, 开展北京过氧乙酰硝酸酯类物质的长期监测工作, 有助于研究北京城市大气光氧化污染状况、变化趋势、成因, 并为城市大气质量控制策略的制定提供技术支持.

本研究报道了 2005-08-15 ~ 2005-08-28 对北京市中关村地区大气中的 PAN 和 PPN 进行在线观测的结果, 分析了 PAN 和 PPN 的日变化趋势及相关的影响因素.

1 材料与方法

1.1 监测仪器

GC-ECD 在线监测设备, 美国大气海洋局(NOAA)研制. 其中 GC 型号为 HP5890, 色谱柱为毛细管熔融石英柱, 内径 0.53 mm, 内涂 $1\,\mu\text{m}$ 交联三氟丙基硅氧烷(cross-linked trifluoropropyl silicone)固定液(J&W Inc. DB-210), 色谱柱温度 15°C , ECD 检测器的温度为 40°C , PAN 的保留时间为 1.57 min, PPN 的保留时间为 3.16 min. 直接空气进样, 时间分辨率可达每 5 min 分析 1 个空气样本, 检测限为 5×10^{-12} . PANs 仪器采样管路由全 Teflon 管组成, 在采样管路内不会造成 PANs 物质的损失. 设备详细原理见文献[7].

1.2 标准样品制备

利用 PAN 光源直接合成 PAN 标气. PAN 光源含

收稿日期: 2006-09-27; 修订日期: 2006-11-07

基金项目: 北京市自然科学基金项目(8072014); 国家高技术研究发展计划(863)项目(2006AA06A301)

作者简介: 王斌(1982 ~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为大气化学, E-mail: wangbinreal@pku.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: jbzhang@pku.edu.cn

有光化学反应仓,在 285 nm 紫外灯的照射下,利用丙酮和 NO 标气,反应生成 PAN 标气.首先,接通 NO 和丙酮气流,并利用质量流量控制器(MFC)将气流速分别控制在 $1 \text{ cm}^3/\text{min}$ 和 $40 \text{ cm}^3/\text{min}$.在紫外光的照射下,NO 和丙酮气相反应生成 PAN 标气.室温($25^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$)下,PAN 表现出较强的稳定性,其半衰期长达 $17.3 \text{ h}^{[8]}$.反应仓配有散热系统,温度维持在室温左右,认为短时间内 PAN 的损失可忽略.其中 NO 标气的体积比浓度为 1.012×10^{-6} ,丙酮标气的体积比浓度为 1.013×10^{-6} .由于丙酮过量,因而采用 NO 浓度计算 PAN 标气的浓度,NO 的转化率为 $93\% \pm 5\%^{[7]}$.在光源中生成的 PAN 标气通过标定阀(CAL Valve)进入采样气路.

PPN 标气的制备在实验室完成,合成的为 PPN 液体溶液,标定时采用挥发源生成 PPN 标气.合成实验中所采用的试剂丙酸酐、98% 浓硫酸、30% H_2O_2 、十三烷、63% 浓硝酸以及无水 MgSO_4 均为分析纯.合成过程如下:先将所用试剂和玻璃器具冷却.将含有电磁搅拌器的 100 mL 圆底烧瓶浸入冰水浴中,向圆底烧瓶中加入 7.5 mL 丙酸酐,搅拌 5 min,边搅拌边向溶液中加入 0.1 mL 冷的浓 H_2SO_4 .5 min 后,沿烧瓶壁逐滴加入 1.25 mL 30% 的 H_2O_2 .搅拌 2~3 h,使溶液温度逐步回升至室温.向冰水浴中重新加冰,并向溶液中加入 20 mL 冷的十三烷,搅拌 5 min.缓慢地向溶液中加入 5 mL 冷的浓 H_2SO_4 并搅拌 5 min.逐滴、缓慢加入 2 mL 冷的浓 HNO_3 .剧烈搅拌 15 min.将烧瓶中的物质倒入 125 mL 分液漏斗中.将下层水液排出分液漏斗.用 50 mL 冷去离子水漂洗有机层 2~3 次,每次均舍弃漂洗液.将有机层转移至冰浴中的大口烧杯中,加入少量无水 MgSO_4 进行干燥.将有机层迅速转移至小瓶中,封口,并放入冰箱进行冷冻保存.

1.3 仪器标定

在采样过程中,打开仪器的“零模式”,对外界气体样本进行热解,PANs 标气随热解后的空气样本仪器进入气相色谱.打开“零模式”后,采样管中的空气气流将预先通过仪器中的“热解回路”,而后经“标定阀”进入气相色谱.热解回路的温度设定为 125°C ,在此温度下 99% 以上的 PANs 物质都将发生热解^[9],空气样本中不再含有任何 PANs 物质,并且也不会再重新生成 PANs 物质^[7].此时仪器监测输出为基线.通过“标定阀”,将 PAN 光源所产生的 PAN 标气直接通入 GC-ECD 检测系统.PAN 的保留时间为

1.57 min.根据 NO 气体的浓度,NO 气体、丙酮气体和空气样本的流速,以及 NO 的转化率,计算出进入检测系统的样本中所含 PAN 的浓度.根据所获得色谱图的峰面积,便可计算出相应的响应因子.通过质量流量控制计(MFC)改变空气的进样流速,获得不同 PAN 浓度的空气样本,进而完成对仪器的标定(图 1).标准曲线的响应因子为 0.005 9,相关系数 $R^2 = 0.990 5$.

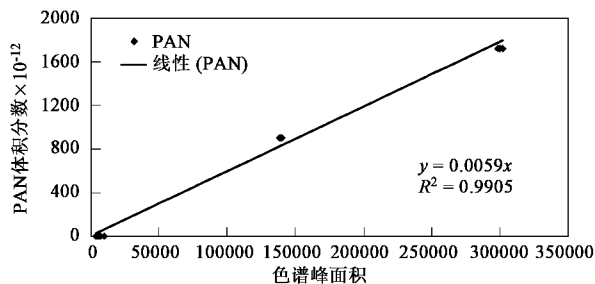


图 1 PAN 标定

Fig.1 PAN calibration

利用挥发源产生标气进行 PPN 的标定.为防止 PPN 的挥发和热解,在标定过程中,PPN 的挥发源始终被置于装有大量冰块的保温桶冰浴中.在此温度下十三烷的蒸气压可被忽略,而 PPN 的挥发速率则可在较长的时间内保持相对稳定^[7].首先,断开 PAN 光源电源,将丙酮气路打开(不打开 NO 气路),并将气流量设定为 $40 \text{ cm}^3/\text{min}$;随后将挥发源的一端接入“标定阀”,同时将另一端接入 PAN 光源的出气口,这样就可利用丙酮气作为稀释气体将 PPN 标气载入气相色谱(由于丙酮的浓度极低,ECD 无响应)进行标定.PPN 的保留时间为 3.16 min.由此获得不同进样流速条件下的 PPN 色谱峰面积.并采用氮氧化物仪(NO_y 仪)对丙酮气体中的 PPN 浓度进行测定.监测结果表明 PAN 和 PPN 的响应因子仅有极微弱的差别^[7],可采用 PAN 的响应因子作为 PPN 的响应因子.

2 结果与讨论

2.1 大气中 PAN 与 PPN 的浓度

2005-08 月于北京大学理科一号楼顶测得的 PAN 和 PPN 浓度结果见图 2.所测得的 PAN 和 PPN 的最高体积分数分别为 2493.2×10^{-12} 和 509.2×10^{-12} .其中 PAN 值与 1988 年观测中所得到的 PAN 最高值 6.8×10^{-9} ^[8] 在同一数量级.

总体来说,大气中 PPN 的浓度基本上是 PAN 浓

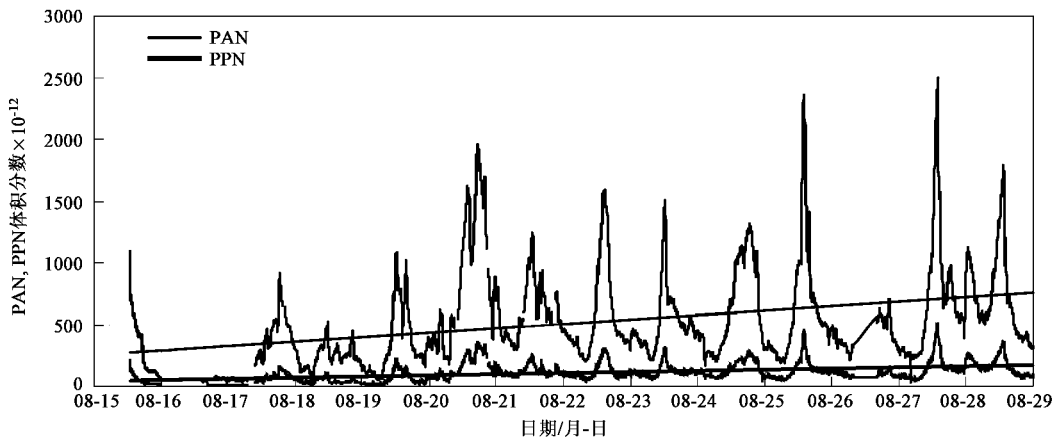


图 2 2005-08-15 ~ 2005-08-28 PAN 和 PPN 观测结果(时刻均为零点)

Fig.2 Concentrations of PAN and PPN in air from Aug. 15th to Aug. 28th

度的 1/5 左右. PAN 和 PPN 浓度的日变化通常都包含中午、下午和夜间 3 个峰值. 中午的峰值一般出现在 11:00 ~ 13:00 之间, 下午的峰值一般出现在 16:00 ~ 18:00 之间, 而夜间峰值则出现于 20:00 之后, 有时甚至出现在第 2 d 的凌晨的 01:00 ~ 02:00 左右. 该结果与 1988 年的观测结果基本一致, 见图 3. PPN 的浓度变化与 PAN 的浓度变化基本保持一致, 尽管二者浓度的绝对值并不相等(见图 4).

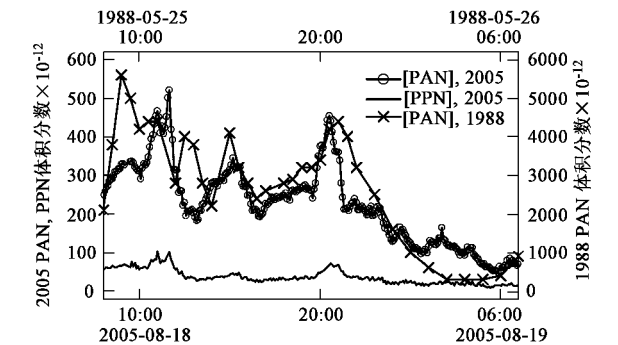


图 3 1988 年与 2005 年典型日变化对比

Fig.3 Comparison between diurnal variations of PAN in 1998 and that in 2005

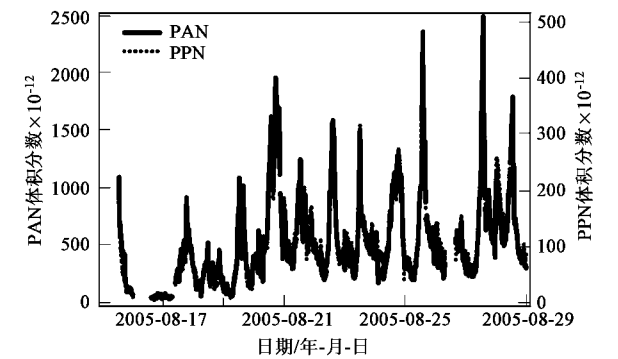


图 4 2005 年 PAN 和 PPN 浓度日变化

Fig.4 Diurnal variations of PAN and PPN in 2005

2005-08-16 夜间至 2005-08-17 上午 09:00, 中关村地区出现了持续的降雨过程, 如图 2 所示, 降水过程中 PAN 和 PPN 的浓度极低, 有时甚至低于仪器检测限 5×10^{-12} . 最大值分别为 79×10^{-12} 和 13.5×10^{-12} , 平均值分别为 51.2×10^{-12} 和 6.6×10^{-12} .

而在 17 日降雨结束之后, PAN 和 PPN 夜间浓度的最低值呈现不断升高的趋势, 日平均浓度也显示出相同的趋势. 虽然 PANs 不稳定, 容易发生热解, 但是在室温 ($25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$) 下, PANs 表现出较强的稳定性, 其半衰期可长达 17.3 h^[8]; 因而在温度较低条件下, PANs 可以在大气中积累^[8]. 而北京市夜晚的温度一般较低, 平均约在 20℃ 左右. 在这样的温度下, PANs 分解速率较低, 累积在大气中.

2.2 PPN 与 PAN 浓度的关系

图 5 显示了 PAN 和 PPN 的浓度比例, 不同的圆

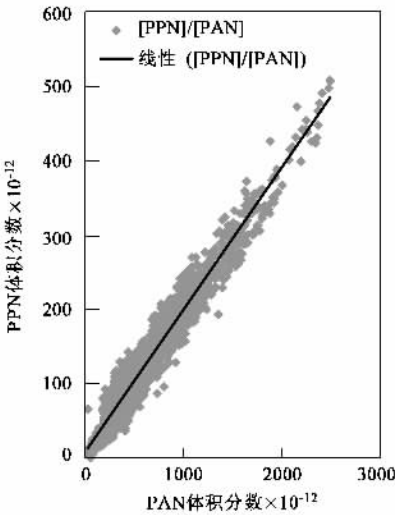


图 5 PPN/PAN 浓度比例

Fig.5 Ratio of [PPN]/[PAN]

点代表了不同的 PPN 和 PAN 浓度比例. 由于 PAN 和 PPN 均为挥发性有机物(VOCs)的光化学氧化产物,从图 5 中可以看出,大气中 PPN 与 PAN 浓度间存在着很强的相关性($R^2 = 0.9495$),PPN 与 PAN 浓度的比值范围从 0.079 ~ 0.344 不等,平均值约为 0.202,即 $[PAN]/[PPN] = 5:1$.其线性方程如下所示:

$y = 0.1908x + 9.1147, R^2 = 0.9495$

式中, x 为 PAN 体积分数, y 为 PPN 体积分数.

但是, PAN 和 PPN 的前体 VOC 物种的来源并不完全相同. PAN 的前体 VOC 物种是能够产生过氧乙酰基(CH_3CO_3)的 VOCs, 它们既可来自天然源又可来自人为源, 而 PPN 的前体 VOC 物种是能够产生过氧丙酰基($CH_3-CH_2CO_3$)的 VOCs, 它们仅来自人为源^[1,10]. 图 5 中, 分布于不同位置的圆点反映出不同时刻 PPN 和 PAN 的前体 VOC 物种混合浓度比例的变化情况. 因而, 根据大气中 PPN 与 PAN 的浓度的比例关系, 便可推断出当地大气中 VOCs 的主要来源^[10].

相关曲线的斜率越高, 说明人为源 VOCs 参与光化学反应的比例越高, Roberts 等和 Williams 等认为, $[PAN]/[PPN]$ 为 5.8 ~ 7.4 标志着人为源 VOCs 在光化学中占主导地位^[11-13]. 可见影响中关村地区 PANs 物质生成的 VOCs 来源比较稳定, 大都来自于人为源^[14]. 因此, 结合 VOCs 的观测数据, 确定人为源排放的 VOCs 优先控制物种, 并对其加以有效地

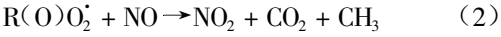
控制, 将极大地减轻中关村地区的光化学污染, 降低 PANs 以及 O_3 等大气氧化剂的浓度, 有效地提高空气质量.

2.3 PANs 与 NO_x

PANs 物质的生成和分解为一可逆反应:



且存在竞争反应:



PANs 的损失途径主要有 3 条: 干沉降、表面反应和热分解. 而热分解是 PAN 和 PPN 从大气中去除的主要途径. 温度升高时, 反应(1)向右的反应速率加快, 即 PANs 的热解速率随着温度的升高而加快; 在相同温度下, 随着 $[NO]/[NO_2]$ 浓度比值的上升, 反应(2)的速率加快, 造成 PANs 损失加快^[15,16].

观测过程中(08-15 ~ 08-29) NO 、 NO_2 、 NO_x 和 PAN 的浓度变化情况如图 6 所示. 可以看出 PAN 浓度高峰一般出现在 NO_2 浓度较高而 NO 浓度很低且光照条件良好的时段, 而与 NO_x 的浓度变化没有一致性. 午后 PAN 浓度的急剧降低可认为是热分解速率大于生成速率的结果. 随着温度的下降, 在下午 16:00 ~ 18:00 之间仍会出现 PAN 和 PPN 浓度的高峰, 可认为是生成速率大于热解速率的结果.

通常情况下, 由于夜间缺乏光照, PAN 和 PPN 几乎不能通过光化学反应而生成; 同时, 由于 $[NO]/$

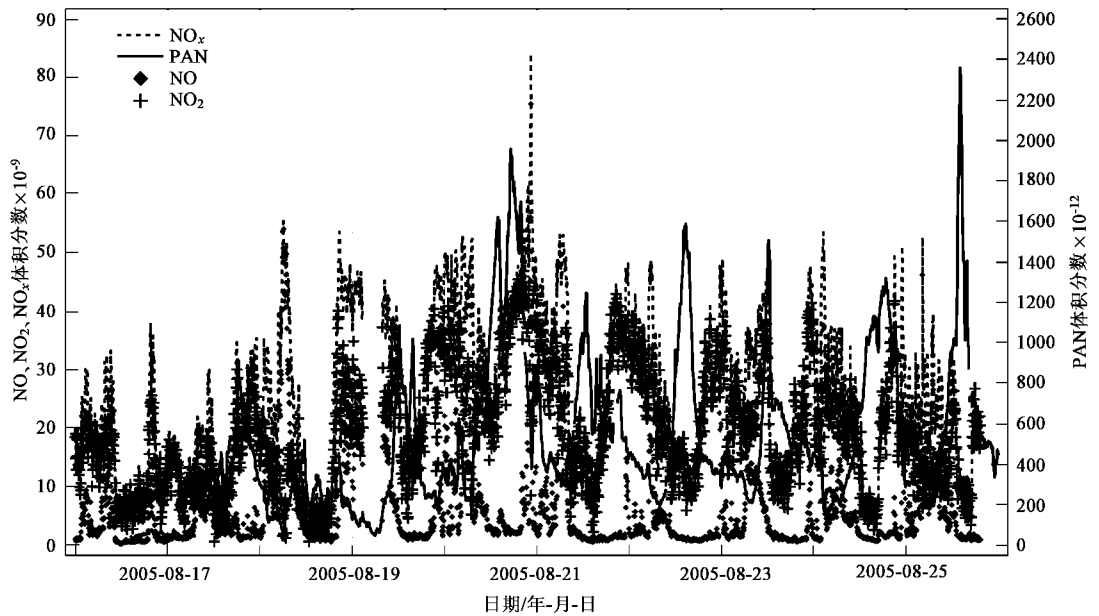


图 6 NO 、 NO_2 、 NO_x 和 PAN 监测结果

Fig.6 Ambient concentrations of NO , NO_2 , NO_x and PAN

[NO₂]数值较高,虽然温度较低,PAN 和 PPN 依然分解较为剧烈,因而出现 PAN 和 PPN 的浓度低值.由于室温下 PANs 表现出较强的稳定性,其半衰期可长达 17.3 h^[8].而北京夜间平均温度约在 20℃左右,因此,在一些[NO₂]/[NO]浓度比值较高的夜间,PAN 可以保持较高的浓度.1988 和 2005 年的观测中均观测到了夜间输送至中关村的高[PAN]气团(见表 1).

表 1 日、夜 PAN 最高浓度对比

Table 1 Comparison of the highest concentrations of PAN during daytime and nighttime			
日期	时间	PAN 体积分数 × 10 ⁻¹²	[NO ₂]/[NO] ¹⁾
1988-05-25	09:00	5 600	2.64
1988-05-25	21:00	4 400	1.46
2005-08-18	11:40	521.2	1.98
2005-08-18	20:30	454.2	3.83
2005-08-20	13:45	1 620.7	10.26
2005-08-20	23:35	887.6	11.23
2005-08-21	12:50	1 246.6	11.43
2005-08-21	21:35	766.6	22.33
2005-08-23	12:15	1 505.6	8.11
2005-08-23	21:25	555.5	21.14

1) [NO₂]/[NO]为 PAN 浓度峰值出现时刻前后 0.5 h 内的平均浓度比值

2.4 PANs 与 O₃

臭氧已被传统地用作衡量光化学烟雾的尺度.碳氢化合物和氮氧化合物在阳光作用下产生大量的氧化剂,其中大部分为 O₃,其次为 PAN^[8].从图 7 中可以看出,除 08-21~08-23 外,PAN 的浓度日变化与 O₃ 浓度的变化的规律基本一致,它们的峰值基本出现于同一时刻.PAN 与 O₃ 均为光化学反应的产物,因此它们之间保持着一定的相关性.但是,如图 8 所示,PAN 和 O₃ 的浓度之间往往表现出一定的非线性.其原因有二:①二者的前体 VOC 物种并不完全相同,典型城市大气中几乎所有反应性的 VOC 都能够生成 O₃,而仅有能够产生 CH₃CO₃ 基团的 VOC 能够生成 PAN;②二者的去除机制也有所区别,O₃ 可通过与 NO 和不饱和 VOC 的反应被去除,而 PAN 的去除机制则主要为自身的热分解过程^[15,16].因此,VOC 物种混合比例的不同以及环境温度的改变,均可导致 PAN 和 O₃ 之间的相关性降低.

[PAN]/[O₃]的浓度比例能够在一定程度上反映其化学生成和分解机制的不同^[1].图 9 显示了 1988 年和 2005 年 2 次观测中 PAN 与 O₃ 平均浓度比

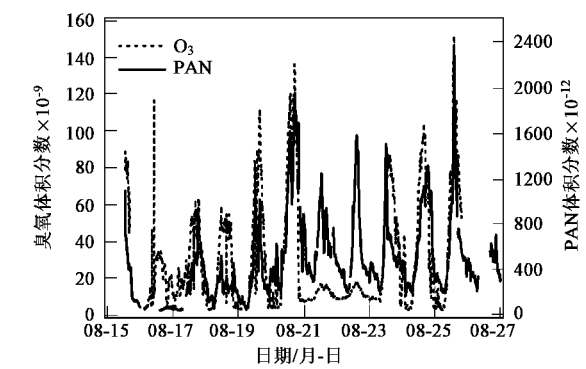


图 7 PAN 与 O₃ 浓度日变化(2005 年)
Fig.7 Diurnal variation of PAN and O₃

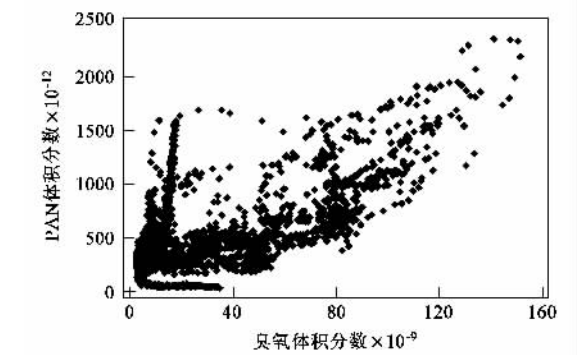


图 8 PAN 与 O₃ 浓度关系
Fig.8 Relationship between ambient PAN and ambient O₃

值[PAN]/[O₃]的日变化.虽然二者的变化趋势基本一致,但是其绝对数值却有很大的差别.1988 年,[PAN]/[O₃]的变化区间为 0.04~0.42,平均值为 0.111;而 2005 年,这 2 个数字分别为 0.010 8~0.061 2和0.027 2.这样的差别在一定程度上反映了 1988~2005 年间北京市大气中参与光化学反应的 VOCs 物种的变化,说明能够导致 PAN 生成的 VOC 物种在总反应性 VOC 中所占的比例有所下降.

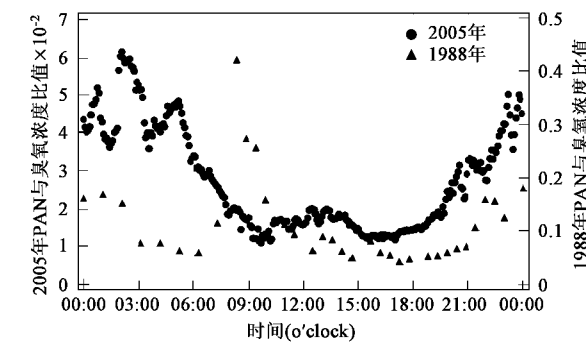


图 9 [PAN]/[O₃]的日变化
Fig.9 Diurnal variation of [PAN]/[O₃]

3 结 论

(1)2005 年采用在线 GC-ECD 所测得的 PAN 监测结果显示,北京市中关村地区的 PAN 污染依然非常严重.2005 年与 1988 年 PAN 浓度的日变化基本一致.夜间有高浓度 PAN 污染气团的输入.

(2)PAN 与 PPN 浓度日变化趋势基本完全一致,且相关性极强($R^2 = 0.949\ 5$),表明对中关村地区产生的挥发性有机物(VOCs)主要来自于人为源的排放.

(3)PAN 浓度高峰一般出现在 NO₂ 浓度较高而 NO 浓度很低且光照条件良好的时段,而与 NO_x 的浓度变化没有明显的相关性.

(4)2005 年[PAN]/[O₃]比 1988 下降很大,说明导致 PAN 生成的 VOC 物种在总反应性 VOC 中所占的比例有所下降.

参考文献:

[1] Grosjean E, Grosjean D, Woodhouse L F. Peroxyacetyl Nitrate and Peroxypropionyl Nitrate during SCOS97-NARSTO[J]. Environ Sci Technol, 2001, **35**(20):4007 ~ 4014.

[2] Stephens E R. The formation, reactions and properties of peroxyacyl nitrates (PANs) in photochemical air pollution[J]. Adv Environ Sci Technol, 1969, **1**(2): 119 ~ 146.

[3] Taylor O C. Importance of peroxyacetyl nitrate (PAN) as a phytotoxic air pollutant[J]. J Air Pollut Control Assoc, 1969, **19**(5): 347 ~ 351.

[4] Peak M J, Belser W L. Some effects of the air pollutant peroxyacetyl nitrate upon deoxyribonucleic acid and upon nucleic acid bases[J]. Atmos Environ, 1969, **3**(4): 385 ~ 397.

[5] Kleindienst T E, Shepson P B, Smith D F, *et al.* Comparison of mutagenic activities of several peroxyacyl nitrates[J]. Environ Mol Mutagen, 1990, **16**(2): 70 ~ 80.

[6] Singh H B, Hanst P L. Peroxyacetyl nitrate (PAN) in the

unpolluted atmosphere: An important reservoir for nitrogen oxides [J]. Geophys Res Lett, 1981, **8**(8): 941 ~ 944.

[7] Williams J, Roberts J M, Bertman S B, *et al.* A method for the airborne measurement of PAN, PPN, and MPAN[J]. J Geophys Res, 2000, **105**(D23): 28943 ~ 28960.

[8] 张剑波,唐孝炎. 大气中 PAN 的测定及其与前体物的关系[J]. 环境化学,1994, **13**(1): 30 ~ 39.

[9] Roberts, Bertman S B. The thermal decomposition of peroxyacetic nitric anhydride (PAN) and peroxymethacrylic nitric anhydride (MPAN) [J]. Int J Chem Kinet, 1992, **24**(3): 297 ~ 307.

[10] Roberts J M, Flocke F, Chen G, *et al.* Measurements of peroxydicarboxylic nitric anhydrides (PANs) during the ICTC2K2 aircraft intensive experiment [J]. J Geophys Res, 2004, **109**(D23S21): 1 ~ 13.

[11] Williams J, Roberts J M, Fehsenfeld F C, *et al.* Regional ozone from biogenic hydrocarbons deduced from airborne measurements of PAN, PPN, and MPAN[J]. Geophys Res Lett, 1998, **24**(9): 1099 ~ 1102.

[12] Roberts J M, Williams J, Baumann K, *et al.* Measurements of PAN, PPN, and MPAN made during the 1994 and 1995 Nashville Intensive of Southern Oxidant Study: Implications for regional Ozone production from biogenic hydrocarbons [J]. J Geophys Res, 1998, **109**(D17): 22473 ~ 22490.

[13] Roberts J M, Stroud C A, Bertram T J, *et al.* Application of a Sequential Reaction Model to PANs and Aldehyde Measurements in Two Urban Areas[J]. Geophys Res Lett, 2001, **28**(24): 4583 ~ 4586.

[14] 韩志伟,张美根,胡非. 生态 NMHC 对臭氧和 PAN 影响的数值模拟研究[J]. 环境科学学报,2002, **22**(3): 273 ~ 278.

[15] Tuazon E C, Carter W P L, Atkinson R. Thermal decomposition of peroxyacetyl nitrate and reactions of acetyl peroxy radicals with nitric oxide and nitrogen dioxide over the temperature range 283-313 K [J]. J Phys Chem, 1991, **95**(6): 2434 ~ 2437.

[16] Bridier I, Caralp F, Loirat H, *et al.* Kinetic and theoretical studies of the reactions acetylperoxy + nitrogen dioxide + M. dblarw. acetyl peroxy + M between 248 and 393 K and between 30 and 760 torr[J]. J Phys Chem, 1991, **95**(9): 3594 ~ 3600.