

广东鹤山地区夏季大气中 PAN 污染特征

周炎¹, 岳玳利¹, 钟流举¹, 曾立民²

(1. 广东省环境监测中心国家环境保护区域空气质量监测重点实验室, 广东 广州 510308;
2. 北京大学环境科学与工程学院, 北京 100871)

摘要: 2012年8月6日—19日, 广东大气超级监测站对广东鹤山地区大气中过氧乙酰基硝酸酯(以下简称: PAN)进行了观测, 并对影响其值变化的因素进行了分析。结果表明, PAN的最高值达到了 4.654×10^{-9} , 存在一定程度的光化学污染现象。PAN日变化呈典型单峰型, 最高值通常出现在14:00—16:00, 这与 O_3 的日变化规律基本一致。此外, PAN值的变化与NO和 NO_2 存在一定的相关性, PAN峰值均出现在NO与 NO_2 比值较低的时段。

关键词: 过氧乙酰基硝酸酯; 污染特征; 夏季; 鹤山地区

中图分类号: X515 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2013)04-0024-04

Properties of Atmospheric PAN Pollution in Heshan During Summer Time

ZHOU Yan¹, YUE Ding-li¹, ZHONG Liu-ju¹, ZENG Li-min²

(1. Guangdong Environmental Monitoring Center, State Environmental Protection Key Laboratory of Regional Air Quality Monitoring, Guangzhou, Guangdong 510308, China; 2. College of Environmental Sciences and Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: Atmospheric PAN was measured by online instrument at Guangdong Atmospheric Supersite of China, located in Heshan, in August 2012. The variation pattern and its influence factors were analyzed. During this measurement, the highest concentration of PAN was 4.654×10^{-9} , indicating a moderate photochemical pollution in this area. The diurnal variation of PAN showed a typical unimodal pattern with a peak at 14:00-16:00, which is similar to that of O_3 . Besides, PAN was also related to NO and NO_2 , with peaks appeared during time with low values of $\varphi(NO)/\varphi(NO_2)$ ratio.

Key words: PAN; Pollution characteristics; Summer time; Heshan

PAN(Peroxyacetyl Nitrate, 过氧乙酰基硝酸酯)是一种十分重要的含氮有机物,也是重要的光化学氧化剂之一,具有环境毒性,能够毒害植物,刺激人眼,并导致突变^[1-2]。PAN主要是热分解反应产生 NO_2 ,温度对PAN寿命有很大影响,在260 K时, PAN的寿命为1个月,但在300 K时, PAN的寿命仅为30 min^[3]。PAN普遍存在于对流层中,在低温区域, PAN可通过大气输送到较远的地方^[4]。因此PAN可作为氮氧化合物的存贮库,通过它在输送过程中的分解、复合,将 NO_2 带到各地。由于PAN没有天然源,全部由污染产生,即由挥发性有机物(VOC)和氮氧化物(NO_x)进行的光化学反应产生。因此, PAN是除 O_3 以外的另外一种十分重要

的光化学污染指示剂。目前国内外对于PAN的形成机理及其化学特性进行了一定的研究,但对大气环境的实际观测开展较少^[5-6]。

在2012年广东鹤山地区开展的夏季观测基础上,对该地区大气中PAN浓度变化规律进行了分析,探讨了其与相关污染物的相关关系,为了解和掌握珠三角地区大气污染特征提供科学依据。

1 实验部分

1.1 观测时间与地点

收稿日期: 2013-02-28; 修订日期: 2013-07-08

作者简介: 周炎(1985—),女,湖南岳阳人,工程师,硕士,从事大气环境监测与管理工作。

观测时间为2012年8月6日—19日,观测地点为中国广东大气超级监测站(112.929 0°E, 22.727 9°N)。该超级站距离广州市城区80 km,距离佛山和江门市城区分别为50 km和30 km。观测点位处于珠三角地区二次反应比较活跃的下风向区域,站点周围无明显污染源,采样高度约为20 m。

1.2 PAN 在线监测设备

实验采用 PAN 在线监测系统(北京大学研制^[7])进行观测,该系统主要由3部分构成:气体样品自动进样系统、PAN 分析系统(GC-ECD)、在线标定系统。仪器整体的检测限为 5×10^{-12} ,时间分辨率为5 min。

气体样品自动进样系统:采用直接空气进样,采样头前端经 Teflon 滤膜过滤去除颗粒物。系统采样由全 Teflon 管组成,不会造成 PAN 的损失。

PAN 分析系统:采用 GC-ECD 联用系统对 PAN 进行实时分析,其中 GC 型号为 Shimadzu 2010 Plus,色谱柱为毛细管熔融石英柱(DB-210, 0.53 mm, 1 μ m),温度保持在15 °C,在此温度下可认为 PAN 无损失^[3]。ECD 检测器的温度为40 °C,流量设定为20 mL/min。

在线标定系统:由两个不同流量范围的质量流量控制器,将丙酮气与一定浓度的 NO 标准气混合,混合气进入反应室,在紫外灯光源照射下,丙酮与 NO 发生气相反应生成 PAN 标气。通过改变流量配比的方式,配制出不同浓度的校正混合气;标定中使丙酮过量,采用 NO 值计算 PAN 的值;NO 的转化率为 $93\% \pm 5\%$;标准曲线相关系数 $R^2 = 0.998$ 。实验所采用的标气为 SCOTT-MARRIN 公司生产。

1.3 其他参数观测设备

分别利用 Kipp&Zonen B. V. 生产的太阳辐射仪和维萨拉公司生产的气象参数测量仪,对太阳辐射强度及气温进行实时记录;利用 Synspec 公司生产的甲烷/非甲烷总烃测量仪对大气中的 TNMHC 进行观测;利用热电公司生产的 42iTL 型氮氧化物分析仪和 49i 型臭氧分析仪,对 NO、NO₂ 和 O₃ 等参数进行观测;以上仪器均进行了定期校准。

1.4 数据处理

观测期间利用 PAN 在线监测设备不间断采样,获得实时 5 min 数据,对数据进行审核并剔除异常值,平均得到 1 h 均值用于后续分析。

2 结果与讨论

2.1 大气中 PAN 值

观测期间测得鹤山地区 PAN 值见图1。其中测得该污染物最高体积分数为 4.654×10^{-9} ,总体与2005年8月和2006年8月北京的观测结果在同一数量级上,略低于北京城市站点而高于郊区站点^[5-6]。

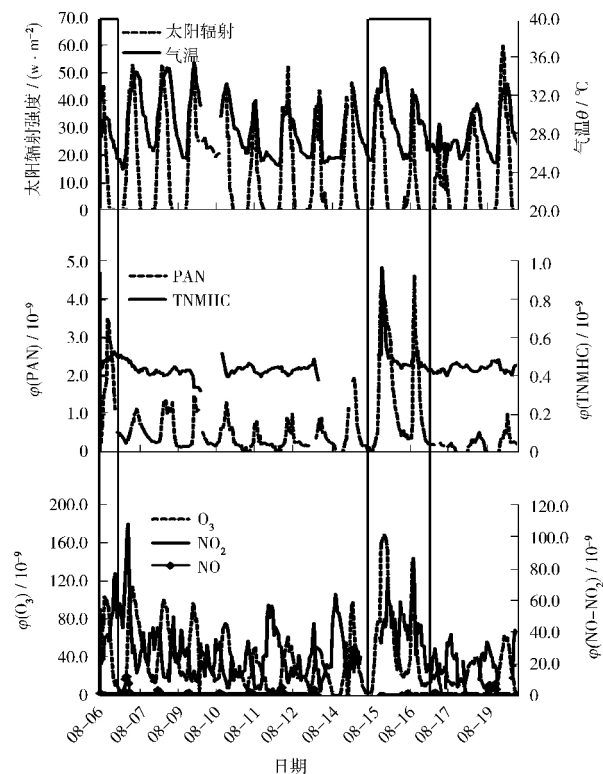


图1 PAN 与太阳辐射、气温及相关污染物的关系
Fig. 1 Relationships between PAN and solar radiation, temperature, other pollutants

该次观测实验捕捉到两次强烈的光化学反应过程(图1),分别出现在8月6日和8月15—16日,而8月15—16日 PAN 峰值达到其他观测时间峰值的3倍。结合超级站内的其他相关观测参数,对这两次 PAN 高值出现的原因进行分析发现:整个观测期间,太阳辐射强度较为均匀,且其日变化趋势与 PAN 浓度的日变化趋势有非常好的相关性。8月6日出现的峰值或与温度有关,该日的气温明显低于其他日,可导致 PAN 的热解较少;对比当日 O₃ 的监测结果也发现,O₃ 值并未较其他日显著增加,亦说明当日的光化学反应未增强。而8月

15—16 日出现的高值则与 TNMHC 有很强关系, 该日 TNMHC 的值突然升高至平日的 2 倍左右, O_3 也与 PAN 一样呈现出突然升高的现象。

结合 8 月 14—17 日鹤山地区回推 24 h 的气团后向轨迹看(图 2) 8 月 14 日影响鹤山地区的气团来自海洋上空, 较为清洁, 而 8 月 15—16 日经污染较重的广佛地区后到达超级站, 带来较多 VOCs 等 PAN 的前体物, 8 月 17 日清洁气团重新影响该地区(气团后向轨迹数据来源: http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT_traj.php)。



图 2 8 月 14 日—17 日超级站气团后向轨迹
Fig. 2 Air mass backward trajectories at the supersite from 14th to 17th Aug

2.2 PAN 的平均日变化

由于 PAN 是经 VOCs 被氧化后生成的自由基与 NO_2 在光照下反应生成的, 其在受热后又可分解而被去除^[6], 因此其值表现出明显单峰日变化规律: 最低值出现在日出前(04:00—06:00), 日出后其值逐渐升高, 午后(14:00—16:00)出现最高值, 之后其值又开始下降(图 3), 这与 2005 年北京夜间存在峰值的观测结果略有不同^[5]。

白天随着前体物 VOCs 和 NO_x 的排放量变大, 光照增强, PAN 的生成速率大于热分解速率而积累起来; 正午时由于光照强度达到最大, PAN 的生成速率也达到最大; 午后由于光照减弱, 其热分解速率逐渐增强, 其值开始下降; 夜晚由于没有光照, PAN 持续分解。由于夏季夜晚温度在前半夜仍较高, 后半夜较低, 因此可以看出, 在前半夜 PAN 的

热分解速度较快, 而后半夜 PAN 值下降速度趋缓, 直至日出前, 气温和光照强度均为当日最低, PAN 值基本稳定在最低值; 但此时的 PAN 值仍有检出, 表明夏季该地区的光化学反应十分强烈, 加之昼夜温差较大等原因, 白天积累的 PAN 并不能完全由热分解去除。

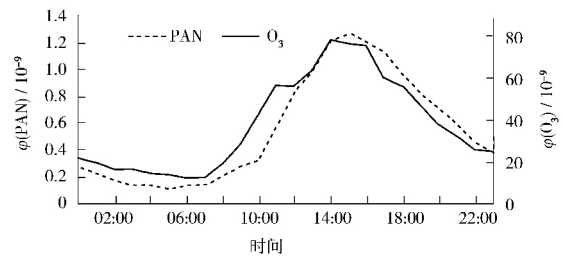


图 3 鹤山地区 PAN 日变化特征
Fig. 3 Diurnal variation of PAN in Heshan

2.3 PAN 与 NO_x

鉴于大气中 PAN 的生成与分解过程均与 NO_x 有很强关系, 故结合超级站的 NO 和 NO_2 观测结果, 对该地区的 PAN 污染特征进行分析。

PAN 在热分解时, 会生成自由基, 自由基可与 NO 结合, 再次生成 NO_2 和烃类物质。观测结果显示, 鹤山地区的 PAN 峰值均出现在 NO 与 NO_2 比值较低的时刻(图 4)。PAN 峰值一般出现在午后, 此时光照强、大气氧化性较强, 尽管白天 NO 一次排放量大, 但其在大气中极易被氧化成 NO_2 , NO 存在时间短而导致两者比值低; 夜间 PAN 几乎无生成, 浓度逐渐降低, 此时大气氧化性下降, NO 和 NO_2 的比值开始上升。

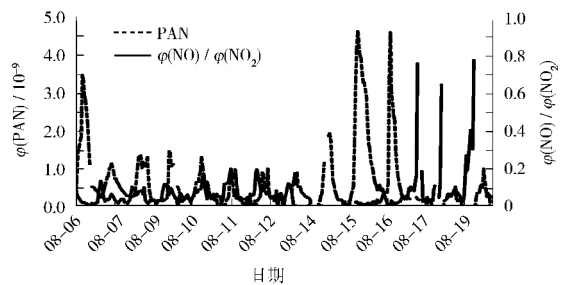


图 4 PAN 值与 $\varphi(NO) / \varphi(NO_2)$ 关系
Fig. 4 Relationship between concentration of PAN and ratio of $\varphi(NO) / \varphi(NO_2)$

2.4 PAN 与 O_3

PAN 和 O_3 都是十分重要的大气光化学反应产物,其浓度变化规律较为相近(图3)。对鹤山地区的 PAN 和 O_3 相关性进行了研究,观测期间不同日期的两种污染物的最高值及比例情况见表1。期间,PAN 的日最高值在 $0.291 \times 10^{-9} \sim 4.654 \times 10^{-9}$ 之间, O_3 的日最高值在 $35.3 \times 10^{-9} \sim 169.6 \times 10^{-9}$ 之间,这两种污染物显示了较好的同步变化趋势,最低值均出现在8月17日,最高值均出现在8月15日。

从二者最高值的比值来看,差异较为明显,最低值为0.015,最高值达到了0.091。其原因可能有三点:①二者的来源不尽相同, O_3 除光化学反应产生外,仍存在一部分的人为源直接排放,而 PAN 则只能由光化学反应产生;②二者的光化学前体物也有所不同,韩志伟等^[8]的研究结果显示,在同样生态 NMHC 增量下 O_3 和 PAN 的增量存在差异,即表明可生成 O_3 的 VOC 种类较多,而可生成 PAN 的 VOC 种类较少;③二者的去除过程不同,NO 是 O_3 去除过程的主导因素,而 PAN 在受 NO 影响的同时,更多地与温度有关。

表1 2012年鹤山地区 PAN 和 O_3 日最大值Table 1 Maximum concentration of PAN and O_3 in Heshan

观测日期	最大体积分数/ 10^{-9}		$\varphi(\text{PAN})_{\max} / \varphi(\text{O}_3)_{\max}$
	PAN	O_3	
8月6日	3.487	104.8	0.065
8月7日	1.138	115.5	0.080
8月8日	1.372	101.6	0.024
8月9日	1.472	98.2	0.015
8月10日	1.324	77.1	0.021
8月11日	0.819	52.1	0.028
8月12日	1.023	63.0	0.063
8月13日	0.915	52.5	0.025
8月14日	1.957	98.9	0.091
8月15日	4.654	169.6	0.053
8月16日	4.631	140.3	0.059
8月17日	0.291	35.5	0.024
8月18日	0.537	41.6	0.017
8月19日	1.023	63.8	0.032
平均值	1.760	86.7	0.043
最大值	4.654	169.6	0.091
最小值	0.291	35.5	0.015

3 结论

2012年8月的观测实验结果表明:

(1) 2012年8月在广东大气超级监测站对大气中 PAN 进行了在线观测。观测期间 PAN 的最高值达到了 4.654×10^{-9} ,存在一定程度的光化学污染现象,与北京市的观测结果相比,低于其城市站点而略高于郊区站点;

(2) 鹤山地区大气中 PAN 日变化呈单峰型,表现出强烈的光化学反应特征:最高值出现在午后,最低值出现在日出前;夏季该地区光化学反应十分强烈,夜间仍有一定量的 PAN 可被检出;

(3) 鹤山地区的 PAN 变化与 NO_x 有显著关系,其峰值均出现在 NO 与 NO_2 比值较低时刻;

(4) PAN 与 O_3 的日变化趋势较为接近,尽管两者都是光化学反应的产物,但由于二者源与汇存在差异,从观测结果看,二者最大值比值差异较明显。

[参考文献]

- [1] TAYLOR O C. Importance of peroxyacetyl nitrate (PAN) as a phytotoxic air pollutant[J]. Air Pollute Control Assoc, 1969, 19(5): 347-351.
- [2] 唐孝炎,张远航,邵敏. 大气环境化学[M]. 2版. 北京: 高等教育出版社, 2006: 110-113.
- [3] BRIDIER I, CARALP F, LORIAT H, et al. Kinetic and theoretical studies of the reactions $CH_3C(O)O_2 + NO_2 + M = CH_3C(O)O_2NO_2 + M$ between 248 and 393K and between 30 and 760 Torr[J]. Phys. Chem., 1991, 95(9): 3594-3600.
- [4] SINGH H B, HERLTH D, HARA D O, et al. Relationship of peroxyacetyl nitrate to active and total odd nitrogen at northern high latitude: Influence of reservoir species on NO_x and O_3 [J]. Geophys Res., 1992, 97(D15): 16523-16530.
- [5] 王斌,张剑波. 夏季北京市大气中 PAN 与 PPN 的监测分析[J]. 环境科学, 2007, 28(7): 1621-1626.
- [6] 杨光,张剑波,王斌. 2006年夏季北京大气中 PAN 与 PPN 浓度变化和相关性分析[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2009, 45(1): 144-150.
- [7] 张剑波,徐振强,杨光,等. 一种过氧乙酰基硝酸酯浓度在线监测系统: 中国 200910083332. X [P]. 2009-10-21.
- [8] 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.