

北京市区冬季颗粒态有机硝酸酯的污染特征与生成

张君¹, 王新锋^{1*}, 张英南¹, 顾蓉蓉^{1,2}, 夏 璩²,
李 红³, 董书伟¹, 薛丽坤¹, 毋振海³, 张玉洁³,
高 健³, 王 韬², 王文兴¹

(1. 山东大学 环境研究院, 山东 青岛 266237; 2. 香港理工大学 土木及环境工程系, 香港 999077; 3. 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)

摘 要: 有机硝酸酯是二次有机气溶胶的重要组成部分, 对区域氮循环有重要意义。本次研究于 2018 年冬季在北京市区采集大气细颗粒物样品并测定 5 类主要有机硝酸酯的含量。结果显示, 5 类有机硝酸酯(包括单萜烯羟基硝酸酯、蒎烯羰基硝酸酯、柠檬烯羰基硝酸酯、油酸羰基硝酸酯和油酸羟基硝酸酯)的总浓度范围为 127~528 ng/m³, 对二次有机气溶胶的平均贡献为 5.6%, 昼夜浓度基本相当。其中, 单萜烯羟基硝酸酯的含量最高, 平均占比高达 41%。灰霾期间有机硝酸酯浓度明显升高, 相关性分析表明, 燃煤和机动车排放的 NO_x 对有机硝酸酯浓度有显著促进作用。利用基于观测的盒子模型模拟了单萜烯羟基硝酸酯的生成速率, 发现 OH 自由基和 NO₃ 自由基氧化分别是白天和夜间单萜烯羟基硝酸酯的主要生成途径, 但模拟值普遍低于计算值, 推测模型中的生成机制可能有一定缺失。结果表明, 人为活动会影响有机硝酸酯的二次生成, 削减 NO_x 和臭氧有利于降低有机硝酸酯的大气浓度。

关键词: 颗粒态有机硝酸酯; 人为活动; 污染特征; 生成速率; 北京市区

中图分类号: P593; X513 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2020)03-0252-10

DOI: 10.19700/j.0379-1726.2020.01.010

Pollution characteristics and formation of particulate organic nitrates in winter in Beijing City

ZHANG Jun¹, WANG Xin-feng^{1*}, ZHANG Ying-nan¹, GU Rong-rong^{1,2}, XIA Men²,
LI Hong³, DONG Shu-wei¹, XUE Li-kun¹, WU Zhen-hai³, ZHANG Yu-jie³,
GAO Jian³, WANG Tao² and WANG Wen-xing¹

1. Environment Research Institute, Shandong University, Qingdao 266237, China;

2. Department of Civil and Environment Engineering, the Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong 999077, China;

3. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China

Abstract: Organic nitrates constitute a substantial fraction of secondary organic aerosols and have an important impact on reactive nitrogen budgets. In this study, samples of fine particulate matter were collected in urban Beijing in the winter of 2018 and the contents of five kinds of major organic nitrates were determined. The results show that the total concentration of the five kinds of organic nitrates ranged from 127 to 528 ng/m³, including monoterpene hydroxyl nitrate, pinene keto nitrate, limonene di-keto nitrate, oleic acid keto nitrate, and oleic acid hydroxyl nitrate. On average, they contributed 5.6% to secondary organic aerosols. The average concentration during the daytime was comparable to that at nighttime. Among the five kinds of organic nitrates, the content of monoterpene hydroxyl nitrate was the highest, with an average contribution of up to 41%. During the haze period, the concentration of organic nitrates increased significantly. Correlation analysis showed that the concentration of organic nitrates was significantly influenced by NO_x emitted from coal combustion and motor vehicles. An observation-based chemical box model was deployed to simulate the production rates of monoterpene hydroxyl

收稿日期(Received): 2019-08-24; 改回日期(Revised): 2019-12-04; 接受日期(Accepted): 2019-12-11

基金项目: 国家自然科学基金(91544213, 41775118); 北京市科委首都蓝天行动培育专项(Z181100005418015)

作者简介: 张君(1994-), 女, 硕士研究生, 环境科学与工程专业。E-mail: zhangjun1994321@163.com

* 通讯作者(Corresponding author): WANG Xin-feng, E-mail: xinfengwang@sdu.edu.cn; Tel: +86-532-58631963

nitrate. It was found that oxidation by OH radicals was the dominant formation pathway during the daytime, while oxidation by NO₃ radicals was the major formation pathway at nighttime. Nevertheless, the simulated production rates of monoterpene hydroxyl nitrate were substantially lower than the calculated ones, which may be related to the deficiency of the reaction mechanism. This study indicates that anthropogenic activity could influence the secondary generation of organic nitrates. The reductions of nitrogen oxides and ozone are of great significance in decreasing the ambient concentration of organic nitrates.

Key words: particulate organic nitrates; anthropogenic activities; pollution characteristics; production rate; urban Beijing

0 引言

有机硝酸酯是大气颗粒物中重要的一类含氮有机物,是二次有机气溶胶(SOA)的重要组成部分,对有机物的贡献约为2%~12%^[1-3],主要由挥发性有机物(VOCs)在大气氧化剂和氮氧化物(NO_x, NO_x=NO+NO₂)的作用下经过一系列物理化学转化生成。生成的有机硝酸酯一部分通过气粒分配进入颗粒相,影响大气能见度。Horowitz *et al.*^[4]和 Xiong *et al.*^[5]的研究表明,有机硝酸酯的大气寿命比 NO_x 更长,能够远距离传输后重新释放 NO_x,从而影响区域氮循环,影响臭氧(O₃)生成。此外,由于硝酸酯基团(—ONO₂)的吸湿性,有机硝酸酯还可以作为云凝结核,促进成云、影响反照率进而影响区域气候^[6]。因此,研究颗粒态硝酸酯的浓度水平与生成转化,对理解大气化学过程、防治大气环境污染有重要意义。

目前针对颗粒态有机硝酸酯(PONs)已经开展了一系列烟雾箱模拟、模型模拟和野外观测研究,多种分析测定技术已被应用于颗粒态有机硝酸酯的测定。目前硝酸酯成分和浓度的测定方法主要有气溶胶质谱法(AMS)、热解激光诱导荧光法(TD-LIF)、化学离子质谱法(CIMS)和液相色谱质谱联用法(LC-MS)等,其中,前两种方法可以根据硝酸酯基官能团对硝酸酯的总量进行测定,而后两种方法则可对具体化学组成进行定性和定量分析,近年来应用较为广泛。前人总结了已知有机硝酸酯的生成机制,认为白天天然源 VOCs(如异戊二烯和单萜烯等)通过OH自由基或O₃引发反应,在NO_x的参与下经中间体过氧自由基(RO₂)转化生成有机硝酸酯;而夜间NO₃自由基与天然源VOCs进行加成反应,再与H₂O、RO₂和NO₂作用生成较为稳定的有机硝酸酯^[7-8]。由于多官能团降低了有机硝酸酯的饱和蒸气压,所以这些硝酸酯容易通过气粒分配等过程进入颗粒相中。在美国^[9]和欧洲^[10]等地开展的野外观测研究表明,人

为活动会影响有机硝酸酯的生成和大气浓度。Kiendler-Scharr *et al.*^[10]在欧洲多个站点的观测实验发现,城市和城郊地区总有机硝酸酯的最高浓度可达1.8 μg/m³,远高于偏远地区和高海拔地区,认为其浓度变化与NO_x排放有关。研究者还将野外观测与模式模拟相结合,试图阐明气相和颗粒相有机硝酸酯的生成机制。Chen *et al.*^[11]利用区域大气化学模型模拟珠江三角洲地区总有机硝酸酯的生成速率,修正了模型中有机硝酸酯的产率,并发现其产率与VOCs和OH自由基的反应活性呈正相关关系。Pye *et al.*^[12]通过区域多尺度模型模拟PONs的生成速率和大气浓度,发现单萜烯硝酸酯浓度的模拟值比观测值高7倍左右,认为现有的有机硝酸酯的生成机制有较大缺陷、有待进一步完善。近年来,中国北京^[13]、中国济南^[14]和中国广州^[15]等地也开展了有机硝酸酯的观测研究,建立了硝酸酯的识别方法并探究其污染特征。然而大气颗粒物中有机硝酸酯的化学成分非常复杂,仍有许多种类的硝酸酯未被识别或定量,分子水平的硝酸酯的测定方法及其生成机制急需进一步的发展和探索。

我国华北地区大气颗粒物污染严重,NO_x和VOCs排放量大^[16-17],SOA主要成分的化学特征与生成机制备受关注^[18]。为理解华北典型城市地区冬季霾污染期间有机硝酸酯的化学组成、污染特征、影响因素与生成途径,本次研究于2018年1月在北京市区采集并测定了大气细颗粒物(PM_{2.5})中5类主要有机硝酸酯的含量,拟分析其浓度水平与变化规律,同时结合气态前体物(VOCs和NO_x)、大气氧化剂浓度及气象参数分析有机硝酸酯的关键影响因素,进一步利用基于观测的化学盒子模型探究硝酸酯的主要生成途径。

1 采样与分析

1.1 样品采集与在线测定数据

采样点设在北京市朝阳区中国环境科学研究院

大气环境观测站(40°02'N, 116°25'E)的三楼楼顶。观测站位于北京天安门广场北约 15 km 处, 南边距离北京市五环路约 2.2 km, 站点周围主要分布居民区和商务办公区, 机动车尾气和居民生活排放是附近主要的大气污染物排放源。关于该站点的详细描述可参见 Wang *et al.*^[19]。

本研究用武汉天虹 TH-150A 型中流量颗粒物采样器采集 PM_{2.5} 样品, 采样滤膜为直径 88 mm 的石英滤膜(颇尔过滤器有限公司), 采样日期为 2018 年 1 月 15 日至 31 日, 采样时段分为白天(07:00~18:30)和夜间(19:00~次日 6:30), 进行 11.5 h 的连续采样。实验前后分别采集了空白样品作为对照。

石英滤膜在采样前进行高温烘烤(600 °C, 2 h)以去除膜上可能吸附的有机物, 减少对测定结果的干扰。采样前后在恒温恒湿条件下(温度 20 °C, 相对湿度 50%, 平衡 48 h)进行称重, 得到 PM_{2.5} 的质量浓度。通过半连续碳质气溶胶分析仪测定 PM_{2.5} 样品中有机碳(OC)和元素碳(EC)的含量, 并用最小 OC/EC 比值法^[20]估算二次有机碳(SOC)的浓度, 根据文献报道的 SOA/SOC 换算系数取值 1.8 进一步估算了 SOA 的浓度^[21]。

采样期间北京市区的环境温度、相对湿度、风向风速和大气能见度等气象参数从 Weather Underground 网站(<http://www.wunderground.com>)获取, 边界层高度(BLH)数据来自 ECMWF 网站(<https://apps.ecmwf.int/datasets/data/interim-full-daily/levtype=sfc/>)。采样期间的 NO_x、O₃、SO₂ 和 CO 的在线测定数据来自中国环境科学研究院的大气环境观测站, NO₃ 自由基数据来自香港理工大学的化学电离质谱仪(CIMS, THS Instruments)所测 N₂O₅ 浓度、实测 NO₂ 浓度及大气温度的平衡计算:

$$c(\text{NO}_3) = c(\text{N}_2\text{O}_5) / (K_{\text{eq}} \times c(\text{NO}_2))$$

式中, $K_{\text{eq}} = 2.7 \times 10^{-27} \times \exp(11000/T)$, K_{eq} 为平衡常数, T 为热力学温度^[22-23]。模型中输入的 VOCs 实测数据来自中国环境科学研究院 VOCs 在线分析仪, 光解速率数据来自香港理工大学的滤光辐射仪, HONO 数据来自山东大学的长光程吸光光谱仪。

1.2 有机硝酸酯的提取与分析

将采集 PM_{2.5} 样品的石英膜剪碎后放入盛有 15 mL 甲醇(≥99%, 色谱纯, Sigma-Aldrich)的玻璃瓶中, 用轨道摇床振荡 40 min 提取 PM_{2.5} 中的有机物, 重复提取 3 次, 最终得到 45 mL 提取液。提取液静置

后, 取上清液旋转蒸发至近干, 之后用 1.5 mL 甲醇重溶并通过孔径为 0.45 μm 的 PTFE(聚四氟乙烯)针式滤头过滤到氮吹瓶中, 在高纯 N₂ 下缓缓吹至近干, 最后用 400 μL 含有 2 mg/L 托品酮(>98%, 色谱纯, 美国国际实验室公司, 作为内标)的甲醇溶液进行溶解, 得到样品溶液并转移至进样瓶中, 分析前在 -20 °C 条件下保存。

利用超高效液相色谱-三重四极杆质谱联用仪(UHPLC-MS/MS, thermo scientific)对 PM_{2.5} 样品提取液中的有机硝酸酯进行识别和定量。离子源为电喷雾离子化源(ESI), 色谱柱为 Atlantis C18 反相色谱柱(2.1×15 mm, 2.1 μm, Waters), 流动相为(A)甲醇和(B)0.1%甲酸(≥98%, 色谱纯, Sigma-Aldrich)的水溶液, 流速为 0.2 mL/min。洗脱梯度为 A : B=30% : 70%, 保持 3 min; 然后在 10 min 内变为 A : B=90% : 10%, 保持 3 min; 最后在 0.1 min 内变为 A : B=30% : 70%, 保持 3.9 min。质谱毛细管温度为 320 °C, 毛细管电压为 4 kV, 质量扫描范围为 50~500。本次研究的 PM_{2.5} 样品中共检测到 5 类有机硝酸酯, 分别是单萜烯羟基硝酸酯(MHN215)、蒎烯羰基硝酸酯(PKN229)、柠檬烯二羰基硝酸酯(LDKN247)、油酸羰基硝酸酯(OAKN359)和油酸羟基硝酸酯(OAHN361), 其命名规则为: 前体物+官能团+硝酸酯^[24]。由于有机硝酸酯缺少商品化的标准物质, 本次研究选用(1R, 2R, 5R)-(+)-2-羟基-3-蒎烷酮作为单萜烯羟基硝酸酯、蒎烯羰基硝酸酯和柠檬烯二羰基硝酸酯的替代标准物, 蓖麻油酸作为油酸羰基硝酸酯和油酸羟基硝酸酯的替代标准物对硝酸酯进行半定量检测。上述方法的更多细节和准确性可参见 Li *et al.*^[14]。两种替代标准物的回收率均为 60%, (1R, 2R, 5R)-(+)-2-羟基-3-蒎烷酮和蓖麻油酸的检出限分别为 0.008 mg/L 和 0.003 mg/L, 其峰面积-浓度标准曲线的相关系数(r)达 0.99。本次研究中 PM_{2.5} 样品和空白样品用同样的方法进行提取和检测, 未在空白样品中检出有机硝酸酯。

1.3 盒子模型介绍

本次研究采用搭载 MCM 机理(version 3.3; <http://mcm.leeds.ac.uk/MCM/>)^[25-26]的零维盒子模型(OBM-AOCP, observation-based model for investigating the atmospheric oxidative capacity and photochemistry)模拟单萜烯羟基硝酸酯的生成速率, 模型未考虑水平和垂直扩散, 假定在盒子内污染物浓度均匀, 边界约束条件为 O₃、NO、NO₂、NO₃、HONO、CO、SO₂、

VOCs、光解速率、温度和湿度的观测值,时间分辨率为1 h。模型假定混合层高度从晚上的300 m到下午1500 m不等^[27],痕量气体、有机过氧化物、烷烃和有机酸等主要污染物的干沉降速率由模型内置参数化公式计算^[28],假定有机硝酸酯的干沉降速率为4 cm/s^[29-30]。在模拟时段之前进行了为期4 d的预模拟,用于产生较为稳定的大气环境条件。

2 结果与讨论

2.1 北京冬季PM_{2.5}中有机硝酸酯的浓度和组成

表1列出了北京市区冬季大气PM_{2.5}样品中识别出的主要有机硝酸酯的种类、昼夜浓度及其占SOA的比例。观测期间,北京市区冬季5类有机硝酸酯的总浓度范围为127~528 ng/m³,其中单萜烯羟基硝酸酯浓度最高,高达51.4~238 ng/m³,蒎烯羰基硝酸酯(26.0~140 ng/m³)次之,其次是油酸羰基硝酸酯(23.1~108 ng/m³)、柠檬烯二羰基硝酸酯(1.5~62.9 ng/m³)和油酸羟基硝酸酯(5.1~21.1 ng/m³)。5类

有机硝酸酯各自对SOA的平均贡献为0.2%~2.2%,合计贡献了SOA的5.6%。分昼夜来看,有机硝酸酯对SOA的贡献稳定,昼夜差异不显著($p>0.4$)。此外,同源硝酸酯之间具有较好的相关性,单萜烯羟基硝酸酯和蒎烯羰基硝酸酯之间以及油酸羰基硝酸酯和油酸羟基硝酸酯之间的皮尔逊相关系数分别为0.77($p<0.01$)和0.66($p<0.05$)。由于有机硝酸酯种类多、结构复杂,其观测浓度随种类、测定方法、采样时间和地点变化幅度很大。如表2所示,目前我国针对有机硝酸酯的观测研究有限,仅在北京和济南开展了有机硝酸酯多种化学组成的识别和定量,由于观测物种的不同导致其浓度有一定差别,具体物种的浓度约为13.8~325 ng/m³^[13-14],与本次研究中北京冬季测得的浓度相当。由于检测方法的不同,欧美地区主要测定含—ONO₂官能团的硝酸酯总量,观测到的总颗粒态有机硝酸酯的浓度范围为0.1~2.8 μg/m³^[1,2,10,31],高于国内观测值,同时说明目前可能仍有部分有机硝酸酯未被识别和定量,需要在未来的研究工作中进一步改进测定方法、发展更加先进的测定技术。

表1 北京冬季观测期间5类有机硝酸酯的浓度及其占SOA的比例

Table 1 Concentrations of five kinds of PONs and the contribution to SOA during the winter observation period in Beijing

物种	日间				夜间				全部均值 (ng/m ³)	PONs/SOA (%)
	最小值 (ng/m ³)	最大值 (ng/m ³)	均值 (ng/m ³)	PONs/SOA (%)	最小值 (ng/m ³)	最大值 (ng/m ³)	均值 (ng/m ³)	PONs/SOA (%)		
MHN215	62.8	144.6	92.3	2.3	51.4	237.8	108.8	2.2	106.1	2.3
PKN229	55.6	125.1	84.8	2.1	26.0	118.3	76.6	1.7	80.3	1.9
LDKN247	1.5	40.8	12.4	0.2	1.5	62.9	18.8	0.3	15.2	0.2
OAKN359	29.7	57.5	42.0	1.2	23.1	108.2	43.4	1.0	45.3	1.0
OAHN361	5.2	13.6	8.6	0.2	5.1	21.1	9.0	0.2	8.9	0.2
ΣPONs	155.1	448.7	255.0	5.8	126.5	527.7	256.7	5.4	255.8	5.6

注:夜间和日间的样品不包括1月19日19:00至次日11:30和1月20日11:30至19:00采集的2个样品。图1和图3做相同处理

表2 北京冬季颗粒态有机硝酸酯浓度水平与文献中其他站点测定结果的比较

Table 2 Comparison of the concentrations of PONs during winter in Beijing with those observed in other locations as described in the literature

采样地点	站点类型	采样时间	观测物种	浓度(ng/m ³)	方法	参考文献
美国圣华金河谷	山谷	2010年5至6月	颗粒态烷基和多官能团硝酸酯	100~200	AMS	[2]
美国落基山脉	高山	2011年7至8月	气溶胶态有机硝酸酯	1250	TD-LIF	[1]
荷兰卡鲍	乡村	2008年5月	颗粒态有机硝酸酯	520	HR-ToF-AMS	[10]
英国曼彻斯特	城市	2014年10至11月	颗粒态有机氮氧化物	100~2800	HR-ToF-AMS	[31]
中国济南	城市	2016年4月	C ₁₀ H ₁₇ NO ₄ 、C ₁₀ H ₁₅ NO ₅ 、C ₁₀ H ₁₇ NO ₆ 、 C ₁₈ H ₃₃ NO ₆ 、C ₁₈ H ₃₅ NO ₆	325	HPLC-MS	[14]
中国北京	城市	2016年3~6月	C ₅ H ₁₁ NO ₉ S、C ₁₀ H ₁₇ NO ₇ S、C ₉ H ₁₅ NO ₈ S	13.8	HPLC-MS	[13]
中国北京	城市	2018年1月	C ₁₀ H ₁₇ NO ₄ 、C ₁₀ H ₁₅ NO ₅ 、C ₁₀ H ₁₇ NO ₆ 、 C ₁₈ H ₃₃ NO ₆ 、C ₁₈ H ₃₅ NO ₆	127~528	HPLC-MS	本次研究

图1给出了不同时段或天气条件下5类主要有有机硝酸酯的占比。平均来看,检测到的颗粒态有机硝酸酯以单萜烯羟基硝酸酯和萜烯羰基硝酸酯为主,其均值分别占总浓度的41%和31%,其次为油酸羰基硝酸酯(18%)和柠檬烯二羰基硝酸酯(6%),油酸羟基硝酸酯占比最少(3%)。分昼夜来看,单萜烯羟基硝酸酯在夜间的贡献更大,而萜烯羰基硝酸酯在白天的占比更高,其他3种硝酸酯的昼夜占比差别不大。为了解灰霾期间有机硝酸酯的组成特征,本次研究根据PM_{2.5}浓度和大气能见度将观测期间划分为灰霾天(PM_{2.5}浓度大于75 μg/m³且能见度小于10 km)和清洁天(PM_{2.5}浓度小于75 μg/m³并且能见度大于10 km)。与清洁天相比,灰霾天萜烯羰基硝酸酯的比例变化最为显著,其占比减少了15%,而单萜烯羟基硝酸酯的占比增加了8%,柠檬烯二羰基硝酸酯和油酸羰基硝酸酯的占比也有所升高。在清洁的天气条件下,萜烯羰基硝酸酯的占比超过单萜烯羟基硝酸酯,成为有机硝酸酯最主要的组成部分。

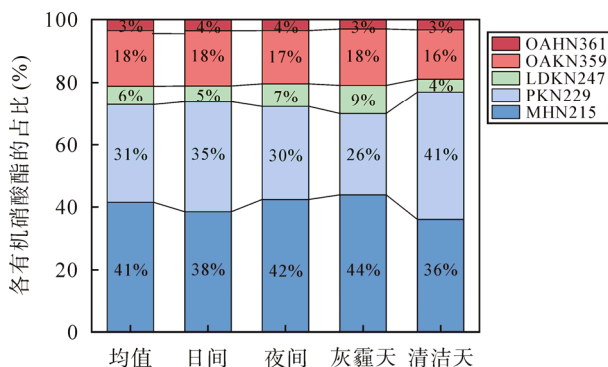


图1 北京冬季5类有机硝酸酯在不同时段或天气条件下的占比

Fig.1 Fractions of five kinds of PONs during different periods or weather conditions during the winter sampling period in Beijing

在不同时段或天气条件下,单萜烯类有机硝酸酯(单萜烯羟基硝酸酯、萜烯羰基硝酸酯和柠檬烯二羰基硝酸酯)和油酸类有机硝酸酯(油酸羰基硝酸酯和油酸羟基硝酸酯)的贡献较为稳定,分别约为80%和20%,单萜烯为北京市区冬季大气PM_{2.5}中有机硝酸酯的主要贡献源。在灰霾天气条件下,萜烯羰基硝酸酯浓度增加缓慢而单萜烯羟基硝酸酯浓度快速升高,考虑到其前体物单萜烯的排放量主要受光照和温度的影响^[32],因此在同样气象条件下硝酸酯浓度的比例不同可能是由于萜烯羰基硝酸酯(含羰基官能团)的氧化程度高于单萜烯羟基硝酸酯(含羟基

官能团),灰霾天气条件下有利于单萜烯羟基硝酸酯的快速生成和富集,而清洁天气条件下,由于光照增强、OH自由基等氧化剂增加、萜烯羰基硝酸酯的生成增多。油酸是一种广泛存在于动植物中的单不饱和脂肪酸,已在城市和森林气溶胶中被检出^[14,33]。油酸广泛存在于肉类和食用油中,当其受热挥发到大气中后,会与O₃和NO₂反应生成包括油酸类硝酸酯在内的SOA^[34],因而可作为烹饪和肉类加工产生的气溶胶的指示物^[35]。城市地区的油酸主要来源于餐饮行业烹饪等过程中油脂挥发,因此白天油酸羰基硝酸酯的浓度略高于夜间;灰霾天大气扩散条件差,大气污染主要来自于城市本地的排放与生成,油酸羰基硝酸酯和油酸羟基硝酸酯可以相互转化,在高NO_x条件下更有利于前者的生成^[36],所以油酸羰基硝酸酯浓度在灰霾天气条件下相对较高。从变化趋势上看,灰霾天与夜间、清洁天与白天的有机硝酸酯组成比例较为相似,这可能是由于灰霾天相对湿度高、太阳辐射强度较弱和光化学氧化剂浓度相对较低,与夜间的大气环境条件比较接近所致。

2.2 人为活动对有机硝酸酯浓度和生成的影响

为理解人为源排放对大气颗粒物中有机硝酸酯浓度及生成过程的影响,本次研究基于5类主要硝酸酯的测定数据,结合相关污染物浓度及气象参数,对北京冬季PM_{2.5}中硝酸酯的关键影响因素进行了深入探讨。

图2给出了采样期间有机硝酸酯、SOA、气态污染物浓度、ΣPONs/SOA比值以及边界层高度(BLH)的变化情况。在连续灰霾污染期间(黑色虚线框标记),有机硝酸酯浓度维持在较高水平(平均405 ng/m³)并达到了观测期间的峰值,ΣPONs/SOA比值不断升高,同时伴随着较高浓度的NO_x和SO₂,其中NO_x浓度的最大小时均值超过250 μg/m³。在之后的清洁天气期间,有机硝酸酯浓度相对较低(平均221 ng/m³),ΣPONs/SOA比值较高,NO_x和SO₂浓度较低,O₃浓度保持在较高水平(约60 μg/m³)。

相关性分析结果显示,北京市区冬季人为活动排放的NO_x对有机硝酸酯的浓度有重要影响。在整个观测期间,硝酸酯浓度与NO_x浓度的相关系数 r 为0.48($p < 0.05$),说明有机硝酸酯浓度在一定程度上依赖于NO_x的浓度水平。本次研究的采样点距离交通干道北苑路、次干道春华路400 m以内,因此较

高浓度的 NO_x 首先来源于机动车尾气排放。另外, NO_2 与 SO_2 浓度具有较强的相关关系($r = 0.73, p < 0.01$), 说明 NO_x 部分来自于煤炭燃烧(包括工业燃煤及餐饮行业燃煤等)。在白天, O_3 浓度虽然明显高于夜间, 但冬季 O_3 浓度水平较低, 有机硝酸酯浓度及其占 SOA 比例与 O_3 浓度相关性差。而在夜间, NO_3 自由基与 $\Sigma\text{PONs}/\text{SOA}$ 比值具有较好的相关关系

($r = 0.62, p = 0.06$)(图 3a), 说明 NO_3 自由基主导了夜间有机硝酸酯的二次生成, 这一结论与 Rollins *et al.*^[2] 研究结果一致; 同时 O_3 浓度与 $\Sigma\text{PONs}/\text{SOA}$ 比值相关性强($r = 0.74, p < 0.05$) (图 3b), 说明较低浓度的 O_3 是夜间硝酸酯二次生成的限制因素, 夜间 O_3 浓度的升高有利于生成 NO_3 自由基, 从而促进硝酸酯的二次生成。

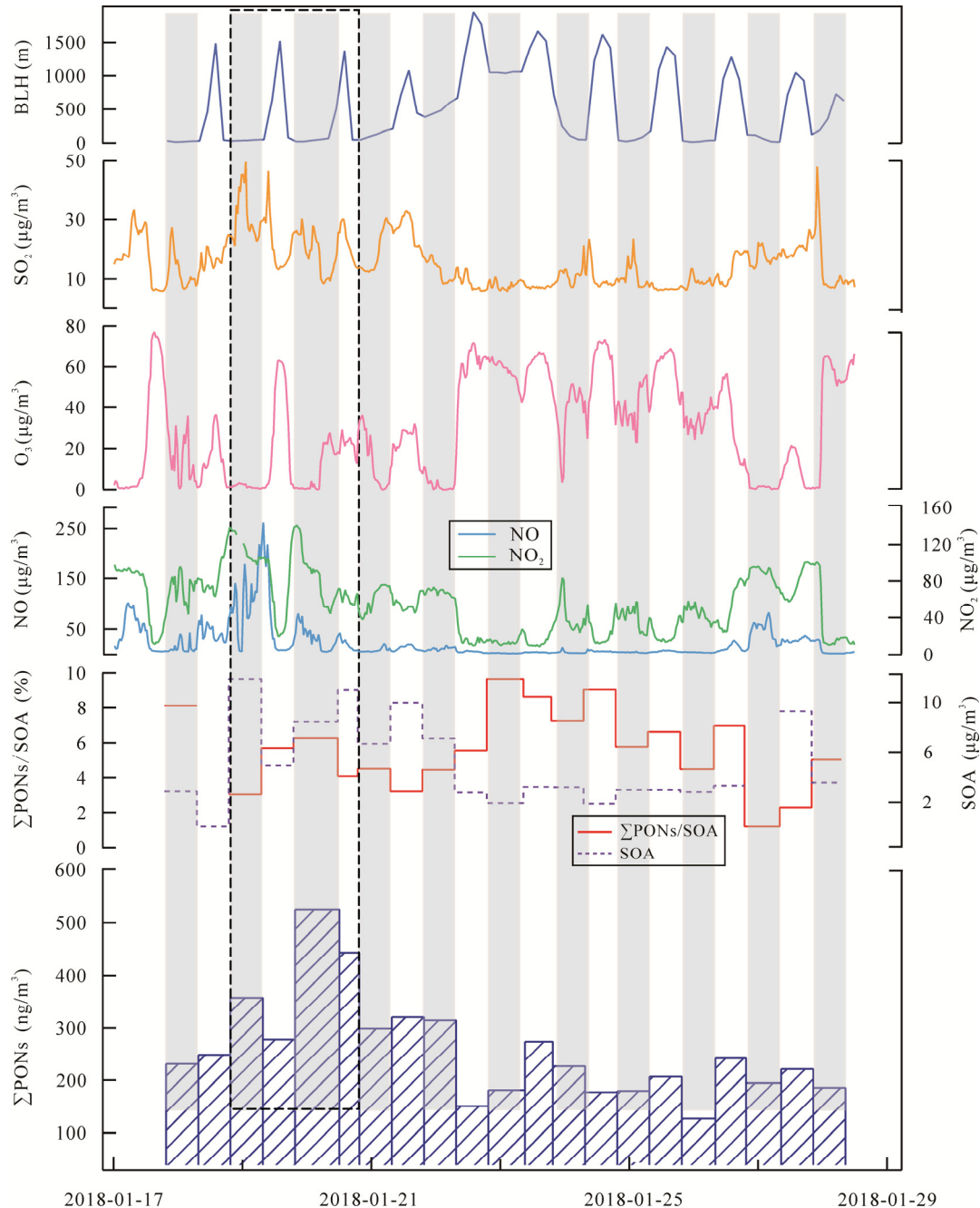


图2 北京冬季采样期间边界层高度(BLH)、 SO_2 、 O_3 、 NO 、 NO_2 、 SOA 、 ΣPONs 浓度和 $\Sigma\text{PONs}/\text{SOA}$ 比值的时间序列

Fig.2 Time series of boundary layer height (BLH), concentrations of SO_2 , O_3 , NO , NO_2 , SOA , ΣPONs , and $\Sigma\text{PONs}/\text{SOA}$ ratio during the winter sampling period in Beijing

横坐标每刻度代表两天

Each tick on the abscissa represents two days

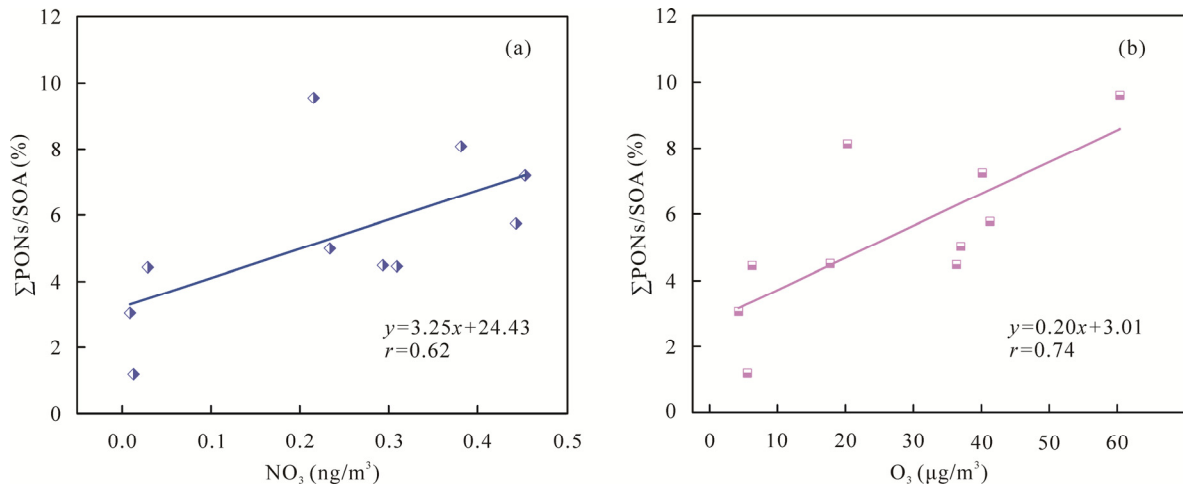


图3 Σ PONs/SOA 与 NO_3 自由基(a)和 O_3 (b)在夜间的相关关系

Fig.3 Correlations of Σ PONs/SOA vs. NO_3 radical (a) and O_3 (b) during the nighttime

2.3 单萜烯羟基硝酸酯生成速率的模式模拟

本次研究根据前体物单萜烯和其他气态污染物的实测数据,利用MCM盒子模型对已公认的单萜烯羟基硝酸酯的几个主要生成途径的生成速率进行模拟(以下简称模拟值),同时将颗粒态单萜烯羟基硝酸酯浓度观测值升高时的增长速率作为观测的生成速率(以下简称观测值)。由于多官能团有机硝酸酯挥发性低^[37],绝大多数存在于颗粒相中,因此可以通过比较单萜烯羟基硝酸酯生成速率的模拟值与观测值对其生成机制进行探究,观测与模拟相结合的方法已被应用于有机硝酸酯的相关研究当中^[38-39]。需要说明,目前的MCM机制仅包含OH、 HO_2 、 NO_3 氧化萜烯和柠檬烯生成单萜烯羟基硝酸酯的化学反应,所涵盖的硝酸酯的生成途径尚不完善,对硝酸酯总生成速率的预测存在一定低估。

选取风向较为稳定、气温变化幅度不大、污染比较严重的时段1月19日至26日进行模拟,得到了生成速率的模拟值。观测到的生成速率由2个相邻样品的浓度差与采样时间的比值计算得出。模型模拟获得的1月23日和26日白天单萜烯羟基硝酸酯的平均生成速率分别为 $2.37 \times 10^{-15} \text{ mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$ 和 $8.72 \times 10^{-16} \text{ mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$,1月19日和22日夜间的平均生成速率分别为 $9.96 \times 10^{-16} \text{ mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$ 和 $3.74 \times 10^{-16} \text{ mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$,白天单萜烯羟基硝酸酯的生成以OH氧化为主,夜间以 NO_3 氧化为主, HO_2 贡献很小,这与He *et al.*^[15]在珠江三角洲地区模拟的硝酸酯的昼夜生成途径的贡献相似。基于观测浓度得到的1月23日和26日白天单萜烯羟基硝酸酯的平均生成速率分别为 $3.74 \times 10^{-15} \text{ mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$ 和 $2.74 \times 10^{-15} \text{ mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$,

19日和22日夜间分别为 $1.46 \times 10^{-14} \text{ mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$ 和 $1.62 \times 10^{-15} \text{ mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$ 。

图4给出了单萜烯羟基硝酸酯模拟值和观测值的对比。通过比较可以看出模拟值整体上低于观测值,且夜间两者相差较大,主要原因可能是反应机理尚不完善,且输入模式的夜间近地面 NO_3 自由基浓度较低。在白天,通过比较1月23日与26日的单萜烯羟基硝酸酯生成速率发现,其生成速率的观测值随 O_3 浓度的升高而增大,表明冬季实际大气中 O_3 及相关化学过程(OH的生成)对单萜烯羟基硝酸酯的生成有显著促进作用。由于 O_3 本身可以氧化VOCs生成 RO_2 ,并进一步与NO反应生成硝酸酯,而MCM机制中未包含 O_3 与萜烯的反应产物进一步转化生成单萜烯羟基硝酸酯的反应过程,因此 O_3 氧化后续反应途径的缺失可能是导致日间硝酸酯生成速率模拟值偏低的主要原因之一。在夜间,1月19日的单萜烯羟基硝酸酯生成速率的观测值显著高于其他时段,推测是由于期间 NO_x 浓度急剧升高至 $136 \mu\text{g}/\text{m}^3$,与上空 NO_3 自由基反应显著促进了硝酸酯的生成;另外,硝酸酯寿命相对较长,考虑到19日夜夜间风速减小、 SO_2 等示踪物浓度有所升高,因此污染物的传输和积累可能也是单萜烯羟基硝酸酯生成速率观测值很高的原因之一。而夜间近地面较低的 O_3 浓度与高浓度的NO导致 NO_3 自由基观测浓度很低,因此硝酸酯生成速率的模拟值很低,远远低于观测值。22日夜夜间,单萜烯羟基硝酸酯生成速率的观测值随 NO_x 浓度降低而减小,较高的 O_3 与 NO_3 自由基浓度使得模拟值显著升高,但模拟值仍然低于观测值。考虑夜间大气湿度相对较高,推测认为

可能有相当一部分单萜烯羟基硝酸酯通过液相反应生成,未来需要通过更多的观测实验与实验室模拟进一步验证、确认。

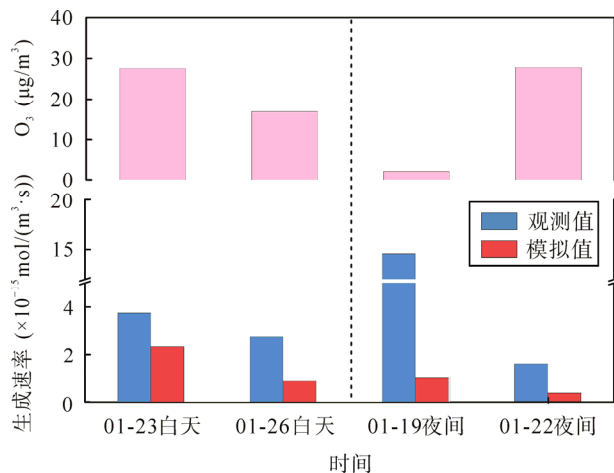


图4 单萜烯羟基硝酸酯生成速率的模拟值与观测值的对比

Fig.4 Comparison of the production rates of monoterpene hydroxyl nitrate from model simulation and field observations

3 结论

(1) 2018年1月北京市区大气PM_{2.5}样品采集与实验室成分分析结果表明,北京冬季大气PM_{2.5}中单萜烯羟基硝酸酯、蒽烯羰基硝酸酯、柠檬烯羰基硝酸酯、油酸羰基硝酸酯和油酸羟基硝酸酯5类主要有机硝酸酯的浓度范围为127~528 ng/m³,其中单萜烯羟基硝酸酯的含量最高,平均占比为41%,灰霾天的贡献增长至44%;蒽烯羰基硝酸酯的平均占比为31%,清洁天的贡献增大至41%。

(2) 结合相关污染物的浓度变化情况进行对比和相关性分析,发现燃煤和机动车排放的NO_x对北京冬季有机硝酸酯的浓度有显著影响,人为源的排放与天然源VOCs相互作用促进了硝酸酯的生成。控制NO_x的排放对减少有机硝酸酯类SOA的生成有很大帮助,其他人为活动对硝酸酯生成的影响需要在未来的研究工作中进一步探索、确认。

(3) 利用MCM盒子模型对单萜烯羟基硝酸酯主要生成途径的生成速率进行模拟,白天以OH自由基氧化为主,夜间以NO₃自由基氧化为主。对比观测结果表明,模型模拟的生成速率明显低于观测的生成速率,可能与模型中缺少O₃氧化和液相氧化机制等因素有关,需要更多的外场观测与实验室模拟进行验证。

感谢MCM(master chemical mechanism)盒子模型提供反应机理和计算模拟;感谢Weather Underground网站(<http://www.wunderground.com>)和ECMWF网站(<https://apps.ecmwf.int/datasets/data/interim-full-daily/levtype=sfc/>)提供气象数据。另外,特别感谢两位匿名审稿专家认真、中肯的评审意见及有建设性的修改建议。

参考文献(References):

- [1] Fry J L, Draper D C, Zarzana K J, Campuzano-Jost P, Day D A, Jimenez J L, Brown S S, Cohen R C, Kaser L, Hansel A, Cappellin L, Karl T, Hodzic Roux A, Turnipseed A, Cantrell C, Lefer B L, Grossberg N. Observations of gas- and aerosol-phase organic nitrates at BEACHON-RoMBAS 2011[J]. *Atmos Chem Phys*, 2013, 13(17): 8585–8605.
- [2] Rollins A W, Browne E C, Min K E, Pusede S E, Wooldridge P J, Gentner D R, Goldstein A H, Liu S, Day D A, Russell L M, Cohen R C. Evidence for NO_x control over nighttime SOA formation[J]. *Science*, 2012, 337(6099): 1210–1212.
- [3] Xu L, Suresh S, Guo H, Weber R J, Ng N L. Aerosol characterization over the southeastern United States using high-resolution aerosol mass spectrometry: Spatial and seasonal variation of aerosol composition and sources with a focus on organic nitrates[J]. *Atmos Chem Phys*, 2015, 15(13): 7307–7336.
- [4] Horowitz L W, Fiore A M, Milly G P, Cohen R C, Perring A, Wooldridge P J, Hess P G, Emmons L K, Lamarque J-F. Observational constraints on the chemistry of isoprene nitrates over the eastern United States[J]. *J Geophys Res*, 2007, 112(D12S08): 1–13.
- [5] Xiong F, Mcavey K M, Pratt K A, Groff C J, Hostetler M A, Lipton M A, Starn T K, Seeley J V, Bertman S B, Teng A P, Crouse J D, Nguyen T B, Wennberg P O, Misztal P K, Goldstein A H, Guenther A B, Koss A R, Olson K F, De Gouw J A, Baumann K, Edgerton E S, Feiner P A, Zhang L, Miller D O, Brune W H, Shepson P B. Observation of isoprene hydroxynitrates in the southeastern United States and implications for the fate of NO_x[J]. *Atmos Chem Phys*, 2015, 15(19): 11257–11272.
- [6] Renbaum L H, Smith G D. Organic nitrate formation in the radical-initiated oxidation of model aerosol particles in the presence of NO_x[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2009, 11(36): 8040–8047.
- [7] 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]. *Chem Rev*, 2013, 113(8): 5848–5870.
- [8] 顾芳婷, 胡敏, 郑竞, 郭松. 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 Fang-ting, Hu Min, Zheng Jing, Guo Song. Research progress on particulate organonitrates[J]. *Prog Chem*, 2017, 29(9): 962–969 (in Chinese with English abstract).
- [9] Lee B H, Mohr C, Lopez-Hilfiker F D, Lutz A, Hallquist M,

- Lee L, Romer P, Cohen R C, Iyer S, Kurten T, Hu W W, Day D A, Campuzano-Jost P, Jimenez J L, Xu L, Ng N L, Guo H Y, Weber R J, Wild R J, Brown S S, Koss A, De Gouw J, Olson K, Goldstein A H, Seco R, Kim S, Mcavey K, Shepson P B, Starn T, Baumann K, Edgerton E S, Liu J M, Shilling J E, Miller D O, Brune W, Schobesberger S, D'ambro E L, Thornton J A. Highly functionalized organic nitrates in the southeast United States: Contribution to secondary organic aerosol and reactive nitrogen budgets[J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2016, 113(6): 1516–1521.
- [10] Kiendler-Scharr A, Mensah A A, Friese E, Topping D, Nemitz E, Prevot A S H, Aijala M, Allan J, Canonaco F, Canagaratna M, Carbone S, Crippa M, Dall'Osto M, Day D A, De Carlo P, Di Marco C F, Elbern H, Eriksson A, Freney E, Hao L, Herrmann H, Hildebrandt L, Hillamo R, Jimenez J L, Laaksonen A, McFiggans G, Mohr C, O'Dowd C, Otjes R, Ovadnevaite J, Pandis S N, Poulain L, Schlag P, Sellegri K, Swietlicki E, Tiitta P, Vermeulen A, Wahner A, Worsnop D, Wu H C. Ubiquity of organic nitrates from nighttime chemistry in the European submicron aerosol[J]. *Geophys Res Lett*, 2016, 43(14): 7735–7744.
- [11] Chen X R, Wang H C, Lu K D. Simulation of organic nitrates in Pearl River Delta in 2006 and the chemical impact on ozone production[J]. *Sci China Earth Sci*, 2018, 61(2): 228–238.
- [12] Pye H O T, Luecken D J, Xu L, Boyd C M, Ng N L, Baker K R, Ayres B R, Bash J O, Baumann K, Carter W P L, Edgerton E, Fry J L, Hutzell W T, Schwede D B, Shepson P B. Modeling the current and future roles of particulate organic nitrates in the southeastern United States[J]. *Environ Sci Technol*, 2015, 49(24): 14195–14203.
- [13] Wang Y J, Hu M, Guo S, Wang Y C, Zheng J, Yang Y D, Zhu W F, Tang R Z, Li X, Liu Y, Le Breton M, Du Z F, Shang D J, Wu Y S, Wu Z J, Song Y, Lou S R, Hallquist M, Yu J Z. The secondary formation of organosulfates under interactions between biogenic emissions and anthropogenic pollutants in summer in Beijing[J]. *Atmos Chem Phys*, 2018, 18(14): 10693–10713.
- [14] Li R, Wang X F, Gu R R, Lu C Y, Zhu F P, Xue L K, Xie H J, Du L, Chen J M, Wang W X. Identification and semi-quantification of biogenic organic nitrates in ambient particulate matters by UHPLC/ESI-MS[J]. *Atmos Environ*, 2018, 176: 140–147.
- [15] He Q F, Ding X, Wang X M, Yu J Z, Fu X X, Liu T Y, Zhang Z, Xue J, Chen D H, Zhong L J, Donahue N M. Organosulfates from pinene and isoprene over the Pearl River Delta, South China: seasonal variation and implication in formation mechanisms[J]. *Environ Sci Technol*, 2014, 48(16): 9236–9245.
- [16] 马乾坤, 成春雷, 李梅, 黄祖照, 桂华侨, 张礁石, 周振. 北京郊区秋季灰霾天气下细颗粒物化学成分及其混合特征研究[J]. *地球化学*, 2019, 48(2): 195–203.
Ma Qian-kun, Cheng Chun-lei, Li Mei, Huang Zu-zhao, Gui Hua-qiao, Zhang Jiao-shi, Zhou Zhen. Chemical composition and mixing state of single particles during the haze period at a Beijing suburb site[J]. *Geochimica*, 2019, 48(2): 195–203 (in Chinese with English abstract).
- [17] Wang X F, Chen J M, Sun J F, Li W J, Yang L X, Wen L, Wang W X, Wang X M, Collett Jr J L, Shi Y, Zhang Q Z, Hu J T, Yao L, Zhu Y H, Sui X, Sun X M, Mellouki A. Severe haze episodes and seriously polluted fog water in Ji'nan, China[J]. *Sci Total Environ*, 2014, 493: 133–137.
- [18] 汪午, 王省良, 李黎, 张东平, 王扬君, 盛国英, 傅家谟. 天然源二次有机气溶胶的研究进展[J]. *地球化学*, 2008, 37(1): 77–86.
Wang Wu, Wang Sheng-liang, Li Li, Zhang Dong-ping, Wang Yang-jun, Sheng Guo-ying, Fu Jia-mo. Advances in biogenic secondary organic aerosols[J]. *Geochimica*, 2008, 37(1): 77–86 (in Chinese with English abstract).
- [19] Wang T, Nie W, Gao J, Xue L K, Gao X M, Wang X F, Qiu J, Poon C N, Meinardi S, Blake D, Wang S L, Ding A J, Chai F H, Zhang Q Z, Wang W X. Air quality during the 2008 Beijing Olympics: secondary pollutants and regional impact[J]. *Atmos Chem Phys*, 2010, 10(16): 7603–7615.
- [20] 郑玫, 闫才青, 李小滢, 王雪松, 张远航. 二次有机气溶胶估算方法研究进展[J]. *中国环境科学*, 2014, 34(3): 555–564.
Zheng Mei, Yan Cai-qing, Li Xiao-ying, Wang Xue-song, Zhang Yuan-hang. A review of methods for quantifying secondary organic aerosol[J]. *China Environ Sci*, 2014, 34(3): 555–564 (in Chinese with English abstract).
- [21] Hu W W, Hu M, Hu W, Jimenez J L, Yuan B, Chen W T, Wang M, Wu Y S, Chen C, Wang Z B, Peng J F, Zeng L M, Shao M. Chemical composition, sources, and aging process of submicron aerosols in Beijing: Contrast between summer and winter[J]. *J Geophys Res Atmos*, 2016, 121(4): 1955–1977.
- [22] Chang W L, Bhavsar P V, Brown S S, Riemer N, Stutz J, Dabdub D. Heterogeneous atmospheric chemistry, ambient measurements, and model calculations of N₂O₅: A review[J]. *Aerosol Sci Technol*, 2011, 45(6): 665–695.
- [23] Sander S P, Golden D M, Kurylo M J, Moortgat G K, Wine P H, Ravishankara A R, Kolb C E, Molina M J, Finlayson-Pitts B J, Huie R E, Orkin V L. Chemical kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies evaluation number 15[J]. *Jet Propuls Lab*, 2006, 45: 665–695.
- [24] Fry J L, Kiendler-Scharr A, Rollins A W, Brauers T, Brown S S, Dorn H P, Dubé W P, Fuchs H, Mensah A, Rohrer F, Tillmann R, Wahner A, Wooldridge P J, Cohen R C. SOA from limonene: Role of NO₃ in its generation and degradation[J]. *Atmos Chem Phys*, 2011, 11(8): 3879–3894.
- [25] Jenkin M E, Saunders S M, Pilling M J. The tropospheric degradation of volatile organic compounds: A protocol for mechanism development[J]. *Atmos Environ*, 1997, 31(1): 81–104.
- [26] Saunders S M, Jenkin M E, Derwent R G, Pilling M J. Protocol for the development of the Master Chemical Mechanism, MCM v3 (Part A): Tropospheric degradation of non-aromatic volatile organic compounds[J]. *Atmos Chem Phys*, 2003, 3(1): 161–180.
- [27] Xue L K, Wang T, Gao J, Ding A J, Zhou X H, Blake D R, Wang X F, Saunders S M, Fan S J, Zuo H C, Zhang Q Z, Wang

- W X. Ground-level ozone in four Chinese cities: Precursors, regional transport and heterogeneous processes[J]. *Atmos Chem Phys*, 2014, 14(23): 13175–13188.
- [28] Zhang L, Brook J R, Vet R. A revised parameterization for gaseous dry deposition in air-quality models[J]. *Atmos Chem Phys*, 2003, 3(6): 2067–2082.
- [29] Chen X R, Wang H C, Lu K D. Simulation of organic nitrates in Pearl River Delta in 2006 and the chemical impact on ozone production[J]. *Sci China Earth Sci*, 2018, 61(2): 228–238.
- [30] Perring A E, Bertram T H, Wooldridge P J, Fried A, Heikes B G, Dibb J, Crouse J D, Wennberg P O, Blake N J, Blake D R, Brune W H, Singh H B, Cohen R C. Airborne observations of total RONO₂: New constraints on the yield and lifetime of isoprene nitrates[J]. *Atmos Chem Phys*, 2009, 9(4): 1451–1463.
- [31] Reyes-Villegas E, Priestley M, Ting Y C, Haslett S, Bannan T, Le Breton M, Williams P I, Bacak A, Flynn M J, Coe H, Percival C, Allan J D. Simultaneous aerosol mass spectrometry and chemical ionisation mass spectrometry measurements during a biomass burning event in the UK: Insights into nitrate chemistry[J]. *Atmos Chem Phys*, 2018, 18(6): 4093–4111.
- [32] Rinne H J I, Guenther A B, Greenberg J P, Harley P C. Isoprene and monoterpene fluxes measured above Amazonian rainforest and their dependence on light and temperature[J]. *Atmos Environ*, 2002, 36(14): 2421–2426.
- [33] Cheng Y, Li S M. Nonderivatization analytical method of fatty acids and cis-pinonic acid and its application in ambient PM_{2.5} aerosols in the greater Vancouver Area in Canada[J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39(7): 2239–2246.
- [34] Schauer J J, Kleeman M J, Cass G R, Simoneit B R T. Measurement of emissions from air pollution sources. 4. C₁–C₂₇ organic compounds from cooking with seed oils[J]. *Environ Sci Technol*, 2002, 36(4): 567–575.
- [35] Rogge W F, Hildemann L M, Mazurek M A, Cass G R, Simoneit B R T. Sources of fine organic aerosol. 1. Charbroilers and meat cooking operations[J]. *Environ Sci Technol*, 1991, 25(6): 1112–1125.
- [36] Docherty K S, Ziemann P J. Reaction of oleic acid particles with NO₃ radicals: Products, mechanism, and implications for radical-initiated organic aerosol oxidation[J]. *J Phys Chem A*, 2006, 110(10): 3567–3577.
- [37] Berkemeier T, Ammann M, Mentel T F, Poschl U, Shiraiwa M. Organic nitrate contribution to new particle formation and growth in secondary organic aerosols from alpha-Pinene ozonolysis[J]. *Environ Sci Technol*, 2016, 50(12): 6334–6342.
- [38] Zhang Y N, Sun J J, Zheng P G, Chen T S, Liu Y H, Han G X, Simpson I J, Wang X F, Blake D R, Li Z Y, Yang X, Qi Y B, Wang Q, Wang W X, Xue L K. Observations of C₁–C₅ alkyl nitrates in the Yellow River Delta, northern China: Effects of biomass burning and oil field emissions[J]. *Sci Total Environ*, 2019, 656: 129–139.
- [39] Sun J J, Li Z Y, Xue L K, Wang T, Wang X F, Gao J, Nie W, Simpson I J, Gao R, Blake D R, Chai F H, Wang W X. Summertime C₁–C₅ alkyl nitrates over Beijing, northern China: Spatial distribution, regional transport, and formation mechanisms[J]. *Atmos Res*, 2018, 204: 102–109.