

OBSAH:

1. CÍLE DÚ O4	2
2. ÚVOD, DEFINICE	3
3. ZDROJE PANs	4
4. ZÁKLADNÍ CHEMICKÉ A FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI A REAKTIVITA PANs	7
5. MONITORING PANs – ODBĚR, ANALYTICKÉ POSTUPY	10
6. VÝSKYT V ATMOSFÉŘE	13
7. NEGATIVNÍ ÚČINKY PANs V ATMOSFÉŘE	23
8. LITERATURA	30

1. CÍLE DÚ 04

Dle smlouvy se zadavatel byly definovány následující úkoly pro DÚ 04 v roce 2002:

Popis transformace a hodnocení účinků PAHs, VOCs, přírodních terpenů, sloučenin síry, dusíku a halogenů na přírodní ekosystémy a lidskou populaci.

Zahrnuje:

- Koordinaci dílčího úkolu DÚ 04
- Zpracování části knižní publikace zaměřené na atmosférické chování a degradace sledovaných látek – část Peroxyacylnitráty (PANs) v členění:
 - Úvod, definice
 - Zdroje PANs
 - Základní chemické a fyzikální vlastnosti a reaktivita PANs
 - Negativní účinky PANs v atmosféře
 - Monitoring PANs – odběr, analytické postupy
 - Rešerše dostupných dat o koncentracích PANs v atmosféře

Formy výstupů z řešení dílčího úkolu:

- a) Zprávy o postupu řešení.
- b) Závěrečná zpráva dílčího úkolu řešení projektu

Následující text je plněním tohoto zadání pro rok 2002 a bude využit jako podklad kapitoly o PANs v závěrečné publikaci.

2. ÚVOD, DEFINICE

Peroxyacetylnitráty $[RC(O)OONO_2]$ (PANs) hrají významnou roli v troposférické chemii (Grosjean et al., 2002). Nejvýznamnějším z nich je peroxyacetylnitrát $[CH_3C(O)OONO_2]$ (PAN). PANs vznikají in situ v atmosféře fotochemickými reakcemi zahrnujícími těkavé organické sloučeniny (VOCs) a oxidy dusíku.

Oxidy dusíku (NO_x) mají hlavní úlohu v chemii atmosféry, zvláště pokud jde o reakce ozónu, hydroxy radikálů a vzniku kyselin (Singh et al., 1986). Vysoká reaktivita (NO_x) (doba života 0,5-2 dny) vylučuje transport na hemisférické úrovni a lze předpokládat, že nemetanické uhlovodíky přítomné v troposféře mohou transformovat NO_x na jejich organické formy jako je peroxyacetylnitrát (PAN). PAN je velmi stabilní v chladnějších regionech střední a vyšší troposféry a může představovat mechanismus pro NO_x zásoby a transport. Pokud jsou PAN nebo jeho homology transportovány, mohou velmi snadno uvolňovat NO_x za teplejších atmosférických podmínek. PAN je všudypřítomný a jeho koncentrace mohou zvyšovat koncentrace NO_x v čistých troposférických podmínkách. PAN se vyskytuje více na severní polokouli než na jižní a více v kontinentální atmosféře než v mořské. Na rozdíl od jeho chování ve znečištěné atmosféře, mísíci poměry PAN jsou výrazně vyšší v zimě než v létě.

Koncentrace PAN ve středně znečištěné atmosféře se pohybuje v rozmezí 1-10 ppb, v některých městech byly popsány koncentrace vyšší než 80 ppb.

PAN je široce rozšířenou oxidovanou formou dusíku v atmosféře vznikající fotochemickými procesy ve znečištěném ovzduší. Může mít značný vliv na vznik ozónu ve vzdálených oblastech a v koncentracích nad 10 ppb může být škodlivý pro lidské zdraví i produkci obilí (Kleindienst, 1994). Je hodnocen jako oční iritant, mutagen a fytotoxický.

PAN nemá přímo zdroje emisí a je považován za vynikající indikátor fotochemického znečištění ovzduší. PAN je také prekursorem vzniku formaldehydu a volných radikálů a má významnou roli v transportu reaktivních forem dusíku na regionální a globální úrovni.

3. ZDROJE PANs A JEJICH ATMOSFÉRICKÁ CHEMIE

Třída sloučenin s obecným vzorcem $RC(O)OONO_2$ nazývaná peroxyacetylnitráty (PANs), byla poprvé objevena v roce 1950 jako součást fotochemického smogu (Seinfeld a Pandris, 1998).

Peroxyacetylnitráty (PANs) jsou třídou významných vzdušných oxidantů a jsou důležitými indikátorovými sloučeninami peroxy radikálové aktivity v městském ovzduší (Finlayson-Pitts a Pitts, 1986; Gaffney et al., 1989). Vznikají reakcí peroxyacetylových radikálů s oxidem dusičitým a existují v rovnováze s peroxy radikály dle rovnice:



Kde R typický alkylový radikál a v pořadí podle významnosti se v městském ovzduší vyskytují:

$CH_3C(=O)OONO_2$	Peroxyacetylnitrát(PAN)
$CH_3CH_2C(=O)OONO_2$	Peroxypropionynitrát(PPN)
$CH_3CH_2CH_2C(=O)OONO_2$	Peroxybutyrylnitrát (PBN)

Peroxyacetylnitráty (PANs), jsou produkty fotochemických oxidačních reakcí nemethanových uhlovodíků (NNHC) jako jsou propen, 2-buteny, 1-buten, 2-penteny, ale také aldehydy (acetaldehyd, propionaldehyd), za přítomnosti oxidů dusíku (NO_x).

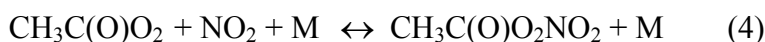
PANs nemají přímé zdroje emisí, vznikají dominantně atmosférickými, fotochemickými procesy.

PAN je považován za hlavní sloučeninou fotochemického smogu hrající důležitou roli v troposférické fotochemii (Schrimpf et al., 1998). Za dominantní jsou považovány tři základní aspekty:

1. PAN nejsou emitovány do troposféry antropogenními nebo biogenními procesy. Protože není znám další zdroj, kromě jeho produkce fotochemickými reakcemi, je lepším indikátorem fotochemických reakcí než ozon (O_3), který je také transportován ze stratosféry. Nadto v průmyslových a venkovských oblastech vykazuje O_3 menší denní variabilitu ve vyšší „pozaďové“ koncentrační úrovni než PAN způsobené větší důležitostí vertikálního transportu koncentrací ozonu v planetárních hraničních vrstvách (Rappenglück et al., 1993; Bottenheim et al., 1994).
2. Termální rozklad PAN poskytující volné radikály a oxid dusičitý (NO_2) může mít za následek zrychlení tvorby fotochemického ozónu a vznik fotochemického smogu při zvýšených teplotách (Carter et al., 1981).
3. Rychlost termálního rozkladu PAN vykazuje silnou tepelnou závislost (Atkinson et al., 1992; Bridier et al., 1991). Při nízkých teplotách působí PAN nejen jako

dočasný zdroj fotochemicky aktivních RO_x radikálů, ale také jako zdroj atmosférického dusíku (Singh a Hanst, 1981). Při teplotách nižších než 283 K je termická doba života PAN několik dnů a tudíž dovoluje vznik fotochemického vzdušného znečištění pomocí dálkového transportu (Nielsen et al., 1981).

Peroxyacetyl nitrát, první sloučenina ve skupině PANs, vzniká reakcí OH s acetaldehydem:



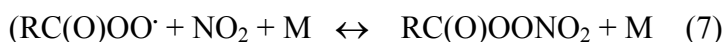
Reakce (3) musí konkurovat konverzní reakci NO na NO_2 :



následovanou:



Důležitou skutečností je, že PANs jsou všude přítomny, byly detekovány v městském, venkovském a globálním prostředí, ne tedy jenom ve znečištěné městské atmosféře, jak se dlouho předpokládalo (Roberts, 1990). Díky svým vlastnostem, především stabilitě vůči fotochemickému rozkladu, relativní nerozpustnosti ve vodě a nízké rychlostní konstantě reakce s hydroxylovým radikálem, mohou mít PANs dosti dlouhý atmosférický poločas. Hlavním mechanismem atmosférických ztrát PAN je termální rozklad reakcí (4) nebo (7) zpět na peroxyacyl radikály a NO_2 .



Tepelný rozklad je silně teplotně závislý; při teplotách v horních vrstvách troposféry je PAN zcela stabilní a může být transportován na dlouhé vzdálenosti.

V současné době je zájem o hladiny PANs spojen především s používáním kyslíkatých paliv. Emise z automobilů používajících jako palivo směs benzínu a ethanolu obsahují ethanol (ve spalínách i výparech) a více aldehydů, než při spalování samotného benzínu (emise ze spalování benzínu navíc neobsahují ethanol). Fotochemická oxidace ethanolu vede k acetaldehydu (Carter et al., 1979) a fotochemická oxidace acetaldehydu vede k PAN (Stephens, 1969). Takže emise z automobilů používajících jako palivo ethanol a benzín obsahují významná množství ethanolu, acetaldehydu a uhlovodíků a významně přispívají ke vzniku PAN a obsahují ho významně vyšší množství než emise ze spalování

pouze benzinových paliv (Gaffney et al., 1997; Whitten, 1998). To bylo potvrzeno i měřeními v Kalifornii, když se přestal jako aditivum používat methyl-t-butyl ether (MBTE), což vedlo ke zvýšení obsahu ethanolu v palivu a vyšší tvorbě oxidantů, jako je ozón a PAN z takovýchto emisí (CARB, 1999). Nedávná měření však ukazují, že v takovéto atmosférické směsi nemusí být acetaldehyd a ethanol nejvýznamnějšími prekurzory a mnohem významnější roli může hrát například aromatická frakce (viz kap. 6) (Grosjean et al., 2002).

4. ZÁKLADNÍ CHEMICKÉ A FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI A REAKTIVITA PANs

Peroxyacetylnitrát neabsorbuje radiaci na 290 nm, takže se u této skupiny sloučenin neočekává fotodisociace v troposféře. Peroxyacetyl nitrát není vysoce ve vodě rozpustný; je více rozpustný než NO a NO₂, ale významně méně rozpustný než například kyselina dusičná. Tudíž se nepředpokládá, že vymývání atmosférickou vodní fází je důležitou transportní cestou pro PAN.

Rychlostní konstanta tepelného rozkladu pro PAN, reakce (4), je závislá na teplotě a tlaku, odchylující se při pokojové teplotě a menším než atmosférickém tlaku. Použitím Troeho rovnice pro odchylky v teplotním rozmezí 280 to 330 K:

$$k = k_0 * [M] * F \exp \{ 1 + (\log_{10} * k_0 * [M] / k_{\infty})^2 \}^{-1} / (1 + k_0 * [M] / k_{\infty}) \quad (8)$$

dostaneme specifické hodnoty pro PAN:

$$k_0 = 4.9 \times 10^{-3} \exp(-12\,100/T) \text{ cm}^3 \cdot \text{molekula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_{\infty} = 4.0 \times 10^{16} \exp(-13\,600/T) \text{ s}^{-1}$$

Tudíž $k_{\infty} = 4.0 \times 10^{-14} \text{ s}^{-1}$ při 298 K a $k_{5.95} = 5.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ při 298 K a 760 Torr celkového tlaku. Rychlosti rozkladu vyšších peroxyacetylnitrátů se očekává podobná jako pro PAN, s rychlostními konstantami rozkladu bližšími hodnotám limitů při vysokých tlacích pro daný tlak než tomu je pro PAN.

Předpokládá se, že PANs mohou existovat ve stavu dle vratné chemické rovnice (7). Tudíž koncentrace PAN sloučenin v některém místě a čase bude záviset na teplotě a místní úrovni NO₂, NO. NO totiž podle reakce (5) napomáhá k odstraňování peroxyacetyl radikálů z PANs systému.

V noci může tepelný rozklad PAN v atmosféře s relativně vysokým mísicím poměrem NO (např. 10 ppb) iniciovat reakci (5), která přeměňuje NO na NO₂ a produkuje methylperoxy radikály, které samy mohou přeměnit další NO na NO₂ a produkovat molekuly formaldehydu reakcí (9):



Tato následná reakce by mohla vést ke shromažďování fotochemicky aktivních sloučenin v době slunečního svitu.

Doba života peroxyacetyl nitrátu je velmi závislá na teplotě a její rozmezí je od 30 min při 298 K do 8 hodin při 273 K. Při teplotách ve vyšší troposféře je doba života PAN (při termálním rozkladu) mnoho měsíců, takže v takovém regionu, reakce s OH radikály nebo fotolýza bude dominovat jako hlavní procesy ztrát PAN. PAN proto působí jako zdroj

NO_x , zvláště pro dálkový transport NO_x . V městských podmínkách při vyšších teplotách je koncentrace PAN řízena ustálenými koncentracemi peroxyacetyl radikálů, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}\cdot$. S tvorbou PAN úměrnou NO_2 a soutěžící s reakcí peroxyacetyl radikálů s NO , je ustálená koncentrace PAN úměrná poměru NO_2/NO . Z poměru fotostacionárního stavu $\text{NO}_2/\text{NO}_2/\text{O}_3$ pokud je ustálená koncentrace O_3 také úměrná poměru NO_2/NO , je ustálená koncentrace PAN úměrná koncentraci O_3 .

Mísící poměry PAN kolem 100 ppt se vyskytují v severní volné troposféře, ačkoliv jejich výskyt je vysoce variabilní (Singh et al., 1995). Hodnoty blízké tropickým mísícím poměrům okolo 10 ppt jsou často převládající. PAN vykazuje rovněž silný vertikální gradient s typickými mísícími poměry v mořské hraniční vrstvě menšími než 2 ppt.

PAN je hlavním rezervoárem plynného NO_2 ve vyšší troposféře a v chladných regionech. Protože může být transportován studenými vzdušnými masami na dlouhé vzdálenosti, má významnou roli v mnoha různých prostředích. Proto je nutná exaktní znalost jeho fyzikálních a chemických vlastností (Frenzel et al., 2000). Pro porozumění procesů jeho odstraňování z atmosféry má základní význam znalost hydrolýzy ve vodě a v kyselině sírové. Lze také předpokládat, že reakce PAN v kapalných aerosolech mohou být zajímavé jako zdroj nebo propad dalších reaktivních látek.

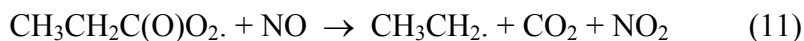
Byly studovány rychlosti ztrát PAN v několika zředěných vodných roztocích solí (NaBr , Na_2SO_3 , KI , NaNO_2 , FeCl_3 a FeSO_4) a v H_2SO_4 při 279 K v jednoduchém bublinkovém experimentu. Nalezené hodnoty se mírně lišily od hodnot naměřených v čisté vodě. Pro 5 M H_2SO_4 byla měřena hydrolýza a rozpustnost v teplotním rozmezí 243-293 K. Rychlostní konstanta hydrolýzy k_h měřená při 293 K byla rovna $3,2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ a byla blízká hodnotám naměřeným ve vodě. Pozorovaná teplotní závislost Henryho konstanty $H = 10^{-6,6 \pm 0,6} \exp((4780 \pm 420) / T) \text{ M.atm}^{-1}$ vedla ke stanovení entalpie a entropie solvatace $\Delta H_{\text{solv}} = -39,7 \pm 3,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ a $\Delta S_{\text{solv}} = -126 \pm 11 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Měřením byla rozšířena řada dat rozpustnosti PAN v kyselině sírové měřených za troposférických teplot. Hodnoty byly blízké hodnotám měřeným v čisté kapalně vodě. Extrapolace měřených dat (Frenzel et al., 2000) na stratosférické teploty vedla k nižším hodnotám než byly dosud popsány v literatuře. Hydrolýza v kyselině sírové je pomalým procesem, zvláště za normálních teplot a nemá význam v atmosférické chemii.

Pozorované rychlosti ztrát PAN ve vodných roztocích solí, byly rovněž pomalé a nebylo je možné využít pro nové úvahy o mokřém odstraňování PAN nebo o heterogenních reakcích PAN vedoucích k plynným produktům.

Peroxyacyl nitráty působí jako dočasný zdroj pro reaktivní látky účastníci se tvorby fotochemického smogu a hrají důležitou roli při transportu NO_x v troposféře. To je hlavní důvod pro stanovení spolehlivých kinetických dat jejich reakcí a studium mechanismů jejich vzniku a přemísťování pro zahrnutí do modelů atmosférické chemie. Základ kinetických dat pro atmosféricky nejrozšířenější z nich peroxyacetylnitráty [$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2$], je vcelku dobře stanovený, ale data jsou nedostatečná pro vyšší homology, např. peroxypropionyl nitrát [$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$, PPN], které mohou být také

detekovány v atmosféře. Seinfeld a Kerr (1997) publikovali data studia relativních rychlostí reakcí:



prováděné v atmosférickém průtočném systému, ve kterém byl měřen relativní výtěžek $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2\cdot\text{NO}_2$ (PPN) jako funkce poměru reaktantů $[\text{NO}]/[\text{NO}_2]$. Při teplotním rozmezí 249 - 302 K, při celkovém tlaku ~ 1 atm, poměr byl závislý na teplotě se střední hodnotou $k_1/k_2 = 0.43 \pm 0.07$, kde chyba byla omezena hodnotou 2σ . Tento poměr je 1.05 krát vyšší než odpovídající poměr pro PAN. Při druhém typu experimentu zahrnujícím relativní rychlosti vzniku PPN a PAN v průtočném systému, jako funkce $[\text{NO}]/[\text{NO}_2]$, byla určena hodnota $(k_1/k_2)_{\text{PPN}}/(k_1/k_2)_{\text{PAN}} = 0.89 \pm 0.13$. Výsledky byly diskutovány v konfrontaci s literárními daty ke k_1/k_2 pro PPN a PAN.

Fotorozklad acetonu ve vzduchu s příměsí NO_2 byl použit pro získání PAN buď syntézou v izolované láhvi nebo v kontinuálním, průtočném reaktoru (Warneck a Zerbach, 1992). Se směsným poměrem NO_2 blízkým 10 ppm, metoda přeměňuje v prvním případě 88% NO_2 na PAN a $\sim 6\%$ na methyl nitrát během časové periody několika minut. Ve druhém případě byla přeměna $\sim 90\%$ a 10% . Neproduktivita je větší než 5% . Směsný poměr PAN produkovaný by při syntéze klesá exponenciálně s časem díky termickému rozkladu katalyzovanému povrchem stěn reaktoru.

5. MONITORING PANs – ODBĚR, ANALYTICKÉ POSTUPY

Přes svou všudypřítomnost a význam pro atmosférickou chemii, není PAN ani další PANs zahrnutý do rutinních monitorovacích programů nikde na planetě. Je součástí dlouhodobých měření v Kalifornii a Japonsku, na řadě míst je jeho měření spíše součástí experimentálních, terénních kampaní spíše výzkumného než monitorovacího charakteru.

Měření PANs byla prováděna řadou Metod (Gaffney et al., 1989). Nejrozšířenější metodou byla aplikace plynové chromatografie s detektorem elektronového záchytu. Tato metoda má detekční limit menší než nesítka ppt a pro stanovení se nejprve využívaly náplňové a později kapilární kolony (Gaffney et al., 1989, 1998; Roberts, 1990). Tato technika vyžaduje pro analýzu dobu 10 až 30 minut. Délka doby analýzy je závislá na širokém pozitivním pozadíovém signálu kyslíku a negativní odpovědi detektoru na vodu, což vyžaduje dostatečný čas pro separaci PAN a proto musí být před analýzou stanovena výtěžnost kolony.

Optimalizace měření pomocí ECD na kratší čas analýzy kolem 4 minut umožnilo použití kominace dvou krátkých, megabore kapilár různé polarity (Schrimpf et al., 1995).

Použití náplňových kolon bylo většinou kombinovalo využití chromatografické separace se vzduchem jako nosným plynem a následnou termickou konverzí separovaného PAN na NO₂ a jeho následnou detekcí vysoce citlivou chemiluminiscenční luminolovou metodou (Burkhardt et al., 1988; Blanchard et al., 1990, 1993). I tato metoda prošla vývojem a optimalizací a pokud jde o srovnání s měřením pomocí GC/ECD bylo dosaženo shody na 15-20 %. V současnosti je ke stanovení nejčastěji využívána iontová chromatografie.

Měření koncentrací PANs ve volném ovzduší existuje hlavně pro PAN a méně pro PPN. PnBN byl měřen pouze v Kalifornii (Grosjean et al., 1993). Existuje pouze jedna laboratorní studie zaměřená koeluci PiBN a PAN na polární stacionární fázi. Důsledky této koeluce na popisovaná data o koncentracích PAN ve volném ovzduší by popsány Robertsem a spol. (1995). Rovněž byly studovány koeluce alkylnitrátů přítomných ve volném ovzduší při použití ECD. Koeluce PAN a PiBN, stejně jako koeluce s alkylnitráty je při použití ECD zdrojem chyb zkreslujících výsledky stanovení těchto látek ve volném ovzduší.

Použití kapilárních kolon pro stanovení složek volného ovzduší umožňuje vysoké rozlišení, kratší dobu analýzy a vyšší citlivost díky optimalizaci odezvy detektoru nezávisle na rychlosti průtoku nosného plynu (Danalatos a Glavas, 1997). Z těchto důvodů se provádí v současnosti například stanovení uhlovodíků pouze s použitím kapilárních kolon. Toto použití v případě stanovení dusíkatých komponent jako jsou PAN nebo alkylnitráty nebylo donedávna tak běžné. Ukázalo se však, že kapilární kolony zabraňují kolonovému rozkladu PAN a PPN ve srovnání s náplňovými kolonami a také stanovení při jejich použití má vyšší citlivost. Důvodem omezeného používání kapilárních kolon byly také různé interference při použití ECD, což vedlo k falešně pozitivním chybám při stanovení PAN. Tomu však je možné předejít relativně jednoduchými změnami základních chromatografických parametrů především teploty vyhřívací pece z běžně používaných 30

°C na 10 °C. Toto snížení teploty umožňuje oddělení PAN a zvýšení citlivosti stanovení až o 55 %. Nižší teplota kolem -50 °C během nástřiku vzorku a na počátku analýzy velmi zvyšuje citlivost stanovení PAN, ale metoda nemá lineární odezvu, avšak tyto podmínky umožňují stanovení dusíkatých složek v ovzduší spolu s chlorfluorovanými látkami v jednom vzorku. Kromě nelinearity stanovení je další nevýhodou nutnost použití kryogenu, většinou kapalného dusíku v poměrně velkém množství.

Analýza peroxyacetylnitrátu (PAN), peroxypropionynitrátu (PPN), peroxy-n-butyrylnitrátu (PnBN) a peroxyisobutyrylnitrátu (PiBN) za použití nepolární kapilární kolony ukazuje, že PAN nekoeuluje s PiBN (Glavas, 2001). Isopropylnitrát koeluje s PAN, n-butylnitrát s PiBN a ethylnitrát s chlorformem při teplotě (oven) 30 °C. Dále byly studovány methylnitrát, n-propylnitrát, 2-butylnitrát, 2-methyl-2-butyl-nitrát, 3-pentylnitrát a 2-pentylnitrát. Jejich signály za použití ECD byly stanoveny. Dále byly testovány TCE, CCl₄ a chloroform.

Pro stanovení byla použita nepolární kolona HP-1 se 100 % methylsilikonu, 25m x 0,32 mm ID, tloušťka vrstvy 1,0 µm. Identifikace látek byla prováděna srovnáním jejich retenčních časů s retenčními časy standardů dostupných čistých látek.

Tabulka: Relativní retence sledovaných látek ve vztahu k PPN

PANs		Alkylnitráty		Halogenované látky	
Látka	Relativní retence	Látka	Relativní retence	Látka	Relativní retence
PAN	0,416	MN	0,098	CHCl ₃	0,229
PPN	1	EN	0,229	CCl ₄	0,381
PiBN	1,620	iPN	0,416	C ₂ Cl ₄	1,513
PnBN	2,379	nPN	0,607		
		2BN	1,055		
		nBN	1,620		
		2M2BN	2,147		
		3PN	2,488		
		2PN	2,604		

Vhodnou koncentrační technikou pro stanovení alkylnitrátů a PANs jsou kryokoncentrační techniky (Moschonas a Glavas, 2000). Jednoduchá varianta umožňuje stanovení PANs a alkylnitrátů v atmosféře s detekčním limitem od 0,02 do 10 ppt pro objem vzorku 150 ml.

Oxidy dusíku, zvláště NO₂, hrají velmi důležitou roli při stanovení chemických vlastností atmosféry (Allegrini et al., 1999). Tyto látky způsobují změny v oxidačních vlastnostech atmosféry díky jejich schopnosti generovat ozón během reakce s nemethanickými uhlovodíky (NMHCs):



Produkují kyselinu dusitou během heterogenní reakce s vodní parou



a podílejí se na řetězových reakcích vedoucích ke vzniku kyseliny dusité, PAN a tuhých nitrátů.

Stanovení NO_2 je základem pro potvrzení časového hodnocení nejvýznamnějších atmosférických složek. Avšak tato měření ve vzdálených oblastech jsou problematická především z pohledu použitých analytických metod. Hlavním problémem je, že koncentrace minoritních komponent jsou ve vzdálených oblastech velmi nízké, takže věrohodné výsledky vyžadují vysoce citlivé analytické metody s vyloučením všech možných interferencí. Pro monitoring těchto polutantů je komerčně dostupná řada přístrojů. Bohužel jejich citlivost není adekvátní zvláště pro měření nízkých koncentrací. Dalším problémem je, že je často vyžadováno simultánní měření atmosférických koncentrací v plynné nebo tuhé fázi s vyloučením jakýchkoliv interferencí. Současný vývoj techniky anulárních denuderů vyžaduje přesné stanovení několika komponent extrémně důležitých pro pochopení procesů například v polárních oblastech. Mezi těmito postupy, vzorkovací technika s využitím anulárních denuderů umožňuje stanovení NO_2 a PAN a dalších organických nitrátů ($\text{NO}_y = \text{NO}_x + \text{PAN} + \text{RONO}_2 + \text{N}_2\text{O}_5 + \dots$). Pojem NO_y běžně zahrnuje oxidy dusíku s lichým počtem atomů dusíku, kde PAN a alkylnitráty přispívají k NO_y ze 70 – 80 %.

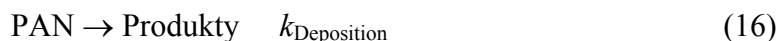
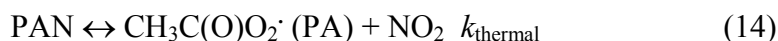
Uvedená technika je využitelná pro měření velmi nízkých koncentrací v rámci studia procesů důležitých pro pochopení fyzikálního a chemického chování polutantů v regionech jako jsou například polární oblasti. Metoda je dostatečně citlivá a přesná pro stanovení těchto minoritních složek v koncentracích jednotek ppb v čistých oblastech. Použití denuderů pro vzorkování a iontové chromatografie pro stanovení vedlo ke stanovení prvních hladin výskytu PANs v obou polárních oblastech. Koncentrace nalezené v Arktice se pohybovaly mezi 10 až 170 ng.m^{-3} pro NO_2 a mezi 100 až 600 ng.m^{-3} pro NO_y , zatímco v Antarktidě se pohybovaly mezi 10 až 300 ng.m^{-3} pro NO_2 a mezi 300 až 700 ng.m^{-3} pro NO_y .

Důležitou součástí mezinárodních programů jsou mezilaboratorní srovnávací studie pro PAN standardy (Krogner et al., 1996). Peroxyacetyl nitrátové roztoky o koncentraci 10 - 100 μg PAN na ml roztoku byly distribuovány a analyzovány v evropských laboratořích. Z celkového vyhodnocení přesnosti pro přípravu, transport, uskladnění a analýzu standardů vyplynul výsledek se standardní střední odchylkou $16 \pm 8 \%$ pro vyšší a $25 \pm 8 \%$ pro nižší koncentrační řadu. Následnou alkalickou hydrolyzou PAN byly stanoveny dusitanové anionty, většinou pomocí iontové chromatografie, s větší přesností než acetátové anionty.

6. VÝSKYT A REAKCE V ATMOSFÉŘE, MODELOVÁNÍ

Koncentrace PAN v koncentracích vyšších než několik ppb byly pozorovány v Evropě během jara díky k dálkovému transportu a lokální fotochemické produkci (Penkett a Brice, 1986; Tsalkani et al., 1991). Nižší teploty ve vyšších zeměpisných šířkách stabilizují PAN, zabraňují tepelnému rozkladu a umožňují dálkový transport. Episody v Arktických vynášecích proudech vedly k předpokladu unášení PAN v koncentracích v rozsahu 200 až 500 ppt do středních zeměpisných šířek: v jižnějších tocích byly pozorovány mnohem nižší koncentrace dané odstraňováním PAN termickým rozkladem a následnými reakcemi. V obou případech koncentrace PAN v pozadovém ovzduší může být zvětšován lokální fotochemickou produkcí (McFayden a Cape, 1999).

Ve znečištěné terestrické atmosféře existují dva hlavní propady pro PAN a to termický rozklad (reakce 14, rychlost limitující krok) následovaný chemickou reakcí s NO (reakce 15) a depozicí (reakce 16).



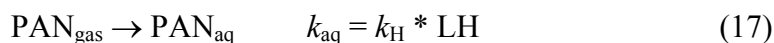
V silně znečištěném prostředí představuje NO velkou frakci oxidovaných dusíkatých forem, NO_x (= suma NO a NO_2) a doba života PAN bude krátká. Ovšem ve venkovském prostředí NO je často nevýznamnou frakcí NO_x a výsledně relativně vysoké koncentrace NO_2 stabilizují PAN. Delší doba života s ohledem na chemické ztráty zvyšuje význam depozičních procesů.

Dalším, méně významným procesem ztrát PAN je reakce s oblačnou vodou. PAN je mírně rozpustný ve vodě a podléhá pomalé hydrolyze za vzniku nitritů (NO_2^-) ev. nitrátů (NO_3^-) (Kames et al., 1991; Kames a Schurath, 1995) a mohou tak přímo přispívat k acidifikaci srážkové vody.

Pro studium procesů ztrát PAN byl vyvinut chemický model FACSMILE (AEA Technology, 1993). Model vychází z naměřených experimentálních podmínek a určuje zda koncentrace PAN v dílčím monitorovacím místě byla určena procesem vzniku/ztráty nebo transportem. Tento model byl rozšířen o rozpouštění PAN v kapénkách oblačné vody a následnou hydrolyzu. Doba interakce v oblacích studovaných na vrcholcích kopců byla kratší než 30 minut a model byl proto testován na mořské podmínky pro určení vlivů delších interakčních časů. Tento jednoduchý model byl vyvinut pro studium účinků hydrolyzy PAN a simulace změn koncentrací PAN během noci. Fotochemický vznik PAN nebyl zahrnut do modelu vzhledem k nedostatku potřebných dat.

Model uvažuje tři základní propady PAN a to termický rozklad a následnou reakci, suchou depozici na povrch a příjem kapkami oblačné vody. Jako základní reakce byly do modelu

zahrnuty reakce (14) a (16) a dále byly přidány následující rovnice popisující reakce v oblačné vodě:



Následným termickým rozkladem PAN dle reakce (14) vznikající peroxyacetylový radikál (PA) může reagovat s NO_2 za opětovného vzniku PAN nebo může být rozložen. Peroxyacetylový radikál reaguje s NO za vzniku NO_2 a acylového radikálu $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}^\cdot$ (reakce 15), který se může rozkládat na methylový radikál, $\text{CH}_3^\cdot$ a oxid uhličitý. Ačkoliv propady PAN dané reakcí radikál-radikál a vlastní reakcí radikálu jsou pomalejší než reakce 1a, byly rovněž zahrnuty do modelu.



Depoziční rychlost byla spočítána z typické depoziční rychlosti $2,5 \text{ mm.s}^{-1}$ (Garland a Penkett, 1976) za předpokladu výšky hraniční vrstvy 500 m. Rychlost příjmu PAN kapkami oblaků, k_{aq} , byla stanovena z rychlosti hydrolýzy, k_{H} , bezrozměrné Henryho konstanty, H a obsahu kapalně vody, L (Schwartz, 1986; Kames et al., 1991). Rychlostní konstanta hydrolýzy je závislá a vzrůstá řádově od nízkých hodnot pH do středně kyselých nebo alkalických podmínek (Kames a Schurath, 1995). Výraz NO_i^- v rovnici (3a) představuje NO_2^- nebo NO_3^- , jež vznikají následnou hydrolýzou PAN. Reakce (3) je považována za nevratnou při zanedbání potřeby znalosti detailní velikosti aerosolu a spektra chemického složení. Toto zjednodušení dává horní hranici vzniku NO_i^- v oblačné vodě hydrolýzou PAN. Obsah kapalně oblačné vody se mění dle sinusoidy od nuly pod oblakem k maximu v summit na základě terénních měření.

Byly studovány venkovní hodnoty peroxyacylnitrátů $[\text{RC}(\text{O})-\text{OONO}_2]$ PAN ($\text{R} = \text{CH}_3$) ve dvou horských lesních lokalitách zatížených městským fotochemickým smogem v jižní Kalifornii (Grosjean et al., 1993). Nejvyšší hodnoty byly 22 ppb pro PAN a 4,3 ppb pro PPN; 24hodinové průměry byly 2 - 10 ppb pro PAN a 0,25 - 1,7 pro PPN. PPN a PAN byly ve velké vzájemné korelaci, poměr PPN/PAN byl 0,28 (srpen - říjen 1989), 0,18 (srpen - září 1990) a 0,14 a 0,19 (srpen - září 1991). Denní a sezónní variace poměrů PAN/ozón, PPN/ozón a PPN/PAN byly diskutovány v souvislosti s procesy vzniku a přemístování PAN a PPN. Byl odhadován poměrný příspěvek olefinů, aromatických uhlovodíků, karbonylů a parafinů při pozorování PPN/PAN poměru. Další peroxyacylnitráty byly měřeny, PPN ($\text{R} = n\text{-C}_3\text{H}_7$), které byly často obsaženy v lokalitě v hodnotách 0,2 - 0,4 ppb. Při detekčním limitu 0,2 ppb byl oxidační produkt isoprenu MPAN [$\text{R} = \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)$] obsažen pouze v několika případech v lokalitě, ale častěji byl přítomen v hodnotách 0,03 - 1,2 ppb.

Individuální zapojení 69 uhlovodíků do fotochemického utváření ozónu a PAN v Evropě bylo testováno užitím modelu Harwellových fotochemických trajektorií (Derwent a Jehlin, 1991). Detailní chemické schéma bylo vytvořeno zahrnutím 384 chemických sloučenin a 684 chemických reakcí do popisu vzniku ozónu a dalších fotochemicky generovaných

sekundárních polutantů. Byly studovány trajektorie napříč jižní částí britských ostrovů z FRG do Irska a z Francie do Švédska. Představa o potenciálu tvorby fotochemického ozonu (POCP), se vyvíjela z přispění pochopení role každého individuálního uhlovodíku. Hodnoty POCP pro každý daný uhlovodík představuje jeho schopnost produkovat reaktivní ozón v poměru k ethylenu pro identické atmosférické vzdušné emise. Tento koncept je využitelný i pro další sekundární vzdušné polutanty.

Pokud jde o měření PAN v atmosféře, jenž byla použita pro tento model, tak byly využity pro identifikaci zdroje PAN v jarním období ve Velké Británii. Pro to byla využita analýza zpětných trajektorií vzdušných mas. Koncentrace PAN pozorované ve vzdušných masách, pokud nevznikaly lokální fotochemickou produkcí, tak pocházely hlavně z dálkového transportu a modelované zonální průměrné měsíční rychlosti byly 0,2-0,5 ppb. To je při jižním proudění významným zdrojem zvýšených hladin PAN v Arktice. Koncentrace PAN v pozadíovém ovzduší mohou být zvýšeny silně lokální fotochemickou produkcí. Vysoké koncentrace, vyšší než 1 ppb, pozorované v březnu 1994 potvrdily vysoký potenciál pro fotochemickou produkci nad územím UK během jarního období.

Analýza poklesu koncentrací PAN během noci indikovala malý význam destrukce tohoto polutantu chemickými a fyzikálními procesy. Koncentrační změny na místě měření a pravděpodobně nad celou UK jsou dominantně dány dálkovým transportem a kontaminací těchto vzdušných mas během transportu než místními chemickými a fyzikálními faktory.

Měření ukázala, že PAN nepřispívá významně k acidifikaci nebo nitrifikaci oblaků nad UK navzdory jejich široké distribuci ve vyšších zeměpisných šířkách severní polokoule. Limitujícími faktory jsou nízká rozpustnost rychlost hydrolýzy PAN a krátká doba interakce v oblaku.

Peroxyacetylnitrát (PAN) je nejčtenější z řady sekundárních polutantů vznikajících fotochemickou reakcí uhlovodíků s oxidy dusíku (NO_x) v atmosféře (McFayden a Cape, 1999; Kleindienst, 1994; Singh, 1987). PAN a jeho analoga s delšími řetězci, jsou významně méně reaktivní než oxidy dusíku a mají nízkou depoziční rychlost následkem čehož mohou být transportovány na značné vzdálenosti ve volné troposféře, kde nižší teploty zabraňují jejich termickému rozkladu (Orlando et al., 1992). Dálkový transport následovaný termickým rozkladem činí PAN a jeho analogy potenciálními zdroji NO_x a volných radikálů ve vzdálené troposféře.

Nejvyšší koncentrace PAN se vyskytují ve směru po větru od hlavních zdrojových regionů jeho prekurzorů vzniku. Jakékoliv účinky zvýšených koncentrací PAN budou nejvyšší ve venkovských a příměstských oblastech (Tsalkani et al, 1987, 1991). PAN je fytoxický - byly prokázány škodlivé účinky na obilí v koncentracích vyšších několik ppb (Sun a Huang, 1995).

Fotochemický vznik PAN a ozónu jsou velmi úzce spojeny, protože oba jsou iniciovány reakcí uhlovodíků s hydroxylovým radikálem (OH) a vyžadují přítomnost oxidů dusíku (NO_x). Vznik PAN vyžaduje přítomnost specifického meziproduktu, peroxyacetyl radikálu, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ (PA), jenž vzniká adicí O_2 (21) na radikál vznikající reakcí OH radikálu s acetaldehydem (20). Vratná reakce PA s NO_2 vede ke vzniku PAN (22):



Aldehydy a ketony vznikají jako meziprodukty při oxidačních reakcích nemetanických uhlovodíků oxo radikály. Další reakce degradačních produktů nemetanických uhlovodíků jsou potřebné pro vznik PA, vznik PAN má nižší rychlost než vznik ozónu. Protože rychlá reakce NO s O₃ produkuje NO₂, vysoké koncentrace O₃ a čerstvé emise NO_x budou upřednostňovat delší dobu života PAN posunem rovnováhy reakce (3) doprava.

Atmosférické koncentrace PAN byly měřeny ve Weybourne, Norfolk, během října a listopadu 1994 a června 1995 a cílem těchto měření byl výzkum faktorů kontrolujících PAN koncentrace v atmosféře. Během zimního období byly naměřeny vyšší hodnoty pozadových koncentrací a nižší maxima koncentrací hlavně z důvodu rozdílu v rovnováze mezi fotochemickou produkcí a termickou destrukcí, ale ukázalo se, že i původ vzdušných mas je důležitým faktorem. Vysoké koncentrace byly pozorovány v zimním období u vzdušných mas pocházejících z Evropy, zatímco v letním období měly svůj původ v znečištěném ovzduší nad britskými ostrovy. Celonoční rychlosti rozkladu PAN a ozónu byly spočítány pro řadu nocí kdy nalezené koncentrace se řídili kinetikou rozkladu prvního řádu. Pozorované rychlosti rozkladu prvního řádu byly obecně v souladu se suchou depozicí PAN a ozónu ve stabilních noční hraničních vrstvách nad krajinou. Podobně rychlosti rozkladu vyskytující se pro koncentrace PAN a ozónu v mořském vzduchu nemohou být způsobeny suchou depozicí.

Vysoká kumulace atmosférických polutantů v Athénách je dlouhodobě sledována. Jako část mezinárodních terénních experimentů, zaměřených na cirkulaci polutantů v oblasti Athén byly také sledovány výskytu ozónu a PAN (Suppan et al., 1998). Během období typických mořských vánků dosahovaly hodnoty koncentrací ozónu uvnitř athénské bazény hodnot o 66 % vyšších než vně něj. Byl také pozorován nárůst mísicích poměrů ozónu a PAN od jihu k severu a nižších k vyšším lokalitám.

Koncentrace PAN a ozónu byly průběžně měřeny v zimě, na jaře a ve třech letních periodách v řeckých pobřežních oblastech (Danalatos a Glavas, 2002). Byly prováděna kontinuální měření ozónu a PAN blízko Patras, pobřežního středomořského města s 200 000 obyvateli, v různých obdobích roku a po vlivem různých městských a neznečištěný vzdušných mas, aby určovaly jejich sezónní a denní variace stejně jako jejich vztah a byly odvozeny hodnoty pozadí ozónu v regionu. Byla také presentována jistota, že ozón i PAN jsou dálkově transportovány ze severu. Měření byla součástí projektu MEDCAPHOT-TRACE (Mediterranean Campaign of Photochemical tracers - Transport and Chemical Evaluation) v roce 1994.

Sezónní variace ukazovaly vyšší denní průměry PAN a ozónu v letní periodě, nejnižší v listopadové periodě. Střední noční hodnoty na jaře překračovaly letní. Úhrnné denní variace PAN v létě indikuje maximum PAN v poledne a ozónu brzy odpoledne. Velmi malé denní variace byly objeveny na jaře a v zimě. Ozón a PAN na transportovány na dlouhé vzdálenosti, jak také indikuje průměrný NO měsíci poměr 0.14 ppb v porovnání s 0.9 - 3.4 ppb pro další periody. Maximum hodinových koncentrací PAN 0.6 ppb bylo naměřeno v srpnu a ozónu 82 ppb v červenci. Bylo zjištěno vysoké pozadí ozonových hodnot.

Quasi-kontinuální měření PAN, PPN, PnBN a alkylnitrátů (2-methyl-2-butylnitrátu, 3-pentylnitrátu a 2-pentylnitrátu) bylo realizováno v Athénách s využitím jednoduché kryokoncentrační techniky (Glavas a Moschonas, 2001). Maximální naměřené měsíci poměry byly 6,6; 1,0 a 0,07 ppb pro PAN, PPN a PnBN a 0,3; 0,09 a 0,03 pro 2-methyl-2-butylnitrátu, 3-pentylnitrátu a 2-pentylnitrátu. Průměrný poměr PPN/PAN byl 0,102 a pro PnBN/PAN 0,012. Všechny nalezené maximální hodnoty měřených sloučenin dusíku byly spojeny s maximálními měsíci poměry ozónu a NO_x a vyskytovaly se při jihozápadních větrech a převážně byly spojeny s výskytem teplotních inverzí.

Megaměsta jsou velké městské a příměstské komplexy kde v nich žijící populace dosahuje milionů obyvatel. Největší metropolitní komplexy jsou Tokyo a Mexico City (Gaffney et al., 1999). V obou oblastech se v roce 2000 vyskytovalo přibližně 30 milionů obyvatel. Rychlý růst světové populace a pokračující industrializace a migrace obyvatel do hlavních městských center vede k tomu, že megaměsta jsou důležitým plošným zdrojem znečištění ovzduší spojeným především s mobilními a stacionárními zdroji znečištění.

Narůstající množství ozónu v jedné z největších světových aglomerací, Mexico City je známo dlouhou řadu let. Mexico City je lokalizováno ve výšce 7 200 stop ve vzdušném bazénu obklopeném horami. Množství ozónu překračující 300 ppb není vzácné, zvláště během pozdních zimních měsíců února a března. Tyto velmi vysoké koncentrace ozónu vyžadují vysoké koncentrace reaktivních uhlovodíků, stejně jako zvýšená množství emisí NO pro vznik spojené chemie hydroxylové a peroxyradikálů, což jsou klíčové procesy pro vznik městského ozónu (Finlayson-Pitts and Pitts, 1986). Měření uhlovodíků prováděná v Mexico City ukázala, že domácí a komerční využití zkapalněných plynů (LPG) vedlo k velmi vysokým množstvím butanu a propanu v ovzduší aglomerace překračujícím v mnoha případech ppm hladiny uhlíku (Blake a Rolland, 1995). Propan a buteny spojené s použitím PLG jsou považovány za hlavní zdroje reaktivního těkavého uhlíku (VOC) přispívajícího ke značné části městského ozónu pozorovaného v Mexico City.

Pro lepší porozumění atmosférické chemii v Mexico City se zaměřením především na oxidanty a aerosoly byla realizována rozsáhlá studie během února až března 1997 zahrnující rovněž meteorologická měření. PAN byl pozorován v koncentracích překračujících 30 ppb během pětidenní studie a koncentrace PPN a PPB dosáhly v maximum 6 a 1 ppb. Celková množství PANs typická překračovaly 10 ppb během doby měření a vykazovala velmi silné denní variace s maximy PANs časně odpoledne a klesajících pod 0,1 ppb během večerních hodin. Tato množství PANs jsou nejvyšší popsána v koncem století v Severní Americe i na světě pro městská centra. Nejvyšší koncentrace naměřené v sedmdesátých letech v oblasti Los Angeles dosahovaly podobných hodnot. Měření

uhlovodíků ukázala, že nejvýznamnější jsou pro oblast Mexico City olefiny, zvláště buteny. Jejich zdrojem je dominantně doprava a používání zkapalněných plynů. Nalezené hodnoty 10-40 ppb methyl-t-butyletheru (MTBE) jsou v souladu s používáním benzínu s obsahem této látky a jenž je zdrojem isobutenu a formaldehydu. Obě tyto reaktivní látky mohou vést ke zvýšené produkci oxidantů a PAN. Silné denní profily PANs jsou v souladu s regionálním denním čištěním vzdušného bazénu Mexico City.

Měření časové variability PANs může být velmi užitečným nástrojem pro stanovení oxidačních reakcí zahrnutých do vzniku ozonu stejně jako sekundárních atmosférických polutantů jako jsou kyseliny dusitá nebo dusičnan amonný. To je způsobeno skutečností, že PAN slouží jako reservoar pro NO₂. Protože PANs mají nízké rozpustnosti ve vodě, nízkou reaktivitu s OH radikály a jsou pomalu fotolyzovány, mohou NO₂ transportovat na značné vzdálenosti, což může mít vlivy na regionální úrovni na ozón, dusičnanové aerosoly a další polutanty (Gaffney et al., 1989).

Vliv městských aglomerací byl na příkladu vlivu Phoenixu v Arizoně studován během terénní kampaně v rekreační oblasti 50 km vzdálené od Phoenixu studován v květnu a červnu 1998. Byly měřeny UVB záření, NO₂, PAN, O₃ a CO. Noční vlečky NO₂ (v řádu desítek ppb) byly pozorovány během nočních hodin před půlnocí a korelovaly s CO a antikorelovaly s ozónem. Toto chování bylo v souladu s lokálně vznikajícím NO generovaným vrstvou ozónu. Stanovené hodnoty O₃ a PAN ukazují, že Phoenix je ovlivňován dálkovým transportem polutantů z oblastí Los Angeles a San Diego. Rovněž byly zaznamenány lokální epizody kouře spojené s dálkovým transportem s Mexika, jenž měly za následek snížení UV radiace a koncentrací ozónu.

Velmi silně znečištěnou oblastí je i oblast jihovýchodní Asie a to především Japonska a rychle se rozvíjejících ekonomik v jihovýchodní Asii včetně Číny. To má za následek obrovská emitovaná množství atmosférických polutantů. Například celkové odhadované emitované množství oxidů dusíku v jihovýchodní Asii je 10 120 Gg v roce 1990 oproti 21 300 Gg v Severní Americe a 11 600 Gg v Západní Evropě. Zatímco v Severní Americe a Evropě za posledních 10 let byla realizována řada opatření na snížení těchto emisí, v oblasti jihovýchodní Asie se předpokládá trvalý nárůst.

To vede samozřejmě také produkci značných množství PANs. První měřicí kampaně se uskutečnily počátkem 90. let. Jednou z takových kampaní byla i kampaň zaměřená na městské a venkovské oblasti a nižší troposféru kolem Japonska ((Watanabe et al., 1998). Byly například měřeny hladiny PAN a PPN na čtyřech vzdálených ostrovech ve více než 500 vzorcích v roce 1991. průměrné koncentrace PAN a PPN na ostrovech a v nižší troposféře (400 - 4 500 m) ve směru od Žlutého do Japonského moře byly 0,1-0,4 ppb a 0,1-0,3. V každém z měřících míst byla pozorována dobrá korelace mezi PAN a PPN, přičemž PPN se vyskytoval v hladinách rovných 5-9 % výskytu PAN. Tyto hodnoty byly také porovnávány s hodnotami z tokyjské aglomerace, kde je PAN monitorován kontinuálně od roku 1985. Průměrná roční hodnota hladin PAN byla konstantní po dobu 10 let a pohybovala se kolem 0.4 ppb. Měření ukázala na značný význam PAN ve vzdálených oblastech ve srovnání s městskými.

Měření koncentrací PAN byla v poslední době realizována v Brazílii (Grosjean et al., 2002). Důvodů pro měření PAN v městském ovzduší v Brazílii je několik. Brazílie je

jediná země planety, která používá ethanol jako automobilové palivo. Brazílie je také jedinou zemí, kde se ethanol používá celostátně jako aditivum do benzínu a to ve vysokých koncentracích až 22 objemových %. Historicky jediná měření existovala z Rio de Janeiro z roku 1985 (Tanner et al., 1988). V období 1996-7 byl měřen výskyt PAN v atmosféře Porto Alegre, kde je registrováno 600 000 automobilů, z nichž 17 % používá ethanol (s 5 % vody) s obsahem ≤ 5 % benzínu, 74 % automobilů používá 85 % benzín s 15 % MBTE a 9 % většinou nákladních automobilů a autobusů používá naftu. MBTE se používal až do roku 1999, kdy byl nahrazen ethanolem. Vzhledem k tomu, že se předpokládalo, že PAN vzniká z acetaldehydu a ethanolu, náhrada MBTE ethanolem, musela vést ke zvýšení atmosférických koncentrací PAN a PPN. Ukázalo se však na základě terénních experimentů, že tento předpoklad není úplně nejspornější.

Měření byla prováděna po dobu 41 dnů mezi květnem 1996 a březnem 1997. Denní maximální koncentrace se pohybovaly v rozmezí 0,19-6,67 ppb pro PAN a v rozmezí 0,06-0,72 ppb pro PPN. Lineární regrese maxima PPN vs. maximum PAN vedla ke směrnici $0,105 \pm 0,004$ ($R^2 = 0,974$). Denní variace koncentrací PAN ve volném ovzduší byly analogické denním variacím ozónu pokud jde o denní dobu, ne však pokud jde o amplitudu. To se projevilo ve velké relativní standardní odchylce spojené se studovanými průměrnými koncentračními poměry PAN/ozón $0,037 \pm 0,105$ (ppb/ppb, $n=789$) a koncentrační poměr maximum PAN/maximum ozón byl $0,028 \pm 0,015$ (ppb/ppb, range 0,005-0,078, $n=41$).

Použitím počítačového modelu a analýzy citlivosti přírůstku reaktivity VOCs, byly VOCs charakterizovány jako nejvýznamnější prekursor pro vznik PAN a PPN. Jako nejvýznamnější komponenty směsi prekursorů byly charakterizovány aromatické látky jako jsou xyleny, trimethylbenzeny, ethyltolueny a další, jenž tvořily celkově 17 % celkového potenciálu vzniku PAN a PPN. Ukázalo se tak, že nejvýznamnější roli pro vznik PANs v dané oblasti mají aromatické látky a alkeny, zatímco acetaldehyd a ethanol nemají takový význam jak se předpokládalo (Grosjean et al., 2002).

Měření PAN ve volném ovzduší během tříletého období na hoře Zeppelin u observatoře Ny-Ålesund na Špicberkách ukázalo a distinct roční cyklus s jarním maximem okolo 400 pmol.mol⁻¹ a letním minimem 80 pmol.mol⁻¹. PAN je v těchto vysokých zeměpisných šířkách transportován spolu s ozónem. Termický rozklad PAN ve vysoké arktické troposféře může mít hlavní vliv během letního období (Frenzel et al., 2000).

PAN je významnou látkou patřící do třídy reaktivních oxidů dusíku v atmosféře (Jakobi et al., 2000). Zatímco vznikají dominantně oxidací organických látek v přítomnosti oxidů dusíku, jejich rozklad je dominantně termickým procesem. Řada terénních měření a modelových studií ukazují, že vysoké koncentrace PAN nejsou typické jenom pro regiony se silnými zdroji jejich prekursorů (například silně znečištěné městské oblasti), ale také pro oblasti s nízkou teplotou bez jejich zdrojů (Arktika, střední nebo vyšší troposféra). Současné měření PAN a sumy reaktivního dusíku (NO_y) objasnily, že PAN může tvořit více než 90 % celkové zásoby NO_y vyšších severních zeměpisných šířek nebo vyšších zeměpisných výšek.

Přes nižších koncentrací PAN v nižších zeměpisných výškách ve vzdálených mořských oblastech, může být jeho rozklad účinným vysvětlením pozorovaných NO_x ($= \text{NO} + \text{NO}_2$) misíci poměrů demonstrujících, že PAN může sloužit jako transportní látka pro NO_x z jeho kontinentálních zdrojů do vzdálených troposférických regionů. Jako výsledek, vlivy PAN na rovnováhu NO_x , která je určujícím faktorem pro fotochemický vznik ozónu v mnoha částech troposféry.

V návaznosti na jeho roli ve fotochemii troposféry, PAN má velký význam také v přenosu sloučenin dusíku mezi ovzduším a sněhem ve vyšších severních zeměpisných šířkách. Protože PAN tvoří velkou část arktických zásob NO_y , lze předpokládat, že se podílí na přenosu NO_y a musí být zahrnut do interpretace koncentrací nitrátů v ledových vrstvách (Munger et al., 1999). Současné výzkumy NO_y gradientu nad sněhovou pokrývkou v Grónsku indikují, že toky NO_y mohou mít různou velikost a směr ve srovnání s paralelními měřeními toků HNO_3 (Dibb et al., 1998). Díky vysokému výskytu PAN v Grónsku, je možné předpokládat, že PAN přispívá k pozorovaným tokům NO_y .

Přes jeho velký vliv ve vyšších zeměpisných šířkách, nebyly popsány misíci poměry PAN v Antarktidě. První měření byla realizována během terénních kampaní v rámci německé expedice PEAN'99 (Photochemical Experiment at Neumayer) v druhé polovině australského léta 1999. Během této expedice byla měřena řada látek (NO , NO_2 , HNO_3 , nitráty vázané na částicích) a také koncentrační gradienty PAN ve výšce 2,5 m nad sněhem v rámci výzkumu toků PAN mezi atmosférou a pod ní ležící sněhovou pokrývkou. Byly naměřeny misíci poměry PAN 13 ± 7 ppt s maximální nalezenou hodnotou 48 ppt. Nízké teploty během měření a nízké koncentrace PAN způsobují nízkou rychlost rozkladu PAN (přibližně $5 \cdot 10^{-2}$ ppt.h⁻¹). Nízké koncentrační poměry $[\text{HNO}_3]/[\text{NO}_x]$ implikují fakt, že fotochemická produkce NO_x nad sněhovou pokrývkou může ovlivňovat misíci poměry NO_x v Antarktidě. Toky PAN i když se jedná o velmi nízké koncentrace na hranicích detekčních limitů mohou přesto ovlivňovat jak přenos sloučenin dusíku mezi atmosférou a ledem, tak i zásoby PAN ve vyšších jižních zeměpisných šířkách.

Atmosférická koncentrace PAN byla měřena v oblasti jižního Atlantického oceánu mezi 37° a 70° S v březnu 1999 s cílem stanovení jeho distribuce vztahující se k této zeměpisné šířce a její roli v chemii NO_y ve vzdálených mořských hraničních vrstvách ve vysokých zeměpisných šířkách jižní hemisféry (Jakobi a Schrems, 1999). Měření byla prováděna pomocí automatického plynověchromatografického systému na palubě RV *Polarstern*. Střední misíci poměry byly stanoveny pro oblast mezi 37° a 49° JZŠ 62 ± 21 pptv, pro oblast jižně od 55°, byly koncentrace PAN velmi nízké s hodnotami 10 - 30 pptv. Předpokládaný denní cyklus nebyl pozorován. Koncentrace nad Jižním Atlantickým oceánem byly významně nižší v porovnání s severním Atlantikem, kde byly nalezené koncentrace významně ovlivněny kontinentálními vzdušnými masami.

Průběžná analýza PAN byla prováděna na lesních plochách v Eggegebirge, FRG, kde došlo v osmdesátých letech k velkému poklesu lesních ploch (Helmic et al., 1990). Ve smrkovém porostu byl instalován automaticky pracující systém. Vzorky vzduchu byly odebírány ze tří úrovní nad zemí (1m; 7,5 m a 12,5 m) a byly simultánně analyzovány. Získané výsledky ukazují, že PAN koncentrace pod 0.2 ppb převládaly. Bylo naměřeno několik episod se zvýšenou koncentrací PAN nad 4.6 ppb.

Vysoké hodnoty PAN byly častější na jaře a v létě než v zimě. PAN koncentrace nad korunami stromů byly obvykle vyšší než v porostu. Blízko povrchu byly nalezeny nejnižší hodnoty koncentrací. Tento koncentrační profil a detailní diskuse period se zvýšenými koncentracemi PAN, ve spojení s meteorologickými daty ukazují, že vznik PAN v/nad korunami stromů je relativně nízký v porovnání se vstupem z dálkového transportu. Bylo konstatováno, že biogenní uhlovodíky emitované lesním porostem nejsou významným příspěvkem ke vzniku pozorovaných PAN koncentrací. Měřené koncentrace neindikují fytotoxickou zátěž PAN a jeho homologů na tomto místě.

Během třítydenní kampaně POPCORN v srpnu 1994 byl měřen peroxyacetylnitrát (PAN) ve venkovském ovzduší nad kukuřičným polem v oblasti Mecklenburg-Vorpommern (severovýchodní Německo) (Schrumpf et al, 1998). Celkem bylo provedeno okolo 5 000 PAN měření. Měřené měsíční poměry PAN byly v rozmezí od pod detekčním limitem 10 ppt do odpoledního maxima 1 ppb. Průměrná hodnota všech dat byla 140 ppt. Denní průměr měsíčních poměrů PAN byl typicky v rozmezí od 50 do 250 ppt, ale během epizody, kdy se vyčistil vzduch byly naměřeny hodnoty pod 40 ppt. Charakteristické relativní denní variace měsíčních poměrů PAN s minimy v době pozdní noc/časné ráno a odpoledními maximy se vyskytovaly stabilně během těchto episod. Denní průměry měsíčních poměrů PAN ukázaly jasné episodické variace, které se shodovaly s trváním typických synoptických episod trvajících 2 - 6 dnů. Na základě měření různých parametrů určujících vytváření PAN a destrukčních stupňů, byla vypočítána lokální zásoba pro PAN. Během dne vypočítaná čistá rychlost fotochemického vzniku PAN byla vždy významně vyšší než sledovaná změna PAN koncentrace. To ukazuje, že podstatné množství PAN (často v množství stovek ppt.h⁻¹) bylo uvolněno z kukuřičného pole. Výsledné odstraňování NO_x do určité míry ovlivňuje zásobu NO_x, ale export radikálů s lichým počtem atomů kyslíku ve formě PAN během dne často vzrůstá na 30 - 50 % OH-radikálů vznikajících fotolýzou ozónu. Důležitost PAN jako reservoáru a transportního média pro radikálů s lichým počtem atomů kyslíku může být velmi podstatná a může mít významný vliv na zásoby a distribuci těchto kyslíkatých radikálů.

Fotochemické polutanty jako jsou ozón nebo peroxyacetyl nitrát (PAN) mohou škodlivě působit na lidské zdraví, zvláště vlivem na dýchací systém. Pro realistické hodnocení koncentrací ve volném ovzduší, protože lidé tráví většinu času ve vnitřním prostředí (Jakobi a Fabian, 1997). Poměry koncentrací ve vnitřním a vnějším prostředí, poločasy života ve vnitřním prostředí a chemie vnitřního prostředí včetně studia fyzikálně-chemických reakcí na površích, jsou velmi dobře známy pro ozón, ale pro PAN. Zatímco ozón je odstraňován velmi rychle zejména heterogenními reakcemi na površích nebo reakcemi v plynné fázi s například emisemi s koberců, nejsou v současnosti tyto procesy pro PAN známy. Hlavní odstraňovací proces pro PAN je termický rozklad. Vnitřní koncentrace ozónu a PAN mohou být významnou frakcí vnějších koncentrací v závislosti na způsobu větrání. Měření prováděná v nevětraných místnostech ukazují, že maximální koncentrace naměřené ve vnitřním prostředí dosahují 80 % venkovních hodnot pro ozón a 100 % pro PAN. Průměrné hodnoty poměrů vnitřní/vnější prostředí byly pro ozón 0,5 a pro PAN 0,7-0,9. Poločasy života se pohybovaly v rozmezí několika minut pro ozón a 0,5 až 1 hodina pro PAN.

Koncentrace peroxyacetyl nitrátů byly měřeny centrálních a předměstských lokalitách Atlanty, v červenci a srpnu 1992 jako součást SOS-SORP/ONA programu (Aneja et al., 1994). Koncentrace PAN byly obecně vyšší v lokalitách centrálních než v předměstských, ale ve dne kdy O_3 koncentrace překročila 80 ppb, byly koncentrace PAN podobné v obou lokalitách. Ve dnech, kdy O_3 nepřekročila 80ppb, předměstská koncentrace PAN byla mnohem nižší než koncentrace v centru a podobá se těm, které jsou popsány pro venkovské lokality na východě US. Regresní analýza PAN a O_3 na NO_x a celkové nemethanové uhlovodíky (TNMHC) ukazuje, že PAN by mohly být silně závislé na ranní koncentraci NO_x , zatímco O_3 byl mnohem závislejší na ranní koncentraci TNMHC. NO_x , PAN a meteorologická data z předměstských lokalit byly použity v jednodimensionálním transportním modelu k odhadu akumulčního poměru PAN $\sim 1.5 \times 10^6$ molekul $cm^{-3} sec^{-1}$. Podle jednoduchého kinetického modelu se odhaduje koncentrace v předměstské oblasti na ~ 0.5 pptv.

7. NEGATIVNÍ ÚČINKY PANs V ATMOSFÉŘE

PAN je typickou složkou znečištěné atmosféry. Studie toxické a genotoxické aktivity plynu v savčích a buněčných systémech, stejně jako epidemiologické studie s expozicemi člověka dávají v řadě případů protichůdné výsledky, zejména vzhledem k složitosti problému studia - přítomnost řady dalších toxických látek, vznik reaktivních meziproductů apod. (Aufderheide et al., 2000).

Znečištěná troposféra obsahuje široké spektrum sloučenin dusíku, jako jsou peroxyacetylnitrát (PAN), peroxypropionynitrát (PPN) nebo peroxybutyrylnitrát (PBN). Ve volném ovzduší bylo doposud identifikováno více než 20 alifatických a 100 aromatických nitrosloučenin. Ačkoliv o mnoha z těchto sloučenin dusíku je známo, že pocházejí ze spalovacích procesů (především benzínových a naftových motorů), mnoho dalších vzniká jako výsledek atmosférických oxidačních procesů jiných uhlovodíků a aldehydů v přítomnosti NO_x . PAN je běžnou plynnou látkou ve znečištěné atmosféře a cigaretovém dýmu, která nevzniká spalovacím procesem, ale fotochemickými reakcemi.

Vedle formaldehydu, jsou v atmosféře přítomny i další jednoduché aldehydy, které mohou sloužit jako důležité prekurzory vzniku PANs. Reakce aldehydu s hydroxylovým radikálem vede ke vzniku peroxyacetylového radikálu, jenž generuje reakcí s NO_2 peroxyacetylnitráty jako je PAN. Tyto molekuly jsou velmi silnými oxidovadly organických sloučenin, přičemž bylo prokázáno, že oxidační síla PAN v roztoku silně závisí na pH.

PAN byl identifikován jako všudypřítomný v atmosféře v 50. letech 20. století. Jeho výskyt je významnější na severní hemisféře než na jižní a v kontinentální troposféře více než v mořské. Jeho poločas života se pohybuje v rozmetí 0,5 – 1 hod a vyskytuje se ve vnitřním prostředí v koncentracích pohybujících mezi 70-90 % koncentrací venkovních (Jakobi a Fabian, 1997). Ve středně znečištěné atmosféře se vyskytuje v koncentracích 1-10 ppb ($5-50 \mu\text{g.m}^{-3}$) (Sing a Salas, 1989), ale v silně znečištěných oblastech jako je pobřeží jižní Kalifornie, byly naměřeny koncentrace vyšší než 80 ppb ($400 \mu\text{g.m}^{-3}$) (Tuazon et al., 1981). Pozadíové koncentrace ve volném ovzduší v USA a Kanadě se pohybují mezi 0,003 a 0,078 ppb ($0,015-0,39 \mu\text{g.m}^{-3}$) (Vyskocil et al., 1998), které jsou srovnatelné s koncentracemi mutagenů/ karcinogenů ve volném ovzduší jako jsou benzen ($10-20 \mu\text{g.m}^{-3}$), ethylendibromid ($\sim 0-1,0 \mu\text{g.m}^{-3}$) a polycyklické aromatické uhlovodíky ($0,01-0,05 \mu\text{g.m}^{-3}$) (Heddle et al., 1993).

Toxicita pro laboratorní zvířata a člověka

Řada studií na hlodavcích exponovaných PAN potvrzují významnou toxicitu ve vysokých koncentracích (Cambell et al., 1967, 1970; Dungworth et al., 1969; Kruysee et al., 1977). Letální dávky LC_{30} byly pro myši $718-743 \text{ mg.m}^{-3}$ po 2 hodinách a 470 mg.m^{-3} po 4 hodinách (Vyskocil et al., 1998). Akutní toxicita PAN je menší než u ozónu, je dobře srovnatelná s účinky NO_2 a je vyšší než u SO_2 . Po akutní expozici u hlodavců vyvolává PAN plicní léze a při vysokých koncentracích je cytotoxický pro epitel horních cest dýchacích (Vyskocil et al., 1998).

Hodnoty letálních dávek (LC_{50}) pro PAN u myši se pohybovaly v rozsahu 100-150 ppm v závislosti na podmínkách expozice a na použitých kmenech myši. Protože PAN je reaktivní peroxid, lze předpokládat mutagenní účinky (Liu et al. 1999).

Koncentrace 0,99 a 4,95 mg.m⁻³ byly stanoveny jako NOEL (no-observed-effect level) a NOAEL (no-observed-adversed-effect level) pro patologické a histologické změny v nosních otvorech krys během subchronické expozice.

Pokud jde o zdravotní účinky na člověka, PAN byl prokázán jako oční iritant v koncentracích $\geq 0,64$ mg.m⁻³ po 2 hodinách působení (Heuss a Glasson, 1968; Stephens et al., 1961). Řada humánních inhalačních studií ukázala, že koncentrace 1,19-1,49 mg.m⁻³ jsou blízké limitním hodnotám požadovaným pro účinky na funkci plic u citlivých jedinců a že množství PAN ve volném ovzduší neovlivňuje působení funkcí plic jako odpověď na koncentrace ozónu v ovzduší. PAN nebyl studován jako humánní karcinogen, jsou však uvažována možná rizika vzniku rakoviny kůže za spolupůsobení slunečního záření (Lovelock, 1977).

Mechanismy toxicity PAN

Mechanismy toxického působení PAN byly studovány s využitím savčích buněčných linií resp. bakteriálních modelů.

Současné výzkumy biochemie reaktivních forem kyslíku (reactive oxygen species, ROS) a dalších radikálů (včetně jejich úlohy v modifikaci biologických molekul) vedly k poznání, že radikály hrají významné role ve fyziologických procesech stárnutí, stejně jako v pathogenezi chronických onemocnění včetně rakoviny (Lin et al., 2000). V znečištěné troposféře bylo prokázáno široké spektrum nejrozličnějších radikálů včetně sloučenin dusíku, (peroxylacetylnitrát (PAN), peroxypropionylnitrát (PPN) nebo peroxybutyrylnitrát (PBN)). Jak je zřejmé, mohou radikálové mechanismy PAN hrát významnou roli v přímé toxicitě volného ovzduší a mají vztah k dalším chronickým degenerativním pochodům.

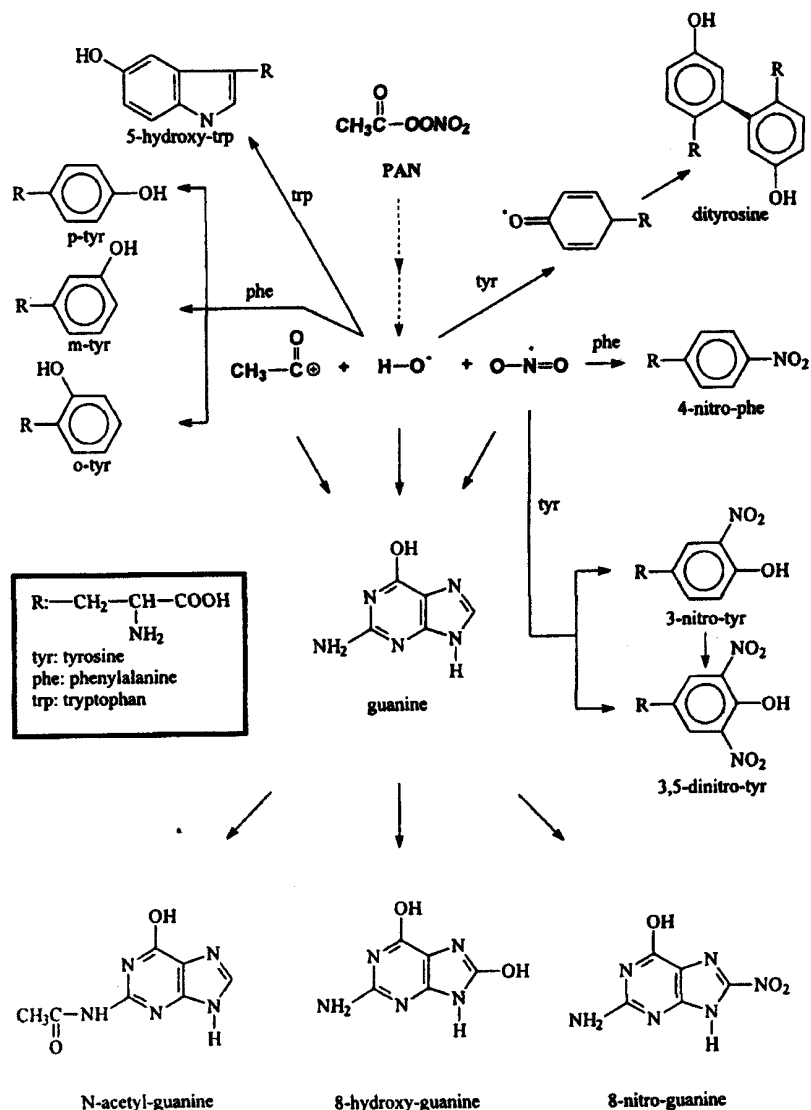
U peroxynitritu byla prokázána cytotoxicita a indukce apoptózy při použití modelové buněčné linie HL-60 (Lin et al., 1995).

Bylo prokázáno, že toxicita PAN je vyvolána třemi mechanismy a závisí na:

- (1) oxidačních vlastnostech simulujících peroxid nebo peroxynitrit;
- (2) nitrálních a hydroxylačných vlastnostech podobných peroxynitritu;
- (3) acetylačných vlastnostech podobných acetanhydridu.

Kromě linie HL-60 peroxynitrit indukuje buněčnou apoptózu také v buňkách PC-12, kde inhiboval mitochondriální transport elektronů, respiraci a významný enzym akonitázu (první enzym v cyklu kyseliny citronové), což má negativní účinek na buněčnou energetickou produkci. Rovněž bývá spojován s některými genovými mutacemi, jako jsou změny v lokusu p53 nebo některými onemocněními jako je Parkinsonova nebo Alzheimerova nemoc, jiná neurodegenerativní onemocnění nebo rakovina. PAN může být pravděpodobně také příčinou těchto mutací prostřednictvím peroxynitritu v cílových tkáních a orgánech.

PAN může být rozkládán hydroxylovým nebo peroxynitritovým radikálem, které jsou velmi reaktivní a reagují s bazemi nukleových kyselin, guaninem nebo aromatickými kyselinami jako jsou tyrosin, fenylalanin nebo tryptofan (**Reakční schéma 1**).



Reactions of PAN with tyr, phe, trp and guanine

Fig. 7. Reaction pathways of PAN with tyrosine, phenylalanine, tryptophan and guanine. In principle, PAN can be decomposed to hydroxyl and nitric dioxide radicals which are very reactive and will react with the nucleic acid base, guanine and aromatic acids including tyrosine (tyr), phenylalanine (phe) and tryptophan (trp).

Schéma 1: Reakční mechanismus reakcí PAN s tyrosinem, fenylalaninem, tryptofanem a guaninem. PAN je rozkládán na hydroxylový a nitritový radikál, jenž jsou velmi reaktivní a mohou reagovat s bázemi nukleových kyselin, guaninem a aromatickými aminokyselinami jako jsou tyroxin, fenylalanin a tryptofan.

Byly studovány interakce PAN s aromatickými aminokyselinami a guaninen (Lin et al., 2000). Pokud PAN reaguje s tyrosinem a guaninem, hlavními produkty byly 3-nitrotyrosin, 3,5-dinitrotyrosin, 8-hydrocyguanin a 8-nitroguanin. Tyto látky byly použity jako indikátory přítomnosti peroxynitritu (Lin et al., 1995). Při interakci PAN s fenylalaninem byly hlavními produkty 3-nitrotyrosin, 4-nitrofenylalanin, *p*-, *o*- a *m*-tyrosin. Reakcí PAN s tryptofanem je produkován 5-hydroxytryptofan.

Vznik nitrovaných tyrosinů byl také nalezen při působení PAN na buňky HL-60. Vysoký výtěžek dityrosinu byl produkován při reakci PAN a peroxynitritu s tyrosinem, pravděpodobně prostřednictvím oxidace volnými radikály. Bylo prokázáno, že PAN a peroxynitrit mají podobnou oxidační aktivitu a peroxynitrit je možné považovat za reaktivní meziprodukt PAN (Lin et al., 2000). V jiné studii (Liu et al., 1999) byla také pozorována indukce apoptózy v buňkách HL-60 působením ROS po expozici PAN.

Výzkum toxikologických vlastností PAN byl proveden také na primárních krysích plicních buňkách kultivovaných na speciálně upravených membránách umožňujících expozici PAN přímo na rozhraní vzduch/kapalina (koncentrace 20 a 88 ppb, DeMarini et al., 2000). Po expozici byly stanoveny základní toxikologické a biochemické parametry - počet buněk (obsah DNA), mitochondriální aktivita (WST-1), polopropustnost membrán (vstup LDH do kultivačního media), úroveň detoxifikačních enzymů (aktivita glutathion-S-transferázy) a aktivity esteráz. Výsledky prokázaly silnou cytotoxicitu, srovnatelnou s mnohem vyššími koncentracemi ozónu, která může být vyvolána radikálovým mechanismem.

Genotoxicita

Některé studie popisují reakce PAN s izolovanou bakteriální DNA a popisují, že PAN může modifikovat báze DNA; reakce však byla pozorována při nízkých hodnotách pH ($\text{pH} \leq 5$; Kligerman et al., 1995; Peak a Belser, 1969).

Fotochemický smog vytvářený v průtočném reaktoru byl mutagenní pro bakterie (Nover a Botzenhart, 1985) - mutagenita byla popsána pro alkylové radikály a ozón, slabší efekty byly pozorovány u PAN.

Kleindienst et al. (1985) popsali, že PAN je slabým přímým mutagenem při použití kmene TA 100 *Salmonella typhimurium*. Bylo prokázáno, že peroxynitrit je kontinuálně produkován reakcí oxidu dusnatého se superoxidovým aniontem v cílových buňkách. Mechanismus toxicity peroxynitritu je intenzivně studován, jeho poločas života je ovšem extrémně krátký a proto se v řadě studií využívá PAN jako prototyp peroxynitritu.

Stejný kmen *Salmonella typhimurium* (TA100) byl využit také pro studii genotoxicity řady PANs zahrnující peroxyacetylnitrát (PAN), peroxypropionyl nitrát (PPN), peroxybutyrylnitrát (PBN), peroxybenzoylnitrát (PBzN) a chlorperoxyacetylnitrát (CPAN) (Kleindienst et al., 1990). Koncentrace v plynné fázi pro individuální expozici se pohybovaly v řádu stovek ppb na objem ppbv. Dávka byla stanovena z depoziční rychlosti měřené z čistého poklesu testované látky v expoziční komoře po dobu expozice. Mutagenní aktivita každé látky stanovena ze vztahu dávka-účinek se pohybovala v rozmezí od 250

(PBN) do 6 500 (PBzN) revertantů na mikromol. Mutagenní aktivita pro CPAN nebyla stanovena, vzhledem k interferencím s chloroacetaldehydem.

V další studii (DeMarini et al., 2000) byl PAN generován v uzavřené komoře s modifikací Amesova testu se *Salmonella typhimurium* (kmen TA100) a byla studována expozice v plynné fázi s a bez S9 metabolické aktivace. PAN v plynné fázi a jeho degradační produkty vedly k zvýšené mutagenní aktivitě (34 +/- revertantů/mikromol) - ve srovnání s jinými genotoxiny relativně slabší přímá mutagenní aktivita.

Po odečtení pozadového spektra mutací, spektrum PANem indukovaných mutantů poskytlo 59 % mutací typu GC→TA, 29 % GC→CG a 10 % tandemových násobných mutací GG→TT. Mechanismus vzniku dimerů v jednom řetězci DNA závisí na protonaci PAN v blízkosti polyaniontové DNA a souvisí s přítomností NO_2^+ . Výsledky ukázaly, že PAN je slabě mutagenní a po jeho expozici se vytváří unikátní mutace (transverze tandemu GG→TT za vzniku intrařetězcových cross-linků), **Schéma 2**.

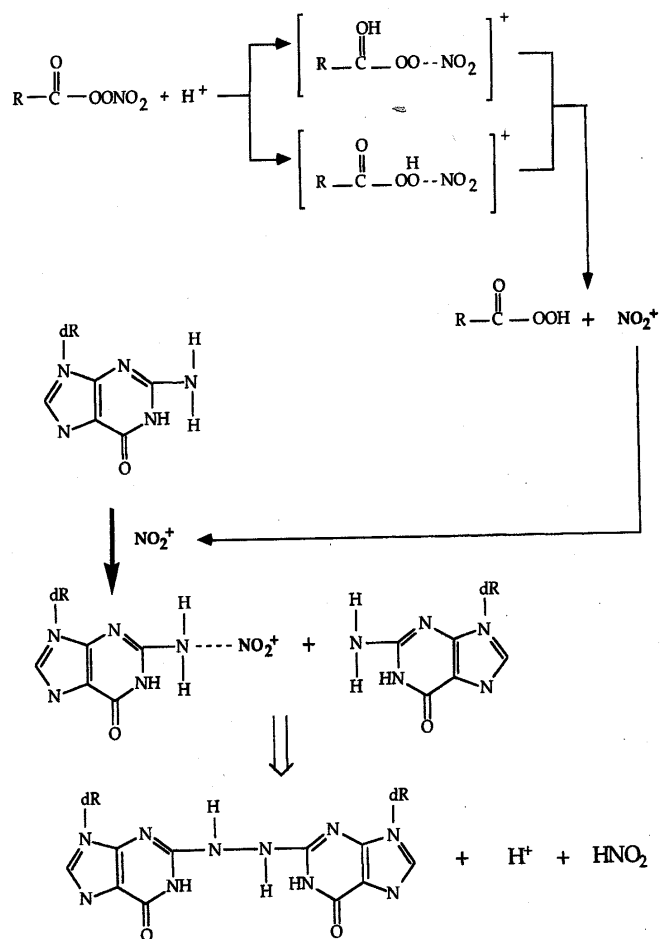


Schéma 2: Schéma vzniku intrařetězcového GG dimeru v DNA způsobeného expozicí PAN. V blízkosti molekuly DNA (prostředí bohaté na protony) dochází k protonaci PAN, což zeslabuje vazbu N-O a skupina NO_2 tak získává jednotkový kladný náboj (studie

využívající molekulového modelování). Kation NO_2^+ atakuje exocyklický dusík guaninu za vzniku pozitivně nabitého reakčního meziproduktu. Meziprodukt v blízkosti sousedícího guaninu vyvolává vznik GG aduktu.

V savcích systémech, byla indukována výměna sesterských chromatid (SCEs) v křeččí linii V79 exponované fotochemickými reakčními produkty toluenu a NO_2 , ve které byl PAN přítomen ve významných koncentracích (Shiraishi et al., 1986). Expozice myších lymfocytů z periferní krve (PBLs) PAN v plynné fázi prokázala cytotoxicitu (inhibice buněčné proliferace) a indukovala poškození DNA (elektroforéza DNA jednotlivých buněk - test single-cell gel; SCG).

Inhalační expozice u myší po dobu 1 hod (koncentrace PAN blízké akutně toxickým) neindukovaly SCEs ani chromozomové aberace v plicích nebo PBLs (Kligerman et al., 1995). Celotělní expozice křečků vzušnými koncentracemi PAN kolem 3 ppm (20 hodin denně po 30 dnů) neindukovaly mikrojádra v plicích, kostní dřeni nebo periferních erytrocytech ani neindukovaly nárůst frekvencí mutací v *Hprt* genu v plicích (Heddle et al., 1993).

Zatímco, expozice bakterií plynnou fází je prokazatelně mutagenní, stejná expozice savčích buněk v kulturách nebo expozice lze (na základě hodnocení cytogenetických parametrů) považovat za obecně negenotoxickou.

Protože PAN je všudypřítomný atmosférický transformační produkt, další porozumění jeho mutagenitě a cytotoxicitě umožní lepší hodnocení potenciálních environmentálních a zdravotních rizik vyvolaných vysokými hladinami PAN ve volném ovzduší, včetně možných karcinogenních rizik.

Účinky u rostlin

Kromě výše uvedených toxických a genotoxických studií byly charakterizovány také fytotoxické účinky PAN (Mudd, 1975; Taylor, 1969; US EPA, 1978; Koukol et al., 1967; Gross a Dugger, 1967; Coulson a Heath, 1975).

Byly prokázány jak negativní efekty v laboratorních studiích, tak přímé účinky na zemědělskou produkci - významná poškození obilí ve znečištěných zemědělských oblastech (Temple a Taylor, 1983).

Limitní fytotoxická dávka pro PAN byla definována Templem a Taylorem (1983) hodnotou 15 ppb po dobu působení 4 hod pro dobu kolem poledne a 25 ppb pro 4 hodinové působení v odpoledních hodinách. Potenciálně fytotoxické podmínky byly například zaznamenány v Riverside 27-krát během roku 1980.

Symptomy poškození vegetace působením PAN byly zaznamenány v roce 1989 na Taiwanu na listech lokálních odrůd salátu *Lactuca sativa*, L. (Sun a Juany, 1995). Listy vykazovaly charakteristické poškození, kdy povrch má bronzové nebo stříbrné zabarvení u starších nebo plně vyvinutých mladých listech. Expoziční testy se syntetickým PAN v kontinuálně míchaném tankovém reaktoru potvrdily tyto symptomy. Některé odrudy se

zdají být resistantní vůči působení ozónu, ale mohou být citlivé na působení PAN, což by umožnilo jejich využití jako bioindikátory znečištění ovzduší PAN. Expoziční experimenty *in situ* také prokázaly episodický vztah poškození rostlin s vysokými koncentracemi PAN. Symptomy se projevily dva dny po expozici a postihovaly pouze listy určitého stáří.

Podobné symptomy jako byly pozorovány u salátu, byly v posledních letech pozorovány také u špenátu, tabáku (*Nicotina excelsior*), řepy (*Beta vulgaris* L. var. *cicla*) a dalších plodin (*Solanum nigrum* L., *Galinsoga parviflora* Canv., *Ocimum basilicum* L.).

8. LITERATURA

Allegrini, I., Ianniello, A., Montagnoli, M., Sparapani, R., Mazziottti Gomez de Teran, C. (1999): Carbon-coated annular denuders and ion chromatographic measurements for the determination of nitrogen-containing species (NO₂ and NO_y) in remote atmospheres. *J. Chromatogr. A*, 846, 265-268.

- Aneja, V. P., Hartsell, B. E., Kim, D.-S., Grosjean, D. (1994):** Peroxyacetyl Nitrate in Atlanta, Georgia: Comparison and Analysis of Ambient Data for Suburban and Downtown Locations. *J. Air & Waste Manager. Assoc.* 49, 177-184.
- Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox Jr., R. A., Hampton, R. F., Kerr, J.A., Troe, J. (1992):** Evaluated kinetic and photochemical data for tropospheric chemistry: Supplement IV, *J. Phys. Chem. ref. Data* 21, 1125-1568.
- Aufderheide, M., Ritter, D., Knebel, J. W.** Cytotoxicity activity of PAN (peroxyacetyl nitrate) an environmental pollutant, on rat lung cells.
- Beine, H. J., Krognes, T. (2000):** The seasonal cycle of peroxyacetyl nitrate (PAN) in the European Arctic. *Atmos. Environ.* 34, 933-940.
- Blake, D. R., Rowland, F. S. (1995):** Urban leakage of liquefied petroleum gas and its impact on Mexico City air quality. *Science* 269, 953-956.
- Blanchard, P., Shepson, P. B., Schiff, H. I., Bottenheim, J. W., Gallant, A. J., Drummond, J. W., Wong, P. (1990):** A comparison of calibration and measurement techniques for gas chromatographic determination of atmospheric peroxyacetyl nitrate (PAN). *Atmos. Environ.* 24A, 2839-2846.
- Blanchard, P., Shepson, P. B., Schiff, H. I., Drummond, J. W. (1993):** A comparison of calibration and measurement techniques for gas chromatographic determination of atmospheric peroxyacetyl nitrate (PAN). *Anal. Chem.* 65, 2472-2477.
- Bottenheim, J. W., Sirios, A., Brice K. A., Galand A. J. (1994):** Five years of continuous observations of PAN and ozone at rural location in eastern Canada. *J. Geophys. Res.* 99, 5333-5352.
- Bridier, I., Cáralo, H., Loirat, H., Lescaux, R., Veyret, B., Becker, K. H., Reimer, A., Zabel, F. (1991):** Kinetic and theoretical studies of the reactions $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2 + \text{M}$ between 30 and 760 torr, *J. Phys. Chem.* 95, 3594-3600.
- Burkhardt, M. R., Maniga, N. I., Stedman, D. H., Paur, R. J. (1988):** Gas chromatographic Method for measuring nitrogen dioxide and peroxyacetyl nitrate in air without compressed gas cylinder. *Anal. Chem.* 60, 816-819.
- CARB (1999):** California Air Resources Board: Air quality impacts of the use of ethanol in California reformulated gasoline. Start Report. Planning and Technical Support Division, Sacramento, Ca, November 18.
- Cambell, K. I., Clarke, G. I., Emik, L. O., Plata, R. L. (1967):** The atmospheric contaminant peroxyacetyl nitrate. Acute inhalation toxicity in mice. *Arch. Environ. Hlth.* 15, 739-744.
- Cambell, K. I., Emik, O., Clarke, G. I., Plata, R. L. (1970):** Inhalation toxicity of peroxyacetyl nitrate. Depression of voluntary activity in mice. *Arch. Environ. Hlth.* 20, 22-27.
- Carter, W. P. L., Darnall, K. R., Graham, R. A., Winer, A. M., Pitts, Jr., J. N. (1979):** Reaction of C_2 and C_4 α -hydroxy radicals with oxygen. *J. Phys. Chem.* 83, 2305-2311.
- Carter, W. P. L., Winer, A. M., Pitts, J. N. (1981):** Effects of peroxyacetyl nitrate on the initiation of photochemical smog. *Environ. Sci. Technol.* 15, 831-834.
- Ciccioli, P., Possanzini, M., Palo, V. D., Cecinato, A. (1992):** Dynamic Calibration of Peroxyacetyl Nitrate (PAN) Analyse by Annual Denuder and Ion-chromatographic Technique. *Atmos. Environ.* 26A, 1513-1518.
- Coulson, C., Heath, R. L. (1975):** The interaction of peroxyacetyl nitrate (PAN) with the electron flow of isolated chloroplasts. *Atmos. Environ.* 9, 231-238.
- Danalatos, D., Glavas, S. (1997):** Improvement in the use of capillary columns for ambient air peroxyacetyl nitrate monitoring. *J. Chromatogr. A*, 786, 361-365.
- Danalatos, D., Glavas, S. (2002):** Peroxyacetyl Nitrate (PAN) and Ozone in a Coastal Mediterranean Site, Patra, Greece. *Fresenius Environ. Bull.*, 11, 176-181.
- DeMarini, D. M., Shelton, M. L., Kohan, M. J., Hudgens, E. E., Kleindienst, T. E., Ball, L. M., Walsh, D., de Boer, J. G., Lewic-Bevan, L., Rabinowitz, J. R., Claxton, L. D., Lewtas, J. (2000):** Mutagenicity in lung of Big Blue[®] mice and induction of tandem-base substitutions in *Salmonella* by the air pollutant peroxyacetyl nitrate (PAN): predicted formation of intrastand cross-links. *Mut. Res.* 457, 41-55.
- Derwent, R. G., Jehlin, M. E. (1991):** Hydrocarbons and the long-range transport of ozone and PAN across Europe. *Atmos. Environ.* 25A, 1661-1678.
- Dibb, J. E., Talbot, R. W., Munger, J. W., Jacob, D. J., Fao, S.-M. (1998):** Air-snow exchange of HNO_3 and NO_y at Summit, Greenland. *J. Geophys. Res.* 103, 3475-3486.

- Dungworth, D. L., Clarke, G. I., Plata, R. I. (1969):** Pulmonary lesions produced in A-strain mice by long-term exposure to peroxyacetyl nitrate. *Am. Rev. Respir. Dis.* 99, 565-574.
- Finlayson-Pitts, B. J., Pitts, Jr., J. N. (1986):** Atmospheric Chemistry. Wiley, New York.
- Frenzel, A., Kutsuna, S., Takeuchi, K., Ibusuki, T. (2000):** Solubility and reactivity of peroxyacetyl nitrate (PAN) in dilute aqueous salt solutions and in sulphuric acid. *Atmos. Environ.* 34, 3641-3644.
- Gaffney, J. S., Marley, N. A., Prestbo, E. W. (1989):** Peroxyacetyl nitrates (PANs): their physical and chemical properties. In: Handbook of Environmental Chemistry (O. Hutzinger, Ed.). Vol. 4/Part B (Air Pollution), Springer Berlin, Germany, pp. 1-38.
- Gaffney, J. S., Marley, N. A., Martin, R. S., Dixon, R. W., Reyes, L. G., Popp, C. J. (1997):** Potential air duality effects of using ethanol-gasoline fuel blends: a field study in Albuquerque, New Mexico. *Environ. Sci. Technol.* 31, 3053-3061.
- Gaffney, J. S., Bornick, R. M., Chen, Y.-H., Marley, N. A. (1998):** Capillary gas chromatographic analysis of nitrogen dioxide and PANs with luminol chemiluminiscent detection. *Atmos. Environ.* 32, 1445-1454.
- Gaffney, J. S., Marley, N. A., Cunningham, M. M., Doskey, P. V. (1999):** Measurements of peroxyacetylnitrates (PANs) in Mexico City: implications for megacity air quality impacts on regional scale. *Atmos. Environ.* 33, 5003-5012.
- Gaffney, J. S., Marley, N. A., Drayton, P. J., Doskey, P. V., Kotamarthi, V. R., Cunningham, M. M., Baier, J. C., Dintaman, J., Hart, H. L. (2002):** Field observations of regional and urban impacts on NO₂, ozone, UVB, and nitrate radical production Mates in the Phoenix air basin. *Atmos. Environ.* 36, 825-833.
- Garland, J. A., Penkett, S. A. (1976):** Absorption of peroxyacetyl nitrate and ozone by natural surfaces. *Atmos. Environ.* 10, 1127-1131.
- Glavas, S., Moschonas, N. (1998):** Determination of PAN, PPN, PBN and selected pentyl nitrates in Athens, Greece. *Atmos. Environ.* 35, 5467-5475.
- Glavas, S. (2001):** Analysis of C₂ – C₄ peroxyacetyl nitrates and C₁ – C₅ alkyl nitrates with a non-polar capillary column. *J. Chromatogr. A*, 915, 271-274.
- Grosjean, D., Williams, E. L., Grosjean, E. (1993):** Peroxyacetyl Nitrates at Southern California Mountain Forest Locations. *Environ. Sci. Technol.*, 27, 110-121.
- Grosjean E., Grosjean D., Woodhouse L. F. (2001):** Peroxyacetyl Nitrate and Peroxypropionyl Nitrate during SCOS 97-MARSTO. *Environ. Sci. Technol.*, 35, 4007-4014.
- Grosjean, E., Grosjean, D., Woodhouse, L. F., Yang, Y.-J. (2002):** Peroxyacetyl nitrate and peroxypropionyl nitrate in Porto Alegre, Brazil. *Atmos. Environ.* 36, 2405-2419.
- Gross, R. E., Dugger, Jr., W. M. (1969):** Responses of *Chlamydomonas reinhardtii* to peroxyacetyl nitrate. *Environ. Res.* 2, 256-266.
- Heddle, J. A., Shepson, P. B., Gingerich, J. D., So, K. W. (1993):** Mutagenicity of peroxyacetyl nitrate (PAN) in vivo: tests for somatic mutations and chromosomal aberrations. *Environ. Mol. Mutagen.* 21, 58-66.
- Helmig, D., Miller, J., Klein, W. (1990):** Analysis of Peroxyacetyl nitrate (PAN) in the Vertical Profile of a Spruce Stand. *Atmos. Environ.* 24A, 2141-2152.
- Heuss, J. M., Glasson, W. A. (1968):** Hydrocarbon reactivity and eye irritation. *Environ. Sci. Technol.* 2, 1109-1116.
- Jakobi, G., Fabian, P. (1997):** Indoor/outdoor concentrations of ozone and peroxyacetyl nitrate (PAN). *Int. J. Biometeorol.* 40, 162-165.
- Jakobi, H.-W., Schrems, O. (1999):** Peroxyacetyl Nitrate (PAN) Distribution over the South Atlantic Ocean. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1, 5517-5521.
- Jakobi, H.-W., Weller, R., Jones, A. E., Anderson, P. S., Schrems, O. (2000):** Peroxyacetyl nitrate (PAN) concentrations in the Antarctic troposphere measured during the photochemical experiment at Neumayer (PEAN'99). *Atmos. Environ.* 24, 5235-5247.
- Kames, J., Schweighoefer, S., Schurath, U. (1991):** Henry's Law constant and hydrolysis of peroxyacetyl nitrate (PAN). *Atmos. Chem.* 12, 169-180.
- Kames, J., Schurath, U. (1995):** Henry's Law constant and hydrolysis of peroxyacetyl nitrates (PANs) using a homogenous gas-phase source. *J. Atmos. Chem.* 21, 151-164.

- Kleindienst, T. E., Shepson, P. N., Edney, E. O., Claxton, L. D. (1985): Peroxyacetyl nitrate: measurement of its mutagenic activity using the Salmonella/mammalian microsome reversion assay. *Mutat. Res.* 157, 123-128.
- Kleindienst, T. E., Shepson, P. B., Edney, E. O., Cupitt, L. T., Claxton, L. D. (1985): The mutagenic activity of the products of propylene photooxidation. *Environ. Sci. Technol.* 19, 620-627.
- Kleindienst, T. E., Shepson, P. B., Smith, D. F., Hudgens, E. E., Nero, C. M., Cupitt, L. T., Bufalini, J. J., Claxton, L. D. (1990): Comparison of mutagenic activities of several peroxyacetyl nitrates. *Environ. Mol. Mutagen* 16, 70-80.
- Kleindienst, T. E. (1994): Recent developments in the chemistry and biology of PAN. *Research of Chemical Intermediates* 20 (3-5), 335-384.
- Kligerman, A. D., Mottus, K., Erexson, G. L. (1995): Cytogenetic analyses of the in vitro and in vivo responses of murine cells to peroxyacetyl nitrate (PAN). *Mut. Res.* 341, 199-206.
- Koukol, J., Dugger, Jr., W. M., Palmer, R. L. (1967): Inhibitory effect of peroxyacetyl nitrate on cyclic photophosphorylation by chloroplasts from black valentine bean leaves. *Plant Physiol.* 42, 1419-1422.
- Kourtidis, K. A., Fabian, P., Zerefos, C., Rappenglück, B. (1993): Peroxyacetyl Nitrate (PAN), Peroxypropionyl Nitrate (PPN) and PAN/Ozone ratio measurements at three sites in Germany. *Tellus*, 45B, 442-457.
- Kroghes, T., Danalatos, D., Glavas, S., Collin, P., Toupances, G., Hollander, J. C. Th., Schmidt, R., Ožila, P., Romeo, R., Ciccioli, P., Dipalo, V., Cecinato, A., Pater, R. F., Bomboi, M. T., Rudolph, J., Miller, P., Schrimpf, W., Libert, Y., Geiss, H. (1996): Interlaboratory Calibration of Peroxyacetyl Nitrate Liquid Standards. *Atmos. Environ.* 30, 991-996.
- Kruysse, A., Feron, V. J., Immel, H. R., Spit, B. J., van Esch, G. J. (1977): Short-term inhalation toxicity studies with peroxyacetyl nitrate in rats. *Toxicol.* 8, 231-249.
- Lin, K. T., Xue, J. Y., Nomen, M., Spur, B., Wong, P. Y. K. (1995): Peroxynitrite-induced apoptosis in HL-60 cells. *J. Biol. Chem.* 270, 16487-16490.
- Lin, J.-K., Chen, K.-J., Liu, G.-Y., Chu, Lin-Shiau, S.-Y. (2000): Nitration and hydroxylation of aromatic amino acid and guanine by the air pollutant peroxyacetyl nitrate. *Chem.-Biol. Interactions* 127, 219-236.
- Liu, G. Y., Xue, J. Y., Lin-Shiau, S. Y., Lin, J. K. (1999): Peroxyacetylnitrate-induced apoptosis through generation of reactive oxygen species in HL-60 cells. *Mol. Carcinogen.* 25, 196-206.
- Lovelock, J. E. (1977): PAN in the natural environment: its possible significance in the epidemiology of skin cancer. *Ambio* 6, 131-133.
- McFadyen, G. G., Cape, J. N. (1999): Physical and chemical influences on PAN concentrations at a rural site. *Atmos. Environ.* 33, 2929-2940.
- McFadyen, G. G., Cape, J. N. (1999): Spring time sources and sinks of PAN in the UK and its contribution to acidification and nitrification of cloud water. *Atmos. Res.* 50, 359-371.
- Mihelcic, D., Klemp, D., Müsgen, P., Pätz, H. W., Volz-Thomas, (1993): Simultaneous Measurements of Peroxy and Nitrate Radicals at J. *Atmos. Chem.* 16, 313-335.
- Miller, K. P., Rudolph, J. (1992): Measurements of Peroxyacetylnitrate in the Marine Boundary layer over the Atlantic. *J. Atmos. Chem.* 15, 361-367.
- Moschonas, N., Glavas, S. (2000): Simple cryoconcentration technique for the determination of peroxyacetyl and alkyl nitrates. *J. Chromatogr. A*, 902, 405-411.
- Mudd, J. B. (1975): Peroxyacetyl nitrates. In: Response of plants to air pollution (Mudd, J. B., Kozlowski, T. T. Eds.). Academic Press, New York, pp. 97-119.
- Munger J.W., Jacob, D. J., Fan, S.-M., Colman, A. S., Dibb, J. E. (1999): Concentrations and snow-atmosphere fluxes of reactive nitrogen at Summit, Greenland. *J. Geoph. Res.* 104, 13721-13734.
- Muthuramu, K., Shepson, P. B., O'Brien, J. M. (1993): Preparation, Analysis, and Atmospheric Production of Multifunctional Organic Nitrates. *Environ. Sci. Technol.*, 27, 1993.
- Nielsen, T., Samuelsson, U., Grennfelt, C., and Thomsen, E. L. (1981): Peroxyacetyl nitrate in long-range transported polluted air. *Nature* 293, 553-555.
- Nover, H., Botzenhart, K. (1985): Bactericidal effects of photochemical smog constituents produced by a flow reactor. III. Communication: determination of mutagenic effects of photochemical smog on E. coli K12 343/113. *Zentralbl. Bakteriol. Mikrobiol. Hyg.* B181, 71-80.
- Orlando, J. J., Tyndall, G. S., Calvert, J. G. (1992): Thermal-decomposition pathways for peroxyacetyl nitrate (PAN) – implications for atmospheric methyl nitrate levels. *Atmos. Environ. A – General Topics* 26, 3111-3118.

- Peak, M. J., Belser, W. L. (1969):** Some effects of the air pollutant, peroxyacetyl nitrate, upon deoxyribonucleic acid and upon nucleic acid bases. *Atmos. Environ.* 3, 385-397.
- Penkett, S. A., Brice, K. A. (1986):** The spring maximum in photo-oxidants in Northern Hemisphere troposphere. *Nature* 319, 655-657.
- Rappenglück, B., Kourtidis K., Fabian P. (1993):** Measurement of ozone and peroxyacetyl nitrate (PAN) in Munich, *Atmos. Environ.* 27B, 293-305.
- Roberts J. (1990):** Review article: The Atmospheric Chemistry of Organic Nitrates. *Atmos. Environ.* 24A, 243-287.
- Roberts, J. M., Bertman, S. B., Shepson, P. B., Kleindienst T. E., Smith, D. F. (1995):** *Environ. Sci. Technol.*, 29, 286- .
- Roumelis N., Evmorfopoulou E., Glavas S. (1992):** Formation of Ozone, PAN, PPN, and Nitric Acid in Irradiations of Gasoline Vapours under Atmospheric Conditions. *Chemosphere*, 24, 1447-1467.
- Schmidt, R.W.H., Slemr, F., Schurath, U. (1998):** Airborne Peroxyacetyl Nitrate (PAN) and Peroxypropionyl Nitrate (PPN) Measurements during Tract 1992. *Atmos. Environ.* 32, 1203-1227.
- Schrimpf, W., Miller, K. P., Johnen, F. J., Lienaerts, K., Rudolph, J. (1995):** An optimized method for airborne peroxyacetyl nitrate (PAN) measurements. *J. Atmos. Chem.*, 22, 303-317.
- Schrimpf, W., Linaerts, K., Miller, K. P., Koppmann, R., Rudolph, J. (1998):** Peroxyacetyl nitrate (PAN) measurements during the POPCORN campaign. *J. Atmos. Chem.*, 31, 139-159.
- Schwartz, S. E. (1986):** Mass-transport considerations pertinent to aqueous phase reactions of gases in liquid-water clouds. Proceedings of the NATO Advanced Study Institute on Chemistry of Multiphase Atmospheric Systems. Springer, Berlin, pp. 415-471.
- Seefeld, S., Kerr, J. A. (1997):** Kinetic of the Reactions of Propionylperoxy Radicals with NO and NO₂: Peroxypropionyl Nitrate Formation under Laboratory Conditions Related to the Troposphere. *Environ. Sci. Technol.*, 31, 2949-2953.
- Seinfeld, J. H., Pandris, S. N. (1998):** Atmospheric Chemistry and Physics; Chap. Chemistry and troposphere, 282 - 284; J. Wiley & Sons, Inc., New York.
- Shiraishi, F., Hashimoto S., Bandow, H. (1986):** Induction of sister-chromatid exchanges in Chinese hamster V79 cells by exposure to the photochemical products of toluene plus NO₂ in the gas-phase. *Mutat. Res.* 173, 135-139.
- Singh, H. B., Hanst, P. L., 1981:** Peroxyacetyl nitrate (PAN) in the unpolluted atmosphere: An important reservoir for nitrogen oxides. *Geophys. Res. Lett.* 8, 941-944.
- Sing, H. B., Salas, L. J., Viezee, W. (1986):** Global distribution of peroacetyl nitrate. *Nature* 321, 588-591.
- Singh, H. B., Salas, L. J. (1989):** Measurements of peroxyacetyl nitrate (PAN) and peroxypropionyl nitrate (PPN) at selected urban, rural and remote sites. *Atmos. Environ.* 23, 231-238.
- Singh, H. B., Kinakidou, M., Crutzen P. J., and Jakob, D. J. (1995):** High concentrations and photochemical fate of oxygenated hydrocarbons in the global troposphere. *Nature*, 378, 50-54.
- Stephens, E. R., Darley, E. F., Taylor, O. C., Scott, W. E. (1961):** Photochemical reaction products in air pollution. *Int. J. Air Water Pollut.* 4, 79-100.
- Stephens, E. R. (1969):** The formation, reactions and properties of peroxyacetyl nitrates in photochemical air pollution. *Adv. Environ. Sci. Technol.* 1, 119-146.
- Stockwell W. R., Milford J. B., Gao D., Yang Z.-J. (1995):** The Effect of Acetyl Peroxy-Peroxy Radical reactions on Peroxyacetyl Nitrate and Ozone Concentrations. *Atmos. Environ.* 29, 1591-1599.
- Sun, E. J., Huang, M. H. (1995):** Detection of peroxyacetyl nitrate at phytotoxic level and its effects on vegetation in Taiwan. *Atmos. Environ.* 29, 2899-2904.
- Suppan, P., Fabian, P., Vyras, L., Gryning, S. E. (1998):** The behaviour of ozone and peroxyacetyl nitrate concentrations for different wind regimes during the MEDCAPHOT-TRACE campaign in the Greater area of Athína, Greece. *Atmos. Environ.* 32, 2089-2102.
- Tanner, R. L., Miguel, A. H., de Andrade, J. B., Gaffney, J. S., Streit, G. E. (1988):** Atmospheric chemistry of aldehydes: enhanced peroxyacetyl nitrate formation from ethanol-fueled vehicular emissions. *Environ. Sci. Technol.*, 22, 1026-1034.
- Taylor, O. C. (1969):** Importance of peroxyacetyl nitrate (PAN) as a phytotoxic air pollutant. *J. Air Pollut. Control Assoc.* 19, 347-351.
- Temple, P. J., Taylor, O. C. (1983):** World-wide ambient measurements of peroxyacetyl nitrate (PAN) and implications for plant injury. *Atmos. Environ.* 17, 1583-1587.

- Tsalkani N., Perros, P., Toupance, G. (1987):** High PAN concentrations during nonsummer periods – a study of 2 episodes in Creteil (Paris), France. *J. Atmos. Chem.* 5, 291-299.
- Tsalkani, N., Perros, P., Dutot, A. L., Toupance, G. (1991):** One-year measurements of PAN in the Paris basin – effect of meteorological parameters. *Atmos. Environ. A – General Topics* 25, 1941-1949.
- Tuazon, E. C., Winer, A. M., Pitts, J. N., Jr. (1981):** Trace pollutant concentrations in a multiday smog episode in the California south coast air basin by long path Fourier transform infrared spectrometry. *Environ. Sci. Technol.* 15, 1232-1242.
- US EPA (1978):** Air quality criteria for ozone and other photochemical oxidants. EPA Report 600/8-78-004, Research Triangle Park, NC.
- Vyskocil, A., Viau, C., Lamy, S. (1998):** Peroxyacetyl nitrate: review of toxicity. *Hum. Exp. Toxicol.* 17, 212-220.
- Warneck, P., Zerbach, T. (1992):** Synthesis of Peroxyacetyl Nitrate in Air by Acetone Photolysis. *Environ. Sci. Technol.*, 26, 74-79.
- Watanabe, I., Nakanishi, M., Tomita, J., Hatakeyama, S., Murano, K., Mukai, H., Bandou, H. (1998):** Atmospheric peroxyacyl nitrates in urban/remote sites and the lower troposphere around Japan. *Environ. Pollut.* 102, S1, 253-261.
- Whitten, G. Z. (1998):** Comment on potential air quality effects of using ethanol-gasoline fuel blends: a field study in Albuquerque, New Mexico. *Environ. Sci. Technol.* 32, 3840-3841.