

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2022111509

秦志勇, 张红, 汪水兵, 等. 苏皖鲁豫典型城市过氧乙酰硝酸酯 (PAN) 污染特征分析[J]. 环境化学, 2024, 43(5): 1599-1607.

QIN Zhiyong, ZHANG Hong, WANG Shuibing, et al. Analysis of photochemical pollution potential characteristics based on PAN observation in the border area of Jiangsu, Anhui, Shandong and Henan[J]. Environmental Chemistry, 2024, 43 (5): 1599-1607.

苏皖鲁豫典型城市过氧乙酰硝酸酯 (PAN) 污染特征分析*

秦志勇 张红** 汪水兵 洪星园 王馨琦 朱森 卫尤文

(安徽省生态环境科学研究院, 合肥, 230009)

摘要 为探究苏皖鲁豫区域光化学污染特征, 于2021年10月和2022年6月在淮北市开展光化学污染产物过氧乙酰硝酸酯 (peroxyacetyl nitrate, PAN) 的在线监测, 分析了PAN浓度特征、空间来源、产生速率和变化趋势. 观测结果表明, 观测处2021年10月PAN的浓度范围为 $(0.08—1.44) \times 10^{-9}$, 2022年6月的浓度范围为 $(0.61—5.72) \times 10^{-9}$; PAN的峰值大部分出现在NO/NO₂比值较低的时段. 结合气团后向轨迹, 2021年10月观测处PAN的潜在源贡献函数(PSCF)高值区范围出现在南部方向, 可能是因为西南方向相近城市较高的前体物排放; 2022年6月高值区主要出现在北部和东南部, 显示山东省西南部是潜在源贡献地区, 东南方向的气团在工业化程度较高的城市群之间存在长距离运输.

关键词 过氧乙酰硝酸酯(PAN), 光化学污染特征, 苏皖鲁豫, 在线监测.

中图分类号 X-1; O6 文献标识码 A

Analysis of photochemical pollution potential characteristics based on PAN observation in the border area of Jiangsu, Anhui, Shandong and Henan

QIN Zhiyong ZHANG Hong** WANG Shuibing HONG Xingyuan WANG Xinqi
ZHU Sen WEI Youwen

(Anhui Provincial Academy of Eco-Environmental Science Research, Hefei, 230009, China)

Abstract In order to explore the potential of photochemical pollution in the regions of Jiangsu, Anhui, Shandong and Henan, the online monitoring of peroxyacetyl nitrate (PAN), a product of photochemical pollution, was carried out in Huaibei City in October 2021 and June 2022, and the concentration characteristics, spatial sources, production rate and change trend of PAN were analyzed. The observation results show that the concentration range of PAN at the observation site is $(0.08—1.44) \times 10^{-9}$ in October 2021 and $(0.61—5.72) \times 10^{-9}$ in June 2022. Most of the peak of PAN appeared in the period of low NO/NO₂ ratio. In combination with the backward trajectory of the air mass, the high value range of the potential source contribution function (PSCF) of PAN at the observation site in October 2021 appears in the south, which may be due to the higher precursor emissions in the cities near the southwest. In June 2022, the high value areas mainly appeared in the north and southeast, indicating that the southwest of Shandong Province is a potential source

2022年11月15日收稿(Received: November 15, 2022).

* 安徽省自然科学基金(2108085MD138)和安徽省博士后研究基金(2021B548)资助.

Supported by the Natural Science Foundation of Anhui Province (2108085MD138) and the Anhui Postdoctoral Science Foundation (2021B548).

** 通信联系人 **Corresponding author**, E-mail: fiendlevil@163.com

contribution area, and the air mass in the southeast has long distance transportation between the urban agglomerations with a high degree of industrialization.

Keywords PAN, photochemical pollution potential, the Border Area of Jiangsu, Anhui, Shandong and Henan, online monitoring.

近年来,我国越来越重视臭氧(O₃)污染,在多区域范围内 O₃ 已取代颗粒物成为首要污染物^[1-3]. 苏皖鲁豫交界地区位于汾渭平原和长三角之间,已成为继京津冀等区域之后,新的联防联控重点控制区域^[4-6]. 该地区位于共有 22 个城市,基础排放量大,空气质量改善进程总体相对滞后,臭氧浓度高且上升趋势明显,光化学污染过程呈现出与周边地区的同步性^[7]. 目前针对该区域研究较少,相关监测持续时间较短,无法表征长时间的光化学污染特征变化. 亟需对苏皖鲁豫区域加以重点关注,补齐大气污染防治短板,对于该区域的 O₃ 污染治理能力提高和大气光化学污染防治策略制定具有重要的意义.

过氧乙酰硝酸酯(CH₃C(O)OONO₂, PAN)是光化学烟雾的关键产物^[8-10]. PAN 属于非自然过程排放的污染物,仅通过人类活动排放的前体污染物的光化学反应生成,是光化学污染的重要指示剂^[11-12]. 大气中挥发性有机物(VOCs)在氧化过程中,可生成 PA 自由基(Peroxyacetyl Radical),而后 PA 可与 NO₂ 结合生成 PAN^[13-14]. PAN 在对流层上部稳定,但在大气对流层下部具有明显的热不稳定性,与 O₃ 相比不易远距离输送,能更好地反映本地区域的光化学污染情况^[15-17]. 在国内,包括城市、郊区、农村和偏远地区,都有 PAN 的时空变化及其形成机制的相关研究. Yuan 等^[18] 研究表明,在珠三角农村地区, PAN 的增加主要受气相化学控制,其次是垂直运输,而其损失主要受水平运输和干沉积的调节. Liu 等^[19] 研究表明,高环境浓度的细颗粒物和气态亚硝酸可以显著促进 PAN 的形成. Xia 等^[20] 基于稳态模型研究表明,在东南沿海地区生物质燃烧源是 PA 自由基的重要来源.

淮北市位于苏皖鲁豫交界地区中心位置,地处苏豫皖三省交界,经济发展迅速,近年来光化学污染频发. 本研究于 2021 年秋季(10 月)和 2022 年夏季(6 月)利用 PAN 在线监测,在淮北市开展 PAN 污染特征分析与来源研究,对于探究苏皖鲁豫交界地区大气光化学污染及变化规律,加强局地区域光化学污染的理解和防控,将具有积极意义.

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 监测方案

本研究于 2021 年 10 月和 2022 年的 6 月,在淮北市进行 PAN 浓度在线监测. 用 10 月份的监测数据代表秋季,6 月份的代表夏季,分别获得了 21 d 和 16 d 的 PAN 有效浓度数据. 采样地点位于淮北市(116.73°E, 33.89°N)某开发区空旷地,采样高度 4.5 m 左右,空间位置如图 1 所示.

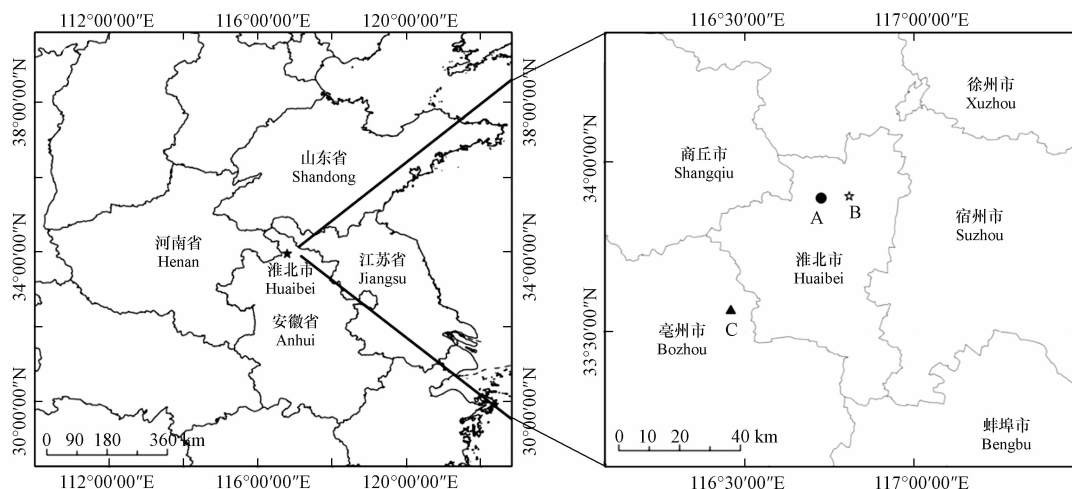


图 1 监测点(A),烈山区政府站点(B),58113 气象站(C)分布图

Fig.1 The locations of observation site (A), LSQ air quality monitoring station (B), and the meteorological monitoring station numbered 58113(C)

监测点周边无高大建筑遮挡, 采样和数据审核符合《环境空气质量自动监测技术规范》和《国家大气光化学监测网自动监测数据审核技术指南(2021 版)(试行)》中的相关要求。

本研究使用 PAN 大气在线监测系统(PANs-1000, 聚光科技, 2020.11), 该分析仪包含气相色谱仪(GC-ECD)、校准仪和零气发生器。可支持 5 min 分辨率的大气环境 PAN 浓度自动连续监测, 以采样泵为动力, 控制三通电磁阀选择通过空气样品或校准样品。在采样模式下, 样品通过聚四氟乙烯微孔滤膜过滤后进入系统, 通过六通阀进入定量环; 采样结束后, 通过六通阀切换, 开始进样。在进样模式下, 定量环与载气气路连接, 样品随载气进入色谱柱后进行分离。分离后的组分被带入到 ECD 检测器中, 得到 PAN 检测结果。标定时, 校准仪和零气发生器配合在紫外光照下光解生成 PAN 标气; 再与稀释气混合稀释到所需标定浓度进行分析。为保证数据准确性, 在观测期间每周绘制一条标准曲线, 每条标准曲线采用 6 个浓度梯度(0—10)×10⁻⁹, 标准曲线 R² 均大于 0.98, 重复性≤3%, 最低检出限 0.5×10⁻⁹。

1.2 PAN 的空间来源解析

本研究将利用潜在源贡献函数(potential source contribution function, PSCF)评估该监测点 PAN 污染最可能的来源区域。研究首先基于美国国家环境预测中心全球资料同化系统数据 GDAS(<ftp://arlftp.arlhq.noaa.gov/pub/archives>), 使用 HYSPLIT 模型在监测点(500m AGL)处模拟气团的后向轨迹。考虑到 PAN 热解大气寿命较短, 本研究进行 1 h 后向轨迹计算。结合后向轨迹与 PAN 的监测值, 利用 TrajStat 软件对 PSCF 值进行计算。PSCF 值表示特定网格中污染轨迹数(污染物浓度超过设定阈值)占通过该网格轨迹总数的概率, 在 0—1 范围内, 其数值越高, 表示该网格区域对受体点污染物浓度的潜在源贡献值越大。研究区域空间网格分辨率为 1°×1°, 污染标准值设置为观测期间 PAN 小时浓度的第 50 百分位数, 引入了权重函数以降低不确定性^[21]。

1.3 地面气象和大气污染物浓度数据来源

基于国家气象科学数据中心(<http://data.cma.cn>), 采集了 58113 气象站点(116.45°E, 33.56°N)的温度(*T*)和相对湿度(RH)气象数据。观测站点光解速率常数的监测采用大气光解速率分析仪(PFS-100, Focused Photonics Inc, 2020.9), 利用石英接收头收集来自各个方向的太阳辐射, 可获得 210—790 nm 的光谱, 并能计算 *J*(O¹D)的光解速率。基于安徽省生态环境厅空气质量实时数据发布平台(<https://sthjt.ah.gov.cn/site/tpl/5371>), 采集距 PAN 监测点最近(7.7 km)的烈山区政府国控站点(116.80°E, 33.90°N)的地面 NO₂、NO、O₃ 浓度数据。气象数据和大气污染物浓度数据覆盖 PAN 的观测期间, 时间分辨率为 1 h。

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 PAN 污染水平特征

2021 年 10 月, PAN 的体积分数平均值为(0.42±0.24)×10⁻⁹, 远低于 2022 年 6 月夏季的浓度均值为(1.87±0.86)×10⁻⁹, 主要原因是 PAN 作为一种典型的光化学反应二次污染物, 夏季的高温强辐射都会造成 PAN 的形成和累积。观测期间 PAN 体积分数范围在 2021 年 10 月和 2022 年 6 月分别为(0.08—1.44)×10⁻⁹和(0.61—5.72)×10⁻⁹。淮北市 PAN 体积分数水平均值和最大值与国内其他重点区域城市文献观测结果对比如表 1 所示。本监测点 10 月份的 PAN 均值浓度低于苏皖鲁豫交界地区的青岛市。在其它 3 个重点区域中与深圳市相近, 但仍高于国内外各背景站^[22], 说明秋季淮北市大气光化学污染问题依然存在。夏季时段内苏皖鲁豫区域的 PAN 最大值浓度明显高于表中所列其它三大重点区域城市。这表明了目前苏皖鲁豫区域内夏季的光化学污染仍处在较严重范围内, 应加强对该区域内光化学污染的研究。

表 1 国内不同地区 PAN 浓度均值和最大值对比

Table 1 PAN concentrations in this study and comparison with the other sites in the urban regions

区域 Region	城市 City	观测时间 Observation time	平均值/(×10 ⁻⁹) Average	最大值/(×10 ⁻⁹) Maximum	参考文献
京津冀	北京	2021年7月	0.89	—	[23]
	北京	2010年1—3月	0.70	3.51	[22]

续表 1

区域 Region	城市 City	观测时间 Observation time	平均值/($\times 10^{-9}$) Average	最大值/($\times 10^{-9}$) Maximum	参考文献
京津冀	天津	2018年9月	0.93	—	[8]
	北京	2016年11月—2017年1月	1.1	7.1	[24]
苏皖鲁豫交界地区	淮北	2021年10月	0.42	1.44	本研究
	淮北	2022年6月	1.87	5.72	本研究
	青岛	2018年10—11月	0.75	5.83	[13]
		2019年7—8月	0.81	7.82	[13]
长三角	上海	2017	0.7	7.0	[9]
	合肥	2016年8月	1.10	4.65	[25]
	浙江	2019年6—10月	0.66	4.35	[26]
珠三角	深圳	2018年9—10月	0.56	3.90	[20]
	厦门	2020年3—11月	0.92	—	[14]

2.2 PAN 浓度日变化特征

大气污染物的日变化特征可以反映源排放和大气化学反应的综合影响^[14]. 观测期间 PAN、O₃、NO₂ 和气象因子的日变化趋势如图 2 所示. 两个季节 PAN 日变化浓度均呈单峰型特征, 在 2021 年秋季峰值 (0.56×10^{-9}) 出现在 12:00—13:00; 在 2022 年夏季提前两小时 (10:00—12:00) 达到峰值, 而其峰值浓度是秋季的 4.88 倍. PAN 体积分数在上午随着太阳辐射加强而不断升高, 正午达峰, 夏季 PAN 出现较早且较高的峰值是由于较高的太阳辐射强度和温度, 这促进了 PAN 的产生和热分解^[27]. 受强烈的光化学反应条件、周边地区的区域输送和大气背景水平增加的影响, 淮北市夏季的 PAN 浓度水平高于秋季, 这和其它地区的研究一致^[13,28].

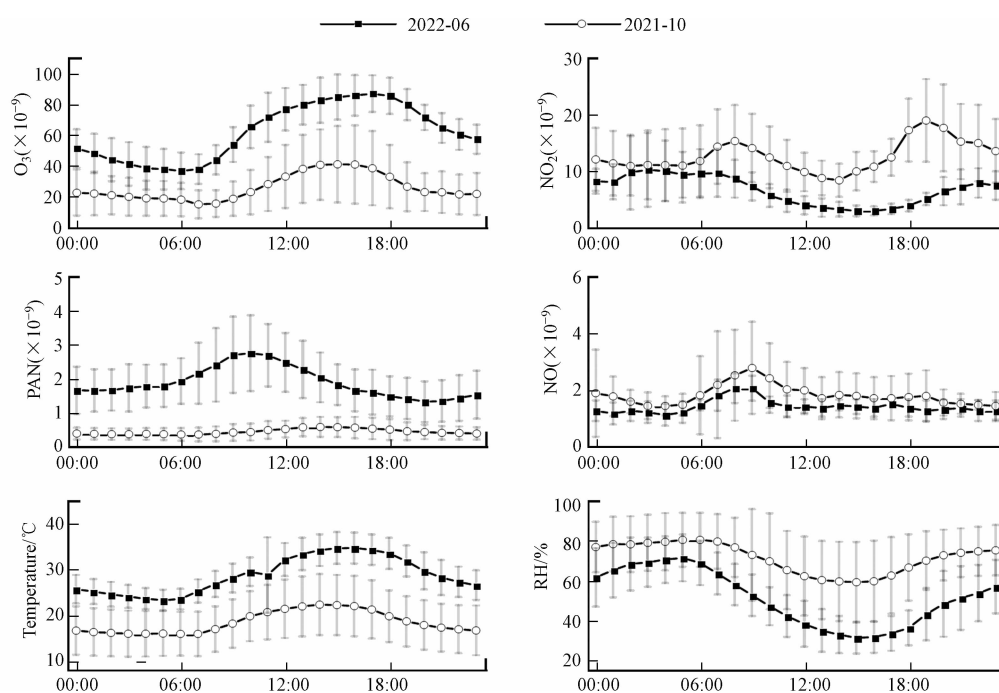


图 2 PAN 及其相关物种在秋季和夏季的日变化

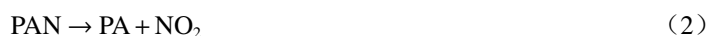
Fig.2 Diurnal variations of PAN and its related species in autumn and summer

淮北市 PAN 日变化特征与合肥市^[25]和厦门市^[14]相一致, 而北京市^[23]和青岛市^[13]均为双峰型, 在 18 时至 20 时出现第二个相对低的峰值. 这种情况的主要原因可能是与观测地点和时段有关, 本研究监测点位于郊区, 呈双峰型变化的城市监测点多数位于市区内, 城市晚高峰期间前体物的排放会促使光化学反应活性升高, 促进 PAN 浓度的二次抬升. 除此之外, 相对南方城市, 北方城市夏秋季夜间温度较低, 不利于 PAN 热解, 仍有较高残留.

NO₂ 是 PAN 的主要前体物之一, 日变化趋势呈双峰分布, 秋季两个峰值出现在 08:00 和 19:00, 夏季则出现在 03:00 和 22:00, 白天的趋势符合光化学生成特征. NO 两个季节最高值均出现在 08:00—09:00, 与早高峰汽车尾气排放有关. 氮氧化物夏季整体平均浓度低于秋季, 与气象条件和输送等因素有很大关系^[29]. O₃ 日变化趋势与温度的相一致, 呈单峰型, 峰值出现在午后, 夏季 O₃ 平均浓度高于秋季. 有研究表明, 高温低湿环境条件下, 更容易产生光化学污染^[5-6].

2.3 PAN 生成速率变化特征

PA 自由基 (Peroxyacetyl Radical) 在光化学反应中起着非常重要的作用, 目前直接测量 PA 自由基仍然非常困难^[30-31]. 除化学过程外, 动力和沉积过程也会影响 PA 的变化. 在短时间内和稳定的大气条件下, 可以忽略物理过程的贡献, 用 $d[\text{PAN}]/dt$ 表示 PAN 的瞬时变化率来体现化学过程影响^[32]. 假设 PAN 的生成过程(1)和热分解过程(2)相对平衡, PA 自由基可通过与 NO 反应去除(3), 则 PA 自由基浓度可使用公式(4)进行估算. PAN 生成速率 (R_{PAN}) 可直接反映光化学污染前体物的贡献, 同时规避了 PAN 的热解, 因此本研究拟采用 Zhang 等^[32] 的方法, 使用公式(5)来进行小时分辨率的生成速率计算, 用 R_{PAN} 表征光化学污染生成特征, 单位为 $10^{-9} \cdot \text{h}^{-1}$.



$$C_{\text{PA}} = \frac{\left(\frac{d[\text{PAN}]}{dt} + k_2[\text{PAN}] \right)}{k_1[\text{NO}_2]} \quad (4)$$

$$R_{\text{PAN}} = k_1[C_{\text{PA}}][\text{NO}_2] \quad (5)$$

式中, $k_1 (9.5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot (\text{molecule} \cdot \text{s})^{-1})$ 、 $k_2 (2.52 \times 10^{16} \exp^{-13573/T} \text{ s}^{-1})$ 分别是反应式(1)和(2)的速率常数, T 表示温度(单位: $^{\circ}\text{C}$)^[13]. 本研究中, 用臭氧光解速率常数 $J(\text{O}^1\text{D})$ 来近似反映近地面的光辐射强度变化趋势^[26].

计算结果如图 3 所示, 夏季 C_{PA} 自由基浓度均值为 $(0.91 \pm 0.90) \times 10^{-12}$, 范围为 $(0.02 - 5.02) \times 10^{-12}$; 而秋季 C_{PA} 自由基浓度均值为 $(0.08 \pm 0.19) \times 10^{-12}$, 范围为 $(0.001 - 1.75) \times 10^{-12}$.

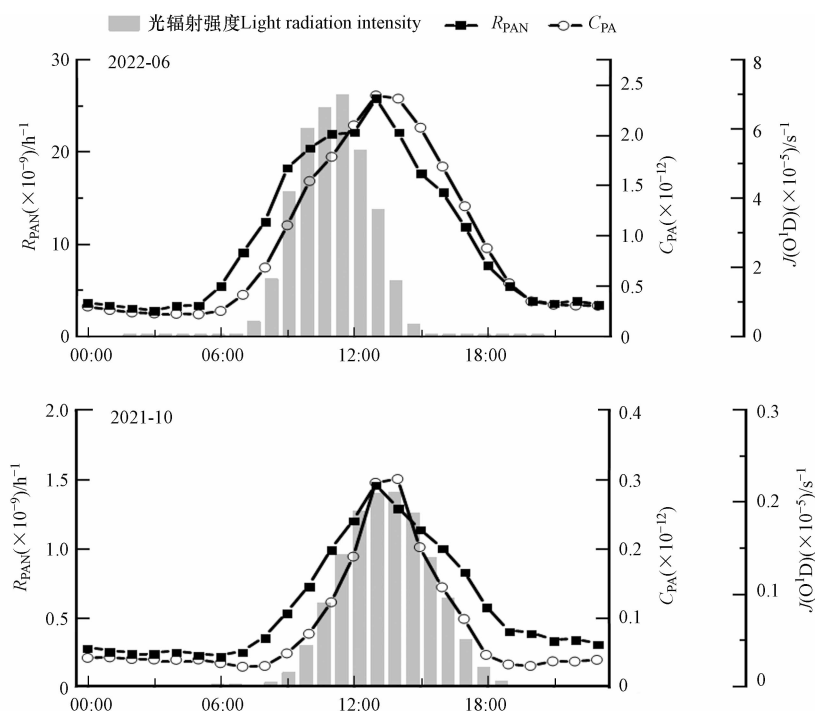


图 3 PA 自由基及 PAN 生成速率在秋季和夏季的日变化

Fig.3 Diurnal variations of Peroxyacetyl Radical and RPAN in autumn and summer

C_{PA} 自由基昼高夜低的日变化规律与其主要基于日间光化学反应生成相一致。 R_{PAN} 变化规律与 C_{PA} 自由基一致, 夏季 R_{PAN} 均值为 $(7.43 \pm 6.44) \times 10^{-9} \cdot \text{h}^{-1}$, 峰值出现在 13:00, 与 C_{PA} 自由基峰值时间一致。秋季 R_{PAN} 均值为 $(0.56 \pm 0.95) \times 10^{-9} \cdot \text{h}^{-1}$ 。值得注意的是, 秋季 R_{PAN} 与夏季略有不同, 除了在 13:00 的第一个峰值外, 在 20:00 出现第二个较小的峰, 结合图 2 可知与这一时段氮氧化物的排放增加有关。夏季 C_{PA} 自由基和 R_{PAN} 显著高于秋季, 与夏季强烈的光辐射有关。可以看出, 夏季光辐射强度达到最大值后 C_{PA} 自由基和 R_{PAN} 仍在升高, 说明淮北市夏季光化学反应更加强烈。

2.4 PAN 和其它物种的关系

2.4.1 PAN 与 O_3 关系分析

由于挥发性有机物和氮氧化物的光化学反应都产生 PAN 与 O_3 , 因此可通过分析 PAN 和 O_3 相关性, 作为判断空气质量的指标^[19]。图 4 给出了两个观测月份 PAN 与 O_3 小时均值散点图和线性拟合。秋季时 PAN 与 O_3 呈现较好的正相关($r=0.72$), 表明它们很可能来自相同的光化学过程, 或者来自共同的传输区域。整个秋季观测期间 PAN 与 O_3 的斜率为 0.01, 低于京津廊城市^[22,24] 和其他区域背景点^[18,23], 这意味着 PAN 相对于 O_3 的生产效率相对较低, 可能是由于挥发性有机物和氮氧化物等前体物水平下降, 或者受其他地区清洁空气输送的影响。而夏季时 PAN 与 O_3 的相关性不明显, 夏季温度更高, 而 PAN 具有热不稳定性, 高温时段可通过热分解反应生成 PA 自由基和 NO_2 ^[19]。同时这也表明夏季观测期间光化学污染物可能存在不同的来源, PAN 高温条件下主要来自于本地生成, O_3 的来源还有区域传输, 也与各自不同的去除途径有关。这也表示秋季时苏皖鲁豫区域应控制本地光化学污染物生成, 而夏季时本地生成和区域传输都应该加以重视。

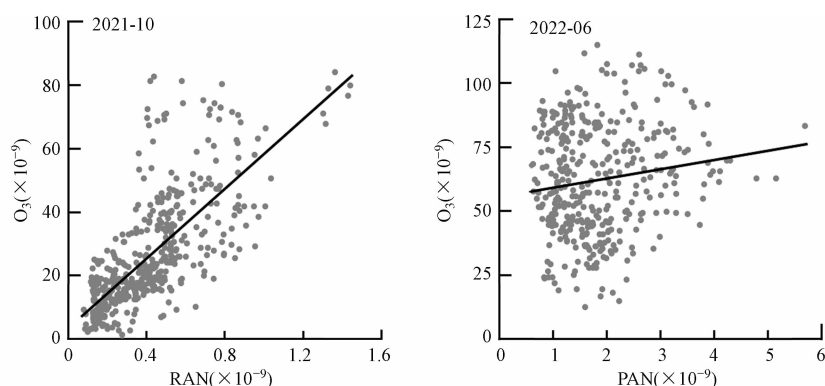


图 4 PAN 与 O_3 散点图与拟合曲线

Fig.4 Scatter plot and fitting curve of PAN and O_3

2.4.2 PAN 和 NO_2 关系分析

化学反应式(1)、式(2)和式(3)表明 PAN 与 NO_2 之间存在相互关系。本研究中 PAN 与 NO_2 的相关性如图 5 所示。

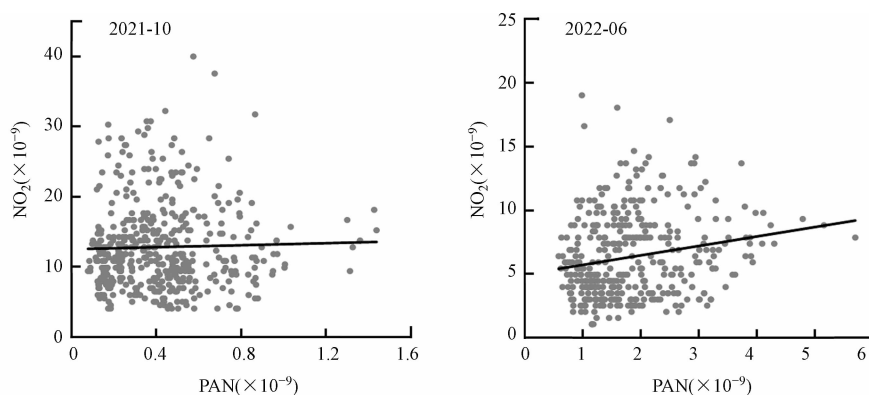


图 5 PAN 与 NO_2 散点关系图

Fig.5 Scatter plots showing the relationships between PAN and NO_2

十月份二者皮尔逊积矩相关系数为 0.028, 六月份相关系数为 0.194; 两个月份的观测结果均显示相关性较差. 由反应式(1)可以看出 NO_2 是 PAN 生成的重要前体物, 但高浓度的 NO_2 会和 VOCs 形成竞争, 从而制约 PA 自由基的生成, 这会抑制 PAN 的生成产生. 本研究获取的 PAN 与 NO_2 的相关性与其他城市地区^[23,26]的研究较为一致, 但有研究^[22]显示偏远地区背景站的观测中 PAN 与 NO_2 的呈现很强的相关性, 这可能与城市地区 NO_2 的浓度水平较高有关.

2.4.3 PAN 和 NO/NO_2 比值的关系统分析

众多研究^[12,26]指出 NO/NO_2 的值是影响 PAN 热分解速率的重要因素, 从反应式(1)、式(2)和式(3)也可推导出. 本研究中 PAN 与 NO/NO_2 的相关性如图 6 所示, 两个月份 80% 以上的 PAN 散点落在 NO/NO_2 比值 0.4 下方. 这和 PAN 的热解去除途径有关, 反应式(3)中 NO 可通过消耗 PA 自由基降低 PAN 的生成速率, 当比值较低时, 更多的 PA 自由基参与与 NO_2 的反应, 最终生成 PAN^[33]. 因此大多数高浓度的 PAN 通常出现在 NO/NO_2 比值较低的时候, 进一步证实了 NO 对 PAN 去除的重要作用. 本研究中两者相关性不显著, 与长三角区域城市地区^[26]研究结果较为一致.

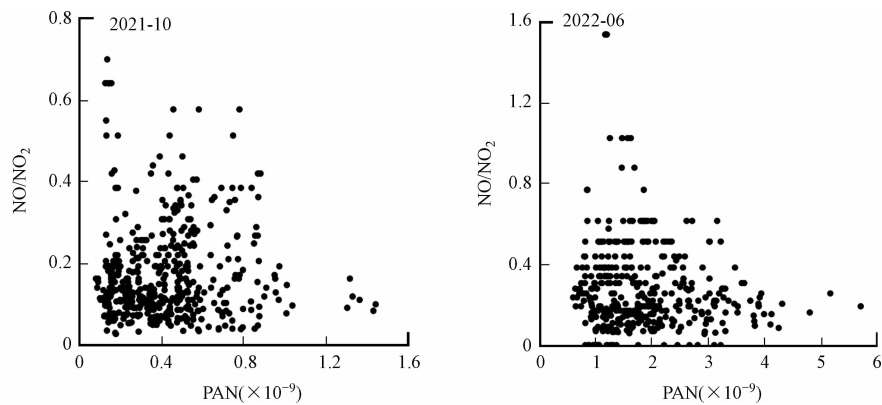


图 6 PAN 与 NO/NO_2 的散点关系图

Fig.6 Scatterplots showing the relationships between PAN and NO/NO_2

2.5 PAN 的空间来源解析

为判断 PAN 的空间来源解析, 研究区域输送对监测点光化学污染的影响, 采用 HYSPLIT 模型开展监测点处 500 m 气团的后向轨迹聚类分析, 同时利用 TrajStat 软件绘制 PAN 空间来源解析结果, 结果如图 7 所示. 分析结果表明, 2021 年 10 月, 该监测点主要受东北、北部和南部三个方向气团的影响, 占比分别为 34.48%、25.82% 和 18.06%; 而 2022 年 6 月主要受东南、西南和南部气团的影响, 占比分别为 41.43%、17.93% 和 17.33%.

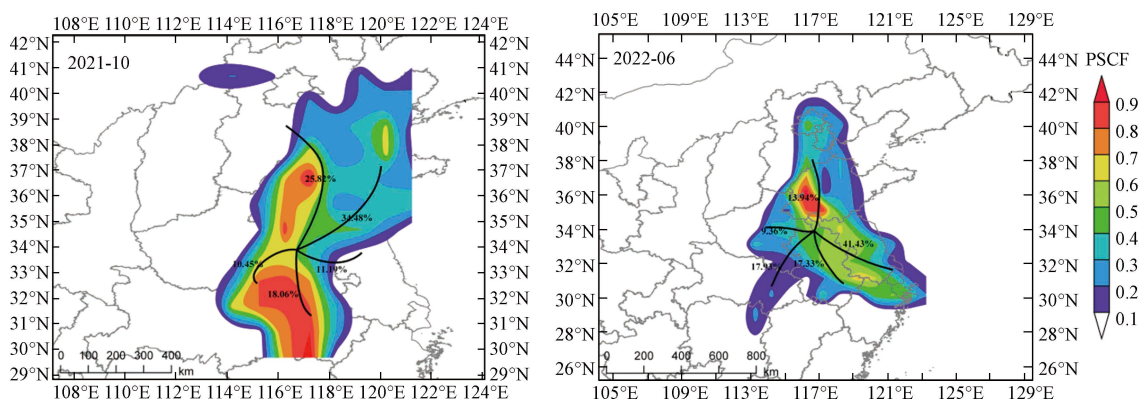


图 7 2021 年 10 月和 2022 年 6 月淮北市气团后向轨迹聚类分析及 PAN 的 PSCF 值分布情况

Fig.7 Clustering analysis of air masses backward trajectory in Huaibei and the PSCF value distribution of PAN in October of 2021 and June of 2022

2021 年 10 月 PSCF 高值区域主要出现在监测点南部, 即所有通过该区域的气团后向轨迹的 PAN 浓度超过设定阈值的概率为 40%—60%, 证明该区域对监测点 PAN 浓度的潜在源贡献较高. 这可

能主要源于西南方向的安庆市石化行业发达, VOCs 排放量较高; 淮南市的电力产业发达, 氮氧化物排放量较高, 都为 PAN 生成提供了丰富的前体物。

2022 年 6 月 PSCF 高值区主要出现在北部, PSCF 值达到 0.7—0.9, 显示了山东省西南部是 PAN 的潜在源贡献地区; 而在 17.93% 的西南部气团输送情况下, 该监测点西部方向亦未发现 PSCF 高值区, 表明该气团污染较轻; 41.43% 东南方向的气团, 表明在工业化程度较高的城市群(马鞍山、芜湖、南京)之间存在长距离运输。有研究表明, PAN 可作为 NO_x 和自由基的临时贮存器, 输送到偏远地区, 重新分配 NO_x, 并在大尺度区域范围内干预 O₃ 的生成^[34-35]。

3 结论 (Conclusion)

(1) 淮北市 PAN 的体积分数范围在 2021 年 10 月和 2022 年 6 月分别为 $(0.08—1.44) \times 10^{-9}$ 和 $(0.61—5.72) \times 10^{-9}$ 。两个季节 PAN 日变化浓度均呈单峰型特征, 东北方向的高值区显示出淮北市中心城区城市羽流的影响。区别于 O₃ 的长距离迁移特征, 秋季和夏季 PAN 污染主要来自当地产生和积累, 但相邻城市的短程迁移可能在一定程度上导致 PAN 浓度较高。

(2) 夏季 PA 自由基和 PAN 生成速率显著高于秋季, 与夏季强烈的光辐射有关。结合 PAN 和 O₃ 的观测值及其比值, 发现淮北市不仅在夏季遇到光化学污染, 而且秋季也存在光化学污染, 体现了苏皖鲁豫区域较强的大气氧化环境。

(3) 该观测处 PAN 浓度的潜在源, 2021 年 10 月高值区主要出现在监测点南部, 可能是因为西南方向相近城市较高的前体物排放。2022 年 6 月高值区主要出现在北部和东南部, 显示了泰安市是该监测点 PAN 的潜在源贡献地区; 东南方向的气团, 在工业化程度较高的城市群(马鞍山、芜湖、南京)之间存在长距离运输。这证明苏皖鲁豫交界地区当前光化学污染是一个区域性问題, 需要从区域尺度联防联控。

参考文献 (References)

- [1] 柴发合. 我国大气污染治理历程回顾与展望 [J]. 环境与可持续发展, 2020, 45(3): 5-15.
CHAI F H. Review and prospect on the atmospheric pollution control in China [J]. *Environment and Sustainable Development*, 2020, 45(3): 5-15 (in Chinese).
- [2] 姜华, 高健, 李红, 等. 我国大气污染协同防控理论框架初探 [J]. 环境科学研究, 2022, 35(3): 601-610.
JIANG H, GAO J, LI H, et al. Preliminary research on theoretical framework of cooperative control of air pollution in China [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2022, 35(3): 601-610 (in Chinese).
- [3] 张涵, 姜华, 高健, 等. PM_{2.5} 与臭氧污染形成机制及协同防控思路 [J]. 环境科学研究, 2022, 35(3): 611-620.
ZHANG H, JIANG H, GAO J, et al. Formation mechanism and management strategy of cooperative control of PM_{2.5} and O₃ [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2022, 35(3): 611-620 (in Chinese).
- [4] 花丛, 江琪, 迟茜元, 等. 我国中东部地区 2015—2020 年夏半年 PM_{2.5} 和臭氧复合污染气象特征分析 [J]. 环境科学研究, 2022, 35(3): 650-658.
HUA C, JIANG Q, CHI X Y, et al. Meteorological characteristics of PM_{2.5}-O₃ air combined pollution in central and Eastern China in the summer half years of 2015-2020 [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2022, 35(3): 650-658 (in Chinese).
- [5] 栗泽苑, 杨雷峰, 华道柱, 等. 2013—2018 年中国近地面臭氧浓度空间分布特征及其与气象因子的关系 [J]. 环境科学研究, 2021, 34(9): 2094-2104.
LI Z Y, YANG L F, HUA D Z, et al. Spatial pattern of surface ozone and its relationship with meteorological variables in China during 2013-2018 [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2021, 34(9): 2094-2104 (in Chinese).
- [6] 黄小刚, 赵景波, 曹军骥, 等. 中国城市 O₃ 浓度时空变化特征及驱动因素 [J]. 环境科学, 2019, 40(3): 1120-1131.
HUANG X G, ZHAO J B, CAO J J, et al. Spatial-temporal variation of ozone concentration and its driving factors in China [J]. *Environmental Science*, 2019, 40(3): 1120-1131 (in Chinese).
- [7] 汪旭颖, 严刚, 雷宇, 等. 苏皖鲁豫交界地区大气污染形势和问题分析 [J]. 环境保护, 2020, 48(17): 45-48.
WANG X Y, YAN G, LEI Y, et al. The status and problems of air pollution of the border area of Jiangsu, Anhui, Shandong and Henan [J]. *Environmental Protection*, 2020, 48(17): 45-48 (in Chinese).
- [8] QIU Y L, LIN W L, LI K, et al. Vertical characteristics of peroxyacetyl nitrate (PAN) from a 250-m tower in Northern China during September 2018 [J]. *Atmospheric Environment*, 2019, 213: 55-63.
- [9] ZHANG G, JING S G, XU W Y, et al. Simultaneous observation of atmospheric peroxyacetyl nitrate and ozone in the megacity of Shanghai, China: Regional transport and thermal decomposition [J]. *Environmental Pollution*, 2021, 274: 116570.
- [10] SUN M, ZHOU Y, WANG Y F, et al. Seasonal discrepancies in peroxyacetyl nitrate (PAN) and its correlation with ozone and PM_{2.5}:

- Effects of regional transport from circumjacent industrial cities[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 785: 147303.
- [11] ZHANG G, MU Y J, LIU J F, et al. Seasonal and diurnal variations of atmospheric peroxyacetyl nitrate, peroxypropionyl nitrate, and carbon tetrachloride in Beijing[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2014, 26(1): 65-74.
- [12] ZHANG G, MU Y J, ZHOU L X, et al. Summertime distributions of peroxyacetyl nitrate (PAN) and peroxypropionyl nitrate (PPN) in Beijing: Understanding the sources and major sink of PAN[J]. *Atmospheric Environment*, 2015, 103: 289-296.
- [13] LIU Y H, SHEN H Q, MU J S, et al. Formation of peroxyacetyl nitrate (PAN) and its impact on ozone production in the coastal atmosphere of Qingdao, North China[J]. *The Science of the Total Environment*, 2021, 778: 146265.
- [14] LIU T T, CHEN G J, CHEN J S, et al. Seasonal characteristics of atmospheric peroxyacetyl nitrate (PAN) in a coastal city of Southeast China: Explanatory factors and photochemical effects[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2022, 22(7): 4339-4353.
- [15] XU X B, ZHANG H L, LIN W L, et al. First simultaneous measurements of peroxyacetyl nitrate (PAN) and ozone at Nam Co in the central Tibetan Plateau: Impacts from the PBL evolution and transport processes[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, 18(7): 5199-5217.
- [16] GAO T Y, HAN L, WANG B, et al. Peroxyacetyl nitrate observed in Beijing in August from 2005 to 2009[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2014, 26(10): 2007-2017.
- [17] ZHANG J, XU Z, YANG G, et al. Peroxyacetyl nitrate (PAN) and peroxypropionyl nitrate (PPN) in urban and suburban atmospheres of Beijing, China[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, 11(11): 8173-8206.
- [18] YUAN J, LING Z H, WANG Z, et al. PAN-precursor relationship and process analysis of PAN variations in the Pearl River Delta region[J]. *Atmosphere*, 2018, 9(10): 372.
- [19] LIU L, WANG X F, CHEN J M, et al. Understanding unusually high levels of peroxyacetyl nitrate (PAN) in winter in Urban Jinan, China[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, 71: 249-260.
- [20] XIA S Y, ZHU B, WANG S X, et al. Spatial distribution and source apportionment of peroxyacetyl nitrate (PAN) in a coastal region in Southern China[J]. *Atmospheric Environment*, 2021, 260: 118553.
- [21] TUAZON E C, CARTER W P L, ATKINSON R. Thermal decomposition of peroxyacetyl nitrate and reactions of acetyl peroxy radicals with nitric oxide and nitrogen dioxide over the temperature range 283-313 K[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1991, 95(6): 2434-2437.
- [22] 廖敏萍, 龚道程, 王少霞, 等. 国庆期间南岭背景大气中 PAN 的浓度特征与来源 [J]. *中国环境科学*, 2021, 41(6): 2493-2503.
- LIAO M P, GONG D C, WANG S X, et al. Concentration characteristics and sources of PAN at Nanling background station during the National Day holidays[J]. *China Environmental Science*, 2021, 41(6): 2493-2503 (in Chinese).
- [23] 王兴锋, 魏巍, 李睿, 等. 京津廊城市气团光化学污染潜势分析 [J]. *中国环境科学*, 2022, 42(5): 1985-1993.
- WANG X F, WEI W, LI R, et al. Analysis of photochemical pollution potential of air masses from various cities in Beijing-Tianjin-Langfang border[J]. *China Environmental Science*, 2022, 42(5): 1985-1993 (in Chinese).
- [24] XU W Y, ZHANG G, WANG Y, et al. Aerosol promotes peroxyacetyl nitrate formation during winter in the North China plain[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(6): 3568-3581.
- [25] 张劲松, 魏桢, 陈志强, 等. 合肥市大气过氧乙酰硝酸酯污染特征研究 [J]. *环境科学与技术*, 2018, 41(增刊 1): 77-81.
- ZHANG J S, WEI Z, CHEN Z Q, et al. Research on characteristics of atmospheric peroxyacetyl nitrate pollution in Hefei[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 41(Sup 1): 77-81 (in Chinese).
- [26] 孙鑫, 唐倩, 邹巧莉, 等. 金华地区夏秋大气中过氧乙酰硝酸酯的污染特征 [J]. *南京信息工程大学学报(自然科学版)*, 2020, 12(6): 721-728.
- SUN X, TANG Q, ZOU Q L, et al. Characteristics of atmospheric PAN pollution in Jinhua during summer and autumn[J]. *Journal of Nanjing University of Information Science & Technology (Natural Science Edition)*, 2020, 12(6): 721-728 (in Chinese).
- [27] XUE L K, WANG T, LOUIE P K K, et al. Increasing external effects negate local efforts to control ozone air pollution: A case study of Hong Kong and implications for other Chinese Cities[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(18): 10769-10775.
- [28] QIU Y L, MA Z Q, LI K, et al. Markedly enhanced levels of peroxyacetyl nitrate (PAN) during COVID-19 in Beijing[J]. *Geophysical Research Letters*, 2020, 47(19): e2020GL089623.
- [29] 黄红铭, 黄增, 韦江慧, 等. 广西大气中过氧乙酰硝酸酯污染特征研究 [J]. *化学工程师*, 2020, 34(2): 36-39.
- HUANG H M, HUANG Z, WEI J H, et al. Research on characteristics of atmospheric peroxyacetyl nitrate pollution in Guangxi[J]. *Chemical Engineer*, 2020, 34(2): 36-39 (in Chinese).
- [30] HU Y J, FU H B, BERNSTEIN E R. Generation and detection of the peroxyacetyl radical in the pyrolysis of peroxyacetyl nitrate in a supersonic expansion[J]. *The Journal of Physical Chemistry. A*, 2006, 110(8): 2629-2633.
- [31] 陈瑾一, 彭月祥, 张成龙, 等. 过氧乙酰硝酸酯分析仪的光化学合成标定方法研究及应用 [J]. *环境化学*, 2021, 40(6): 1862-1870.
- CHEN J Y, PENG Y X, ZHANG C L, et al. Study and application in calibration method of photochemical synthesis for peroxyacetyl nitrate analyzer[J]. *Environmental Chemistry*, 2021, 40(6): 1862-1870 (in Chinese).
- [32] ZHANG H L, XU X B, LIN W L, et al. Wintertime peroxyacetyl nitrate (PAN) in the megacity Beijing: Role of photochemical and meteorological processes[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2014, 26(1): 83-96.
- [33] GONG D C, LIAO M P, WU G C, et al. Characteristics of peroxyacetyl nitrate (PAN) in the high-elevation background atmosphere of South-Central China: Implications for regional photochemical pollution[J]. *Atmospheric Environment*, 2021: 118424.
- [34] FISCHER E V, JAFFE D A, REIDMILLER D R, et al. Meteorological controls on observed peroxyacetyl nitrate at Mount Bachelor during the spring of 2008[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2010, 115(D3): D03302.
- [35] FISCHER E V, JACOB D J, YANTOSCA R M, et al. Atmospheric peroxyacetyl nitrate (PAN): A global budget and source attribution[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, 14(5): 2679-2698.