

孙鑫¹ 唐倩¹ 邹巧莉¹ 金玲玲¹ 宋清川¹ 徐达¹ 田旭东¹

金华地区夏秋大气中过氧乙酰硝酸酯的污染特征

摘要

过氧乙酰硝酸酯(PAN)是由VOCs和NO_x的光化学反应生成的一种典型二次污染物,比O₃更适合作为光化学污染的指示剂.2019年6—10月对浙江中部盆地金华市大气中PAN进行了在线监测,并对影响其体积分数变化的因素进行了分析,同时还分析了一次典型的光化学污染过程.结果表明,观测期间PAN的平均体积分数为 0.656×10^{-9} ,最高体积分数为 4.348×10^{-9} ,日均体积分数水平在 $0.130 \times 10^{-9} \sim 2.203 \times 10^{-9}$ 之间.PAN日变化特征显著,9月为明显的双峰变化,其他月份均为单峰.受气象条件的影响,夏季的污染程度显著低于秋季.9月27—30日典型污染时段内,PAN的小时均值是整个观测期均值的2.8倍,污染以本地积累为主.前体物浓度水平差异与去除机制的不同是影响PAN和O₃相关性的重要因素,此外NO/NO₂的比值是影响PAN生成速率的重要因素,PAN的峰值基本出现在NO/NO₂比值较低的时段.在生成PAN的VOCs物种中,丙烷、乙烷和间/对二甲苯所占比例较大.

关键词

过氧乙酰硝酸酯;光化学烟雾;大气污染特征;在线监测

中图分类号 X51

文献标志码 A

收稿日期 2020-07-22

资助项目 国家重点研发计划(2018YFC0213804)

作者简介

孙鑫,男,硕士,工程师,研究方向为大气环境自动监测.sunxin198752@126.com

田旭东(通信作者),男,硕士,高级工程师,研究方向为大气污染防治.9823440@qq.com

0 引言

过氧乙酰硝酸酯(peroxyacyl nitrate, PAN)是一种典型的大气光化学二次污染物.PAN在大气环境中没有天然源,特定的VOCs和NO_x发生光化学反应是其唯一来源^[1],因此PAN被认为是比O₃更准确的光化学污染指示物^[2].PAN具有热不稳定性,可通过热分解反应生成NO₂和CH₃C(O)OO(PA自由基),在低温条件下或对流层顶部可长期稳定存在,是大气中NO_x和PA自由基的重要储库.通过长距离传输,可对大范围的NO_x分布产生影响,进而影响其他地区的光化学反应过程^[3],因此PAN对评价一个地区光化学污染水平具有重要意义.

自20世纪50年代美国洛杉矶烟雾中首次发现PAN以来^[4],国外对大气环境中的PAN进行了较多研究,大量研究证实PAN已广泛存在于大气中^[5-7].我国对PAN的研究起步较晚,目前的研究成果主要集中在北京、上海、广州等少数发达城市^[8-10].从国内外的监测数据来看,不同区域PAN的体积分数存在较大差异,城市地区由于受到人类活动排放的前体物影响,PAN的体积分数普遍高于乡村偏远地区,莫斯科城区最高体积分数达到 34×10^{-9} ^[11],而海洋、高山等背景地区的体积分数可以低至 10^{-12} 级别^[12].目前大多数监测成果的持续时间较短,仅能代表当时的污染水平,无法表征较长时间的污染特征变化.开展对PAN的长期监测,有助于揭示大气光化学污染程度及变化规律,并能对城市大气光化学污染控制提供一定的理论依据.

近些年来,由于各地大气污染防治工作的有效落实,长三角地区冬季细颗粒物污染严重的态势得到了有效遏制,但夏秋季节光化学污染问题却呈现出逐年加剧的特征^[13-15].金华位于浙江中部,经济发展迅速,是长三角地区重要城市之一,但目前尚没有关于PAN污染水平及污染特征的相关研究报道.本文采用浙江省生态环境监测中心塘雅超级站2019年6—10月的PAN、O₃、NO_x、VOCs、气象要素(气温、相对湿度)、J(O₁D)等观测数据,分析金华市PAN的污染水平及污染特征,并对观测期内一次典型的光化学污染过程中PAN、O₃及其前体物VOCs和NO_x的污染特征及相互关系进行分析,希望为金华地区光化学污染的防治工作提供一定的科学依据.

1 浙江省生态环境监测中心,杭州,310012

1 观测仪器及研究方法

1.1 观测地点与方法

本次观测地点位于浙江省金华市塘雅中学超级站(119°47'43"E,29°9'49"N),观测点与金华市及其周边县级城市的位置如图1所示.该观测点位于金华市区东北方向,义乌的西南方向,处于整个金华地区的中部,能较好地代表整个金华地区的大气环境污染水平.采样点距离地面约10 m,除交通源外,周边1 000 m范围内无明显污染源,站点附近有较多的农田及少量农村住宅.

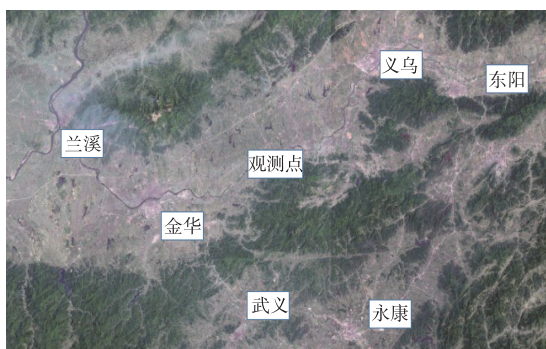


图1 观测点的地理位置示意
Fig. 1 Location of observation site

1.2 观测仪器

PAN的监测采用德国Metcon公司生产的Metcon-PAN在线分析系统.该系统由GC仪器分析系统和动态校准系统构成,空气样品通过GC预分离柱和分离柱分离后,由ECD检测器定量,时间分辨率为10 min.标定是利用NO标气、高纯空气中的O₂和过量的丙酮气体在285 nm的紫外灯照射下反应生成PAN.根据NO的转化率以及各标气的流速来计算生成的PAN体积分数.观测前对仪器进行了多点校准,校准曲线的相关系数为0.999 6,观测期间每周对仪器进行一次跨度检查,每次进行6次重复性测试,相对标准偏差均小于3%.

VOCs的监测采用武汉天虹生产的TH-300B型VOCs在线监测系统.该系统由超低温预浓缩系统及进样系统、GC-FID/MS检测系统、数据分析系统组成.时间分辨率为1 h,采样流量为60 mL/min,单样品的采样时间为30 min.可同时检测99种VOCs,包括29种烷烃、13种烯炔烃、16种芳香烃、12种OVOCs和29种卤代烃.C₂~C₄的NMHCs由15 m×0.32 mm×3.0 μm的PLOT石英柱分离,FID检测器检测;C₅~C₁₂的其他VOCs由60 m×0.25 mm×1.4

μm的DB-624色谱柱分离,MS检测器检测.FID测定的13种物质通过外标法定量,MS测定的86种物质通过外标法与内标校正相结合的方法定量.每日零点采用体积分数为2×10⁻⁹的标准气体(56 PAMS,美国Linde气体)进行外标检查.各物质的最低检测限为50×10⁻¹²~500×10⁻¹².

NO_x的监测采用美国热电公司生产的42i型氮氧化物分析仪.该仪器可同时监测大气中NO、NO₂和NO_x的浓度.最低检测限为1×10⁻⁹,24 h零点漂移<0.4×10⁻⁹,跨度漂移(-0.01 0.01)F.S.O₃的监测采用美国热电公司生产的49i型臭氧分析仪.该仪器最低检测限为0.5×10⁻⁹,24 h零点漂移<1×10⁻⁹,跨度漂移(-0.01 0.01)F.S.观测期间每周对NO_x、O₃监测设备进行校准.J(O¹D)的监测采用德国Metcon公司生产的余弦光化辐射通量光谱仪(JNO₂).该设备由光接收头、CCD(电子耦合设备)检测器、检测器冷却控制盒及控制电脑组成,可获得290~660 nm的光谱,并能计算J(O¹D)的光解速率.本次实验中,用臭氧光解速率常数J(O¹D)来近似反映近地面的光辐射强度变化趋势^[16].每周使用干燥、洁净的擦镜纸擦拭检测器的光接收头,每年将设备送回厂家校准一次.气温、相对湿度、风速等气象参数的监测采用德国Lufft生产的WS500-UMB微型气象站.6、7月JNO₂返厂校准,期间没有数据,8月9日PAN设备故障,数据缺失.

2 PAN的污染水平及变化特征

2019年6—10月,PAN的日均体积分数变化如图2所示.PAN的小时均值为0.656×10⁻⁹,日均体积分数水平在0.130×10⁻⁹~2.203×10⁻⁹之间,每日最高体积分数在0.192×10⁻⁹~4.348×10⁻⁹之间.该监测数据与2010年上海^[8]、2012年广东鹤山地区^[10]、2015年杭州^[17]、2016年合肥^[18]、2017年天津^[19]等地的体积分数水平相当,但要低于北京^[20]的污染程度(表1).2019年6—8月金华整体天气以阴雨天为主,较少的太阳辐射及较高的相对湿度不利于光化学反应过程,因此从日均值的变化来看,6—8月的较低,波动较小.9—10月晴朗天气持续时间较长,长时间的太阳辐射有利于PAN及O₃的生成,同时由于夜间温度较低,PAN在夜间无法完全热解,PAN的体积分数有逐渐累积的过程,因此9—10月PAN的体积分数增长迅速,并出现了几次较为明显的光化学污染过程,浓度波动较大.

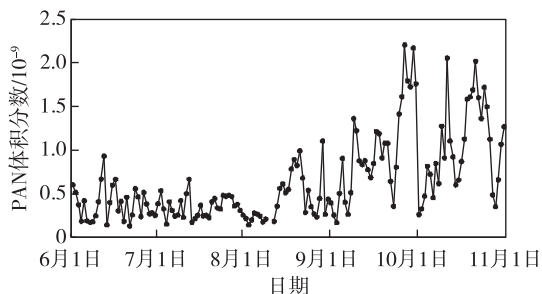


图2 PAN的日均体积分数变化

Fig.2 Daily volume fractions of ambient PAN

Hartsell 等^[21]认为 PAN 和 O₃ 的日最高体积分数比值能在一定程度上反映当地光化学污染的程度,典型城市地区两者的比值为 0.07 左右,而污染较轻的乡村地区比值一般小于 0.01.观测期间两者的比值在 0.004 ~ 0.041 (10⁻⁹/10⁻⁹) 之间,均值为 0.017(10⁻⁹/10⁻⁹),比值介于典型城市和乡村之间,表明目前金华较典型大城市的光化学污染程度仍较低,但近些年 O₃ 浓度有逐年升高的趋势,因此更应加强对该地区光化学污染的研究.

表1 各地 PAN 观测结果比较

Table 1 Comparison of ambient PAN levels in different regions

观测地点	观测时间	日均体积分数/10 ⁻⁹	小时最大值/10 ⁻⁹	文献
金华市	2019年6—10月	0.130~2.203	4.348	本研究
上海市	2010年4—8月		5.500	[8]
广东鹤山	2012年8月		4.654	[10]
杭州市	2015年1—12月	0.11~2.86	8.700	[17]
合肥市	2016年8月	0.462~1.757	4.645	[18]
天津市	2017年7—8月		3.490	[19]
北京市	2006—2014年的每年8月		6~17	[20]

2019年6—10月,金华市 PAN、O₃、VOCs 和 NO_x 的月均体积分数变化如图3所示.PAN 的体积分数水平呈现出夏季显著低于秋季的现象:6—8月 PAN 的体积分数较低,7月的月均体积分数仅为 0.349×10⁻⁹,为观测期体积分数最低的月份;9月体积分数明显上升,10月的月均体积分数最高,为 1.004×10⁻⁹,是7月的2.9倍.

这与长三角地区夏季多雨少晴的气象条件有关^[8].2019年6、7月金华市阴雨天气较多,占比分别为73.3%、74.2%,8月后阴雨天气减少,9月阴雨天气的占比仅为33.3%,同时9月平均相对湿度为75.6%,而6—8月的平均相对湿度为79.0%(8月)~89.0%(7月),较低的相对湿度有利于光化学污染的进行,因此太阳辐射和相对湿度等气象因素是影响6—9月 PAN 体积分数变化的主要因素.6—9月,PAN 的前体物 VOCs 和 NO_x 的体积分数均未发生明显变化,因此其不是引起 PAN 体积分数变化的主要因素.

10月的晴朗天气占比为61.3%,但太阳辐射强度显著弱于9月,10月的 J(O¹D) 强度仅为9月的54.4%,因此与9月相比,太阳辐射强度并不利于 PAN 的升高,但10月 VOCs、NO_x 的体积分数较9月分别升高16.5%、6.2%,因此前体物浓度升高可能是导致10月污染加重的重要原因.

6—9月 O₃ 的月均体积分数变化趋势与 PAN 相似,但10月 O₃ 月均体积分数出现较大程度下降,较9月低32.8%,而其前体物 VOCs、NO_x 的浓度较9月升高,反映太阳辐射强度的下降对 O₃ 体积分数影响更大.

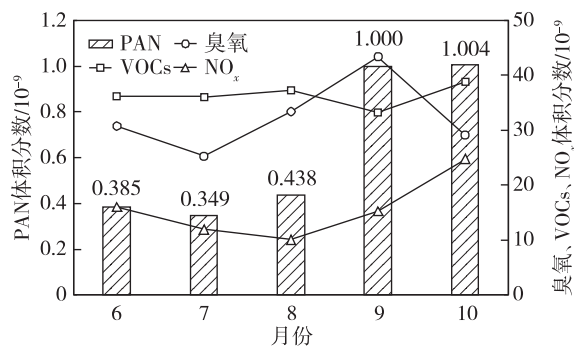
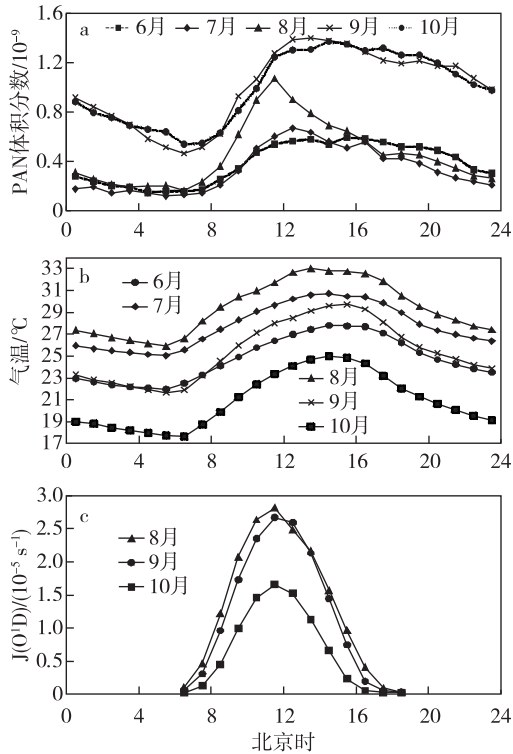


图3 PAN、O₃、VOCs 和 NO_x 月均体积分数变化

Fig.3 Monthly variation of ambient PAN, O₃, VOCs, and NO_x

计算观测期间每月 PAN 的各小时均值,得到每月日变化情况.由图4a可见,各月整体变化趋势相似,但略有差异.PAN 在早上6点左右体积分数最低,达到峰值的时间略有差异,6、7月为12时,8月为11时,9月为12时,10月为14时.各月日变化规律除9月出现较为明显的双峰变化外,其他月份均为单峰.

图4 PAN、气温和 $J(O^1D)$ 的日变化情况Fig. 4 Diurnal variation of PAN, air temperature, and $J(O^1D)$

6、7月整体PAN体积分数较低,峰值不明显.8月出现明显峰值,在太阳辐射强度达到最大值时出现峰值,之后体积分数迅速下降,这主要是由于8月气温为观测期间最高,太阳辐射强度在达到最大值后温度仍在升高,导致PAN的热解速率高于生成速率,8月夜间仍有较高温度,因此PAN体积分数下降明显,8月夜间平均值占日间最大值的比例为观测期间最低,仅为0.079,表明8月PAN的日夜变化幅度最大(图5).

9月在12时出现第一个PAN峰值后,于19时出现了第二个较小的峰值.一方面9月受到温度、太阳辐射等有利气象条件的影响,光化学反应强度最为活跃;另一方面下午17时后城市晚高峰时VOCs和 NO_x 等前体物的排放促使光化学反应活性再次升高,因此在19时左右出现了第二个较小的峰值.9月的太阳辐射强度略低于8月,但月平均气温较8月低 4°C ,太阳辐射强度达到最大值后PAN体积分数仍在升高,说明光化学反应强烈,同时由于夜间温度较低,不利于PAN的热解,因此夜间仍有较高体积分数,夜间平均值占日间最大值的比例为观测期最高,为0.236.

10月太阳辐射强度较低,但前体物体积分数的

升高有利于PAN的生成,同时温度显著低于8、9月,月平均温度为 21°C ,PAN的热解速率变慢,因此10月在出现最高值后体积分数下降不明显.

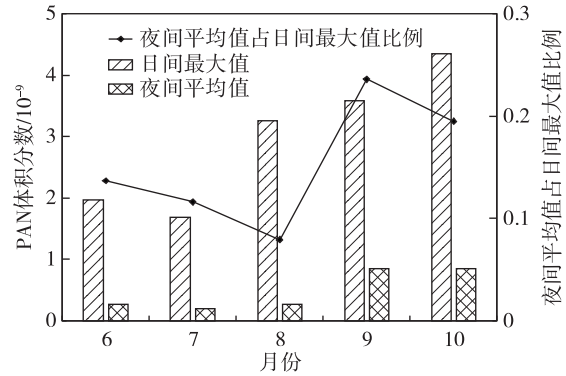
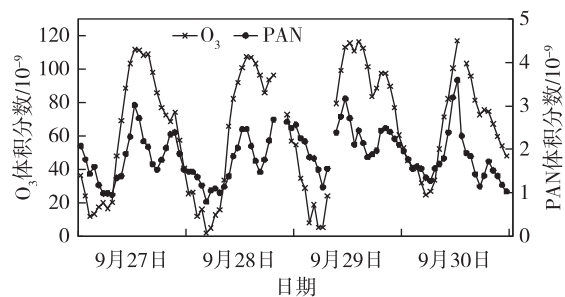


图5 PAN的日间最大值与夜间平均值的比较

Fig. 5 Comparison of daytime maximum level and nighttime average of PAN

3 典型污染时段分析

2019年9月27—30日期间出现了一次较长时间的光化学污染过程,PAN和 O_3 的小时平均体积分数分别为 1.861×10^{-9} 和 63.801×10^{-9} (图6),最高小时平均体积分数分别为 3.589×10^{-9} (9月30日12时)和 116.667×10^{-9} (9月30日12时),污染期间PAN的小时均值是整个观测期均值的2.8倍.PAN和 O_3 均表现出明显的双峰日变化规律,污染时段内风速较低,平均风速为 2.2 m/s ,表明本地积累效应明显.

图6 2019年9月27—30日期间PAN和 O_3 小时变化情况Fig. 6 Hourly variation of PAN and O_3 during Sept.27th–30th, 2019

PAN、 O_3 、 NO_x 、 NO/NO_2 和 $J(O^1D)$ 的平均日变化情况如图7所示.PAN和 O_3 有明显的日变化特征,两者整体的日变化趋势相近.体积分数最低值出现在上午6时左右,之后早高峰汽车尾气排放出NO,因此 NO/NO_2 的比值迅速增大,但此时由于太

阳辐射强度仍然较弱,故 PAN 及 O₃ 的生成速率仍较慢.8 时后太阳辐射开始增强,NO_x 整体体积分数及 NO/NO₂ 的比值开始下降,表明光化学反应开始增强,NO₂ 开始光解生成 O₃,同时与 PA 自由基生成 PAN,因此 PAN 和 O₃ 的体积分数迅速升高.太阳辐射在 11 时左右达到峰值,PAN 和 O₃ 的峰值出现在 12 时,污染物体积分数出现滞后的原因主要是前体物消耗和光化学反应所需的时间^[22],说明光化学反应强烈,当地的前体物组成非常有利于 PAN 和 O₃ 的持续积累.之后随着太阳辐射强度下降,温度升高,PAN 的热解速率高于生成速率,导致其体积分数迅速下降,因此峰型较为尖锐.而臭氧几乎不发生热分解^[23],在达到最大值后,由于低体积分数的 NO 对 O₃ 的滴定效果较弱,因此高体积分数峰值能维持较长时间,下降速率明显缓于 PAN.下午 17 时后晚高峰导致前体物浓度再次升高,同时温度下降使 PAN 的热解速率降低,PAN 和 O₃ 的体积分数再次升高,至 19 时出现第二个峰值.夜晚由于没有光照,PAN 及 O₃ 的体积分数持续降低,但由于夜间温度及 NO 体积分数均较低,不利于 PAN 的消耗,夜间大气中仍有较高体积分数的 PAN,同时低体积分数的 NO

无法将 O₃ 全部去除,夜间的 O₃ 也维持在较高的污染水平.

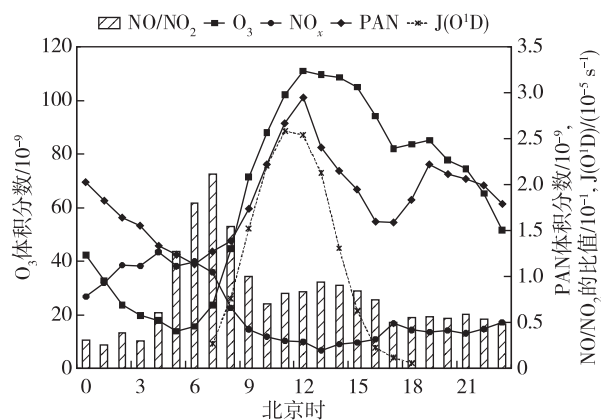


图 7 PAN、O₃、NO_x、NO/NO₂ 和 J(O¹D) 日变化

Fig. 7 Diurnal variation for PAN, O₃, NO_x, NO/NO₂, and J(O¹D)

3.1 PAN 和 O₃ 与 NO_x 的关系

PAN 和 O₃ 均由 VOCs 与 NO_x 经光化学反应生成,重污染时段内 PAN 和 O₃ 的体积分数变化趋势存在较好的一致性,线性相关系数 R² = 0.474 (图 8a),表现出一定的相关性,同时说明两者体积分数

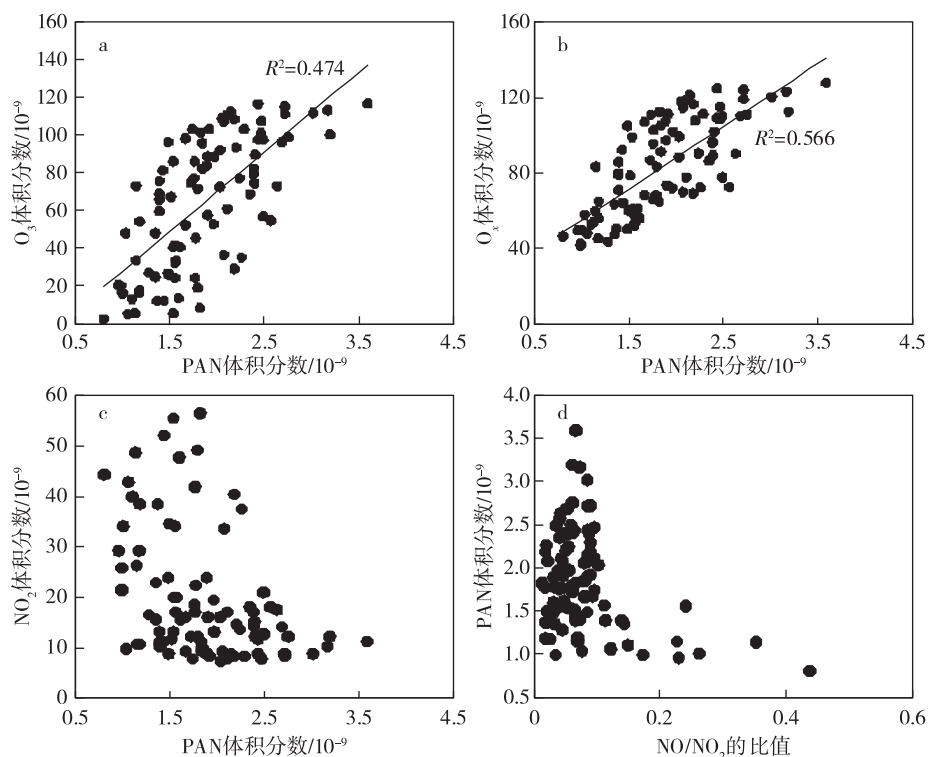


图 8 2019 年 9 月 27—30 日期间 PAN vs O₃、PAN vs O_x、PAN vs NO₂ 和 NO/NO₂ 值 vs PAN 的日小时值散点图

Fig. 8 Scatter plots of hourly PAN vs O₃(a), PAN vs O_x(b), PAN vs NO₂(c), and NO/NO₂ ratio vs PAN (d) during Sept.27th–30th, 2019

除受局地光化学污染的影响外,还有其他因素的影响.首先两者的前体物 VOCs 物种不同,PAN 的前体物是能直接或间接生成 PA 自由基的部分 VOCs,而 O_3 的前体物包含了绝大多数的 VOCs,大气中 VOCs 各组分体积分数的差异是导致 PAN 和 O_3 线性相关性较差的重要原因;其次两者的去除机制存在差异,PAN 的去除主要受热分解和沉降的影响^[8],其中热分解是最主要的途径,温度越高,PAN 的热解速率越快, O_3 主要通过 NO 的滴定去除,NO 的体积分数水平会影响 O_3 的变化趋势,PAN 与 $O_x(O_3+NO_2)$ 的线性相关系数 $R^2 = 0.566$ (图 8b),高于 PAN 和 O_3 的相关性,说明污染期间 NO 对 O_3 的去除产生了一定的影响. NO_2 是 PAN 的重要前体物,但两者的相关性较差($R^2 = 0.1614$),如图 8c.NO 可消耗 PA 自由基,降低 PAN 的生成速率,当 NO 体积分数低时,PA 自由基被 NO 去除较少,有利于 PAN 的生成,因此 NO/ NO_2 的值是影响 PAN 生成速率的重要因素,绝大多数高体积分数的 PAN 出现在较低的 NO/ NO_2 值(图 8d).

3.2 PAN 和 O_3 与 VOCs 的关系

PAN 的 VOCs 前体物包括能够产生 PA 自由基的那部分 VOCs,本研究中主要包括:乙烯、丙烷、异戊二烯、乙苯、间/对二甲苯和邻二甲苯^[24].在 9 月 27—30 日期间,总 VOCs 的体积分数为 $31.401 \times 10^{-9} \sim 43.646 \times 10^{-9}$,其中能生成 PAN 的 VOCs 物种体积分数占总 VOCs 的比例在 36.8%~40.7%之间.如图 9 所示,PAN 与 O_3 体积分数比值和 PAN 前体 VOCs 与总 VOCs 比值的变化趋势一致,即当主导 PAN 生成的 VOCs 物种体积分数上升时会导致 PAN 的体积分数上升.在能生成 PAN 的 VOCs 物种中,丙烷、乙烷和间/对二甲苯所占比例较大,分别为 44.2%,18.2%,15.0%.

4 结束语

1)金华市 6—10 月大气 PAN 平均体积分数为 0.656×10^{-9} ,日均体积分数水平在 $0.130 \times 10^{-9} \sim 2.203 \times 10^{-9}$ 之间,目前金华的光化学污染水平仍较低,但近些年 O_3 体积分数有逐年升高的趋势,因此更应加强对光化学污染的研究.

2)PAN 存在明显的日变化特征,最低平均体积分数点均出现在早上 6 时左右,最高平均体积分数点出现在 11—14 时之间,除 9 月出现较为明显的双峰变化外,其他月份均为单峰变化.太阳辐射和温度

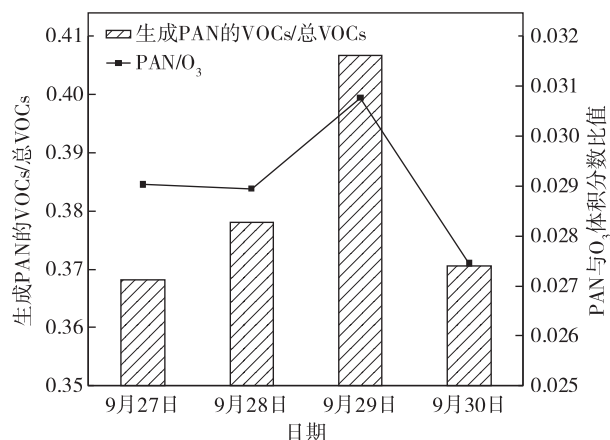


图9 PAN 的前体物 VOCs 占总 VOCs 的比例与 PAN 和 O_3 体积分数的关系

Fig. 9 Relationship between the proportion of VOCs category concentrations of PAN in total VOCs and the ratio of PAN to O_3

等气象条件是影响 PAN 体积分数变化的重要因素,10 月 PAN 体积分数升高还受到前体物体积分数升高的影响.

3)9 月 27—30 日典型污染时段内,PAN 的小时均值是整个观测期均值的 2.8 倍,PAN 和 O_3 均表现出明显的双峰日变化规律,污染以本地积累为主.

4)重污染时段内 PAN 和 O_3 变化趋势存在较好的一致性,两者的线性相关系数为 $R^2 = 0.474$,前体物体积分数水平差异与去除机制的不同是影响 PAN 和 O_3 相关性的重要因素.此外,NO/ NO_2 的比值是影响 PAN 生成速率的重要因素之一,PAN 的峰值基本出现在 NO/ NO_2 值较低的时段.

5)PAN 的 VOCs 前体物中,丙烷、乙烷和间/对二甲苯所占比例较大,分别为 44.2%,18.2%,15.0%.

参考文献

References

- [1] Lafranchi B W, Wolfe G M, Thornton J A, et al. Closing the peroxy acetyl nitrate budget: observations of acyl peroxy nitrates (PAN, PPN, and MPAN) during BEARPEX 2007 [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2009, 9 (19): 7623-7641
- [2] McFadyen G G, Cape J N. Peroxyacetyl nitrate in eastern Scotland [J]. Science of the Total Environment, 2005, 337 (1/2/3): 213-222
- [3] Penkett S A, Brice K A. The spring maximum in photo-oxidants in the northern hemisphere troposphere [J]. Nature, 1986, 319(6055): 655-657
- [4] Stephens E R, Hanst P L, Doerr R C, et al. Reactions of nitrogen dioxide and organic compounds in air [J]. Indus-

- trial & Engineering Chemistry, 1956, 48(9):1498-1504
- [5] Grosjean E, Grosjean D, Woodhouse L F, et al. Peroxyacetyl nitrate and peroxypropionyl nitrate in Porto Alegre, Brazil [J]. Atmospheric Environment, 2002, 36(14):2405-2419
- [6] Marley N, Gaffney J S, Ramos-Villegas R, et al. Comparison of measurements of peroxyacyl nitrates and primary carbonaceous aerosol concentrations in Mexico city determined in 1997 and 2003 [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2007, 7(9):2277-2285
- [7] Williams E L, Grosjean D. Peroxypropionyl nitrate at a southern California mountain forest site [J]. Environmental Science & Technology, 1991, 25(4):653-659
- [8] 韩丽,张剑波,王凤.2010年世博会期间上海大气中 PAN 和 PPN 的监测分析[J].北京大学学报(自然科学版),2013,49(3):497-503
HAN Li, ZHANG Jianbo, WANG Feng. Online measurement of PAN and PPN in Shanghai during the World Expo, 2010 [J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis, 2013, 49(3):497-503
- [9] 王斌,张剑波.夏季北京市大气中 PAN 与 PPN 的监测分析[J].环境科学,2007,28(7):1621-1626
WANG Bin, ZHANG Jianbo. Monitoring and analysis of PAN and PPN in the air of Beijing during the summer of 2005 [J]. Chinese Journal of Environmental Science, 2007, 28(7):1621-1626
- [10] 周炎,岳玎利,钟流举,等.广东鹤山地区夏季大气中 PAN 污染特征 [J]. 环境监测管理与技术, 2013, 25(4):24-27
ZHOU Yan, YUE Dingli, ZHONG Liuju, et al. Properties of atmospheric PAN pollution in Heshan during summer time [J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2013, 25(4):24-27
- [11] Gaffney J S, Marley N, Cunningham M M, et al. Measurements of peroxyacyl nitrates (PANS) in Mexico city: implications for megacity air quality impacts on regional scales [J]. Atmospheric Environment, 1999, 33(30):5003-5012
- [12] Moore D P, Remedios J J. Seasonality of peroxyacetyl nitrate (PAN) in the upper troposphere and lower stratosphere using the MIPAS-E instrument [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2009, 10(13):6117-6128
- [13] 李用宇,朱彬,安俊琳,等.南京北郊秋季 VOCs 及其光化学特征观测研究 [J]. 环境科学, 2013, 34(8):2933-2942
LI Yongyu, ZHU Bin, AN Junlin, et al. Characteristics of VOCs and their photochemical reactivity in autumn in Nanjing northern suburb [J]. Chinese Journal of Environmental Science, 2013, 34(8):2933-2942
- [14] 谢旻,李明高,朱宽广,等.南京地区光化学污染特征及其变化趋势研究 [J]. 环境科学与技术, 2014, 37(11):32-36
XIE Min, LI Minggao, ZHU Kuanguang, et al. Characteristics and evolution trend of photochemical pollution over Nanjing [J]. Environmental Science and Technology, 2014, 37(11):32-36
- [15] 邹巧莉,孙鑫,田旭东,等.嘉善夏季典型时段大气 VOCs 的臭氧生成潜势及来源解析 [J]. 中国环境监测, 2017, 33(4):91-98
ZOU Qiaoli, SUN Xin, TIAN Xudong, et al. Ozone formation potential and sources apportionment of atmospheric VOCs during typical periods in summer of Jiashan [J]. Environmental Monitoring in China, 2017, 33(4):91-98
- [16] Casasanta G, Sarra A D, Meloni D, et al. Large aerosol effects on ozone photolysis in the Mediterranean [J]. Atmospheric Environment, 2011, 45(24):3937-3943
- [17] 杨乐,沈建东,许凯儿,等.杭州市大气中光化学污染物 PAN 污染特征研究 [J]. 广东化工, 2016, 43(11):187-188, 182
YANG Le, SHEN Jiandong, XU Kaier, et al. Study on the characteristics of photochemical pollution PAN in the atmosphere of Hangzhou [J]. Guangdong Chemical Industry, 2016, 43(11):187-188, 182
- [18] 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1):77-81
ZHANG Jinsong, WEI Zhen, CHEN Zhiqiang, et al. Research on characteristics of atmospheric peroxyacetyl nitrate pollution in Hefei [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 41(sup1):77-81
- [19] 姚青,马志强,林伟立,等.天津夏季边界层低层大气中 PAN 和 O₃ 的输送特征分析 [J]. 环境科学, 2019, 40(1):67-75
YAO Qing, MA Zhiqiang, LIN Weili, et al. Transport characteristics of PAN and O₃ in the lower atmosphere of the boundary layer in Tianjin in summer [J]. Chinese Journal of Environmental Science, 2019, 40(1):67-75
- [20] 黄志,高天宇,赵西萌,等.2006—2014年北京夏季大气中 PANs 浓度变化趋势 [J]. 北京大学学报(自然科学版),2016,52(3):528-534
HUANG Zhi, GAO Tianyu, ZHAO Ximeng, et al. Trends of summertime ground-level peroxyacyl nitrates concentrations in Beijing, China from 2006 to 2014 [J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis, 2016, 52(3):528-534
- [21] Hartsell B E, Aneja V P, Lonneman W A. Relationships between peroxyacetyl nitrate, O₃, and NO_y at the rural southern oxidants study site in central Piedmont, North Carolina, site SONIA [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 1994, 99(D10):21033
- [22] 姚青,孙玫玲,蔡子颖,等.2009年天津城区地面 O₃ 和 NO_x 的季节变化与相关性分析 [J]. 环境化学, 2011, 30(9):1650-1656
YAO Qing, SUN Meiling, CAI Ziyang, et al. Seasonal variation and analysis of the relationship between NO_x and O₃ concentrations in Tianjin in 2009 [J]. Environmental Chemistry, 2011, 30(9):1650-1656
- [23] 唐孝炎,张远航,邵敏.大气环境化学 [M]. 2 版.北京:高等教育出版社,2006
TANG Xiaoyan, ZHANG Yuanhang, SHAO Min. Atmospheric environmental chemistry [M]. 2nd ed. Beijing: Higher Education Press, 2006
- [24] 邹宇,邓雪娇,李菲,等.广州番禺大气成分站一次典型光化学污染过程 PAN 和 O₃ 分析 [J]. 环境科学,

2019,40(4):1634-1644

ZOU Yu, DENG Xuejiao, LI Fei, et al. Analysis of peroxyacetyl nitrate and ozone during a typical photochemical

pollution process at the Panyu atmospheric composition station [J]. Chinese Journal of Environmental Science, 2019,40(4):1634-1644

Characteristics of atmospheric PAN pollution in Jinhua during summer and autumn

SUN Xin¹ TANG Qian¹ ZOU Qiaoli¹ JIN Lingling¹ SONG Qingchuan¹ XU Da¹ TIAN Xudong¹¹ Zhejiang Ecological and Environmental Monitoring Center, Hangzhou 310012

Abstract Peroxyacetyl nitrate (PAN) is a typical secondary product of VOCs and NO_x photochemical reaction, and a better indicator of photochemical smog than O₃. The ambient levels of PAN in Jinhua from June to October, 2019 were measured by online instrument, and the PAN variation and correlated influencing factors, as well as one typical photochemical pollution episode were analyzed. The results showed that the average volume fraction of PAN was 0.656×10^{-9} , with maximum value recorded as 4.348×10^{-9} . Daily averaged PAN volume fractions were ranged from 0.130×10^{-9} to 2.203×10^{-9} . The diurnal variation of PAN was a double-peak pattern in September and a single-peak one in other months. The ambient PAN level in summer was generally lower than that in autumn due to the meteorological influences. During the typical pollution episode from September 27th to September 30th, the hourly mean PAN volume fraction was 2.8 times of that during the whole observation period, and the pollution was dominated by local accumulation. The difference of precursor concentration and removal mechanism were important factors affecting the correlation between PAN and O₃, in addition, the ratio of NO/NO₂ was an important factor affecting the PAN formation rate, and the peak PAN values appeared during time with low ratio of NO/NO₂. Propane, ethane and m,p-xylene were the most important VOCs precursors of PAN.

Key words peroxyacetyl nitrate (PAN); photochemical smog; characteristics of atmospheric pollution; online monitoring