蔡浩晨,覃 泽,刘妍慧,等.淄博市大气中过氧乙酰硝酸酯(PAN)污染特征与生成机制 [J]. 中国环境科学, 2025,45(8):4173-4183.
Cai H C, Qin Z, Liu Y H, et al. Characteristics and generation mechanism of peroxyacetyl nitrate (PAN) pollution in the atmosphere of Zibo City, China [J]. China Environmental Science, 2025,45(8):4173-4183.

淄博市大气中过氧乙酰硝酸酯(PAN)污染特征与生成机制

蔡浩晨[1,2],覃 泽[1],刘妍慧[1],徐 勃[3],白雯宇[1*],王晓丽[2],耿春梅[1*],杨 文[1] (1.中国环境科学研究院环境检测与实验中心,北京 100012；2.天津理工大学环境科学与安全工程学院,天津 300384；3.山东省淄博生态环境监测中心,山东 淄博 255000)

摘要：为深入探究工业城市过氧乙酰硝酸酯(PAN)的浓度水平及其生成机制,本研究于 2023 年 3 月至 2024 年 2 月在华北平原淄博市对 PAN 及其他污染物进行了为期一年的在线观测.研究期间 PAN 的平均浓度为 1.09×10^{-9}($0.03\sim10.07\times10^{-9}$),四季浓度排序呈现出冬季($2.07\times10^{-9}$)>秋季($0.98\times10^{-9}$)>春季($0.64\times10^{-9}$)>夏季($0.61\times10^{-9}$)的规律.日变化浓度峰值出现时间存在明显的差异,夏季峰值出现在中午时段(12:00),而冬季则推迟到下午时段(17:00).广义相加模型(GAM)结果表明,PAN 浓度受温度和大气氧化性影响显著.基于零维盒子模型(F0AM)计算结果表明,乙醛对过氧乙酰基(PA)的贡献最大(69%),其次是甲基乙二醛的光解(18%)和氧化(11%),PA 的损失主要以一氧化氮(NO)(18%)和二氧化氮(NO_2)(81%)与 PA 的相互作用为主.相对增量反应性(RIR)表明 PAN 的生成对 NO_x 更敏感.该研究丰富了华北平原地区大气 PAN 污染特征及生成机制的认识,为大气污染管控提供了科技支撑.

关键词：过氧乙酰硝酸酯(PAN)；过氧乙酰基(PA)；广义相加模型(GAM)；基于观测模型(OBM)
中图分类号：X511 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2025)08-4173-11

Characteristics and generation mechanism of peroxyacetyl nitrate (PAN) pollution in the atmosphere of Zibo City, China.

CAI Hao-chen[1,2], QIN Ze[1], LIU Yan-hui[1], XU Bo[3], BAI Wen-yu[1*], WANG Xiao-li[2], GENG Chun-mei[1*], YANG Wen[1] (1.Environmental Testing and Experiment Centre, China Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China；2.School of Environmental Science and Safety Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300384, China；3.Ecological Environment Monitoring Centre of Zibo, Zibo 255000, China). *China Environmental Science*, 2025,45(8)：4173~4183

Abstract：As a typical photochemical product, atmospheric peroxyacetyl nitrate (PAN), which has received widespread attention for the important role it plays in atmospheric photochemical processes, has been studied relatively late due to difficulties in monitoring. In order to deeply investigate the concentration level of PAN and its generation mechanism in industrial cities, this study conducted online observations of PAN and other pollutants for one year from March 2023 to February 2024 in Zibo City, North China Plain. The average concentration of PAN during the study period was 1.09×10^{-9} ($0.03\sim10.07\times10^{-9}$), and the four-seasonal concentration ranking showed a pattern of winter (2.07×10^{-9}) > autumn (0.98×10^{-9}) > spring (0.64×10^{-9}) > summer (0.61×10^{-9}). There was a significant difference in the time of occurrence of the peak daily change concentration, with the peak occurring at midday (12:00) in summer and delayed to the afternoon (17:00) in winter. The results of the generalised additive model (GAM) showed that the PAN concentration was significantly affected by temperature and atmospheric oxidability. Calculations based on the zero-dimensional box model (F0AM) showed that acetaldehyde contributed the most to peroxyacetyl (PA) (69%), followed by photolysis (18%) and oxidation (11%) of methylglyoxal, and that the loss of PA was dominated by the interaction of nitric oxide (NO) (18%) and nitrogen dioxide (NO_2) (81%) with PA. The relative incremental reactivity (RIR) showed that PAN generation was sensitive to NO_x. This study enriches the understanding of the characteristics of atmospheric PAN pollution and its formation mechanism in North China and provides scientific and technological support for air pollution control.

Key words：peroxyacetyl nitrate (PAN)；peroxyacetyl (PA)；generalised additive model (GAM)；observation-based model (OBM)

近年来,由于我国政府对大气污染采取了严格的管控措施,环境空气质量得到了极大改善,但仍存在较为严重的光化学复合污染.已有研究表明二次污染物在光化学反应过程中的作用越来越显著[1-2],其中过氧乙酰硝酸酯(PAN,$CH_3C(O)OONO_2$)和臭氧(O_3)是重要二次污染物,且对人体健康具有负面影响.PAN 最早在洛杉矶烟雾事件中被发现[3],是挥发性有机化合物(VOCs)和氮氧化物(NO_x)通过复杂的

收稿日期：2025-01-20
基金项目：华北平原典型城市大气氧化性的模拟与复合污染成因解析(2024YSKY-57)
* 责任作者，正高级工程师，gengcm@craes.org.cn；中级工程师，bai.wenyu@craes.org.cn

光化学反应形成的大气污染物,因此 PAN 是 NO_x 重要的汇[4-6].

O_3 和 PAN 被认为是光化学污染的重要指标[7].PAN 没有天然源,只能通过过氧乙酰自由基(PA)与二氧化氮(NO_2)反应形成.在平流层,PAN 的去除主要以光解反应为主,而在对流层主要以热分解为主[8].PA 的主要前体物是非甲烷总烃(NMHCs)氧化生成的多种 OVOCs(乙醛(CH_3CHO)、甲基乙二醛(MGLY)、丙酮(CH_3COCH_3)、甲基乙烯酮(MVK)和甲基丙烯醛(MACR)等),这些 OVOCs 在 PA 生成中的重要程度取决于不同环境下 VOCs 和 NO_x 的组成成分和浓度[9-11].O_3 主要来源于人类活动(工业生产和机动车等)排放的 VOCs 和 NO_x 发生光化学反应而生成,同时会受到平流层垂直传输影响[12].相较于 O_3,PAN 因其大气寿命较短的原因导致其受气团传输影响较小,能更客观的反映局地光化学污染程度[13].

由于 PAN 具有不稳定性,其监测较为困难,国内外对 PAN 的研究起步较晚.Hu 等[14]对厦门 PAN 的污染过程研究发现高浓度的气态亚硝酸(HONO)和充足的紫外线辐射可能是 PAN 快速生成的主要因素.Qiu 等[15]和 Li 等[16]观测到 PAN 和 O_3 在不同时期相关性存在差异.在华北平原地区,Liu 等[17]对山东济南城区冬季污染成因分析发现局部积累和强烈的光化学反应是雾霾期间出现高水平 PAN 的原因.Liu 等[18]对山东青岛农村地区的研究发现,PAN 和 O_3 的光化学形成受到 NO_x 和 VOCs 的控制,乙醛和甲基乙二醛是 PAN 的主要前体物.以上研究大多基于短期的观测,对 PAN 的长时间监测的系统研究较少.

华北平原是我国 O_3 污染严重的区域,为研究该区域大气光化学污染,本研究选择淄博市一个城区站点,自 2023 年 3 月~2024 年 2 月开展为期 1 年的 PAN、$PM_{2.5}$、O_3、NO_x 等污染物及气象参数的连续观测,分析 PAN 的四季污染特征,利用广义相加模型(GAM)深入分析影响 PAN 生成的主要因素,并采用 F0AM 模拟研究区域夏季 PAN 的生成机制,以期为改善城市大气污染提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 观测地点和时间

如图 1 所示,观测站点位于淄博市中心张店区柳泉路的生态环境检测中心(118.05E,36.82N),西南方有医院,东北方向有学校,周围被住宅区环绕,毗邻交通主干道,附近无其它明显污染源,属于典型的城市站点,可以代表淄博市城区的大气污染特征.采样高度为 20m.

监测时间为 2023 年 3 月~2024 年 2 月,其中 3 月、4 月和 5 月划分为春季,6 月、7 月和 8 月划分为夏季,9 月、10 月和 11 月划分为秋季,12 月、次年 1 月和 2 月划分为冬季.



图 1 观测站点地理位置

Fig.1 Geographic location map of observation sites

图来自高德地图(https://www.amap.com)

1.2 观测仪器

本研究采用 PAN 在线监测仪(PAN-2100:北京

康威能特环境技术有限公司,中国)对大气 PAN 进行在线监测.该系统由自动进样单元、ECD 检测器、计算机控制单元、校准维护系统组成.将空气中的样品抽取进入系统,经过定量环定量后随载气进入色谱柱分离,分离后的组分经 EDC 检测器检测,时间分辨率为 10min,检测限为 1×10^{-11}.

氮氧化物($NO-NO_2-NO_x$)和 O_3 分别采用氮氧化物分析仪(42i 型,Thermo Fisher Scientific,USA)和臭氧分析仪(49i 型,Thermo Fisher Scientific,USA)进行监测.利用中国科学院大气物理研究所研制的在线长径吸收光度计(LOPAP)进行 HONO 监测.$PM_{2.5}$ 采用环境颗粒物监测仪(Thermo Scientific 5014i)监测.利用气相色谱质谱仪(GC−MS/FID, Thermo Scientific 5800GM)对 VOCs 进行在线监测,共检测到 97 种挥发性有机化合物,其中包括 29 种烷烃、10 种烯烃、17 种芳烃、18 种卤代烷烃、21 种含氧挥发性有机物(OVOC)、异戊二烯和乙炔.此外,站点的气象参数如风向(WD)、风速(WS)、气温(T)、相对湿度(RH)、气压(P)和降水等由自动气象仪(Vaisala, WXT 530)进行采集.太阳辐射(UV)由热辐射计测量(Kipp & Zonen CMP11).所有仪器都进行定期维护和检查,以确保数据的准确性.

1.3　分析方法

1.3.1　热分解和大气寿命　PAN 的生成和分解见反应式(1−4)[19]:

$$VOCs+OH/hv\rightarrow CH_3C(O)O_2\cdot(PA) \quad (1)$$

$$PA+NO_2\rightarrow PAN \quad (2)$$

$$PAN\rightarrow PA+NO_2 \quad (3)$$

$$PA+NO\rightarrow NO_2+CO_2+CH_3 \quad (4)$$

基于以上反应,可以根据公式(1)计算出 PAN 的热分解损失,其中 k_2、k_3 和 k_4 分别代表净生成反应式(2)、(3)和(4)的反应速率常数,$k_3(s^{-1}) = 2.52\times1016e^{(-13573/T)}$,该速率常数与温度有关,其中 T 代表空气温度,k_4/k_2 的值在标准大气压下与温度无关,在温度 283−313k 范围内为(1.95±0.28),因此将(5)式简化为(6)式[20-21].

$$-\mathrm{d}\ln[PAN]\mathrm{d}t=\frac{k_2k_4[NO]}{(k_4[NO]+k_2[NO_2])} \quad (5)$$

$$-\mathrm{d}\ln[PAN]/\mathrm{d}t=\frac{k_1/(1+[NO_2])}{1.95[NO]} \quad (6)$$

PAN 的大气寿命根据(7)式进行计算[19]:

$$\tau PAN=(1+[NO_2]/1.95[NO])/k_3 \quad (7)$$

1.3.2　GAM 模型　基于 GAM 模型具有解释响应变量和影响因子之间非线性关系的能力,使得该模型在研究大气污染物的影响因素方面取得良好的应用[22-23],Liu 等[24]和于广河等[11]使用 GAM 模型对影响 PAN 生成的前体物和气象条件进行了分析.GAM 模型的基本形式为:

$$g(y)=\beta+f_1(x_1)+f_2(x_2)+\cdots f_n(x_n)+\alpha \quad (8)$$

式中:$g(y)$为连接函数;β和α表示截距和残差;使用光滑样条函数拟合的 f_1, f_2, …f_n 代表连接解释变量的平滑函数;x_1, x_2, …x_n 代表解释变量.GAM 模型通过各因子拟合结果的 F 值、P 值、方差解释率、调整后的 R^2 以及自由度来对 PAN 的浓度影响因素进行表征.F 值代表重要度,F 值越高表示因子越重要.P 值用来判断模型拟合结果的显著性水平,P 值小于 0.01 即表明通过相关性检验.方差解释率代表模型解释能力.调整后的 R^2 值为回归平方值,代表回归方程拟合结果.估计自由度和参考自由度用于估计和检验平滑回归函数,自由度以 1 为标准,当其大于 1 则表示解释变量与相应变量非线性关系,当等于 1 则表示其为线性关系.本研究使用 R 语言的“mgcv”包进行 GAM 模型分析.

1.3.3　0−D 盒子模型　采用零维盒子模型(F0AM)对 PAN 的生成进行模拟,并计算不同前体物对 PAN 生成的影响[25-27].化学机制采用 MCM(v3.3.1) (https://mcm.york.ac.uk/MCM/).在本研究中,根据其它研究对 PAN 生成机制方面的讨论[18,28],研究在 O_3 污染期间(以国家二级标准中 $MDA8-O_3$ 限值(74.7×10^{-9} (160 μg/m^3))为标准进行判定)PA 自由基的主要前体物生成和损失.

选择 O_3 污染较多的 6 月进行模拟,除 7d 降水天和 10d 清洁天,共有 13d 污染天进行模拟分析.将气象参数(RH、P、T、UV)、痕量气体(PAN、HONO、NO、NO_2、SO_2、CO、O_3)、光解速率和 73 个 VOCs 物种(MCMv3.3.1 机制中 PAN 涉及的物种)的数据以 1h 的时间分辨率作为模型约束使中间产物达到稳态[29].

模型采用 $3/86400s^{-1}$ 的稀释速率,以避免非约束物种浓度的不合理增加[30].光解速率(J 值)由对流层紫外和可见光模式(TUVv5.2; https://www.acom.ucar.edu/Models/TUV/Interactive_TUV/)并根据测量

的太阳辐射进行计算[31].MGLY、MACR 和 MVK 等 PAN 的第二代前体物的浓度在本研究中没有测量,是通过 FOAM 模型模拟的.考虑到非约束情况的优势,在之前的研究中对模型中的 O_3 不进行约束[32-33],在本研究中沿用前人的研究方案[34].可以通过比较模拟的 PAN 和 O_3 和观测到的 PAN 和 O_3 来计算一致性指数(IOA)评估模型的性能[35-37].(9)式显示了 IOA 的计算,其中 S_i 和 O_i 分别表示本研究中模拟和观测的值,$\bar{O}$ 是观测到的平均值,n 是样本数量.

$$\mathrm{IOA}=1-\frac{\sum_{i=1}^{n}(O_i-S_i)^2}{\sum_{i=1}^{n}(|O_i-\tilde{O}|+|S_i-\tilde{O}|)^2} \quad (9)$$

模型模拟的 PA 自由基生成反应包括 PAN、乙醛、CH_3COCH_3、MGLY、MACR、MVK、异戊二烯的分解以及其它 VOCs 和 O_3 的反应.PA 自由基损失反应包含 PA 与 NO_2、NO、NO_3、HO_2、RO_2 的反应.

1.3.4 相对增量反应性 PAN 与其前体物之间的关系可以通过计算相应的相对增量反应性(RIR)来量化,RIR 的正值和负值分别表示前体物的增加是促进还是抑制 PAN 的生成[38].RIR 的计算公式为:

$$\mathrm{RIR}_{\mathrm{PAN}}(x)=\frac{[P_{\mathrm{PAN}}(x)-P_{\mathrm{PAN}}(X-\Delta X)]/P_{\mathrm{PAN}}(X)}{\Delta S(X)/S(X)} \quad (10)$$

$\mathrm{RIR}_{\mathrm{PAN}}(X)$被定义为 PAN 净生成速率的百分比变化与其前体浓度的百分比变化的比值,RIR 已广泛应用于 O_3 形成的研究,然后用于研究 PAN 对其前体的敏感性[39-40].其中 P_{PAN} 为 F0AM 中模拟的(8:00~18:00)PAN 的净生成速率;X 表示特定的前体物;$S(X)$ 表示该前体物的观测浓度,ΔX 是假定的削减前体物比例(对于削减比例,其它研究多采用 10%和 20%两种[18,38],本研究中设置为 20%),$\Delta S(X)/S(X)$为该特定前体物体积分数的相对变化量;$P_{\mathrm{PAN}}(X-\Delta X)$为该前体物削减 20%后模拟的 PAN 的净生成速率.

2 结果与讨论

2.1 PAN 污染特征

2.1.1 整体浓度水平 观测期间污染物和气象参数的变化如图 2 所示.PAN、O_3、O_3 日最大 8h 滑动平均值(MDA8-O_3)、NO、NO_2、CO 和 $PM_{2.5}$ 的平均浓度为 1.09×10^{-9}($0.03\sim10.07\times10^{-9}$)、$35.5\times10^{-9}$($0.47\sim129.7\times10^{-9}$)、$38.11\times10^{-9}$($0.86\sim115.44\times10^{-9}$)、$5.13\times10^{-9}$($0.23\sim135.89\times10^{-9}$)、$17.58\times10^{-9}$($0.49\sim90.09\times10^{-9}$)、$0.92\times10^{-9}$($0.11\sim4.12\times10^{-9}$)和 52.64μg/m^3(4.18~429.22μg/m^3),气象参数风速、温度、相对湿度和辐射的均值为 1.06m/s、17.08℃、44.71%和 187.73W/m^2.以国家二级标准中 MDA8-O_3 限值(74.7×10^{-9}(160μg/m^3))阈值将观测时期划分为 O_3 污染期和清洁期,观测期间有 74d O_3 污染,主要集中在 5~9 月.污染期和清洁期 PAN 与 O_3 的相关性结果显示,两者相关性在污染期(R^2=0.41)高于清洁期(R^2=0.33),不同时期相关性的差异可能与 PAN 和 O_3 的前体物存在差异有关[41].

表 1 对比了国内不同地区 PAN 浓度水平,总的来说,淄博市 PAN 冬季浓度高于国内较多地区,其他季节与其他地区接近,如 PAN 浓度在夏季低于青岛等地区但在秋季与青岛持平[18],PAN 浓度在春季、夏季和秋季和南京接近[33]但低于上海[34]和北京[42].

世界卫生组织建议 PAN 的 8h 滑动平均值(MDA8-PAN)不应超过 5×10^{-9}[43],超过该阈值说明该地区 PAN 污染严重,会对人体健康产生危害.在本次观测期间,MDA8-PAN 为 1.10×10^{-9}($0.04\sim9.49\times10^{-9}$),共有 14d 存在 MDA8-PAN 小时浓度值超过了 5×10^{-9} 的现象,占总观测的 2%,表明淄博市存在 PAN 暴露风险.

表 1 国内不同地区的 PAN 浓度对比

Table 1 Comparison of PAN concentrations in different regions of China

地点	研究时间	均值($\times10^{-9}$)	最大值($\times10^{-9}$)	参考文献
淄博	2023-03~2023-05	0.64	2.61	本研究
淄博	2023-06~2023-08	0.61	2.31	本研究
淄博	2023-09~2023-11	0.98	8.60	本研究
淄博	2023-12~2024-02	2.07	10.07	本研究
厦门	2018-01~2018-12	0.55	4.19	[14]
济南	2015-11~2016-01	1.89	9.60	[17]
青岛	2018-10~2018-11	0.75	5.83	[18]
青岛	2019-07~2019-08	0.81	7.82	[18]
南京	2020-06~2020-08	0.42	3.12	[33]
南京	2020-09~2020-11	0.60	2.89	[33]
南京	2020-12~2021-02	0.65	3.54	[33]
南京	2021-03~2021-05	0.80	3.57	[33]
上海	2016-12~2017-02	1.00	6.00	[34]
上海	2017-03~2017-05	1.30	5.80	[34]
上海	2017-06~2017-08	0.90	7.00	[34]
上海	2017-09~2017-11	0.70	6.20	[34]
北京	2018-12~2019-02	0.61	-	[42]
北京	2019-03~2019-05	1.37	-	[42]
北京	2019-06~2019-08	0.96	-	[42]
北京	2019-09~2019-11	1.27	-	[42]
深圳	2020.08—2020.11	0.61	4.56	[44]
郑州	2018.09—2019.08	1.96	12.81	[45]

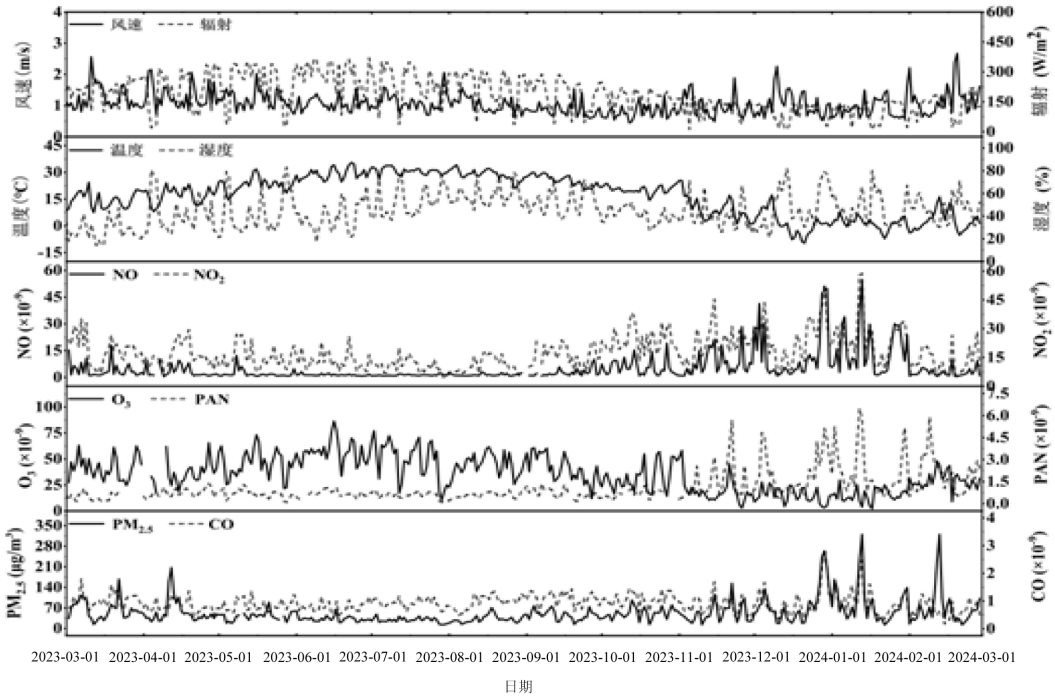


图 2　观测期间气象条件及常规污染物浓度时间序列

Fig.2　Time series of meteorological conditions and conventional pollutant concentrations during the observation period

2.1.2　季节变化　观测期间常规污染物及气象参数的季节变化如图 3 所示, PAN 浓度呈现冬季高、夏季低的变化趋势,各季节浓度从高到低依次为:冬季(2.07×10^{-9})>秋季(0.98×10^{-9})>春季(0.64×10^{-9})>夏季(0.61×10^{-9}).各季节 PAN 的平均寿命与浓度变化趋势一致,依次为:冬季(7.7d)>秋季(2.4d)>春季(0.9d)>夏季(0.2d),与以往研究结论一致.O_3 的季节浓度变化与 PAN 呈现相反的变化趋势,呈现出夏季(49.95×10^{-9})最高,冬季(19.84×10^{-9})最低的规律;而作为二者共同前体物的 NO 和 NO_2 与 PAN 变化趋势一致.夏季有利的光化学反应条件(高温、强辐射)促进 O_3 生成,同时加剧 PAN 的热分解,且高湿度加速前体物的去除[14,46],因而夏季 PAN 的浓度水平较低,且寿命最短.

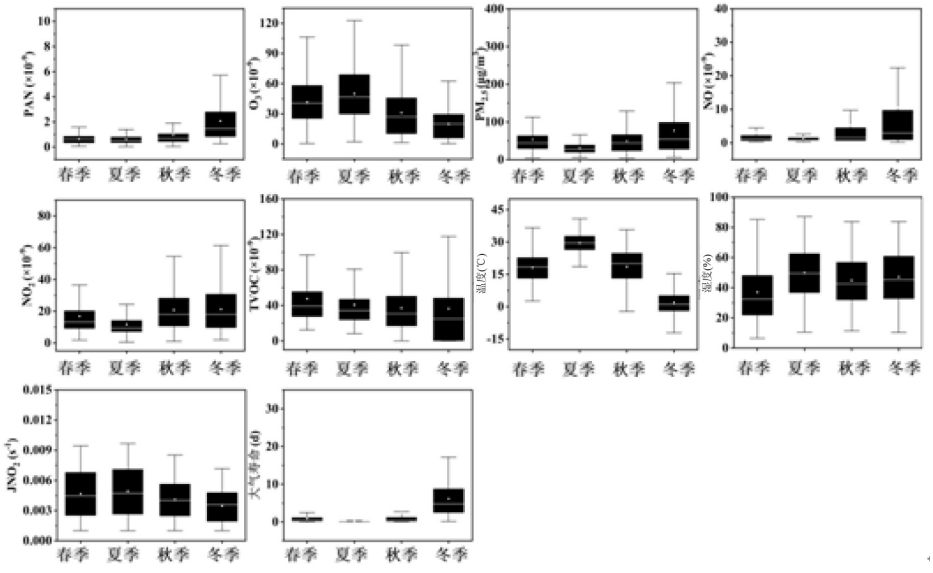


图 3　PAN 和其它污染物及气象参数四季变化情况

Fig.3　Seasonal variations of PAN and other conventional pollutants and meteorological parameters

2.1.3 日变化 各季节 PAN、O_3 及相关参数日变化如图 4 所示.PAN 和 O_3 与温度和光解速率(JNO_2)在全年呈现出一致的日变化,并且浓度总体上随着温度和光解速率(JNO_2)的升高而增加.

在四个季节 PAN 和 O_3 日变化均呈单峰趋势,O_3 的浓度峰值均出现在 15:00 左右,而 PAN 的浓度峰值在四季存在差异,春季和夏季峰值出现在中午时段(13:00),秋季(16:00)和冬季(17:00)出现在下午时段.PAN 浓度同时受到其生成及去除过程影响,春季和夏季较高温度下的快速分解导致其峰值出现较早,而秋季和冬季峰值出现较晚可能与较低温度下的低分解速率有关[13,47-48].NO 和 NO_2 在各季节日变化相似,早上出现高浓度主要与交通早高峰排放增加有关;白天参与光化学反应被消耗,导致 NO_2 浓度在 14:00 左右达到谷值,从而呈现出与 PAN 相反的变化趋势.

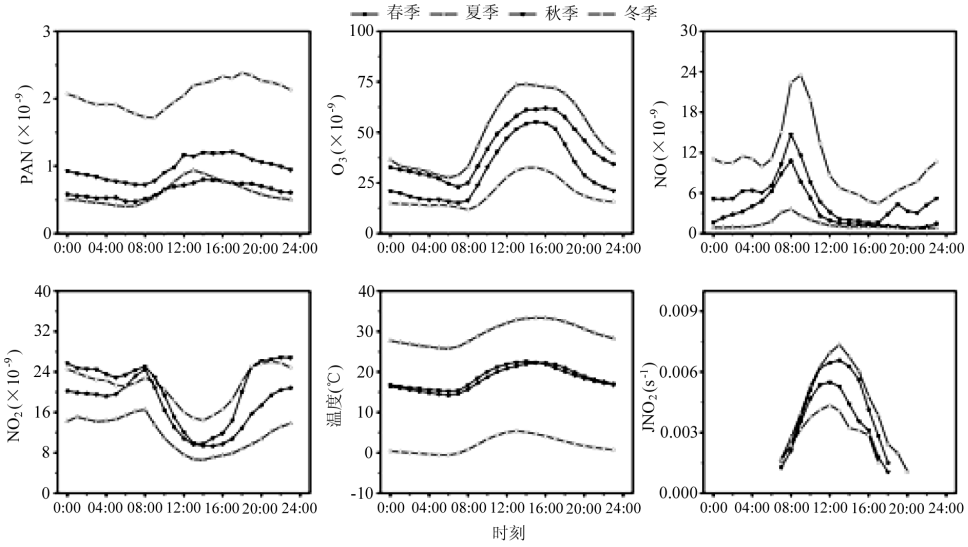


图 4 常规污染物及气象参数日变化

Fig.4 Daily variation of conventional pollutants and meteorological parameters

2.2 基于 GAM 的影响因素分析

表 2 PAN 浓度单影响因素 GAM 模型拟合结果

Table 2 Results of the GAM model fitting for the single influencing factor of PAN concentration

平滑效应项	估计自由度	参考自由度	F	P	R^2	方差解释率(%)
S(温度)	6.957	8.056	84.01	0	0.166	16.10
S(相对湿度)	5.974	7.144	9.82	0	0.019	2.03
$S(O_x)$	6.350	7.515	15.19	0	0.031	3.27
S(风速)	7.856	8.668	21.14	0	0.048	5.01
S(NO)	7.739	8.576	36.82	0	0.083	8.52
$S(JNO_2)$	5.463	6.609	7.15	0	0.016	1.81
S(苯)	8.648	8.963	72.24	0	0.180	18.30
S(异戊二烯)	8.430	8.903	21.66	0	0.061	6.42
S(乙醛)	8.787	8.986	34.97	0	0.097	10.00

为了探究气象参数和前体物对 PAN 浓度的影响,采用 GAM 模型开展分析.各参数选择依据如下:(1)氧化性指标:相对于 O_3 来说,O_x(O_3+NO_2)更能反映大气光化学活性,是大气氧化能力的良好指标[49],以 O_x 作为氧化性指标;(2)生物源:异戊二烯;(3)人为源:NO 和苯,乙醛是对 PAN 贡献最大的前体物[50],也是二次生成的 OVOCs 主要组分,也选为 GAM 模型的输入因子;(4)气象参数:温度、相对湿度、风速和光解速率(JNO_2)4 个气象因素.因此,以 PAN 浓度作为响应变量,以上述 9 个因子作为解释变量对日间(8:00~18:00)数据进行拟合分析.

分别利用单因素和多因素拟合方法进行拟合分析.单因素拟合结果见表 2,各个解释变量自由度均>1,表明他们与 PAN 浓度之间的关系呈非线性.F 代表重要程度,温度的 F 值最大(84.01),其次是苯(72.24),表明温度和苯对 PAN 浓度影响最显著.其它解释变量的 F 值、R^2 和方差解释率均较小,但 P 值均<0.01,通过相关性检验.多因素拟合结果如表 3 所示,解释变量的 F 值依次为温度(89.141)>O_x(78.721>相对湿度(29.098)>苯(24.253)>风速(7.081) >异戊二烯(3.345)>乙醛(2.369)>NO(2.223)>JNO_2 (1.334),这些解释变量均对 PAN 的浓度产生影响,与 Xia 等[50]和于广河等[11]对 PAN 的 GAM 模型分析结果大体一

致.多因素拟合的 R^2(0.637)和方差解释率(64.8%)显著高于单因素拟合结果,表明GAM多因素拟合优于单因素拟合.

图5展示了多因素模型中不同解释变量的平滑回归函数,不同影响因素的图像的形状大不相同,值得注意的是,所有解释变量的自由度均>1,说明 PAN 的浓度与解释变量之间存在复杂的非线性关系. PAN 的浓度随 O_x 的增加而明显增加,表明 PAN 和 O_3 均具有表征大气氧化性的特征.在温度小于 15℃时,PAN 和温度呈现非线性正相关,在 15℃以上时,与温度呈现非线性负相关.相对湿度、风速和 JNO_2 的曲线较为平缓,影响较小.NO 与 PAN 的曲线呈现负相关,因为 NO 可以与 PA 自由基反应,这也是 PA 自由基消耗的主要途径.乙醛作为 PA 自由基的最主要前体物,与PAN的浓度呈现正相关,然而,当乙醛的浓度超过约 10×10^{-9}时,对PAN浓度的影响可忽略不计,这表明在乙醛超过 10×10^{-9}的范围内,PAN的形成不受其浓度限制,更多受到大气氧化性限制[11,50-51].此外,苯和异戊二烯这两种 PA 自由基的前体物的浓度对 PAN 浓度的影响和乙醛相似.总的来说,淄博城区 PAN 的生成受到气象和人为排放的影响.

表 3　PAN 浓度多影响因素 GAM 模型拟合结果

Table 3　PAN concentration multi-influence factors GAM model fitting results

平滑效应项	估计自由度	参考自由度	*F*	*P*
S(温度)	8.477	8.923	89.141	0
	1.146	1.277	29.098	0
	8.084	8.776	78.721	0
	3.381	4.291	7.081	0
	3.124	3.919	2.223	0.061
	2.431	3.040	1.334	0.256
	8.516	8.914	24.253	0
	7.758	8.613	3.345	0
	6.874	7.970	2.369	0.013
方差解释率		64.8%		
		0.637		

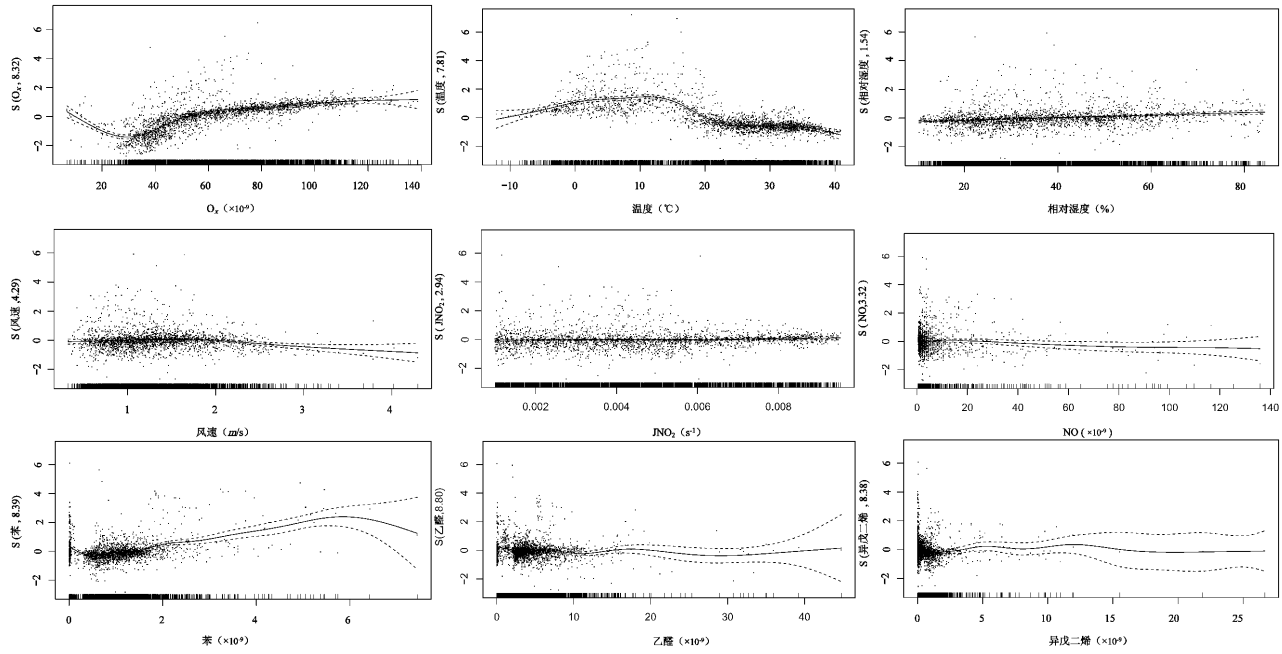


图 5　GAM 模型多因素拟合平滑回归函数图

Fig.5　Plot of multifactor fitted smoothed regression function of GAM model

2.3　夏季 PAN 的生成机制

以总辐射较强且降雨天较少的 6 月份为代表,分析夏季 O_3 污染期间 PAN 的生成机制,该时段 O_3 平均浓度为 57.91×10^{-9},最大小时 O_3 浓度为 116.10×10^{-9}.剔除24h累计降水量超过1mm的降雨天(共7d),根据 O_3 8h 滑动平均值(O_3-8h)国家二级标准 74.7×10^{-9}(160μg/m^3),六月存在污染期 13d 和清洁期 10d.

2.3.1　PA 自由基的形成和损失途径　已有文献表明,O_3 参加的化学反应是 OH 自由基的主要来源,高 O_3 浓度有利于 PAN 的形成[52].将污染期的污染物浓度和气象参数输入 F0AM 模型,分析白天(8:00~18:00)PA 的生成和损失.PA 自由基是 PAN 生成的关

键因素,二者形成动态平衡,模拟计算 CH_3CHO、MGLY、CH_3COCH_3、乙醇和 MVK 的不同反应路径对 PA 的形成及消耗的贡献,可以更好的阐明 PAN 的形成机理.图 6 给出了观测和的模型模拟到的 O_3 和 PAN 的日变化情况,根据公式(9)计算得到 O_3 和 PAN 的 IOA 指数分别为 0.86 和 0.71,均在可接受范围内,该模型拟合结果良好[35-36].

图 7 为白天 PA 自由基生成和损失的日变化趋势.值得注意的是,模型模拟结果 PAN 的热分解占总 PA 生成的 69.5%,本文未在图中加以显示,只绘制了 OVOCs 组分产生的 PA.可以看出,OH 自由基对 CH_3CHO 的氧化是 PA 的最大来源,占总 PA 生成的 21%,占 OVOCs 产生 PA 的 69%.MGLY 是 PA 的第二大贡献者,MGLY 的光解反应和 NO_3 对 MGLY 的氧化是生成 PA 的主要途径,分别占 OVOCs 中产生 PA 的 18%和 11%,OH 对 MGLY 的氧化可忽略不计.对于 CH_3COCH_3、羟丙酮(acetol)和 MVK 来说,CH_3COCH_3 对 PA 的贡献最大,其次是羟丙酮和 MVK,但对 PA 生成的贡献在总 OVOCs 中的占比只有 1%.与前人对深圳沿海地区[52]和北京地区[53]PAN 生成机制模型模拟的结果大体一致.

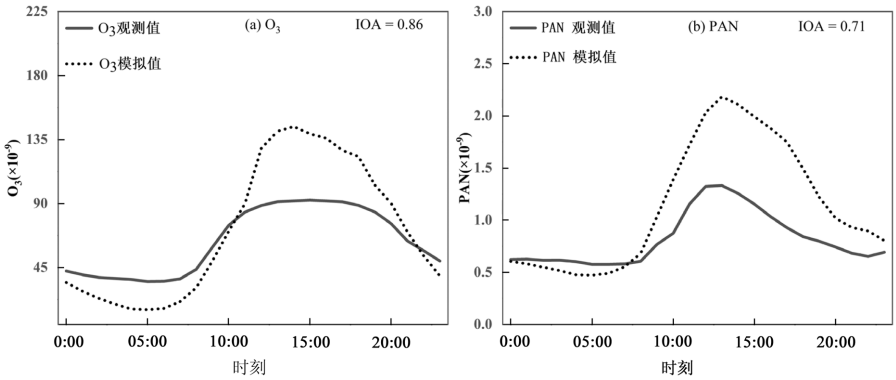


图 6 观测和模拟到的 PAN 和 O_3 的日变化及二者的 IOA

Fig.6 Observed and modelled daily variations of PAN and O_3 and their IOA

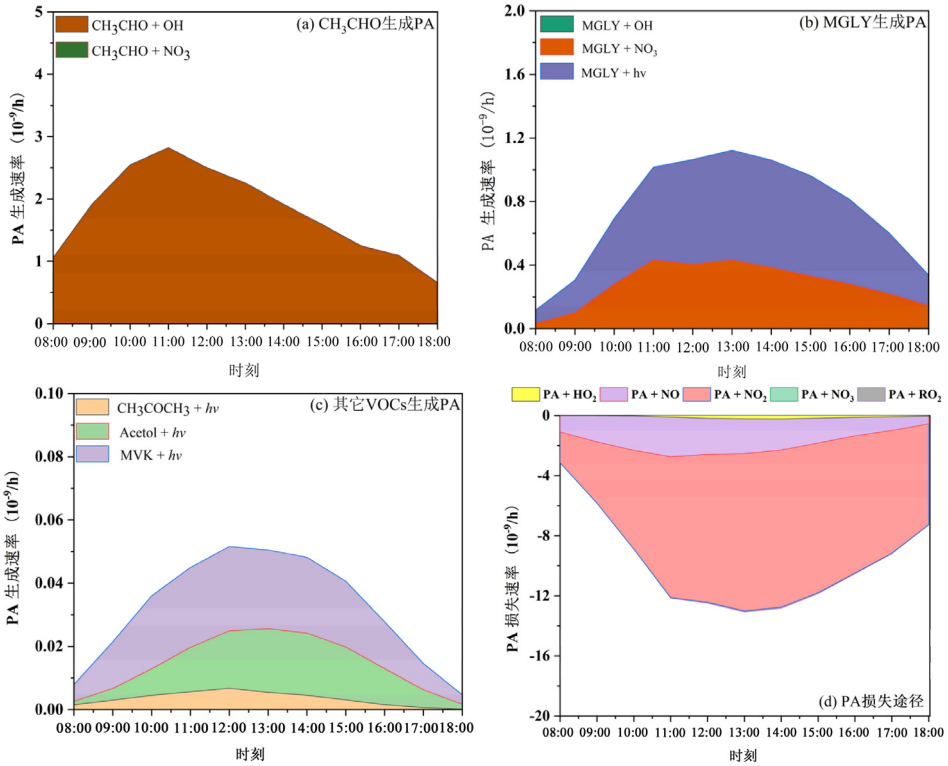


图 7 PA 自由基的生成速率和损失速率日变化

Fig.7 Daily variation in the rate of generation and loss of PA radicals

PA 自由基的损失途径包括了与 NO、NO_2、NO_3、HO_2 和 RO_2 的反应,其中与 NO 和 NO_2 反应分别占总 PA 损失的 18%和 81%,而 NO_3、HO_2 和 RO_2 与 PA 的反应占 PA 总损失低于 1%.PA 自由基与 NO_2 反应生成 PAN,而与 NO 反应生成 HCHO、CH_3、HO_2 等一系列的产物和自由基,可能影响其它自由基向 PA 自由基的转化和氧化能力,在青岛地区也存在类似的观测结果[18].

2.3.2　PAN 与前体物的关系　利用 F0AM 模型模拟,计算 RIR 值以分析夏季污染天日间(8:00~18:00) PAN 与前体物之间的关系.图 8 为 PAN 生成前体物的 RIR 值.NO 的 RIR(−0.53)为负值,而 NO_2 的 RIR (0.46)为正值,即 NO 的减少将促进 PAN 的生成,在深圳城区夏季中也得到了相同的结果[52].在 VOCs 方面,烷烃、烯烃、芳香烃和卤代烃的 RIR 值较小(0.01~0.05),其中 PAN 对芳香烃的敏感性(0.05)高于烯烃(0.04)和烷烃(0.03),卤代烃(0.01)对 PAN 的影响最小;OVOCs 和 BVOCs 的 RIR 值较高,分别为 0.42 和 0.31,在青岛[18]和郑州[38]也出现了类似的结果,RIR 分析说明了淄博市区夏季 PAN 的生成受到 NO_x 和 VOCs 的共同控制.

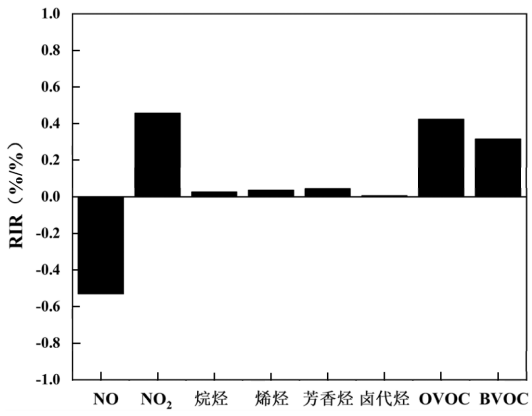


图 8　日间不同 VOC 组分和 NO_x 的 RIR

Fig.8　Daytime RIR for different VOC fractions and NO_x

3　结论

3.1　2023 年 3 月~2024 年 2 月在山东省淄博市城区对 PAN 及相关大气参数进行为期 1 年的观测,探讨 PAN 的浓度水平和光化学反应机制.PAN 的年平均浓度为 1.09×10^{-9}($0.03\sim10.07\times10^{-9}$),冬季浓度远高于其它季节.各个季节 PAN 和 O_3 的日变化浓度趋势一致,受到前体物和气象因素的共同影响,夏季 PAN 和 O_3 的相关性中污染期要高于清洁期(污染期 R^2=0.41,清洁期 R^2=0.33).

3.2　基于 GAM 模型拟合结果表明:研究地区 PAN 浓度受气象因素影响显著,其次是前体物.PAN 的浓度随 O_x 的增加而明显增加;在 15℃以上时,PAN 与温度呈现非线性负相关.PAN 浓度与各解释变量之间存在非线性的复杂关系.

3.3　F0AM 模型拟合结果表明,在 OVOCs 中乙醛(CH_3CHO)对 PA 的贡献最大(69%),其次是甲基乙二醛(MGLY)的光解(18%)和氧化(11%).PA 的损失主要以 PA 与 NO 和 NO_2 的反应为主,分别占了总 PA 损失的 18%和 81%.RIR 结果表明 PAN 的生成对 NO_x 的敏感性最高,其次是 OVOCs 和 BVOCs,淄博市城区夏季 PAN 生成受到 NO_x 和 VOCs 的共同控制.

参考文献：

[1] Chen S, Wang H, Lu K, et al. The trend of surface ozone in Beijing from 2013 to 2019: Indications of the persisting strong atmospheric oxidation capacity [J]. Atmospheric Environment, 2020,242:117801.

[2] Yong h, Wang W, Shuai W, et al. Contrasting trends of $PM_{2.5}$ and surface−ozone concentrations in China from 2013 to 2017 [J]. National Science Review, 2020,7(8):1331−1339.

[3] Stephens E R, Hanst P L, Doerr R C, et al. Reactions of Nitrogen Dioxide and Organic Compounds in Air [J]. Industrial and Engineering Chemistry, 1956,48(9):1498−1504.

[4] Penkett, Stuart A. Atmospheric chemistry: PAN in the natural atmosphere [J]. Nature, 1983,302(5906):293−294.

[5] Penkett S A, Brice K A. The spring maximum in photo−oxidants in the Northern Hemisphere troposphere [J]. Nature, 1986,319(6055):655−657.

[6] 姚　青,马志强,林伟立,等.天津夏季边界层低层大气中 PAN 和 O_3 的输送特征分析 [J]. 环境科学, 2019,40(1):67−75.
YAO Q, MA Z Q, LIN W L, et al. Characterisation of PAN and O_3 transport in the lower atmosphere of the boundary layer in Tianjin during summer [J]. Environmental Science, 2019,40(1):67−75.

[7] 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 O_3 分析 [J]. 环境科学, 2019,40(4):1634−1644.
ZOU Y, DENG X J, LI F, et al. Analysis of PAN and O_3in a typical photochemical pollution process at Panyu atmospheric composition station, Guangzhou [J]. Environmental Science, 2019,40(4):1634−1644.

[8] 孙友敏,刘　晨,范　晶,等.大气环境中 PAN 污染现状及转化机理的研究进展 [J]. 环境科学与技术, 2023,46(3):97−107.
SUN Y M, LIU C, FAN J, et al. Research progress on the current status and transformation mechanism of PAN pollution in the atmospheric environment [J]. Environmental Science and Technology, 2023,46(3):97−107.

[9] 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.

[10] Zeng L W, Lyu X P, Guo H. Atmospheric fate of peroxyacetyl nitrate in suburban Hong Kong and its impact on local ozone pollution [J]. Environmental Pollution, 2019,252:1910−1919.

[11] 于广河,夏士勇,曹礼明,等.深圳市工业区大气 PAN 污染特征与影响因素 [J]. 中国环境科学, 2023,43(2):497−505.
YU G H, XIA S Y, CAO L M, et al. Characteristics and influencing factors of atmospheric PAN pollution in Shenzhen industrial area [J]. China Environmental Science, 2023,43(2):497−505.

[12] 姚 青,马志强,刘敬乐,等.气象条件对天津冬季低层大气中 PAN 浓度的影响 [J]. 中国环境科学, 2019,39(8):3161−3168.
YAO Q, MA Z Q, LIU J L, et al. Effects of meteorological conditions on PAN concentration in the lower atmosphere of Tianjin in winter [J]. China Environmental Science, 2019,39(8):3161−3168.

[13] Lee J B, Yoon J S, Jung K, et al. Peroxyacetyl nitrate (PAN) in the urban atmosphere [J]. Chemosphere, 2013,93(9):1796−1803.

[14] Hu B, Liu T, Hong Y, et al. Characteristics of peroxyacetyl nitrate (PAN) in a coastal city of southeastern China: Photochemical mechanism and pollution process [J]. Science of the Total Environment, 2020,719:137493.

[15] Qiu Y, Ma Z, Lin W, et al. A study of peroxyacetyl nitrate at a rural site in Beijing based on continuous observations from 2015 to 2019 and the WRF Chem model [J]. Frontiers of Environmental Science, 2020, 14(4):71.

[16] Li Z, Xie G, Chen H, et al. Characterization of peroxyacetyl nitrate(PAN) under different $PM_{2.5}$ concentration in wintertime at a North China rural site [J]. Science of the Total Environment, 2022, 114:221−213.

[17] Liu X F, Wang J M, Chen L K, et al. Understanding unusually high levels of peroxyacetyl nitrate (PAN) in winter in Urban Jinan, China [J]. Journal of environmental sciences, 2018,71(9):249−260.

[18] Liu Y, Shen H, Mu J, et al. Sensitivity of atmospheric peroxyacetyl nitrate (PAN) formation and its impact on ozone pollution in a coastal city the coastal atmosphere of Qingdao, North China [J]. Science of the Total Environment, 2021:146265.

[19] Zhang G, Jing S, Xu W, 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.

[20] Atkinson R, Baulch D, Cox R, et al. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: supplement VI. IUPAC subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry [J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1997, 26:1329−1499.

[21] Carter W P L. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds [J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 1994,44:881−889.

[22] 贺 祥,林振山.基于 GAM 模型分析影响因素交互作用对 $PM_{2.5}$ 浓度变化的影响 [J]. 环境科学, 2017,38(1):22−32.
HE X, LIN Z S. Analysing the effects of influencing factor interactions on $PM_{2.5}$ concentration changes based on GAM model [J]. Environmental Science, 2017,38(1):22−32.

[23] 任至涵,倪长健,花瑞阳,等.成都 O_3 逐日污染潜势关键时段优选的 GAM 模型 [J]. 中国环境科学, 2021,41(11):5079−5085.
Ren Z H, Ni C J, Hua R Y, et al. A GAM model for selecting the key time periods for the day−to−day pollution potential of O_3in Chengdu [J]. China Environmental Science, 2021,41(11):5079−5085.

[24] 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.

[25] Li F, Tong S, Jia C, et al. Sources of ambient non−methane hydrocarbon compounds and their impacts on O_3 formation during autumn, Beijing [J]. Journal of Environmental Sciences, 2022,114(13): 85−97.

[26] Jenkin M E, Saunders S M, Wagner V, et al. Protocol for the development of the Master Chemical Mechanism, MCM v3 (Part A): tropospheric degradation of non−aromatic volatile organic compounds [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2003,3(1):181−193.

[27] Rickard A R, Jenkin M E, Young J C. The MCM v3.3.1degradation scheme for isoprene [J]. Atmospheric chemistry physics, 2015,15(20): 11433−11459.

[28] Xue L, Wang T, Wang X, et al. On the use of an explicit chemical mechanism to dissect peroxy acetyl nitrate formation [J]. Environmental Pollution, 2014,195(36):39−47.

[29] Xu T, Nie W, Xu Z, et al. Investigation on the budget of peroxyacetyl nitrate (PAN) in the Yangtze River Delta: Unravelling local photochemistry and regional impact [J]. Science of the Total Environment, 2024,917:170373.

[30] Wolfe G M, Cantrell C, Kim S, et al. Missing peroxy radical sources within a summertime ponderosa pine forest [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2014,14(9):4715−4732.

[31] Lyu X P, Wang N, Guo H, et al. Causes of a continuous summertime O_3pollution event in Jinan, a central city in the North China Plain [J]. Atmospheric Chemistry Physics, 2019,19(5):3025−3042.

[32] Qin Z, Geng C, Xu B, et al. Springtime HONO budget and its impact on the O_3 production in Zibo, Shandong, China [J]. Atmospheric Pollution Research, 2024,15(1).101935.

[33] Qin Z, Xu B, Zheng Z, et al. Integrating ambient carbonyl compounds provides insight into the constrained ozone formation chemistry in Zibo city of the North China Plain [J]. Environmental Pollution, 2023, 324:121294.

[34] Wang Y, Guo H, Lyu X, *et al*. Photochemical evolution of continental air masses and their influence on ozone formation over the South China Sea [J]. Science of the Total Environment, 2019,673(JUL.10): 424−434.

[35] Willmott C J. On the validation of models [J]. Physical Geography, 1981,2:184−194.

[36] Liu X, Lyu X, Wang Y, et al. Intercomparison of O_3formation and radical chemistry in the past decade at a suburban site in Hong Kong [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2019,19:5127−5145.

[37] Lyu X P, Guo H, Wang N, et al. Modeling C1–C4alkyl nitrate photochemistry and their impacts on O_3 production in urban and

suburban environments of Hong Kong [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2017,122:10539−10556.

[38] Qiao X, Sun M, Wang Y, et al. Strong relations of peroxyacetyl nitrate (PAN) formation to alkene and nitrous acid during various episodes [J]. Environmental Pollution, 2023,326:121465.

[39] Cardelino C A, Chameides W L. An observation−based model for analyzing ozone precursor relationships in the urban atmosphere [J]. Air Waste Manag. Assoc, 1995,45:161−180.

[40] Sun M, Cui J, Zhao X, et al. Impacts of precursors on peroxyacetyl nitrate (PAN) and relative formation of PAN to ozone in a southwestern megacity of China [J]. Atmospheric Environment, 2020, 231:117542.

[41] Zhang G, Jing S, Xu W, 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(D23):116570.

[42] Qiu Y, Ma Z, Ke L, et al. Markedly enhanced levels of peroxyacetyl nitrate (PAN) during COVID−19in Beijing [J]. Geophysical Research Letters, 2020,47(19):1−10.

[43] Europe W H O R O f. Air Quality Guidelines for Europe [J]. Who Regional Publications European, 1987,23(91):V.

[44] Xia S Y, Huang X F, Han H X, et al. Influence of thermal decomposition and regional transport on atmospheric peroxyacetyl nitrate (PAN) observed in a megacity in southern China [J]. Atmospheric research, 2022,272:106146.

[45] Sun M, Zhou Y, Wang Y, 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]. The Science of the total environment, 2021,785:147303.

[46] Qiu Y, Ma Z, Lin W, et al. A study of peroxyacetyl nitrate at a rural site in Beijing based on continuous observations from 2015 to 2019 and the WRF Chem model [J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2020,14(4):71.

[47] 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.

[48] Zhang J M, Wang T, Ding A J, et al. Continuous measurement of peroxyacetyl nitrate (PAN) in suburban and remote areas of western China [J]. Atmospheric Environment, 2009,43(2):228−237.

[49] Wood E C, Canagaratna M R, Herndon S C, et al. Investigation of the correlation between odd oxygen and secondary organic aerosol in Mexico City and Houston [J]. Atmospheric chemistry and physics, 2010,10(18Pt.1):8947−8968.

[50] Xia S Y, Huang X F, Li Z J, et al. Seasonal variation characteristics of atmospheric peroxyacetyl nitrate (PAN) and its source apportionment in a megacity in southern China [J]. Science of the Total Environment, 2023,892:164662.

[51] 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(C4):118553.

[52] Fu N, Cao L M, Xia S Y, et al. Sensitivity of atmospheric peroxyacetyl nitrate (PAN) formation and its impact on ozone pollution in a coastal city [J]. Atmospheric Environment, 2024,330.

[53] Zhang H, Tong S, Zhang W, et al. A comprehensive observation on the pollution characteristics of peroxyacetyl nitrate (PAN) in Beijing, China [J]. Science of the Total Environment, 2023,905:166852.

作者简介：蔡浩晨(2000−),男,河北滦州人,硕士研究生,主要研究方向为大气光化学污染.发表论文 1 篇.17732561325@163.com.