



ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV HUANJING KEXUE

- 主办 中国科学院生态环境研究中心
- ■出版科学出版社



2019 Vol.40 No.1 第40卷 第1期

第1期 第 40 卷 2019年1月15日

次

```
草海典型高原湿地食物链中汞同位素组成特征 许议元,何天容(461) Cd、Zn 交互作用对三七景天根系形态和重金属吸收积累的影响 "粮食,杨俊兴,杨军,陈同斌,李厚思,徐铁兵,周小勇,叶勇,于豹(470) 不同浓度镧处理对铅胁迫下玉米生长和铅吸收的影响 王起凡,郭伟,常青,潘亮,周昕南,杨亮,李娥(480) 广西龙江鱼类镉含量分布特征及生物积累特性分析 "王俊能,赵学敏,胡国成,钟松雄,姚玲爱,马千里,许振成(488) 6种消解方法对荧光测定生物体内聚苯乙烯微塑料的影响 "邹亚丹,徐攀攀,张哿,李富云,李锋民(496) 一种负载功能型微生物的营养缓释填料的制备及性能评价 "冯克,徐升华,成卓韦,於建明,陈建孟(504) 《环境科学》征订启事(113) 《环境科学》征稿简则(238) 信息(93,262,342)
```



天津夏季边界层低层大气中 PAN 和 O_3 的输送特征分析

姚青^{1,2,3},马志强⁴,林伟立⁵,刘敬乐¹,王晓佳³,蔡子颖³,韩素芹¹

(1. 天津市气象科学研究所,天津 300074; 2. 中国气象局大气化学重点开放实验室,北京 100081; 3. 天津市环境气象中心,天津 300074; 4. 京津冀环境气象预报预警中心,北京 100089; 5. 中央民族大学生命与环境科学学院,北京 100081) 摘要:采用在线仪器监测分析 2017 年夏季天津气象铁塔 220 m 观测平台大气中过氧乙酰硝酸酯 (PAN)和 O_3 的体积分数,并结合气象观测资料和后向轨迹分析 PAN 和 O_3 的输送特征. 观测期间 PAN 和 O_3 体积分数平均值分别为 (0. 73 ± 0. 56) × 10^{-9} 和 $(53 \pm 25) \times 10^{-9}$,最大小时体积分数分别为 3. 49×10^{-9} 和 137×10^{-9} ,PAN 和 O_3 体积分数具有相似的日变化特征,白昼 PAN 和 O_3 浓度高于夜间,且 PAN 和 O_3 浓度相关系数 ($R^2 = 0.52$) 显著高于夜间 ($R^2 = 0.21$). 观测期间偏南风下 PAN 和 O_3 浓度最高,偏东风下最低,风玫瑰图和后向轨迹聚类分析都表明,来源于西南方向的气流轨迹对应的污染物浓度最高,途经渤海和河北、辽宁沿海地区的偏东气流对应的 PAN 和 O_3 体积分数最低,边界层内输送对 PAN 和 O_3 的体积分数分布起到了重要作用.

关键词:过氧乙酰硝酸酯(PAN);臭氧;输送特征;边界层;天津中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)01-0067-09 **DOI**: 10.13227/j. hjkx. 201805070

Transport Characteristics of PAN and O_3 in the Lower Atmosphere of the Boundary Layer in Tianjin in Summer

YAO Qing^{1,2,3}, MA Zhi-qiang⁴, LIN Wei-li⁵, LIU Jing-le¹, WANG Xiao-jia³, CAI Zi-ying³, HAN Su-qin¹ (1. Tianjin Institute of Meteorological Science, Tianjin 300074, China; 2. Key Laboratory of Atmospheric Chemistry, China Meteorological Administration, Beijing 100081, China; 3. Tianjin Environmental Meteorology Center, Tianjin 300074, China; 4. Environmental Meteorology Forecast Center of Beijing-Tianjin-Hebei, Beijing 100089, China; 5. College of Life and Environmental Sciences, Minzu University of China, Beijing 100081, China)

Abstract: The volume concentration of peroxyacetyl nitrate (PAN) and O_3 in the atmosphere were measured at the Tianjin Meteorological Tower in summer 2017 by using the online instrument with meteorological parameters and back trajectory analysis to analyze the delivery characteristics of PAN and O_3 . The average volume concentrations of PAN and O_3 during the observational period are $(0.73 \pm 0.56) \times 10^{-9}$ and $(53 \pm 25) \times 10^{-9}$, respectively. The hourly maximum concentrations of PAN and O_3 are 3.49×10^{-9} and 137×10^{-9} . The volume concentrations of PAN and O_3 show pronounced diurnal profiles, which are both characterized by much higher values at daytime than at nighttime. In addition, the correlation coefficient between PAN and O_3 at daytime $(R^2 = 0.52)$ is notably higher than that at nighttime $(R^2 = 0.21)$. The air masses originating from the south show the highest volume concentration of PAN and O_3 , with the lowest volume concentration originating from the east. The wind rose plot and cluster analysis of the back trajectories show that the highest concentration of pollutants mainly originates in the southwest. The air massess originating from the east and circulating through the Bohai Sea and coastal areas of the Hebei and Liaoning provinces show the lowest volume concentrations of PAN and O_3 . The transportation within the boundary layer plays an important role in the concentration distribution of PAN and O_3 . **Key words:** peroxyacetyl nitrate (PAN); O_3 ; transport characteristics; boundary layer; Tianjin

过氧酰基硝酸酯(peroxyacyl nitrates, PANs)是一类重要的挥发性有机物(VOC),在大气化学反应过程中扮演着重要角色. PANs 主要包含过氧乙酰硝酸酯(peroxyacetyl nitrate, PAN)和过氧丙酰硝酸酯(peroxypropionyl nitrate, PPN)两个物种,其中 PAN是光化学烟雾的重要特征污染物,最早在洛杉矶光化学烟雾事件中被发现[1]. PAN除了作为光化学污染物外,同时还是大气中 NO_x 重要的汇[2],在城市等污染地区, NO_x 通过一系列反应生成 PAN,当PAN 随大气被输送到相对清洁地区,遇热又会分解释放出 NO_2 ,该方式是清洁地区氮氧化合物的重要

来源,进而影响这些地区的光化学反应过程^[3~6]. O₃ 和 PAN 均是重要的大气光化学反应产物,但是地面 O₃ 变化趋势还会受到平流层输送的影响,而 PAN 只能通过光化学反应产生,因此 PAN 是更有说服力的光化学反应指示产物^[7]. PAN 在大气中的寿命主要受到温度以及 NO/NO,两个因素的影响,

收稿日期: 2018-05-08; 修订日期: 2018-07-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(41475135); 中国气象局大气化 学重点开放实验室开放课题项目(2017B06); 北京市科 技新星项目(XX2017079); 中国气象局第二批青年英才 培养项目

作者简介: 姚青(1980~), 男, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向 为大气环境与大气化学, E-mail: yao. qing@ 163. com 在对流层上部的温度条件下, PAN 寿命长达几个月^[8], 可以进行全球范围的远距离传输.

PAN 的观测和研究最早起步于美国,经过多年 治理,美国 PAN 的峰值浓度已经从 1960 年的 70× 10⁻⁹下降到 1990 年的不到 10×10⁻⁹, 同期臭氧峰 值浓度从 680×10^{-9} 下降到不足 $200 \times 10^{-9[9]}$,近年 来随着东亚地区污染物排放增加, PAN 的长距离输 送影响日益显著, Jiang 等[10]的研究发现东亚地区 的 PAN 输送对美国西北部地区自由对流层臭氧的 贡献为25%~35%,明显超过NO,的影响.国内有 关 PAN 的研究起步较晚[11~13], 近年来随着观测范 围逐渐扩大和研究不断深入, 取得了不少成 果[14~23]. Zhang 等[16] 对北京冬季 PAN 开展了相关 研究, 结果发现冬季 PAN 是最主要的光化学污染 产物, PAN 浓度与 NO, 有良好相关性. Gao [22] 总结 了 2005~2009 年连续 5 a 每年 8 月北京地区 PAN 的连续观测资料,结果表明2008年奥运期间北京 PAN 有明显下降. Tao 等[23] 的研究表明京津地区 PM, 、污染期间, 边界层以上的光化学反应存在明 显加强, Liu 等^[2]的研究表明边界层以上 PAN 的生 成对地面的贡献超过 50%, Kondo 等[24] 在东京的 研究结果同样表明边界层以上的 PAN 向下输送是 重要的地面浓度来源,但是东亚地区缺乏相关的观 测数据来验证这些结果.

京津冀区域是我国大气重污染的高发和频发区域,近年来 PM_{2.5}逐年下降,但是光化学污染却呈快速加剧态势^[25]. 区域内有关 PAN 的研究主要集中在北京和河北等地,天津作为我国北方最重要的工业城市和港口,化工行业和交通运输业加快发展,光化学污染物的前体物,如 VOCs 和 NO_x等的控制和治理面临着严峻形势,PAN 观测研究不足. 国内有关 PAN 的研究采样点都集中在地面或建筑物顶部,位于近地层内,易受到下垫面的影响,本研究利用高度为 255 m 的天津气象铁塔,搭建采样高度为 220 m 的塔层采样系统,将样气通过采样管导入位于地面站房内的在线监测设备内准实时观测,研究边界层低层大气中 PAN 和 O₃ 的污染特征与输送特征,以期为大气光化学污染研究和治理提供技术支撑.

1 材料与方法

本研究采样点位于中国气象局天津大气边界层观测站(北纬39°06′, 东经117°10′, 海拔高度2.2 m, 台站编号:54517), 该站点位于天津市城区南部, 其北距快速路约100 m, 东临友谊路-友谊南路, 西面和南面主要为住宅区,已开展逾30年的梯

度气象观测和多年大气环境观测.

采用美国热电公司生产的49i 型紫外光度法 O, 分析仪, 最低检测限 0.5 × 10⁻⁹, 零漂(24 h, 下同) <1.0×10⁻⁹, 跨漂<±1% F.S. 采用聚光科技(杭 州)股份有限公司生产的 PANS-100 在线气相色谱 分析仪测量 PAN 体积浓度,该仪器以采样泵为动 力,通过控制程序可使气体样品进入柱温箱模块进 行分离, 分离后的组分被带入到 ECD 检测器, 输出 电信号由数据捕集程序记录/输出,得到 PAN 检测 结果, 时间分辨率为5 min, 检出限 0.02 × 10⁻⁹, 重 现性≤3%,观测期间每个月标定一次.观测仪器放 置在塔下观测站房内,气象铁塔 220 m 观测平台处 空气通过 GAST 泵(流量 18 m3·h-1) 和特氟龙管线 (内径 32 mm)抽入站房. 考虑到没有直接可用的 PAN 标气, 采样前采用 O, 和 NO, 的标气对 100 m 特氟龙管线进行测试,浓度偏差在1%以内,气体 在管线内的滞留时间 < 20 s, 因此可忽略该管线对 PAN 和其他气体因吸附和化学转化造成的损失.

降水和气压资料使用地面气象站数据,220 m处温度、相对湿度、风速和风向资料来自于气象铁塔梯度气象观测系统,采用中环天仪(天津)气象仪器有限公司生产的 DZZ6 型自动气象站观测,太阳短波辐射采用荷兰 Kipp&Zonen 公司的 CNR4 净辐射传感器进行测量,所有数据均通过数据质控和订正.应用美国国家海洋和大气局(NOAA)等研发的,提供质点轨迹、扩散及沉降分析使用的综合模式HYSPLIT(http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT_traj.php)分析天津气流后向轨迹,轨迹模式所采用的气象资料是 NCEP(National Centers for Environmental Prediction)的 FNL 全球分析资料,并经过 ARL (NOAA-Air Resources Laboratory)的预处理模块转化成模式所需要的格式.

2 结果与讨论

2.1 时间序列和日变化特征

图 1 为 2017 年夏季天津城区大气中 PAN 和 O_3 体积分数的逐时分布状况和 24 h 滑动平均值,图 2 给出了观测期间 PAN 和 O_3 体积分数的统计. 观测期间 PAN 的体积分数平均值为 $(0.73 \pm 0.56) \times 10^{-9}$,最大小时体积分数为 3.49×10^{-9} ,发生在 7 月 27 日 17:00. 从图 1(a) 中可见 PAN 体积分数存在较为明显的日变化特征,每日峰值差异较大,观测期间小时值样本的标准差 (0.56×10^{-9}) 接近于平均值 (0.73×10^{-9}) ,体积分数波动较大可能与气象条件复杂多变有关. 图 2(a) 给出了 PAN 体积分数的频度分布,PAN 频度呈现偏态分布,两个峰值

分别为(0.3~0.4)×10⁻⁹和(0.6~0.7)×10⁻⁹,约90%的样本低于1.30×10⁻⁹.本研究获得的PAN体积分数平均值和最高值均低于黄志等在北京夏季的长期观测值^[21],可能与采样高度有关.本研究采样点位于铁塔220 m处,高于城市冠层,不易受城市下垫面影响,PAN的前体物浓度一般低于地面,且这一高度下风速较大,大气扩散条件优于地面,PAN浓度较之地面更易受到气流输送的影响.

观测期间 O, 的体积分数平均值为(53 ± 25) × 10⁻⁹, 最大小时体积分数为 137 × 10⁻⁹, 发生在 8 月 11 日 16:00. 有研究表明^[26], 边界层内 O₃ 体积 分数存在明显的垂直分布特征, 通常表现为高层 O, 浓度高于低层或地面浓度, 这表明 O, 除光化学 反应生成外, 还存在平流层含高浓度 O, 大气向下 输送等源, 边界层内对流性天气可引起 O。的垂直 输送和地面浓度的抬升[27], 地面排放的 NO 难以输 送到高层大气中,导致高层 O,的 NO 滴定反应较 弱, 也是导致高层 O, 浓度高于低层或地面的原因 之一[28]. 采用天津市环境监测中心前进道站(距离 本站直线距离 2.0 km) 的监测数据, 计算得到同期 该站地面 O, 质量浓度平均值为 80 μg·m⁻³, 约折 合 40 × 10⁻⁹. 低于本研究在铁塔 220 m 处的观测 值. 本站在 2007 年 8 月的观测结果[26] 显示白天受 边界层内较强的湍流影响, 低层大气中 0, 分布较 为均匀, 夜间受平流层输送和前体物浓度差异等因 素的影响,不同高度下 O3 浓度差异较大,该观测 期内 220 m 处 0, 体积分数为 60×10⁻⁹, 大约为 40 m 处浓度的 1.5 倍, 也佐证了 O, 体积分数随高度 增加而增大的垂直分布特征. 03 体积分数的频度 分布大体上呈正态分布[图 2(b)],最大值出现在 $40 \times 10^{-9} \sim 50 \times 10^{-9}$ 区间,约 90%的观测值在 90 × 10-9以下,即达到环境空气质量二级标准.

作为典型的大气光化学反应产物, PAN 与 O₃ 的浓度分布太阳辐射强度密切相关. 图 3 给出了 PAN 和 O₃ 体积分数以及太阳辐射强度的日变化分

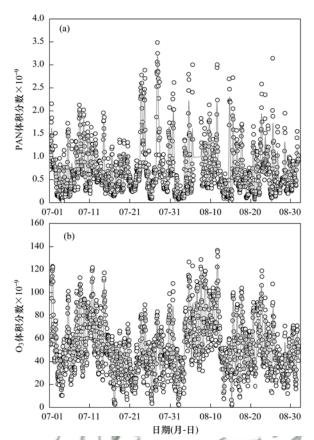


图 1 PAN 和 O₃ 体积浓度的逐时分布状况和 24 h 滑动平均值 Fig. 1 Time series of PAN and the O₃ concentration during the observation period

布,可见三者均具有典型的日变化特征. 太阳辐射日间呈单峰正态分布,在 12:00 达到峰值,19:00 至次日 05:00 基本为零,光化学产物 PAN 与 O₃ 的浓度峰值时间晚于辐射,其峰值分别为 14:00 和 15:00,与气温日变化峰值接近(图略),这种延迟与前体物的消耗和光化学反应过程有关^[29],PAN 与 O₃ 浓度的谷值分别为 06:00 和 07:00,夜间光化学反应无法发生,O₃ 和 PAN 主要通过 NO 滴定和热分解消耗,华北地区夏季对流性天气可引起地面 O₃ 浓度的快速抬升,也是夜间 O₃ 维持较高浓度的重要机制^[27].

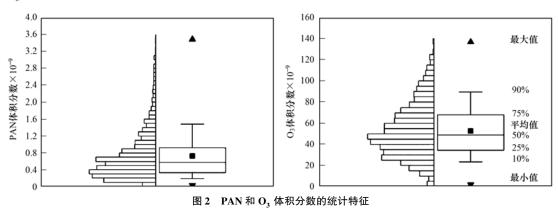


Fig. 2 Statistical characteristics of PAN and the O3 concentration during the observation period

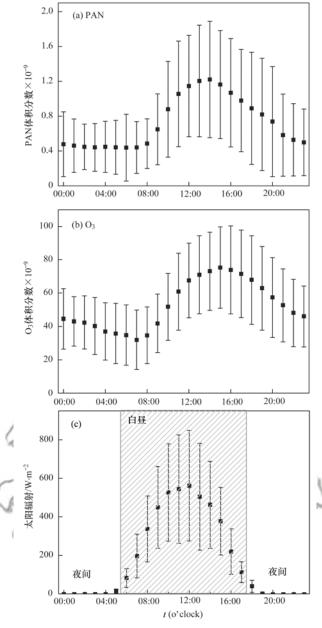


图 3 PAN和 O₃ 日浓度变化

Fig. 3 Diurnal concentration of PAN and O₃

2.2 PAN 与 O₃ 的关系

PAN 与对流层 O₃ 都是 NO_x 和 VOC 的光化学 反应产物,其浓度具有一定的相关性.对观测期间 PAN 和 O₃ 全部样本作散点图(图略),相关系数 R² 为 0.40, PAN 和 O₃ 的回归曲线斜率为 0.014,低于 北京 2006~2013 年夏季连续监测值^[21],这可能与 观测高度有关,O₃ 浓度随采样高度增加而增高,PAN 浓度可能并不具备类似的垂直分布特征.PAN 和 O₃ 浓度高低可用以衡量大气氧化性强弱,大气氧化性增强可能加剧气溶胶污染^[30].通过 PAN 浓度日均值与观测同期天津主要大气污染物全市平均值的相关性分析,发现 PAN 浓度与 PM_{2.5}和 PM₁₀质量浓度存在显著正相关,R² 分别为 0.31 和 0.23,

均通过 0.01 检验(图略),这可能与高浓度气溶胶中有机碳(OC)含量较高有关. PAN与 $CO(R^2=0.13, P<0.01)$ 和 $NO_2(R^2=0.06, P=0.03)$ 的相关性较弱,与 SO_2 相关性不显著(P=0.34),塔层 PAN与气态污染物地面全市平均浓度相关性较低,其原因在于各种污染物形成机制不同,也与采样高度及其所代表的范围大小有关.

本文按照太阳辐射强度区分白昼和夜间(见图 4),以 06:00~17:59 作为白昼,18:00~次日05:59 作为夜间,白昼 PAN 和 O_3 体积分数平均值分别为 $O.89 \times 10^{-9}$ 和 57×10^{-9} ,夜间则分别为 0.57×10^{-9} 和 48×10^{-9} ,夜间 O_3 的降幅明显小于 PAN,这与夜间边界层存在 O_3 向下输送有关。图 4(a) 给出了白昼和夜间 PAN 和 O_3 体积分数的散点图及其拟合曲线,两者均通过显著性检验,夜间 PAN 和 O_3 体积分数相关系数 $(R^2=0.21)$ 显著低于白昼 $(R^2=0.52)$,这与夜间两者的清除机制有关,PAN 主要通过热分解消耗, O_3 主要由 NO 滴定完成其消耗,不同的清除机制造成了两者浓度变化的不同步。

采用 PAN 和 O₃ 的日最高浓度的比值可用于表 征两者间的关系, 观测期间 PAN 与 O, 的比值平均 为 0.019 ± 0.008,60%的比值在 0.02以下,图 4 (b)给出了 PAN 和 O₃ 的日最高体积分数及其拟合 曲线, 相关系数 R^2 为 0.41, 由于 PAN 和 0, 的每日 最高体积分数均发生在午后,峰值时间相同或接 近, 这表明光化学反应是 PAN 和 O, 的主要来源. 观测期间 PAN 和 O, 的日最高体积分数的比值低于 Hartsell 等[31] 总结的城市地区平均值(0.07), 也低 于2010年上海世博会期间的观测结果[14],表明天 津地区边界层低层大气中 PAN 污染尚不严重. 图 4 的阴影部分为显著偏离拟合曲线的观测样本, 主要 特征在于偏高的 PAN 和较低的 O₃, 去除高浓度 PAN 样本(>2.0×10⁻⁹)后, 白昼和夜间 PAN 和 O,体积分数相关性均有所增加 (R^2) 为 O. 57 和 0.28), 表明造成 PAN 浓度升高的主要原因并非光 化学反应,可能在于 PAN 的远距离输送. PAN 和 O, 浓度的偏离表明, 仅采用 O, 浓度作为判定光化 学污染严重程度是不够的,需要进一步加强 PAN 的监测和分析.

2.3 PAN 和 O, 的输送特征

气象因素,如温度、辐射、风速和风向等都会影响 PAN和 O₃ 的浓度分布,图 5 给出了观测期间主要气象因素的逐时分布状况.观测期间,共有 23 d 有降水发生,其中 12 d 的日降水量达到 10 mm 以上,即中到大雨量级,考虑到降水日 PAN和 O₃ 体积分数并未出现明显的低值或异常现象,本研究保

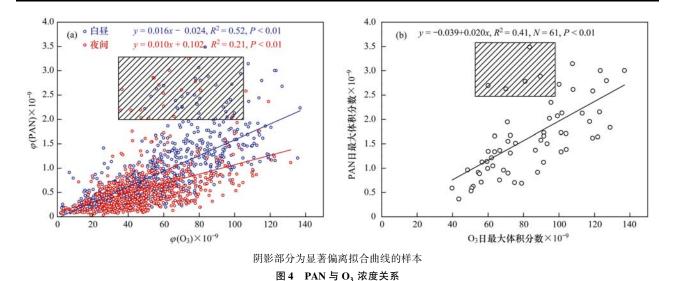


Fig. 4 Relationship between ambient PAN and ambient O₃

留所有降水日观测数据. 降水日 PAN 和 O_3 体积分数均值分别为 O_3 58× O_3 70 O_3 70 O_3 448× O_3 70 O_3 448× O_3 70 O_3 448× O_3 70 O_3

图 6 给出了不同风向下风频、风速和 O₃、PAN

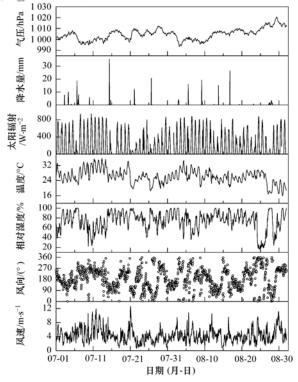


图 5 观测期间主要气象条件

Fig. 5 Meteorological conditions during the observation period

体积分数的分布状况, 从图 6(a)中可见观测期间 以偏南气流为主,90°~270°约占总风频的69%, 其中 WSW 风向发生频率最高,为13%,风速分布 较为平均,各方向风速平均值为 4.20 m·s⁻¹, 风速同样出现在 WSW 风向,为 $5.25~\mathrm{m\cdot s^{-1}}$.偏南风 下 PAN 和 O, 浓度高于其他风向, 偏东风下污染物 浓度最低,可能与偏东气流途经渤海,较为洁净有 关,此外偏东气流控制下,大气较为湿润,不利于 光化学反应的进行,可能也是重要原因.进一步分 析 PAN 和 O, 浓度随风向和风速的分布状况, 如图 7 所示,将 PAN 和 O,体积分数分为 4 档,高体积 分数 PAN 和 O₃ 大量集中在偏南和西南风区间,可 能与偏南气流带来了大量前体物,有利于 PAN 和 O, 的光化学生成有关, 低浓度 PAN 和 O, 主要分布 于偏北和偏东风区间, 高风速下污染物浓度一般较 低,但西南风控制下仍有大量的高浓度 PAN 和 O。 出现,这可能与污染物输送有关. PAN 和 O, 的分布 规律类似,主要不同在于高浓度 PAN 在偏北气流 下有一些分布,数量高于03,这与7月23~24日 和 27~28 日 PAN 和 O, 浓度的不同步(图 1)有关, 这段时间内太阳辐射峰值较低, 且以较低风速的偏 北风为主,表明 PAN 浓度高值事件与外来输送有 关,具体原因需结合气象条件和边界层结构进一步 分析.

为分析 PAN 和 O₃ 的远距离输送来源特征,采用 HYSPLIT-4 模式计算观测期间采样点的后向轨迹,以中国气象局天津大气边界层观测站(N39°04′, E117°12′,海拔高度 2.2 m,台站编号 54517)为参考点,选取 200 m 作为高度层,计算观测期内每日 00:00、06:00、12:00 和 18:00 (UTC)的后向轨迹,追踪抵达天津的气团过去 24 h 的轨迹,并进

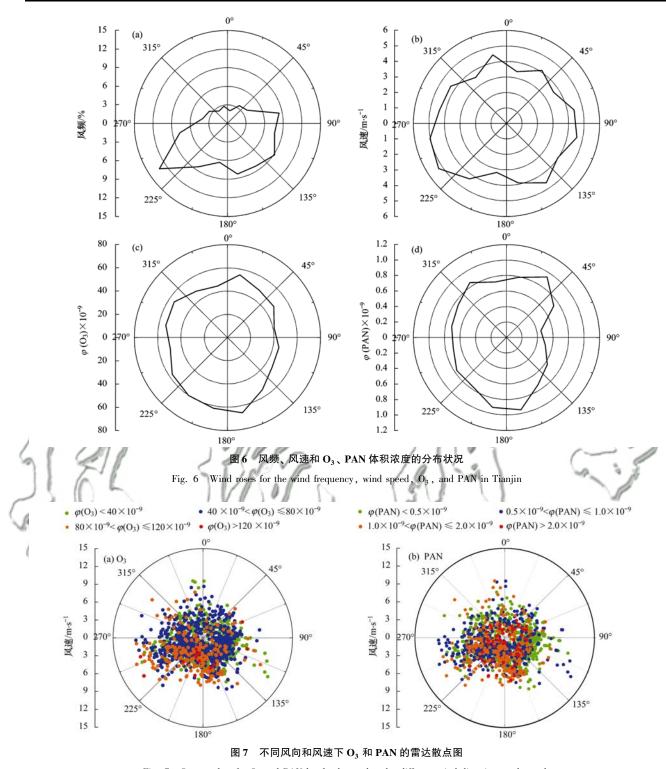


Fig. 7 Scatter plots for O_3 and PAN levels observed under different wind directions and speeds

行聚类分析,得到相应的平均后向轨迹(图 8),各轨迹对应的 PAN 和 0,体积分数以及 PAN/0,见图 9.从聚类结果可见,第 1、2 类气团轨迹数目最多,共占气团轨迹总数的 70%,这两类轨迹长度较短,且离地高度较低,途经天津偏南区域,表明夏季天津 200 m 高度以偏南气流为主,这与风玫瑰图显示的结果一致.其他几类气团轨迹占轨迹总数比例较低,可代表污染物的长距离输送,其中轨迹 3 主要途经河北和辽宁沿海地区,轨迹 4 途经沿太行山东

麓,系京津冀区域重污染天气下的气溶胶主要来源轨迹^[33],轨迹 5 来自西北高空气流,轨迹在1500 m左右,轨迹 1和2途经高度一般在500 m以内,轨迹 3和4则为500~1000 m.

对应各轨迹下的 PAN 和 O_3 浓度差异较大,与气流性质和来源有关.轨迹 1 下 PAN 体积分数最高,平均值为 0.91×10^{-9} ,与局地源为主有关.轨迹 4 与轨迹 1 来向相同,但高度较高,距离也较远,污染物的远距离输送是造成该轨迹下 PAN 和 O_3 体

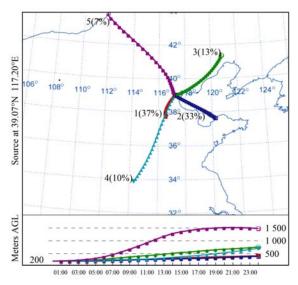


图 8 观测期间后向轨迹的聚类

Fig. 8 Mean back trajectories resulting from the cluster analysis arriving at 200m during the observation period

积分数较高的主要原因. 轨迹 2 和 3 下 PAN 和 O, 体积分数最低,这可能是两条轨迹途经渤海和河 北、辽宁沿海地区, 东来气团带来了大量水汽, 湿 润气流不利于光化学反应的进行,导致 PAN 和 O。 浓度较低. 轨迹 1、4 和 5 下 PAN/O。 随轨迹高度增 加而逐渐降低,可能与高空中 PAN 前体物浓度低 于地面, 而 O₃ 存在高空输送有关. 轨迹 5 对应的 PAN 浓度均值较低,与该路径途经内蒙等空气较为 干洁的区域有关,同时高风速有利于大气污染物扩 散, 但图 4 中 PAN 浓度异常偏高的时段也对应该 轨迹, 这与 PAN 的远距离输送有关. Gao 等[22] 按照 轨迹长度区分影响北京夏季的本地和区域贡献,本 研究借鉴该方法,为简便起见,将轨迹较短的第1、 2类气团轨迹作为本地源, 其他轨迹作为区域源, 其中轨迹 2 途经渤海上空, 考虑到天津地处渤海西 岸, 受海陆风影响较大, 本研究将其作为本地源处 理, 计算得到本地源对 PAN 的贡献为 72%, 区域 源贡献为28%, 本地源对 PAN 的贡献比例略高于 北京 2009 年 8 月的估值(64%), Gao 等[22]的研究 表明 2005~2009 年每年 8 月北京本地源贡献存在 线性增长趋势. 随着工业和机动车排放量增大, NO. 和 VOC 等前体物浓度大量增加, 天津地区 PAN 的 本地源贡献比例可能会进一步增大.

3 结论

(1) 2017 年夏季天津城区大气中 PAN 的体积分数平均值为 $(0.73\pm0.56)\times10^{-9}$,最大小时体积分数为 3.49×10^{-9} ; O_3 的体积分数平均值为 $(53\pm25)\times10^{-9}$,最大小时体积分数为 137×10^{-9} ,高于

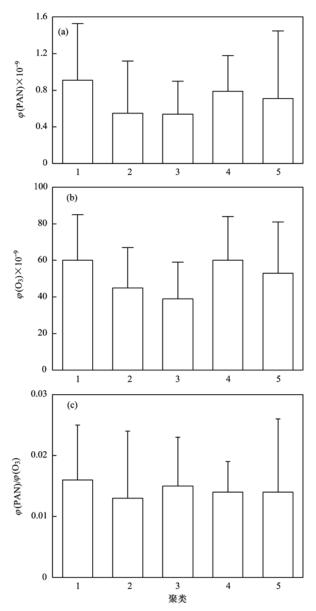


图 9 观测期间各后向轨迹聚类下对应污染物的平均浓度

Fig. 9 Average pollutant concentrations with standard error of the mean for different clusters arriving at 200 m during the observation period

同期地面观测值,可能与边界层内 O_3 向下输送有关; PAN 和 O_3 体积分数具有典型的日变化特征,浓度峰值分别发生在 14:00 和 15:00,晚于太阳辐射峰值.

- (2) PAN 与 O_3 体积分数相关系数 R^2 为 0.40, 白昼 PAN 和 O_3 体积分数平均值分别为 0.89×10^{-9} 和 57×10^{-9} ,夜间则分别为 0.57×10^{-9} 和 48×10^{-9} ,夜间 PAN 和 O_3 体积浓度相关系数 ($R^2 = 0.21$)显著低于白昼 ($R^2 = 0.52$). 观测期间部分PAN 浓度偏高,而对应的 O_3 浓度较低,表明仅采用 O_3 浓度作为判定光化学污染严重程度是不够的,需要进一步加强 PAN 的监测和分析.
 - (3) 观测期间以偏南气流为主, WSW 风向发

生频率最高,为 13%,风速也最大,为 5.25 m·s⁻¹.偏南风下 PAN和 O₃浓度最高,可能与偏南气流带来了大量前体物,有利于 PAN和 O₃的光化学生成有关,偏东风下污染物浓度最低,可能与偏东气流途经渤海,较为洁净,且大气较为湿润,不利于光化学反应进行有关.

(4) 后向轨迹的聚类分析表明,偏南和东南短距离气团轨迹数目最多,共占气团轨迹总数的70%,其他几类气团轨迹占比较少;来源于西南方向,距离长短不同的两条轨迹对应的污染物浓度最高,途经渤海和河北、辽宁沿海地区的两条轨迹对应的PAN和O₃浓度较低;初步估算得到本地源对PAN的贡献为72%,区域源贡献为28%,表明应高度重视天津地区PAN的本地源.

参考文献:

- [1] Stephens E R, Hanst P L, Doerr R C, et al. Reactions of nitrogen dioxide and organic compounds in air[J]. Industrial & Engineering Chemistry, 1956, 48(9): 1498-1504.
- [2] Liu Z, Wang Y H, Gu D S, et al. Evidence of reactive aromatics as a major source of peroxy acetyl nitrate over China [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44 (18): 7017-7022.
- [3] Honrath R E, Hamlin A J, Merrill J T. Transport of ozone precursors from the Arctic troposphere to the North Atlantic region
 [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 1996, 101
 (D22): 29335-29351.
- [4] Kondo Y, Koike M, Kawakami S, et al. Profiles and partitioning of reactive nitrogen over the Pacific Ocean in winter and early spring [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 1997, 102(D23): 28405-28424.
- [5] Singh H B, Herlth D, Kolyer R, et al. Reactive nitrogen and ozone over the western Pacific: distribution, partitioning, and sources [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 1996, 101(D1): 1793-1808.
- [6] Hudman R C, Jacob D J, Cooper O R, et al. Ozone production in transpacific Asian pollution plumes and implications for ozone air quality in California [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2004, 109 (D23): D23S10.
- [7] McFadyen G G, Cape J N. Peroxyacetyl nitrate in eastern Scotland[J]. Science of the Total Environment, 2005, 337 (1-3): 213-222.
- [8] Kleindienst T E. Recent developments in the chemistry and biology of peroxyacetyl nitrate [J]. Research on Chemical Intermediates, 1994, 20(3-5): 335-384.
- [9] Grosjean D, Woodhouse L F. Peroxyacetyl nitrate and peroxypropionyl nitrate during SCOS 97-NARSTO [J]. Environmental Science & Technology, 2001, 35 (20): 4007-4014.
- [10] Jiang Z, Worden J R, Payne V H, et al. Ozone export from East Asia: the role of PAN[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2016, 121(11): 6555-6563.
- [11] 张剑波, 唐孝炎. 大气中 PAN 的测定及其与前体物的关系 [J]. 环境化学, 1994, **13**(1): 30-39.

 Zhang J B, Tang X Y. Atmospheric PAN measurements and the formation of PAN in various systems [J]. Environmental Chemistry, 1994, **13**(1): 30-39.

- [12] 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 B, Zhang JB. Monitoring and analysis of PAN and PPN in the air of Beijing during the summer of 2005[J]. Environmental Science, 2007, **28**(7): 1621-1626.
- [13] 杨光, 张剑波, 王斌. 2006 年夏季北京大气中 PAN 与 PPN 浓度变化和相关性分析[J]. 北京大学学报(自然科学报), 2009, **45**(1): 144-150. Yang G, Zhang J B, Wang B. Analysis on correlation and
 - Yang G, Zhang J B, Wang B. Analysis on correlation and concentration variation of atmospheric PAN and PPN in Beijing [J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis, 2009, 45(1): 144-150.
- [14] 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 L, Zhang J B, Wang F. Online measurement of PAN and
 - PPN in Shanghai during the World Expo, 2010 [J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis, 2013, 49(3): 497-503.
- [15] 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.
- [16] Zhang J B, 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 Discussion, 2011, 11(3): 8173-8206.
- [17] 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.
- [18] Wang B G, Zhu D, Zou Y, et al. Source analysis of peroxyacetyl nitrate (PAN) in Guangzhou, China; a yearlong observation study [J]. Atmospheric Chemistry and Physics Discussion, 2015, 15(12): 17093-17133.
- [19] Wang B, Shao M, Roberts J M, et al. Ground-based on-line measurements of peroxyacetyl nitrate (PAN) and peroxypropionyl nitrate (PPN) in the Pearl River Delta, China[J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2010, 90 (7): 548-559.
- [20] 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.
- [21] 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 Z, Gao T Y, Zhao X M, 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.
- [22] 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.
- [23] Tao J C, Zhao C S, Ma N, et al. The impact of aerosol hygroscopic growth on the single-scattering albedo and its application on the NO₂ photolysis rate coefficient [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2014, **14** (22): 12055-12067.
- [24] Kondo Y, Morino Y, Fukuda M, et al. Formation and transport of oxidized reactive nitrogen, ozone, and secondary organic

- aerosol in Tokyo [J]. Journal of Geophysical Research, 2008, **113**(D21); D21310, doi: 10.1029/2008JD010134.
- [25] Ma Z Q, Xu J, Quan W J, et al. Significant increase of surface ozone at a rural site, north of eastern China [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2016, 16(6): 3969-3977.
- [26] 黄鹤, 姚青, 张文煜, 等. 天津夏季低层大气 O₃ 和 NO₂ 浓度垂直观测研究[J]. 环境科学研究, 2009, **22**(3): 315-320. Huang H, Yao Q, Zhang W Y, *et al.* Preliminary analysis of boundary layer O₃ and NO₂ observed in summer in Tianjin area [J]. Research of Environmental Sciences, 2009, **22**(3): 315-320.
- [27] 贾诗卉, 徐晓斌, 林伟立, 等. 华北平原夜间对流天气对地面 O₃ 混合比抬升效应[J]. 应用气象学报, 2015, **26**(3): 280-290.

 Jia S H, Xu X B, Lin W L, et al. Increased mixing ratio of surface ozone by nighttime convection process over the North China Plain [J]. Journal of Applied Meteorological Science, 2015, **26**(3): 280-290.
- [28] 马志强,王跃思,孙扬,等. 北京大气中常规污染物的垂直分布特征[J]. 环境科学研究, 2007, **20**(5): 1-6.

 Ma Z Q, Wang Y S, Sun Y, *et al.* Characteristics of vertical air pollutants in Beijing[J]. Research of Environmental Sciences, 2007, **20**(5): 1-6.
- [29] 姚青, 孙玫玲, 蔡子颖, 等. 2009 年天津城区地面 O_3 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 Q, Sun M L, Cai Z Y, et al. Seasonal variation and analysis

- of the relationship between NO, NO_2 and O_3 concentrations in Tianjin in 2009 [J]. Environmental Chemistry, 2011, $\bf 30$ (9): 1650-1656.
- [30] 杨俊益,辛金元,吉东生,等. 2008~2011年夏季京津冀区域背景大气污染变化分析[J]. 环境科学,2012,33(11):3693-3704.
 - Yang J Y, Xin J Y, Ji D S, *et al.* Variation analysis of background atmospheric pollutants in North China during the summer of 2008 to 2011 [J]. Environmental Science, 2012, **33** (11): 3693-3704.
- [31] 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, 1994, 99 (D10): 21033-21041.
- [32] 范洋, 樊曙先, 张红亮, 等. 临安冬夏季 SO_2 、 NO_2 和 O_3 体积分数特征及与气象条件的关系[J]. 大气科学学报, 2013, **36**(1): 121-128.
 - Fan Y, Fan S X, Zhang H L, et al. Characteristics of SO_2 , NO_2 , O_3 volume fractions and their relationship with weather conditions at Linan in summer and winter [J]. Transactions of Atmospheric Sciences, 2013, $\mathbf{36}(1)$: 121-128.
- [33] 姚青, 韩素芹, 蔡子颖. 天津一次持续低能见度事件的影响 因素分析[J]. 气象, 2012, **38**(6): 688-694. Yao Q, Han S Q, Cai Z Y. Analysis of related factors for a case of low horizontal visibility in Tianjin [J]. Meteorological Monthly, 2012, **38**(6): 688-694.

HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 40 No. 1 Jan. 15, 2019

CONTENTS

Cause and Effect Evaluation of PM _{2.5} During Three Red Alerts in Beijing from 2015 to 2016 LU Zhe, WEI Wei, ZHOU Ying, et al.	(1)
Effects of Emission Reductions of Key Sources on the PM _{2.5} Concentrations in the Yangtze River Delta	(]	11)
Health Benefit Analyses of the Clean Air Action Plan Implementation in Shanghai	(2	24)
Monitoring and Analysis of the Spatio-temporal Change Characteristics of the PM _{2.5} Concentration Over Beijing-Tianjin-Hebei and Its Surrounding Regions Based on Remote Sensing	, ,	22 \
Applicability of MODIS C006 Aerosol Products in a Typical Environmental Area of the Beijing-Tianjin-Hebei Region	(2	33) 44)
Application of Meteorological Factors on the Ozone Pollution in Hong Kong	(4	44) 55)
Transport Characteristics of PAN and O ₃ in the Lower Atmosphere of the Boundary Layer in Tianjin in Summer YAO Qing, MA Zhi-qiang, LIN Wei-li, et al.	(6	55) 67)
Analysis of Pollution Characteristics and Sources of PM _{2,5} Chemical Components in Chengdu in Winter WU Ming, WU Dan, XIA Jun-rong, et al.	(7	76)
Transport Pathways and Potential Sources of PM _{2,5} During the Winter in Zhengzhou DUAN Shi-guang, JIANG Nan, YANG Liu-ming, et al.	(8	
Characteristics and Sources of Water-soluble Organic Carbon/Nitrogen in PM _{2,5} During Spring in Changzhou LI Qing, HUANG Wen-qian, MA Shuai-shuai, et al.	((94)
Pollution Characteristics and Emission Factors of VOCs from Vehicle Emissions in the Tianjin Tunnel	(1)	.04)
Size Distribution and Carbon Component Characteristics of Atmospheric Particulate Matter from Motor Vehicles	(1	14)
Conversion Characteristics of Combustible Particles from Coal-fired Flue Gas in WFGD and WESP	(1)	21)
Particle Removal Characteristics of an Ultra-low Emission Coal-fired Power Plant	(1	26)
Spatial and Temporal Distribution Characteristics and Fugitive Dust Emission of Building Sites in Beijing	(1	35)
Simultaneous Removal of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans, Polychlorinated Biphenyls, and Polychlorinated Naphthalenes From Flues Gases From Coke Gas Burning		
Using Selective Catalytic Reduction Equipment REN Mei-hui, FAN Yun, WANG Sheng, et al.		
Space-Time Characteristics and Environmental Significance of the Stable Isotopes in Precipitation in the Gulang River Basin	(1	49)
Spatial Distribution and Degradation of CDOM in the Minjiang River in Summer	(1	57)
Parallel Factor Analysis of Fluorescence Excitation Emission Matrix Spectroscopy of CDOM from the Mid-culture Period of Shrimp Ponds in a Subtropical Estuary ZHU Ai-ju, SUN Dong-yao, TAN Ji, et al.		
ZHU Ai-ju, SUN Dong-yao, TAN Ji, et al.	(1	64)
Spectral Characteristics and Sources of Dissolved Organic Matter With Different Relative Molecular Weight from Rainwater From Summer and Autumn in the Zhoucun Reservoir Based on		\
UV-Vis and EEMs ZHOU Shi-lei, ZHANG Yi-ran, HUANG Ting-lin, et al.	(I	72)
Characteristics and Fouling Potential of Dissolved Organic Matter in a Stratified Source Water Reservoir		
Water-Air Interface CO ₂ Exchange Flux of Typical Lakes in a Mountainous Area of the Western Chongqing and Their Influencing FactorsLUO Jia-chen, NI Mao-fei, LI Si-yue		
Reconstruction of Water Hyperspectral Remote Sensing Reflectance Based on Sparse Representation and Its Application	(2	.00)
Nutrineation Rates and Foliution Characteristics of Sediments with Different Geomorphic Features in the Shiwin Stream, Chaonii Lake basin LI Ru-zhong, QUE Feng-xiang, XIONG Hong-bin, et al.	()	11 \
Distribution and Bioavability of Phosphorus in Surface Sediments in Megalopolis: A Case Study of Chengdu	(2	/11 <i>)</i> /10 \
Distribution and Fluxes of Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances in the Middle Reaches of the Yellow River (Weinan-Zhengzhou Section)	(2	.1)
LI Qi-lu, CHENG Xiang-hui, ZHAO Zhen, et al.	(2	28)
Distribution and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Karst Groundwater System in a Strongly Industrial City		
Pollution Characteristic and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Groundwater of Shen-Fu New City in the Hunhe River Basin	. (-	,
ZHANG Shi-chao, YAO Hong, XIANG Xin-xin, et al.	(2	48)
Distribution and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Derivatives in Wastewater-Receiving Rivers in Beijing FU Lu-jing, LI Yi-bing, QIAO Meng, et al.	(2	56)
Influence of the Coagulation Mechanism on the Coagulation Performances Using New Composite Coagulants. Bole of the Baw Water Characteristics		
OU Jiang-dong, XU Hui, XU Jian-kun, et al.	(2	(63)
Indirect Photodegradation of Sulfamethoxazole in Water	(2	.73)
Fabrication of the Heterojunction Photocatalyst MoS ₂ /BiOI and Its Investigation of Its Photocatalytic Reduction and Oxidation Activities		
ZHANG Liang, ZHAO Chao-cheng, GAO Xian-yao, et al.		
Nanoscale Zero-valent Copper-Activated Molecular Oxygen for the Degradation of Enrofloxacin in Water		
Adsorption of Cr(VI) in Water by Maifanite Modified with Different LDHs Coatings	(3	(00
Preparation of the Silane Monolayer on Magnetite Nanoparticles and Its Performance with Respect to Phosphate Removal from Water	, _	
XING Ming-chao, XIE Qiang, CHEN Shou-hui, et al.	(3	10)
Optimization of Dyeing Wastewater Treatment with New Eco-friendly Polysilicate Ferromanganese		
Sulfate Reduction and Microbial Community of Autotrophic Biocathode in Response to Externally Applied Voltage		
Effect of Carbon Sources on the Accumulation of Endogenous Polymers and Denitritation in the O/A-F/F Mode		
Effect of the Influent C/P Ratio on the Nutrient Removal Characteristics of the SNEDPR System		
Effect of Different Sludge Retention Time (SRT) Operations on the Nutrient Removal Characteristics of a SNEDPR System		
Startup and Stabilization of Nitrosation in an Anoxic-aerobic Continuous-flow Reactor with Granules		
Startup Strategies for the SNAD Granular Sludge Process at Low Temperature	(3	76)
Effect of the Sampling Scale and Number on the Heterogeneity of Soil Respiration in a Mixed Broadleaf-conifer Forest YAN Jun-xia, SUN Qi, LI Jun-jian, et al.		
Effects of the Crop Rotation on Greenhouse Gases from Flooded Paddy Fields	(3	192)
Response of the Soil NoO Emission and Ammonia-oxidizing Microorganism Community to the Maize Straw Return with Reducing Fertilizer in Purple Soil		
HUANG Rong, GAO Ming, WANG Ying-yan, et al.	(4	01)
Community Structure of CO2-fixing Soil Bacteria from Different Land Use Types in Karst Areas		
Composition and Predictive Functional Analysis of Rhizosphere Bacterial Communities in Riparian Buffer Strips in the Daniiangkou Reservoir, China		
SUN Feng, TIAN Wei, ZHANG Fei, et al.	(4	21)
Migration and Transformation of Adsorbed Arsenic Mediated by Sulfate Reducing Bacteria	(4	30)
Spatial Distribution and Risk Assessment of Heavy Metal Contamination in Surface Farmland Soil Around a Lead and Zinc Smelter		
WANG Yang-yang, LI Fang-fang, WANG Xiao-yang, et al.	(4	37)
Effect of a Mining and Smelting Plant on the Accumulation of Heavy Metals in Soils in Arid Areas in Xinjiang	g (4	45)
Assessment of the Speciation and Pollution of Heavy Metals in Paddy Soils from the Jiulong River Basin	(4	53)
Characteristics of Stable Mercury Isotopic Compositions in the Food Web of the Caohai Lake		
Interaction of Cd and Zn Affecting the Root Morphology and Accumulation of Heavy Metals in Sedum aizoon		
Effects of Different Concentrations of Lanthanum on the Growth and Uptake of Pb by Maize Grown Under Moderate Lead Stress		80)
Distribution and Bioaccumulation Characteristics of Cadmium in Fish Species from the Longjiang River in the Guangxi Autonomous Region		
WANG Jun-neng, ZHAO Xue-min, HU Guo-cheng, et al.		
Influence of Six Digestion Methods on the Determination of Polystyrene Microplastics in Organisms Using the Fluorescence Intensity ZOU Ya-dan, XU Qing-qing, ZHANG Ge, et al.	(4	.96)
Influence of the Digestion memory of the Determination of the Systems in Englands Council Coun		