

对流层氮氧化物光化学转化特征研究^{*}

朱 彬^{1,2)}

孙照渤¹⁾

安俊岭²⁾

P4 A

1) (南京气象学院气象灾害和环境变化重点开放实验室, 南京 210044)

2) (中国科学院大气物理研究所大气边界层物理和大气化学国家重点实验室, 北京 100029)

摘 要 应用大气光化学模式研究了日间影响 NO_x 光化学转化率的主要物理化学因子。探讨了在不同 NMHC/NO_x 比值时, NO_x 光化学特征及其转化产物的变化规律。结果表明, 影响 NO_x 转化率的主要因子是阳光辐射强度和 NMHC/NO_x 比值。但在 NMHC/NO_x 比值很低时, 光强的增加并不能显著提高 NO_x 转化率。温度和初始臭氧浓度对 NO_x 转化率的影响次之。相对湿度对 NO_x 转化率的影响较小。在不同 NMHC/NO_x 比值下, NO_x 转化特征和产物有很大区别。 NMHC/NO_x 比值高时, 产物中 $\text{PAN} > \text{HNO}_3$ 。 NMHC/NO_x 比值中(低)时, 产物主要是 HNO_3 , PAN 等有机氮不到 10% (1%)。最后初步比较了模拟和观测的 NO_y 组成。

关键词: 大气光化学模式; 氮氧化物转化率; 反应性奇氮化合物; 非甲烷烃

1 前言

氮氧化物 ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) 是光化学臭氧及其他光化学二次污染物 (PAN 、二次气溶胶等) 的最重要的前体污染物之一, 而近地面过高的臭氧浓度将造成一系列不利于人类及生态环境的影响。近百年的观测证明, 对流层臭氧不仅在城市地区, 而且在全球尺度上普遍增高^[1]。这一般归因于与人类活动有关的 NO_x 、 CH_4 、 NMHC 的排放增加, 如矿物、生物物质燃烧及土壤排放^[1,2]。通过复杂的大气化学反应, NO_x 也决定了地球大气的氧化能力, 如 O_3 、 HO_x ($\text{OH} + \text{HO}_2$)、 H_2O_2 等氧化剂的形成和分布^[1]。再者, NO_x 的氧化产物之一硝酸是形成酸雨的重要成分之一。

NO_x 及其转化产物 NO_y (有一定的反应活性) 之和定义为反应性奇氮化合物, 简记为 NO_y 。 NO_y 包括的成分有 NO 、 NO_2 、 NO_3 、 N_2O_5 、 HNO_3 、 HONO 、 HNO_4 、 PAN 及其同系物、 RONO_2 和硝酸盐粒子等含氮化合物^[3]。外场观测和模式计算表明, NO_x 对光化学二次产物 (O_3 、 HNO_3 、 PAN 等) 的生成表现出不同的作用并且其产物随环境系统性地变化^[4~6], 如 NMHC/NO_x 比、 NMHC 组成、不同的污染条件等对 NO_y 的组成都有较大影响。野外观测发现, 某些环境下反应性含氮成分 (NO_y) 并不是通常认为的由 NO 、 NO_2 、 HNO_3 、 NO_3^- 、 PAN 组成的, 很大比例为其他含氮有机物^[6]; Zellweger 等^[7]发现气象条件 (平流输送, 对流混合) 与 NO_y 组成也有很大关系。因此, 无论从光化学机制, 还是从大气污染控制的角度, 研究 NO_x 在大气中的化学转化过程、速率及产物都是很有必要的。

2000-09-11 收到, 2000-12-04 收到修改稿

* 中国科学院大气物理研究所 2000 年度 LAPC-KF-2000-13 开放课题资助

鉴于大气中实际 NO_y 、NMHC 组成的观测资料的限制,国内的工作多是重点探讨各物理、化学因子对光化学臭氧的作用,较少讨论各种物理化学条件下, NO_x 的转化率及产物的差异。近年来已有一些 NO_y 、NMHC 组成的观测资料和初步分析结果,如北京 NMHC 人为源的观测,临安、瓦里关、龙凤山三个大气本地站 NO_y 、NMHC 组成的观测、分析等^[8,9]。这些资料都为进一步研究我国 NO_x 的化学转化提供较好的基础。本文采用大气光化学箱模式,研究了日间影响 NO_x 转化速率的主要因子;探讨了在不同物理、化学条件下, NO_x 化学转化特征及其产物的差别,找出 NO_x 化学转化规律;最后将模拟结果与观测资料进行了初步对比。希望通过对 NO_x 化学转化的研究,能对 HNO_3 、PAN、 O_3 等二次光化学污染物的生成机制有更细致的认识。

2 光化学模式、初始条件和研究方法介绍

大气光化学模式通常有拉格朗日模式、欧拉模式和箱模式。前两种方法便于研究风轨迹上(或区域)复杂的物理、化学过程结合下,各物理、化学因子的大气化学特征和作用。本文则采用大气光化学箱模式研究 NO_x 的光化学转化率和转化产物特征。箱模式虽不便于处理复杂的物理过程,但可以排除复杂的气象、地形等物理因子的影响,提炼出化学反应的本质,更能反映 NO_x 在光化学反应中的作用。该光化学箱模式是以美国 Iowa 大学全球与区域环境研究中心开发的 STEM-II 对流层光化学模式^[10]为基础构建的^[11]。STEM-II 光化学模式包括了 84 种成分、178 个反应,这 84 种成分又可细分为 14 种无机成分、42 种有机成分及 28 种自由基。本模式中的含氮成分多达十几种,并且具有含氮成分总氮质量守恒的性质($\partial \text{N}_{\text{total}} / \partial t = 0$)。其特点是较详细地考虑了含氮成分、有机成分和自由基及其反应,适用于研究各种污染物组成及浓度的 NO_x 和臭氧等二次光化学产物的化学转化特征。解法上,对自由基成分进行稳态近似处理,对其他成分采用半隐欧拉算法^[10]。

本文在设计模拟试验方案时,只给定 NO_x 、NMHC 初值,不考虑随后 NO_x 和 NMHC 的源排放,目的是便于考察各种条件下 NO_x 转化为其他含氮成分的比例。如果模拟过程中不断有污染物加入,则反映不出 NO_x 和产物随时间的转化比例。当然,这样做与真实大气有差别。 NO_x 、NMHC 成分初始浓度如表 1,由于 NMHC/ NO_x 之比对 O_3 的生、消和 NO_x 的氧化影响极大,因此,表 1 列出了三种 NMHC/ NO_x 的情况。初值 1 中 NO_x 、NMHC 的取值参照了 1976 年 Pitts 等^[12]的烟雾箱试验 SUR119-J(但各成分浓度均降低 10 倍,因为在一般城市和乡村环境中,各成分浓度不可能达到 SUR119-J 中的量级)并结合我国部分地区 NMHC 组成的观测值^[8]作了一些调整,取值方法详见文献[13]。初值 2 是将初值 1 中 NO_x 的浓度减半,将 NMHC 浓度翻倍。初值 3 是将初值 1 中 NO_x 的浓度翻倍,将 NMHC 浓度减半。 CH_4 体积混合比取 1.8×10^{-6} , CO 体积混合比取 200×10^{-9} ;太阳辐射取 9 月 1 日无云条件下北纬 32.5°N 的日变化,代表浙江临安大气本底站夏、秋季的气象条件。暂不考虑干湿沉降、混合层日变化及风场对箱内物质的稀释作用,目的也是便于研究 NO_x 及其产物的转化比例,排除物理稀释过程的影响。

表 1 用于数值试验的三种情况的初始成分浓度*

 10^{-9}

	NO	NO ₂	C ₃ H ₈	>C ₃ 烷烃	C ₂ H ₄	>3 烯烃	HCHO	>2 醛	芳香烃	NMHC / NO _x
初值 1	30.0	5.0	2.0	30.0	5.0	4.5	3.0	4.5	7.0	~7.6
初值 2	15.0	2.5	4.0	60.0	10.0	9.0	6.0	9.0	14.0	~30.5
初值 3	60.0	10.0	1.0	15.0	2.5	2.25	1.5	2.25	3.5	~1.9

*: 标准环境条件设为: 温度 293 K, 相对湿度 50%, 初始 O₃ 浓度 0; 各成分浓度为体积分数

NO_x 的转化率 (% h⁻¹) 采用下式计算:

$$R_{\text{NO}_x} = \frac{c_{\text{NO}_x}(t_0) - c_{\text{NO}_x}(t)}{c_{\text{NO}_x}(t_0)(t - t_0)} \times 100\%, \quad (1)$$

式中 R_{NO_x} 为 NO_x 的平均转化率; $c_{\text{NO}_x}(t_0)$ 、 $c_{\text{NO}_x}(t)$ 分别表示初始时刻 t_0 和某一时刻 t NO_x 的浓度。NO_y 的定义随研究目的和观测条件的限制而略有不同, 本文定义为

$$\begin{aligned} \text{NO}_y = & \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{NO}_3 + \text{N}_2\text{O}_5 + \text{HNO}_3 + \text{HONO} + \text{HNO}_4 \\ & + \text{PAN 及其同系物} + \text{RONO}_2, \end{aligned} \quad (2)$$

由于本模式未耦合气溶胶硝酸盐的形成过程, 因此 NO_y 定义中无 NO₃⁻。为便于统计各含氮成分随时间的变化, 将 NO_y 分成 6 类: (1) 氮氧化物 NO_x (NO+NO₂); (2) 硝酸 HNO₃; (3) 过氧乙酰基硝酸酯 PAN; (4) PAN 的高级同系物, 本文中称 TPAN; (5) RONO₂, 包括烷基硝酸酯和其他含氮的有机氧化产物; (6) N_xO_y, 包括浓度很低的自由基 NO₃, 白天较易光解的 N₂O₅、HONO、HNO₄。

3 结果与讨论

3.1 影响 NO_x 日间转化率的主要因子分析

大量观测和已有的模式研究表明, 影响 NO_x 转化率的主要因子有阳光辐射强度、温度、湿度、NMHC / NO_x 比值及 NMHC、NO_x 浓度等^[5,14~16]。NMHC / NO_x 比值对光化学臭氧生成的重要影响早已众所周知。同样, NMHC / NO_x 对 NO_x 转化率也有决定性的影响 (其重要性在下面分析中可见)。以下讨论中, 将分别比较 NMHC / NO_x = 30.5、7.6、1.9 三种情况下各因子对 NO_x 转化率的影响程度。

图 1 是 NO_x 转化率 (取 4 小时平均值) 随太阳天顶角余弦的变化。对于图 1 中的每个试验点, 天顶角余弦一直保持相应的定值。在本模式中, 化学成分 (如 NO₂、HCHO 等) 光解率 k_t 与太阳天顶角余弦有下式的函数关系,

$$k_t = k_0 \cdot \exp(-\zeta / \cos\theta), \quad (3)$$

其中, k_0 是某成分太阳天顶角为 0 时 (正午) 的光解率; ζ 是大气光学厚度, 在海平面处为常数, 随化学成分的不同而有差异; $\cos\theta$ 是太阳天顶角的余弦, 它与某地太阳赤纬 (随季节而变)、纬度、当地当时的时刻有关。因此, 图 1 反映的是 NO_x 转化率随太阳辐射强度的变化, 从图 1 也可看出 NMHC / NO_x 比值对 NO_x 转化的重要作用。由

图可见, 三种 NMHC/NO_x 比值下, NO_x 转化率都随太阳天顶角余弦增加而增加, 尤以 NMHC/NO_x 比值高 (30.5)、中 (7.6) 时特别显著。说明光辐射强度是 NO_x 光化学转化的驱动力。而 NMHC/NO_x 比值低 (1.9) 时光强的作用不明显且转化率很低, 这是由于 NMHC 浓度相对低则 HO₂ 和 RO₂ 等有机自由基浓度亦低, 从而抑制了光化学反应的进行。需要指出的是, NMHC/NO_x=30.5 的曲线中, cos θ 大于 0.7 时, NO_x 转化率似乎增加很慢。其实这是由于本图中 NO_x 转化率取 4 小时平均, 最大不会超过 25% h⁻¹。若按瞬时计, NO_x 转化率可达 56% h⁻¹。

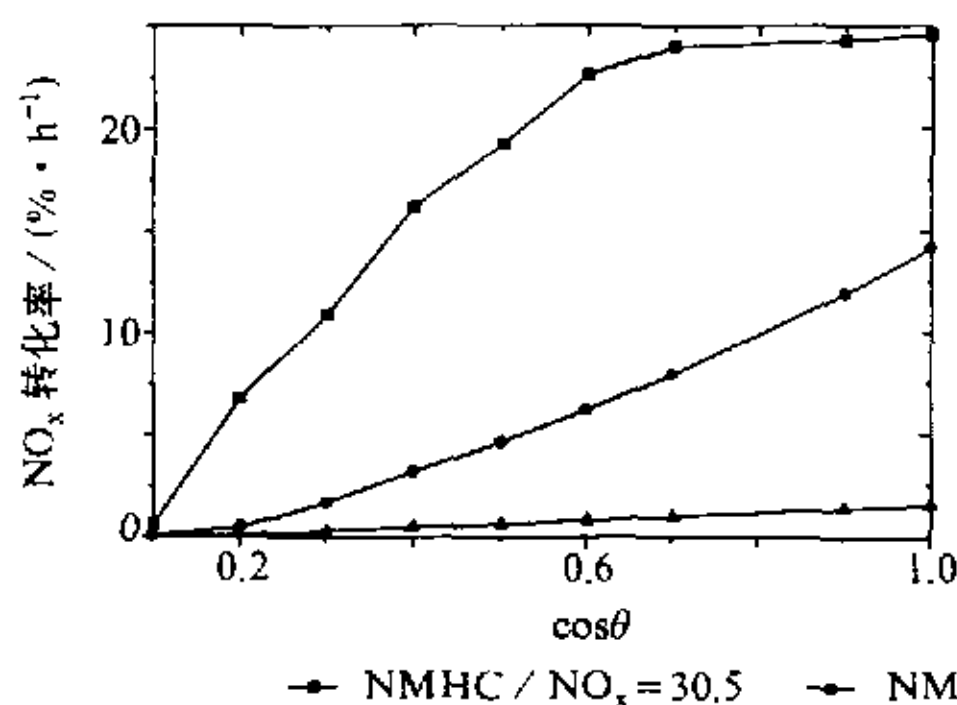


图 1 NO_x 转化率随太阳天顶角余弦的变化, 其他初始条件如表 1

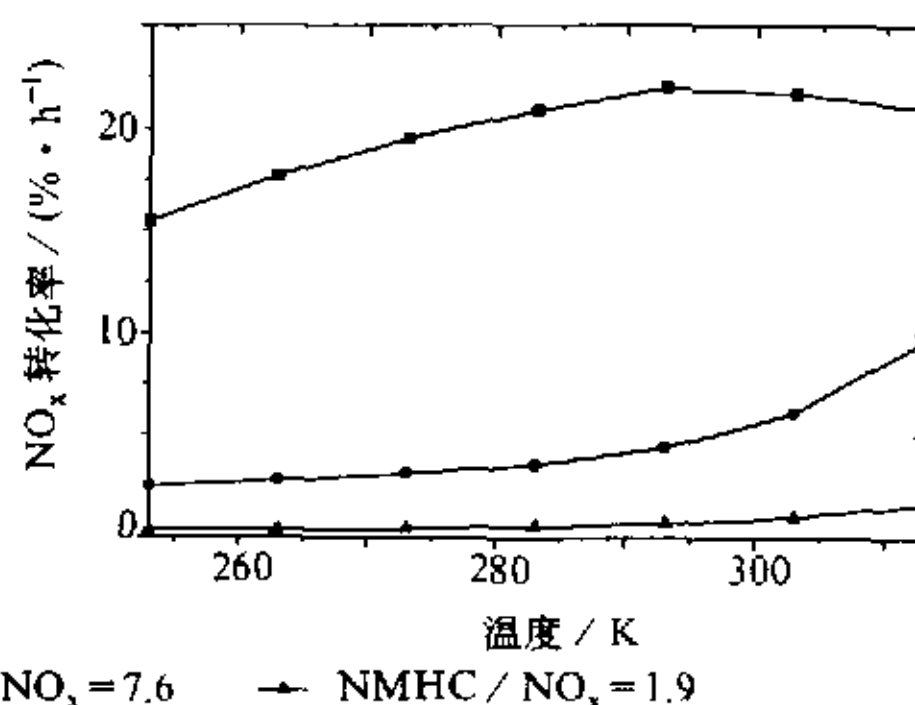


图 2 NO_x 转化率随温度的变化, 太阳辐射强度有日变化, 其余同图 1

图 2 是 NO_x 转化率 (10:00~14:00 间 4 小时平均) 随温度的变化。图 2 和以后各试验中, 模拟开始时间均取在早 6:00。当 NMHC/NO_x 比值低 (1.9) 时, NO_x 转化率随温度变化不大且一直很低, 最大仅 1% h⁻¹。当 NMHC/NO_x 比值中 (7.6) 时, 从 253 K~313 K, 转化率从 2.5% h⁻¹ 增加到 9.6% h⁻¹, 温度大于 283 K, 转化率增加得更显著。当 NMHC/NO_x 比值高 (30.5) 时, 转化率较高。253 K~293 K, 转化率从 15.5% h⁻¹ 增加到 22% h⁻¹。温度大于 293 K, 转化率略降是由于 10:00 前 NO_x 已经有较大消耗, 若按瞬时计, NO_x 转化率一直随温度增加。NO_x 转化率随温度增加是因为热化学反应速率常数随温度增加而增大。我们前期的工作^[13]发现, 温度从 253 K 增加到 303 K, 臭氧净生成量增加 1.6~3.9 倍 (依 NMHC/NO_x 比值不同而异)。可见, 温度对 NO_x 转化率的影响较之对臭氧生成率的影响小得多。考察 OH、HO₂ 等自由基发现, 从 253 K~303 K, OH、HO₂ 的浓度分别有 2~3 和 2~5 倍的增加 (依 NMHC/NO_x 比值不同而异)。OH 浓度增加有利于 NMHC 的氧化和有机自由基 (RO₂) 的生成, HO₂、RO₂ 则促使 NO 氧化为 NO₂, 进而导致臭氧生成量增加。NO_x 的主要氧化产物是 HNO₃ 和 PAN (见 3.2 节), 图 3 给出了 HNO₃ 和 PAN 浓度随温度的变化, 以 14:00 时的浓度统计。由图 3 可见, 在高 NMHC/NO_x 比值时, 温度升高促使 HNO₃ 和 PAN 的形成是 NO_x 转化率增加的主要原因。注意, 当温度大于 293 K 时, PAN 易分解, 浓度反而下降。在 NMHC/NO_x 比值中、低时, NO_x 转化率增加主要是由于 HNO₃ 生成量的增加, PAN 的增加较少 (原因见 3.2 节)。

图 4 是 NO_x 转化率随相对湿度的变化 (10:00~14:00 间 4 小时平均)。三种

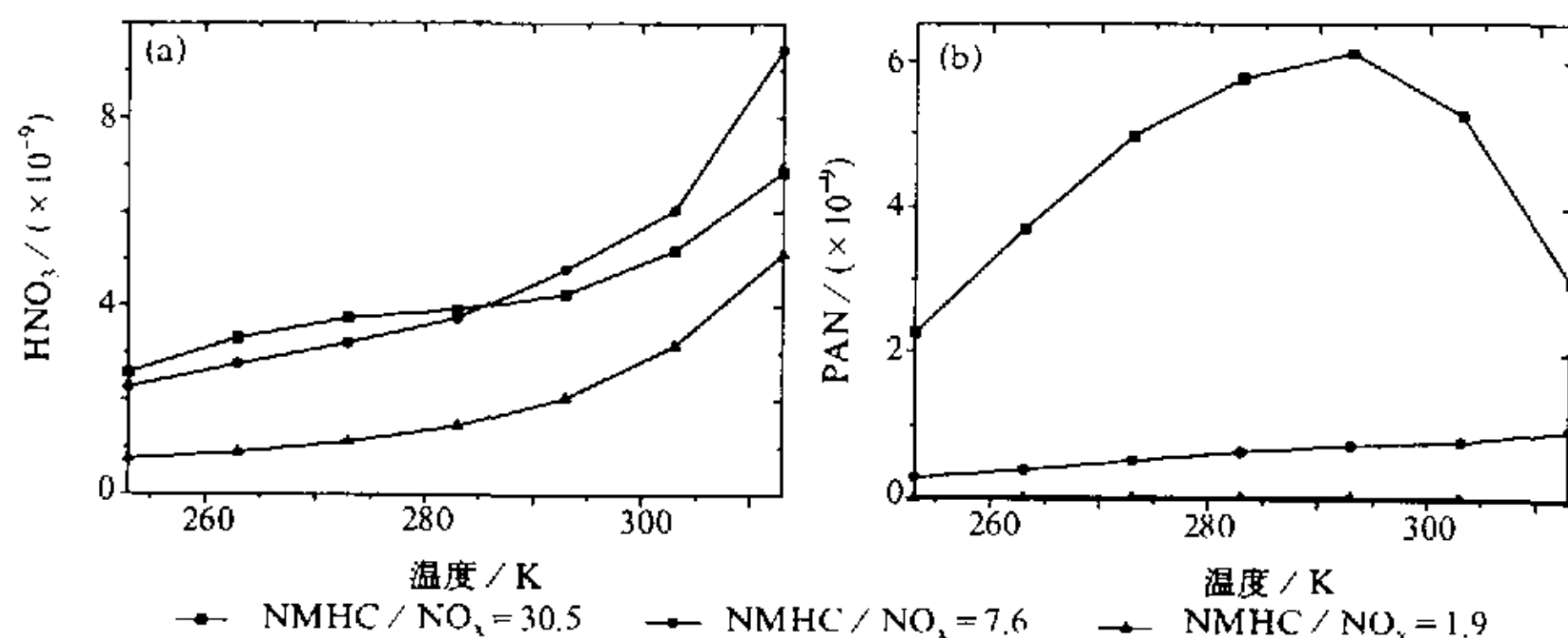


图3 (a) HNO₃ 浓度随温度变化, 以 14:00 时的值计; (b) PAN 浓度随温度变化, 以 14:00 时的值计

NMHC/NO_x 比值下, 转化率随相对湿度增加不明显。如 NMHC/NO_x=7.6, 相对湿度 10%~100%, 转化率仅从 3.4% h⁻¹ 增至 5.6% h⁻¹。相对湿度从 10% 增至 100%, 可使 OH、HO₂ 自由基有 50%~100% 的增加, 从而增加 HNO₃ 等的生成量, 但增量比温度效应小得多 (图略)。

臭氧是大气化学中的关键成分, 它是对流层光化学反应的产物及参与者, 其变化和分布直接影响到大气中其他成分 (如 NO_x、OH 自由基等) 的寿命和分布。图 5 给出了 NO_x 转化率随初始环境臭氧浓度的变化 (10:00~14:00 间 4 小时平均)。环境臭氧浓度增高, NO_x 转化率有一定程度增加。从化学机制分析可以发现, 臭氧浓度高有利于反应, $O_3 + h\nu \xrightarrow{H_2O} 2OH$, OH 自由基增加则促使 HNO₃ 的生成 (OH+NO₂→HNO₃) 以及其他自由基和 PAN 等的增加 (图略)。

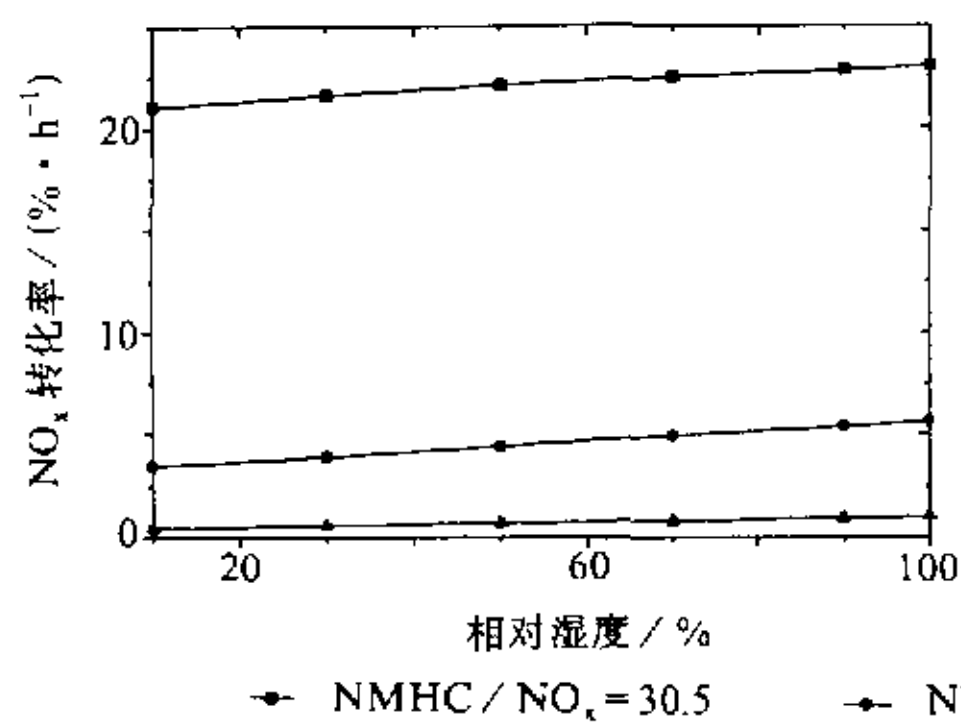


图4 NO_x 转化率随相对湿度的变化,
T=293 K, 其余同图 2

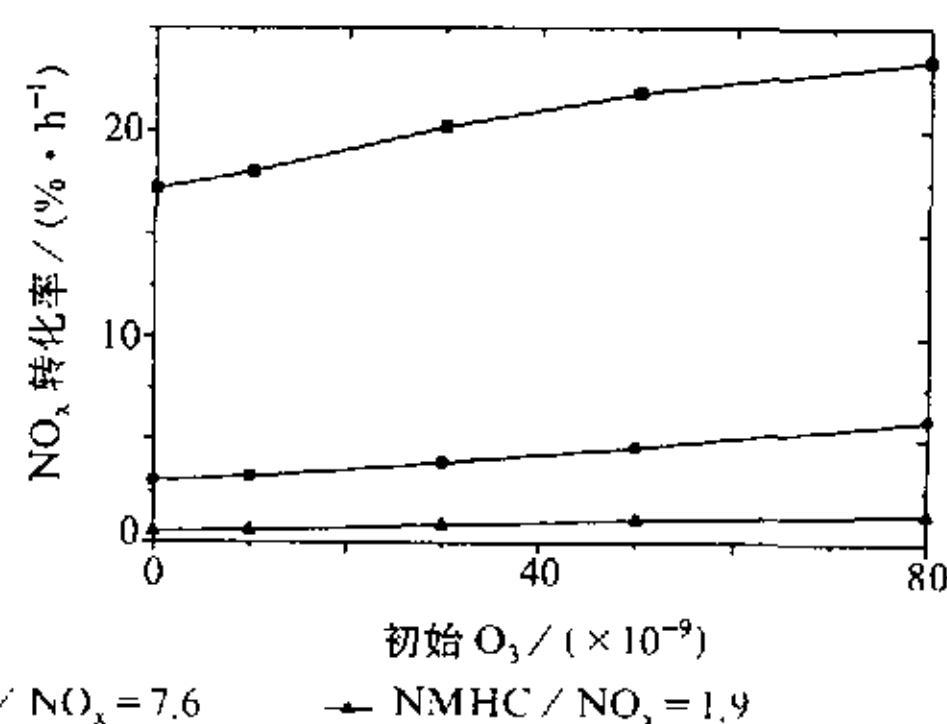


图5 NO_x 转化率随初始臭氧浓度的变化,
T=293 K, 其余同图 2

3.2 不同 NMHC/NO_x 比值下, NO_x 转化产物分析

由以上讨论可知, 影响 NO_x 转化率的最重要因子之一是 NMHC/NO_x 比值。该比值在不同地区有显著差异, 如欧、美等发达城市 NMHC/NO_x 在 7 左右; 而我国大多数城市和乡村地区 NMHC/NO_x 很高, 在 100 左右^[17]。本小节将分析比较三种

NMHC/NO_x 比值下, NO_x 转化产物的差异。图 6、7、8 分别是 NMHC/NO_x=30.5、7.6、1.9 时(初始值如表 1 中的标准环境条件), 6 类含氮物种占 NO_y(反应性奇氮化合物)的百分比随模拟时间的变化(6:00~18:00)。NMHC/NO_x 比值高时(图 6), 开始 NO_x 占含氮成分的 100%, 之后 NO_x/NO_y 不断减少, 从 9:00~15:00 点下降很快, 15:00 点后 NO_x/NO_y 小于 3%。与此同时, PAN/NO_y、HNO₃/NO_y、TPAN/NO_y、RONO₂/NO_y 升高很快。N_xO_y 是 NO₃ 自由基和白天较易光解的 N₂O₅、HONO、HNO₄, 因此 N_xO_y/NO_y 极低。例如 15:00, PAN/NO_y=40.5%, HNO₃/NO_y=27.2%, TPAN/NO_y=16.6%, RONO₂/NO_y=11.4%, N_xO_y/NO_y=0.1%。HNO₃、PAN、TPAN、RONO₂ 主要是通过反应(4)、(5)、(6)形成的。15:00 点后 PAN/NO_y 略降, HNO₃/NO_y 略增, 这是由于在 NO₂ 浓度很低时, PAN 的热分解速率大于其形成速率。PAN 分解产生的 NO₂ 转化为 HNO₃。



在高 NMHC/NO_x 比值时, NMHC 相对丰富, CH₃CO-O₂ 的源相对充足。但 OH 自由基由于和 NMHC 反应, 相对于 CH₃CO-O₂ 其浓度较低。结果造成 NO_x 转化产物中 PAN 的量大于 HNO₃。由于其他有机自由基浓度亦高, 也有相当量的 NO_x 转化为 TPAN 和 RONO₂。

NMHC/NO_x=7.6(图 7), NO_x 光化学转化则慢得多。模拟 12 小时后(18:00), 仍有 64% 的 NO_x 未转化, HNO₃/NO_y=25.9%, PAN/NO_y=4.3%, TPAN/NO_y=2.2%, RONO₂/NO_y=2.1%, N_xO_y/NO_y=0.5%。此时, NO_x 的转化产物主要是 HNO₃, PAN 等有机含氮成分不超过 10%。这是因为 NMHC/NO_x=7.6 时, NMHC 浓度相对于 NMHC/NO_x=30.5 低得多, CH₃CO-O₂ 的源相对不足, 不利于 PAN 的生成。而 OH 自由基由于和 NMHC 反应消耗较少, 可

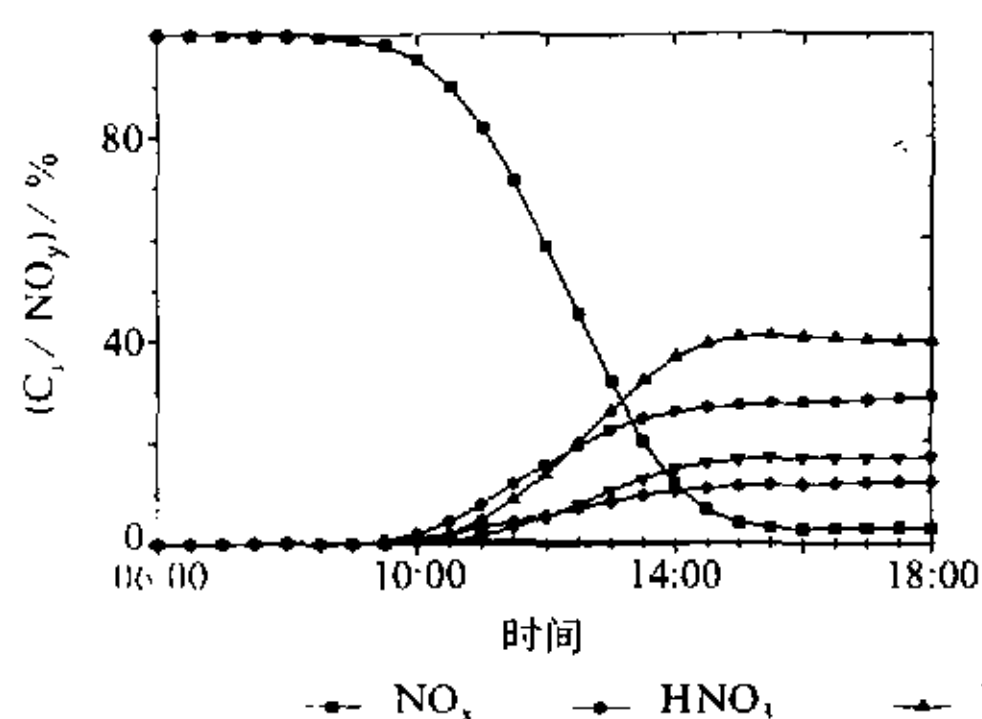


图 6 NMHC/NO_x=30.5, 各含氮成分与 NO_y 之比随模拟时间的变化
纵坐标的 C_i 表示相应的化学成分 NO_x、HNO₃、PAN、TPAN、RONO₂、N_xO_y

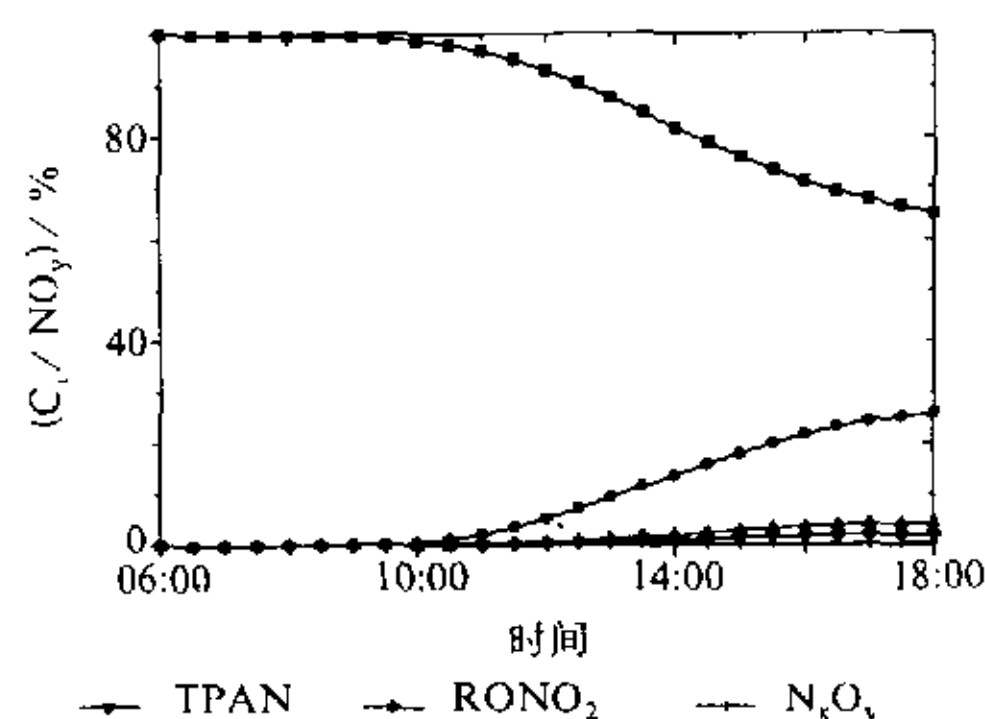


图 7 NMHC/NO_x=7.6, 各含氮成分与 NO_y 之比随模拟时间的变化, 其余同图 6

通过反应 (4) 形成 HNO_3 。这种效应在 $\text{NMHC}/\text{NO}_x=1.9$ 中更为突出 (见图 8)。12 小时中, 仅有 6.3% 的 NO_x 被转化, 其中 $\text{HNO}_3/\text{NO}_y=5.7\%$, 其他成分之和不足 1%。

从以上分析可见, NMHC/NO_x 比值在 NO_x 转化乃至光化学反应中起重要作用。由于 NMHC 的存在, 导致大量的有机自由基的形成, 从而活跃了大气光化学反应, 使 NO_x 有多种转化途径。在 NO_x 转化产物中, HNO_3 的消耗反应很弱 (与 OH 反应及光解), 化学性质较稳定。 HNO_3 的生成意味着含氮成分从活跃的光化学循环中退出。PAN 由于可分解产生有机自由基和 NO_2 , 它将有可能回到循环反应中。PAN 还可随风输送到其他地区, 对下风区和夜间大气化学产生影响。

国内外已有不少反应性奇氮化合物 NO_y 总量及 NO_y 中部分含氮成分的观测^[3,7,18]。由于本文模式研究与具体的观测条件有较大差异, 因此下面仅定性比较两者的一致性。表 2 列出了部分地区 NO_y 、 NO_x 、 HNO_3 、PAN 等的观测结果, 但均无同期 NMHC/NO_x 比值的观测。据 1994 年临安大气本底站监测 NMHC/NO_x 比值在 5 左右, 与本文 $\text{NMHC}/\text{NO}_x=7.6$ 接近。从其 NO_y 组成可见, NO_x 占的比例最大, 与图 7 的模拟结果类似, 而 HNO_3 的比例较低, 有机硝酸盐的比例较高, 这可能与实际大气中 HNO_3 的干湿沉降较快有关。南太平洋边界层飞机观测发现, 在烟羽和非烟羽空气团中, NO_x 比例很低, HNO_3 占 50% 左右, PAN 及其他有机硝酸盐占 40%~50%, 烟羽中 PAN 比例略高。一般对海面上非烟羽气团而言, 海洋可释放出相对丰富的 NMHC, 而 NO_x 浓度较低, 小于 20×10^{-12} , 因此 NMHC/NO_x 比值较高。该观测的烟羽气团为生物物质燃烧所至, 可预见其 NMHC/NO_x 比值亦较高。由此可见, 南太平洋观测时 NMHC/NO_x 比值类似于本文 $\text{NMHC}/\text{NO}_x=30.5$ 的情况, 只是模拟的 HNO_3 比例较低。瑞士 Jungfraujoch 高山站的观测发现有机硝酸盐比例很高, 达 70% 以上, 而 HNO_3 比例很低。这可能与采样点气团已“老化”有关, 其 NMHC/NO_x 比值有待观测证实。由于缺乏配套数据, 而且真实大气物化条件极复杂, 故以上比较仅是初步分析。

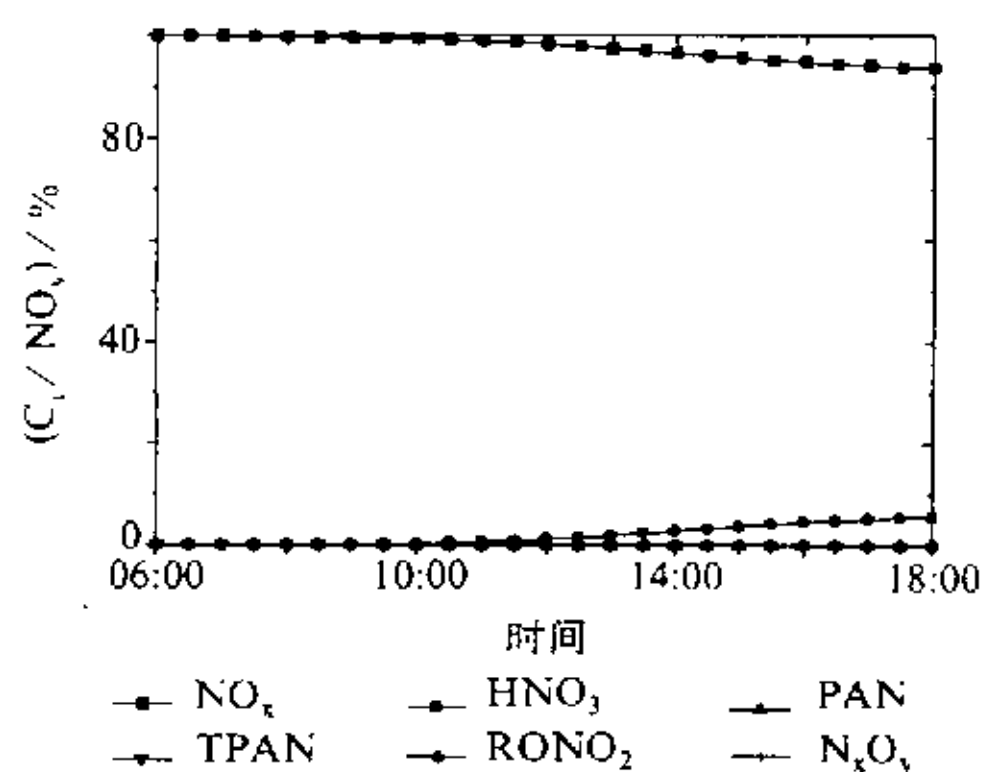


图 8 $\text{NMHC}/\text{NO}_x=1.9$, 各含氮成分与 NO_y 之比随模拟时间的变化, 其余同图 6

表 2 部分地区 NO_y 、 NO_x 、 HNO_3 、PAN 等的观测结果

		NO_x/NO_y	HNO_3/NO_y	PAN/NO_y	其他/ NO_y
1991 年 9~10 月浙江临安大气本底站 ^[18]		42%~65%	6%~10%	10%~20%	
1996 年 9~10 月	烟羽中	8%~10%	~50%	10%~15%	20%~40%
南太平洋边界层 ^[3]	非烟羽中	10%~15%	~50%	5%~10%	30%~40%
1997 年 7~8 月瑞士 Jungfraujoch 高山站 ^[7]		~22%	~7%	~36%	~35%

4 结论

本文应用大气光化学模式研究了日间影响 NO_x 光化学转化率的主要物理化学因子, 探讨了在三种 NMHC/ NO_x 比值 (30.5、7.6、1.9) 时, NO_x 光化学转化特征及其转化产物的变化规律, 得到以下结论:

(1) 影响 NO_x 转化率的主要物理因子是阳光辐射强度, 主要化学因子是 NMHC/ NO_x 比值。但在 NMHC/ NO_x 比值很低时, 光辐射强度的增加并不能显著提高 NO_x 转化率。这时 NO_x 转化率的控制因子是 NMHC 的相对浓度。温度和初始环境臭氧浓度对 NO_x 转化率的影响次之。表现为在 NMHC/ NO_x 比值高、中时, 转化率随温度和初始臭氧浓度而增大。相对湿度对 NO_x 转化率的影响较小。

(2) 在不同 NMHC/ NO_x 比值下, NO_x 转化特征和产物有很大区别。在 NMHC/ NO_x 比值高时, NO_x 消耗很快。产物中 $\text{PAN}/\text{NO}_y > \text{HNO}_3/\text{NO}_y$, 其他有机硝酸盐也占较大比例。NMHC/ NO_x 比值中等时, NO_x 转化较慢, 产物主要是 HNO_3 , PAN 等有机氮不到 10%。NMHC/ NO_x 比值低时, NO_x 转化很慢, 产物主要是 HNO_3 , PAN 等有机氮不到 1%。在以上各种情况中, NO_3 自由基和白天较易光解的 N_2O_5 , HONO, HNO_4 浓度都很低。最后初步比较了模拟和观测的 NO_y 组成。

参 考 文 献

- 1 Thompson, A. M., The oxidizing capacity of the earth's atmosphere: probable past and future changes, *Science*, 1992, **256**, 1157~1165.
- 2 Logan, J. A., Tropospheric ozone: Seasonal behavior, trends, and anthropogenic influence, *J. Geophys. Res.*, 1985, **90**(D6), 10463~10482.
- 3 Talbot, R. W., Dibb E. J., E. M. Scheuer, J. D. Bradshaw, S. T. Sandholm, H. B. Singh, D. R. Blake, N. J. Blake, E. Atlas and F. Flocke, Tropospheric reactive odd nitrogen over the south Pacific in austral springtime, *J. Geophys. Res.*, 2000, **105**(D5), 6681~6694.
- 4 Singh, H. B., D. Herlth, D. O'hara, K. Zahnle, J. D. Bradshaw, S. T. Sandholm, R. Talbot, P. J. Crutzen and M. Kanakidou, Relationship of peroxyacetyl nitrate to active and total odd nitrogen at northern high latitudes: Influence of reservoir species on NO_x and O_3 , *J. Geophys. Res.*, 1992, **97**, 16523~16530.
- 5 Atherton, C. S. and J. E. Penner, The transformation of nitrogen oxides in the polluted troposphere, *Tellus*, 1988, **40B**, 380~392.
- 6 Singh, H. B., Reactive nitrogen in the troposphere, *Environ. Sci. Technol.*, 1987, **21**, 320~327.
- 7 Zellweger, C., M. Ammann, B. Buchmann, P. Hofer, M. Lugauer, R. Ruttimann, N. Streit, E. Weingartner and U. Baltensperger, Summertime NO_y speciation at the Jungfraujoch, 3580 m above sea level, Switzerland, *J. Geophys. Res.*, 2000, **105**(D5), 6655~6667.
- 8 徐晓斌, 向荣彪, 丁国安, 李兴生, 中国大陆本底大气 NMHC 的浓度和构成及其与臭氧的关系, 中国地区大气臭氧变化及其对气候环境的影响 (一), 北京: 气象出版社, 1996, 1~13.
- 9 严鹏, 李兴生, 罗超, 于晓岚, 徐晓斌, 向荣彪, 丁国安, 汤洁, 王木林, 中国清洁地区地面 O_3 , NO_x , SO_2 的分布特征, 中国地区大气臭氧变化及其对气候环境的影响 (一), 北京: 气象出版社, 1996, 67~81.
- 10 Carmichael, G. R., L. K. Peters, and T. Kitada, A Second Generation Model for Regional-Scale Transport / Chemistry / Deposition, *Atmos. Environ.*, 1986, **20**(1), 173~188.
- 11 肖辉, 朱彬, 黄美元, 李子华, 安俊岭, 云对云中大气臭氧影响因子的分析, 气候与环境研究, 1999, **4**(3), 259~266.

- 12 Pitts, J. N., Chemical consequences of air quality standards and of control implementation programs: roles of hydrocarbons, oxides of nitrogen, and aged smog in the production of photochemical oxidant, Final Report to the California Air Resources Board under Contract 4-212, 1976, 1~444.
- 13 朱彬、肖辉、黄美元、李子华, 应用查表法模拟区域对流层 O_3 、 NO_x 分布和演化的研究, 大气科学, 2001, 25(1), 49~60.
- 14 Trainer, M., M. P. Buhr, C. M. Curran, F. C. Fehsenfeld, E. Y. Hsie, S. C. Liu, R. B. Norton, D. D. Parrish, E. J. Williams, B. W. Gandrud, B. A. Ridley, J. D. Shetter, E. J. Allwine and H. H. Westberg, Observations and modeling of the reactive nitrogen photochemistry at a rural site, *J. Geophys. Res.*, 1991, 96(D2), 3045~3063.
- 15 Luecken, D. J., G. S. Tonnesen and J. E. Sickel II, Differences in NO_y speciation predicted by three photochemical mechanisms, *Atmos. Environ.*, 1999, 33(7), 1073~1084.
- 16 Talbot, R. W., J. E. Dibb, E. M. Scheuer, Y. Kondo, M. Koike, H. B. Singh, L. B. Salas, Y. Fukui, J. O. Ballenthin, R. F. Meads, T. M. Miller, D. E. Hunton, A. A. Viggiano, D. R. Blake, N. J. Blake, E. Atlas, F. Flocke, D. J. Jacob and L. Jaegle, Reactive nitrogen budget during the NASA SONEX Mission, *Geophys. Res. Lett.*, 1999, 26(20), 3057~3060.
- 17 张远航、邵可声、唐孝炎、李金龙, 中国城市光化学烟雾污染研究, 北京大学学报(自然科学版), 1998, 34(2~3), 392~400.
- 18 Liu Qijun, Zhou Xiuji and Luo Chao, Measurements of reactive nitrogen species in the eastern China during the experiment PEM-WEST A, *Acta Meteorologica Sinica*, 1995, 9(2), 162~168.

A Research of Photochemical Transformation of NO_x in Troposphere

Zhu Bin^{1,2)}, Sun Zhaobo¹⁾ and An Junling²⁾

1) (Key Laboratory for Meteorological Disaster and Environmental Variation Studies, Nanjing Institute of Meteorology, Nanjing 210044)

2) (State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029)

Abstract A study of primary controlling factors of NO_x photochemical transformations during the daytime and NO_x transformation products were conducted by using an atmospheric photochemical box model. The results show that the most important factors are radiant intensity and NMHC/ NO_x ratio, however low NMHC/ NO_x ratio, NO_x transformation rate cannot increase remarkably with radiant intensity. The effect of temperature and initial ozone level on NO_x transformation rate ranks second, and the relative humidity effect is quite small. Under different NMHC/ NO_x ratios, the NO_x transformation features and products compositions are very different. For higher NMHC/ NO_x ratio, the PAN level is higher than HNO_3 . In middle (lower) NMHC/ NO_x ratio, the product is mainly composed of HNO_3 ; however, PAN and other organic nitrogen compound are smaller than 10%(1%) of total NO_y . Lastly, the modeling NO_y compositions are compared with measurements in some areas.

Key words: atmospheric photochemical model; NO_x transformation rate; reactive odd nitrogen species (NO_y); nonmethane hydrocarbon