

广州城市大气 HO_x 化学过程初步研究

任信荣, 王会祥*, 邵可声, 唐孝炎

(北京大学环境学院环境模拟与污染控制国家重点实验室, 北京 100871)

摘要: 根据广州城市大气中 OH 自由基和其它污染物同步测量结果, 计算了城市大气 HO_x ($\text{OH} + \text{HO}_2$) 化学过程中主要反应的转化速率, 分析了城市大气化学过程的主要特征, 并与清洁大气中的化学过程进行了对比. 研究结果表明: 广州城市大气中 OH 和 HO_2 总的生成速率分别约为 4.5×10^8 分子/($\text{cm}^3 \cdot \text{s}$) 和 3.8×10^8 分子/($\text{cm}^3 \cdot \text{s}$), 比清洁大气中要快得多; 城市大气中的 OH 净生成主要来自气相 HONO 的光解, 而 OH 的去除主要与 VOCs、HCHO、 NO_2 和 CO 反应, 有别于清洁大气.

关键词: 大气 OH 自由基; 测量; 大气光化学; 源和汇; 广州

中图分类号: X502 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2004)04-0028-04

Preliminary Study on HO_x Photochemical Processes in Urban Atmosphere of Guangzhou City

REN Xin-rong, WANG Hui-xiang, SHAO Ke-sheng, TANG Xiao-yan

(State Key Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, College of Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: Simultaneous measurements of atmospheric hydroxyl radicals (OH) and other pollutants in Guangzhou city were carried out in July, 2000. The quantitative analysis of HO_x reaction cycle during daytime in summer was made. The calculation results indicated that the total production rates of OH and HO_2 were about 4.5×10^8 OH/($\text{cm}^3 \cdot \text{s}$) and 3.8×10^8 HO_2 /($\text{cm}^3 \cdot \text{s}$), respectively. The primary OH source in urban atmosphere was the photolysis of HONO, while the main OH sinks were the reactions of OH with VOCs, HCHO, NO_2 and CO. The HO_x chemistry in urban atmosphere is quite different from that in the remote clean atmosphere.

Key words: atmospheric hydroxyl radicals; measurement; atmospheric photochemistry; source and sink; Guangzhou City

我国城市大气污染情况比较严重^[1]. 由于城市大气所含痕量污染物种类很多, 化学过程十分复杂. 在这些过程中大气自由基如 OH、 HO_2 起着重要作用, 研究表明 HO_x 化学过程控制了绝大多数大气痕量组分如 CO、 NO_2 、 SO_2 、挥发性有机物(VOC)等的氧化去除, 在城市光化学烟雾的产生、二次气溶胶的生成等过程中起着十分重要的作用^[2]. 虽然对于城市大气中的常规气相污染物和颗粒物已有一些测量和研究, 但对大气污染产生的机制了解得并不十分清楚, 而对城市大气 OH 自由基的测量和研究基本上处于空白, 因此有必要测定城市大气中的 OH 浓度并对其 HO_x 大气化学过程进行研究. 目前国外已经开展了一些有关实际大气 OH 测量及其大气化学的研究, 但这些研究主要集中在一些相对清洁的大气中进行, 包括北美和欧洲的清洁地区以及上对流层^[3,4], 而对于相对污染的城市大气化学过程研究却较少. 本文根据广州城市大气中 OH 自由基和其它污染物浓度的同步测量结果, 计算了城市大气 HO_x 化学过程中主要反应的转化速率, 并初步探讨城市大气光化学过程的主要特征.

1 实验部分

1.1 采样概述

结合在广州进行的现场观测实验, 对广州市大气中的 OH 浓度及其它大气痕量物种进行同步测量. 采样点选择在广州市白云山, 它位于广州市区的北部, 海拔 382 m. 采样时间为 2000 年 7 月 18 日至 7 月 29 日.

1.2 大气 OH 和其他污染物测量方法

本研究中采用水杨酸浸渍膜捕集-高效液相色谱技术对大气 OH 浓度进行测定, 有关其测定方法参见文献[5]. 采样期间同步测定了其他污染物的浓度: 用紫外吸收分析仪(美国 TE 公司 49C 型)对 O_3 进行测定, NO 和 NO_x 用化学发光分析仪(美国 TE 公司 43S 型)进行测定, SO_2 用脉冲荧光分析仪(美国 TE 公司 49C 型)进行测定, HONO 利用 SJAC(蒸气射流气溶胶采样器, 荷兰能源研究基金会 ECN)

收稿日期: 2003-10-17; 修订日期: 2003-12-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40075026, 29837190)

作者简介: 任信荣(1973~), 博士, 美国宾西法尼亚大学博士后, 主要研究方向为大气环境化学.

* 通讯联系人, hxwang@ces.pku.edu.cn

测定,甲醛利用乙酰丙酮法进行测定,还利用气-质联用仪测定了挥发性有机物(VOCs) 浓度.

2 结果与讨论

2.1 大气 OH 及其他污染物浓度水平

选择了广州市 2000-07-22 T 14:45 ~ 16:10 这一采样时段($T=300.5\text{ K}$) 作为研究,之所以选择这一时间段主要是因为这一时段的气象条件比较典型,同时 VOCs 的采样也正好在这一时间段内.这期

间 OH 自由基和其它大气痕量组分的同步测量结果见表 1 所示.其中 HO_2 的浓度为根据文献^[6] 的估计值.没有考虑大气 CH_4 的影响是因为在城市大气中,大气浓度水平的 CH_4 (白天浓度约为 5×10^{13} 分子/ cm^3) 对于 OH 去除和 HO_2 生成其影响很小不足 0.1 % [根据 CH_4 和 OH 浓度及两者反应速率常数计算得到 CH_4 的去除速率为 4.2×10^6 分子/($\text{cm}^3 \cdot \text{s}$)] .

2.2 城市大气光化学过程的初步分析

表 1 广州夏季典型条件下主要大气痕量组分的浓度¹⁾

Table 1 Typical concentrations of trace gas species in Guangzhou City in summer

痕量组分	浓度 $\times 10^{10}$ /分子 $\cdot\text{cm}^{-3}$	痕量组分	浓度 $\times 10^{10}$ /分子 $\cdot\text{cm}^{-3}$	痕量组分	浓度 $\times 10^{10}$ /分子 $\cdot\text{cm}^{-3}$
O_3	61.1 ± 4.6	OH	$(1.21 \pm 0.17) \times 10^{-3}$	Ethene	158 ± 24
NO	15.9 ± 1.8	HO_2	$(3.0 \pm 0.4) \times 10^{-2}$	Propene	2.66 ± 0.40
NO_2	39.4 ± 11	H_2O	$(7.78 \pm 1.17) \times 10^7$	1,3-diButene	2.66 ± 0.40
SO_2	12.9 ± 4.8	H_2O_2	2.44 ± 0.37	1-Butene	3.20 ± 0.48
HONO	3.83 ± 0.23	Butane	14.42 ± 2.16	1-Pentene	2.39 ± 0.36
HCHO	48.0 ± 7.2	Alkane($\text{C} > 4$)	48.6 ± 7.3	Toluene	43.5 ± 6.5
CO	$(2.07 \pm 0.31) \times 10^3$	Isoprene	1.88 ± 0.28	Xylene	5.46 ± 0.82

1) 采样地点为广州市白云山,采样时段为 2000-07-22 T 14:45 ~ 16:10

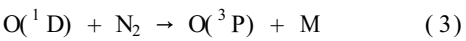
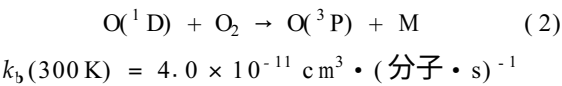
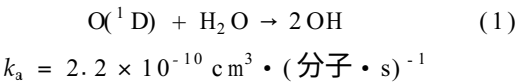
根据表 1 的结果对广州夏季城市大气光化学过程中的 HO_x 循环反应转化速率进行定量研究,结果如表 2 所示.

表 2 中的反应机理采用了 Atkinson et al. 提出的光化学烟雾反应动力学机理^[8],对其中的反应速率常数引用了较新的实验结果(见表 2 最后一列);另外表 2 中各光解反应的光解速率常数 J_i 参考了文献^[7]提出的公式进行计算:

$$J_i = L_i \cdot [\cos(\chi)]^{M_i} \cdot \exp[-N_i \cdot \sec(\chi)]$$

其中, χ 为天顶角(测量过程中约为 41°), L_i 、 M_i 、 N_i 是计算物种 i 的光解速率常数时所用常数^[7].

表 2 中由反应 $\text{O}_3 + h\nu \rightarrow \text{O}^1\text{D} + \text{O}_2$ (光解速率常数为 k_1) 生成的 O^1D 大部分通过与 O_2 和 N_2 碰撞淬灭生成 O^3P ,但仍有一小部分 O^1D (约 10 % ~ 20 %) 通过与 H_2O 反应生成 OH,此反应为大气中 OH 重要的初级来源,由此生成的 OH 速率可以计算得到^[14]. k_1 生成的 O^1D 通过以下 3 个途径去除:



$$k_c(300\text{ K}) = 2.6 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot (\text{分子} \cdot \text{s})^{-1}$$

在实验条件下,温度 $T=300\text{ K}$,大气压 $p=1.01325 \times 10^5\text{ Pa}$,相对湿度 $\text{RH}=85\%$, $[\text{H}_2\text{O}]=6.4 \times 10^{17}$ 分子 $\cdot\text{cm}^{-3}$, $[\text{O}_2]=5.0 \times 10^{18}$ 分子 $\cdot\text{cm}^{-3}$, $[\text{N}_2]=1.9 \times 10^{19}$ 分子 $\cdot\text{cm}^{-3}$,则由此途径的 OH 生成速率为:

$$2k_a[\text{O}^1\text{D}][\text{H}_2\text{O}] = \frac{2k_a k_1 [\text{O}_3][\text{H}_2\text{O}]}{k_a[\text{H}_2\text{O}] + k_b[\text{O}_2] + k_c[\text{N}_2]}$$
$$= 4.2 \times 10^6 \text{ 分子} \cdot (\text{cm}^3 \cdot \text{s})^{-1} \tag{4}$$

根据表 2 的计算结果,可以用图 1 更加清晰地表示出 HO_x 循环中相关反应的转化速率及其对 OH、 HO_2 源汇的相对贡献,其中各箭头上的数字表示该反应的转化速率(单位为 10^7 分子 $\cdot(\text{cm}^3 \cdot \text{s})^{-1}$).从图中可以看出:OH 和 HO_2 总的生成速率分别约为 4.5×10^8 分子 $\cdot(\text{cm}^3 \cdot \text{s})^{-1}$ 和 3.8×10^8 分子 $\cdot(\text{cm}^3 \cdot \text{s})^{-1}$;城市大气中 OH 的最主要来源分别是 HO_2 与 NO 反应、HONO 的光解和 O_3 的光解;主要的 OH 去除过程是与 CO、HCHO、VOCs 以及 NO_2 反应,但只有与 NO_2 反应生成 HNO_3 才造成 OH 的净损失,而与 CO、HCHO、VOCs 反应则进入 HO_x 循环.

表 2 广州夏季城市大气 HO_x 循环中主要反应的转化速率

Table 2 Transformation rates of atmospheric HO_x processes in Guangzhou City in summer

反应类型	$k^1)/[\text{cm}^3 \cdot (\text{分子} \cdot \text{s})^{-1}]$	转化速率 $\times 10^7 / \text{分子} \cdot (\text{cm}^3 \cdot \text{s})^{-1}$	参考文献
OH 净生成			
$\text{HONO} + \text{h}\nu \rightarrow \text{OH} + \text{NO}$	$1.70 \times 10^{-3} (\text{s}^{-1})$	6.51	[7]
$\text{O}_3 + \text{h}\nu \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} 2\text{OH}$	$1.73 \times 10^{-5} (\text{s}^{-1})$	0.42	[7]
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{h}\nu \rightarrow 2\text{OH}$	$6.13 \times 10^{-6} (\text{s}^{-1})$	<0.01	[7]
合计		6.9	
HO ₂ 净生成			
$\text{HCHO} + \text{h}\nu \rightarrow 2\text{HO}_2$	$2.47 \times 10^{-5} (\text{s}^{-1})$	2.37	[7]
OH 净去除			
$\text{OH} + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HNO}_3$	$1.02 \times 10^{-6} \text{ T}^{-2}$	5.38	[8]
$\text{OH} + \text{SO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{SO}_3$	$1.02 \times 10^{-2} \text{ T}^{-4}$	0.20	[8]
HO ₂ 净去除			
$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$2.17 \times 10^{-13} \times \text{e}^{600/\text{T}}$	0.01	[7]
HO ₂ 向 OH 的转化			
$\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{OH}$	$3.70 \times 10^{-12} \times \text{e}^{240/\text{T}}$	37.9	[10]
$\text{HO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{OH} + 2\text{O}_2$	$1.40 \times 10^{-14} \times \text{e}^{-600/\text{T}}$	<0.04	[10]
合计		37.9	
OH 向 HO ₂ 的转化			
$\text{OH} + \text{Ethene} \rightarrow \text{HO}_2$	$2.14 \times 10^{-12} \times \text{e}^{411/\text{T}}$	16.1	[10]
$\text{OH} + \text{HCHO} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{HO}_2$	$1.6 \times 10^{-11} \times \text{e}^{-110/\text{T}}$	6.44	[10]
$\text{OH} + \text{CO} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{HO}_2$	2.4×10^{-13}	6.01	[11]
$\text{OH} + 1,3\text{-diButene} \rightarrow \text{HO}_2$	$1.39 \times 10^{-11} \times \text{e}^{468/\text{T}}$	2.12	[12]
$\text{OH} + \text{Alkane}(\text{C} > 4) \rightarrow 0.9 \text{HO}_2$	$4.47 \times 10^{-9} \text{ T}^{-1} \text{e}^{-400/\text{T}}$	2.08	[8]
$\text{OH} + \text{Isoprene} \rightarrow 0.5 \text{HO}_2$	$2.55 \times 10^{-10} \times \text{e}^{409/\text{T}}$	1.10	[12]
$\text{OH} + 1\text{-Butene} \rightarrow 0.9 \text{HO}_2$	$6.5 \times 10^{-12} \times \text{e}^{468/\text{T}}$	1.07	[12]
$\text{OH} + \text{Propene} \rightarrow \text{HO}_2$	$4.90 \times 10^{-12} \times \text{e}^{504/\text{T}}$	0.84	[12]
$\text{OH} + 1\text{-Pentene} \rightarrow 0.9 \text{HO}_2$	3.5×10^{-11}	1.01	[13]
$\text{OH} + \text{Toluene} \rightarrow 0.20 \text{HO}_2$	$2.12 \times 10^{-12} \times \text{e}^{322/\text{T}}$	0.65	[12]
$\text{OH} + \text{Butane} \rightarrow 0.9 \text{HO}_2$	$1.56 \times 10^{-11} \times \text{e}^{-540/\text{T}}$	0.41	[12]
$\text{OH} + \text{Xylene} \rightarrow 0.25 \text{HO}_2$	$1.67 \times 10^{-11} \times \text{e}^{-116/\text{T}}$	0.19	[12]
合计		38.0	

1) 除特别标注的光解反应外,其余反应速率常数 k 的单位为 $\text{cm}^3 \cdot (\text{分子} \cdot \text{s})^{-1}$

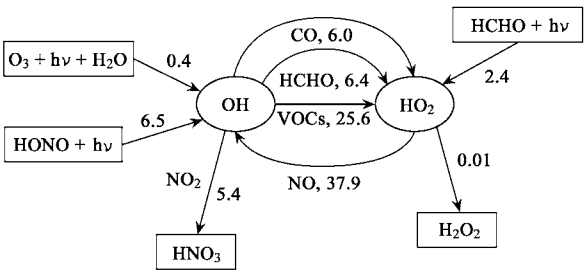


图 1 广州城市大气中 HO_x 循环主要反应的转化速率

Fig.1 Schematic diagram of Transformation rates of atmospheric HO_x processes in Guangzhou city

文献[15]对德国清洁大气中 HO_x 化学过程进行了研究,与城市大气对比来看,两者的 HO_x 循环有很大的不同:由于城市大气中 NO_x 的浓度比清洁大气要高得多(清洁大气中 NO_x 的浓度通常在 $2.4 \times 10^{10} \text{分子} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下),城市大气中 OH-HO₂ 之间

的转化速率比清洁大气快约 50 倍;OH 自由基的主要来源也不同,在清洁大气中 O₃ 光解是 OH 唯一的主要净来源,而在污染的城市大气中 HONO 光解成为 OH 最主要的净来源;另外 2 种情况下的反应类型也是不同的,清洁大气中在 OH 向 HO₂ 的转化过程中最主要的是 OH 与 CH₄ 的反应生成 HCHO 和 HO₂,其他 VOC 与 OH 的反应速率则是次要的,而在城市大气中,由于较高浓度的 VOCs 存在,与 VOCs 反应是 OH 向 HO₂ 转化时的最主要过程(见图 1),与 CH₄ 反应是相对不重要的。

同时从图 1 各反应的转化速率来看,OH、HO₂ 的产生和去除(即源和汇)速率大致上是平衡的,说明表 2 中包含了 HO_x 循环的主要过程,大气中 OH 和 HO₂ 基本上处于稳态平衡.其中的少许差异可能主要是由于估计的 HO₂ 浓度与实际大气 HO₂ 浓度存在一定差异所造成的。

3 结论

(1) 以广州市测量结果为例对大气光化学过程进行了初步研究,分析了城市大气中 HO_x 循环中各反应的转化速率,计算结果表明 OH 和 HO_2 总的生成速率分别约为 $4.5 \times 10^8 \text{分子} \cdot (\text{cm}^3 \cdot \text{s})^{-1}$ 和 $3.8 \times 10^8 \text{分子} \cdot (\text{cm}^3 \cdot \text{s})^{-1}$ 。

(2) 城市大气中 HONO 的光解是 OH 的最主要初级来源,与 CO 、 HCHO 、 VOCs 以及 NO_2 反应是 OH 的主要去除过程。

(3) 与清洁大气中的 HO_x 化学相比,由于城市大气中存在较高浓度的 NO_x 和 VOCs , OH - HO_2 之间的转化速率比在清洁大气中要快得多,与 VOCs 反应是 OH 向 HO_2 转化时最主要过程。

参考文献:

- [1] 张远航,邵可声,唐孝炎,等. 中国城市光化学烟雾污染研究[J]. 北京大学学报(自然科学版), 1998, **34**(2-3): 392 ~ 400.
- [2] Ehalt D H, Dorn H P, Poppe D. The Chemistry of the Hydroxyl Radical in Troposphere[J]. Proc R Soc Edinburgh, 1991, **97B**: 17 ~ 34.
- [3] McKeen S A, Mount G, Eisele F, Williams E, *et al.* Photochemical Modeling of Hydroxyl and Its Relationship to Other Species during the Tropospheric OH Photochemistry Experiment[J]. J Geophys Res, 1997, **102**(D5): 6467 ~ 6493.
- [4] Forberich O and Comes F J. Local Concentrations of the Tropospheric Oxidants OH and O_3 : Measurement and Interpretation. [J] J Chem Soc Faraday Trans, 1997, **93**(16): 2899 ~ 2906.
- [5] 任信荣,邵可声,唐孝炎. 大气 OH 自由基的测定[J]. 中国

环境科学, 2001, **21**(2): 115 ~ 118.

- [6] 修光利,李定邦,赵一先,等. 上海市大气中 HO_2 自由基的测定与特征[J]. 环境科学, 1999, **20**(2): 26 ~ 29.
- [7] Jenkin M E, Saunders S M, Pilling M J. The Tropospheric Degradation of Volatile Organic Compounds: a Protocol for Mechanism Development[J]. Atmos Environ, 1997, **31**(1): 81 ~ 104.
- [8] Atkinson R, Lloyd A C, Wines L. An Updated Chemical Mechanism for Hydrocarbon/ NO_x / SO_2 Photooxidations Suitable for Inclusion in Atmospheric Simulation Models[J]. Atmos Environ, 1982, **16**(6): 1341 ~ 1355.
- [9] Atkinson R, Baulch D L, Cox R A, *et al.* Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry, Supplement IV[J]. J Phys Chem Data, 1992, **21**: 1125 ~ 1568.
- [10] Atkinson R, Baulch D L, Cox R A, *et al.* Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry, Supplement III[J]. J Phys Chem Data, 1989, **18**: 881 ~ 1097.
- [11] Sander S P, Friedl R R, Golden D M, *et al.* Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling, JPL Publication 02-25, NASA Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, California: 2003.
- [12] Atkinson R. Kinetics and Mechanisms of the Gas-phase Reaction of the Hydroxyl Radical with Organic Compounds under Atmospheric Conditions[J]. Chem Rev, 1986, **86**: 69 ~ 201.
- [13] Grosjean D, Williams, E L, II, Environmental Persistence of Organic Compounds Estimated from Structure-reactivity and Linear Free-energy Relationships. Unsaturated Aliphatics[J]. Atmos Environ Part A, 1992, **26**: 1395 ~ 1405.
- [14] 唐孝炎. 大气环境化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1990, 87 ~ 89.
- [15] Ehhalt D. Global Aspects of Atmospheric Chemistry[M]. New York: Springer, 1999. 21 ~ 109.