

北京夏季大气 HONO 的监测研究

朱燕舞, 刘文清, 谢品华*, 窦科, 刘世胜, 司福祺, 李素文, 秦敏

(中国科学院安徽光学精密机械研究所, 合肥 230031)

摘要 在 2007-08-14 ~ 2007-08-24 期间, 利用差分光学吸收光谱(DOAS)技术, 对北京市大气中 HONO、NO₂ 和 O₃ 等污染物进行了连续监测, 分析了 HONO 和 NO₂ 的日变化特征, 讨论了夜间直接排放对 HONO 来源的贡献, 进行了 24 h 和夜间 13 h HONO 非均相反应形成与黑碳气溶胶(BC)和相对湿度(RH)等要素的相关分析. 结果表明, HONO 和 NO₂ 均在 01 00 左右达到峰值, HONO 的另一峰值浓度出现在 06 00, 比 NO₂ 第 2 个峰值出现时间 07 00 早 1 h. 夜间(19 00 ~ 次日 07 00)直接排放对 HONO 的贡献最大达到 31.3% 出现在 20 00, 平均贡献为 15%. 夜间 HONO_{corr}/NO₂ 比率与 BC 和 RH 具有非常明显的相关性, 说明 HONO 的非均相生成速率与 NO₂ 的浓度以及反应介质 BC 表面的吸附水的浓度即 RH 成正比, 得到夜间 HONO 平均转化率为 0.8%_{HONO/NO₂} h⁻¹, 而且 RH 的增加对 HONO 的非均相形成有利, 但是当 RH > 80% 对反应也将产生抑制作用. 通过对监测期间的个例分析也证实了这一假设.

关键词 HONO; 源; 非均相形成; 差分光学吸收光谱

中图分类号: X511; X831 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)06- -

Observational Study of Atmospheric HONO in Summer of Beijing

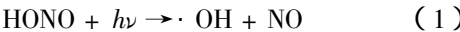
ZHU Yan-wu, LIU Wen-qing, XIE Pin-hua, DOU Ke, LIU Shi-sheng, SI Fu-qi, LI Su-wen, QIN Min

(Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

Abstract The concentration of HONO, NO₂, O₃ and other atmospheric pollutants were observed continuously by using differential optical absorption spectroscopy(DOAS) from 2007-08-14 to 2007-08-24 in Beijing, China. Diurnal variation characteristics of HONO and NO₂ were analyzed. The HONO levels originated from the nocturnal direct emission were discussed. And the correlation between the heterogeneous formation of HONO and its related factors(BC, RH, and so on) was studied. The results showed that HONO had two peaks at about 01 00 and 06 00, respectively, while two peaks of NO₂ concentrations appeared at about 01 00 and 07 00. The highest HONO_{em}/HONO ratio of 31.3% was observed at about 20 00 between 19 00 to 07 00, and the average ratio was 15%. Good correlation of HONO_{corr}/NO₂ ratio with BC and RH at night was obtained. The correlation suggested that heterogeneous NO₂ to HONO conversion processes may occur on BC surfaces by reaction with absorption water, and the average nighttime conversion frequency from NO₂ into HONO was calculated about 0.8%_{HONO/NO₂} h⁻¹. At the same time, the results showed that heterogeneous formation of HONO was increased with RH and inhibited at RH > 80%, and the hypothesis was further supported by detailed analysis of selected case.

Key words HONO; source; heterogeneous formation; differential optical absorption spectroscopy(DOAS)

HONO 是大气中一种重要的含氮化合物(NO_y), 在 300 ~ 400 nm 波段范围内光解产生羟基自由基(·OH):



HONO 经夜间积累一般在清晨可以达到最大值, 由于反应(1)需要的能量低, 在清晨就已经开始, 从而导致此时 HONO 成为·OH 的主要来源^[1, 2]. 而且一些研究显示, HONO 对于·OH 的贡献不仅仅表现在清晨, 甚至在全天都有很大意义^[2~5]. ·OH 是大气光化学反应中最为关键的一种基团, 由其引发的一系列光氧化过程将导致 O₃、过氧乙酰硝酸酯(PAN)和大量二次污染物的形成, 对光化学烟雾的形成具有重要作用. 研究表明由 HONO 光解产生的·OH 占每日总·OH 的 30%^[1, 2]. 其次, HONO 还是一些致癌物质

的前体物, 在黑暗的背景下 HONO 与组织胺迅速反应生成影响人类健康的致癌物质——亚硝酸(R₂NNO)^[6, 7]:

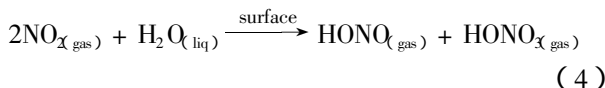
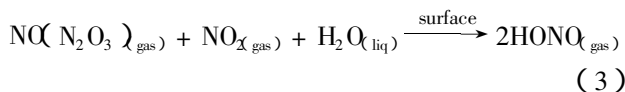


所以开展大气 HONO 研究有着重要意义.

自 1974 年 Nash 及 1979 年 Pernier 等开展了大气中 HONO 的首次测量^[8, 9]后, 国外在该方面开展了大量的外场实验和研究^[4, 10~13], 目前 HONO 的研究热点主要集中在对·OH 的贡献和其来源 2 个方面. 就

收稿日期: 2008-08-01; 修订日期: 2008-09-27
基金项目: 国家自然科学基金项目(40675072, 40805015); 国家高技术研究发展计划(863)项目(2006AA06A301, 2007AA12Z109)
作者简介: 朱燕舞(1977 ~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为大气环境监测. E-mail: zhuyw@aiofm.ac.cn
* 通讯联系人. E-mail: phxie@aiofm.ac.cn

其来源而言,现在一般认为 HONO 有 3 种来源:直接排放、均相反应和非均相反应,但是直接排放和均相反应对大气中高浓度的 HONO 都不能作出合理解释,目前国际普遍认为大气中 HONO 主要来源于以下 2 个非均相反应^[10,14-19],这 2 个反应可以发生在物体表面(如:建筑物、土壤、雪地等)和气溶胶表面.



目前国内也开展了该方面的一些研究^[20-21],但是还相当有限,尤其对 HONO 非均相形成途径等方面的问题仍在讨论中,因此在我国重要城市北京开展 HONO 的观测研究具有重要基础性意义.本研究基于差分吸收光谱(DOAS)技术对北京 2007 年夏季大气中的 HONO 开展了外场观测实验,讨论了 HONO 和 NO₂ 的日变化特征,分析了夜间直接排放对 HONO 来源的贡献,同时探讨了 BC、RH、PM₁₀ 等要素对 HONO 非均相反应形成的影响,对今后研究 HONO 的来源提供依据并对了解此过程具有一定意义.

1 材料与方法

1.1 实验地点

实验测量地点位于北京市(116°20'E, 39°56'N)德胜门外祁家豁子附近,处于北京市正北的四环和三环之间. DOAS 望远镜放置在中国科学院地质和地球物理研究所 9 楼楼顶,角反射器放置于中国科学院大气物理研究所气象塔的 16 m 平台上,望远镜和角反射器之间的距离为 470 m,测量光程 940 m,测量光路横穿南北走向的八达岭高速,测量点附近主要是交通和居民区以及建筑工地.

1.2 DOAS 系统结构及光谱数据反演

DOAS 系统主要由光学部分和电子学两大部分组成.光学部分包括光源、望远镜、光纤、光谱仪、探测器及角反射器.电学部分主要由信号采集及数据处理系统组成.图 1 显示了实验采用的 DOAS 系统结构,高压氙灯发出的光经望远镜准直后进入大气,经角反射镜反射回来被望远镜接收并聚焦在光纤束(由 7 根直径为 100 μm 的紫外石英光纤组成)的入射端面.光通过光纤耦合到光谱仪的入射狭缝,经光谱仪分光后,由 CCD 探测器接收,经过 16 位 A/D 模数转换后输入计算机,最后以成像或光谱曲线的形式显示出来.

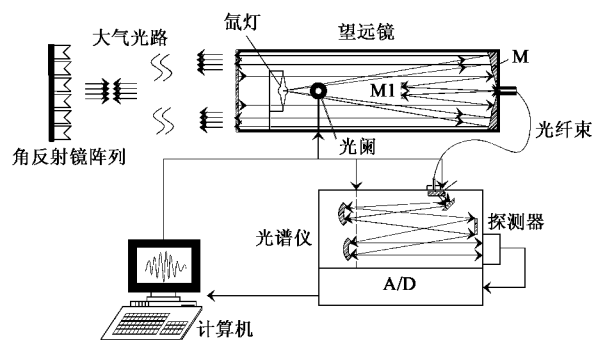


图 1 DOAS 系统示意

Fig.1 Sketch of DOAS system

实验系统一次可以采集 89.6 nm 的光谱范围,因此可同时获得 HONO、NO₂、O₃ 和 SO₂ 的浓度信息,在 286 ~ 322 nm 波段范围反演 O₃ 和 SO₂ 浓度,在 336 ~ 370 nm 波段范围反演 HONO、NO₂ 浓度.由于多种污染物之间存在吸收重叠的影响,对 DOAS 的浓度反演算法进行优化.根据各个气体的主要吸收波段,尽量减少其他气体的干扰.对于 HONO、NO₂ 的反演,将氙灯结构和 HCHO 吸收作为干扰气体参与数据反演过程,同时在数据反演时对参加拟合的氙灯结构和气体参考光谱的漂移、压缩或拉伸等都进行了相应的设定,从而有效的弥补了环境温度变化产生的光谱漂移、压缩或拉伸.图 2 显示了 HONO 和 NO₂ 浓度反演过程,其中 a 是差分光学密度(D),b 是 D 谱与浓度 41.2 × 10⁻⁹ (体积分数,下同)NO₂ 参考谱(粗线)的叠加,c 是 D 谱扣除 NO₂ 的吸收后与 3.7 × 10⁻⁹ HONO 参考谱(粗线)的叠加,d 是拟合后的剩余噪声.为了确保实验期间 DOAS 系统的稳定性及减少因外界因素干扰造成的实验误差,每天在固定时间对系统采用汞灯校准以及进行部分系统测试.

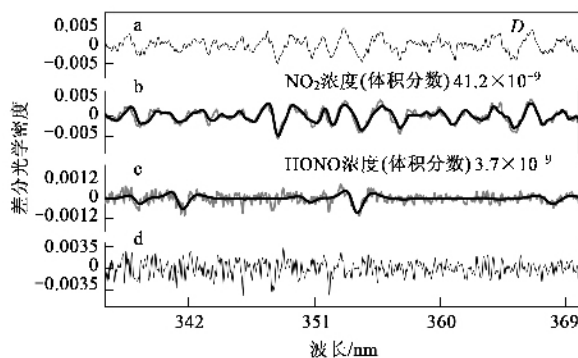


图 2 336 ~ 370 nm HONO 和 NO₂ 反演过程

Fig.2 Retrieved HONO and NO₂ absorptions in the wavelength range 336 ~ 370 nm

2 结果与讨论

2.1 污染气体浓度时间序列

图 3 显示了实验期间 DOAS 系统监测的污染气体浓度时间序列.表 1 总结了各污染气体的反演波段、最小值、最大值、中间值以及最低检测限,其中最低检测限由光谱的统计噪声和系统噪声决定,根据光谱拟合后的剩余噪声和污染气体差分吸收截面进行计算得到^[22-23].图 3 中显示出 O₃ 明显的日变化趋势,白天因光化学反应浓度达到峰值,夜间光化学反应停止以及与 NO 等的反应使其浓度急剧降低并达到最低值.NO₂ 和 HONO 具有相似的变化趋势,白天光解浓度较低,夜间因浓度积累一般出现峰值.

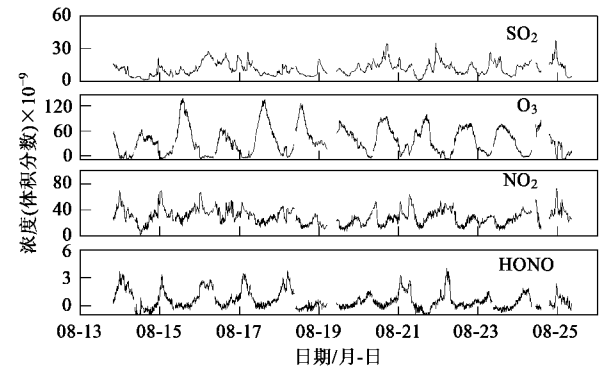


图 3 DOAS 系统监测污染气体浓度时间序列
Fig.3 Time serials of the trace gas measured by DOAS system

附近监测点提供了本次实验的温度、风速、风向和相对湿度等气象数据,NO 由中国科学院大气物理研究所提供.图 4 显示了测量期间的风速、风向、相对湿度、温度以及气压等气象状况.测量期间 2 m/s 以上的风向主要是北风和西南风,因此 DOAS 系统所观测到的污染物主要来自交通排放和西南方向的污染源.

表 1 DOAS 监测污染气体的总体概况/ $\times 10^{-9}$

Table 1 Overview of the measured species/ $\times 10^{-9}$

气体	平均值	最大值	最小值	中间值	检测限(2σ)
SO ₂	11.2	37.7	0.71	10.66	0.30
O ₃	37.6	141.6	检测限下	31.3	2.17
NO ₂	29.4	72.2	0.7	28.5	0.63
HONO	0.80	4.0	检测限下	0.35	0.41

2.2 HONO 来源的探讨

2.2.1 直接排放对夜间 HONO 来源的贡献

HONO 的直接排放主要来源于燃烧过程,如石化燃料的燃烧、机动车尾气的排放.使用文献^[24]中通用的计算公式(5)计算直接排放的 HONO 浓度占

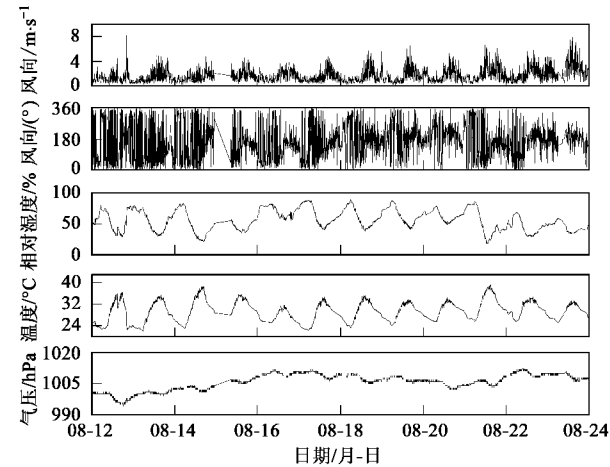


图 4 实验期间气象条件测量结果
Fig.4 Time series of the meteorological parameters

夜间总 HONO 浓度的比率,式中系数 0.003 5 是根据 Kirchstetter 等^[25]通过研究美国交通隧道得到的实验结果.

$$R_{\text{HONO}_{\text{em}}/\text{HONO}} = \frac{0.0035[\text{NO}_x]}{[\text{HONO}]}(5)$$

式中, HONO_{em} 表示直接排放的 HONO 浓度, NO_x 表示 NO₂ 和 NO 浓度之和.

为了与 NO 等数据的时间分辨率一致,将 DOAS 系统的监测结果进行了小时平均(文中除特别注明外,数据均采用小时均值).对实验数据进行小时均值的日变化统计,选取夜间(19:00~次日 07:00)时间段来分析直接释放对 HONO 来源的贡献.计算结果表明最高 $\text{HONO}_{\text{em}}/\text{HONO}$ 比值 31.3% 出现在 20:00,这与晚间的交通量高峰时刻一致;夜间(19:00~次日 07:00) $\text{HONO}_{\text{em}}/\text{HONO}$ 平均比值为 15%,可见夜间直接排放所占的比例较小,说明夜间 HONO 还存在其它主要来源途径.

2.2.2 夜间 HONO 非均相来源探讨

图 5 显示了监测期间 NO₂ 和 HONO 典型日变化趋势(竖线表示系统测量 NO₂ 和 HONO 的浓度变化范围).NO₂ 日变化存在 2 个峰,一个为 01:00 左右,另一个为 07:00 左右,这 2 个峰均与机动车高峰相对应,而且第 1 个峰值浓度要高于第 2 个峰值,这主要因为监测点靠近八达岭高速公路,除了上下班的交通高峰以外,较多的货车在夜间行使,因此即使在夜间监测点的交通量仍较高,致使第 1 个峰值浓度较高,达到近 40×10^{-9} .高峰过后 NO₂ 浓度开始降低,但是随着清晨上班高峰的出现,NO₂ 达到第 2 次峰值,随后由于太阳辐射 NO₂ 光解浓度开始下降,

最低值出现在 13 :00 左右.午后和夜间随着 NO₂ 光解的减弱、消失以及交通排放的累积 ,NO₂ 浓度开始增加直至出现第 1 个峰值.

HONO 呈现出白天浓度低夜间浓度高的变化趋势.凌晨随着 NO₂ 第 1 个峰值的出现 ,HONO 也在 01 :00 左右出现第 1 个峰值浓度 1.7×10^{-9} ,并在 06 :00 左右出现第 1 个峰值 1.9×10^{-9} .由于太阳照射 HONO 光解浓度急剧下降 ,最小值出现在 12 :00 ~ 15 :00 .和 NO₂ 的第 2 个峰值相比发现 ,HONO 出现第 2 个峰值时间比 NO₂ 早 1 h ,原因是 NO₂ 浓度的增加所生成的 HONO 不足以弥补 HONO 光解所减少的量.而且从 17 :00 左右其浓度才开始缓慢上升 ,远远晚于 NO₂ 浓度上升的时间 ,主要因为夏季太阳照射时间较长 和 NO₂ 生成 HONO 的反应相比 ,HONO 的光解反应处于优势地位 ,从而使得 HONO 较长时间维持低值.

为了对 HONO 源进行探讨 ,采用公式 (6)对实验 HONO 的浓度进行校正 ,得到去除直接排放部分的 HONO 浓度(以 HONO_{corr} 表示通过反应生成的 HONO) ,以下均采用 HONO_{corr} 进行相应的分析.

$$\text{HONO}_{\text{corr}} = [\text{HONO}] - 0.0035 \times [\text{NO}_x] \quad (6)$$

利用 Alicke 等^[2]所介绍的夜间 HONO-NO₂ 转化速率的方法估算夜间 NO₂ 生成 HONO 的转化率 公式(7)]:

$$F_{\text{HONO}_{\text{night}}} = \frac{[\text{HONO}_{\text{corr}}]_{t_2} - [\text{HONO}_{\text{corr}}]_{t_1}}{(t_2 - t_1) \cdot [\text{NO}_2]_{\text{night}}} \quad (7)$$

计算 HONO 夜间浓度增加的时段 22 :00 ~ 次日 01 :00 (如图 5) ,得到 HONO 平均生成率为 0.8%_{HONO/NO₂} h⁻¹ ,结果与 Alicke 等^[2]在意大利和德国柏林以及郝楠^[26]在上海的测量结果相近.

目前众多的研究^[3,40,44,27]表明 NO₂ 的非均相反

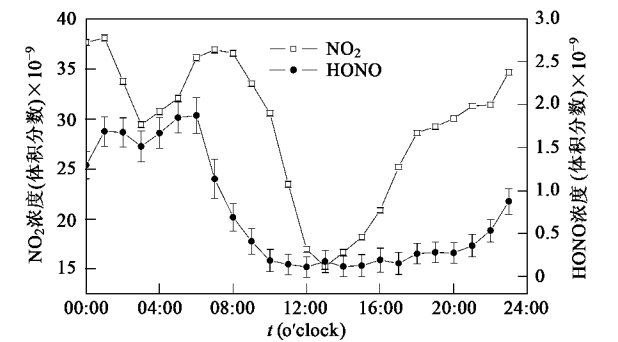


图 5 NO₂ 和 HONO 平均日变化趋势

Fig.5 Average diurnal patterns of NO₂ and HONO

应是 HONO 的主要源 ,能够提供非均相反应的物质表面较多.这里研究了与 HONO 生成相关的影响因素与 HONO_{corr}/NO₂ 之间的相关关系 ,如表 2 所示.可见夜间(19 :00 ~ 07 :00)HONO_{corr}/NO₂ 与各影响因素之间的相关关系明显高于 1 d 24 h 的相关关系 ,说明日间 HONO 的变化比夜间复杂 ,很难用简单的线性关系进行描述.从夜间的相关关系中发现 ,夜间 HONO_{corr}/NO₂ 与 PM_{2.5} 的相关性差 ,与 PM₁₀ 的相关性也不高 ,而与黑碳气溶胶(BC)和相对湿度(RH)的相关性较好 ,表明 BC 和 RH 在非均相反应生成 HONO 过程中可能起着积极作用. BC 是化石和生物质燃料不完全燃烧向大气排放的颗粒物 ,其表面可以吸附一些污染物质 ,如 SO₂、NO₂ 等 ,而且 BC 在大气中为非均相反应和气-粒转化过程提供一个活性载体并起到催化的作用^[28] .本研究观测结果与 Ammann 等^[10]的结果吻合 ,其发现 NO₂ 在新鲜的煤烟颗粒物表面非均相生成 HONO 的速率比其它表面要大 10⁵ ~ 10⁷ 量级.由于监测点紧邻建筑工地和高速公路 ,能够为 HONO 的非均相生成提供丰富的颗粒物和较大的表面积.

表 2 HONO_{corr}/NO₂ 比率与各相关影响因素之间的线性相关性
Table 2 Linear correlation coefficient matrix of different factors

项目	HONO _{corr} /NO ₂	
	1 d 24 h (00 :00 ~ 23 :00)	夜间 13 h (19 :00 ~ 07 :00)
RH	0.73	0.81
BC	0.61	0.71
RH × BC	0.74	0.83
PM ₁₀	0.4	0.54
RH × PM ₁₀	0.6	0.68
PM _{2.5}	0.3	0.47
RH × PM _{2.5}	0.51	0.62

2.2.3 相对湿度与 HONO_{corr}/NO₂ 的关系

HONO 的非均相生成速率可以用公式 (8) 定性表示^[24] ,说明 HONO 的非均相生成速率与 NO₂ 的浓度以及反应介质表面吸附的水的浓度成正比即与 RH 成正比.

$$\frac{d[\text{HONO}]}{dt} \propto [\text{NO}_2] \times [\text{H}_2\text{O}]_{\text{surface}} \propto [\text{NO}_2] \times \text{RH} \quad (8)$$

图 6(a)显示出夜间(19 :00 ~ 次日 07 :00)HONO_{corr}/NO₂ 比率与 RH 之间较好的线性相关性 ,相关系数 0.81 ,说明水分对 HONO 形成有着重要贡献.监测期间的 RH 在 40% ~ 85% ,HONO_{corr}/NO₂ 比率处于增加

阶段,由于缺少 $RH < 40\%$ 和 $> 85\%$ 的数据,因此难以把握这些情况下 $HONO_{corr}/NO_2$ 比率的变化趋势. 研究发现较高的 $HONO_{corr}/NO_2$ 比率一般出现在 00 : 00 ~ 05 : 00 之间,此时 RH 也较高;但是 $RH > 80\%$ 时, $HONO_{corr}/NO_2$ 比率略有下降. RH 在 $75\% \sim 85\%$, 平均 $HONO_{corr}/NO_2$ 比率为 0.055% . 图 6 (b) 显示出

$HONO_{corr}/NO_2$ 比率与 $BC \times RH$ 之间较好的线性相关性 ($R = 0.83$) 高于 $HONO_{corr}/NO_2$ 比率与 RH 之间的相关性,且 $HONO_{corr}/NO_2$ 与 BC 之间较高的相关关系,说明 BC 确实在 $HONO$ 的非均相形成中起到提供反应表面的作用,这一实验结果进一步支持了 Ammann 等^[10]的研究结果.

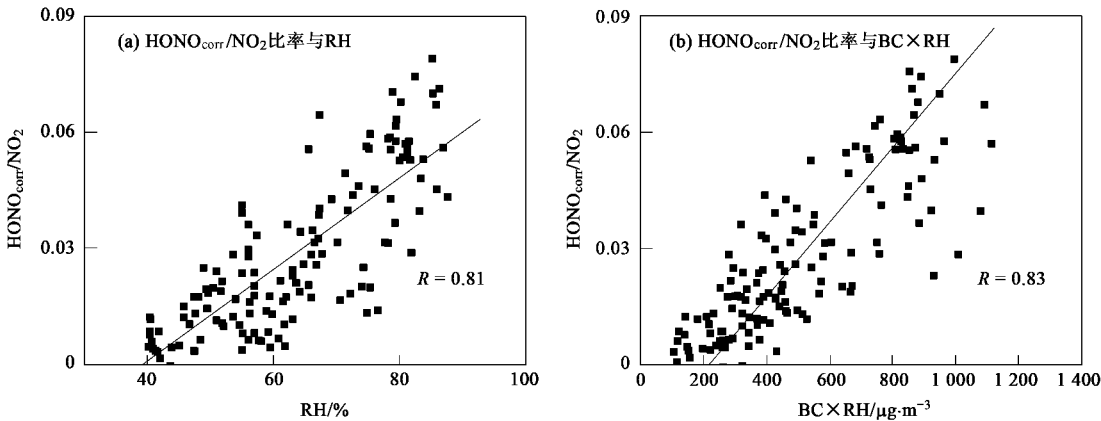


图 6 $HONO_{corr}/NO_2$ 比率分别与 RH 和 $BC \times RH$ 的相关性
Fig.6 Correlation study of $HONO_{corr}/NO_2$ ratio with RH and $BC \times RH$, respectively

2.3 个例分析

从以上分析可见 BC 在 $HONO$ 的非均相形成中起到非常重要的作用,为了更好地理解 BC 在反应中的重要性,这里比较了 8 月 21 ~ 22 日和 8 月 23 ~

24 日夜间的测量结果(如图 7),从图 7 中可见这 2 d 夜间的 RH 和 NO_2 浓度较为相似,但是与 23 ~ 24 日相比 21 ~ 22 日的 BC 浓度更高,而且变化趋势与 $HONO$ 浓度增加的变化趋势一致,说明 BC 浓度的增

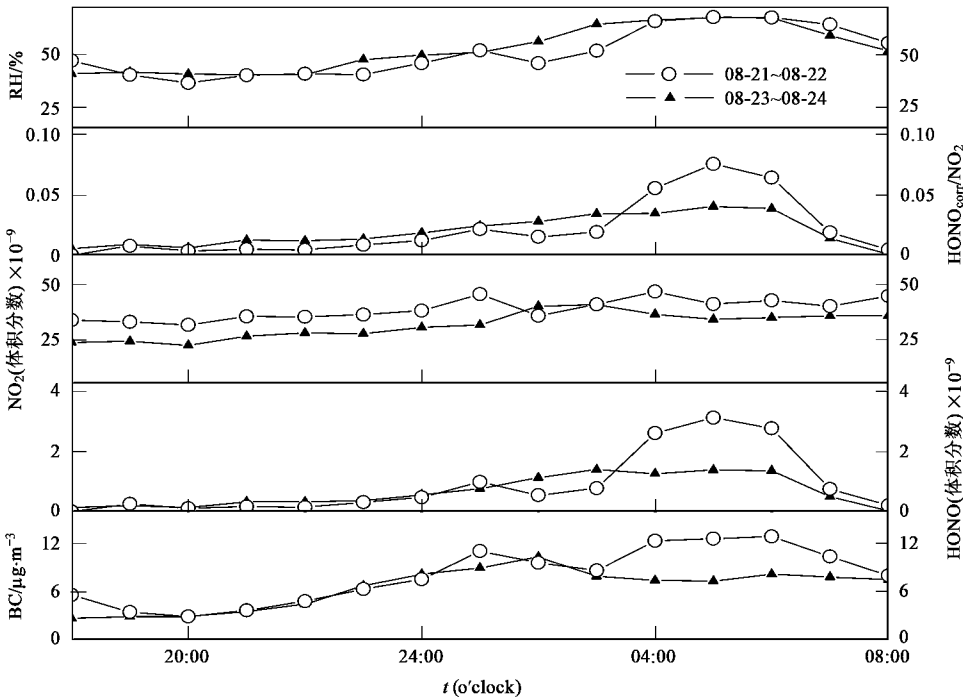


图 7 不同 BC 浓度的 2 个夜晚的比较
Fig.7 Comparison of results obtained in two nights which has the different BC concentration

加可能导致了 HONO 浓度和 $\text{HONO}_{\text{corr}}/\text{NO}_2$ 比率的增加.原因可能是 BC 浓度的增加有利于 NO_2 在吸附有水份的 BC 表面进行反应.比较的结果再次证明 BC 对于监测点 HONO 的非均相形成起到较为重要的作用.

在 2.2.3 节,观察到 RH 对 HONO 的非均相形成同样起着很重要的作用.同时观察到 $\text{RH} > 80\%$ 时, $\text{HONO}_{\text{corr}}/\text{NO}_2$ 比率略有下降,但是实验期间 $\text{RH} > 80\%$ 的数据非常少.为了进一步确证这一结论,这里比较了具有相似 NO_2 浓度和 BC 浓度的 2 个夜晚 8 月 17~18 日和 8 月 21~22 日(如图 8),图 8 中明显可见 8 月 17~18 日 18:00~08:00 具有更高的 RH (平均 71%) 8 月 21~22 日 RH 平均 51%.图 8 可分为 2 个时段进行分析:00:00 以前和 04:00~06:00

之间.在 00:00 以前,8 月 17~18 日的 RH 低于 79%,8 月 21~22 日低于 52%,图 8 中显示出与 8 月 21~22 日相比 8 月 17~18 日 00:00 以前 HONO 浓度要高,而在 8 月 17~18 日凌晨 04:00~06:00 的 RH 均大于 80%,8 月 21~22 日凌晨 04:00~06:00 的 RH 在 65%左右.相比发现 8 月 21~22 日这一时间 HONO 的浓度略高于 8 月 17~18 日这一时间 HONO 浓度.结果表明较高的 RH 利于 HONO 的非均相形成反应,但是 RH 高于 80%时,对 HONO 的形成有抑制作用.这一结论与上面统计结果一致.结果与文献^[21]中认为 RH 高于 70%时即对 HONO 的非均相反应有抑制作用的结论也较为相似.差异也许在于监测点不同,HONO 非均相反应的介质(如:不同反应物的表面)不同,从而导致活化反应介质的吸附

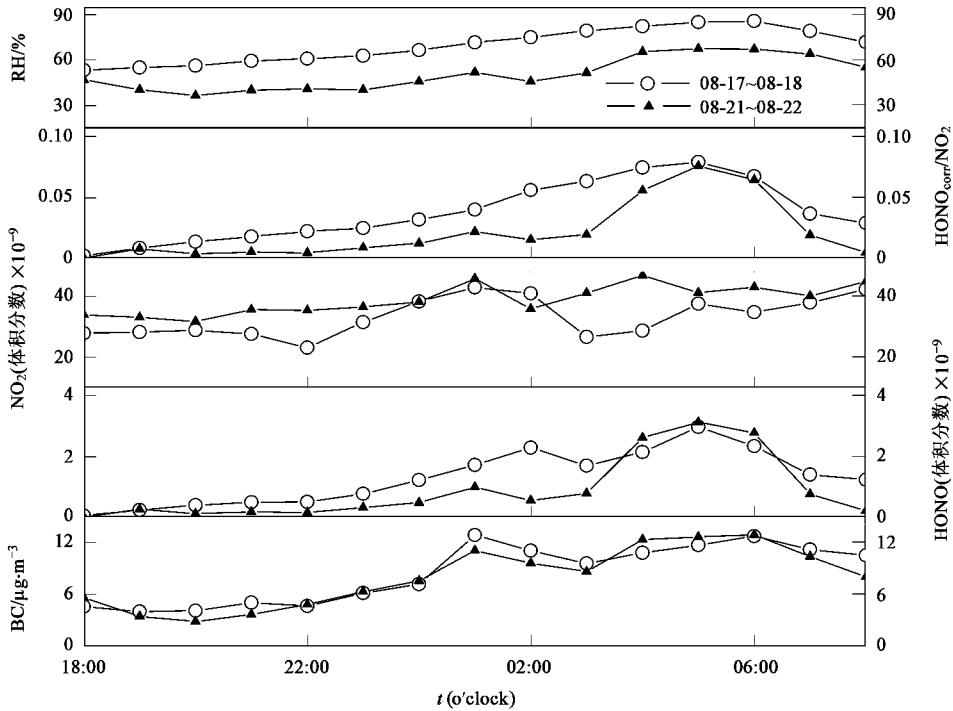


图 8 不同相对湿度的 2 个夜晚的比较

Fig.8 Comparison of results obtained in two nights which has the different relative humidity

水量也有所不同.

3 结论

(1) NO_2 和 HONO 具有典型日变化特征. NO_2 分别在 01:00 左右和 07:00 左右达到峰值,因光解最低值出现在 13:00 左右.HONO 与 NO_2 第 1 个峰值同时出现在 01:00 左右,HONO 第 2 个峰值出现在 06:00,比 NO_2 第 2 个峰值出现时间 07:00 早 1 h;午间由于 HONO 的光解,浓度显著下降.

(2)夜间(19:00~次日 07:00)直接排放对 HONO 来源的贡献最高达到 31.3%出现在 20:00,这与夜间的交通量高峰时刻一致;夜间平均贡献为 15%.可见夜间直接排放所占的比例较小,因此对于夜间 HONO 还存在其它主要来源途径.

(3)HONO 的非均相反应来源研究表明 $\text{HONO}_{\text{corr}}/\text{NO}_2$ 比率与 BC 和 RH 在夜间(19:00~次日 07:00)具有非常明显的相关性,说明 HONO 的非均相生成速率与 NO_2 的浓度以及反应介质 BC 表面的

吸附水的浓度即 RH 成正比 ,得到夜间 HONO 平均转化率为 $0.8\%_{\text{HONO/NO}_2} \text{ h}^{-1}$,与文献结果相近. 而且 RH 的增加对 HONO 的非均相形成有利 ,但是当 RH > 80% 对反应也将产生抑制作用 ,通过对监测期间的个例分析也证实了这一假设.

致谢 :特别感谢中国科学院大气物理研究所王跃思研究员及其研究小组所给予的帮助.

参考文献 :

[1] Aliche B , Geyer A , Hofzumahaus A , *et al.* OH formation by HONO photolysis during the BERLIOZ experiment [J]. Journal of Geophysical Research , 2003 , **108**(D4) : 8247-8263.

[2] Aliche B , Platt U , Stutz J. Impact of HONO photolysis on the total hydroxyl radical budget during the Limitation of Oxidant Production/ Pianura Padana Produzione di Ozono study in Milan [J]. Journal of Geophysical Research , 2002 , **107**(D22) : 8196-8213.

[3] Harrison R M , Peak J D , Collins G M. Tropospheric Cycle of Nitrous Acid [J]. Journal of Geophysical Research-Atmospheres , 1996 , **101**(D9) : 14429-14439.

[4] Winer A M , Biermann H W. Long pathlength differential optical absorption spectroscopy (DOAS) measurements of gaseous HONO , NO₂ and HCHO in the California South Coast Air Basin [J]. Res Chem Intermed , 1994 , **20**(3-5) : 423-445.

[5] Stutz J , Aliche B , Nefel A. Nitrous acid formation in the urban atmosphere : Gradient measurements of NO₂ and HONO over grass in Milan , Italy [J]. J Geophys Res , 2002 , **107**(D22) , 8192 , doi : 10.1029/2001JD000390.

[6] Pitts J N J , Wallington T J , Biermann H W , *et al.* Identification and masurement of nitrous acid in an indoor environment [J]. Atmospheric Environment , 1985 , **19**(5) : 763-767.

[7] Febo A , Perrino C. Prediction and experimental evidence for high air concentration of nitrous acid in indoor environments[J]. Atmospheric environment , 1991 , **25A**(5P6) : 1055-1061.

[8] Nash T. Nitrous acid in the atmosphere and laboratory experiments on its photolysis [J]. Tellus , 1974 , **26** : 175-179.

[9] Perner D , Platt U. Detection of nitrous acid in the atmosphere by differential optical absorption [J]. Geophysical Research Letters , 1979 , **6** : 917-920.

[10] Ammann M , Kalberer M , Jost J J , *et al.* Heterogeneous production of nitrous acid on soot in polluted air masses [J]. Nature , 1998 , **395** : 157-160.

[11] Saliba N A , Mochida M , Finlayson-Pitts B J. Laboratory studies of sources of HONO in polluted urban atmospheres [J]. Geophysical Research Letters , 2000 , **27**(19) : 3229-3232.

[12] Febo A , Perrino C , Allegrini I. Measurement of Nitrous Acid in Milan , Italy , by DOAS and Diffusion Denuders [J]. Atmos Env , 1996 , **30**(21) : 3599-3609.

[13] Jenkin M E , Cox R A , Williams D J. Laboratory studies of kinetics of formation of nitrous acid from the thermal reaction of nitrogen

dioxide and water vapour [J]. Atmospheric Environment , 1988 , **22**(3) : 487-498.

[14] Calvert J G , Yarwood G , Dunker A M. An evaluation of the mechanism of nitrous acid formation in the urban atmosphere [J]. Research Chemical Intermediate , 1994 , **20** : 463-502.

[15] Finlayson-Pitts B J , Wingen L M , Sumner A L , *et al.* The heterogeneous hydrolysis of NO₂ in laboratory systems and in outdoor atmospheres : an integrated mechanism [J]. Physical Chemistry Chemical Physics , 2003 , **5** : 223-242.

[16] Harrison R M. Kitto A M N. Evidence for a surface source of atmospheric nitrous acid [J]. Atmospheric Environment , 1994 , **28**(6) : 1089-1094.

[17] Kleffmann J , Kurtenbach R , Lörzer J. *et al.* Measured and simulated vertical profiles of nitrous acid-Part I : Field measurements , 2003 [J]. Atmospheric Environment , 2003 , **37** : 2949-2955.

[18] Wiesen P , Kleffmann J , Kurtenbach R. Mechanistic study of the heterogeneous conversion of NO₂ into HONO and N₂O on acid surface [J]. Faraday Discuss , 1995 , **100** : 121-127.

[19] Gereck A , Thielmann A , Gutzwiller L. The chemical kinetics of HONO formation resulting from heterogeneous interaction of NO₂ with flame soot [J]. Geophysical Research Letters , 1998 , **25** : 2453-2456.

[20] Qin M , Xie P H , Liu W Q , *et al.* Observation of atmospheric nitrous acid with DOAS in Beijing[J]. Journal of Environmental Sciences-China , 2006 , **18** : 69-75.

[21] Hao N , Zhou B , Chen D , *et al.* Observations of nitrous acid and its relative humidity dependence in Shanghai [J]. Journal of Environmental Sciences-China , 2006 , **18** : 910-915.

[22] 秦敏 , 谢品华 , 刘建国 , 等. 基于二极管阵列 PDA 的紫外-可见差分吸收光谱(DOAS)系统的研[J]. 光谱学与光谱分析 , 2005 , **25**(9) : 1463-1467.

[23] Li S W , Liu W Q , Xie P H , *et al.* Measurement of nighttime nitrate radical in the atmosphere with long path differential optical absorption spectroscopy[J]. Advances in Atmospheric Sciences , 2007 , **24**(5) : 875-880.

[24] Stutz J , Aliche B , Ackermann R , *et al.* Relative humidity dependence of HONO chemistry in urban areas [J]. Journal of Geophysical Research , 2004 , **109** , D03307 , doi : 10.1029/2003JD004135.

[25] Kirchstetter T W , Harley R A , Littlejohn D. Measurement of nitrous acid in motor vehicle exhaust [J]. Environmental Science and Technology , 1996 , **30** : 2843-2849.

[26] 郝楠. 对流层大气中亚硝酸的化学行为研究[D]. 上海 : 复旦大学 , 2006.

[27] Aumont B , Madronich S , Ammann M , *et al.* On the NO₂ soot reaction in the atmosphere [J]. Journal of Geophysical Research , 1999 , **104** : 1729-1736.

[28] 许黎 , 王亚强 , 陈振林 , 等. 黑碳气溶胶研究进展 I : 排放、清除和浓度[J]. 地球科学进展 , 2006 , **21**(4) : 352-360.