珠江三角洲大气夜间非均相化学反应对二次气溶胶和臭氧的影响

牛英博¹, 黄晓锋^{1*}, 王海潮², 王少霞³, 林晓玉¹, 陈瑶¹, 朱波¹, 朱乔¹, 何凌燕¹

1. 北京大学深圳研究生院环境与能源学院大气观测超级站实验室, 深圳 518055;

2. 中山大学大气科学学院, 广州 510275;

3. 中国环境科学学会, 北京 100082

* 联系人, E-mail: huangxf@pku.edu.cn

2021-06-30 收稿, 2021-11-06 修回, 2021-11-09 接受, 2021-11-11 网络版发表

国家重点研发计划(2018YFC0213901)和深圳市科技计划项目(GXWD20201231165807007-20200808165742001)资助

摘要 近年来,我国在PM_{2.5}治理方面取得了显著成效,而O₃污染问题日益突出.观测结果表明,珠江三角洲光化学反应活跃季PM_{2.5}与O₃呈现明显的正相关,但对两者之间耦合关系认识不清使得其协同控制具有很大难度.迄今为止,大部分研究主要关注日间光化学机制,而对夜间大气化学过程的认识明显不足.最新研究表明,夜间五氧化二氮(N₂O₅)非均相反应是PM_{2.5}和O₃生成的重要潜在机制,不仅对二次硝酸盐生成具有重要贡献,而且其非均相反应产物硝酰氯(CINO₂)在次日清晨的光解对促进大气氧化性也有重要影响.本研究于2018年10月在臭氧污染较严重季节对深圳城市大气中N₂O₅和CINO₂进行了在线测量,基于气相和颗粒相污染物变化对N₂O₅的非均相反应进行量化计算与活性评估.观测结果表明,夜间N₂O₅和CINO₂的最高浓度可分别达到1524与477 pptv (5 min平均, 1 pptv=10⁻³ mm³/m³),并受到前体物来源和成分的影响而呈现不同的污染特征.夜间通过N₂O₅生成的硝酸盐在污染时段可达到硝酸盐总量的24%~60%;清晨CINO₂光解产生的Cl自由基对烷烃的最大去除效率可达OH自由基的2~3倍,Cl自由基氧化反应在上午时段可有效增加RO₂自由基产量,并通过HO₂自由基循环而促进O₃和二次气溶胶生成.研究结果揭示,珠江三角洲沿海地区大气中活跃的夜间非均相反应是PM_{2.5}和O₃耦合生成的重要潜在机制,亟须深入研究以便为PM_{2.5}和O₃协同防治提供科学依据.

关键词 PM_{2.5}, O₃, 非均相反应, 五氧化二氮, 硝酰氯

细颗粒物(PM_{2.5})和臭氧(O₃)是目前最受关注的空气污染物.研究证明,高PM_{2.5}和O₃环境是心血管、高血压、心率变化等疾病的重要诱因,长期慢性暴露和短期急性暴露加重了全球及地区范围内的发病率与死亡率^[1].在对流层大气中, O₃作为重要的氧化剂可影响PM_{2.5}中硫酸盐、硝酸盐、铵盐和二次有机气溶胶的产生^[2,3].而PM_{2.5}作为五氧化二氮(N₂O₅)等痕量气体非均相反应的重要场所,也影响着O₃的产生和去除^[4].此外,

PM_{2.5}作为云的凝结核可以直接增强大气的消光能力,从而间接影响O₃的形成.虽然随着海拔高度的上升气溶胶的消光作用会减弱,但在近地面对O₃生成的影响仍然十分显著^[5].自2013年《大气污染防治行动计划》实施以来,虽然珠江三角洲(以下简称珠三角)地区以细颗粒物(PM_{2.5})为代表的颗粒物污染得到了有效控制,但整体空气污染状况仍然严峻,高浓度O₃和PM_{2.5}的复合污染已成为目前所面临的主要问题^[6].以往研究虽

引用格式: 牛英博, 黄晓锋, 王海潮, 等. 珠江三角洲大气夜间非均相化学反应对二次气溶胶和臭氧的影响. 科学通报, 2022, 67: 2060–2068

Niu Y B, Huang X F, Wang H C, et al. Effects of nighttime heterogeneous reactions on the formation of secondary aerosols and ozone in the Pearl River Delta (in Chinese). Chin Sci Bull, 2022, 67: 2060–2068, doi: [10.1360/TB-2021-0638](https://doi.org/10.1360/TB-2021-0638)

证实了臭氧高污染季PM_{2.5}和O₃的正相位关系^[7],但二者之间的复杂耦合关系仍亟待深入研究.只有全面理解PM_{2.5}和O₃的协同影响因素,才能够为制定联合控制策略提供有效的科学指导.

在日间,光化学反应是O₃最主要的生成途径.对流层中的O₃主要取决于NO_x(NO_x=NO+NO₂)和挥发性有机污染物(volatile organic compounds, VOCs)的浓度,NO_x在VOCs氧化生成O₃的循环中起到了催化剂的作用^[8].在傍晚,随着OH自由基浓度的急剧下降和光化学循环的停止,由NO₂和O₃反应生成的NO₃自由基快速积累并与N₂O₅形成快速热力学平衡.以往研究表明,N₂O₅在颗粒相中的非均相反应主导了夜间NO_x的去除,是夜间无机硝酸盐的主要生成途径^[9].在非均相反应过程中,通常将非均相摄取系数 γ 定义为在碰撞时被气溶胶表面不可逆吸收的净概率,用以表征气态N₂O_{5(g)}进入颗粒物产生液态N₂O_{5(aq)}的损耗.如图1所示,进入气溶胶后的N₂O_{5(aq)}会受到颗粒相中气溶胶水分子(H₂O_(l))影响生成中间体H₂ONO₂⁺,通过水分子与氯离子(Cl⁻_(l))竞争反应进一步产生硝酸盐(NO₃⁻)和硝酰氯(CINO₂)^[12].因此我们可以将整个过程归纳为一个N₂O₅生成CINO₂和NO₃⁻的净反应; ϕ 作为该反应产物的系数,用以代表非均相水解的生产效率,被称为CINO₂的产率($\phi=k_1[\text{Cl}^-]/(k_1[\text{Cl}^-]+k_2[\text{H}_2\text{O}])$, k_1 和 k_2 分别表示N₂O₅同Cl⁻及H₂O的反应速率常数).由于气溶胶表面的N₂O₅水解被认为是一级反应,因此硝酸盐产率可通过式(1)和(2)计算得出:

$$p(\text{NO}_3^-) = (2 - \phi)k(\text{N}_2\text{O}_5)[\text{N}_2\text{O}_5], \quad (1)$$

$$k(\text{N}_2\text{O}_5) = \frac{1}{4}\gamma_{\text{N}_2\text{O}_5}S_a c(\text{N}_2\text{O}_5), \quad (2)$$

式中, $k(\text{N}_2\text{O}_5)$ 、 S_a 、 $c(\text{N}_2\text{O}_5)$ 分别代表N₂O₅的去除速率、气溶胶表面积和N₂O₅分子的平均自由程.

无机硝酸盐作为颗粒物的主要成分,是大气中NO_x重要的汇^[13].环境大气颗粒物中的液态水为痕量气体的非均相反应提供了重要的场所^[14].N₂O₅的非均相水解对理解夜间自由基化学至关重要,并在一定程度上主导了气溶胶硝酸盐的生成^[15].早期,Riemer等人^[16]使用 $\gamma(0.02)$ 代入综合模拟系统KAMM/DRAIS和EURAD/MADE中发现,N₂O₅的非均相水解反应在欧洲高NO_x区域使硝酸盐生成得到显著增加.Archer-Nicholls等人^[17,18]将N₂O₅的非均相化学机理纳入WRF-Chem后表明,N₂O₅的非均相反应使欧洲西北部地区OH和NO₃自由基对VOCs的氧化效率降低了1.5倍,并使得夜间硝酸盐的生成增加了30%.近年来,我国对N₂O₅的实际观测结果表明,夜间通过N₂O₅非均相反应形成硝酸盐的潜力在华北高海拔山区^[19]和城市点位^[20]分别可达到17与85 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.相比于气相光化学反应,目前对我国大气中N₂O₅非均相反应作用的认识仍然十分有限.

作为夜间非均相反应的重要产物,CINO₂不但可以作为指示性物种来反映非均相反应的效率,还对清晨大气氧化性有重要影响^[21].作为低溶解性气体,CINO₂在颗粒相中产生后会迅速进入大气中以气态形式稳定存在并积累,在清晨日出时通过光解反应生成活性氯自由基(Cl)和NO₂.Cl自由基同OH自由基一样可以氧化大气中的VOCs,从而促进RO₂、HO_x和O₃的产生.CINO₂作为全球重要的Cl自由基来源,每年通过光解产生约8~22 Tg氯自由基^[22].在华北农村地区^[23],CINO₂在污染日贡献了约10%~30%的RO_x和13%的O₃.在香港大帽山观测到的CINO₂使日间O₃产量增加了11%~41%^[24].

本研究基于气相与颗粒相污染物的同步在线观测结果,对不同气象条件与前体物条件下的N₂O₅和CINO₂污染特征进行了比对分析.通过N₂O₅和颗粒相硝酸盐浓度量化计算了夜间非均相反应对二次硝酸盐的影响.结合Cl和VOCs的反应活性评估了非均相反应产物CINO₂对清晨大气氧化性的潜在贡献.为珠三角沿海地区PM_{2.5}和O₃协同防治提供科学依据.

图1 (网络版彩色)N₂O₅生成和非均相反应概念图^[10,11].红色字体表示自由基

Figure 1 (Color online) N₂O₅ formation and heterogeneous reaction^[10,11]. The red fonts represent the radicals

1 数据和方法

1.1 观测点位

本研究的观测地点位于广东省深圳市南山区北京大学深圳研究生院C栋教学楼楼顶(PKUSZ, 22.60°N, 113.97°E), 该点位地处深圳西部, 距离最近海岸线仅约8 km, 属于城市生活区兼有少量工业, 在深圳市区属中度污染水平. 以往的源解析研究结果表明, 该点位PM_{2.5}组成及来源与珠三角内其他城市点位的特征总体一致^[25], 因此该点位能够较好地代表珠三角城市的大气污染特征.

1.2 仪器方法

本研究使用化学电离飞行时间质谱(TOF-CIMS, Aerodyne Inc.)测量夜间关键污染物CINO₂. 我们使用碘离子(I⁻)作为反应离子, 通过碘离子(I⁻)与CINO₂反应, 在 m/z 208处生成I(CINO₂)⁻对CINO₂进行定量. 碘离子由甲基碘标准气体(CH₃I)与高纯氮气(N₂, 99.999%)混合气经由X射线(Tofwerk AG, type P)电离产生. 采样期间, 环境空气通过长约2 m的聚四氟乙烯采样管(PFA, 1/4英寸内径, 1英寸=2.54 cm)被流量为10 LSM的引流泵引流进入仪器. 为了尽可能减小管路壁效应带来的误差, 每日使用新管路替换前日的采样管路. 使用过的采样管路在50°C的去污剂(Decon 90)、乙醇(Sigma-Aldrich, 99.8%)和去离子水混合溶液中被反复超声清洗, 最终通过烘箱进行彻夜烘干后重复使用. 该仪器对于CINO₂检测限为8 pptv(part per trillion volume, 1 pptv=10⁻³ mm³/m³)(信噪比 $S/N=3$), 不确定度约为20%, 时间分辨率为1 min. 此外, 本研究采用了光腔增强吸收光谱技术(cavity enhanced absorption spectroscopy, CEAS)对N₂O₅进行同步测量^[26], 该仪器检测限为2 pptv, 时间分辨率为1 min.

1.3 其他辅助仪器

本次观测站还对硝酸自由基(NO₃, 由光强增强吸收光谱CEAS测量)、臭氧(O₃, 由Thermo Model 49C测量)、氮氧化物(NO_x, 由Thermo Model 42i测量)、一氧化碳(CO, 由Thermo Model 48i测量)、二氧化硫(SO₂, 由Thermo Model 43C)、挥发性有机污染物(VOCs, 由在线气相色谱质谱(GC-MS, Agilent)和质子转移飞行时间质谱(PTR-TOF, Ionicon)共同测得)、盐酸(HCl, GAC-IC)、硝酸(HNO₃, GAC-IC)、甲醛(HCHO,

Hantzsch)以及相关自由基(HO_x自由基, 激光诱导荧光系统^[27]测量)等气态污染物进行测量.

颗粒相方面, 颗粒物PM_{2.5}与PM₁₀由TEOM 1400a和TH 2000Z分别测量; 通过GAC-IC测量了水溶性无机离子组分(SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺)等物质; 由气溶胶化学组成在线监测仪(aerosol chemical speciation monitor, ACSM)测量了PM_{2.5}中非难熔组分(Org、NH₄⁺、NO₃⁻、SO₄²⁻和Cl⁻)等; 颗粒物的数浓度通过扫描电迁移颗粒物数谱仪测得(SMPS).

此外, 还通过PFS-100光解光谱仪(聚光科技)测量了多个物种的光解速率常数($J(O^1D)$ 、 $J(HONO)$ 、 $J(NO_2)$ 、 $J(H_2O_2)$ 、 $J(NO_3)$ 、 $J(HCHO)$), 以及对相关气象参数(气温、风速及风向等)和边界层高度也进行了同步测量.

2 结果与讨论

2.1 整体观测结果

本次观测实验时间为2018年10月6日~11月1日, 为期26日; 根据气象条件和前体物浓度可分为污染时段A、清洁时段B和污染时段C三个时段. 污染时段A为O₃浓度最高, NO浓度较低时段(O₃平均浓度为52.2 ppbv(part per billion volume, 1 ppbv=10⁻¹ mm³/m³), NO平均浓度仅为3.2 ppbv); 污染时段C为O₃浓度较高, NO浓度也较高时段(O₃平均浓度为38.4 ppbv, NO平均浓度为10.2 ppbv); 而清洁时段B的各种污染物平均浓度普遍比污染时段A和C低. 此外, 反向轨迹显示, 污染时段C受到来自北方内陆气流的更大影响, 气团中具有较高的NO_x浓度且其中NO占比较高. 同夜间反应相关的各常规污染物和气象参数时间序列如图2所示. 当处于污染时段A时(10月6~10日), 深圳市受大陆型冷高压和高压脊控制, 湿度降低, 辐射增强; 近地面在偏东南气流控制下, 风速较小, 本地光化学反应较活跃. 夜间污染物N₂O₅最高可达1524 pptv, 夜间CINO₂达到470 pptv(5 min浓度). 大气边界层由低至高混合均匀, 表明垂直方向不利于污染物的扩散, 夜间污染主要为本地生成. 在清洁时段B(10月11~25日), 深圳受强冷空气影响, 经历多次冷锋过境过程, 该阶段持续降雨导致温度降低和湿度上升. 前体物的减少和气象的去除使得该时段内夜间污染浓度较低. 在污染时段C(10月26~31日), 深圳受到高压脊控制和小范围的台风外围下沉气

图2 (网络版彩色)深圳观测气象条件和各污染物浓度的时间序列图

Figure 2 (Color online) Time series of pollutant concentrations and meteorological parameters related to heterogeneous reactions at night during the observation period in Shenzhen

流影响, 导致气温回升, 天气晴朗, 光化学反应增强; 主导风向为弱北风, 利于北方污染物的积累. 虽然夜间较低的风速和较高的边界层使得污染物在垂直方向不易扩散从而积累, 但气团中较高浓度的NO使得夜间 N_2O_5 的生成明显受到限制.

整体来讲, 每日中午12时的24 h反向轨迹路径显示, 深圳市10月份气团主要来源于北方内陆地区和东部沿海城市, 其中包括广东北部和江西、福建等北部省份, 表明受到了北方气团和内陆传输的明显影响. 观测期间大学城点位主导风向为东北偏北风, 风速以小于2.0 m/s为主, 导致可能来自于北方的污染物无法有效扩散而积累. 在观测后期, 由于受到北方冷空气影响, 冷锋过境时风速剧烈变化, 虽然与污染时段A相比, 观测后期 NO_x 浓度较高, 但由于伴随大量NO气团的输送, 前体物得到有效去除, 使得夜间 N_2O_5 浓度与污染时

段A相比较小. 整个观测期间, N_2O_5 平均浓度为 24.9 ± 58.4 pptv, $CINO_2$ 为 39.7 ± 64.2 pptv, 气溶胶表面积(S_a)为 $465.4 \pm 191.1 \mu m^2/cm^3$. 受到前体物影响, 夜间污染物浓度变化性较大, NO_x 与 O_3 平均浓度为 16.7 ± 13.7 ppbv和 34.1 ± 24.9 ppbv, 最大值分别为121.0 ppbv和126.7 ppbv; NO_3 自由基产率 $p(NO_3)$ 平均值为 1.1 ± 1.1 ppbv/h, 最大值为11.1 ppbv/h.

2.2 日变化特征分析

图2显示了观测期间与 $CINO_2$ 相关数据的日变化规律. 受北部气团影响的时段A, 观测到的 N_2O_5 最高峰值为537.7 pptv, 对应的 $CINO_2$ 浓度最高峰值可达203.8 pptv. $CINO_2$ 具有明显的日变化特征, 从日落后18:00开始积累, 在1~2 h内达到最高值, 表明日落后非均相反应较为活跃; $NO_x(NO+NO_2)$ 、 NO_y 和气溶胶表面积(S_a)也

表现出与 ClNO_2 较一致的规律, NO_x 和 NO_y 夜间的平均浓度分别为24.1和25.4 ppbv, S_a 为 $580.8 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$, ClNO_2 中午处于较低水平. 夜间 O_3 的平均浓度为23.3 ppbv, NO_x/NO_y 的浓度比值为0.92, 表示气团非常新鲜, ClNO_2 主要来源于本地生成. ClNO_2 与 N_2O_5 呈现非常好的正相关($R^2=0.91$, $P<0.01$, t 检验), $\text{ClNO}_2/\text{N}_2\text{O}_5$ 平均浓度比值为4.3; 根据以往的研究表明, 在内陆区域 $\text{ClNO}_2/\text{N}_2\text{O}_5$ 浓度比值往往呈现较强的正相关, 而沿海城市气团多趋向负相关^[28], 表明大学城具有明显的城市代表性.

在清洁时段B, ClNO_2 在18:00左右开始积累并出现了横跨整个夜间的浓度峰, 00:00左右达到最高值88.7 pptv, 最终在日出6:00后随光照的增强而得到去除. NO_x 、 NO_y 夜间的平均浓度分别为16.9和19.3 ppbv, S_a 为 $295.2 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$. 夜间 O_3 的平均浓度为20.5 ppbv, NO_x/NO_y 的浓度比值为0.88, N_2O_5 与 ClNO_2 统计学关系较不显著($R^2=0.37$, $P<0.01$, t 检验), $\text{ClNO}_2/\text{N}_2\text{O}_5$ 平均浓度比值为4.76, 表明受到前体物浓度限制, 夜间非均相反应活性相对较弱.

污染时段C中 ClNO_2 日变化特征与时段A类似. ClNO_2 在18:00左右开始积累, 夜间维持在较高的浓度水平. 然而相比A时段, ClNO_2 在日落后的两小时内浓

度峰值远低于A时段, 主要是由于日间光化学反应的消耗导致C时段夜间 O_3 浓度较低. 而 NO_2 浓度同A时段相当. 这表明夜间 O_3 浓度是影响 N_2O_5 和 ClNO_2 浓度的主要因素. NO_x 和 NO_y 夜间的平均浓度分别为30.5和33.4 ppbv, S_a 为 $431.4 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$. 夜间 O_3 的平均浓度为24.2 ppbv, NO_x/NO_y 的浓度比值为0.91, N_2O_5 同 ClNO_2 呈较弱的正相关($R^2=0.42$, $P<0.01$, t 检验), 表明该时段一定程度上受到了来自海洋气团的影响.

从图3中的日变化情况来看, 3个污染过程在清晨日出时段(7:00~9:00) ClNO_2 浓度具有明显差异. 时段A和B在清晨出现明显的浓度峰值, 然而此时的 N_2O_5 浓度却非常低, 即使当我们假设非均相摄取系数 γ 为0.1, 硝酰氯的产率 ϕ 为100%时, 仍然无法重现该时段 ClNO_2 的浓度峰值. 这表明其清晨的浓度峰值很可能受到了高层大气的垂直输送影响^[23]. 时段C中由于清晨边界层变化不大, 垂直输送较弱, 并未在清晨出现类似的浓度峰值.

2.3 非均相反应影响评估

N_2O_5 非均相反应的 ClNO_2 产率取决于 H_2O 与 Cl^- 之间的竞争作用. 颗粒物中 Cl^- 是 ClNO_2 生成的关键前体

图3 (网络版彩色)观测期间(A、B、C时段) ClNO_2 、 N_2O_5 、 O_3 、 NO_x 、 NO_y 浓度和颗粒物表面面积的日变化

Figure 3 (Color online) Daily changes in ClNO_2 , N_2O_5 , O_3 , NO_x , NO_y concentrations and particle surface area during the observation period (A, B, C)

物,通过ACSM测量的细颗粒物中 Cl^- 夜间平均浓度水平约为130.4 pptv,同时测量的HCl气体夜间平均浓度为91.1 pptv,而夜间 ClNO_2 的平均浓度为66.3 pptv.因此,该城市点位夜间可用 Cl^- 的含量较为充足.通过分析发现,大学城点位细颗粒物 Cl^- 和CO具有显著的相关性,表明 Cl^- 可能来自燃烧过程.我们根据观测的浓度数据,结合非均相摄取系数(γ)和 ClNO_2 产率(ϕ)来计算夜间非均相反应产生的硝酸盐产率 $p(\text{NO}_3^-)$,并根据对 $p(\text{NO}_3^-)$ 的积分求得夜间非均相反应所产生的硝酸盐浓度.对于颗粒相中总硝酸盐的计算,我们认为,夜间观测点位无气溶胶硝酸盐的一次排放,从而将测量的硝酸盐浓度的增量等同于夜间硝酸盐浓度.本研究夜间非均相摄取系数通过参数化公式EJ05计算^[4];硝酸酐产率通过将Wang等人^[24]在香港大帽山所测得的平均值0.3作为计算标准.我们选取10月6日 N_2O_5 污染浓度最高的夜间进行分析,结果如图4所示.

10月6日晚,夜间 N_2O_5 最高浓度达到845.5 pptv,对应的硝酸盐产率为 $1.7 \mu\text{g}/(\text{m}^3 \text{h})$,非均相摄取系数 γ 的平均值为0.02,处于目前中国南方观测报道的较低水平(0.004~0.1)^[29,30].通过分析发现,该夜间通过 N_2O_5 非均相反应生成的硝酸盐速率在 $0.3\sim 2.1 \mu\text{g}/(\text{m}^3 \text{h})$ 之间,整个夜间通过 N_2O_5 非均相反应产生的硝酸盐浓度占总硝酸盐生成量的26%.由图1可见,夜间非均相反应硝酸盐的产生受到非均相摄取系数(γ)和产率(ϕ)两方面影响:

图4 (网络版彩色)2018年10月6日夜间非均相反应对颗粒物中硝酸盐成分的影响. 饼图红色部分表示夜间非均相水解产生的硝酸盐对总硝酸盐增长的贡献

Figure 4 (Color online) The nighttime heterogeneous response to the effect of nitrate on the particulate matter on October 6, 2018. The red part of the pie chart represents the contribution of the total nitrate of the nighttime heterogeneous hydrolysis of particulate matter

当选取目前南方城市所观测到的最低产率0.1时,整个夜间非均相反应对硝酸盐的贡献将提升至30%,而选用香港观测的较大摄取系数0.06时^[24],夜间非均相反应生成的硝酸盐将占整个细颗粒物的60%.虽然这仅反映了夜间非均相化学反应的上限,但说明夜间的非均相化学反应对 $\text{PM}_{2.5}$ 的生成具有不可忽视的作用.因此,需要进行更多的实际观测,来准确量化非均相摄取系数和产率的影响机理,形成本地化参数方案来准确量化非均相反应对于颗粒物的贡献.

此外,我们还评估了夜间非均相反应生成物 ClNO_2 的清晨环境效应,如图5所示.我们选择本次观测到 ClNO_2 浓度最高的10月22日清晨作为分析对象,结合 $J(\text{ClNO}_2)$ 的数值计算得出当天清晨Cl自由基产率处于本次观测的最高水平,因此我们选取当天作为反映本次观测清晨Cl自由基活性的上限.通过分析GCMS(gas chromatography mass spectrometry)所观测到的105个VOCs物种结果,我们发现本次观测期间,以非甲烷烃类(NMHCs,占比约为56.8%)和含氧挥发性有机物(OVOCs,占比约为33.8%)为主.其中,NMHCs中浓度最高的前5个物种分别为甲苯、丙烷、乙烷、正丁烷和乙炔,烷烃和芳香烃分别约占NMHCs总浓度的53.2%和32.6%.OVOCs中浓度最高的前5个物种分别为丙酮、乙醛、甲醛、正己醛和丙醛.根据以往实验室的测量结果可知,Cl自由基对于烷烃的氧化速率比OH自由基高出近1~2个数量级^[31,32],因此我们将所得到的OH和Cl自由基产率,结合实验室测得的反应速率用以表征OH和Cl自由基的反应活性.结果显示:在清晨日出后(约6:30)的近3 h内,由 ClNO_2 光解产生的Cl自由基是该时段内的主要氧化剂,最高占比达72.3%.此外,通过丙烷($k_{\text{OH}}=1.1\times 10^{-12}$, $k_{\text{Cl}}=1.4\times 10^{-10}$),正丁烷($k_{\text{OH}}=2.3\times 10^{-12}$, $k_{\text{Cl}}=2.05\times 10^{-10}$)和苯($k_{\text{OH}}=1.2\times 10^{-12}$, $k_{\text{Cl}}=1.5\times 10^{-11}$)的日变化发现(图5(b)),3种污染物在清晨8时之后浓度均不同程度地下降,且正丁烷下降速度快于丙烷,丙烷快于苯,这与它们同Cl自由基的反应速率常数大小一致.以上结果表明,Cl自由基很可能在清晨日出时段主导了以烷烃为主的VOCs的氧化和去除,而烷烃类VOCs浓度往往占比最高.结合 RO_2 、 HO_2 和OH反应途径(图1)可知,该链式反应会在日出几个小时内增强大气氧化性,并且对 HO_x 和 O_3 的生成产生明显的促进作用.同前文所述类似,当日清晨 ClNO_2 的产生主要受到了垂直传输的影响,表明残留层夜间化学可能对近地面 O_3 的生成存在一定影响.

图5 (网络版彩色)2018年10月22日清晨CI自由基氧化活性(a)和典型VOCs日变化(b)
Figure 5 (Color online) CI radical oxidation activity in the early morning of October 22, 2018 (a) and diurnal variation in typical VOCs (b)

3 结论

本研究在臭氧污染较重的秋季,对珠三角沿海城市的大气夜间关键非均相物种 N_2O_5 和 ClNO_2 进行在线观测,根据气相与颗粒相的数据分析量化评估了夜间非均相反应对二次气溶胶和大气氧化性的潜在影响,结论如下。

(1) 本次观测 N_2O_5 和 ClNO_2 的最高浓度可达到1524和477 pptv,处于现有观测报道的较高水平,对应前体物 NO_2 和 O_3 浓度为74.7与45.5 ppbv。较高浓度的夜间污染主要受北向污染气团的影响,在光照消失后因前体物 NO_2 和 O_3 的积累而快速生成,表明沿海城市地区夜间化学活跃。观测期间, N_2O_5 和 ClNO_2 平均浓度分别为 25 ± 58 pptv与 40 ± 64 pptv。

(2) 结合不同污染时段的日变化特征发现, N_2O_5 和 ClNO_2 均呈现良好的正相关($R^2=0.37\sim0.91$),相关系数的差异表明了观测点位存在多种污染特征。 N_2O_5 和 ClNO_2 在日落后快速生成,在没有 NO 滴定的情况下伴随夜间 O_3 的消耗而降低。在不同的污染气团下, $\text{ClNO}_2/\text{N}_2\text{O}_5$ 和 NO_x/NO_y 平均比值分别约为4.3和0.9,表明夜间

N_2O_5 的非均相摄取效率较高且主要为本地生成。珠三角地区高浓度氮氧化物及沿海城市颗粒物中较高的 Cl^- 为 ClNO_2 的生产提供了原料,在夜间化学和清晨边界层传输的双重作用下,清晨出现了较高的 ClNO_2 浓度峰值。

(3) 通过对 N_2O_5 和 ClNO_2 环境效应的分析发现,污染时段内夜间 N_2O_5 非均相水解产生的硝酸盐占 $\text{PM}_{2.5}$ 中总硝酸盐的24%~60%。这表明夜间 N_2O_5 的非均相反应是珠三角地区 $\text{PM}_{2.5}$ 无机组分生成的重要途径。此外,由 ClNO_2 清晨光解而产生的CI自由基对于烷烃类VOCs具有强氧化性,在日出后的1~3 h内对烷烃类的氧化效率远超过OH自由基。因此,非均相反应产物 ClNO_2 在清晨的光解对促进大气氧化性具有重要影响。此外,日出后大气残留层的向下输送也可能影响近地面 ClNO_2 浓度。

综上所述,沿海城市的夜间非均相化学反应是 $\text{PM}_{2.5}$ 和 O_3 协同防治的关键机制之一,但由于非均相摄取系数和产率极大的变异性 and 影响因素的不确定性,仍需要进行更多的实际观测来准确量化夜间非均相反应的相关参数,以增强对该机制的准确认识。

参考文献

- Zhong M, Chen F, Saikawa E. Sensitivity of projected $\text{PM}_{2.5}$ - and O_3 -related health impacts to model inputs: A case study in mainland China. *Environ Int*, 2019, 123: 256–264
- Li G, Bei N, Cao J, et al. A possible pathway for rapid growth of sulfate during haze days in China. *Atmos Chem Phys*, 2017, 17: 3301–3316
- Shi C, Wang S, Liu R, et al. A study of aerosol optical properties during ozone pollution episodes in 2013 over Shanghai, China. *Atmos Res*, 2015, 153: 235–249
- Evans M J, Jacob D J. Impact of new laboratory studies of N_2O_5 hydrolysis on global model budgets of tropospheric nitrogen oxides, ozone, and OH. *Geophys Res Lett*, 2005, 32: L09813

- 5 Martin R V, Jacob D J, Yantosca R M, et al. Global and regional decreases in tropospheric oxidants from photochemical effects of aerosols. *J Geophys Res Atmos*, 2003, 108: 4097
- 6 Wu J, Wang Y, Liang J, et al. Exploring common factors influencing PM_{2.5} and O₃ concentrations in the Pearl River Delta: Tradeoffs and synergies. *Environ Pollut*, 2021, 285: 117138
- 7 Deng T, Wang T, Wang S, et al. Impact of typhoon periphery on high ozone and high aerosol pollution in the Pearl River Delta region. *Sci Total Environ*, 2019, 668: 617–630
- 8 Brown S S, Ryerson T B, Wollny A G, et al. Variability in nocturnal nitrogen oxide processing and its role in regional air quality. *Science*, 2006, 311: 67–70
- 9 Wahner A, Mentel T F, Sohn M. Gas-phase reaction of N₂O₅ with water vapor: Importance of heterogeneous hydrolysis of N₂O₅ and surface desorption of HNO₃ in a large Teflon chamber. *Geophys Res Lett*, 1998, 25: 2169–2172
- 10 McDuffie E E, Fibiger D L, Dubé W P, et al. Heterogeneous N₂O₅ uptake during winter: Aircraft measurements during the 2015 winter campaign and critical evaluation of current parameterizations. *J Geophys Res Atmos*, 2018, 123: 4345–4372
- 11 Xue L, Gu R, Wang T, et al. Oxidative capacity and radical chemistry in the polluted atmosphere of Hong Kong and Pearl River Delta region: Analysis of a severe photochemical smog episode. *Atmos Chem Phys*, 2016, 16: 9891–9903
- 12 Phillips G J, Thieser J, Tang M, et al. Estimating N₂O₅ uptake coefficients using ambient measurements of NO₃, N₂O₅, ClNO₂ and particle-phase nitrate. *Atmos Chem Phys*, 2016, 16: 13231–13249
- 13 Zhang R, Wang G, Guo S, et al. Formation of urban fine particulate matter. *Chem Rev*, 2015, 115: 3803–3855
- 14 Xiao Y, Wu Z J, Guo S, et al. Formation mechanism of secondary organic aerosol in aerosol liquid water: A review (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2020, 65: 3118–3133 [肖瑶, 吴志军, 郭松, 等. 大气气溶胶液态水中二次有机气溶胶生成机制研究进展. 科学通报, 2020, 65: 3118–3133]
- 15 Wang H C, Lu K D. Determination and parameterization of the heterogeneous uptake coefficient of dinitrogen pentoxide (N₂O₅) (in Chinese). *Prog Chem*, 2016, 28: 917–933 [王海潮, 陆克定. 五氧化二氮(N₂O₅)非均相摄取系数的定量和参数化. 化学进展, 2016, 28: 917–933]
- 16 Riemer N, Vogel H, Vogel B, et al. Impact of the heterogeneous hydrolysis of N₂O₅ on chemistry and nitrate aerosol formation in the lower troposphere under photochemical conditions. *J Geophys Res Atmos*, 2003, 108: 4144
- 17 Archer-Nicholls S, Lowe D, Utembe S, et al. Gaseous chemistry and aerosol mechanism developments for version 3.5.1 of the online regional model, WRF-Chem. *Geosci Model Dev*, 2014, 7: 2557–2579
- 18 Lowe D, Archer-Nicholls S, Morgan W, et al. WRF-Chem model predictions of the regional impacts of N₂O₅ heterogeneous processes on nighttime chemistry over north-western Europe. *Atmos Chem Phys*, 2015, 15: 1385–1409
- 19 Wang Z, Wang W, Tham Y J, et al. Fast heterogeneous N₂O₅ uptake and ClNO₂ production in power plant and industrial plumes observed in the nocturnal residual layer over the North China Plain. *Atmos Chem Phys*, 2017, 17: 12361–12378
- 20 Wang H C, Lu K D, Chen X R, et al. High N₂O₅ concentrations observed in urban Beijing: Implications of a large nitrate formation pathway. *Environ Sci Technol Lett*, 2017, 4: 416–420
- 21 Osthoff H D, Roberts J M, Ravishankara A R, et al. High levels of nitryl chloride in the polluted subtropical marine boundary layer. *Nat Geosci*, 2008, 1: 324–328
- 22 Thornton J A, Kercher J P, Riedel T P, et al. A large atomic chlorine source inferred from mid-continental reactive nitrogen chemistry. *Nature*, 2010, 464: 271–274
- 23 Tham Y J, Wang Z, Li Q, et al. Significant concentrations of nitryl chloride sustained in the morning: Investigations of the causes and impacts on ozone production in a polluted region of northern China. *Atmos Chem Phys*, 2016, 16: 14959–14977
- 24 Wang T, Tham Y J, Xue L, et al. Observations of nitryl chloride and modeling its source and effect on ozone in the planetary boundary layer of southern China. *J Geophys Res Atmos*, 2016, 121: 2476–2489
- 25 Huang X F, Zou B B, He L Y, et al. Exploration of PM_{2.5} sources on the regional scale in the Pearl River Delta based on ME-2 modeling. *Atmos Chem Phys*, 2018, 18: 11563–11580
- 26 Wang H, Chen J, Lu K. Development of a portable cavity-enhanced absorption spectrometer for the measurement of ambient NO₃ and N₂O₅: Experimental setup, lab characterizations, and field applications in a polluted urban environment. *Atmos Meas Tech*, 2017, 10: 1465–1479
- 27 Fuchs H, Tan Z F, Lu K D, et al. OH reactivity at a rural site (Wangdu) in the North China Plain: Contributions from OH reactants and experimental OH budget. *Atmos Chem Phys*, 2017, 17: 645–661
- 28 Zhou W, Zhao J, Ouyang B, et al. Production of N₂O₅ and ClNO₂ in summer in urban Beijing, China. *Atmos Chem Phys*, 2018, 18: 11581–11597
- 29 Brown S S, Dubé W P, Tham Y J, et al. Nighttime chemistry at a high altitude site above Hong Kong. *J Geophys Res Atmos*, 2016, 121: 2457–2475
- 30 Yun H, Wang W, Wang T, et al. Nitrate formation from heterogeneous uptake of dinitrogen pentoxide during a severe winter haze in southern China. *Atmos Chem Phys*, 2018, 18: 17515–17527
- 31 Atkinson R, Arey J. Atmospheric degradation of volatile organic compounds. *Chem Rev*, 2003, 103: 4605–4638
- 32 Atkinson R, Baulch D L, Cox R A, et al. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume IV—Gas phase reactions of organic halogen species. *Atmos Chem Phys*, 2008, 8: 4141–4496

Summary for “珠江三角洲大气夜间非均相化学应对二次气溶胶和臭氧的影响”

Effects of nighttime heterogeneous reactions on the formation of secondary aerosols and ozone in the Pearl River Delta

Yingbo Niu¹, Xiaofeng Huang^{1*}, Haichao Wang², Shaoxia Wang³, Xiaoyu Lin¹, Yao Chen¹, Bo Zhu¹, Qiao Zhu¹ & Lingyan He¹¹ Laboratory of Atmospheric Observation Supersite, School of Environment and Energy, Peking University Shenzhen Graduate School, Shenzhen 518055, China;² School of Atmospheric Sciences, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China;³ Chinese Society for Environmental Sciences, Beijing 100082, China* Corresponding author, E-mail: huangxf@pku.edu.cn

Fine particulate matter (PM_{2.5}) and ozone (O₃) are currently the most concerning air pollutants. Long-term exposure to PM_{2.5} and O₃ can induce cardiovascular diseases, presbyopia, and preterm birth. Acute exposure to PM_{2.5} and O₃ can also result in hypertension and decreased heart rate variability. In recent years, PM_{2.5} pollution abatement in China has achieved remarkable results, but O₃ pollution issues have emerged. In the troposphere, O₃ and PM_{2.5} have a close association, i.e., O₃ can oxidize gaseous precursors to form sulfate, nitrate, ammonium and secondary organic aerosols in PM_{2.5}, and PM_{2.5} affects the generation and removal of O₃ by providing surfaces for heterogeneous reactions. Recent studies show that PM_{2.5} and O₃ have a significant positive correlation in the photochemically active season in the Pearl River Delta (PRD) region. However, it is still difficult to achieve cooperative control for PM_{2.5} and O₃ due to our limited knowledge of their coupling relationship. To date, most studies have focused on the photochemical mechanism in the daytime, and our understanding of the chemical processes at night is insufficient.

As an important reactive intermediate, N₂O₅ mainly accumulates through the nocturnal reaction of NO₂ and O₃ and is removed by heterogeneous reactions to produce HNO₃. These processes directly affect ozone production and particulate matter formation. In addition to losing NO_x, the heterogeneous reaction of N₂O₅ would lead to particulate nitrate formation and photolabile species (i.e., ClNO₂) release. ClNO₂ is a reservoir of NO₂ and chlorine, providing a connection between nitrogen oxide pollution and halogen activation. The formation of ClNO₂ represents an activation process of chlorine from the aerosol phase to the gas phase. ClNO₂ photolysis releases chlorine radicals and oxidizes VOCs, which could increase radical levels and promote ozone formation. Moreover, NO₂ released via ClNO₂ photolysis also promotes O₃ formation in the morning. In coastal areas, sufficient particle chlorine in aerosols might be driven by sea salt chloride interactions, which lead to the formation of ClNO₂. Therefore, with high concentrations of nitrogen oxides, nighttime heterogeneous N₂O₅ reactions would make a substantial contribution to PM_{2.5} and O₃ in coastal regions.

Although several studies have shown that heterogeneous N₂O₅ reactions play an important role in the formation of PM_{2.5} and O₃, related observations in China are limited. In this study, N₂O₅ and ClNO₂ were measured in Shenzhen during the season with severe ozone pollution in October 2018. Iodine chemical ionization time-of-flight mass spectrometry (TOF-CIMS, Aerodyne Inc.) was used to measure N₂O₅ and ClNO₂. Based on collocated measurements of gas- and particle-phase pollutants, we quantitatively calculated the nighttime heterogeneous reactions and assessed their reactivities. The results show that the highest concentrations of N₂O₅ and ClNO₂ could be up to 1524 and 477 pptv (5 min average, 1 pptv = 1 pptv = 10⁻³ mm³/m³), respectively, and they were affected by precursors. The concentrations of N₂O₅ and ClNO₂ had pronounced peaks from sunset to sunrise. The nitrate formed via N₂O₅ reactions at night contributed 24%–60% of the total nighttime nitrate particles. In particular, the concentration of ClNO₂ had a noticeable peak in the morning, and the photolysis of ClNO₂ generated Cl radicals, which quickly removed alkanes, and the maximum removal efficiency was 2–3 times higher than that of OH radicals. In addition, the diurnal variation in VOCs with different reactivities also implies that chlorine radicals participate in the VOC oxidation cycle in the morning. This reflects that Cl radical-induced oxidation reactions could promote the generation of ozone and secondary organic aerosols through the HO_x radical cycle. Our study shows that active nighttime heterogeneous reactions can significantly promote the formation of PM_{2.5} and O₃ in the coastal areas of the PRD region. Thus, it is urgent to call for more studies in the future to coordinate the control of PM_{2.5} and O₃ in the PRD region.

PM_{2.5}, O₃, heterogeneous reaction, dinitrogen pentoxide, nitryl chloridedoi: [10.1360/TB-2021-0638](https://doi.org/10.1360/TB-2021-0638)