

# 典型华北农村地区冬季 HONO 的浓度水平及来源分析

王玉征<sup>1,2</sup>, 薛朝阳<sup>1,2</sup>, 张成龙<sup>1,2,3</sup>, 刘鹏飞<sup>1,2,3</sup>, 张圆圆<sup>1,2,3</sup>, 陈晖<sup>4</sup>, 陈建民<sup>4</sup>, 牟玉静<sup>1,2,3</sup>, 刘俊锋<sup>1,2,3\*</sup>

(1. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 中国科学院城市环境研究所区域大气环境研究卓越创新中心, 厦门 361021; 4. 复旦大学环境科学与工程系, 上海 200438)

**摘要:** 气态亚硝酸(HONO)容易光解,是对对流层大气羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )的重要来源之一,对区域二次污染的形成具有重要作用.我国在大气HONO观测研究方面主要集中在一些城市区域,而在我国北方农村区域的研究还鲜见报道.为此,本文利用亚硝酸在线分析仪(long path absorption photo meter, LOPAP)于2017年11月在中国科学院农村环境研究站(河北省望都县东白陀村)开展了为期一个月的HONO外场观测,并分析了HONO的浓度水平、变化特征及收支情况.大气HONO的浓度在观测期间呈现夜间高、白天低的日变化特征,夜间最高浓度(体积分数,下同)可达约 $3.70 \times 10^{-9}$ ,中午最低浓度也维持在 $0.10 \times 10^{-9}$ 以上,表明农村区域存在比较强的HONO来源.采暖前后CO浓度显著提高,而HONO浓度无显著变化,说明供暖燃烧对HONO的贡献较小;夜间机动车直接排放在污染天气和清洁天气条件下对HONO的贡献分别为23.20%和31.20%,说明在污染天气条件下存在着某些较强的HONO源;夜间 $\cdot\text{OH}$ 与NO的均相反应HONO平均生成速率可高达 $0.40 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$ ,比NO<sub>2</sub>的非均相反应HONO生成速率( $0.24 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$ )高0.67倍,是HONO的主要来源;HONO在白天存在着很强的未知源,其强度可达 $1.37 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$ ,对于HONO的贡献达到50%左右.

**关键词:** 气态亚硝酸; 污染特征; 夜间来源; 收支情况; 未知源

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)09-3973-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.201902072

## Analysis of HONO Concentration and Source in Typical Rural Area of North China

WANG Yu-zheng<sup>1,2</sup>, XUE Chao-yang<sup>1,2</sup>, ZHANG Cheng-long<sup>1,2,3</sup>, LIU Peng-fei<sup>1,2,3</sup>, ZHANG Yuan-yuan<sup>1,2,3</sup>, CHEN Hui<sup>4</sup>, CHEN Jian-min<sup>4</sup>, MU Yu-jing<sup>1,2,3</sup>, LIU Jun-feng<sup>1,2,3\*</sup>

(1. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Center for Excellence in Regional Atmospheric Environment, Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361021, China; 4. Department of Environmental Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200438, China)

**Abstract:** Nitrous acid (HONO) is easily photolyzed with the production of  $\cdot\text{OH}$ , which plays an important role in the formation of regional secondary pollution. In China, research of HONO observation is concentrated mainly in urban areas and is rarely reported in rural areas. In our study, a one-month HONO field observation was conducted at the Station of Rural Environment, Chinese Academy of Sciences (Dongbaituo Village, Wangdu County, Hebei Province) in November 2017 using the long path absorption photo meter (LOPAP). The concentration, variety characteristics, and budget of HONO was studied. During the observation period, HONO exhibited pronounced diurnal variation with low concentrations in the day and high concentration in the evening. The highest concentration at night was about  $3.70 \times 10^{-9}$ , and the lowest concentration at noon was about  $0.10 \times 10^{-9}$ , indicating the presence of a strong source of HONO in rural areas. The CO concentration increased significantly before and after heating, whereas the HONO concentration did not change significantly, indicating that heating combustion contributed less to HONO, Direct emission of motor vehicles at night contributed 23.20% and 31.20% to HONO in polluted and clean weather conditions, respectively, indicating the presence of strong sources of HONO in polluted weather conditions. The average formation rate of HONO at night from homogeneous reaction of  $\cdot\text{OH}$  and NO could reach  $0.40 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$ , which is 0.67 times higher than that of heterogeneous reaction of NO<sub>2</sub> ( $0.24 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$ ), indicating that the homogeneous reaction of  $\cdot\text{OH}$  and NO is the main source of HONO at night. HONO has a strong unknown source in the daytime with an intensity reaching  $1.37 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$ , which contributes about 50% to HONO.

**Key words:** nitrous acid; pollution characteristics; nighttime source; daytime budget; unknown source

气态亚硝酸(HONO)容易光解,是对对流层大气羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )的重要来源之一,对大气中各种污染物的清除发挥着重要作用,并引发对环境具有重要危害的二次污染物的产生,如臭氧和二次气溶胶等. Perner 等<sup>[1]</sup>于1979年首次在大气中观测到了HONO,并提出了清晨HONO光解产生的 $\cdot\text{OH}$ 是

全天大气化学反应的引发剂.随着HONO检测技术

收稿日期: 2019-02-21; 修订日期: 2019-04-09

基金项目: 国家自然科学基金重大项目(91544211); 大气重污染成因与治理攻关项目(DQGG0103)

作者简介: 王玉征(1993~),男,硕士研究生,主要研究方向为大气环境化学, E-mail: yzh. wang@outlook.com

\* 通信作者 E-mail: junfengliu@cees.ac.cn

的发展,科研人员进一步观测发现 HONO 不仅是清晨·OH的主要来源,而且在日间对·OH也具有显著贡献. 尽管人们对大气 HONO 的观测研究已开展了近 40 年,但对于 HONO 来源的认识仍不清楚,特别是白天 HONO 的来源问题,因此,探究大气中 HONO 的来源已成为大气研究领域的热门课题.

近些年的研究发现大气中 HONO 既存在一次来源也存在二次来源,其一次来源主要包括汽车尾气排放<sup>[2]</sup>、燃煤排放<sup>[3]</sup>和土壤排放<sup>[4,5]</sup>等;二次来源主要包括·OH与 NO 的均相反应<sup>[6]</sup>、NO<sub>2</sub>在颗粒物表面和地表的非均相反应<sup>[7-9]</sup>、HNO<sub>3</sub>和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的光解<sup>[10]</sup>、硝基酚的光解<sup>[11]</sup>和激发态 NO<sub>2</sub>与水汽的反应<sup>[12]</sup>等.

相对于发达国家,国内对于 HONO 的观测研究起步较晚,且研究区域主要集中在典型的城区以及郊区,观测时间大多分布在夏秋季节,而对于冬季华北农村地区的 HONO 污染水平及其来源的研究较少<sup>[9,13-16]</sup>. 近年来观测研究表明华北典型农村区域冬季大气颗粒物中有机组分的浓度水平远高于典型城市区域<sup>[17]</sup>,而·OH在有机物的氧化过程中起着非常关键的作用<sup>[18]</sup>,因此,认识冬季农村地区 HONO 的污染水平及来源对揭示二次气溶胶的来源可提供重要科学依据.

## 1 材料与方法

本次观测在中国科学院农村环境研究站(河北省望都县东白陀村)进行. 如图 1 所示,该站点距京津冀高速公路北约 1 km,距望都县城约 10 km,距离保定市约 35 km,距离北京市约 197 km;位于京津冀中心位置,四周是广阔的农田,无高大建筑物阻挡,无典型工业排放源,可代表典型的华北平原农村区域.

表 1 主要仪器信息和参数

Table 1 Main information of instruments

项目	仪器	厂家及型号	时间分辨率/min	检测限
HONO	亚硝酸在线分析仪	QUMA LOPAP-03	1	$3 \times 10^{-12}$
NO <sub>x</sub>	氮氧化物分析仪	Thermo 42i	1	$0.4 \times 10^{-9}$
CO	一氧化碳分析仪	Thermo 48i	1	$1.0 \times 10^{-9}$
PM <sub>2.5</sub>	颗粒物监测仪	Thermo TEOM 1405a	1	—
J <sub>HONO</sub>	J-value analyzer	聚光科技 PFS-100	1	—
气象参数	自动气象站	华益瑞科技	1	—

## 2 结果与讨论

在本文讨论中所涉及的 HONO 的源和汇见图 2. HONO 的来源主要包括·OH与 NO 的均相反应、直接排放、HONO 的未知来源以及垂直传输和水平

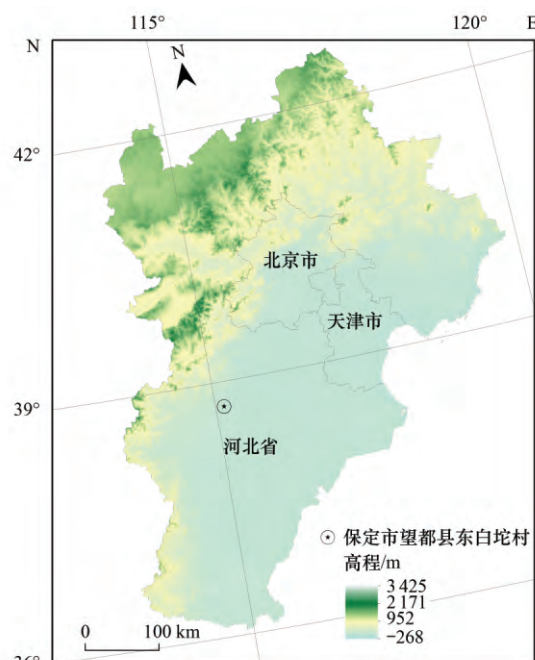


图 1 观测点位置示意

Fig. 1 Locations of sampling stations in Wangdu

本次观测的时间是 2017 年 11 月 1 ~ 30 日,属于初冬季节. 观测内容主要包括 HONO、CO、NO<sub>x</sub>、PM<sub>2.5</sub>、HONO 光解速率( $J_{\text{HONO}}$ )以及气象参数等,所涉及到的主要仪器信息和参数见表 1. 为了保证数据质量,亚硝酸在线分析仪(long path absorption photo meter, LOPAP)采用亚硝酸根标液每天标定两次,氮氧化物分析仪、一氧化碳分析仪每周标定一次. 为了比较日间和夜间以及在不同污染状况条件下的 HONO 浓度差异以及其在日间和夜间的不同来源状况,根据日出日落时间等将昼夜划分为 06:00 ~ 17:00 和 18:00 ~ 次日 05:00,同时根据文献[19]中二级标准将 PM<sub>2.5</sub>日平均浓度  $\geq 75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 划为污染天气,其他为清洁天气. 11 月观测期间包括污染天气 12 d,清洁天气 18 d.

传输对 HONO 的贡献,HONO 的汇主要包括·OH与 HONO 的反应、HONO 的光解和干沉降,其中直接排放包括燃煤采暖排放和机动车尾气排放,未知源包括 NO<sub>2</sub>的非均相反应、HNO<sub>3</sub>和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的光解、硝基酚的光解和激发态 NO<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub><sup>\*</sup>)与 H<sub>2</sub>O 的反应等.

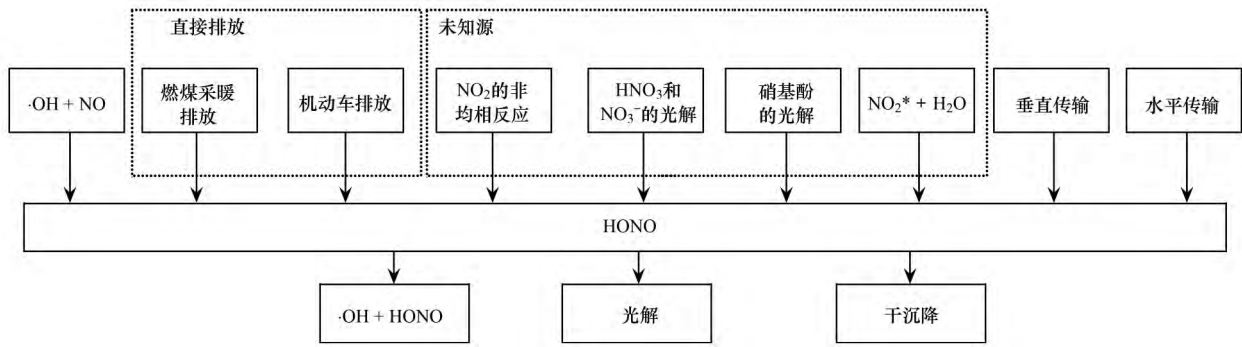


图2 HONO 的源和汇

Fig. 2 HONO sources and sinks

### 2.1 时间序列分析

观测期间的气象参数(风速、风向、温度和湿度)的时间序列如图3所示. 11月的风速整体较小,大多数时间在 $3.00 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 以下,偶尔出现大风天气,最高风速为 $7.42 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,平均风速 $1.24 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ; 11月7日前温度和湿度相对较高,整个观测期间温度和湿度呈现出良好的反相关关系,平均温度 $8.95^\circ\text{C}$ ,平均湿度 $58.12\%$ .

HONO、NO、NO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、CO、PM<sub>2.5</sub>以及 $J_{\text{HONO}}$ 时间序列如图4所示. HONO浓度(体积分数,下同)在 $0.08 \times 10^{-9} \sim 3.67 \times 10^{-9}$ 范围内波动,基本维持在 $0.50 \times 10^{-9}$ 以上,昼夜平均浓度分别为 $1.19 \times 10^{-9}$ 和 $1.68 \times 10^{-9}$ . 如表2所示,观测期间HONO浓度相对于广州乡村地区不论是白天还是夜间都比较小,而相对于国内其他城市地区(如上海、台中和北京)则夜间浓度较低而白天浓度较高,一方面一般认为夜间HONO的主要来源于NO<sub>2</sub>的非均相反应,城市地区建筑物密度远高于乡村地区,这些建筑物巨大的表面积为NO<sub>2</sub>的非均相反应提供了有利条件<sup>[20]</sup>;另一方面文献[21~23]显示保

定农村地区土壤呈碱性,有利于HNO<sub>3</sub>等酸性气体在地面的沉降,从而通过置换使得HNO<sub>2</sub>从土壤表面进入空气中. $J_{\text{HONO}}$ 呈现出良好的日变化规律,其在 $0 \sim 9.38 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 之间波动,平均值为 $1.88 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ; PM<sub>2.5</sub>浓度较高,最高达到 $413.60 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ,平均值为 $66.60 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ; NO浓度较高,NO<sub>2</sub>相对较低,两者的平均值分别为 $56.83 \times 10^{-9}$ 和 $26.60 \times 10^{-9}$ ; CO作为典型的一次污染物,在采暖开始(11月10日左右)后日平均浓度明显升高,供暖前后的CO浓度日均值分别为 $896.26 \times 10^{-9}$ 和 $1631.64 \times 10^{-9}$ ,同时NO<sub>x</sub>的日均值也从 $74.32 \times 10^{-9}$ 上升到了 $85.01 \times 10^{-9}$ ,而供暖前后HONO浓度均值基本相同,说明供暖燃烧对观测点HONO的影响很小,不是HONO的主要来源,因此观测点HONO直接排放可能主要来自于附近高速公路的机动车尾气排放.

### 2.2 日变化分析

观测期间不同天气条件下各污染物的平均日变化情况如图5所示,污染天气条件下HONO、NO、NO<sub>2</sub>、CO和PM<sub>2.5</sub>平均浓度均显著高于清洁天气,

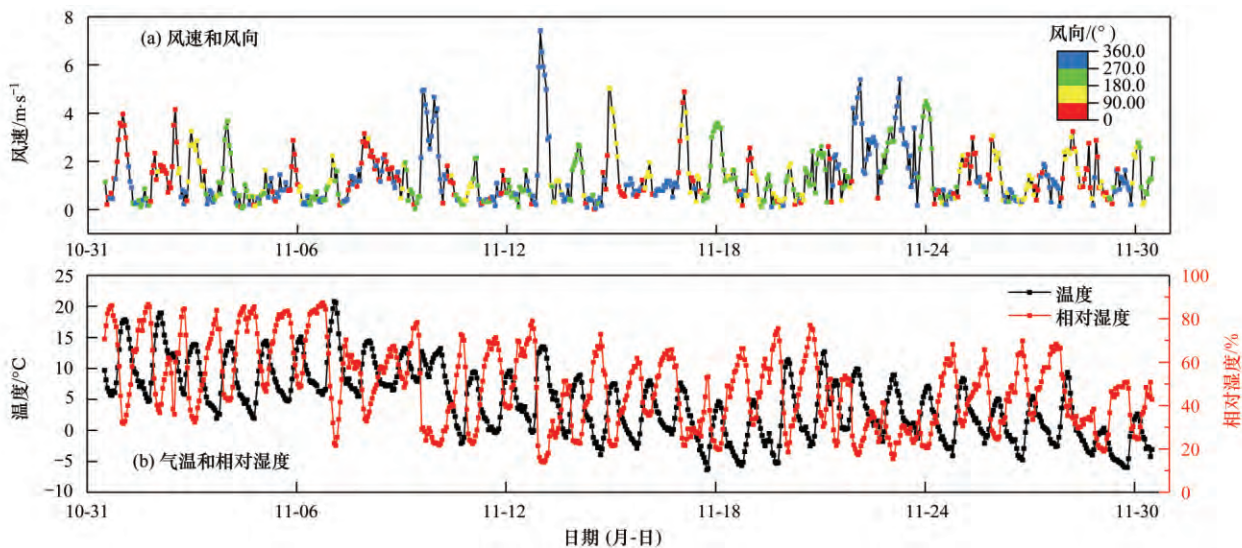
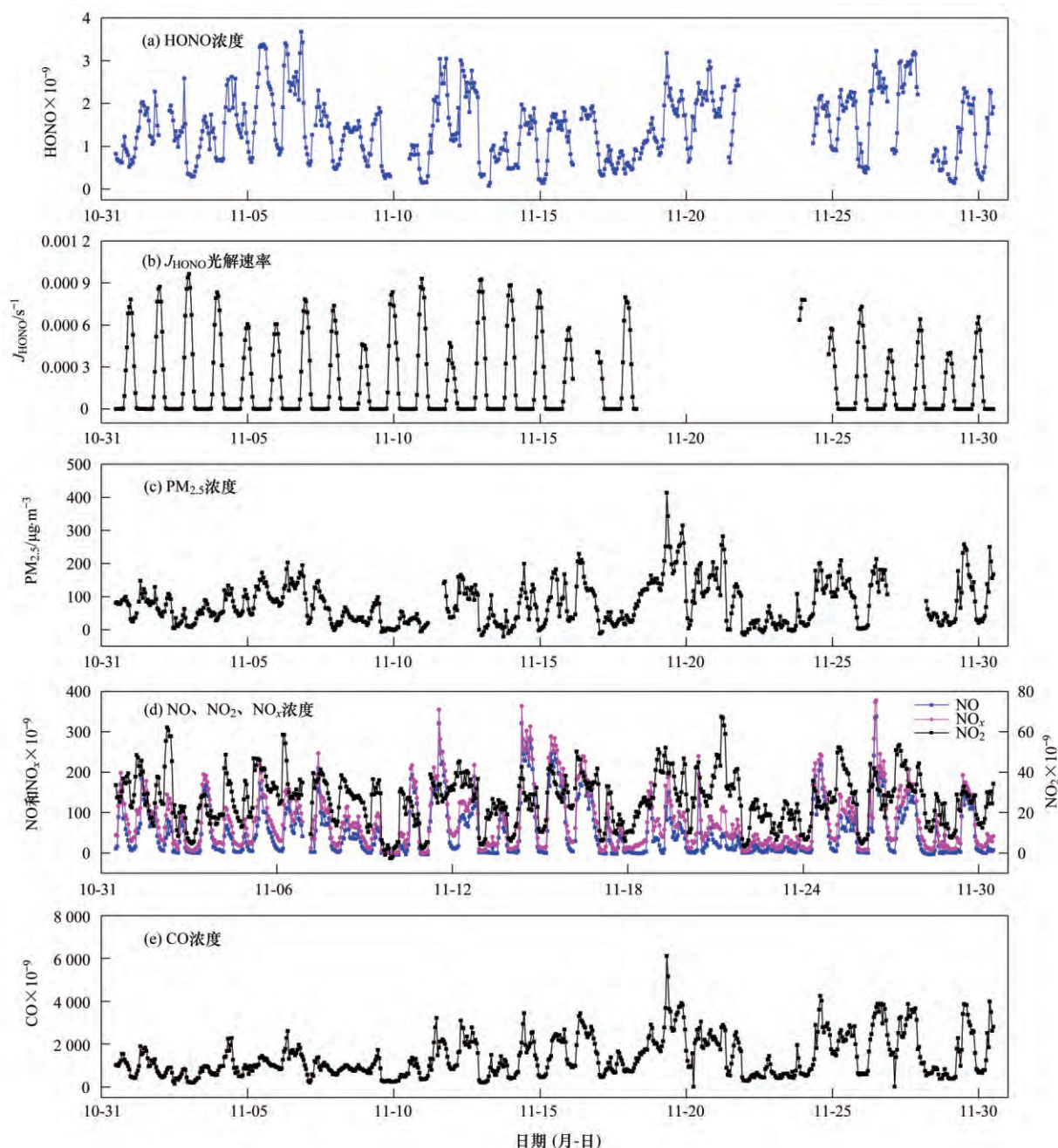


图3 气象参数时间序列(2017年)

Fig. 3 Time series of meteorological parameters(2017)



阴影部分为污染天气,其他为清洁天气

图4 HONO及相关参数时间序列(2017年)

Fig. 4 Time series of HONO and related parameters (2017)

表2 不同地方 HONO 浓度比较

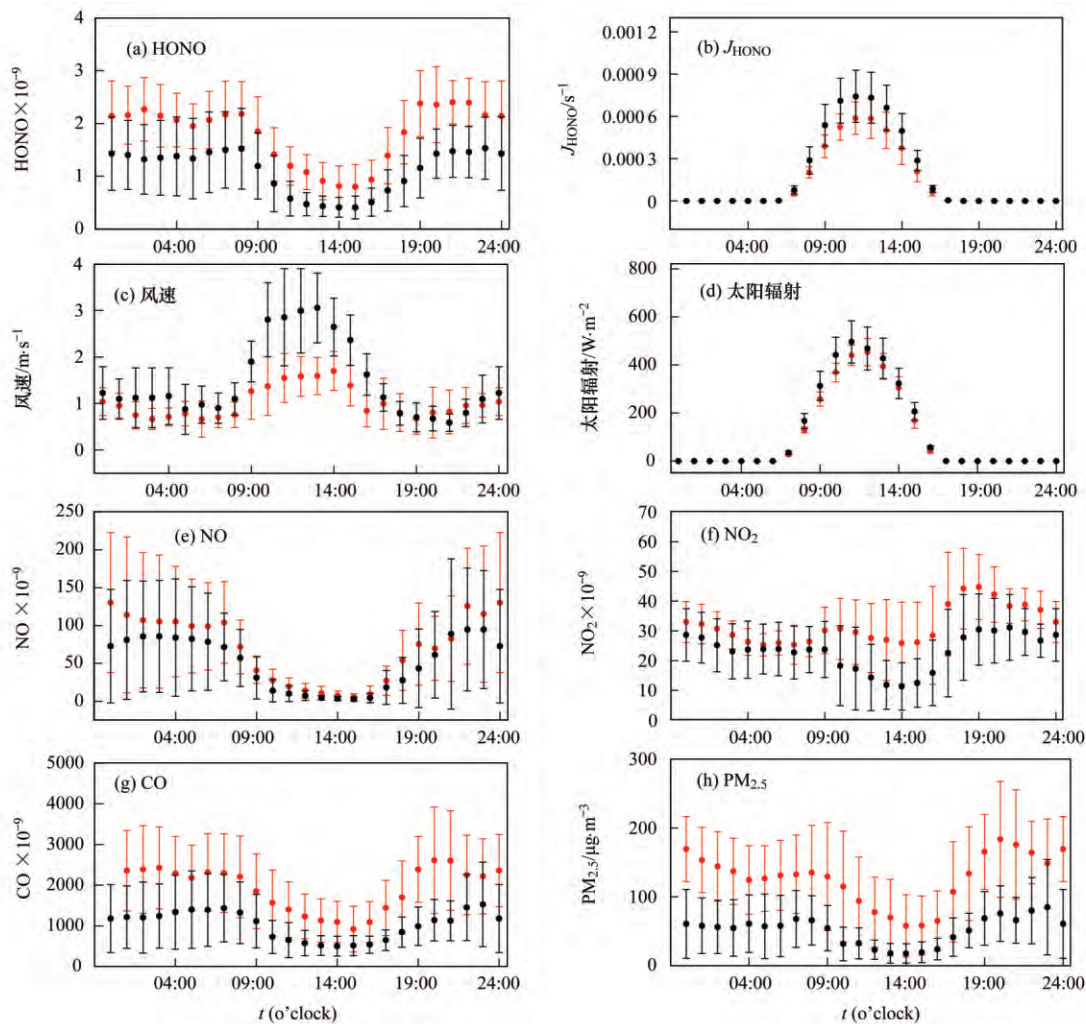
Table 2 Comparison of HONO levels for various locations

日期(年-月)	地点	HONO × 10 <sup>-9</sup>		文献
		夜间	日间	
2004-10 ~ 2004-11	广州(乡村)	2.73	1.68	[24 25]
2004-10 ~ 2015-01	上海(城市)	3.15	0.73	[26]
2005-7 ~ 2006-01	台中(城市)	3.15	1.05	[27]
2014-10	北京(城市)	1.93	1.09	[16]
2014-11 ~ 2015-01	济南(城市)	0.94	0.42	[28]
2015-10	广州(城市)	4.32	1.72	[20]
2017-11	望都(乡村)	1.68	1.19	本研究

变化趋势大致相同,在清晨和夜间浓度较高而中午浓度较低. HONO 在 08:00 以后由于光解以及边界

层的抬升而迅速降低,在中午 14:00 ~ 15:00 达到最低值,15:00 后开始上升,在 20:00 左右达到最高值,而后在夜间基本保持稳定直到次日清晨.

污染天气条件下 HONO 日平均浓度比清洁天气条件下高  $0.72 \times 10^{-9}$ . 在白天,污染天气下 HONO 浓度明显高于清洁天气,一方面因为 HONO 的前体物(NO、NO<sub>2</sub>等)浓度较高,有利于 HONO 生成,另一方面污染天气条件下较高浓度的颗粒物对光线的散射和反射作用导致光辐射较小(污染天气条件下  $J_{\text{HONO}}$  在  $0 \sim 5.87 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  之间波动,而清洁天气条件下  $J_{\text{HONO}}$  在  $0 \sim 7.42 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  之间波



红色表示污染天气, 黑色表示清洁天气, 黑点表示平均值, 误差线表示标准差

图5 HONO、 $J_{HONO}$ 、风速、太阳辐射  $NO$ 、 $NO_2$ 、 $CO$  和  $PM_{2.5}$  日变化情况

Fig. 5 Diurnal variation of HONO,  $J_{HONO}$ ,  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $CO$ , and  $PM_{2.5}$

动) 使得 HONO 光解减弱导致的; 而夜间 HONO 在污染天气下高于清洁天气一方面可能是由于污染天气条件下较高浓度的  $NO$  与  $\cdot OH$  的反应生成 HONO 较多, 另一方面可能是由于较高浓度  $NO_2$  和较高浓度的  $PM_{2.5}$  有利于生成 HONO 的非均相反应的发生<sup>[16, 29]</sup>. 由于日间边界层的抬升和氧化剂浓度升高,  $NO$  在正午浓度极低且在两种天气条件下都基本保持在  $5 \times 10^{-9}$  左右,  $NO_2$  则在白天差异较大而夜间差异较小.

### 2.3 HONO 夜间来源分析

#### 2.3.1 机动车直接排放

化石燃料的燃烧过程能够产生 HONO<sup>[3]</sup>, 如 2.1 节所述, 供暖燃烧对 HONO 的影响很小, 所以在此只考虑机动车燃烧排放对 HONO 的影响. 对于机动车燃烧直接排放 HONO 的估算常采用公式(1)表示<sup>[6, 29]</sup>.

$$[HONO_{\text{emission}}] = [NO_x] \times k \quad (1)$$

式中,  $[HONO_{\text{emission}}]$  和  $[NO_x]$  分别表示机动车燃烧

排放的 HONO 浓度和空气中  $NO_x$  的浓度,  $k$  是排放因子.

由于本次观测的地点位于华北平原典型的乡村地区而不是城市地区, 所以不能直接引用之前的排放因子. 为了估算机动车燃烧直接排放对 HONO 的贡献, 本研究采用了 Li 等<sup>[6]</sup> 提出的方法, 将观测期间  $HONO/NO_x$  的最低值作为排放因子. 该方法有两个限制条件<sup>[24]</sup>: ①为了防止白天 HONO 快速光解过程的影响, 只选取夜间数据; ②  $NO \geq 20 \times 10^{-9}$  被认为是未老化的气团, 因此仅采用高于  $20 \times 10^{-9}$  的数据.

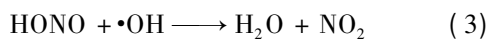
基于以上的方法, 本次观测中机动车燃烧直接排放的排放因子为 0.38%, 该值比 Zhang 等<sup>[29]</sup> 在北京市的估算值 1.30%<sup>[29]</sup> 小, 与隧道实验得到的 0.30% ~ 0.80% 的范围相符合<sup>[2]</sup>, 这可能是由于 Zhang 等<sup>[29]</sup> 所研究的是城市区域, 其受到机动车排放的影响更大, 而本次观测所在地属于乡村地区, 机动车较少, 距离最近的高速公路也较远, 因此相对于

城市区域,观测点受到机动车燃烧排放的影响较小.

根据机动车燃烧直接排放的排放因子可以计算出整个 11 月观测期间污染天气和清洁天气条件下,夜间机动车燃烧直接排放的 HONO 平均值分别为  $0.51 \times 10^{-9}$  和  $0.40 \times 10^{-9}$ , 分别占观测期间污染天和清洁天观测到 HONO 的 23.20% 和 31.20%. 因此,对于观测点来说,机动车直接排放是夜间 HONO 的一个较大的源,但其在污染天气条件下的贡献相对较小.

### 2.3.2 $\cdot\text{OH}$ 与 NO 的均相反应

在夜间,NO 与  $\cdot\text{OH}$  的均相反应可以生成 HONO,如公式(2)所示;同时  $\cdot\text{OH}$  与 HONO 可以反应生成  $\text{NO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ,如公式(3)所示.因此常采用公式(4)来计算均相反应对 HONO 的净贡献  $P_{\cdot\text{OH}+\text{NO}}^{\text{net}}$  [6,30,31].



$$P_{\cdot\text{OH}+\text{NO}}^{\text{net}} = k_{\text{OH}+\text{NO}} [\cdot\text{OH}] [\text{NO}] - k_{\text{OH}+\text{HONO}} [\cdot\text{OH}] [\text{HONO}] \quad (4)$$

式中,  $[\cdot\text{OH}]$  和  $[\text{HONO}]$  分别表示  $\cdot\text{OH}$  和 HONO 的浓度,  $k_{\cdot\text{OH}+\text{NO}}$  和  $k_{\cdot\text{OH}+\text{HONO}}$  分别表示  $\cdot\text{OH}$  与 NO 的反应速率常数和  $\cdot\text{OH}$  与 HONO 的反应速率常数.

此次观测缺少  $\cdot\text{OH}$  的数据,采用 Tan 等 [32] 2016 年 1~3 月在怀柔的观测结果,将此次观测夜间  $\cdot\text{OH}$  的浓度估算为  $2 \times 10^5 \text{ 个} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $k_{\cdot\text{OH}+\text{NO}}$  和  $k_{\cdot\text{OH}+\text{HONO}}$  的取值分别为  $7.2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  和  $5.0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  [29].

在污染天气和清洁天气条件下,  $P_{\cdot\text{OH}+\text{NO}}^{\text{net}}$  在夜间的变化如图6所示.在污染天气条件下,  $P_{\cdot\text{OH}+\text{NO}}^{\text{net}}$  从 18:00~22:00 快速上升,22:00 以后经小幅波动后稳定在  $0.55 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$  左右直到次日清晨.而在清洁天气条件下,  $P_{\cdot\text{OH}+\text{NO}}^{\text{net}}$  先经历快速上升至 22:00 后快速下降,24:00 后基本保持稳定在  $0.46 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$  左右.

由于  $k_{\cdot\text{OH}+\text{NO}}$  和  $k_{\cdot\text{OH}+\text{HONO}}$  取值相近,而夜间 HONO 浓度比 NO 低得多,因此  $P_{\cdot\text{OH}+\text{NO}}^{\text{net}}$  的变化主要取决于 NO 的变化情况.在污染天气和清洁天气条件下,均相反应的净生成速率  $P_{\cdot\text{OH}+\text{NO}}^{\text{net}}$  平均值分别为  $0.50 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$  和  $0.41 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$ ,是 NO 浓度的差异导致的(污染天气和清洁天气条件下,夜间 NO 的平均值分别为  $94.5 \times 10^{-9}$  和  $85.3 \times 10^{-9}$ ),在两种天气条件下的夜间,  $P_{\cdot\text{OH}+\text{NO}}^{\text{net}}$  均与 NO 变化情况高度一致性也说明了这一点.

对夜间 HONO 上升期间(18:00~21:00)的  $P_{\cdot\text{OH}+\text{NO}}^{\text{net}}$  进行积分可知,污染天和清洁天均相生成的

HONO 分别为  $1.09 \times 10^{-9}$  和  $1.00 \times 10^{-9}$ ,大于这段时间内 HONO 的升高值(污染天和清洁天分别为  $0.57 \times 10^{-9}$  和  $0.57 \times 10^{-9}$ ),这一方面说明均相反应已可以解释这段时间内 HONO 的变化,另一方面说明存在着 HONO 的汇,观测到的 HONO 是源汇平衡的结果.

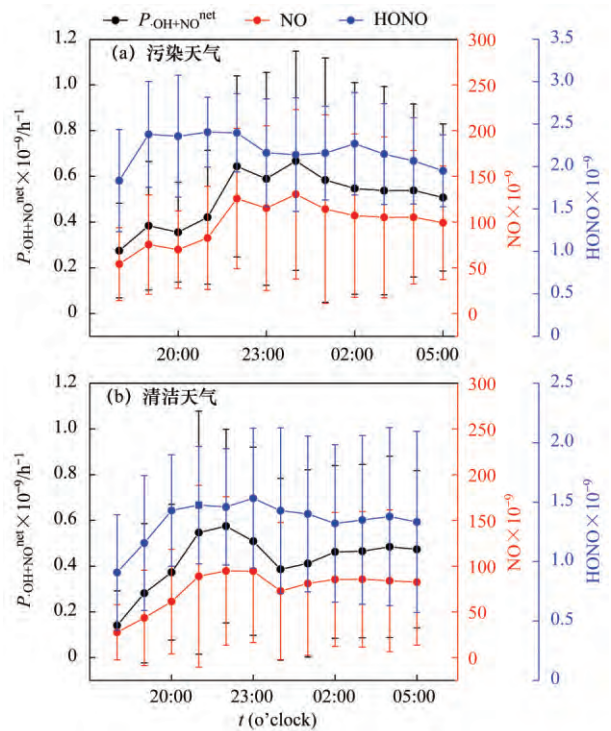


图6  $P_{\cdot\text{OH}+\text{NO}}^{\text{net}}$ 、NO 和 HONO 夜间变化情况

Fig. 6 Variation of  $P_{\cdot\text{OH}+\text{NO}}^{\text{net}}$ , NO, and HONO at nighttime

### 2.3.3 $\text{NO}_2$ 的非均相反应

实验室研究和野外观测均表明大气中的  $\text{NO}_2$  可通过非均相反应生成 HONO [7,12,33-35],  $\text{NO}_2$  的转化速率常通过公式(6)进行计算.

$$C_{\text{HONO}}^X = \frac{\left( \frac{[\text{HONO}]_{t_2}}{[\text{X}]_{t_2}} - \frac{[\text{HONO}]_{t_1}}{[\text{X}]_{t_1}} \right) [\bar{X}]}{(t_2 - t_1) \frac{1}{2} \left( \frac{[\text{NO}_2]_{t_2}}{[\text{X}]_{t_2}} + \frac{[\text{NO}_2]_{t_1}}{[\text{X}]_{t_1}} \right) [\bar{X}]}$$

$$= \frac{2 \left( \frac{[\text{HONO}]_{t_2}}{[\text{X}]_{t_2}} - \frac{[\text{HONO}]_{t_1}}{[\text{X}]_{t_1}} \right)}{(t_2 - t_1) \left( \frac{[\text{NO}_2]_{t_2}}{[\text{X}]_{t_2}} + \frac{[\text{NO}_2]_{t_1}}{[\text{X}]_{t_1}} \right)} \quad (5)$$

$$C_{\text{HONO}} = \frac{1}{3} (C_{\text{HONO}}^0 + C_{\text{HONO}}^{\text{CO}} + C_{\text{HONO}}^{\text{NO}_2}) \quad (6)$$

式中,  $C_{\text{HONO}}$  表示  $\text{NO}_2 \longrightarrow \text{HONO}$  的转化速率,  $[\text{HONO}]_t$  和  $[\text{X}]_t$  分别表示  $t$  时刻 HONO 和 X 的浓度,  $[\bar{X}]$  表示  $t_1 \sim t_2$  时刻内 X 的平均值, X 表示 O、CO 或  $\text{NO}_2$ , 当 X 为 0 时公式(5)中  $[\text{X}]_t$  和  $[\bar{X}]$  的

值取 1.

这种计算方法可以通过加入参考气体减小边界层高度变化等物理过程造成的误差, 本研究采用 CO 和 NO<sub>2</sub> 作为参考气体. 在污染天气下, 夜间 NO<sub>2</sub> 的转化速率 ( $C_{\text{HONO}}$ ) 为 0.008 h<sup>-1</sup>, 而在清洁天气下为 0.007 h<sup>-1</sup>, 与前人在国内的研究结果相接近, 如 Wang 等<sup>[36]</sup> 在上海的结果为 0.007 h<sup>-1</sup>, Wang 等<sup>[37]</sup> 在北京的观测结果为 0.008 h<sup>-1</sup>, Huang 等<sup>[38]</sup> 在西安的观测结果为 0.009 1 h<sup>-1</sup>. 污染天气条件下的转化速率略高于清洁天气条件下的转化速率, 这可能是由于污染天气条件下较高浓度的 NO<sub>2</sub> 和较高的湿度为非均相反应提供了有利的反应条件. 在污染天气和清洁天气条件下, 夜间 NO<sub>2</sub> 非均相反应生成 HONO 的平均速率分别为  $0.26 \times 10^{-9}$  h<sup>-1</sup> 和  $0.22 \times 10^{-9}$  h<sup>-1</sup>, 分别是 ·OH 和 NO 均相反应的 51.7% 和 53.0%.

### 2.4 HONO 日间收支

HONO 的日间来源包括与夜间相同的直接排放、·OH 与 NO 均相生成, 还包括某些未知来源, 研究表明 HONO 未知源  $R_{\text{Unknown}}$  对于 HONO 的生成具有明显的贡献, 为此利用前人提出的方法对日间 HONO 的收支情况和未知源的贡献进行了计算<sup>[25]</sup>, 计算方法如公式 (7) 所示:

$$\frac{\partial [\text{HONO}]}{\partial [t]} = \text{sources} - \text{losses}$$

$$= (R_{\cdot\text{OH}+\text{NO}} + R_{\text{Unknown}} + R_{\text{Emis}} + R_{\text{V}} + R_{\text{H}}) - (R_{\cdot\text{OH}+\text{HONO}} + R_{\text{Phot}} + R_{\text{Depo}}) \quad (7)$$

式中,  $R_{\cdot\text{OH}+\text{NO}}$  表示均相反应 HONO 生成速率,  $R_{\text{Emis}}$  表示机动车燃烧直接排放的 HONO 排放速率,  $R_{\text{V}}$  和  $R_{\text{H}}$  分别表示 HONO 在垂直和水平方向的传输,  $R_{\cdot\text{OH}+\text{HONO}}$  表示均相反应 ·OH 与 HONO 反应的消耗速率,  $R_{\text{Phot}}$  表示 HONO 的光解损失速率,  $R_{\text{Depo}}$  表示 HONO 的干沉降损失速率. HONO 的干沉降速率取值为  $0.02 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ <sup>[39]</sup>, 冬季白天边界层高度估算为 500 m<sup>[16, 40]</sup>, 并根据文献 [29] 将白天的 ·OH 浓度估算为  $2 \times 10^6$  个·cm<sup>-3</sup>.

考虑到本研究中对于 ·OH 和边界层高度的估算均是定值而实际大气中两个值均是变化的且在正午达到最大, 因此本研究仅计算白天 10:00 ~ 15:00 的 HONO 收支情况. 由于  $R_{\text{V}}$  难以估算以及 Li 等<sup>[6]</sup> 认为它与  $R_{\text{Depo}}$  是同一数量级的, 相对于 HONO 的光解损耗小得多, 因此在本研究中不再考虑; 由于观测期间污染天气和清洁天气条件下 10:00 ~ 15:00 的风速分别为  $1.53 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  和  $2.80 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , 都属于 2 级风, 风力很小, 另外, 观测点方圆 10 km 内都是广大的农田, 下垫面均一, 有研究认为这种

条件下的水平输送  $R_{\text{H}}$  是微弱的可以忽略<sup>[6, 25, 41]</sup>. 因此公式 (7) 可以简化为:

$$R_{\text{Unknown}} \approx J_{\text{HONO}} [\text{HONO}] + k_{\cdot\text{OH}+\text{HONO}} [\text{OH}] [\text{HONO}] + \frac{\Delta [\text{HONO}]}{\Delta t} + R_{\text{Depo}} + k [\text{NO}_x] - k_{\cdot\text{OH}+\text{NO}} [\cdot\text{OH}] [\text{NO}] \quad (8)$$

如图 7 所示, ·OH 与 NO 的均相反应和  $R_{\text{Unknown}}$  未知源同是白天 HONO 的主要来源, 在污染天气和清洁天气条件下, 两者对于 HONO 生成的贡献分别为 41.40%、49.70% 和 40.10%、50.30%, 而机动车直接排放对于白天 HONO 的贡献较小, 分别为 8.88% 和 9.60%; 光解是白天 HONO 最主要的汇, 约 90% 的 HONO 均通过该途径去除, 而干沉降和 ·OH 与 HONO 的反应分别占白天 HONO 汇的 6.77% 和 2.54%, 是 HONO 的非常小的去除通道. 与前人的研究结果相同<sup>[9, 37, 42]</sup>, 均相反应与直接排放难以解释日间较高浓度的 HONO, 在本次观测地点同样存在着 HONO 的未知来源, 其强度可达  $1.37 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$ , 对于白天 HONO 的贡献达到 50% 左右.

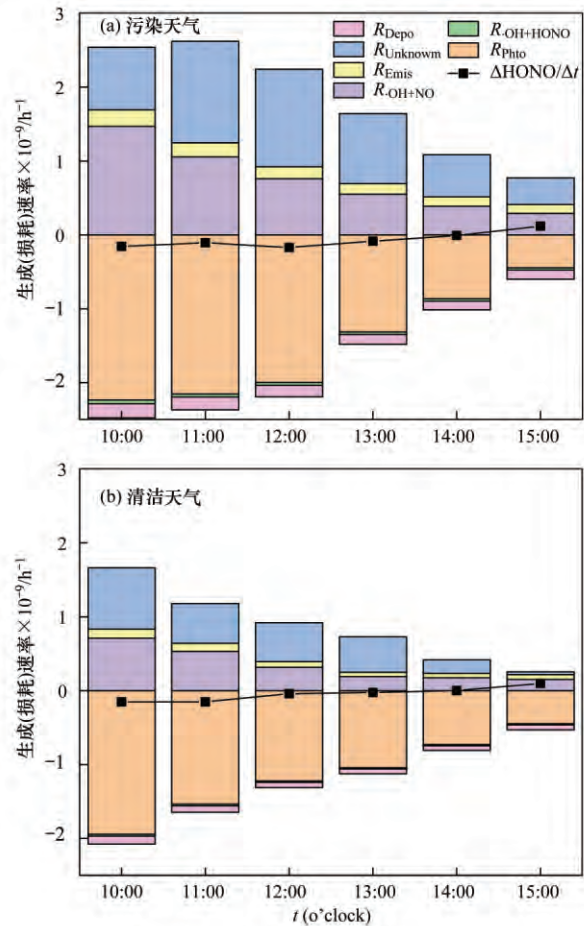


图 7 HONO 日间收支情况

Fig. 7 Daytime HONO budget

### 3 结论

(1) 望都农村地区 11 月 HONO 浓度在 0.08 ~

3.67 × 10<sup>-9</sup> 范围内波动, 呈现出夜间高白天低的日变化特征, 昼夜平均浓度分别为 1.19 × 10<sup>-9</sup> 和 1.68 × 10<sup>-9</sup>, HONO 日平均浓度在污染天气条件下比清洁天气条件下高 0.72 × 10<sup>-9</sup>.

(2) 供暖燃烧对观测点 HONO 的贡献不明显, 污染天气和清洁天气条件下夜间机动车直接排放 HONO 分别占各期间观测到 HONO 的 23.20% 和 31.20%, 是 HONO 比较重要的源。

(3) 在污染天气和清洁天气条件下, 夜间·OH 与 NO 均相反应的 HONO 净生成速率  $P_{\cdot\text{OH}+\text{NO}}^{\text{net}}$  平均值分别为 0.50 × 10<sup>-9</sup> h<sup>-1</sup> 和 0.41 × 10<sup>-9</sup> h<sup>-1</sup>, 可以解释夜间 HONO 的抬升; 夜间 NO<sub>2</sub> 非均相反应生成 HONO 的平均速率分别为 0.26 × 10<sup>-9</sup> h<sup>-1</sup> 和 0.22 × 10<sup>-9</sup> h<sup>-1</sup>, 分别是·OH 和 NO 均相反应的 51.70% 和 53.00%。

(4) 通过对白天 HONO 的收支情况分析发现均相反应与直接排放难以解释日间较高浓度的 HONO, 在本次观测地点存在着 HONO 的未知来源, 其对于白天 HONO 的贡献达到 50.00% 左右。

#### 参考文献:

- [1] Perner D, Platt U. Detection of nitrous acid in the atmosphere by differential optical absorption [J]. *Geophysical Research Letters*, 1979, **6**(12): 917-920.
- [2] Kurtenbach R, Becker K H, Gomes J A G, et al. Investigations of emissions and heterogeneous formation of HONO in a road traffic tunnel [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, **35**(20): 3385-3394.
- [3] 秦敏, 刘文清, 谢品华, 等. 大气中 HONO 来源的研究进展 [J]. *中国环境监测*, 2005, **21**(3): 82-88.  
Qin M, Liu W Q, Xie P H, et al. Study progress on the source of atmospheric HONO [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2005, **21**(3): 82-88.
- [4] Su H, Cheng Y F, Oswald R, et al. Soil nitrite as a source of atmospheric HONO and OH radicals [J]. *Science*, 2011, **333**(6049): 1616-1618.
- [5] 程鹏. 大气亚硝酸(HONO)的测量和土壤来源研究[D]. 北京: 北京大学, 2013.
- [6] Li X, Brauers T, Häseler R, et al. Exploring the atmospheric chemistry of nitrous acid (HONO) at a rural site in Southern China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012, **12**(3): 1497-1513.
- [7] Finlayson-Pitts B J, Wingen L M, Sumner A L, et al. The heterogeneous hydrolysis of NO<sub>2</sub> in laboratory systems and in outdoor and indoor atmospheres: an integrated mechanism [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2003, **5**(2): 223-242.
- [8] Ndour M, D'Anna B, George C, et al. Photoenhanced uptake of NO<sub>2</sub> on mineral dust: laboratory experiments and model simulations [J]. *Geophysical Research Letters*, 2008, **35**(5): L05812.
- [9] 安俊岭, 李颖, 汤宇佳, 等. HONO 来源及其对空气质量影响研究进展 [J]. *中国环境科学*, 2014, **34**(2): 273-281.  
An J L, Li Y, Tang Y J, et al. Advances in HONO sources, HONO simulations, and the impacts of the HONO sources on regional or global air quality [J]. *China Environmental Science*, 2014, **34**(2): 273-281.
- [10] Zhou X L, He Y, Huang G, et al. Photochemical production of nitrous acid on glass sample manifold surface [J]. *Geophysical Research Letters*, 2002, **29**(14): 1681.
- [11] Bejan I, El Aal Y, Barnes I, et al. The photolysis of ortho-nitrophenols: a new gas phase source of HONO [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2006, **8**(17): 2028-2035.
- [12] Li S P, Matthews J, Sinha A. Atmospheric hydroxyl radical production from electronically excited NO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O [J]. *Science*, 2008, **319**(5870): 1657-1660.
- [13] Qin M, Xie P H, Su H, et al. An observational study of the HONO-NO<sub>2</sub> coupling at an urban site in Guangzhou City, South China [J]. *Atmospheric Environment*, 2009, **43**(36): 5731-5742.
- [14] 朱燕舞, 刘文清, 谢品华, 等. 北京夏季大气 HONO 的监测研究 [J]. *环境科学*, 2009, **30**(6): 1567-1573.  
Zhu Y W, Liu W Q, Xie P H, et al. Observational study of atmospheric HONO in summer of Beijing [J]. *Environmental Science*, 2009, **30**(6): 1567-1573.
- [15] 安俊岭, 汤宇佳, 王峰, 等. 白天气态亚硝酸(HONO)未知源对我国东部沿海地区 HONO 和 OH 自由基收支的影响 [J]. *海峡科技与产业*, 2015, (11): 55-59.
- [16] Hou S Q, Tong S R, Ge M F, et al. Comparison of atmospheric nitrous acid during severe haze and clean periods in Beijing, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2016, **124**: 199-206.
- [17] Liu P F, Zhang C L, Xue C Y, et al. The contribution of residential coal combustion to atmospheric PM<sub>2.5</sub> in northern China during winter [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017, **17**(18): 11503-11520.
- [18] 汪午, 王省良, 李黎, 等. 天然源二次有机气溶胶的研究进展 [J]. *地球化学*, 2008, **37**(1): 77-86.  
Wang W, Wang S L, Li L, et al. Advances in biogenic secondary organic aerosols [J]. *Geochimica*, 2008, **37**(1): 77-86.
- [19] GB 3095-2012, 环境空气质量标准[S].
- [20] 田智林, 杨闻达, 虞小芳, 等. 广州秋季 HONO 污染特征及夜间来源分析 [J]. *环境科学*, 2018, **39**(5): 2000-2009.  
Tian Z L, Yang W D, Yu X F, et al. HONO pollution characteristics and nighttime sources during autumn in Guangzhou, China [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(5): 2000-2009.
- [21] 裴淑玮, 张圆圆, 刘俊锋, 等. 华北平原玉米-小麦轮作农田 N<sub>2</sub>O 交换通量的研究 [J]. *环境科学*, 2012, **33**(10): 3641-3646.  
Pei S W, Zhang Y Y, Liu J F, et al. N<sub>2</sub>O exchange fluxes from wheat-maize crop rotation system in the North China Plain [J]. *Environmental Science*, 2012, **33**(10): 3641-3646.
- [22] 裴淑玮, 张圆圆, 刘俊锋, 等. 施肥及秸秆还田处理下玉米季温室气体的排放 [J]. *环境化学*, 2012, **31**(4): 407-414.  
Pei S W, Zhang Y Y, Liu J F, et al. Greenhouse gas emission under the treatments of fertilization and wheat straw returning during the maize growing seasons [J]. *Environmental Chemistry*, 2012, **31**(4): 407-414.
- [23] 闫严, 周丽娜, 常雪羽, 等. 保定不同土地利用类型土壤性质的灰色综合评估 [J]. *天津师范大学学报(自然科学版)*, 2018, **38**(2): 68-72.  
Yan Y, Zhou L N, Chang X Y, et al. Grey comprehensive evaluation for physicochemical properties of soil under different land utilization types in Baoding [J]. *Journal of Tianjin Normal University (Natural Science Edition)*, 2018, **38**(2): 68-72.



- [24] Su H, Cheng Y F, Peng C, *et al.* Observation of nighttime nitrous acid (HONO) formation at a non-urban site during PRIDE-PRD2004 in China [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(25): 6219–6232.
- [25] Su H, Cheng Y F, Shao M, *et al.* Nitrous acid (HONO) and its daytime sources at a rural site during the 2004 PRIDE-PRD experiment in China [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2008, **113**(D14): D14312.
- [26] Hao N, Zhou B, Chen D, *et al.* Observations of nitrous acid and its relative humidity dependence in Shanghai [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2006, **18**(5): 910–915.
- [27] Cheng M T, Chen S P, Lin Y C, *et al.* Concentrations and formation rates of ambient nitrous acid in Taichung City, Taiwan [J]. *Environmental Engineering Science*, 2008, **25**(8): 1149–1158.
- [28] Wang L W, Wen L, Xu C H, *et al.* HONO and its potential source particulate nitrite at an urban site in North China during the cold season [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, **538**: 93–101.
- [29] Zhang W Q, Tong S R, Ge M F, *et al.* Variations and sources of nitrous acid (HONO) during a severe pollution episode in Beijing in winter 2016 [J]. *Science of The Total Environment*, 2019, **648**: 253–262.
- [30] Alicke B, Platt U, Stutz J. Impact of nitrous acid 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: Atmospheres*, 2002, **107**(D22): 8196.
- [31] Kleffmann J, Kurtenbach R, Lörzer J, *et al.* Measured and simulated vertical profiles of nitrous acid—Part I: field measurements [J]. *Atmospheric Environment*, 2003, **37**(21): 2949–2955.
- [32] Tan Z F, Rohrer F, Lu K D, *et al.* Wintertime photochemistry in Beijing: observations of RO<sub>x</sub> radical concentrations in the North China Plain during the BEST-ONE campaign [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, **18**(16): 12391–12411.
- [33] Gutzwiller L, Arens F, Baltensperger U, *et al.* Significance of semivolatile diesel exhaust organics for secondary HONO formation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, **36**(4): 677–682.
- [34] Ammann M, Rössler E, Strekowski R, *et al.* Nitrogen dioxide multiphase chemistry: uptake kinetics on aqueous solutions containing phenolic compounds [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2005, **7**(12): 2513–2518.
- [35] Zhang B Q, Tao F M. Direct homogeneous nucleation of NO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, and NH<sub>3</sub> for the production of ammonium nitrate particles and HONO gas [J]. *Chemical Physics Letters*, 2010, **489**(4–6): 143–147.
- [36] Wang S S, Zhou R, Zhao H, *et al.* Long-term observation of atmospheric nitrous acid (HONO) and its implication to local NO<sub>2</sub> levels in Shanghai, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2013, **77**: 718–724.
- [37] Wang J Q, Zhang X S, Guo J, *et al.* Observation of nitrous acid (HONO) in Beijing, China: Seasonal variation, nocturnal formation and daytime budget [J]. *Science of The Total Environment*, 2017, **587–588**: 350–359.
- [38] Huang R J, Yang L, Cao J J, *et al.* Concentration and sources of atmospheric nitrous acid (HONO) at an urban site in Western China [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **593–594**: 165–172.
- [39] 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.
- [40] Li Y, An J L, Min M, *et al.* Impacts of HONO sources on the air quality in Beijing, Tianjin and Hebei Province of China [J]. *Atmospheric Environment*, 2011, **45**(27): 4735–4744.
- [41] Yang Q, Su H, Li X, *et al.* Daytime HONO formation in the suburban area of the megacity Beijing, China [J]. *Science China Chemistry*, 2014, **57**(7): 1032–1042.
- [42] 杨闻达, 程鹏, 田智林, 等. 广州市夏秋季 HONO 污染特征及白天未知源分析 [J]. *中国环境科学*, 2017, **37**(6): 2029–2039.
- Yang W D, Cheng P, Tian Z L, *et al.* Study on HONO pollution characteristics and daytime unknown sources during summer and autumn in Guangzhou, China [J]. *China Environmental Science*, 2017, **37**(6): 2029–2039.