



# 珠三角地区有机硝酸酯的模拟及其对臭氧生成的化学影响分析

陈肖睿, 王海潮, 陆克定\*

北京大学环境科学与工程学院, 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100871

\* 通讯作者, E-mail: [k.lu@pku.edu.cn](mailto:k.lu@pku.edu.cn)

收稿日期: 2017-04-13; 接受日期: 2017-09-15; 网络版发表日期: 2017-11-29

国家自然科学基金项目(批准号: 41375124、21522701、91544225、41421064)、中国科学院战略性先导科技专项项目(编号: XDB05010500)、博士点基金项目(编号: 20130001120010)和国家科技支撑计划项目(编号: 2014BAC21B01)资助

**摘要** 有机硝酸酯是大气污染过程中重要的二次污染物, 与臭氧和气溶胶的生成密切相关. 本研究以珠三角后花园地区2006年的综合观测数据为基础, 基于盒子模型搭载RACM2机理对有机硝酸酯开展模拟. 结果表明RACM2高估了日间有机硝酸酯生成速率, 优化了RACM2机理中日间有机硝酸酯的生成模块后, 有机硝酸酯的有效产率( $\alpha_{\text{eff}}$ )在0.033左右. 并根据VOC-OH反应活性、有机硝酸酯产率和臭氧生成速率三者之间的关系, 分析了有机硝酸酯的生成过程对臭氧化学的影响. 发现VOC-OH反应活性与 $\alpha_{\text{eff}}$ 呈正相关, 在高VOC-OH反应活性区域臭氧的生成受到有机硝酸酯生成增强的明显抑制, 即 $P(\text{O}_x)$ (指 $\text{O}_x$ 的生成速率,  $\text{O}_x=\text{O}_3+\text{NO}_2$ )随VOC-OH反应活性的升高而表现出先上升后下降的趋势. 这一结果表明在通过削减VOCs来控制 $\text{O}_3$ 时, 需要进一步考虑有机硝酸酯的生成所带来的化学影响; 即在珠三角光化学污染季削减臭氧时, 需要优先考虑低分子量VOCs的削减.

**关键词** 有机硝酸酯, 臭氧, RACM2, 珠三角

## 1 引言

有机硝酸酯( $\text{RONO}_2$ )是大气污染中重要的二次污染物, 对区域乃至全球的大气氧化性以及雾霾形成都有着非常重要作用(Ito等, 2009; Browne和Cohen, 2012; Khan等, 2015). 首先, 有机硝酸酯作为 $\text{NO}_x$ 的重要储库分子, 其来源去除对于 $\text{NO}_x$ 的收支具有十分重要的影响(Chen等, 1998; Liang等, 1998; Bertram等, 2013; Romer等, 2016); 其次, 日间有机硝酸酯的生成和臭氧的生成是 $\text{RO}_2$ 自由基和NO反应的两个分支, 其生成过

程在一定程度上影响着 $\text{O}_3$ 的生成(Calvert和Madronich, 1987; O'Brien等, 1998; Flocke等, 1998; Farmer等, 2011; Aruffo等, 2014); 最后, 近年来大量研究表明, 有机硝酸酯是二次有机气溶胶(secondly organic aerosol, SOA)的主要来源, 对雾霾的形成具有重要作用(Rollins等, 2009, 2012; Day等, 2010; Kiendler-Scharr等, 2016).

基于现有大气化学框架对有机硝酸酯化学过程的理解如图1所示. 在日间OH自由基与VOC通过摘氢反应或加成反应以及后续的氧化反应生成 $\text{RO}_2$ 自由基(R1, R2), 随后 $\text{RO}_2$ 自由基和NO反应生成有机硝酸酯

中文引用格式: 陈肖睿, 王海潮, 陆克定. 2018. 珠三角地区有机硝酸酯的模拟及其对臭氧生成的化学影响分析. 中国科学: 地球科学, 48: 366-378, doi: 10.1360/N072017-00120  
英文引用格式: Chen X R, Wang H C, Lu K D. 2018. Simulation of organic nitrates in Pearl River Delta in 2006 and the chemical impact on ozone production. Science China Earth Sciences, 61: 228-238, <https://doi.org/10.1007/s11430-017-9115-5>

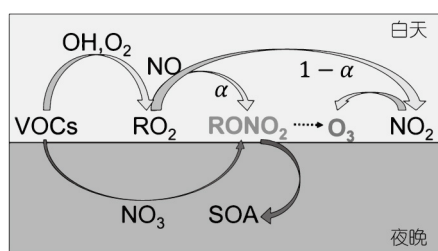
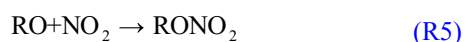
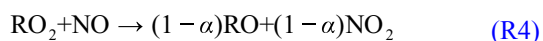
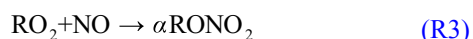


图1 大气中有机硝酸酯的生成和去除概示图

(R3). 除此之外,  $RO_2$ 和 $NO$ 还可以反应生成 $RO$ 自由基以及 $NO_2$ (R4), 两个通道的产率分别为 $\alpha$ 和 $1-\alpha$ . 由反应式可知有机硝酸酯的产率为 $\alpha=k_3/(k_3+k_4)$ , 该值一般在1~30%, 研究表明长链的 $RO_2$ 通常具有更高的 $\alpha$ 值(Arey等, 2001). 除此之外, Simpson等(2006)在香港地区的观测中发现在缺少海洋源排放传输的情况下甲基硝酸酯 $MeONO_2$ 的浓度比预测值高, 提出可能存在甲氧基( $CH_3O$ )与 $NO_2$ 反应生成有机硝酸酯的途径(R5). 该机理在后续Archibald等(2007)的模型研究中得以证明, 并指出在高浓度的 $NO_2$ 下对于 $MeONO_2$ 的生成而言反应(R5)比(R3)重要, 但目前该机理尚未广泛应用至模型. 在夜间,  $NO_3$ 自由基主导的氧化反应是有机硝酸酯的重要来源(R6). 通过该途径生成的有机硝酸酯多具有复杂官能团, 容易形成二次有机气溶胶. 大量研究结果显示有机硝酸酯在SOA中占比达到5~44%(Kiendler-Scharr等, 2016; Rollins等, 2010; Fry等, 2009; Ayres等, 2015), 且通过模型与观测对比发现夜间由 $NO_3$ 自由基氧化主导的有机硝酸酯一般带有多官能团, 是SOA的主要贡献源(Rollins等, 2012; Kiendler-Scharr等, 2016).



20世纪Fahey等(1986)发现测量的总活性氮氧化物的浓度高于单独测量的各类 $NO_x$ 物质( $NO$ 、 $NO_2$ 、 $HNO_3$ 、 $NO_3^-$ 、 $PAN$ )之和, 于是提出上述两者浓度的差值“missing  $NO_y$ ”可能由有机硝酸酯构成. Atlas(1988)

采用GC-MS在太平洋上首次实现了有机硝酸酯的外场测量, 并证明存在“missing  $NO_y$ ”, 随后大量的研究人员利用GC-MS开展有机硝酸酯的外场测量(Bottenheim等, 1993; O'Brien等, 1995, 1997, 1998; Luxenhofer等, 1996; Schneider等, 1998; Grossenbacher等, 2001; Treves和Rudich, 2003; Simpson等, 2006). 虽然该方法能分类测定不同分子量的有机硝酸酯, 但由于有机硝酸酯种类繁多, 目前尚且不能测量到完整种类的有机硝酸酯, 且GC-MS的时间分辨率较低, 对有机硝酸酯的浓度变化以及时空分布等信息的捕捉能力有限. 近年来人们利用有机硝酸酯在高温下易分解的性质, 开发了通过测量有机硝酸酯热解后生成的 $NO_2$ 来实现总有机硝酸酯的间接测量, 包括TD-LIF和TD-CRDS等, 目前该类仪器已经能够满足总有机硝酸酯的实验室和外场观测的要求(Day等, 2002, 2003, 2009; Rosen等, 2004; Murphy等, 2006; Paul等, 2009; Sobanski等, 2016, 2017; Thieser等, 2016). 结合上述测量手段的有机硝酸酯观测有助于分析有机硝酸酯的收支及其前体物的来源贡献, 厘清有机硝酸酯的化学生成机制(Perring等, 2010; Farmer等, 2011). 尽管如此, 受到测量技术的限制, 目前仍然比较缺乏基于有机硝酸酯外场测量的相关研究成果.

除了测量之外, 模型模拟或数值计算也是探索有机硝酸酯化学机制及其环境影响的有效手段(Liang等, 1998; Ito等, 2007, 2009; Xie等, 2011; Browne和Cohen, 2012; Ling等, 2016). 已有研究表明RACM机理第2版本(RACM2)对于 $HO_x$ 自由基以及 $O_3$ 浓度的模拟表现出很好的效果(Lou等, 2010; Lu等, 2012), 但缺乏相关研究来评价该套机理中对有机硝酸酯的模拟. 因此本研究以2006年珠三角后花园地区综合观测(PRIDE-PRD2006)的观测数据为基础, 首先对RACM2机理中有机硝酸酯的化学机制进行探讨, 比对模式模拟得到的有机硝酸酯的生成速率与理论计算值; 然后对RACM2中有机硝酸酯的产率 $\alpha$ 进行修正; 接着计算得到混合气团有效 $\alpha_{eff}$ 的变化范围; 最后探讨了不同VOCs气团组成下有机硝酸酯的生成与臭氧生成的化学关系.

## 2 方法

### 2.1 观测活动概述

珠三角地区位于中国广东省, 是一个涵盖了广

州、深圳、香港等大中型城市在内的工业区域和港口,其海陆空交通网络发达.该地区的快速城市化导致区域空气污染问题累积(Zhang等, 2007; Chan和Yao, 2008).2006年夏季开展的“珠三角地区空气质量区域综合观测实验”(PRIDE-PRD2006)致力于研究城市郊区环境下气相化学以及气溶胶形成过程,综合观测站点位于广州市西北方向60km(图2)处的后花园超级站(23.5°N, 113.03°E),地处水库周边,周围主要种植一些经济农作物,如荔枝和花生.该超级站受广州城区的交通污染排放较小,受生物源排放影响较多,偶尔会有周边的生物质燃烧产生污染气团.观测实验是从2006年7月3日开始至7月30日结束,为期近一个月.观测期间受亚热带气候影响,雨量丰富,期间经历了两次台风Bilis(7月15~18日)和Kaemi(7月26~29日).观测期间的温度、湿度均较高(温度28~36°C、湿度60~90%),风速普遍低于 $2\text{m s}^{-1}$ ,珠三角地区(尤其是广州市区)的污染气团在沿途充分老化,在此受体站点混合均匀.

## 2.2 痕量气体的观测

本次观测中主要的痕量气体包括 $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{NO}_y$ 、 $\text{O}_3$ 、HONO、VOCs等,相应的测量仪器概况数据见表1,详细的仪器细节可参见Lou等(2010).大部

分痕量气体的采样高度约10m, HONO和气象数据的采样口高度约7m,两个采样口水平距离约为30m.光解速率值测量手段和测量结果可参见Lu等(2012),包括 $j(\text{O}^1\text{D})$ 、 $j(\text{NO}_2)$ 、 $j(\text{HONO})$ 、 $j(\text{HCHO})$ .各类痕量气体的日间和夜间平均浓度水平在表2中给出.

## 2.3 模型与机理

本文采用搭载RACM2机理(Goliff等, 2013)的零维盒子模型对本次珠三角观测中的有机硝酸酯进行模拟,模拟中不含气溶胶相的反应过程及水平和垂直扩散,物质浓度在盒子内均匀.边界约束条件包括 $\text{O}_3$ 、HONO、 $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_3\sim\text{C}_{12}$ 的VOCs、光解速率、湿度、温度、压力,其中 $\text{C}_2\text{H}_6$ 和 $\text{C}_2\text{H}_4$ 分别用固定值1.5和3.0ppbv约束(由罐采样结果估算得到,其浓度变化对有机硝酸酯浓度影响极小), $\text{H}_2$ 的浓度则用固定值550ppbv约束.模型的时间分辨率统一为30min,同时模型对所有物质赋予了寿命为24h的干沉降过程防止一些OVOC的非正常累积.另外,模型对有机硝酸酯的归纳物质分别赋予了8h和7h的沉降过程,早期研究认为该假设是合理的(Rosen等, 2004; Perring等, 2009).上述模型的更多细节描述和准确性评估可参见之前的研究(Lou等, 2010; Lu等, 2012).

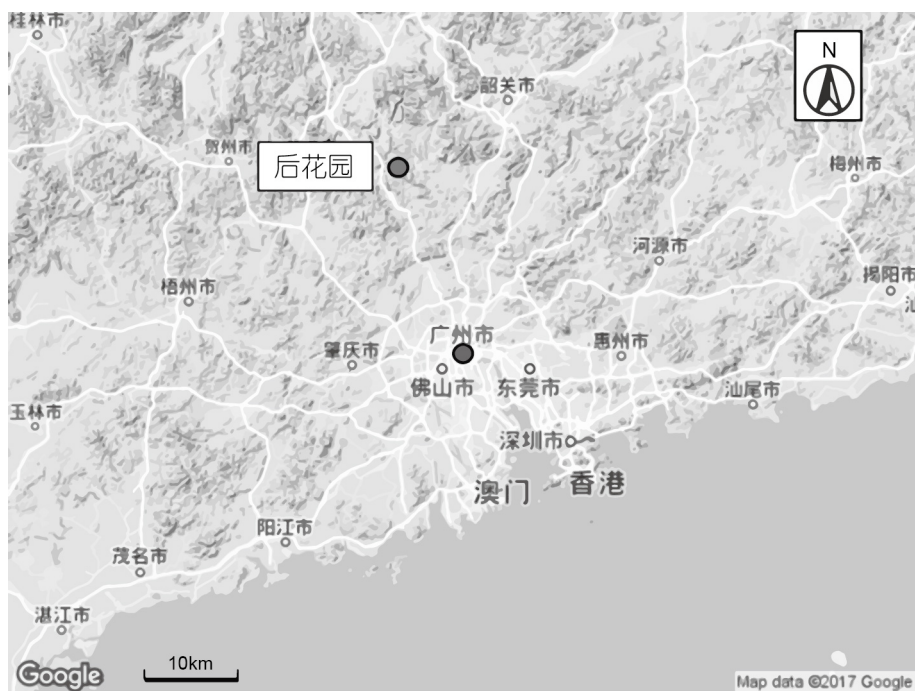


图2 观测点后花园超级站的位置

表1 观测的主要痕量气体及其测量手段<sup>a)</sup>

测量物种	测量手段	时间分辨率	检测限(1 $\sigma$ )	准确度
NO	化学发光法	1min	50pptv	7%
NO <sub>2</sub>	光转化耦合化学发光法	1min	170pptv	13%
NO <sub>y</sub>	加热Au转化耦合化学发光法	1min	68pptv	12%
O <sub>3</sub>	UV 分光光度计	1min	0.3ppbv	5%
HONO	长光程吸收光谱	5min	7pptv	10%
CO	红外光谱	1min	4ppbv	5%
CH <sub>4</sub>	傅里叶转化红外光谱	10min	0.5ppmv	4%
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	罐采样离线-GC	10s	2pptv	5%
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	罐采样离线-GC	10s	3pptv	10%
C <sub>3</sub> ~C <sub>12</sub>	在线-GC	1h	6~70pptv	10%

a) 1pptv=10<sup>-9</sup>L L<sup>-1</sup>; 1ppbv=10<sup>-3</sup>L L<sup>-1</sup>; 1ppmv=10<sup>-6</sup>L L<sup>-1</sup>

表2 观测期间主要痕量气体的平均浓度水平<sup>a)</sup>

痕量气体种类	平均体积比(ppbv)	
	日间(06:00~18:00)	夜间(18:00~06:00)
NO	4.03	3.18
NO <sub>2</sub>	9.90	17.0
NO <sub>y</sub>	15.4	23.9
O <sub>3</sub>	35.1	15.9
HONO	0.52	0.97
CO	605	725
CH <sub>4</sub>	2089	2240
Ethane <sup>*</sup>	1.5	1.5
Ethene <sup>*</sup>	3.0	3.0
Isoprene	0.98	0.79
HC3 <sup>**</sup>	4.34	5.95
HC5 <sup>**</sup>	3.09	5.32
HC8 <sup>**</sup>	2.22	4.03
OLI <sup>**</sup>	0.25	0.50
OLT <sup>**</sup>	1.55	2.60
BEN <sup>**</sup>	1.57	2.36
TOL <sup>**</sup>	3.37	6.00

a) \* 设定为常数, 由罐采样GC分析的结果估计得到, 具体见2.3节文字部分; \*\* RACM2中的归纳物质

在RACM2中有机硝酸酯主要由ONIT和ISON两种归纳物质表示, 其中ISON代表的是由异戊二烯氧化所得到的有机硝酸酯, 而ONIT则囊括了其他VOC前体物所氧化得到的有机硝酸酯. 虽然机理中仅将有机

硝酸酯简单的归纳成上述两类物质, 但对它们的生成机制仍有系统的描述. 通过比对RACM2的归并机理计算得到的有机硝酸酯生成速率和利用观测得到的各类VOC计算出的理论生成速率, 可以验证机理对有机硝酸酯生成机制描述的可靠性.

## 2.4 数据分析

当NO<sub>x</sub>浓度相对较高时, NO+RO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>+OH是HO<sub>x</sub>循环的主要终止方式, 因此RO<sub>2</sub>主要通过NO+RO<sub>2</sub>去除; 而在本次观测期间, NO<sub>x</sub>浓度相对较低, RO<sub>2</sub>主要通过RO<sub>2</sub>+HO<sub>2</sub>生成过氧化物去除, 这表明有机硝酸酯的生成受到过氧化物反应的抑制. 因此定义了一个参数 $\beta$ 表示RO<sub>2</sub>与NO反应在RO<sub>2</sub>的所有反应中的占比, 具体的计算如式1所示:

$$\beta = \frac{P(\text{RO}_2 + \text{NO})}{P(\text{RO}_2 + \text{HO}_2) + P(\text{RO}_2 + \text{R}'\text{O}_2) + P(\text{RO}_2 + \text{NO})} \quad (1)$$

日间有机硝酸酯的生成速率可以通过OH自由基与前体物VOCs的浓度计算得到. 基于观测得到的各类VOCs我们可以通过式(2)计算得到有机硝酸酯在白天的生成速率:

$$P(\sum \text{RONO}_2)_{\text{calc}} = \sum_i \beta_i \alpha_i k_{\text{OH}+\text{RH}_i} [\text{OH}][\text{RH}_i] \quad (2)$$

式(2)所代表的反应步骤是有机硝酸酯在白天生成的决速反应(Rosen等, 2004; Perring等, 2010; Browne等, 2013), 其中[RH<sub>i</sub>]为实测的第*i*种VOC浓度,  $k_{\text{OH}+\text{RH}_i}$ 和



$\alpha_i$ 分别表示OH自由基和第*i*种VOCs的反应速率以及有机硝酸酯的产率, 本研究中观测到的各类VOCs名称及其在计算中使用的相关参数见表3.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 NO<sub>2</sub>的缺失

“missing NO<sub>2</sub>”(NO<sub>2</sub>=NO<sub>y</sub>-NO<sub>x</sub>)是指测量的总NO<sub>2</sub>

与分类测量的ΣNO<sub>2*i*</sub>之间的差值, 而“missing NO<sub>y</sub>”是测量的总NO<sub>y</sub>与分类测量ΣNO<sub>y*i*</sub>的之间的差值. 早期研究表明在中纬度内陆地区“missing NO<sub>y</sub>”占NO<sub>y</sub>之比能达到10~60%, 且浓度呈现清晰的日变化以及季节变化规律, 一般在夏季或午后较高, 说明了该部分物质和光化学过程关系密切(Buhr等, 1990; Parrish等, 1993; Sandholm等, 1994; Hayden等, 2003; Horii等, 2005). Day等(2003)研究表明有机硝酸酯在NO<sub>y</sub>中占比显著, 能够

表3 观测的各类VOCs及用来计算P(O<sub>3</sub>)、P(ΣRONO<sub>2</sub>)、VOC-OH反应活性所使用的 $\alpha$ 和 $k_{OH}$ <sup>a)</sup>

VOCs物种	产率 $\alpha$	$k_{OH}(\text{cm}^3 \text{s}^{-1})$	VOCs物种	产率 $\alpha$	$k_{OH}(\text{cm}^3 \text{s}^{-1})$
Alkanes					
Methane	0.001	$6.34 \times 10^{-15}$	2,2-Dimethylbutane	0.152	$2.34 \times 10^{-12}$
Ethane	0.009	$2.58 \times 10^{-13}$	2,3-Dimethylbutane	0.061	$5.78 \times 10^{-12}$
Propane	0.036	$1.10 \times 10^{-12}$	2,3-Dimethylpentane**	—	—
<i>n</i> -Butane	0.083	$2.54 \times 10^{-12}$	2,4-Dimethylpentane**	—	—
Isobutane	0.027	$2.19 \times 10^{-12}$	2-Methylpentane	0.111	$5.30 \times 10^{-12}$
<i>n</i> -Pentane	0.123	$4.00 \times 10^{-12}$	2-Methylhexane	0.205	$6.86 \times 10^{-12}$
Isopentane	0.075	$3.90 \times 10^{-12}$	2-Methylheptane**	—	—
<i>n</i> -Hexane	0.212	$5.45 \times 10^{-12}$	3-Methylpentane	0.109	$5.40 \times 10^{-12}$
<i>n</i> -Heptane	0.278	$7.02 \times 10^{-12}$	3-Methylhexane	0.192	$7.15 \times 10^{-12}$
<i>n</i> -Octane	0.346	$8.71 \times 10^{-12}$	3-Methylheptane**	—	—
<i>n</i> -Nonane	0.393	$9.99 \times 10^{-12}$	Cyclopentane*	0.045	$4.97 \times 10^{-12}$
<i>n</i> -Decane	0.417	$1.12 \times 10^{-11}$	Cyclohexane*	0.16	$6.97 \times 10^{-12}$
<i>n</i> -Undecane	0.431	$1.29 \times 10^{-11}$	Methylcyclopentane	0.14	$5.60 \times 10^{-12}$
<i>n</i> -Dodecane	0.440	$1.39 \times 10^{-11}$	Methylcyclohexane	0.17	$9.64 \times 10^{-12}$
Alkenes					
Ethene	0.0005	$8.20 \times 10^{-12}$	<i>cis</i> -2-Butene	0.041	$5.64 \times 10^{-11}$
Propylene	0.021	$2.63 \times 10^{-11}$	<i>trans</i> -2-Butene	0.041	$6.40 \times 10^{-11}$
1-Butene	0.039	$3.14 \times 10^{-11}$	<i>cis</i> -2-Pentene	0.064	$6.70 \times 10^{-11}$
1-Pentene	0.059	$3.14 \times 10^{-11}$	<i>trans</i> -2-Pentene	0.064	$6.70 \times 10^{-11}$
Isoprene	0.07 <sup>c</sup>	$1.01 \times 10^{-10}$			
Aromatics					
Benzene	0.029	$1.22 \times 10^{-12}$	<i>m</i> -Xylene	0.074	$2.3 \times 10^{-11}$
Ethylbenzene	0.072	$7.00 \times 10^{-12}$	<i>p</i> -Xylene	0.097	$1.43 \times 10^{-11}$
<i>n</i> -Propylbenzene	0.093	$5.80 \times 10^{-12}$	<i>p</i> -Diethylbenzene**	—	—
Isopropylbenzene	0.11	$6.30 \times 10^{-12}$	<i>m</i> -Diethylbenzene**	—	—
Toluene	0.079	$5.96 \times 10^{-12}$	Styrene	0	$5.80 \times 10^{-11}$
<i>m</i> -Ethyltoluene	0.094	$1.86 \times 10^{-11}$	1,2,3-Trimethylbenzene	0.105	$3.27 \times 10^{-11}$
<i>o</i> -Ethyltoluene	0.106	$1.19 \times 10^{-11}$	1,2,4-Trimethylbenzene	0.105	$3.25 \times 10^{-11}$
<i>p</i> -Ethyltoluene	0.137	$1.18 \times 10^{-11}$	1,3,5-Trimethylbenzene	0.127	$5.76 \times 10^{-11}$
<i>o</i> -Xylene	0.081	$1.36 \times 10^{-11}$			

a)  $\alpha$ , VOCs的有机硝酸酯产率, 来自Master Chemical Mechanism: <http://mcm.leeds.ac.uk/MCM/>;  $k_{OH}$ , VOCs的OH自由基反应活性 $k_{OH}$ 来自Master Chemical Mechanism ( $T=298 \text{ K}$ ); \*,  $\alpha$ 和 $k_{OH}$ 的值来自(Lockwood等, 2010); \*\*, 在MCM中无该VOCs的相关参数, 本研究的计算中使用 $\alpha=0.05$ 和 $k_{OH}=1.0 \times 10^{-12}$

较好的和“missing NO<sub>y</sub>”吻合, 因此认为“missing NO<sub>y</sub>”中主要成分是有有机硝酸酯. 由于广州及周边地区机动车和生物质燃烧等排放, 造成后花园地区NO<sub>x</sub>浓度升高(NO<sub>x</sub>浓度中值占NO<sub>y</sub>中值的70%), 从而导致“missing NO<sub>y</sub>”日变化趋势不显著, 而通过研究“missing NO<sub>2</sub>”可以排除高浓度NO<sub>x</sub>的影响, 因此可以借助该参数来反映有机硝酸酯的日变化、占比等特征, 此举等效于研究“missing NO<sub>y</sub>”.

本次观测中测量的 $\Sigma\text{NO}_z$ 包括HNO<sub>3</sub>、HONO、 $\Sigma\text{PNs}$ (PAN+PPN), 其各自的日均浓度变化如图3a所示, HNO<sub>3</sub>、HONO、 $\Sigma\text{PNs}$ 各占NO<sub>2</sub>的20%左右, 剩余的40%即为“missing NO<sub>2</sub>”. N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>在观测期间没有测量值, 通过上文所述的盒子模型得到约占NO<sub>2</sub>的0.5%左右, 其中模型无N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的非均相摄取模块, 模拟N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>平均浓度约为18pptv, NO<sub>2</sub>平均浓度约为3.7ppbv. 若“missing NO<sub>2</sub>”全部由有机硝酸酯构成, 那么珠三角地区的有机硝酸酯占NO<sub>2</sub>的比例接近40%. 表4总结了近年观测中有机硝酸酯在NO<sub>y</sub>或NO<sub>2</sub>中的占比, 可以看到在

有 $\Sigma\text{RONO}_2$ 的观测中, 郊区的有机硝酸酯在NO<sub>y</sub>中占比相对城市地区较高, 这是因为这些地区普遍处于城区的下风向, 气团老化程度高(Murphy等, 2006). 而在航测中由于飞机飞行高度通常超过混合层, NO被滴定使得有机硝酸酯的占比较高. 在总结的观测中, 仅有美国德州和加州的两次观测有 $\Sigma\text{RONO}_2/\text{NO}_2$ 的统计值, 其最大占比不超过50%, 且高占比的情况集中出现在冬季, 夏季的 $\Sigma\text{RONO}_2/\text{NO}_2$ 值在20~30%变化(Day等, 2003). 本次夏季观测地地处北半球中低纬度, 与上述两次观测所处纬度类似, “missing NO<sub>2</sub>”/NO<sub>y</sub>的变化范围为0.2~90%, “missing NO<sub>2</sub>”/NO<sub>y</sub>最大值为56.7%, 高值均超过历次的观测. 若假设“missing NO<sub>2</sub>”主要由有机硝酸酯组成, 则说明后花园地区有机硝酸酯可能在氮氧化物的收支中起到十分重要的作用.

在光照条件下有机硝酸酯的生成机制与O<sub>3</sub>的生成是并行的, 在光化学污染严重的时段, 有机硝酸酯的浓度也会处于较高水平. 我们选取了观测期间最大O<sub>3</sub>连续8h平均浓度高于100 $\mu\text{g m}^{-3}$ 的日期作为污染天(分

表4 城区、郊区及航测所得 $\Sigma\text{RONO}_2/\text{NO}_y$ 与 $\Sigma\text{RONO}_2/\text{NO}_2$ <sup>a)</sup>

测量地点	测得有机硝酸酯种类	$\Sigma\text{RONO}_2/\text{NO}_y$	$\Sigma\text{RONO}_2/\text{NO}_2$	参考文献
城区				
Vancouver, BC*	12 C <sub>3</sub> ~C <sub>6</sub> mono 6 C <sub>2</sub> ~C <sub>6</sub> hydroxy	0.25~2.5%	NA	O'Brien等, 1997
La Porte, Texas*	$\Sigma\text{RONO}_2$	0.0~11%	0.0~49%	Rosen等, 2004
Granite Bay, CA	$\Sigma\text{RONO}_2$	4.3~9.5%	NA	Murphy等, 2006
郊区				
Hastings, Ontario*	12 C <sub>3</sub> ~C <sub>6</sub> mono 4 C <sub>2</sub> ~C <sub>4</sub> hydroxy 1 C <sub>4</sub> di	0.50~3.0%	NA	O'Brien等, 1995
Pellston, Michigan*	C <sub>3</sub> ~C <sub>5</sub> mono Isoprene Nitrates	0.0~6.0%	NA	Grossenbacher等, 2001; Ostling等, 2001
UC-BFRS, CA*	$\Sigma\text{RONO}_2$	6.0~37%	10~50%	Day等, 2003, 2008
Big Hills, CA	$\Sigma\text{RONO}_2$	17~27%	NA	Murphy等, 2006
航测				
Eastern US	$\Sigma\text{RONO}_2$	12~20%	NA	Perring等, 2009
Mexico City	$\Sigma\text{RONO}_2$	10~20%	NA	Perring等, 2010
Canadian Boreal Forest	$\Sigma\text{RONO}_2$	22%	NA	Browne等, 2013
North Pacific*	$\Sigma\text{RONO}_2$	3.0~20%	NA	Bertram等, 2013
London**	$\Sigma\text{RONO}_2$	7.0~25%	NA	Aruffo等, 2014

a) \*, 测量时间段为白天(8:00~20:00)或 $\text{SZA}<90^\circ$ ; \*\*, 测量时间为9:55~14:10(UTC);  $\Sigma\text{RONO}_2/\text{NO}_y$ 和 $\Sigma\text{RONO}_2/\text{NO}_2$ 数值为该参数在测量期间的变化范围或中值, NA代表无参数

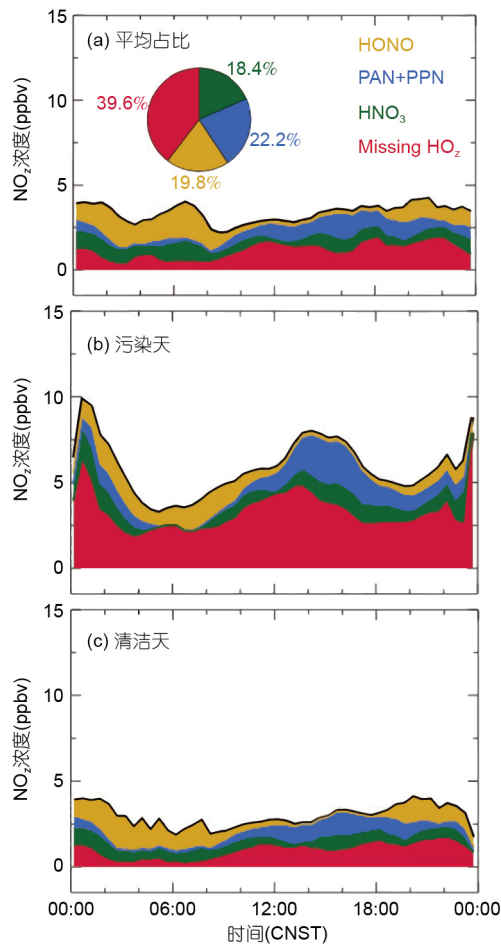


图3 NO<sub>2</sub>组成的浓度日均变化及各组分占比

(a) 整个观测期间的浓度日均变化; (b) 空气污染阶段的浓度日均变化, 污染阶段表示O<sub>3</sub>连续8h平均浓度超过100 $\mu\text{g m}^{-3}$ (共3天); (c) 空气清洁阶段浓度日均变化

别是7月10、18、23日), 其余为清洁天, 分析了NO<sub>2</sub>各组分与“missing NO<sub>2</sub>”的日均变化情况(图3b和c)。污染天“missing NO<sub>2</sub>”浓度在下午时段出现峰值约5ppbv, 表明有机硝酸酯可能在光化学污染严重的时段会出现浓度高值, 这为SOA的生成创造了有利条件, 从而可能促使O<sub>3</sub>和PM<sub>2.5</sub>双高的污染现象出现。而在清洁天, NO<sub>2</sub>的日均浓度变化不明显, 浓度峰值出现在夜间且低于2ppbv。

### 3.2 RACM2中有机硝酸酯的生成速率

通过比对式1计算得到的有机硝酸酯生成速率(称为计算值)与基于RACM2机理模拟得到的有机硝酸酯

生成速率(称为模拟值), 可以判断RACM2机理对有机硝酸酯生成机制描述的可靠性。两者的比对结果如图4所示, 其中线代表模拟值 $P(\sum\text{RONO}_2)_{\text{Model}}$ , 点表示计算值 $P(\sum\text{RONO}_2)_{\text{Calc}}$ 。模拟值与计算值的有机硝酸酯生成速率在变化趋势上基本一致, 均在正午到下午时段出现最大值(峰值范围为0.2~0.7ppbv h<sup>-1</sup>), 说明RACM2机理对有机硝酸酯的生成速率归并具有较好的代表性, 与现行的有机硝酸酯生成机制基本吻合, 但从数值水平来看模拟值比计算值平均高27%左右, 主要是由于机理中各类归纳VOC(HC3、HC5、HC8、ISO、BEN、TOL等)的有机硝酸酯产率 $\alpha$ 偏高导致。

在RACM2机理中, 不同VOCs按照其OH自由基反应活性进行分类归纳, 而各归纳物质的有机硝酸酯产率是根据该归纳物质所包含的实际化学物质的美国源排放强度加权得到的, 与本次观测的化学条件不完全一致。为了提高有机硝酸酯产率的计算精度, 我们基于本次观测所得到的VOCs数据, 依据RACM2机理中的VOCs分类方式重新加权计算了各归纳物质的有机硝酸酯产率。修改前和修改后的 $\alpha$ 值分别用 $\alpha(\text{RACM2})$ 和 $\alpha(\text{revised})$ 表示, 结果如表5所示, 原始产率较低的芳香烃类物质经修改后略有提高, 而产率较高的长链烷烃如HC8和异戊二烯ISO则在修改后降低。通过计算光照条件下有机硝酸酯化学生成来源可知, 异戊二烯所氧化得到的有机硝酸酯在白天占比超过50%, 是最主要的贡献源, 这与观测地点周围植被覆盖率大、生物源VOC排放显著有关。而HC8与异戊二烯的有机硝酸酯产率的下降导致 $P(\sum\text{RONO}_2)_{\text{Model}}$ 明显减小。图5表示 $\alpha$ 值修正前后模拟的有机硝酸酯生成速率与计算值的相关性分析结果。虽然修正前后模拟值和计算值的相关性都较强, 但经过 $\alpha$ 值修正后, 模拟值和计算值之间的斜率为基本为1( $\approx 0.95$ ), 说明经过修正后的RACM2所模拟得到的有机硝酸酯生成速率与计算值基本吻合, 也说明在使用归纳机理模拟有机硝酸酯时 $\alpha$ 值本地化的重要性。

### 3.3 $\alpha_{\text{eff}}$ 与臭氧生成的抑制

从反应式R3、R4可知, 对于不同的VOC前体物均存在相对应的RONO<sub>2</sub>反应途径占比 $\alpha$ , 剩余的1- $\alpha$ 通道则会生成NO<sub>2</sub>, RO也会继续与O<sub>2</sub>、NO反应生成NO<sub>2</sub>, 并最终光解产生O<sub>3</sub>。对于一般的VOC而言, 1分子的

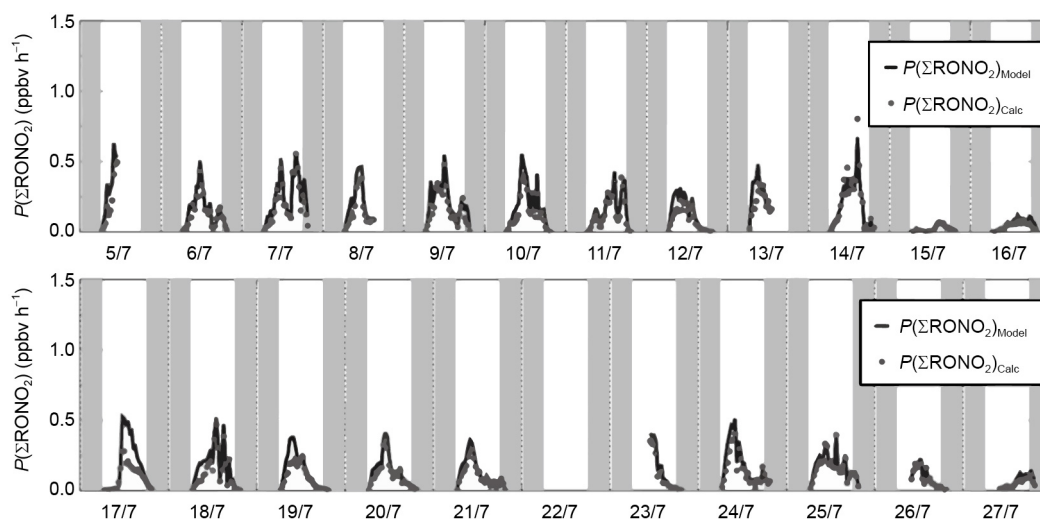


图4 观测期间(太阳高度角小于90°) $P(\Sigma\text{RONO}_2)_{\text{Model}}$ 与 $P(\Sigma\text{RONO}_2)_{\text{Calc}}$ 的变化情况  
 线表示模拟得到的 $P(\Sigma\text{RONO}_2)_{\text{Model}}$ 、点表示 $P(\Sigma\text{RONO}_2)_{\text{Calc}}$

表5 RACM2中各VOC归纳物的有机硝酸酯原始产率及经过观测浓度修正后的产率

VOC(RACM2)	产率 $\alpha$ (RACM2)	产率 $\alpha$ (修正)
XYO	0.05	0.085
XYM	0.05	0.093
XYP	0.05	0.134
TOL	0.05	0.05
sBEN	0.029	0.029
OLI	0.06	0.047
OLT	0.04	0.041
HC3	0.065	0.059
HC5	0.136	0.158
HC8	0.248	0.231
ISO	0.12	0.07

VOC能够导致2分子的NO转化成NO<sub>2</sub>或生成1分子的RONO<sub>2</sub>, 少数VOC的后续反应则能导致更多的NO被氧化为NO<sub>2</sub>. 若将混合VOCs气团看作由一类特定的VOC组成, 则该气团也有其自身的产率 $\alpha$ , 定义为有效有机硝酸酯产率 $\alpha_{\text{eff}}$ . 在之前的研究中,  $\alpha_{\text{eff}}$ 的计算方式为

$$\alpha_{\text{eff}} = \frac{\bar{\gamma}}{\frac{\Delta(\text{O}_x)}{\Delta(\Sigma\text{RONO}_2)} - \bar{\gamma}}, \quad (3)$$

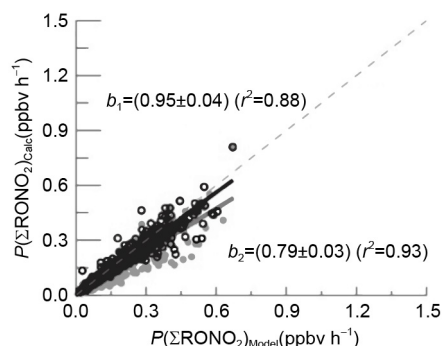


图5 基于VOC观测结果计算和RACM2模拟得到的有机硝酸酯生成速率相关性

实心点表示RACM2机理中有机硝酸酯产率为原始值, 基于美国排放清单得到; 空心点表示RACM2机理中的有机硝酸酯产率经过我国实际观测浓度的修正

式中,  $\Delta(\text{O}_x)$ 和 $\Delta(\Sigma\text{RONO}_2)$ 分别表示 $\text{O}_x$ 和 $\Sigma\text{RONO}_2$ 的浓度变化(用 $\text{O}_x = \text{O}_3 + \text{NO}_2$ 代替 $\text{O}_3$ 能更好的代表R3的反应速率),  $\bar{\gamma}$ 表示VOCs能够产生的NO<sub>2</sub>分子数. 该计算方式只有在 $\text{O}_3$ 、RONO<sub>2</sub>的去除、传输作用相对于其生成作用可以忽略时才能成立(Rosen等, 2004). 而本次观测中由于缺少有机硝酸酯浓度的观测值, 且对于臭氧的传输作用没有定量, 因此在本研究中对 $\alpha_{\text{eff}}$ 的计算采用

$$\alpha_{\text{eff}} = \frac{P(\Sigma\text{RONO}_2)}{P(\Sigma\text{RONO}_2) + P(\text{O}_x) - P(\text{HO}_2 + \text{NO})}, \quad (4)$$



式中,  $P(O_x)$ 与 $P(\Sigma RONO_2)$ 均是通过模型模拟得到的速率值, 该方法与Browne和Cohen(2012)中对 $\alpha_{\text{eff}}$ 的计算方式类似.

观测期间的 $\alpha_{\text{eff}}$ 在太阳天顶角 $<90^\circ$ 的时间段内中值为0.033, 日变化(仅对太阳天顶角 $<90^\circ$ 的时间段计算)如图6所示, 可以发现其平均值从日出前的0.03爬升至日出后的0.04, 主要原因可能是在日出后生物源排放大量BVOCs, 这些BVOCs的有机硝酸酯产率较夜间积累的小分子VOCs高, 使得 $\alpha_{\text{eff}}$ 升高. 纵观整个观测期间, 该参数值最大变化幅度接近0.06. 由图6可以看到, 同样在乡村地区观测计算得到的 $\alpha_{\text{eff}}$ 值中, Mexico City和Texas州的 $\alpha_{\text{eff}}$ 高于本次观测值(Rosen等, 2004; Farmer等, 2011), 而加州(CA)的观测值则略低(Day等, 2003), 总的来说本次观测中的 $\alpha_{\text{eff}}$ 处于中等水平, 在部分时段有高值(约0.06)出现, 说明了在OH自由基氧化VOCs的过程中, 臭氧的生成在部分时段被抑制得较为显著. 另外, 有研究指出即使是低有机硝酸酯产率的VOCs对 $O_3$ 生成的抑制作用也不可被忽略(Ling等, 2016).

由表3可以得到, 不同的VOCs分子具有不同的有机硝酸酯产率 $\alpha$ , 导致气团的有机硝酸酯有效产率 $\alpha_{\text{eff}}$ 与其VOCs的组成和浓度水平密切相关. 当VOCs中普遍以高分子量的VOCs为主时,  $\alpha_{\text{eff}}$ 较高; 当VOCs中普遍以低分子量的VOCs为主时,  $\alpha_{\text{eff}}$ 较低. 如图7a所示, 我们发现观测期间气团的VOC-OH反应活性与 $\alpha_{\text{eff}}$ 呈现较好的正相关( $R^2=0.435$ ), 主要原因是气团的VOCs组成发生明显变化. 当气团中主要以低分子VOCs为主时, 整体的VOC-OH反应活性与 $\alpha_{\text{eff}}$ 都偏低, 当气团转变为以高分子VOCs为主时, 其VOC-OH反应活性与 $\alpha_{\text{eff}}$ 都会升高.

在气团组分由小分子VOCs主导逐渐转变为由高分子VOCs主导的过程中, VOC-OH反应活性与 $\alpha_{\text{eff}}$ 同时升高, 使得臭氧的生成受到有机硝酸酯生成的抑制作用加强, 从而出现如图7b所示的 $P(O_x)$ 随VOC-OH反应活性变化的规律( $8\text{ppbv}<[\text{NO}_x]<12\text{ppbv}$ ), 即在VOC-OH反应活性不断升高的过程中,  $P(O_x)$ 先快速升高至峰值, 后缓慢下降至接近零, 这与Farmer等(2011)的研究结果类似. 利用臭氧生成速率的决速步骤计算式(5)可以更好的理解上述现象:

$$P(O_x) = \bar{\gamma}\bar{\beta}(1-\alpha_{\text{eff}})\sum_i k_{\text{OH}+\text{RH}_i}[\text{OH}][\text{RH}_i], \quad (5)$$

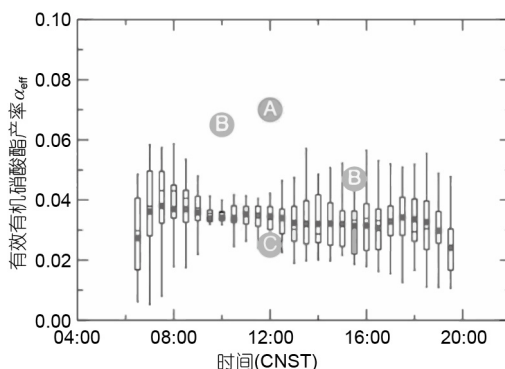


图6 观测期间 $\alpha_{\text{eff}}$ 的日变化箱式图  
仅对太阳天顶角 $<90^\circ$ 进行计算, 其中点代表均值. A, Mexico City(Farmer等, 2011); B, La Porte, Texas的早晨(09:00~12:00)与下午(14:00~18:00)平均(Rosen等, 2004); C, UC-BFRS, CA(Day等, 2003)

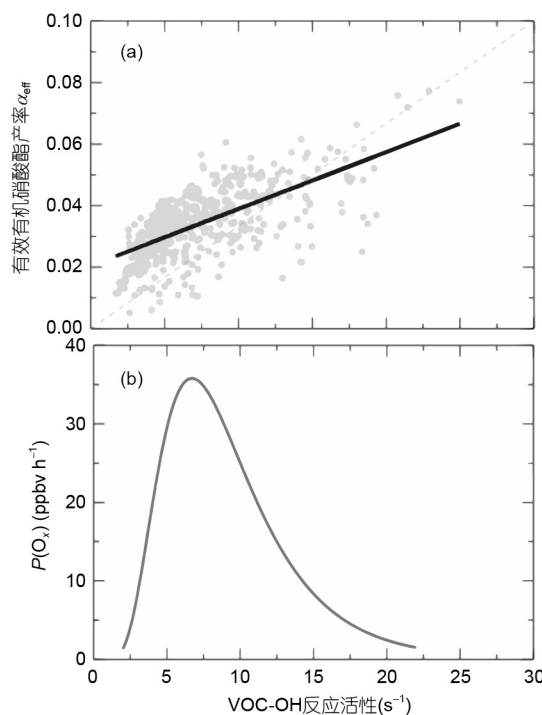


图7 气团VOC-OH反应活性与 $\alpha_{\text{eff}}$ 之间的相关关系(a)和 $P(O_x)$ 随VOC-OH反应活性变化趋势(b)  
(a)  $R^2=0.435$ ; (b)  $8\text{ppbv}<[\text{NO}_x]<12\text{ppbv}$

式中, 将VOCs气团看作一个整体,  $\bar{\gamma}$ 代表气团中的VOC分子平均可以产生的 $\text{NO}_2$ 分子数, 该值一般假定为2, 在下述分析中我们假定其为常数;  $\bar{\beta}$ 的计算和定义见2.4;  $\sum_i k_{\text{RH}_i+\text{OH}}[\text{RH}_i]$ 为整个气团的VOC-OH反应活性;  $[\text{OH}]$ 为OH自由基的浓度, 该计算式与之前的研究中所使

用的计算方式类似(Rosen等, 2004; Browne等, 2013; Perring等, 2013). 假设 $\text{NO}_x$ 浓度不发生显著改变, 当气团中VOC组分发生转变, VOC-OH反应活性不断升高即 $\sum k_{\text{RH}_i+\text{OH}}[\text{RH}_i]$ 增大时,  $(1-\alpha_{\text{eff}})$ 与 $\bar{\beta}$ 变小, 使得 $P(\text{O}_x)$ 会在某个位置达到峰值.  $\text{RONO}_2$ 作为链终止产物, 可去除NO和 $\text{RO}_2$ . 对于臭氧的化学生成而言, 在NO相对于VOC-OH反应活性较高的条件下, NO的去除有利于 $\text{NO}_2$ 的光解和臭氧的生成. 从图7b中可以看出, 当VOC-OH反应活性较低时, 对于臭氧生成而言NO浓度处于相对性较高的状态. 此时随着VOC-OH反应活性的升高,  $\text{RONO}_2$ 快速生成去除NO, 促进 $\text{NO}_2$ 的光解和臭氧的形成; 当VOC-OH反应活性继续升高, NO成为臭氧生成的限制性因素, 此时 $\text{RONO}_2$ 的继续生成会导致臭氧生成减少. 这与经典的EKMA曲线所描述的 $P(\text{O}_x)$ 变化规律不同(唐孝炎等, 2006), 在传统的EKMA分析中, 前提假设是VOCs的组分固定, 因而 $\alpha_{\text{eff}}$ 也为定值.

在研究臭氧生成机制时, 很少有研究者会注意有机硝酸酯生成对其的抑制作用(Wang等, 2017), 本研究表明随着VOCs气团组分的改变, 其有机硝酸酯的光化学生成对臭氧生成的抑制作用也会发生变化. 当臭氧的生成处于 $P(\text{O}_x)$ 随VOC-OH活性的升高而降低的区域时, 削减高分子量的VOCs会导致 $P(\text{O}_x)$ 升高. 这一结果预示着在削减VOCs控制臭氧时, 需要视情况来判定削减高分子量还是低分子量VOCs, 从而有效的降低 $P(\text{O}_x)$ .

## 4 结论

(1) 在珠三角的大型综合观测(PRIDE-PRD2006)中发现“missing  $\text{NO}_2$ ”占比较高接近40%, 表明珠三角地区可能存在高浓度的有机硝酸酯. 同时在臭氧污染天, “missing  $\text{NO}_2$ ”浓度较清洁天高, 且出现明显的日间高峰, 这与臭氧浓度变化情况类似. 也表明日间可能有较高浓度水平的有机硝酸酯存在.

(2) 利用得到的VOCs与OH自由基浓度数据, 根据有机硝酸酯决速步骤计算得到观测期间总有机硝酸酯生成速率 $P(\Sigma\text{RONO}_2)_{\text{Calc}}$ , 将其与盒子模型耦合RACM2机理模拟得到的 $P(\Sigma\text{RONO}_2)_{\text{Model}}$ 进行比对发现虽然两者在变化趋势上吻合( $R^2=0.93$ ), 但模拟值高于计算值. 随后通过将机理中的有机硝酸酯产率根据本次观测结果进行本地化后, 得到的模拟值与计算值大小吻合

较好, 斜率接近1, 说明在使用归纳机理模拟有机硝酸酯生成时, 需要将机理中归纳物质的产率进行本地化.

(3) 通过模式模拟有机硝酸酯与臭氧的化学生成速率可计算得到气团的有效有机硝酸酯产率 $\alpha_{\text{eff}}$  (约为0.033), 相较于其他研究, 本观测期间的 $\alpha_{\text{eff}}$ 值处于中等水平. 另外, 气团中VOCs组分的改变是使VOC-OH反应活性与 $\alpha_{\text{eff}}$ 存在正相关关系的主要因素, 因此 $P(\text{O}_x)$ 随着VOC-OH反应活性呈现先升高后降低的变化趋势. 故在珠三角地区考虑通过控制VOCs浓度来削减臭氧浓度时, 应视不同情况制定相应的VOC控制策略. 在高VOCs活性的城市及周边地区, 应该优先考虑低分子量VOCs的削减, 从而有效抑制臭氧污染.

## 参考文献

- 唐孝炎, 张远航, 邵敏. 2006. 大气环境化学. 第2版. 北京: 高等教育出版社
- Archibald A T, Khan M A H, Watson L A, Clemitshaw K C, Utembe S R, Jenkin M E, Shallcross D E. 2007. Comment on “Long-term atmospheric measurements of  $\text{C}_1$ – $\text{C}_5$  alkyl nitrates in the Pearl River Delta region of southeast China” by Simpson et al. *Atmos Environ*, 41: 7369–7370
- Arey J, Aschmann S M, Kwok E S C, Atkinson R. 2001. Alkyl nitrate, hydroxyalkyl nitrate, and hydroxycarbonyl formation from the  $\text{NO}_x$ -air photooxidations of  $\text{C}_5$ – $\text{C}_8$  *n*-alkanes. *J Phys Chem A*, 105: 1020–1027
- Aruffò E, Di Carlo P, Dari-Salisburgo C, Biancofiore F, Giammaria F, Busilacchio M, Lee J, Moller S, Hopkins J, Punjabi S, Bauguitte S, O’Sullivan D, Percival C, Le Breton M, Muller J, Jones R, Forster G, Reeves C, Heard D, Walker H, Ingham T, Vaughan S, Stone D. 2014. Aircraft observations of the lower troposphere above a megacity: Alkyl nitrate and ozone chemistry. *Atmos Environ*, 94: 479–488
- Atlas E. 1988. Evidence for  $\geq\text{C}_3$  alkyl nitrates in rural and remote atmospheres. *Nature*, 331: 426–428
- Ayres B R, Allen H M, Draper D C, Brown S S, Wild R J, Jimenez J L, Day D A, Campuzano-Jost P, Hu W, de Gouw J, Koss A, Cohen R C, Duffey K C, Romer P, Baumann K, Edgerton E, Takahama S, Thornton J A, Lee B H, Lopez-Hilfiker F D, Mohr C, Wennberg P O, Nguyen T B, Teng A, Goldstein A H, Olson K, Fry J L. 2015. Organic nitrate aerosol formation via  $\text{NO}_3$ +biogenic volatile organic compounds in the southeastern United States. *Atmos Chem Phys*, 15: 13377–13392
- Bertram T H, Perring A E, Wooldridge P J, Dibb J, Avery M A, Cohen R C. 2013. On the export of reactive nitrogen from Asia:  $\text{NO}_x$  partitioning and effects on ozone. *Atmos Chem Phys*, 13: 4617–4630

- Bottenheim J W, Barrie L A, Atlas E. 1993. The partitioning of nitrogen oxides in the lower Arctic troposphere during spring 1988. *J Atmos Chem*, 17: 15–27
- Browne E C, Cohen R C. 2012. Effects of biogenic nitrate chemistry on the NO<sub>x</sub> lifetime in remote continental regions. *Atmos Chem Phys*, 12: 11917–11932
- Browne E C, Min K E, Wooldridge P J, Apel E, Blake D R, Brune W H, Cantrell C A, Cubison M J, Diskin G S, Jimenez J L, Weinheimer A J, Wennberg P O, Wisthaler A, Cohen R C. 2013. Observations of total RONO<sub>2</sub> over the boreal forest: NO<sub>x</sub> sinks and HNO<sub>3</sub> sources. *Atmos Chem Phys*, 13: 4543–4562
- Buhr M P, Parrish D D, Norton R B, Fehsenfeld F C, Sievers R E, Roberts J M. 1990. Contribution of organic nitrates to the total reactive nitrogen budget at a rural eastern U.S. site. *J Geophys Res*, 95: 9809–9816
- Calvert J G, Madronich S. 1987. Theoretical study of the initial products of the atmospheric oxidation of hydrocarbons. *J Geophys Res*, 92: 2211–2220
- Chan C K, Yao X. 2008. Air pollution in mega cities in China. *Atmos Environ*, 42: 1–42
- Chen X, Hulbert D, Shepson P B. 1998. Measurement of the organic nitrate yield from OH reaction with isoprene. *J Geophys Res*, 103: 25563–25568
- Day D A, Wooldridge P J, Dillon M B, Thornton J A, Cohen R C. 2002. A thermal dissociation laser-induced fluorescence instrument for in situ detection of NO<sub>2</sub>, peroxy nitrates, alkyl nitrates, and HNO<sub>3</sub>. *J Geophys Res*, 107: ACH 4-1–ACH 4-14
- Day D A, Wooldridge P J, Cohen R C. 2008. Observations of the effects of temperature on atmospheric HNO<sub>3</sub>, ΣANs, ΣPNs, and NO<sub>x</sub>: Evidence for a temperature-dependent HO<sub>x</sub> source. *Atmos Chem Phys*, 8: 1867–1879
- Day D A, Farmer D K, Goldstein A H, Wooldridge P J, Minejima C, Cohen R C. 2009. Observations of NO<sub>x</sub>, ΣPNs, ΣANs, and HNO<sub>3</sub> at a rural site in the California Sierra Nevada Mountains: Summertime diurnal cycles. *Atmos Chem Phys*, 9: 4879–4896
- Day D A, Dillon M B, Wooldridge P J, Thornton J A, Rosen R S, Wood E C, Cohen R C. 2003. On alkyl nitrates, O<sub>3</sub>, and the “missing NO<sub>x</sub>”. *J Geophys Res*, 108: 4501
- Day D A, Liu S, Russell L M, Ziemann P J. 2010. Organonitrate group concentrations in submicron particles with high nitrate and organic fractions in coastal southern California. *Atmos Environ*, 44: 1970–1979
- Fahey D W, Norton R B, Liu S C, Hubler G, Williams E J, Fehsenfeld F C, Parrish D D, Ridley B A, Singh H B. 1986. Reactive nitrogen species in the troposphere: Measurements of NO, NO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, particulate nitrate, peroxyacetyl nitrate (PAN), O<sub>3</sub>, and total reactive odd nitrogen (NO<sub>y</sub>) at Niwot Ridge, Colorado. *J Geophys Res*, 91: 9781–9793
- Farmer D K, Perring A E, Wooldridge P J, Blake D R, Baker A, Meinardi S, Huey L G, Tanner D, Vargas O, Cohen R C. 2011. Impact of organic nitrates on urban ozone production. *Atmos Chem Phys*, 11: 4085–4094
- Flocke F, Volz-Thomas A, Buers H J, Pätz W, Garthe H J, Kley D. 1998. Long-term measurements of alkyl nitrates in southern Germany: 1. General behavior and seasonal and diurnal variation. *J Geophys Res*, 103: 5729–5746
- Fry J L, Kiendler-Scharr A, Rollins A W, Wooldridge P J, Brown S S, Fuchs H, Dubé W, Mensah A, dal Maso M, Tillmann R, Dorn H P, Brauers T, Cohen R C. 2009. Organic nitrate and secondary organic aerosol yield from NO<sub>3</sub> oxidation of β-pinene evaluated using a gas-phase kinetics/aerosol partitioning model. *Atmos Chem Phys*, 9: 1431–1449
- Goliff W S, Stockwell W R, Lawson C V. 2013. The regional atmospheric chemistry mechanism, version 2. *Atmos Environ*, 68: 174–185
- Grossenbacher J W, Couch T, Shepson P B, Thornberry T, Witmer-Rich M, Carroll M A, Faloon I, Tan D, Brune W, Ostling K, Bertman S. 2001. Measurements of isoprene nitrates above a forest canopy. *J Geophys Res*, 106: 24429–24438
- Hayden K L, Anlauf K G, Hastie D R, Bottenheim J W. 2003. Partitioning of reactive atmospheric nitrogen oxides at an elevated site in southern Quebec, Canada. *J Geophys Res*, 108: 4603
- Horii C V, Munger J W, Wofsy S C, Zahniser M, Nelson D, McManus J B. 2005. Atmospheric reactive nitrogen concentration and flux budgets at a northeastern US forest site. *Agric For Meteorol*, 133: 210–225
- Ito A, Sillman S, Penner J E. 2007. Effects of additional nonmethane volatile organic compounds, organic nitrates, and direct emissions of oxygenated organic species on global tropospheric chemistry. *J Geophys Res*, 112: D06309
- Ito A, Sillman S, Penner J E. 2009. Global chemical transport model study of ozone response to changes in chemical kinetics and biogenic volatile organic compounds emissions due to increasing temperatures: Sensitivities to isoprene nitrate chemistry and grid resolution. *J Geophys Res*, 114: D09301
- Khan M A H, Cooke M C, Utembe S R, Morris W C, Archibald A T, Derwent R G, Jenkin M E, Orr-Ewing A J, Higgins C M, Percival C J, Leather K E, Shallcross D E. 2015. Global modeling of the C<sub>1</sub>–C<sub>3</sub> alkyl nitrates using STOCHEM-CRI. *Atmos Environ*, 123: 256–267
- Kiendler-Scharr A, Mensah A A, Friese E, Topping D, Nemitz E, Prevot A S H, Äijälä M, Allan J, Canonaco F, Canagaratna M, Carbone S, Crippa M, Dall'Osto M, Day D A, De Carlo P, Di Marco C F, Elbern H, Eriksson A, Freney E, Hao L, Herrmann H, Hildebrandt L, Hillamo R, Jimenez J L, Laaksonen A, McFiggans G, Mohr C, O'Dowd C, Otjes R, Ovadnevaite J, Pandis S N, Poulain L, Schlag P, Sellegri K,

- Swietlicki E, Tiitta P, Vermeulen A, Wahner A, Worsnop D, Wu H C. 2016. Ubiquity of organic nitrates from nighttime chemistry in the European submicron aerosol. *Geophys Res Lett*, 43: 7735–7744
- Liang J, Horowitz L W, Jacob D J, Wang Y, Fiore A M, Logan J A, Gardner G M, Munger J W. 1998. Seasonal budgets of reactive nitrogen species and ozone over the United States, and export fluxes to the global atmosphere. *J Geophys Res*, 103: 13435–13450
- Ling Z, Guo H, Simpson I J, Saunders S M, Lam S H M, Lyu X, Blake D R. 2016. New insight into the spatiotemporal variability and source apportionments of C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub> alkyl nitrates in Hong Kong. *Atmos Chem Phys*, 16: 8141–8156
- Lockwood A L, Shepson P B, Fiddler M N, Alaghmand M. 2010. Isoprene nitrates: Preparation, separation, identification, yields, and atmospheric chemistry. *Atmos Chem Phys*, 10: 6169–6178
- Lou S, Holland F, Rohrer F, Lu K, Bohn B, Brauers T, Chang C C, Fuchs H, Häsel R, Kita K, Kondo Y, Li X, Shao M, Zeng L, Wahner A, Zhang Y, Wang W, Hofzumahaus A. 2010. Atmospheric OH reactivities in the Pearl River Delta-China in summer 2006: Measurement and model results. *Atmos Chem Phys*, 10: 11243–11260
- Lu K D, Rohrer F, Holland F, Fuchs H, Bohn B, Brauers T, Chang C C, Häsel R, Hu M, Kita K, Kondo Y, Li X, Lou S R, Nehr S, Shao M, Zeng L M, Wahner A, Zhang Y H, Hofzumahaus A. 2012. Observation and modelling of OH and HO<sub>2</sub> concentrations in the Pearl River Delta 2006: A missing OH source in a VOC rich atmosphere. *Atmos Chem Phys*, 12: 1541–1569
- Luxenhofer O, Schneider M, Dambach M, Ballschmiter K. 1996. Semivolatile long chain C<sub>6</sub>–C<sub>17</sub> alkyl nitrates as trace compounds in air. *Chemosphere*, 33: 393–404
- Murphy J G, Day D A, Cleary P A, Wooldridge P J, Cohen R C. 2006. Observations of the diurnal and seasonal trends in nitrogen oxides in the western Sierra Nevada. *Atmos Chem Phys*, 6: 5321–5338
- O'Brien J M, Shepson P B, Muthuramu K, Hao C, Niki H, Hastie D R, Taylor R, Roussel P B. 1995. Measurements of alkyl and multifunctional organic nitrates at a rural site in Ontario. *J Geophys Res*, 100: 22795–22804
- O'Brien J M, Shepson P B, Wu Q, Biesenthal T, Bottenheim J W, Wiebe H A, Anlauf K G, Brickell P. 1997. Production and distribution of organic nitrates, and their relationship to carbonyl compounds in an urban environment. *Atmos Environ*, 31: 2059–2069
- O'Brien J M, Czuba E, Hastie D R, Francisco J S, Shepson P B. 1998. Determination of the hydroxy nitrate yields from the reaction of C<sub>2</sub>–C<sub>6</sub> alkenes with OH in the presence of NO. *J Phys Chem A*, 102: 8903–8908
- Ostling K, Kelly B, Bird S, Bertman S, Pippin M, Thornberry T, Carroll M A. 2001. Fast-turnaround alkyl nitrate measurements during the PROPHET 1998 summer intensive. *J Geophys Res*, 106: 24439–24449
- Parrish D D, Buhr M P, Trainer M, Norton R B, Shimshock J P, Fehsenfeld F C, Anlauf K G, Bottenheim J W, Tang Y Z, Wiebe H A, Roberts J M, Tanner R L, Newman L, Bowersox V C, Olszyna K J, Bailey E M, Rodgers M O, Wang T, Berresheim H, Roychowdhury U K, Demerjian K L. 1993. The total reactive oxidized nitrogen levels and the partitioning between the individual species at six rural sites in eastern North America. *J Geophys Res*, 98: 2927–2939
- Paul D, Furgeson A, Osthoff H D. 2009. Measurements of total peroxy and alkyl nitrate abundances in laboratory-generated gas samples by thermal dissociation cavity ring-down spectroscopy. *Rev Sci Instruments*, 80: 114101–114101
- Perring A E, Bertram T H, Wooldridge P J, Fried A, Heikes B G, Dibb J, Crouse J D, Wennberg P O, Blake N J, Blake D R, Brune W H, Singh H B, Cohen R C. 2009. Airborne observations of total RONO<sub>2</sub>: New constraints on the yield and lifetime of isoprene nitrates. *Atmos Chem Phys*, 9: 1451–1463
- Perring A E, Bertram T H, Farmer D K, Wooldridge P J, Dibb J, Blake N J, Blake D R, Singh H B, Fuelberg H, Diskin G, Sachse G, Cohen R C. 2010. The production and persistence of ΣRONO<sub>2</sub> in the Mexico City plume. *Atmos Chem Phys*, 10: 7215–7229
- Perring A E, Pusede S E, Cohen R C. 2013. An observational perspective on the atmospheric impacts of alkyl and multifunctional nitrates on ozone and secondary organic aerosol. *Chem Rev*, 113: 5848–5870
- Rollins A W, Browne E C, Min K E, Pusede S E, Wooldridge P J, Gentner D R, Goldstein A H, Liu S, Day D A, Russell L M, Cohen R C. 2012. Evidence for NO<sub>x</sub> control over nighttime SOA formation. *Science*, 337: 1210–1212
- Rollins A W, Kiendler-Scharr A, Fry J L, Brauers T, Brown S S, Dorn H P, Dubé W P, Fuchs H, Mensah A, Mentel T F, Rohrer F, Tillmann R, Wegener R, Wooldridge P J, Cohen R C. 2009. Isoprene oxidation by nitrate radical: Alkyl nitrate and secondary organic aerosol yields. *Atmos Chem Phys*, 9: 6685–6703
- Rollins A W, Smith J D, Wilson K R, Cohen R C. 2010. Real time *in situ* detection of organic nitrates in atmospheric aerosols. *Environ Sci Technol*, 44: 5540–5545
- Romer P S, Duffey K C, Wooldridge P J, Allen H M, Ayres B R, Brown S S, Brune W H, Crouse J D, de Gouw J, Draper D C, Feiner P A, Fry J L, Goldstein A H, Koss A, Misztal P K, Nguyen T B, Olson K, Teng A P, Wennberg P O, Wild R J, Zhang L, Cohen R C. 2016. The lifetime of nitrogen oxides in an isoprene-dominated forest. *Atmos Chem Phys*, 16: 7623–7637
- Rosen R S, Wood E C, Wooldridge P J, Thornton J A, Day D A, Kuster W, Williams E J, Jobson B T, Cohen R C. 2004. Observations of total alkyl nitrates during Texas air quality study 2000: Implications for O<sub>3</sub> and alkyl nitrate photochemistry. *J Geophys Res*, 109: D07303



- Sandholm S, Olson J, Bradshaw J, Talbot R, Singh H, Gregory G, Blake D, Anderson B, Sachse G, Barrick J, Collins J, Klemm K, Lefer B, Klemm O, Gorzelska K, Herlth D, O'Hara D. 1994. Summertime partitioning and budget of NO<sub>y</sub> compounds in the troposphere over Alaska and Canada: ABLÉ 3B. *J Geophys Res*, 99: 1837–1861
- Schneider M, Luxenhofer O, Deissler A, Ballschmiter K. 1998. C<sub>1</sub>–C<sub>15</sub> alkyl nitrates, benzyl nitrate, and bifunctional nitrates: Measurements in California and South Atlantic Air and global comparison using C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> and CHBr<sub>3</sub> as marker molecules. *Environ Sci Technol*, 32: 3055–3062
- Simpson I J, Wang T, Guo H, Kwok Y H, Flocke F, Atlas E, Meinardi S, Rowland F S, Blake D R. 2006. Long-term atmospheric measurements of C<sub>1</sub>–C<sub>5</sub> alkyl nitrates in the Pearl River Delta region of south-east China. *Atmos Environ*, 40: 1619–1632
- Sobanski N, Schuladen J, Schuster G, Lelieveld J, Crowley J N. 2016. A five-channel cavity ring-down spectrometer for the detection of NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, total peroxy nitrates and total alkyl nitrates. *Atmos Meas Tech*, 9: 5103–5118
- Sobanski N, Thieser J, Schuladen J, Sauvage C, Song W, Williams J, Lelieveld J, Crowley J N. 2017. Day and night-time formation of organic nitrates at a forested mountain site in south-west Germany. *Atmos Chem Phys*, 17: 4115–4130
- Thieser J, Schuster G, Schuladen J, Phillips G J, Reiffs A, Parchatka U, Pöhler D, Lelieveld J, Crowley J N. 2016. A two-channel thermal dissociation cavity ring-down spectrometer for the detection of ambient NO<sub>2</sub>, RO<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> and RONO<sub>2</sub>. *Atmos Meas Tech*, 9: 553–576
- Treves K, Rudich Y. 2003. The Atmospheric Fate of C<sub>3</sub>–C<sub>6</sub> Hydroxyalkyl Nitrates. *J Phys Chem A*, 107: 7809–7817
- Wang T, Xue L, Brimblecombe P, Lam Y F, Li L, Zhang L. 2017. Ozone pollution in China: A review of concentrations, meteorological influences, chemical precursors, and effects. *Sci Total Environ*, 575: 1582–1596
- Xie Y, Elleman R, Jobson T, Lamb B. 2011. Evaluation of O<sub>3</sub>-NO<sub>x</sub>-VOC sensitivities predicted with the CMAQ photochemical model using Pacific Northwest 2001 field observations. *J Geophys Res*, 116: D20303
- Zhang J, Wang T, Chameides W L, Cardelino C, Kwok J, Blake D R, Ding A, So K L. 2007. Ozone production and hydrocarbon reactivity in Hong Kong, Southern China. *Atmos Chem Phys*, 7: 557–573