

西太平洋区域二甲硫醚及其他 硫化物的模拟研究*

李 兴 生 郑 敏 颜 鹏

(中国气象科学研究院, 北京 100081)

Farn Parungo Clarence Nagomoto

(Air Resources Lab., NOAA / ERL, U.S.A.)

提 要

本文利用一维光化学模式, 以二甲硫醚(Dimethyl Sulfide, 简称 DMS) 为源模拟了西太平洋对流层的硫化物循环。DMS 海-气通量由“stagnant-film”模式进行计算。尽管海洋大气中 OCS 浓度比 DMS 大一个量级, 但它对 SO_2 的贡献很小, DMS 仍是海洋大气中 SO_2 的主要源。在大气垂直湍流输送过程中, DMS 白天与 OH 反应, 夜间与 NO_3 反应被氧化成 SO_2 , SO_2 大部分通过非均相转化形成 H_2SO_4 。模拟结果与 PEM-WEST-A 观测资料对比, 取得了较好的一致性。

关键词: 硫化物; 数值模拟; 西太平洋。

一、引 言

海洋是大气硫化物的一个重要源区, 从海洋释放的气态硫化物是海洋对流层大气中硫酸盐气溶胶的主要来源。观测表明, 大量的海洋浮游生物将释放不同的易挥发的还原性硫化物, 如二甲硫醚、二硫化碳和其他硫化物, 海水中可溶性有机硫化物通过光化学反应可以产生 OCS 和硫化氢, 由浮游生物释放的气态硫化物最丰富的是 DMS, 占总硫化物的 95% 以上, 并且它对 NSS-SO_4^{2-} 的形成是唯一有意义的^[1-3], 由它形成的硫酸盐气溶胶对大气辐射和气候的影响具有重要的意义。Bates 等人^[4]曾得到北太平洋区域 DMS 总的海-气通量中约为 0.12 Tmol/a (硫), 利用外推法计算出全球 DMS 海-气通量为 0.5 Tmol/a (硫), 许多研究工作者通过观测及模式运算也获得全球 DMS 海-气通量为 $0.5-1.2 \text{ Tmol/a}$ (硫)^[5,6], 在全球自然气态硫 2.5 Tmol/a 的排放中占有重要地位, 相对 DMS 来讲, 其他挥发性硫化物如 CS_2 , OCS, H_2S 的海-气通量很小, 分别为 0.005 、 0.011 、 0.08 Tmol/a (硫), 但由于 OCS 在对流层中的稳定性及其长的寿命(1—2 年), 它将成为平流层中 OCS 的源而有其重要的研究意义。

DMS 海-气通量只是未污染海洋大气硫循环的一部分, 它要和 DMS 在海洋大气

1993 年 8 月 30 收到, 1994 年 4 月 26 日收到修改稿。

* 国家自然科学基金和中国气象局重点课题资助项目。

中的化学反应及硫化物的干湿沉降相平衡。研究表明, DMS 海-气通量受海水表层 DMS 浓度、海面风速和温度等控制, 在赤道及热带地区通量最大, 沿赤道向西通量逐渐减小^[1,4]。DMS 在海洋大气中白天与 OH 反应, 夜间与 NO₃ 反应生成 SO₂ 和 MSA, SO₂ 进一步被氧化成 NSS-SO₄²⁻ 成为气溶胶的组成部分。

未污染海洋大气中 DMS 浓度存在着明显的日变化, 清晨最大, 午后最小, 相差约 1.5 倍。DMS 在大气中随着高度的升高而降低, MSA 同 DMS 随高度有相同的变化。相反, SO₂ 则随着高度的升高稳步增大, NSS-SO₄²⁻ 在海洋对流层中随高度升高而降低^[7-9], Andreae 等人^[10] 在北太平洋的飞行观测中, 得到 NSS-SO₄²⁻ 浓度在对流层中增大, 是由于受到了大陆的影响。

中美和西太平洋国家及地区于 1991 年秋季进行了 PEM-WEST-A 观测实验, 其中包括 DMS、SO₂、OCS、CS₂ 等硫化物的飞行资料。本文准备利用一维 DMS 化学模式研究 DMS 等硫化物的循环过程, 将计算结果与 PEM-WEST-A 的飞行观测资料对比。

二、硫化物循环模式简介

为模拟未污染海洋大气硫化物循环, 我们建立了一个一维光化学模式, 垂直湍流扩散采用参数化方法, 研究在不同条件下 DMS 及其在大气中经化学氧化形成的 SO₂ 等的垂直浓度分布和时变规律。模式中的主要方程为

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(K_z \rho \frac{\partial (C_i / \rho)}{\partial z} \right) - w \frac{\partial C_i}{\partial z} + P_i - L_i C_i + S_i, \quad i = 1, 2, 3, \dots, 20, \quad (1)$$

式中 C_i 为大气中第 i 种微量气体成分的浓度, K_z 是垂直湍流扩散系数, ρ 是大气密度, w 为气流的垂直速度, 代表洋面层积云或其他对流云系的云内垂直气流大小, P_i 是该物质成分的化学生成项, $L_i C_i$ 为化学消耗项, S_i 为源汇项。

模式的高度范围是从海洋表面到边界层顶, 分层采用 0、10、30、100(m), 以上每隔 100m 一层, 1000m 到 14000m 之间每隔 1000m 一层。垂直湍流扩散系数分为两种情况计算:

1. $\overline{(W'T')}_0 < 0$ 为稳定条件

$$K_z = 0.35U_* z(1 - z/h)^{3/2} / (1 + 4.7z/L) \quad (2)$$

其中 U_* 为地面摩擦速度, h 为边界层高度, L 为 M—O 长度,

$$L = TU_*^3 / gk\overline{(W'T')}_0 \quad (3)$$

其中 $T = 300K$, $g = 10 \text{ m s}^{-2}$, $k = 0.35$ (Karman 常数), $\overline{(W'T')}_0$ 是海面热通量。不同时刻 U_* 和 $\overline{(W'T')}_0$ 的值在计算前分别给出。

2. $\overline{(W'T')}_0 > 0$ 为不稳定条件

根据文献[11]提出的 Top-down 和 Bottom-up Diffusion 理论,

$$K_z = W_* Z_i [(1 - Z/Z_i) + CZ/Z_i] / (g_b + Cg_i) \quad (4)$$

其中

$$W_* = \left[\frac{g}{T} (\overline{W'T'})_0 Z_i \right]^{1/3}, \quad (5)$$

$$g_i = a(1 - Z/Z_i)^{-3/2}, \quad (6)$$

$$g_b = b(Z/Z_i)^{-3/2}, \quad (7)$$

其中 $a=0.01$, $b=0.4$, $c=-0.2$ (边界层顶部的夹卷率), Z_i 是对流边界层高度。

海-气界面 DMS 海-气通量值采用“Stagnant-film”模式即气体交换模式:

$$F = V_p (C_G / H - C_L),$$

其中 V_p 为海-气界面气体传输速度, 也称气体交换系数, C_G 为大气中 DMS 浓度, H 为亨利系数, C_L 为表层海水 DMS 浓度。因为 $C_G / H \ll C_L$, 所以近似有

$$F = -V_p C_L, \quad (8)$$

式中 V_p 为风速和 Schmidt 数(Sc)的函数。

DMS 由海洋进入大气以后能和大气中一系列微量成分发生氧化反应, DMS 和 OH 及 NO_3 的反应是最重要的氧化过程。

本模式涉及的化学反应如附录所列。其中硫循环中涉及的硫化物有 DMS、 SO_2 、OCS、 CS_2 , 其他反应包括 O_x 、 NO_x 、 HO_x 、甲烷及其他碳氢化合物的光化学过程, 具体包括可变浓度物种: OH、 HO_2 、 NO_3 、O、 CH_3O_2 、 $\text{O}(\text{D})$ 、NO、 NO_2 、 H_2O_2 、 HNO_3 、 O_3 、 CH_3O 、 HO_2NO_2 、 CH_3OOH 、 CH_2O 、HONO。此外, 固定浓度廓线的成分有: N_2 、 O_2 、 CH_4 、 H_2 、CO, 它们的体积混合比分别取为 0.78084 (N_2), 0.20948 (O_2), 1.20×10^{-6} (CH_4), 0.55×10^{-6} (H_2), 0.50×10^{-7} — 0.90×10^{-7} (CO)。模式中的大气压强、水汽含量及大气密度均由实测资料给出。

光化学离解速率的计算参照 Thompson^[12]的方案, 考虑有云情况下波长由 250 nm 至 775 nm 光谱区内的 O_3 吸收、瑞利散射和海表面反射。设置纬度为 7.5°N , 太阳倾角为 0° , 海面反照率为 0.06, 分子吸收截面参考文献[13], O_3 柱浓度参见文献[12]。

参考 Toon 等人^[7]以及 Langner 和 Rodhe^[14], 给出 SO_2 非均相化学反应转化成 NSS-SO_4^{2-} 的反应速率(化学反应方程 42)在边界层内为 $6.0 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, 向上逐渐减小, 至 8km 以上为零。 HNO_3 、 H_2O_2 、 CH_2O 、 CH_3OOH 的非均相清除速率小于或等于 $3.0 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 。

模式下边界除了有 DMS 海-气输送通量之外, 还给出了白天 NO 海-气通量 $0.10 \mu\text{mol} / \text{d} \cdot \text{m}^{2[15]}$, 再给定其他物质成分的干沉降速率 (cm / s): 0.5 (SO_2), 0.5 (NO_3), 1.0 (O), 0.01 (NO_2), 0.2 (HNO_3), 0.05 (O_3), 1.0 (HO_2NO_2), 1.0 (CH_3OOH), 0.3 (CH_2O), 剩下未提及的气体成分的干沉降速率取 0。

对流层顶部参照 Thompson 和 Cicerone^[16]及 Toon 等人^[7]的分析计算结果, 给定 NO 的向下通量 $0.2 \times 10^8 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, NO_2 向下 $0.1 \times 10^8 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, HNO_3 向下 $1.2 \times 10^8 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, O_3 向下 $5.0 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, O 向下 $8 \times 10^5 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 HO_2NO_2 向下

$0.2 \times 10^8 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 的通量。

模式计算采用分裂算子法，物理时间步长为 30 min，化学时间步长为 20 s。

三、硫化物循环模式计算结果和分析

在前面观测资料分析结果的基础上，这里选取 PEM-WEST-A 第 15 次测量代表未污染海洋大气，由模式模拟该航次硫化物的循环，观测区域如图 1a 所示。在 $0-13^\circ\text{N}$ ，东经 $144-161^\circ\text{E}$ 区域内往返飞行，由图 1b 可见，该飞行大部分路径为有云天气，气温和露点温度很接近，处于台风的南边缘。由气流的轨迹分析图 1c 可以看出，850 hPa、700 hPa、500 hPa 空气中的硫化物主要来自海洋。

在计算过程中，给定边界层高度为 1km，在此高度内 K_z 的分布由方程(4)得到，该高度以上给定 $K_z = 3 \text{ m}^2/\text{s}$ 。 U ，和 $(W'T')_0$ 的分布见附录，海面 10m 处风速为 6 m/s 左右，这种海表面弱不稳定条件是海洋较为特征的一种情形，而且与 Liu 等人^[15]以及 Toon 等人^[7]模拟的气象条件较类似，边界层内层结处于近中性。垂直速度 w 也参照此

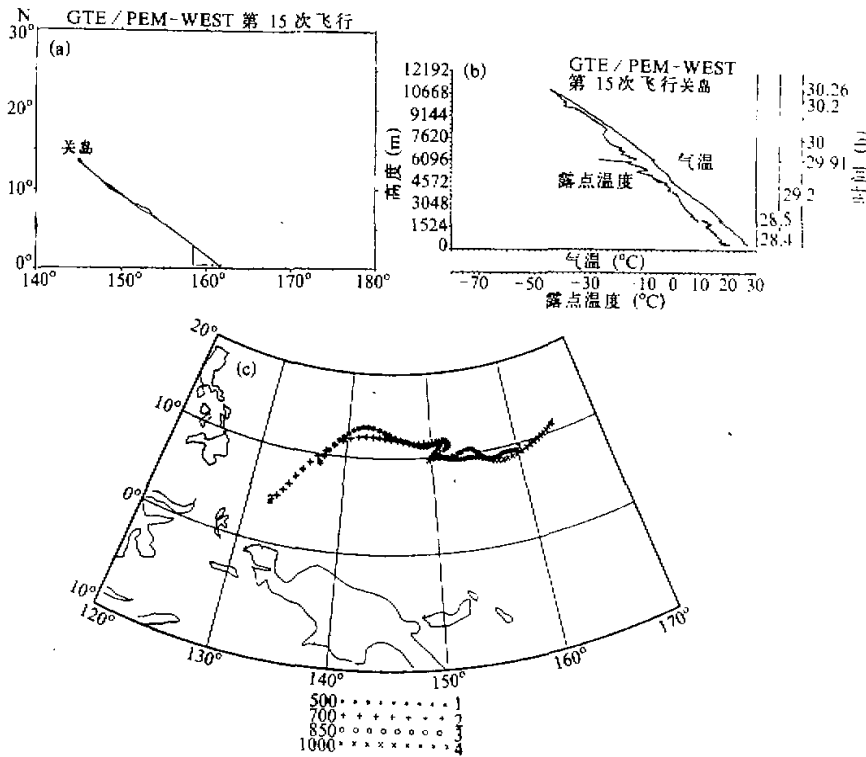


图 1 (a) PEM-WEST-A 第 15 次飞行观测区域；(b) PEM-WEST-A 第 15 次飞行观测中温度和露点温度随高度的变化；(c) PEM-WEST-A 第 15 次飞行观测区域 5 天后向轨迹

表 1 模式中不同时刻 U^2 、 $(W/T')_0$ 、 T_{sea} 的分布值

时 间(h)	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22
U^2 ($m^2 s^{-2}$)	0.050	0.055	0.060	0.065	0.060	0.055	0.048	0.042	0.044	0.045	0.047	0.048
$(W/T')_0$ ($^{\circ}C m/s$)	0.048	0.052	0.056	0.060	0.056	0.052	0.044	0.040	0.048	0.048	0.044	0.044
T_{sea} ($^{\circ}C$)	29.10	29.00	28.97	28.95	28.95	28.97	29.01	29.10	29.15	29.07	29.05	29.03

特征条件并根据实际观测资料给定。

图 2a 为 OH、NO₃、NO、NO₂ 和 O₃ 的海表面(10m)浓度日变化曲线。由于光化学效应，OH 和 NO 浓度在白天显著升高，相反，NO₂、NO₃ 则在夜间浓度较大。同样，由于光分解反应(1)，化学反应(20)、(23)和(36)维持的光化学平衡的结果，O₃ 浓度则在一天内基本维持不变，为 7×10^{-9} 。总的 NO_x(=NO+NO₂)浓度在 10×10^{-12} 左右，与 Liu 等人^[15]在赤道太平洋的观测值一致。

由于氮化物浓度相对较低，NO₃ 对 DMS 的氧化作用远不如 OH 重要。模式中控 OH 浓度的最主要的化学反应是光解反应(1)和化学反应(8)——(10)。实验证明，DMS 与 OH 反应速率与温度有关，并影响 SO₂ 的产率，但其中量的关系仍难以确定，特别是在 NO_x 浓度很低($\sim 10 \times 10^{-12}$)的情况下，故此，我们根据 Savoie 和 Prospero^[17]的赤道太平洋气溶胶观测资料，分析选定反应式 1，3 中的 $\alpha=0.995$ 。

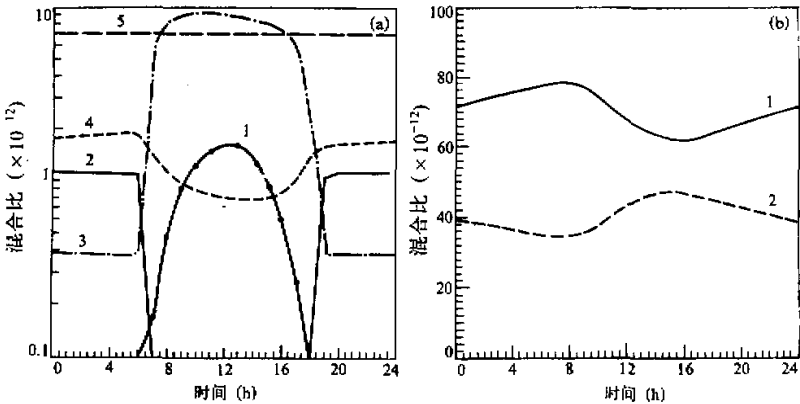


图 2 (a) 海面 10 m 高度处各化学成分体积混合比日变化曲线，图中各曲线分别为 (1) OH($\times 10^{-13}$)，(2) NO₃($\times 10^{-13}$)，(3) NO($\times 10^{-12}$)，(4) NO₂($\times 10^{-11}$)，(5) O₃($\times 10^{-9}$)；
(b) DMS、SO₂ 的体积混合比日变化曲线，图中曲线(1)为 DMS，(2)为 SO₂

图 2b 为 DMS、SO₂ 浓度海表面日变化计算结果，其中 DMS 的最大值(凌晨)与最小值(午后)之比为 1.4，一般实测未污染海洋大气的这个比值为 1.4—1.7^[2,5,18]。SO₂ 日变化趋势同 DMS 相反，凌晨最小，午后最大。

图 3a、3b 分别为 DMS、SO₂ 观测结果，DMS 在边界层内几百米高处为 $(21-63) \times 10^{-12}$ ，到对流层中降至 $(2-12) \times 10^{-12}$ ，SO₂ 在边界层内也较为均匀，为 $(34-53) \times 10^{-12}$ ，但在对流层中随高度呈上升趋势，直至 6km 处为 $(53-73) \times 10^{-12}$ ，高于海面值。

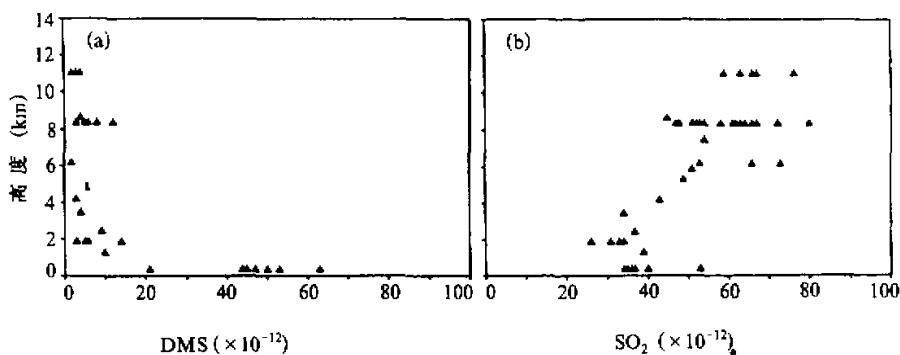


图3 (a) PEM-WEST-A 第15次飞行观测的DMS浓度廓线; (b) PEM-WEST-A 第15次飞行观测的SO₂浓度廓线

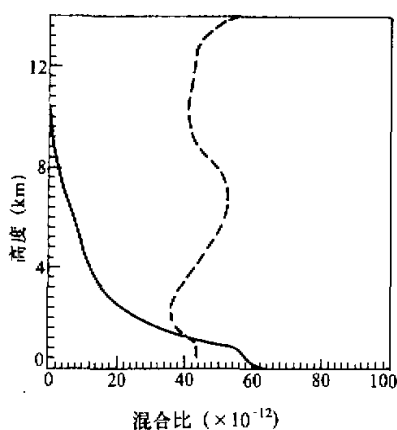


图4 模式计算DMS、SO₂日平均体积混合比的垂直廓线
实线: DMS, 虚线: SO₂

模式计算结果相应地显示出了这些特征(图4)。

特别是在边界层顶, DMS和SO₂都有一个急剧降低, 对DMS来说, 这主要是海面通量经湍流扩散和垂直输送的结果。SO₂除了物理上动力输送的作用之外, SO₂非均相清除的影响不容忽视。在对流层中, 由于SO₂依靠垂直气流的输送和存在于对流层中的一些浓度的DMS的氧化作用, 加上SO₂非均相清除速率的变化, 使得6km处浓度比海面大40%, 这是SO₂在对流层分布的一个重要特征。Andreae^[6]及Chatfield和Crutzen^[19]认为, 单纯依靠湍流扩散很难把一定量的DMS送至中高层对流层, 这从我们的模式敏感性试验可看出, 当去除垂直气流影响时, DMS浓度在4km以上非常

小, 而同时对流层中6km处SO₂的浓度仅为海面的40%, 此时SO₂在对流层中随高度上升而降低, 很大程度上是SO₂的非均相清除速率变化的结果。可见, 湍流扩散对DMS以及SO₂在对流层中的分布影响很小, 必须依赖于云的动力输送和化学作用的综合效应。

在本模式的物理和化学机理条件下, 模式结果与观测资料较为吻合, 这说明模式中给出的DMS海-气通量 $2.0 \mu\text{mol}/\text{d} \cdot \text{m}^2$ 具有一定的合理性, 该值仅为夏季赤道平均通量 $4.9 \mu\text{mol}/(\text{d} \cdot \text{m}^2)$ ^[4]的一半略小, 和Andreae^[6]提供的夏季赤道太平洋大气DMS浓度(120×10^{-12})相比, 我们的边界层DMS浓度测量值也小于他们的一半。Bates等人^[4]分析赤道太平洋海水DMS浓度数据时发现, 赤道西太平洋(180°W以西)海水DMS浓度仅为东太平洋(148—180°W)的一半, 由以上海水中DMS浓度、DMS通量及相应大

气 DMS 浓度的比较结果, 我们推测在我们所模拟的区域内 DMS 通量较小, 可能与较低的生物产率有关。

由实测 CS_2 和 OCS 垂直浓度廓线可看出, 整个对流层 CS_2 浓度在 $(0.5\text{---}3.1) \times 10^{-12}$ pptv 间, OCS 为 $(489\text{---}506) \times 10^{-12}$, 由于 CS_2 , OCS 的海气通量较难确定, 加之在大气中它们的氧化反应存在很大不确定性, 模式中我们固定 CS_2 和 OCS 浓度分别为 1×10^{-12} 和 500×10^{-12} , 计算结果表明, 它们仅是海洋大气中 SO_2 的一个相对次要源, 当去除这两种硫化物氧化产生 SO_2 的机制, SO_2 浓度仅下降 1%—5%, 可见, 未污染海洋大气中, DMS 是 SO_2 的最主要来源。

四、结 论

Chatfield 和 Crutzen^[19]在模拟热带海洋大气 SO_2 的垂直分布特征过程中, 强调对流云条件下, 较强的空气上升运动对对流层中 SO_2 浓度随高度上升的趋势十分重要, 而 Toon 等人^[7]在模拟中纬度硫化物循环过程中则假设 DMS 随高度变化, 产生 SO_2 速率不同, 或者是 SO_2 的非均相转化速率随高度变化, 他们强调的仅是化学因素的作用。从我们的模式计算结果分析可看出, 在解释对流层 DMS、 SO_2 垂直分布特征过程中, 物理动力输送和化学反应效应应同时考虑。

尽管海洋大气中 OCS 的浓度比 DMS 的大一个量级, 但其对 SO_2 的贡献仍很小, DMS 仍然为海洋大气中 SO_2 的主要源。

对 DMS 的氧化机理以及 SO_2 的产生和消耗机理还必须进一步研究, 特别是在动力输送过程中 SO_2 的转化和消耗机制, 将有助于了解海洋大气硫循环的研究。

参 考 文 献

- [1] Cline, J. D. and Bates, T. S., 1983, Dimethyl sulfide in the equatorial Pacific Ocean: a natural source of sulfur to the atmosphere, *Geophys. Res. Lett.*, **10**, 949-952.
- [2] Andreae, M. O. et al., 1985, Dimethylsulfide in the marine atmosphere, *J. Geophys. Res.*, **90**, 12891-12900.
- [3] Bates, T. S. et al., 1992, Sulfur emissions to the atmosphere from nature sources, *J. Atmos. Chem.*, **14**, 315-337.
- [4] Bates, T. S. et al., 1987, Regional and seasonal variations in the flux of oceanic dimethylsulfide to the atmosphere, *J. Geophys. Res.*, **92**, 2930-2938.
- [5] Andreae, M. O. and Raemdonck, H., 1983, Dimethyl sulfide in the surface ocean and the marine atmosphere: a global view, *Science*, **221**, 744-747.
- [6] Andreae, M. O., 1986, The ocean as a source of atmospheric sulfur compounds, in P. Buat-Menard (ed.), *The Role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling*, D. Reidel, Dordrecht, 331-362.
- [7] Toon, O. B. et al., 1987, The sulfur cycle in the marine atmosphere, *J. Geophys. Res.*, **92**, 943-963.
- [8] Berresheim, H., et al., 1990, Airborne measurements of dimethylsulfide, sulfur dioxide, and aerosol ions over the southern ocean south of Australia, *J. Atmos. Chem.*, **10**, 341-370.
- [9] Bates, T. S. et al., 1990, The Biogeochemical sulfur cycle in the marine boundary layer over the northeast Pacific Ocean, *J. Atmos. Chem.*, **10**, 59-81.
- [10] Andreae, M. O., et al., 1988, Vertical distribution of dimethylsulfide, sulfur dioxide, formic acid, aerosol ions, and radon over the northeast Pacific Ocean, *J. Atmos. Chem.*, **6**, 149-173.
- [11] Wyngaard, J. C. and Brost, R. A., 1984, Top-down and bottom-up diffusion in the convective boundary layer, *J. Atmos. Sci.*, **41**, 102-112.
- [12] Thompson, A. M., 1984, The effect of clouds on photolysis rates and ozone formation in the unpolluted

- troposphere, *J. Geophys. Res.*, **89**, 1341-1349.
- [13] Frederick, J. E. and Leovy, C., Co-chairman, 1985, Radiative processes: solar and terrestrial, in: Atmospheric Ozone, WMO, GORMP-Report No.16, 355-362.
- [14] Langner, J. and Rodhe, H., 1992, A global three-dimensional model of the tropospheric sulfur cycle, *J. Atmos. Chem.*, **13**, 225-263.
- [15] Liu, S. C., et al., 1983, Tropospheric NO_x and O_3 budgets in the equatorial Pacific, *J. Geophys. Res.*, **88**, 1360-1368.
- [16] Thompson, A. M. and Cicerone, R. J., 1982, Clouds and wet removal as causes of variability in the trace-gas composition of the marine troposphere, *J. Geophys. Res.*, **87**, 8811-8826.
- [17] Savoie, D. L. and Prospero, J. M., 1989, Comparison of oceanic and continental sources of non-sea-salt sulphate over the Pacific Ocean, *Nature*, **339**, 685-687.
- [18] Saltzman, E. S. and Cooper, D. J., 1988, Shipboard measurements of atmospheric dimethyl sulfide and hydrogen sulfide in the Caribbean and Gulf of Mexico, *J. Atmos. Chem.*, **6**, 191-209.
- [19] Chatfield, R. B. and Crutzen, P. J., 1984, Sulfur dioxide in remote oceanic air: Cloud transport of reactive precursors, *J. Geophys. Res.*, **89**, 7111-7132.

The Numerical Study of Dimethyl Sulfide and Other Sulfur Compounds in the Western Pacific Region

Li Xingsheng, Zheng Min, Yan Peng

(Chinese Academy of Meteorological Sciences, Beijing 100081)

Farn Parungo and Clarence Nagomoto

(Air Resources Lab, NOAA/ERL, U.S.A.)

Abstract

In this paper, a one-dimensional photochemical model with vertical transport is constructed to simulate the sulfur cycle in the troposphere over the western Pacific. Dimethyl Sulfide (DMS) is considered as the only source of gaseous sulfur to the marine troposphere. Although OCS concentration in the marine atmosphere is several times higher than that of DMS, its contribution to SO_2 is still very small, DMS will be the major source of SO_2 in the marine atmosphere. Most of SO_2 is converted to H_2SO_4 through heterogeneous reactions. The calculated results are in good agreement with the observational data of PEM-WEST-A.

Key words: sulfur compounds; numerical study; western Pacific.

附 录: 光分解反应和化学反应方程式

1. 光分解反应

- | | |
|--|---|
| (1) $\text{O}_3 + h\nu \rightarrow \text{O}(\text{D}) + \text{O}_2$ | (7) $\text{CH}_2\text{O} + h\nu \rightarrow 2\text{HO}_2 + \text{CO}$ |
| (2) $\text{O}_3 + h\nu \rightarrow \text{O} + \text{O}_2$ | (8) $\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}$ |
| (3) $\text{HNO}_3 + h\nu \rightarrow \text{OH} + \text{NO}_2$ | (9) $\text{NO}_3 + h\nu \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}$ |
| (4) $\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{OH}$ | (10) $\text{NO}_3 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$ |
| (5) $\text{CH}_3\text{OOH} + h\nu \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$ | (11) $\text{HNO}_2 + h\nu \rightarrow \text{HO} + \text{NO}$ |
| (6) $\text{CH}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ | |

2. 化学反应方程式

化学反应	速率常数
(1) $(\text{CH}_3)_2\text{S} + \text{OH} \rightarrow \alpha \text{SO}_2 + (1-\alpha) \text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ + 其他产物	$9.6 \times 10^{-12} \exp(-234/T) + 1.7 \times 10^{-12}$
(2) $(\text{CH}_3)_2\text{S} + \text{O} \rightarrow \text{SO}_2 + \text{其他产物}$	$1.3 \times 10^{-11} \exp(400/T)$
(3) $(\text{CH}_3)_2\text{S} + \text{NO}_3 \rightarrow \alpha \text{SO}_2 + (1-\alpha) \text{CH}_3\text{SO}_3\text{H} + \text{NO}_2$ + 其他产物	5.4×10^{-13}
(4) $\text{SO}_2 + \text{O} + \text{M} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{M}$	$3.4 \times 10^{-32} \exp(-1130/T)$
(5) $\text{SO}_2 + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{M}$	$3.0 \times 10^{-31} (300/T)^{3.4} \quad (p=0)$ $2.0 \times 10^{-12} \quad (p=\infty)$
(6) $\text{O}(\text{'D}) + \text{N}_2 \rightarrow \text{O} + \text{N}_2$	$1.8 \times 10^{-11} \exp(107/T)$
(7) $\text{O}(\text{'D}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{O}_2$	$3.2 \times 10^{-11} \exp(67/T)$
(8) $\text{O}(\text{'D}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{OH}$	2.2×10^{-10}
(9) $\text{OH} + \text{CO} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{CO}_2 + \text{HO}_2$	$1.5 \times 10^{-13} (1+0.6P)$
(10) $\text{OH} + \text{CH}_4 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{O}_2$	$2.4 \times 10^{-12} \exp(-1710/T)$
(11) $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{NO}_2$	$4.2 \times 10^{-12} \exp(180/T)$
(12) $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OOH} + \text{O}_2$	$7.7 \times 10^{-14} \exp(1300/T)$
(13) $\text{O}(\text{'D}) + \text{CH}_4 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{OH}$	1.4×10^{-10}
(14) $\text{O}(\text{'D}) + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$	1.4×10^{-11}
(15) $\text{CH}_3\text{OOH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1×10^{-11}
(16) $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2$	$1.6 \times 10^{-13} \exp(220/T)$
(17) $\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$1.2 \times 10^{-13} \exp(-1350/T)$
(18) $\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{CO} + \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1×10^{-11}
(19) $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$2.3 \times 10^{-13} \exp(590/T) + 1.7 \times 10^{-33} [\text{M}] \exp(1000/T)$
(20) $\text{HO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{OH} + 2\text{O}_2$	$1.4 \times 10^{-14} \exp(-580/T)$
(21) $\text{HO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$(7+4P_s) \times 10^{-11}$
(22) $\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$3.1 \times 10^{-12} \exp(-187/T)$
(23) $\text{OH} + \text{O}_3 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2$	$1.6 \times 10^{-12} \exp(-940/T)$

化学反应	速率常数
(24) $\text{OH} + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$6.1 \times 10^{-12} \exp(-2030 / T)$
(25) $\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{OH} + \text{NO}_2$	$3.7 \times 10^{-12} \exp(240 / T)$
(26) $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$1.8 \times 10^{-12} \exp(-1370 / T)$
(27) $\text{NO} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{M}$	$1.2 \times 10^{-31} (300 / T)^{1.8} (P=0)$ $3.0 \times 10^{-11} (P=\infty)$
(28) $\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$	$1.2 \times 10^{-13} \exp(-2450 / T)$
(29) $\text{NO}_2 + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	9.3×10^{-12}
(30) $\text{NO} + \text{NO}_3 \rightarrow 2\text{NO}_2$	2.0×10^{-11}
(31) $\text{NO} + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{M}$	$7.0 \times 10^{-31} (300 / T)^{2.6} (P=0)$ $1.5 \times 10^{-11} (300 / T)^{0.5} (P=\infty)$
(32) $\text{NO}_2 + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{M}$	$2.6 \times 10^{-30} (300 / T)^{3.2} (P=0)$ $2.4 \times 10^{-11} (300 / T)^{1.3} (P=\infty)$
(33) $\text{NO}_2 + \text{HO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2\text{NO}_2 + \text{M}$	$2.3 \times 10^{-31} (300 / T)^{4.6} (P=0)$ $4.2 \times 10^{-12} (P=\infty)$
(34) $\text{HNO}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$9.4 \times 10^{-15} \exp(778 / T)$
(35) $\text{HO}_2\text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{NO}_2 + \text{M}$	$1.3 \times 10^{14} \exp(-10418 / T)$
(36) $\text{O} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}$	$6.0 \times 10^{-34} (300 / T)^{2.3}$
(37) $\text{HO}_2 + \text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$	$3 \times 10^{-11} \exp(200 / T)$
(38) $\text{HNO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	6.6×10^{-12}
(39) $\text{CH}_2\text{O} + \text{NO}_3 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{HNO}_3 + \text{HO}_2 + \text{CO}$	6.3×10^{-16}
(40) $\text{COS} + \text{OH} \rightarrow \text{SO}_2$	8.8×10^{-15}
(41) $\text{CS}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{SO}_2$	2.0×10^{-12}
(42) $\text{SO}_2 \xrightarrow{\text{非均相转化}} \text{H}_2\text{SO}_4$	
(43) HNO_3 、 H_2O_2 、 CH_2O 、 CH_3OOH 非均相清除	

注：反应速率单位是分子·厘米·秒制。M是空气分子浓度，三分子反应速率 $= K_0[M][1 + K_0[M]/K_\infty]^{-1} \times \{1 + [\lg K_0[M]/K_\infty]^2\}^{-1} \times 0.6$ ，其中 K_0 为 $P=0$ 时值， K_∞ 为 $P=\infty$ 时值。