

大气中二甲硫等氧化的化学耦合作用¹⁾

沈 济

(中国科学院生态环境研究中心, 北京, 100085)

摘 要

从遥远海洋到重污染地区在很宽的大气条件下, 用灵敏度分析法研究了二甲硫(DMS)和SO₂的氧化机理及其化学耦合作用, DMS最重要的氧化机理是OH自由基的摘氢反应, 对SO₂是SO₂与OH自由基的反应. 在DMS和SO₂的氧化过程中, 碳、氮、氧化合物的化学耦合作用起着根本性的作用, 重要的化学耦合反应是OH自由基的生成反应、消耗反应和NO_x等的光化学引发反应等.

关键词: 二甲硫, 二氧化硫, 化学耦合, 灵敏度分析.

人为源和天然源排放的硫化物: 二氧化硫(SO₂), 二甲硫(CH₃SCH₃, DMS), 硫化氢(H₂S)等进入大气, 最终被氧化成非海盐硫酸盐(nss-SO₄²⁻)等. 从海洋排放的DMS在天然硫循环中占重要的地位, 是海洋对流层大气中主要非海盐硫酸盐的贡献者^[1], 硫酸盐气溶胶反射阳光, 减低照射地球表面的太阳光强, 调节气候^[2]. 硫酸盐气溶胶也是云的凝结核, 改变云的性质, 间接影响气候^[3]. DMS在大气中的氧化受大气氧化能力的影响, 本文从大气化学反应机理的灵敏度分析角度研究碳、氮、氧化合物的光化学对DMS和SO₂氧化化学耦合作用的重要路径和重要反应.

1 灵敏度分析方法

用时变箱体模式处理DMS在大气中的氧化, 略去排放、输送、干沉降等物理过程, 化学反应动力学体系简化成初值问题^[4]. 若*i*物种的浓度为*C_i*, *i* = 1, 2, …, *n*, *n*为反应体系的物种数, 则:

$$\begin{aligned} dC_i(t)/dt &= f(t, C_1, C_2, \dots, C_n, \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_m) \\ C_i(t_0) &= C_i^0, \quad i = 1, 2, \dots, n \end{aligned} \quad (1)$$

式(1)是耦合常数微分方程组, 是化学耦合作用的数学模型表示. 其中β_{*j*} (*j* = 1, 2, …, *m*)是体系的参数, 如反应速率常数等. C_{*i*}⁰是物种*i*的初始浓度.

局地灵敏度系数为:

$$S_{ij}(t) = \partial C_i(t) / \partial \alpha_j \quad (2)$$

式中, α_{*j*}表示初始浓度C_{*i*}⁰或参数β_{*j*}. 所谓局地灵敏度系数就是在给定一组参数时反应

1) 本项目由国家自然科学基金资助 (No. 29837190 和 29777028).

进行到某时刻 t 的输出值 (此处为物种浓度) 对参数的一阶偏微分 (一阶灵敏度系数), 也有人称为绝对灵敏度系数. 在化学体系中绝对灵敏度系数数值之间能相差几个数量级, 不好比较, 一般用输出值相对变化和输入值的相对变化比较方便.

$$S_{ij}^* = (\alpha_j / C_i) S_{ij} = (\partial \ln C_i / \partial \ln \alpha_j) \approx (\delta C_i / C_i) / (\delta \alpha_j / \alpha_j)$$

S_{ij}^* 为归一化灵敏度系数. 若体系是线性的, 当 $\Delta \alpha_j = \alpha_j$, $S_{ij}^* \approx \Delta C_i / C_i$, 即当输入参数 α_j 加倍时, S_i^* 是浓度 C_i 的相对变化^[5]. 实际上绝大多数化学反应体系是非线性的, 这时, 归一化灵敏度系数是输出值对输入参数的自然对数变量的偏导数. 本文用直接法^[4] 计算大气中 DMS 氧化反应体系的归一化灵敏度系数.

研究用的大气气相反应机理是碳键 IV 机理修改本^[6], 有 54 个物种, 125 个反应, 反应式及速率常数列在附录中. 碳键 IV 机理^[7] 是空气质量模型中常用的光化学反应机理, 反应机理由无机、甲醛、高分子量的醛、烷烃、烯烃、芳香烃、异戊二烯等的反应组成, 不包括对流层大气中长寿化合物如甲烷、氟氯碳化合物的反应, 也不包括颗粒物表面光催化等异相反应, 虽然后者对低挥发性污染物的转化很重要. 在碳键 IV 机理修改本^[6] 中增加了 DMS 和甲烷反应, 其中 DMS 氧化机理是根据 Yin^[8] 的详细机理压缩而成的^[6]. 该机理能反映对流层大气中光化学的主要特点, 能用于重污染地区和遥远海洋地区^[6].

分遥远海洋 (简称遥远)、海洋、陆地、污染和重污染等五种情况研究碳、氮、硫化化合物的化学耦合作用, 物种的体积分数的初始值列在表 1, 该表根据 Stockwell^[9] 和 Zhang^[6] 的建议值给出. 水的体积分数固定为 1%, 光解常数取常数, 相当于 40°N 的夏天. 为比较 DMS 的氧化, 在五种情况中 DMS 的初始体积分数都取同一值. 计算 4h 内的 54 个物种浓度变化及 54 个物种浓度对 125 个反应速率常数的灵敏度系数, 每 10s 输出灵敏度系数, 计算灵敏度系数绝对值的最大值^[4]: $S_{ij \max}^* = \text{MAX}(\text{ABS}(S_{ij \ 10}^*), \text{ABS}(S_{ij \ 20}^*), \dots, \text{ABS}(S_{ij \ 4400}^*))$, 以及灵敏度系数绝对值最大值出现的时间: 若 $S_{ij \max}^* = \text{ABS}(S_{ij \ t}^*)$, $t_{ij \max}^* = t$.

表 1 五种情况一些物种的起始体积分数 (ppbv)

Table 1 The initial mixing ratio of some species in five scenario (ppbv)

物种	遥远	海洋	陆地	污染	重污染	物种	遥远	海洋	陆地	污染	重污染
O ₃	20	30	40	60	80	PAR	0	3.1	9.8	177.9	593.1
H ₂ O ₂	1	1	1	1	1	OLE	0	0.56	0.3	13.2	44
NO	0.075	0.75	1.5	10	100	ETH	0	0.19	0.6	11.6	38.5
NO ₂	0.025	0.25	0.5	1	10	TOL	0	0.036	0.53	6	19.9
SO ₂	0.6	0.6	2	5	10	XYL	0	0	0.075	3.2	10.5
DMS	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	ISOP	0	0	0.24	0.5	2
HCHO	0.2	1.8	0.2	8.3	27.5	CO	80	100	120	150	300
ALD2	0	0	0.083	11.7	39	CH ₄	1700	1700	1700	1700	1700
C ₂ H ₆	0	1.9	1.58	9.08	30.3						

2 结果与讨论

在串联反应中主要是最慢的反应控制着反应速率, 该反应的灵敏度系数绝对值最大; 在并行反应中主要是最快的反应控制着反应速率, 该反应的灵敏度系数绝对值最大; 在并行、串联反应交错的反应网络中主要是灵敏度系数绝对值大的一些反应控制着反应速率, 可以利用该性质讨论反应的重要性和反应途径。

图 1 列出五种情况下 DMS 的体积分数随时间的变化, DMS 消耗速率递增次序为重污染、污染、遥远、陆地和海洋。表 2 列出 DMS 浓度对反应速率常数的灵敏度系数绝对值的最大值, 按绝对值最大值递减排序 (仅列出前 25 组数据)。列出的数值带符号, 符号为正表示速率常数增大 DMS 浓度增大, 符号为负表示速率常数增大 DMS 浓度减小。在五种情况下, 绝大多数 DMS 浓度对 125 个反应的速率常数的灵敏度系数绝对值的最大值出现在 240min, 即计算的结束时间。

表 2 DMS 浓度对反应速率常数的灵敏度系数绝对值的最大值 (带符号)

Table 2 The maximum absolute normalized sensitivity coefficients (with sign) of DMS with respect to rate constants

遥远		海洋		陆地		污染		重污染	
反应号	灵敏度	反应号	灵敏度	反应号	灵敏度	反应号	灵敏度	反应号	灵敏度
R82	-0.425	R82	-0.666	R82	-0.641	R82	-0.154	R26	0.124
R9	-0.298	R1	-0.384	R26	0.345	R43	0.095	R38	-0.113
R10	0.263	R26	0.322	R1	-0.321	R9	-0.064	R82	-0.086
R11	-0.263	R9	-0.300	R9	-0.317	R85	-0.061	R1	-0.069
R116	0.224	R3	0.271	R10	0.280	R10	0.056	R43	0.062
R36	0.199	R10	0.265	R11	-0.280	R11	-0.056	R7	-0.052
R85	-0.168	R11	-0.265	R85	-0.254	R38	-0.052	R83	-0.052
R1	-0.163	R85	-0.264	R3	0.246	R1	-0.037	R15	0.051
R28	-0.132	R28	-0.177	R28	-0.143	R26	0.035	R45	-0.044
R3	0.100	R116	0.153	R52	0.138	R83	-0.035	R46	-0.041
R26	0.079	R36	0.152	R36	0.103	R47	0.033	R47	0.041
R34	-0.050	R43	0.086	R116	0.085	R3	0.031	R2	0.037
R33	0.033	R47	0.079	R47	0.074	R46	-0.030	R9	-0.037
R32	0.031	R46	-0.067	R43	0.071	R7	-0.029	R84	-0.035
R37	0.031	R52	0.066	R46	-0.065	R52	0.022	R85	-0.034
R13	-0.027	R37	0.055	R63	0.054	R15	0.021	R3	0.034
R118	0.025	R33	0.046	R33	0.035	R69	0.019	R10	0.033
R35	0.024	R32	0.043	R54	-0.034	R63	0.018	R11	-0.033
R117	-0.024	R38	-0.038	R53	0.034	R57	0.018	R57	-0.030
R12	0.015	R57	0.032	R32	0.034	R28	-0.017	R39	0.030
R122	0.012	R34	-0.031	R37	0.031	R45	-0.017	R69	-0.019
R38	-0.010	R118	0.028	R38	-0.028	R67	0.016	R61	-0.016
R115	0.008	R48	-0.028	R48	-0.026	R74	-0.009	R74	-0.015
R39	-0.007	R117	-0.028	R13	-0.024	R48	-0.009	R48	-0.010
R83	-0.003	R13	-0.026	R34	-0.024	R39	0.008	R64	-0.010

图 2 给出海洋情况 DMS 浓度对重要反应速率常数的灵敏度系数的时间变化 (前 10 组数据), 在反应过程中灵敏度系数是单调增加 (或减少) 的. 不同时段灵敏度系数大小次序会有变化, 如 140min 之前反应 R3 和 R10 的灵敏度系数大于反应 R26 的灵敏度系数; 反应 R28 的灵敏度系数 (绝对值) 大于反应 R85 的灵敏度系数 (绝对值). 但灵敏度绝对值最大值很小的反应对 DMS 氧化绝不会起重要作用. 因此, 可以利用灵敏度系数的绝对值的最大值的序列初步筛选影响 DMS 氧化的重要反应.

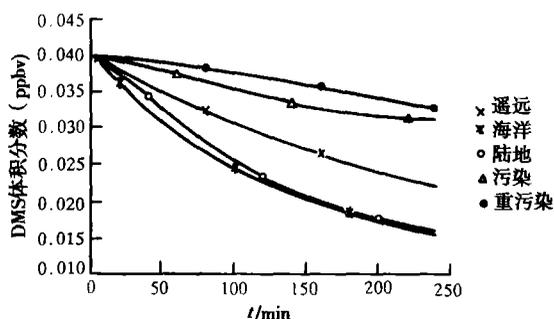


图 1 DMS 的体积分数随时间的变化

Fig. 1 The variation of DMS mixing ratio with time

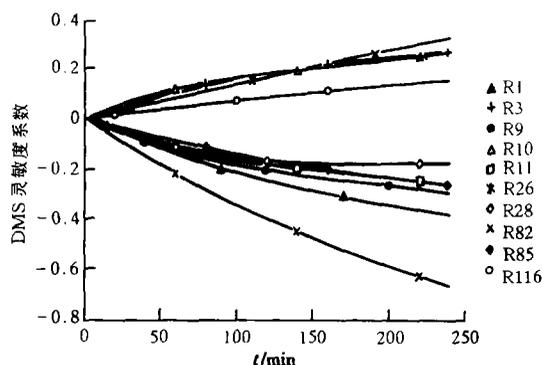


图 2 海洋情况 DMS 的灵敏度系数随时间的变化

Fig. 2 The variation of DMS sensitivity coefficients with time in the ocean scenario

反应机理中只有反应 $\text{DMS} + \text{OH}$ (R82), $\text{DMS} + \text{NO}_3$ (R83), $\text{DMS} + \text{O} (^3\text{P})$ (R84) 和 $\text{DMS} + \text{OH}$ (R85) 是 DMS 的消耗反应, 其 DMS 的灵敏度系数在五种情况皆为负值. 反应 R82 是 OH 自由基与 DMS 的摘氢反应的压缩型, 反应 R85 是加成反应及其后续反应的代 表. 在遥远、海洋和大陆情况, OH 与 DMS 摘氢反应的灵敏度系数的最大值 (绝对值) 比加成反应的灵敏度系数最大值大二、三倍; 比与 NO_3 反应的灵敏度系数的最大值大约大一个数量级; 比与 $\text{O} (^3\text{P})$ 反应速度常数的灵敏度系数的最大值几乎大两个数量级. 在这些地区 DMS 氧化主要是通过 OH 与 DMS 的摘氢反应进行的. 随着污染的加重, OH 基反应的重要性相对下降, DMS 与 NO_3 和 $\text{O} (^3\text{P})$ 的反应 (R83, R84) 的重要性在上升, 反应重要性的次序虽没有多大变化, 但数值间相差就没有那么大了. 在重

污染情况下 DMS 浓度对反应 R82, R83, R84 和 R85 反应速率常数的灵敏度绝对值的最大值在同一数量级, 反应 R84 的重要性超过了反应 R85.

DMS 的氧化不仅依赖于 DMS 直接参加的反应, 而且依赖于其它反应, DMS 氧化的化学耦合作用用数学模型方程 (1) 描写, 数学模型方程 (1) 的耦合作用对应于化学上 DMS 氧化的化学耦合作用. 反应可以分为两类: 一类是反应速率常数增大, DMS 氧化速率增大, DMS 浓度对该反应速率常数的灵敏度系数为负; 另一类是反应速度常数增大, DMS 氧化速率减小, DMS 浓度对该反应速率常数的灵敏度系数为正. 下面讨论 DMS 氧化耦合作用中的重要反应.

在遥远海洋情况, 除 DMS 本身的反应外, 引起 DMS 浓度对反应速率常数灵敏度为负值的重要反应有: $O_3 + h\nu$ (R9), $O(^1D) + H_2O$ (R11), $NO_2 + h\nu$ (R1), $NO + HO_2$ (R28) 和 $H_2O_2 + h\nu$ (R34) 等, 其中反应 R11, R28 和 R34 直接生成 OH, 反应 R1, R9 是大气奇氧循环中的光引发反应. 这些反应主要控制着反应体系中 OH 的生成, 也就控制着 DMS 的氧化. 引起 DMS 浓度对反应速率常数灵敏度为正值的重要反应有: $O(^1D) \rightarrow O(^3P)$ (R10), $CH_4 + OH$ (R116), $CO + OH$ (R36), $O_3 + NO$ (R3), $NO_2 + OH$ (R26) 和 $2HO_2 + H_2O$ (R33) 等, 反应 R26 和 R116 等是 OH 与其它化合物的反应, 与反应 R82 和 R85 竞争 OH, 这些反应速率常数的增大会引起 DMS 氧化的减慢. 反应 R10 与反应 R11 是并行反应, 反应 R10 速率增加会引起 OH 浓度的减小. 反应 R3 引起 O_3 浓度降低, 阻止反应 R9 和 R11 的进行. 这些反应的进行间接引起 DMS 氧化速率的减小.

与在遥远海洋情况相比, 海洋、陆地 NO_x 和碳氢化合物污染加重, 灵敏度系数有两方面变化, 一是反应 R1, R9, R11, R28 及反应 R26, R10, R3 的灵敏度系数的绝对值的最大值在增大, 这些反应的重要性更突出; 二是一些高分子量的醛反应 $ALD_2 + OH$ (R43), $C_2O_3 + NO$ (R46), $C_2O_3 + NO_2$ (R47), $PAN \rightarrow C_2O_3 + NO_2$ (R48) (化学符号参见大气化学书籍或碳键 IV 机理^[6,7], 正文中出现的一些特殊符号的名称分别为: ALD_2 表示高分子量的醛 ($RCHO$, $R > H$), C_2O_3 表示过氧乙酰自由基 ($CH_3C(O)OO$), PAN 表示过氧乙酰硝酸酯), 以及一些烷烃、烯烃反应 $PAR + OH$ (R52), $OLE + OH$ (R57) 等的灵敏度系数绝对值的最大值都进入前 25 个之内 (PAR 表示烷烃碳键 ($C-C$), OLE 表示烯烃碳键 ($C=C$)), 反应 R43, R52 和 R57 与 DMS 竞争 OH, 灵敏度系数为正, 反应 R47 会引起 NO_2 浓度降低, 阻止光解反应 R1 的进行, 灵敏度系数为正, 其逆反应 R48 的灵敏度系数为负.

在污染和重污染情况, NO_x 和碳氢化合物的污染进一步加重, DMS 浓度对反应速度常数前 25 个的灵敏度系数绝对值的最大值中出现了更多的烯烃、芳烃反应, 如 $ETH + OH$ (R61), $TOL + OH$ (R63), $TO_2 + OH$ (R64), $CRES + NO_3$ (R67), $XYL + OH$ (R69) 和 $MGLY + h\nu$ (R74) 等 (ETH 表示乙烯, TOL 表示甲苯, TO_2 表示甲苯与 OH 自由基的加成物, $CRES$ 表示甲酚及高分子量的酚, XYL 表示二甲苯, $MGLY$ 表示甲基乙二醛). 在重污染情况, 耦合反应的重要性超过了 DMS 与 OH 反应的重要性, DMS 浓度对 R82 速率常数的灵敏度绝对值最大值排列到第三位. DMS 的灵敏度系数绝对值的最大值比遥远、海洋和陆地情况时小, 是在污染、重污染情况下 DMS 氧化速率减小的原因之一 (见图 1).

表 3 列出 SO_2 浓度对反应速率常数的灵敏度系数绝对值的最大值, 按绝对值最大值递减排列. 在五种情况中绝大多数 SO_2 浓度对 125 个反应的速率常数的灵敏度系数绝对值的最大值出现在计算的结束时间. SO_2 的主要反应是反应 R115, 即 SO_2 被 OH 氧化成 SO_3 , 后者进一步反应变成 H_2SO_4 . 影响 OH 浓度的反应 R1, R9, R10, R11, R26, R28 及 R43 通过耦合作用影响 SO_2 的氧化, 其耦合作用机理与 DMS 氧化耦合作用基本相同.

表 3 SO_2 浓度对反应速率常数的灵敏度系数绝对值的最大值 (带符号)

Table 3 The maximum absolute normalized sensitivity coefficients (with sign) of SO_2 with respect to rate constants

遥远		海洋		陆地		污染		重污染	
反应号	灵敏度								
R115	-0.124	R115	-0.194	R115	-0.188	R115	-0.046	R115	-0.026
R9	-0.055	R1	-0.073	R26	0.069	R43	0.019	R26	0.017
R10	0.048	R26	0.059	R1	-0.068	R9	-0.013	R38	-0.015
R11	-0.048	R9	-0.056	R9	-0.066	R1	-0.013	R1	-0.010
R116	0.041	R3	0.052	R10	0.058	R10	0.012	R43	0.010
R36	0.036	R10	0.050	R11	-0.058	R11	-0.012	R3	0.009
R1	-0.028	R11	-0.050	R3	0.052	R3	0.011	R9	-0.006
R28	-0.024	R28	-0.032	R28	-0.029	R38	-0.010	R45	-0.006
R3	0.017	R116	0.029	R52	0.028	R26	0.007	R10	0.005
R82	0.016	R36	0.028	R36	0.022	R47	0.006	R11	-0.005
R26	0.014	R82	0.018	R116	0.018	R46	-0.006	R46	-0.005
R34	-0.009	R43	0.016	R47	0.014	R52	0.005	R47	0.005
R33	0.006	R47	0.014	R43	0.014	R57	0.004	R39	0.004
R32	0.006	R46	-0.012	R46	-0.013	R28	-0.004	R69	-0.002
R37	0.006	R52	0.012	R63	0.010	R45	-0.003	R74	-0.002
R118	0.005	R37	0.010	R33	0.007	R69	0.003	R58	-0.002
R13	-0.005	R33	0.009	R32	0.007	R63	0.003	R52	0.002
R117	-0.005	R32	0.008	R54	-0.007	R7	0.002	R48	-0.001
R35	0.004	R38	-0.007	R53	0.007	R74	-0.002	R64	-0.001
R12	0.003	R34	-0.006	R37	0.006	R39	0.002	R65	0.001
R122	0.002	R57	0.006	R38	-0.006	R48	-0.002	R61	-0.001
R86	0.002	R118	0.005	R82	0.005	R37	0.001	R37	0.001
R38	-0.002	R117	-0.005	R48	-0.005	R58	-0.001	R57	-0.001
R88	-0.002	R48	-0.005	R13	-0.005	R15	-0.001	R2	0.001
R97	0.001	R13	-0.005	R34	-0.005	R67	0.001	R71	0.000

3 结语

通过对遥远海洋、海洋、陆地、污染和重污染五种情况 DMS 和 SO_2 氧化机理的灵敏度分析, 发现 DMS 和 SO_2 氧化主要是与 OH 的反应, 碳、氮、氧化合物光化学反应的耦合作用的主要路径, 是影响大气中 OH 浓度来影响 DMS 和 SO_2 的氧化, 耦合作用的主要反应是: OH 的主要生成反应、去除反应, 阻止这两类反应进行的主要反应及 NO_x 等的光化学引发反应.

参 考 文 献

- [1] Bates T S, Lamb B K, Guenther A, Sulfur Emissions to the Atmosphere from Nature Sources. *J. Atmos. Chem.*, 1992, **14**:315—337
- [2] Charlson R J, Lovelock J E, Andreae M O et al., Oceanic Phytoplankton, Atmospheric Sulfur, Cloud Albedo and Climate. *Nature*, 1987, **326**:655—661
- [3] Charlson R J, Schwartz J E, Hales R D et al., Climate Forcing by Anthropogenic Aerosols. *Science*, 1992, **255**:423—430
- [4] Shen J, A Direct Method of Calculating Sensitivity Coefficients of Chemical Kinetics. *J. Chem. Phys.*, 1999, **116**:7209—7214
- [5] Carmichael G R, Sandu A, Potra F A, Sensitivity Analysis for Atmospheric Chemistry Models via Automatic Differentiation. *Atmos. Environ.*, 1997, **31**:475—489
- [6] Zhang Y, Bischof C H, Easter R C et al., Sensitivity Analysis of a Mixed-Phase Chemical Mechanism Using Automatic Differentiation. *J. Geophys. Res.*, 1998, **130**:18953—18979
- [7] Gery M W, Whitten G Z, Killus J P et al., A Photochemical Kinetics Mechanism for Urban and Regional Scale Computer Modeling. *J. Geophys. Res.*, 1989, **94**:12925—12956
- [8] Yin F, Grosjean D, Seinfeld J H, Photooxidation of Dimethyl Sulfide and Dimethyl Disulfide. I. Mechanism and Development. *J. Atmos. Chem.*, 1990, **11**:309—364
- [9] Stockwell W R, Middleton P, Chang J S et al., The Second Generation Regional Acid Deposition Model Chemical Mechanism for Regional Air Quality Modeling. *J. Geophys. Res.*, 1990, **95**:16343—16367

2000年6月29日收到.

CHEMICAL COUPLING OF OXIDATION OF DIMETHYL SULFIDE IN THE ATMOSPHERE

Shen Ji

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085)

ABSTRACT

The mechanism of oxidation of DMS and SO₂ and its chemical coupling has been studied with sensitivity analysis under a broad range of atmospheric conditions from remote ocean to heavily polluted area. The most important pathway for oxidation of DMS and SO₂ is the subtraction reaction of DMS with OH and oxidation SO₂ with OH. But the Chemical coupling plays an essential role in the oxidation. The important chemical coupling reactions are the production and destruction reactions of OH and the NO_x photo-initiation reactions.

Keywords: dimethyl sulfide, sulfur dioxide, chemical coupling, sensitivity analysis.

附录：大气化学反应机理^[6] (速率常数, $\text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 光解速率常数, s^{-1})

Atmospheric chemical reaction mechanism^[6] (rate constant, $\text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, photolysis rate constant, s^{-1})

序号	反应方程式	速率常数
无机反应		
R1	$\text{NO}_2 + h\nu \longrightarrow \text{NO} + \text{O}(^3\text{P})$	9.39×10^{-3}
R2	$\text{O}(^3\text{P}) + (\text{O}_2 + \text{M}) \longrightarrow \text{O}_3 + (\text{M})$	8.26×10^4
R3	$\text{O}_3 + \text{NO} \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	1.55×10^{-14}
R4	$\text{O}(^3\text{P}) + \text{NO}_2 \longrightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	9.30×10^{-12}
R5	$\text{O}(^3\text{P}) + \text{NO}_2 + (\text{M}) \longrightarrow \text{NO}_3 + (\text{M})$	1.74×10^{-12}
R6	$\text{O}(^3\text{P}) + \text{NO} + (\text{M}) \longrightarrow \text{NO}_2 + (\text{M})$	1.78×10^{-12}
R7	$\text{O}_3 + \text{NO}_2 \longrightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$	2.44×10^{-17}
R8	$\text{O}_3 + h\nu \longrightarrow \text{O}(^3\text{P}) + \text{O}_2$	5.68×10^{-4}
R9	$\text{O}_3 + h\nu \longrightarrow \text{O}(^1\text{D}) + \text{O}_2$	2.53×10^{-5}
R10	$\text{O}(^1\text{D}) + (\text{M}) \longrightarrow \text{O}(^3\text{P}) + (\text{M})$	4.61×10^8
R11	$\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{OH}$	2.20×10^{-10}
R12	$\text{O}_3 + \text{OH} \longrightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2$	6.13×10^{-14}
R13	$\text{O}_3 + \text{HO}_2 \longrightarrow \text{OH} + 2\text{O}_2$	1.87×10^{-15}
R14	$\text{NO}_3 + h\nu \longrightarrow 0.11\text{NO} + 0.89\text{NO}_2 + 0.89 \text{O}(^3\text{P})$	3.09×10^{-2}
R15	$\text{NO}_3 + \text{NO} \longrightarrow 2\text{NO}_2$	3.10×10^{-11}
R16	$\text{NO}_3 + \text{NO}_2 \longrightarrow \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$	3.50×10^{-16}
R17	$\text{NO}_3 + \text{NO}_2 + (\text{M}) \longrightarrow \text{N}_2\text{O}_5 + (\text{M})$	1.29×10^{-12}
R18	$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{HNO}_3$	1.30×10^{-21}
R19	$\text{N}_2\text{O}_5 + (\text{M}) \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_3 + (\text{M})$	1.32×10^{-2}
R20	$\text{NO} + \text{NO} + (\text{O}_2) \longrightarrow 2\text{NO}_2$	1.13×10^{-19}
R21	$\text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{HONO}$	4.40×10^{-40}
R22	$\text{NO} + \text{OH} + (\text{M}) \longrightarrow \text{HONO} + (\text{M})$	7.38×10^{-12}
R23	$\text{HONO} + h\nu \longrightarrow \text{NO} + \text{OH}$	1.93×10^{-3}
R24	$\text{HONO} + \text{OH} \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	6.60×10^{-12}
R25	$\text{HONO} + \text{HONO} \longrightarrow \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.00×10^{-20}
R26	$\text{NO}_2 + \text{OH} + (\text{M}) \longrightarrow \text{HNO}_3 + (\text{M})$	1.19×10^{-11}
R27	$\text{OH} + \text{HNO}_3 + (\text{M}) \longrightarrow \text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O} + (\text{M})$	1.64×10^{-13}
R28	$\text{NO} + \text{HO}_2 \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$	8.51×10^{-12}
R29	$\text{NO}_2 + \text{HO}_2 + (\text{M}) \longrightarrow \text{HO}_2\text{NO}_2 + (\text{M})$	1.61×10^{-12}
R30	$\text{HO}_2\text{NO}_2 + (\text{M}) \longrightarrow \text{HO}_2 + \text{NO}_2 + (\text{M})$	2.67×10^{-2}
R31	$\text{HO}_2\text{NO}_2 + \text{OH} \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	4.86×10^{-12}
R32	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	3.19×10^{-12}
R33	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.21×10^{-29}
R34	$\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \longrightarrow 2\text{OH}$	8.96×10^{-6}
R35	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} \longrightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.62×10^{-12}
R36	$\text{CO} + \text{OH} + (\text{O}_2) \longrightarrow \text{HO}_2 + \text{CO}_2$	2.20×10^{-13}
甲醛反应		
R37	$\text{HCHO} + \text{OH} + (\text{O}_2) \longrightarrow \text{HO}_2 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	1.00×10^{-11}
R38	$\text{HCHO} + h\nu + (2\text{O}_2) \longrightarrow 2\text{HO}_2 + \text{CO}$	1.62×10^{-5}

附录

序号	反应方程式	速率常数
R39	$\text{HCHO} + h\nu \longrightarrow \text{CO}$	6.20×10^{-5}
R40	$\text{HCHO} + \text{O}(^3\text{P}) \longrightarrow \text{OH} + \text{HO}_2 + \text{CO}$	1.38×10^{-13}
R41	$\text{HCHO} + \text{NO}_3(+\text{O}_2) \longrightarrow \text{CO} + \text{HNO}_3 + \text{HO}_2$	6.30×10^{-16}
高分子量的醛反应		
R42	$\text{ALD}_2 + \text{O}(^3\text{P})(+\text{O}_2) \longrightarrow \text{C}_2\text{O}_3 + \text{OH}$	3.92×10^{-13}
R43	$\text{ALD}_2 + \text{OH} \longrightarrow \text{C}_2\text{O}_3$	1.67×10^{-11}
R44	$\text{ALD}_2 + \text{NO}_3(+\text{O}_2) \longrightarrow \text{C}_2\text{O}_3 + \text{HNO}_3$	2.50×10^{-15}
R45	$\text{ALD}_2 + h\nu \longrightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HO}_2 + \text{CO}$	3.55×10^{-6}
R46	$\text{C}_2\text{O}_3 + \text{NO}(+\text{O}_2) \longrightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO}_2$	1.29×10^{-11}
R47	$\text{C}_2\text{O}_3 + \text{NO}_2 \longrightarrow \text{PAN}$	1.56×10^{-11}
R48	$\text{PAN} \longrightarrow \text{C}_2\text{O}_3 + \text{NO}_2$	7.46×10^{-5}
R49	$\text{C}_2\text{O}_3 + \text{C}_2\text{O}_3 \longrightarrow 2\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{O}_2$	2.00×10^{-12}
R50	$\text{C}_2\text{O}_3 + \text{HO}_2 \longrightarrow 0.79\text{CH}_3\text{O}_2 + 0.79\text{OH}$	6.50×10^{-12}
烷烃反应		
R51	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{OH} \longrightarrow \text{ETHP}$	2.44×10^{-13}
R52	$\text{PAR} + \text{OH} \longrightarrow 0.87\text{XO}_2 + 0.13\text{XO}_2\text{N} + 0.11\text{HO}_2 + 0.11\text{ALD}_2 + 0.76\text{ROR} - 0.11\text{PAR}$	8.10×10^{-13}
R53	$\text{ROR} \longrightarrow 1.1\text{ALD}_2 + 0.96\text{XO}_2 + 0.94\text{HO}_2 + 0.04\text{XO}_2\text{N} + 0.02\text{ROR} - 2.1\text{PAR}$	8.76×10^2
R54	$\text{ROR} \longrightarrow \text{HO}_2$	1.60×10^3
R55	$\text{ROR} + \text{NO}_2 \longrightarrow \text{NITRATES}$	1.50×10^{-11}
烯烃反应		
R56	$\text{OLE} + \text{O}(^3\text{P}) \longrightarrow 0.63\text{ALD}_2 + 0.38\text{HO}_2 + 0.28\text{XO}_2 + 0.3\text{CO} + 0.2\text{HCHO} + 0.02\text{XO}_2\text{N} + 0.22\text{PAR} + 0.2\text{OH}$	3.90×10^{-12}
R57	$\text{OLE} + \text{OH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{ALD}_2 - \text{PAR}$	2.99×10^{-11}
R58	$\text{OLE} + \text{O}_3 \longrightarrow 0.5\text{ALD}_2 + 0.524\text{HCHO} + 0.33\text{CO} + 0.228\text{HO}_2 + 0.1\text{OH} + 0.216\text{CH}_3\text{O}_2 - \text{PAR}$	9.41×10^{-18}
R59	$\text{OLE} + \text{NO}_3 \longrightarrow 0.91\text{XO}_2 + \text{HCHO} + \text{ALD}_2 + 0.09\text{XO}_2\text{N} + \text{NO}_2 - \text{PAR}$	7.70×10^{-15}
R60	$\text{ETH} + \text{O}(^3\text{P}) \longrightarrow 0.3\text{HCHO} + 0.7\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CO} + \text{HO}_2 + 0.3\text{OH}$	6.40×10^{-13}
R61	$\text{ETH} + \text{OH} \longrightarrow \text{XO}_2 + 1.56\text{HCHO} + \text{HO}_2 + 0.22\text{ALD}_2$	8.33×10^{-12}
R62	$\text{ETH} + \text{O}_3 \longrightarrow \text{HCHO} + 0.42\text{CO} + 0.12\text{HO}_2$	1.40×10^{-18}
芳烃反应		
R63	$\text{TOL} + \text{OH} \longrightarrow 0.08\text{XO}_2 + 0.36\text{CRES} + 0.44\text{HO}_2 + 0.56\text{TO}_2$	6.42×10^{-12}
R64	$\text{TO}_2 + \text{NO} \longrightarrow 0.9\text{NO}_2 + 0.9\text{OPEN} + 0.9\text{HO}_2$	8.10×10^{-12}
R65	$\text{TO}_2 \longrightarrow \text{CRES}$	4.20
R66	$\text{CRES} + \text{OH} \longrightarrow 0.4\text{CRO} + 0.6\text{XO}_2 + 0.6\text{HO}_2 + 0.3\text{OPEN}$	4.10×10^{-11}
R67	$\text{CRES} + \text{NO}_3 \longrightarrow \text{CRO} + \text{HNO}_3$	2.20×10^{-11}
R68	$\text{CRO} + \text{NO}_2 \longrightarrow \text{NITRATES}$	1.40×10^{-11}
R69	$\text{XYL} + \text{OH} \longrightarrow 0.7\text{OH} + 0.5\text{XO}_2 + 0.2\text{CRES} + 0.8\text{MGly} + 1.1\text{PAR} + 0.3\text{TO}_2$	2.54×10^{-11}
R70	$\text{OPEN} + \text{OH} \longrightarrow \text{XO}_2 + \text{C}_2\text{O}_3 + 2\text{HO}_2 + 2\text{CO} + \text{HCHO}$	3.00×10^{-11}
R71	$\text{OPEN} + h\nu \longrightarrow \text{C}_2\text{O}_3 + \text{CO} + \text{HO}_2$	1.78×10^{-4}
R72	$\text{OPEN} + \text{O}_3 \longrightarrow 0.03\text{ALD}_2 + 0.62\text{C}_2\text{O}_3 + 0.7\text{HCHO} + 0.03\text{XO}_2 + 0.69\text{CO} + 0.08\text{OH} + 0.76\text{HO}_2 + 0.2\text{MGly}$	9.52×10^{-18}

附录

序号	反应方程式	速率常数
R73	$\text{MGLY} + \text{OH} \longrightarrow \text{XO}_2 + \text{C}_2\text{O}_3$	1.70×10^{-11}
R74	$\text{MGLY} + h\nu \longrightarrow \text{C}_2\text{O}_3 + \text{CO} + \text{HO}_2$	1.78×10^{-4}
异戊二烯反应		
R75	$\text{ISOP} + \text{O}(^3\text{P}) \longrightarrow 0.6\text{HO}_2 + 0.8\text{ALD2} + 0.55\text{OLE} + 0.5\text{XO}_2 + 0.5\text{CO} + 0.45\text{ETH} + 0.9\text{PAR}$	1.80×10^{-11}
R76	$\text{ISOP} + \text{OH} \longrightarrow \text{HCHO} + \text{XO}_2 + 0.67\text{HO}_2 + 0.4\text{MGLY} + 0.2\text{C}_2\text{O}_3 + \text{ETH} + 0.2\text{ALD2} + 0.13\text{XO}_2\text{N}$	9.60×10^{-11}
R77	$\text{ISOP} + \text{O}_3 \longrightarrow \text{HCHO} + 0.4\text{ALD2} + 0.55\text{ETH} + 0.2\text{MGLY} + 0.06\text{CO} + 0.1\text{PAR} + 0.44\text{HO}_2 + 0.1\text{OH}$	1.20×10^{-17}
R78	$\text{ISOP} + \text{NO}_3 \longrightarrow \text{XO}_2\text{N} + \text{NITRATES}$	3.20×10^{-13}
算符反应		
R79	$\text{XO}_2 + \text{NO} \longrightarrow \text{NO}_2$	8.10×10^{-12}
R80	$\text{XO}_2 + \text{XO}_2 \longrightarrow \text{products}$	1.55×10^{-12}
R81	$\text{XO}_2\text{N} + \text{NO} \longrightarrow \text{NITRATES}$	6.80×10^{-13}
DMS 反应		
R82	$\text{CH}_3\text{SCH}_3 + \text{OH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{SCH}_2\text{OO}$	4.28×10^{-12}
R83	$\text{CH}_3\text{SCH}_3 + \text{NO}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{SCH}_2\text{OO} + \text{HNO}_3$	7.94×10^{-13}
R84	$\text{CH}_3\text{SCH}_3 + \text{O}(^3\text{P}) \longrightarrow \text{CH}_3\text{SO}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2$	1.08×10^{-11}
R85	$\text{CH}_3\text{SCH}_3 + \text{OH} \longrightarrow 0.0277\text{CH}_3\text{SO}_2 + 0.0277\text{CH}_3\text{O}_2 + 0.923\text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{CH}_3 + 0.923\text{HO}_2$	1.70×10^{-12}
R86	$\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{OO} + \text{NO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{SO}_2 + \text{HCHO} + \text{NO}_2$	8.00×10^{-12}
R87	$\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{OO} + \text{CH}_3\text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{SO}_2 + \text{CH}_3\text{O} + \text{HCHO}$	1.80×10^{-13}
R88	$\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{OO} + \text{HO}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{SCH}_2\text{OOH}$	1.50×10^{-12}
R89	$\text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{CH}_3 + \text{OH} \longrightarrow 0.681\text{CH}_3\text{SO}_2\text{H} + 0.681\text{CH}_3\text{O}_2 + 0.319\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2\text{CH}_3 + 0.319\text{HO}_2$	5.80×10^{-11}
R90	$\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2\text{CH}_3 + \text{OH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2\text{OO} + \text{H}_2\text{O}$	1.00×10^{-14}
R91	$\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2\text{CH}_2\text{OO} + \text{NO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{SO}_2 + \text{HCHO} + \text{NO}_2$	5.20×10^{-12}
R92	$\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2\text{CH}_2\text{OO} + \text{CH}_3\text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{SO}_2 + \text{HCHO} + \text{CH}_3\text{O}$	1.80×10^{-13}
R93	$\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2\text{CH}_2\text{OO} + \text{HO}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2\text{CH}_2\text{OOH} + \text{O}_2$	1.50×10^{-12}
R94	$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{H} + \text{HO}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$	1.00×10^{-15}
R95	$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{H} + \text{NO}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{SO}_2 + \text{HNO}_3$	1.00×10^{-13}
R96	$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{SO}_2 + \text{CH}_3\text{OOH}$	1.00×10^{-15}
R97	$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{H} + \text{OH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{SO}_2$	1.60×10^{-11}
R98	$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{SO}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{SO}_2 + \text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$	1.00×10^{-13}
R99	$\text{CH}_3\text{SO}_2(+ \text{O}_2 + \text{M}) \longrightarrow \text{SO}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2(+ \text{M})$	4.07
R100	$\text{CH}_3\text{SO}_2 + \text{NO}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{SO}_3 + \text{NO}$	1.00×10^{-14}
R101	$\text{CH}_3\text{SO}_2 + \text{O}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{SO}_3$	1.00×10^{-15}
R102	$\text{CH}_3\text{SO}_2 + \text{HO}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{SO}_3 + \text{OH}$	2.50×10^{-13}
R103	$\text{CH}_3\text{SO}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{SO}_3 + \text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2$	2.50×10^{-13}
R104	$\text{CH}_3\text{SO}_2 + \text{OH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$	5.00×10^{-11}
R105	$\text{CH}_3\text{SO}_2 + \text{O}_2(+ \text{M}) \longrightarrow \text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2\text{OO}(+ \text{M})$	2.60×10^{-18}
R106	$\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2\text{OO}(+ \text{M}) \longrightarrow \text{CH}_3\text{SO}_2 + \text{O}_2(+ \text{M})$	3.30
R107	$\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2\text{OO} + \text{NO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{SO}_3 + \text{NO}_2$	1.00×10^{-11}
R108	$\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2\text{OO} + \text{CH}_3\text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{SO}_2 + \text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2$	5.50×10^{-12}
R109	$\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2\text{OO} + \text{HO}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2\text{OOH} + \text{O}_2$	2.00×10^{-12}
R110	$\text{CH}_3\text{SO}_3(+ \text{M}) \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CH}_3\text{O}_2$	1.60×10^{-1}

附录

序号	反应方程式	速率常数
R111	$\text{CH}_3\text{SO}_3 + \text{NO}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{SO}_3\text{H} + \text{HNO}_3$	3.00×10^{-15}
R112	$\text{CH}_3\text{SO}_3 + \text{NO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{SO}_3\text{H} + \text{HONO}$	3.00×10^{-15}
R113	$\text{CH}_3\text{O}_3 + \text{HO}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$	5.00×10^{-11}
R114	$\text{CH}_3\text{SO}_3 + \text{HCHO} (+ \text{O}_2) \longrightarrow \text{CH}_3\text{SO}_3\text{H} + \text{HO}_2 + \text{CO}$	1.60×10^{-15}
R115	$\text{SO}_2 + \text{OH} (+ \text{M}) \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HO}_2$	1.27×10^{-12}
甲烷反应		
R116	$\text{CH}_4 + \text{OH} (+ \text{O}_2) \longrightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	6.79×10^{-15}
R117	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO} \longrightarrow \text{HCHO} + \text{HO}_2 + \text{NO}_2$	7.84×10^{-12}
R118	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HO}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OOH}$	7.01×10^{-12}
R119	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \longrightarrow 1.5\text{HCHO} + \text{HO}_2$	4.08×10^{-13}
R120	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{C}_2\text{O}_3 \longrightarrow \text{HCHO} + 0.5\text{HO}_2 + 0.5\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{OOH}$	2.06×10^{-12}
R121	$\text{CH}_3\text{OOH} + h\nu \longrightarrow \text{HCHO} + \text{HO}_2 + \text{OH}$	6.77×10^{-6}
R122	$\text{CH}_3\text{OOH} + \text{OH} \longrightarrow 0.5\text{CH}_3\text{O}_2 + 0.5\text{HCHO} + 0.5\text{OH}$	1.00×10^{-11}
R123	$\text{ETHP} + \text{NO} \longrightarrow \text{ALD2} + \text{HO}_2 + \text{NO}_2$	7.84×10^{-12}
R124	$\text{ETHP} + \text{HO}_2 \longrightarrow \text{products}$	7.01×10^{-12}
R125	$\text{ETHP} + \text{C}_2\text{O}_3 \longrightarrow \text{ALD2} + 0.5\text{HO}_2 + 0.5\text{CH}_3\text{O}_2 + 0.5\text{CH}_3\text{COOH}$	7.30×10^{-13}