

北京春季高 HONO 事件源汇机制及其对臭氧生成敏感性研究

杨榕^{1,2}, 王伟¹, 朱伟彬^{2,3}, 马志强⁴, 唐贵谦^{2,3}, 胡波^{2,3}, 程雪玲², 刘子锐^{2,3}

(1.成都信息工程大学大气科学学院, 四川成都 610225; 2.中国科学院大气物理研究所大气环境与极端气象重点实验室, 北京 100029; 3.中国科学院大气物理研究所中国生态系统研究网络大气分中心, 北京 100029; 4. 中国气象局北京城市气象研究院, 北京 100089)

摘要: 气态亚硝酸 (HONO) 的源汇机制是当前大气化学研究中的难点和热点问题之一。本文于 2021 年春季对北京城区大气 HONO 及相关污染物进行了在线观测, 并针对观测期间高 HONO 事件的源汇过程及其对 O₃ 生成的影响开展了模拟研究。结果显示: 观测期间 HONO 的平均浓度为 2.55 ± 1.34 ppb, 出现两次高 HONO 事件 (连续两天 HONO 小时浓度最高值大于 4 ppb) 并伴随着较高 PM_{2.5} 和 O₃ 浓度。基于光化学箱模型 (F0AM) 和观测数据, 在详尽化学机制 (MCM3.3.1) 的基础上耦合更新的非均相化学机制探索了 HONO 的主要来源和形成途径, 结果表明昼间 HONO 的主要来源为硝酸盐的光解、NO 与 OH 均相反应和 NO₂ 在气溶胶表面光增强非均相反应, 其平均生成速率 (贡献比例) 分别为 2.70 (55.8%)、0.53 (10.8%) 和 0.05 (10.6%) ppb h⁻¹; 夜间非均相反应贡献逐渐升高, 包括 NO₂ 在地表面和气溶胶表面的非均相反应以及与 NH₃ 增强气溶胶表面 NO₂ 摄取相关的非均相反应, 其平均生成速率 (贡献比例) 分别为 0.07 (41.3%)、0.03 (20.3%) 和 0.03 (20.0%) ppb h⁻¹; 同时 HONO 昼间的汇以 HONO 光解为主, 夜间则主要通过干沉降清除。进一步的模拟分析发现 HONO 新机制添加前后 O₃ 的生消速率显著提高, 并且发现其生成敏感性由 VOCs 控制区向 VOCs 和 NO_x 协同控制区转变。高浓度 HONO 及其源汇过程不仅可以促进 O₃ 的生成, 并且通过影响 O₃ 前体物浓度改变 O₃ 的生成敏感性。因此, 对于北京春季臭氧污染的防治应正确认识 HONO 化学对臭氧生成的反馈机制。

关键词: 气态亚硝酸 (HONO); F0AM 模型; 源汇分析; 经验动力学方法 (EKMA)

文章编号: 中图分类号: X513 文献标识码: A

doi: 10.3878/j.issn.1006-9585.2025.25013

收稿日期: 2025-01-18; 收修定稿: 2025-3-24;

基金项目: 国家自然科学基金 (42275120); 国家重点研发计划项目 (2023YFC3706101)

作者简介: 杨榕 (2000~), 女, 硕士, 主要研究方向为大气环境与化学, E-mail: yangrong@dq.cern.ac.cn

通讯作者: 刘子锐, E-mail: liuzirui@mail.iap.ac.cn

Budget analysis of high nitrous acid (HONO) events and its role on ozone formation during springtime of Beijing

Yang Rong^{1,2}, Wang Wei², Zhu Weibing^{2, 3}, Ma Zhiqiang⁴, Tang Guiqian^{2, 3}, Hu Bo^{2, 3}, Cheng Xueling², Liu

Zirui^{2, 3}

- (1. College of Atmospheric Sciences, Chengdu University of Information Technology, Chengdu 610225, China;
2. State Key Laboratory of Atmospheric Environment and Extreme Meteorology, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China; 3. Sub-Center of Atmospheric Sciences, Chinese Ecosystem Research Network, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China; 4. Institute of Urban Meteorology, China Meteorological Administration, Beijing 100089, China)

Abstract: The budget analysis of nitrous acid (HONO) is one of the challenging and hot topics in atmospheric chemistry research. This study conducted observations of HONO and related pollutants in urban Beijing during the spring of 2021. A simulation study was carried out to investigate the source and loss processes of high HONO events and their impact on O₃ formation during the observation period. The results showed that the average concentration of HONO during the observation period was 2.55 ± 1.34 ppb, with two high HONO events (defined as the hourly maximum concentration of HONO exceeded 4 ppb for two consecutive days) accompanied by high PM_{2.5} and O₃ concentrations. Based on the photochemical box model (F0AM) and observational data, the main sources and formation pathways of HONO were explored by coupling an updated heterogeneous chemical mechanism on the basis of a chemical mechanism (MCM3.3.1). The results indicated that the main daytime sources of HONO were photolysis of nitrates, the homogeneous reaction between NO and OH, and the photochemically enhanced heterogeneous reaction of NO₂ on aerosol surfaces, with average formation rates (contribution ratios) of 2.70(55.8%), 0.53(10.8%), and 0.05(10.6%) ppb h⁻¹, respectively. During nighttime, the contribution of heterogeneous reactions gradually increased, including the heterogeneous reactions of NO₂ on the ground surfaces and aerosol surfaces, as well as heterogeneous reactions related to the enhanced aerosol surface uptake of NO₂ with NH₃, with average formation rates (contribution ratios) of 0.07(41.3%), 0.03(20.3%), and 0.03(20.0%) ppb h⁻¹. The primary removal pathway for HONO during the day was photolysis, while dry deposition was dominant at night. Further simulation analyses revealed that the incorporation of the new HONO mechanism significantly enhanced both the formation and loss rates of ozone (O₃). The sensitivity of O₃ generation was observed to transition from a VOC-dominated regime to a synergistic control regime involving both VOCs and NO_x. Elevated HONO concentrations and their source-sink processes were found to not only accelerate O₃

production but also modify its generation sensitivity through dynamic regulation of O₃ precursor concentrations (VOCs/NO_x). Therefore, for the prevention and control of springtime ozone pollution in Beijing, it is crucial to correctly understand the feedback mechanism of HONO chemistry on ozone formation.

Keywords: nitrous acid (HONO); F0AM; budget analysis; EKMA

1 引言

气态亚硝酸 (HONO) 是对流层大气羟基自由基 (OH) 的重要来源 (Zeng et al., 2024), 其白天的快速光解对 OH 自由基的贡献可高达 60% 以上 (Tang et al., 2024; Wang et al., 2023), 间接影响臭氧 (O₃) 等光化学二次污染物的形成, 从而加剧区域大气复合污染 (Zeng et al., 2024)。同时, HONO 还是一种硝化剂, 其可与烟草烟雾中表面沉积的尼古丁发生非均相反应生成强致癌物亚硝胺, 严重危害人体健康 (顾蓉蓉, 2022; Bartolomei et al., 2015; Liu et al., 2024c; Pitts et al., 1978; Sleiman et al., 2010)。

尽管 HONO 在大气化学具有重要作用, 但针对 HONO 在大气中主要来源及其二次生成途径的研究仍然不够深入 (Kim et al., 2024)。目前文献报道的 HONO 主要来源包括燃烧过程和畜禽粪便 (Zhang et al., 2024) 以及土壤的一次排放、一氧化氮 (NO) 与 OH 自由基的均相反应和二氧化氮 (NO₂) 的非均相反应等二次生成 (周敏等, 2024)。机动车尾气是 HONO 直接排放的一个重要来源, 在夜间和清晨的大气 HONO 生成中约占 12 - 49%。通常使用 HONO 排放与 NO_x 排放的比率 (HONO/NO_x) 来表示机动车直接排放对 HONO 产生的贡献, 平均 HONO/NO_x 比率约为 0.8 ± 0.1% (Kurtenbach et al., 2001; Li et al., 2021; Yin et al., 2023; Liao et al., 2021; Lin et al., 2022)。土壤中微生物硝化和反硝化作用也被证实能排放 HONO, 例如氨氧化细菌等微生物能直接排放 HONO。通过施肥活动, 可以大大加速农田土壤 HONO 的排放 (Xue et al., 2019, 2021; 韩宝彬等, 2022; Wang et al., 2021)。NO 与 OH 的均相反应被认为是日间 HONO 的主要来源 (Alicke et al., 2003; Xuan et al., 2022), 特别是在污染较严重时期甚至可以占日间 HONO 形成的 40% (Feng et al., 2023)。NO₂ 在潮湿表面 (如气溶胶和地表面) 的非均相转化被认为是夜间 HONO 的主要来源 (Tang et al., 2024; Wang et al., 2022; Hu et al., 2022; Zhang et al., 2023), 该过程与 PM_{2.5} 浓度密切相关 (Cui et al., 2018; Li et al., 2021; Bao et al., 2018; Huang et al., 2017; Xuan et al., 2023; Zhang et al., 2023)。最新的研究表明, 污染时段高浓度的 NH₃ 可以促发 NO₂ 的非均相转化, 从而导致夜间高 HONO 事件的发生 (Liu et al., 2023a; Xu et al., 2019)。此外, 硝酸盐和 HNO₃ 的光解同样是 HONO 的重要来源 (Wang et al., 2023; Laufs et al., 2016; Ye et al., 2017; Jiang et al., 2023), 有研究表明, 硝酸盐和 HNO₃ 的光解与 NO₂ 的非均相转化对于白天 HONO 的贡献是同等重要的 (Chong et

al., 2024; Chen et al., 2023), 并且 HNO_3 可以通过参与 NO_x 的氧化过程促进 HONO 的生成 (Song et al., 2023)。

自我国实施“大气污染防治行动计划”和“打赢蓝天保卫战三年行动计划”以来,华北地区的区域性空气污染水平显著下降(中国环境监测总站, 2024)。然而,以 $\text{PM}_{2.5}$ 和 O_3 为代表的大气复合污染问题依然严峻,并且通常多发于夏秋季,但研究表明近几年春季也会出现显著的复合污染过程,并且其污染程度与夏季相当(牛笑笑等, 2023; Luo et al., 2022; 赵梦珂等, 2024)。以往的观测研究发现,北京地区春季常常观测到较高浓度的 HONO (Hou et al., 2016; Zhang et al., 2019; Song et al., 2022), 并且常常伴随 O_3 污染事件 (Wang et al., 2017; Deng et al., 2022; Zhang et al., 2020)。因此,弄清楚高浓度 HONO 的源汇机制及其对 O_3 等二次污染物的影响,对于改善大气环境质量具有重要意义。基于此,本研究于 2021 年春季期间在北京典型城市站点开展 HONO 及相关污染物的连续在线观测,并针对春季观测期间的典型大气复合污染过程,利用 0-D 光化学箱模型 F0AM 探究了 HONO 的源汇机制及其对臭氧生成的贡献,旨在为城市和区域大气复合污染防治提供科学依据和理论基础。

2 材料与方法

2.1 观测站点

本研究采样地点位于中国科学院大气物理研究所铁塔分部 (IAP 站点, 39.98°N , 116.38°E) 和畅楼楼顶,采样点距离地面约 10 米。该站点位于北京市北三环和北四环之间,地处交通主干道 (京藏高速和北土城西路) 附近,周围分布有办公楼,住宅区和公共绿地,为典型的城市站点。观测时间为 2021 年 3 月 3 日至 2021 年 3 月 11 日。

2.2 观测仪器及其方法

本研究所使用的气态亚硝酸 (HONO) 在线测量仪器是由中国科学院化学所葛茂发研究员课题组研发,授权北京志晨科技有限公司研制的国产在线观测仪器。该仪器基于湿化学法和长光程光谱吸收法来测量 HONO,分为采样单元、检测单元、数据记录单元三部分。采样单元的第一通道采集 HONO 和其他干扰物质的信号,第二通道仅采集其他干扰物质的信号,两个通道信号的差值即为实际大气中的 HONO 浓度。采样单元采集到的 HONO 与 R2 衍生液 (20L 纯水、240ml 盐酸、6.88g 磺胺、0.4gN-(1-萘基)乙二胺二盐酸盐) 充分混合转化为能高度吸光的有色偶氮染料,光源发射的可见光被偶氮染料吸收并在光纤管的内壁上多次反射后,进入光谱仪实时输出 HONO 浓度。该仪器的检测限为 10 pptv,时间分辨率为 10 秒。为确保观测结果的准确性,每次更换仪器的止动管和配置新的 R2 溶液时都需要使用亚硝酸标液对仪器重新标定。

在开展 HONO 在线观测的同时, 针对其前体物和气象要素等在 IAP 站点进行了同步观测。其中, 使用在线 VOC 监测系统 (TH-300B, 中国天虹) 和气相色谱质谱/火焰电离检测器 (GC-MS/FID, SE2010, 日本) 对大气中的挥发性有机物进行连续测量, 总共包括 116 种挥发性有机物种的实时检测, 时间分辨率为 1 h; 为保证观测结果的准确性, 加强期观测实验过程中, C₂-C₅ 等烃类物种采用外标法 (外标标准气体包括 56 种 PAMS 的混合标气) 由 FID 检测器进行标定, 其余物种通过 MS 检测器使用内标法标定 (内标浓度为 5ppbv, 进样体积为 60mL)。仪器标定前为了减少系统中的残留先用高纯氮气进行空白测定, 然后使用 5 种浓度梯度标准气体 (0.2、0.5、1.0、2.0 和 4.0ppbv) 进行标定并完成标准曲线绘制, 标准曲线相关系数大于 0.99, 可以表明物种浓度与色谱峰面积具有良好的线性相关性。细颗粒物化学组分 (硝酸盐等) 的在线监测使用气溶胶化学组分监测仪 (ToF-ACSM) 观测得到; 气溶胶数浓度和粒径分布特征用扫描电迁移粒径质谱仪 (SMPS, TSI, St.Paul, USA) 测量并据此计算颗粒物表面积浓度。NO_x 的在线观测采用美国热电公司生产的基于化学发光原理的 NO-NO₂-NO_x 分析仪 (42i) 仪器。气压、气温、相对湿度、风向、风速等气象参数来自于 IAP 站点的自动气象观测站。光解速率使用分光辐射计 (DMC300) 观测计算得到, 边界层高度由激光雷达云高仪 (CL51, Vaisala, Finland) 测量获得。此外, O₃, SO₂, CO, PM_{2.5} 等污染物数据源自于北京市生态环境局奥体中心监测站, 该站点位于 IAP 站点东北方向直线距离约为 2.4km; NH₃ 的在线观测数据来自北京市气象局宝联站 (Picarro G1103), 该站点在 IAP 站点西南方向直线距离约为 7.8km。

2.3 光化学箱模型

本研究采用基于详尽化学机制 (MCMv3.3.1) 的 0 维光化学箱模型 (Framework for 0-D Atmospheric Modeling, F0AM) 开展 HONO 源汇模拟研究, 该模型已被广泛应用于大气光化学过程的模拟。其详细化学机制信息可在 MCM 网站获得 (<http://mcm.leeds.ac.uk/MCM/>), 模型中包含超过 3417 个物种和 1026 个反应。光化学箱模型以外场观测数据作为约束条件, 输入参数包括 HONO、NO、NO₂、O₃、CO、VOCs、颗粒物表面积浓度、硝酸盐质量浓度、光解速率以及相关气象参数 (气压、气温、相对湿度、边界层高度等) 等, 其中输入的 VOCs 物种 (100 种) 主要包括烷烃 (乙烷、丙烷、异丁烷等)、烯烃 (乙烯、丙烯、异戊二烯等)、芳香烃 (苯、甲苯、邻二甲苯等)、卤代烃 (氯甲烷、溴甲烷、氯乙烷等) 以及醛酮类化合物 (乙醛、丙醛、丙烯醛、丙酮等)。由于箱模型未考虑传输过程, 通过在 F0AM 中对所有物种设置一阶稀释率 $K=1/86400\text{ s}^{-1}$ 并设置背景浓度为 0 来避免一些物种随时间积累。同时, 在模型中仅对沉降速率较大的 HNO₃ (4 cm s^{-1}) 和 HCHO (1.2 cm s^{-1})

设置了干沉降损失速率，未考虑其余 MCM 中物种的沉降速率。我们之前的研究结果表明，上述设置能较好地模拟北京城区光化学二次产物如 PAN 和 O₃ 的浓度变化（[Liu et al., 2021](#); [Han et al., 2023](#)）。

基于我们之前针对 HONO 源汇机制的研究结果（[Liu et al., 2021](#); [Liu et al., 2024a](#)），在 MCM 机制中仅考虑 HONO 均相生成（OH+NO）的基础上（base 情景），进一步在 F0AM 模型中完善了 HONO 的一次排放以及非均相生成机制等（新增源情景），包括：NO₂ 在气溶胶表面的非均相反应、NO₂ 在地表面的非均相反应、NO₂ 在气溶胶表面的光增强非均相反应、NO₂ 在地表面的光增强非均相反应、吸附态硝酸的光解反应、硝酸盐的光解反应、机动车尾气的直接排放、NH₃ 增强的 NO₂ 在气溶胶表面的非均相反应。此外，针对 HONO 的一次排放，本研究还考虑了城市土壤排放 HONO 的机制（[Tang et al., 2024](#)）。同时根据以往的研究，夜间 HONO 土壤排放通量接近于 0，并且发现白天土壤排放通量与温度有关（[Xue et al., 2019](#)），因此在 Tang 等（2024）提出的土壤排放 HONO 机制的基础之上，本研究通过引入太阳辐射值（SR）更好地考虑全天土壤排放 HONO 情况，详细参数设置如表 1 所示。

表 1 本研究 F0AM 模型中考虑的 HONO 新增源的生成途径及其参数化方案

Table 1 Summary of parameterized HONO production mechanisms for the additional sources implemented in the F0AM box model in this study.

生成机制	反应参数	来源
Heterogeneous_aerosol	$\gamma_{NO_2,aerosol} = 3.7 \times 10^{-6}$	Liu et al.,2021
Heterogeneous_aerosol_EF	$EF_{NH_3,RH} = (NH_3 \times k_1) / (NH_3 + 10)$ 40% < RH < 70% $EF_{NH_3,RH} = a \times \exp(k_2 \times NH_3) + b$ RH > 70%, $PM_{2.5} > 150 \mu g / m^3$	Liu et al.,2024a
Heterogeneous_ground	$\gamma_{NO_2,ground} = 3.7 \times 10^{-6}$	Liu et al.,2021
Aerosol_hv	$\gamma_{NO_2,aerosol,hv} = 1 \times 10^{-4} \times (J_{NO_2} / J_{NO_2,noon})$	Liu et al.,2021
Ground_hv	$\gamma_{NO_2,ground,hv} = 6 \times 10^{-5} \times (J_{NO_2} / J_{NO_2,noon})$	Liu et al.,2021
HNO3_hv	$k_{HNO_3,hv} = (3.4 \times 10^{-5} / 7 \times 10^{-7}) \times J_{HNO_3}$	Liu et al.,2021
PNO3_hv	$k_{PNO_3,hv} = (8.3 \times 10^{-5} / 7 \times 10^{-7}) \times J_{HNO_3} \times EF$	Liu et al.,2021; Liu et al.,2024b
Direct emission	$HONO = NO_x \times 0.0078$	Liu et al.,2021
Soil emission	$k_{soil} = (-V_i([HONO] - [HONO]^*) / 100 \times BLH) \times (SR / SR_{MAX})$	Tang et al.,2024

3 结果与讨论

3.1 HONO 和相关物种污染水平及日变化

如图 1 所示为北京春季加强期观测期间（2021 年 3 月 3 日至 3 月 11 日）HONO 与相关污染物及主要气象参数的时间序列图。观测期间的平均风速为 1m/s，平均气温为 7.34℃，平均相对湿度为 51%，无降水，静稳天气居多，有利于 HONO 及其它污染物的累积。HONO 的平均浓度为 2.55 ± 1.34 ppb，显著高于北京同时期的历史观测值，例如 2009 年春季的 0.19ppb（Hendrick et al., 2014），2014 年春季的 1.95ppb（Hou et al., 2016）；其浓度范围（0.79ppb-6.82ppb）也高于北京 2000 年春季的 1.15-3.17ppb（Hu et al., 2002）和 2022 年春季的 0.08-2.68ppb（Wang et al., 2023）。在 2021 年 3 月 3 日至 3 月 5 日和 2021 年 3 月 9 日至 3 月 11 日出现两次持续的高浓度 HONO 事件（平均浓度分别为 2.93 ± 1.02 ppb 和 3.12 ± 1.61 ppb），最高 HONO 小时均值浓度出现在 2021 年 3 月 10 日（6.82ppb）。这两次事件期

间 $\text{PM}_{2.5}$ 、细颗粒物中硝酸盐 (pNO_3^-)、 NH_3 和 NO_2 的浓度均维持在较高水平，日均最大小时浓度分别达到 $276\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $116\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、79ppb 和 60ppb。从图 1 中可以看出，HONO 峰值出现的时间与 pNO_3^- 具有较好的一致性。同时，相对湿度也高于其他时段，日均最高相对湿度达到 77%；高湿度的存在有助于非均相反应的发生，通过促进 NO_2 在气溶胶表面和地表的非均相转化从而加速大气中 HONO 的生成。

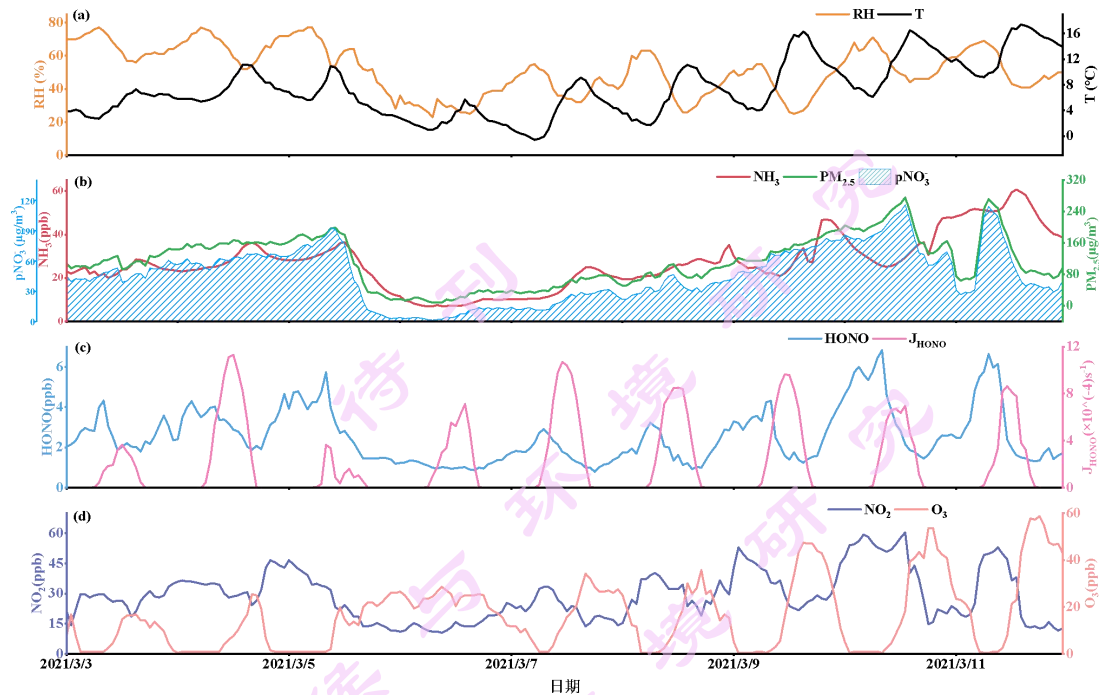


图 1 HONO 与相关污染物及主要气象参数的时间序列图

Fig 1 Time series of HONO, related pollutants and meteorological condition

图 2 为观测期间 HONO 和相关污染物及气象参数的日变化特征。从图中可以看出，光解速率在很大程度上受到辐射的影响，因此 HONO、 NO_2 、 O_3 的光解速率与总辐射变化趋势基本一致。HONO 具有明显的“夜间高、日间低”的日变化特征，在日出后，随着 HONO 的光解和边界层高度的升高，HONO 浓度水平迅速下降；随着光照的减弱和扩散的变差，HONO 会在夜间累积稳定在较高浓度。 $\text{PM}_{2.5}$ 、 NO_2 和 RH 与 HONO 的日变化规律呈一致性，这可能表明 HONO 的生成与 NO 和 OH 的反应以及 NO_2 的非均相转化有关，而白天的光化学反应会促进 $\text{PM}_{2.5}$ 中的硝酸盐等二次组分的生成，这同样有利于 HONO 的排放。

为了进一步解释 HONO 的变化特征，同样对比了 HONO/NO_2 的比值变化，该比值可以表明 NO_2 非均相转化成 HONO 的转化率。本次观测时段的 NO_2/HONO 的平均值为 0.08 ± 0.01 ，该值要高于一次排放机动车尾气的排放系数 1% (Meng et al., 2020)，这可能说明直接排放并不是主要的 HONO 的生成途径， NO_2 的非均相反应对于 HONO 生成的贡献要高于直接排

放。平均 HONO/NO₂ 的日变化规律基本吻合于 HONO 浓度的日变化，随着日出由于 HONO 光解的增强，HONO/NO₂ 比值下降，在正午 12:00 后出现比值的持续上升，在下午 14:00 达到第二个峰值，然而，HONO 的浓度日变化在下午 14:00 仍处于持续下降的趋势，这可能表明在昼间存在 HONO 其他额外的未知源。

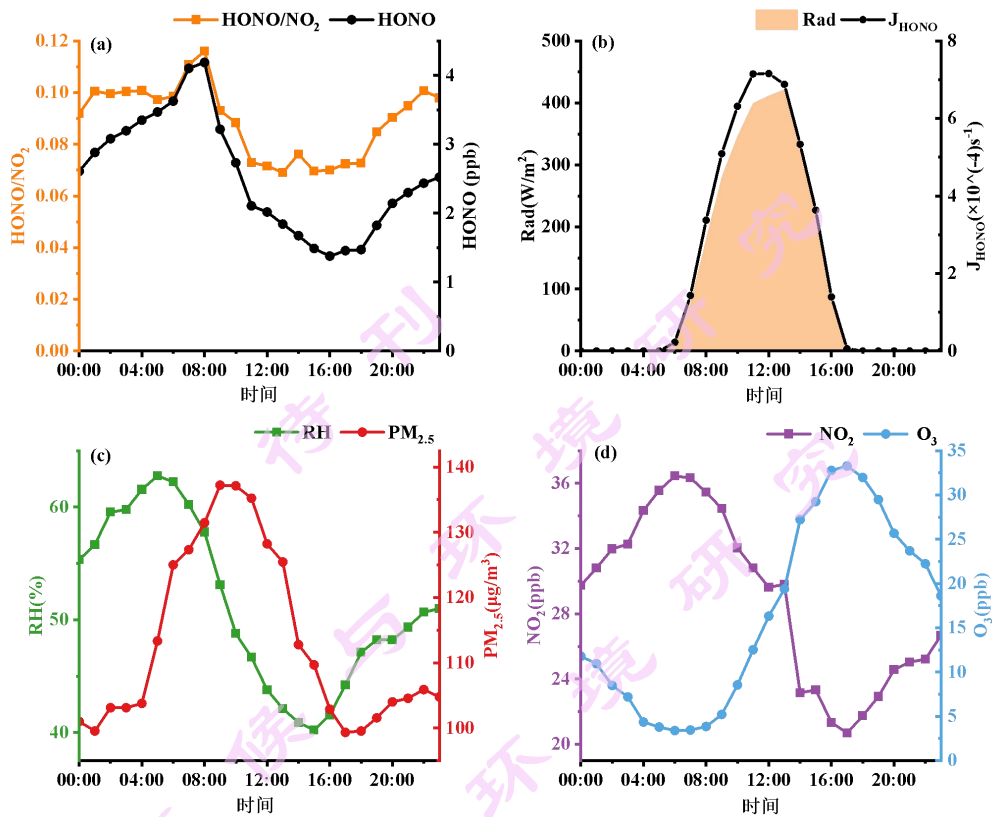


图 2 HONO 与相关污染物及主要气象参数的日变化图

Fig 2 Diurnal variations of HONO, related pollutants and meteorological condition

3.2 春季 HONO 未知源分析

通过分析 HONO 的收支计算可以研究 HONO 的来源，本研究基于公式 1 计算 HONO 的源汇情况以及未知源的贡献。

$$\frac{d[HONO]}{dt} = P_{NO+OH} + P_{emis} + P_{unknown} - L_{phot} - L_{HONO+OH} - L_{dep} \quad (1)$$

$\frac{d[HONO]}{dt}$ 是观测到的 HONO 的浓度变化率， P 代表 HONO 源的生成速率， P_{NO+OH} 是 NO 与 OH 均相反应的生成速率， P_{emis} 是机动车直接排放的生成速率， $P_{unknown}$ 是 HONO 未知源的生成速率， L 代表 HONO 汇的损失速率， L_{phot} 是 HONO 光解的损失速率， $L_{HONO+OH}$ 是 HONO 与 OH 的损失速率， L_{dep} 是 HONO 沉降的损失速率。

图 3(a)显示了北京春季生成与损失速率的日变化特征。HONO 未知源的平均生成速率为 1.88ppb h^{-1} ，低于以往北京夏季未知源的平均生成速率 2.58ppb h^{-1} (Spataro et al., 2013)，与北京春季以往研究结果相当 ($1.54\text{--}1.66\text{ppb h}^{-1}$) (Lin et al., 2022)。未知源贡献了 HONO 总生成速率的 95%，表明除了 $\text{NO}+\text{OH}$ 的均相反应和直接排放外，北京春季仍存在其他潜在的未知 HONO 生成机制。日出后未知源生成速率逐渐增强，峰值出现在 10:00 为 6.57ppb h^{-1} ，高于 2017 年北京春季未知源生成速率峰值 2.63ppb h^{-1} (Lin et al., 2022)，可能与本研究时段存在更强的大气光化学过程有关。随着光照的减弱，未知源生成速率随之下降，这可能揭示了未知源与光照强度有关。HONO 的主要损失途径为 HONO 的光解反应，HONO 光解途径平均消耗速率为 1.67ppb h^{-1} ，占总损耗速率的 90%以上，体现了 HONO 光解过程在 HONO 损耗中的主导地位。如图 3(b)所示，HONO 未知源与硝酸盐具有较好地相关性，这表明未知来源可能与硝酸盐的光解反应有关，此外，HONO 未知源也随着 NO_2 和 RH 的增长而增加，表明未知源还可能来源于 NO_2 的非均相转化。

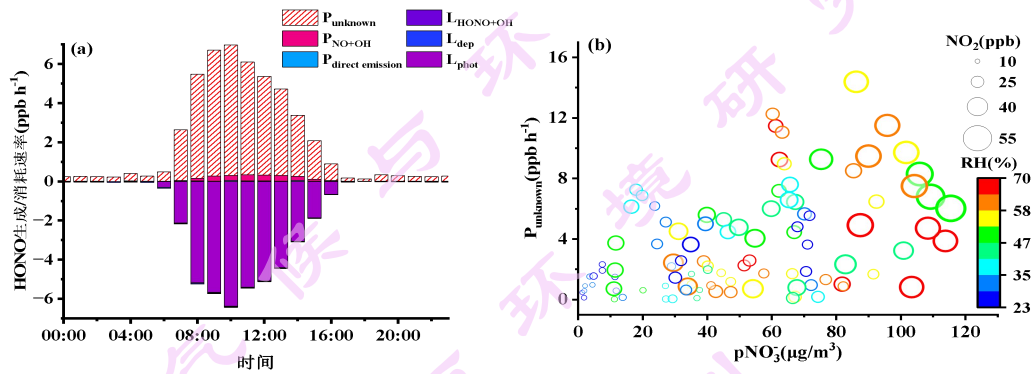


图 3 北京春季 (a) HONO 生成与消耗速率的平均日变化特征及(b) HONO 未知源与 $p\text{NO}_3^-$ 的相关性

Fig 3 (a) Average diurnal variation of HONO source and loss rate and (b) the relationship between P_{unknown} and $p\text{NO}_3^-$ during spring episode in Beijing

为了进一步探究北京春季 HONO 未知源的具体生成途径及定量评估其贡献，本研究利用 F0AM 光化学箱模型结合本研究提出的 HONO 新增源参数化方案，对观测期间的 HONO 源汇过程进行了模拟。图 4a 显示了 HONO 观测值和模拟值的变化特征。整体来看，观测值与模拟值的演变趋势基本一致，相关系数 R 为 0.74，表明本文提出的 HONO 源参数化方案能较好地反映观测期间 HONO 的源汇过程。观测期间，HONO 平均小时生成速率为 0.26ppb h^{-1} 。从 6:00 起，HONO 生成速率逐渐增大，在 10:00 达到峰值，约为 7.34ppb h^{-1} 。午后由于光照强度的减弱，HONO 生成速率逐渐降低。昼间 HONO 的主要来源包括硝酸盐的光解、 NO 与 OH 的均相反应、 NO_2 在气溶胶表面的光增强反应，其平均生成速率分别为 2.70、0.53

和 0.05ppb h^{-1} ，对昼间 HONO 总生成速率的贡献比例分别为 55.8%、10.8%和 10.6%。夜间，与光照相关的 NO_2 非均相反应对 HONO 生成贡献显著减少，而 NO_2 的非均相反应贡献逐渐提高，包括 NO_2 在地表面和气溶胶表面的非均相反应以及与 NH_3 增强 NO_2 在气溶胶表面的非均相反应，平均生成速率分别为 0.07、0.03 和 0.03ppb h^{-1} ，上述三个途径在夜间 HONO 生成速率中占比分别为 41.3%、20.3%和 20.0%。在 HONO 的清除过程中，昼间以 HONO 光解产生 OH 为主要损耗途径，平均消耗速率为 3.35ppb h^{-1} ；夜间则以干沉降为主要清除过程，平均消耗速率为 0.03ppb h^{-1} 。

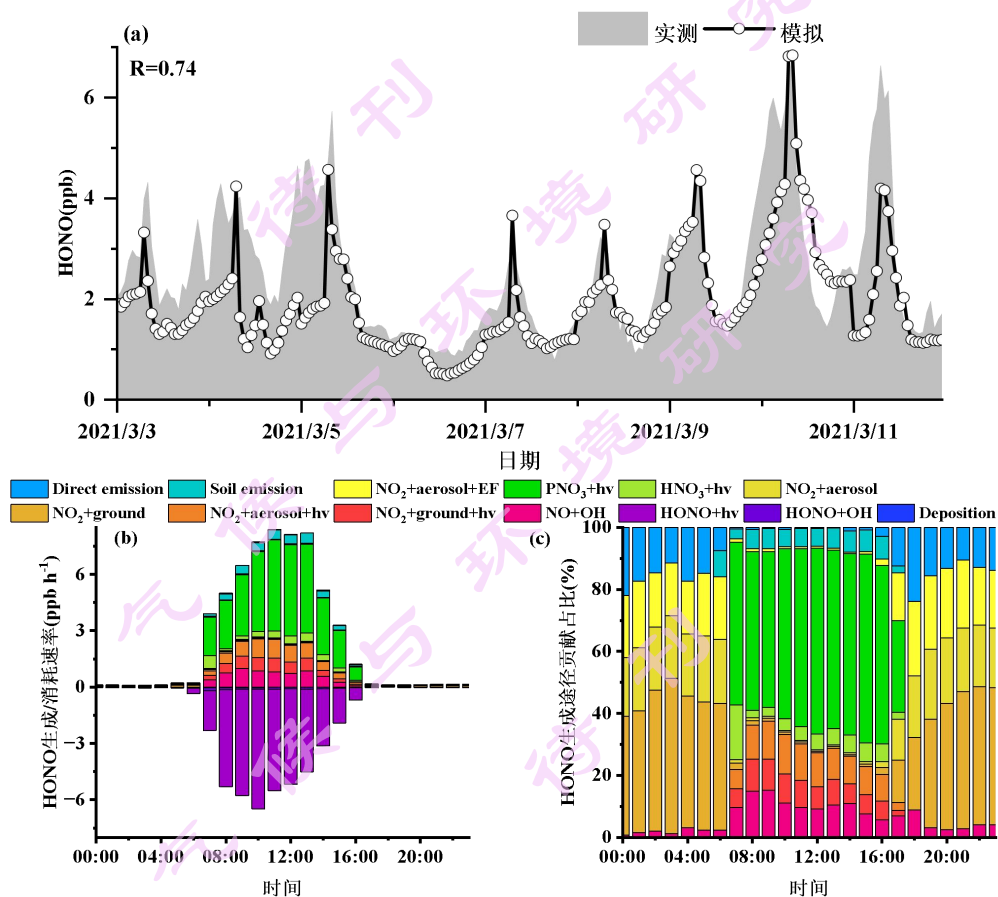


图 4 基于 F0AM 模拟的北京春季 (a) HONO 观测与模拟浓度对比和 (b-c) 生成与消耗速率的日变化特征及其贡献比例

Fig 4 Average concentration (a) and formation and loss rates (b-c) for the diurnal HONO budget from the F0AM box model simulation results during spring episode in Beijing

3.3 HONO 对 O₃ 生成的贡献

HONO 通过其日间光解提供 OH 自由基间接促进 O₃ 的生成，观测期间高浓度 HONO 的存在表明北京春季大气具有较强的氧化能力，从而可能促进 O₃ 的光化学生成。为了评估 HONO 源汇过程对 O₃ 生成的量化贡献，本研究进一步开展了模型未考虑 HONO 新增源(base

情景)与考虑 HONO 新增源 (additional 情景) 条件下 O_3 生成与消耗速率差异的对比分析, 模拟结果如图 5 所示。臭氧的净生成速率 (Net P(O_3)) 由臭氧生成速率 ($NO+HO_2$, $NO+RO_2$) 减去臭氧消耗速率 (NO_2+OH 、 O_3+HO_2 、 O_3+OH 、 $O_3+alkenes$ 、 O^1D+H_2O) 计算得到。base 情景下 O_3 的平均净生成速率为 8.35ppb h^{-1} , 而添加 HONO 新增源后 (additional 情景) O_3 的平均净生成速率增加至 9.54ppb h^{-1} ; 未考虑 HONO 新增源时, O_3 的净生成速率被低估了 1.14 倍, 表明 HONO 对 O_3 的生成起着重要作用。上述结果与 2019 年北京夏季研究一致 (Li et al., 2021), 略高于 2021 年春季山东淄博的研究结果 (Qin et al., 2024)。 O_3 净生成速率的峰值出现在 11:00 左右, 这可能是随着交通早高峰时段 NO 浓度的下降, 以及光化学反应的增强共同导致了 O_3 的累积 (Liu et al., 2012)。 O_3 的生成途径包括 HO_2+NO 和 RO_2+NO , 其中主要的途径是 HO_2+NO , 这与我们之前针对北京夏季和秋季臭氧源汇机制的模拟研究结果一致 (Han et al., 2023)。 HONO 新增源添加前后该途径的平均生成速率从 3.53ppb h^{-1} 增加到 4.30ppb h^{-1} , 增幅为 21.8%; RO_2+NO 为次要途径, 添加 HONO 新增源机制后平均生成速率提高了 22.2% (1.53ppb h^{-1} vs. 1.87ppb h^{-1})。 O_3 主要的消耗途径为 O^1D+H_2O , 添加 HONO 新增源机制后该途径平均消耗速率显著提高了 47.4%, 从 0.78ppb h^{-1} 增至 1.15ppb h^{-1} 。 O_3 消耗途径其次为 NO_2+OH 和 O_3 与烯烃的反应 ($O_3+alkenes$), 在添加 HONO 新增源机制后平均消耗速率分别增加了 35.0%和 20.4%, 这也表明 HONO 主要是通过 NO_2+OH 来增加 O_3 的损耗。上述研究结果表明, 当 MCM 机制中仅考虑 HONO 生成的 base 情景 ($OH+NO$) 时, O_3 的主要生成与消耗途径均被低估了 (Hu et al., 2023), 尤其是在春季高 HONO 事件情况下, HONO 新增源对于 O_3 的日间净生成速率的平均贡献增幅达到 14.3%, 这揭示了 HONO 源汇过程对于 O_3 的生成以及大气光化学过程的重要作用。

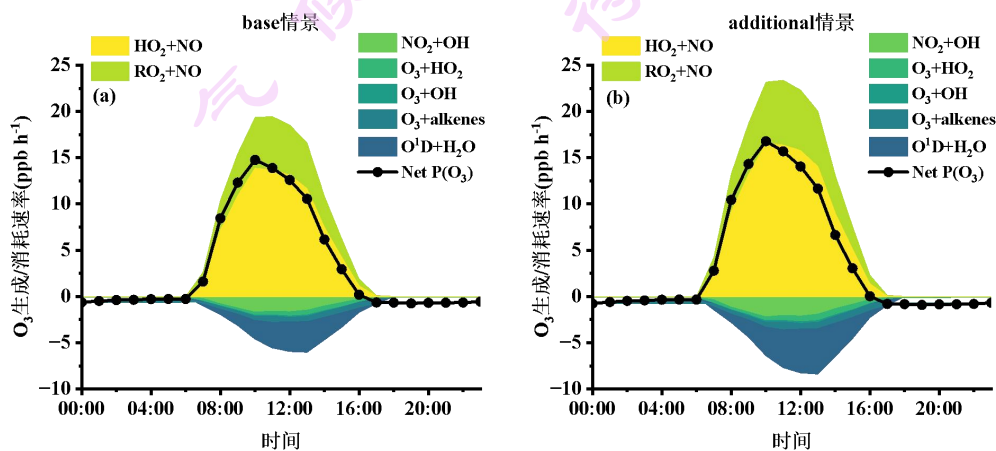


图 5 北京春季 (a) 未考虑 HONO 新增源 (base) 和 (b) 考虑 HONO 新增源 (additional) 情景下的 O_3 生成与消耗速率与净生成速率模拟结果

Fig 5 Simulation results of O_3 formation and loss rates and net production rates (a) without and (b) with the additional sources were added in F0AM during spring episode in Beijing

为了深入了解 HONO 对 O_3 生成机制及其前体物 (NO_x 和 VOCs) 的影响, 本研究通过结合经验动力学方法 (EKMA 曲线), 分析了不同 HONO 机制条件下 O_3 与前体物的非线性关系。EKMA 曲线能够直观表现 O_3 浓度随 NO_x 和 VOCs 变化的响应特征, 在此基础上, 通过比较添加与未添加 HONO 机制条件下 EKMA 曲线的差异去分析 HONO 对 O_3 生成的影响。

图 6 所示是北京春季不同 HONO 机制下的 EKMA 曲线, 图中黑色虚线为脊线, 脊线上方为 VOCs 控制区, 在该区域内, 如果 NO_x 不变, 降低 VOCs 浓度, O_3 浓度就会显著减少; 而在脊线下方, O_3 对于 VOCs 的响应较不敏感, 固定 VOCs 浓度, O_3 浓度会随着 NO_x 的降低而减少, 即该区域为 NO_x 控制区; 红色方形为观测期间前体物的平均浓度。从图中可以看出, 未添加 HONO 新机制时 (base 情景), 臭氧小时均值最大值 (O_3_Max) 的模拟浓度范围为 10-36 ppb; 而在添加 HONO 机制后 (additional 情景), O_3_Max 的浓度范围扩大至 23-74 ppb (图 6), 与观测值更为接近 (图 1)。这一显著增长反映了 HONO 对于 O_3 生成有着重要的促进作用。base 情景下 O_3 的生成处于 VOCs 控制区; 而考虑 HONO 新机制后, O_3 生成由 VOCs 控制区向 VOCs 和 NO_x 协同控制区转变, 上述结果与 Liu 等 (2023b) 分析 HONO 对山东泰安夏季臭氧生成敏感性的研究结果一致, 其同样发现考虑 HONO 化学后 O_3 生成由 VOCs 敏感区向 NO_x 敏感区移动, 这可能与 HONO 光解提供了更多的 OH 自由基从而加速 VOCs 氧化和自由基循环有关。

因此, HONO 不仅会显著影响 O_3 的生成与消耗速率, 还通过影响 O_3 的前体物浓度从而改变 O_3 的生成敏感性, 揭示了 HONO 化学对于判断 O_3 生成的前体物敏感区的重要性。同时, 鉴于 HONO 化学在大气复合污染形成中的重要作用, 后续研究应加强 HONO 源汇过程对二次气溶胶生成的影响, 从而优化区域大气复合污染的调控策略。

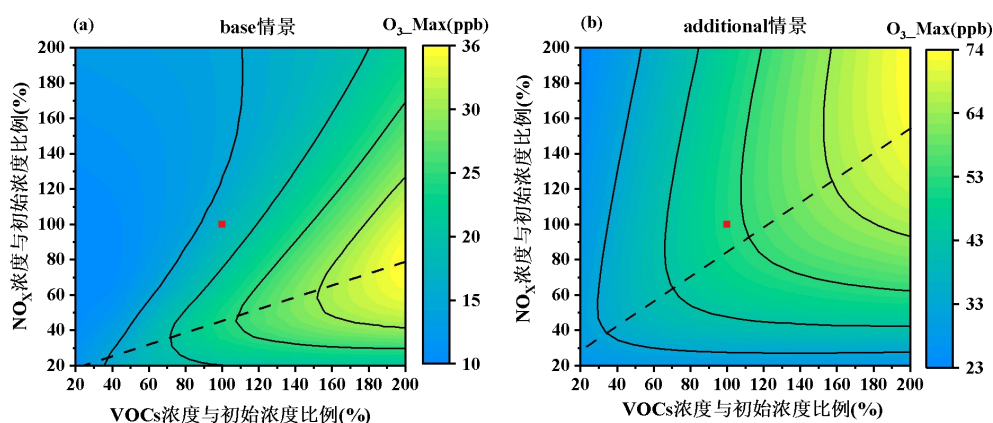


图 6 北京春季 (a) 未考虑 HONO 新增源 (base) 和 (b) 考虑 HONO 新增源 (additional) 情景下的臭氧生成 EKMA 曲线

Fig 6 Isopleth diagram of the net ozone production rate as functions of the different NO_x and VOCs concentrations from an empirical kinetic modeling approach (a) without and (b) with the additional sources were added in F0AM during spring episode in Beijing

4 结论

(1) 观测期间 HONO 的平均浓度为 2.55 ± 1.34 ppb, 出现了两次持续性的高浓度 HONO 事件, 最大 HONO 小时浓度达到 6.83 ppb。现有的光化学机制不能解释观测期间出现的高 HONO 事件, 尤其是复合污染过程日间存在大量的 HONO “未知源”。

(2) 本文提出的 HONO 源参数化方案能较好地反映观测期间 HONO 的源汇过程。昼间 HONO 的主要来源为硝酸盐的光解、NO 与 OH 均相反应和 NO₂ 在气溶胶表面光增强非均相反应, 三者对昼间 HONO 总生成速率的贡献达到 77% 以上; 夜间非均相反应贡献逐渐升高, 包括 NO₂ 在地表面和气溶胶表面的非均相反应以及与 NH₃ 增强气溶胶表面 NO₂ 摄取相关的非均相反应等, 其对夜间 HONO 总生成速率的贡献达到 80% 以上; 同时 HONO 昼间的汇以 HONO 光解为主, 夜间则主要通过干沉降清除。

(3) HONO 不仅会显著影响 O₃ 的生成与消耗速率, 还通过影响 O₃ 的前体物浓度从而改变 O₃ 生成的前体物敏感性, 考虑 HONO 新机制后 O₃ 生成由 VOCs 控制区向 VOCs 和 NO_x 协同控制区转变。对于北京春季的大气复合污染治理应更加关注 HONO 对 O₃ 生成的重要贡献, 以优化污染控制策略。

参考文献:

- Alicke, B., Geyer, A., Hofzumahaus, A., et al. 2003. OH formation by HONO photolysis during the BERLIOZ experiment [J]. *J. Geophys. Res.*, 108(D4). doi: 10.1029/2001jd000579.
- Bartolomei V, Gomez A E, Wittmer J, et al. 2015. Combustion Processes as a Source of High Levels of Indoor Hydroxyl Radicals through the Photolysis of Nitrous Acid [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 49(11): 6599–6607. doi: 10.1021/acs.est.5b01905.
- Bao F, Li M, Zhang Y, et al. 2018. Photochemical Aging of Beijing Urban PM_{2.5}: HONO Production [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 52(11): 6309–6316. doi: 10.1021/acs.est.8b00538.
- Cui L L, Li R, Zhang Y C, et al. 2018. An observational study of nitrous acid (HONO) in Shanghai, China: The aerosol impact on HONO formation during the haze episodes [J]. *Sci. Total Environ.*, 630: 1057–1070. doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.02.063.
- Chong K Z, Wang Y H, Zheng M M, et al. 2024. Observation-Based Diagnostics of Reactive Nitrogen Recycling through HONO Heterogeneous Production: Divergent Implications for Ozone Production and Emission Control [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 58(26): 11554–11567. doi: 10.1021/acs.est.3c07967.
- Chen D Y, Zhou L, Liu S, et al. 2023. Primary sources of HONO vary during the daytime: Insights based on a field campaign [J]. *Sci. Total Environ.*, 903(1): 166605. doi: 10.1016/j.scitotenv.2023.166605.
- Deng L, Tong S R, Zhang W Q, et al. 2022. Formation mechanisms of nitrous acid (HONO) during the haze and non-haze periods in Beijing, China [J]. *J. Environ. Sci.*, 114:343–353. doi: 10.1016/j.jes.2021.09.013.
- Feng J L, Ren E S, Hu M, et al. 2023. Budget of atmospheric nitrous acid (HONO) during the haze and clean periods in Shanghai: Importance of heterogeneous reactions [J]. *Sci. Total Environ.*, 900(1): 165717. doi: 10.1016/j.scitotenv.2023.165717.

- 顾蓉蓉. 2022. 中国城市、乡村和海滨大气亚硝酸 (HONO) 的时空特征、影响及来源研究 [D]. 山东: 山东大学. Gu R R. 2022. Temporospatial characteristics, impact and sources of atmospheric nitrous acid (HONO) in urban, rural and coastal areas of China [D]. Shandong: Shandong University. doi:10.27272/d.cnki.gshdu.2022.006264.
- 韩宝彬, 程鹏, 余毅航, 等. 2022. 施肥后土壤 HONO 排放特征及排放因子研究 [J]. 环境科学学报, 42(8):449-458. Han B B, Cheng P, Yu Y H, et al. 2022. The characteristics of soil HONO emission and emission factors after fertilization [J]. Acta Sci. Circumst., 42(8): 449-458. doi: 10.13671/j.hjkxxb.2021.0572.
- Hu B, Duan J, Hong Y, et al. 2022. Exploration of the atmospheric chemistry of nitrous acid in a coastal city of southeastern China: results from measurements across four seasons [J]. Atmos. Chem. Phys., 22(1): 371-393. doi: 10.5194/acp-22-371-2022.
- Huang R, Yang L, Cao J, et al. 2017. Concentration and sources of atmospheric nitrous acid (HONO) at an urban site in Western China [J]. Sci. Total Environ., 593: 165-172. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.02.166.
- Hendrick F, Müller J F, Clémer K, et al. 2014. Four years of ground-based MAX-DOAS observations of HONO and NO₂ in the Beijing area [J]. Atmos. Chem. Phys., 14: 765-781. doi: 10.5194/acp-14-765-2014.
- Hou S Q, Tong S R, Ge M F, et al. 2016. Comparison of atmospheric nitrous acid during severe haze and clean periods in Beijing [J]. China. Atmos. Environ., 124: 199-206. doi:10.1016/j.atmosenv.2015.06.023.
- Hu M, Zhou F M, Shao K S, et al. 2002. Diurnal variations of aerosol chemical components and related gaseous pollutants in Beijing and Guangzhou [J]. J. Environ. Eng. Sci. H., A37(4): 479-488. doi: 10.1081/ESE-120003229.
- Han J X, Liu Z R, Hu B, et al. 2023. Observations and explicit modeling of summer and autumn ozone formation in urban Beijing: Identification of key precursor species and sources [J]. Atmos. Environ., 309: 119932. doi: 10.1016/j.atmosenv.2023.119932.
- Hu B Y, Chen G J, Chen J S, et al. 2023. The effect of nitrous acid (HONO) on ozone formation during pollution episodes in southeastern China: Results from model improvement and mechanism insights [J]. Sci. Total Environ., 891: 164477. doi: 10.1016/j.scitotenv.2023.164477.
- Jiang Y, Hoffmann E H, Tilgner A, et al. 2023. Insights into NO_x and HONO chemistry in the tropical marine boundary layer at Cape Verde during the MarParCloud campaign [J]. J Geophys Res-Atmos., 128(16). doi: 10.1029/2023jd038865.
- Kim K, Lee C, Choi D et al. 2024. A Study on the Formation Reactions and Conversion Mechanisms of HONO and HNO₃ in the Atmosphere of Daejeon, Korea [J]. Atmosphere., 15(3): 267. doi: 10.3390/atmos15030267.
- Kurtenbach R, Becker K H, Gomes J A G, et al. 2001. Investigations of emissions and heterogeneous formation of HONO in a road traffic tunnel [J]. Atmos. Environ., 35: 3385-3394. doi: 10.1016/s1352-2310(01)00138-8.
- Li S, Song W, Zhan H, et al. 2021. Contribution of Vehicle Emission and NO₂ Surface Conversion to Nitrous Acid (HONO) in Urban Environments: Implications from Tests in a Tunnel [J]. Environ. Sci. Technol., 55(23): 15616-15624. doi: 10.1021/acs.est.1c00405.
- Liao S D, Zhang J C, Yu F, et al. 2021. High Gaseous Nitrous Acid (HONO) Emissions from Light-Duty Diesel Vehicles [J]. Environ. Sci. Technol., 55(1): 200-208. doi: 10.1021/acs.est.0c05599.
- Lin D, Tong S R, Zhang W Q, et al. 2022. Formation mechanisms of nitrous acid(HONO) during the haze and non-haze periods in Beijing, China [J]. J. Environ. Sci., 34(4): 343-353. doi: 10.1016/j.jes.2021.09.013.
- Li W, Tong S, Cao J, et al. 2021. Comparative observation of atmospheric nitrous acid (HONO) in Xi'an and Xianyang located in the Guanzhong basin of western China [J]. Environ. Pollut., 289: 117679. doi: 10.1016/j.envpol.2021.117679.
- Laufs S, Kleffmann J. 2016. Investigations on HONO formation from photolysis of adsorbed HNO₃ on quartz glass surfaces [J]. Phys. Chem. Chem. Phys., 18(14): 9616-9625. doi: 10.1039/C6CP00436A.
- Liu J Y, Liu Z R, Ma Z Q, et al. 2021. Detailed budget analysis of HONO in Beijing, China: Implication on atmosphere oxidation capacity in polluted megacity [J]. Atmos. Environ., 244: 117957. doi:10.1016/j.atmosenv.2020.117957.
- Liu Z R, Yang R, Liu J Y, et al. 2024a. Enhanced nitrous acid (HONO) formation via NO₂ uptake and its potential contribution to heavy haze formation during wintertime [J]. Atmos. Oceanic Sci. Lett., 17: 100491. doi: 10.1016/j.aosl.2024.100491.
- Liu C, Lu B Q, Wang Q, et al. 2024b. High-level HONO exacerbates double high pollution of O₃ and PM_{2.5} in China [J]. Sci. Total Environ., 945: 174066. doi: 10.1016/j.scitotenv.2024.174066.
- Liu C, Liang L L, Xu W Y, et al. 2024c. A review of indoor nitrous acid (HONO) pollution: Measurement techniques, pollution

characteristics, sources, and sinks [J]. *Sci. Total Environ.*, 921: 171100. doi: 10.1016/j.scitotenv.2024.171100.

Li Y F, Wang X Z, Wu Z H, et al. 2021. Atmospheric nitrous acid (HONO) in an alternate process of haze pollution and ozone pollution in urban Beijing in summertime: Variations, sources and contribution to atmospheric photochemistry [J]. *Atmos. Res.*, 260: 105689. doi: 10.1016/j.atmosres.2021.105689.

Liu Z, Wang Y, Gu D, et al. 2012. Summertime photochemistry during CAREBeijing-2007: ROx budgets and O₃ formation [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 12: 7737–7752. doi: 10.5194/acp-12-7737-2012.

Luo Y, Zhao T, Yang Y, et al. 2022. Seasonal changes in the recent decline of combined high PM_{2.5} and O₃ pollution and associated chemical and meteorological drivers in the Beijing-Tianjin-Hebei region, China [J]. *Sci. Total Environ.*, 838: 156312. doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2022.156312.

Liu P F, Chen H, Song Y F, et al. 2023a. Atmospheric ammonia in the rural North China Plain during wintertime: Variations, sources, and implications for HONO heterogeneous formation [J]. *Sci. Total Environ.*, 861: 160768. doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.160768.

Liu P F, Xue C Y, Ye C, et al. 2023b. The Lack of HONO Measurement May Affect the Accurate Diagnosis of Ozone Production Sensitivity [J]. *ACS Environ. AU*, 3 (1): 18–23. doi: 10.1021/acsenvironau.2c00048.

Meng F, Qin M, Tang K, et al. 2020. High-resolution vertical distribution and sources of HONO and NO₂ in the nocturnal boundary layer in urban Beijing, China [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 20: 5071–5092. doi: 10.5194/acp-20-5071-2020.

牛笑笑, 钟艳梅, 杨璐, 等. 2023. 2015–2020 年中国城市 PM_{2.5}-O₃ 复合污染时空演变特征 [J]. *环境科学*, 44(04): 1830-1840. Niu X X, Zhong Y M, Yang L, et al. 2023. Spatiotemporal Evolution Characteristics of PM_{2.5}-O₃ Compound Pollution in Chinese Cities from 2015 to 2020 [J]. *Environ. Sci.*, 44(04): 1830-1840. doi: 10.13227/j.hjlx.202205018.

Pitts J N, Grosjean D, Vancanwenberghe K et al. 1978. Photooxidation of aliphatic amines under simulated atmospheric conditions: formation of nitrosamines, nitramines, amides, and photochemical oxidant [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 12(8): 946–953. doi: 10.1021/es60144a009.

Qin Z, Geng C M, Xu B, et al. 2024. Springtime HONO budget and its impact on the O₃ production in Zibo, Shandong, China [J]. *Atmos. Pollut. Res.*, 5: 101935. doi: 10.1016/j.apr.2023.101935.

Sleiman M, Gundel L A, Pankow J F, et al. 2010. Formation of carcinogens indoors by surface-mediated reactions of nicotine with nitrous acid, leading to potential thirdhand smoke Hazards [J]. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 107(15): 6576–6581. doi: 10.1073/pnas.0912820107.

Spataro F, Ianniello A, Esposito G, et al. 2013. Occurrence of Atmospheric Nitrous Acid in the Urban Area of Beijing (China) [J]. *Sci. Total Environ.*, 447: 210–224. doi: 10.1016/j.scitotenv.2012.12.065.

Song Y F, Zhang Y Y, Xue C Y, et al. 2022. The seasonal variations and potential sources of nitrous acid (HONO) in the rural North China Plain [J]. *Environ. Pollut.*, 311: 119967. doi: 10.1016/j.envpol.2022.119967.

Song M, Zhao X X, Liu P F, et al. 2023. Atmospheric NO_x oxidation as major sources for nitrous acid (HONO) [J]. *npj Clim. Atmos. Sci.*, 6: 30. doi: 10.1038/s41612-023-00357-8.

Tang K, Qin M, Han B B, et al. 2024. Identifying the influencing factors of soil nitrous acid emissions using random forest model [J]. *Atmos. Environ.*, 339: 120875. doi: 10.1016/j.atmosenv.2024.120875.

Tang M X, He L Y, Xia S Y, et al. 2024. Coarse particles compensate for missing daytime sources of nitrous acid and enhance atmospheric oxidation capacity in a coastal atmosphere [J]. *Sci. Total Environ.*, 915: 170037. doi: 10.1016/j.scitotenv.2024.170037.

Wang M K, Wang S B, Zhang R Q, et al. 2023. Exploring the HONO source during the COVID-19 pandemic in a megacity in China [J]. *J. Environ. Sci.*, 149: 616–627. doi: 10.1016/j.jes.2023.12.021.

Wang Y, Fu X, Wu D, et al. 2021. Agricultural Fertilization Aggravates Air Pollution by Stimulating Soil Nitrous Acid Emissions at High Soil Moisture [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 55(21): 14556–14566. doi: 10.1021/acs.est.1c04134.

Wang J Q, Zhang X S, Guo J, et al. 2017. Observation of nitrous acid (HONO) in Beijing, China: Seasonal variation, nocturnal formation and daytime budget [J]. *Sci. Total Environ.*, 587: 350–359. doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.02.159.

Wang Y, Wang J, Wang Y, et al. 2023. Experimental and kinetic model evaluation of HONO production from surface nitrate photolysis [J].

Atmos. Environ., 296. doi: 10.1016/j.atmosenv.2022.119568.

Xue C, Ye C, Zhang Y, et al. 2019. Development and application of a twin open-top chambers method to measure soil HONO emission in the North China Plain [J]. *Sci. Total Environ.*, 659: 621–631. doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.12.245.

Xue C, Ye C, Zhang C, et al. 2021. Evidence for Strong HONO Emission from Fertilized Agricultural Fields and its Remarkable Impact on Regional O₃ Pollution in the Summer North China Plain [J]. *ACS Earth Space Chem.*, 5(2): 340–347. doi: 10.1021/acsearthspacechem.0c00314.

Xuan H, Zhao Y, Ma Q, et al. 2023. Formation mechanisms and atmospheric implications of summertime nitrous acid (HONO) during clean, ozone pollution and double high-level PM_{2.5} and O₃ pollution periods in Beijing [J]. *Sci. Total Environ.*, 857. doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.159538.

Xu W Y, Kuang Y, Zhao C S, et al. 2019. NH₃-promoted hydrolysis of NO₂ induces explosive growth in HONO. *Atmos. Chem. Phys.*, 19: 10557–10570. doi: 10.5194/acp-19-10557-2019.

Ye C, Zhang N, Gao H, et al. 2017. Photolysis of Particulate Nitrate as a Source of HONO and NO_x [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 51(12): 6849–6856. doi: 10.1021/acs.est.7b00387.

Yin X H, Tang F, Huang Z J, et al. 2023. Developing a model-ready highly resolved HONO emission inventory in Guangdong using domestic measured emission factors [J]. *Sci. Total Environ.*, 899: 165737. doi: 10.1016/j.scitotenv.2023.165737.

中国环境监测总站. 2024. 2013-2016 中国环境状况公报, 2017-2023 年中国生态环境状况公报 [EB/OL].
<http://www.cnemc.cn/jcbg/zghjzkgb/>. CNEMC. 2024. 2013-2016 Report on the State of the Environment in China, 2017-2023 Report on the State of the Ecology and Environment in China [EB/OL]. <http://www.cnemc.cn/jcbg/zghjzkgb/>.

周敏, 周扬, 吴宇航, 等. 2024. 上海城区冬季大气 HONO 污染特征及源汇研究 [J]. *中国环境科学*, 1–12. Zhou M, Zhou Y, Wu Y H, et al. Characteristics and budget of nitrous acid at an urban site in winter of Shanghai, China [J]. *Chin J Envir. Sci.*, 1–12. doi: 10.19674/j.cnki.issn1000-6923.20240618.036.

赵梦珂, 王玲玲, 马双良, 等. 2024. 2015–2022 年春季豫北地区 PM_{2.5}-O₃ 复合污染特征及影响因素分析 [J]. *环境科学学报*, 44(08): 12–21. Zhao M K, Wang L L, Ma S L, et al. 2024. Analysis of PM_{2.5}-O₃ compound pollution characteristics and influencing factors in the spring from 2015 to 2022 in northern Henan [J]. *Acta Sci. Circumst.*, 44(08): 12–21. doi:10.13671/j.hjkxxb.2024.0095.

Zhang W J, Ren Y, Zhang C L, et al. 2023. Aging of pollution air parcels acts as the dominant source for nocturnal HONO [J]. *Sci. Total Environ.*, 881(1): 163438. doi: 10.1016/j.scitotenv.2023.163438.

Zhang W J, Liu P F, Song M, et al. 2024. Emission fluxes of nitrous acid (HONO) from livestock and poultry wastes [J]. *J. Environ. Sci.*. doi: 10.1016/j.jes.2024.09.025.

Zeng J, Xu W, Kuang Y, et al. 2024. The Impact of Agroecosystems on Nitrous Acid(HONO) Emissions during Spring and Autumn in the North China Plain [J]. *Toxics.*, 12: 331. doi: 10.3390/toxics12050331.

Zhang W Q, Tong S R, Ge M F, et al. 2019. Variations and sources of nitrous acid (HONO) during a severe pollution episode in Beijing in winter 2016 [J]. *Sci. Total Environ.*, 648: 253–262. doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.08.133.

Zhang W Q, Tong S R, Jia C H, et al. 2020. Different HONO Sources for Three Layers at the Urban Area of Beijing [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 54:20. doi:10.1021/acs.est.0c02146.