

气粒转化主控北京夏季大气硝酸盐浓度水平

刘福鑫¹ 查甫更¹ 程萌田² 王迎红² 沈莹² 康艳羽³ 唐贵谦²

¹ 安徽理工大学, 地球与环境学院, 淮南 232001

² 中国科学院大气物理研究所, 大气环境与极端气象国家重点实验室, 北京 100029

³ 无锡学院, 大气与遥感学院, 无锡 214105

摘 要 北京 PM_{2.5} 治理进入瓶颈期, 硝酸盐作为二次污染主导组分, 探究其昼夜生成差异对 PM_{2.5} 精细化管控至关重要。本研究基于扩散管-滤膜采样系统 (ENVINT-DEN08) 开展北京城区 PM_{2.5} 和酸性气体 (NH₃ 和 HNO₃) 昼夜观测实验 (2024 年 7 月), 结合气粒转化 ($R_{G/P}$) 与氧化效率 (R_{Oxi}) 量化公式进行分析。结果显示: 夜间 NO₃⁻ ($6.2 \pm 6.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 显著高于日间 ($3.2 \pm 2.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$), HNO₃(g) 日间浓度 ($4.5 \pm 2.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 为夜间 ($1.9 \pm 0.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 的 2.4 倍; 气粒转化 ($C_{G/P}=0.56$) 对硝酸盐的贡献要高于氧化过程 ($C_{Oxi}=0.44$), 主导了颗粒物 NO₃⁻ 的昼夜差异; 日间氧化效率 ($R_{Oxi}=0.25$) 占优, NO₂ 对氧化产物影响有限 ($p>0.05$), 气粒转化 ($R_{G/P}=0.42$) 受温湿度和 ALWC 调控 ($p \leq 0.001$), NH₄NO₃ 存在明显的解离倾向 (95% 样本 $P_{NH_3} * P_{HNO_3}/Kp < 1$), 金属离子 (Na⁺+Ca²⁺+Mg²⁺+K⁺) 显著参与 NO₃⁻ 的生成 ($p \leq 0.01$); 夜间气粒转化 ($R_{G/P}=0.61$) 占优, 受温湿、ALWC 和 pH 调控 ($p \leq 0.01$), 氧化效率 ($R_{Oxi}=0.19$) 下降; 敏感性分析表明: 日间 NO₃⁻ 对 TNH₃ (NH₃+NH₄⁺) 和金属离子变化敏感, 二者降低现有浓度的 90%, NO₃⁻ 分别下降 $1.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $0.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。夜间 NO₃⁻ 主要受 TNH₃ 影响, NH₃ 降低现有浓度的 90%, NO₃⁻ 下降 $5.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。本研究结果为北京市未来硝酸盐精细化管控提供科学支持。

关键词: PM_{2.5} 硝酸盐 气粒转化 氧化过程

文章编号: **中图分类号:** P402 **文献识别码** A

doi:10.3878/j.issn.1006-9585.2025.25033

收稿日期 2025-03-07; **收修定稿** 2025-05-26

作者简介 刘福鑫, 男, 硕士在读, 研究方向为 PM_{2.5} 污染及其气粒转化。E-mail: liufuxin@dq.cern.ac.cn

通讯作者 查甫更, 男, 博士研究生, 副教授, 研究方向为水污染处理。E-mail: Fgzha2006@163.com

程萌田, 女, 博士研究生, 工程师, 研究方向为大气水溶性离子污染。E-mail: cmt@dq.cern.ac.cn

资助项目 北京市自然科学基金青年项目 (8244071)

Funded by Youth Program of Beijing Municipal Natural Science Foundation (Grant 8244071)

Gas-to-particle conversion governs atmospheric nitrate concentrations in Beijing during summer

Liu Fuxin¹, Zha Fugeng¹, Cheng Mengtian², Wang Yinghong², Shen Ying², Kang Yanyu³, Tang Guiqian²

¹ School of Earth and Environment, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China

² State Key Laboratory of Atmospheric Environment and Extreme Meteorology, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China

³ School of Atmospheric Sciences and Remote Sensing, Wuxi University, Wuxi 214105, China

Abstract Beijing's PM_{2.5} pollution control has reached an implementation bottleneck, demanding mechanistic understanding of nitrate (NO₃⁻) as the predominant secondary pollutant whose diurnal formation discrepancy and its dominated factors affect refined management. Utilizing an ENVINT-DEN08 diffusion tube-filter membrane system, we conducted diurnal observations of PM_{2.5} and precursor gases (NH₃, HNO₃) in July 2024, quantifying gas-particle partitioning ($R_{G/P}$) and oxidation efficiency (R_{Oxi}) to elucidate diurnal formation of nitrate dynamics. Key findings reveal that nocturnal nitrate concentrations ($6.2 \pm 6.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$) doubled daytime levels ($3.2 \pm 2.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$), contrasting with gaseous HNO₃ showing 2.4-fold higher daytime concentrations (4.5 ± 2.3 vs. $1.9 \pm 0.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Gas-to-particle conversion ($C_{G/P}=0.56$) exhibited a higher contribution to nitrate formation compared to oxidation processes ($C_{Oxi}=0.44$), and was identified as the primary driver of diurnal variations in particulate NO₃⁻ concentrations. The oxidation efficiency during daytime ($R_{Oxi}=0.25$) was significantly higher than that observed at nighttime. NO₂ demonstrated no statistically significant impact on oxidation products ($p>0.05$). Gas-to-particle conversion ($R_{G/P}=0.42$) was predominantly regulated by temperature, humidity, and aqueous liquid water content (ALWC) ($p \leq 0.001$). NH₄NO₃ displayed a pronounced dissociation tendency, with 95% $P_{NH_3} * P_{HNO_3}/Kp < 1$ samples. Metal ions (Na⁺+Ca²⁺+Mg²⁺+K⁺) exhibited significant involvement in NO₃⁻ formation ($p \leq 0.01$). The gas-particle conversion efficiency at

night ($R_{G/P}=0.61$) was higher than that during the day and was regulated by temperature and humidity, ALWC and pH ($p \leq 0.01$). The oxidation efficiency at night ($R_{Oxi}=0.19$) decreased; Sensitivity analysis revealed daytime NO_3^- exhibited heightened sensitivity to variations in total ammonia ($\text{TNH}_3 = \text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$) and metal ions. Under 90% control scenarios, NO_3^- concentrations decreased by $1.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ and $0.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ for TNH_3 and metal ions, respectively. At night, NO_3^- was mainly affected by TNH_3 . When the control ratio of TNH_3 was 90%, NO_3^- decreased by $5.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. This study establishes a diurnal control framework to guide Beijing's refined $\text{PM}_{2.5}$ governance.

Keywords $\text{PM}_{2.5}$, nitrate, gas-to-particle conversion, oxidation processes

1 引言

自 2013 年起,北京市政府实施了《大气污染防治行动计划》和《打赢蓝天保卫战 3 年行动计划》等一系列大气污染治理措施,有效控制了污染物的排放,北京空气质量得到大幅改善。2013-2023 年北京市细颗粒物($\text{PM}_{2.5}$)、二氧化硫(SO_2)和二氧化氮(NO_2)年均浓度分别下降 64.2%、88.7% 和 53.6%(<https://nj.tjj.beijing.gov.cn/nj/main/2024-tjnj/zk/e/indexch.htm>)。然而近年来污染物降幅明显放缓,大气污染防治进入深水区(Zhang et al., 2019)。《中共中央国务院关于全面推进美丽中国建设的意见》中指出,“到 2027 年,全国细颗粒物平均浓度下降到 28 微克/立方米以下”。现阶段北京 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度(2023 年 32 微克每立方米),距目标仍有较大差距,污染防治的空间有待进一步探寻。

二次无机组分(SNA, 硫酸盐 SO_4^{2-} 、铵盐 NH_4^+ 和硝酸盐 NO_3^-)是 $\text{PM}_{2.5}$ 的重要组成部分,北京地区占比可达 30%-70%(Huang et al., 2021; Sun et al., 2019; Wang et al., 2019)。得益于减排政策, SO_4^{2-} 治理成效显著,2013-2022 年期间其浓度下降 79.4%。同期 NO_3^- 下降 53.6%,但占比由 22.6% 上升到 28.3%(Chen et al., 2024; Yang et al., 2015)。在重污染事件中 NO_3^- 占比甚至可高达 30%-40%,为 $\text{PM}_{2.5}$ 中首要二次无机组分(Xu et al., 2019)。在未来颗粒物治理中,控制硝酸盐是重要突破点。

NO₃⁻生成机制复杂,昼夜存在不同路径:日间羟基自由基(OH•)氧化 NO₂ 生成气态硝酸(HNO₃(g)), 再与碱性物质氨气(NH₃)、矿物粉尘以及海盐(NaCl)等反应转化为 NO₃⁻(Song et al., 2001; Hildemann et al., 1984)。NO₂ 到 HNO₃ 的化学转化率与大气氧化能力(AOC)高度相关,有报告指出近些年来硝酸盐增加主要是由 AOC 增强所导致(Qin et al., 2022)。HNO₃ 转化为 NO₃⁻的过程受气象、NH₃、颗粒物酸度(pH)、气溶胶液态水含量(ALWC)和碱性金属离子等多种因素综合影响(Huang et al., 2020; Wang et al., 2020; Murphy et al., 2017)。硝酸铵(NH₄NO₃)是颗粒物 NO₃⁻的主要存在形式(Zhai et al., 2021), NH₃ 在中和 HNO₃ 过程中发挥着关键作用。NH₃ 的高排放可以促进区域硝酸盐形成(Li et al., 2018), NH₃ 减排是治理 PM_{2.5} 污染的有效途径(Huang et al., 2024)。夜间 NO₃⁻的生成由硝酸根自由基(NO₃•)引发: O₃ 与 NO₂ 反应生成 NO₃•, 再与 NO₂ 进一步反应生成五氧化二氮(N₂O₅)。N₂O₅ 通过水解反应生成 HNO₃(aq)(Wang et al., 2017), 该过程是夜间 NO₃⁻生成的主要途径(He et al., 2018)。N₂O₅ 水解效率受相对湿度、氯化物和有机物浓度等因素影响(Bertram et al., 2009)。此外, NO₃•与碳氢化合物(HC)也会反应生成 HNO₃(g), 但对 NO₃⁻生成贡献较小(Alexander et al., 2020)。在一些挥发性有机物(VOCs)浓度较高的地区, 该路径对 NO₃⁻的贡献会有所增加(Wang et al., 2019)。

NO₃⁻生成涉及复杂的多相化学反应, 但主要归于氧化过程(HNO₃ 生成)和气粒转化(HNO₃—NO₃⁻)两个过程的控制。北京夏季具有 O₃ 浓度高、光化学反应和二次污染物生成强烈等特点, 是大气硝酸盐氧化过程与气粒转化过程旺盛的时期。本研究于 2024 年 7 月, 对北京城区 PM_{2.5} 及其形成相关的化学组分进行了昼夜采样分析, 探究硝酸盐昼夜形成差异和主控因素, 以期为未来北京大气硝酸盐精细化治理的需求提供科学依据。

2 材料与方法

2.1 观测站点和样品采集

本研究在中国科学院大气物理研究所铁塔分部(IAP, 39° 58' N, 116° 22' E)和畅楼二楼楼顶设立采样点, 距地面 8 米。站点地处北京市城区东三环与四环之间, 东西两侧为元大都公园, 南北向为居民小区, 周围没有明显的工业污染源,

为典型的城市区域代表点。利用扩散管-滤膜采样系统(ENVINT-DEN08 Denuder, 图 1)分昼夜(9:00-18:30, 18:30-8:30)同时采集大气中的 $\text{PM}_{2.5}$ 离子组分和酸碱性气体(NH_3 和 HNO_3)样品。共收集 43 组有效样本(日间 23 组, 夜间 20 组)。采样系统主要由进气口、扩散管、连接器、旋风分离器、过滤器组件、质流量控制器(HORIBA)和抽气泵等部分组成(图 1)。采样流量为 12 L/min, 采样膜为 47 mm 石英膜。

进气口: 为气体入口处, 其中安装一个聚四氟乙烯球阀, 采样停止时可避免外部气体进入扩散管中; 扩散管: 由玻璃制成, 为环形设计。利用层流状态下颗粒物与气态物质不同的扩散系数, 来分离两者, 并通过管内壁上不同的吸附剂来固定目标物质; 连接器: 用于串联两个扩散管, 聚乙烯材质; 旋风分离器: 用于去除粗颗粒, 只允许细颗粒物通过; 过滤器组件: 用于放置采样膜, 采集颗粒物样品。质流量控制器: 用于控制系统气体流量。

采样前处理: (1)用去离子水超声波清洗扩散管三次, 每次 10 分钟。对于采集酸性气体(包括 HCl 、 HNO_3 和 H_2SO_4)和碱性气体(NH_3)的扩散管(酸性管和碱性管)分开清洗。清洗完毕后, 使用超纯氮气吹干扩散管内外壁。(2)向扩散管注入 3 ml 吸附液(酸性吸附液由 1%(w/v)的 Na_2CO_3 和 1%(w/v)的甘油溶于水-甲醇(50:50)溶液配制而成; 碱性吸附液由 1%(w/v)的磷酸溶于水-甲醇(20:80)溶液中配制而成), 确保吸附液充分覆盖扩散管内壁, 以保证吸附效率。随后, 再次使用超纯氮气吹干扩散管内壁, 并迅速封闭管口。(3)每次采样使用皂膜流量计(AP BUCK M30)对流量进行校准, 以确保数据的精确性。

采样后处理: (1)气体样品洗脱: 向酸性管和碱性管中分别加入 20.00 ml 去离子水, 封闭管口上下摇晃扩散管 3 分钟。后收集洗脱液于 30 ml 聚酯(PET)瓶中, 置于 -20°C 的冰箱中保存。由于扩散管昼夜采集样品量较少, 多次洗脱样品中的微量组分浓度会被稀释, 导致其低于检出限影响数据质量(顾梦娜等. 2021; 田世丽等. 2017), 故本实验采取一次洗脱的方式。(2)膜样品: 从采样器取下后立即装入膜盒, 恒温恒湿箱中密置 72 h 后称重。分析时, 取二分之一膜样品于聚酯(PET)瓶中, 加入 20.00 ml 去离子水, 恒温超声 20 min, 溶液待测。

样品分析采用离子色谱(Thermo ICS 900 USA)测定阴阳离子浓度。阳离子检测采用 CS14A/4 * 250 mm 分离柱, 淋洗液为 $22 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的甲烷磺酸(MSA);

阴离子检测用 AS22 4 * 250 mm 分离柱，淋洗液为 3.5 mmol · L⁻¹ 的 Na₂CO₃ 和 1.0 mmol · L⁻¹ 的 NaHCO₃ 混合溶液。酸碱性气体样品以及滤膜样品采用相同的方法进行测定；测定离子及检测限如下表所示：

表 1.水溶性无机离子大气质量浓度检测限 (mg/l)

Table 1. Detection limits of water-soluble inorganic ions in atmospheric particulate matter (mg/L)

离子	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
检出限 (mg/l)	0.04	0.04	0.05	0.07	0.04	0.02	0.02	0.03	0.05	0.06

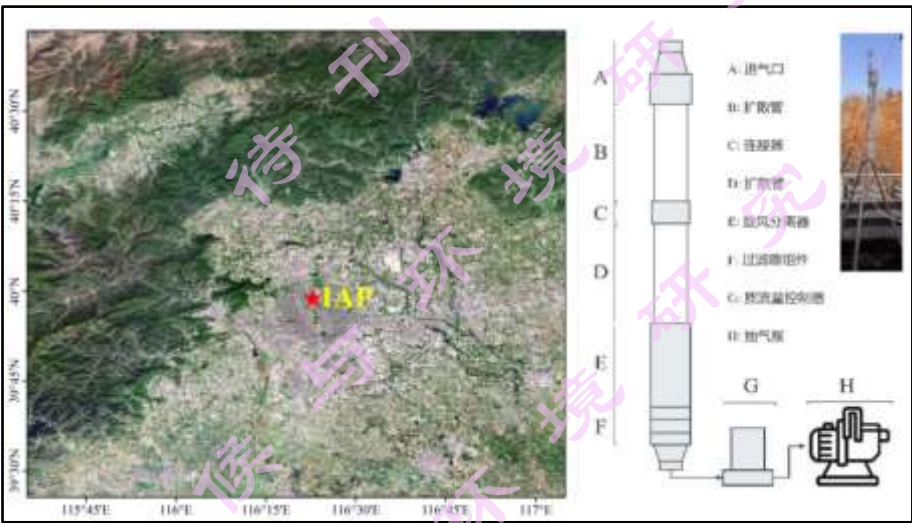


图 1.站点和扩散管-滤膜采样系统

Figure 1. Schematic diagram of the sampling site and denuder-filter membrane sampling system in Beijing

2.2 辅助数据来源

PM_{2.5}、臭氧(O₃)、氮氧化物(NO_x)和二氧化硫(SO₂)数据，从中国国家环境监测中心(<https://www.cnemc.cn/>)获得，其采样点位于北京市奥体中心，时间分辨率为 1 小时。地面气象数据，包括温度(TEMP)、相对湿度(RH)和气压，来自中国气象资料服务中心(<https://data.cma.cn/dataService/cdcindex/datacode>)，时间分辨率为 1 小时。此外，氨气在线数据利用氨气分析仪 Picarro G2013 获取，采样点同本实验采样点，数据采集频率为 1Hz。

2.3 颗粒物酸度计算

ISORROPIA 模型(Nenes et al., 1998)是一个用于计算大气颗粒物中无机成分的气粒分配和相平衡的热力学模型。它能模拟多种无机盐在不同相对湿度和温度下的相态变化,以及液态水含量和颗粒物 pH 值。ISORROPIAII 模型特别考虑了 K^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子,提高了模拟准确性。该模型有两种模式: forward 模式和 reverse 模式,以及稳态和亚稳态。reverse 模式的输入仅包含水溶性离子的气溶胶相,因此预测的颗粒物 pH 值在很大程度上取决于离子平衡。forward 模式考虑了颗粒物的气粒分配,因此模拟和测量的 NH_3 混合比吻合良好,从而确定了模型模拟颗粒酸度和水含量的可靠性(Song et al., 2018)。亚稳态下模型在 20%~90% 的相对湿度范围内预测的颗粒物 pH 与观测结果可以比较好地吻合。在颗粒物 pH 的研究中,颗粒物处于亚稳态的假设被广泛采用(Liu et al., 2017)。本研究使用 ISORROPIA 模型的 forward 模式亚稳态来模拟颗粒物 pH 值和含水量,输入的参数为 Na^+ 、 SO_4^{2-} 、 $TNH_3(NH_3 + NH_4^+)$ 、 $TNO_3(HNO_3 + NO_3^-)$ 、 Cl^- 、 Ca^{2+} 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、RH 和 TEMP。颗粒物 pH 值的计算公式如下:

$$pH = -\log_{10} \left(\frac{1000H^+}{ALWC} \right) \quad (1)$$

2.4 气粒转化和氧化过程对硝酸盐形成的贡献

为了定量评估气粒转化和氧化过程对 NO_3^- 形成的贡献,采用 2-11 公式进行计算(Tian et al., 2024)。 G/P 代表气粒转化过程, Oxi 代表氧化过程。 $R_{G/P}$ 表示氧化产物中形成 NO_3^- 的比例。 R_{Oxi} 表示总氮中产生氧化产物的比例。 $R_{NO_3^-}$ 表示总氮中产生硝酸盐的比例, N_{total} 表示总氮, HNO_3 、 NO_3^- 和 NO_2 浓度之和。 TN_{Oxi} 表示总氧化氮等于 HNO_3 和 NO_3^- 浓度之和。 $C_{G/P}$ 表示 $R_{G/P}$ 在 $R_{NO_3^-}$ 中比例。 C_{Oxi} 表示 R_{Oxi} 在 $R_{NO_3^-}$ 中比例。

$$R_{G/P} = \frac{NO_3^-}{TN_{Oxi}} = \frac{NO_3^-}{HNO_3 + NO_3^-} \quad (2)$$

$$R_{Oxi} = \frac{TN_{Oxi}}{N_{total}} = \frac{HNO_3 + NO_3^-}{HNO_3 + NO_3^- + NO_2} \quad (3)$$

$$R_{NO_3^-} = \frac{NO_3^-}{N_{total}} = \frac{NO_3^-}{HNO_3 + NO_3^- + NO_2} \quad (4)$$

$$N_{total} = HNO_3 + NO_3^- + NO_2 \quad (5)$$

$$TN_{Oxi} = HNO_3 + NO_3^- \quad (6)$$

$$N_{total} = HNO_3 + NO_3^- + NO_2 \quad (7)$$

$$\ln 10000R_{NO_3^-} = \ln 100R_{Oxi} + \ln 100R_{G/P} \quad (8)$$

$$C_{G/P} = \ln 100R_{G/P} / \ln 10000R_{NO_3^-} \quad (9)$$

$$C_{Oxi} = \ln 100R_{Oxi} / \ln 10000R_{NO_3^-} \quad (10)$$

$$C_{G/P} + C_{Oxi} = 1 \quad (11)$$

2.5 NH₄NO₃ 潮解相对湿度和解离常数计算

NH₄NO₃ 不同物理状态下热稳定性存在差异，当环境相对湿度高于 NH₄NO₃ 潮解相对湿度(DRH)时，NH₄NO₃ 潮解为液态，低于 DRH 则为固态(Mozurkewich 1993)。DRH 和解离常数(Kp)计算公式如下：

$$\ln(DRH) = \frac{723.7}{T} + 1.6954 \quad (12)$$

$$\ln(Kp^1) = 118.87 - \frac{24084}{T} - 6.025\ln(T) \quad (13)$$

$$Kp^2 = (P1 - P2(1 - 0.01 * RH) + P3(1 - 0.01 * RH)^2 * (1 - 0.01 * RH)^{1.75} * Kp^1 \quad (14)$$

$$\ln(P1) = -135.94 + \frac{8763}{T} + 19.12\ln(T) \quad (15)$$

$$\ln(P2) = -122.65 + \frac{9969}{T} + 16.22\ln(T) \quad (16)$$

$$\ln(P3) = -182.61 + \frac{13875}{T} + 24.46\ln(T) \quad (17)$$

式中： T 代表环境温度，单位为 K；RH 为相对湿度，单位为%； Kp^1 表示固态下 NH₄NO₃ 的解离常数，单位 ppb²； Kp^2 为液态下 NH₄NO₃ 的解离常数，单位 ppb²。

3 结果与讨论

3.1 大气颗粒物昼夜污染特征

3.1.1 水溶性离子污染特征

观测期间(图 2)，本实验 PM_{2.5} 平均浓度为 33.0±22.1 μg/m³，同期环保部奥体中心站点在线 PM_{2.5} 平均浓度为 29.1±17.1 μg/m³，两者浓度接近且变化趋势具有较好的相关性($R^2=0.82$ ，图 3)。以本实验结果为讨论对象，该结果略低于《国家环境空气质量标准》一级标准(35 μg/m³)，高于北京 2023 年均值(32 μg/m³)和 2022 年同期结果(20.2 μg/m³)(Li et al., 2023)，较 2013 年均值 (89.8 μg/m³) 显著下降 63.2%(Yang et al., 2015)。期间夜间浓度(34.5±25.6 μg/m³)要略高于日间

209 (31.4±18.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)。水溶性离子(WSIIs)平均浓度 $15.0\pm10.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，占 $\text{PM}_{2.5}$ 质量
 210 浓度的 45.4%。夜间浓度($16.5\pm12.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$)高于日间($13.34\pm7.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$)。二次无机
 211 组分 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 平均浓度分别为 $5.8\pm3.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $4.8\pm5.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 2.8 ± 2.6
 212 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。SNA 占 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度的 40.6%。日间， SO_4^{2-} 为首要二次无机组分，其
 213 浓度($6.0\pm4.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$)要显著高于 NO_3^- ($3.2\pm2.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$)和 NH_4^+ ($2.2\pm1.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$)。夜间
 214 NO_3^- 成为首要二次无机组分，浓度($6.2\pm6.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$)较日间增长 93.8%，高于 SO_4^{2-}
 215 ($5.8\pm3.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$)和 NH_4^+ ($3.2\pm3.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$)。有研究也有 NO_3^- 夜间浓度要明显高于日
 216 间的相同发现(Cai et al., 2020; Li et al., 2020)，说明夜间 NO_3^- 生成应当引起重视。

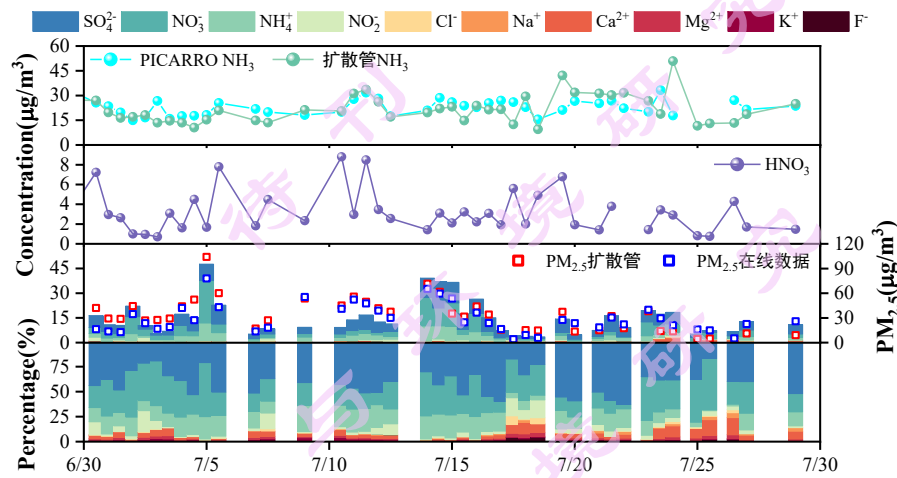


图 2. 观测期间 $\text{PM}_{2.5}$ 化学组分占比和酸碱性气体时间序列

Figure 2. Proportions of $\text{PM}_{2.5}$ Chemical Components and Time Series of Acidic/Alkaline Gases

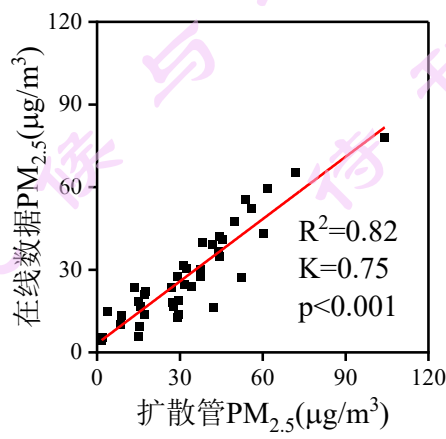


图 3. 扩散管与在线 $\text{PM}_{2.5}$ 数据散点图

Figure 3. Scatter plot of $\text{PM}_{2.5}$ data from diffusion tube and online $\text{PM}_{2.5}$ data

3.1.2 SNA 存在形式

NH_4^+ 通常会优先与 SO_4^{2-} 结合形成 NH_4HSO_4 或 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ，剩余的 NH_4^+ 会和
 NO_3^- 生成 NH_4NO_3 。当 NH_4^+ 与 2 倍 SO_4^{2-} 摩尔浓度比大于 1 时， SO_4^{2-} 与 NH_4^+ 全

部转化为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ，(李欢等. 2020)。如图 4 所示，日间 NH_4^+ 与 2SO_4^{2-} 相关性 ($R^2=0.91$) 较强， NH_4^+ 与 $2\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$ 相关性 ($R^2=0.93$) 亦较强，说明白天 SNA 的主要存在形式为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 。而日间过剩的 NO_3^- 可能与其他阳离子结合成盐 (Huang et al., 2020)；夜间情况有所不同， NH_4^+ 与 2SO_4^{2-} 相关性 ($R^2=0.77$) 减弱， NH_4^+ 与 $2\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$ 依然有较强的相关性 ($R^2=0.94$)。表明夜间有充足的 NH_4^+ 与 NO_3^- 结合生成 NH_4NO_3 ，夜间 SNA 的主要存在形式为 NH_4NO_3 。夜间较高浓度的 NH_4NO_3 又会在白天通过气粒转化解离为 NH_3 和 $\text{HNO}_3(\text{g})$ 。

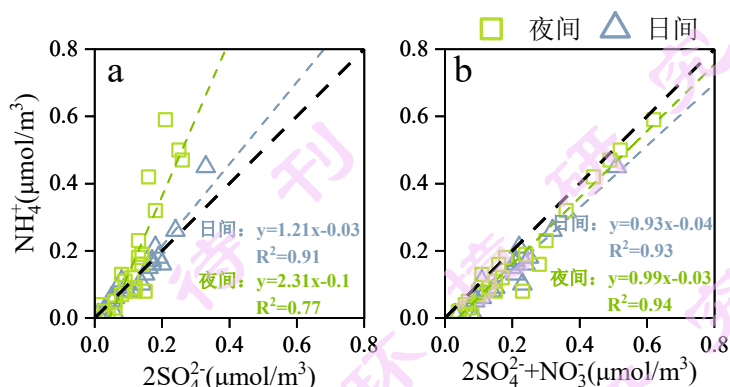


图 4. NH_4^+ 与 2SO_4^{2-} 和 $2\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$ 散点及线性拟合

Figure 4. Scatter plots and linear fitting of NH_4^+ versus 2SO_4^{2-} and $2\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$

3.1.3 酸碱性气体与颗粒物酸度特征

NH_3 作为大气唯一的碱性气体，是 $\text{PM}_{2.5}$ 无机组分的生成的重要参与者 (Meng et al., 2020)。观测期间 NH_3 平均浓度为 $21.8 \pm 8.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，夜间浓度 ($23.7 \pm 8.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 略高于日间 ($19.5 \pm 8.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$) (图 2)。同时期 PICARRO G2103 测量 NH_3 平均浓度为 $21.9 \pm 4.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，夜间浓度 ($22.4 \pm 3.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 同样高于日间 ($21.4 \pm 4.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$)，两种方法数据对比如图 5 所示。 NH_3 夜间高这一特征可能与夜间边界层高度降低、大气扩散条件变差及农业源或其他人为源的持续排放有关。此外，扩散管 NH_3 浓度水平与近年来已有报道的观测结果对比如表 2 所示，结果较为一致。

观测期间 HNO_3 平均浓度为 $3.1 \pm 2.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，日间浓度 ($4.5 \pm 2.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 显著高于夜间 ($1.9 \pm 0.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$)，约为其 2.4 倍 (图 2)。该现象归因于日间光化学反应强烈和高温强辐射的气象条件，促进了 HNO_3 的生成以及颗粒态向气态转化。

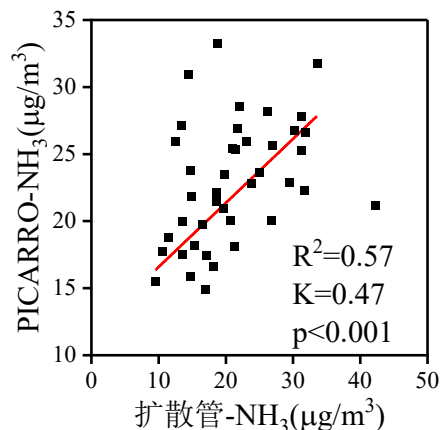


图 5. 扩散管与 PICARRO NH₃ 数据散点图

Figure 5. Scatter plot of NH₃ data from diffusion tube and PICARRO NH₃ data

表 2. 北京大气 NH₃ 和 HNO₃ 浓度历史数据统计

Table 2. Historical concentration statistics of atmospheric NH₃ and HNO₃ in Beijing

观测时段	NH ₃ (μg/m ³)	HNO ₃ (μg/m ³)	采样仪器	文献
2024-07	21.8	3.1	扩散管	本研究
2002-2003	16.60	1.90	扩散管	(Wu et al., 2009)
2007-08		1.92	扩散管	(Ianniello et al., 2011)
2008 夏季	16.45	6.26	扩散溶蚀器	(邓利群等. 2011)
2014-11		2.33	扩散管	(元学奎等. 2017)
2016-05-07 清洁天	8.71	4.90	扩散管	(田世丽等. 2017)
2016-05-07 污染天	15.60	10.21	扩散管	
2017-11~2018-4		6.68	扩散管	(Wen et al., 2021)
2017 春季	19.60	1.80	MARGA	(Ding et al., 2019)
2019-07	25.50		PICARRO	(Gu et al., 2022)
2020-05	30.40		PICARRO	(Sun et al., 2023)
2021-07	23.70		PICARRO	(Gu et al., 2022)

颗粒物酸度可以通过影响挥发性、半挥发性气体的气粒分配以及气溶胶水中非均相反应的速率来影响二次气溶胶的生成(Chen et al., 2019)。采用 ISORROPIA 模型计算可获得颗粒物酸度和含水量。如图 6 所示, 观测期间颗粒物 pH 平均值为 3.2 ± 0.4 , 日间酸度(3.1 ± 0.6)要略强于夜间(3.3 ± 0.3)。ALWC 平均浓度为 $12.2 \pm 11.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 夜间浓度(12.7 ± 12.6)较日间(5.9 ± 4.9)增长 115.3%。相比早期北京市研究结果: 低于 2017 年夏季($\text{pH}=3.8$, $\text{ALWC}=50 \mu\text{g}/\text{m}^3$)(Ding et al., 2019)和 2022 年夏季($\text{pH}=3.84$)结果(王友峰等. 2024)。有报告指出 $\text{HNO}_3-\text{NO}_3^-$ 转化效率与 pH 存在“S 曲线”关系, 在 pH 值 2 到 4 之间 pH 越大转化效率越高(Shi et al., 2019)。表明在未来硝酸盐治理中, 降低颗粒物酸度可能是重要手段。

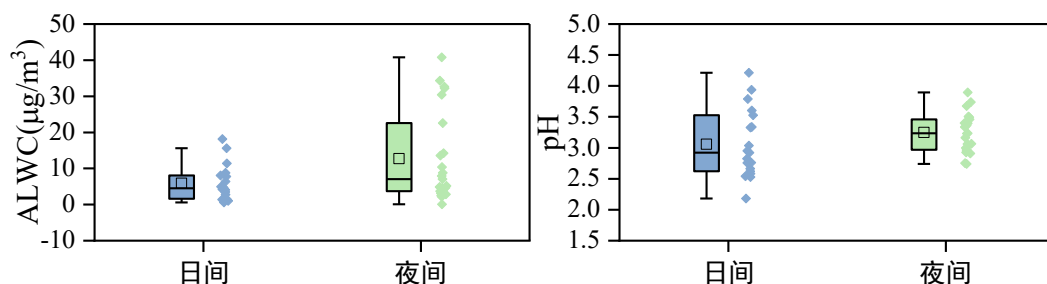


图 6. pH 和 ALWC 昼夜特征
Figure 6. Characteristics of aerosol pH and ALWC

3.2 硝酸盐生成影响因素分析

3.2.1 氧化过程与气粒转化对硝酸盐贡献

本研究中观测期总氮 N_{total} ($HNO_3 + NO_3^- + NO_2$) 存在明显的昼夜差异，夜间平均浓度为 $0.65 \mu\text{mol/m}^3$ ，相较日间的 $0.49 \mu\text{mol/m}^3$ 上升了约 32% (图 7)。但总氧化产物 TN_{Oxi} ($HNO_3 + NO_3^-$) 却无明显昼夜差异，白天和夜间浓度分别为 $0.12 \mu\text{mol/m}^3$ 和 $0.13 \mu\text{mol/m}^3$ 。这意味着，氧化过程不是造成颗粒物 NO_3^- 昼夜差异的主要原因。日间氧化效率 R_{Oxi} 相比夜间更高效 (日间 0.25 > 夜间 0.19)，主要依赖日间 $OH\cdot$ 的高氧化能力与高反应速率 (Yang et al., 2020)。而气粒转化效率 $R_{G/P}$ 夜间明显增强，从日间的 0.42 上升至夜间的 0.61。 $R_{G/P}$ 的增加不仅在一定程度上弥补了夜间氧化效率的降低，还使得总氮向硝酸盐的转化效率 $R_{NO_3^-}$ 从日间的 0.11 提升至夜间的 0.14。量化贡献发现，气粒转化在 NO_3^- 形成过程中的相对贡献要高于氧化过程 (图 7)。日间，两者的相对贡献差距不大 ($C_{G/P}=0.53$; $C_{Oxi}=0.47$)。而在夜间，受益于 $R_{G/P}$ 的提升与 R_{Oxi} 的下降，气粒转化的贡献增加 ($C_{G/P}=0.59$)，而氧化过程的贡献则相对下降至 0.41。

综上所述，夏季北京地区颗粒物中硝酸盐的生成，气粒转化占据主导地位，是推动 NO_3^- 形成的关键过程。该结果提示，在污染治理中应加强对气粒转化机制的重视，尤其在夜间。

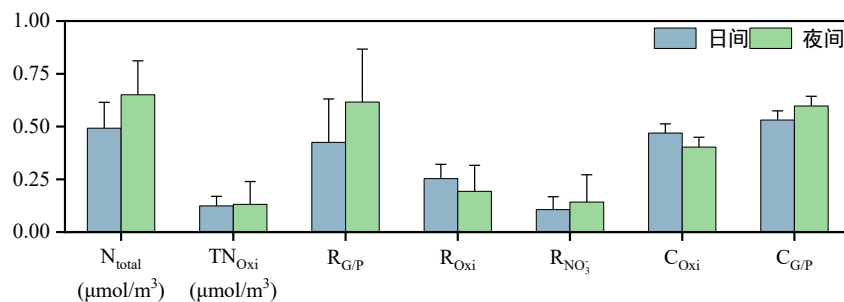


图 7. N_{total} 、 TN_{Oxi} 、 $R_{\text{G/P}}$ 、 R_{Oxi} 、 $R_{\text{NO}_3^-}$ 、 C_{Oxi} 和 $C_{\text{G/P}}$ 昼夜平均值

Figure 7. Diurnal and nocturnal averages of N_{total} 、 TN_{Oxi} 、 $R_{\text{G/P}}$ 、 R_{Oxi} 、 $R_{\text{NO}_3^-}$ 、 C_{Oxi} and $C_{\text{G/P}}$.

3.2.2 日间氧化过程和气粒转化影响因素

为探究氧化过程和气粒转化的影响因素，对 NO_3^- 、 NH_4^+ 、金属离子 ($\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{K}^+$)、 O_3 、 NO_2 、 NH_3 、ALWC、pH、RH 和 TEMP 进行相关性分析(表 3)。氧化过程方面： R_{Oxi} 和 TN_{Oxi} 与 O_3 之间呈显著正相关($p \leq 0.05$)，表明 O_3 浓度升高有助于氧化产物的生成。可能因为日间 O_3 的光解可促进 $\text{OH}\cdot$ 的生成，进而促进 HNO_3 生成；而 NO_2 与 TN_{Oxi} ($\text{HNO}_3 + \text{NO}_3^-$) 相关性较弱。这说明尽管日间 $\text{OH}\cdot$ 氧化 NO_2 是 HNO_3 生成的主要途径，但在实际大气环境中 $\text{OH}\cdot$ 氧化性强可被多种物质竞争消耗，限制了其对 NO_2 的氧化作用。如 $\text{OH}\cdot$ 可与 NO 以及异戊二烯、甲苯等 VOCs 反应(Whalley et al., 2021)，都会削弱 TN_{Oxi} 与 NO_2 之间的相关性。

气粒转化： $R_{\text{G/P}}$ 与 RH 和 ALWC 呈现极显著正相关($p \leq 0.001$)，与 TEMP 表现为极显著负相关($p \leq 0.001$) (表 3)。为了深入解析温湿的调控机制，分别计算 NH_4NO_3 潮解相对湿度 DRH 和解离常数 K_p 。结果显示(图 8a)，日间仅 15% 样本的 $\text{RH} > \text{DRH}$ 。意味着多数情况下，相对湿度不足以使 NH_4NO_3 发生潮解，主要以固态形式存在于颗粒物中。再利用热力学原理进一步评估 NH_4NO_3 的气粒相转化倾向(Stelson et al., 1982)：当气相中 NH_3 与 HNO_3 分压乘积($P_{\text{NH}_3} * P_{\text{HNO}_3}$)大于解离常数 K_p 时，反应趋向颗粒相($\text{HNO}_3 + \text{NH}_3 \leftrightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3$)，有利于 NH_4NO_3 的生成。反之， $P_{\text{NH}_3} * P_{\text{HNO}_3} / K_p < 1$ 时 NH_4NO_3 存在解离倾向，比值越小解离趋势越显著。从图 8b 可见，约 95% 的样本中该比值小于 1，平均值为 0.36。说明在日间条件下， NH_4NO_3 普遍处于热力不稳定状态，具有明显的解离倾向。该结果与 3.1.2 节中日间 NH_4NO_3 含量较低相印证。

颗粒物硝酸盐在日间的损耗途径除了由温度主导的解离外，还有辐射主导的解离（光解），后者主要产物为亚硝酸和氮氧化物等(Andersen et al., 2023; Ye et al., 2017)。图 8c 展示了日间 NO_3^- 与辐射强度之间的关系。散点分布呈现出明显的分层特征，整体可分为两类：一部分数据(实心方块)对应较高的 NO_3^- 浓度，另一部分数据(空心方块)分布在 NO_3^- 浓度较低区域。分别对两组散点进行了线性拟合，均表现出较强的负相关性($R^2=0.77$, $R^2=0.74$)，但存在明显的斜率差异。这说明日间 NO_3^- 的解离都与辐射有关，但高浓度 NO_3^- 更倾向于通过光解形式解离(Jin et al., 2022)。

除气象要素调控气粒分配过程外，碱性物质也发挥着重要作用。 $R_{G/P}$ 与 NH_4^+ 和金属离子相关性较弱，但 NO_3^- 与两者存在显著正相关($p \leq 0.01$) (表 3)。表明，除 NH_3 外，金属离子也参与了 HNO_3 的中和反应，与 3.1.2 节结果相符合。另外， $R_{G/P}$ 和 NO_3^- 与 NH_3 相关性较差，说明 NH_3 在目前浓度水平波动对硝酸盐气粒转化影响微弱。但有模拟发现当 NH_3 排放大幅度减少时（50%），硝酸盐浓度会明显下降(Liu et al., 2019)。

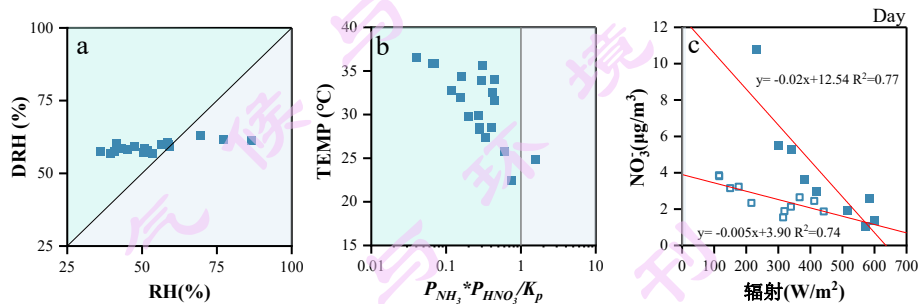


图 8. 日间 RH 与 DRH、 $P_{\text{NH}_3} * P_{\text{HNO}_3} / K_p$ 与 TEMP 和 NO_3^- 与辐射散点图

Figure 8. Daytime scatter plots showing (a) Relative Humidity (RH) versus Deliquescence Relative Humidity (DRH), (b) $P_{\text{NH}_3} * P_{\text{HNO}_3} / K_p$ versus Temperature (TEMP), (c) NO_3^- versus solar radiation.

332
333
334

表 3. 氧化效率和气粒转化与气象要素和污染物相关性分析
Table 3. Correlation analysis of oxidation efficiency and gas-particle conversion with
meteorological parameters and pollutants

		日间		夜间	
		Pearson 相关性	p 值	Pearson 相关性	p 值
R_{Oxi}	O ₃	0.4786*	0.0328	0.0581	0.7924
	NO ₂	-0.4514*	0.0457	-0.3874	0.0678
TN_{Oxi}	O ₃	0.6683**	0.0013	-0.0093	0.9665
	NO ₂	0.2266	0.3367	-0.1589	0.4690
$R_{G/P}$	RH	0.8260***	0.0000	0.5569**	0.0057
	TEMP	-0.7602***	0.0001	-0.4475*	0.0322
	金属离子	0.4330	0.0825	-0.0790	0.7202
	NH ₄ ⁺	0.4024	0.1093	0.6684***	0.0005
	NH ₃	-0.1929	0.4151	-0.3358	0.1172
	ALWC	0.6977***	0.0009	0.75523***	0.0000
	pH	0.3357	0.1599	0.5199*	0.0110
	NO ₃ ⁻	0.7106**	0.0014	-0.1279	0.5607
	NH ₄ ⁺	0.6024**	0.0135	0.9502***	0.0000
	NH ₃	0.0351	0.8866	-0.1880	0.3903

335
336

注 1 使用双尾显著检验。* $p \leq 0.05$ ** $p \leq 0.01$ *** $p \leq 0.001$

337

3.2.3 夜间氧化过程和气粒转化影响因素

338
339
340
341
342
343
344
345

夜间 R_{Oxi} 和 TN_{Oxi} 与 O₃、NO₂ 均呈现弱相关性(表 3)。虽然 O₃ 和 NO₂ 是 NO₃• 与 N₂O₅ 的必要前体物, 但水解反应(N₂O₅+H₂O)或气相反应(NO₃•+CH), 更受环境条件和竞争反应的调控(Liu et al., 2020; Yan et al., 2019)。因此, R_{Oxi} 和 TN_{Oxi} 与 O₃、NO₂ 并非简单的线性依赖。需要特别说明的是, TN_{Oxi} 的理论定义应包括 N₂O₅, 但由于地面 N₂O₅ 容易通过水解反应快速被消耗, 其浓度水平通常较低 (Wang et al., 2017)。因此, 在实际观测中, TN_{Oxi} 仍可表征总氧化氮水平。2017 年北京夏季观测中, 夜间地面 N₂O₅ 平均浓度仅为 79.2 pptv(Zhou et al., 2018), 进一步印证了其在 TN_{Oxi} 中所占比例有限。

346

夜间 $R_{G/P}$ 仍与 RH 和 ALWC 保持较高的相关性($p \leq 0.01$), 但与 TEMP 相关

性相比日间明显减弱($p \leq 0.05$)。图 9a 显示约有 70% 样本的 DRH 低于 RH, 表明多数情况下 NH_4NO_3 会发生潮解进入颗粒物液相, 其热稳定性增强。另外, $P_{\text{NH}_3} * P_{\text{HNO}_3}/K_p$ 的比值中(图 9b), 有 65% 的样本小于 1(均值为 0.69 > 日间 0.36)。虽整体仍处于解离倾向区间, 但相较于日间 NH_4NO_3 更为稳定。 $R_{G/P}$ 和 NO_3^- 与 NH_3 仍呈弱相关, 但 NO_3^- 与金属离子的相关性显著减弱, 与 NH_4^+ 的相关性增强($p \leq 0.01$)。说明夜间 NH_4NO_3 的形成主要依赖 HNO_3 与 NH_3 的中和反应。另外, $R_{G/P}$ 与 pH 也表现出显著正相关($p \leq 0.05$), 颗粒物酸度的减弱有助于气粒平衡向气相移动。

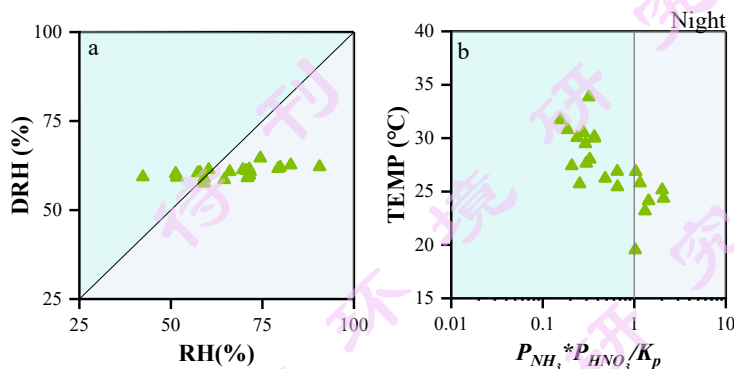


图 9. 夜间 RH 与 DRH 和 $P_{\text{NH}_3} * P_{\text{HNO}_3}/K_p$ 与 TEMP 散点图

Figure 9. Nocturnal relationships: (a) Relative Humidity (RH) vs. Deliquescence Relative Humidity (DRH); (b) $P_{\text{NH}_3} * P_{\text{HNO}_3}/K_p$ vs. Temperature (TEMP)

3.3 硝酸盐对前体物削减敏感性

利用 ISORROPIA-II 热力学模型, 依次调控 TNH_3 、 TNO_3 、 SO_4^{2-} 以及金属离子 (Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+}) 的输入比例, 其他组分和气象参数均采用实测数据。在模型设置中, 金属离子作为一个整体进行处理, 四种离子按相同比例同步变化。模拟结果关注总量(液态组分+固态组分, 包括液态水)和 NO_3^- 的动态响应。

从图 10 可见, 日间 NO_3^- 对 TNH_3 和金属离子的变化表现出不同程度的响应。随着控制比例的提升, NO_3^- 浓度逐渐降低。控制比例达到 90% 时, NO_3^- 分别下降了 $1.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (TNH_3) 和 $0.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (金属离子)。而在夜间, 金属离子的降低不再引起 NO_3^- 变化, 这一结果与 3.2.3 节中得到的结论相一致。但与此同时, NO_3^- 对 TNH_3 的变化更加敏感, 尤其当控制比例超过 50% 后下降幅度显著。控制比例为 90% 时, NO_3^- 下降可达 $5.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。此外, SO_4^{2-} 的减少在日夜间均会引起 NO_3^- 的上升。

SO₄²⁻浓度降低，颗粒物酸性减弱，从而促使 HNO₃ 向颗粒相转化。另一方面，SO₄²⁻浓度下降也会减少 NH₄⁺的消耗，使更多 NH₄⁺可与 HNO₃中和。

以实验期间 PM_{2.5} 平均浓度 33.0 μg/m³ 为基准，若要实现 2027 年的减排目标 28.0 μg/m³，总量需降低 5.0 μg/m³。模拟结果显示(图 10)，随着 SO₄²⁻、TNO₃ 和 TNH₃ 控制比例的增加，均能有效削减颗粒物总量，且夜间对这三类物质的敏感性普遍增强。在日间削减 50%的 SO₄²⁻排放，削减 95%的 TNO₃ 或 TNH₃，可实现 5.0 μg/m³ 的减排目标；而在夜间，需控制 TNO₃ 或 SO₄²⁻40%的排放，TNH₃ 则需要削减 60%左右，可达成同样的减排效果。

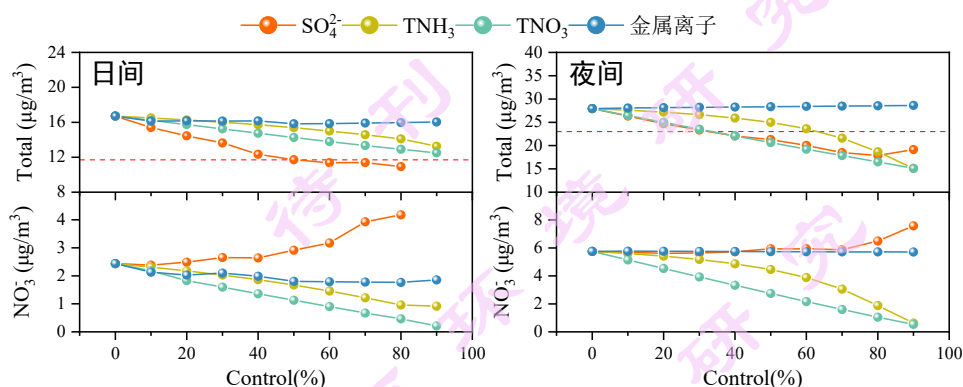


图 10. 基于 ISORROPIA-II 模型颗粒物总量、NO₃⁻ 和 NH₄⁺对前体物减排的响应
Figure 10. Responses of total particulate matter, NO₃⁻, and NH₄⁺ to Precursor Emission Reductions Based on ISORROPIA-II Model

4 总结与展望

本研究基于北京夏季城区 PM_{2.5} 及其酸碱性气体的昼夜观测，发现夜间 NO₃⁻ 浓度显著高于日间，而 HNO₃ 则在日间普遍偏高。通过氧化效率和气粒转化的计算公式，定量评估了氧化过程和气粒转化过程对 NO₃⁻生成的贡献差异。并进一步探讨了这两个过程昼夜间的主要影响因素差异以及 NO₃⁻对前体物削减的响应的差异。所得结论如下：

(1) 气粒转化过程对硝酸盐生成的贡献高于氧化过程，且主导了颗粒物 NO₃⁻ 的昼夜差异。日间氧化效率受 OH·调控，NO₂ 对氧化产物的生成影响较弱；气粒转化受温湿度和 ALWC 调控。

(2) 日间气象条件下，NH₄NO₃ 存在明显的解离倾向，颗粒物 NO₃⁻难以积累，金属离子对 NO₃⁻生成发挥着重要作用；夜间，硝酸盐生成过程氧化效率与 O₃ 和 NO₂ 相关性较弱，受中间过程调控；气粒转化主要受温湿、ALWC 和 pH 影响。

394 相较日间， NH_4NO_3 稳定性增强，颗粒物 NO_3^- 更易积累。

395 (3) 敏感性实验显示：日间 NO_3^- 对 $\text{TNH}_3(\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+)$ 和金属离子变化敏感，
396 控制比例为 90%， NO_3^- 分别下降 $1.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $0.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。夜间 NO_3^- 主要受 TNH_3
397 影响，控制比例 90%， NO_3^- 下降 $5.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。为实现 $5.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的减排目标：在日
398 间需削减 50% 的 SO_4^{2-} 排放，或者 TNO_3 和 TNH_3 各减排 95%；夜间则需 SO_4^{2-} 或
399 TNO_3 降低 40%，或者将 TNH_3 减排 60%。

400 本研究尚存在一些不足，例如，日间高温可能会导致采样膜上部分硝酸铵组
401 分挥发，会对实验结果产生一定的不确定性；热力学模型的模拟结果存在一定的
402 不确定性；夜间 N_2O_5 的水解过程未进行充分讨论也对实验结果有不确定性的影
403 响。在未来的研究中，希望可以在上述不确定性方面有所补充或拓展。

404 根据本研究的初步结果，在未来颗粒物治理中，建议日间应该注重控制道路
405 扬尘导致的碱性金属离子排放，同时降低大气氧化能力，减少 HNO_3 的生成；夜
406 间应聚焦控制 NH_3 排放，同时抑制颗粒物水解反应的发生。

参考文献(References)

- Alexander B, Sherwen T, Holmes C D, et al. 2020. Global inorganic nitrate production mechanisms: comparison of a global model with nitrate isotope observations [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 20(6): 3859-3877.
- Andersen S T, Carpenter L J, Reed C, et al. 2023. Extensive field evidence for the release of HONO from the photolysis of nitrate aerosols [J]. *Science Advances*, 9(3).
- Bertram T H, Thornton J A. 2009. Toward a general parameterization of N_2O_5 reactivity on aqueous particles: the competing effects of particle liquid water, nitrate and chloride [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(21): 8351-8363.
- Cai J, Chu B W, Yao L. 2020. Size-segregated particle number and mass concentrations from different emission sources in urban Beijing [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 20(21): 12721-12740.
- Chen T, Chu B, Ge Y, et al. 2019. Enhancement of aqueous sulfate formation by the coexistence of NO_2/NH_3 under high ionic strengths in aerosol water [J]. *Environmental Pollution*, 252: 236-244.
- Chen Y Y, Cui D, Zhao Z-X, et al. 2024. Water-soluble Inorganic Ion Content of $\text{PM}_{2.5}$ and Its Change Characteristics in Urban Area of Beijing in 2022 [J]. *Environmental Science(in Chinese)*, 45(5): 2537-2547.
- 邓利群, 李红, 柴发合, 等. 2011. 北京东北部城区大气细粒子与相关气体污染特征研究 [J]. *中国环境科学*, 31(07): 1064-1070. Deng Liqun, Li Hong, Chai Fahe, et al. 2011. The pollution characteristics of the atmospheric fine particles and related gaseous pollutants in the northeastern urban area of Beijing [J]. *China Environmental Science (in Chinese)*, 31(7): 1064-1070.
- Ding J, Zhao P, Su J, et al. 2019. Aerosol pH and its driving factors in Beijing [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19(12): 7939-54. doi:10.5194/acp-19-7939-2019.
- 顾梦娜, 潘月鹏, 宋琳琳, 等. 2021. 2019 年国庆节前后北京气态氨和气溶胶铵盐浓度的同步观测 [J]. *环境科学*, 42(01): 1-8. Gu Mengna, Pan Yuepeng, Song Linlin, et al. 2021. Concurrent Collection of Ammonia Gas and Aerosol Ammonium in Urban Beijing During National Celebration Days Utilizing an Acid-Coated Honeycomb Denuder in Combination with a Filter System [J]. *Environmental Science(in Chinese)*, 42(1): 1-8.
- Gu M, Pan Y, Sun Q, et al. 2022. Is fertilization the dominant source of ammonia in the urban atmosphere? [J]. *Science of The Total Environment*, 838.
- Gu M, Pan Y, Walters W W, et al. 2022. Vehicular Emissions Enhanced Ammonia Concentrations in Winter Mornings: Insights from Diurnal Nitrogen Isotopic Signatures [J]. *Environmental Science & Technology*, 56(3): 1578-1585.
- He P, Xie Z, Chi X, et al. 2018. Atmospheric $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ reveals nocturnal chemistry dominates nitrate production in Beijing haze [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18(19): 14465-14476.
- Hildemann L M, Russell A G, Cass G R. 1984. Ammonia and nitric acid concentrations in equilibrium with atmospheric aerosols: Experiment vs theory [J]. *Atmospheric Environment*, 18(9): 1737-1750.
- Huang P C, Hung H M, Lai H C, et al. 2024. Assessing the effectiveness of SO_2 , NO_x , and NH_3 emission reductions in mitigating winter $\text{PM}_{2.5}$ in Taiwan using CMAQ [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 24(18): 10759-10772.
- Huang R-J, Duan J, Li Y, et al. 2020. Effects of NH_3 and alkaline metals on the formation of particulate sulfate and nitrate in wintertime Beijing [J]. *Science of The Total Environment*, 717.
- Huang X, Tang G, Zhang J, et al. 2021. Characteristics of $\text{PM}_{2.5}$ pollution in Beijing after the improvement of air quality [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 100: 1-10.

- Ianniello A, Spataro F, Esposito G, et al. 2011. Chemical characteristics of inorganic ammonium salts in PM_{2.5} in the atmosphere of Beijing (China) [J]. *Atmos Chem Phys*, 11(21): 10803-10822.
- Jin S, Kong L, Yang K, et al. 2022. Combined effects of high relative humidity and ultraviolet irradiation: Enhancing the production of gaseous NO₂ from the photolysis of NH₄NO₃ [J]. *Science of The Total Environment*, 838: 156480.
- 李欢, 唐贵谦, 张军科, 等. 2020. 2017~2018年北京大气 PM_{2.5} 中水溶性无机离子特征 [J]. *环境科学*, 41(10): 4364-4373. Li Huan, Tang Guiqian, Zhang Junke, et al. 2020. Characteristics of water-soluble inorganic ions in PM_{2.5} in Beijing during 2017 - 2018 [J]. *Environmental Science(in Chinese)*, 41(10): 4364-4373.
- Li H, Zhang Q, Zheng B, et al. 2018. Nitrate-driven urban haze pollution during summertime over the North China Plain [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18(8): 5293-5306.
- Li S, Zhang F, Jin X, et al. 2020. Characterizing the ratio of nitrate to sulfate in ambient fine particles of urban Beijing during 2018-2019 [J]. *Atmospheric Environment*, 237.
- Li Y, Lei L, Sun J, et al. 2023. Significant Reductions in Secondary Aerosols after the Three-Year Action Plan in Beijing Summer [J]. *Environmental Science & Technology*, 57(42): 15945-15955.
- Liu M, Huang X, Song Y, et al. 2019. Ammonia emission control in China would mitigate haze pollution and nitrogen deposition, but worsen acid rain [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 116(16).
- Liu M, Song Y, Zhou T, et al. 2017. Fine particle pH during severe haze episodes in northern China [J]. *Geophysical Research Letters*, 44(10): 5213-5221.
- Liu P, Ye C, Xue C, et al. 2020. Formation mechanisms of atmospheric nitrate and sulfate during the winter haze pollution periods in Beijing: gas-phase, heterogeneous and aqueous-phase chemistry [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 20(7): 4153-4165.
- Meng Z, Wu L, Xu X, et al. 2020. Changes in ammonia and its effects on PM_{2.5} chemical property in three winter seasons in Beijing, China [J]. *Science of The Total Environment*, 749.
- Mozurkewich M. 1993. The dissociation constant of ammonium nitrate and its dependence on temperature, relative humidity and particle size [J]. *Atmospheric Environment Part a-General Topics*, 27(2): 261-270.
- Murphy J G, Gregoire P K, Tevlin A G, et al. 2017. Observational constraints on particle acidity using measurements and modelling of particles and gases [J]. *Faraday Discussions*, 200: 379-395.
- Nenes A, Pandis S N, Pilinis C. 1998. ISORROPIA: A new thermodynamic equilibrium model for multiphase multicomponent inorganic aerosols [J]. *Aquatic Geochemistry*, 4(1): 123-152.
- 元学奎, 王欣欣, 张婷婷, 等. 2017. 环形扩散管法测定北京市大气中 HNO₃ 和 HNO₂ 的条件优化与应用研究 [J]. *环境工程技术学报*, 7(01): 120-124. Qi Xuekui, Wang Xinxin, Zhang Tingting, et al. 2017. Conditions optimization and application for determining concentrations of HNO₃ and HNO₂ in atmosphere of Beijing by annular denuders method [J]. *Journal of Environmental Engineering Technology(in Chinese)*, 7(1): 120-124.
- Shi X, Nenes A, Xiao Z, et al. 2019. High-Resolution Data Sets Unravel the Effects of Sources and Meteorological Conditions on Nitrate and Its Gas-Particle Partitioning [J]. *Environmental Science & Technology*, 53(6): 3048-3057.
- Song C H, Carmichael G R. 2001. Gas-particle partitioning of nitric acid modulated by alkaline aerosol [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 40(1): 1-22.
- Song S, Gao M, Xu W, et al. 2018. Fine-particle pH for Beijing winter haze as inferred from different thermodynamic equilibrium models [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18(10): 7423-38.

- Stelson A W, Seinfeld J H. 1982. Relative humidity and temperature dependence of the ammonium nitrate dissociation constant [J]. *Atmospheric Environment*, 16(5): 983-92.
- Sun Q, Gu M, Wu D, et al. 2023. Concurrent measurements of atmospheric ammonia concentrations in the megacities of Beijing and Shanghai by using cavity ring-down spectroscopy [J]. *Atmospheric Environment*, 307: 119848.
- Sun Z L, Duan F K, He K B, et al. 2019. Sulfate-nitrate-ammonium as double salts in PM_{2.5}: Direct observations and implications for haze events [J]. *Science of The Total Environment*, 647: 204-209.
- 田世丽, 刘学军, 潘月鹏, 等. 2017. 应用扩散管测量霾污染期间大气氮硫化合物浓度的方法 [J]. *环境科学*, 38(09): 3605-3609. Tian Shili, Liu Xuejun, Pan Yuepeng, et al. 2017. Observations of Reactive Nitrogen and Sulfur Compounds During Haze Episodes Using a Denuder-based System [J]. *Environmental Science(in Chinese)*, 38(9): 3605-3609.
- Tian X, Yu H F, Wei Y T, et al. 2024. Gas-particle partitioning process contributes more to nitrate dominated air pollution than oxidation process in northern China [J]. *Aerosol Science and Technology*, 58(2): 181-194.
- Wang H, Lu K, Chen X, et al. 2017. High N₂O₅ Concentrations Observed in Urban Beijing: Implications of a Large Nitrate Formation Pathway [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 4(10): 416-420.
- Wang X, Wang H, Xue L, et al. 2017. Observations of N₂O₅ and ClNO₂ at a polluted urban surface site in North China: High N₂O₅ uptake coefficients and low ClNO₂ product yields [J]. *Atmospheric Environment*, 156: 125-134.
- Wang X, Wei W, Cheng S, et al. 2019. Characteristics of PM_{2.5} and SNA components and meteorological factors impact on air pollution through 2013-2017 in Beijing, China [J]. *Atmospheric Pollution Research*, 10(6): 1976-1984.
- Wang Y, Chen Y, Wu Z, et al. 2020. Mutual promotion between aerosol particle liquid water and particulate nitrate enhancement leads to severe nitrate-dominated particulate matter pollution and low visibility [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 20(4): 2161-2175.
- 王友峰, 景宽, 沈秀娥, 等. 2024. 北京市四季典型污染过程 PM_{2.5} 酸度与二次硝酸盐形成机制 [J]. *中国环境科学*, 44(08): 4167-4178. Wang Youfeng, Jing Kuan, Shen Xiue, et al. 2024. PM_{2.5} acidity and secondary nitrate formation during typical pollution episodes of four seasons in Beijing. [J]. *Environmental Science(in Chinese)*, 44(08): 4167-4178.
- Wang Y L, Song W, Yang W, et al. 2019. Influences of Atmospheric Pollution on the Contributions of Major Oxidation Pathways to PM_{2.5} Nitrate Formation in Beijing [J]. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 124(7): 4174-4185.
- Wen Z, Xu W, Pan X, et al. 2021. Effects of reactive nitrogen gases on the aerosol formation in Beijing from late autumn to early spring [J]. *Environmental Research Letters*, 16(2): 025005.
- Whalley L K, Slater E J, Woodward-Massey R, et al. 2021. Evaluating the sensitivity of radical chemistry and ozone formation to ambient VOCs and NO_x in Beijing [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 21(3): 2125-2147.
- Wu Z, Hu M, Shao K, et al. 2009. Acidic gases, NH₃ and secondary inorganic ions in PM₁₀ during summertime in Beijing, China and their relation to air mass history [J]. *Chemosphere*, 76(8): 1028-1035.
- Xu Q, Wang S, Jiang J, et al. 2019. Nitrate dominates the chemical composition of PM_{2.5} during haze event in Beijing, China [J]. *Science of The Total Environment*, 689: 1293-1303.

- Yan C, Tham Y J, Zha Q, et al. 2019. Fast heterogeneous loss of N_2O_5 leads to significant nighttime NO_x removal and nitrate aerosol formation at a coastal background environment of southern China [J]. *Science of The Total Environment*, 677: 637-647.
- Yang D y, Liu B x, Zhang D w, et al. 2015. Correlation, seasonal and temporal variation of water-soluble ions of $\text{PM}_{2.5}$ in Beijing during 2012-2013 [J]. *Environmental Science(in Chinese)*, 36(3): 768-773.
- Yang Y, Wang Y H, Zhou P T, et al. 2020. Atmospheric reactivity and oxidation capacity during summer at a suburban site between Beijing and Tianjin [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 20(13): 8181-8200.
- Ye C, Zhang N, Gao H, et al. 2017. Photolysis of Particulate Nitrate as a Source of HONO and NO_x [J]. *Environmental Science & Technology*, 51(12): 6849-6856.
- Zhai S, Jacob D J, Wang X, et al. 2021. Control of particulate nitrate air pollution in China [J]. *Nature Geoscience*, 14(6): 389.
- Zhang Y, Shuai C, Bian J, et al. 2019. Socioeconomic factors of $\text{PM}_{2.5}$ concentrations in 152 Chinese cities: Decomposition analysis using LMDI [J]. *Journal of Cleaner Production*, 218: 96-107.
- Zhou W, Zhao J, Ouyang B, et al. 2018. Production of N_2O_5 and ClNO_2 in summer in urban Beijing, China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18(16): 11581-11597.