焦伯旸,唐梦雪,曹礼明,等.基于 I-CIMS 的深圳大气中气态硝酸观测及污染特征分析 [J]. 中国环境科学, 2025,45(9):4807-4814.
Jiao B Y, Tang M X, Cao L M, et al. Gaseous nitric acid observation and contamination characteristic analysis in Shenzhen based on I-CIMS [J]. China Environmental Science, 2025,45(9):4807-4814.

基于 I-CIMS 的深圳大气中气态硝酸观测及污染特征分析

焦伯旸,唐梦雪*,曹礼明,杨胜奥,黄晓锋,何凌燕 (北京大学深圳研究生院环境与能源学院城市人居环境科学与技术实验室,广东 深圳 518055)

摘要：为探究深圳市大气气态硝酸(HNO3)的污染特征及驱动机制,本研究基于碘离子化学电离飞行时间质谱(I-CIMS)技术,于 2023 年夏季和 2024 年冬季开展 HNO_3 观测,结合机器学习探讨其驱动机制.结果显示,冬季 HNO_3 浓度$(0.72\pm0.19)\times10^{-9}$ 显著高于夏季$(0.09\pm0.05)\times10^{-9}$,呈昼高夜低特征.模型拟合良好($R^2$=0.91),SHAP 分析表明温度是首要影响因子,气粒分配主导 HNO_3 变化.温度在夏季影响更为明显,化学过程在冬季影响更显著.氯盐通过置换硝酸盐抑制 HNO_3 生成,揭示氯亏损对氮循环的复杂作用.建议优先控制 NH_3 排放,不仅抑制总硝酸生成也降低 HNO_3 向颗粒相转化,并关注氯亏损对沿海城市氮循环的复杂影响,为珠三角区域硝酸盐污染防控提供科学依据.

关键词：气态硝酸(HNO_3)；化学电离飞行时间质谱(CIMS)；气粒分配；机器学习；SHAP
中图分类号：X51 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2025)09-4807-08

Gaseous nitric acid observation and contamination characteristic analysis in Shenzhen based on I-CIMS. JIAO Bo-yang, TANG Meng-xue*, CAO Li-ming, YANG Sheng-ao, HUANG Xiao-feng, HE Ling-yan (Key Laboratory of Urban Human Residential Environment Monitoring Center, School of Environment and Energy, Shenzhen Graduate School, Peking University, Shenzhen, 518055, China). *China Environmental Science*, 2025,45(9)：4807~4814

Abstract：To investigate the pollution characteristics and driving mechanisms of atmospheric gaseous nitric acid (HNO_3) in Shenzhen, this study conducted HNO_3 measurements during summer 2023 and winter 2024 using iodide ion chemical ionization time-of-flight mass spectrometry (I-CIMS), combined with machine learning for mechanism analysis. The results revealed significantly higher HNO_3 concentrations in winter ($0.72\pm0.19\times10^{-9}$) compared to summer ($0.09\pm0.05\times10^{-9}$), with distinct diurnal patterns showing daytime peaks. The model demonstrated good performance (R^2=0.91), with SHAP analysis identifying temperature as the primary driver governing HNO_3 variation through gas-particle partitioning. Seasonal differences emerged: temperature dominated summer dynamics through thermodynamic control, while chemical processes prevailed in winter. Notably, chloride salts suppressed HNO_3 formation through nitrate displacement, revealing the complex role of chloride depletion in nitrogen cycling. Our findings highlight the priority of NH_3 emission control, which concurrently inhibits total nitrate formation and reduces HNO_3 particle-phase conversion. Special attention should be given to coastal urban nitrogen cycling complexities induced by chloride depletion, providing scientific basis for nitrate pollution mitigation in the Pearl River Delta region.

Key words：gaseous nitric acid (HNO_3)；chemical ionization mass (CIMS)；gas-particle partitioning；machine learning；SHAP

气态硝酸(HNO_3)作为大气中最重要的酸性污染物之一,不仅是引发大气酸沉降和生态系统酸化的关键物质[1-3],在特定的污染条件下对 $PM_{2.5}$ 中无机组分会产生显著影响[4].该物种在日间主要来源于OH自由基与NO_2的气相反应,进一步通过非均相反应与气态氨(NH_3)、海盐和粉尘气溶胶产生颗粒态硝酸盐(NO_3^-(p))[5].夜间则通过 N_2O_5 非均相水解及硝酸盐自由基(NO_3)反应显著提升颗粒相与液相硝酸盐的生成效率,进而影响 HNO_3 的相态分配[7].

HNO_3 在大气中寿命相对较短,光解寿命在数小时~1d[8],这对 HNO_3 的准确观测提出了挑战.针对 HNO_3 的常用监测技术还没有得到很好的发展或建立,普遍存在时间分辨率不足、灵敏度受限、数据稳定性欠佳的问题[9-12].对 HNO_3 的观测经历了从尼龙膜吸附式采样到各类光谱、色谱、质谱在线方法的变迁[13-15]:HNO_3 的离线采样主要通过尼龙膜吸附法进行,但由于吸附剂表面脱附效应与酸置换反应,HNO_3 容易被高估;傅里叶变换红外光谱法虽能通过特征吸收峰实现直接检测,但由于 HNO_3 分子红外

收稿日期：2025-02-26
基金项目：国家自然科学基金资助项目(42407145)
* 责任作者, 助理研究员, tangmx@pku.edu.cn

吸收截面较小,仪器灵敏度和测量精度较低,通常仅达十亿分之一级[16];液相色谱法多采用还原转化策略,将 HNO_3 还原为亚硝酸盐,但由于水洗过程中含硝酸盐气溶胶的干扰,结果往往不精准,仪器分辨率也较低.此外,由于 HNO_3 容易吸附在材料的表面,并长期停留导致残留量累积,严重影响定量分析的可靠性,这将对 HNO_3 的测量技术产生挑战[17].因此,实现精准测量的关键在于构建具备高时间分辨率(≤1min)、低检出限(≤50×10^{-12})及长期运行稳定性的分析方法与惰性采样系统.化学电离飞行时间质谱(CIMS)采用飞行时间质量分析器,具有秒级响应速度与万亿分之一级检测能力,成为当前最具潜力的在线监测方案.

当前对 HNO_3 的模拟主要使用化学传输模型和化学盒子模型,模拟结果受 NO_x 排放、OH 浓度、RH 及沉降参数等多因素影响,常常出现低估,基于模型输入的物理化学过程不同,最终结果的计算差异可以达到 30%~60%不等[18].因此,本研究使用机器学习,基于全面观测的数据,对深圳市 HNO_3 的观测结果进行训练、模拟,希望得到较好的模拟结果.

根据《2023 年广东省环境状况公报》,近年来,广东省珠三角地区 $PM_{2.5}$ 得到较好控制,但 NO_3^-对 $PM_{2.5}$ 的贡献不断增加[19-20].因此,建立一种 HNO_3 长期监测的方法并了解大气中 HNO_3 的污染特征对该地区的污染控制具有重要的指导意义.本文开发了一套基于 I-CIMS 的 HNO_3 长期观测方法,对珠三角城市群的典型代表城市深圳市进行了 HNO_3 观测.分析了夏、冬季 HNO_3 的浓度和日变化,并通过机器学习方法评估了影响其浓度变化的因素,对深圳市 HNO_3 浓度的主要驱动因素进行了探究.

1 材料和方法

1.1 观测点位与采样时间

本研究于 2023 年 8 月 8~31 日、2024 年 1 月 1~31 日在中国深圳市北京大学深圳研究生院(PKUSZ)B 栋教学楼楼顶的超级站(22.60°N, 113.97°E)开展观测,采样口距地面约 20m.如上所述,HNO_3 是一种粘性化合物,需要保持空气采样管路尽可能短以消除影响(但数米长的空气采样线对于地面测量是必不可少的),故使用 4m 长度的采样管.由于 HNO_3 具有较高的沉积速度,并极易粘附在材料表面,将空气采样口放置在离楼顶 1m 高度以上,并保持周围清洁.该站点位于深圳市西部城区,处于海陆风环流影响区域,周边以绿地、教学楼和公寓为主,无明显污染源.长期监测数据表明,该站点的 $PM_{2.5}$、PM_1 及各大气污染物浓度与整个深圳市的平均浓度大致相等,整体污染程度适中,可视为深圳市代表性站点[21].通过对该地区的 HNO_3 及其他相关污染参数开展在线观测,对了解深圳市硝酸盐污染特征具有重要意义.

1.2 主要仪器方法

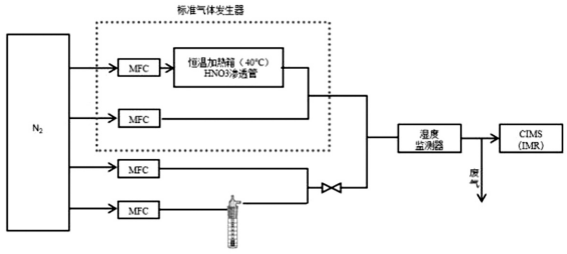
本研究使用碘离子源的化学电离飞行时间质谱仪(I-TOF-CIMS,Aerodyne Research,USA),通过通入一定比例的甲基碘气体(CH_3I,g)和高纯氮气(N_2,99.999%)的混合器,经过 X-ray 电离发生器产生过量的 I^-和 I^-H_2O;由于 HNO_3 具有黏性,使用 15L/min 的引流泵将空气通过长约 4m、1/4 英寸内径的特氟龙采样管(PFA)吸入仪器,减少管壁吸附[22],进样流量约为 2L/min.电离的 I^-H_2O 化合物与空气中的 HNO_3 产生离子交换,从而生成带电的 I^-HNO_3 化合物(m/q=190):

$$I^- + H_2O + HNO_3(g) + M \rightarrow I^- HNO_3 + H_2O + M \quad (1)$$

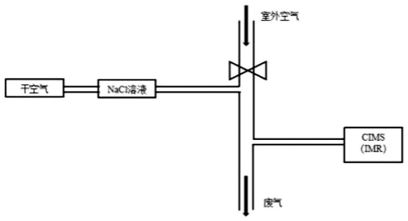
在整个观测过程中,为减小 RH 波动的影响,通过在气路中设置一个鼓泡器来把恒定量的水汽添加到电离混合物中,保证 RH 稳定.为尽可能减少管壁损耗带来的误差,每 2d 更换一次采样管路.

在仪器校准方面,采用 Dynacalibrator 公司的硝酸渗透管(Type KINTEC)作为 HNO_3 标准气体源.渗透管被放置在一个 40℃恒温箱(GASTEC)中,并以 30ng/min 的速率生成稳定的 HNO_3 标准气体.通过改变混合气路中的高纯 N_2 以获得不同浓度的 HNO_3 标准气体(图 1(a)),并对梯度气体分别稳定测量 10min,得到校准曲线.观测期间每季度进行一次标定试验,平均灵敏度为 2.4cps/$\times10^{-12}$,标定结果 R^2 均达到 0.99 以上,标定结果可靠.

为确定管路壁损,改变标定过程中混合管路的长度(2,3,4,6m),确定管路延长带来的损耗,在实际采样情况下可以进行简单放大以消除损耗.通过调整仪器基线消除仪器本身背景,并每周将清洁干空气通入 NaCl 溶液以完全去除 HNO_3 并代替采样气体通入仪器的方法,定期确定仪器观测期间的背景值(图 1(b)),测量得到观测状态下背景约为 3~15$\times10^{-12}$.



(a)标定装置示意



(b)背景值测定方法

图 1　标定流程

Fig.1　Calibration flow chart

数据处理时,将 CIMS 采集到的 1s 分辨率的原始数据平均为 1min,然后使用 Tofware 2.5.10 软件进行处理,扣除仪器响应信号与背景信号,并滤除杂波影响,将结果与标定气体浓度作比得到仪器的观测灵敏度.由于本次观测周期较长,将观测数据再次平均后使用 5min 的平均浓度用作后续数据分析.

1.3　模型搭建与解释

本文基于 MATLAB R2024b,采用 BP/MLP 神经网络算法搭建了对大气 HNO_3 浓度的预测模型,并利用 SHAP(Shapley Additive Explanation)方法对模型进行解释.

BP 算法理论框架由 Werbos[23]最早提出,并由 Rumelhart 等[24]系统化改进,利用链式法则解决时序问题.MLP 是一种前馈神经网络,包含输入层、至少一个隐藏层和输出层,每层由多个神经元构成,凭借其强大的非线性拟合能力,广泛应用于分类、回归和模式识别任务.SHAP 概念起源于博弈论,最早由 Lundberg 正式引入机器学习领域,通过观察模型在有和没有某一特征时的行为来估计该特征的影响[24].SHAP 通过公平地分配一个样本中每个特征的贡献值,在缺失属性(缺失特征的归属为零)下计算每个特征对最终输出,最终解释了单个样本的预测与平均模型预测之间的关系,在环境科学领域已经被应用于探究 N_2O_5 等污染物的主要驱动因素[25].

大气中的 HNO_3 主要来自于日间光化学生成与气粒分配.NO_2 作为光化学生成的重要前体物(式(2)),其含量可以间接表征光化学反应的强弱.在气粒分配过程中,NH_3−NH_4^+缓冲体系起到重要作用——如果大气中的 NH_3 不足, HNO_3 优先以气态形式存在,反之则主要存在于颗粒相中.虽然硫酸盐可通过竞争 NH_4^+影响硝酸盐分配,但基于深圳地区硫氮比较低,本研究不考虑硫酸根的影响.同时,氯亏损过程(式(3))可释放游离 HNO_3,因此不能忽略氯损失带来的影响.

$$NO_2(g) + OH\cdot + M \rightarrow HNO_2(g) + M \quad (2)$$

$$NaCl + HNO_3 \rightarrow NaNO_3 + HCl \quad (3)$$

基于以上 HNO_3 生成和转化途径,本研究选择影响 HNO_3 光化学生成途径与气粒分配途经的相关气象参数和物种输入模型,即气温(T)、湿度(RH)、风速(WS)、硝酸盐(NO_3^-)、铵盐(NH_4^+)、氯盐(Cl^-)、二氧化氮(NO_2)、氨气(NH_3)作为输入参数,探究其对深圳 HNO_3 的驱动因素.模型训练集、测试集、验证集的比例为 7:2:1.

1.4　其他仪器

观测期间使用六参数气象监测仪(WXT536, Vaisala, Finland)对 T、RH、WS 等气象参数进行监测;使用气体自动检测仪(Thermo Scientific,USA)测量常见大气污染气体的浓度(NO_2、NH_3),检测限为 1×10^{-12},时间分辨率为 5min.同时,通过 L−ToF−AMS,(Aerodyne Research, USA)同步观测了深圳大气 PM_1 中的 NO_3^-、NH_4^+、Cl^-的浓度,时间分辨率为 5min.

2　结果与讨论

2.1　观测结果分析

HNO_3 浓度、各项常规污染物浓度和气象参数的变化情况如图 2 所示.夏季高温高湿,整体污染较轻,观测期间,平均气温(29.4±2.5) ℃,RH(71.9±11.9)%,NO_2 平均浓度(7.28±4.16)×10^{-9},NH_3 平均浓度(6.50±3.38)×10^{-9}, NO_3^-、NH_4^+、Cl^-平均浓度分别为(0.36±0.39) μg/m^3、(0.53±0.28) μg/m^3、(0.03±0.03) μg/m^3,HNO_3 浓度的平均浓度(0.09±0.05)×10^{-9};冬季低温低湿,整体污染更重,观测期间,平均气温(17.0±5.0)℃,RH (60.9±14.3)%,NO_2 平均浓度(15.74±9.49)×10^{-9},NH_3 平均浓度(5.74±3.17)×10^{-9}, NO_3^-、NH_4^+、Cl^-平均浓度分别为(3.64±3.12) μg/m^3、(1.01±1.89)

μg/m^3、(0.20±0.16)μg/m^3, HNO_3 浓度的平均浓度 (0.72±0.19)×10^{-9}.

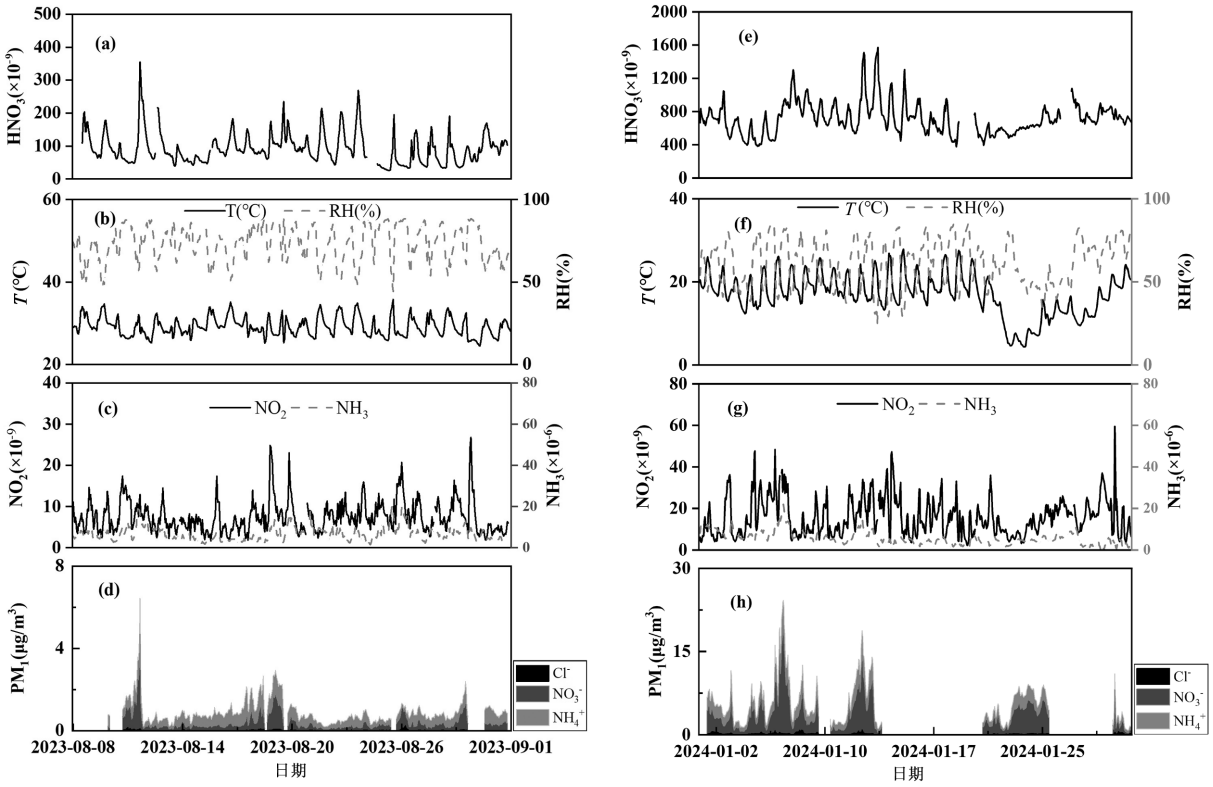


图 2 夏季(a)HNO_3, (b)温度和湿度, (c)NO_2 和 NH_3, (d)颗粒物组分时间序列;冬季(e)HNO_3, (f)温度和湿度, (g)NO_2 和 NH_3, (h)颗粒物组分时间序列

Fig.2 Time series of (a) HNO_3, (b) temperature and humidity, (c) NO_2 and NH_3, (d) particulate matter components during summer. Time series of (e) HNO_3, (f) temperature and humidity, (g) NO_2 and NH_3, (h) particulate matter componentsduring winter

表 1 列出了本研究和其他研究中测得的 HNO_3 浓度.可以看到, HNO_3 浓度整体呈现城市高于农村、内陆高于沿海的趋势,同时有明显的季节差异,这与不同季节各前体物浓度差异有关.深圳冬季 HNO_3 浓度水平较高,可能是由于深圳冬季较高的温度和前体物导致大气氧化性水平仍然较高,从而导致 HNO_3 这一典型光化学二次污染物的显著生成[26].

表 1 国外不同点位 HNO_3 浓度对比

Table 1 Comparison of atmospheric nitric acid concentrations at different locations abroad

地点	观测时间	类型	测量方法	平均浓度(10^{-9})	参考文献
日本鸟取	2016 年 4 月~2017 年 10 月	城市(沿海)	SD-CL	0.16	[28]
加拿大安大略省	2010 年 4 月~2011 年 3 月	乡村(沿海)	Nylasorb™	0.29	[29]
		城市(沿海)		0.47	
		城市(城乡)		0.30	
		乡村(背景)		0.11	
南极	2000 年 12 月	极地(背景)	SF5-CIMS	0.02	[30]
希腊帕塔斯	1993 年 8 月	城市(内陆)	管状离线收集器	1.30	[31]
	1994 年 1 月			0.40	
印度阿格拉	1997 年 9 月~1998 年 2 月	乡村(牛棚)	离子色谱	1.60	[32]
美国怀俄明州	2006 年 12 月~2011 年 12 月	城市(内陆)	URG 过滤器	0.07	[33]
德国莱比锡	2000 年 4 月	城市(远郊)	离子色谱	0.60(max)	[34]
中国深圳	2023 年 8 月	城市	I-CIMS	0.09	本研究
	2024 年 1 月			0.72	

2.2　日变化特征及其季节差异

图 3 展示了 HNO_3 与其他气象特征及污染物的日变化规律.可以看出,深圳 HNO_3 整体呈现单峰趋势,夏冬差异明显,冬季平均峰值是夏季 6.6 倍.

冬季期间,NO_2 与 NO_3^-、NH_4^+的日变化特征展现出一定的相似性,呈现双峰分布.具体而言,日出时刻(7:00)后,随着早高峰时段污染物排放增加,NO_2 浓度逐渐上升,并在 10:00 左右达到首个峰值.与此同时,随着日光照射增强,光化学反应活性提升,自早上 10:00 起,大气 HNO_3 浓度开始逐渐上升.随着 T 升高、RH 降低,至下午 13:00 左右,T 达到最高,在此过程中,气溶胶含水量不断下降,对 HNO_3 的捕获能力变弱,进而促进 HNO_3 更多地以气态的形式存在.经过累积效应,HNO_3 在 16:00 左右达峰,随后不断下降.值得注意的是伴随着 HNO_3 上升,Cl^-不断下降,说明 HNO_3 在氯亏损的过程中扮演重要角色.在此过程中,NH_3 不断下降,这主要是因为 T 相对降低与 RH 升高更有利于 HNO_3 与 NH_3 反应生成颗粒相 NO_3^-,但由于冬季整体 T 较低,且下降过程较为平缓[27].

夏季的日变化特征与冬季较为相似,NO_2、NO_3^-、NH_4^+呈现双峰分布.由于光照条件发生变化,夏季达峰时间较冬季整体提前, HNO_3 在 14:00 左右达峰.夏季各类污染物的浓度较低,尤其是上午,NO_3^-、NH_4^+与 NO_2 的浓度更低,这使得 HNO_3 的升高与 Cl^-的下降过程更加平缓.在下午,由于夏季气温较高,环境条件较冬季更有利于 HNO_3 与 NH_3 反应生成颗粒相 NO_3^-,这解释了与冬季相比,夏季 NH_3 下降更慢、浓度更高.

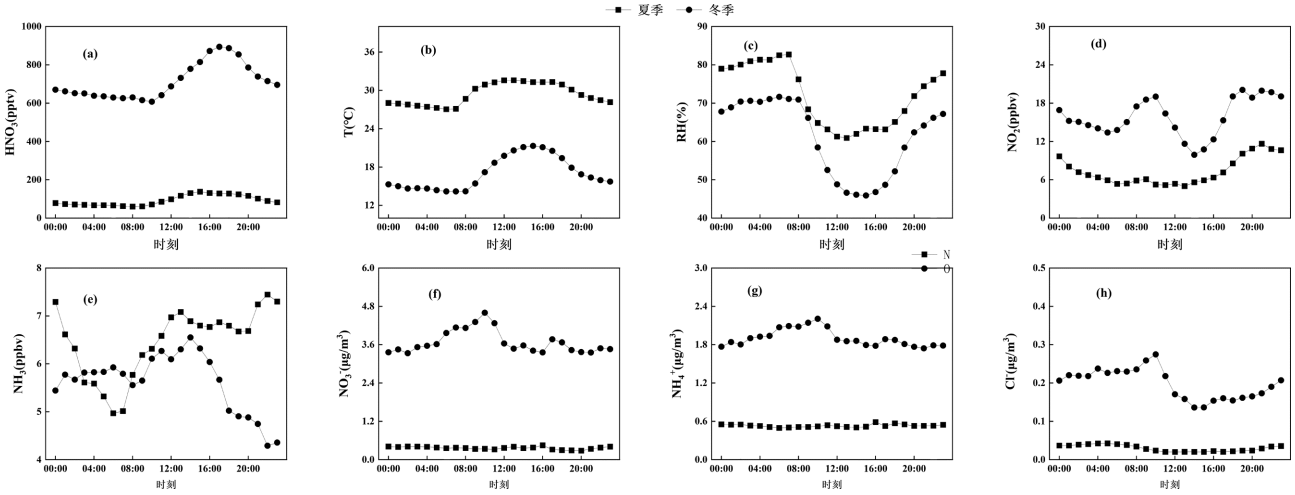
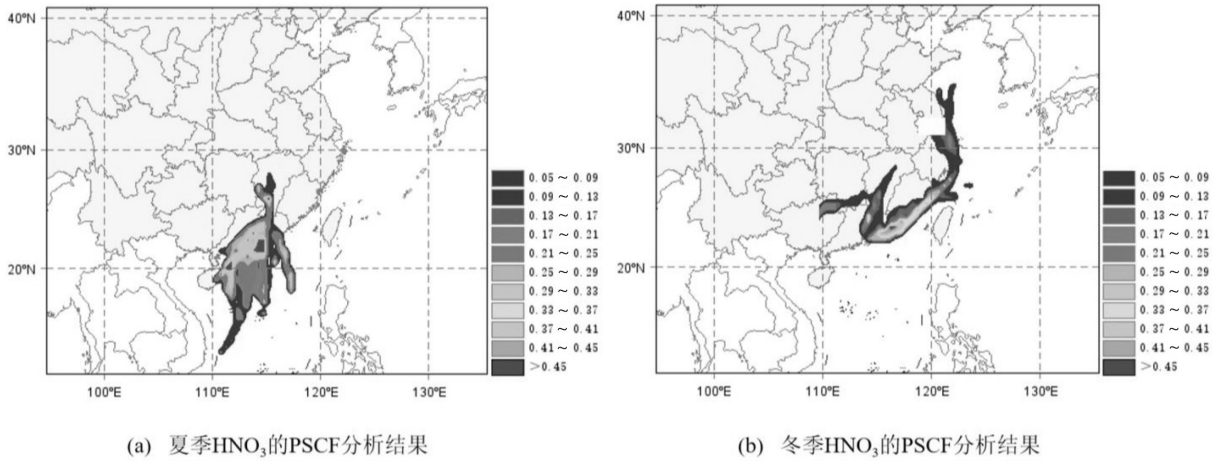


图 3　深圳市(a)HNO_3, (b)温度, (c)湿度, (d)NO_2, (e)NH_3, (f)硝酸盐,(g)铵盐和(h)氯盐的日变化特征

Fig.3　Diurnal variation characteristics of atmospheric (a) nitric acid, (b)temperature, (c)relativehumidity, (d)NO_2, (e)NH_3, (f)nitrate, (g) ammonium, and (h) chloride in Shenzhen



(a)　夏季HNO_3的PSCF分析结果　　(b)　冬季HNO_3的PSCF分析结果

图 4　夏季和冬季 HNO_3 的潜在来源区域

Fig.4　Results of the potential source area analysis (PSCF) of HNO_3 during summer and winter

进一步结合采样期间的气团后向轨迹和污染物浓度进行潜在来源分析(PSCF),识别 HNO_3 的潜在分布区域(图 4).分析发现,深圳市夏季气团主要来源于南部清洁的海洋气团,冬季则主要来源于北方污染较重的大陆气团,这会造成前体物浓度水平差异,从而影响冬季与夏季的 HNO_3 浓度差异.高浓度 HNO_3 主要分布在深圳市内,说明 HNO_3 污染本地属性更强,这与 HNO_3 本身自然寿命与光化学寿命较短有关.

2.3 基于 SHAP 的深圳 HNO_3 驱动因素分析

为了进一步探究影响深圳冬季与夏季 HNO_3 变化的因素,本研究对 HNO_3 与其他参数的响应关系进行分析(表 2),结果显示,深圳市 HNO_3 与 T、RH、NO_3^-、NH_4^+、Cl^-、NO_2 均表现出中等相关性,与 NH_3 的相关性稍弱,与风速的相关性较差.说明了 HNO_3 受多因素耦合作用,气粒分配和化学过程均有重要作用.

进一步采用机器学习的方法,对具体驱动因素的强弱进行分析.在测试集中,BP/MLP 模型预测的 HNO_3 浓度与观测结果相匹配,其 R^2 系数可以解释 91%的可变性(图 5(a)).SHAP 算法能够定量分析每个因素对 HNO_3 变化的贡献,通过对 8 个特征的 SHAP 值依据大气 HNO_3 浓度进行着色处理(图 5(b)),可以观察到:T、RH、NO_3^-、NH_4^+、NH_3、NO_2 均表现出明显的浓度差异.具体而言,在 HNO_3 污染比较严重时,T、RH、NO_3^-、NH_4^+、NO_2、NH_3 的 SHAP 值普遍呈现出较高的正驱动效应,说明此时的化学反应较为活跃,加速了 HNO_3 的生成;相反,在 HNO_3 污染较轻时,NO_3^-、Cl^-、NH_3、NH_4^+的 SHAP 值集中在零附近或略小于零,这说明此时的化学反应不活跃,进而抑制了 HNO_3 的产生.除极个别极端点外,Cl^-的 SHAP 值负值居多,这可能归因于在氯亏损的过程中,Cl^-通过置换 NO_3^-使 HNO_3 更多存在于颗粒相中,从而抑制了 HNO_3 的浓度增长.T 的 SHAP 值具有明显的正负效应,这主要是因为细颗粒态硝酸盐的主要成分是硝酸铵,其较强的不稳定性使得 T 起主要影响,气温较高时,硝酸铵热解释放 HNO_3,T 较低则更多在颗粒态中[35-37].风速代表的扩散条件的贡献很低,说明深圳 HNO_3 受扩散因素影响很小,基本来源为本地生成.结合图 4,冬季和夏季 HNO_3 的潜在来源主要分布在深圳市内,印证了 HNO_3 本地污染物的特性.

表 2 各环境参数及污染物与 HNO_3 的相关系数

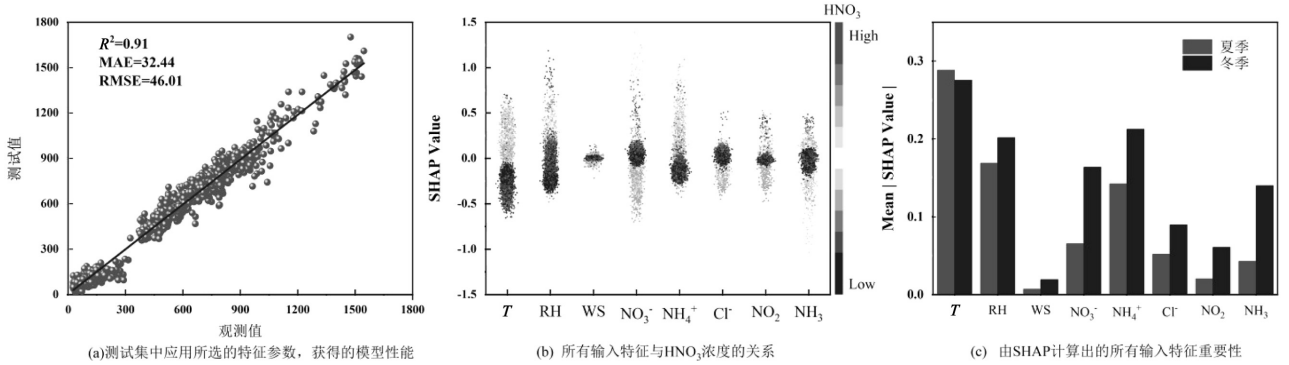
Table 2 Environmental parameters and correlation coefficient of pollutants and atmospheric nitric acid

种类	相关系数 R^2
T	0.32
RH	0.41
WS	0.01
NO_3^-	0.30
NH_4^+	0.42
Cl^-	0.22
NO_2	0.19
NH_3	0.10

将不同特征的 SHAP 值按照季节进行划分,并取绝对值的均值,值越大表明该特征对 HNO_3 水平变化的综合贡献越大,从而判断不同因素的贡献强弱以及季节差异(图 5(c)).夏季,对 HNO_3 增长贡献最大的驱动因素从高到低依次为 T、NH_4^+、RH、NO_3^-、NH_3、Cl^-、NO_2、WS,冬季则为 T、RH、NH_4^+、NO_3^-、Cl^-、NH_3、NO_2、WS.夏季与冬季贡献占比前 4 的因素均为 T、RH、NH_4^+、NO_3^-,占比分别达到 84.5%与 73.4%,NO_2 表征的光化学反应途径贡献均比较低,分别为 2.6%与 5.2%,深圳 HNO_3 的最主要驱动因素是气粒分配.

T 是夏季与冬季的首要驱动因素,这可能是因为温度既影响硝酸盐的气粒分配,也影响 HNO_3 与 NH_3 之间的热平衡.夏季 T 的平均 SHAP 绝对值略高于冬季,这主要是因为夏季温度更高,对 HNO_3 的影响更大. NH_4^+、NO_3^-、NO_2 在冬季对 HNO_3 的影响比夏季高,这是因为冬季前体物较多,化学反应程度高,促进了总硝酸的生成,进而再通过气粒分配影响 HNO_3[37-38].而夏季由于污染物浓度较低,总硝酸的生成弱于冬季.Cl^-的影响强于 HNO_3 的前体物 NO_2,这提示了在沿海城市氯亏损对 HNO_3 的间接影响的重要性.

WS 大小可以在一定程度上作为外界传输强弱大小的参数表征,可以看到冬季与夏季的 WS 贡献均很低,冬季略高于夏季,这与 HNO_3 较短的大气寿命有关,直接传输带来的影响很小,但冬季以陆地气团为主,夏季以海洋气团为主,这使得来自外界传输的 NO_3^-存在差异,冬季来自外界传输的 NO_3^-更多,这使得冬季 WS 贡献强于夏季.



(a)测试集中应用所选的特征参数，获得的模型性能　(b) 所有输入特征与HNO_3浓度的关系　(c) 由SHAP计算出的所有输入特征重要性

图 5　BP/MLP 模型运行结果

Fig.5　Results of BP/MLP model

3　结论

3.1　本文开发的基于 I−CIMS 的在线观测系统实现了 HNO_3 的高时间分辨率和低检测限长期监测,克服了传统方法灵敏度不足和操作繁琐的缺陷.观测发现,深圳市 HNO_3 浓度呈现显著的季节差异,冬季平均浓度$(0.72\pm0.19)\times10^{-9}$,约为夏季$(0.09\pm0.05)\times10^{-9}$ 的 8 倍.与国际其他城市相比,深圳市冬季 HNO_3 污染水平显著高于美国内陆城市(0.07×10^{-9})和加拿大沿海地区(0.29×10^{-9}),表明深圳 HNO_3 污染需重点关注.

3.2　深圳大气 HNO_3 的日变化规律既有共性,也存在季节差异.整体来看,大气 HNO_3 呈现昼高夜低的日变化特征,在日间由于光化学生成、大气总硝酸盐气粒分配,经过日出后积累并在中午左右达到峰值.由于 T、RH 的影响, HNO_3 夏季(14:00)较冬季(16:00)更早达到峰值.

3.3　通过机器学习模型与 SHAP 解释性分析,发现温度是夏冬两季的首要驱动因素(SHAP 贡献占比分别为 34.2%和 29.8%),温度升高既促进硝酸铵(NH_4NO_3)的热解离释放 HNO_3,也影响总硝酸盐气粒分配的方向,因此影响深圳市 HNO_3 浓度的主要因素为气粒分配.温度在夏季的影响比冬季大,说明夏季 HNO_3 受气粒分配的影响比冬季高.而 RH、NO_2、NH_3、硝酸盐和铵盐在冬季影响更大,说明冬季化学过程促进了总硝酸的生成,从而对 HNO_3 生成表现出更强的相关性.作为沿海城市,深圳大气中 Cl^-表征的氯亏损过程对 HNO_3 浓度具有影响.

参考文献：

[1] Goldan P D, Kuster W C, Albritton D L, et al. Calibration and tests of the filter−collection method for measuring clean−air, ambient levels of nitric acid [J]. Atmospheric Environment, 1983,17(7):1355–1364.

[2] Durham J L, Overton J H, Aneja V P. Influence of gaseous nitric acid on sulfate production and acidity in rain [J]. Atmospheric Environment, 1981,15(6):1059–1068.

[3] Ye C X, Zhou X L, Pu D, et al. Rapid cycling of reactive nitrogen in the marine boundary layer [J]. Nature, 2016,532:489–491.

[4] Stanier C, Singh A, Adamski W, et al. Overview of the LADCO Winter Nitrate Study: Hourly ammonia, nitric acid and $PM_{2.5}$ composition at an urban and rural site pair during $PM_{2.5}$ episodes in the US Great Lakes Region [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2012,12(289):11037–11056.

[5] Arnold F, Hauck G. Lower stratosphere trace gas detection using aircraft−borne active chemical ionization mass spectrometry [J]. Nature, 1985,315(6017):307–309.

[6] Uno I, Wang Z, Itahashi S, et al. Paradigm shift in aerosol chemical composition over regions downwind of China [J]. Scientific Reports, 2020,10(1):63592.

[7] Dentener F J, Crutzen P J. Reaction of N_2O_5 on tropospheric aerosols: Impact on the global distributions of NO_x, O_3, and OH [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 1993,98(D4):7149–7163.

[8] Hudman R C, Jacob D J, Cooper O R, et al. Ozone production in transpacific Asian pollution plumes and implications for ozone air quality in California [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2004,109(D23):D23S10.

[9] Singh H B, Herlth D, Kolyer R, et al. Reactive nitrogen and ozone over the western Pacific: Distribution, partitioning, and sources [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 1996,101(D1):1793–1808.

[10] Forster E J, Healey J R, Dymond C, et al. Commercial afforestation can deliver effective climate change mitigation under multiple decarbonisation pathways [J]. Nature Communications, 2024,12: 24084.

[11] Tabazadeh A, Jacobson M Z, Singh H B, et al. Nitric acid scavenging by mineral and biomass burning aerosols [J]. Geophysical Research Letters, 1998,25(22):4185–4188.

[12] Parrish D D, Fehsenfeld F C. Methods for gas−phase measurements of ozone, ozone precursors and aerosol precursors [J]. Atmospheric Environment, 2000,34(12–14):1921–1957.

[13] Miller D F, Spicer C W. Measurement of nitric acid in smog [J]. Journal of the Air Pollution Control Association, 2012,25(9):940–942.

[14] Shaw R, Stevens R K, Bowermaster J, et al. Measurements of atmospheric nitrate and nitric acid: The denuder difference experiment [J]. Atmospheric Environment, 1982,16(4):845–853.

[15] Tuazon E C, Winer A M, Pitts J N. Trace pollutant concentrations in a multiday smog episode in the California South Coast Air Basin by long path length Fourier transform infrared spectroscopy [J]. Environmental Science & Technology, 1981,15(10):1232–1237.

[16] Gregory G L, Hoell J M, Huebert B J, et al. An intercomparison of airborne nitric acid measurements [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 1990,95(D7):10089–10102.

[17] Neuman J A, Huey L G, Ryerson T B, et al. Study of inlet materials for sampling atmospheric nitric acid [J]. Environmental Science & Technology, 1999,33(7):1133–1136.

[18] Sun J, Qin M, Xie X, et al. Seasonal modeling analysis of nitrate formation pathways in Yangtze River Delta region, China [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2022,22(18):12629−12646.

[19] He L Y, Huang X F, Xue L, et al. Submicron aerosol analysis and organic source apportionment in an urban atmosphere in Pearl River Delta of China using high−resolution aerosol mass spectrometry [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2011,116:D12304.

[20] Tian M, Liu Y, Yang F, et al. Increasing importance of nitrate formation for heavy aerosol pollution in two megacities in Sichuan Basin, southwest China [J]. Environmental Pollution, 2019,250:898−905.

[21] Malik A O, Jones P G, Chan P S, et al. Association of long−term exposure to particulate matter and ozone with health status and mortality in patients after myocardial infarction [J]. Circulation: Cardiovascular Quality and Outcomes, 2019,12(4):e005598.

[22] Furutani H, Akimoto H. Development and characterization of a fast measurement system for gas−phase nitric acid with a chemical ionization mass spectrometer in the marine boundary layer [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2002,107(D2):ACH1−1–ACH 1−13.

[23] Werbos P J. Beyond regression: New tools for prediction and analysis in the behavioral sciences [D]. Cambridge: Harvard University, 1974.

[24] Rumelhart D E, Hinton G E, Williams R J. Learning representations by back-propagating errors [J]. Nature, 1986,323(6088):533–536.

[25] Chen X, Ma W, Zheng F X, et al. Identifying driving factors of atmospheric N_2O_5 with machine learning [J]. Environmental Science & Technology, 2024,58(15):11568–11577.

[26] Tang M X, Huang X F, Sun T L, et al. Decisive role of ozone formation control in winter $PM_{2.5}$ mitigation in Shenzhen, China [J]. Environmental Pollution, 2022,(May):301.

[27] Dao X, Lin Y C, Cao F, et al. Introduction to the National Aerosol Chemical Composition Monitoring Network of China: Objectives, Current Status, and Outlook. Bulletin of the American Meteorological Society [J]. 2019,100(12):ES337−ES351.

[28] Nojiri R, Osada K, Kurosaki Y, et al. Variations in gaseous nitric acid concentrations at Tottori, Japan: Long−range transport from the Asian continent and local production [J]. Atmospheric Environment, 2022, 274:118988.

[29] Zbieranowski A L, Aherne J. Ambient concentrations of atmospheric ammonia, nitrogen dioxide and nitric acid in an intensive agricultural region [J]. Atmospheric Environment, 2013,70:289–299.

[30] Huey L G, Tanner D J, Slusher D L, et al. CIMS measurements of HNO_3 and SO_2 at the South Pole during ISCAT 2000 [J]. Atmospheric Environment, 2004.

[31] Danalatos D, Glavas S, Kambezidis H. Atmospheric nitric acid concentrations in a Mediterranean site, Patras, Greece [J]. Atmospheric Environment, 1995,29(15):1849–1852.

[32] Parmar R S, Satsangi G S, Lakhani A, et al. Simultaneous measurements of ammonia and nitric acid in ambient air at Agra (27°10′N and 78°05′E) (India) [J]. Atmospheric Environment, 2001, 35(34):5979–5988.

[33] Li Y, Schwandner F M, Sewell H J, et al. Observations of ammonia, nitric acid, and fine particles in a rural gas production region [J]. Atmospheric Environment, 2014,83:80–89.

[34] Acker K, Spindler G, Brüggemann E. Nitrous and nitric acid measurements during the INTERCOMP2000 campaign in Melpitz [J]. Atmospheric Environment, 2004,38(38):6497–6505.

[35] 牛英博,黄晓锋,王海潮,等.珠江三角洲大气夜间非均相化学反应对二次气溶胶和臭氧的影响 [J]. 科学通报, 2022,67(18):2060–2068.
Niu Y B, Huang X F, Wang H C, et al. The impact of atmospheric nighttime heterogeneous chemical reactions in the Pearl River Delta on secondary aerosols and ozone [J]. Chinese Science Bulletin, 2022, 67(18):2060–2068.

[36] 罗 遥,林晓玉,牛英博,等.深圳市冬季大气中硝酸分配特征观测研究 [J]. 中国环境科学, 2023,43(8):3877−3885.
Luo Y, Lin X Y, Niu Y B, et al. The impact of nighttime heterogeneous chemical reactions in the atmosphere of the Pearl River Delta on secondary aerosols and ozone [J]. China Environmental Science, 2023,43(8):3877−3885.

[37] Oniwa S, Abe M, Aikawa M. Significant parameter for controlling the partition of ambient nitrate species between HNO_3 (g) and NH_4NO_3(p) [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2023,195:1134.

[38] Guo H, Liu J, Froyd K, et al. Fine particle pH and gas−particle phase partitioning of inorganic species in Pasadena, California, during the 2010 CalNex campaign [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2017, 17(9):1−33.

作者简介: 焦伯昄(2000−),男,河南新乡人,硕士研究生,主要从事大气含氮化合物的研究.发表论文 1 篇.2201212881@stu.pku.edu.cn.