

西安市城郊气溶胶 pH 的影响因素与源贡献

王亚楠¹, 杨舒淇¹, 吴佳霖¹, 杨旭¹, 杨凡¹, 王昭², 何焜¹, 刘佛傍¹

(1. 西安交通大学能源与动力工程学院, 710049, 西安;

2. 陕西地建土地工程技术研究院有限责任公司, 710024, 西安)

摘要: 为阐明气溶胶 pH 的关键影响因素及其污染源贡献, 基于 2023 年西安市城郊 PM_{2.5} 样品水溶性离子和元素分析, 结合 ISORROPIA II 热力学平衡模型、正定矩阵因子分解模型与多元线性回归分析, 系统评估了西安市城郊气溶胶 pH 水平及时空变化特征, 分析了 PM_{2.5} 化学组分和气象参数对 pH 的影响, 量化了不同污染来源贡献对气溶胶 pH 的影响。研究表明: 西安市城郊 PM_{2.5} 整体呈弱酸性, 城区和郊区气溶胶 pH 分别为 5.1 ± 1.7 、 5.2 ± 1.7 , 受区域和季节影响显著, PM_{2.5} 中二次无机离子对 pH 具有显著贡献; 影响 pH 变化的关键驱动因子是 TNO₃、SO₄²⁻、TNH₃ 和 Ca²⁺, 且 pH 变化量对 SO₄²⁻ 比 TNO₃ 更为敏感。多元线性回归分析显示: 生物质燃烧和二次硝酸盐在城郊均表现出显著酸化作用, 且生物质燃烧源在城区影响更强, 二次硝酸盐在郊区影响更强; 交通排放源在城区缓解了气溶胶酸性的增强, 这可能与 NH₃ 的中和作用有关, 而二次硫酸盐在郊区对酸性的强化作用可能是由于其生成对污染传输和多相氧化作用更为敏感。

关键词: PM_{2.5}; pH; 水溶性离子; 西安; 来源贡献

中图分类号: X513 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202512005 **文章编号:** 0253-987X(2025)12-0058-11

Influencing Aerosol pH and Source Contribution in Urban and Suburban Areas of Xi'an City

WANG Yanan¹, YANG Shuqi¹, WU Jialin¹, YANG Xu¹, YANG Fan¹,

WANG Zhao², HE Chi¹, LIU Fobang¹

(1. School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. Shaanxi Provincial Land Engineering Construction Group Co., Ltd., Xi'an 710024, China)

Abstract: To elucidate the key factors influencing aerosol pH and pollution source contributions, levels and spatiotemporal variations of aerosol pH in urban and suburban areas of Xi'an were systematically evaluated, effects of chemical particles comprising PM_{2.5} and meteorological parameters on pH were analyzed, and contributions of different pollution sources to the aerosol pH was quantified in this study based on water-soluble ion and element analysis of PM_{2.5} samples collected from urban and suburban areas of Xi'an in 2023, in combination with the ISORROPIA II thermodynamic equilibrium model, the positive matrix factorization model, and multiple linear regression analysis. The research results show that PM_{2.5} in the urban and suburban areas of Xi'an was generally weak acidic: The aerosol pH in urban and suburban areas was 5.1 ± 1.7 and 5.2 ± 1.7 respectively, subject to significant

variations in different areas and seasons; a notable contribution of secondary inorganic ions in $\text{PM}_{2.5}$ to the aerosol acidity was observed; the key driving factors affecting pH were TNO_3 , SO_4^{2-} , TNH_3 , and Ca^{2+} , with ΔpH being more sensitive to SO_4^{2-} than to TNO_3 . Multiple linear regression analysis indicated that biomass burning and secondary nitrate had significant acidifying effects in both urban and suburban areas. Biomass burning had a stronger effect in urban areas, while secondary nitrate had a more pronounced effect in suburban areas. Traffic emissions appeared to have mitigated aerosol acidity in urban areas, possibly due to the neutralizing effect of NH_3 . The enhanced acidifying effect of secondary sulfate in suburban areas might be attributed to its higher sensitivity to pollution transport and multiphase oxidation processes.

Keywords: $\text{PM}_{2.5}$; pH; water-soluble ions; Xi'an; source contribution

大气细颗粒物($\text{PM}_{2.5}$,空气动力学当量直径小于 $2.5\ \mu\text{m}$)因其粒径小、比表面积大等特性,能吸附大量有毒有害物质,对人体健康和生态环境构成严重威胁。目前,在蓝天保卫战和“双碳”目标的发展下,我国 $\text{PM}_{2.5}$ 污染已经取得了显著的进展,但与欧美国家相比,我国 $\text{PM}_{2.5}$ 年均浓度仍偏高,要达成新阶段大气污染防治目标、持续改善空气质量,就要对 $\text{PM}_{2.5}$ 的理化性质和作用机制有更加深入的理解。pH 是 $\text{PM}_{2.5}$ 的关键理化性质之一,会影响半挥发性气体的气粒分配、二次气溶胶的生成,影响金属溶解度、气溶胶吸湿性及云凝结核活性,间接作用于气候系统。较低的 pH 会促进铁、铜、锰等微量金属的溶解,而金属溶解度变化会影响气溶胶氧化还原活性和氧化负荷,改变其生物利用率,对人体健康及区域的营养分布产生长期的影响^[1]。

受大气化学组分和气象条件的影响,气溶胶 pH 在时空尺度上存在明显的差异。水溶性离子(WSI)作为 $\text{PM}_{2.5}$ 的主要化学组分,通常占其总质量的 20%~50%,是气溶胶 pH 的关键影响因素。WSI 不仅调节了气溶胶液态含水量(ALWC),影响了气粒分配平衡,还影响了液相气溶胶的离子平衡状态,其中的二次无机离子(包括 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ ,即 SNA)对气溶胶 pH 具有重要的影响。王友峰等^[2]研究指出北京冬季霾污染中,较高的湿度和 WSI 浓度共同提升 ALWC,导致 $\text{PM}_{2.5}$ 酸性减弱(pH 为 3.6~5.1);而夏季气温升高,受强氧化性环境影响,酸性前体物更易向气相分配, $\text{PM}_{2.5}$ 酸性显著增强(pH 为 2.4~6.2)。Nah 等^[3]研究发现,硫酸盐浓度是驱动气溶胶 pH 及 ALWC 变化的主控因子,但其响应程度受季节性气象参数的调节。此外,已有研究报道不同污染源(煤炭燃烧、二次污染源)可能影响气溶胶 pH 的变化^[4]。杨萌等^[5]研究指出大连市春季 $\text{PM}_{2.5}$ 酸性升高与西北方向的机动

车与港口船舶排放,以及西南方向的燃煤和工业源输送密切相关。因此,评估气溶胶 pH 及时空变化特征,厘清大气化学组分和气象条件对 pH 的影响,表征颗粒物组分可能的排放源形成机制,量化不同排放源的贡献差异,有助于更好的理解和控制气溶胶 pH 的变化,对于揭示 $\text{PM}_{2.5}$ 复合污染形成机制、优化污染防治策略具有重要意义。

西安市是中国西北地区的重要城市之一,受关中平原地形和特殊气象条件的制约, $\text{PM}_{2.5}$ 浓度常年维持在较高水平。Zhang 等^[6]的研究指出,冬季重污染天气下,西安市气溶胶平均 pH 值为 4.8 ± 0.4 ,处于中等酸性水平,其中 NH_3 对气溶胶 pH 具有显著影响。尽管已有研究揭示了西安市 $\text{PM}_{2.5}$ 的 pH 特征,但对其在不同空间位置与季节条件下的变化规律及驱动机制仍缺乏系统性研究。为此,本文通过同步采集西安市城郊 $\text{PM}_{2.5}$ 样品,阐明气溶胶 pH 的时空差异,并通过敏感性分析,量化化学组分与气象参数对 pH 变化的贡献。此外,结合正定矩阵因子分解(PMF)模型和多元线性回归模型(MLRM),定量揭示污染源对 pH 的差异化作用,为理解西安市城郊气溶胶 pH 变化特征及影响机制提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

本研究设置城区与郊区 2 个采样点,城区采样点位于西安交通大学兴庆校区楼顶($34^\circ 14' 46''\text{N}$, $108^\circ 59' 2''\text{E}$),高度约 30 m,属西安市核心城区,周边交通主干道密集,人口密度高。郊区采样点位于中国西部科技创新港楼顶($34^\circ 15' 61''\text{N}$, $108^\circ 39' 28''\text{E}$),高度约 21 m,周边以农田和低密度建筑为主,城郊两地水平距离约 30 km。

使用采样流量为 $1.05\ \text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 的大流量颗

颗粒物采样器(武汉天虹, TH-1000C II型), 于2022年12月至2023年11月同步采集PM_{2.5}样品。采样期内城郊分别累计获取98个和99个样品, 每个样品连续采集10 h(昼间, 08:00—18:00)或12 h(夜间, 19:00—07:00)。采样前石英纤维滤膜(Whatman, QM/A)和铝箔纸经马弗炉450℃高温烘烤4.5 h, 以去除有机物干扰。用精密天平(WZA26-NC, Sartorius)测量采样前后的质量变化, 并确保相对偏差小于2%。采样后滤膜立即用铝箔包裹, 放置于-20℃冰箱中低温避光保存, 直至分析。

1.2 化学成分分析

使用无菌打孔器截取2.4 cm²的滤膜样品后加入3 mL超纯水(电阻率大于18.2 MΩ·cm), 经多管旋涡混匀仪(HT-200型)在2 400 r·min⁻¹下振荡萃取30 min后, 悬浊液经0.22 μm聚四氟乙烯滤头过滤后注入离子色谱仪(IC6200, 皖仪科技)测定。样品经过HS-5A-P3阴离子色谱柱和MS-5C-P2阳离子色谱柱后各组分被分离。其中, 淋洗液分别为氢氧化钾(浓度为21 mmol·L⁻¹)和甲烷磺酸(浓度为30 mmol·L⁻¹), 流速为1.0 mL·min⁻¹。各离子的标准曲线R²均达到0.99以上。其中, NH₄⁺质量浓度大于5 mg·m⁻³时, 部分NH₄⁺在抑制器内发生弱电离, 生成NH₃·H₂O, 使电导响应值降低, 曲线偏离线性。因此, NH₄⁺使用二次曲线拟合。每10个样品测试一个空白滤膜样品, 离子质量浓度的检出限在0.002~0.03 μg·m⁻³之间。

采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, Thermo Scientific iCAP RQ)定量测试了不同元素的含量(包括As、Mg、K、Al、Ti、Co、Fe、Ca、Mn、Cu、Ba、Zn、Cd、Pb、Ni)。测试前, 样品加入1 mL王水后在恒温金属混匀仪(HX-20T型)中以在温度为99℃和转速为350 r·min⁻¹的条件下消解24 h, 经孔径为0.22 μm聚四氟乙烯滤头过滤提取后用质量分数为2%的HNO₃稀释至5 mL待测^[7]。使用多元素混合标准溶液(NCS 149166, 钢研纳克)配置浓度梯度标准溶液, 所测定的标准曲线R²大于0.99, 样品元素浓度加标回收率满足70%~130%。

根据美国IMPROVE热光反射法协议, 采用有机碳/元素碳分析仪(DRI 2001A)测试0.518 cm²滤膜样品中的OC、EC含量。测试前使用质量浓度为4.28 mg·m⁻³的蔗糖标准品对仪器进行3次校准, 确保测量值之间的相对偏差小于10%。测试中每10个样品复测1个样品, 以确保准确性。

1.3 气溶胶 pH 计算

由于气溶胶pH难以直接测量, 国内外研究学者常常利用热力学模型(如E-AIM、ISORROPIA II等模型)来估算气溶胶pH值。热力学模型受气溶胶和气相测量的约束, 综合了半挥发性物质的气粒分配, 这提供了对pH值的直接见解^[8]。ISORROPIA II模型可以模拟稳态和亚稳态下的热力学平衡, 并在前向模式和后向模式下运行。其中, 后向模式仅输入气溶胶离子数据, 受到离子平衡的强烈影响, 离子测量误差会导致气溶胶pH的不可靠估计, 而前向模式对半挥发性物质的分配施加了额外约束。因此, 本研究选用ISORROPIA II模型, 在亚稳态和前向模式下, 通过不断迭代, 计算模拟气体数据(包括NH₃、HNO₃、HCl的气相质量浓度), 并确定气溶胶pH^[1]。首先, 输入气溶胶数据(NH₄⁺、SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻、Na⁺、Ca²⁺、K⁺、Mg²⁺)和气象参数(包括温度和相对湿度, 气象数据来自美国国家气候数据中心)。其次, 运行一次ISORROPIA II模型后, 得到模型预测的NH₃、HNO₃、HCl的气相数据。最后, 从n+1次(n表示模型运行次数, n≥1)运行开始, 预测的气相数据被添加到原始气溶胶数据中, 等效为初始气相数据。相同的方法也用于后续的迭代, 直到NO₃⁻质量浓度的变化幅度L小于1%时停止迭代。L的表达式为

$$L = \left| \frac{\rho_{n+1}(\text{NO}_3^-) - \rho_n(\text{NO}_3^-)}{\rho_n(\text{NO}_3^-)} \right| \times 100\% \quad (1)$$

式中: $\rho(\text{NO}_3^-)$ 为NO₃⁻的质量浓度, μg·m⁻³。n=12时, L=0.88%。气溶胶pH计算式为

$$\text{pH} = -\lg \frac{1000\rho(\text{H}^+)}{\rho(\text{H}_2\text{O})} \quad (2)$$

式中: $\rho(\text{H}^+)$ 为单位体积空气中的H⁺含量, μg·m⁻³; $\rho(\text{H}_2\text{O})$ 为气溶胶液态含水量, μg·m⁻³。

1.4 pH 敏感性分析

为探究城郊驱动气溶胶pH变化的关键因素及其贡献差异, 针对化学因素和气象因素, 包括Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、SO₄²⁻、TCl(Cl⁻与HCl)、TNH₃(NH₄⁺与NH₃)、TNO₃(NO₃⁻与HNO₃)、相对湿度、温度, 进行了一系列敏感性模拟与定量分析, 各因素均进行了季节更替。例如, 为评估某一变量*i*对pH的影响, 基于城区的观测, 在ISORROPIA II模型中以城区的季节均值导入此变量*i*, 其他模型输入与城区不变, 得到pH_{*i*,*r*}(或pH_{*i*,*s*}, *r*、*s*分别表示城区和郊区), 则pH_{*i*,*r*}与运行12次后pH的差值即为该变量对ΔpH的贡献。郊区气溶胶ΔpH的模拟也采用相似的方法。

1.5 不同来源对 pH 的贡献分析

本研究采用 PMF 模型,结合多元线性回归分析,定量分析不同污染源对 ΔpH 的贡献。PMF 模型是一种多变量因素分析工具,将 PM_{2.5} 组分浓度矩阵分解为污染源因子贡献矩阵和成分因子谱矩阵,以及 1 个残差矩阵。PMF 模型输入变量包括 PM_{2.5}、OC、EC、WSI、不同元素的浓度及相应的不确定度,定量迭代 20 次后,选择输出结果。该结果应满足文献中的可解释轮廓^[9]、目标函数 Q(表明计算值与理论值之间的变异最小)为最小、Q 的修正值与 Q 的理论值之比(小于 2)和比例残差(±3 以内)为最优解。对比不同因子中 PM_{2.5} 化学组分的贡献差异,确定了污染源的类型。

使用 MATLAB 2022b fitlm 函数建立 MLRM 模型来估算污染源贡献对 pH 的影响。将 PMF 模型得到的不同污染源对 PM_{2.5} 浓度的每日贡献和 ΔpH 作为 MLRM 的自变量和因变量,采用前向选择回归法确定预测因子,计算赤池信息准则(AIC)和贝叶斯信息准则(BIC),并基于 R² 最大值、AIC 和 BIC 最小化准则选择最佳模型,从而避免过度拟合的发生。为了更准确定量分析污染来源对 pH 的影响,计算排除了温度和相对湿度对 pH 影响的 ΔpH,如下式^[4]

$$\Delta \text{pH} = \text{pH}(\rho, T, H) - \text{pH}(\bar{\rho}, T, H) \quad (3)$$

式中:ρ 为不同样品中化学成分的质量浓度;T 和 H 分别为采样当天相对温度和相对湿度;ρ̄ 为采样期间 PM_{2.5} 各化学成分的平均质量浓度值。

对多元线性回归分析得到的预测因子进行了共线性分析,以预测因子的容差大于 0.1 且方差膨胀因子小于 10 指示因子之间的非共线性。结果显示,预测因子之间均不存在共线性。

2 结果与讨论

2.1 城郊 PM_{2.5} 及水溶性离子的时空分布

采样期间城郊 PM_{2.5} 及其组分的质量浓度、WSI 质量分数的季节变化如图 1 所示。城郊两区 PM_{2.5} 质量浓度差异显著,城郊两区 PM_{2.5} 年均质量浓度分别为 (82.6±53.0) μg·m⁻³、(53.2±43.6) μg·m⁻³,均超过《环境空气质量标准》(GB 3095—2012)中的年平均二级浓度限值 35 μg·m⁻³。此外,城区四季 PM_{2.5} 质量浓度均显著高于郊区(显著概率 p<0.001),这可能是因为城区人口密度大,人为活动多,机动车排放量大。冬季 PM_{2.5} 质量浓度最高,均值在城郊分别为 (133.6±56.9) μg·m⁻³、(102.2±62.4) μg·m⁻³。一方面,冬季燃煤采暖活动增加了污染物的排放,另一方面,冬季气温降低,太阳辐射强度减弱,容易形成

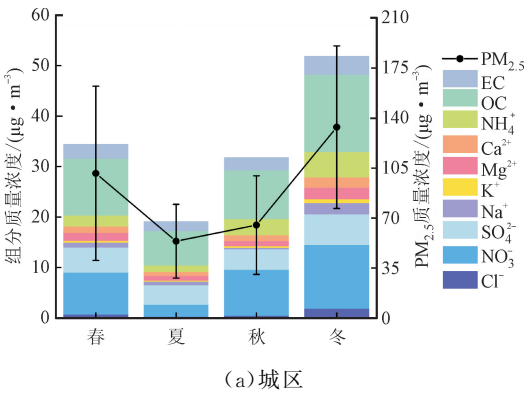
逆温层,不利于污染物质的大气扩散^[10]。

城郊 PM_{2.5} 及 WSI 质量浓度如表 1 所示。其中,括号中的数据为实测质量浓度的最大值和最小值。WSI 是 PM_{2.5} 的重要组成部分,其中,SNA 可以调节气溶胶的吸湿性和液相离子平衡状态,对气溶胶 pH 具有重要的影响。城郊中 WSI 质量浓度分别占 PM_{2.5} 质量浓度的 26.1%±12.2% 和 39.5%±33.7%,这与已有研究一致^[11]。由图 1(c)、图 1(d)可知,四季中郊区 NH₄⁺ 占比均比城区高,这可能是由于春夏季农业耕作施肥、畜禽养殖以及土壤氨的释放持续贡献了 NH₃,促进了 NH₄⁺ 的生成所致。此外,NO₃⁻ 受到复杂的气相化学反应控制,也使高浓度 NH₃ 增加。高湿和低温环境更有利于大气中的 HNO₃ 向 NO₃⁻ 转化,这可能是因为秋冬季郊区 NO₃⁻ 的占比增加。综合全年占比情况看,城区 Ca²⁺、Mg²⁺ 含量明显增高,这可能是因为城区人口密度高,道路扬尘、建筑物表面的机械磨损释放钙镁成分颗粒物,从而导致城区粉尘源污染更为严重。郊区 K⁺ 和 Cl⁻ 含量明显高于城区,已有研究表明^[12],K⁺ 和 Cl⁻ 可能是生物质燃烧源的主要示踪物,说明郊区 PM_{2.5} 可能受生物质燃烧源的影响,比如郊区居民生活中可能以秸秆为烹饪活动的燃料。

表 1 城郊 PM_{2.5} 及 WSI 的质量浓度

Table 1 Mass concentrations of PM_{2.5} and WSI in urban and suburban areas

项目	质量浓度/(μg·m ⁻³)	
	城区	郊区
PM _{2.5}	82.6±53.0 (16.5~229.8)	53.2±43.6 (2.6~247.7)
Cl ⁻	0.7±0.8 (0.1~3.8)	1.0±1.8 (0.0~10.8)
NO ₃ ⁻	7.6±8.3 (0.8~35.4)	7.5±8.2 (0.0~35.6)
SO ₄ ²⁻	4.6±2.0 (2.0~12.6)	3.3±2.3 (0.0~13.7)
Na ⁺	0.9±1.2 (0.0~8.9)	1.0±0.7 (0.0~4.5)
K ⁺	0.4±0.3 (0.1~2.0)	0.5±0.8 (0.0~4.8)
Mg ²⁺	1.3±0.9 (0.3~4.9)	0.9±0.7 (0.0~4.8)
Ca ²⁺	1.3±0.9 (0.1~5.7)	0.5±0.8 (0.0~1.5)
NH ₄ ⁺	2.7±2.5 (0.2~11.8)	3.4±4.0 (0.1~24.3)



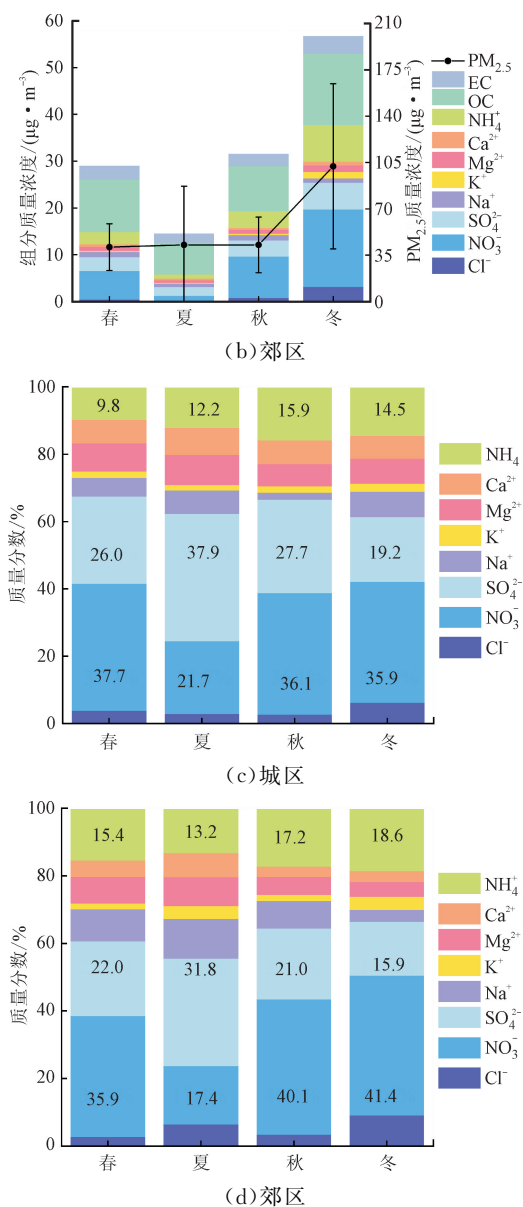


图1 城郊PM_{2.5}及其组分的质量浓度、WSI质量分数的季节变化

Fig. 1 Seasonal variations of PM_{2.5}, components concentration, and mass fraction in urban and suburban areas

2.2 气溶胶 pH 特征分析

城郊四季及昼夜 PM_{2.5} 的 pH、ALWC 对比如表 2 所示,图 2 为城郊大气 PM_{2.5} 的 pH 季节变化。由图 2 和表 2 可知,城郊 pH 年均值分别为 5.1 ± 1.7 和 5.2 ± 1.7 ,呈弱酸性,变化范围分别为 2.3~8.3 和 1.0~8.3。城区冬季 pH 显著高于春季 ($p < 0.05$) 和秋季 ($p < 0.001$),郊区秋季则显著低于春季 ($p < 0.01$) 和冬季 ($p < 0.001$)。整体上秋季气溶胶 pH 呈明显下降趋势,pH 的变化范围较小,这可能与秋季较高的 ALWC 含量有关,因为 ALWC 的增加提供了较大的气溶胶表面积和体积,间接促进了气溶胶表面与酸性气体前体物 SO₂、NO₂ 的非均相氧化反应,而高湿度又推动了颗粒物的老化过程^[2,13],使 WSI 中酸根离子含量增加,增强了气溶胶酸性。相比之下,城郊冬季气溶胶 pH 最高,分别为 6.1 ± 1.1 和 5.9 ± 0.9 ,酸性较弱。冬季 PM_{2.5} 污染最严重,RH、ALWC 及 SNA 对 pH 的调节互相影响,促进了颗粒物及二次组分的持续积累。如图 1 所示,城郊四季中冬季吸湿性组分 NH₄⁺ 质量浓度最高,有研究表明,NH₄⁺ 和 SO₄²⁻ 的摩尔比大于 2 时,气溶胶处于富氨状态,SO₄²⁻ 与 NH₄⁺ 中和形成 (NH₄)₂SO₄ 后,过量的 NH₄⁺ 进一步消耗 NO₃⁻ 形成 NH₄NO₃^[13]。城郊冬季 NH₄⁺ 和 SO₄²⁻ 的摩尔比均值最高,分别为 2.2 ± 1.3 和 3.4 ± 1.7 ,这与 SO₄²⁻ 质量浓度大幅下降有关,促进了冬季气溶胶酸性的减弱。NH₄Cl 和 NH₄NO₃ 的分解与转化,影响了颗粒物的 pH 变化。

此外,城郊昼夜 pH 没有显著差异,但是背后影响 pH 的环境因素可能有所不同。具体而言,白天机动车尾气排放量增高,大气光化学反应强烈,O₃ 浓度升高,促进了 NO_x 主导的酸性污染物的生成与转化,但是气温也同步上升,较强的扩散能力促进了污染物的扩散逸出,夜晚污染源排放减少,但是逆温层滞留了酸性污染物。应注意的是,ISORROPIA II

表2 城郊四季及昼夜 PM_{2.5} 的 pH、ALWC 对比

Table 2 Comparison of seasonal and diurnal PM_{2.5}, pH and ALWC in urban and suburban areas

季节	区域	pH			气溶胶液态含水量/(μg·m ⁻³)		
		均值	白天	夜晚	均值	白天	夜晚
春季	城区	5.2 ± 1.9	5.6 ± 1.8	4.9 ± 1.9	16.8 ± 16.2	14.2 ± 15.6	19.4 ± 17.0
	郊区	5.6 ± 1.6	5.5 ± 1.5	5.8 ± 1.7	14.0 ± 18.9	14.2 ± 24.6	13.7 ± 13.1
夏季	城区	5.5 ± 2.0	5.6 ± 2.0	5.3 ± 2.0	9.11 ± 12.4	6.4 ± 6.1	12.1 ± 16.6
	郊区	5.2 ± 2.4	4.9 ± 2.6	4.8 ± 2.1	4.7 ± 5.1	2.9 ± 2.0	6.5 ± 6.6
秋季	城区	4.1 ± 0.8	4.8 ± 1.5	4.4 ± 1.3	26.3 ± 27.8	20.4 ± 22.1	32.3 ± 22.8
	郊区	4.1 ± 0.5	4.7 ± 1.6	4.7 ± 1.2	45.0 ± 101.0	14.1 ± 11.0	75.9 ± 138.1
冬季	城区	6.1 ± 1.1	6.3 ± 1.0	5.7 ± 1.2	23.2 ± 17.7	17.0 ± 11.0	29.4 ± 21.5
	郊区	5.9 ± 0.9	5.8 ± 1.0	5.9 ± 0.9	25.4 ± 19.7	17.0 ± 12.7	33.8 ± 22.5

模型假设气溶胶内部混合均匀,但实际可能分层,因此 ISORROPIA II 模型的 pH 模拟结果可能具有一定的不确定性,后续研究需考虑该点并进一步优化模型。

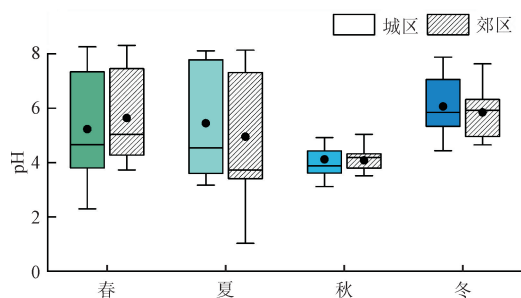


图 2 城郊四季 PM_{2.5} 的 pH 对比

Fig. 2 Comparison of the pH of PM_{2.5} in urban and suburban areas during the four seasons

2.3 化学组成与气象因素对 pH 变化的影响

综合化学因素与气象因素(包括 Na⁺、SO₄²⁻、TNO₃、TNH₃、TCl、Ca²⁺、K⁺、Mg²⁺、相对湿度、温度),对城区和郊区全年及四季 pH 变化的影响因素进行了分析,如图 3~5 所示。其中,饼图统计了不同因素导致的 ΔpH 绝对值的占比,以此来表示各因素中 pH 变化幅度。SO₄²⁻ 和 TNO₃ 是气溶胶中主要的酸性物质,SO₄²⁻ 具有吸湿性,TNO₃ 的挥发性较强,二者含量上升都会导致气溶胶 pH 降低。由图 3 可知,影响气溶胶 pH 的主要驱动因子是 TNO₃、SO₄²⁻、TNH₃ 和 Ca²⁺,且 ΔpH 对 TNO₃ 的敏感性不如 SO₄²⁻ [4],这可能是由气态 HNO₃ 的挥发性所引起的。冬季城郊 TNO₃ 对 ΔpH 的贡献都增大,且高于 SO₄²⁻,这可能与冬季 SO₂ 向硫酸盐转化的氧化速率降低,大气湿沉降增强有关 [11]。

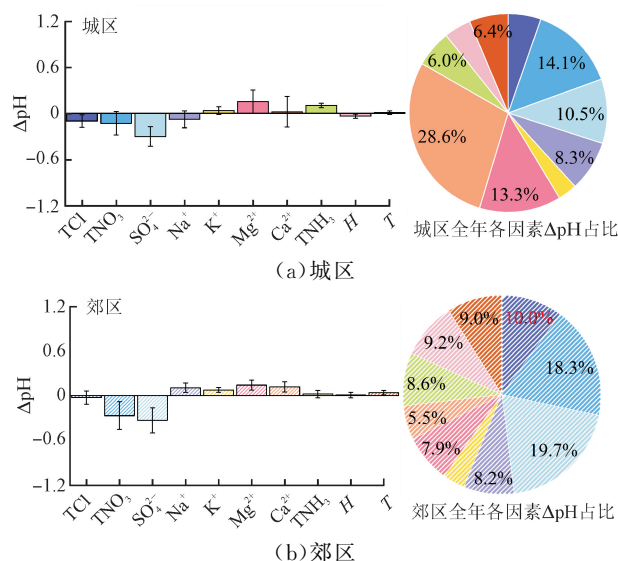
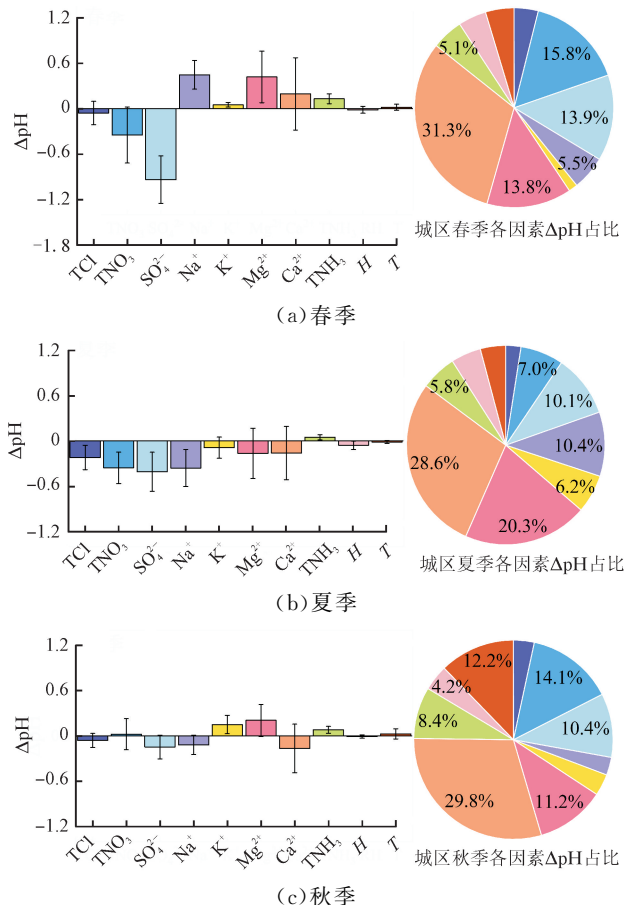


图 3 城郊全年气溶胶 pH 影响因素及其变化幅度

Fig. 3 Influencing factors and variation range of annual aerosol pH in urban and suburban areas

NH₄⁺ 具有吸湿性和挥发性,不仅能调节气溶胶 pH 和 ALWC,还影响 NH₃、SO₂ 和 NO₂ 气粒二次转化。已有研究表明,富氨状态下 SO₄²⁻ 与 NH₄⁺ 中和形成 (NH₄)₂SO₄,而过量的 NH₄⁺ 则会进一步消耗 HNO₃ 形成 NH₄NO₃,同时,铵盐水解又限制了 NH₃ 的溶解 [12]。因此,尽管秋季 NH₄⁺ 的排放量相对较高,但气溶胶酸性仍较强,这与 2.2 节所述一致。此外,Ca²⁺、Mg²⁺ 可能与 NH₄⁺ 竞争大气中的酸性前体物,若忽略 Ca²⁺、Mg²⁺,缺失的阳离子会被铵盐取代,导致 NH₃ 浓度的高估,因此 Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 对 ΔpH 的敏感性在秋季降低。如图 3 所示,与郊区相比,城区 Mg²⁺、Ca²⁺ 对气溶胶 pH 的变化起到更重要的作用,Ca²⁺ 贡献占比高达 28.6%。研究表明,华北地区地壳离子对气溶胶 pH 具有重要的影响,与华中地区相对湿度和 NH₃ 对颗粒物 pH 的高敏感性相比 [14],本研究中城郊粉尘源是 PM_{2.5} 污染的重要来源,这也解释了本节中 Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 对 ΔpH 的高度敏感性。TCl 对气溶胶 pH 的影响较小,主要体现在秋冬季(图 4、图 5),这可能是因为该阶段 Cl⁻ 含量、相对湿度和 ALWC 的升高促进了大气非均相反应,从而使 NH₄Cl 颗粒的吸湿性增长。相反,城郊冬季气溶胶 pH 反而上升则是因为 TNO₃ 和 SO₄²⁻ 对气溶胶 pH 的综合贡献明显高于 TCl。



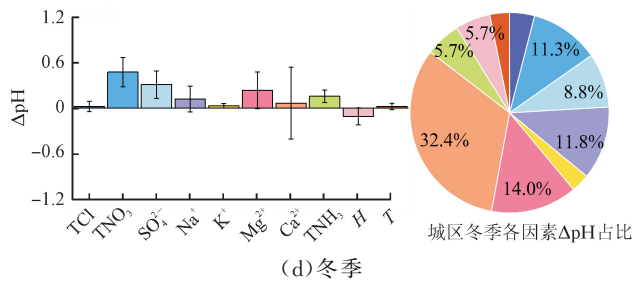


图4 城区四季气溶胶 pH 影响因素及其变化幅度

Fig. 4 Influencing factors and variation range of aerosol pH in urban area during four seasons

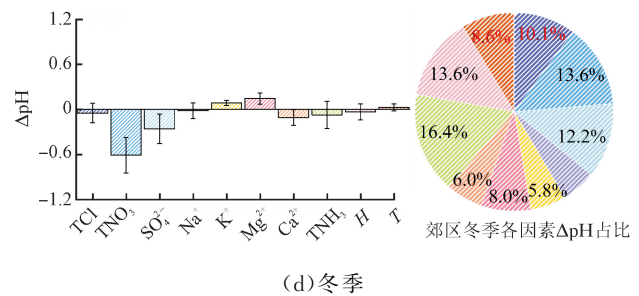
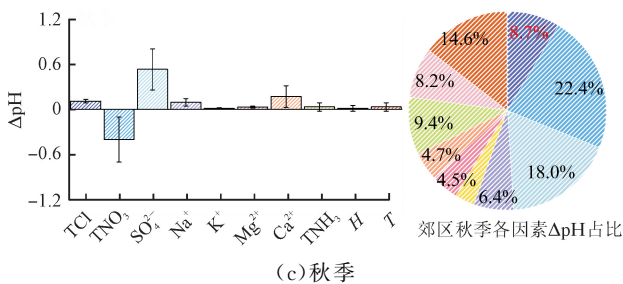
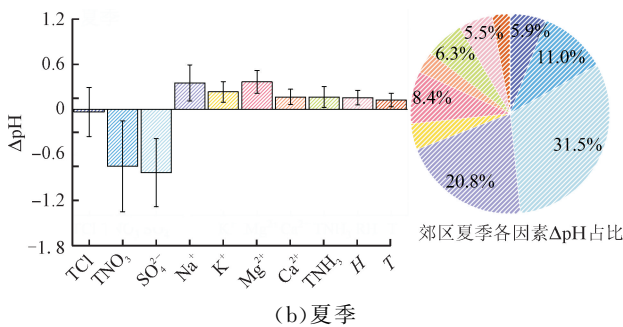
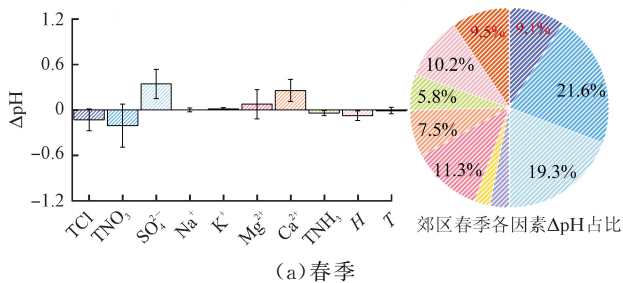


图5 郊区四季气溶胶 pH 影响因素及其变化幅度

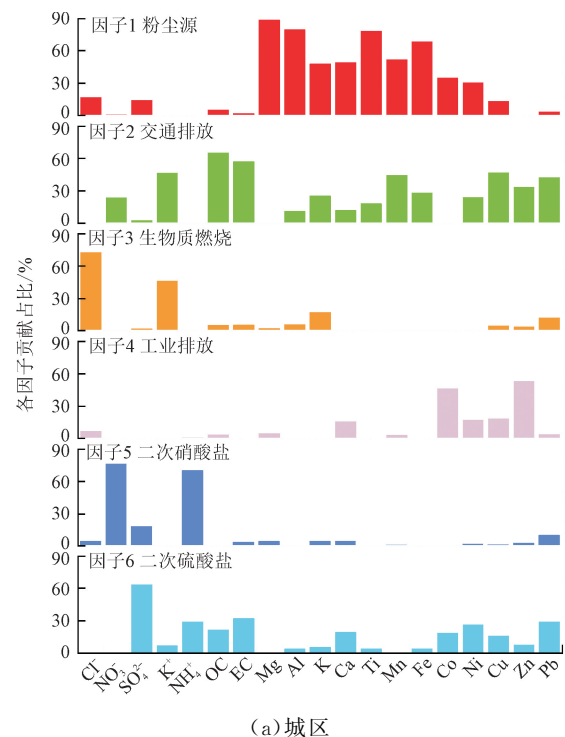
Fig. 5 Influencing factors and variation range of aerosol pH in suburban area during four seasons

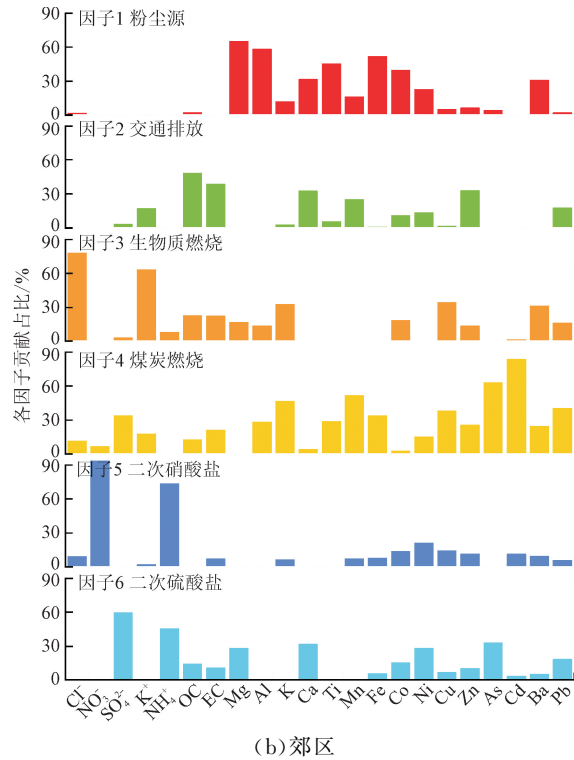
除上述 $PM_{2.5}$ 化学组分影响外,气象因素对气溶胶 pH 也具有重要影响。Zheng 等^[16]研究表明,相对湿度和温度对 pH 具有明显的影响作用,且夏秋季相对湿度对 pH 变化影响很大,贡献率达到 33.7%~36.3%。尽管城区和郊区相对湿度差别不大(城郊年均相对湿度分别为 $64.0\% \pm 17.8\%$ 和 $63.9\% \pm 19.1\%$),但郊区相对湿度和对 ΔpH 的贡献比城区更为突出,这是由于郊区 ALWC 含量更高,而 ALWC 与相对湿度显著相关($p < 0.001$),影响了气溶胶 pH 的变化。在秋季,温度对 ΔpH 的敏感性占比明显上升,这可能是由于秋季较高的 ALWC 促进了气溶胶中 NH_4Cl 和 NH_4NO_3 的分解与转化,从而影响了颗粒物的酸碱度变化。



2.4 $PM_{2.5}$ 不同污染源对 pH 的贡献

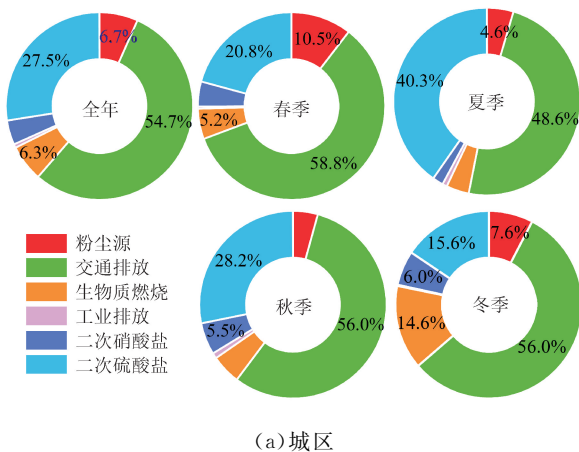
使用 PMF 模型解析西安市城郊 $PM_{2.5}$ 的不同污染来源,通过多次模拟优化和对比分析,城区和郊区 $PM_{2.5}$ 污染均解析出了 6 个因子,如图 6 所示。因子 1 被确定为粉尘源,其中 Mg、Al、Ca、Fe、Ti 是主要的贡献组分,它们是地壳物质、建筑扬尘的主要元素。因子 2 中 OC、EC 的贡献较高,还有少量 Cu、Zn、Mn、Pb 等元素。其中, Cu、Zn 通常与机动车刹车片或轮胎的机械磨损有关, Mn 通常是柴油车燃料添加剂中的成分, Pb 主要来源于汽车尾气、燃油颗粒及刹车磨损等^[16], 所以因子 2 被确定为交通排放源。因子 3 由于富含 K^+ 和 Cl^- 而被定义为生物质燃烧源。因子 4 中 Co、Zn 是主要的贡献者,其中 Co 是高温合金、电池或催化剂的重要成分, Zn 可能存在于镀锌工业或金属冶炼中,且某些燃料或润滑油中也含有少量



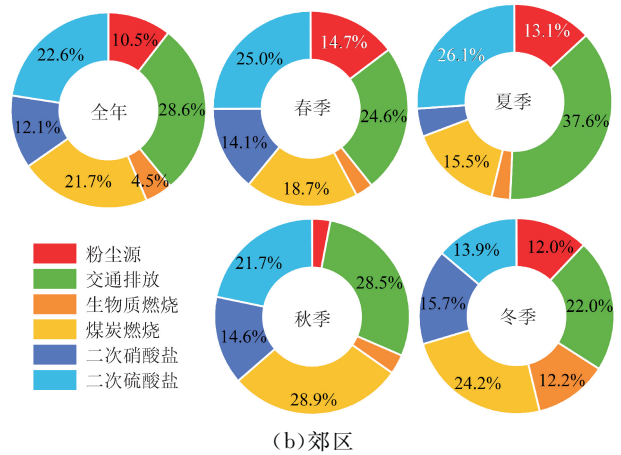
图 6 城郊 PM_{2.5} 来源预测因子谱图Fig. 6 Spectrum of PM_{2.5} sources predictors in urban and suburban area

Zn^[17],所以因子 4 被确定为工业排放源。因子 5 中负载高浓度的 NH₄⁺、NO₃⁻,被确定为二次硝酸盐来源。因子 6 中 SO₄²⁻ 和 NH₄⁺ 的贡献率较高,被确定为二次硫酸盐来源^[18]。与城区不同,郊区因子 4 中 As、Cd、Pb、K 的贡献较高,指示煤炭燃烧源^[19]。

如图 7 所示,城区交通排放是 PM_{2.5} 的主导因子,占 54.7%,其次是二次硫酸盐来源(27.5%)和粉尘源(6.7%)。郊区污染源分布相对较为平均,但主要由交通排放(28.6%)、二次硫酸盐(22.6%)、二次硝酸盐(12.1%)以及煤炭燃烧源(21.7%)。



(a)城区



(b)郊区

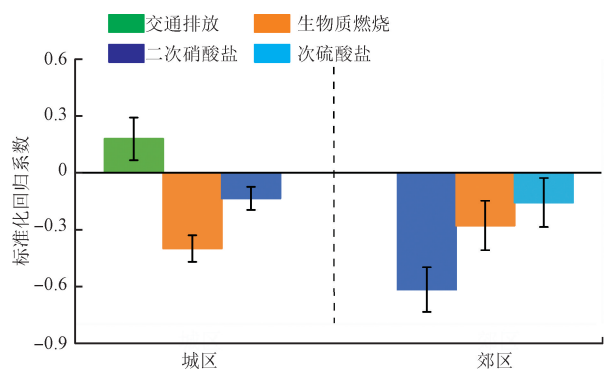
图 7 城郊 PM_{2.5} 来源预测因子的贡献占比Fig. 7 Contribution proportion of PM_{2.5} sources predictors in urban and suburban areas

为了消除影响 pH 的化学组分和气象条件之间可能存在的非线性关系,如 1.5 节所述方法,本研究利用 ISORROPIA II 模型计算了 ΔpH ,以不同排放源对 PM_{2.5} 的每日贡献为自变量对 ΔpH 进行了多元线性回归分析,得到了污染源与 ΔpH 的回归方程,模型拟合的相关性系数分别为 0.50 和 0.43。为使城郊不同来源预测因子的回归系数具有可比性,标准化回归系数 β 计算式为

$$\beta_x = \hat{\beta}_x \left(\frac{S_x}{S_y} \right) \quad (4)$$

式中: β_x 和 $\hat{\beta}_x$ 分别为预测因子 x 的标准化回归系数和非标准化回归系数; S_x 和 S_y 分别为预测因子和 ΔpH 的标准偏差。

由式(4)计算得到的 β 越大,说明该预测因子对 ΔpH 的影响越大, ΔpH 对不同来源贡献的依赖性如图 8 所示。

图 8 城郊 PM_{2.5} 来源预测因子与 ΔpH 回归方程的标准回归系数和标准差Fig. 8 Standardized regression coefficients and standard deviations from the regression equation of PM_{2.5} source predictors and ΔpH in urban and suburban areas

回归分析结果表明,部分污染源对 ΔpH 的影响在城郊表现出一致性,也存在显著差异。生物质燃烧源在城郊均表现为负的回归系数,表明其贡献的增加会导致 pH 降低,即具有酸化作用,并且,生物质燃烧源在城区的影响更为显著(城区 β 为 -0.4 ± 0.1 、郊区 β 为 -0.3 ± 0.1)。这可能与城区餐饮活动频繁、人口密集导致的固体燃料使用较多、木材和餐厨垃圾燃烧更为常见有关。生物质燃烧源中秸秆富含的 K^+ 和 Cl^- , 在环境中常以 K_2CO_3 、 K_2SO_4 、 KCl 等形式存在,对 pH 具有显著的影响,且燃烧过程往往伴随着 SO_2 、 NO_2 的释放与扩散。此外,动物粪便等燃烧过程则会释放大量有机酸前体物(如甲酸、乙酸等),在氧化转化后产生酸性贡献^[20]。

二次硝酸盐源也在城郊均表现为负的回归系数,但对 ΔpH 的影响在郊区表现得更为显著(城区 β 为 -0.6 ± 0.1 、郊区 β 为 -0.1 ± 0.1)。李煜斌等^[21]研究表明,西安市热岛环流对 $\text{PM}_{2.5}$ 的传输与扩散有影响,城郊风速差和近地面气压差促进了大气颗粒物向乡村的运输,所以郊区气溶胶 pH 受二次污染源的影响比城区更大。此外,郊区 O_3 浓度通常高于城市,特别是在冬季,且郊区光照条件更充足,其光照强度比城市平均高出 11%^[22],使郊区中 OH 羟基自由基活性增强,大气氧化性增强, NO_x 向 HNO_3 的转化率提高,少量的 NO_x 就会快速转化生成 NO_3^- 。虽然郊区农业及畜牧业活动的产生了较多的 NH_4^+ ,但其浓度远低于 NO_3^- ,且郊区中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等矿物质碱性离子较低(城区 Ca^{2+} 质量浓度的平均含量为 $(1.3 \pm 0.9) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,郊区仅为 $(0.5 \pm 0.8) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$),使得酸的中和能力较弱,导致二次硝酸盐对酸性的增强作用在郊区表现得更为显著。

交通排放源在城区与 ΔpH 呈正相关($\beta=0.2 \pm 0.1$),而在郊区则不是显著预测因子,这可能与城区 $\text{PM}_{2.5}$ 污染由交通排放主导有关,城郊交通排放污染占比分别为 54.7% 和 28.6%。 NH_3 是大气酸性组分的主要中和剂,本研究由模型预测得到的城郊 NH_3 (气态)质量浓度分别为 $16.8 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $20.9 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,高于 Cao 等^[23]研究报道中的质量浓度(城郊分别为 $12.9 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $14.1 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)。与郊区相比,在城区大气中的来源更为复杂,尤其是非农业来源的贡献变得越来越突出,Wu 等^[24]报道了非农业源在夏季和冬季分别占西安大气中 NH_3 的 66.4% 和 62.5%,交通排放对西安市 NH_3 具有重要贡献。此外,还有研究表明,城市地区测量的

NH_3 排放中有 33%~61% 归因于交通排放^[25],交通排放产生的 NH_3 可能与酸性气体反应生成 NH_4NO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 等二次无机气溶胶,缓解了城区气溶胶酸性的增强。

二次硫酸盐在郊区对 ΔpH 表现为负相关($\beta=-0.2 \pm 0.1$),而在城区则不是显著预测因子。这可能是由于郊区气溶胶中 SO_4^{2-} 的生成受污染传输和多相氧化的影响更为敏感。 SO_4^{2-} 主要是大气中的 SO_2 经过气相、液相、光化学氧化以及非均相反应生成。其中,多相光化学氧化反应主要涉及气溶胶颗粒中硝酸盐和氯化铁光解,Gen 等^[26]证实了调控 SO_2 氧化的一个重要因素是气溶胶颗粒中硝酸盐的光解,特别是 pH 在 4~5 时,对二次硫酸盐的生成贡献达到 60%。而郊区活跃的光化学条件为该反应提供了有利环境,从而增强了 SO_4^{2-} 形成及其酸化作用。相比之下,城区中 SO_2 向硫酸盐转化的效率较低,因而二次硫酸盐对 pH 的影响不显著。

3 结 论

本文基于西安城郊 $\text{PM}_{2.5}$ 全年采样数据,运用 ISORROPIA II 模型评估了西安市城郊 pH 变化的季节特征和时空差异。结合 PMF 模型解析了城郊 $\text{PM}_{2.5}$ 的不同污染来源和贡献占比,运用多元线性回归分析定量揭示了不同污染源对气溶胶 pH 的差异化驱动机制,主要结论如下。

(1)城郊气溶胶 pH 整体呈弱酸性,城郊 pH 分别为 5.1 ± 1.7 和 5.2 ± 1.7 。从季节变化看,秋季 pH 最低(城区 pH 为 4.1 ± 0.8 ,郊区 pH 为 4.1 ± 0.5),冬季 pH 最高(城区 pH 为 6.1 ± 1.1 ,郊区 pH 为 5.9 ± 0.9),这可能是城郊 $\text{PM}_{2.5}$ 中 WSI 和气象因素差异所导致的。城区以 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等为主,而郊区 NH_4^+ 、 K^+ 、 Cl^- 等成分占比较高,反映出城区受建筑粉尘、交通排放影响较大,郊区则更易受到农业活动及生物质燃烧贡献。pH 值随季节波动较为明显,而昼夜变化没有显著的差异。

(2) $\text{PM}_{2.5}$ 化学组分和气象因素共同影响气溶胶 pH 的变化,pH 的敏感性分析表明,影响气溶胶 pH 的主要驱动因子是 TNO_3 、 SO_4^{2-} 、 TNH_3 和 Ca^{2+} ,且 ΔpH 对 TNO_3 的敏感性不如 SO_4^{2-} 。但冬季 TNO_3 对 ΔpH 的贡献都明显增大,且高于 SO_4^{2-} ,这可能与冬季 SO_2 向硫酸盐转化的氧化速率降低,大气湿沉降的增强有关。 TNH_3 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等碱性组分对 pH 具有中和作用,而相对湿度和温度对 ΔpH 的影响主要与 ALWC 和游离 H^+ 的含量有关。

(3)城郊不同的污染源对气溶胶 pH 变化的影响有所不同。具体来说,生物质燃烧源在城郊均表现为酸化作用,且在城区影响更为显著,这可能与城区人口密集导致的固体燃料使用频繁有关。与城区相比,二次硝酸盐源在郊区对 pH 的影响更为显著,这主要归因于郊区较强的光化学反应条件、较低的碱性离子浓度以及污染物的传输。交通排放源在城区减弱气溶胶酸性,而在郊区无显著作用,这可能与城区交通排放中 NH_3 的显著贡献有关,同时也反映出城郊污染物的排放特征差异。二次硫酸盐仅在郊区对 pH 具有显著影响,这可能与 SO_2 的氧化路径及光化学反应活性有关。

参考文献:

- [1] LI Wenshuai, QI Yuxuan, LIU Yingchen, et al. Day-time and night time aerosol soluble iron formation in clean and slightly polluted moist air in a coastal city in eastern China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2024, 24(11): 6495-6508.
- [2] 王友峰,景宽,沈秀娥,等.北京市四季典型污染过程 $\text{PM}_{2.5}$ 酸度与二次硝酸盐形成机制 [J]. *中国环境科学*, 2024, 44(8): 4167-4178.
WANG Youfeng, JING Kuan, SHEN Xiu'e, et al. $\text{PM}_{2.5}$ acidity and secondary nitrate formation during typical pollution episodes of four seasons in Beijing [J]. *China Environmental Science*, 2024, 44(8): 4167-4178.
- [3] NAH T, GUO Hongyu, SULLIVAN A P, et al. Characterization of aerosol composition, aerosol acidity, and organic acid partitioning at an agriculturally intensive rural southeastern US site [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, 18(15): 11471-11491.
- [4] SHI Guoliang, XU Jiao, PENG Xing, et al. pH of aerosols in a polluted atmosphere: source contributions to highly acidic aerosol [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(8): 4289-4296.
- [5] 杨萌,刘畅,王笑欢,等.大连市 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性离子污染特征及高酸度成因 [J]. *环境科学*, 2024, 45(9): 5127-5139.
YANG Meng, LIU Chang, WANG Xiaohuan, et al. Characteristics of water-soluble ion pollution in $\text{PM}_{2.5}$ and the causes of high acidity of $\text{PM}_{2.5}$ in Dalian [J]. *Environmental Science*, 2024, 45(9): 5127-5139.
- [6] ZHANG T, SHEN Z X, SU H, et al. Effects of aerosol water content on the formation of secondary inorganic aerosol during a winter heavy $\text{PM}_{2.5}$ pollution episode in Xi'an, China [J]. *Atmospheric Environ-*
- ment, 2021, 252: 118304.
- [7] YANG Yuhan, GAO Dong, WEBER R J. A method for liquid spectrophotometric measurement of total and water-soluble iron and copper in ambient aerosols [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2021, 14(6): 4707-4719.
- [8] FANG Zhengyang, DONG Shuwei, HUANG Chengpeng, et al. On using an aerosol thermodynamic model to calculate aerosol acidity of coarse particles [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2025, 148: 46-56.
- [9] PAATERO P, EBERLY S, BROWN S G, et al. Methods for estimating uncertainty in factor analytic solutions [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2014, 7(3): 781-797.
- [10] 沈振兴,周娟,曹军骥,等.西安冬季可吸入颗粒物中多环芳烃的组成及风险评价 [J]. *西安交通大学学报*, 2009, 43(11): 114-120.
SHEN Zhenxing, ZHOU Juan, CAO Junji, et al. Chemical composition and assessment of PM_{10} polycyclic aromatic hydrocarbons over Xi'an in winter [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2009, 43(11): 114-120.
- [11] HUNG H M, HOFFMANN M R. Oxidation of gas-phase SO_2 on the surfaces of acidic microdroplets: implications for sulfate and sulfate radical anion formation in the atmospheric liquid phase [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(23): 13768-13776.
- [12] GUO Hongyu, WEBER R J, NENES A. High levels of ammonia do not raise fine particle pH sufficiently to yield nitrogen oxide-dominated sulfate production [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 12109.
- [13] 陈莹,徐瑞欣,郝祺,等.富氨地区秋冬季不同 $\text{PM}_{2.5}$ 污染级别气溶胶酸性及其影响因素 [J]. *中国环境科学*, 2022, 42(1): 43-51.
CHEN Ying, XU Ruixin, HAO Qi, et al. Aerosol acidity and its influencing factors at different $\text{PM}_{2.5}$ pollution levels in ammonia-rich area in autumn and winter [J]. *China Environmental Science*, 2022, 42(1): 43-51.
- [14] LIU Mingxu, HUANG Xin, SONG Yu, et al. Ammonia emission control in China would mitigate haze pollution and nitrogen deposition, but worsen acid rain [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2019, 116(16): 7760-7765.
- [15] ZHENG Mingming, XU Ke, YUAN Lianxin, et al. Fine particle pH and its impact on $\text{PM}_{2.5}$ control in a megacity of central China [J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2022, 22(5): 210394.

- [16] AINUR D, CHEN Qingcai, WANG Yuqin, et al. Pollution characteristics and sources of environmentally persistent free radicals and oxidation potential in fine particulate matter related to city lockdown (CLD) in Xi'an, China [J]. *Environmental Research*, 2022, 210: 112899.
- [17] IKEMORI F, URANISHI K, ASAKAWA D, et al. Source apportionment in PM_{2.5} in central Japan using positive matrix factorization focusing on small-scale local biomass burning [J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2021, 12(3): 162-172.
- [18] LEI Yali, SHEN Zhenxing, ZHANG Tian, et al. High time resolution observation of PM_{2.5} brown carbon over Xi'an in northwestern China: seasonal variation and source apportionment [J]. *Chemosphere*, 2019, 237: 124530.
- [19] ZHANG Jingzhu, ZHOU Xuehua, WANG Zhe, et al. Trace elements in PM_{2.5} in Shandong Province: source identification and health risk assessment [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 621: 558-577.
- [20] 鲁晨妮, 徐再萌, 费冰雁, 等. 生物质炭配施有机肥对设施土壤理化性质、酶活性和细菌群落结构的影响 [J]. *土壤*, 2025, 57(2): 333-341.
- LU Chenni, XU Zaimeng, FEI Bingyan, et al. Effects of combined application of biochar and organic fertilizer on soil properties, enzyme activity and bacterial community structure [J]. *Soils*, 2025, 57(2): 333-341.
- [21] 李煜斌, 姜蕴聪, 杨元建, 等. 西安市 PM_{2.5} 城乡差异及与城市热岛的关联研究 [J]. *大气科学学报*, 2022, 45(6): 904-916.
- LI Yubin, JIANG Yuncong, YANG Yuanjian, et al. The correlation between urban-rural PM_{2.5} difference and urban heat island intensity in Xi'an [J]. *Transactions of Atmospheric Sciences*, 2022, 45(6): 904-916.
- [22] 杨棠武, 吕美婷, 安树青, 等. 城区森林与乡村森林近地层臭氧浓度的变化规律对比 [J]. *生态学报*, 2014, 34(19): 5670-5678.
- YANG Tangwu, LÜ Meiting, AN Shuqing, et al. Comparison of near-ground ozone concentrations between urban and rural forests [J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2014, 34(19): 5670-5678.
- [23] CAO Junji, ZHANG Ting, CHOW J C, et al. Characterization of atmospheric ammonia over Xi'an, China [J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2009, 9(2): 277-289.
- [24] WU Can, WANG Gehui, LI Jin, et al. Non-agricultural sources dominate the atmospheric NH₃ in Xi'an, a megacity in the semi-arid region of China [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 722: 137756.
- [25] LAN Ziru, LIN Weili, ZHAO Gang. Sources, variations, and effects on air quality of atmospheric ammonia [J]. *Current Pollution Reports*, 2024, 10(1): 40-53.
- [26] GEN Masao, ZHANG Masao, HUANG Dandan, et al. Heterogeneous oxidation of SO₂ in sulfate production during nitrate photolysis at 300 nm: effect of pH, relative humidity, irradiation intensity, and the presence of organic compounds [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(15): 8757-8766.
- (编辑 刘懿莹 陶晴)