

DOI: 10.13930/j.cnki.cjea.171061

吴电明, 夏玉玲, 侯立军, 刘敏. 土壤亚硝酸气体(HONO)排放过程及其驱动机制[J]. 中国生态农业学报, 2018, 26(2): 190-194

WU D M, XIA Y L, HOU L J, LIU M. The mechanisms of HONO emissions from soil: A review[J]. Chinese Journal of Eco-Agriculture, 2018, 26(2): 190-194

土壤亚硝酸气体(HONO)排放过程及其驱动机制*

吴电明¹, 夏玉玲¹, 侯立军², 刘敏¹

(1. 华东师范大学地理科学学院/教育部地理信息科学重点实验室 上海 200241; 2. 华东师范大学河口海岸学国家重点实验室 上海 200062)

摘要: 气态亚硝酸(HONO)是大气中氢氧自由基(OH·)的重要来源,直接影响到大气氧化能力和空气质量。通过比较外场测定和模型计算的HONO浓度,发现白天时存在未知的大气HONO来源。研究表明,土壤可以向大气中排放HONO。其机理可能是土壤亚硝态氮和氢离子的化学平衡作用;或土壤夜间吸附和白天解吸附的动态物理化学过程;或氨氧化细菌等微生物的直接排放;也可能是硝化过程中产生的羟胺,在土壤颗粒物等表面的化学反应。因此,土壤HONO排放通量与土壤亚硝态氮浓度、pH、氨氧化细菌丰度、土壤矿物、土壤湿度及C/N值等相关。目前对于土壤HONO排放的研究尚在起步阶段,国内亦少见相关成果报道。本文综述了土壤HONO排放的研究背景、探讨了土壤HONO排放的机理及影响因素,以期减少氮素损失、提高氮肥利用率、评估氮肥的环境效应及城市空气质量等提供理论依据和科学指导。

关键词: 氮循环; 气态亚硝酸; 土壤; pH; 硝化; 氨氧化细菌; 二氧化氮

中图分类号: X511; S154.1 文献标识码: A 文章编号: 1671-3990(2018)02-0190-05

The mechanisms of HONO emissions from soil: A review*

WU Dianming¹, XIA Yuling¹, HOU Lijun², LIU Min¹

(1. School of Geographical Sciences, East China Normal University / Key Laboratory of Geographic Information Sciences, Ministry of Education, Shanghai 200241, China; 2. State Key Laboratory of Estuarine and Coastal Research, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

Abstract: Nitrous acid (HONO) significantly contributes to atmospheric hydroxyl radical (OH·) and also influences atmospheric oxidation capacity and air quality. Comparison of HONO concentrations measured in a field campaign and by modeling showed a large unknown HONO source during daytime. Studies have shown that the unknown HONO source can be attributed to soil emissions, a major source of atmospheric HONO. The mechanisms may be taking the form of chemical equilibrium between soil nitrite and H⁺, reactive uptake and displacement by soil, emissions by ammonia-oxidizing bacteria (AOB) and other micro-organisms, or surface reaction between hydroxylamine and H₂O. Therefore, HONO flux from soils is controlled by soil nitrite concentration, pH, AOB abundance, soil minerals, soil moisture and C/N ratio. The mechanism of HONO emissions from soil has remained a point of hot discussion and few results have been reported from China. Here, we introduced the background of HONO emissions from soil, reviewed studies on the mechanisms of HONO emissions from soil and the related driving factors. This review was a relevant support for research on reducing nitrogen loss, enhancing nitrogen use efficiency,

* 中央高校基本科研业务费专项资金、国家自然科学基金重点项目(41730646)和面上项目(41371451)资助

吴电明, 从事土壤氮循环与全球变化研究。E-mail: dmwu@geo.ecnu.edu.cn

收稿日期: 2017-11-17 接受日期: 2017-12-04

* This study was supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities of China and the National Natural Science Foundation of China (41730646, 41371451).

Corresponding author, WU Dianming, E-mail: dmwu@geo.ecnu.edu.cn

Received Nov. 17, 2017; accepted Dec. 4, 2017

and evaluating the effects of nitrogen fertilization on environmental and urban air quality.

Keywords: Nitrogen cycle; HONO; Soil; pH; Nitrification; Ammonia-oxidizing bacteria (AOB); Nitrogen dioxide

HONO 是亚硝酸在大气中的气态形式, 是城市污染的一种典型代表物。对于 HONO 的研究可以追溯到 1943 年, Jones^[1]用红外线光谱检测到了气态 HONO 的吸收峰。但是, 大气中 HONO 浓度很低, 并且具有非常高的化学活性, 直到 1974 年才首次定量了其浓度^[2]。一般来说, 晚上至凌晨时, HONO 的生成主要通过二氧化氮(NO₂)在颗粒物表面的非均相化学反应^[3-5], 其浓度可持续累积并在日出前达到最大值。日出后, 在阳光的照射下, HONO 可快速光解为氢氧自由基(OH·)和一氧化氮(NO), 其大气寿命约为 20~30 min 至 2 h^[6-7]。在空间分布上, 由于机动车燃烧排放、家庭燃煤燃气等造成了城市 HONO 的浓度可高达 $2 \times 10^{-3} \sim 10 \times 10^{-3} \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ^[8]; 而郊区、农村或其他偏远地方 HONO 浓度一般低于 $2 \times 10^{-3} \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ^[9]。研究表明, HONO 是大气 OH·的主要来源, 其贡献率最高可达 80%^[10-13]。而 OH·是大气化学研究的核心物质和重要的氧化剂, 它参与了挥发性有机化合物(VOCs)、臭氧(O₃)、一氧化碳(CO)和氮氧化物(NO_x)的循环, 被称为大气中的“清洁剂”^[14]。HONO 也可能与胺反应形成致癌物质亚硝胺, 被人吸入后直接威胁到人类的健康^[15]。因此, 定量大气中 HONO 的源和汇, 对于大气化学过程、臭氧层空洞、气溶胶生成机制和人体健康等研究具有非常重要的意义。

1 大气中 HONO 的源和汇

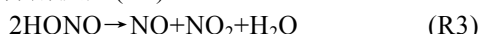
大气 HONO 的主要来源是 NO 和 OH·的光化学反应(R1), 其反应速率常数为 $8 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[16]。



激发态的 NO₂ 也可以与水蒸气反应, 生成 HONO, 其二级速率常数为 $1.7 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[17-18]。其他的化学反应, 比如 NO₂ 与水蒸气直接反应, 生成 HONO 和 HNO₃; NO、NO₂ 和 H₂O 反应, 生成 2 分子的 HONO 等。这些化学反应的速率常数都远低于前两者。对流层中 HO_x(OH+HO₂)与 NO₂ 的反应(R2)被认为也可以生成 HONO^[19]。但是也有研究表明, 此反应的主要产物是 HNO₃ 而不是 HONO, 其最大速率常数为 $5 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[20-21]。



大气 HONO 的汇主要是通过太阳光将其光解为 OH·和 NO(R1 的逆反应), 或者 H·和 NO₂, 又或 HNO 和 O(³P)^[22]。也有一部分 HONO 可以被 OH·分解生成 NO₂; HONO 与 HNO₃ 反应生成 NO₂ 和 H₂O; 以及 HONO 的自分解反应(R3)^[23]。



但是这些化学反应的速率很低, 一般认为对 HONO 汇的贡献不大。但是, 如果这些反应在颗粒

物或建筑物等表面进行, 反应速率会增加^[24]。也有研究表明, 植物和陆地表面可以从大气中吸收 HONO^[25-27]。

综合考虑以上的 HONO 源汇, 通过模型计算 HONO 浓度, 其结果一般低于野外观测到的 HONO 浓度, 二者的差值在白天最大, 存在未知的 HONO 源^[28]。因此, 近 20 年来科学家提出了很多 HONO 来源的假设, 主要以固体表面的非均相反应为主, 例如大气气溶胶、颗粒物等表面的化学反应。其中, 最重要的一个反应为 NO₂ 在各种表面的非均相水解反应(R4)。研究表明, HONO 的未知源浓度与 NO₂ 的光解频率, $j(\text{HONO})$, 有很好的相关性。



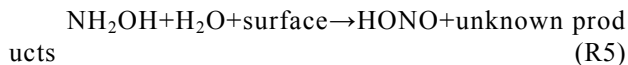
此反应被认为是夜晚 HONO 的主要来源, 与野外观测到的 HONO 浓度相符合^[29-32]。此外, 硝态氮或硝酸光解也可以产生 HONO^[33]。通过野外测定不同高度的 HONO 浓度表明, 地表可能是一个潜在的 HONO 源^[34-36], 其中水分、气溶胶以及 NO₂ 的浓度是主要影响因素^[37]。目前对于大气 HONO 的源汇平衡尚没有一个统一的结论, 不断有新的机制被提出和质疑, 这个方向也是国际上的一个研究热点。

2 土壤是大气 HONO 的源还是汇?

早在 1985 年, 就有文献发表了土壤可以排放亚硝酸的研究^[38]。限于当时的试验条件, 作者并没有直接测定 HONO 的浓度, 而是通过碱液采样收集的方法, 间接证明了土壤 HONO 的排放。并且, 利用 ¹⁵N 同位素的方法证明了 HONO 的排放主要来自于土壤中的铵态氮^[38]。但是, 这篇文章发表以后并没有引起重视, 至今这篇文章的引用率也不超过 10 次。2011 年, Su 等^[39]利用长光程吸收光谱(LOPAP)第一次直接测到了土壤 HONO 的排放。作者比较了土壤的排放量与大气中 HONO 未知源的浓度, 发现二者的值相当。Wong 等^[40]通过模型计算和野外观测数据, 发现虽然有 HONO 的沉降, 但地表仍是 HONO 的净排放源。VandenBoer 等^[41]的野外结果则证明了地表是 HONO 的汇。Sörgel 等^[42]发现森林地表是 HONO 的汇; 而移去凋落物后, 地表在晚上是 HONO 的汇, 白天则成了 HONO 的源。这一结果也与 VandenBoer 等^[27]的另一研究结果相一致。Meusel 等^[43]比较了实验室测定和野外观测的 HONO 排放, 前者可解释 75% 的未知 HONO 源。Weber 等^[44]研究表明, 土壤表面的生物结皮可促进 HONO 和 NO 的排放。虽然, 目前对土壤 HONO 的源汇尚无定论, 但一般认为地表土壤可以向大气中排放 HONO^[45-47]。

3 土壤 HONO 排放的机理

Su 等^[39]提出, 土壤 HONO 通过亚硝态氮(NO_2^-)和氢离子(H^+)的化学平衡产生, 并以气体的形式扩散到大气中。因此, 土壤 NO_2^- 浓度和 pH 是主导 HONO 排放的重要因素。美国科学家 Donaldson 等^[48]的研究表明, 土壤颗粒表面的 pH 而不是土壤溶液 pH, 主导了 HONO 的排放。土壤矿物表面, 例如铁氧化物或铝氧化物等, 可以吸附带正电的离子, 形成 M-OH_2^+ , 它可以与溶液中的 NO_2^- 生成 HONO。而亦有研究表明, 白天土壤 HONO 的排放来自于夜晚 HONO 的沉降, 土壤对 HONO 的排放是一个物理化学的吸附解吸的动态过程^[27]。土壤氨氧化细菌和表层生物结皮(biological soil crusts)也可以直接排放 HONO^[44,49], 土壤微生物过程对 HONO 排放的贡献可能远大于通过化学平衡所产生的 HONO^[50-51]。Oswald 等^[49]的研究结果还表明, 土壤 HONO 的排放量与 NO 的排放量相当, 在某些土壤中甚至高于 NO 的排放。Scharko 等^[50]分析了土壤 HONO 排放与氨氧化菌的基因丰度相关关系, 发现氨氧化细菌(AOB)的基因丰度大于氨氧化古菌(AOA), 前者可能对 HONO 排放的贡献更大; 而在酸性土壤中, AOA 的贡献可能会大于 AOB。Ermel 等^[52]发现, 硝化细菌在氧化铵的过程中会产生羟胺(NH_2OH), 随后在土壤颗粒表面发生化学反应, 生成 HONO(R5)。



此反应与土壤颗粒的表面积线性相关, 并可以解释低含水量时(<40%最大持水量)土壤 HONO 的排放。

4 土壤 HONO 排放的影响因素

pH 是影响土壤 HONO 排放的重要因素。如果土壤 HONO 的排放是 NO_2^- 和 H^+ 的化学平衡产生, pH 低的土壤 HONO 排放应该更大。而 Oswald 等^[49]的结果表明, 农田和 pH 中性或碱性的土壤 HONO 排放高。Maljanen 等^[53]发现, 酸性森林土壤 HONO 的排放量低于农田土壤的排放量。Scharko 等^[50]总结了土壤 HONO 排放通量与 pH 之间的关系, 发现随着 pH 的升高, HONO 的排放量增加。因此, 主导 HONO 排放的应该是土壤颗粒表面的 pH, 而非土壤总体的 pH(bulk pH)^[48]。

矿质态氮是影响土壤 HONO 排放的另一个因素。硝化和反硝化等过程产生的 NO_2^- 是土壤 HONO 排放的一个前体物质, 它的浓度直接决定了 HONO 排放量的大小。但在好氧条件下, NO_2^- 可以很快被氧化成 NO_3^- , 不易在土壤中累积。Meusel 等^[43]发现土壤 HONO 和 NO 的排放与 NO_2^- 和 NO_3^- 的含量有很好的相关性; 而 Weber 等^[44]的结果表明, 土壤生物结皮的 HONO 和 NO 排放与 NO_2^- 和 NO_3^- 的含量没有直接的相关关系。一般来说, HONO 排放通量与 NH_4^+

没有显著的相关关系^[50]。但向土壤中添加 NH_4^+ 会显著增加 HONO 和 NO 的排放^[51], 而硝化抑制剂则抑制其排放^[50]。可见, 土壤 HONO 和 NO 的排放主要是通过硝化过程产生的, 施用氮肥会显著促进土壤 HONO 和 NO 气体的排放。

Oswald 等^[49]发现, 土壤氨氧化细菌(AOB, *Nitrosomonas europaea*)可以直接排放 HONO。因此, 土壤微生物基因丰度、种群结构及相关功能性基因的活性等都会显著影响土壤 HONO 的排放。Scharko 等^[50]测定了土壤氨氧化古菌(AOA)、AOB、亚硝酸盐氧化细菌(NO₂-oxidizing bacteria)的 DNA 和 RNA 丰度, 发现大部分土壤 AOB 和 NOB 的丰度高于 AOA 的丰度。土壤 ATP 值也可以直接反映微生物活性。Oswald 等^[49]的结果表明, 灭菌后土壤 ATP 值比非灭菌土壤显著下降, HONO 和 NO 的排放量也显著下降。AOB 的丰度直接影响到土壤硝化速率, 所以后者比 NH_4^+ 含量能更好地预测土壤 HONO 的排放^[50]。

土壤矿物一方面能够吸附 H^+ , 调节土壤颗粒表面的 pH, 从而影响到 HONO 的排放^[48]; 另一方面, 含铁矿物能够与 NO_2^- 发生化学反应生成 HONO^[54]。Kebede 等^[54]研究表明, 土壤 pH<5 时, 土壤颗粒表面水膜中 Fe^{2+} 能与 NO_2^- 发生化学反应生成 HONO; pH 为 5~8, NO_2^- 与含铁矿物发生化学反应, 并伴随着 NO_2^- 和土壤表面 Fe-OH_2^+ 的化学反应, 生成 HONO。土壤表面的胡敏酸含量也会影响到 NO_2^- 的转化和 HONO 的生成^[55]。

其他因素, 比如土壤湿度、氧气含量、C/N 值、光照等都会影响到 HONO 的排放。一般认为, 土壤 HONO 的排放和低含水量(0~40%最大持水量)时产生^[49-51]。在此湿度条件下, 土壤氧气含量较高, 有利于硝化作用的进行, 能够产生大量的 HONO^[50-51]。土壤 HONO 排放随着 C/N 值增加而下降, 当 C/N 值>25 时, HONO 排放量显著的下降^[53]。而光照能够促进土壤颗粒表面的光化学反应, 提高 HONO 的生成率^[55]。

5 结语

作为土壤氮素损失的一个重要途径, 目前对 HONO 排放的研究尚在起步阶段, 包括土壤排放 HONO 的机理和影响因素、以及评估土壤 HONO 排放的大气环境影响都不清楚。土壤 HONO 的排放受施用氮肥的影响很大, 其增加了 HONO 排放, 又通过大气化学反应影响到空气质量、臭氧层空洞、气候变化和人体健康等。因此, 迫切需要对土壤 HONO 排放机理和影响因素进行研究, 尤其是对农田和城市土壤, 二者直接关系到粮食安全和城市大气环境。

参考文献 References

- [1] JONES E J. Equilibrium measurements by infrared absorption

- for the formation of nitric acid from oxygen, water vapor and nitrogen dioxide[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1943, 65(12): 2274–2276
- [2] NASH T. Nitrous acid in the atmosphere and laboratory experiments on its photolysis[J]. *Tellus*, 1974, 26(1/2): 175–179
- [3] AMMANN M, KALBERER M, JOST D T, et al. Heterogeneous production of nitrous acid on soot in polluted air masses[J]. *Nature*, 1998, 395(6698): 157–160
- [4] STEMMLER K, AMMANN M, DONDERS C, et al. Photosensitized reduction of nitrogen dioxide on humic acid as a source of nitrous acid[J]. *Nature*, 2006, 440(7081): 195–198
- [5] SAKAMAKI F, HATAKEYAMA S, AKIMOTO H. Formation of nitrous acid and nitric oxide in the heterogeneous dark reaction of nitrogen dioxide and water vapor in a smog chamber[J]. *International Journal of Chemical Kinetics*, 1983, 15(10): 1013–1029
- [6] ALICKE B, GEYER A, HOFZUMAHAUS A, et al. OH formation by HONO photolysis during the BERLIOZ experiment[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2003, 108(D4): 8247
- [7] STUTZ J, KIM E S, PLATT U, et al. UV-visible absorption cross sections of nitrous acid[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2000, 105(D11): 14585–14592
- [8] ALICKE B, PLATT U, STUTZ J. Impact of nitrous acid photolysis on the total hydroxyl radical budget during the Limitation of Oxidant Production/Pianura Padana Produzione di Ozono study in Milan[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2002, 107(D22): 8196
- [9] ACKER K, MÖLLER D, WIEPRECHT W, et al. Strong daytime production of OH from HNO₂ at a rural mountain site[J]. *Geophysical Research Letters*, 2006, 33(2): L02809
- [10] ELSHORBANY Y F, KLEFFMANN J, KURTENBACH R, et al. Seasonal dependence of the oxidation capacity of the city of Santiago de Chile[J]. *Atmospheric Environment*, 2010, 44(40): 5383–5394
- [11] PERNER D, PLATT U. Detection of nitrous acid in the atmosphere by differential optical absorption[J]. *Geophysical Research Letters*, 1979, 6(12): 917–920
- [12] PLATT U, PERNER D, HARRIS G W, et al. Observations of nitrous acid in an urban atmosphere by differential optical absorption[J]. *Nature*, 1980, 285(5763): 312–314
- [13] KLEFFMANN J, GAVRILOAIEI T, HOFZUMAHAUS A, et al. Daytime formation of nitrous acid: A major source of OH radicals in a forest[J]. *Geophysical Research Letters*, 2005, 32(5): L05818
- [14] SEINFELD J H, PANDIS S N. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*[M]. 2nd ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2006: 205–275
- [15] SLEIMAN M, GUNDEL L A, PANKOW J F, et al. Formation of carcinogens indoors by surface-mediated reactions of nicotine with nitrous acid, leading to potential *thirdhand smoke* hazards[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2010, 107(15): 6576–6581
- [16] PAGSBURG P, BJERGBAKKE E, RATAJCZAK E, et al. Kinetics of the gas phase reaction OH+NO(+M)→HONO(+M) and the determination of the UV absorption cross sections of HONO[J]. *Chemical Physics Letters*, 1997, 272(5/6): 383–390
- [17] LI S P, MATTHEWS J, SINHA A. Atmospheric hydroxyl radical production from electronically excited NO₂ and H₂O[J]. *Science*, 2008, 319(5870): 1657–1660
- [18] JENKIN M E, COX R A, WILLIAMS D J. Laboratory studies of the kinetics of formation of nitrous acid from the thermal reaction of nitrogen dioxide and water vapour[J]. *Atmospheric Environment* (1967), 1988, 22(3): 487–498
- [19] LI X, ROHRER F, HOFZUMAHAUS A, et al. Missing gas-phase source of HONO inferred from Zeppelin measurements in the troposphere[J]. *Science*, 2014, 344(6181): 292–296
- [20] PRATHER M J, JACOB D J. A persistent imbalance in HO_x and NO_x photochemistry of the upper troposphere driven by deep tropical convection[J]. *Geophysical Research Letters*, 1997, 24(24): 3189–3192
- [21] TYNDALL G S, ORLANDO J J, CALVERT J G. Upper limit for the rate coefficient for the reaction HO₂ + NO₂ → HONO + O₂[J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, 29(1): 202–206
- [22] ATKINSON R, BAULCH D L, COX R A, et al. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume I — Gas phase reactions of O_x, HO_x, NO_x and SO_x species[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2004, 4(6): 1461–1738
- [23] CHAN W H, NORDSTROM R J, CALVERT J G, et al. Kinetic study of nitrous acid formation and decay reactions in gaseous mixtures of nitrous acid, nitrogen oxide (NO), nitrogen oxide (NO₂), water, and nitrogen[J]. *Environmental Science & Technology*, 1976, 10(7): 674–682
- [24] SVENSSON R, LJUNGSTRÖM E, LINDQVIST O. Kinetics of the reaction between nitrogen dioxide and water vapour[J]. *Atmospheric Environment* (1967), 1987, 21(7): 1529–1539
- [25] SCHIMANG R, FOLKERS A, KLEFFMANN J, et al. Uptake of gaseous nitrous acid (HONO) by several plant species[J]. *Atmospheric Environment*, 2006, 40(7): 1324–1335
- [26] VANDENBOER T C, BROWN S S, MURPHY J G, et al. Understanding the role of the ground surface in HONO vertical structure: High resolution vertical profiles during NACHTT-11[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2013, 118, 10, 155–10, 171
- [27] VANDENBOER T C, YOUNG C J, TALUKDAR R K, et al. Nocturnal loss and daytime source of nitrous acid through reactive uptake and displacement[J]. *Nature Geoscience*, 2015, 8(1): 55–60
- [28] SÖRGE M, REGELIN E, BOZEM H, et al. Quantification of the unknown HONO daytime source and its relation to NO₂[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, 11(20): 10433–10447
- [29] HARRISON R M, KITTO A M N. Evidence for a surface source of atmospheric nitrous acid[J]. *Atmospheric Environment*, 1994, 28(6): 1089–1094
- [30] STUTZ J, ALICKE B, NEFTEL A. Nitrous acid formation in the urban atmosphere: Gradient measurements of NO₂ and HONO over grass in Milan, Italy[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2002, 107(D22): 8192

- [31] SU H, CHENG Y F, CHENG P, et al. Observation of nighttime nitrous acid (HONO) formation at a non-urban site during PRIDE-PRD2004 in China[J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42(25): 6219–6232
- [32] SÖRGEL M, TREBS I, WU D, et al. A comparison of measured HONO uptake and release with calculated source strengths in a heterogeneous forest environment[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, 15: 9237–9251
- [33] ZHAO X, MIN J, WANG S Q, et al. Further understanding of nitrous oxide emission from paddy fields under rice/wheat rotation in south China[J]. *Journal Of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2011, 116(G2): G02016
- [34] KLEFFMANN J, KURTENBACH R, LÖRZER J, et al. Measured and simulated vertical profiles of nitrous acid — Part I: Field measurements[J]. *Atmospheric Environment*, 2003, 37(21): 2949–2955
- [35] ZHANG N, ZHOU X L, SHEPSON P B, et al. Aircraft measurement of HONO vertical profiles over a forested region[J]. *Geophysical Research Letters*, 2009, 36(15): L15820
- [36] WONG K W, TSAI C, LEFER B, et al. Daytime HONO vertical gradients during SHARP 2009 in Houston, TX[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012, 12(2): 635–652
- [37] HE Y, ZHOU X L, HOU J, et al. Importance of dew in controlling the air-surface exchange of HONO in rural forested environments[J]. *Geophysical Research Letters*, 2006, 33(2): L02813
- [38] KUBOTA M, ASAMI T. Source of nitrous acid volatilized from upland soils[J]. *Soil Science and Plant Nutrition*, 1985, 31(1): 35–42
- [39] SU H, CHENG Y F, OSWALD R, et al. Soil nitrite as a source of atmospheric HONO and OH radicals[J]. *Science*, 2011, 333(6049): 1616–1618
- [40] WONG K W, OH H J, LEFER B L, et al. Vertical profiles of nitrous acid in the nocturnal urban atmosphere of Houston, TX[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, 11(8): 3595–3609
- [41] VANDENBOER T C, MARKOVIC M Z, SANDERS J E, et al. Evidence for a nitrous acid (HONO) reservoir at the ground surface in Bakersfield, CA, during CalNex 2010[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2014, 119(14): 9093–9106
- [42] SÖRGEL M, TREBS I, WU D, et al. A comparison of measured HONO uptake and release with calculated source strengths in a heterogeneous forest environment[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, 15(16): 9237–9251
- [43] MEUSEL H, TAMM A, KUHN U, et al. Emission of nitrous acid from soil and biological soil crusts represents a dominant source of HONO in the remote atmosphere in Cyprus[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017, doi: 10.5194/acp-2017-356
- [44] WEBER B, WU D M, TAMM A, et al. Biological soil crusts accelerate the nitrogen cycle through large NO and HONO emissions in drylands[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2015, 112(50): 15384–15389
- [45] KULMALA M, PETÄJÄ T. Soil nitrites influence atmospheric chemistry[J]. *Science*, 2011, 333(6049): 1586–1587
- [46] MAMTIMIN B, MEIXNER F X, BEHRENDT T, et al. The contribution of soil biogenic NO and HONO emissions from a managed hyperarid ecosystem to the regional NO_x emissions during growing season[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, 16(15): 10175–10194
- [47] LAUFS S, CAZAUNAU M, STELLA P, et al. Diurnal fluxes of HONO above a crop rotation[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017, 17(11): 6907–6923
- [48] DONALDSON M A, BISH D L, RAFF J D. Soil surface acidity plays a determining role in the atmospheric-terrestrial exchange of nitrous acid[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2014, 111(52): 18472–18477
- [49] OSWALD R, BEHRENDT T, ERMEL M, et al. HONO emissions from soil bacteria as a major source of atmospheric reactive nitrogen[J]. *Science*, 2013, 341(6151): 1233–1235
- [50] SCHARKO N K, SCHÜTTE U M E, BERKE A E, et al. Combined flux chamber and genomics approach links nitrous acid emissions to ammonia oxidizing bacteria and archaea in urban and agricultural soil[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(23): 13825–13834
- [51] WU D M, KAMPF C J, PÖSCHL U, et al. Novel tracer method to measure isotopic labeled gas-phase nitrous acid (HO¹⁵NO) in biogeochemical studies[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(14): 8021–8027
- [52] ERMEL M. Microbial formation of nitrous acid and its exchange processes between soils and atmosphere[D]. Mainz: Johannes Gutenberg-Universität, 2014
- [53] MALJANEN M, YLI-PIRILÄ P, HYTÖNEN J, et al. Acidic northern soils as sources of atmospheric nitrous acid (HONO)[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2013, 67: 94–97
- [54] KEBEDE M A, BISH D L, LOSOVYJ Y, et al. The role of Iron-bearing minerals in NO₂ to HONO conversion on soil surfaces[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(16): 8649–8660
- [55] SCHARKO N K, MARTIN E T, LOSOVYJ Y, et al. Evidence for quinone redox chemistry mediating daytime and nighttime NO₂-to-HONO conversion on soil surfaces[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(17): 9633–9643