

# 广州大气颗粒物水溶性有机氮的粒径分布特征 和来源分析

鲁慧莹<sup>1,2</sup>, 彭 龙<sup>1,2</sup>, 张国华<sup>1\*</sup>, 毕新慧<sup>1</sup>,  
王新明<sup>1</sup>, 彭平安<sup>1</sup>, 盛国英<sup>1</sup>

(1. 中国科学院 广州地球化学研究所 有机地球化学国家重点实验室, 广东省环境资源利用与保护重点实验室, 广东 广州 510640; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘 要:** 水溶性有机氮(WSON)在大气化学和气候变化中具有重要作用, 目前鲜有针对 WSON 粒径分布的研究。本研究利用大流量采样器在 2014 年 9 月至 2015 年 7 月期间采集了广州市各个季节 PM<sub>10</sub> 中不同粒径段 (<0.49 μm、0.49~0.95 μm、0.95~1.5 μm、1.5~3.0 μm、3.0~7.2 μm、7.2~10 μm) 大气颗粒物样品共 100 个, 分析了其中的水溶性总氮(WSTN)、WSON 以及水溶性无机氮(WSIN)含量。结果表明, 各个粒径段中 WSON 的浓度呈现相似的季节变化特征, 秋、冬季较高, 春、夏季较低。WSON 主要分布在细颗粒物上, PM<sub>3</sub> 中 WSON 的季节平均浓度在 1.15~2.62 μg/m<sup>3</sup> 范围内, 占 PM<sub>10</sub> 中 WSON 总量的 63%~71%。WSON 的粒径分布呈现单峰分布, 主要富集在 0.49~1.5 μm 粒径段。主成分分析/绝对主成分得分(PCA/APCS)分析表明, <0.49 μm 颗粒物上的 WSON 主要来源于本地化石燃料的燃烧排放; 0.49~0.95 μm 颗粒物的 WSON 主要来源于建筑扬尘和光化学氧化二次生成过程; 0.95~1.5 μm 颗粒物的 WSON 主要来源于光化学氧化二次生成过程。研究结果增加了目前对于 WSON 粒径分布特征和来源的认识。

**关键词:** 大气颗粒物; 水溶性有机氮; 主成分分析; 粒径分布; 广州

中图分类号: P593; X513 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2019)01-0057-10

DOI: 10.19700/j.0379-1726.2019.01.005

## Size distribution and sources of water-soluble organic nitrogen associated with atmospheric particles in Guangzhou

LU Hui-ying<sup>1,2</sup>, PENG Long<sup>1,2</sup>, ZHANG Guo-hua<sup>1\*</sup>, BI Xin-hui<sup>1</sup>, WANG Xin-ming<sup>1</sup>,  
PENG Ping-an<sup>1</sup> and SHENG Guo-ying<sup>1</sup>

1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry and Guangdong Key Laboratory of Environmental Resources Utilization and Protection, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;  
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

**Abstract:** Water-soluble organic nitrogen (WSON) plays an important role in atmospheric chemistry and climatic change. However, few studies have focused on WSON in size-segregated particles. In this study, size-segregated particle samples in the size ranges of <0.49 μm, 0.49–0.95 μm, 0.95–1.5 μm, 1.5–3.0 μm, 3.0–7.2 μm, 7.2–10 μm were collected in Guangzhou, China from September 2014 to July 2015 by a high-volume sampler. Samples were analyzed for water-soluble total nitrogen (WSTN), WSON and water-soluble inorganic ions (WSIN). The concentrations of WSON in each size range showed a similar seasonal trend with higher concentrations in autumn and winter and lower concentrations in spring and summer. The seasonal average concentrations of WSON in PM<sub>3</sub> ranged from 1.15 to 2.62 μg/m<sup>3</sup>, contributing to 63%–71% of the WSON in PM<sub>10</sub>. The concentrations of WSON in particles <3 μm exhibited a unimodal distribution in four seasons, enriching in the 0.49–0.95 μm

收稿日期(Received): 2018-01-17; 改回日期(Revised): 2018-03-17; 接受日期(Accepted): 2018-03-19

基金项目: 国家自然科学基金(41775124); 广州市科技计划项目(201803030032)

作者简介: 鲁慧莹(1991–), 女, 硕士研究生, 环境科学专业。E-mail: 1552935872@qq.com

\* 通讯作者(Corresponding author): ZHANG Guo-hua, E-mail: zhanggh@gig.ac.cn; Tel: +86-20-85291509

particles. The principal component analysis (PCA)/absolute principal component scores (APCS) analysis showed that WSON can be mainly attributed to the burning of local fossil fuels in particles  $< 0.49 \mu\text{m}$ , to construction dust and photochemical oxidation leading to its secondary formation in  $0.49\text{--}0.95 \mu\text{m}$  particles; and to photochemical oxidation leading to secondary formation alone in  $0.95\text{--}1.5 \mu\text{m}$  particles. Our research improves our understanding of the environmental geochemical processes of organic nitrogen compounds.

**Key words:** atmospheric particulates; water-soluble organic nitrogen; principal component analysis; size distribution; Guangzhou

## 0 引言

大气颗粒物中的含氮组分对气候变化、生态环境和人体健康均有着重要的影响<sup>[1-3]</sup>。含氮组分可以分为两类：无机氮(IN)和有机氮(ON)<sup>[4]</sup>。以往对含氮组分的研究主要是关于无机氮，近年的研究表明有机氮广泛存在于雨水、大气颗粒物中<sup>[5-6]</sup>。但有机氮化合物种类繁多，能够被定量分析的仅占非常少的一部分，目前已解析出的大气含氮有机物包括氨基酸、尿素、硝基苯酚、氮杂环生物碱、有机硝酸盐和有机胺等。大部分的有机氮物质均是水溶性的，即水溶性有机氮(WSON)。WSON是大气颗粒物的重要组成部分，可以通过改变颗粒物的缓冲能力和酸碱度，进而影响气溶胶的物理化学特性，对能见度和气候变化产生影响。某些WSON，如卤代乙腈、亚硝基二甲胺、硝基苯酚和含氮杂环化合物均是致癌物质，摄入过多会导致人体病变<sup>[7]</sup>。而且，大气颗粒物上附着的污染物质(例如WSON)，其粒径分布特征对于呼吸系统健康风险的评估是一个非常重要的参数<sup>[8]</sup>。

目前研究对于不同地区颗粒物中WSON浓度的认识已较为全面，如美国亚特兰大、教堂山、佛罗里达，大西洋，希腊及中国北京、青岛、西安和上海等地区<sup>[9-17]</sup>。欧美地区大气颗粒物中的WSON浓度明显低于中国地区的浓度，中国内陆地区如西安、北京的WSON浓度高于沿海地区。文献报道WSON占水溶性总氮(WSTN)的比例在10%~80%范围内，其中海洋气溶胶中WSON的占比较小，在20%以下<sup>[18-19]</sup>。城市气溶胶中WSON的贡献较大<sup>[20]</sup>，偏远地区大气气溶胶中WSON/WSTN比值更大，可达40%左右<sup>[21]</sup>。然而，针对WSON粒径分布研究的报道仍极为有限。在意大利地区<sup>[22]</sup>，将 $\text{PM}_{10}$ 颗粒物分为5个粒径段，对其中的WSON分别进行研究，其中WSON在 $< 1.2 \mu\text{m}$ 的颗粒物中浓度显著高于 $1.2\text{--}10 \mu\text{m}$ 粒径段。目前还没有文献对中国地区大气颗粒物中的WSON和WSON/WSTN比值分更细的粒径段进行

研究。

大气颗粒物中WSON的来源可以分为一次排放源和二次生成，一次排放源有自然源和人为源；二次生成主要是通过 $\text{NO}_x$ 和挥发性有机物反应生成有机硝酸酯等。目前关于大气颗粒物中WSON来源解析的研究还比较有限，已有的研究大多是对粗、细颗粒物分别进行研究，通过分析WSON、典型源或二次生成源示踪物的相关性来判别WSON的可能来源。Violaki *et al.*<sup>[13]</sup>分析WSON与钒、草酸根离子、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 离子的相关性，说明化石燃料燃烧、生物质燃烧和人为源是当地WSON的可能来源。Rastogi *et al.*<sup>[11]</sup>通过分析WSON与 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Na}^+$ 、左旋葡聚糖、 $\text{CO}$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}$ 的相关性，表明亚特兰大地区 $\text{PM}_{2.5}$ 中WSON可能来源于生物质燃烧、燃煤火力发电厂、海洋气溶胶。Yu *et al.*<sup>[23]</sup>用PMF方法分析了广州地区 $\text{PM}_{2.5}$ 中的WSON可能来自二次生成、扬尘、船和机动车尾气排放、生物质燃烧。Miyazaki *et al.*<sup>[24]</sup>通过分析发现夏季日本阔叶林颗粒物中的WSON主要是二次生成，秋季主要来自一次生物质燃烧源。目前的研究对于不同粒径WSON来源的认识仍存在不足。

颗粒态WSON是珠三角区域大气气溶胶的重要组成部分<sup>[25-26]</sup>，目前大部分研究是通过分析WSON和无机离子示踪物之间的相关性来判别WSON的来源。本研究拟分粒径段对广州地区大气颗粒物 $\text{PM}_{10}$ 中的WSON和水溶性无机氮(W SIN)进行分析，并采用主成分分析/绝对主成分得分(PCA/APCS)的方法对不同粒径细颗粒( $< 1.5 \mu\text{m}$ )中的WSON分别进行源解析，并比较解析出的各个源的相对贡献大小，为更深入地理解广州地区大气颗粒物中含氮有机物质的环境地球化学过程提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品采集

采样点设在中国科学院广州地球化学研究所标

本楼九楼楼顶(离地高度 40 m)。本研究使用 Anderson SA235 大流量采样器(流量均为 1.13 m<sup>3</sup>/min), 分别采集 2014 年 9~10 月、2014 年 12 月至 2015 年 1 月、2015 年 3~4 月以及 2015 年 6~7 月的 6 个粒径段 (<0.49 μm、0.49~0.95 μm、0.95~1.5 μm、1.5~3.0 μm、3.0~7.2 μm 和 7.2~10 μm) 24 h 大气颗粒物样品, 每个季度采集样品数分别为: 29 (夏季)、27 (秋季)、24 (冬季)、20 (春季)。采样前将石英纤维滤膜(QM-Whatman, 20.3Whatm cm)于 450 °C 下灼烧 4 h, 以除去残留碳和其他杂质。采样结束后, 恒温恒湿(25 °C, 相对湿度 50%) 24 h 并称重, 再放入-40 °C 冰柜中储存, 待仪器分析。

## 1.2 样品分析

将 6 cm<sup>2</sup> 滤膜样品分别用 7 mL 的超纯水(>18 MΩ·cm)超声萃取 2 次, 将 2 次的萃取液合并, 再用 0.45 μm 滤头进行过滤, 滤液用于水溶性物质的分析。

### 1.2.1 水溶性无机氮的测定

使用离子色谱(Met Rohm 883 IC plus)测定样品中的 WSIN (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 其中阴离子用 Metrosep A Supp5-150/4.0 6.1006.520 分离柱(150 mm × 4.0 mm)和 Metrosep RP2 6.1011.030 保护柱(1.0 mm × 3.5 mm), 阳离子用 Metrosep C4-50 6.1050.410 分离柱(100 mm×4.0 mm)。

### 1.2.2 水溶性有机氮的测定

实验中用于测定样品 WSTN 的仪器是德国 Elementar 公司 vario TOC 分析检测仪。大气颗粒物中 WSON 的浓度根据公式 WSON=WSTN-WSIN 计算得到, 其中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>三类离子的氮含量总和为 WSIN。文中用 μg/m<sup>3</sup> 表示每立方米大气中所含氮的质量浓度。

## 1.3 PCA/APCS 受体模型

PCA 是将多指标问题转化为较少的综合指标统计方法。在保留原始数据绝大部分信息的前提下, 通过主成分分析得到少数互不相关的综合指标。

APCS 被用于估计源对某种污染物质的贡献量。该技术被广泛用于大气科学。主要步骤为: 首先对所有物质含量进行标准化, 如下式所示:

$$Z_{ij} = \frac{C_{ij} - \bar{C}_i}{\sigma_i}$$

式中:  $Z_{ij}$  为标准化后的浓度值(无量纲);  $\bar{C}_i$  和  $\sigma_i$  分别为物质  $i$  的平均浓度和标准偏差。从 PCA 得到的是归一化的因子分数, 然后, 对所有物质引入一个浓度为零的人为样本, 计算得到该浓度样本的因子分数为:

$$(Z_0)_i = \frac{0 - \bar{C}_i}{\sigma_i}$$

每个样本的因子分数减去零浓度样本的因子分数得到每种物质的 APCS; 再用特定物质数据对 APCS 作多元线性回归得到如下的线性拟合方程:

$$C_i = b_{0i} + \sum_{p=1}^n (APCS_p \times b_{pi})$$

式中:  $C_i$  代表物质  $i$  的浓度;  $b_{0i}$  为对物质  $i$  作多元线性回归所得的常数项;  $b_{pi}$  是源  $p$  对物质  $i$  的多元回归系数; APCS <sub>$p$</sub>  为调整后的因子分数。关于绝对主成分得分分析的详细描述可参见 Thurston *et al.*<sup>[27]</sup> 的研究。

## 2 结果与讨论

### 2.1 WSIN 和 WSTN 的分布特征

广州在各个季节中, 6 个粒径段 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N、WSTN 的年平均浓度值如表 1 所示, 粒径段从小到大为 <0.49 μm、0.49~0.95 μm、0.95~1.5 μm、1.5~3.0 μm、3.0~7.2 μm 和 7.2~10 μm。NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 的浓度在 0.04~1.02 μg/m<sup>3</sup> 之间; NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 浓度在 0.05~0.35 μg/m<sup>3</sup> 之间; WSTN 的浓度在 0.54~1.75 μg/m<sup>3</sup> 之间。6 个粒径段中, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 占 WSTN 的百分比依次是 58%、69%、43%、13%、5.3%和 8.4%; NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 浓度占总 WSTN 的百分比依次是 15%、25%、17%、23%、34%和 8.9%, 各个粒径段中 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 的浓度均很低, 在 WSTN 中的比例非常小, 可以忽略。

表 1 各个粒径段 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N、WSTN 的年平均浓度值(μg/m<sup>3</sup>)  
Table 1 Annual concentrations (μg/m<sup>3</sup>) of NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N and WSTN in each size range

粒径	<0.49 μm	0.49~0.95 μm	0.95~1.5 μm	1.5~3.0 μm	3.0~7.2 μm	7.2~10 μm
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	1.02±0.80	0.95±0.49	0.36±0.24	0.09±0.06	0.04±0.04	0.05±0.04
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N	0.002±0.004	0.0005±0.002	0.0005±0.002	0.0003±0.002	0.0005±0.002	0.0003±0.002
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	0.26±0.88	0.35±0.90	0.14±0.32	0.16±0.08	0.27±0.06	0.05±0.05
WSTN	1.75±0.94	1.37±0.47	0.85±0.37	0.69±0.25	0.80±0.26	0.54±0.24

各个季节各个粒径段的  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_3^-$  和 WSTN 分布特征如图 1 所示, 各个季节的  $\text{NH}_4^+$ 、WSTN 主要富集在粒径  $1.5 \mu\text{m}$  的细颗粒物上,  $1.5 \mu\text{m}$  颗粒物中的  $\text{NH}_4^+$  占  $\text{PM}_{10}$  颗粒物中总  $\text{NH}_4^+$  含量的 90% 以上, 甚至在秋季可以达到 95%,  $1.5 \mu\text{m}$  颗粒物中的 WSTN 占  $\text{PM}_{10}$  颗粒物中总 WSTN 含量的 64% 以上。各个季节  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_3^-$  和 WSTN 的粒径分布如图 2a~图 2c 所示,  $\text{NH}_4^+$ 、WSTN 的峰值粒径段均位于  $0.49\sim 0.95 \mu\text{m}$ 。从 6 个粒径段的季节分布来看,

$\text{NH}_4^+$  和 WSTN 的含量均是秋、冬季较高, 春、夏季较低, 可能是由于冬季燃煤和生物质燃烧排放增加, 北方内陆地区的污染物向南扩散, 引起含氮污染物浓度上升, 而春、夏季降雨频繁, 冲刷作用强, 且春、夏季从南海带来的洁净空气会稀释广州大气污染物的浓度<sup>[28]</sup>。

各个季节的  $\text{NO}_3^-$  主要富集在粒径  $1.5 \mu\text{m}$  的细颗粒物和  $3.0\sim 7.2 \mu\text{m}$  粒径段,  $1.5 \mu\text{m}$  颗粒物中的  $\text{NO}_3^-$  占  $\text{PM}_{10}$  颗粒物中总  $\text{NO}_3^-$  含量的 40% 以上,

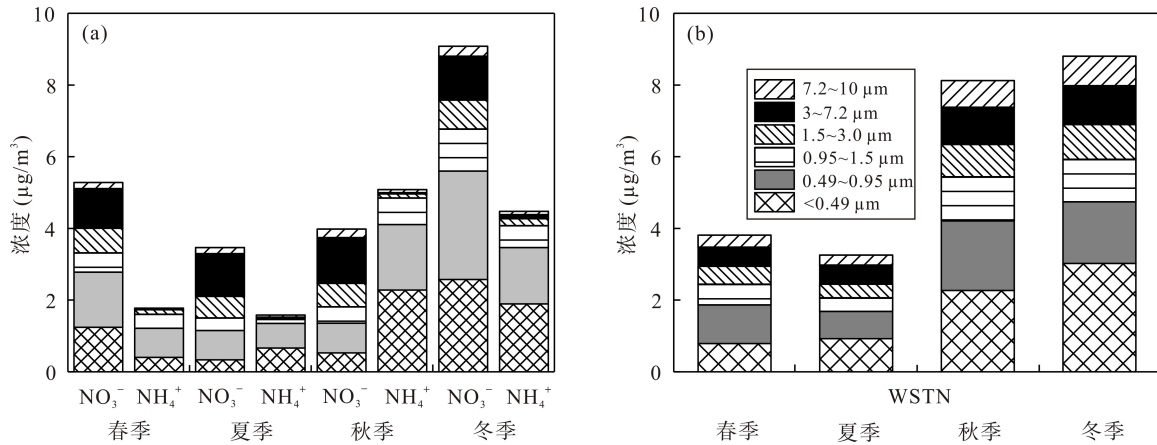


图 1 各个季节各个粒径段中含氮物质的浓度

Fig.1 Seasonal concentration distributions of nitrogen-containing compounds in each size range

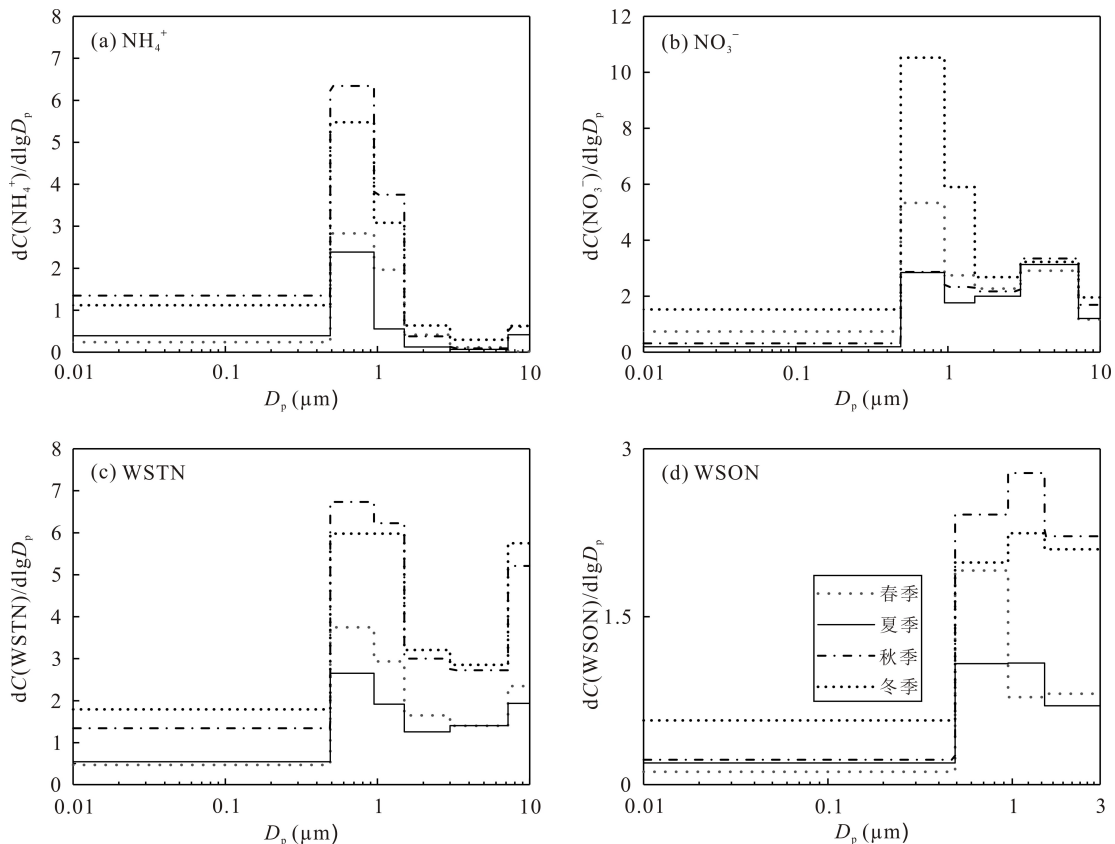


图 2 各个季节含氮物质浓度的粒径分布特征

Fig.2 Seasonal and size range-based distributions of nitrogen-containing compounds concentration

甚至高达 70%。从 1.5  $\mu\text{m}$  粒径段的  $\text{NO}_3^-$  季节分布来看, 春、冬季较高, 夏、秋季较低。对比相关学者在其他地区的水溶性离子浓度, 发现  $\text{PM}_{10}$  中, 广州地区的  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_3^-$  浓度显著高于长三角地区, 与香港的浓度水平基本相当<sup>[29]</sup>。

## 2.2 WSON 浓度、WSON/WSTN 的季节和粒径分布特征

### 2.2.1 WSON 和 WSON/WSTN 的季节分布特征

各个季节各个粒径段 WSON 浓度(均值  $\pm$  标准差)的分布如表 2 所示。WSON 在不同粒径段的浓度变化范围分别为  $<0.49 \mu\text{m}$  (0.20~0.97  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )、 $0.49\sim 0.95 \mu\text{m}$  (0.31~0.69  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )、 $0.95\sim 1.5 \mu\text{m}$  (0.16~0.55  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )、 $1.5\sim 3.0 \mu\text{m}$  (0.21~0.67  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )、 $3.0\sim 7.2 \mu\text{m}$  (0.25~0.72  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )和  $7.2\sim 10 \mu\text{m}$  (0.19~0.69  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )。WSON 秋、冬季的浓度较高, 春季较低, 夏季最低, 大部分粒径段存在显著的季节差异性。气候影响因素与 IN 部分类似<sup>[15,30,31]</sup>。

与其他研究相比,  $\text{PM}_{10}$  中广州四季的 WSON 浓度均显著高于意大利冬季的浓度<sup>[22]</sup>。大多数研究分析了  $\text{PM}_{2.5}$  中 WSON 的浓度, 与本研究  $\text{PM}_3$  中的 WSON 浓度相比, 广州  $\text{PM}_3$  中 WSON 的浓度与上海相当<sup>[3]</sup>, 显著高于美国加利福尼亚、亚特兰大、佛罗里达、美国教堂山, 低于中国西安此粒径段<sup>[22,32-35]</sup>。

表 3 列出了各个粒径段 WSON 对 WSTN 贡献的季节分布特征, 可以看出其与 WSON 的季节变化趋势有明显不同。其中部分粒径段( $<0.49 \mu\text{m}$  和  $0.95\sim 1.5 \mu\text{m}$ )夏季 WSON/WSTN 比值显著高于春、冬季, 可能是由于夏季二次反应比较强, 颗粒态二次 ON

的生成量增加<sup>[7]</sup>。

### 2.2.2 WSON 和 WSON/WSTN 的粒径分布特征

由于 WSON 的浓度根据 WSTN 和 WSIN 计算得到, 粗颗粒段浓度较低, 故本研究只分析  $<3 \mu\text{m}$  颗粒物中 WSON 的粒径分布特征, 如图 2d 所示。各个季节 WSON 的粒径分布呈现单峰分布, 春季的峰值粒径段位于  $0.49\sim 0.95 \mu\text{m}$ , 夏季的峰值粒径段位于  $0.49\sim 1.5 \mu\text{m}$ ; 秋、冬两季, 峰值粒径段位于  $0.95\sim 1.5 \mu\text{m}$ ; 说明 WSON 主要富集在细颗粒物上, 尤其是  $1.5 \mu\text{m}$  的粒径段上, 与  $\text{NH}_4^+$  和 WSTN 的粒径分布特征类似。

广州地区  $<3 \mu\text{m}$  颗粒物中 WSON/WSTN 比值的粒径分布特征如下所示(见表 4)。随着粒径的增加, 该比值呈增长趋势, 说明相对 WSTN, WSON 更偏向于向大粒径段偏移。与前人的研究对比发现, 广州细颗粒物中 WSON/WSTN 的比值高于美国佛罗里达、加利福尼亚、亚特兰大, 塔斯马尼亚, 希腊, 中国上海及东部地区, 与中国西安、美国教堂山基本相当<sup>[1,3,33,34,39-41]</sup>。

## 3 影响广州细颗粒物中 WSON 分布的主要因素

为了探讨影响广州颗粒物中 WSON 分布的主要因素, 本研究利用 PCA/APCS 对各个季节不同粒径段的数据进行降维分析。分析中选择的主要影响因素包括水溶性组分( $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{NH}_4^+$ )、在线痕量气体( $\text{CO}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{O}_3$  和  $\text{SO}_2$ )、气象

表 2 各个季节各个粒径段 WSON 的分布特征及显著性检验结果( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )  
Table 2 Seasonal concentration distribution of WSON in each size range and significance test results

粒径	$<0.49 \mu\text{m}$	$0.49\sim 0.95 \mu\text{m}$	$0.95\sim 1.5 \mu\text{m}$	$1.5\sim 3.0 \mu\text{m}$	$3.0\sim 7.2 \mu\text{m}$	$7.2\sim 10 \mu\text{m}$
春	0.20 $\pm$ 0.10	0.55 $\pm$ 0.35	0.16 $\pm$ 0.08	0.24 $\pm$ 0.07	0.25 $\pm$ 0.12	0.30 $\pm$ 0.01
夏	0.33 $\pm$ 0.21	0.31 $\pm$ 0.38	0.22 $\pm$ 0.06	0.21 $\pm$ 0.09	0.25 $\pm$ 0.18	0.19 $\pm$ 0.08
秋	0.38 $\pm$ 0.25*	0.69 $\pm$ 0.69*	0.55 $\pm$ 0.17**	0.67 $\pm$ 0.04**	0.72 $\pm$ 0.23*	0.62 $\pm$ 0.11**
冬	0.97 $\pm$ 1.04*	0.57 $\pm$ 0.39*	0.45 $\pm$ 0.19*	0.63 $\pm$ 0.24**	0.72 $\pm$ 0.31**	0.69 $\pm$ 0.15**

注: \*  $\alpha < 0.05$ ; \*\*  $\alpha < 0.01$ , 显著性检验结果: 秋、冬季 WSON 浓度显著高于春、夏季

表 3 各个季节各个粒径段的 WSON/WSTN 比值

Table 3 Seasonal variation of WSON/WSTN in each size range

粒径	$<0.49 \mu\text{m}$	$0.49\sim 0.95 \mu\text{m}$	$0.95\sim 1.5 \mu\text{m}$	$1.5\sim 3.0 \mu\text{m}$	$3.0\sim 7.2 \mu\text{m}$	$7.2\sim 10 \mu\text{m}$
春	0.28 $\pm$ 0.19	0.45 $\pm$ 0.30	0.30 $\pm$ 0.20	0.51 $\pm$ 0.17	0.50 $\pm$ 0.26	0.89 $\pm$ 0.05
夏	0.36 $\pm$ 0.15**	0.40 $\pm$ 0.22	0.61 $\pm$ 0.17**	0.58 $\pm$ 0.18	0.46 $\pm$ 0.20	0.71 $\pm$ 0.30
秋	0.17 $\pm$ 0.11	0.42 $\pm$ 0.39	0.51 $\pm$ 0.22*	0.76 $\pm$ 0.12	0.72 $\pm$ 0.16	0.84 $\pm$ 0.15
冬	0.27 $\pm$ 0.22	0.38 $\pm$ 0.25	0.40 $\pm$ 0.19	0.66 $\pm$ 0.23	0.70 $\pm$ 0.22	0.88 $\pm$ 0.18

注: \*  $\alpha < 0.05$ ; \*\*  $\alpha < 0.01$ , 显著性检验结果: 夏、秋季 WSON/WSTN 比值显著高于春、冬季

表 4 不同地区颗粒物中 WSON 浓度的比较  
Table 4 Comparison of the concentrations of WSON in particles from different regions

地点	颗粒物粒径	WSON 浓度( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	WSON/WSTN	参考文献
意大利 San Pietro Capo Fiume	0.050~0.14 $\mu\text{m}$	0.06		[22]
	0.14~0.42 $\mu\text{m}$	0.31		[22]
	0.42~1.2 $\mu\text{m}$	1.07		[22]
	1.2~3.5 $\mu\text{m}$	0.35		[22]
	3.5~10 $\mu\text{m}$	0.04		[22]
意大利 Bologna	0.050~0.14 $\mu\text{m}$	0.055		[22]
	0.14~0.42 $\mu\text{m}$	0.435		[22]
	0.42~1.2 $\mu\text{m}$	1.53		[22]
美国加利福尼亚	PM <sub>2.5</sub>	0.218±0.190	0.2	[20]
澳大利亚塔斯马尼亚岛	PM <sub>1</sub>	0.006	0.24	[36]
	PM <sub>1-10</sub>	0.014	0.12	[36]
中国东部	PM <sub>2.5</sub>	0.756±0.504	0.24	[10]
美国佛罗里达	PM <sub>2.5</sub>	0.0714±0.0406	0.128±0.067	[37]
	PM <sub>2.5-10</sub>	0.0364±0.0112	/	[37]
北大西洋	PM <sub>1</sub>	0.0364±0.0434		[12]
希腊克里特岛	PM <sub>1.3</sub>	0.1624±0.196	0.13	[13]
	PM <sub>1.3-10</sub>	0.077±0.0546	0.13	[13]
亚马孙盆地	PM <sub>10</sub> 湿季	0.049±0.0644	0.45	[21]
	PM <sub>10</sub> 干季	0.854±0.938	0.43	[21]
美国亚特兰大	PM <sub>2.5</sub>	0.02~0.60	0.1	[11]
日本 Sapporo Hitsujigaoka Experimental Forest	总悬浮颗粒物(TSP)	0.16±0.13	0.20±0.11	[24]
大西洋	总悬浮颗粒物(TSP)	0.00~0.56	0.25	[18]
美国教堂山	PM <sub>2.5</sub>	0.16	0.33	[38]
中国北京	总悬浮颗粒物(TSP)	3.17±2.02	0.3	[14]
中国青岛	总悬浮颗粒物(TSP)	6.02±5.56	0.37±0.22	[15]
中国西安	PM <sub>2.5</sub>	12.0±9.4	0.47±0.1	[16]
中国上海	PM <sub>2.5</sub>	1.29±0.69	0.18±0.08	[17]
中国广州(城区)	PM <sub>2.5</sub>	0.50±0.45	0.13±0.10	[23]
中国广州(城区)	PM <sub>2.5</sub>	0.47±0.36	0.12±0.10	[23]
中国广州(郊区)	PM <sub>2.5</sub>	0.73±0.57	0.20±0.11	[23]
中国广州(郊区)	PM <sub>2.5</sub>	0.71±0.43	0.34±0.18	[23]
中国广州	<0.49 $\mu\text{m}$	0.47±0.30	0.27±0.06	本研究
	0.49~0.95 $\mu\text{m}$	0.53±0.14	0.41±0.02	本研究
	0.95~1.5 $\mu\text{m}$	0.34±0.16	0.45±0.12	本研究
	1.5~3.0 $\mu\text{m}$	0.44±0.21	0.63±0.09	本研究

条件(温度、相对湿度、风速、大气压和能见度)及元素碳。由于  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、WSTN 和 WSON 主要富集在 PM<sub>1.5</sub> 颗粒物上, 为了降低数据分析的误差, 本研究仅对 <0.49  $\mu\text{m}$ 、0.49~0.95  $\mu\text{m}$ 、0.95~1.5  $\mu\text{m}$  的数据作 PCA/APCS 分析。

PCA/APCS 分析得到各个粒径段方差最大化正交旋转后的因子载荷矩阵。基于特征值大于 1 的原则提取出主要影响因子, 并对各因子的主要贡献参数和方差贡献率进行了总结, 如表 5 所示。在因子载荷矩阵中, 原变量的载荷越高表示该变量对特定因子

表 5 各因子的主要贡献参数  
Table 5 Main contributors to each factor

粒径	因子	$F_1$	$F_2$	$F_3$	$F_4$	$F_5$
<0.49 $\mu\text{m}$	主要贡献参数	$\text{Cl}^-$ (0.736)	$\text{SO}_4^{2-}$ (0.905)			
		$\text{NO}_3^-$ (0.887)	$\text{NH}_4^+$ (0.880)	$\text{Na}^+$ (0.966)	元素碳(0.812)	WSON(0.896)
		$\text{NO}_2$ (0.801)	$\text{O}_3$ (0.894)	$\text{K}^+$ (0.930)	温度(0.383)	能见度(0.290)
		大气压(0.756)	$\text{SO}_2$ (0.638)	$\text{Ca}^{2+}$ (0.944)	风速(-0.812)	
		CO(0.584)	相对湿度(-0.918)			
	累计贡献率(%)	24.986	48.099	66.836	78.228	85.034
粒径	因子	$F_1$	$F_2$	$F_3$	$F_4$	$F_5$
0.49~0.95 $\mu\text{m}$	主要贡献参数	元素碳(0.886)	WSON(0.381)			
		$\text{K}^+$ (0.933)	$\text{Ca}^{2+}$ (0.703)	$\text{SO}_4^{2-}$ (0.542)		
		$\text{Cl}^-$ (0.838)	$\text{O}_3$ (0.777)	温度(0.613)	CO(0.734)	$\text{NH}_4^+$ (0.921)
		$\text{NO}_3^-$ (0.901)	$\text{SO}_2$ (0.794)	风速(-0.856)		
		$\text{NO}_2$ (0.777)	大气压(0.727)	$\text{Na}^+$ (0.255)		
	能见度(-0.719)	相对湿度(-0.956)				
	累计贡献率(%)	30.126	52.713	64.551	75.892	85.795
粒径	因子	$F_1$	$F_2$	$F_3$	$F_4$	$F_5$
0.95~1.5 $\mu\text{m}$	主要贡献参数	$\text{SO}_4^{2-}$ (0.955)	$\text{Cl}^-$ (0.857)	WSON(0.903)	$\text{Na}^+$ (0.900)	温度(0.560)
		元素碳(0.712)	$\text{NO}_3^-$ (0.820)	$\text{O}_3$ (0.699)	$\text{K}^+$ (0.683)	风速(-0.842)
		$\text{NH}_4^+$ (0.973)	$\text{NO}_2$ (0.787)	$\text{SO}_2$ (0.774)	$\text{Ca}^{2+}$ (0.788)	
		能见度(-0.789)	CO(0.467)	大气压(0.558)		
				相对湿度(-0.924)		
	累计贡献率(%)	25.179	45.338	64.851	79.298	87.228

的贡献越大。<0.49  $\mu\text{m}$ 、0.49~0.95  $\mu\text{m}$  和 0.95~1.5  $\mu\text{m}$  粒径段均解析得到 5 个主要影响因子( $F_1$ ~ $F_5$ ), 不同粒径段的  $F_1$ ~ $F_5$  所代表的影响因素有一定区别, 具体如下所述。

<0.49  $\mu\text{m}$  粒径段, 在因子 1 中,  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NO}_2$ 、大气压和 CO 具有较高的正荷载,  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{NO}_2$  主要与本地化石燃料的燃烧有关<sup>[17]</sup>, 故因子 1 代表本地化石燃料的燃烧和大气压的混合贡献; 在因子 2 中,  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{O}_3$  和  $\text{SO}_2$  具有较高的正荷载, 相对湿度具有较高的负荷载,  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NH}_4^+$  是典型人为燃烧源排放物的二次转化产物<sup>[42]</sup>,  $\text{O}_3$  可以促进光化学氧化二次生成, 故因子 2 代表光化学氧化二次生成、人为源排放物的二次转化、相对湿度的混合贡献; 在因子 3 中,  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  和  $\text{Ca}^{2+}$  具有较高的正荷载,  $\text{Na}^+$  代表海盐来源,  $\text{K}^+$  代表生物质燃烧来源,  $\text{Ca}^{2+}$  主要和建筑扬尘有关<sup>[14,43,44]</sup>, 故因子 3 代表海洋源、生物质燃烧和建筑扬尘的混合贡献; 在因子 4 中, 元素碳和温度具有较高的正荷载, 风速具有较高的负荷载, 故因子 4 代表一次排放、温度和风速的混合贡献; 在因子 5 中, WSON 和能见度具有较高的正荷载。

0.49~0.95  $\mu\text{m}$  粒径段, 因子 1 代表本地化石燃

料的人为燃烧、生物质燃烧及能见度的混合贡献; 因子 2 代表建筑扬尘、光化学氧化二次生成、大气压和相对湿度的混合贡献; 因子 3 代表人为源排放物的二次转化、温度和风速的混合贡献; 在因子 4 中, CO 具有较高的正荷载; 因子 5 中,  $\text{NH}_4^+$  具有较高的正荷载, 可以解释为人为源的二次转化来源。

0.95~1.5  $\mu\text{m}$  粒径段, 因子 1 代表人为源排放物的二次转化、一次排放和能见度的混合贡献; 因子 2 可以解释为本地化石燃料的人为燃烧排放来源<sup>[17]</sup>; 在因子 3 中, WSON、 $\text{O}_3$ 、 $\text{SO}_2$  和大气压具有较高的正荷载, 其中相对湿度具有较高的负荷载, 说明这个粒径段的 WSON 主要来源于光化学氧化二次生成, 而且受大气压和相对湿度的影响比较显著; 因子 4 代表海盐、生物质燃烧和建筑扬尘的混合贡献; 因子 5 代表温度和风速的混合贡献。

分别以各个粒径段 5 个主因子的 APCS 为自变量, 估算对应粒径段 WSON 浓度的多元线性回归拟合方程, 如表 6 所示。各个因子回归系数的正、负分别代表此因子对 WSON 的正、负贡献, 从多元线性回归方程中各项回归系数大小可比较出各个因子的相对贡献大小。

表6 估算各个粒径段 WSON 浓度的多元线性回归拟合方程  
Table 6 Multiple linear regression equations for predicting the concentration of WSON using APCS

粒径段	拟合方程	相关性( $R^2$ )
<0.49 $\mu\text{m}$	$Y = -4.182 + 0.064 \times \text{APCS}_1 - 0.001 \times \text{APCS}_2 - 0.065 \times \text{APCS}_3 + 0.055 \times \text{APCS}_4 + 0.393 \times \text{APCS}_5$	0.809*
0.49~0.95 $\mu\text{m}$	$Y = -4.860 - 0.055 \times \text{APCS}_1 + 0.137 \times \text{APCS}_2 + 0.080 \times \text{APCS}_3 + 0.225 \times \text{APCS}_4 - 0.604 \times \text{APCS}_5$	0.910*
0.95~1.5 $\mu\text{m}$	$Y = -2.497 - 0.036 \times \text{APCS}_1 + 0.020 \times \text{APCS}_2 + 0.196 \times \text{APCS}_3 - 0.005 \times \text{APCS}_4 + 0.041 \times \text{APCS}_5$	0.805*

注: APCS<sub>i</sub>( $i=1, 2, 3, 4, 5$ )是各个粒径段解析出的因子  $i$  的 APCS (三个粒径段中  $i$  相同的 APCS<sub>i</sub> 均不同); \*表示在 0.01 水平(双侧)上显著相关

<0.49  $\mu\text{m}$  粒径段,  $F_1, F_4, F_5$  均对 WSON 浓度具有正贡献, 它们的相对贡献大小依次为:  $F_5 > F_1 > F_4$ ; 说明本地化石燃料的燃烧是此粒径段 WSON 最主要的来源。综合气象条件(大气压、温度、风速和相对湿度)在此粒径段各因子  $F_i$ ( $i=1, 2, 3, 4, 5$ )上的载荷和线性回归方程中  $F_i$  系数的正、负来判断气象条件对此粒径段 WSON 的影响。<0.49  $\mu\text{m}$  粒径段, 大气压、温度、相对湿度与 WSON 浓度具有正相关关系, 风速与 WSON 具有负相关关系。0.49~0.95  $\mu\text{m}$  粒径段,  $F_2, F_3$  和  $F_4$  对 WSON 的浓度具有一定的正贡献, 它们的贡献大小依次为:  $F_4 > F_2 > F_3$ , 说明建筑扬尘、光化学氧化二次生成对这个粒径段 WSON 的浓度贡献最显著, 人为源排放物的二次转化也有一定的正贡献, 但并不显著。大气压和温度与此粒径段的 WSON 浓度具有正相关关系, 相对湿度和风速与此粒径段的 WSON 浓度具有负相关关系。0.95~1.5  $\mu\text{m}$  粒径段,  $F_2, F_3$  和  $F_5$  对 WSON 的浓度具有一定的正贡献, 它们的贡献大小依次为:  $F_3 > F_5 > F_2$ ; 且 APCS<sub>3</sub> 回归系数的绝对值明显高于其他因子的回归系数, 说明光化学氧化二次生成是这个粒径段 WSON 最主要的来源, 本地化石燃料的燃烧排放来源也有一定贡献, 气象条件对此粒径段 WSON 浓度的影响与 0.49~0.95  $\mu\text{m}$  粒径段类似。

综合上述 PCA/APCS 的分析结果可以看出, 广州大气细颗粒物中 WSON 的主要来源有明显差异: <0.49  $\mu\text{m}$  颗粒物中的 WSON 主要来源于本地化石燃料的燃烧排放; 0.49~0.95  $\mu\text{m}$  颗粒物中的 WSON 主要来源于建筑扬尘、光化学氧化二次生成; 0.95~1.5  $\mu\text{m}$  颗粒物的 WSON 主要来源于光化学氧化二次生成。除此之外, 气象条件对 3 个粒径段 WSON 的浓度影响有一定差异, 说明细颗粒物中不同粒径段 WSON 的主要来源和形成机制可能有一定的差异性, 有待进一步研究。

## 4 主要结论

(1) 6 个粒径段 WSON 的浓度均是秋、冬季较高,

春、夏季较低。

(2) 各个季节 <3  $\mu\text{m}$  颗粒物中 WSON 浓度的粒径分布呈现单峰分布, 主要富集在细颗粒物上, 尤其是 0.49~1.5  $\mu\text{m}$  粒径段; PM<sub>3</sub> 中 WSON/WSTN 比值的范围是 0.17~0.76, 随粒径增加而增大。

(3) PCA/APCS-多元线性回归分析结果表明, 广州大气细颗粒物中 WSON 的主要来源有明显差异, <0.49  $\mu\text{m}$  颗粒物中的 WSON 主要来源于本地化石燃料的燃烧排放, 0.49~0.95  $\mu\text{m}$  颗粒物中的 WSON 主要来源于建筑扬尘、光化学氧化二次生成, 0.95~1.5  $\mu\text{m}$  颗粒物中的 WSON 主要来源于光化学氧化二次生成。

## 参考文献(References):

- [1] Galloway J N, Townsend A R, Erismann J W, Bekunda M, Cai Z C, Freney J R, Martinelli L A, Seitzinger S P, Sutton M A. Transformation of the nitrogen cycle: Recent trends, questions, and potential solutions[J]. Science, 2008, 320(5878): 889-892.
- [2] Murphy S M, Sorooshian A, Kroll J H, Ng N L, Chhabra P, Tong C, Surratt J D, Knipping E, Flagan R C, Seinfeld J H. Secondary aerosol formation from atmospheric reactions of aliphatic amines[J]. Atmos Chem Phys, 2007, 7(9): 2313-2337.
- [3] Laskin A, Smith J S, Laskin J. Molecular characterization of nitrogen-containing organic compounds in biomass burning aerosols using high-resolution mass spectrometry[J]. Environ Sci Technol, 2009, 43(10): 3764-3771.
- [4] Ho K F, Ho S S H, Huang R J, Liu S X, Cao J J, Zhang T, Chuang H C, Chan C S, Hu D, Tian L W. Characteristics of water-soluble organic nitrogen in fine particulate matter in the continental area of China[J]. Atmos Environ, 2015, 106: 252-261.
- [5] Cornell S, Mace K, Coeppicus S, Duce R, Huebert B, Jickells T, Zhuang L Z. Organic nitrogen in Hawaiian rain and aerosol[J]. J Geophys Res Atmos, 2001, 106(D8): 7973-7983.
- [6] Zhang Q, Anastasio C. Free and combined amino compounds in atmospheric fine particles (PM<sub>2.5</sub>) and fog waters from Northern California[J]. Atmos Environ, 2003, 37(16): 2247-2258.
- [7] Landvik N E, Gorria M, Arlt V M, Asare N, Solhaug A, Lagadic-Gossmann D, Holme J A. Effects of nitrated-polycyclic aromatic hydrocarbons and diesel exhaust particle extracts on cell signalling related to apoptosis: Possible implications for their mutagenic and carcinogenic effects[J]. Toxicology, 2007,



- 231(2/3): 159–174.
- [8] Luo P, Ni H G, Bao L J, Li S M, Zeng E Y. Size distribution of airborne particle-bound polybrominated diphenyl ethers and its implications for dry and wet deposition[J]. *Environ Sci Technol*, 2014, 48(23): 13793–13799.
- [9] Zhang Q, Anastasio C. Chemistry of fog waters in California's Central Valley-Part 3: Concentrations and speciation of organic and inorganic nitrogen[J]. *Atmos Environ*, 2001, 35(32): 5629–5643.
- [10] Nakamura T, Ogawa H, Maripi D K, Uematsu M. Contribution of water soluble organic nitrogen to total nitrogen in marine aerosols over the East China Sea and western North Pacific[J]. *Atmos Environ*, 2006, 40(37): 7259–7264.
- [11] Rastogi N, Zhang X L, Edgerton E S, Ingall E, Weber R J. Filterable water-soluble organic nitrogen in fine particles over the southeastern USA during summer[J]. *Atmos Environ*, 2011, 45(33): 6040–6047.
- [12] Facchini M C, Decesari S, Rinaldi M, Carbone C, Finessi E, Mircea M, Fuzzi S, Moretti F, Tagliavini E, Ceburnis D, O'Dowd C D. Important source of marine secondary organic aerosol from biogenic amines[J]. *Environ Sci Technol*, 2008, 42(24): 9116–9121.
- [13] Violaki K, Mihalopoulos N. Water-soluble organic nitrogen (WSO) in size-segregated atmospheric particles over the Eastern Mediterranean[J]. *Atmos Environ*, 2010, 44(35): 4339–4345.
- [14] Duan F, Liu X, He K, Dong S. Measurements and characteristics of nitrogen-containing compounds in atmospheric particulate matter in Beijing, China[J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 2009, 82: 332–337.
- [15] 石金辉, 韩静, 范得国, 祁建华, 高会旺. 青岛大气气溶胶中水溶性有机氮对总氮的贡献[J]. *环境科学*, 2011, 32(1): 1–8.  
Shi Jin-hui, Han Jing, Fan De-guo, Qi Jian-hua, Gao Hui-wang. Contribution of water soluble organic nitrogen to total nitrogen in atmospheric aerosols in Qingdao[J]. *Environ Sci*, 2011, 32(1): 1–8 (in Chinese with English abstract).
- [16] 程玉婷, 王格慧, 孙涛, 成春雷, 孟静静, 任艳芹, 李建军. 西安冬季非灰霾天与灰霾天 PM<sub>2.5</sub> 中水溶性有机氮污染特征比较[J]. *环境科学*, 2014, 35(7): 2468–2476.  
Cheng Yu-ting, Wang Ge-hui, Sun Tao, Cheng Chun-lei, Meng Jing-jing, Ren Yan-qin, Li Jian-jun. Characteristics of water-soluble organic nitrogen of PM<sub>2.5</sub> in Xi'an during wintertime non-haze and haze periods[J]. *Environ Sci*, 2014, 35(7): 2468–2476 (in Chinese with English abstract).
- [17] 徐玢花, 杜艳, 胡俊超, 孙文文, 冯加良. 上海 PM<sub>2.5</sub> 中水溶性有机氮的污染特征[J]. *地球化学*, 2016, 45(2): 190–198.  
Xu Bin-hua, Du Yan, Hu Jun-chao, Sun Wen-wen, Feng Jia-liang. Characteristics of water-soluble organic nitrogen in PM<sub>2.5</sub> in Shanghai[J]. *Geochimica*, 2016, 45(2): 190–198 (in Chinese with English abstract).
- [18] Lesworth T, Baker A R, Jickells T. Aerosol organic nitrogen over the remote Atlantic Ocean[J]. *Atmos Environ*, 2010, 44(15): 1887–1893.
- [19] Shi J H, Gao H W, Qi J H, Zhang J, Yao X H. Sources, compositions, and distributions of water-soluble organic nitrogen in aerosols over the China Sea[J]. *J Geophys Res*, 2010, 115(D17303). doi: 10.1029/2009JD013238
- [20] Zhang Q, Anastasio C, Jimenez-Cruz M. Water-soluble organic nitrogen in atmospheric fine particles (PM<sub>2.5</sub>) from northern California[J]. *J Geophys Res Atmos*, 2002, 107(D11): AAC 3-1–AAC 3-9.
- [21] Mace K A. Water-soluble organic nitrogen in Amazon Basin aerosols during the dry (biomass burning) and wet seasons[J]. *J Geophys Res Atmos*, 2003, 108(D16). doi: 10.1029/2003JD003557
- [22] Montero-Martinez G, Rinaldi M, Gilardoni S, Giulianelli L, Paglione M, Decesari S, Fuzzi S, Facchini M C. On the water-soluble organic nitrogen concentration and mass size distribution during the fog season in the Po Valley, Italy[J]. *Sci Total Environ*, 2014, 485/486: 103–109.
- [23] Yu X, Yu Q Q, Zhu M, Tang M J, Li S, Yang W Q, Zhang Y L, Deng W, Li G H, Yu Y G, Huang Z H, Song W, Ding X, Hu Q H, Li J, Bi X H, Wang X M. Water soluble organic nitrogen (WSO) in ambient fine particles over a megacity in South China: Spatiotemporal variations and source apportionment[J]. *J Geophys Res Atmos*, 2017, 122(23): 13045–13060.
- [24] Miyazaki Y, Fu P Q, Ono K, Tachibana E, Kawamura K. Seasonal cycles of water-soluble organic nitrogen aerosols in a deciduous broadleaf forest in northern Japan[J]. *J Geophys Res Atmos*, 2014, 119(3): 1440–1454.
- [25] Li J, Fang Y T, Yoh M, Wang X M, Wu Z Y, Kuang Y W, Wen D Z. Organic nitrogen deposition in precipitation in metropolitan Guangzhou city of southern China[J]. *Atmos Res*, 2012, 113: 57–67.
- [26] Tao J, Zhang L M, Cao J J, Zhong L J, Chen D S, Yang Y H, Chen D H, Chen L G, Zhang Z S, Wu Y F, Xia Y J, Ye S Q, Zhang R J. Source apportionment of PM<sub>2.5</sub> at urban and suburban areas of the Pearl River Delta region, south China-With emphasis on ship emissions[J]. *Sci Total Environ*, 2017, 574: 1559–1570.
- [27] Thurston G D, Spengler J D. A quantitative assessment of source contributions to inhalable particulate matter pollution in metro-politan Boston[J]. *Atmos Environ*, 1985, 19(1): 9–25.
- [28] 黄欢. 广州城区气溶胶中水溶性有机物分布特征及氧化潜能浅析[D]. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所, 2016.  
Huang Huan. The characterization of water-soluble organic matter and oxidative potential of atmospheric aerosols at the urban area of Guangzhou[D]. Guangzhou: Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2016 (in Chinese with English abstract).
- [29] Cheng Z L, Lam K S, Chan L Y, Wang T, Cheng K K. Chemical characteristics of aerosols at coastal station in Hong Kong. I. Seasonal variation of major ions, halogens and mineral dusts between 1995 and 1996[J]. *Atmos Environ*, 2000, 34(17): 2771–2783.
- [30] 龚识懿. 上海大气 PM<sub>2.5</sub> 中有机氮污染特征及来源解析[D]. 上海: 上海大学, 2013.  
Gong Shi-yi. The distribution and sources of organic nitrogen in PM<sub>2.5</sub> in Shanghai, China[D]. Shanghai: Shanghai University,

- 2013 (in Chinese with English abstract).
- [31] 徐玢花. 上海  $PM_{2.5}$  中水溶性有机氮的浓度特征和来源解析[D]. 上海: 上海大学, 2015.  
Xu Bin-hua. Characteristics and sources of water-soluble organic nitrogen in  $PM_{2.5}$  in Shanghai, China[D]. Shanghai: Shanghai University, 2015 (in Chinese with English abstract).
- [32] You Y, Kanawade V P, de Gouw J A, Guenther A B, Madronich S, Sierra-Hernandez M R, Lawler M, Smith J N, Takahama S, Ruggeri G, Koss A, Olson K, Baumann K, Weber R J, Nenes A, Guo H, Edgerton E S, Porcelli L, Brune W H, Goldstein A H, Lee S H. Atmospheric amines and ammonia measured with a chemical ionization mass spectrometer (CIMS)[J]. *Atmos Chem Phys*, 2014, 14(22): 12181–12194.
- [33] Miller S L, Anderson M J, Daly E P, Milford J B. Source apportionment of exposures to volatile organic compounds. I. Evaluation of receptor models using simulated exposure data[J]. *Atmos Environ*, 2002, 36(22): 3629–3641.
- [34] Guo H, Lee S C, Li W M, Cao J J. Source characterization of BTEX in indoor microenvironments in Hong Kong[J]. *Atmos Environ*, 2003, 37(1): 73–82.
- [35] Guo H, Wang T, Louie P K K. Source apportionment of ambient non-methane hydrocarbons in Hong Kong: Application of a principal component analysis/absolute principal component scores (PCA/APCS) receptor model[J]. *Environ Pollut*, 2004, 129(3): 489–498.
- [36] Mace K A. Organic nitrogen in rain and aerosol in the eastern Mediterranean atmosphere: An association with atmospheric dust[J]. *J Geophys Res*, 2003, 108(D10), 4320. doi: 10.1029/2002JD002997
- [37] Calderon S M, Poor N D, Campbell S W. Estimation of the particle and gas scavenging contributions to wet deposition of organic nitrogen[J]. *Atmos Environ*, 2007, 41(20): 4281–4290.
- [38] Lin M, Walker J, Geron C, Khlystov A. Organic nitrogen in  $PM_{2.5}$  aerosol at a forest site in the Southeast US[J]. *Atmos Chem Phys*, 2010, 10(5): 2145–2157.
- [39] Chen H Y, Chen L D. Importance of anthropogenic inputs and continental-derived dust for the distribution and flux of water-soluble nitrogen and phosphorus species in aerosol within the atmosphere over the East China Sea[J]. *J Geophys Res*, 2008, 113(D11303). doi: 10.1029/2007JD009491
- [40] Duce R A, LaRoche J, Altieri K, Arrigo K R, Baker A R, Capone D G, Cornell S, Dentener F, Galloway J, Ganeshram R S, Geider R J, Jickells T, Kuypers M M, Langlois R, Liss P S, Liu S M, Middelburg J J, Moore C M, Nickovic S, Oschlies A, Pedersen T, Prospero J, Schlitzer R, Seitzinger S, Sorensen L L, Uematsu M, Ulloa O, Voss M, Ward B, Zamora L. Impacts of atmospheric anthropogenic nitrogen on the open ocean[J]. *Science*, 2008, 320(5878): 893–897.
- [41] Zhang J, Zhang G S, Bi Y F, Liu S M. Nitrogen species in rainwater and aerosols of the Yellow and East China seas: Effects of the East Asian monsoon and anthropogenic emissions and relevance for the NW Pacific Ocean[J]. *Global Biogeochem Cy*, 2011, 25(GB3020). doi: 10.1029/2010GB003896
- [42] Tao J, Gao J, Zhang L, Zhang R, Che H, Zhang Z, Lin Z, Jing J, Cao J, Hsu S. C.  $PM_{2.5}$  pollution in a megacity of southwest China: source apportionment and implication[J]. *Atmos Chem Phys*, 2014, 14(16): 8679–8699.
- [43] Yu Q Q, Gao B, Li G H, Zhang Y L, He Q F, Deng W, Huang Z H, Ding X, Hu Q H, Huang Z Z, Wang Y J, Bi X H, Wang X M. Attributing risk burden of  $PM_{2.5}$ -bound polycyclic aromatic hydrocarbons to major emission sources: Case study in Guangzhou, south China[J]. *Atmos Environ*, 2016, 142: 313–323.
- [44] Srinivas B, Sarin M M, Sarma V V S S. Atmospheric dry deposition of inorganic and organic nitrogen to the Bay of Bengal: Impact of continental outflow[J]. *Mar Chem*, 2011, 127(1–4): 170–179.