廖芸仟,余 淼,梁 琳,等.广州近郊秋季大气有机气溶胶来源及特征组分 [J]. 中国环境科学, 2026,46(1):53-65.
Liao Y Q, Yu M, Liang L, et al. Sources and characteristic components of atmospheric organic aerosols in the autumn suburbs of Guangzhou [J]. China Environmental Science, 2026,46(1):53-65.

广州近郊秋季大气有机气溶胶来源及特征组分

廖芸仟,余 淼,梁 琳,王小月,尹健帆,房 泽,常 鸣,袁 斌,邵 敏,黄 山* (暨南大学环境与气候学院,粤港澳环境质量协同创新联合实验室,广东 广州 511443)

摘要：于 2022 年秋季利用黑碳-气溶胶质谱仪(SP-AMS)对广州近郊大气 PM_1 进行了两个月观测.基于正交矩阵因子分析法(PMF)对有机气溶胶(OA)进行来源解析,并对其特征组分颗粒态有机硝酸酯(pON)进行量化讨论.观测期间 PM_1[(15.90 ± 12.28)μg/m³]受有机物主导(57.8%),除硫酸盐外主要组分呈现夜高日低的特征.OA 主要来源于本地二次生成(28.3%)和长距离传输(23.9%),及烹饪、机动车尾气、生物质燃烧等一次排放(47.8%).pON 对 OA 贡献可达 24.7%,且在总硝酸盐浓度低时占比显著升高.其夜间增加可促进次日大气氧化性升高.pON 主要源于本地二次生成(51.5%)和机动车尾气(39.8%).高颗粒物浓度时段 OA 受本地二次生成和机动车排放主导;高臭氧浓度时段,有机物及硫酸盐出现明显中午峰(光化学氧化作用),二次 OA 贡献升至 59.8%,pON 也主要源于本地二次生成(60.8%).

关键词：亚微米级颗粒物(PM_1)；有机气溶胶；来源解析；有机硝酸酯；气溶胶质谱(AMS)
中图分类号：X511 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2026)01-0053-13

Sources and characteristic components of atmospheric organic aerosols in the autumn suburbs of Guangzhou. LIAO Yun-qian, YU Miao, LIANG Lin, WANG Xiao-yue, YIN Jian-fan, FANG Ze· CHANG Ming, YUAN Bin, SHAO Min, HUANG Shan* (Guangdong- Hongkong-Macau Joint Laboratory of Collaborative Innovation for Environmental Quality, College of Environment and Climate, Jinan University, Guangzhou 511443, China). *China Environmental Science*, 2026,46(1)：53~65

Abstract：A two-month observation of atmospheric PM_1 in suburban Guangzhou in autumn 2022 was conducted using a Soot-Particle High Resolution Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer (SP-AMS). Sources apportionment of organic aerosol (OA) was performed using Positive Matrix Factorization (PMF). OA's characteristic component particulate organic nitrates (pON) were quantified and explored. During the observation period, PM[(15.90 ± 12.28) μg/m³] was dominated by organics (57.8%), with major components (excluding sulfate) exhibiting higher nocturnal concentrations than diurnal concentrations. OA was mainly contributedby local secondary formation (28.3%), long-range transport (23.9%), and primary emissions such as cooking, vehicle exhaust, and biomass burning (collectively 47.8%). pON contributed significantly to OA (24.7%), increasing markedly under low total nitrate concentrations. Its nocturnal increase may enhance next-day atmospheric oxidation capacity. pON mainly derived from local secondary formation (51.5%) and vehicle exhaust (39.8%). During high PM events, OA was dominated by local secondary formation and vehicle emissions; during high ozone conditions, organics and sulfate showed pronounced midday peaks (photochemical oxidation), secondary OA contribution rose to 59.8%, and pON was primarily from local secondary formation (60.8%).

Key words: submicron particles (PM_1); organic aerosol; source apportionment; organic nitrates; Aerosol Mass Spectrometry (AMS)

大气气溶胶可影响全球气候[1]、区域环境质量[2]和人体健康[3].空气动力学粒径在 1μm 以下的大气颗粒物(PM_1)具有尤为重要的环境、气候及健康效应.有机气溶胶(OA)是 PM_1 的主要化学组分,常贡献 PM_1 质量浓度一半以上[4-6],在较污染地区,OA 平均质量浓度可达到 217.2μg/m³,贡献 PM_1 的 53.4%[7].颗粒物的有机组分种类复杂,其组成与来源密切相关,如化石燃料燃烧(如机动车、燃煤等)通常排放不饱和烃类[7-9],生物质燃烧的标志性产物是左旋葡聚糖等[10],而二次生成及传输老化过程通常贡献氧化态较高的有机物[8,11].由于有机物对颗粒物的贡献突出,识别大气颗粒物中 OA 的来源是控制颗粒物污染的重要前提,但其来源受地区经济社会、能源结构、地理位置以及季节变化等影响,具有地区和时间

收稿日期：2025-06-23
基金项目：国家重点研发计划项目(2023YFC3706204);国家自然科学基金项目(42377088,41807302);广东省佛山生态环境监测站项目(GZGK24P047C0239Z);广东省科技计划项目(2024B1212080002)
* 责任作者, 副研究员, shanhuang_eci @jnu.edu.cn

差异,需要有针对性地开展研究.

近年来许多研究中发现颗粒物污染时段硝酸盐对 PM_1 的贡献超过了硫酸盐,成为主要的二次无机组分[12-14].然而,现有研究主要针对无机硝酸盐开展,对以有机物形式存在的硝酸盐即有机硝酸酯($NO_{3,org}$)的研究相对较少.Zhou 等[15]在美国乡村点夏季外场观测中发现颗粒态 $NO_{3,org}$ 在总硝酸盐中的占比可高达 95%.且总硝酸盐浓度越低,有机硝酸酯在总硝酸盐中占比越显著[16].同时,颗粒态有机硝酸酯(pON)对总 OA 的贡献在 5%~77%[17-22],是有机物的重要组成部分,且对夜间二次有机气溶胶(SOA)生成有重要贡献[23].而且,有机硝酸酯可作为氮氧化物的储库分子[24-25],影响大气 O_3 形成及大气氧化性[26-30],是连接挥发性有机物、氮氧化物、SOA 和臭氧的关键物质[31],在当前复合型污染条件下解析大气污染成因需要将其作为关键性组分考虑.

粤港澳大湾区秋季气候湿热,光化学反应活跃,具有密集的人类活动(如交通和工业排放),使气溶胶化学特性呈现显著地域特征.研究发现,广州城区 OA 全年可贡献 PM_1 的 50%,二次生成贡献能达到一次排放贡献的 1.7 倍,春夏秋三季日间生成 SOA 显著,气相光化学和其后的液相反应共同促进 SOA 生成[32].而在香港冬季路边,机动车尾气相关 SOA 可贡献 SOA 的绝大部分(>80%)[33].在深圳秋季,OA 可贡献 PM_1 的 57.9%,也以二次生成贡献为主(63.7%)[34],而且有机硝酸酯的硝酸盐基团(即 $NO_{3,org}$)在总硝酸盐中的贡献可观(21%~64%)[22,35].在离城市较远但受区域传输影响的乡村点,如江门鹤山,秋季大气 OA 浓度可高于广州城区(21vs17μg/m^3),并且受生物质燃烧贡献影响明显(37%)[5].

与城市中心相比,针对近郊区特别是城市及区域混合背景大气 PM_1 化学特征的研究相对不足,尤其是对特征组分 pON 的识别和定量及其对区域环境的影响缺乏量化讨论.广州作为大湾区核心城市,其近郊区具备城市群扩展带的区域混合背景特点,受道路交通、餐饮排放及生物质燃烧等本地排放源影响,同时面临区域传输与二次污染的叠加压力,OA 污染特征复杂,需进一步摸清.本研究基于黑碳高分辨率飞行时间气溶胶质谱仪(SP-AMS)于 2022 年秋季在广州市暨南大学番禺校区观测得到的高分辨率数据,获得了广州近郊秋季 PM_1 的化学组分浓度,对 OA 进行了来源解析,获得了主要化学组分日变化及在高颗粒物和高臭氧时段的污染特征,量化估算了 pON 质量浓度,探究了其生成影响因素、环境效应及主要来源,为厘清气溶胶化学过程及制定精准减排策略提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 观测站点

本研究于 2022 年秋季在广州市番禺区新造镇暨南大学番禺校区(23.02°N,113.41°E)开展观测,仪器位于院系楼三楼,采样管伸出室外约 1m,加载 $PM_{2.5}$ 切割头,离地面高度约 10m.采样点位附近主要为学校和居民区,工业企业较少,其南面为东西走向的城市主干路兴业大道,综合评估该采样点为广州城市近郊区域混合背景点,以下简称 JNUS 点.环境空气采样时段为 2022 年 10 月 1 日~11 月 30 日,主要覆盖珠三角地区污染频发的秋季时段.

1.2 仪器及操作

1.2.1 气溶胶质谱仪 本研究使用的核心数据来自黑碳高分辨率飞行时间气溶胶质谱仪(SP-HR-ToF-AMS,以下简称 SP-AMS,美国 Aerodyne 公司),其可实时在线测量亚微米级颗粒物[36-37].简而言之,气溶胶质谱仪(AMS)采集亚微米级颗粒物,经过一个飞行时间腔测定颗粒物粒径,然后接触 600℃的钨汽化器发生闪蒸及电离,随后进入质谱分析,与之相比,SP-AMS 在钨汽化器的基础上增加了一个 1064nm 腔内激光器[37],可以在约 4000K 的温度下汽化难熔物质.通过汽化器模式切换,可实时测量大气中的非难熔组分(有机物 OA、硫酸盐 SO_4、硝酸盐 NO_3、铵盐 NH_4 和氯盐 Chl)和难熔组分(黑碳 BC),及其粒径分布.此外,根据气溶胶质谱用户约定[18,26],本文中无机盐均省略标注电荷数.

2022 年 JNUS 点观测中 SP-AMS 设置为钨汽化器和双汽化器(钨汽化器和激光汽化器)切换运行,各模式中仪器在质谱(MS)和粒子飞行时间(PTOF)切换,分别提供 PM_1 质谱信息和各组分质量粒径分布.观测期间持续开展了仪器质量保证和质量控制,共进行了 6 次标定,每次对流量、离子化效率(IE)、相对离子化效率(RIE)及粒径等参数按规范进行标定.使用组分相关的收集效率(CDCE)计算气溶胶质量浓度[38],并使用仅钨汽化器下非难熔组分(OA、SO_4、

NO_3、NH_4 和 Chl)和双汽化器下 BC 的校正后质量浓度进行分析.SP-AMS 数据的原始分辨率为 1min,为减小噪声影响,本研究使用 10min 分辨率的平均数据,各组分的仪器检测限分别是 OA(0.130μg/m^3)、SO_4(0.040μg/m^3)、NO_3(0.014μg/m^3)、NH_4(0.003μg/m^3)、Chl(0.008μg/m^3)和 BC(0.050μg/m^3).SP-AMS 观测数据基于 Igor Pro (v6.37)的 AMS 用户软件(Squirrel v1.65 和 PIKA v1.25A)进行分析.本次观测还配备了扫描电迁移率颗粒物粒径谱仪(SMPS,美国 TSI 公司,仪器型号 3938)开展同步测量(粒径范围 13.8~749.9nm),为 SP-AMS 提供了外部校正数据.

1.2.2　其他测量仪器及数据　JNUS 点的气象数据来自暨南大学陆气交换过程观测场,其中温度和相对湿度数据使用空气温湿度传感器(瑞士 Rotronic 公司,HC2-CP302)进行测量,风速和风向数据使用风速风向传感器(美国 MetOne 公司,034B)进行测量.6 项常规污染物质量浓度数据来自全国城市空气质量实时发布平台中与本观测站点最接近的广州番禺大学城站(23.05°N,113.39°E)数据.边界层高度(PBLH)数据下载自美国大气与海洋局(NOAA)网站.气团后向轨迹使用 Meteoinfo 软件进行分析聚类,其中输入数据来自美国国家环境预报中心(NCEP)提供的全球资料同化系统(GDAS)气象数据集,数据空间分辨率为 1°×1°.模拟计算以采样点作为受体,采用 1h 的时间分辨率,获得到达采样点前 72h 的气团轨迹.

1.3　源解析方法

正交矩阵因子分析法(PMF)作为一种受体模型源解析方法广泛应用于 AMS 有机物数据来源解析[39-41].PMF 的输入数据为有机组分各碎片离子浓度的时间序列矩阵和误差矩阵.输出结果包括各类源的特征质谱及时间序列.

本研究使用美国科罗拉多大学建立的 PMF 工具 PET(v3.05),根据 Ulbrich 等[40]的说明,输入高分辨率有机质谱(m/z 12~120)浓度矩阵和误差矩阵,对 OA 进行来源解析.在 PMF 运行之前,将信噪比(SNR)小于 2 且大于 0.2 的离子碎片进行降权重处理,并将 SNR 小于 0.2 的离子碎片删除,同时,为了避免对 m/z 44 CO_2^+离子碎片的权重产生影响,将与 CO_2^+成比例的离子碎片(CO^+、H_2O^+、HO^+和 O^+)也进行降权重处理[42].本研究中,设置因子数范围为 1~10,旋转强迫参数(fPeak)以 0.2 的增量从-1 增加至 1,从而获得不同因子数和不同 fPeak 下 OA 源解析结果.通过质量参数(Q/Q_{exp})来评估模型运行表现,并通过 Q/Q_{exp} 随因子数变化曲线的拐点选取合适的因子数.本研究中,曲线的拐点并不明显,疑似出现在 6 因子处,由于 6 因子解在 5 因子解的基础上分离出一个有新意义的 OA 因子,并且通过与相关示踪组分以及以往研究中的特征质谱图比对可以识别出各因子代表的来源及过程,因此认为 6 因子解为最优解,同时根据 Q/Q_{exp} 最小以及有机物质谱和浓度残差较小,选择 fPeak=0.基于 PMF 六因子解对 OA 来源进行的识别及分析详见第 2.2 节.

1.4　有机硝酸酯量化方法

研究表明,SP-AMS 测得的硝酸盐信号中有部分来自有机硝酸酯($NO_{3,org}$)[18,27].本研究基于无机硝酸盐和有机硝酸酯中 NO^+和 NO_2^+离子碎片的比值(NO^+/NO_2^+)不同,估算 SP-AMS 采集数据中有机硝酸酯浓度[27],即 NO_x 比值法,计算公式如下:

$$x=\frac{(R_{\text{ambient}}-R_{NH_4NO_3})(1+R_{pRNO_2})}{(R_{pRONO_2}-R_{NH_4NO_3})(1+R_{\text{ambient}})} \quad (1)$$

式中:x 是有机硝酸酯在硝酸盐中的占比,R_{ambient}、$R_{NH_4NO_3}$ 和 R_{pRONO_2} 分别是观测期间、硝酸铵标定期间和有机硝酸酯的 NO^+/NO_2^+比值.

取 JNUS 点观测中 6 次 IE 标定的 NO^+/NO_2^+平均比值(1.32)作为 $R_{NH_4NO_3}$.观测期间 R_{ambient}(平均值为 3.22)显著大于 $R_{NH_4NO_3}$,表明观测期间测得的环境大气中存在有机硝酸酯.由于大气环境中存在多种有机硝酸酯,因此以往研究使用实验室模拟获得的 $R_{pRONO_2}/R_{NH_4NO_3}$ 范围(2.08~3.99)计算 $NO_{3,org}$ 浓度上限和下限[22],Day 等[16]通过统计并比对了大量 AMS 数据估算结果,认为 NO_x 比值法可以合理估算有机硝酸酯,.因此本研究使用 $R_{NH_4NO_3}/R_{pRONO_2}$ 文献值 2.75[16]进行计算.

2　结果与讨论

2.1　广州近郊大气气溶胶的化学特征

观测期间颗粒物、相关污染物及气象参数的总览图如图 1 所示,本研究中借助 6 项常规污染物中的 $PM_{2.5}$、O_3 和 NO_2 浓度作为参考数据进行分析.由 $PM_{2.5}$ 质量浓度与 SP-AMS 测得的 PM_1 质量浓度对比散点图(图 1g)可见,两者具有较好的相关性(r=

0.86),PM_1 占 $PM_{2.5}$ 质量浓度约 72%,与以往本地区观测结果一致[43],同时,SP-AMS 测得的 PM_1 质量浓度与 SMPS 测得的 PM_1 体积浓度显著相关(r=0.98),进一步验证了 SP-AMS 数据的准确性.

由图 1 可见,观测期间 PM_1 质量浓度在 1.10~91.96μg/m^3 内波动,平均质量浓度为(15.90±12.28) μg/m^3,有机气溶胶(OA)为观测期间的主导化学组分,贡献了 PM_1 的 57.8%,其次是硫酸盐(13.8%)、BC(13.2%)、硝酸盐(8.8%)、铵盐(5.7%),氯盐的占比最小,仅占 PM_1 的 0.7%.观测期间多数时刻 PM_1 浓度在 4~14μg/m^3 变化(图 1h),该数据段的数据占观测数据的 54.4%,且硫酸盐在 PM_1 中的平均占比显著高于硝酸盐,分别为 18.5%和 4.7%.随着 PM_1 浓度增加,硝酸盐占比逐渐增加,PM_1 浓度在 52~58μg/m^3 时硝酸盐的占比最大(平均占比为 20.1%),而硫酸盐的平均占比仅 7.1%.BC 在 PM_1 浓度低时贡献显著,随 PM_1 浓度升高 BC 贡献占比逐渐下降但仍高于 5%,考虑到 JNUS 点靠近兴业大道,受交通排放影响较大,同时烹饪和生物质燃烧排放也对 BC 有所贡献,使 BC 平均占比高于硝酸盐.

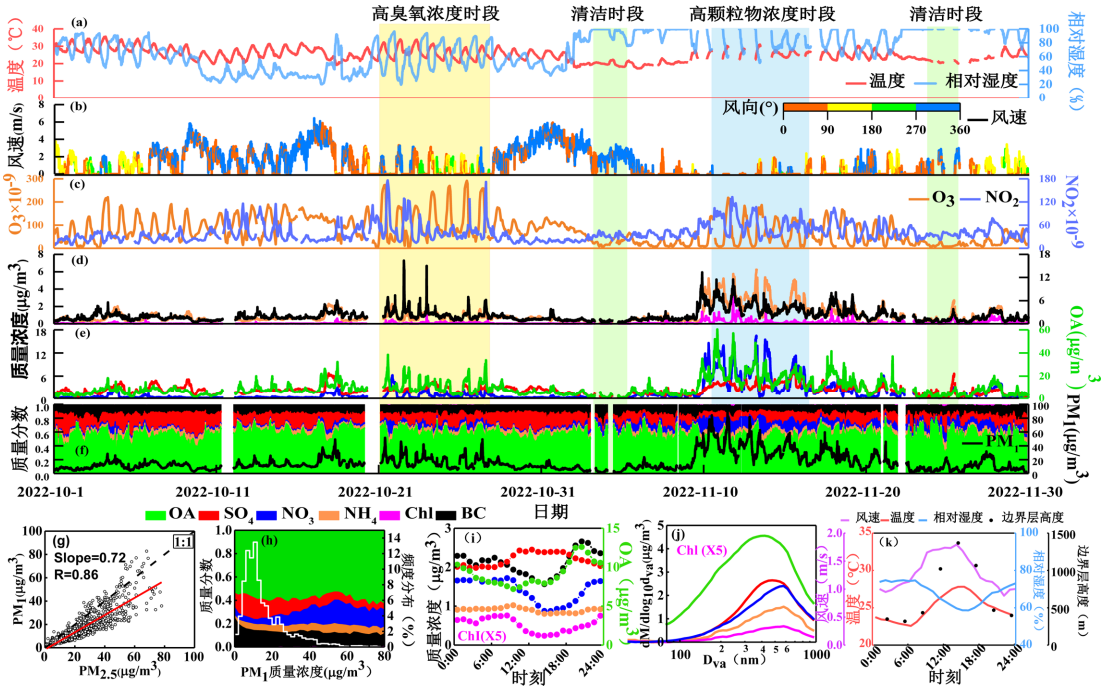


图 1 观测期间颗粒物、相关污染物及气象参数的总览

Fig.1 Overview of particulate matter, relevant pollutants, and meteorological parameters during the observation period

(a-f)各参数时间序列,(g)PM_1 与 $PM_{2.5}$ 相关关系,(h)PM_1 化学组分(左轴)及频度分布(右轴,白线)随 PM_1 浓度的变化,(i)PM_1 化学组分日变化,(j)PM_1 化学组分质量粒径分布,(k)主要气象参数日变化

观测期间温度呈现日间高夜间低的日变化特征,平均温度为(25.03±3.68)℃,相对湿度(RH)的日变化趋势与温度相反,呈现日间低夜间高的日变化趋势,平均 RH 为(67.93±24.17)%;风速的日变化也呈现日间高于夜间的日变化趋势,平均风速为(1.34±1.46) m/s,以偏北风为主.由于 PBLH 数据时间分辨率较低(3h),因此其日变化以点的形式表达.PBLH 的日变化趋势与温度相似, PBLH 在 05:00 最低(318.64m),14:00 达到峰值(1367.55m),随后呈下降趋势.与夜间相比,日间的温度较高、RH 较低、风速较快,同时 PBLH 较高,整体而言日间的气象条件有利于污染物扩散.

观测期间识别出一个高颗粒物浓度时段(2022 年 11 月 10 日 00:00~11 月 15 日 23:50)及一个高臭氧浓度时段(2022 年 10 月 21 日 00:00~10 月 27 日 23:50).并选取 2 个清洁时段(11 月 3 日 00:00~11 月 4 日 23:50 和 11 月 23 日 00:00~11 月 24 日 23:50)进行比较.高颗粒物浓度时段 PM_1 平均质量浓度[(40.69±14.18)μg/m^3]显著高于清洁时段[(4.72±2.64)μg/m^3]和高臭氧浓度时段[(18.36±8.74)μg/m^3],

有机物为主导化学组分(55.6%).高颗粒物浓度时段硝酸盐在 PM_1 中的占比(16.0%)显著大于硫酸盐(9.2%),而清洁时段和高臭氧浓度时段硝酸盐在 PM_1 的占比(分别为 7.2%和 6.4%)显著小于硫酸盐(12.7%和 13.1%).高臭氧浓度时段臭氧的日最大 8h 平均浓度(MDA8)在 170×10^{-9}~235×10^{-9},显著高于清洁时段(21×10^{-9}~41×10^{-9})和高颗粒物浓度时段(113×10^{-9}~180×10^{-9})以及国家二级标准.有机物在 PM_1 中的占比(61.3%)稍高于高颗粒物浓度时段(55.6%)和清洁时段(59.2%).高颗粒物浓度时段和高臭氧浓度时段对应的风速静稳(分别为(0.15±0.38)和(0.58±0.83) m/s),显著小于清洁时段(1.35±1.01) m/s,不利于污染物扩散.观测期间有机物日变化在夜间(19:00~21:00)出现峰值,并且在中午 12:00 时和早上 08:00 时也存在一个小峰(图 1i),JNUS 点受到四周道路交通排放影响,在观测期间周边存在露天燃烧,并且在夜间有小吃摊贩进行露天烹饪.有机物的峰值时间段与用餐时间一致,推测受到交通和烹饪排放影响,有机物来源的详细分析见 2.2 节.硫酸盐的日变化波动较小,表明可能来自区域传输,与以往研究结果类似[44],而日间(09:00~18:00)观察到稍高的硫酸盐浓度,说明兼或受日间光化学氧化反应影响[45].硝酸盐呈现日间低夜间高的变化趋势,夜间整体浓度均较高(最高达 1.72μg/m^3), 09:00 开始下降,至 15:00 降至最低值(0.87μg/m^3),在气象条件分析中发现 15:00 为 JNUS 点温度和 PBLH 最高、RH 最低的时间,表明硝酸盐浓度可能受气象条件影响,日间易受热挥发、光解且受边界层高度抬升稀释,夜间低温和高湿有利于生成硝酸盐[46].同时,不排除相关化学过程和边界层高度的影响[47].铵盐的日变化整体波动较小,由于铵盐与硝酸盐、硫酸盐和氯盐的相关性较好(r 分别为 0.94,0.73 和 0.62),以往研究发现 SP− AMS 测得的无机盐均主要以铵盐的形式存在,表明铵盐的日变化可能与硝酸盐、硫酸盐和氯盐的中和反应相关.氯盐的日变化趋势与硝酸盐相似,均为日间低夜间高,表明可能也受到气象条件的影响,低温高湿有利于环境大气中气态氯化氢与氨气反应生成氯化铵[4,8],通过气粒分配进入颗粒相中.BC 的日变化在 19:00 达到浓度峰值,随后呈下降趋势,在 14:00 降至浓度最低值,其日变化峰值与附近早晚高峰机动车行驶时间相吻合,以往研究表明靠近交通排放的采样点测得的 BC 中约有 42.9%~57%来自机动车排放[48-50],因此,JNUS 点 PM_1 中的 BC 主要受附近机动车排放影响,同时受生物质燃烧和烹饪排放的综合贡献.

由各组分的质量粒径谱分布情况(图 1j)可见,有机物的平均峰值粒径(D_{va} 约 420nm)明显小于无机组分,同时,D_{va} 在约 180nm 处存在一个小峰,表明有机物不仅受到区域传输影响,还存在新鲜本地排放的贡献.而硝酸盐、铵盐和氯盐的峰值粒径相同(D_{va} 均约 580nm),表明它们可能来自相同的源,且可能为内混.硫酸盐平均峰值粒径呈现 400~580nm 的宽峰,可能受到多种来源和过程共同作用.将污染物浓度与相应的风速风向数据进行非参数回归,可用于定位和量化局部空气污染源,即非参数风回归方法(NWR[51]).使用该方法对 PM_1 各个化学组分浓度进行风分析(图 2)可见,低风速下有机物浓度主要受到西南和西北风的影响,高风速时则主要受东北风的影响.硫酸盐浓度分布较平均,暗示区域传输影响较大.硝酸盐和氯盐分布情况相似,均在低风速下浓度较高.BC 分布与硫酸盐相似,暗示 BC 不仅受本地一次排放影响还受偏北方向污染传输影响.

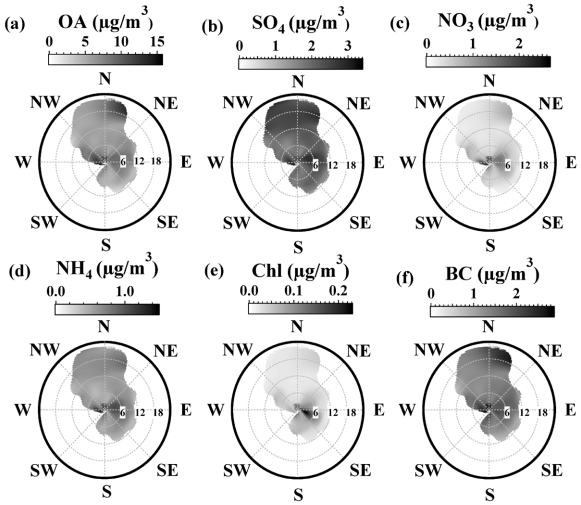


图 2　PM_1 各化学组分浓度分布的 NWR 极坐标

Fig.2　NWR polar plots of PM_1 chemical components

图 3 进一步给出了不同时段 PM_1 主要化学组分的日变化及粒径分布情况.清洁时段(图 3a)PM_1 中有机物、硝酸盐和硫酸盐浓度呈夜间高日间低的变化趋势,表明受气象条件影响[52],同时,由于各组分浓度呈锯齿状,表明对本地一次排放敏感.在高颗粒物浓

度时段(图 3b),硫酸盐在下午 15:00 达到浓度峰值(4.77μg/m^3),并在下午保持较高浓度,表明可能受日间光化学氧化反应影响,与北京秋季观测结果类似[46].硝酸盐夜间浓度高并且持续到早上 09:00 时左右,随后迅速下降,晚上 19:00 左右明显升高,与 RH 夜间高日间低的变化趋势一致,说明硝酸盐可能有夜间液相反应生成,也可能受高 RH 影响气粒分配偏向颗粒相[52].有机物和黑碳浓度变化趋势相似,均在 01:00 开始下降,至 13:00 降至最低值,随后呈上升趋势.铵盐和氯盐浓度变化趋势均呈现夜间高日间低,可能受气粒分配影响[4].在高臭氧浓度时段(图 3c),有机物和硫酸盐均在日间呈现明显峰值,表明可能受日间光化学反应影响显著.有机物和黑碳浓度在 18:00 后明显抬升,则可能受本地一次排放影响.由粒径分布图(图 3d−f)可以看到,清洁时段有机物、硫酸盐和硝酸盐的峰值粒径在 300~400nm,小于高颗粒物浓度时段(500~600nm),表明较为新鲜,其中铵盐和氯盐浓度较低,无明显峰值.高颗粒物浓度时段(图 3e)各物种峰值均出现在大粒径段(约 580nm),类似于区域传输气溶胶的老化特征[53];有机物在 200nm 左右有一个不明显肩峰,暗示了污染过程中的 SOA 生成.高臭氧浓度时段(图 3f)无机组分峰值粒径均在约 420nm 处,其中硫酸盐峰值显著,结合日变化特征,推测光化学氧化生成对硫酸盐有较大贡献.有机物峰值粒径在约 350nm 处,此外 194nm 处有肩峰,推测高大气氧化性促进了本地 SOA 生成以及有机新粒子的长大.

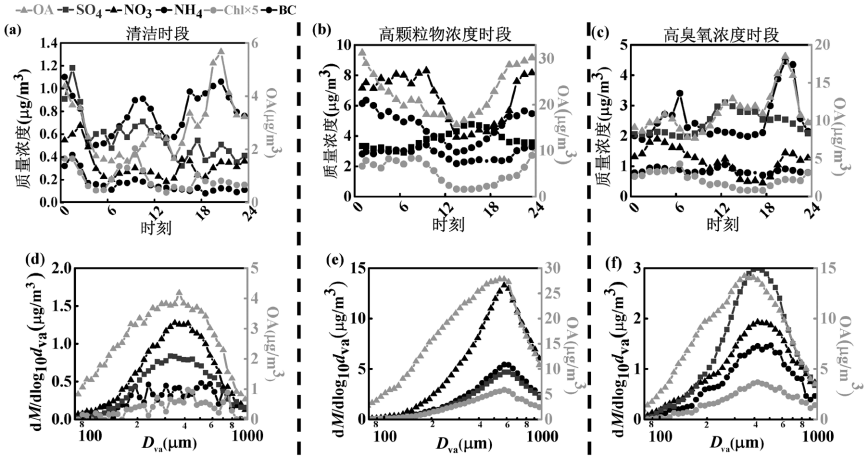


图 3 不同污染时段 PM_1 化学组分日变化及粒径分布

Fig.3 Diurnal variation and particle size distribution of PM_1 chemical components during different pollution periods

2.2 有机颗粒物来源解析

基于 PMF 方法,得到 JNUS 点大气 OA 的 6 个来源,其中识别出 4 个一次有机气溶胶(POA),包括烹饪相关的 OA(COA)、机动车尾气相关的类烃 OA(HOA)、生物质燃烧 OA(BBOA)和含氮 OA(NOA);以及 2 个 SOA,包括低氧化态含氧 OA(LO−OOA)和高氧化态含氧 OA(MO−OOA).图 4 展示了 PMF 解析得到的各因子的质谱信息、化学组成、日变化及时间序列,结合示踪物和文献报道中已识别来源的 OA 因子质谱进行比对分析(表 1),可识别出各 OA 因子的来源或主要过程.本研究中,COA 和 HOA 质谱图均由碳氢碎片离子($C_xH_y^+$)主导,在总碎片离子中的占比分别为 73.8%和 73.4%.与 HOA 相比,由于餐饮使用的动物油和食用油中含有丰富的亚油酸和油酸,COA 中具有含氧碎片离子 $C_3H_3O^+$和 $C_3H_5O^+$的贡献,并且具有较高的 *m/z* 55/57 比值,这一特征通常用于区分 COA 和 HOA[54],本研究中识别的 COA 的 *m/z* 55/57 为 2.33,高于 HOA 的 1.04.而且,COA 和 HOA 分别呈现与以往研究中识别出的烹饪和机动车排放因子[8,54-55]相似的质谱图,相关性系数 *r* 在 0.95~0.98,并且均与示踪离子(即烹饪源典型示踪离子 $C_6H_{10}O^+$及机动车尾气示踪离子 $C_4H_9^+$等)具有很好的一致性(*r* 在 0.88~0.95).COA 的日变化在中午和晚上有两个明显的峰值,对应午饭和晚饭时间,且晚上的峰值显著高于中午,可能是由于广东具有宵夜传统,且晚上站点附近有露天餐饮小摊,与广州地区以往研究的发现一致[56].HOA 的日变化整体波动较小,表现为夜间高日间低的特征,最高浓度出现在夜间,可能是由于夜间

大气边界层高度降低和夜间柴油车等大排放量的车辆集中行驶[6,56].

BBOA 质谱中 $C_2H_4O_2^+$(*m/z* 60)和 $C_3H_5O_2^+$(*m/z* 73)碎片离子的峰值显著,这两个碎片离子主要与生物质燃烧释放的左旋葡聚糖有关[10,14],同时,质谱中 CO_2^+信号较强,表明 BBOA 具有高氧化性.BBOA 与受生物质燃烧强烈影响的环境 OA 质谱[57]相似(*r* 为 0.88),并且与 $C_2H_4O_2^+$和 $C_3H_5O_2^+$碎片离子具有很好的一致性(*r* 分别为 0.95 和 0.90),表明站点附近存在生物质燃烧源.BBOA 的含氧碎片离子($C_xH_yO_z^+$)贡献较高(53.2%),表明本研究的 BBOA 因子不仅来自本地新鲜的生物质燃烧排放,还有老化现象,在 Kuang 等[5]研究中也发现 BBOA 老化现象.BBOA 日变化中夜间峰值可能由生物质燃烧活动贡献[7,56].

NOA 质谱主要由含氮烷基碎片离子($C_xH_yN_p^+$)组成(44.1%),CH_4N^+碎片离子峰值显著,NOA 与有机胺的特征离子 CH_4N^+和 $C_3H_6N^+$有很好的相关性(*r* 分别为 1.00 和 0.92),表明识别出的 NOA 可能与有机胺相关.NOA 的 N/C 在 6 个因子中最高(0.271),高于以往研究中的 NOA 的 N/C(0.053~ 0.078)[12,58-60],但与 Liu 等[48]和 Bottenus 等[61]分别在中国广州城市点和美国华盛顿被农村农业包围的小城市中心点识别出的 NOA 的 N/C 相似(分别为 0.25 和 0.26),且与 Liu 等[48]识别的 NOA 质谱相似(*r*=0.99).NOA 的日变化中位数整体波动较小,日变化平均值的较大波动与时间序列中出现的极高值相关,表明 NOA 可能主要来自本地排放,如下水道排放的有机胺气体[62]可能在清晨较高排放较低温度下进入颗粒相.

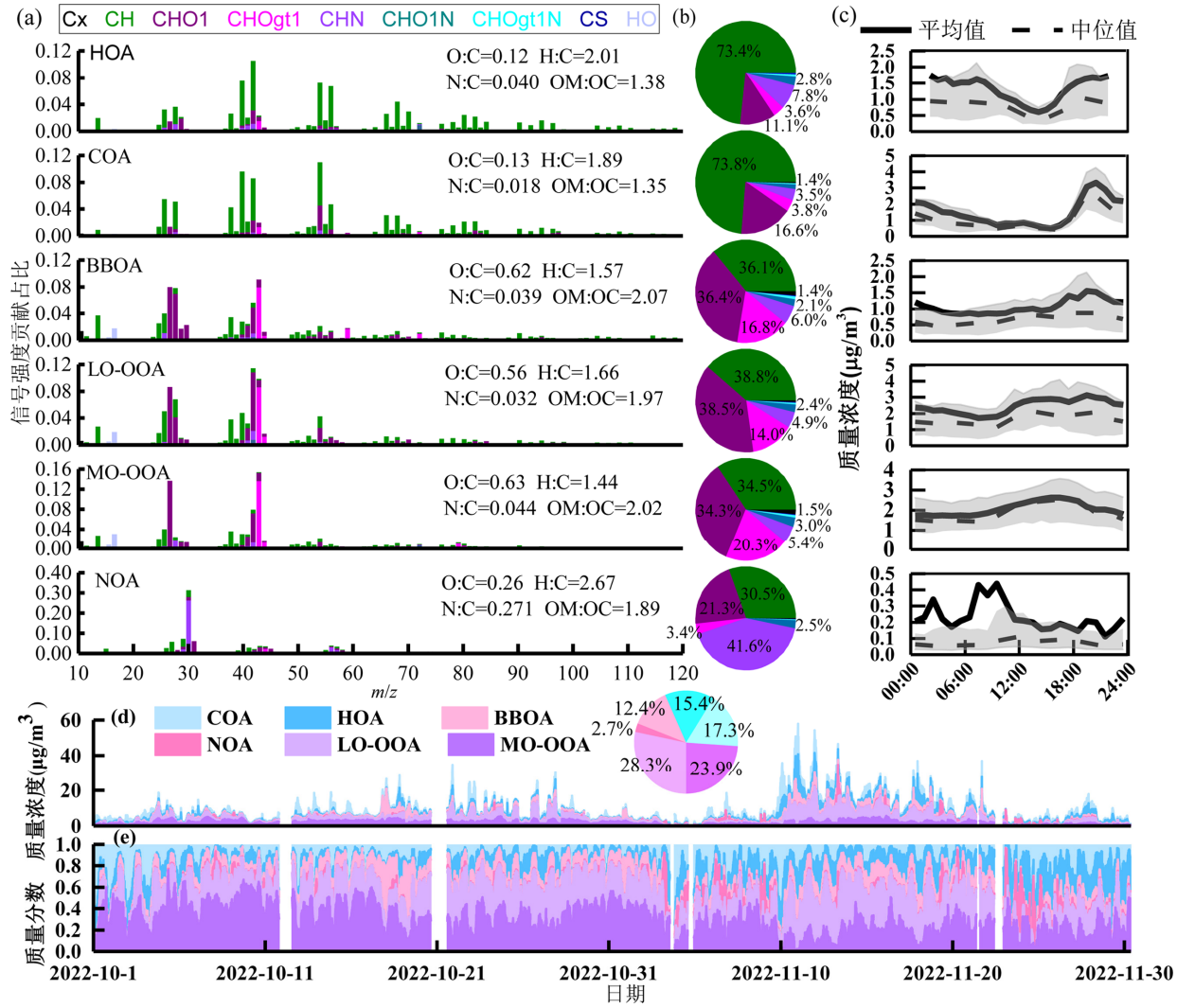


图 4　有机气溶胶 PMF 来源解析结果

Fig.4　OA Source apportionment (PMF)

(a)质谱,(b)基团组成,(c)日变化,(d)质量浓度(插图:平均占比),(e)OA 中贡献时序

根据 LO-OOA 和 MO-OOA 的特征质谱可见,含氧组分($C_xH_yO_z^+$)对这两个因子的贡献分别为 52.3%和 54.6%,均超过一半,表明 LO-OOA 和 MO-OOA 具有高氧化性的特征.两者均包含显著的羧酸碎片 CO_2^+(*m*/*z* 44)高峰,不同的是,LO-OOA 在 *m*/*z* 43 处($C_2H_3O^+$)的峰高于 MO-OOA,并且 CO_2^+与中度含氧离子 $C_2H_3O^+$之比低于 MO-OOA,进一步表明 MO-OOA 氧化性高于 LO-OOA.这两个因子与以往研究如我国北京 Hu 等[8]、美国帕萨迪纳 Hayes 等[63]识别出的相应 OA 特征质谱具有较高的相似性(*r*=0.92~0.99).此外,两因子的日变化均出现下午峰,与气温及臭氧的日变化规律(图 1)类似,暗示受日间光化学过程影响.LO-OOA 的日变化在上午 11:00 开始升高,至晚上 21:00 开始下降,表明 LO-OOA 可能受到本地光化学氧化生成影响和夜间二次生成共同贡献,并在夜间受边界层降低影响有机物持续积累.MO-OOA 在日间浓度较高,但整体平缓,同时与主要受远距离传输影响的硫酸盐相关性较好(*r*=0.81),表明 MO-OOA 可能受到长距离传输的影响,颗粒物老化程度较高.同时,区域传输的 OA 的二次氧化生成也可能对 MO-OOA 有所贡献.

表 1 OA 因子与示踪物及参考质谱的相关性(*r*)

Table 1 Correlation (*r*) of OA factors with tracers and reference mass spectra

OA 因子	COA	HOA	BBOA	NOA	LO-OOA	MO-OOA
示踪物时间序列	$C_6H_{10}O^+$ 0.95	$C_3H_7^+$ 0.91	$C_2H_4O_2^+$ 0.95	CH_4N^+ 1.00	$C_2H_3O^+$ 0.97	SO_4 0.81
	$C_5H_8O^+$ 0.88	$C_4H_9^+$ 0.94	$C_3H_5O_2^+$ 0.90	$C_3H_6N^+$ 0.92	$C_2H_2O_2^+$ 0.88	\
外部质谱	COA (巴黎)[55] 0.98	HOA (巴塞罗那)[54] 0.97	受生物质燃烧强烈影响的环境 OA (长岛)[57] 0.88	NOA (广州)[48] 0.99	LO-OOA (北京)[8] 0.92	MO-OOA (北京)[8] 0.98
	COA (北京)[8] 0.97	HOA (巴黎)[55] 0.95	BBOA (巴塞罗那)[54] 0.57	NOA (圣彼得卡波非姆)[59] 0.60	SV-OOA (帕萨迪纳)[63] 0.99	LV-OOA (帕萨迪纳)[63] 0.99

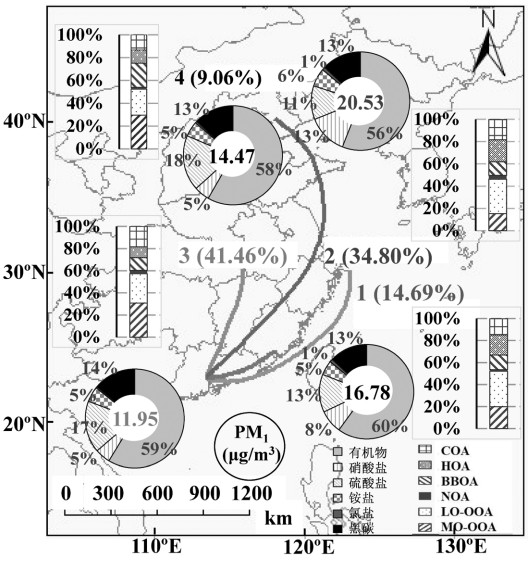


图 5 后向轨迹(72h)聚类分析

Fig.5 Back-trajectory (72h) clusters analysis plot

观测期间 SOA 和 POA 对总有机物贡献基本持平,SOA 略高(52.2%)并以本地二次生成为主(LO-OOA,28.3%),其次是区域传输的老化有机物(MO-OOA,23.9%),一次排放源中烹饪源排放(COA)贡献最高(17.3%),机动车尾气(HOA,15.4%)和生物质燃烧(BBOA,12.4%))贡献略低、本地排放的含氮有机物最低(NOA,2.7%).SOA 主导 OA 来源这一特征与深圳及北京秋季观测的发现类似[34,46].高颗粒物浓度时段本地二次生成贡献的 SOA 显著增加(35.8%),相对而言区域老化 SOA 的占比降低(12.9%);高臭氧浓度时段 SOA 有所升高(59.8%),本地二次生成贡献的 SOA 显著增加(36.8%),长程传输的老化有机物变化不大(MO-OOA,23.0%).此外,结合后向轨迹方法聚类分析了观测期间的气团来向,共得到四类气团,如图 5 所示,主要气团均来自东北方向,气团组 2 相对传输距离最短,总 PM_1 浓度最高,PM_1 中硝酸盐(13%)和 OA 中 LO-OOA(30.9%)、HOA(19.7%)占比显著,表明本地生成及交通源对 PM_1 贡献重要;与此相对,气团组 3 和 4 传输距离较

长,硫酸盐占比显著高于硝酸盐,OA 中 MO-OOA 贡献最大(30.7%和 29.7%),印证了 MO-OOA 主要源自长距离传输的判断.气团组 1 传输距离也相对较长,但先经过海洋上空,经广东东部沿海城市到达广州,实际上受附近陆地污染影响较大,表现为较高的硝酸盐贡献(8%)和 OA 中较高的 LO-OOA 占比(32.3%),不过 MO-OOA 占比(19.9%)仍高于气团组 2(15.4%).

2.3　有机硝酸酯浓度变化特征及来源分析

观测期间有机硝酸酯的硝酸基团即 $NO_{3,org}$ 平均质量浓度为(0.75±0.85)μg/m^3,与伍莉娜[35]使用同样方法估算的鹤山乡村点秋季观测的 $NO_{3,org}$ 浓度相似(0.68~1.08 μg/m^3),但高于 Yu 等[22]使用 NO_x 比值法估算的深圳城市站点秋季观测的 $NO_{3,org}$ 浓度(0.21~0.33μg/m^3).JNUS 秋季观测的 $NO_{3,org}$ 在总硝酸盐中的占比(82.9%)显著高于深圳城市站点秋季观测(16%~25%)和鹤山乡村站点秋季观测(16%~26%),但与 Zhou 等[15]在美国乡村夏季观测的结果相似(67%~95%),并且 Yu 等[22]使用 NO_x 比值法估算的深圳城市点夏季观测的 $NO_{3,org}/NO_3$ 也较高(41%~64%),以上观测结果表明 $NO_{3,org}$ 对总硝酸盐贡献可在较大范围内波动(16%~95%).

pON 的相对分子质量在 200~300g/mol[20],取中位数(250g/mol)[64]基于 $NO_{3,org}$ 估算 pON 质量浓度.观测期间 pON 浓度及 pON 在 OA 中的占比情况见图 6,pON 平均浓度为(3.01±3.44)μg/m^3,与广州城市点和鹤山乡村点基于 PMF 方法估算的结果相似(分别为 2.25 和 2.62μg/m^3)[35],但本研究 pON/OA (24.7%)显著高于广州和鹤山(分别为 12%和 11%),与南京秋季观测[65]估算结果相似(26%),表明不同环境条件下 pON 对 OA 的贡献具有显著差异,pON 是广州近郊大气 OA 的重要组成部分.而且,pON 在 OA 中的占比与 OA 浓度呈现微弱正相关(r=0.27),即随着有机物浓度增加,pON 贡献也有所增加;不同的是,随着总硝酸盐浓度增加,有机硝酸酯(以硝酸基团 $NO_{3,org}$ 计)在总硝酸盐中的占比逐渐降低(图 6b),总硝酸盐为 0.3μg/m^3 时有机硝酸酯贡献近 100%,总硝酸盐为 0.9μg/m^3 时其贡献降为 71%,而总硝酸盐为 11μg/m^3 时其贡献仅 36%.这一趋势与以往多站点研究结果一致[16],且由于使用了不同 pON 生成的平均参考值 2.75 进行估算,可能出现部分时间点 $NO_{3,org}$ 超过总硝酸盐的情况,在 Day 等[16]的综合评估研究中也发现了这一现象.

有机硝酸酯可参与夜间氮化学过程[22,60],并可间接影响臭氧生成[30],进而影响大气氧化性,因此将夜间时段(20:00~次日 06:00)pON 与次日上午时段(08:00~12:00)的大气氧化性指示剂 O_x(=O_3+NO_2)进行比较,发现较好的正相关性(r=0.74,图 6c),虽然 pON 估算存在不确定性,这一相关性仍暗示了广州近郊区域混合背景点夜间 pON 增长可能促进次日大气氧化性.此外,pON 浓度随 RH 增大呈现增加态势(图 6d),与华北平原冬季观测现象一致,表明 pON 生成可能与液相反应有关[66],也可能是其气粒分配受到湿度影响而偏向颗粒态.RH 高于 80%时,pON 增长不明显,可能高湿有利于大气中气态硝酸向颗粒态分配,更多生成无机硝酸盐,且雨除过程中颗粒物浓度迅速降低,使 pON 估算的不确定性增大.

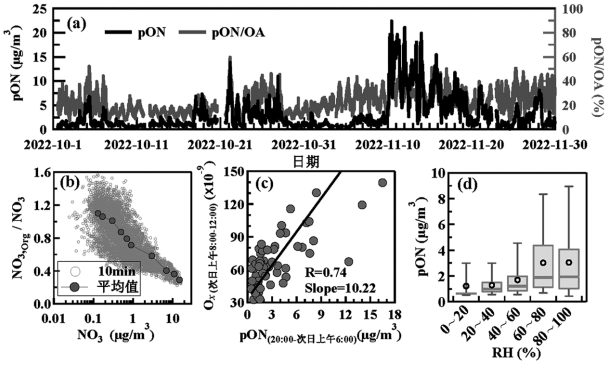


图 6　pON 化学特征

Fig.6　Chemical characteristics of pON

(a)浓度及占比时序,(b) $NO_{3,org}/NO_3$ 随总硝酸盐的变化,(c)夜间 pON 与次日上午 O_x 相关关系,(d)pON 随 RH 的变化

由图 7 可知, pON 与 LO-OOA、HOA 和 BBOA 呈现较好相关性,相关系数 r 分别为 0.80,0.78 和 0.63,其中 pON 与 LO-OOA 的斜率高达 0.79,显著大于其余因子(0.06~0.46).表明本研究中 pON 主要受本地二次生成影响,同时一次排放也是重要来源.美国东南部乡村点[21]和深圳城市点[22]也发现了 pON 和本地生成 SOA(LO-OOA)的密切联系,不同的是这些研究中 LO-OOA 主要来自夜间生成,但本研究中二次生成包含了日间光化学生成和夜间生成的共同贡献.华北平原乡村冬季观测中则发现 pON 与 BBOA 相关性更好,说明 pON 主要来自生物质燃烧排放[67].

使用多元线性回归对 pON 进行来源估算,发现使用 LO-OOA、HOA、BBOA、NOA 及 MO-OOA 作为示踪变量可最大程度地解释 pON 来源(86.8%)并分解出相应来源的贡献.如图 8 所示,本观测中本地二次生成是 pON 的主要来源(LO-OOA_pON),平均贡献占比达 51.5%,其次是机动车一次排放(HOA_pON),贡献 39.8%,二次过程对 pON 的重要贡献与华北平原春夏秋季[68]和长三角地区秋季[62]观测中基于 PMF 方法得到的结果一致.不过华北平原 pON 的主要来源既有可能是区域传输老化过程[68],也有可能是本地液相生成[66]乃至生物质燃烧[67].上海市区观测研究认为在大气氧化性较强的条件下,pON 以本地二次生成为主(62%)可能更为准确[62],与本观测所处大气条件类似,进一步支撑了本地二次过程主导 pON 生成的结论.同时,一次排放源对 pON 的重要贡献(59%~67%)也在以往研究中有所报道[68],机动车排放贡献可高达 67.8%[62].不过,本研究中生物质燃烧、本地有机氮排放和区域传输对 pON 的平均贡献较低(1.8%~3.8%),可能有所低估.

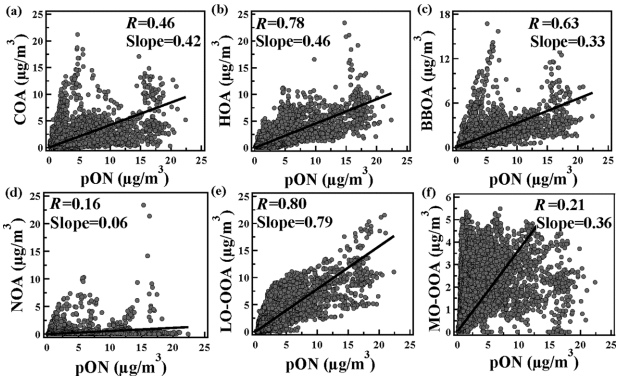


图 7 pON 与 OA 因子的相关关系

Fig.7 Correlations between pON and OA factors

高颗粒物浓度时段 HOA_pON 和 LO-OOA_pON 贡献都略高于全时段平均,表明颗粒物污染时期交通排放和本地二次生成均是 pON 重要来源;高臭氧浓度时段本地二次生成的 pON 明显高于其他时段,达 60.8%,说明大气氧化性升高能促进 pON 氧化生成.清洁时段机动车尾气对 pON 贡献接近高臭氧浓度时段的 2 倍(62.0%),而 LO-OOA_pON 仅占 18.9%,NOA_pON 贡献明显高于其他时段(15.7%),反映了一次排放主导 pON 浓度,同时该时段总 OA 和 pON 均处于极低水平,偶发峰值的 NOA 贡献凸显,具有不确定性.因此,未来还需进一步量化研究和机制探索,更加准确地评估不同来源对 pON 的贡献以及其在大气化学过程中的重要作用.

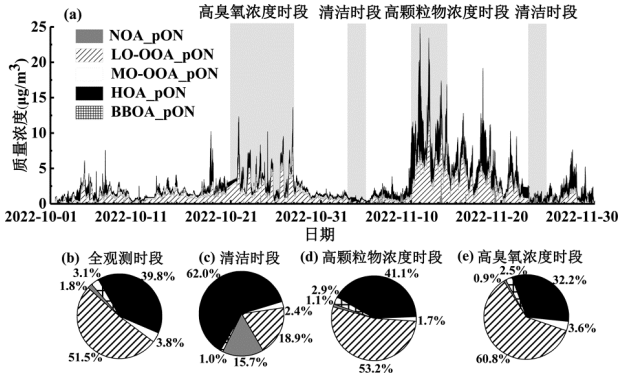


图 8 pON 来源分析结果.

Fig.8 Source analysis results ofpON

(a)pON 质量浓度时序,(b-e)分时段平均占比

3 结论

3.1 2022 年秋季在广州近郊区域混合背景点的 SP-AMS 观测显示,大气 PM_1 平均质量浓度为(15.90±12.28)μg/m^3,有机物[(9.19±7.36)μg/m^3]为主导化学组分(57.8%),其次是硫酸盐(13.8%)、BC(13.2%)和硝酸盐(8.8%).除硫酸盐外主要组分日变化基本呈现夜高日低特征.无机组分质量粒径谱以单峰为主,分布在较大粒径范围(580nm),推测为内混状态;有机物峰值在小粒径(420nm)并存在肩峰.

3.2 基于 PMF 方法识别出 OA 的 6 个主要来源,包括本地二次生成 (LO-OOA,28.3%)、长距离传输老化(MO-OOA,23.9%)、烹饪源(COA, 17.3%)、机动车尾气(HOA,15.4%)、生物质燃烧(BBOA,12.4%)及本地排放的含氮有机物(NOA,2.7%).平均而言,二次过程与一次排放的贡献相当,后向轨迹的聚类分析也证实内陆远距离传输而来的气团中 MO-OOA 贡献显著(30%).

3.3 观测期间环境大气中存在显著浓度的 pON,贡献 OA 的 24.7%,其硝酸基团($NO_{3,org}$)贡献总硝酸盐质量浓度的 82.9%,且其占比随着总硝酸盐浓度升高而下降,突出了较低硝酸盐浓度下 $NO_{3,org}$ 的重要性.pON 生成可能与液相反应过程相关,夜间 pON 增加可促进次日大气氧化性升高.pON 主要来自本地

二次生成(51.5%)及机动车排放(39.8%).

3.4　相比于清洁时段中 PM_1 主要受本地一次排放及气象条件影响,高颗粒物浓度时段硝酸盐夜间浓度高并持续至早晨,可能受夜间液相反应和/或高湿度下气粒分配偏向颗粒相影响,主要组分峰值粒径移至 580nm 呈现老化特征,OA 以 LO-OOA(35.8%)和 HOA(19.5%)贡献为主.高臭氧浓度时段硫酸盐和有机物均呈现明显中午峰,受日间光化学氧化作用显著,主要组分峰值粒径偏小(380~400nm),OA 中 SOA 贡献升至 59.8%(其中 LO-OOA 占 36.8%),pON 也主要源于本地二次氧化(60.8%);清洁时段 pON 则以机动车来源为主(62.0%).

参考文献：

[1] Molina L T, Gallardo L, Andrade M, et al. Pollution and its impacts on the South American cryosphere [J]. Earth's Future, 2015,3(12):345-369.

[2] Fenger J. Urban air quality [J]. Atmospheric Environment, 1999, 33(29):4877-4900.

[3] Beelen R, Raaschou-Nielsen O, Stafoggia M, et al. Effects of long-term exposure to air pollution on natural-cause mortality: an analysis of 22European cohorts within the multicentre ESCAPE project [J]. Lancet, 2014,383(9919):785-795.

[4] Gunthe S S, Liu P, Panda U, et al. Enhanced aerosol particle growth sustained by high continental chlorine emission in India [J]. Nature Geoscience, 2021,14(2):77-84.

[5] Kuang Y, Huang S, Xue B, et al. Contrasting effects of secondary organic aerosol formations on organic aerosol hygroscopicity [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2021,21(13):10375-10391.

[6] Zhou W, Xu W, Kim H, et al. A review of aerosol chemistry in Asia: insights from aerosol mass spectrometer measurements [J]. Environmental Science: Processes & Impacts, 2020,22(8):1616-1653.

[7] Sun Y, Du W, Fu P, et al. Primary and secondary aerosols in Beijing in winter: sources, variations and processes [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2016,16(13):8309-8329.

[8] Hu W, Hu M, Hu W, et al. Chemical composition, sources, and aging process of submicron aerosols in Beijing: Contrast between summer and winter [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2016, 121(4):1955-1977.

[9] Zhang Q, Alfarra M R, Worsnop D R, et al. Deconvolution and quantification of hydrocarbon-like and oxygenated organic aerosols based on aerosol mass spectrometry [J]. Environmental science & technology, 2005,39(13):4938-4952.

[10] Alfarra M R, Prevot A S, Szidat S, et al. Identification of the mass spectral signature of organic aerosols from wood burning emissions [J]. Environmental science & technology, 2007,41(16):5770-5777.

[11] Tang C, Zhang X, Tian P, et al. Chemical characteristics and regional transport of submicron particulate matter at a suburban site near Lanzhou, China [J]. Environmental Research, 2022,212,113179.

[12] Li H, Zhang Q, Zheng B, et al. Nitrate-driven urban haze pollution during summertime over the North China Plain [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2018,18(8):5293-5306.

[13] Wen L, Xue L, Wang X, et al. Summertime fine particulate nitrate pollution in the North China Plain: increasing trends, formation mechanisms and implications for control policy [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2018,18(15):11261-11275.

[14] Zhou W, Gao M, He Y, et al. Response of aerosol chemistry to clean air action in Beijing, China: Insights from two-year ACSM measurements and model simulations [J]. Environmental Pollution, 2019,255,113345.

[15] Zhou S, Collier S, Xu J, et al. Influences of upwind emission sources and atmospheric processing on aerosol chemistry and properties at a rural location in the Northeastern U.S. [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2016,121(10):6049-6065.

[16] Day D A, Campuzano-Jost P, Nault B A, et al. A systematic re-evaluation of methods for quantification of bulk particle-phase organic nitrates using real-time aerosol mass spectrometry [J]. Atmospheric Measurement Techniques, 2022,15(2):459-483.

[17] 于广河,曹礼明,朱　乔,等,深圳大气有机硝酸酯粒径分布特征和来源研究 [J]. 中国环境科学, 2022,42(4):1510-1517.
Yu G H, Cao L M, Zhu Q, et al. Sizing and source characterization of particulate organic nitrates based on long time-of-flight aerosol mass spectrometer (Long-ToF-AMS) in Shenzhen [J]. China Environmental Science, 2022,42(4):1510-1517.

[18] Fry J, Draper D, Zarzana K, et al. Observations of gas-and aerosol-phase organic nitrates at BEACHON-RoMBAS 2011 [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2013,13(17):8585-8605.

[19] Kenagy H S, Romer Present P S, Wooldridge P J, et al. Contribution of organic nitrates to organic aerosol over South Korea during KORUS-AQ [J]. Environmental science & technology, 2021,55(24):16326-16338.

[20] Rollins A W, Browne E C, Min K E, et al. Evidence for NO_x control over nighttime SOA formation [J]. Science, 2012, 337(6099):1210-1212.

[21] Xu L, Suresh S, Guo H, et al. Aerosol characterization over the southeastern United States using high-resolution aerosol mass spectrometry: spatial and seasonal variation of aerosol composition and sources with a focus on organic nitrates [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2015,15(13):7307-7336.

[22] Yu K, Zhu Q, Du K, et al. Characterization of nighttime formation of particulate organic nitrates based on high-resolution aerosol mass spectrometry in an urban atmosphere in China [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2019,19(7):5235-5249.

[23] Kiendler‐Scharr A, Mensah A A, Friese E, et al. Ubiquity of organic nitrates from nighttime chemistry in the European submicron aerosol [J]. Geophysical Research Letters, 2016,43(14):7735-7744.

[24] Horowitz L W, Liang J, Gardner G M, et al. Export of reactive nitrogen from North America during summertime: Sensitivity to hydrocarbon chemistry [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 1998,103(D11):13451-13476.

[25] Lee B H, Mohr C, Lopez-Hilfiker F D, et al. Highly functionalized organic nitrates in the southeast United States: Contribution to

secondary organic aerosol and reactive nitrogen budgets [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2016,113(6):1516-1521.

[26] Farmer D, Matsunaga A, Docherty K, et al. Response of an aerosol mass spectrometer to organonitrates and organosulfates and implications for atmospheric chemistry [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2010,107(15):6670-6675.

[27] Farmer D, Perring A, Wooldridge P, et al. Impact of organic nitrates on urban ozone production [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2011,11(9):4085-4094.

[28] Li C, Chen X, Wang H, et al. The impact of organic nitrates on summer ozone formation in Shanghai, China [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2025,25(7):3905-3918.

[29] Perring A, Pusede S, Cohen R C. An observational perspective on the atmospheric impacts of alkyl and multifunctional nitrates on ozone and secondary organic aerosol [J]. Chemical reviews, 2013,113(8):5848-5870.

[30] Wang Y, Takeuchi M, Wang S, et al. Photolysis of gas-phase atmospherically relevant monoterpene-derived organic nitrates [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2023,127(4):987-999.

[31] 李 伟,黄 山,袁 斌,等.大气颗粒态有机硝酸酯的转化机制、测量技术及应用 [J]. 中国环境科学, 2021,41(7):3017-3028.
Li W, Huang S, Yuan B, et al. Mechanism, measurement techniques and their application for particulate organonitrates [J]. China Environmental Science, 2021,41(7):3017-3028.

[32] Zhai M, Kuang Y, Liu L, et al. Insights into characteristics and formation mechanisms of secondary organic aerosols in the Guangzhou urban area [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2023, 23(9):5119-5133.

[33] Liu T, Zhou L, Liu Q, et al. Secondary organic aerosol formation from urban roadside air in Hong Kong [J]. Environmental science & technology, 2019,53(6):3001-3009.

[34] 李孟林,朱 乔,曹礼明,等.深圳秋季大气有机气溶胶来源与挥发性研究 [J]. 中国环境科学, 2021,41(9):4009-4015.
Li M L, Zhu Q, Cao L M, et al. Sources and volatility of atmospheric organic aerosol in autumn in Shenzhen [J]. China Environmental Science, 2021,41(9):4009-4015.

[35] 伍莉娜.基于 SP-AMS 测量的珠三角城乡大气颗粒态有机硝酸酯生成机制及影响因素研究 [D]. 广州:暨南大学, 2023.
Wu L N. Atmospheric formation and its influence factors of particulate organonitrate in urban and rural PRD based on SP-AMS measurements [D]. Guangzhou: Jinan University, 2023.

[36] Canagaratna M, Jayne J, Jimenez J, et al. Chemical and microphysical characterization of ambient aerosols with the aerodyne aerosol mass spectrometer [J]. Mass Spectrometry Reviews, 2007,26(2):185-222.

[37] Onasch T, Trimborn A, Fortner E, et al. Soot particle aerosol mass spectrometer: development, validation, and initial application [J]. Aerosol Science and Technology, 2012,46(7):804-817.

[38] Middlebrook A M, Bahreini R, Jimenez J L, et al. Evaluation of composition-dependent collection efficiencies for the aerodyne aerosol mass spectrometer using field data [J]. Aerosol Science and Technology, 2012,46(3):258-271.

[39] Paatero P. Least squares formulation of robust non-negative factor analysis [J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory systems, 1997, 37(1):23-35.

[40] Ulbrich I, Canagaratna M, Zhang Q, et al. Interpretation of organic components from Positive Matrix Factorization of aerosol mass spectrometric data [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2009,9(9): 2891-2918.

[41] Zhang Q, Jimenez J L, Canagaratna M R, et al. Understanding atmospheric organic aerosols via factor analysis of aerosol mass spectrometry: A review [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2011,401(10):3045-3067.

[42] Lanz V, Alfarra M, Baltensperger U, et al. Source apportionment of submicron organic aerosols at an urban site by factor analytical modelling of aerosol mass spectra [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2007,7(6):1503-1522.

[43] Chen G, Morawska L, Zhang W, et al. Spatiotemporal variation of PM_1 pollution in China [J]. Atmospheric Environment, 2018,178:198-205.

[44] Sun Y, Wang Z, Du W, et al. Long-term real-time measurements of aerosol particle composition in Beijing, China: seasonal variations, meteorological effects, and source analysis [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2015,15(17):10149-10165.

[45] Shah V, Jaeglé L, Thornton J A, et al. Chemical feedbacks weaken the wintertime response of particulate sulfate and nitrate to emissions reductions over the eastern United States [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2018,115(32):8110-8115.

[46] Li J, Liu Z, Gao W, et al. Insight into the formation and evolution of secondary organic aerosol in the megacity of Beijing, China [J]. Atmospheric Environment, 2020,220,117070.

[47] Xie Y, Wang G, Wang X, et al. Nitrate-dominated $PM_{2.5}$ and elevation of particle pH observed in urban Beijing during the winter of 2017 [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2020,20(8):5019-5033.

[48] Liu Y, Wu L, Huang S, et al. Sources, size-resolved deposition in the human respiratory tract and health risks of submicron black carbon in urban atmosphere in pearl river delta, China [J]. Science of the Total Environment, 2023,891,164391.

[49] Rivellini L H, Adam M G, Kasthuriarachchi N, et al. Characterization of carbonaceous aerosols in Singapore: insight from black carbon fragments and trace metal ions detected by a soot particle aerosol mass spectrometer [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2020,20(10): 5977-5993.

[50] Saarikoski S, Niemi J V, Aurela M, et al. Sources of black carbon at residential and traffic environments obtained by two source apportionment methods [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2021, 21(19):14851-14869.

[51] Henry R, Norris G A, Vedantham R, et al. Source region identification using kernel smoothing [J]. Environmental science & technology, 2009,43(11):4090-4097.

[52] Huang R J, He Y, Duan J, et al. Contrasting sources and processes of particulate species in haze days with low and high relative humidity in wintertime Beijing [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2020, 20(14):9101-9114.

[53] 王浩飞,刘立忠,刘焕武,等.西安南郊夏季颗粒物组成分类、理化特征及潜在来源 [J]. 环境工程学报, 2025,19(1):188-200.
Wang H F, Liu L Z, Liu H W, et al. Composition classification,

physicochemical characteristics and potentialsources of particulate matter in the southern suburbs of Xi 'an in summer [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2025,19(1):188−200.

[54] Mohr C, DeCarlo P F, Heringa M F, et al. Identification and quantification of organic aerosol from cooking and other sources in Barcelona using aerosol mass spectrometer data [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2012,12(4):1649−1665.

[55] Crippa M, El Haddad I, Slowik J G, et al. Identification of marine and continental aerosol sources in Paris using high resolution aerosol mass spectrometry [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2013,118(4):1950−1963.

[56] Qin Y M, Tan H B, Li Y J, et al. Impacts of traffic emissions on atmospheric particulate nitrate and organics at a downwind site on the periphery of Guangzhou, China [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2017,17(17):10245−10258.

[57] Hu W W, Hu M, Yuan B, et al. Insights on organic aerosol aging and the influence of coal combustion at a regional receptor site of central eastern China [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2013,13(19): 10095−10112.

[58] Aiken A C, Salcedo D, Cubison M J, et al. Mexico City aerosol analysis during MILAGRO using high resolution aerosol mass spectrometry at the urban supersite (T0) – Part 1: Fine particle composition and organic source apportionment [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2009,9(17):6633−6653.

[59] Saarikoski S, Carbone S, Decesari S, et al. Chemical characterization of springtime submicrometer aerosol in Po Valley, Italy [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2012,12(18):8401−8421.

[60] Sun Y L, Zhang Q, Schwab J, et al. Characterization of the sources and processes of organic and inorganic aerosols in New York city with a high−resolution time−of−flight aerosol mass spectrometer [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2011,11(4):1581−1602.

[61] Bottenus C L, Massoli P, Sueper D, et al. Identification of amines in wintertime ambient particulate material using high resolution aerosol mass spectrometry [J]. Atmospheric Environment, 2018,180:173−183.

[62] Zhu W, Shi J, Guo S, et al. Comparative analysis of methods for seasonal particulate organic nitrate estimation in urban areas [J]. npj Climate and Atmospheric Science, 2025,8(1):21.

[63] Hayes P, Ortega A, Cubison M, et al. Organic aerosol composition and sources in Pasadena, California, during the 2010 CalNex campaign [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2013,118(16):9233−9257.

[64] Graeffe F, Heikkinen L, Garmash O, et al. Detecting and characterizing particulate organic nitrates with an aerodyne long−ToF aerosol mass spectrometer [J]. ACS Earth and Space Chemistry, 2022,7(1):230−242.

[65] Ge D, Nie W, Sun P, et al. Characterization of particulate organic nitrates in the Yangtze River Delta, East China, using the time−of−flight aerosol chemical speciation monitor [J]. Atmospheric Environment, 2022,272,118927.

[66] Huang W, Yang Y, Wang Y, et al. Exploring the inorganic and organic nitrate aerosol formation regimes at a suburban site on the North China Plain [J]. Science of the Total Environment, 2021,768,144538.

[67] Zhu Q, Cao L M, Tang M X, et al. Characterization of organic aerosol at a rural site in the North China Plain region: Sources, volatility and organonitrates [J]. Advances in Atmospheric Sciences, 2021,38(7): 1115−1127.

[68] Xu W, Sun Y, Wang Q, et al. Seasonal characterization of organic nitrogen in atmospheric aerosols using high resolution aerosol mass spectrometry in Beijing, China [J]. ACS Earth and Space Chemistry, 2017,1(10):673−682.

作者简介：廖芸仟(2000−),女,湖北石首人,暨南大学硕士研究生,主要从事大气有机颗粒物研究.qalaunq@163.com.