

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2015.10.2015040704

王鑫彤, 鞠法帅, 韩德文, 等. 大气颗粒物中生物质燃烧示踪化合物的研究进展[J]. 环境化学, 2015, 34(10): 1885-1894

WANG Xintong, JU Fashuai, HAN Dewen, et al. Research progress on the organic tracers of biomass burning in atmospheric aerosols [J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(10): 1885-1894

## 大气颗粒物中生物质燃烧示踪化合物的研究进展\*

王鑫彤 鞠法帅 韩德文 陈 奇 汪 午\*\*

(上海大学环境与化学工程学院环境污染与健康研究所, 上海, 200444)

**摘 要** 生物质燃烧是大气颗粒物的重要来源. 钾离子、脱水糖类(左旋葡聚糖、甘露聚糖、半乳聚糖)、脱氢松香酸等被认为是示踪生物质燃烧的主要化合物. 其中, 脱水糖类由于其良好的化学稳定性和较高的浓度水平, 被广泛用作有关生物质燃烧的检测和估算其对大气颗粒物贡献的代表性化合物. 研究发现, 大气颗粒物中脱水糖类的含量随季节不同而呈现差异; 不同类型的生物质经燃烧后产生的气溶胶颗粒物中, 主要示踪化合物的组成比例不同. 如软木燃烧后的左旋葡聚糖/甘露聚糖比值约为 4.3、硬木约为 23.1、农作物残渣约为 32.0. 利用这一特性可以分析大气颗粒物中不同生物质燃烧源的类型和所占比例等. 气相色谱-质谱联用技术是检测大气颗粒物中脱水糖类有机示踪物的主要手段. 该法需要对样品进行前处理. 高效液相色谱-质谱联用技术和高效阴离子交换色谱-脉冲安培检测法可以很好地替代气相色谱质谱联用法, 避免样品的前处理和衍生化反应, 但检测范围较窄. 几种方法各有利弊, 需根据样品的来源和实验目标选择适当的分析方法.

**关键词** 大气颗粒物, 生物质燃烧, 示踪化合物, 左旋葡聚糖.

## Research progress on the organic tracers of biomass burning in atmospheric aerosols

WANG Xintong JU Fashuai HAN Dewen CHEN Qi WANG Wu\*\*

(Institute of Environmental Pollution and Health, School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai, 200444, China)

**Abstract:** Biomass burning is an important source of carbonaceous aerosols in atmosphere. Water-soluble potassium ion ( $K^+$ ), monosaccharide anhydrides (levoglucosan, mannosan and galactosan), dehydroabietic acid are considered primary tracers of biomass burning emissions. Among them, monosaccharide anhydrides, which are not only abundant but also chemically stable during photooxidation in the air, are widely used as chemical markers in the assessment of biomass burning contribution to atmospheric aerosols. It has been reported that the levoglucosan level has seasonal variations. Furthermore, the chemical compositions of isomeric monosaccharide anhydrides show characteristic features depending on the combustion materials, which could be useful in the determination of the type of biomass burnt. For example, the ratio of levoglucosan to mannosan from soft wood is about 4.3, whereas for hard wood it is around 23.1 and for agricultural residue 32.0. GC-MS is a robust analytical technique in detecting many organic compounds, though a complex pretreatment may be required. On the other hand, HPLC-MS and HPAEC-PAD methods do not demand pre-derivatization and can measure liquid samples directly. In practice, one has to choose what is feasible for the sample.

**Keywords:** atmospheric aerosols, biomass burning, organic tracers, levoglucosan.

2015 年 4 月 7 日收稿.

\* 国家自然科学基金(20877051, 21377078); 国家留学基金委公派留学基金资助.

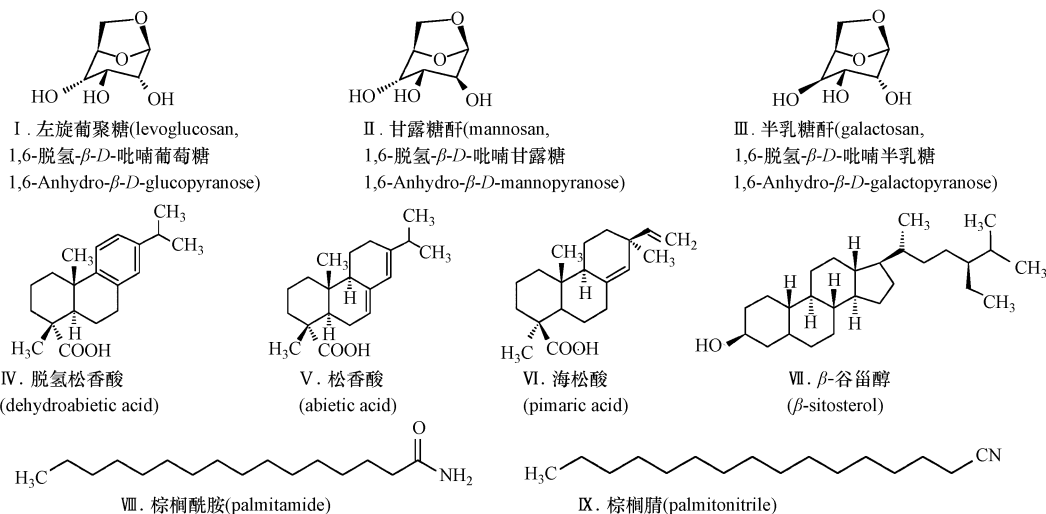
\*\* 通讯联系人, E-mail: wangwu@staff.shu.edu.cn

生物质燃烧可产生醛类、CO、多环芳烃等有机化合物,增加臭氧和其它影响大气辐射平衡的气体的浓度水平;同时,生物质燃烧产物也是大气碳质颗粒物的重要来源,主要存在于细颗粒物  $PM_{2.5}$  中,尤其是可吸入肺的超细颗粒物  $PM_1$  中<sup>[1]</sup>,从而对空气质量、能见度、区域气候产生作用,并进一步影响云的形成和反照率<sup>[2-4]</sup>;且体内和体外实验均显示生物质燃烧产生的烟雾对人体具有毒性<sup>[5]</sup>. 生物质燃烧的主要来源分人类源和自然源,人类源包括烹饪、取暖、生物燃料、森林砍伐、农作物残渣等的燃烧;自然源包括森林大火等. 据估算,生物质燃烧产生的气溶胶占全球一次有机碳的90%<sup>[6]</sup>,每年约有8.0 Tg 元素碳和33.9 Tg 有机碳归因于生物质燃烧,其中生物燃料和森林大火分别占元素碳的20%和42%,占有机碳的19%和74%<sup>[7]</sup>. 在我国北京地区生物质燃烧对  $PM_{2.5}$  的贡献最高可达44%<sup>[8]</sup>,对有机碳和元素碳的贡献大约在50%左右<sup>[9]</sup>;1996—2010年间北京地区生物质燃烧对EC的贡献在34%—45%,对OC高达63%—74%<sup>[10]</sup>,且主要燃烧源为小麦、水稻、玉米、甘蔗秸秆等农作物残渣<sup>[11-12]</sup>. 面对全国性日益恶化的空气质量及灰霾对人体健康的巨大危害,生物质燃烧作为大气颗粒物的主要排放源之一,对其研究非常迫切,并正日益受到瞩目.

## 1 生物质燃烧有机示踪物

水溶性无机钾离子( $K^+$ )是最早被认为可以作为识别和解析大气颗粒物中生物质燃烧源的化合物. 但由于  $K^+$  来源分布广泛,缺乏特异性,造成实验结果与实际大气误差较大. 特别是当生物质燃烧的贡献量较低的情况下,单一  $K^+$ , 不能很好地表征该地区的生物质燃烧情况<sup>[13]</sup>.

Simoneit 等<sup>[14]</sup>首次将有机分子标志物引入到大气气溶胶的研究中. 通过对比古世纪植物化石和当代植物,并利用地球化学特征<sup>[15-17]</sup>研究发现不同类型植物燃烧有其特征性的示踪物,如脱氢松香酸是针叶树燃烧的主要排放物, $\beta$ -谷甾醇是生物燃料燃烧的标志物;温带针叶林(裸子植物)燃烧的特征标志物是二萜酸(海松酸、松香酸、脱氢松香酸)<sup>[16]</sup>,而落叶乔木(被子植物)则是三萜酸<sup>[18-19]</sup>. 众多研究表明,生物质在燃烧过程中,植物的纤维素和半纤维素聚合物在温度高于300 °C条件下裂解为单糖类化合物,再经过脱水,生成左旋葡聚糖(Levoglucosan, Lev)及其异构体甘露聚糖(Mannosan, Man)和半乳聚糖(Galactosan, Gal),即脱水糖类化合物(Monosaccharide anhydrides, Mas),为强极性化合物,其结构式见下 I、II、III. 尽管最近有报道称左旋葡聚糖暴露在自由基中可能会被氧化<sup>[20-21]</sup>,但它们在酸性大气中可维持10 d不发生变化;且其它燃烧如化石燃料、纤维素的降解或水解等均不产生左旋葡聚糖;通常的烹饪、烘烤过程也不足以热解碳水化合物而产生;在碳水化合物水解或微生物转化过程中不能形成. 左旋葡聚糖这种特异性、光化学稳定性,加上其释放量大的特点<sup>[22]</sup>,使其被公认、且被广泛用作生物质燃烧示踪物<sup>[23-24]</sup>. 此外,树脂酸衍生物,如:脱氢松香酸(Dehydroabietic acid)、松香酸(Abietic acid)、海松酸(Pimaric acid),以及少量的 $\beta$ -谷甾醇( $\beta$ -sitosterol)也是纤维素和半纤维素高聚物的特征热降解产物;另一方面,燃烧过程中脂肪酸和氨反应产生的烷基酰胺和腈类物质,如:棕榈酰胺(Palmitamide)、棕榈腈(Palmitonitrile)也可用作生物质燃烧的有机示踪物<sup>[25]</sup>,其结构式如下:



生物质燃烧产生的气溶胶颗粒物的物理、化学和光学性质随燃料种类、燃烧方式以及气象条件不同,在大气传输中会迅速发生变化<sup>[26]</sup>。而且左旋葡聚糖及其异构体甘露聚糖和半乳聚糖均为极性化合物,是主导区域气溶胶水溶性的主要物种之一,在研究水相、非均相反应方面是非常重要的。左旋葡聚糖绝大部分存在于大气细颗粒物中,冬天平均可达 72%,夏天平均可达 60%<sup>[1]</sup>。其与甘露聚糖、半乳聚糖、脱氢松香酸、松香酸被认为是大气颗粒物中生物质燃烧的合适的示踪物<sup>[27]</sup>。这些颗粒有机物可以通过长距离传输对区域和全球环境造成影响<sup>[28-29]</sup>。Saarnio 等<sup>[30]</sup>研究生物质燃烧产生的细颗粒物的化学特征,进一步验证了左旋葡聚糖及其异构体是生物质燃烧排放的示踪化合物。根据不同地域大气颗粒物中生物质燃烧源有机示踪物的分布特征发现,地域性的木材燃烧不仅让整个城区浓度水平增加,同时也让郊区的浓度水平增高<sup>[31]</sup>。

表 1 是部分地区大气颗粒物中几种生物质燃烧源有机示踪物的分布情况。研究表明,有机示踪物浓度随季节性变化显著<sup>[29,34-37]</sup>,如在西欧国家比利时的佛兰德(Flanders)<sup>[35]</sup>,左旋葡聚糖和其它两种脱水糖类的浓度水平在冬天最高,其次是秋天、春天和夏天,冬、夏差异最大,作者认为与冬季大量的木材燃烧取暖有关。区域大气气溶胶中的左旋葡聚糖水平的显著变化与周边及当地的生物质燃烧事件直接相关<sup>[31,34]</sup>。Cheng 等<sup>[40]</sup>发现北京地区冬季新年与春节节日期间(烟火活动)PM<sub>2.5</sub>中水溶性钾离子浓度是非节日期间的 5 倍;夏季某次生物质燃烧事件期间的大气气溶胶(PM<sub>2.5</sub>)中左旋葡聚糖浓度是平时的 6 倍, K<sup>+</sup>浓度是平时的 7 倍。在只有旱季(常有森林大火)和雨季的热带雨林<sup>[41]</sup>,大气中的无水脱水糖类含量差异更为显著,雨季大量的降雨使得样品中其含量低于检测线(<0.5 μg·mL<sup>-1</sup>)。

同时,利用气溶胶颗粒物中示踪物质的化学指纹特征可以用来区分不同类型的生物质燃烧源。Engling 等<sup>[42]</sup>发现不同类型的生物质在不同的燃烧条件下产生的 3 种脱水糖类的含量、比例均不同。表 2 是不同类型的生物质源燃烧产物的特征比较,在取平均值的情况下,软木、硬木、作物残渣的 Lev/Man 比值分别为 4.3±0.9、23.1±15.2、32.0±19.1,这与 Sang 等<sup>[38]</sup>总结的结论相吻合(软木、硬木、作物残渣 Lev/Man 比值均值依次为 4.0±1.0、22±8.3、33±19;范围依次为 2.5—5.8、13—35、12—56)。Saarnio 等<sup>[31]</sup>利用大气颗粒物和实验燃烧证实这 3 种脱水糖类之间的不同比例可以区分野外和室内生物质燃烧。Sang 等在青藏高原东南部腾冲县采集的 PM<sub>2.5</sub>气溶胶样品分析混合烟样来源组成成分,得出该地区 18%的燃烧为农作物来源,72%为软木,9%为硬木来源<sup>[38]</sup>;更有利用脱水糖类的稳定同位素法<sup>[53]</sup>很好地区分软木(针叶树木)和硬木(落叶树木)源。Jung<sup>[13]</sup>和 Engling<sup>[39]</sup>等研究稻草燃烧产生的 3 种脱水糖类之间的比例差别,发现在秋、冬季稻草的收获季节 Lev/Man 大约在 4.61—15.97 之间,而在夏季的收获季节其比值明显高出很多,这大概与稻草的水分含量以及颗粒物吸湿性的增长和变化有关。同时, Fujii 等<sup>[54]</sup>研究火山排放的泥炭地燃烧的气溶胶发现其 Lev/Man 比值为 10.6 (7.09—14.0),与 Iinuma 等<sup>[49]</sup>的研究成果(德国泥炭 7.08;印尼泥炭 11.36)基本一致。此外,根据有机碳与左旋葡聚糖的比值(OC/Lev)<sup>[38,53-54]</sup>也可以用来评估生物质燃烧对大气颗粒物的贡献情况。左旋葡聚糖/甘露聚糖(Lev/Man)、左旋葡聚糖/半乳聚糖(Lev/Gal)、甘露聚糖/半乳聚糖(Man/Gal)等是近年来新兴起的区分不同类型生物质燃烧源的方法。并且,利用有机示踪物的方法还可以根据冰芯<sup>[55]</sup>或者火山爆发产生的湖底沉积底泥<sup>[56]</sup>的化学组成特点,来评估不同年代的植物种群特征。

## 2 分析方法

气相色谱-质谱联用技术(Gas Chromatography-mass spectrometry, GC-MS)分析法是分析有机分子标志物的传统方法,即,首先利用有机溶剂萃取分离,衍生化预处理样品,再利用 GC-MS 进行定性定量分析<sup>[37,56]</sup>。这种分析方法具有较高灵敏度,并且可以同时检测出多种有机物,被广泛应用在大气气溶胶和土壤样品中痕量物质的分析中。但其相应的实验样品衍生化前处理操作过程比较繁琐。在检测燃烧实验产生的气溶胶颗粒物或大气颗粒物样品中的有机示踪物时,通常是硅烷衍生化羟基、羧基化合物,或甲酯衍生化分析羧酸类化合物。在分析左旋葡聚糖及其异构体时,常用的硅烷化衍生试剂是 N,O-双三甲基硅烷基三氟乙酰胺(BSTFA, N,O-bis-(trimethylsilyl)-trifluoroacetamide)和 N-甲基三甲基硅烷基三氟乙酰胺(MSTFA, N-methyl-trimethylsilyl-trifluoroacetamide);常见的内标物有 1,6-脱水-β-D-吡喃木聚糖苷(MXP, Methy-β-D-xylanopyranoside),甲基-β-阿拉伯吡喃糖苷(Methyl-β-arabinopyranoside)和甲基-β-L-阿拉伯吡喃糖苷(Methyl-β-L-arabinopyranoside)。



表 2 生物质燃烧有机示踪化合物的比率  
Table 2 Ratios of typical biomass burning organic tracer compounds

生物质类型	源地	粒度	示踪物比率				文献	
			Lev/Man	Lev/Gal	Man/Gal	Lev/(Man+Gal)		
软木	白云杉 White spruce	美国	PM <sub>2.5</sub>	3.9	14.2	3.6	3.1	[43]
	花旗松 Douglas Fir	美国	PM <sub>2.5</sub>	4.4	22.6	5.1	3.7	[43]
	烧焦的松木 Charred Pine wood	加拿大		2.4	10.0	4.1	2.0	[44]
	松树 Pine	德国	PM <sub>10</sub>	3.8	5.0	1.3	2.1	[44]
	云杉 Spruce	奥地利	PM <sub>10</sub>	3.6	12.6	3.5	2.8	[45]
	落叶松 Larch	奥地利	PM <sub>10</sub>	3.9	3.4	0.9	1.8	[45]
	白松 eastern white pine	美国	PM <sub>2.5</sub>	5.8	40.5	7.0	5.1	[46]
	铁杉 eastern hemlock	美国	PM <sub>2.5</sub>	3.7	38.6	10.3	3.4	[46]
	香脂冷杉 balsam fir	美国	PM <sub>2.5</sub>	4.7	31.5	6.7	4.1	[46]
	花旗松 Douglas Fir	美国	PM <sub>2.5</sub>	3.5	16.9	4.9	2.9	[47]
	催生花旗松 Douglas Fir (catalyst)	美国	PM <sub>2.5</sub>	5.8	34.7	6.0	5.0	[47]
	火炬松 Loblolly Pine	美国	PM <sub>2.5</sub>	5.5	22.1	4.0	4.4	[47]
	火炬松 Loblolly Pine	美国	PM <sub>2.5</sub>	4.5				[48]
	湿地松 Slash Pine	美国	PM <sub>2.5</sub>	4.9				[48]
平均			4.3±0.9					
硬木	白橡木 White oak	美国	PM <sub>2.5</sub>	12.9	20.4	1.6	7.9	[43]
	糖枫 Sugar Maple	美国	PM <sub>2.5</sub>	19.8	84.0	4.2	16.0	[43]
	黑橡木 Black oak	美国	PM <sub>2.5</sub>	23.4	3.6	1.5	14.2	[43]
	美洲榉木 American beech	美国	PM <sub>2.5</sub>	16.9	34.5	2.0	11.3	[43]
	黑樱桃木 Black Cherry	美国	PM <sub>2.5</sub>	19.6	27.8	1.41	11.5	[43]
	美洲山杨 Quaking Aspen	美国	PM <sub>2.5</sub>	14.5	67.1	4.6	11.9	[43]
	山毛榉 Beech	奥地利	PM <sub>10</sub>	14.6	20.5	1.4	8.5	[45]
	橡树 Oak	奥地利	PM <sub>10</sub>	14.4	30.9	2.1	9.8	[45]
	红枫 Red maple	美国	PM <sub>2.5</sub>	33.0				[46]
	红栎 Northern red oak	美国	PM <sub>2.5</sub>	35.4	47.7	1.3	20.3	[46]
	纸皮桦 Paper Birch	美国	PM <sub>2.5</sub>	83.4				[46]
	白橡树 White oak	美国	PM <sub>2.5</sub>	22.7	19.1	0.8	10.4	[47]
	催生白橡树 White oak (catalyst)	美国	PM <sub>2.5</sub>	26.0	30.4	1.2	14.0	[47]
	红枫 Red maple	美国	PM <sub>2.5</sub>	19.3	53.6	2.8	14.2	[47]
	糖枫 Sugar Maple	美国	PM <sub>2.5</sub>	16.3	82.3	5.0	13.6	[47]
	黄杨 Yellow Poplar	美国	PM <sub>2.5</sub>	10.7	53.4	5.0	8.9	[48]
	白蜡树 White Ash	美国	PM <sub>2.5</sub>	12.9				[48]
	枫香 Sweetgum	美国	PM <sub>2.5</sub>	18.4				[48]
	柔毛山核桃木 Mockernut Hickory	美国	PM <sub>2.5</sub>	24.7	45.0	1.8	16.0	[48]
Musasa	非洲	PM <sub>10</sub>	22.7	25.0	1.1	11.9	[49]	
平均			23.1±15.2					
作物 残渣	稻草 Rice Straw	中国	PM <sub>2.5</sub>	25.5	22.7	0.9	12.0	[24]
	稻草 Rice Straw( 冬季收获季节)	中国	PM <sub>2.5</sub>	14.9	22.5	1.5	9.0	[39]
	稻草 Rice Straw( 夏季收获季节)	中国	PM <sub>2.5</sub>	60.7	62.4	1.0	30.8	[39]
	稻草 Rice Straw	孟加拉	PM <sub>2.5</sub>	41.6	25.1	0.6	15.6	[50]
	谷草 Cereal straw	中国	PM <sub>2.5</sub>	55.6	884.5	15.9	52.4	[51]
	竹草 Bamboo grass	马来西亚	TSP	12.8	36.0	2.8	9.5	[52]
	甘蔗 Sugarcane	马来西亚	TSP	12.7	12.7	1.0	6.4	[52]
平均			32.0±19.1					
草	热带草原草 Savanna Grass	非洲	PM <sub>10</sub>	21.7	15.2	0.7	8.9	[49]
	冻原草 Tundra grass	加拿大	TSP	2.0	10.7	5.2	1.7	[52]
	棉花草 Cotton grass	加拿大	TSP	15.6	11.4	0.7	6.6	[52]
	混合黑麦草 Mixed ryegrass	美国	TSP	5.1	3.4	0.7	2.0	[52]
	蒲苇 Pampas grass	美国	TSP	33.3	5.3	0.2	4.5	[52]
平均			15.5±11.4					

GC-MS 法能够对 20 多种化合物(包括脱水糖类、酸、甲氧基苯酚和甾醇类等)进行分析. 硅烷化的衍生过程决定了其不能分析水样. 众多学者(表 3)尝试多种其它方法改进左旋葡聚糖及其异构体的分析方法. 其中, 以高效液相色谱-质谱联用技术分析法(HPLC-MS, High performance liquid chromatography-mass spectrometry)和高效阴离子交换色谱-脉冲安培检测分析法(HPAEC-PAD, High-performance anion-exchange chromatography-pulsed amperometric detection)居多, 这两类分析方法以超纯水或去离子水为洗脱剂和萃取剂, 避免有机溶剂萃取和化学衍生化过程, 简化实验过程, 可以直接检测水样, 准备样品的时间更短、成本更低. 此外, 改良后的方法能够更便捷地应用在实时在线监测中<sup>[33]</sup>.

此外, 不同仪器的联用或可成为寻求提高分析方法性能的途径<sup>[60,64]</sup>. 高效液相色谱-质谱法(HPLC-MS)<sup>[58-60]</sup>多采用电喷雾电离源, 为提高检测性能, 质谱分析仪还可以选择串联质谱(MS/MS)等高效质谱方式. 高效阴离子交换色谱法(HPAEC)在检测低浓度的样品时, 除与脉冲安培检测器(PAD)联用外<sup>[13,61-63]</sup>, 为降低检测限, 也可利用电喷雾离子源质谱仪(ESI-MS)提高分辨率<sup>[56,64]</sup>. 如 Saarnio 等<sup>[64]</sup>利用高效离子交换色谱串联电喷雾电离质谱检测法(HPAEC-ESI-MS)可将左旋葡聚糖的检测限从  $6 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ <sup>[62]</sup> 控制到  $2 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ , 校准曲线范围从  $20\text{--}10000 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ <sup>[62]</sup> 控制到  $5\text{--}2000 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ . 在分析气溶胶样品中左旋葡聚糖及其异构体时, 两种方法保留时间相当. 此外,  $^{13}\text{C}_6$ -左旋葡聚糖( $^{13}\text{C}_6$ -levoglucosan)、甲基- $\beta$ -L-吡喃木聚糖苷(Methyl- $\beta$ -L-xylanopyranoside)和甲基- $\alpha$ -D-吡喃甘露糖苷(Methyl- $\alpha$ -D-mannopyranoside)是这两种方法定量分析中常见的内标化合物.

综上所述, GC-MS 分析方法需在过程中衍生化处理样品, 这将妨碍衍生和非衍生样品作为完整的有机颗粒物特征的连续性分析, 也可能会导致其再现性或性能方面的损失<sup>[58]</sup>. 而对于 HPLC-MS, 其对左旋葡聚糖的检测浓度范围往往要小于 GC-MS 方法, 如若样品中的左旋葡聚糖浓度过高, 其重现性亦会受到影响(一般区域大气颗粒物样品中脱水糖类的最高浓度基本在其检测范围之内). 此外, 一般情况下, GC-MS 方法所得浓度似乎略低于 HPAEC-PAD 所得, 这可能是因为方法中更复杂的样品制备过程内标的损失而导致没有充分量化的结果<sup>[42]</sup>.

一般而言, 在测定大气气溶胶颗粒物中的左旋葡聚糖及其异构体方面, 利用 HPLC-MS 方法和传统的 GC-MS 方法可以得到较好的一致性; HPAEC-PAD 提供了一个更为简便的替代 GC-MS 的检测方法, 能够更为准确地估计生物质燃烧对大气颗粒物的贡献.

### 3 结论

生物质燃烧是大气气溶胶中碳基组分的主要来源, 这些颗粒物直接关系到区域大气空气质量、能见度、气候及人体健康等状况. 生物质中纤维素、半纤维素等高分子聚合物在高温下热裂解, 生成生物质燃烧主要的有机示踪物. 左旋葡聚糖及其同分异构体甘露聚糖、半乳聚糖和其它示踪物(如脱氢松香酸, 海松酸等)可以在大气颗粒物中被检测, 进而可以用来估算生物质燃烧对大气碳质颗粒物的贡献. 其中, 左旋葡聚糖及其同分异构体本身良好的示踪特性使其成为目前生物质燃烧源的主要有机示踪物.

虽然大气颗粒物中有机物质的组分变化差异性大, 但是分子示踪物法仍能够指示其具体来源. 如, 左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖之间的比值等, 根据其在细颗粒物中的组成特征可以区分不同类型的生物质燃烧源. 通过已有的一些典型类型的生物质燃烧所得颗粒物组成结果简单估算, 一般, 软木的 Lev/Man 比值为  $4.3 \pm 0.9$ 、硬木为  $23.1 \pm 15.2$ 、作物残渣为  $32.0 \pm 19.1$ , 而草的 Lev/Man 比值范围波动较大, 这可能与不同区域环境草的类型有关. 有关这部分示踪物体系的完善和构建, 有待学者们进一步研究探讨.

气相色谱-质谱联用分析技术(GC-MS)是十分常用的有机示踪物的检测分析方法, 可以检测大气样品中绝大多数种类的有机化合物. 在检测生物质燃烧有机示踪物(单糖类化合物)时, 这种方法允许检测浓度在较大的范围内波动, 但需要先进行一个复杂的硅烷衍生化预处理过程. 该法不能直接分析水样品. 高效液相色谱-质谱联用技术(HPLC-MS)或高效阴离子交换色谱-脉冲安培检测(HPAEC-PAD)法可以充分利用糖类化合物的水溶性特点, 采用超纯水或去离子水为萃取剂和洗脱剂同样可以达到很好的检测效果, 无需任何化学衍生化过程, 准备样品的时间更短、成本更低、试剂对环境的污染更小, 且分析速度更快. 但是这两类只可以分析水溶性的有机物.

表 3 左旋葡聚糖及其异构体的分析方法比较  
Table 3 Comparison of analytical methods for levoglucosan and its isomers

方法	线性范围	检出限 LOD	定量下限 LOQ	回收率/%	其它
GC-MS <sup>[57]</sup>		250 ng·mL <sup>-1</sup> (Lev)		90 (Lev)	有机溶剂萃取, 硅烷衍生化预处理, 浓度检测范围广。
GC-MS <sup>[58]</sup>	100—500000 ng·mL <sup>-1</sup> *	100 ng·mL <sup>-1</sup> *	333 ng·mL <sup>-1</sup> *	73 (Lev)	
GC-MS <sup>[27]</sup>		185.0 ng·mL <sup>-1</sup> (Lev)		105 (Lev)	
GC-MS					采用超纯水或去离子水溶剂制备
HP/LC-ESI-MS/MS <sup>[58]</sup>	20—200 ng·mL <sup>-1</sup> *	30 ng·mL <sup>-1</sup> *	100 ng·mL <sup>-1</sup> *	92 (Lev)	标准溶液, 样本提取溶液和流动相, 实验过程便捷
HP/LC/(+)-ESI-MS <sup>[59]</sup>	56.7—1004.4 ng·mL <sup>-1</sup> (Lev)	11.3 pg·m <sup>-3</sup> (Lev)			
HP/LC-(+)-ESI-MS/MS <sup>[60]</sup>	4—30 pg·mL <sup>-1</sup> (Lev)	3 pg·mL <sup>-1</sup> (Lev)		95 (Lev)	
HPAEC-PAD <sup>[13]</sup>		3.0 ng·m <sup>-3</sup> (Lev) 0.7 ng·m <sup>-3</sup> (Man) 1.0 ng·m <sup>-3</sup> (Gal)			采用超纯水或去离子水为洗脱剂和萃取剂, 无化学衍生过程, 实验过程简便
HPAEC-PAD <sup>[38]</sup>		3.2 ng (Lev) 9.7 ng (Man) 0.4 ng (Gal)			
HPAEC-PAD <sup>[42]</sup>		2 ng·mL <sup>-1</sup> (Lev)			
HPAEC-PAD <sup>[61]</sup>		0.58 ng·m <sup>-3</sup> (Lev)			
HPAEC-PAD <sup>[62]</sup>	0.02—10 μg·mL <sup>-1</sup> *	6 ng·mL <sup>-1</sup> (Lev) 4 ng·mL <sup>-1</sup> (Man) 10 ng·mL <sup>-1</sup> (Gal)			
HPAEC-PAD <sup>[63]</sup>	0.1—5 μg·mL <sup>-1</sup> (Lev)	3 ng·m <sup>-3</sup> (Lev)			
IEC-HP/LC-PDA <sup>[41]</sup>	2.5—25 μg·mL <sup>-1</sup> (Lev)	0.5 μg·mL <sup>-1</sup> (Lev)	1 μg·mL <sup>-1</sup> (Lev)	95 (Lev)	
HPAEC-MS <sup>[56]</sup>	25—500 ng·mL <sup>-1</sup> *	0.9—1.8 ng·mL <sup>-1</sup> *	3.2—5.8 ng·mL <sup>-1</sup> *	99.8 (Lev) 97.7 (Man) 94.1 (Gal)	
其它联用组合					
HPAEC-ESI-MS <sup>[64]</sup>	5—370 ng·mL <sup>-1</sup> (Lev) 1—20 ng·mL <sup>-1</sup> (Man) 1—10 ng·mL <sup>-1</sup> (Gal)	2 ng·mL <sup>-1</sup> (Lev) 1 ng·mL <sup>-1</sup> (Man) 1 ng·mL <sup>-1</sup> (Gal)	5 ng·mL <sup>-1</sup> (Lev) 3 ng·mL <sup>-1</sup> (Man) 3 ng·mL <sup>-1</sup> (Gal)	94 (Lev) 103 (Man) 101 (Gal)	
HP/LC-ACD <sup>[65]</sup>	≤50 μg·mL <sup>-1</sup> (Lev)	90 ng·mL <sup>-1</sup> (Lev) 150 ng·mL <sup>-1</sup> (Man)		96 (Lev) 93 (Man) 79 (Gal)	

注: ACD, aerosol charge detection, 气溶胶电荷检测; ESI, electrospray ionisation, 电喷雾电离源; IEC, ion-exclusion chromatography, 离子排斥色谱; MS/MS, tandem mass spectrometry, 串联质谱检测; PDA, photodiode array detector, 光电二极管阵列检测器; \* 为左旋葡聚糖及其异构体的分析参数。

此外,其它联用技术也被广泛尝试,如,前文分析方法部分提到的高效阴离子交换色谱-质谱联用方法,由于样品无需衍生化,可直接与 particle-into-liquid 采样器连接,实现实时在线检测<sup>[33]</sup>. 鉴于我国大气污染的严峻挑战和生物质燃烧对灰霾的重要作用,未来除了继续深入研究生物质燃烧的来源和对碳质颗粒物的贡献,还要进一步探索燃烧过程的物理化学变化、大气化学过程,以及颗粒物界面上的均相、非均相反应.

#### 参 考 文 献

- [ 1 ] Krumal K, Mikuska P, Vojtesek M, et al. Seasonal variations of monosaccharide anhydrides in PM<sub>1</sub> and PM<sub>2.5</sub> aerosol in urban areas[J]. Atmospheric Environment, 2010, 44(39): 5148-5155
- [ 2 ] 李兴华, 王书肖, 郝吉明. 民用生物质燃烧挥发性有机化合物排放特征[J]. 环境科学, 2011, 32(12): 3515-3521
- [ 3 ] Alves C A, Goncalves C, Evtyugina M, et al. Particulate organic compounds emitted from experimental wildland fires in a Mediterranean ecosystem[J]. Atmospheric Environment, 2010, 44(23): 2750-2759
- [ 4 ] Reisen F, Meyer C P, McCaw L, et al. Impact of smoke from biomass burning on air quality in rural communities in southern Australia[J]. Atmospheric Environment, 2011, 45(24): 3944-3953
- [ 5 ] Fisseha R, Spahn H, Wegener R, et al. Stable carbon isotope composition of secondary organic aerosol from  $\beta$ -pinene oxidation[J]. Journal of Geophysical Research, 2009, 114, D02304: 1-8
- [ 6 ] Ito A, Penner J E. Historical emissions of carbonaceous aerosols from biomass and fossil fuel burning for the period 1870-2000[J]. Global Biogeochemical Cycles, 2005, 19(2): 273-280
- [ 7 ] Bond T C, Streets D G, Yarber K F, et al. A technology-based global inventory of black and organic carbon emissions from combustion[J]. Journal of Geophysical Research-Atmospheres, 2004, 109(D14): 1149-1165
- [ 8 ] Wang W, Maenhaut W, Yang W, et al. One-year aerosol characterization study for PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> in Beijing[J]. Atmospheric Pollution Research, 2014, 5: 554-562
- [ 9 ] Cheng Y, Engling G, He K B, et al. Biomass burning contribution to Beijing aerosol[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2013, 13(15): 7765-7781
- [ 10 ] Lu Z, Zhang Q, Streets D G. Sulfur dioxide and primary carbonaceous aerosol emissions in China and India, 1996-2010[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2011, 11(18): 9839-9864
- [ 11 ] Li L J, Wang Y, Zhang Q, et al. Wheat straw burning and its associated impacts on Beijing air quality[J]. Science in China Series D: Earth Sciences, 2008, 51(3): 403-414
- [ 12 ] 唐喜斌, 黄成, 楼晟荣, 等. 长三角地区秸秆燃烧排放因子与颗粒物成分谱研究[J]. 环境科学, 2014, 35(5): 1623-1632
- [ 13 ] Jung J, Lee S, Kim H, et al. Quantitative determination of the biomass-burning contribution to atmospheric carbonaceous aerosols in Daejeon, Korea, during the rice-harvest period[J]. Atmospheric Environment, 2014, 89(2): 642-650
- [ 14 ] Simoneit B R T. Organic matter of the troposphere: III-characterization sources of petroleum and pyrogenic residues in aerosols over the Western United States[J]. Atmospheric Environment, 1984, 18: 51-67
- [ 15 ] Otto A, Simoneit B R T. Chemosystematics and diagenesis of terpenoids in fossil conifer species and sediment from the Eocene Zeitz formation, Saxony, Germany[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2001, 65(20): 3505-3527
- [ 16 ] Oros D R, Simoneit B R T. Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning: Part 1. Temperate climate conifers[J]. Applied Geochemistry, 2001, 16(13): 1513-1544
- [ 17 ] Otto A, Simoneit B R T. Biomarkers of Holocene buried conifer logs from Bella Coola and north Vancouver, British Columbia, Canada[J]. Organic Geochemistry, 2002, 33(11): 1241-1251
- [ 18 ] Oros D R, Simoneit B R T. Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning: Part 2. Deciduous trees[J]. Applied Geochemistry, 2001, 16(13): 1545-1565
- [ 19 ] Yamamoto S, Otto A, Krumbiegel G, et al. The natural product biomarkers in succinite, glessite and stantienite ambers from Bitterfeld, Germany[J]. Review of Palaeobotany and Palynology, 2006, 140(1): 27-49
- [ 20 ] Hennigan C J, Sullivan A P, Collett Jr J L, et al. Levoglucosan stability in biomass burning particles exposed to hydroxyl radicals[J]. Geophysical Research Letters, 2010, 37(9): 232-256
- [ 21 ] Hoffmann D, Tilgner A, Iinuma Y, et al. Atmospheric stability of levoglucosan: A detailed laboratory and modeling study [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(2): 694-699
- [ 22 ] Schkolnik G, Rudich Y. Detection and quantification of levoglucosan in atmospheric aerosols: A review [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2006, 385(1): 26-33
- [ 23 ] Simoneit B R T, Rogge W F, Lang Q, et al. Molecular characterization of smoke from camp fire burning of pine wood (*Pinus elliotii*) [J]. Chemosphere, 2000, 2(99): 107-122
- [ 24 ] Engling G, Lee J J, Tsai Y W, et al. Size-resolved anhydrosugar composition in smoke aerosol from controlled field burning of rice straw



- [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2009, 43(7): 662-672
- [25] Simoneit B R T, Rushdi A I, Binabas M R, et al. Alkyl Amides and Nitriles as novel tracers for biomass burning[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(1): 16-21
- [26] Simoneit B R T. Biomass burning-a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion[J]. *Applied Geochemistry*, 2002, 17: 129-162
- [27] Bergauff M, Ward T, Noonan C, et al. Determination and evaluation of selected organic chemical tracers for wood smoke in airborne particulate matter[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2008, 88(7): 473-486
- [28] Simoneit B R T, Elias V O. Detecting organic tracers from biomass burning in the atmosphere[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2001, 42(10): 805-810
- [29] Chen J, Kawamura K, Liu C Q, et al. Long-term observations of saccharides in remote marine aerosols from the western North Pacific: A comparison between 1990-1993 and 2006-2009 periods[J]. *Atmospheric Environment*, 2013, 67(2): 448-458
- [30] Saarnio K. Chemical characterization of fine particles from biomass burning[D]. Doctor Dissertation. Finland: University of Helsinki, 2013
- [31] Saarnio K, Niemi J V, Saarikoski S, et al. Using monosaccharide anhydrides to estimate the impact of wood combustion on fine particles in the Helsinki Metropolitan Area[J]. *Boreal Environment Research*, 2012, 17: 163-183
- [32] Cheng Y, Brook J R, Li S M, et al. Seasonal variation in the biogenic secondary organic aerosol tracer cis-pinonic acid: Enhancement due to emissions from regional and local biomass burning[J]. *Atmospheric Environment*, 2011, 45(39): 7105-7112
- [33] Saarnio K, Teinila K, Saarikoski S, et al. Online determination of levoglucosan in ambient aerosols with particle-into-liquid sampler-high-performance anion-exchange chromatography-mass spectrometry (PILS-HPAEC-MS) [J]. *Atmospheric Measurement Techniques Discussions*, 2013, 6(3): 5495-5527
- [34] Caseiro A, Oliveira C. Variations in wood burning organic marker concentrations in the atmospheres of four European cities[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2012, 14(8): 2261-2269
- [35] Maenhaut W, Vermeylen R, Claeys M, et al. Assessment of the contribution from wood burning to the PM<sub>10</sub> aerosol in Flanders, Belgium [J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 437(20): 226-236
- [36] Fu P Q, Kawamura K, Okuzawa K, et al. Organic molecular compositions and temporal variations of summertime mountain aerosols over Mt. Tai, North China Plain[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2008, 113(D19): 1429-1443
- [37] Ma S X, Wang Z Z, Bi X H, et al. Composition and source of saccharides in aerosols in Guangzhou, China[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2009, 54(23): 4500-4506
- [38] Sang X F, Zhang Z S, Chan C Y, et al. Source categories and contribution of biomass smoke to organic aerosol over the southeastern Tibetan Plateau[J]. *Atmospheric Environment*, 2013, 78(3): 113-123
- [39] Engling G, Lee J J, Sie H J, et al. Anhydrosugar characteristics in biomass smoke aerosol-case study of environmental influence on particle-size of rice straw burning aerosol[J]. *Journal of Aerosol Science*, 2013, 56(2): 2-14
- [40] Cheng Y, Engling G, He K B, et al. The characteristics of Beijing aerosol during two distinct episodes: Impacts of biomass burning and fireworks[J]. *Environmental Pollution*, 2014, 185: 149-157
- [41] Schkolnik G, Falkovich A H, Rudich Y, et al. New analytical method for the determination of levoglucosan, polyhydroxy compounds, and 2-methylerythritol and its application to smoke and rainwater samples[J]. *Environmental Engineering Science*, 2005, 39(8): 2744-2752
- [42] Engling G, Carrico C M, Kreidenweis S M, et al. Determination of levoglucosan in biomass combustion aerosol by high-performance anion-exchange chromatography with pulsed amperometric detection[J]. *Atmospheric Environment*, 2006, 40(3): 299-311
- [43] Fine P M, Cass G R, Simoneit B R T. Chemical characterization of fine particle emissions from fireplace combustion of woods grown in the Midwestern and Western United States[J]. *Environmental Engineering Science*, 2004, 21(3): 387-409
- [44] Otto A, Gondokusumo R, Simpson M J. Characterization and quantification of biomarkers from biomass burning at a recent wildfire site in Northern Alberta, Canada[J]. *Applied Geochemistry*, 2006, 21(1): 166-183
- [45] Schmid C, Marr I L, Caseiro A, et al. Chemical characterisation of fine particle emissions from wood stove combustion of common woods growing in mid-European Alpine regions[J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42(1): 126-141
- [46] Fine P M, Cass G R, Simoneit B R T. Chemical characterization of fine particle emissions from fireplace combustion of woods grown in the Northeastern United States[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(13): 2665-2675
- [47] Fine P M, Cass G R, Simoneit B R T. Chemical characterization of fine particle emissions from the wood stove combustion of prevalent United States Tree Species[J]. *Environmental Engineering Science*, 2004, 24(6): 705-721
- [48] Fine P M, Cass G R, Simoneit B R T. Chemical characterization of fine particle emissions from the fireplace combustion of woods grown in the Southern United States[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(7): 1442-1451
- [49] Iinuma Y, Brüggemann E, Gnauk T, et al. Source characterization of biomass burning particles: The combustion of selected European conifers, African hardwood, savanna grass, and German and Indonesian peat[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2007, 112(D8): 409-427
- [50] Sheesley R J, Schauer J J, Chowdhury Z, et al. Characterization of organic aerosols emitted from the combustion of biomass indigenous to South Asia[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2003, 108(D9): 469-474

- [51] Zhang Y X, Shao M, Zhang Y H, et al. Source profiles of particulate organic matters emitted from cereal straw burnings[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2007, 19(2): 167-175
- [52] Oros D R, Abas M R B, Omar N Y M J, et al. Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning: Part 3. Grasses[J]. *Applied Geochemistry*, 2006, 21(6): 919-940
- [53] Sang X F, Gensch I, Laumer W, et al. Stable carbon isotope ratio analysis of anhydrosugars in biomass burning aerosol particles from source samples[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(6): 3312-3318
- [54] Fujii Y, Iriana W, Oda M, et al. Characteristics of carbonaceous aerosols emitted from peatland fire in Riau, Sumatra, Indonesia[J]. *Atmospheric Environment*, 2014, 87: 164-169
- [55] Kawamura K, Izawa Y, Mochida M, et al. Ice core records of biomass burning tracers (levoglucosan and dehydroabietic, vanillic and *p*-hydroxybenzoic acids) and total organic carbon for past 300 years in the Kamchatka Peninsula, Northeast Asia [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 99(2): 317-329
- [56] Kirchgorg T, Schüpbach S, Kehrwald N, et al. Method for the determination of specific molecular markers of biomass burning in lake sediments[J]. *Organic Geochemistry*, 2014, 71(6): 1-6
- [57] 张焱, 刘威德, 董树屏, 等. 生物质燃烧颗粒物有机示踪化合物的测定和应用[J]. *岩矿测试*, 2006, 25(2): 107-113
- [58] Piot C, Jaffrezou J L, Cozic J, et al. Quantification of levoglucosan and its isomers by high performance liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry and its applications to atmospheric and soil samples[J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2012, 5: 141-148
- [59] Wan E C H, Yu J Z. Determination of sugar compounds in atmospheric aerosols by liquid chromatography combined with positive electrospray ionization mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2006, 1107: 175-181
- [60] Gambaro A, Zangrando R, Gabrielli P, et al. Direct determination of levoglucosan at the picogram per milliliter level in Antarctic ice by high-performance liquid chromatography/electrospray ionization triple quadrupole mass spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 2008, 80(5): 1649-1655
- [61] Lee J J, Engling G, Lung S C C, et al. Particle size characteristics of levoglucosan in ambient aerosols from rice straw burning[J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42(35): 8300-8308
- [62] Iinuma Y, Engling G, Puxbaum H, et al. A highly resolved anion-exchange chromatographic method for determination of saccharidic tracers for biomass combustion and primary bio-particles in atmospheric aerosol[J]. *Atmospheric Environment*, 2009, 43(6): 1367-1371
- [63] Caseiro A, Marr I L, Claeys M, et al. Determination of saccharides in atmospheric aerosol using anion-exchange high-performance liquid chromatography and pulsed-amperometric detection[J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1171(1): 37-45
- [64] Saarnio K, Teinilä K, Aurela M, et al. High-performance anion-exchange chromatography-mass spectrometry method for determination of levoglucosan, mannosan, and galactosan in atmospheric fine particulate matter[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2010, 398(5): 2253-2264
- [65] Dixon R W, Baltzell G. Determination of levoglucosan in atmospheric aerosols using high performance liquid chromatography with aerosol charge detection[J]. *Journal of Chromatography A*, 2006, 1109(2): 214-221