

北京市大气气溶胶 $PM_{2.5}$ 中水溶性有机酸的测定

黄晓锋, 胡敏*, 何凌燕

(北京大学环境学院环境模拟与污染控制国家联合重点实验室, 北京 100871)

摘要: 采用毛细管电泳的方法对北京大气 $PM_{2.5}$ 中低分子量二元羧酸、醛酸、酮酸和甲磺酸等 10 种水溶性有机酸进行了测定。方法的定量检测限为 110 ~ 280 $\mu\text{g/L}$ (提取液), 峰面积的相对标准偏差为 1.7% ~ 6.0%, 标准工作曲线的线性相关系数为 0.995 ~ 0.999。北京夏、秋、冬 3 季 10 种有机酸的总量平均分别为 721 ng/m^3 、362 ng/m^3 、325 ng/m^3 , 浓度水平总体上与国外大城市相当。其中乙二酸的含量最为丰富。通过各种有机酸浓度的季节变化规律, 简要地探讨了它们的来源特征。

关键词: $PM_{2.5}$; 水溶性有机酸; 毛细管电泳; 来源特征

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2004)05-0021-05

Determination of Water Soluble Organic Acids in $PM_{2.5}$ of Atmosphere in Beijing City

HUANG Xiao-feng, HU Min, HE Ling-yan

(State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, College of Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: Ten water soluble organic acids in $PM_{2.5}$ of atmosphere in Beijing were determined by capillary electrophoresis, including low molecular weight dicarboxylic acids, aldehyde acids, ketoacids and methanesulfonic acid. The quantified detection limits ranged from 110 to 280 $\mu\text{g/L}$ (extract). The precise of peak area was between 1.7% and 6.0%, and the correlation coefficients of standard curve were 0.995 ~ 0.999. The average total concentrations of the ten organic acids in summer, fall and winter were 721 ng/m^3 , 362 ng/m^3 and 325 ng/m^3 , respectively, which were comparable with some foreign big cities. Oxalic acid was the most abundant species. By exploring seasonal variations of the acids, their source characteristics were simply discussed.

Key words: $PM_{2.5}$; water soluble organic acids; capillary electrophoresis; source characteristics

有机物是大气颗粒物的主要组分之一, 可占细粒子($PM_{2.5}$)质量浓度的 10% ~ 50%, 并且颗粒有机物中又有约 20% ~ 80% 是水溶性的^[1~3], 即水溶性有机物(water soluble organic compound, WSOC)。WSOC 可以显著地改变大气颗粒物的吸湿性而影响颗粒物的粒径分布和云凝结核(CCN)活性, 改变成云过程, 进而影响区域和全球气候, 并且能够降低城市大气能见度^[4~6]。WSOC 化学组成的鉴别对于了解其环境效应和来源十分重要, 目前从分子水平上鉴别出来的化合物主要是二元羧酸、醛酸和酮酸等低分子量有机酸, 虽然它们只占 WSOC 质量的较小部分, 但是对于大气颗粒物吸湿性的影响却十分重要^[7]。已有的观测结果表明, 这些有机酸来源复杂, 既有一次源排放, 如机动车尾气 and 生物质燃烧^[8,9], 也来自大气中的二次转化^[10,11]。目前国内关于大气颗粒物中水溶性有机酸的测定开展得极少^[12,13], 其中一个主要原因就是缺少有效的分析测定方法。传统的离子色谱法通常只能分离测定 C2 ~ C4 二元羧酸。而 GC/MS 法测定虽然十分有效, 但是需要繁琐的样品衍生化预处理过程。毛细管电泳

(capillary electrophoresis, CE) 作为近十几年来迅速发展起来的一项新分析技术, 在测定离子型组分方面显示了巨大的潜力。CE 具有分离度高、分析时间短、需要样品量少的优点, 而且样品预处理十分简单, 为环境分析领域提供了一种新的技术选择^[14]。

本文采用毛细管电泳的方法对北京市大气气溶胶 $PM_{2.5}$ 中 10 种水溶性有机酸进行了测定, 讨论了它们的季节变化规律和可能的来源, 为了解和掌握中国大气颗粒物中有机物的化学组成和浓度水平提供基础数据支持。

1 实验部分

1.1 $PM_{2.5}$ 样品的采集和预处理

分别于 2002 年 7 ~ 8 月, 10 ~ 11 月及 2003 年 1

收稿日期: 2003-10-31; 修订日期: 2004-02-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20131160731, 20177002, 30230310); 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2002CB211605)

作者简介: 黄晓峰(1978 ~), 男, 硕士, 主要研究方向为大气气溶胶中二次有机物的形成特征。现在香港科技大学攻读博士学位。

* 通讯联系人

月采集代表北京夏、秋、冬 3 季大气颗粒物细粒子的 $\text{PM}_{2.5}$ 样品 12 6 9 个(每季均含有一个野外空白样品) . 采样时段约从当日 19 : 30 至次日 19 : 00 . 采样点为北京大学校内理科一号楼顶平台 , 距地面约 15 m , 四周环境主要为北大校园教学区 , 无明显的局地污染源 . 采样点向东约 120 m 是南北方向的城市交通主干道路 (白颐路) , 向南 300 m 也有一条城市交通主干道路 (北四环路) . 采样器为美国 Thermal Anderson 公司的大流量 $\text{PM}_{2.5}$ 颗粒物采样器 , 流速为 $1.13 \text{ m}^3/\text{min}$, 采样膜为英国 Whatman 公司的 $20.3 \text{ cm} \times 25.4 \text{ cm}$ 石英纤维膜 (QM-A, Cat No. 1851865) . 石英膜预先在马弗炉内 500°C 下灼烧 4 h , 以除去膜上残留和吸附的少量有机杂质 , 降低空白值 . 采样结束后 , 将石英膜包裹在洁净的铝箔中放入专用冰箱于 -18°C 冷冻保存 .

样品分析前 , 用手术刀从面积为 $20.3 \text{ cm} \times 25.4 \text{ cm}$ 的石英膜上切下 $1/8$, 置于 40 mL 玻璃样品瓶中 , 加入 8 mL 超纯水 (MilliQ) 后置于超声波仪 (江苏昆山超声波仪器厂) 水浴内超声振荡 40 min , 使颗粒物中水溶性组分溶于超纯水中 . 用化学分析用的一次性针筒和 $0.45 \mu\text{m}$ PTFE 过滤头 (美国 Gelman Sciences 公司) 过滤提取液 , 除去其中的不溶颗粒物 , 装入 1.5 mL 电泳进样瓶中置于冰箱内冷藏保存 , 并尽快测定 .

1.2 有机碳和元素碳的测定

有机碳 (OC) 和元素碳 (EC) 的测定使用美国 Sunset Laboratory Inc. 碳分仪 . 分析时使用的石英膜面积为 $1.45 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ (用专用切刀从整张膜上切下) . 该仪器的 OC 和 EC 检测限均为 $0.2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, 精密度分别为 4.56 % 和 4.90 % . 由总有机碳质量换算成总有机物质量时转换系数采用 1.2 .

1.3 毛细管电泳测定 $\text{PM}_{2.5}$ 样品中的水溶性有机酸

1.3.1 仪器和试剂

仪器 : Agilent HP^{3D}CE 毛细管电泳仪 (美国安捷伦公司) .

缓冲液试剂 : Bis- Tris (缓冲剂) (98 + % , Aldrich) ; 2,6- 萘二甲酸 (NDC) (99 % , Aldrich) ; 十四烷基三甲基溴化铵 (TTAB) (99 % , Fluka) .

标准物质 : 乙二酸 (99 % , Riedel- de Haen) ; 丙二酸 (99 % , Riedel- de Haen) ; 丁二酸 (99 % , Supelco) ; 戊二酸 (> 98 % , Fluka) ; 己二酸 (> 99 % , Fluka) ; 壬二酸 (99 % , Fluka) ; 乙醇酸 (99 % , Aldrich) ; 乙醛酸 (一水) (98 % , Aldrich) ; 丙酮酸 (钠盐) (99

+ % , Aldrich) ; 苹果酸 (99 % , Fluka) ; 甲磺酸 (99 % , Fluka) ; 苯甲酸 (> 99 % , Fluka) ; 乳酸 (钠盐) (99 % , Fluka) ; 甲酸 (钠盐) (99 % , 北京精化厂) ; 乙酸 (钠盐) (99 % , 北京精化厂) ; 丙酸 (钠盐) (99 % , 北京精化厂) .

1.3.2 缓冲液组成

大气颗粒物中含有许多种低分子量有机酸 , 大多是 pK_a 小于 6.0 的弱酸 , 而缓冲液的 pH 越接近待测离子组分的 pK_a , 就越能在电泳中获得最佳的分辨率 . 本文实验中采用的 Bis- Tris 是一种良好的缓冲试剂 , pK_a 为 6.2 , 具有高缓冲容量和低电导 , 在高电场下不易产生焦耳热 . 另外 , 由于大多数低分子量有机酸的紫外吸收很弱 , 向缓冲液中加入 2,6- 萘二甲酸 (NDC) 作为背景吸收剂对有机酸阴离子进行间接紫外检测 . 此外 , 还在缓冲液中加入了十四烷基三甲基溴化铵 (TTAB) 作为改性剂以使电渗流反向 , 缩短分析时间 , 提高分离效率 .

本文实验中采用的优化的缓冲液组成和浓度为 : 18 mmol/L Bis- Tris , 3.5 mmol/L NDC 和 0.2 mmol/L TTAB .

1.3.3 电泳仪的分析条件

本文实验确定了优化的电泳仪器控制参数 , 如表 1 所示 .

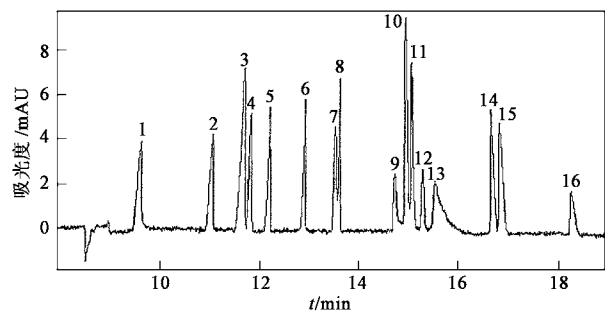
表 1 毛细管电泳仪的主要仪器控制参数

Table 1 Operating conditions for Capillary Electrophoresis	
控制参数	设定值
毛细柱	熔融石英毛细管 , 内径 $50 \mu\text{m}$, 长度 113 cm (有效长度 106.5 cm)
进样量	压力进样 , $50 \text{ mbar} \times 50 \text{ s}$
电压	恒压 , -30 kV
温度	恒温 , 25°C
检测波长	214 nm , 带宽 10 nm (参比波长 350 nm , 带宽 20 nm)
响应时间	0.3 s

1.3.4 定性和定量

基于如上的缓冲液组成和仪器分析条件 , 本文对大气颗粒物中常见的 16 种低分子量有机酸的混合标准溶液进行了毛细管电泳分离 , 其中包括二元羧酸、醛酸、酮酸和甲磺酸 , 如图 1 所示 . 各有机酸在 19 min 内得到了半峰宽以下的很好分离 , 显示了电泳的强大分离能力 . 如此高的分离度是离子色谱所无法达到的 .

实际大气颗粒物样品分析中 , 采用标准加入法定性 , 避免 SO_4^{2-} 等无机阴离子带来的保留时间漂移的干扰 . 采用标准工作曲线法定量 , 浓度梯度范围 $0.1 \sim 10 \mu\text{g/mL}$. 根据北京市大气 $\text{PM}_{2.5}$ 样品中低分

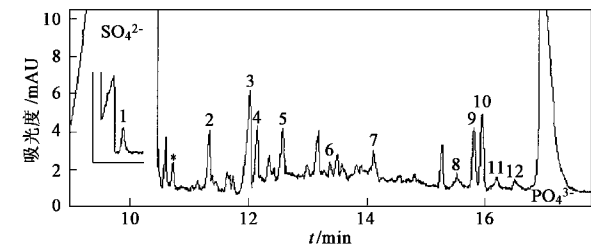


1. 乙二酸 2. 丙二酸 3. 甲酸 4. 苹果酸 5. 丁二酸 6. 戊二酸 7. 甲磺酸 8. 己二酸 9. 丙酮酸 10. 乙醇酸 11. 乙酸 12. 壬二酸 13. 乙醛酸 14. 乳酸 15. 丙酸 16. 苯甲酸 (浓度: ~ 2.5 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)

图 1 毛细管电泳分离 16 种有机酸的谱图

Fig.1 Electrophoretogram of 16 organic acids by Capillary Electrophoresis

子量有机酸的浓度水平,本文对其中 10 种含量相对较高的乙二酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、壬二酸、乙醇酸、苹果酸、丙酮酸、乙醛酸、甲磺酸进行了定量检测。由于甲酸和乙酸在大气中主要以气态存在,采样过程中会被石英膜吸附而具有较高的野外空白值,因此本文不对甲酸和乙酸进行定量测定。另外,由于北京市大气 $\text{PM}_{2.5}$ 样品中 SO_4^{2-} 等无机阴离子含量高而在出峰时可能会拖尾,将后面邻近的乙二酸的峰覆盖。本文实验中采用缩短进样时间的办法使无机阴离子的峰变窄,即可定量测定乙二酸。图 2 为北京市大气 $\text{PM}_{2.5}$ 样品的典型电泳谱图。



1. 乙二酸 2. 丙二酸 3. 甲酸 4. 苹果酸 5. 丁二酸 6. 戊二酸 7. 甲磺酸 8. 丙酮酸 9. 乙醇酸 10. 乙酸 11. 壬二酸 12. 乙醛酸 * 可能为羟基丙二酸 其中乙二酸为 15 s 进样测定

图 2 北京市大气 $\text{PM}_{2.5}$ 样品的典型电泳谱图

Fig.2 Typical electrophoretogram of $\text{PM}_{2.5}$ samples of Beijing

本文实验中进行了严格的质量保证和质量控制,电泳分析的各项指标如表 2 所示,均可满足大气颗粒物样品的研究要求。

2 结果和讨论

采用毛细管电泳对北京夏、秋、冬 3 季大气 $\text{PM}_{2.5}$ 样品中水溶性有机酸进行测定的结果如表 3 所示。

表 2 毛细管电泳分析的各项质量保证指标
Table 2 Quality Assurance parameters of Capillary Electrophoretic analysis

有机酸	定量检测限 ($S/N > 10$) / $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	峰面积重复性 $\text{RSD}(n=7)/\%$	线性 r	空白
乙二酸	280	6.0	0.9975	未检出
丙二酸	110	3.7	0.9990	未检出
苹果酸	250	3.9	0.9993	未检出
丁二酸	110	2.8	0.9997	未检出
戊二酸	110	3.4	0.9995	未检出
甲磺酸	280	3.1	0.9994	未检出
丙酮酸	110	5.8	0.9965	未检出
乙醇酸	140	3.7	0.9994	未检出
壬二酸	140	1.7	0.9951	未检出
乙醛酸	130	5.8	0.9980	未检出

可见,在北京市大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中,测得的 10 种水溶性有机酸总量在不同季节的平均浓度为 $324.6 \sim 721.3 \text{ ng}/\text{m}^3$, 占总有机物质质量的 $0.97\% \sim 4.64\%$ 。其中乙二酸的含量最为丰富,不同季节的浓度水平均在 $100 \text{ ng}/\text{m}^3$ 以上,在夏季有时甚至可接近 $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 远高于其它 9 种有机酸,占总量的 $33\% \sim 55\%$ 。国外其它研究结果也都发现,乙二酸是大气颗粒物中含量最为丰富的低分子量有机酸^[10,15]。乙二酸在夏季的浓度水平显著高于秋季,而秋季又高于冬季,表现出非常明显的二次来源特征,说明它主要由大气化学反应生成。因此,从二次生成反应的角度分析,乙二酸的浓度优势是合理的:首先,大气中碳数 $C \geq 2$ 的挥发性和非挥发性有机物都有可能是乙二酸的前体物,使得其来源广泛^[16];其次,乙二酸在某种程度上是光化学反应的终结产物,性质稳定,可以在大气中较长时间地积累;此外,乙二酸可以来自苯、甲苯等芳香烃类化合物的芳环断裂降解反应生成的二羰基化合物的氧化,而丙二酸和丁二酸则不能从芳香烃的氧化反应生成^[10]。

其它 9 种有机酸的浓度水平大都在几十 ng/m^3 , 但是季节变化规律不尽相同。丙二酸、丁二酸、苹果酸和甲磺酸的浓度变化呈夏高冬低趋势,类似于乙二酸,说明它们也主要来自大气中的光化学反应,一次排放源的贡献并不重要。由于分子结构的相似性,苹果酸很可能来自丁二酸的羟基化反应,其与

丁二酸的浓度比值呈夏高冬低的特点进一步证明了这种可能性.甲磺酸主要来自海洋排放的二甲基硫(DMS)在大气中的氧化,因此也具有明显的二次来源特征.

戊二酸和壬二酸的3季浓度水平相近,暗示除了二次来源外,一次排放源对它们也有重要贡献.实际上,在中国餐饮源中已经检测出了高含量的壬二酸,它可能来自食物烹饪过程中在C9位含有不饱和和双键的脂肪酸和脂类化合物的氧化降解反应^[17].

乙醛酸和丙酮酸从夏季到秋季也表现出明显的

2次来源特征,但是它们在冬季浓度水平上升,很可能与北京冬季因采暖而燃煤源排放大大加强有关.正如前所述,燃煤源排放的大量芳香烃类化合物可以发生断环氧化反应而生成乙醛酸和丙酮酸.乙醛酸和丙酮酸在大气中继续被氧化就生成了乙二酸.

乙醇酸由于分子较小而具有一定的半挥发性,因此在夏季时会有相当一部分存在于气态,故表现为秋冬季浓度高于夏季.乙醇酸也是乙二酸的前体物之一.

表4列出了北京大气气溶胶中水溶性有机酸的

表 3 北京市大气 PM_{2.5} 中水溶性有机酸的浓度 / ng·m⁻³

Table 3 Concentrations of water soluble organic acids in PM_{2.5} of Beijing/ ng·m⁻³

有机酸	夏季			秋季			冬季		
	平均值	标准偏差	与总有机物质质量比/ %	平均值	标准偏差	与总有机物质质量比/ %	平均值	标准偏差	与总有机物质质量比/ %
乙二酸	411.9	240.0	2.63	135.8	78.8	0.48	107.1	34.5	0.33
丙二酸	54.8	15.5	0.37	34.3	20.8	0.12	27.8	12.0	0.08
丁二酸	52.7	24.2	0.34	39.5	22.3	0.14	23.7	6.6	0.07
戊二酸	11.6	5.5	0.08	9.2	4.4	0.03	10.0	4.2	0.03
壬二酸	22.9	10.2	0.15	21.3	6.8	0.09	26.6	10.7	0.08
乙醇酸	13.6	9.7	0.09	29.2	7.9	0.12	32.4	9.8	0.10
苹果酸	59.0	19.3	0.39	20.3	10.6	0.07	13.4	2.8	0.04
乙醛酸	15.2	6.0	0.10	11.6	9.8	0.04	17.8	5.4	0.06
丙酮酸	25.0	12.2	0.16	18.1	12.4	0.06	31.3	14.0	0.09
甲磺酸	54.5	33.1	0.33	42.9	47.3	0.12	34.5	17.8	0.09
总 计	721.3	348.8	4.64	362.2	215.0	1.27	324.6	109.2	0.97

表 4 北京市大气气溶胶中水溶性有机酸的平均浓度与其它城市和地区的比较 / ng·m⁻³

Table 4 Comparison of average concentrations of water soluble organic acids in aerosols of Beijing and other cities and areas / ng·m⁻³

地点	时间	粒径	乙二酸	丙二酸	丁二酸	戊二酸	壬二酸	苹果酸	乙醛酸	丙酮酸	参考文献
北京	2002 ~ 2003	PM _{2.5}	218	39	39	10	24	31	15	25	本文
东京	1988 ~ 1989	TSP	270	55	37	11	23	23			[10]
纽约	1991-10	TSP	198	84	102				44	59	[18]
莱比锡	1999-07 ~ 08	TSP	229	66	35	30			8.4		[19]
维也纳	1997-06	TSP	340	244	117	26			22	63	[20]
南京	2001-02 ~ 04	PM _{2.5}	569	86	140	44	110				[13]
西北太平洋	1990-09 ~ 12	TSP	40	11	2.8	0.64	0.57	2.2			[21]
北极	1987 ~ 1988	TSP	13.6	2.46	3.73	0.9	0.26	0.03	1.7	0.13	[22]

平均浓度与其它城市和一些清洁地区的比较.可见,北京的有机酸浓度水平总体上与国外大城市相当,并且各种有机酸之间的相对比例与东京尤其相似^[10],说明两地的有机酸来源和形成过程较为相似.然而,这些城市的有机酸浓度水平远高于极地、海洋等背景地区,说明城市大气的二次有机污染目前在国内外都没有得到很好的控制.由于二次有机污染的前体物种类繁多,形成机理复杂,相关研究还

较薄弱,因此相比于一次污染控制起来难度更大,须提早引起我国政府和环保部门的重视.

3 结论

(1)采用毛细管电泳的方法对北京大气颗粒物细粒子PM_{2.5}样品进行了测定.定量检测限为110 ~ 280 μg/L(提取液),峰面积的相对标准偏差为1.7% ~ 6.0%,标准工作曲线的线性相关系数r为

0.995 ~ 0.999, 各项指标均能够满足研究要求。

(2) 定量测定了夏、秋、冬 3 季样品中的 10 种水溶性有机酸, 它们的总量在夏、秋、冬季分别平均为 721 ng/m^3 、 362 ng/m^3 、 325 ng/m^3 , 浓度水平总体上与国外大城市相当。其中乙二酸的含量最为丰富。各种有机酸浓度的季节变化规律表明, 乙二酸、丙二酸、丁二酸、苹果酸、甲磺酸主要来自大气中的光化学反应, 而一次源排放对戊二酸、壬二酸、乙醛酸、丙酮酸也有重要贡献。

参考文献:

- [1] Saxena P, Hildemann LM. Water-soluble organics in atmospheric particles: a critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds[J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 1996, **24**: 57 ~ 109.
- [2] Sempere R, Kawamura K. Comparative distributions of dicarboxylic acids and related polar compounds in snow, rain and aerosols from urban[J]. *Atmospheric Environment*, 1994, **28**: 449 ~ 459.
- [3] Zappoli S, Andrachio A, Fuzzi S, Facchini MC, Gelencsér A, Kiss G, *et al.* Inorganic, organic, and macromolecular components of fine aerosol in different areas of Europe in relation to their water solubility[J]. *Atmospheric Environment*, 1999, **33**: 2733 ~ 2743.
- [4] Saxena P, Hildemann LM, McMurry PH, Seinfeld JH. Organics alter hygroscopic behavior of atmospheric particles[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1995, **100**: 18755 ~ 18770.
- [5] Cruz CN, Pandis SN. A study of the ability of pure secondary organic aerosol to act as cloud condensation nuclei[J]. *Atmospheric Environment*, 1997, **31**: 2205 ~ 2214.
- [6] Malm WC. The effects of models of aerosol hygroscopicity on the apportionment of extinction[J]. *Atmospheric Environment*, 1997, **31**: 1965 ~ 1976.
- [7] Kerminen VM. Relative roles of secondary sulfate and organics in atmospheric cloud condensation nuclei production[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2001, **106**: 17321 ~ 17333.
- [8] Kawamura K, Kaplan IR. Motor exhaust emissions as a primary source for dicarboxylic acids in Los Angeles ambient air[J]. *Environmental Science and Technology*, 1987, **21**: 105 ~ 110.
- [9] Narukawa M, Kawamura K, Takeuchi N, Nakajima T. Distribution of dicarboxylic acids and carbon isotopic compositions in aerosols from 1997 Indonesian forest fires[J]. *Geophysical Research Letters*, 1999, **26**: 3101 ~ 3104.
- [10] Kawamura K, Ikushima K. Seasonal changes in the distribution of dicarboxylic acids in the urban atmosphere[J]. *Environmental Science and Technology*, 1993, **27**: 2227 ~ 2235.
- [11] Kerminen VM, Teinila K, Hillamo R, Makela T. Size-segregated chemistry of particulate dicarboxylic acids in the Arctic atmosphere[J]. *Atmospheric Environment*, 1999, **33**: 2089 ~ 2100.
- [12] 许士玉, 胡敏, 曾立民. 气溶胶水溶性有机物(WSOC)中二元羧酸的测定[J]. *环境化学*, 2002, **21**: 83 ~ 86.
- [13] Wang GH, Niu SL, Liu C, Wang LS. Identification of dicarboxylic acids and aldehydes of PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ aerosols in Nanjing, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2002, **36**: 1941 ~ 1950.
- [14] Dabek-Zlotorzynska E, Keppel-Jones K, Altria KD. The analysis of low molecular weight carboxylic acids by CE with indirect UV detection[J]. *LC-GC*, 2000, **18**: 950 ~ 967.
- [15] Kerminen VM, Ojanen C, Pallanen R, Hillamo R, Aurela M, Merilainen J. Low-molecular weight dicarboxylic acids in an urban and rural atmosphere[J]. *Journal of Aerosol Science*, 2000, **31**: 349 ~ 362.
- [16] Chebbi A, Carlier P. Carboxylic acids in the troposphere, occurrence, sources, and sinks: a review[J]. *Atmospheric Environment*, 1996, **30**: 4233 ~ 4249.
- [17] 何凌燕. 城市大气颗粒有机物化学组成及变化特征[D]. 北京: 北京大学, 2003.
- [18] Khwaja HA. Atmospheric concentrations of carboxylic acids and relative compounds at a semiurban site[J]. *Atmospheric Environment*, 1995, **29**: 127 ~ 139.
- [19] Rohrl A, Lammel G. Low-molecular weight dicarboxylic acids and glyoxylic acid: seasonal and air mass characteristics[J]. *Environmental Science and Technology*, 2001, **35**: 95 ~ 101.
- [20] Limbeck A, Puxbaum H. Organic acids in continental background aerosols[J]. *Atmospheric Environment*, 1999, **33**: 1847 ~ 1852.
- [21] Kawamura K, Sakaguchi F. Molecular distributions of water-soluble dicarboxylic acids in marine aerosols over the Pacific Ocean including tropics[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1999, **104**: 3501 ~ 3509.
- [22] Kawamura K, Kasukabe H, Barrie LA. Source and reaction pathways of dicarboxylic acids, ketoacids and dicarbonyls in arctic aerosol: one year of observations[J]. *Atmospheric Environment*, 1996, **30**: 1709 ~ 1722.