

北京市大气气溶胶 $PM_{2.5}$ 中极性有机化合物的测定

何凌燕^{1,2}, 胡敏^{1,*}, 黄晓锋¹, 张远航¹

(1. 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; 2. 北京大学深圳研究生院, 深圳 518055)

摘要: 提出了用 GC-MS 分析大气细粒子中极性有机化合物的测定方法, 给出了 2 类衍生化反应的最佳条件. 标准物质工作曲线相关系数在 0.995 ~ 1.000 之间, 仪器精密密度为 1% ~ 10%, 标准物质的标准偏差为 3% ~ 20%, 实际样品的标准偏差为 3% ~ 17%, 仪器定量限为 0.1 ~ 4.0 ng·μL⁻¹. 实测了北京市夏、秋、冬 3 季大气细粒子样品, 定量极性有机化合物 42 种, 其中一元羧酸 30 种, 二元羧酸 5 种, 无水单糖 3 种, 甾醇类 3 种和苯甲酸, 并对这些化合物的可能来源进行了探讨.

关键词: 大气细粒子 ($PM_{2.5}$); 极性有机化合物; 衍生化; GC-MS

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2004)05-0015-06

Determination of Polarity Organic Compounds in Atmospheric Fine Particulate Matter in Beijing City

HE Ling-yan^{1,2}, HU Min^{1,*}, HUANG Xiao-feng¹, ZHANG Yuan-hang¹

(State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, College of Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871, China; 2. Shenzhen Graduate School, Peking University, Shenzhen 518055, China)

Abstract: A determination method was developed for the quantification of polar organic compounds in atmospheric fine particles in Beijing City by GC-MS. The optimally reactive conditions of two derivative methods were set up. The related coefficients (R^2) of standard curves were 0.995 ~ 1.000. The precise of the GC-MS was 1% ~ 10%, and the quantified detection limits ranged from 0.1 to 4.0 ng·μL⁻¹ depending on the various standard compounds. The percent relative standard deviation of standards and atmospheric samples were 3% ~ 20% and 3% ~ 17%, respectively. The methods were applied for Beijing fine particle samples in summer, fall, and winter in 2002. Total 42 polar organic compounds were identified and quantified, including 30 *n*-aliphatic and *n*-alkenoic acid species, 5 aliphatic dicarboxylic acid species, 3 monosaccharide anhydrides, 3 steroids, and benzoic acid. The sources of these compounds were discussed.

Key words: atmospheric fine particulate matter ($PM_{2.5}$); polar organic compounds; derivatization; GC-MS

目前,在大气颗粒物中已经鉴别出几百种有机化合物,极性物质是其中的主要组成部分,包括脂肪族和芳香族一元、二元羧酸、羟基酸、酮基酸等^[1],还有大量的含羟基化合物^[2].其中正烷酸和二元羧酸是美国不同地区大气细粒子中含量最高的有机化合物类别^[3~6].正烷酸的主要来源包括食物烹饪过程^[7,8]、机动车排放^[9]和生物质燃烧^[10,11]等,而二元羧酸主要来自大气的二次转化^[12],但机动车^[9,13]和餐饮等^[7]一次源的贡献也不容忽视.这些极性有机化合物无论是对大气颗粒物的吸湿性等物理化学性质^[14],还是对人体健康都有重要影响^[15].利用有机化合物进行大气污染源解析的有机物示踪技术近些年在美国得到广泛应用^[5,6,16].此技术需要寻找城市大气主要污染源中具有很强源特征性的有机化合物,即有机示踪物.而在这些化合物中很多含有羟基和羧基等极性基团,如生物质燃烧源的示踪物——无水单糖类^[17]和餐饮源的示踪物——甾醇类^[7,18]等化合物.

我国城市大气细粒子 $PM_{2.5}$ 中有机物含量很高,呈现出颗粒有机物污染严重的特点^[19].然而,国内对颗粒有机物中重要的一元和二元羧酸类化合物的分析报道还很少见^[20~22],对无水单糖类、甾醇类等源的示踪化合物的研究则尚未见报道,其中一个主要原因是由于这些化合物极性大、挥发性小,难以直接进行气相色谱分析,即缺乏有效的分析技术.这种情况限制了国内开发以有机化合物作为源示踪物的大气污染源解析技术.鉴于此,本文研究的首要内容就是建立有效的大气颗粒物中极性有机化合物的分析方法,并应用于北京市大气细粒子的测定,为系统深入地开展中国大气颗粒物中极性有机化合物的研究和利用有机示踪技术进行大气污染源解析奠定基础.

收稿日期: 2003-10-28; 修订日期: 2004-02-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20131160731, 30230310, 20177002), 国家高技术研究发展计划(863 计划)项目(2001 AA641 060)

作者简介: 何凌燕(1966~),女,博士,主要研究方向为大气气溶胶中无机和有机物的变化特征.

* 通讯联系人

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器和设备:6890Plus/5973 N 型 GC-MS 联用仪(美国 Agilent 公司)、超声波清洗仪(江苏昆山超声波仪器厂)、EYELA SB1000 型数字水浴锅和 N-1000 型旋转蒸发系统(日本东京理化公司)、多孔加热器(Lab-Line Instruments, Inc., USA)。

溶剂:二氯甲烷、甲醇(HPLC/Spectro, Tedia, USA)。

衍生化试剂:10% 三氟化硼/甲醇($\text{BF}_3/\text{CH}_3\text{OH}$)溶液、N,O-双-(三甲基硅烷基)-三氟乙酰胺(BSTFA)和三甲基氯硅烷的混合溶液(TMCS),99:1(Sylon BFT)(Supelco, USA)。

内标:六甲苯(99%, Aldrich, USA)、氘代二十四烷($n\text{-C}_{24}\text{D}_{50}$)(Aldrich, USA)。

标准品:脂肪酸甲酯混标($\text{C}_8 \sim \text{C}_{24}$)(99.2%~99.9%)、癸二酸(99%)、左旋葡聚糖(99%)(Aldrich, USA);饱和脂肪酸甲酯($\text{C}_{25} \sim \text{C}_{31}$)(99%)、半乳糖醛、甘露糖醛(98%)(Sigma, USA);苯甲酸、己二酸(>99%)、庚二酸、辛二酸、壬二酸(99%)、 β -谷甾醇(97%)(Fluka, USA);胆甾醇(95%)、豆甾醇(95%)(Acros Organics, USA)。

1.2 样品提取

将采集了大气颗粒物的石英膜剪成小块放入125 mL 广口瓶中,加入约60 mL 溶剂,盖上盖子,超声提取5次,每次20 min,前3次用二氯甲烷,后2次用甲醇作溶剂。然后提取液合并,旋转蒸发浓缩至2~3 mL,过滤,用高纯氮吹脱进一步浓缩至1 mL 左右,然后根据不同的分析需要,把样品分成几份待用。

1.3 衍生化

甲酯化:取一份分样(约300 μL)放入5 mL 反应瓶中,加入 $\text{BF}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ 溶液1~2 mL,拧紧瓶盖,于加热器中80 $^{\circ}\text{C}$ 反应30 min,自然冷却到室温,用二次去离子水反萃,取下层有机相。此过程重复3次,合并有机相,用高纯氮气浓缩至约200 μL ,GC-MS 进样分析。

硅烷化:取一份分样(约300 μL)放入5 mL 反应瓶中,高纯氮气吹至近干,加入BSTFA/TMCS 溶液200~500 μL ,拧紧瓶盖,于加热器中85 $^{\circ}\text{C}$ 反应40 min,自然冷却到室温,用高纯氮气浓缩至约200 μL ,GC-MS 进样分析。

1.4 GC-MS 仪器分析条件

通过优化仪器的各项控制参数,使样品的分离和检测达到最佳效果,仪器分析条件见表1。

表 1 GC-MS 主要仪器控制参数
Table 1 Operating conditions for GC-MS

参数 (GC)	设定值	参数 (MS)	设定值
载气	高纯氮气 ($\geq 99.999\%$)	电离方式	EI
色谱柱	DB-5 MS (J & W) 60 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm	离子源电压	70 eV
手动/自动进样	Agilent 7673 型 100 位自动进样器	离子源温度	230 $^{\circ}\text{C}$
进样量	1 μL , 无分流	四极杆温度	150 $^{\circ}\text{C}$
进样口温度	300 $^{\circ}\text{C}$	Scan/SIM 扫描	Scan
柱流量	1.0 mL/min 恒流模式 60 $^{\circ}\text{C}$ 维持 2 min	扫描质量范围	50 ~ 550 amu
升温程序	升温至 300 $^{\circ}\text{C}$, 速率 6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 300 $^{\circ}\text{C}$ 维持 30 min	扫描频率	2.96 Scans/sec
		倍增器电压	1600
		阈值	100

1.5 定性和定量

目标化合物通过谱图解析、与标准物质比对保留时间及质谱图定性确定;由标准物质浓度-特征离子峰面积的工作曲线定量。

为了提高定量的准确性和精密度,在定量过程中使用了内标技术: $n\text{-C}_{24}\text{D}_{50}$ 在分样前加入以校正分样体积不同带来的误差;六甲苯在样品注入 GC-MS 仪器前加入以校正仪器响应漂移带来的误差。此外,自动进样器的使用也大大降低了手动进样带

来的人为误差。具体定量步骤为:①对未知组分定性,确定其在样品中的存在;②确定目标化合物用于定量的特征离子;③标准化合物配成不同的浓度梯度,以 $n\text{-C}_{24}\text{D}_{50}$ 为内标作标准物质的仪器工作曲线;④利用各组分相应的提取离子色谱图中峰面积对其进行定量。图1为北京大气细粒子样品中脂肪酸和二元羧酸的提取离子色谱图。

本方法建立了严格的质量保证和质量控制体系,标准物质工作曲线相关系数(R^2) 在0.995~

1.000 之间,仪器精密度为 1%~10%($N=6$),标准物质的标准偏差为 3%~20%($N=4$),实际样品的

标准偏差为 3%~17%($N=4$),仪器定量限为 0.1~4.0 $\text{ng} \cdot \mu\text{L}^{-1}$.

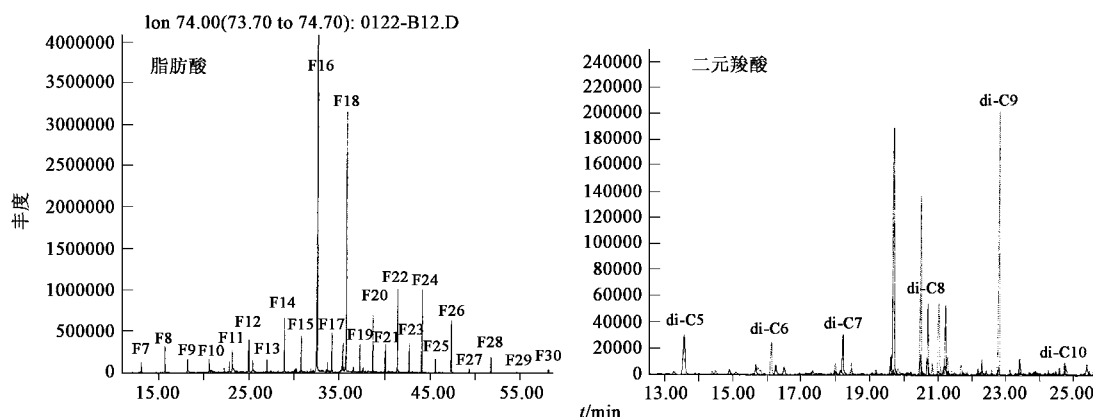


图 1 北京市大气细粒子中脂肪酸和二元羧酸提取离子色谱图(F 和 di 指脂肪酸和二元羧酸)

Fig. 1 Extract ion chromatogram of fatty acids and diacids detected in atmospheric fine particles in Beijing
(Compounds labeled F and di denote fatty acids and diacids, respectively)

2 结果和讨论

大气颗粒物中的极性有机化合物,如脂肪酸、二元羧酸、醇类、多羟基化合物等,在用气相色谱进行分析时,不能有效地挥发或进入毛细柱后不能流出,因此必须进行衍生化以减小极性。衍生化技术可以提高目标化合物的挥发性,改善色谱分离效果,提高检测灵敏度,并缩短分析时间。本文研究选择了 2 种衍生化试剂 $\text{BF}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ 和 BSTFA/TMCS 来分别衍生化颗粒物中 2 类目标化合物:一元和二元羧酸(含羧基);无水单糖和甾醇等(含羟基)。

2.1 甲酯衍生化

酯是转化羧基常用的衍生化方法,最常见的是甲酯化,产物具有很高的挥发性。本文实验选用用途广泛的 $\text{BF}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ (10%) 作为甲酯化试剂来衍生大气颗粒物中的一元和二元羧酸。首先,对几种类型羧酸的标准物质进行了甲酯化衍生条件实验,包括一元羧酸:正十六酸、正十六烯酸;二元羧酸:庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸和苯甲酸。每种标样浓度约为 $10 \text{ ng} \cdot \mu\text{L}^{-1}$,加入过量的 $\text{BF}_3/\text{CH}_3\text{OH}$,得到不同时间和不同温度下反应产物的色谱峰面积。结果表明,由于甲酯化反应容易进行,绝大部分化合物在实验条件下都能反应完全,不同条件下峰面积变化不大。因此,最终根据变化相对较大的苯甲酸的最大峰面积来确定最佳衍生化条件:反应温度 80°C ,反应时间 30 min。

2.2 甲基硅烷衍生化

选择硅烷化试剂 BSTFA/TMCS (99:1) 来衍生羟

基化合物。 BSTFA 的最大优点是其衍生化副产物通常在毛细柱中很早出峰,几乎与溶剂一起流出,因此不会对样品造成干扰^[23]。目前国外文献报道的大气颗粒有机物中含羟基化合物的衍生化基本都采用此衍生化试剂^[24]。硅烷化反应过程要求严格的无水条件,而且需要在密闭的反应瓶中进行,因为微量的水也能分解衍生产物^[24],因此需要在分析前临时制备。

对羟基化合物进行了 BSTFA 衍生条件实验,包括多羟基化合物左旋葡聚糖 (LEVO)、半乳糖醛 (GAL)、甘露糖醛 (MAN) 和单羟基化合物胆甾醇 (CHOL)、豆甾醇 (STIG) 和 β -谷甾醇 (SITO)。每种标样浓度约为 $5 \text{ ng} \cdot \mu\text{L}^{-1}$,加入过量的 BSTFA/TMCS ,在不同反应温度和反应时间下进行衍生化效率对比。结果表明,在 40 min, 85°C 条件下,各种化合物都可以达到比较满意的衍生化效率。在此条件下又进行了 4 次重复性实验,相对标准偏差大多在 7% 左右 (MAN 约为 13%),均可以满足 GC-MS 分析要求。

2.3 北京大气细粒子中极性有机化合物的测定

分别于 2002 年 7 月 24 日~8 月 5 日、2002 年 10 月 26 日~11 月 3 日、2003 年 1 月 2 日~1 月 10 日采集环境大气颗粒物 $\text{PM}_{2.5}$ 样品 25 个,分别代表北京夏季、秋季和冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 样品。每个采样时段采集一个为野外空白对照。采样地点在北京大学理科一号楼顶平台,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 PM_{2.5}颗粒物采样器,流速为 1.13 m³·min⁻¹,采样膜为英国 Whatman 公司的 20.3 cm×25.4 cm

(QMA,Cat No.1851865)石英纤维膜.样品分析结果见表 2.

脂肪酸(包括正烷酸和正烯酸)是大气颗粒有机

表 2 北京市大气 PM_{2.5}中极性有机化合物的浓度水平/ng·m⁻³

Table 2 Concentrations of polar organic compounds in PM_{2.5} in Beijing/ng·m⁻³

化合物	缩写	2002-07 ~ 2002-08		2002-10 ~ 2002-11		2003-01	
		平均值	标准偏差	平均值	标准偏差	平均值	标准偏差
正烷酸							
正六酸	F6	3.22	0.95	9.29	3.93	7.28	3.41
正七酸	F7	2.47	0.87	4.64	3.26	3.97	1.82
正八酸	F8	10.79	2.6	9.93	7.6	7.71	3.57
正九酸	F9	2.8	0.98	5.69	5.52	3.64	2.21
正十酸	F10	5.45	1.3	4.14	2.87	3.26	1.25
正十一酸	F11	0.54	0.18	1.48	0.92	1.71	1.04
正十二酸	F12	3.05	1.04	5.92	3	5.79	1.94
正十三酸	F13	0.62	0.2	2.11	1.36	2.09	1.07
正十四酸	F14	8.38	2.71	16.89	7.38	10.8	3.31
正十五酸	F15	3.65	1.36	7.16	4.11	6.2	2.71
正十六酸	F16	138.37	37.48	222.71	77.24	154.95	34.7
正十七酸	F17	5.62	2.29	8.12	4.58	6.36	3.08
正十八酸	F18	53.15	16.48	93.43	32.95	62.82	18.27
正十九酸	F19	1.31	0.53	3	2.07	3.62	2.28
正二十酸	F20	6.61	2.49	14.04	7.77	9.82	3.42
正廿一酸	F21	2.07	0.93	4.45	3.75	4.02	2.5
正廿二酸	F22	11.86	5.03	21.65	13.44	15.01	5.97
正廿三酸	F23	3.55	1.76	7.13	5.87	4.8	2.77
正廿四酸	F24	9.67	4.19	22.16	14.82	16.97	7.55
正廿五酸	F25	2.52	1.32	4.06	3.04	3.27	1.94
正廿六酸	F26	6.37	3	14.81	9.15	14.57	7.33
正廿七酸	F27	1.91	1.3	1.93	1.23	1.44	0.83
正廿八酸	F28	9.96	6.55	11.34	6.79	7.29	2.88
正廿九酸	F29	1.62	1.16	1.66	0.92	0.75	0.23
正三十酸	F30	10.48	8.1	9.13	6.28	3.43	0.63
正三十一酸	F31	0.93	0.75	0.92	0.77	0.27	0.1
正三十二酸	F32	6.93	6.48	4.38	3.99	1.49	0.42
正烯酸							
正十六烯酸	F16:1	0.45	0.37	6.86	3.16	3.47	2.52
亚油酸	F18:2	2.83	1.11	75.43	47.87	61.99	38.92
油酸	F18:1	2.14	0.74	37.45	20.4	33.6	15.51
二元羧酸							
己二酸	di-C6	2.62	1.25	4.59	3.42	2.5	1.14
庚二酸	di-C7	1.93	1.06	2.09	2.14	0.7	0.48
辛二酸	di-C8	6.08	2.53	5.98	2.51	2.56	1.4
壬二酸	di-C9	36	13.07	33.01	20.08	14.16	4.41
癸二酸	di-C10	2.16	0.81	2.58	2.2	0.95	0.71
苯甲酸	Benr-acid	0.9	0.42	2.15	2	2.41	1.78
无水单糖							
半乳糖醛	GAL	2.63	2.25	39.73	40.92	28.21	21.91
甘露糖醛	MAN	3.17	2.49	25.74	25.53	17.63	14.14
左旋葡聚糖	LEVO	33.91	22.35	116.73	82.18	77.51	54.39
甾醇类							
胆固醇	CHOL	0.18	0.26	2.9	1.65	1.84	0.6
豆甾醇	STIG	未检出		3.48	3.08	2	1.1
β-谷甾醇	SITO	1.78	0.63	10.72	10.81	7.14	4.11

物中的主要成分^[25].北京市大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中脂肪酸的碳数分布范围为 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{32}$, 正烷酸总浓度范围在夏、秋、冬季分别为 $147.8 \sim 448.7$ 、 $276.1 \sim 887.0$ 和 $205.6 \sim 517.8 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 平均浓度分别为 313.9 、 512.2 和 $363.3 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 十六烷酸和十八烷酸是北京大气细粒子中含量最丰富的有机物种, 它们在大气中的浓度远高于其它碳数的正烷酸, 可占 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{32}$ 正烷酸总量的 $50\% \sim 70\%$.

脂肪酸在自然界中广泛存在, 天然源和人为源都可以产生脂肪酸. 北京市大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中脂肪酸的浓度水平在秋季最高, 夏季和冬季相近, 说明生物源和燃煤源对脂肪酸贡献都不大. 3 个季节中最丰富的脂肪酸物种都是十六烷酸、十八烷酸、十八烯酸(油酸和亚油酸), 由于它们主要来自各种人为污染源, 估计餐饮源、机动车排放等应当是北京市 $\text{PM}_{2.5}$ 中正烷酸的重要来源.

北京市大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ 二元羧酸总浓度范围在夏、秋、冬季分别为 $10.8 \sim 79.1$ 、 $17.1 \sim 88.7$ 和 $11.4 \sim 33.7 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 平均为 48.8 、 48.3 和 $20.9 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$. 夏季和秋季平均浓度相差无几, 而比冬天高 1 倍还多. 其中壬二酸是含量最高的物种, 秋季浓度比夏季略低. 夏季高温光化学反应加强会使二元羧酸含量增加. 二元羧酸来源复杂, 既有一次源, 也有二次源, 但现在对一次排放和二次形成的相对重要性还不太清楚.

北京市大气细粒子中检测到 3 种无水单糖, 包括很高浓度的左旋葡聚糖, 还有少量半乳糖醛和甘露糖醛(表 2). 左旋葡聚糖在 3 个季节浓度变化范围为 $4.1 \sim 69.6$ 、 $24.7 \sim 241.6$ 和 $7.6 \sim 146.7 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 平均浓度分别为 33.9 、 116.7 和 $77.5 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$. 定量的甾醇类化合物包括胆甾醇、豆甾醇和 β -谷甾醇, 所有样品中都是 β -谷甾醇含量最高, 3 季浓度范围分别为 $1.1 \sim 3.4$ 、 $3.8 \sim 34.7$ 和 $1.9 \sim 11.6 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 平均浓度分别为 1.8 、 10.7 和 $7.1 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$. 胆甾醇 3 季浓度范围分别为 $0.05 \sim 0.94$ 、 $1.7 \sim 6.3$ 和 $0.91 \sim 2.6 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 平均浓度分别为 0.17 、 2.9 和 $1.8 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$.

左旋葡聚糖是含纤维素生物质的热解产物, 是具有源特征的分子示踪物^[17]. 此外, β -谷甾醇也被认为是生物质燃烧的有机示踪化合物^[17]. 秋季左旋葡聚糖和 β -谷甾醇的浓度明显高于其他 2 季, 反映了秋季植物、树叶等生物质燃烧的特性. 胆甾醇被作为城市大气中烤肉等烹饪源的有机示踪化合物^[7,18]. 胆甾醇浓度在夏季最低, 秋冬浓度相近, 考

虑夏季大气扩散条件好的影响, 可以认为胆甾醇在北京市大气中有比较稳定的源排放, 表明了餐饮业不受季节影响的特性.

3 结论

(1) 采用 2 种衍生化试剂反应测定大气颗粒物中极性化合物的 GC-MS 分析方法, 能满足实际大气颗粒物的测量要求. 实际样品的标准偏差为 $3\% \sim 17\%$ ($N=4$), 仪器定量限为 $0.1 \sim 4 \text{ ng} \cdot \mu\text{L}^{-1}$.

(2) 实测北京市夏、秋、冬 3 季样品, 定量测定极性化合物 42 种, 包括一元羧酸 30 种、二元羧酸 5 种、无水单糖 3 种、甾醇类 3 种和苯甲酸. 其中含量最高的是一元羧酸, 浓度最高的化合物是正十六酸. 这些化合物在不同季节的浓度水平除了二元羧酸外, 基本上都是秋季最高, 冬季次之, 夏季最低. 这些化合物的季节变化趋势既受到不同污染源的影响, 同时也受气象条件的控制.

参考文献:

- [1] Yokouchi Y, Ambe Y. Characterization of polar organics in air-borne particulate matter [J]. *Atmospheric Environment*, 1986, 9: 1727 ~ 1734.
- [2] Nolte C G, Schauer J J, Cass G R, Simoneit B R T. High polar organic compounds present in wood smoke and in ambient atmosphere [J]. *Environmental Science and Technology*, 2001, 35 (10): 1912 ~ 1919.
- [3] Seinfeld J H, Pandis S N. *Atmospheric chemistry and physics - from air pollution to climate change* [M]. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1998. 714 ~ 723.
- [4] Rogge W F, Mazurek M A, Hildemann L M. Quantification of urban organic aerosols at a molecular level: identification, abundance and seasonal variation [J]. *Atmospheric Environment*, 1993, 27 (8): 1309 ~ 1330.
- [5] Schauer J J, Cass G R. Source Apportionment of Wintertime Gas-Phase and Particle-Phase Air Pollutants Using Organic Compounds as Tracers [J]. *Environmental Science and Technology*, 2000, 34: 1821 ~ 1832.
- [6] Zheng M, Cass G R, Schauer J J, Edgerton E S. Source Apportionment of $\text{PM}_{2.5}$ in the Southeastern United States Using Solvent-Extractable Organic Compounds as Tracers [J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, 36: 2361 ~ 2371.
- [7] Rogge W F, Hildemann L M, Mazurek M A, Cass G R, Simoneit B R T. Sources of fine organic aerosol. 1. Charbroilers and meat cooking operations [J]. *Environmental Science and Technology*, 1991, 25(6): 1112 ~ 1125.
- [8] Schauer J J, Kleeman M J, Cass G R, Simoneit B R T. Measurement of emissions from air pollution sources. 4. $\text{C}_{10} \sim \text{C}_{27}$ organic compounds from cooking with seed oils [J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, 36: 567 ~ 575.
- [9] Fraser M P, Cass G R, Simoneit B R T. Gas-Phase and Parti-

- cle-Phase Organic Compounds Emitted from Motor Vehicle Traffic in a Los Angeles Roadway Tunnel [J]. Environmental Science and Technology, 1998, **32**: 2051 ~ 2060.
- [10] 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 Geochem., 2001, **16**(13): 1513 ~ 1544.
- [11] 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 Geochem., 2001, **16**(13), 1545 ~ 1565.
- [12] 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.
- [13] Kawamura K, Kaplan I R. Motor exhaust emissions as a primary source for dicarboxylic acids in Los Angeles ambient air [J]. Environmental Science and Technology, 1987, **21**: 105 ~ 110.
- [14] Saxena P, Hildemann L M, McMurry P H, Seinfeld J H. Organics alter hygroscopic behavior of atmospheric particles [J]. Journal of Geophysical Research, 1995, **100**: 18755 ~ 18770.
- [15] Gundel L A, Dalseg J M, de Carvalho L R F, Kado N Y, Schuetzle D. Polar Organic Matter in Airborne Particles: Chemical Characterization and Mutagenic Activity [J]. Environmental Science and Technology, 1993, **27**: 2112 ~ 2119.
- [16] Schauer J J, Rogge W F, Hildemann L M, Mazurek M A, Cass G R. Source apportionment of airborne particulate matter using Organic compounds as tracers [J]. Atmospheric Environment, 1996, **30**(22): 3837 ~ 3855.
- [17] Simoneit B R T, Schauer J J, Nolte C G, Cass G R. Levoglucosan, a trace for cellulose in biomass burning and atmospheric particles [J]. Atmospheric Environment, 1999, **33**: 173 ~ 182.
- [18] Nolte C G, Schauer J J, Cass G R, Simoneit B R T. High polar organic compounds present in meat smoke [J]. Environmental Science and Technology, 1999, **33**(19): 3313 ~ 3316.
- [19] He K B, Yang F M, Ma Y L, Zhang Q, X H Yao, Chan C K, Cadle S, Chan T, Mulawa P. The characteristics of PM_{2.5} in Beijing, China [J]. Atmospheric Environment, 2001, **35**: 4959 ~ 4970.
- [20] 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**(1): 83 ~ 86.
- [21] Wang, G H, Niu, S L, Liu, C, Wang, L S. Identification of dicarboxylic acids and aldehydes of PM₁₀ and PM_{2.5} aerosols in Nanjing, China [J]. Atmospheric Environment, 2002, **36**: 1941 ~ 1950.
- [22] Guo Z G, Sheng L F, Feng J L, Fang Ming. Seasonal variation of solvent extractable organic compounds in the aerosols in Qingdao, China [J]. Atmospheric Environment, 2003, **37**: 1825 ~ 1834.
- [23] Blau K, Halket J. Handbook of derivatives for chromatography (2nd ed.) [M]. England: John Wiley & Sons Ltd., 1993. 11 ~ 12, 52 ~ 60.
- [24] Simoneit B R T. Biomass burning ——a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion [J]. Applied Geochemistry, 2002, **17**: 129 ~ 162.
- [25] Simoneit B R T, Mazurek M A. Organic matter of the troposphere-II. Natural background of biogenic lipid matter in aerosols over the rural western United States [J]. Atmospheric Environment, 1982, **16**: 2139 ~ 2159.