北京市大气气溶胶中糖类化合物的组成及来源

梁林林^{1,2}, Guenter Engling^{3,4}, 段凤魁¹,马永亮¹,程远¹,杜祯宇¹,贺克斌^{1*}

(1. 清华大学环境学院,环境模拟与污染控制国家重点联合实验室,北京 100084;2. 中国气象科学研究院中国气象局大气 成分观测与服务中心,大气化学重点开放实验室,北京 100081;3.台湾"清华大学"生物医学工程与环境科学系, 新竹 300; 4. Division of Atmospheric Sciences, Desert Research Institute, Reno, NV, USA)

摘要:采用高效阴离子交换色谱-脉冲安培检测(HPAEC-PAD)分析方法,对北京城区 PM2.和 PM10中糖类化合物进行定量分 析. 在北京大气气溶胶中共检出 14 种糖类化合物,分为脱水糖、糖和糖醇共 3 大类. 脱水糖包括左旋葡聚糖、甘露聚糖和半 乳聚糖:糖包括葡萄糖、果糖和海藻糖:糖醇包括阿拉伯糖醇、甘露糖醇、丙三醇、苏糖醇、2-甲基丁四醇(2-甲基苏糖醇和2-甲基赤藓糖醇)、木糖醇和肌醇. 脱水糖来源于生物质燃烧 秋冬季节的浓度水平明显高于春夏; 而来源于生物源排放的糖和 糖醇,冬季浓度水平明显低于其它季节. PMF 源解析结果表明,北京大气气溶胶中糖类化合物的来源主要可以分为6类,包括 生物质燃烧、异戊二烯 SOA、土壤悬浮、真菌孢子、花粉及丙三醇富集源.

关键词:糖类化合物;气溶胶;左旋葡聚糖;分子示踪;来源解析

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)11-3935-08 DOI: 10.13227/j. hjkx. 2015.11.001

Composition and Source Apportionments of Saccharides in Atmospheric Particulate Matter in Beijing

LIANG Lin-lin^{1,2}, Guenter Engling^{3,4}, DUAN Feng-kui¹, MA Yong-liang¹, CHENG Yuan¹, DU Zhen-yu¹, HE Ke-bin^{1*}

(1. State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Key Laboratory for Atmospheric Chemistry, Center for Atmosphere Watch and Services, Chinese Academy of Meteorological Sciences, China Meteorological Administration, Beijing 100081, China; 3. Department of Biomedical Engineering and Environmental Sciences, Taiwan Tsing Hua University, Hsinchu 300, China; 4. Division of Atmospheric Sciences, Desert Research Institute , Reno , NV , USA)

Abstract: Based on the newly established high-performance anion exchange chromatography with pulsed amperometric detection (HPAEC-PAD), the saccharides in PM2.5 and PM10 in Beijing from 2011-2012 were quantified. Fourteen saccharides were synchronously detected in the aerosols samples in Beijing , which can be divided into three categories , i. e. anhydrosugar , sugar and sugar alcohol. Anhydrosugar, coming from biomass burning, include levoglucosan, mannosan and galactosan. Sugar and sugar alcohol, emitted by the primary biogenic emission, include glucose, fructose, trehalose, arabitol, mannitol, glycerol, threitol, 2-meythltrtols (2-methylthreitol and 2-methylerythrito), xylitol and inositol. The concentrations of monosaccharide anhydrides in summer and autumn were obviously higher than those in spring and winter, while the concentrations of sugar and sugar alcohol in winter were significantly lower than those in other seasons. The results of positive matrix factorization analysis suggested that saccharides compounds in atmospheric PM in Beijing can be derived from biomass burning, suspended soil or dust, isoprene SOA, as well as direct release of airborne fungal spores and pollen.

Key words: saccharides; aerosol; levoglucosan; molecular marker; source apportionment

糖类化合物(Saccharide) 广泛存在于生物界 ,是 大气颗粒物的重要组成部分,科学研究已经证 明^[12],生物质燃烧、植被、农田耕作、土壤悬浮等 排放源都可以向大气气溶胶中释放糖类化合物.糖 类化合物质量占大陆性气溶胶质量的 13% ~ 26%, 占海洋性气溶胶质量最高能达到 63% 是气溶胶中 水溶性有机物的重要组分之一,对局地甚至是全球 气候变化有着重要的影响^[1].

我国城市大气颗粒物污染严重,颗粒物中有机 物含量高^[3].大气气溶胶有机组分的种类繁多,但 是目前国内对单体有机物的研究和报道还局限在正 构烷烃、多环芳烃和部分有机酸 对水溶性有机化 合物,尤其是糖类化合物的分析报道还相对较少,主 要集中在森林地区,而且一般都侧重于气溶胶短期

收稿日期: 2015-04-24; 修订日期: 2015-06-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(21307067,21190054, 21107061);国家重点基础研究发展规划(973)项目 (2010CB951803);中国气象科学研究院基本科研业务费 专项(2015Y001)

作者简介:梁林林(1982~) 女 博士 助理研究员 主要大气颗粒物 观测与区域复合污染 E-mail: liang_linlin@ 126. com *

通讯联系人 E-mail: hekb@ tsinghua. edu. cn

采样^[4,5]. 此外,由于糖类化合物极性大、挥发性 小 ,难以直接进行气相色谱分析 ,目前文献中关于大 气气溶胶中糖类化合物分析方法的报道多为衍生 化-气相色谱法,该方法不仅操作复杂,而且需要使 用大量有毒衍生试剂^[6~8]. 传统的脉冲安培阴离子 交换色谱(HPAEC) 法常用于食品、饲料、植物提取 物等样品中糖类化合物测定,但很少用于大气颗粒 物的分析^[9,10]. Engling 等^[11] 首次将优化和改进后 的高效阴离子交换色谱-脉冲安培检测法用于大气 颗粒物中左旋葡聚糖的测定,而且该方法测定的左 旋葡聚糖浓度结果和 GC-MS 和 HPLC-MS 测试结果 具有很高的一致性. HPAEC-PAD 色谱法具有灵敏 度高、操作简单以及无需衍生等优势 近些年来 已 经被广泛地应用于大气颗粒物样品中糖类化合物检 测^[12~16].本研究选择采用 HPAEC-PAD 方法对采 集的 PM2,和 PM10进行糖类化合物分析,样品覆盖 北京春、夏、秋、冬这4个季节 探讨大气气溶胶中 糖类化合物的理化特性和来源.

1 材料与方法

1.1 样品采集

采样点设置在清华大学校园内 观测点位于环境 系实验室北二层屋顶,采样高度距离地面约5 m. 本 研究采用美国热电公司(Thermo Fisher Scientific Inc., USA) 生产的安德森大流量采样器(High-volume Sampler),该仪器分别配备 PM₁₀ 切割器(GUV-15HBL1) 和 PM25切割器(G1200-41),可以分别对大 气中的 PM10 或者 PM25 进行采样,采样流量为 1.13 L•min⁻¹. 本实验采用两台安德森大流量采样器 ,分 别配备 PM_{10} 和 PM_{25} 切割器 同时进行 PM_{10} 和 PM_{25} 对比采集 采样时间为 2010 年 11 月 10 日 ~ 2011 年 10月20日 洪采集 592 个滤膜样品样品覆盖了北京 春、夏、秋、冬这4个季节.所有样品均采集一天(~ 24 h). 采用的均为石英纤维滤膜(Tissuequartz 2500QAT-UP,8×10 IN, Pall, USA) 使用前于600℃ 灼烧 24 h 除去所有可能吸附的有机污染物. 所采集 的气溶胶滤膜样品均用铝箔包裹后用密封袋密封于 -20℃下冷冻储存,直到分析测试.

1.2 样品预处理

用不锈钢冲子切割面积为 2.20 cm² 的气溶胶 滤膜样品,放入棕色瓶中,加入2 mL 超纯水,用盖子 密封(并用生料带缠紧以免超声时盖子脱落),超声 萃取 60 min(放置冰袋避免水温升高).超声后,将 萃取溶液经过微孔滤膜(0.45 μm,Pall Corporation, NY,USA),去除萃取液中难以溶解的杂质.过滤 后 将萃取溶液移至棕色瓶中.所有得到的萃取溶 液样品保存于4℃冰箱内,直到分析测试.实验所 用玻璃仪器均在自来水中用洗涤剂浸泡并超声清 洗,然后依次用自来水、超纯水各冲洗3遍,在通风 处中瓶口朝下,晾干后用锡纸封住瓶口放置于马弗 炉中600℃下烘烧8h,自然冷却后备用.

1.3 糖类化合物的测定

在北京大气气溶胶中共检出 14 种糖类化合物, 包括左旋葡聚糖、甘露聚糖、半乳聚糖、葡萄糖、 果糖、海藻糖、阿拉伯糖醇、甘露糖醇、丙三醇、苏 糖醇、2-甲基丁四醇(2-甲基苏糖醇和 2-甲基赤藓 糖醇)、木糖醇和肌醇.

本研究实验使用的分析仪器为 Dionex ICS-3000 型离子色谱,分离系统采用的是 Dionex Carbopac MA1 分析柱(4 × 250 mm) 和 Dionex Carbopac MA1 保护柱(4×50 mm). 柱温: 30℃; 进 样体积: 25 μL; 以 1 mol·L⁻¹NaOH 和水为淋洗液 进行二元梯度淋洗 , 流速 0.4 mL•min⁻¹. 总运行时 间为 60 min,包括: 15 min 的平衡期; 30 min 的 480 mmol·L⁻¹ NaOH 糖分离期; 15 min 480 mmol·L⁻¹ NaOH 到 650 mmol·L⁻¹ NaOH 的线性梯度淋洗期. 该方法峰面积相对标准偏差均低于 4%,回收率为 96%~103%,主要糖类化合物的检测限与相对标准 偏差见表1^[17].本研究采用对糖醇类分离效果最好 的 Dionex Carbopac MA1 分析柱. 以峰面积响应值 与各种糖类化合物组分浓度绘制的标准曲线如表 2 所示. 从中可见,各糖类化合物组分峰面积与浓度 值呈良好线性关系,绝大多数组分相关系数大于 99.9%. 此外 空白样品中各种糖类化合物测定结 果均低于检出限.对14种糖类标准溶液能够实现 很好的分离和测试 如图1所示.

耒1	主要糖米化合物的检测限与相对标准偏差
18 -	工女相关市口的时间则限与市时的准備生

Table 1 Detection limit and relative standard deviation

· f · · · · · ·		l	
of main	measured	saccharides	

of main measured saccharides					
糖类	检测限 /ng•mL ⁻¹	保留时间 相对偏差/%	峰面积 相对偏差/%		
肌醇	0.002	0.2	1.9		
赤藓糖醇	0.002	0.3	2.1		
左旋葡聚糖	0.006	0.5	2.8		
阿拉伯糖醇	0.002	0.4	3.3		
甘露聚糖	0.004	0.5	3.5		
甘露糖醇	0.005	0.5	3.2		
甘露糖	0.005	0.7	4.0		
半乳聚糖	0.01	0.7	3.9		
葡萄糖	0.003	0.8	2.2		
半乳糖	0.003	0.8	1.4		
果糖	0.08	0. 8	3.4		

表 2 糖类化合物组分标准曲线的线性回归方程

Table 2 Linear regression equations for standard curves of saccharides					
化合物	拟合类型	点数	斜率	截距	相关系数/%
肌醇	线性	8	11.9157	0.0000	99. 997 5
2-甲基苏糖醇	线性	8	4. 429 4	0.0000	99. 948 6
2-甲基赤藓糖醇	线性	8	3. 221 3	0.0000	99. 965 7
苏糖醇	线性	8	10.7155	0.0000	99.9884
木糖醇	线性	8	5. 596 0	0.0000	99. 922 7
左旋葡聚糖	线性	8	3. 265 5	0.0000	99.9463
阿拉伯糖醇	线性	8	7.3679	0.0000	99. 945 7
甘露聚糖	线性	8	4. 454 9	0.0000	99.8703
海藻糖	线性	8	9.2432	0.0000	99.9521
甘露糖醇	线性	8	6. 326 5	0.0000	99.9019
阿拉伯聚糖	线性	8	2. 196 4	0.0000	99.6170
半乳聚糖	线性	8	3.2980	0.0000	99.9030
葡萄糖	线性	8	3. 502 4	0.0000	99. 743 3
果糖	线性	8	6. 377 9	0.0000	99. 900 8







2 结果与讨论

2.1 糖类化合物总浓度

北京市城区 PM_{2.5}和 PM₁₀中糖类化合物总浓度 的年平均值分别为(600.02 ± 399.13) ng•m⁻³和 (792.34 ± 510.10) ng•m⁻³,浓度范围分别是 66.12 ~3 389.08 ng•m⁻³和 116.52~4 302.30 ng•m⁻³,见 表 3. 其中左旋葡聚糖是含量最高的糖类化合物,年 均质量浓度和浓度范围分别为(369.21 ± 242.34) ng•m⁻³、23.65 ~ 2 428.93 ng•m⁻³ 和(428.32 ± 271.09) ng•m⁻³、24.41 ~ 3 061.91 ng•m⁻³,与 Zhang 等^[16]应用 GC-MS 分析方法测得的北京城区 PM_{2.5}和 PM₁₀ 中左旋葡聚糖年均浓度结果相近 [(307 ± 345) ng•m⁻³ 和(397 ± 432) ng•m⁻³].糖类 化合物总浓度的月变化特征见图 2. 从中可以看出 糖类化合物总浓度的高值均集中出现在秋季,而夏 季的浓度水平明显低于其它季节.但是糖类化合物 总浓度在6月出现了短期的异常高值区.这主要是 因为6月是中国华北地区的麦收季节,麦收秸秆燃 烧导致左旋葡聚糖等脱水糖生物质燃烧产物的浓度 显著上升,从而导致了糖类化合物总浓度水平显著 增加.



北京城市地区总糖类化合物的含量均高于其它 地区报道的结果,如挪威^[18]、巴西亚马逊^[19]、美国 德州和缅因州^[2021]、广州^[7]以及上海^[8],但是与香 港^[21] 秋季的总糖浓度范围相似(70~1316 ng•m⁻³),见表4.3大类糖类化合物在PM_{2.5}和 PM₁₀的年平均含量从高到低的顺序为:脱水糖类化 合物[(439±308) ng•m⁻³和(498±323) ng•m⁻³]、 糖[(90.2±77.3) ng•m⁻³和(162±115) ng•m⁻³] 和糖醇[(61.2±47.7) ng•m⁻³和(117±80.1) ng•m⁻³]其中脱水糖类在PM_{2.5}和PM₁₀占总糖的比 例分别为 73% 和 62%. 左旋葡聚糖是最主要的一种脱水糖类化合物,在 PM_{2.5}和 PM₁₀中,它占到脱水 糖含量的 85% 左右,说明生物质燃烧源对北京大气 气溶胶有着较大的影响,是颗粒物的重要来源. 丙 三醇是 PM_{2.5}和 PM₁₀中含量最丰富的糖醇化合物, 其次高的糖醇化合物为甘露糖醇. 葡萄糖是含量最 高的糖类化合物,其次为海藻糖.

表 3 北京城区 $PM_{2.5}$ / PM_{10} 各种糖类化合物的年平均浓度 / $ng \cdot m^{-3}$

	Table 3 Annual average conce	entrations of the saccharides in	PM _{2.5} /PM ₁₀ in Beijing/ng•n	n ⁻³
糖类化合物 ¹⁾	PM _{2.5}	PM _{2.5} 浓度范围	PM_{10}	PM10浓度范围
左旋葡聚糖	369.21 ± 242.34	23.65 ~2 428.93	428.32 ± 271.09	24.41 ~ 3 061.91
甘露聚糖	22.52 ± 14.51	0.00 ~143.3	27.43 ±16.81	2.13~265.92
半乳聚糖	14.82 ± 10.61	0.00 ~226.83	19.92 ± 14.31	0.00 ~ 213.44
脱水糖	439.01 ± 308.23	23.65~2653.31	498.09 ± 323.29	26.66 ~ 3 297.01
丙三醇	26.62 ± 21.91	0.12~185.62	41.81 ± 31.13	1.13~246.52
苏糖醇	4.13 ± 5.02	0.00 ~331.44	8.00 ± 6.16	$0.00 \sim 58.00$
木糖醇	2.01 ± 1.87	0.00 ~ 22.52	2.84 ± 2.39	$0.00 \sim 67.01$
2-甲基丁四醇	13.80 ± 12.23	0.00 ~72.53	17.54 ± 15.42	0.00~81.47
甘露糖醇	10.33 ± 9.51	0.85~95.30	31.91 ± 26.90	2.19~137.42
阿拉伯糖醇	7.44 ± 9.41	0.67~74.22	21.07 ± 20.42	0.85~133.11
肌醇	3.86 ± 2.11	0.00 ~ 18.13	5.51 ± 2.86	0.00 ~ 31.22
糖醇	61.21 ± 47.72	3.37~444.81	117.03 ± 80.14	10.32 ~544.74
海藻糖	22.14 ± 15.73	7.12~202.80	46.24 ±27.52	3.09 ~343.60
葡萄糖	62.01 ± 58.64	4.76~399.76	95.39 ± 91.43	11.97~567.58
果糖	7.41 ± 4.73	1.92~58.12	21.73 ± 10.04	4.38~77.84
糖	90.21 ± 77.33	9.85~459.82	162.09 ±115.23	34.71~881.93
总糖	600.02 ± 399.13	66.12 ~ 3 389.08	792.34 ± 510.10	116.52 ~ 4 302.30

1) 正体表示单体化合物 斜体表示化合物类别

表 4 不同地区糖类化合物总质量浓度的比较

Table 4	Comparison of total measured saccharides in different regions

采样地点	类型	采样时间	颗粒物类型	浓度范围/ng•m ⁻³	文献	
中国北京連化国	HT IN	11月~次年10月	PM _{2.5}	600.02 (66.12 ~ 3 389.08)	★四穴	
中国北京肩子四	城区		PM_{10}	792.34 (116.52~4302.30)	半妍九	
	森林	7月	PM _{2.5}	61 (32 ~ 115)	[19]	
美国德州 San Augustine	乡村	11月~次年7月	PM _{2.5}	70.4 (15.4 ~ 355.1)		
美国德州 Clarksville	乡村	1~7月	PM _{2.5}	128.4 (7.5 ~ 372.2)	[20]	
美国德州 Dallas	城区	1~7月	PM _{2.5}	52.4 (15.8 ~ 196.0)	[20]	
美国亚利桑那州 Higley	农业地区	1~4月	PM _{2.5}	24.1 (1.1~83.0)		
		春季		84(38 ~ 129)		
山国季港大学校园	郊区	夏季	PM _{2.5}	133(83 ~ 175)	[21]	
十国首花八子仪四		秋季		375(70 ~ 1316)		
		冬季		292(88 ~683)		
美国缅因州 Howland forest	森林	5~10月	PM _{2.5}	10 ~ 180	[22]	
	道路边	9~10月		17 ~ 134		
却成	城市	11~12月	PM _{2.5}	10 ~ 537	[18]	
גען יותן	郊区	1~6月		14 ~1 085		
	乡村	1~12月		1 ~43		
中国广州	城区	春季	TSP	399.7	[7]	
中国上海	城区	/	PM _{2.5}	268		
中国上海	郊区	/	PM _{2.5}	340	[o]	

2.2 脱水糖

脱水糖,主要包括左旋葡聚糖以及少量的甘露

聚糖和阿拉伯聚糖. $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 中脱水糖质量浓度的月均变化分别见图 3. 脱水糖集中分布在细颗

粒物($PM_{2.5}$)中, $PM_{2.5}$ 中的含量占到了 PM_{10} 中的 85%左右.这种现象也验证了左旋葡聚糖等生物质 燃烧排放的颗粒物都以细颗粒物为主^[18,20,23,24]. 从图 3 中可以看出脱水糖在秋季 11 月浓度最高,在 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 中浓度分别为(1349.42 ± 798.80) ng·m⁻³和(1804.09 ± 839.93) ng·m⁻³; 最低脱水 糖的月均浓度出现在 5 月,在 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 中浓度 分别为(128.93 ± 70.15) ng·m⁻³和(161.59 ± 102.22) ng·m⁻³.在 $PM_{2.5}$ 中,脱水糖最高的月平均 浓度(11 月) 是最低月平均浓度(5 月)的 10.5 倍, PM_{10} 中的为 11.2 倍.北京地区生物质燃烧的季节 主要为 3 个阶段:麦收(6 月)、秋收(9~10 月)和 秋季落叶(11 月),本研究脱水糖浓度在这些生物质 燃烧的月份均呈现了高值特征,其中以 6 月麦收秸 秆燃烧的现象最为明显(见图 3).



Fig. 3 Monthly variation of anhydrosugar concentrations in PM_{2.5} and PM₁₀

2.3 糖

糖是植物储藏、积累和运输糖分的主要形式, 主要包括葡萄糖、海藻糖以及果糖,在粗、细颗粒 物中均有分布. PM, 和 PM, 中糖质量浓度的月均 变化见图 4. 从中可以看出糖在夏、秋季节高于冬、 春季节.北京大气气溶胶中糖的浓度水平最高出现 在7月,在PM2.5和PM10中浓度分别为(129.85 ± 91.01) ng•m⁻³和(241.36±138.76) ng•m⁻³,最低 的浓度出现在 5 月,在 PM25和 PM10中浓度分别为 (46.58 ± 24.64) ng·m⁻³ 和 (96.02 ± 40.93) ng•m⁻³. 秋季糖浓度偏高,可能与植物生长规律和 农业活动相关.秋天是农作物和水果成熟的季节, 农作物收割、水果采摘和农田耕作都可能对大气气 溶胶中葡萄糖浓度增加产生重要的影响.相比较而 言 PM₁₀中的3 种糖含量的月变化特征比 PM₂₅的显 著、PM25中的3种糖含量在全年不同月份基本保持 在一定的浓度范围,这可能是与粗、细颗粒物中不

同的主要糖的来源相关.细颗粒物中糖主要来自土 壤的再悬浮作用,而粗颗粒物在不同季节的主要来 源会不同,如在夏季的植被排放,秋季的落叶腐烂、 农作物收割都会对粗颗粒物中的糖产生明显的贡献 作用^[25].



Fig. 4 Monthly variation of sugar concentrations in PM2 5 and PM10

2.4 糖醇

糖醇类化合物是由生物源一次排放的,包括甘 露糖醇、阿拉伯糖醇、丙三醇、2-甲基丁四醇和少 量的木糖醇、苏糖醇、肌醇等.除2-甲基丁四醇之 外 其余的糖醇类化合物在粗、细颗粒物中均有分 布. 2-甲基丁四醇 ,是前体物异戊二烯的光化学反 应产物 常被用作生物源二次有机气溶胶异戊二烯 SOA 的分子示踪物,主要分布在细颗粒物中^[8].糖 醇在真菌体内起存储或转移糖类化合物和调节渗透 压的作用,尤其以甘露糖醇和阿拉伯糖醇为主,是真 菌干重的主要成分,常被看作是真菌气溶胶的分子 示踪物^[16,25~29].PM_{2.5}和 PM₁₀中糖醇质量浓度的月 均变化见图 5. 从中可以看出糖醇的浓度水平在夏、 秋季节明显高于冬、春季节. 6~12 月的糖醇类化 合物总量的浓度均保持在较高的范围 其中最高月 份出现 11 月,在 PM25和 PM10 中的浓度分别为 (124.74 ± 89.81) ng•m⁻³ 和 (221.74 ± 144.20)



ng•m⁻³; 最低浓度出现在5月 在 PM_{2.5}和 PM₁₀中的 浓度分别为(23.79 ± 17.19) ng•m⁻³和(61.46 ± 42.86) ng•m⁻³.

2.5 糖类化合物的来源分析

大气气溶胶中糖类化合物组分的来源十分广 泛: 既包括城、郊裸露地表土壤的悬浮,沙尘传输 活动,也包括动、植物碎屑以及农田翻耕活 动^[20,30,31];此外,真菌、花粉以及生物质燃烧等均 对城市颗粒物中的糖类化合物组分均会产生显著贡 献^[28,30]. Fu 等^[30]应用 PMF 源解析模型研究发现, 韩国济州岛大气气溶胶中的糖类化合物主要分为5 类 包括生物质燃烧、真菌孢子、沙尘、花粉和果 糖/葡萄糖富集源. 本研究应用 PMF 源解析模型对 北京城区采集的 PM₁₀ 中糖类化合物的进行来源分 析,共274个样品.在PMF模型分析中,确定各种组 分的检测限,设定3~7因子分别运行 PMF,每种因 子各计算 30 次. 根据 PMF 模型分析结果的稳定 性^[28]得出6因子是北京大气气溶胶中糖类化合物 最优化的来源解析,结果如图6所示.从中可以看 出左旋葡聚糖和甘露聚糖主要集中在因子1中,因

子1 包含左旋葡聚糖和甘露聚糖的量分别占到了其 总量 82.24% 和 92.61%.因为这两种化合物主要 来自与生物质中纤维素和半纤维素的高温燃烧产 物,说明因子1主要来自于生物质燃烧排放源的贡 献. 因子2 是以2-甲基丁四醇为特征 2-甲基丁四 醇占到了其总量 90.71%. 2-甲基丁四醇 ,是全球排 放量最大的生物源 VOC——异戊二烯光化学氧化 产物 所以因子2 主要来自于异戊二烯 SOA 排放源 的贡献. 甘露糖醇和阿拉伯糖醇主要集中在因子3 中,分别占到了因子3总量80.90%和74.81%.这 两种糖醇为真菌气溶胶的分子示踪物,说明因子3 主要来源于真菌气溶胶的贡献. 海藻糖主要集中在 因子4(77.09%) 而海藻糖广泛存在于真菌、海藻 以及无脊椎动物中,常被作为土壤再悬浮和沙尘传 输的重要分子示踪物用于大气气溶胶的源解析^[1]. 因此说明因子4主要来源于土壤再悬浮和沙尘的贡 献. 因子5 主要以丙三醇为特征,因子5 包含丙三 醇的量占到了其总量的 93.57%. 丙三醇在自然环 境中的来源非常广泛,微生物、植物以及生物燃烧 都会产生丙三醇,但是主要来源于植物,说明因子5



来源于一些丙三醇富集的排放源,如植被等.葡萄糖和果糖主要集中在因子6中,因子6中葡萄糖和 果糖分别占到总量的28.04%和28.44%.葡萄糖 和果糖都是植物体内最常见糖类化合物,广泛地存 在于植物的果实、种子、叶、花、根中.Fu等^[30]发 现果糖是多种花粉中含量最高的化合物,并将其作 为花粉的分子示踪物,因此说明因子6主要来自于 花粉和植物碎屑的排放源.而且因子3中葡萄糖占 其总量的32.20%,说明真菌气溶胶对大气气溶胶 中糖产生一定的贡献,这与 Elbert等^[29]对亚马逊真 菌气溶胶的研究结果一致.

3 结论

(1)北京市大气气溶胶中检出了14种糖类化 合物,包括:3种脱水糖,即左旋葡聚糖、甘露聚糖 和半乳聚糖;3种糖,即葡萄糖、果糖和海藻糖;8 种糖醇,即甘露糖醇、阿拉伯糖醇、2-甲基丁四醇 (2-甲基苏糖醇和2-甲基赤藓糖醇)、丙三醇、苏糖 醇、木糖醇和肌醇.

(2)北京城区(清华园采样点)PM_{2.5}和PM₁₀中
糖类化合物总浓度的范围分别为 66.12~3 388.08
ng•m⁻³和116.52~4 302.30 ng•m⁻³,年均值为分别为(600.02±399.13) ng•m⁻³和(792.34±510.10)
ng•m⁻³.

(3)北京市大气气溶胶中脱水糖、糖和糖醇三 类化合物存在明显季节变化特征:来源于生物质燃烧的脱水糖 秋冬季节明显高于春夏;而来源于生物源排放的糖和糖醇 冬季明显低于其他季节.

(4) 应用 PMF 源解析模型对北京城区全年 PM₁₀中糖类化合物进行来源分析. 结果表明,北京 大气气溶胶中的糖类化合物可以分为6种来源,包 括生物质燃烧、异戊二烯 SOA、沙尘、真菌孢子、 花粉及丙三醇富集源.

致谢:本实验在中国台湾"清华大学"Guenter Engling 教授的实验室完成 感谢实验室工作人员对 仪器分析使用方面提供的帮助.

参考文献:

- [1] Simoneit B , Elias V O , Kobayashi M , et al. Sugars-dominant water-soluble organic compounds in soils and characterization as tracers in atmospheric particulate matter [J]. Environmental Science & Technology , 2004 , 38(22) : 5939–5949.
- [2] Després V R , Huffman J A , Borrows S , et al. Primary biological aerosol particles in the atmosphere: a review [J]. Tellus B , 2012 , 64: 15598 , doi: 10.3402/tellusb.v64i0.15598.
- [3] He K B , Yang F M , Ma Y L , et al. The characteristics of PM2.5

in Beijing , China [J]. Atmospheric Environment , 2001 , **35** (29): 4959-4970.

- [4] Wang W, Wu M H, Li L, et al. Polar organic tracers in PM_{2.5} aerosols from forests in eastern China [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2008, 8(24): 7507–7518.
- [5] Fu P Q, Kawamura K, Chen J, et al. Diurnal variations of organic molecular tracers and stable carbon isotopic compositions in atmospheric aerosols over Mt. Tai in the North China Plain: an influence of biomass burning [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2012, 12(4): 8359–8375.
- [6] Zhang T, Claeys M, Cachier H, et al. Identification and estimation of the biomass burning contribution to Beijing aerosol using levoglucosan as a molecular marker [J]. Atmospheric Environment, 2008, 42(29): 7013–7021.
- [7] 马社霞,王真真,毕新慧,等.广州大气气溶胶中糖类化合物的组成及主要来源[J].科学通报,2009,54(17):2562-2567.
- [8] 李曼, 仲勉, 荆亮, 等. 上海 PM_{2.5} 中糖类化合物的组成及来 源分析 [J]. 上海大学学报(自然科学版), 2013, 19(4): 387-392.
- [9] 王静,王睛,向文胜. 色谱法在糖类化合物分析中的应用 [J]. 分析化学,2001,29(2): 222-227.
- [10] 潘媛媛,梁立娜,蔡亚岐,等. 高效阴离子交换色谱-脉冲安 培检测法分析啤酒和麦汁中的糖 [J]. 色谱,2008,26(5): 626-630.
- [11] Engling G , Carrico C M , Kreldenweis S M , et al. Determination of levoglucosan in biomass combustion aerosol by highperformance anion-exchange chromatography with pulsed amperometric detection [J]. Atmospheric Environment , 2006 , 40(Supplement 2): 299–311.
- [12] Liang L L , Engling G , Duan F K , et al. Characteristics of 2– Methyltetrols in Ambient Aerosol in Beijing , China [J]. Atmospheric Environment ,2012 ,59: 376–381.
- [13] Burshtein N, Lang-Yona N, Rudich Y. Ergosterol, arabitol and mannitol as tracers for biogenic aerosols in the eastern Mediterranean [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2011, 11(2): 829–839.
- [14] Ho F K , Engling G , Ho S S H , et al. Seasonal variations of anhydrosugars in PM_{2.5} in the Pearl River Delta Region , China
 [J]. Tellus B , 2014 , 66: 22577 , doi: 10.3402/tellusb. v66.22577.
- [15] Yang Y H, Chan C Y, Tao J, et al. Observation of elevated fungal tracers due to biomass burning in the Sichuan Basin at Chengdu City, China [J]. Science of the Total Environment, 2012, 431: 68–77.
- [16] Zhang T , Engling G , Chan C Y , et al. Contribution of fungal spores to particulate matter in a tropical rainforest [J]. Environmental Research Letters , 2010 , 5 (2): 024010 , doi: 10.1088/1748-9326/5/2/024010.
- [17] 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.

- [18] Yttri K E , Dye C , Kiss , G. Ambient aerosol concentrations of sugars and sugar-alcohols at four different sites in Norway [J]. Atmospheric Chemistry and Physics ,2007 ,7(16): 4267-4269.
- [19] Graham B , Guyon P , Taylor P E , et al. Organic compounds present in the natural Amazonian aerosol: characterization by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Geophysical Research , 2003 , 108 (D24): 4766 , doi: 10.1029/ 2003JD003990.
- [20] Jia Y L, Clements A L, Fraser M P. Saccharide composition in atmospheric particulate matter in the southwest US and estimates of source contributions [J]. Journal of Aerosol Science, 2010, 41(1): 62–73.
- [21] Wan E C H , Yu J Z. Analysis of sugars and sugar polyols in atmospheric aerosols by chloride attachment in liquid chromatography/negative ion electrospray mass spectrometry [J]. Environmental Science & Technology , 2007 , 41 (7): 2459– 2466.
- [22] Medeiros P M, Conte M H, Weber J C, et al. Sugars as source indicators of biogenic organic carbon in aerosols collected above the Howland Experimental Forest, Maine [J]. Atmospheric Environment, 2006, 40(9): 1694–1705.
- [23] Simoneit B R T , Schauer J J , Nolte C G , et al. Levoglucosan , a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles
 [J]. Atmospheric Environment , 1999 , 33(2): 173–182.
- [24] Fuzzi S , Decesari S , Facchini M C , et al. Overview of the inorganic and organic composition of size-segregated aerosol in Rondônia , Brazil , from the biomass-burning period to the onset of the wet season [J]. Journal of Geophysical Research-

Atmospheres , 2007 , **112** (D1): D01201 , doi: 10.1029/2005JD006741.

- [25] Liang L L , Engling G , He K B , et al. Evaluation of fungal spore characteristics in Beijing , China , based on molecular tracer measurements [J]. Environmental Research Letter , 2013 , 8 (1): 014005 , doi: 10.1088/1748-9326/8/1/014005.
- [26] Claeys M , Graham B , Vas G , et al. Formation of secondary organic aerosols through photooxidation of isoprene [J]. Science , 2004 , 303(5661): 1173–1176.
- [27] Bauer H , Claeys M , Vermeylen R , et al. Arabitol and mannitol as tracers for the quantification of airborne fungal spores [J]. Atmospheric Environment , 2008 , 42(3): 588-593.
- [28] Bauer H, Schueller E, Weinke G, et al. Significant contributions of fungal spores to the organic carbon and to the aerosol mass balance of the urban atmospheric aerosol [J]. Atmospheric Environment, 2008, 42(22): 5542-5549.
- [29] Elbert W, Taylor P E, Andreae M O, et al. Contribution of fungi to primary biogenic aerosols in the atmosphere: wet and dry discharged spores, carbohydrates, and inorganic ions [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2007, 7 (17): 4569– 4588.
- [30] Fu P Q , Kawamura K , Kobayashi M , et al. Seasonal variations of sugars in atmospheric particulate matter from Gosan , Jeju Island: Significant contributions of airborne pollen and Asian dust in spring [J]. Atmospheric Environment , 2012 , 55: 234–239.
- [31] 梁林林. 北京生物源气溶胶理化特征及其对有机气溶胶贡献 的研究[D]. 北京:清华大学,2014.
- [32] Paatero P , Tapper U. Positive matrix factorization: a nonnegative factor model with optimal utilization of error estimates of data values [J]. Environmetrics , 1994 , 5(2): 111–126.