

厦门城区大气颗粒物 PM₁₀ 中有机酸源谱特征分析

杨冰玉^{1,2}, 黄星星^{1,2}, 郑桢^{1,2}, 刘碧莲^{1,2}, 吴水平^{1,2*}

(1. 厦门大学近海海洋环境科学国家重点实验室, 厦门 361005; 2. 厦门大学环境与生态学院, 厦门 361005)

摘要: 对厦门城区大气颗粒物 PM₁₀ 中有机酸的可能来源, 如烹调油烟、生物质燃烧颗粒、汽车尾气和土壤/路面扬尘等 4 种不同排放源, 采用再悬浮混合箱得到 PM₁₀ 样品。采用 BF₃/正丁醇衍生-GC/MS 分析方法, 测定了包括二元羧酸、脂肪酸和芳香酸共 15 种有机酸。结果表明, 烹调油烟中有机酸的含量远高于其它颗粒物, 最高可达 53%, 其中亚油酸和油酸的含量最高, 为 24% ± 14%; 而汽车尾气颗粒物中乙二酸的含量最高, 其次为邻苯二甲酸 Ph; 汽油燃烧颗粒物中己二酸与壬二酸的比值显著高于其它样品, 可用于环境大气中二元羧酸的人为和生物来源的定性判断。除发电机排放样品外, 其它样品中丙二酸与丁二酸的比值(0.07~0.44) 远低于环境样品中该比值范围(0.61~3.93), 表明丙二酸与丁二酸的比值可用于环境大气中二元羧酸的一次/二次来源的定性判断。

关键词: 可吸入颗粒物; 有机酸; 再悬浮装置; 源谱特征; 来源分析

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)01-0008-07

Compositions of Organic Acids in PM₁₀ Emission Sources in Xiamen Urban Atmosphere

YANG Bing-yu^{1,2}, HUANG Xing-xing^{1,2}, ZHENG An^{1,2}, LIU Bi-lian^{1,2}, WU Shui-ping^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Marine Environmental Science, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 2. College of the Environment and Ecology, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: The possible organic acid emission sources in PM₁₀ in Xiamen urban atmosphere such as cooking, biomass burning, vehicle exhaust and soil/dust were obtained using a re-suspension test chamber. A total of 15 organic acids including dicarboxylic acids, fatty acids and aromatic acids were determined using GC/MS after derivatization with BF₃/n-butanol. The results showed that the highest total concentration of 15 organic acids (53%) was found in cooking emission and the average concentration of the sum of linoleic acid and oleic acid was 24% ± 14%. However, oxalic acid was the most abundant species followed by phthalic acid in gasoline vehicle exhaust. The ratios of adipic to azelaic acid in gasoline combustion emissions were significantly higher than those in other emission sources, which can be used to qualitatively differentiate anthropogenic and biological source of dicarboxylic acids in atmospheric samples. The ratios of malonic to succinic acid in source emissions (except gasoline generator emissions) were lower (0.07-0.44) than ambient PM₁₀ samples (0.61-3.93), which can be used to qualitatively differentiate the primary source and the secondary source of dicarboxylic acids in urban PM₁₀.

Key words: PM₁₀; organic acids; re-suspension test chamber; source composition; source identification

有机酸是大气气溶胶中的一类重要的水溶性有机物, 主要包括饱和脂肪酸、不饱和脂肪酸、二元羧酸、芳香酸等^[1]。这些有机酸由于蒸气压较低, 极易富集在气溶胶颗粒物上, 减少颗粒表面张力而影响云凝结核的形成, 从而增强云的反射, 影响全球的能量平衡^[2,3]。有研究表明, 低分子量有机酸是偏远地区大气降水酸度的重要贡献者, 如贵阳市 3 种主要有机酸(甲酸、乙酸和二乙酸)贡献了 18.7% 的自由酸, 而尚重镇的有机酸对自由酸的贡献量达到 58.1%^[4,5]。此外大气气溶胶中的有机酸还会对人体健康产生不良影响, 诱发呼吸系统和心血管系统疾病。尽管食用油中的亚油酸和油酸等不饱和脂肪酸对人体健康有益, 但烹调油烟中此类化合物的大量存在却会影响人的呼吸道黏膜, 造成健康受

损^[6]。

大气颗粒物中的有机酸除一次排放源贡献外, 也存在大气光化学二次转化的贡献, 导致大气颗粒物中有机酸的来源解析复杂化^[7]。国内外很多城市已经开展了大气气溶胶中有机酸的来源与分布研究, 不同城市大气颗粒物中有机酸的季节变化规律存在差异, 如北京大气颗粒物中的有机酸表现为冬低夏高, 而香港则是夏低冬高^[8,9], 因此在有机酸来源解析时需要同时考虑有机酸的排放源和气候因素

收稿日期: 2012-03-01; 修订日期: 2012-05-04

基金项目: 国家自然科学基金项目(40971257, 41171365); 环境保护公益性行业科研专项(201009004); 福建省自然科学基金计划项目(2009J05106)

作者简介: 杨冰玉(1986~), 女, 硕士, 主要研究方向为大气颗粒物的有机组成, E-mail: yangbingyu0505@126.com

* 通讯联系人, E-mail: wsp@xmu.edu.cn

的作用。目前对有机酸一次排放源的研究主要集中在机动车尾气^[10]、烹调油烟^[11]和生物质燃烧^[12]等方面。香港隧道 PM_{2.5} 中有机酸的分析显示,含量最高的是乙二酸和邻苯二甲酸,其次是丙二酸和丁二酸,说明机动车尾气是有机酸的直接来源之一^[13]。Zhao 等^[11]对河南和广东菜式的烹调油烟进行了分析,测定了戊二酸至癸二酸的 6 种二元羧酸,其中壬二酸和辛二酸的浓度最高。1997 年印度尼西亚森林大火产生的气溶胶中的二元羧酸谱分布研究显示,乙二酸的浓度最高,其次是丁二酸和丙二酸^[14]。以上分析显示,不同的一次排放源产生的有机酸存在差别,在一定条件下可根据有机酸的相对谱分布对其来源进行定性分析。

本研究针对城区大气颗粒物 PM₁₀ 中有机酸可能存在的一次排放源,分别对土壤/路面尘、生物质燃烧、烹调油烟、汽车尾气等排放源进行了模拟采样与组成分析,获得了不同排放源有机酸的排放特征,以期为进一步大气颗粒物中有机酸的来源分析提供参考。

1 材料与方法

1.1 样品采集

1.1.1 源样品采集

取 5 g 左右经过筛(150 目)、干燥的城区绿化带土壤和路面尘源样品,置于不锈钢滤网构成的进样头中,并由过滤后的洁净空气吹入再悬浮箱中(图 1),再悬浮 10 min 后用 2 张石英滤膜平行采集 PM₁₀ 颗粒物,采样流速 100 L·min⁻¹,采样时间 10 min,平行采集得到土壤/路面扬尘样品。采样前后需对混合箱内壁进行清洗,并开启抽气泵抽气 20

min,降低混合箱内颗粒物的本底干扰。

分别称取食用油(多力牌橄榄葵花油)5 g、青菜(生菜)70~80 g 和猪肉(五花肉)50 g,分别进行食用油、食用油+青菜、猪肉、猪肉+青菜和食用油+猪肉+青菜的烹调油烟采集。操作时将电磁炉置于再悬浮箱的两个采样头中间,按照正常炒菜程序进行(200℃,3~5 min)。结束后,关上再悬浮箱的箱门,开启抽气泵,采集 10 min。

分别称取干燥后的高山榕树叶 15 g、紫荆树叶 8 g、柠檬桉树叶 10 g、木材(柳树)10 g 和芒果树叶 10 g 分别置于圆柱形香炉(放置于两个采样头中间)中进行生物质燃烧模拟采样。为使其燃烧充分,燃烧前滴加约 1 mL 酒精助燃,待其燃烧完全后,开启抽气泵,采集 10 min。

汽油发电机(本田)和小型汽油货车(五菱)在运行 2 min 后,利用导管将尾气通过再悬浮箱的气体进样口泵入再悬浮箱,运行时间 5 min,关闭进样口,开启抽气泵采样,采集 10 min。

1.1.2 环境样品采集

采样点设于厦门大学曾呈奎楼 6 楼楼顶(北纬 24°26'08"、东经 118°05'25" 楼顶距离地面约 20 m,采样时间为 2010 年 4 月~2011 年 3 月,每月 1 日、11 日和 21 日使用崂应 2031 型 PM₁₀ 大流量采样器昼夜连续采样,采样器额定流量为 1.05 m³·min⁻¹,每天采样时间为白天 08:00~17:30,夜间 18:00~06:00。

采样前将石英滤膜(Pall flex Tissue quartz 2500 QAT-UP 88 mm)置于马弗炉中焙烧 8 h(600℃),去除可能存在的杂质。采样前后滤膜都置于恒温恒湿箱(DEA-98D,厦门德仪设备有限公司)中平衡 24 h(温度 20~23℃,湿度 20%~30%)称重(METTLER AE240),剪取 1/2 或 1/4 张滤膜进行有机酸的测定。

1.2 有机酸的分析方法

目前成熟的有机酸分析方法有离子色谱法^[15,16]、毛细管电泳法^[17]和 GC-MS 法^[18~20]等。本实验采用甲醇萃取^[21],用衍生剂将有机酸酯化后^[22],再由 GC-MS 检测衍生后生成的丁酯和二丁酯化合物。具体操作为:将滤膜剪成 1 cm² 大小的碎片,放入棕色玻璃管中,加入 20 mL 甲醇浸泡过夜,超声萃取 3 次,每次 30 min。将提取液合并后,旋转蒸发浓缩至 1 mL 左右,经装有 5 g 无水硫酸钠的小柱脱水,用带磨口的离心管收集,再用 5 mL 甲醇分多次洗涤容器和无水硫酸钠小柱,合并洗涤液,

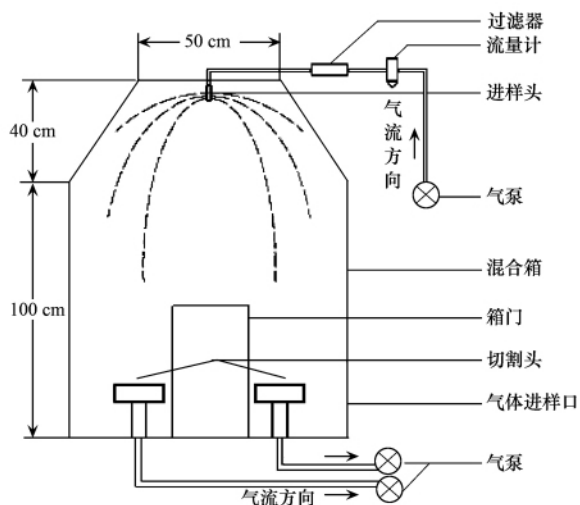


图 1 再悬浮装置结构示意图

Fig. 1 Structure of re-suspension test chamber

旋转蒸发浓缩至近干. 向浓缩近干的离心管中加入 0.3 mL 14% BF_3 /正丁醇(SUPELCO, USA), 反复润洗离心管底部内壁以减少残留, 将样品快速转移到 10 mL 螺口玻璃试管中, 密封并于 100°C 水浴锅中酯化反应 30 min. 自然冷却至室温后, 加入 3 mL 高纯水、0.3 mL 乙腈, 略微振荡, 再加入 5 mL 正己烷振荡 3 min 萃取有机相, 弃去水相, 然后再用 3 mL 高纯水洗涤正己烷相两次, 以除去甲醇等极性物质. 用浓缩管收集正己烷相, 氮吹浓缩至约 200 μL , 再加入 10 μL 浓度为 50 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 $\text{C}_{24}\text{D}_{50}$ (SUPELCO, USA) 内标物进行体积校准.

分析的有机酸包括 9 种二元羧酸、2 种饱和脂肪酸、3 种不饱和脂肪酸和 1 种芳香酸(表 1). 上述有机酸标准及内标物均购置于 AccuStandard 公司. 使用 Agilent 6890GC-5973MSD 配 HP-5 MS 柱进行分析, 升温程序为: 初温 50°C, 保持 2 min 后以

30°C $\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 120°C, 再以 8°C $\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 300°C, 保持 10 min. 进样口温度为 250°C, 进样量为 1 μL (不分流进样), 载气为高纯氦气(99.999%), 以选择离子模式(SIM)进行检测(表 1).

配置不同浓度的有机酸标样(0.1 ~ 50 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$), 以生成有机酸丁酯和二丁酯衍生物的仪器响应值对应的有机酸浓度进行工作曲线绘制(表 2). 样品测试过程中同时进行空白样品检测, 除 di-C₂、di-C₃、di-C₅、di-C₆ 和 di-C₇ 外, 其它化合物在空白样品中都有检出, 其中以 Ph(0.30 $\mu\text{g} \pm 0.12 \mu\text{g}$)、C_{16:0}(0.50 $\mu\text{g} \pm 0.23 \mu\text{g}$) 和 C_{18:0}(0.48 $\mu\text{g} \pm 0.27 \mu\text{g}$) 的空白值为最高. 平行样测定结果显示, 除 di-C₂ 和 di-C₁₀ 外, 其它化合物的平均相对偏差(\bar{d})都小于 15%, 表明样品采集和分析方法的精度较好(表 2). 样品的最终结果经空白校正, 以平行样的平均值给出($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$).

表 1 有机化合物的简称、分子量、衍生物名称及 GS/MS 主要碎片离子峰

Table 1 Abbreviation, molecular weight and names of derivation products of organic acids and their detection ions in GS/MS

有机酸	简称	分子式	相对分子质量	衍生后产物名称	检测离子(m/z)	定量离子(m/z)
乙二酸	di-C ₂	C ₂ H ₂ O ₄	90	乙二酸二丁酯	57, 103, 73	57
丙二酸	di-C ₃	C ₃ H ₄ O ₄	104	丙二酸二丁酯	105, 57, 87	105
丁二酸	di-C ₄	C ₄ H ₆ O ₄	118	丁二酸二丁酯	101, 57, 157	101
戊二酸	di-C ₅	C ₅ H ₈ O ₄	132	戊二酸二丁酯	115, 171, 87	115
己二酸	di-C ₆	C ₆ H ₁₀ O ₄	146	己二酸二丁酯	185, 129, 111	185
庚二酸	di-C ₇	C ₇ H ₁₂ O ₄	160	庚二酸二丁酯	199, 143	199
辛二酸	di-C ₈	C ₈ H ₁₄ O ₄	174	辛二酸二丁酯	213, 157	213
壬二酸	di-C ₉	C ₉ H ₁₆ O ₄	188	壬二酸二丁酯	227, 171, 152	227
癸二酸	di-C ₁₀	C ₁₀ H ₁₈ O ₄	202	癸二酸二丁酯	241, 185	241
邻苯二甲酸	Ph	C ₈ H ₆ O ₄	166	邻苯二甲酸二丁酯	149, 223	149
十六烷酸	C _{16:0}	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	十六烷酸丁酯	257, 239	257
十八烷酸	C _{18:0}	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	284	十八烷酸丁酯	285	285
亚油酸	C _{18:2}	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280	亚油酸丁酯	263, 336	263
油酸	C _{18:1}	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282	油酸丁酯	265, 338	265
反油酸	t-C _{18:1}	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282	反油酸丁酯	265	265

2 结果与讨论

2.1 不同排放源 PM₁₀ 中有机酸的浓度分析

表 3 汇总了不同排放源排放 PM₁₀ 中各有机酸的浓度. 可以看出, 15 种有机酸在所有尘源 PM₁₀ 样品中都有检出, 但不同尘源样品中有机酸的含量与分布存在明显差异. 如烹调油烟样品中的有机酸的含量远高于其它样品, 最高达 53%, 其中 C_{18:2} 和 C_{18:0} 两者的平均含量为 24% \pm 14%, 但芳香酸的含量普遍偏低; 使用植物油的油烟样品中 5 种脂肪酸的分布均以 C_{18:2} 的含量为最高, 其次为 C_{18:1}, 说明烹调过程中油滴本身的溅射与受热挥发可能是油烟颗粒物中脂肪酸的主要来源; 相比于单纯植物油和

猪肉, 添加青菜进行烹调产生的油烟中二元羧酸的含量明显降低, 可能与青菜加入后植物油和猪肉的受热面积减少, 有机酸的排放量受抑制有关; 汽油发动机(发电机和小货车)中汽油燃烧产生的废气中 Ph 的浓度普遍高于其它样品, 介于 0.20 ~ 1.84 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 之间, 说明汽车尾气可能是大气颗粒物中芳香酸的一个重要来源; 无论是发电机还是小货车, 引擎在高负荷条件下, 其排放产生的 PM₁₀ 颗粒物中有机酸的浓度都较低, 可能与高负荷情况下发动机引擎产生了更多的黑炭颗粒, 导致颗粒物中相应的有机酸浓度降低, 或者由于有机酸和黑炭具有不同的排放机制; 木材燃烧产生的 PM₁₀ 中二元羧酸的浓度普遍高于其它树叶燃烧产生 PM₁₀ 中相应的二

表 2 仪器分析工作曲线、空白值及平行样平均相对偏差

Table 2 Standard curves, blank values and average relative deviation of parallel samples for instrument analysis

有机酸	工作曲线	可决系数(R^2)	空白值($n=6$) / μg	平均相对偏差(\bar{d}) /%
乙二酸	$y=0.0000339x-3.94$	0.99	ND ¹⁾	18.9
丙二酸	$y=0.0000097x-0.62$	0.98	ND	7.5
丁二酸	$y=0.0000013x+1.71$	0.98	0.09 ± 0.06	3.0
戊二酸	$y=0.0000024x+2.30$	0.97	ND	8.9
己二酸	$y=0.0000046x+2.09$	0.98	ND	8.3
庚二酸	$y=0.0000052x+1.87$	0.98	ND	7.8
辛二酸	$y=0.0000034x+1.24$	0.99	0.07 ± 0.03	8.0
壬二酸	$y=0.0000037x+0.96$	0.99	0.09 ± 0.05	6.8
癸二酸	$y=0.0000044x+0.73$	0.99	0.01 ± 0.06	15.3
邻苯二甲酸	$y=0.0000008x-0.83$	0.99	0.30 ± 0.12	13.5
十六烷酸	$y=0.0000079x+0.22$	0.99	0.50 ± 0.23	14.8
十八烷酸	$y=0.0000088x+0.39$	0.99	0.48 ± 0.27	8.2
亚油酸	$y=0.0000473x+0.78$	0.99	0.10 ± 0.04	11.8
油酸	$y=0.0000174x+0.42$	0.99	0.05 ± 0.04	14.3
反油酸	$y=0.0000213x+0.44$	0.99	0.08 ± 0.06	6.6

1) ND 表示未检出

表 3 不同源样 PM₁₀ 中有机酸的浓度分布¹⁾ / $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ Table 3 Concentration distribution of organic acids in PM₁₀ from different sources / $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$

化合物	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
di-C ₂	4.91	0.61	4.84	4.78	2.59	1.79	0.50	2.76	1.25	0.73	0.10	0.01	0.30	0.39	0.01	0.03	2.59	0.63
di-C ₃	0.06	0.02	0.03	0.05	0.02	0.03	0.08	0.05	0.03	0.02	0.01	0.003	0.01	0.03	0.005	0.01	0.12	0.01
di-C ₄	0.58	0.14	0.40	0.62	0.21	0.14	0.23	0.77	0.12	0.19	0.02	0.01	0.04	0.07	0.002	0.01	0.29	0.03
di-C ₅	0.72	0.11	0.32	0.64	0.10	0.07	0.12	0.35	0.05	0.06	0.01	0.01	0.01	0.03	0.003	0.01	0.15	0.01
di-C ₆	0.48	0.06	0.18	0.42	0.04	0.06	0.08	0.09	0.03	0.02	0.01	0.01	0.01	0.03	0.01	0.03	0.05	0.005
di-C ₇	0.46	0.05	0.14	0.34	0.03	0.06	0.07	0.19	0.04	0.03	0.004	0.004	0.005	0.02	0.001	0.005	0.01	0.001
di-C ₈	0.54	0.06	0.14	0.36	0.04	0.11	0.09	0.79	0.06	0.05	0.01	0.01	0.01	0.05	0.002	0.01	0.02	0.002
di-C ₉	1.62	0.19	0.27	0.84	0.15	0.56	0.35	2.63	0.21	0.18	0.02	0.02	0.03	0.27	0.01	0.02	0.04	0.005
di-C ₁₀	0.33	0.03	0.07	0.30	0.02	0.12	0.00	0.26	0.09	0.08	0.003	0.001	0.003	0.02	0.001	0.01	0.01	0.001
Ph	0.08	0.03	0.03	0.06	0.03	0.25	0.23	0.13	0.12	0.04	0.08	0.03	0.05	0.11	0.31	0.76	1.84	0.20
C _{16:0}	14.26	7.90	29.47	38.13	23.28	1.22	1.45	1.87	1.58	1.95	0.12	0.08	0.32	1.26	0.32	0.63	1.28	0.14
C _{18:0}	19.00	11.44	38.03	29.84	8.15	0.66	0.80	1.06	0.89	0.60	0.13	0.04	0.25	0.81	0.23	0.46	0.47	0.06
C _{18:2}	108.41	211.34	27.27	343.38	197.44	1.09	0.19	0.09	1.24	1.40	0.05	0.01	0.05	0.25	0.03	0.07	0.04	0.00
C _{18:1}	42.60	44.53	49.02	106.91	76.54	0.22	0.32	1.42	0.78	0.62	0.04	0.01	0.08	0.15	0.10	0.42	0.34	0.04
t-C _{18:1}	10.06	4.67	6.90	5.04	2.94	0.08	0.08	0.11	0.12	0.10	0.03	0.01	0.03	0.08	0.03	0.18	0.13	0.02
总和	204.13	281.18	157.10	531.72	311.59	6.44	4.59	12.57	6.62	6.07	0.63	0.25	1.20	3.58	1.06	2.64	7.38	1.17

1) 1. 植物油, 2. 青菜 + 植物油, 3. 猪肉, 4. 猪肉 + 植物油, 5. 猪肉 + 青菜 + 植物油, 6. 桉树叶, 7. 紫荆叶, 8. 木材, 9. 高山榕树叶, 10. 芒果树叶, 11. 土壤 1 号, 12. 土壤 2 号, 13. 路面尘 1 号, 14. 路面尘 2 号, 15. 发电机黑烟, 16. 发电机白烟, 17. 小货车小马力怠速尾气, 18. 小货车大马力怠速尾气

酸羧酸的浓度, 但脂肪酸的浓度差异并不明显; 与土壤样品相比较, 路面尘中有机酸的含量明显偏高, 可能与路面尘中含有更多来自大气沉降的有机酸有关。

假定常规炒菜时都使用植物油或动物油进行“炆锅”, 则植物油和猪肉在“炆锅”过程中 15 种有机酸的总排放因子分别为 $1.32 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.32 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。按照中国粮油学会油脂分会的有关调查统计, 中国人年均食用油消费量在 17 kg 左右, 且以传统烹调方式如煎炒烹炸等为主, 在缺乏有效

控制条件下, 烹调油烟可能是大气颗粒物中有机酸的一个重要来源, 尤其是在人口密度高度集中的居民区。据公安部交管局统计, 2010 年 9 月底, 我国机动车保有量达 1.99 亿辆, 其中汽车 8500 多万辆, 每年新增机动车 2000 多万辆。汽车迅速增加不仅带来了城市交通拥堵, 汽车尾气已成为许多大城市空气污染的主要来源。因此, 在研究其它汽车尾气污染物的同时, 同步排放的有机酸也需引起重视。洛杉矶地区的研究表明, 汽油车和柴油车尾气的二元羧酸的含量分别为大气气溶胶中有

机酸平均含量的 28 倍和 144 倍,说明机动车尾气是大气气溶胶中有机酸的一个重要来源^[23]. 另外,生物质燃烧和路面尘的再悬浮也是大气颗粒物中有机酸的可能来源.

2.2 排放源与环境样品中有机酸谱分布比较

北京大学的胡敏等以中国广东、四川、东北和湖南这 4 个具有代表性烹饪方式的地区作为研究对象,结果显示中国餐饮源中排放了大量的饱和脂肪酸($C_{16:0}$ 和 $C_{18:0}$)和不饱和脂肪酸($C_{18:1}$ 和 $C_{18:2}$),而测定的二元羧酸($di-C_4 \sim di-C_{10}$)中以 $di-C_9$ 所占百分比居高^[11]. 从表 3 中的数据可以看出,本研究烹调油烟中有机酸的测定结果也显示相对较高浓度的 $di-C_9$,可能来自于烹饪过程中在 C_9 位含不饱和双键的脂肪酸和脂类化合物的氧化降解^[24]. Kawamura 等^[23]对洛杉矶大气颗粒物中有机酸的可能排放源,如汽车尾气、路面尘和土壤中的二元羧酸($di-C_2 \sim di-C_{10}$)和 Ph 进行了分析,其中 $di-C_2$ 的含量最高,其次为 Ph,两者之和占上述化合物总量的 65% 以上. 本研究测定的汽车尾气中也是以 $di-C_2$ 和 Ph 的含量为最高,两者之和占所测定二元羧酸和邻苯二甲酸总量的 86% 以上,但土壤和路面尘样品中 $di-C_9$ 的相对含量偏高,可能采样点周边有较密集的居民区而受烹调油烟沉降影响有关.

生物质燃烧 PM_{10} 颗粒中二元羧酸的分布以 $di-C_2$ 占主,其次为 $di-C_4$ 和 $di-C_9$,3 种化合物占总二元羧酸的 61% 以上. Kundu 等^[12]对生物质密集燃烧期间气溶胶中二元羧酸的组成($di-C_2 \sim di-C_{10}$, Ph)进行了分析,结果表明,无论是白天还是晚上,

二元羧酸的组成都以 $di-C_2$ 的浓度为最高, $di-C_4$ 居其次,但 $di-C_9$ 的浓度很低,仅占 $di-C_2$ 浓度的 1.3% ~ 2.1%. 而本研生物质燃烧模拟测量得到的 $di-C_9$ 具有较高浓度,占 $di-C_2$ 浓度的 17% ~ 95%,这种差别存在的原因可能是由于生物质燃烧的种类存在区别,如本实验中木材燃烧相对于树叶能产生更多的 $di-C_9$,也可能与大气环境中存在其它排放 $di-C_9$ 的污染源有关.

2.3 二元羧酸特征比值比较

关于大气颗粒物中二元羧酸的来源定性判断主要基于 $di-C_3$ 与 $di-C_4$ 的比值($di-C_3/di-C_4$)及 $di-C_6$ 与 $di-C_9$ 的比值($di-C_6/di-C_9$). 较高的 $di-C_3/di-C_4$ 值反映了大气的光化学氧化作用对二元羧酸的贡献(大气环境下丁二酸可通过光化学反应生成丙二酸),而较高的 $di-C_6/di-C_9$ 值表明有更多人为来源的二元羧酸贡献(烟雾箱模拟结果认为己二酸来自环烯烃的光化学氧化,而环烯烃来自内燃机的燃烧排放). 本研究中 $di-C_3/di-C_4$ 比值介于 0.07 ~ 0.44 之间(发电机排放样品除外),而环境样品中该比值普遍偏高,介于 0.61 ~ 3.93 之间(表 4),说明环境大气中二元羧酸存在光化学二次转化来源. Kawamura 等^[7]研究发现东京城区大气颗粒物中 $di-C_3/di-C_4$ 比值与大气氧化物(O_3)之间存在显著正相关关系($R^2 = 0.63, n = 19$),认为 $di-C_4$ 在大气氧化作用下可转化为 $di-C_3$. Kumagai 等^[25]在日本关东平原大气颗粒物中有机酸的研究也发现,夏季大气细颗粒中 $di-C_3/di-C_4$ 比值(2.19)明显高于春季(0.94)和冬季(0.29).

表 4 不同地区大气颗粒物中丙二酸和丁二酸的比值

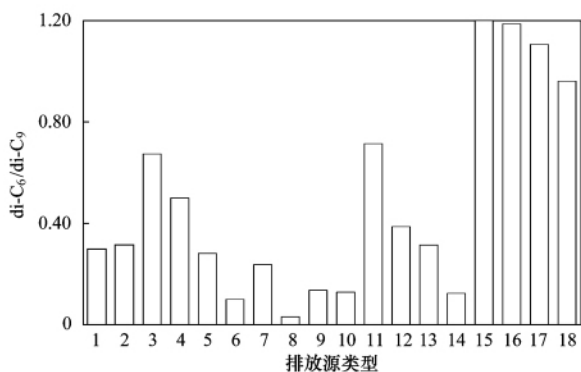
Table 4 Ratio of propylene acid and succinic acid in atmospheric particulates from different areas

项目	北京 ^[26]	东京 ^[7]	纽约 ^[27]	莱比锡 ^[28]	维也纳 ^[29]	南京 ^[20]	西北太平洋 ^[30]	北极 ^[31]	洛杉矶 ^[23]
颗粒类型	$PM_{2.5}$	TSP	TSP	TSP	TSP	$PM_{2.5}$	TSP	TSP	TSP
采集时间(年-月)	2002 ~ 2003	1988 ~ 1989	1991-10	1999-07	1997-06	2001-02	1990-09	1987 ~ 1988	1984
提取试剂	水	水	水	水	有机溶剂	水	水	水	水
$di-C_3/di-C_4$	1.00	1.49	0.82	1.89	2.09	0.61	3.93	0.66	0.51

不同排放源颗粒中 $di-C_6/di-C_9$ 比值介于 0.03 ~ 1.21 之间(图 2),其中生物质燃烧颗粒中该比值较低(介于 0.03 ~ 0.24,木材燃烧颗粒中该比值最低,为 0.03),而化石燃料燃烧颗粒中该比值普遍偏高(0.96 ~ 1.21),表明该比值可用于大气颗粒物中二元羧酸天然来源与人为来源的定性分析. 研究报道洛杉矶大气颗粒物中 $di-C_6/di-C_9$ 比值介于 0.74 ~ 40.0 之间,平均值为 17.2,认为汽车尾气是大气

环境中二元羧酸的重要来源之一^[23]; 南京春季大气 $PM_{2.5}$ 中 $di-C_6/di-C_9$ 比值白天和夜间的平均值分别为 0.78 和 0.97,认为生物源是气溶胶颗粒中有机酸的一个重要来源^[22].

表 5 显示的是不同季节厦门城区大气 PM_{10} 颗粒物中 $di-C_3$ 与 $di-C_4$ 的比值($di-C_3/di-C_4$)及 $di-C_6$ 与 $di-C_9$ 的比值($di-C_6/di-C_9$). 从 $di-C_3/di-C_4$ 的比值变化来看,夏季明显高于其它季节,同时白天比值



排放源类型说明见表 3

图 2 不同排放源 PM₁₀ 颗粒中 di-C₆ 与 di-C₉ 的比值(di-C₆/di-C₉)Fig. 2 Distribution of di-C₆/di-C₉ in PM₁₀ from different sources

高于夜晚(除秋季以外),而本研究中不同排放源 PM₁₀ 颗粒中 di-C₃/di-C₄ 比值介于 0.07~0.44 之间(发电机排放样品除外),远远低于实际样品中 di-C₃/di-C₄ 比值,说明大气中的光化学氧化作用产生的二次源对气溶胶有显著的贡献。大气样品中 di-C₆/di-C₉ 的比值介于 0.24~0.61 之间,没有明显的季节变化特征,白天 di-C₆/di-C₉ 的比值明显高于夜晚,而不同排放源颗粒中 di-C₆/di-C₉ 比值介于 0.03~1.21 之间,说明生物质燃烧和路面尘排放源对大气气溶胶中有机酸的贡献率比较低。同时结合采样地点周边环境分析,采样地点曾呈奎楼位于交通要道,周边居民区比较密集,因此判断烹饪油烟和汽车尾气是厦门市城区 PM₁₀ 颗粒物中有机酸的主要来源。

表 5 厦门城区大气 PM₁₀ 颗粒中 di-C₃/di-C₄ 与 di-C₆/di-C₉ 的季节变化Table 5 Seasonal variation of di-C₆/di-C₉ and di-C₃/di-C₄ in urban PM₁₀ of Xiamen

季节	di-C ₃ /di-C ₄		di-C ₆ /di-C ₉	
	白天	夜晚	白天	夜晚
春季	1.78	1.56	0.50	0.36
夏季	3.42	3.04	0.61	0.35
秋季	1.62	1.82	0.51	0.24
冬季	1.21	1.17	0.51	0.31

3 结论

(1) 城区大气颗粒物 PM₁₀ 中有机酸可能的排放源样品分析显示,烹饪油烟中有机酸的含量最高,其次是木材燃烧,而城区绿化带土壤中有机酸的含量最低。

(2) 土壤/路面扬尘中饱和脂肪酸的浓度略高于其它排放源;生物质燃烧排放源中二元羧酸浓度

百分比显著高于其它排放源,而木材燃烧产生的 PM₁₀ 中二元羧酸的浓度普遍高于其它树叶燃烧产生 PM₁₀ 中相应的二元羧酸的浓度。

(3) 烹调油烟中脂肪酸占有机酸总浓度的 95%~99%; Ph 在汽车尾气中的百分比(17%~30%)显著高于其它排放源(1%~12%),因此烹调油烟和汽车尾气可能是城区大气颗粒物中脂肪酸和芳香酸的主要贡献来源。

(4) 丙二酸与丁二酸的比值(di-C₃/di-C₄)及己二酸与壬二酸的比值(di-C₆/di-C₉)可用于环境大气中二元羧酸的一次/二次来源及人为/生物来源的定性判断。

参考文献:

- [1] Yokouchi Y, Ambe Y. Characterization of polar organics in airborne particulate matter [J]. *Atmospheric Environment*, 1967, **20**(9): 1727-1734.
- [2] Facchini M C, Mircea M, Fuzzi S, et al. Cloud albedo enhancement by surface-active organic solutes in growing droplets [J]. *Nature*, 1999, **401**(6750): 257-259.
- [3] Kerminen V M. Relative roles of secondary sulfate and organics in atmospheric cloud condensation nuclei production [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2001, **106**(D15): 17321-17333.
- [4] Galloway J N, Likens G E, Keene W C, et al. The composition of precipitation in remote areas of the world [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1982, **87**(C11): 8771-8786.
- [5] 徐刚,李心清,吕迎春,等. 大气降水中低分子有机酸的季节变化及对酸雨形成的贡献(以贵阳市和尚重镇为例) [J]. *科学通报*, 2009, **54**(17): 2568-2573.
- [6] Wrigge H, Zinserling J, Neumann P, et al. Spontaneous breathing improves lung aeration in oleic acid-induced lung injury [J]. *Anesthesiology*, 2003, **99**(2): 376-384.
- [7] Kawamura K, Ikushima K. Seasonal changes in the distribution of dicarboxylic acids in the urban atmosphere [J]. *Environmental Science and Technology*, 1993, **27**(10): 2227-2235.
- [8] Huang X F, Hu M, He L Y, et al. Chemical characterization of water-soluble organic acids in PM_{2.5} in Beijing, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**(16): 2819-2827.
- [9] Ho K F, Lee S C, Cao J J, et al. Dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and di-carbonyls in the urban roadside area of Hong Kong [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40**(17): 3030-3040.
- [10] Kawamura K, Steinberg S, Kaplan I R. Homologous series of C₁~C₁₀ monocarboxylic acids and C₁~C₆ carbonyls in Los Angeles air and motor vehicle exhausts [J]. *Atmospheric Environment*, 2000, **34**(24): 4175-4191.
- [11] Zhao Y L, Hu M, Slanina S, et al. Chemical compositions of fine particulate organic matter emitted from Chinese cooking [J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, **41**(1): 99-105.
- [12] Kundu S, Kawamura K, Andreae T W, et al. Molecular distributions of dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and α-

- dicarbonyls in biomass burning aerosols: implications for photochemical production and degradation in smoke layers [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, **10**(5): 2209-2225.
- [13] Wang H B, Kawamura K, Ho K F, *et al.* Low molecular weight dicarboxylic acids, ketoacids, and dicarbonyls in the fine particles from a roadway tunnel: possible secondary production from the precursors [J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, **40**(20): 6255-6260.
- [14] Narukawa M, Kawamura K, Takeuchi N, *et al.* Distribution of dicarboxylic acids and carbon isotopic compositions in aerosols from 1997 Indonesian forest fires [J]. *Geophysical Research Letters*, 1999, **26**(20): 3101-3104.
- [15] Yao X H, Fang M, Chak K C, *et al.* Characterization of dicarboxylic acids in PM_{2.5} in Hong Kong [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, **38**(7): 963-970.
- [16] Hsieh L Y, Kuo S C, Chen C L, *et al.* Origin of low-molecular-weight dicarboxylic acids and their concentration and size distribution variation in suburban aerosol [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, **41**(31): 6648-6661.
- [17] Soga T, Ross G A. Simultaneous determination of inorganic anions, organic acids, amino acids and carbohydrates by capillary electrophoresis [J]. *Journal of Chromatography A*, 1999, **837**(1-2): 231-239.
- [18] 段凤魁, 贺克斌, 刘咸德. 北京 PM_{2.5} 中有机酸的污染特征及来源 [J]. *环境科学学报* 2009, **29**(6): 1139-1145.
- [19] Narukawa M, Kawamura K, Li S M, *et al.* Dicarboxylic acids in the Arctic aerosols and snowpacks collected during ALERT 2000 [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, **36**(15-16): 2491-2499.
- [20] Wang G H, Niu S L, Liu C E, *et al.* Identification of dicarboxylic acids and aldehydes of PM₁₀ and PM_{2.5} aerosols in Nanjing, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, **36**(12): 1941-1950.
- [21] Limbeck A, Kraxner Y, Puxbaum H. Gas to particle distribution of low molecular weight dicarboxylic acids at two different sites in central Europe (Austria) [J]. *Journal of Aerosol Science*, 2005, **36**(8): 991-1005.
- [22] 牛红云, 陈洁, 王格慧, 等. 南京市大气气溶胶中二元羧酸昼夜变化研究 [J]. *环境科学研究*, 2005, **18**(6): 23-26.
- [23] 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**(1): 105-110.
- [24] Kawamura K, Steinberg S, Kaplan I R. Capillary GC determination of short-chain dicarboxylic acids in rain, fog, and mist [J]. *International Journal of Environment Analytical Chemistry*, 1985, **19**(3): 175-188.
- [25] Kumagai K, Iijima A, Shimoda M, *et al.* Determination of dicarboxylic acids and Levoglucosan in fine particle in the Kanto Plain, Japan, for source apportionment of organic aerosols [J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2010, **10**(3): 282-291.
- [26] 黄晓锋, 胡敏, 何凌燕, 等. 北京市大气气溶胶 PM_{2.5} 中水溶性有机酸的测定 [J]. *环境科学*, 2004, **25**(5): 21-25.
- [27] Khwaja H A. Atmospheric concentrations of carboxylic acids and related compounds at a semiurban site [J]. *Atmospheric Environment*, 1995, **29**(1): 127-139.
- [28] Röhl A, Lammel G. Low-molecular weight dicarboxylic acids and glyoxylic acid: seasonal and air mass characteristics [J]. *Environmental Science and Technology*, 2001, **35**(1): 95-101.
- [29] Limbeck A, Puxbaum H. Organic acids in continental background aerosols [J]. *Atmospheric Environment*, 1999, **33**(12): 1847-1852.
- [30] 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**(D3): 3501-3509.
- [31] Kawamura K, Kasukabe H, Barrie L A. Source and reaction pathways of dicarboxylic acids, ketoacids and dicarbonyls in arctic aerosols: one year of observations [J]. *Atmosphere Environment*, 1996, **30**(10-11): 1709-1722.