

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2016.12.2016051905

齐炜红, 刀谥, 吕怡兵, 等. 离子色谱快速测定大气颗粒物 ($\text{PM}_{2.5}$ 、 PM_{10}) 中的三种脱水聚糖[J]. 环境化学, 2016, 35(12): 2521-2527.

QI Weihong, DAO Xu, LV Yibing, et al. Rapid determination of three dehydration lycans in atmospheric particulate matter ($\text{PM}_{2.5}$, PM_{10}) by ion chromatography[J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(12): 2521-2527.

离子色谱快速测定大气颗粒物 ($\text{PM}_{2.5}$ 、 PM_{10}) 中的 三种脱水聚糖*

齐炜红¹ 刀 谥^{2**} 吕怡兵² 王 超²

(1. 邯郸市环境监测站, 邯郸, 056000; 2. 中国环境监测总站, 北京, 100012)

摘 要 建立了大气颗粒物 ($\text{PM}_{2.5}$ 、 PM_{10}) 中左旋葡聚糖、甘露聚糖、半乳聚糖的高效阴离子交换色谱 (HPAEC) 与脉冲安培检测器 (PAD) 联用 (HPAEC-PAD) 技术的快速检测法. 样品采用超纯水 30 min 振荡提取, 经浓度 $250 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 流速 $0.45 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的氢氧化钠淋洗液洗脱, 45 min 完成检测, 该方法线性良好, 相关系数达 0.9999, 实际样品测试加标回收率在 89% — 104%, 精密度在 1.2% — 7.1%. 对北京市 2016 年 1 月采暖季的大气颗粒物样品 ($\text{PM}_{2.5}$ 、 PM_{10}) 进行了检测, 其中左旋葡聚糖浓度较高分别为 $113 \pm 100 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, $118 \pm 124 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 计算左旋葡聚糖与甘露聚糖浓度比例关系可知, 北京冬季大气颗粒物中生物质燃烧来源主要为硬木燃烧.

关键词 高效阴离子交换色谱, 脉冲安培检测, 生物质燃烧, 离子色谱, 脱水聚糖.

Rapid determination of three dehydration lycans in atmospheric particulate matter ($\text{PM}_{2.5}$, PM_{10}) by ion chromatography

QI Weihong¹ DAO Xu^{2**} LV Yibing² WANG Chao²

(1. Handan Environmental Monitoring Station, Handan, 056000, China;

2. China National Environmental Monitoring Centre, Beijing, 100012, China)

Abstract: A rapid analytical method of Ion chromatography by coupling high performance anion exchange chromatography (HPAEC) with pulsed amperometric detector (PAD) for the determination of three dehydration glycans in atmospheric particles ($\text{PM}_{2.5}$, PM_{10}) was established. Samples were extracted by 45 min shaking in ultrapure water, and dehydration glycans were separated by sodium hydroxide with a concentration of $250 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ and a flow rate of $0.45 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Correlation coefficients were 0.9999 for this method. The recovery was from 75% to 102%, and the precision from 1.2% to 7.1%. In heating season of Beijing in January 2016, atmospheric particulate matter ($\text{PM}_{2.5}$, PM_{10}) samples were analyzed. The concentration of Levoglucosan was the highest, which were $113 \pm 100 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, $118 \pm 124 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ in $\text{PM}_{2.5}$ and PM_{10} respectively. The proportion of Levoglucosan and mannan implies that hardwood burning is the main source of biomass combustion in Beijing.

Keywords: HPAEC-PAD, PAD, biomass combustion, ion chromatography, dehydration glycans.

2016 年 5 月 19 日收稿 (Received: May 19, 2016).

* 国家重大科技专项 (2016YFC0208506) 资助.

Supported by National Science and Technology Major Project of China (2016YFC0208506).

** 通讯联系人, Tel: 010-84943199, E-mail: daoxu1984@163.com

Corresponding author, Tel: 010-84943199, E-mail: daoxu1984@163.com

生物质燃烧是环境空气污染的一个重要来源^[1],左旋葡聚糖(1,6-脱水- β -D-吡喃葡萄糖)及其立体异构体甘露聚糖、半乳聚糖在生物质燃烧过程中同时排放,因排放量大且在大气环境中稳定存在被视为生物质燃烧的特征指示物质^[2],通过计算聚糖类物质的组成比例,还可以判断出具体的燃烧木材种类,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^[3],通过计算左旋葡聚糖与有机碳(OC)的相互关系,还可以识别生物质燃烧的远距离输送^[4],因此,该 3 种聚糖类物质是污染源识别和利用受体模型进行源解析中的重要指示物,对其实现快速、准确定量具有现实意义.

目前,气相色谱-质谱联用技术是较为常见的检测手段^[5].但该方法需要对样品进行衍生化前处理,过程繁琐,大量有毒有害试剂的使用对实验人员的身体健康不利^[6].根据糖及糖醇类物质属于极性化合物,易溶于水,挥发性低等特性,高效阴离子交换色谱(HPAEC)与脉冲安培检测器(PAD)联用(HPAEC-PAD)可以很好地替代气相色谱质谱联用法.该方法避免了样品繁琐的前处理和衍生化反应^[3],且灵敏度高、操作简单,是非常有前景的分析方法,但该方法分析时间较长(1 h 以上)、重现性不理想.如何去除复杂基体中的干扰等问题函待进一步解决^[7-8]、国内该法的报道较少,仅梁林林^[9]等采用该法对北京市大气气溶胶中的糖类进行了分析,但样品前处理方式为微孔滤膜过滤,净化效果较差,不适于重污染天气下的复杂样品,且所开发方法的质量保证与质量控制措施不完善,缺乏系统的方法研究.

为提高方法对复杂样品的适用性,本研究改进了前处理方式,优化了仪器参数,从采样、前处理、样品净化保存、干扰与影响、仪器条件等方面进行了系统的优化研究,在保证分析结果的前提下大大缩短了样品的提取及分析时间,建立了一种测定大气颗粒物($PM_{2.5}$ 、 PM_{10})中的 3 种脱水聚糖的高效、稳定的新型分析方法.对北京市 2016 年取暖季的样品进行了为期 1 个月的采集,运用该方法对样品进行了分析,得到了北京市冬季采暖季生物质燃烧指示物的浓度结果,本方法将更多的指导大气污染防治工作.

1 实验部分(Experimental section)

1.1 仪器和试剂

TH-16A 四通道大气颗粒物采样仪(武汉天虹公司);Dionex ICS-5000 离子色谱(美国 Thermo Carbpac MA1 分析柱(4×250 mm)和 Dionex Carbpac MA1 保护柱(4×50 mm),脉冲安培检测,金电极,Ag/AgCl 参比电极,波形为标准四电位,柱温 30°C ;Yamato 2210 超声仪(日本雅马拓公司);振荡摇床;Milli-Q 超纯水系统(美国 Millipore 公司,A10);15 mL 离心管(PTFE 材质).PTFE 材质的水相微孔滤膜, $0.22\ \mu\text{m}$.RP 净化小柱(Dionex OnGuard II RP).

试剂:浓度为 50%的 NaOH 溶液(配制淋洗液用);标准样品及实际样品稀释液:叠代化钠水溶液,浓度 $2\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$;超纯水,电阻率 $\geq 18.2\ \text{M}\Omega\cdot\text{cm}$.3 种糖醇标准品左旋葡聚糖、半乳聚糖、甘露聚糖(标准品,纯度 99%,Sigam 公司).

1.2 标准溶液和流动相的配制

标准溶液:将标准物质使用浓度为 $2\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的叠氮化钠水溶液溶解并稀释至质量浓度为 $10\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的标准储备液,保存于 4°C 冰箱冷藏室中,标准储备液稳定期 1 个月.待测时,取适量标准储备液稀释至 50、100、300、500、800、1000、2000 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$.标准使用液需现用现配.

流动相:流动相 A 为纯水;根据实验需要,将 52 mL 饱和氢氧化钠溶液使用超纯水稀释至 1 L, B 为 $1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH(淋洗液瓶冲氮气以防止氢氧化钠溶液吸收空气中的 CO_2).

本方法采用梯度淋洗,首先使用 $250\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钠淋洗 40 min,流速 $0.45\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,随后氢氧化钠浓度逐步升高,流速不变,在 60 min 达到 $500\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,以确保样品中的其它可保留杂质完全洗脱.

1.3 样品采集及前处理

大气颗粒物的采集: $PM_{2.5}$ 及 PM_{10} 样品采集均为流量 $16.7\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,采集时间 23 h, PM_{10} 切割器: $Da_{50} = (10 \pm 0.5)\ \mu\text{m}$;捕集效率的几何标准差为 $\sigma_g = (1.5 \pm 0.5)$.其他性能和技术指标应符合 HJ/T93 的规定. $PM_{2.5}$ 切割器: $Da_{50} = (2.5 \pm 0.5)\ \mu\text{m}$;捕集效率的几何标准差为 $\sigma_g = (1.2 \pm 0.1)$.流量 $16.7\ \text{L}\cdot\text{min}^{-1}$;误差 $\leq 2\%$.

样品前处理:将滤膜放入 15 mL PTFE 材质的离心管中,加入 10 mL 浓度为 20 mmol·L⁻¹的叠代化钠溶液振荡 60 min,超声后的样品使用 0.22 μm 微孔尼龙滤膜过滤后,再过 RP 小柱后待测。

2 结果与讨论(Materials and methods)

2.1 仪器方法的建立

2.1.1 色谱柱及流动相的选择

色谱柱选择:本研究对比了可用于糖类物质分离的 2 种分离柱,分别为:MA1、PA100,MA1 对于 3 种目标物质分离较好,且其余单糖及糖醇类物质不产生峰重叠的干扰,PA100 对于 3 种目标物的标准品分离度较好,但对于实际样品中包含复杂单糖及糖醇的样品分离较差,因此 MA1 对于该类样品的分析更加适用,本方法选择 MA1 作为分析用色谱柱。

流动相选择:MA1 分离柱不能耐受较高的柱压,当流动相流速大于 0.5 mL·min⁻¹则容易压力超上限,并且当流速较大,样品中的其它糖类物质的峰不能完全与 3 种目标物质分离,因此最终选择流速 0.45 mL·min⁻¹.氢氧化钠淋洗液浓度的选择,淋洗液浓度增加可以增加峰高,提高灵敏度,但是浓度增加也会引起峰的重叠,因此,在满足峰不相互重叠的情况下尽量选择较高的浓度,最终确定 250 mmol·L⁻¹.该条件下,3 种目标物质在 45 min 内完成出峰,而已有研究报道分析时间一般在 60 min^[10],本方法的分析时间较以往有显著缩短。

2.1.2 标准曲线的建立

配制浓度为 50、100、300、500、800、1000、2000 ng·mL⁻¹的标准溶液进行测试,得到 3 种目标物的相关性方程见表 1,相关系数(R)均大于 0.999,线性较好.不同浓度下 3 种目标物及其他可能产生保留的糖、糖醇类物质的标准溶液的色谱图见图 1.该测定条件下丙三醇、赤藓糖醇等 6 种物质均可被检出,但不干扰 3 种目标物。

表 1 3 种聚糖类物质的标准曲线
Table 1 Standard curve of the 3 polysaccharides

	保留时间 Retention time/min	相关系数 Correlation coefficient	截距 Intercept	斜率 Slope
左旋葡聚糖 Levoglucosan	17.15	0.9999	-0.0666	0.0069
甘露聚糖 Mannosan	23.45	0.9999	-0.1913	0.0200
半乳聚糖 Galactosan	35.55	0.9999	-0.1584	0.0160

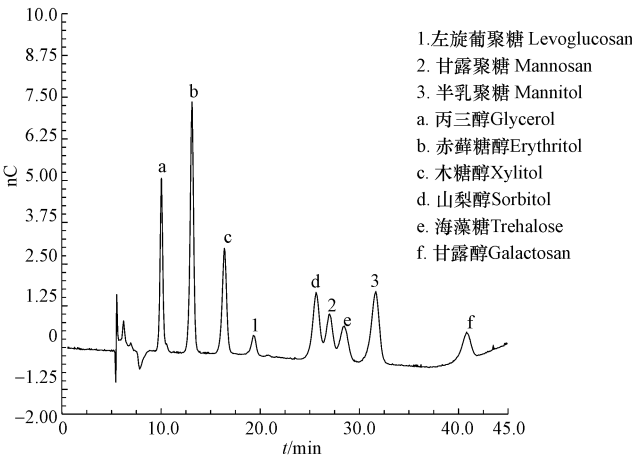


图 1 100 ng·mL⁻¹标准图谱
Fig.1 Standard spectrogram of 100 ng·mL⁻¹

2.1.3 方法检出限

将 3 种目标物溶液滴加在空白滤膜上,晾干制成标准滤膜,加标量 100 ng,样品提取溶液中标准物质浓度理论值为 10 ng·mL⁻¹,按照样品分析的全部步骤,重复 $n(\geq 7)$ 次空白试验,将各测定结果换算为样品中的浓度,计算次平行测定的标准偏差,按公式 $MDL = t(n-1, 0.99) \times S$ 计算方法检出限,式中 MDL 为方法检出限; n 为样品的平行测定次数; t 为自由度为 $n-1$,置信度为 99%时的 t 分布(单侧); S 为 n 次平行测定的标准偏差.其中,当自由度为 $n-1$,置信度为 99%,当 n 为 7 时, $t(n-1, 0.99)$ 为 3.143.本研究对样品提取液理论浓度为 10 ng·mL⁻¹ 的样品进行 7 次测定,计算标准偏差,根据 130 m³ 采样量,得到检出限(结果见下表 2).

表 2 3 种糖醇类物质的检出限及定量限
Table 2 Detection limits (LODs) and quantification limits (LOQs) of the 3 polysaccharides

名称 Name	1	2	3	4	5	6	7	SD/ (ng·mL ⁻¹)	Method LODs/ (ng·m ⁻³)	Method LOQ/ (ng·m ⁻³)
左旋葡聚糖 Levoglucosan	14.2	10.6	9.61	10.1	12.9	12.4	13.1	1.736	0.042	0.168
甘露聚糖 Mannosan	6.47	8.06	8.04	7.31	8.71	7.91	7.90	0.705	0.017	0.068
半乳聚糖 Galactosan	13.2	12.5	13.0	14.2	10.6	12.9	13.4	1.107	0.027	0.107

SD:标准偏差

依本方法,中流量采样(流量 100 mL·min⁻¹),采集 23 h,采样量约为 130 m³时,左旋葡聚糖、甘露聚糖、半乳聚糖的方法检出限小于 0.2 ng·m⁻³,其中甘露聚糖最小为 0.07 ng·m⁻³,优于衍生化 GC/MS 分析方法的 3.5 ng·m⁻³、0.8 ng·m⁻³[6].

2.1.4 准确度与精密度

精密度实验:对标准曲线中的高(2000 ng·mL⁻¹)、中(500 ng·mL⁻¹)、低(50 ng·mL⁻¹)浓度点的标准滤膜进行 6 次测定检验精密度,10 种物质的相对标准偏差(RSD)值在 7.5%—0.2%之间,精密度良好.准确度通过加标回收率验证,回收率较好在 93%—107%,见表 3.

表 3 准确度与精密度
Table 3 Accuracy and precision

	50 ng·mL ⁻¹			500 ng·mL ⁻¹			2000 ng·mL ⁻¹		
	均值 Mean/ (ng·mL ⁻¹)	回收率 Recovery/%	RSD/%	均值 Mean/ (ng·mL ⁻¹)	回收率 Recovery/%	RSD/%	均值 Mean/ (ng·mL ⁻¹)	回收率 Recovery/%	RSD/%
左旋葡聚糖 Levoglucosan	53	107	1.8	508	101.5	1.1	2097	105	1.3
甘露聚糖 Mannosan	48	95	2.5	487	97.4	0.7	1958	98	0.5
半乳聚糖 Galactosan	47	93	1.3	486	97.3	0.5	1950	97	0.5

2.2 滤膜的采样前处理

选择适用于有机物采样的石英滤膜进行研究,采用采样前马弗炉高温加热去除滤膜的本底值,分别比较了 500 ℃ 下烘 2 h、4 h 后滤膜的空白值,3 种目标物质均未检出,因此对采样前的滤膜使用马弗炉烘干 2 h,冷却后备用.

2.3 不同样品前处理方法的比较

以往样品提取中超声造成溶液温度升高,需加冰袋进行降温^[2],本研究采取了新的提取方式:振荡提取.对比了相同时间下两种提取方式,结果见表 4.振荡的提取浓度明显高于超声,很好避免了溶液升温的问题.

对 3 个实际样品进行了 15 min、30 min、60 min 的振荡,振荡频率为每分钟 180 次.由图 2 可见,60 min 回收率最高,但 30 min 时,3 种目标物回收率已经可达 95.7%—98.4%,因此,选择 30 min 振荡提取,相对于以往的 1 h 超声提取,工作效率有较大的提升.

2.4 样品净化

当大气颗粒物浓度较大的时候,提取溶液通常有色度及脂肪等其他大分子物质,影响色谱柱寿命,且对目标物质分离产生影响,因此对于该类样品采取 RP 柱子过滤后测定(RP 柱子需经 5 mL 甲醇活化

15 min,再纯水冲净后使用),进行过柱净化与不净化的对比,结果见下表 5,经净化后的样品提取溶液中的色度被去除,3 种目标物的回收率高于 90%.

表 4 超声提取与振荡提取浓度的比对 (ng·mL⁻¹)
Table 4 Extraction ratio of ultrasonic and oscillation

名称 Name	样品 a Sample a		样品 b Sample b	
	超声 60 min	振荡 60 min	超声 60 min	振荡 60 min
	Ultrasonic of 60 min	Oscillation of 60 min	Ultrasonic of 60 min	Oscillation of 60 min
左旋葡聚糖 Levoglucosan	2377	2822	704	725
甘露聚糖 Mannosan	6.40	6.67	4.47	5.33
半乳聚糖 Galactosan	117	130	31.6	37.7

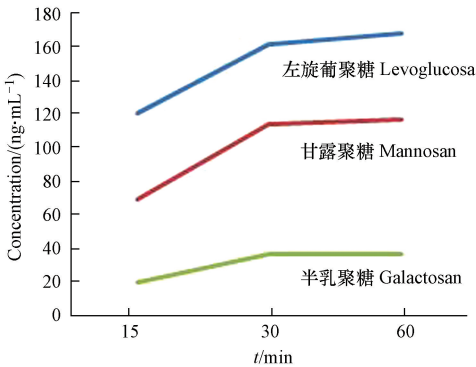


图 2 三种物质在不同超声时间下的提取浓度
Fig.2 The concentration of 3 kinds of polysaccharides in different ultrasonic time levoglucosan,mannosan and galactosan

表 5 样品净化对比

Table 5 Comparison of different sample cleaning methods

	过净化柱		不过净化柱		过柱回收率 Recovery/%
	样品颜色 Color	测定结果 Concentration/ (ng·mL ⁻¹)	样品颜色 Color	测定结果 Concentration/ (ng·mL ⁻¹)	
左旋葡聚糖 Levoglucosan	澄清	2377	黄	2629	90
甘露聚糖 Mannosan	澄清	6.4	黄	6.3	102
半乳聚糖 Galactosan	澄清	117	黄	127	92

2.5 样品的保存

对同一个样品均分 4 份,分别于采样后立即测定,一周后测定、两周后测定、1 个月后测定,回收率变化情况如下表 6,可知在-18 ℃下保存 1 个月,3 种物质的回收率均在可接受范围内.

表 6 不同保存时间下的样品回收率/%
Table 6 Sample recovery under different storage time

	一周 One week	两周 Two weeks	一个月 A month
左旋葡聚糖 Levoglucosan	107	106	95
甘露聚糖 Mannosan	91	86	103
半乳聚糖 Galactosan	94	110	91

2.6 实际样品的测试

(1) 实际样品测试浓度水平

使用石英滤膜(PALL,90 mm)进行采样,采样前对滤膜进行烘干 2 h,部分样品进行采样前的加标,加标方式为使用一定量的 3 种脱水糖类标准溶液(10 ng)滴加于滤膜上,待滤膜干后,上采样器采样,采

样流量 100 L·min⁻¹, 采样时间 23 h. 采样后样品保存于-18 ℃冰箱内, 并于 1 个月内测定结果. 北京采暖季 1 个月的样品测试结果见表 7, 其中左旋葡聚糖浓度在 PM_{2.5} 及 PM₁₀ 中的浓度均较其他两种聚糖类的浓度高, 分别为 113、118 ng·m⁻³, 是主要的糖类物质. 通过计算 PM_{2.5} 中浓度比值, 左旋葡聚糖/甘露聚糖为 19.7, PM₁₀ 中为 24, 可以判断北京市采暖季的生物质燃烧主要为硬木燃烧^[3].

表 7 北京市采暖季 3 种聚糖类物质浓度水平 (ng·m⁻³)
Table 7 Concentration level of the 3 polysaccharides in the heating season of Beijing (ng·m⁻³)

	PM _{2.5}				PM ₁₀			
	最大值 Max	最小值 Min	平均值 Average	SD	最大值 Max	最小值 Min	平均值 Average	SD
左旋葡聚糖 Levoglucosan	390.73	13.13	113	100	499.4	37.8	118	124
甘露聚糖 Mannosan	17.74	0.84	5.73	5.38	26.3	0.88	4.78	6.96
半乳聚糖 Galactosan	11.99	0.72	3.86	3.68	20.3	0.70	3.41	5.32

2002—2003 年, 左旋葡聚糖在夏、秋、冬等 3 个季节的平均浓度分别为 (33.9 ±22.4)、(116.7 ±82.2) 和 (77.5 ±54.4) ng·m⁻³^[11]. 2016 年冬季相比 2003 年, 左旋葡聚糖的浓度略有增加. 已有研究表明, 在秸秆焚烧期间检测城区样品左旋葡聚糖的平均含量为 334 ng·m⁻³^[4], 2014 年 10 月霾日 PM_{2.5} 中含量为 2562. 2 ± 1194.7 ng·m⁻³^[12], 因此而相对秸秆焚烧季节及重污染天, 2016 年 1 月北京冬季采暖期大气污染物的生物质燃烧的来源较低.

(2) 实际样品测试的质量保证与质量控制

通过加标回收率控制实际样品测定的准确度, 加标量为 300 ng, 通过精密度实验控制样品测定的精密度, 结果见表 8—9. 3 种物质回收率均在 89%—104%, 回收率较好, 对实际样品分别进行 6 次平行测定, 相对标准偏差在 1.2%—7.1%, 方法精密度满足要求.

表 8 实际样品的准确度
Table 8 Accuracy of real samples

	样品 A SampleA			样品 B SampleB		
	样品浓度 Concentration/ (ng·mL ⁻¹)	加标样浓度 Concentration of Standard addition/ (ng·mL ⁻¹)	回收率 Recoery%	样品浓度 Concentration/ (ng·mL ⁻¹)	加标样浓度 Concentration of Standard addition/ (ng·mL ⁻¹)	回收率 Recoery%
左旋葡聚糖 Levoglucosan	170.7	439	90	491.2	759	89
甘露聚糖 Mannosan	12.2	316	101	11.4	310	99
半乳聚糖 Galactosan	9.4	316	102	9.1	320	104

表 9 实际样品的精密度
Table 9 Precision of real samples

	样品 1 Sample 1			样品 2 Sample 2		
	浓度 Concentration/ (ng·mL ⁻¹)	SD/(ng·mL ⁻¹) (n = 6)	RSD/%	浓度 Concentration/ (ng·mL ⁻¹)	SD/(ng·mL ⁻¹) (n = 6)	RSD/%
左旋葡聚糖 Levoglucosan	57	4.05	7.1	32.6	0.54	1.7
甘露聚糖 Mannosan	106	1.98	1.9	169	2.4	1.4
半乳聚糖 Galactosan	66.7	2.26	3.4	116.9	1.42	1.2

3 结论 (Conclusion)

本文建立了快速的 HPAEC-PAD 法测定大气颗粒物 (PM_{2.5}、PM₁₀) 中的 3 种脱水聚糖: 左旋葡聚糖、甘露聚糖、半乳聚糖. 氢氧化钠淋洗液浓度 250 mmol·L⁻¹, 流速 0.45 mL·min⁻¹, 3 种物质在 45 min 内完成检测, 振荡方式提取样品, 将提取时间从以往的 60 min, 缩短到 30 min. 通过对北京市 2016 年 1 月 (采暖

季)的样品进行测试,结果表明,在冬季,3种生物燃烧指示物质中左旋葡聚糖浓度最高,浓度在113(PM_{2.5})、118(PM₁₀) ng·m⁻³。本方法对实际样品测试加标回收率89%—104%,精密密度在1.2%—7.1%,方法快速、灵敏、稳定、可靠,满足大气颗粒物中3种聚糖类物质的测定。

参考文献(References)

- [1] HOLDEN A S, SULLIVAN A P, MUNCHAK L A, et al. Determining contributions of biomass burning and other sources to fine particle contemporary carbon in the western United States[J]. *Atmospheric Environment*, 2011, 45(11): 1986-1993.
- [2] 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.
- [3] 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 X T, JU F S, HAN D W, et al. Research progress on the organic tracers of biomass burning in atmospheric aerosols[J]. *Environmental Chemistry*, 2015, 34(10): 1885-1894 (in Chinese).
- [4] RECHE C, VIANA M, AMATO F, et al. Biomass burning contributions to urban aerosols in a coastal Mediterranean City[J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 427-428: 175-190.
- [5] ENGLING G, CARRICOA C M, KREIDENWEISA 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(2): 299-311.
- [6] 赵起越,赵红帅,刘保献,等.大气颗粒物中左旋葡聚糖及其异构体的质谱分析[J].*分析仪器*, 2014(6): 1-7.
ZHAO Q Y, ZHAO H, LIU B X, et al. Analysis of levoglucosan and its isomers in atmospheric particulates by mass spectrometry[J]. *Analytical Instrumentation*, 2014(6): 1-7 (in Chinese).
- [7] ROGMANN N, JONES P, MISCHNICK P. Determination of the substituent distribution in O-sulfonylbutyl-(1,4)-glucans[J]. *Carbohydrate Research*, 2000, 327: 275-285.
- [8] 王仲孚,贺建宇,尉亚辉,等.用于寡糖链分析的 HPLC 柱前衍生化方法研究进展[J].*有机化学*, 2006, 26(5): 592-598.
WANG Z F, HE J Y, WEI Y H, et al. Progress in precolumn derivatization for HPLC analysis of glycans [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2006, 26(5): 592-598 (in Chinese).
- [9] 梁林林, Guenter Engling, 段凤魁,等.北京市大气气溶胶中糖类化合物的组成及来源[J].*环境科学*, 2015, 36(11): 3935-3942.
LIANG L L, GUENTER ENGLING, DUAN F K, et al. Composition and source apportionments of saccharides in atmospheric particulate matter in Beijing[J]. *Environmental Science*, 2015, 36(11): 3935-3942 (in Chinese).
- [10] LEE J J, ENGLING G, CANDICE S C, et al. Lung Particle size characteristics of levoglucosan in ambient aerosols from rice straw burning [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42(35): 8300-8308.
- [11] 何凌燕,胡敏,黄晓锋,等.北京大气气溶胶 PM_{2.5} 中的有机示踪化合物[J].*环境科学学报*, 2005, 25(1): 23-29.
HE L Y, HU M, HUANG X F, et al. Determination of organic molecular tracers in PM_{2.5} in the atmosphere in Beijing[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2005, 25(1): 23-29 (in Chinese).
- [12] 方冬青,魏永杰,黄伟,等.北京市 2014 年 10 月重霾污染特征及有机碳来源解析[J].*环境科学研究*, 2016, 29(1): 12-19.
FANG D Q, WEI Y J, HUANG W, et al. Characterization and source apportionment of organic carbon during a heavy haze episode in Beijing in October 2014[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2016, 29(1): 12-19 (in Chinese).