

文章编号: 0254-5357(2013)05-0738-09

应用纤维素示踪北京市PM_{2.5}天然植被排放来源的研究

丁毅¹, 张烃^{2*}, 董树屏², 刘咸德³, 梁汉东¹

(1. 中国矿业大学(北京)地球科学与测绘工程学院, 北京 100083;

2. 国家环境分析测试中心, 北京 100029; 3. 中国环境科学研究院, 北京 100012)

摘要: 大气细粒子(PM_{2.5})污染是全球尤其是我国许多城市的重要环境问题。利用示踪物质识别和估算大气颗粒物来源是公认的可靠技术, 纤维素可以作为示踪物质表征一次颗粒物的天然植被排放来源。本文针对大气细粒子中纤维素含量低、全程序空白相对较高难点, 优化建立了纤维素酶水解、GOD-苯酚-四氨基安替比林测糖法, 在我国首次应用于测定大气PM_{2.5}中纤维素的含量, 估算天然植被排放源的贡献。方法检出限为0.26 μg/m³(纤维素), 可以满足大气PM_{2.5}纤维素测定要求; 而且有效地降低了空白, 全程序空白值(36.5 μg葡萄糖)低于文献方法空白值(53.8 μg葡萄糖), 使之更适合于PM_{2.5}的测定。使用本方法对2012年5月至6月采集的北京市大气PM_{2.5}样品进行分析, 纤维素检出率为96%, 纤维素的平均含量为(0.573 ± 0.17) μg/m³, 折合为天然植被排放量占PM_{2.5}质量浓度的 $1.37\% \pm 0.65\%$; 天然植被排放源对有机碳的平均贡献率为4.4%, 最大达到9.2%, 反映出天然植被排放是北京市PM_{2.5}的重要来源之一。本研究方法为我国城市大气颗粒物(包括总悬浮颗粒物、PM₁₀、PM_{2.5}等)来源识别提供了新的手段。

关键词: 大气颗粒物PM_{2.5}; 示踪化合物; 纤维素测定; 天然植被排放

中图分类号: X502 **文献标识码:** A

大气细粒子或PM_{2.5}, 由于可以浸入人体肺部深处, 并与雾霾等污染事件有关, 已经引起全球的普遍关注^[1-3]。示踪物测定技术能提供城市大气PM_{2.5}来源的丰富信息, 为估算各类PM_{2.5}污染源贡献提供依据, 是国内外大气颗粒物研究的热点领域。碳质组分是城市PM_{2.5}的重要组成部分, 通常占细颗粒质量的10%~30%, 有时可以达到50%^[4]。碳质组分主要由有机化合物(有机碳)组成, 来源复杂, 种类繁多(通常包括几百甚至上千种有机物), 目前能够识别和测定的碳质组分不到50%, 不能识别的组分主要是不能溶解于水和有机溶剂的部分, 其中很大一部分为聚合大分子物质^[5-6], 纤维素是大气颗粒

物中常见的一种聚合大分子物质。碳质组分能够示踪PM_{2.5}的来源, 如可以利用左旋葡聚糖作示踪物质估算生物质燃烧这一来源的贡献^[7]。使用几组多环芳烃的同系物比值(诊断指标)可以分别指示燃煤、交通、石化工业等污染源^[8], 苯甲酸则可以指示二次颗粒物的生成^[9], 等等。碳质组分的一个重要来源是天然植被的排放, 这一来源可以直接以一次颗粒物(由排放源直接排入环境中的液态或固态颗粒物)形式排放, 如植物残体、花粉^[10]、真菌的孢子^[11]、细菌等成分, 也可以通过排放挥发性有机物(VOCs, 以异戊二烯为代表)进一步转化生成二次颗粒物排放^[12]。



收稿日期: 2013-05-09; 接受日期: 2013-06-11

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(21077134); 科技部创新方法工作专项项目(2009IM030200)

作者简介: 丁毅, 硕士研究生, 环境科学专业。E-mail: maxwell198702@sina.com

通讯作者: 张烃, 研究员, 主要从事环境有机质谱研究, 主要研究方向为大气颗粒物有机组分分析技术和来源识别、环境持久性有机污染物分析技术和环境行为研究。E-mail: tzhang@cneac.com

当前人们对天然植被排放与大气颗粒物(包括 TSP、PM_{2.5} 和 PM₁₀ 等)形成的关系认识不深, 国内外对城市大气颗粒物的天然植被来源的识别和估算相关研究较少, 现有的报道限于使用高碳数正构烷烃($C_{27} \sim C_{33}$)^[13]和纤维素为示踪物质表征这一排放源。与正构烷烃相比, 纤维素在大气颗粒物中含量更高, 检测手段也更简便。使用纤维素为示踪物质, Puxbaum 等^[14]测得在维也纳城区采集的粒径 0.1 ~ 25 μm 的大气颗粒物中天然植被排放约占这一粒径范围颗粒物质量浓度的 2%。Sánchez - Ochoa 等^[15]采集了欧洲大陆从东至西的 6 个背景采样点大气 PM₁₀ 样品, 估算出天然植被排放占大气 PM₁₀ 有机碳的 1.4% ~ 7.8%。Cerdeira 等^[16]发现葡萄牙某居民区大气中“自由态纤维素”含量为 0.078 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 折算为天然植被排放约为 PM₁₀ 质量浓度的 1%。研究表明纤维素可以作为一次颗粒物天然植被排放源的示踪物质^[17]。

1 纤维素作为天然植被来源示踪物质的测定方法

纤维素($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$)_n是地球上最常见的生物聚合大分子物质, 也是一种多聚糖, 由葡萄糖经 1,4- β -糖苷键相连而形成, 其聚合度从几百到几万不等(结构图如图 1 和图 2 所示)。大气颗粒物中的纤维素主要来源于植物残体组织, 叶子干重中纤维素占 50% 左右, 木质素占 20%, 半纤维素占 20% ~ 30%^[18]。假设大气颗粒物中纤维素主要来源于落叶残体, 则可以使用颗粒物中纤维素含量乘以经验系数 2 代表天然植被的排放, 利用纤维素的排放因子和纤维素含量的测定, 可以大体估计天然植被来源的一次有机颗粒物贡献^[18]。

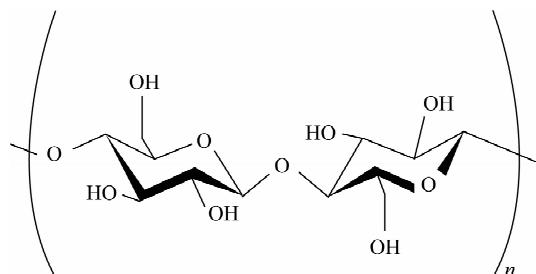


图 1 纤维素二维结构图

Fig. 1 Two-dimension structure of cellulose

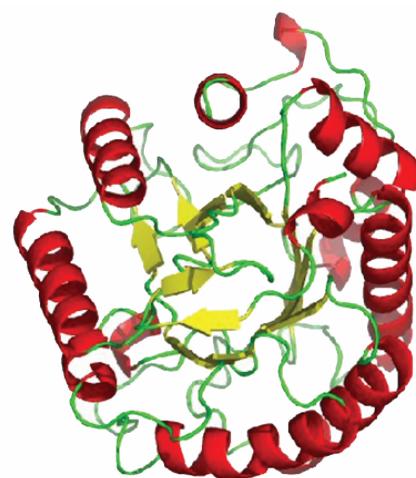


图 2 纤维素三维结构图

Fig. 2 Three-dimension structure of cellulose

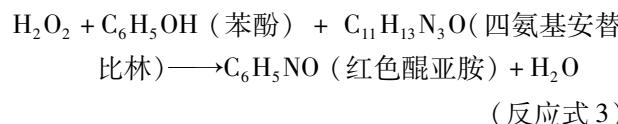
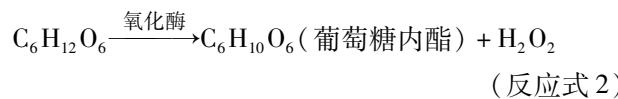
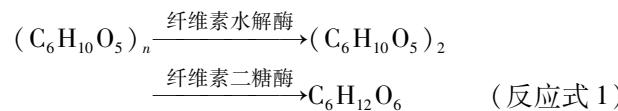
植物叶中纤维素有一部分为可见纤维, 称为“自由态纤维素”, 还有一部分被木质素包裹, 两者之和为“总纤维素”。为测定“总纤维素”必须要将木质素除去。总悬浮颗粒物(TSP)中“自由态纤维素”约占“总纤维素”质量的 70%^[17]。纤维素的测定方法有浓酸水解定糖法、硝酸-乙醇法和氯化法等。浓酸水解定糖法是使用浓硫酸(70% 左右)在加热条件下将纤维素水解为低聚糖(木质素不水解)从而将两者分离^[19], 硝酸-乙醇法和氯化法是利用硝酸-乙醇溶液或氯气和木质素反应将其除去而保留纤维素^[20-21]。除去木质素后可使用称重法测定纤维素含量, 或通过比色法测定低聚糖再推算出纤维素的量。

上述方法通常用于食品、农产品等取样量为克级样品的测定, 但对于大气颗粒物(尤其是 PM_{2.5})取样量只能达到几十到几百毫克而言, 显然不能满足测定的灵敏度和准确度要求。因此, 研究者开发了大气颗粒物中纤维素的测定方法, 建立了碱性过氧化氢去除木质素、纤维素酶水解、试剂盒法测定葡萄糖的步骤^[17], 通过对实际大气颗粒物样品的测定表明方法检出限达到测定灵敏度要求。之后有研究指出, 上述方法中使用碱性过氧化氢去除木质素的步骤会引起石英滤膜变脆致使样品损失, 因此建议省去“去木质素”步骤, 只测定“自由态纤维素”, 而通过经验转换系数计算“总纤维素”^[22]。但是转换系数会因天然植被源的种类和颗粒物粒径的不同而有所变化, 最终结果的准确性可能因此受到影响。

本文研究借鉴了文献方法中过氧化氢去除木质素、纤维素酶水解的步骤,引入灵敏度高的测定人体血糖的葡萄糖氧化酶法(GOD),针对大气细粒子中纤维素含量低、全程序空白相对较高难点,对去木质素、酶水解、显色等测定环节进行系统实验优化参数,建立了纤维素酶水解、GOD-苯酚-四氨基安替比林测糖法测定大气颗粒物(包括大气PM_{2.5})中纤维素含量的方法。将本方法应用于测定北京市大气PM_{2.5}样品,初步研究天然植被排放源对北京大气PM_{2.5}的影响。

2 纤维素酶水解、GOD-苯酚-四氨基安替比林测糖法原理

纤维素酶水解、GOD-苯酚-四氨基安替比林测糖法原理为:先使用碱性过氧化氢溶液去除PM_{2.5}样品中的木质素,洗涤至中性并烘干后加入纤维素酶溶液,使纤维素水解为二糖,纤维素酶中含有的纤维素二糖酶进一步将二糖水解至葡萄糖。在有氧的条件下,葡萄糖在氧化酶催化下生成葡萄糖内酯和等摩尔的过氧化氢,过氧化氢与显色试剂中的苯酚-四氨基安替比林反应生成红色醌亚胺,后者在500 nm波长处有最大吸收,吸光度与醌亚胺的含量关系符合朗伯-比尔定律,通过化学计量学关系可以推算出纤维素含量(公式1)。方法原理见反应式1~反应式3。



纤维素含量的计算公式如下。

$$\rho = \frac{m \times 0.9}{0.417 \times V} \quad (\text{公式 } 1)$$

式中: ρ -PM_{2.5}样品中纤维素含量($\mu\text{g}/\text{m}^3$); m -测得的样品中葡萄糖含量(μg); V -采样体积(m^3);0.9-葡萄糖和纤维素分子量转换系数;0.417-纤维素水解率(实验测得)。

其中,纤维素水解率定义为一定质量的纤维素标准品经酶解反应生成的葡萄糖测定值折算为纤维素的量与称取的纤维素量之比。

3 实验部分

3.1 仪器和主要材料

大气PM_{2.5}中流量冲击式采样器(日本Dylec公司)。

紫外/可见分光光度计(702A,日本Hitachi公司)。

恒温恒湿箱(日本Toyo living公司),高速离心机(TGL-10C,上海安亭科学仪器厂),精密电子天平(0.01 mg感量,AE-240,美国Mettler-Toledo公司)。

石英滤膜(日本Toyo roshi kaisha公司)。

3.2 主要试剂

30%的过氧化氢溶液、NaOH(分析纯)、柠檬酸(分析纯)和微晶纤维素标准物质(聚合度约150),均购自北京化学试剂公司。

纤维素水解酶Celluclast 1.5 L(丹麦Novozymes公司)。

葡萄糖标准溶液(0.55 $\mu\text{mol}/\text{L}$,北京华宇亿康生物工程有限公司)。

氧化酶-苯酚-安替比林显色试剂(北京华宇亿康生物工程有限公司)。

配制试剂:NaOH溶液(pH=11.5),1%碱性过氧化氢溶液,柠檬酸缓冲溶液(0.05 mol/L, pH=4.5),纤维素水解酶使用液(Celuclast 1.5 L原液稀释10倍)。

3.3 样品采集

北京市大气PM_{2.5}样品采自毗邻北京北四环的中日友好环境保护中心十一层办公楼顶(距地面约40 m),使用PM_{2.5}中流量采样器,以20 L/min的流量连续采集48 h,样品采集于直径47 mm石英滤膜上(预先于马弗炉中600℃灼烧4 h,去除有机物)。每个样品采样体积约为57.6 m^3 。

3.4 样品中纤维素含量分析方法

3.4.1 去除木质素条件实验

用平行采集的PM_{2.5}样品滤膜分别在25℃和70℃进行去木质素实验,而其他实验参数(1%碱性过氧化氢溶液加入量、反应时间等)均保持一致,每个温度做6个平行样,考察温度对去除木质素反应效果的影响。

3.4.2 纤维素的酶解条件实验

纤维素转化为葡萄糖的产率关系到纤维素测定方法的灵敏度,因此选择合适的酶解反应条件是本方法的关键步骤。本文参考纤维素酶生产厂商提供的最佳反应条件,考虑到增加纤维素酶用量同时会

带来增加反应效率和引入更多试剂空白两方面的影响,采用控制变量法分别对反应温度、pH值、纤维素酶用量和酶解反应时间等变量进行分组实验优化。控制变量法是针对多变量反应体系,固定其他变量,逐一考察每一个变量对反应影响的实验方法。

每种反应条件下称取6个20~1000 μg纤维素标准平行样,测定酶解反应平均产率。温度条件实验选取40、45、50和55℃四个温度;pH值条件实验选取pH值为4.5、5.0和5.5三个条件;纤维素酶用量实验分别采用纤维素酶使用液(原液稀释10倍)100、200、500 μL以及纤维素酶原液100、200 μL五种加入量;酶解反应时间分别选取24、48、72和96 h四种反应时间。

3.4.3 纤维素水解率的测定

称取9个20~1000 μg纤维素标准平行样在优化的反应条件下进行酶解反应,计算平均产率作为公式(1)中的纤维素水解率。

3.4.4 纤维素的含量测定

分别移取20~100 μL葡萄糖系列标准溶液(5.50 mmol/L),加入10.0 mL葡萄糖显色工作液,用高纯水定容至15 mL。37℃水浴下反应10 min,以高纯水为参比,在500 nm波长处进行比色测量吸光度。以各标准点吸光度减去显色工作液吸光度的差值对葡萄糖含量绘制标准曲线。

样品的检测:测得的样品溶液吸光度减去显色工作液吸光度的差值,利用校正曲线计算出样品中葡萄糖的含量,再用公式(1)计算样品中纤维素的含量。

3.4.5 PM_{2.5}浓度的测量

同时测定了PM_{2.5}浓度。采样前将灼烧过并冷却的石英滤膜放入25℃,相对湿度50%的恒温恒湿箱中恒重24 h以上,使用精密电子天平称重,采样后经同样恒重时间后称量,两次质量之差除以采样体积即为PM_{2.5}浓度。

4 测定方法条件优化

4.1 去除木质素水解温度的确定

本方法中颗粒物样品去木质素实验步骤耗时较长(24 h),在优化本步骤实验条件时主要考虑去除木质素效率和操作方便两个因素。文献[17]报道在室温和70℃时均可实现木质素的水解,后者的木质素去除效率可达85%。本研究用平行采集的PM_{2.5}样品滤膜分别在25℃和70℃进行的对比实验结果(表1)表明,对测定的PM_{2.5}样品而言,两个温

度条件下纤维素测定结果相差不到3%,为方便起见选用室温(25℃)作为木质素水解温度。

表1 PM_{2.5}样品在不同温度下去木质素实验结果

Table 1 Delignification efficiency for PM_{2.5} samples at different temperatures

温度	纤维素含量平均值 m/μg(n=6)	相对标准偏差 RSD/%
70℃	100.880	11.5
室温(25℃)	97.910	8.8

4.2 纤维素酶解反应条件的优化

纤维素酶解反应是本方法的关键步骤,直接影响着方法的灵敏度和准确度。本步骤涉及反应温度、pH值、纤维素酶加入量和反应时间多个影响因素。因此,本研究采用变量控制法考察各因素对酶解反应的产率和实验空白的影响,对上述反应条件进行了逐一优化,实验结果见表2。

表2 反应温度、pH值、纤维素酶加入量和反应时间对酶解反应产率的影响

Table 2 Effects of temperature, pH value, amount of cel lulase and reaction time on enzymatic hydrolysis productivity

反应温度	水解率/%	纤维素酶用量	水解率/%
40℃	37.7±2.1	100 μL 酶使用液 (原液稀释10倍)	39.3±3.3
45℃	39.9±4.2	200 μL 酶使用液	41.7±4.1
50℃	41.7±3.4	500 μL 酶使用液	43.4±2.7
55℃	23.2±1.7	100 μL 酶原液	47.2±7.2
		200 μL 酶原液	53.2±5.5
反应pH值	水解率/%	酶解反应时间	水解率/%
4.5	41.7±4.0	24 h	41.7±5.6
5.0	36.3±3.2	48 h	45.4±6.2
5.5	22.2±4.8	72 h	48.8±6.5
		96 h	51.3±4.8

从表2可以看出,当酶解反应温度从40℃升高到50℃,纤维素的水解产率从37.7%升高到41.7%;但当温度继续升高到55℃时,水解率显著降低(23.2%)。这可能是由于温度高于50℃时纤维素酶的生物活性反而受到抑制所致。因此选用50℃进行酶解反应。

对于酸度而言,pH=4.5时水解率最高,因此为最佳反应酸度。

随着酶试剂用量的增加,酶解产率从39.3%到53.2%逐步升高,但另一方面由于酶试剂本身含有

一定量的葡萄糖,用量增加也会引起试剂葡萄糖背景值增加。当使用 200 μL Celluclast 1.5 L 原液时引入的葡萄糖背景值为 600 ~ 800 μg ,而使用 200 μL Celluclast 1.5 L 稀释液(1 : 10, 酶原液 : 水)时引入的葡萄糖背景值为 (43.5 ± 11.5) μg 。据文献报道^[13~16]和实际样品测定经验,在前述的采样量下 PM_{2.5} 样品纤维素含量一般在 10 ~ 100 μg 。为保证样品测定时试剂空白纤维素准确测定,本研究确定酶解反应加入 200 μL 酶试剂(1 : 10, 酶原液 : 水)稀释溶液。

对于酶解反应时间,实验表明反应时间越长纤维素水解率越高。但 96 h 比 24 h 只提高了不到 10% 的水解率。因此从提高测定效率考虑,选取 24 h 作为酶解反应时间。

综上所述,酶解反应条件为温度 50°C, pH = 4.5, 加入 200 μL Celluclast 1.5 L 稀释液(1 : 10, 酶原液 : 水)反应 24 h。

4.3 方法优化后 PM_{2.5} 中纤维素酶的测定步骤

方法优化后的测定步骤简述如下。

将 PM_{2.5} 滤膜样品平放在玻璃培养皿中,逐滴滴入 1% 碱性过氧化氢,室温下水解 24 h 去除样品中的木质素。水解完毕后冲洗滤膜直至中性并烘干。

烘干后滤膜加入 12.0 mL 柠檬酸钠缓冲溶液和 200 μL 稀释 10 倍的纤维素水解酶 Celluclast 1.5 L 溶液,在 50°C 水浴, pH = 4.5 的条件下酶解 24 h。酶解完成后将试管放入沸水浴中终止反应。利用离心机将悬浮物与溶液完全分离。

吸取酶解上清液 5 mL,加入 10 mL 葡萄糖显色工作液,在 37°C 水浴条件下显色 10 min。以高纯水为参比溶液,在 500 nm 波长下使用紫外 - 可见分光光度计测定样品溶液的吸光度。同时以葡萄糖标准溶液在同样条件下制作标准曲线,根据样品溶液吸光度值计算样品葡萄糖含量,并折算为纤维素含量和 PM_{2.5} 样品中纤维素含量。

5 纤维素测定方法技术指标

5.1 定量曲线

葡萄糖系列标准溶液加入氧化酶 - 苯酚 - 四氨基安替比林显色试剂显色后,以高纯水为参比溶液,测定各标准点以及显色试剂吸光度,以标准溶液与显色剂的吸光度差值为纵坐标,标准溶液葡萄糖含量为横坐标绘制标准曲线,见图 3。曲线的相关系数为 0.997,可以满足比色法定量要求。

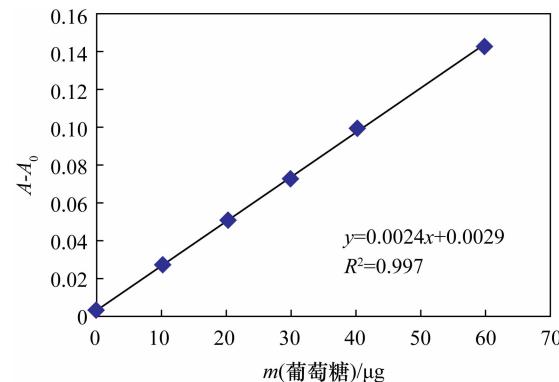


图 3 葡萄糖测定标准曲线

Fig. 3 Calibration curve for glucose determination

5.2 纤维素水解率

在优化条件下,7 个纤维素标准样品的水解率测定结果如图 4,取其平均值 41.7% 作为公式(1)中的纤维素水解率。本方法纤维素水解率比文献报道值(50% ~ 72%)^[14,16]偏低,这是由于本方法减少了在纤维素酶水解后加入纤维素二糖酶的步骤,这样虽然纤维素水解率会有所降低,但公式(1)中使用的是实测的水解率,不会影响最终计算结果。实验证明由于省略了加入纤维素二糖酶的步骤,使方法的全程序空白明显降低,这对 PM_{2.5} 的测定是非常重要的(进一步说明见以下 5.3 节)。

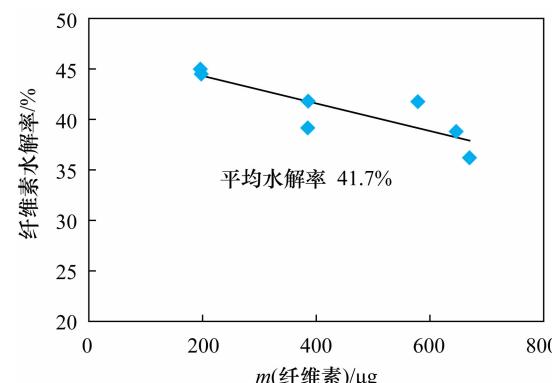


图 4 纤维素水解率测定结果

Fig. 4 Enzymatic hydrolysis efficiency for cellulose

5.3 方法的全程序空白

纤维素测定过程中,方法的全程序空白主要来源于纤维素水解酶试剂中的葡萄糖。由于采集 PM_{2.5} 样品的石英滤膜在采样前经 600°C 灼烧 4 h,可以认为由石英滤膜带入的空白完全去除。使用灼烧过的石英滤膜完整经历去除木质素、酶解和葡萄糖测定几个步骤后得到全程序空白值。

本方法的全程序空白值($36.5\text{ }\mu\text{g}$ 葡萄糖,见表3)低于文献方法($53.8\text{ }\mu\text{g}$ 葡萄糖)^[14],全程序空白值的降低对提高PM_{2.5}样品纤维素测定准确性而言很重要,因为PM_{2.5}样品纤维素绝对量通常在几十 μg ,降低全程序空白值可以提高样品检出率。应该指出的是,样品测试结果是在扣除全程序空白值的基础上计算得出。

5.4 方法检出限和重现性

以3次全程序空白测定值3倍标准偏差计算方法检出限,折算成纤维素量,为方法检出限。重现性以不同日期对1000 μg 纤维素标准品的测定值的相对标准偏差表示。

以 57.6 m^3 的采样体积计,本方法的检出限为 $0.26\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ (纤维素)略高于文献方法(见表3),但基本处于同一水平,可以满足PM_{2.5}样品的测定要求。

表3 方法全程序空白、检出限和重现性

Table 3 Procedure blank, detection limit and reproducibility of the method

技术指标	本研究			文献来源	
	第一次	第二次	第三次	Puxbaum等 ^[14]	Cerqueira等 ^[16]
全程序空白 (葡萄糖, μg)	34.8	39.2	35.7	-	-
平均值 (μg)	-	36.5	-	53.8	-
标准偏差 (SD, μg)	-	2.3	-	1.51	-
3SD (纤维素, μg)	-	15.0	-	5.70	-
检出限 (纤维素, $\mu\text{g}/\text{m}^3$)	-	0.26	-	0.11	0.10
重现性 (RSD/%)	-	3.8	-	-	-

注:重现性RSD由6个1000 μg 纤维素标样测定值计算相对标准偏差得出。

6 北京市大气样品PM_{2.5}分析

6.1 样品中PM_{2.5}和纤维素的浓度水平

利用纤维素酶水解、GOD-苯酚-四氨基安替比林测糖法测定2012年5月15日至6月28日采集的23个北京市PM_{2.5}样品的质量浓度和纤维素含量,PM_{2.5}及纤维素含量测定结果见图5。PM_{2.5}质量浓度为 $15.0\sim184\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$,平均值为 $89.2\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$,纤维素含量平均值 $0.573\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ (未检出 $\sim0.94\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$)。23个样品中有22个纤维素含量高于方法检出限。

测定结果明显高于文献报道的其他研究,如

高于奥地利维也纳城区PM_{1.6}^[14]和2个欧洲背景点(葡萄牙Azores和奥地利Sonnblick)PM_{2.5}^[15]的纤维素测定结果,见表4。

从图5可以看出,五月采集样品的PM_{2.5}浓度水平(平均值 $84.0\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$)要略低于六月采集样品(平均值 $92.0\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$),而五月样品的纤维素含量(平均值 $0.71\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$)要高于六月样品(平均值 $0.46\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$),且纤维素浓度最高的3个样品均采自五月。另外图3也表明六月采集样品的PM_{2.5}和纤维素浓度的相关性明显高于五月。综合上述结果,可以推断出五月份与六月份相比,大气中有更多的天然植被的残体输入。分析其原因如下:三月下旬北方的植被开始进入发芽和快速生长期,四月下旬到五月上旬这段时间北京市区有大量杨絮和柳絮飘入大气中,随后五月中旬前后蒲公英等草本植物的种子传播现象明显增强,因此大气中有较多的植物来源碎片。而进入六月份之后,上述生物过程逐渐减弱并趋于稳定,而此时大气降水的频率增加对大气的冲刷作用加强,使大气中纤维素含量降低。

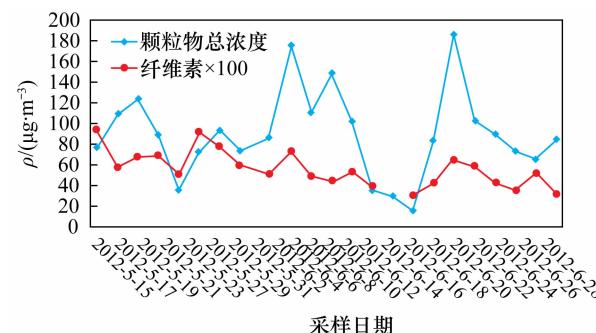


图5 2012年5月至6月采集北京市PM_{2.5}样品质量浓度和纤维素测定结果

Fig. 5 Mass concentration and cellulose content of PM_{2.5} samples collected in May and June, 2012

6.2 大气PM_{2.5}样品中一次颗粒物天然植被源贡献的估算

23个北京大气PM_{2.5}样品的纤维素平均含量为 $(0.573\pm0.17)\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$,折合为天然植被排放量,占PM_{2.5}质量浓度的 $1.37\%\pm0.65\%$,最大占到 2.84% 。如果以2002~2003年北京市大气PM_{2.5}测定结果,即有机碳占PM_{2.5}质量浓度 13.8% ^[23]计算,对本次测定的北京PM_{2.5}样品而言,一次颗粒物天然植被排放源对有机碳的贡献率为 4.4% (平均值),最大达到 9.2% 。

与纤维素浓度不同,本研究中天然植被对颗粒物浓度的贡献(或对有机碳的贡献水平)整体上比奥地利和葡萄牙偏低(见表4)。这一现象表明,北京大气PM_{2.5}中纤维素绝对浓度较高是由于较高的PM_{2.5}引起的,而天然植被排放的相对贡献并不比其他地区高。

无论是北京还是欧洲,天然植被排放是城市颗粒物的重要贡献来源之一。因此将纤维素作为一次颗粒物天然植被排放的示踪物质,在城市PM_{2.5}的来源解析研究中,可以进一步细化对城市大气颗粒物碳质组分和来源的表征和划分。如果添加到受体模型源解析方法的输入参数中,将对提高城市大气PM_{2.5}源解析结果的准确性和完整性具有积极意义。

表4 2012年5月~6月北京市大气PM_{2.5}纤维素测定结果及文献值的比较

Table 4 Cellulose in PM_{2.5} collected on May to June, 2012 in Beijing and comparison with literatures

研究地点	样品粒径/ μm	采样时段	纤维素含量/ $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	天然植被排放对颗粒物质量浓度贡献/%	天然植被排放对有机碳贡献/%
Vienna, Austria	< 1.6	1994~1995	0.039	1.6	-
Azores, Portugal	< 2.5	2002~2004	0.032	-	4.6
Sonnblick, Austria	< 2.5	2002~2004	0.046	-	7.8
本研究	< 2.5	2012	0.57	1.4	4.4

7 结语

本研究针对大气细粒子中纤维素含量低、全程序空白相对较高等难点,建立了纤维素酶水解、葡萄糖氧化酶-苯酚-四氨基安替比林测糖法测定纤维素的含量。方法灵敏、可靠,检出限为0.26 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (纤维素),可以满足大气PM_{2.5}纤维素测定要求。本方法有效地降低了空白,使之更适合于PM_{2.5}的测定。

对北京市2012年5月~6月大气PM_{2.5}样品实际研究表明,天然植被排放源对大气PM_{2.5}的贡献率为1.37%(平均值),最大达到2.8%,约占有机碳的4.4%(平均值),最大达到9.2%,认为天然植被排放源是北京市大气PM_{2.5}的一个不容忽视的来源。本研究采集样品的时段是北方地区植被快速生长、种子传播活动旺盛时期,研究结果反映了采样时段天然植被排放的强度变化。总体而言,北京市在采取污染企业外迁、煤改气等大气环境质量保证措施后,工业及燃煤污染源排放对大气颗粒物的贡献显著降低,而机动车尾气、天然植被等排放源的贡献相

对增加。大气细粒子来源复杂,解析周期较长、成本较高,使用本方法可以通过计算天然植被排放源贡献简要地反映人为污染源的总体控制效果,还可以估算北京大气细粒子的本底水平(非人为排放源引起的PM_{2.5}浓度),为大气细粒子污染控制措施的效益、成本分析提供科学依据。

当前我国已经开展利用有机示踪物质对大气细粒子中生物质燃烧、燃煤、餐饮等来源进行识别和估算的研究^[9,24],本研究是在我国首次应用纤维素作为示踪物质,通过测定大气PM_{2.5}中纤维素的含量并估算天然植被排放源贡献。本研究方法可以用于城市大气细粒子来源识别和估算,为城市大气PM_{2.5}的来源研究提供了新的手段,可在国内其他城市大气细粒子来源识别和污染控制研究中推广使用。

8 参考文献

- [1] 董凤鸣,莫运政,李国星,胥美美,潘小川. 大气颗粒物(PM₁₀/PM_{2.5})与人群循环系统疾病死亡关系的病例交叉研究[J]. 北京大学学报(医学版). 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.4691.R.20130530.0849.001.html> [2013-05-30].
- [2] 谭吉华,赵金平,段青春,马永亮,贺克斌,杨复沫. 广州秋季灰霾污染过程大气颗粒物有机酸的污染特征[J]. 环境科学, 2013, 34(5): 1982~1987.
- [3] 唐傲寒,赵婧娴,韩文轩,刘学军. 北京地区灰霾化学特性研究进展[J]. 中国农业大学学报, 2013, 18(3): 185~191.
- [4] He K, Yang F, Ma Y, Zhang Q, Yao X, 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.
- [5] Zappoli S, Andracchio A, Fuzzi S, Facchini M C, Gelencser A, Kiss G, Krivacsy Z, Molnar A, Meszaros E, Hansson H C, Rosman K, Zebuhr Y. 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.
- [6] Matthias-Maser S, Jaenicke R. The size distribution of primary biological aerosol particles with radii > 0.2 mm in an urban/rural influenced region [J]. *Atmospheric Research*, 1995, 39: 279~286.
- [7] Andreae M O. Biomass Burning: Its History, Use and Distribution and Its Impact on Environmental Quality and Global Climate [M] // Levine J S. Global Biomass Burning: Atmospheric, Climatic and Biospheric Implications. Cambridge: MIT Press, 1991: 3~21.

- [8] Sicre M A, Marty J C, Saliot A. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the Mediterranean Sea: Occurrence and origin [J]. *Atmospheric Environment*, 1987, 21(10): 22–47.
- [9] 何凌燕,胡敏,黄晓锋,张远航.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.
- [10] Pacini E. Anther and pollen ripening to pollen presentation [J]. *Plant Systematics and Evolution*, 2000, 222: 19–43.
- [11] Lewis D, Smith D. Sugar alcohols (polyols) in fungi and green plants. I: Distribution, physiology and metabolism [J]. *New Phytologist*, 1967, 66: 143–184.
- [12] Claeys M, Graham B, Vas G. Formation of secondary organic aerosols through photooxidation of isoprene [J]. *Science*, 2004, 303: 1173–1176.
- [13] Rogge W F, Hildemann L M, Mazurek M A, Cass G R, Simoneit B R T. Sources of fine organic aerosol. 4. Particulate abrasion products from leaf surfaces of plants [J]. *Environmental Science and Technology*, 1993, 27: 2700–2711.
- [14] Puxbaum H, Tenze-Kunit M. Size distribution and seasonal variation of atmospheric cellulose [J]. *Atmospheric Environment*, 2003, 37: 3693–3699.
- [15] Sánchez-Ochoa A, Kasper-Giebl A, Puxbaum H, Gelencser A, Legrand M, Pio C. Concentration of atmospheric cellulose: A proxy for plant debris across a west-east transect over Europe [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2007, 112, D23S08. doi: 10.1029/2006jd008180.
- [16] Cerqueira M, Marques D, Caseiro A, Pio C. Experimental evidence for a significant contribution of cellulose to indoor aerosol mass concentration [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, 44: 867–871.
- [17] Kunit M, Puxbaum H. Enzymatic determination of the cellulose content of atmospheric aerosols [J]. *Atmospheric Environment*, 1996, 30: 1233–1236.
- [18] Butler G W, Bailey R W. Chemistry and Biochemistry of Herbage (Volume I) [M]. New York: Academic Press, 1973.
- [19] 欧阳平凯,陈莞,陈育如.木质纤维素原料浓酸水解动力学研究[J].林产化学与工业,1993,13(1): 77–82.
- [20] 王林风,程远超.硝酸乙醇法测定纤维素含量[J].化学研究,2011, 22(4): 52–55.
- [21] Browning B L, Bublite I O. The isolation of holocellulose from wood [J]. *Tappi*, 1953, 36(10): 452–458.
- [22] Caserio A. Chemical Composition of the European Aerosol [D]. Portugal: University of Aveiro, 2008.
- [23] Zhang T, Claeys M, Cachier H, Dong S P, Wang W, Maenhaut W, Liu X D. Identification and estimation of the biomass burning contribution to Beijing aerosol using levoglucosan as a molecular marker [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42: 7013–7021.
- [24] 胡敏.北京大气细粒子和超细粒子理化特征、来源及形成机制[M].北京:科学出版社,2009.

Study on the Vegetative Detritus Contribution to Beijing Urban PM_{2.5} Using Cellulose as a Marker

DING Yi¹, ZHANG Ting^{2*}, DONG Shu-ping², LIU Xian-de³, LIANG Han-dong¹

(1. College of Geosciences and Surveying Engineering, China University of Mining & Technology (Beijing), Beijing 100083, China;
2. National Research Center for Environmental Analysis and Measurements, Beijing 100029, China;
3. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

Abstract: PM_{2.5} pollution raises environmental concern in China and other countries worldwide. The marker technique is regarded as a reliable tool for atmospheric aerosol source tracing. Cellulose can be used as a marker to identify and evaluate vegetative detritus emission to primary aerosols. An analytical method for cellulose in the PM_{2.5} has been modified because of its low content in PM_{2.5} and the relative high procedure blank. The method combines an enzymatic cellulose hydrolysis procedure and a GOD-phenol-4-aminoantipyrine determination of formed glucose. The key parameters of the method were optimized as a delignification condition, temperature for cellulose enzymatic hydrolysis, amount of enzyme, pH value and hydrolysis reaction time. The method meets the requirements of cellulose determination of PM_{2.5} with a detection limit of 0.26 μg/m³. A procedure blank of 36.5 μg glucose was obtained which is significantly lower than 53.8 μg for the previous method. Cellulose in 23 Beijing urban PM_{2.5} collected from May 15th to June 28th, 2012 were analyzed. The detection rate of cellulose is 96%. The results show that the cellulose concentration in Beijing PM_{2.5} is (0.573 ± 0.17) μg/m³. The vegetative detritus contribution is 1.37% ± 0.65% of PM_{2.5} mass concentration, or 4.4% in average and 9.2% in the maximum of PM_{2.5} organic carbon, indicating vegetative detritus is a major contributor of urban aerosol organic carbon and has to be considered in source attribution studies. This method provides a new technique for urban atmospheric PM_{2.5} source identification.

Key words: atmospheric PM_{2.5}; marker; cellulose determination; vegetative detritus emission