

兰州市大气降尘中正构烷烃的分布特征及源解析

张云, 张成君

(兰州大学资源环境学院环境科学研究所, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 采集了 2005 年春季兰州市不同功能区大气降尘样品, 采用气相色谱/质谱法测定样品中的正构烷烃。结果表明, 降尘中正构烷烃主要有 2 种类型, 一种是后峰型, 以 C_{29} 为主峰碳, 大于 C_{29} 正构烷烃具有明显的奇偶优势, 碳优势指数 (CPI) 为 1.25~1.40。另一种是双峰型, 分别以 C_{29} , C_{31} , C_{19} , C_{15} 为主峰碳, 在 C_{25} 或 C_{27} 后有明显的奇碳数优势, CPI 为 1.26~2.35。研究区内不同区域降尘中正构烷烃分布有明显的变化, 相对清洁区正构烷烃分布为后峰型, 主要来源于燃煤、高等植物的不完全燃烧。工业区、商业区、商业居民混合区正构烷烃分布属于双峰型, 既有高等植物蜡的输入, 也有汽车尾气、石油化工的输入, 且人为源的贡献较大。

关键词: 大气降尘; 正构烷烃; 源解析; 碳优势指数; 兰州市

中图分类号: X502 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2010)04-0023-04

Distribution Characteristics and Source Apportionment of n -Alkanes in Dustfall at Lanzhou

ZHANG Yun, ZHANG Cheng-jun

(School of Resources and Environmental Sciences Lanzhou University, Lanzhou, Gansu 730000, China)

Abstract Organic analyses of alkane in dustfall samples of spring after the heating period in Lanzhou were carried out by GC/MS. The results showed that n -alkanes homologs (mainly $C_{12} \sim C_{33}$) were identified in all compounds. Various parameters such as distribution of carbon number, carbon number with peak value of content, and carbon predominance index (CPI) were calculated. A kane spectrum indicated that there were two types of n -alkanes: one had single dominant peak of C_{29} with the CPI values ranging from 1.25 to 1.40; the other has two peaks with the CPI values ranging from 1.26 to 2.35. It was concluded that the vehicle exhaust and combustion of fossil fuel mainly contributed to the pollution in Lanzhou by using different molecular geochemical parameters.

Key words Atmosphere dustfall; n -Alkanes; Source apportionment; CPI; Lanzhou

气溶胶中的正构烷烃主要来自人类活动源(如燃煤、石油等燃烧)和自然源(高等生物、微生物等)。研究表明, 随着分子质量增大, 正构烷烃的麻醉性增加。当正构烷烃碳数 > 16 后, 不但能损伤皮肤, 甚至有致皮肤癌的危险^[1]。近 10 年以来, 学者们主要定性、定量研究大气颗粒物中烃类来源, 尝试采用定量方法对烃类的污染源进行定量计算。唐小玲等^[2]在研究广州市气溶胶的特征时, 表明正构烷烃主要分布在粒径小的空气颗粒物上, 含量随着空气颗粒物粒径增大而呈现下降趋势, 冬季尤为明显; 夏季, 正构烷烃在空气颗粒物上分配比较均匀, 国外研究也得出相似结论^[3-4]。

目前我国大气颗粒物中饱和烃的研究还不够深入, 应进一步定量分析空气中正构烷烃的来源及形成机理^[5]。现以兰州市大气降尘样品为例, 研究其中的饱和烃, 为进一步分析大气降尘中有机物的来源提供依据。

1 研究方法

1.1 样品采集

环境监测意义上的降尘是指在空气环境条件

收稿日期: 2010-02-11; 修订日期: 2010-04-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (40773064)

作者简介: 张云 (1983-), 女, 江苏盱眙人, 博士生, 从事环境地球化学方向的研究。

下靠重力自然沉降在降尘罐中的颗粒物, 其直径一般 $> 30 \mu\text{m}$ 。采集的样品来自建筑物顶层或窗台上的自然沉降尘。在兰州市内功能区共设置 9 个采样点。城关区为交通及商业居民区, 设置 5 个采样点, 分别位于东岗主干道边 (1[#])、兰州大学综合楼顶层 (2[#])、雁滩行政学院 (3[#])、五泉山家属院

(4[#])和大沙坪驼铃客车家属院 (5[#]); 安宁区为文教区, 设置 2 个点 (7[#]和 8[#]), 分别位于西北师大操场边和长风公园; 西固区为化学工业区, 设置 2 个点 (9[#]和 10[#]), 分别位于兰炼化工总厂办公楼、兰化肥厂前消防队院内。采样时间为 2005 年的 3 月 23 日—3 月 26 日。各采样点的分布见图 1。



图 1 大气降尘采样点在兰州市的位置

Fig 1 Sample sites of atmospheric dustfall in Lanzhou

1.2 样品前处理及分析

将采集的样品用二氯甲烷超声抽提, 抽提物过滤后经硅胶—三氧化二铝色谱柱分离得到饱和烃、芳香烃、非烃物质和沥青 4 个组分。正构烷烃采用气相色谱/质谱分析法分析, 仪器为美国 Finnigan SSQ 710 型气相色谱/质谱仪, 配置 DB-5 MS 弹性石英毛细柱 ($30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$), 方法见文献 [6-7]。

2 结果与讨论

2.1 降尘中正构烷烃特征

根据色谱峰及相对保留时间分析各样品中的正构烷烃, 其最高值达到 $3\,600 \text{ ng/g}$ 远高于其他国家地区的降尘样品^[4]。各样品检出的正构烷烃色谱峰形见图 2 (a) (b) (c) (d) (e) (f) (g) (h) (i)。

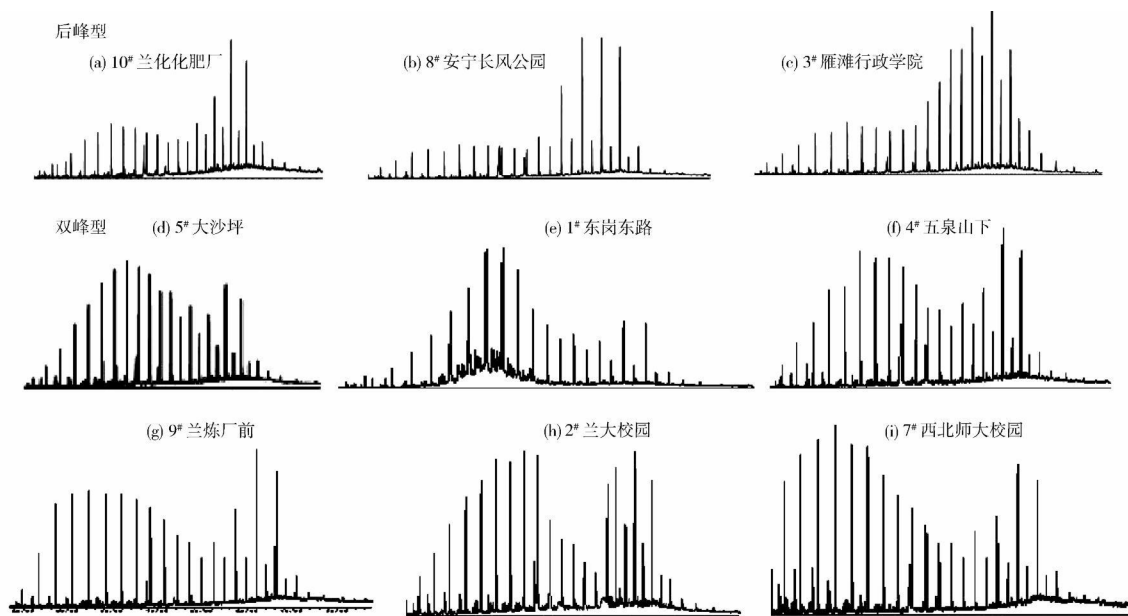


图 2 各样品检出的正构烷烃色谱峰形

Fig 2 Distribution types of n-alkanes in dustfall from different sample sites

由图 2 可见, 东岗东路附近有机物含量最高, 主要原因为车流量大, 汽车排放尾气污染严重, 同时冬季自备供暖锅炉造成的煤烟污染严重; 其次是雁滩, 兰大校园。雁滩为商业区, 有机污染物主要来源于冬季取暖, 而兰大附近盘旋路是兰州市的主要干道, 汽车尾气排放严重, 同时校园内树木多, 产生大量高碳数有机物。其他采样点空气中有有机物质量浓度由大到小依次为安宁区长风公园、大沙坪、五泉山下、兰炼厂前、兰化化肥厂、西北师大。安宁区受地面扬尘和风沙及人类活动的影响, 使其受到有机物污染。兰炼厂与兰化化肥厂均位于西固区, 地形开阔, 通风良好, 大气颗粒物中有机物含量较低。西北师大地处安宁区, 周围无大污染源, 空气较清洁, 有机物含量低, 降尘中的低碳数正构烷烃多, 来源于燃煤或汽车尾气等, 也可能来源于学生运动产生扬尘, 操场上风吹起用来防滑的煤屑, 同时正构烷烃有 C_{29} 的次主峰, 说明有植物源输入。空气中的正构烷烃受采样点的位置及周围环境的影响较大。

2.2 兰州大气降尘中正构烷烃分布特征

正构烷烃系列化合物的存在形式具有明确生物源意义, 许多生物体内或降解产物中的正构烷烃具有奇数碳超过偶数碳的天然特性, 大量繁殖于海洋中的低等浮游生物 (包括细菌和藻类) 其正构烷烃以低碳数为主, 集中在 $< C_{20}$; 高等植物来源的正构烷烃以高分子量 $C_{27} \sim C_{33}$ 为主, 有明显的奇偶优势^[8]。兰州降尘中正构烷烃碳数分布为 $C_{11} \sim C_{35}$, 不同地区分布存在差异, 反映出样品来源不同。其中 7# 采样点的样品为 $C_{11} \sim C_{35}$, 其他采样点均为 $C_{12} \sim C_{35}$ 。区内降尘正构烷烃的分布可分为后峰型和双峰型。后峰型以 C_{29} 为主峰碳, $C_{23} \sim C_{33}$ 正构烷烃具有明显奇偶优势, 高碳数部分 ($C_{23} \sim C_{33}$) 含量比低碳数部分多, 碳优势指数 (CPI) 为 1.25~1.40。3#、8# 和 10# 采样点降尘中的正构烷烃分布属后峰型。双峰型分别以 C_{29} 、 C_{20} 、 C_{19} 、 C_{15} 为主峰碳, 低于 C_{24} 的正构烷烃分布无明显奇偶优势, 高于 C_{24} 的正构烷烃分布有较明显奇偶优势, CPI 值为

1.26~2.35。1#、2#、4#、5#、7# 和 9# 采样点降尘中的正构烷烃属双峰型。

2.3 降尘中正构烷烃的来源

2.3.1 碳优势指数

正构烷烃碳优势指数 (CPI) 是 Bray 和 Evans 1961 年提出的概念, 将 CPI 值用于气溶胶正构烷烃分布特征和来源的研究, CPI 定义为 $C_{10} \sim C_{35}$ 奇碳数正构烷烃质量浓度 (或相对质量浓度) 总和与偶碳数正构烷烃质量浓度 (或相对质量浓度) 总和之比, 来源于原油的正构烷烃 CPI 接近于 1, 生物成因正构烷烃的 CPI 远大于 1^[9]。CPI 的大小作为大气颗粒物中有机污染物来源的一项指标, 生物源正构烷烃中 CPI 值一般 > 5 甚至超过 10。石油及其产品中, CPI 值接近于 1, 混合源烷烃中 CPI 值随着生物源和人为源的相对贡献大小, 在两者之间变化^[10-11]。兰州市大气降尘中正构烷烃的 CPI ($C_{12} \sim C_{33}$) 值除了兰大校园附近为 2.35 外, 其余的都接近于 1.5。分布特征反映了兰州市大气降尘中正构烷烃主要来源于石油、煤等化石燃料的燃烧, 有少部分来源于高等植物、细菌等现代生物有机质。而低碳数部分的正构烷烃奇偶优势不明显, 与烟尘分布特征相似, 说明这部分正构烷烃主要来源于化石燃料的燃烧。

2.3.2 主峰碳数

主峰碳数 ($C_{m_{ax}}$) 是指正构烷烃各质量浓度中含量最高的碳数, 正构烷烃的 $C_{m_{ax}}$ 一般作为石油和煤成熟度判别的指标, 成熟度较高的样品中其正构烷烃的 $C_{m_{ax}}$ 较低, 而成熟度较低的样品中其正构烷烃的 $C_{m_{ax}}$ 较高^[12]。社会使用的化石燃料一般具有较高的成熟度, 应具有较低的最高碳数峰。后峰型中的 3 个地区的正构烷烃的 $C_{m_{ax}}$ 均为 C_{29} , 说明来源于高等植物。而双峰型的分布被认为是混合源, 6 个地区中, 五泉山下、兰炼厂前、兰大校园中的正构烷烃的 $C_{m_{ax}}$ 均为 C_{29} , 说明这 3 个地方高等植物源的贡献较大; 西北师大、东岗东路、大沙坪的正构烷烃的 $C_{m_{ax}}$ 均为 C_{20} , 说明主要来源于化石燃料的燃烧, 见表 1。

表 1 饱和烃样品的各种参数
Table 1 Variations of molecular parameters of n-alkanes

采样点	1#	2#	3#	4#	5#	7#	8#	9#	10#
CPI ($C_{12} \sim C_{33}$)	1.67	2.35	1.25	1.27	1.26	1.42	1.40	1.27	1.26
$C_{m_{ax}}$	C_{20}	C_{29}	C_{29}	C_{29}	C_{20}	C_{20}	C_{29}	C_{29}	C_{29}
C_{31}/C_{17}	0.79	1.21	2.41	0.84	0.84	1.01	4.04	0.86	2.18

综合主峰碳数和 CPI 值分析, 由于主峰碳数 ≥ 27 , CPI 值 ≥ 3 正构烷烃主要来源于高等植物蜡等生物; 主峰碳数 < 23 , CPI 值接近于 1, 正构烷烃主要来源于化石燃料或生物质 (如木材、农产品残渣和树叶) 的不完全燃烧; 而 $23 \leq$ 主峰碳数 < 27 , $1 < \text{CPI 值} < 3$ 则正构烷烃具有高等植物等现代生物和化石燃料的双重来源。兰州市的大气降尘中正构烷烃的 CPI 值 > 1 且 < 3 且高碳数正构烷烃都具有明显奇碳数优势, 说明兰州市大气降尘中正构烷烃具有高等植物等现代生物和化石燃料的双重来源, 但是各采样点的正构烷烃的分布又不同。3[#]、8[#] 和 10[#] 采样点大气降尘中正构烷烃的主峰碳为 C₂₇ 以上的后峰型, 正构烷烃主要来自于高等植物, 花粉, 微生物等现代生物的输入, 同时有少量的化石燃料输入; 4[#]、9[#] 采样点大气降尘中正构烷烃主要来自于高等植物等现代生物和化石燃料 (石油、煤等) 的不完全燃烧; 1[#]、2[#]、5[#] 和 7[#] 采样点大气降尘中正构烷烃主要来自于生物质和化石燃料的不完全燃烧, 且化石燃料的不完全燃烧占较大的比例。

2.3.3 C₃₁/C₁₇ 值

用 C₃₁/C₁₇ 值表征生物源的输入, 其值 < 0.5 表明有大量的藻类输入, 其值 > 2 时表明主要为高等植物输入。后峰型 3[#]、8[#] 和 10[#] 采样点的值 > 2 说明这 3 个采样点为高等植物源输入, 与碳主峰数分析结果比较符合。

兰州市各功能区均同时受到生物源与化石燃料燃烧的污染, 各功能区主要污染源不同, 造成空气中正构烷烃的差异。兰州市各功能区采样点空气中正构烷烃的污染来源见表 2。

表 2 兰州市各功能区采样点空气中正构烷烃污染来源分析

Table 2 Sources of *n*-alkanes at different sample sites in Lanzhou

采样地点	功能区	生物源 比重大	生物源和 化石燃料源 比重相当	化石燃料 源比重大
城关区	交通区、商业区、 居民区	3 [#]	4 [#]	1 [#] 、5 [#] 、2 [#]
安宁区	文教区	8 [#]		7 [#]
西固区	化学工业区	10 [#]	9 [#]	

3 结论

(1) 兰州市降尘中正构烷烃主要有 2 种类型,

分别为: ①后峰型, 以 C₂₉ 为主峰碳, C₂₃ ~ C₃₅ 正构烷烃具有明显的奇偶优势, CPI 值为 1.25 ~ 1.40; ②双峰型, 分别以 C₂₉, C₂₀, C₁₉, C₁₅ 为主峰碳, 从 C₂₅ 或 C₂₇ 开始有明显的奇碳数优势, CPI 值为 1.26 ~ 2.35。

(2) 研究区内不同区域降尘中正构烷烃分布有明显变化。清洁区正构烷烃分布为后峰型, 主要来源于燃煤、高等植物的不完全燃烧。工业区, 商业区, 商业居民混合区正构烷烃分布属于双峰型, 有高等植物蜡的输入, 也有汽车尾气、石油化工的输入, 且人为源的贡献较大。

(3) 兰州市降尘的正构烷烃 CPI 值都较低, 表明空气污染严重。

[参考文献]

- [1] 刘文宗, 张凤臣. 公害与毒物、危险物 (有机篇) [M]. 北京: 石油化学工业出版社, 1978: 11-17.
- [2] 唐小玲, 毕新慧, 陈颖军, 等. 广州市空气颗粒物中烃类物质的粒径分布 [J]. 地球化学, 2005, 34(5): 508-514.
- [3] KAWANAKA Y, MATSUMOTO E, SAKAMOTO K, et al. Size distributions of mutagenic compounds and mutagenicity in atmospheric particulate matter collected with a low-pressure cascade impactor [J]. Atmos Environ, 2004, 38(14): 2125-2132.
- [4] ALVES C, PIDO A, DUARTE A C. Particulate size distributed organic compounds in a forest atmosphere [J]. Environ Sci Technol, 2000, 34(20): 4287-4293.
- [5] 陈名梁. 我国大气颗粒物中有机物分布及来源 [J]. 科技情报开发与经济, 2004, 14(4): 180-181.
- [6] 张小莉, 沈咏洁, 夏琴. 热解吸/GC-MS 联用测定石化工业区大气环境中挥发性有机物 [J]. 环境监测管理与技术, 2009, 21(4): 40-44.
- [7] 邹惠仙, 陶钢. GC-MS 内标法测定水中挥发和半挥发有机物的质量控制 [J]. 环境监测管理与技术, 1999, 11(3): 31-34.
- [8] 中国科学院地球化学研究所有机地球化学与沉积研究室. 有机地球化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1982: 72-76.
- [9] BRAY E E, EVANS D E. Distributions of *n*-paraffins as a clue to recognition of source beds [J]. Geochim, Cosmochim. Acta, 1961, 22(1): 2-15.
- [10] HALKIEWICZ J. On the aliphatic and PAH levels in the southern Baltic Sea atmosphere [J]. Atmos Environ, 1987, 21(9): 2057-2063.
- [11] SLINN W G N, HASSE L. Some aspects of the transfer of atmosphere trace constituents past the air-sea interface [J]. Atmos Environ, 1987, 21: 2055-2087.
- [12] 夏训诚, 杨根生. 中国西北地区沙尘暴灾害及防治 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1996: 54.