低对流层中不同高度大气尘埃 类脂质的特征

张健 盛国英 傅家谟

(中国科学院地球化学研究所广州分部)

B.R.T. Simoneit

(美国俄勒冈州立大学海洋学院环境地球化学组)

提要 低对流层中不同高度大气尘埃的类脂质往往有不同的来源。本文共研究了采自北京 325m 高 气象塔和广州等地在不同垂直高度上的 8 个大气尘埃样品。用有机溶剂对尘埃样品进行超声抽提,抽提物 经硅胶薄层色谱分离和色谱-质谱法分析。结果表明。这些尘埃样品的类脂质主要由正烷烃、正脂肪酸、三 萜烷、甾烷和多环芳烃等化合物组成。这些类脂质一般都来自天然生物成因、人为成因和地质成因源,采 样高度不同将影响各种输入源有机质的掺和比例。随着采样高度增加,类脂质产率、总烃和脂肪酸产率均 下降,尖埃样品中化石燃料残余物和微生物组分减少。有迹象表明在高层大气中输入了长距离搬运的有机 质。

关键词 大气尘埃 类脂质 垂直分布 长距离搬运 第一作者简介 张健 男 32岁 助理研究员 有机地球化学

低对流层被认为是有机质的一个活跃的短期贮存库 (Altshuller, 1980; Garrels et.al, 1975; Jaenicke, 1980; Duce, 1978)。这些有机质主要来自天然生物成因、地质成因和人 为污染三方面,并以不同比例进行掺和。有证据表明携带着众多有机质的大气尘埃可以随风 飘移很长距离,特别是在一些干旱和半干旱地区 (Simoneit, 1977; Simoneit et al, 1988)。Gagosian等 (1981, 1987)发现大气尘埃可将陆源有机质长距离快速输送到海洋表 面,并沉积在海洋深部,认为这是一种将陆源有机质快速输送到海洋的重要途径。Gregogy (1978)通过飞机采样证实花粉和孢子可被风传输很长距离。一般认为粒径较小的尘埃在大 气中停留的时间更长,多环芳烃和大多数有机质主要集中在这类尘埃中 (Wiest, 1978),并 且能随空气云团在大气中作长距离飘移 (Bjorseth et al, 1979)。在我国北方许多地区从深 秋到早春季节经常受到来自蒙古或西伯利亚寒流的影响,这些地区的大气飘尘往往是随风般 来的尘埃与本地尘埃的混合物,关于这方面的研究已有一些文献报道 (Winchester et al, 1981; Wang et al, 1984; 1987)。但是,有关大气尘埃在垂向上的分布和运动规律则较少 研究 (Wang et al, 1986),特别是对垂直方向上大气尘埃类脂质的研究尚未见报道。但测 定大气尘埃在大气边界层中的垂直输送不仅对了解气象动力过程,而且对认识大规模空气污 染的形成和扩散过程都具有重要意义。为此,本文研究了采自北京 325m 气象塔上的 些样 品的类脂质分布、作为比较、还选择性地研究了我国南方的几个样品。

一、样品和实验

1.样品来源和采样背景

本研究共包括 8 个大气尘埃样品,其中 BJD-1、BJD-2、BJD-3 和 BJD-4 样品采自 北京北郊 325m 高气象塔的同一垂直剖面上,采样是分两次完成的; SC-1 和 SC-2 样品采 集于贵州省六盘水市城区; GS-1 和 GS-2 样品是在广州东郊采集的。为了使所采样品具有 一定的代表性,以消除某些偶然因素的影响,本研究所包括的样品一般都是采集了 3—5 天 的综合结果。BJD-2 和 BJD-4 样品的具体采集时间是 1987 年 4 月 8—14 日,采样期间风 向以南风和北风为主,风力一般在四级以上、气温为 8—17℃。从塔上观察能见度较低,风 尘大,地面荒凉,工厂和居民区少,绿化差,在数公里外有一些高大烟囱排放出黄色或黑色 烟雾。BJD-1 和 BJD-3 样品的采集时间为 1988 年 7 月 19—30 日,风向也以北风和南风为 主,风力在 2—3 级,环境温度大约在 22—30℃,在采样地点大约 200m 外有一条主要公路 干线。SC-1 和 SC-2 样品采集时间为 1988 年 9 月 2—5 日,在此期间主要为 2—3 级西北 风,环境温度在 15—22℃。GS-1 和 GS-2 样品是在 1988 年 11 月 5—10 日采集的,在此期 间一般都有 2—3 级北风,气温在 14—27℃。

2.采样方法

使用青岛崂山机械厂生产的空气采样器,将尘埃样品收集在石英纤维滤膜(直径 5cm)上。采样前,将石英纤维滤膜和装样容器在高于 500℃灼烧 3 小时以上,热解除去所 有可能吸附的有机质,同时必须用两次蒸馏的有机溶剂清洗采样滤头。收集完毕,将载有样 品的滤纸立即放入备好的溶器内,加入 3—5ml 二氯甲烷以防止微生物增长,密封保存至分 析 (Simoneit 和 Mazurek, 1982)。

3.分析方法

实验室所用玻璃仪器均经过洗液洗涤,并在 500 C 高温灼烧 3 小时以上,所用试剂均经 过两次精馏纯化。

样品分别用苯、苯/氯仿(2:1)和苯/氯仿(1:2)等溶剂超声抽提,共五次,每次 15min。合并抽提液,除去溶剂后,用硅胶 TLC 法进行分离(展开剂:正己烷/乙酸乙酯 (19:1)〕、得到烃类、脂肪酸、酮和极性组分。然后将这些组分进行色谱及色谱-质谱分 析。

样品 BJD-4 的实验室分析是在美国俄勒冈大学海洋学院完成的,两个实验室的分析资料具有可比性。

二、结果与讨论

1.类脂质产率随采样高度的变化

表1列出了不同高度大气尘埃样品的部分分析结果。该结果反映出离地面不同高度的大 气尘埃类脂质产率不同。一般来说,随着采样高度增加大气尘埃的类脂质产率下降,总烃加 脂肪酸的产率也呈现类似的规律。在高度变化不大时,尘埃的类脂质产率减少幅度较小(例 如,BJD-1和BJD-3,GS-1和GS-2)。这种变化显然与周围大气中尘埃的总量有关,在 重力作用下随着高度增加,尘埃量将显著减少,尤其是粗粒子受重力作用更强其浓度减少更 快。

	采样高度	类脂质产率	总经	正烷烃		脂肪酸			总经+脂肪酸
杆品名称	(m)	$(\mu g \neq m^3)$	(ng / m ³)	Cmax	СРІ '	产率 (ng∕m³)	Cmax	CPla ²	产率 (ng 1 m ³)
BJD-1	1.5	13.6	3340	25, 31	1.4	910	16	9.3	4250
BJD-3	9.5	12.9	2850	29	1.6	1954	16	11.4	4804
BJD-2	150-200	18.8	n.a.	25, 29	1.4	n.a.	16	9.9	7800
BJD-4	280	2.7	1200	23, 29	1.3	40	16, 24,	6.2	1240
SC-1	1.5	11.0	n.a.	27. 31	1.1	n.a.	16	13.9	6400
\$C-2	50	7.1	1870	29	1.6	2332	16	15.5	4202
GS-1	1.5	7.5	n.a.	31	1.8	* n.a.	16, 30	6.8	4700
GS-2	15	7.4	3440	31	1.8	712	16, 24	6.9	4152

表 1 不同高度大气尘埃中类脂质的部分分析结果 Table 1 The analytical results of lipids in airborne dusts at different heights

 $1 \text{ CPI} = \sum$ 奇碳数正烷烃 / \sum 偶碳数正烷烃,其碳数范围是 C_{12} - C_{35} 。

2 CPIa ≈ ∑ 偶碳数正脂肪酸 / ∑ 奇碳数正脂肪酸,碳数范围是 C₁₂-C₃₅.

另外,从表1可见在北京气象塔尘埃样品中类脂质产率并不完全是随高度增加,而呈线 性下降,其中类脂质产率和总烃加脂肪酸产率都在150—200m 处达到最大值。这显然与重 力作用对尘埃的影响相矛盾,说明这一高度的尘埃与接近地面的尘埃的输入源不同。Wang et al (1986)曾报道在该铁塔的47m 高处,粗粒径尘埃浓度有一极大值,并归结为高大烟 囱排放物的输入。但在笔者的样品中显然不完全是受这种因素的影响,因为在随后的讨论中 将会看到 BJD-2 样品中人为成因组分的浓度并无明显的增加。这种现象更可能是由于北京 地处平原,气候干燥,在离地面较高的大气中风沙较大,大风携带的大量长距离搬运的尘埃 与本地尘埃混合引起的,这与采样期间的气象条件相吻合。当然这种尘埃输送的距离和高度 以及数量与风的轨迹和风力的大小有关。

2.采样高度对尘埃类脂质组成的影响

(1) 烃类的组成

图 1 中给出了不同高度尘埃样品的正烷烃浓度对碳数分布,其中图 1i---p 是对应于图



la-h 中样品经过校正所得到的残余植物蜡分布 (Simoneit, 1989)。从图 1 可见,这些样



Fig. 1 Distribution diagrams for n-alkanes in airborne particles at different heights and their residual plant waxes. (plots of concentration versus carbon number of homologs, envelope under the dashed line (a-h) indicates the estimated concentration of n-alkanes from anthropogenic emissions).

比较 BJD-1 与 BJD-3 样品和 SC-1 与 SC-2 样品的正烷烃分布不难发现随着采样高度 增加,人为成因组分的比例下降,表现为鼓包面积减少,CPI 值增加(图 la、b、e、f,表 1),但在高度增加不大时,这种变化的幅度也不大(图 lg、h)。在离地较高的 BJD-2 和 BJD-4 样品的正烷烃分布(图 lc、d)中人为成因组分的比例与地表样品 BJD-1 相比变化 不明显或略有增加,CPI 值相近(表 1),而这两个样品的锯齿状分布相似并明显不同于地 表样品,说明在这两个样品中有附加污染源输入。

从4个北京样品的残余植物蜡分布(图 li—l)可以看出它们的植物蜡组成明显不同, 表明各自输入源的差别,支持了高空大气中有异地尘埃输入的观点,SC-1和 SC-2 样品的 植物蜡分布(图 lm、n)也明显不同,可能也有这种因素的影响。反之,在高度变化较小 的样品 GS-1和 GS-2中,植物蜡分布(图 lo、p)极为相似。以上讨论说明在我国北方干 旱和半干旱地区大气尘埃垂直分布的复杂性。

多环芳烃(PAH) 在环境和车辆排放物中是到处存在的(Simoneit, 1985)。它们主要 来自燃料的燃烧过程(Youngblood and Blumer, 1975)。表 2 中列出了不同高度尘埃样品 中被检出的 PAH 化合物,这些化合物的碳数范围是从二环的萘一直到五环的并五苯。其 中,菲、芘和苯并芘等母环化合物是被检出的 PAH 系列中占优势的组分。这些 PAH 系列 都有随 CH₃- 取代基增加,含量依次减少的趋势,其分布类型属烟雾型(Simoneit, 1985)。从表 2 可见采样高度在 50m 以下的样品中,PAH 的组成差别不明显(例如,样品 BJD-1 和 BJD-3, SC-1 和 SC-2, GS-1 和 GS-2),这说明大气中 PAH 主要存在于细微 粒尘埃中,这与 Wiest (1978)的研究结果一致,因为随着采样高度增加粗粒子尘埃的浓度 将大幅度下降。

表 2 的结果显示出在采样高度很高的尘埃样品 (BJD-2 和 BJD-4) 中, PAH 化合物 的组成明显简化,表现为带有取代基的 PAH 化合物减少。这说明在高度很高时大气中细粒 尘埃的浓度也呈下降趋势。从表 3 可见在北京样品中强致癌物质苯并芘的含量随高度增加而 减少。另外,在高度较低的样品中检测到的一些含杂原子的 PAH 化合物,如苯并噻吩;一 些含氧的 PAH 化合物如,苯甲酸、萘甲酸、9,10-蒽二酮和 9,10-菲二酮也在近地表的 样品中被检出,说明随着高度增加,大气中人为成因组分的含量减少。

图 2 给出了样品 BJD-1 的三萜烷和甾烷质量色谱,由图 2 不难看出这种三萜烷和甾烷 的分布都属于地质成熟的有机质类型。在本文所研究的 8 个样品中都检出这种类型的三萜烷 和甾烷,大气尘埃中的这类化合物一般被认为主要来自化石燃料残余物的输入源 (Simoneit, 1984)、表 3 中给出了北京样品中三萜烷和甾烷的相对含量,从中不难看出随着 采样高度的增加尘埃中三萜烷和甾烷的含量随之降低,指示了随着高度增加大气中工业污染 的程度减少。BJD-3 样品中甾烷含量较高可能与它避开了建筑物阻挡,输入了公路上汽车 尾气有关,有证据表明三萜烷和甾烷的含量与车辆排放物有关(张健等, 1991)。

(2) 含氧化合物的分布

在所有样品中都检测出正构脂肪酸,一般为 C22-C34,其分布具有明显的偶碳数优

.

غبي.

۴'

• ~

-

表 2 不同高度样品中多环芳烃的分布

Table 2 The distribution of PAH in dust samples at different heights

化合物和关键离子 碎片 (m / z)		样品名称和采样高度 (m)							
		BJD-1	BJD-3	BJD-2	BJD-4	SC-1	SC-2	GS-1	GS-2
		(1.5)	(9.5)	(150-200)	(280)	(1.5)	(50)	(1.5)	(15)
 茶	(128)		+	 	1	<u>}</u>	+		}- -
甲基萘	(142)		+						
二甲基萘	(156)		+						
三甲基萘	(170)		+				1		
非	(178)	+	+		+	+	+	+	+
甲基菲	(192)	+	+			+	+		+
二甲基菲	(206)	+	-			+	+		+
 三甲基菲	(220)	+	+			+	+		
苯并〔C〕菲	(228)			+					+
茈	(202)	+	+	+	+	+	+	+	+
甲基芘	(216)	+	+			+	+		+
二甲基芘	(230)	+	+			+	+		+
三甲基芘	(244)	+	+			+	+		
 四甲基芘	(258)		+			+			
	(202)	+			+				
甲基荧蒽	(216)	+							
甲基荧蒽	(230)	+							
	(244)	+							1
苯并芘	(252)	-	+	-	+	+	+	+	
甲基苯并芘	(266)	-	-				+		-
甲基苯并芘	(280)	+	+	 		-	+		
1、2、5、6-二苯并蒽	(276)	+	-		-	+	+	÷	+
茚并芘	(276)				+		- +		
	(228)	-	+		+		+		
甲基實	(242)						+		
甲基處	(256)				1		+	+	:
并瓦环	(278)	-					+		
二苯并噻吩	(184)		-				+		
苯并萘并噻吩	(234)		+			+	+		-
甲基苯并萘并噻吩	(248)	+	+			-			
二甲基苯并芬牛噻吩	(262)					-			

Table 3 The relative concentration of triterpanes and steranes in dust sample at different heights							
	苯并芘 / C ₁₆ 脂肪酸	三萜烷 C _{max} / 正烷烃 C _{max}	C ₂₉ (20S) 甾烷 / 正烷烃 C _{max}				
BJD-1	0.118	0.719	0.254				
BJD-3	0.063	0.571	0.505				
BJD-2	0.007	0.362	0.143				
BJD-4	0.002	0.173	0.059				



图 2 样品 BJD-1 的三萜烷 (m / z 191) 和甾烷 (m / z 217 和 218) 的质量色谱 Fig. 2 Examples of mass fragmemntograms for triterpanes (m / z 191) and steranes (m / z 217 and 218) in airborne particles.

势, CPI_a 都在 6.2 以上, C_{max} 为 C₁₆, 是生物成因的。图 3 中给出了这类样品正构脂肪酸浓 度对碳数的分布。其中低于 C₂₀ 部分主要来源于微生物,这可以从部分样品中检出的异构和 反异构脂肪酸得到进一步证实 (Simoneit, 1978)。此外,在某些样品中还含有浓度较高的 高于 C₂₀ 的正构脂肪酸,一般 C_{max} 为 C₂₄ 或 C₃₀,它们来源于微管植物的蜡质,样品中检测 到的不饱和脂肪酸和 ω -羟基酸支持了这一结果 (Simoneit 和 Mazurek, 1982)。一般来

1

表 3 不同高度样品中三萜烷和甾烷的相对含量

9卷

说,采样高度对正构脂肪酸组成的影响不大(图3)。但是在高度很高的样品 BJD-4 中高等 植物成因的正构脂肪酸的比例明显增加,反映出微生物组分的比例随高度增加而下降;说明 尘埃在大气中持续时间更长,进一步支持高空尘埃长距离输送的观点。Simoneit 和 Mazurek (1982)认为在植物蜡中脂肪酸的含量比正烷烃的浓度低得多,这些酸多数以酯的 形式被固定在植物蜡中,只有在环境中持续时间较长的大气尘埃(例如,海洋气溶胶)才含 有较多高等植物成因的正构脂肪酸,因为蜡质酯类的分解需较长时间。GS-1和GS-2样品 中高等植物成因的正构脂肪酸含量较高与海洋气流影响有关。



图 3 不同高度大气尘埃中正脂肪酸浓度对碳数分布

Fig. 3 Distribution diagrams for n-alkanoic acids in airborne particles at different heights.

另外,比较四个北京样品的脂肪酸组成发现在两个高度较低的样品 BJD-1 和 BJD-3 中存在着异构和反异构脂肪酸,而在 BJD-2 和 BJD-4 中未检出,也说明随采样高度增加,微生物组分含量降低。

在这些样品中也检测出碳数范围在 C₁₂---C₃₁ 的正构脂肪醇,在不同高度的尘埃中它们的组成有一定差别,指示了这些尘埃的类脂质有不同的植物混合源。

在一些采样高度较高的样品 (BJD-3、BJD-4、SC-2 和 GS-2) 中检测到碳数为 C₁₅ --C₃₆ 的正烷基-2 酮或碳数为 C₁₇---C₃₈ 的正脂肪醛, 一般都具有奇碳优势, 表现了典型的 维管植物蜡特征 (Tolluch, 1976), 这些化合物被认为是大气烃经光氧化生成的二次产物 (Simoneit, 1985; 1986; Kawamura 和 Gagosian, 1987)。指示了在高度较高的大气中尘 埃停留的时间更长。

结 论

从前面不同高度大气尘埃类脂质的分析研究,可以得到以下认识:不同高度大气尘埃的 类脂质都包括三个来源,即生物成因、地质成因和人为成因,这些类脂质主要由正烷烃、正 脂肪酸、正脂肪醇、多环芳烃,三萜烷和甾烷等化合物组成,高度不同各种类脂质的掺和比 例也不同。随着高度增加,尘埃的含量将出现重力分异现象,类脂质产率呈减少趋势。在某 些高度的尘埃中显示出有外来物质输入,特别是在高层大气中有长距离输送的尘埃。PAH 化合物主要存在于细微粒尘埃中,当高度变化不显著时其组成差别较小。随着高度增加大气 尘埃中 PAH 化合物、三萜烷和甾烷的含量将下降,指示高度增加人为污染程度降低。脂肪 酸的分析结果表明高度增加,尘埃中微生物组分减少,同时也指示在高层大气中有长距离搬 运的尘埃。由于气象塔采样有一定困难,所采样品的系统性不够,这些结论仅是初步的,还 有待今后进一步证实。

本项工作的采样得到梁涵和徐世平同志的协助;GC-MS的仪器测试由刘智春、向同寿 和李正悦完成;有机地球化学国家重点实验室提供了部分研究经费,作者谨此致谢。

参考文献

- (1)张健、盛国英、傅家谟,1991,贵阳地区气溶胶中类脂的特生及其环境有机地球化学意义,有机地球化学国家重点 实验研究年报。
- (2) Altshuller A.P., 1980, Advances in Environmental Science and Tdechnology (J.N.Pitts and R.L.Metcalf eds.), V.10, p.181-219.
- (3) Bjorseth A., Lunde G. and Lindskog A., 1979, Atmosph.Environ., V.13, p.45-53.
- (4) Duce R.A., 1978, Pure Appl.Geophys.V.116, p.244-273.
- (5) Gagosian R.B., Pelter E.T. and Merrill J.T., 1987, Nature, V.325, p.800-803.
- (6) Gagosian R.B., Pelter E.T. and Zafiriou O.C., 1981, V.291, p.312-314.
- (7) Garrels R.M., MacKenzie F.T. and Hunt C., 1975, Chemical Cycles and the Global Environment: Assessing Human Influences, William Kaufmann Los Altls, CA.
- (8) Gregogy P.H., 1978, Pure Appl. Geophys., V.116, p.309-315.
- (9) Jaenicke R., 1980, Natural aerosols. In Aerosols: Anthropogenic and Natural, Sources and Transport (T.J.Kneip and P.J.Lioy eds.), V.338, p.317-329.
- (10) Kawamura K.and Gagosian R.B., 1987, Nature, V.325, p.330-332.
- (11) Simoneit B.R.T., 1977, Mar.Chem., V.5, p.443-464.
- (12) Simoneit B. R. T., 1978, The organic chemistry of marine sediments. In Chemical Oceanography, eds. 2nd ed.
 (J.P.Riley and R.Chester eds.), V.7, p.233-311.
- (13) Simoneit B.R.T., 1984, Atmos.Environ., V.18, p.51-67.
- (14) Simoneit B.R.T., 1985, Intern.J.Environ.Anal.Chem., V.22, p.203-233.
- (15) Simoneit B.R.T., 1986, Int.J. Envir.Analyt. Chem., V.23, p.207-237.

- (16) Simoneit B.T.T., 1989, J.Atmos.Chem., V 8, p.251-275,
- (17) Simoneit B.R.T., Cox R.E and Standley L.J., 1988. Atmos.Environ., V.22, p.983-1004.
- (18) Simoneit B.R.T. and Mazurek M.A., 1982. Atmos. Environ., V.16, p.2139-2159.
- (19) Tulloch A. P., 1976. Chemistry of waxes of higher plants. In Chemistry and Biochmistry of Natural Waxes (Kolattukudy P.E. ed.), Elsevier, New York.
- (20) Wang Mingxing and Winchester J.W., 1984, Science Exploration, V.4, No.1, p.81-88.
- (21) Wang Mingxing, Winchester J.W., Lu Weixiu, et.al, Adv.Atoms.Sci., V.3, No.4, p.432-442.
- (22) Wang Mingxing. Winchester J.W., and Shao-meng Li. 1987. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B22, p.275-282.
- (23) Wiest F.D., 1978, Atmos. Environ., V.12, p.1705+, 11
- (24) Winchester J.W., Lu Weixiu, et al., 1981, Atomos. Environ., V.15, No.6, p.933-937.
- (25) Youngblood W.W. and Boumer M., 1975. Geochim Cosmochim. Acta, V.39. p.1303-1314.

Characterization of Lipids from Airborne Dusts at Different Heights in Lower Troposphere

Zhang Jian Sheng Guoying Fu Jiamo

(Guangzhou Branch of Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences)

B.R.T.Simoneit

(Environmental Geochemistry Group, College of Oceanography, Oregon State University, Corvallis, Oregon 97331, U.S.A.)

Abstract

The sovent-extractable organic matter (lipids) of eight airborne dust samples at different heights, which were collected at the meteorological tower of Beijing, in the city of Shuicheng and on the outskirts of Guangzhou, using a standard volume air sample, were investigated to determine the distributions of homologous com pounds and molecular markers. All of collected sample filters were ultrasonically extracted in organic solvents. The extracts were esterified and then separated by TLC. Compound molecular structure of the fractions were characterized by GC-MS. These preliminary results show that all samples contain n-alkanes. n-fatty acids, steranes, triterpanes, PAH and so on, derived from both biogenic sources (vascular plant wax and microbial lipids input) and fossil fuel contamination (coal, crude oil, etc.). Some apparent fractionatinon phenomena of lipids in dusts were observed in samlpes from different heights above ground. The upper is the height of dusts, the less is the lipid yield of particles. PAH compounds are mainly present in fine mode particles. The concentrations of PAH, triterpane and sterane will decrease as the sampling height inceasing. Dusts in the upper atmosphere has significantly lower concentrations of anthropogenic and microbial components. The analytical results also indicate that upper airborne dust transport over longer distances.