

兰州市大气飘尘中正构烷烃分布特征

彭 林² 沈 平¹

¹ (山西矿业学院地测系, 太原 030024)

² (中国科学院兰州地质研究所, 兰州 730000)

提 要 本文用 GC—MS 测定了兰州市大气飘尘、汽车尾气和烟尘等样品中可溶有机质的正构烷烃。研究表明, 大气飘尘样品中正构烷烃含量较高, 但不同时期尚存在一定差异; 经与尾气、烟尘的正构烷烃对比认为, 兰州市大气有机污染源主要来自于人为因素即化石燃料燃烧的排放物和少部分的自然因素。

关键词 大气飘尘 正构烷烃 化石燃料

第一作者简介 彭 林 女 30 岁 工程师 (硕士) 、地球化学、环境保护

大气飘尘中的有机物成分极其复杂, 其来源有自然成因和人为成因^[1]。兰州市是一东西长、南北狭的盆地城市, 上空存在多种类型的大气污染, 这在国内外属少见, 为了使这些有机污染物得到合理排放, 并加以控制, 就必须搞清这些污染物的来源。甘肃省环保所对兰州市大气飘尘中的有机物进行了定性分析^[2]。近年来又对这此有机污染物的时空变化规律及致突变性进行了研究^[3], 而对这些污染物的人为来源和自然来源成分的估算, 尚未见报道。本文利用正构烷烃的分布特征来探讨兰州市大气飘尘中有机物来源的人为因素和自然因素, 以及估算其影响程度。

1 样品收集和实验方法

1.1 采样时间

分两个季节, 即取暖期 (1994 年 3 月) 和非取暖期 (1994 年 8 月)。

1.2 采样地点^①

1[#]站, 兰州市西固区、兰炼宾馆楼顶。采样高度离地面 15 m, 周围是工业区; 2[#]站, 兰州市铁路局职工医院楼顶。采样高度离地面 20 m, 周围是居民商业混合区; 3[#]站, 兰州市盘旋路, 地震局门口。采样高度离地面 2.5 m, 周围是交通要道区; 4[#]站。甘肃省榆中县气象站院内, 采样高度离地面 5 m, 为清洁区。

1.3 采样方法与仪器

大气飘尘的采样使用美国热电子公司生产的 IE214A 型大流量大气飘尘采样仪, 将飘尘吸附于石英滤膜上。石英滤膜使用前在马福炉中烘烤了 3 小时 (500℃), 以除去上面吸附

① 以上各采样点均为国家环保局认定的具有代表性的监测点。

收稿日期: 1996—06—12

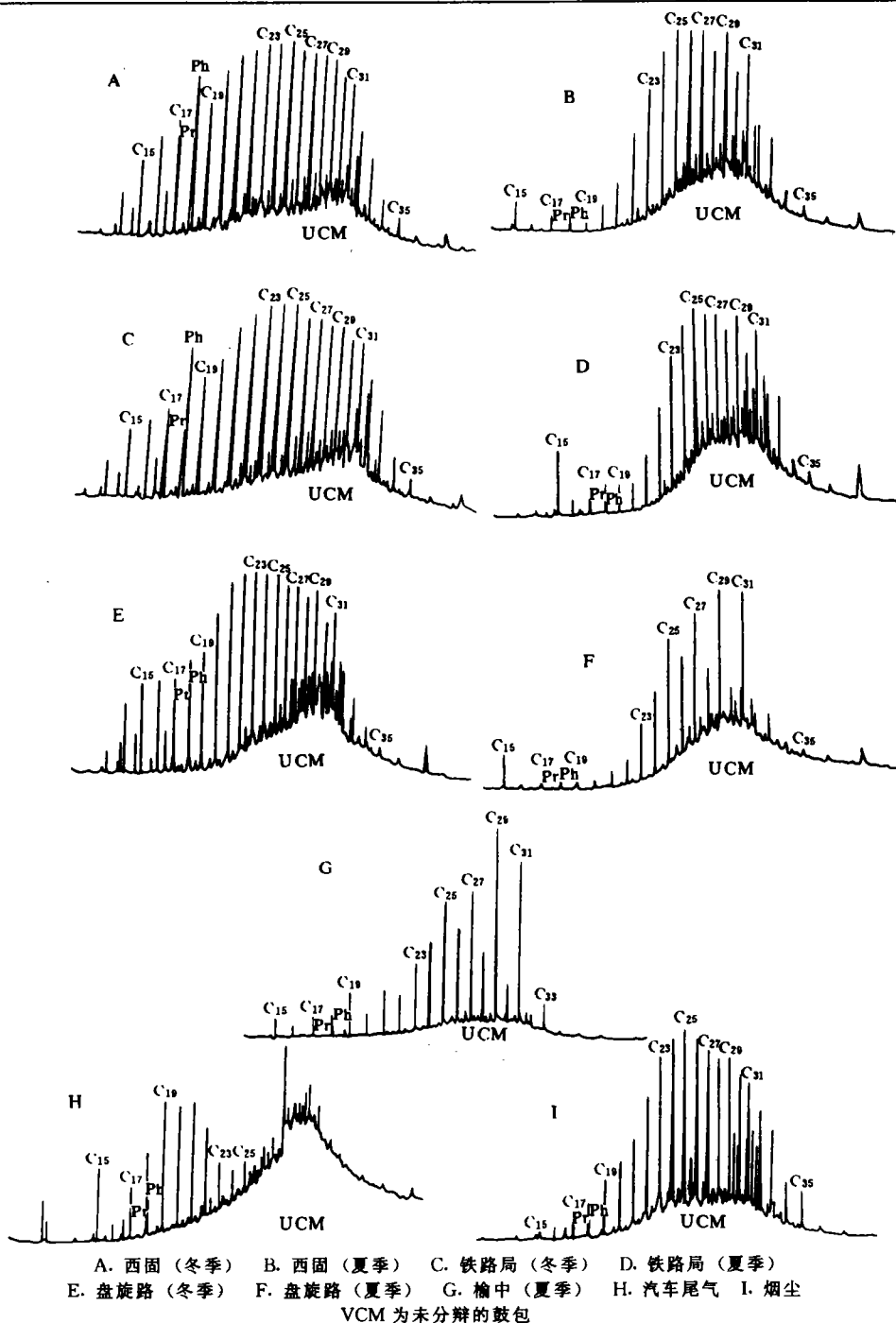


图 1 各种不同样品的总离子流谱图 (峰号为烷烃碳原子数)

Fig. 1 Total ion current chromatograms of saturated hydrocarbons in various samples
 (peak numbers refering to carbon numbers of hydrocarbons)

的有机物。为了使样品具有代表性,连续 96 小时采样,每 12 小时换一张滤膜;汽车尾气的采样使用广东佛山分析仪厂生产的 MEXA-324F 型汽车尾气测量仪,将汽车排出的尾气颗粒物收集于石英滤膜上;烟尘的采样使用上海宏伟仪表厂生产的 SYC-Ⅲ 型烟尘测试仪,

将烟尘收集于滤筒上。

1.4 样品的提取分离

所收集的样品用二次精馏的二氯甲烷，在脂肪抽提器中抽提 12 小时，将粗的抽提物过滤，浓缩干燥后，恒重，并用硅胶、氧化铝（1：2）柱层分离出饱和和烃，送 GC—MS 测定，取得正构烷烃的谱图。

2 结果和讨论

2.1 饱和烃的 GC—MS 总离子流谱图的特征

从图 1 可见，兰州市及郊区样品的正构烷烃碳数分布大体为 C₁₄—C₃₅。正构烷烃浓度分布由低碳数到高碳数呈中间高峰区，两头峰值低的正态分布，而不同地区，不同时期样品的正构烷烃特征尚存在一定差别，主要特征如下：（1）取暖期主峰碳数一般在 C₂₅，非取暖主峰碳数后移，其中西固区和铁路局为 C₂₇，盘旋路和榆中郊区为 C₂₉或 C₃₁，西固和铁路局与盘旋路和榆中郊区二者主峰碳数后移有较明显的差异。（2）非取暖期在 C₂₅以后的高碳数部位有奇碳优势，其中盘旋路和榆中郊区较明显，取暖期没有奇碳优势。上述不同的特征可能与物质的来源有关。

表 1 饱和烃样品的各种参数数据表

Table 1 Various parameters of saturated hydrocarbons in samples

地区 项目	非取暖期				取暖期			尾 气	烟 尘
	西 固	铁路局	盘旋路	榆 中	西 固	铁路局	盘旋路		
CPI	1.02	1.05	1.15	2.96	1.11	1.11	1.65	1.14	1.05
Cmax	23	23	23	29	27	25	31	19	25

2.2.1 CPI 值^①

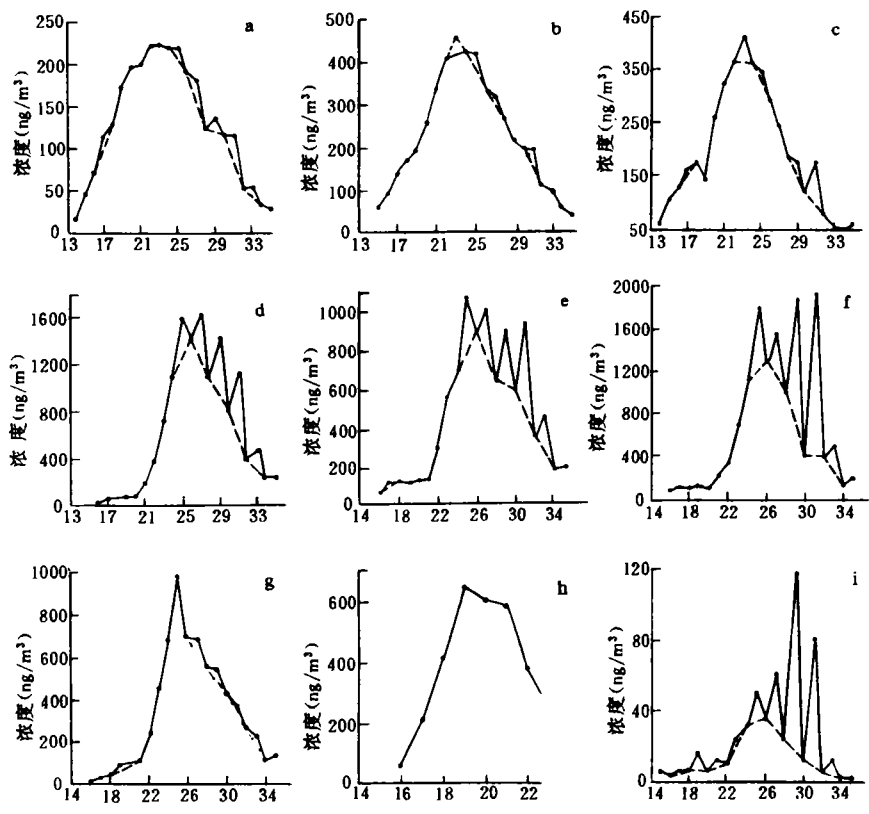
Simoneit, (1984) 曾对城市和郊区上空的大气飘尘的研究表明^[4]CPI 值≈1，大气飘尘中的污染物主要来源于化石燃料。CPI 值>1 则污染物主要来源于高等植物蜡，故认为 CPI 值的大小可以作为大气飘尘中有机污染物的一项指标。表 1 所示，兰州市的样品 CPI 稍大于 1。各地区的取暖期 CPI 值低于非取暖期，其中盘旋路口 2.5 m 高程的测点，取暖期 CPI 与尾气相似，非取暖期 CPI 远大于 1（即 1.65）。榆中郊区夏季样品的值高达 2.96。烟尘样品中 CPI 也接近于 1，与西固、铁路局取暖期相近，说明兰州市区和西固区样品中的正构烷烃主要来源于化石燃料和微量的高等植物蜡。非取暖期的大气飘尘中的高等植物蜡即自然源的成分相对于取暖期较高。榆中郊区的样品中 CPI 值最大，说明来自高等植物蜡的成分给大气的贡献较高。尾气样品和烟尘样品的 CPI 值近于 1，它们本身是化石燃料的残余物，工业区的 CPI 也接近于 1，这反映了大气中的污染物主要源于化石燃料燃烧后的残余物。

2.2.2 Cmax

地质学家一般认为成熟度较高的有机质最高峰碳数小，而成熟度较低的有机质最高峰

① CPI 为从 C₁₂—C₃₀之间所有奇碳灵敏和与偶碳数和之比

碳数高。人类使用的化石燃料一般为成熟的有机物。最高峰碳数也可做为区分人为污染源和自然污染源的一项指标。高等植物蜡和现代沉积物成熟度较低,主峰碳数应高,而化石燃料本身成熟度相对高故主峰碳数低。取暖期兰州市样品的最高峰碳数为 C_{23} 或 C_{25} 。说明有机物主要来源于化石燃料,而非取暖期的最高峰碳数为 C_{27} 、 C_{29} 、 C_{31} ,榆中郊区的样品中最高峰碳数为 C_{27} ,说明非取暖期兰州市样品和郊区的样品中具有高等植物和化石燃料的双重来源。



取暖期: a. 西固 b. 铁路局 c. 盘旋路 非取暖期: d. 西固 e. 铁路局 f. 盘旋路 i. 榆中 g. 汽车尾气 h. 烟尘

图2 样品中正构烷烃碳数相对浓度的分布图

Fig. 2 Relative distributions of n-alkanes vs. relative concentrations

表2 不同输入源对兰州市大气的污染程度(%)

Table 2 Contributions of various sources to atomospheric pollution in Lanzhou

	非取暖期				取暖期		
	西 固	铁路局	盘旋路	榆 中	西 固	铁路局	盘旋路
化石燃料成分	87.9	79.2	72.0	5.6	95.3	96.0	95.7
平 均 值	77.7			50.6	95.6		
高等植物成分	18.1	20.7	28.0	49.4	4.7	4.0	4.3
平 均 值	22.3			49.4	4.4		

2.3 正构烷烃各碳数浓度的分布及污染源探讨

据 Simoneit (1982) 利用大气飘尘中正构烷烃各碳数的相对浓度绘制成图, 发现夏季样品从 C_{25} 开始呈明显的锯齿型分布, 而冬季样品不具有这一特征。他认为呈锯齿型分布的部分代表高等植物的输入源, 而锯齿型下面的部分代表人为的化石燃料的输入源^[5]。

图 2 是大气飘尘中正构烷烃碳数的相对浓度图。图中可见, 冬季样品几乎没有奇碳优势, 而夏季样品中从大于 C_{25} 开始有明显的奇碳数优势, 呈锯齿型形状。说明具有化石燃料和高等植物的双重来源。榆中郊区样品从 C_{14} — C_{33} 有明显的奇碳数优势, 从 C_{29} 开始更为明显, 这意味着现代沉积物和高等植物提供丰富的输入源, 这与 Simoneit 的研究结果一致。本文在此基础上将图 2 中虚线下的包迹部分作为化石燃料残余物的输入, 图中锯齿状分布的范围则代表高等植物的输入。将这两部分用平面几何积分法对兰州市不同地区和榆中郊区不同季节化石燃料排放对大气污染程度的计算结果列于表 2, 表中可见, 非取暖期兰州市大气飘尘中的有机质来源由自然因素而引起的占 22.3%, 人为因素占 77.7%; 取暖期的自然因素 4.4%, 人为因素引起的占 95.6%, 表明取暖期人为因素污染源明显高于夏季。在夏季市区自然源的输入较西固明显。榆中郊区的自然输入源和化石燃料输入各占 50%, 造成这种结果的主要原因: (1) 由于夏季市区的上空形成的逆温层易被破坏, 空气易流动, 空气的流动对郊区, 草原森林上空的植物表皮等自然成分起了搬运作用。(2) 由于夏季气温较高, 有利于浅层生物作用转化为烃类。(3) 冬季形成的逆温层不易破坏, 使空气的扩散力减小, 再加上冬季的取暖燃煤等人为因素的增加, 故冬季化石燃料对空气的污染成分占优势为 95% 左右。(4) 榆中郊区有 50% 的人为污染源, 也与市区上空的空气输入迁移到郊区有一定的关系。(5) 西固区的地理位置较为开阔, 冬、夏两季的变化较城关区的变化略小, 即长年大气污染程度是稳定的。

3 结 论

通过对兰州市大气飘尘中饱和烃的研究认为:

(1) 大气飘尘有机物饱和烃中正构烷烃含量高, 但不同时期存在一定的差异。

(2) 兰州市大气有机污染源主要来源于人为的化石燃料和小部分的自然源, 夏季的自然源高于冬季。

参 考 文 献

- [1] Duce R A. Speculation on the budget of particulate and vapor phase non-methane organic carbon in global troposphere. Pure Appl. Geophys. 1978, 116: 244—273.
- [2] 吴仁铭等. 毛细色谱-质谱法测定大气飘尘中多环芳烃. 质谱, 1981, 1 (3).
- [3] 田裘学. 兰州地区大气污染的特征及防治. 环境科学学报, 1992, 12 (4): 481—488.
- [4] Simoneit B R T. Organic matter of the troposphere - II. characterisation and sources of petroleum and pyrogenic residues in aerosols over the western united states. Atmosph. Environ., 1984, 18: 51—67.
- [5] Simoneit B R T. Organic matter of the troposphere- I. Natural background of biogenic lipid matter in aerosols over the rural western United States. Atmosph. Environ., 1982, 16 (9): 2139—2159.

Characteristics of n-Alkanes in Airborne Particulates in Lanzhou

*Peng Lin*¹ and *Shen Ping*²

¹ (Geomeasurement Department of Shomxi Mining Institute, Taiyuan 030024)

² (Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

Abstract

In this paper, n-alkanes of extracitable organic matter of airborne particulate samples, exhausted gas and smog dust were examined by GC—MS. The results were shown as follows: The concentration of n-alkanes is relative high but its variance depends on different seasons or areas; the comparison among n-alkanes from airborne particulates, exhausted gas and smog dust shows that the atomospheric pollution in Lanzhou results mainly from artificial factors and partly from natural factors with the former being heavier in winter than in summer.

Key words: airborne particulates n-alkanes fossil fuel