

阜新市主城区降尘中有机污染物来源分析

郭 景, 杨奇丽, 解 壮, 任梅洪, 杨慧敏

(辽宁工程技术大学, 辽宁 阜新 123000)

摘要: 文章采用 GC-MS 联用系统对辽西阜新市主城区的 9 个大气降尘中一种生物标志物——正构烷烃的组成进行了测定, 分析了各样点降尘中正构烷烃组成特征并探讨了其指示的区域污染源信息。结果表明, 阜新市大气降尘中正构烷烃主要存在低碳组分无奇偶优势而高碳数组分奇偶优势显著的双峰型、高碳数组分有奇偶优势的后峰型和低碳组分无奇偶优势的前峰型 3 种分布形式; CPI (奇偶优势)、L/H (低碳/高碳) 和 ACL (平均碳链长度) 指数分析表明阜新市降尘中正构烷烃贡献的高碳数部分来源于城市绿化的高等陆生植物, 而低碳数部分来源于化石燃料残余。此外, 研究中发现大部分样点降尘特性指示的污染源效应较统一, 总体受大气状况主导而与空间位置关系不大。

关键词: 降尘; 生物标志物; 正构烷烃; GC-MS; 源分析

中图分类号: X142

文献标志码: A

DOI: 10.16803/j.cnki.issn.1004-6216.2018.05.012

Source Analysis of Organic Pollutants in the Dustfall from the Main Urban Areas of Fuxin City

Guo Jing, Yang Qili, Xie Zhuang, Ren Meihong, Yang Huimin
(Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China)

Abstract: In this paper, GC-MS was used to detect the composition of n-alkanes, a biomarker in the dustfall from the main urban areas of Fuxin City located in the west of Liaoning Province. Composition characteristics of n-alkanes in the dustfall at each sampling point were analyzed and the indicating regional pollution sources were discussed. The results showed that there were three composition styles for n-alkanes from the dustfall in Fuxin including the bimodal shape with an OEP (odd-even predominance) only in higher carbon n-alkanes, the post-peak unimodal shape with OEP in high carbon n-alkanes, and the front-peak unimodal shape without OEP in low carbon n-alkanes. CPI (carbon preference index) proxies (including CPI1 and CPI2), L/H (low carbon/high carbon) and ACL (average chain length) analysis results indicated that high carbon n-alkanes was contributed from the high terrestrial plants for city afforestation, while low carbon n-alkanes was resulted from utilization of fossil fuel. Additionally, it was found that most of the samples had the similar effects of pollution source indication via n-alkanes proxy statistics, which was dominated by atmosphere condition but less related to the spatial position.

Keywords: Dustfall; Biomarker; n-alkanes; GC-MS; Source Analysis

CLC number: X142

城市降尘是城市大气中颗粒物 ($>10\ \mu\text{m}$) 经过释放、迁移和沉降这一系列过程后降落到城市地表或建筑物表面的组分。在城市化和工业化不断发展的情况下, 城市空气污染日益加重, 其中城市降尘带来的污染也更加显著和复杂。大气降尘中有机污染物占有重要比重, 其中某些特征化合物可以反映源排放的化学特征, 常被选作源解析

示踪物, 即生物标志物。因此, 降尘中生物标志物研究成为当前揭示降尘粒子中化学特征及其环境影响和开展颗粒物源解析的关键领域之一^[1-3]。

正构烷烃化合物是环境中最常见的一种生物标志物, 其组成特征可以用来识别烃类有机污染物的来源^[4-8]。正构烷烃的天然来源主要为细菌、藻类和高等植物的有机体, 研究表明可以通过

收稿日期: 2018-04-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(41501217)资助

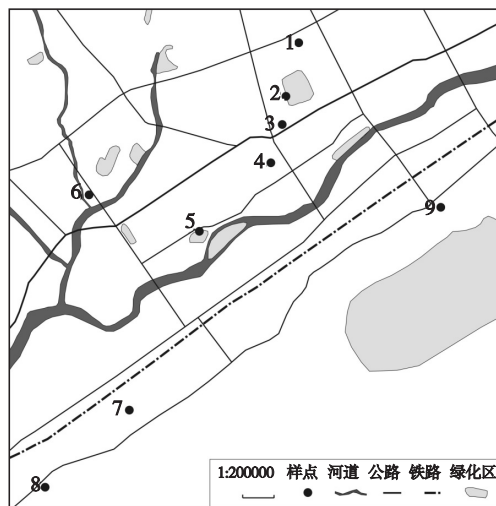
作者简介: 郭 景(1987-), 女, 硕士、工程师。研究方向: 环境样品检测和污染行为分析。E-mail: 1226139395@qq.com

分析正构烷烃中不同碳数组分的分布特征来判断有机质的来源和沉积环境^[9-12]。正构烷烃的人为来源则主要是化石燃料燃烧后的残余物^[13-14]。在城市大气系统中,研究降尘中正构烷烃化合物的组成特征可以指示烃类有机污染物对城市大气环境的影响。文章正是利用正构烷烃的分布特征来分析能源结构转型后的辽西阜新市主城区降尘中的有机污染状况与影响。

1 样品采集与分析

1.1 样品采集

在阜新市主城区采集了9个点的降尘样品,见图1。



(采样点:1 辽大情烧烤街,2 人民公园,3 兴隆大家庭,4 院东小区,5 三一八公园,6 阳光水岸住宅小区,7 龙飞重工集团,8 五中,9 海州露天矿)

图1 采样点分布

降尘样品采自建筑物外檐的无人扰动迹象的附着尘,用细毛刷扫到锡箔纸上包装储存。采样点分布为:采样点1~5和7、8处在由北向南断面上;采样点6和采样点9分别在南北断面的西部和东部分布。采样点分布在包括主城区的住宅、商业、教育、园林和工业多个功能区域的范围内,具有较好的城市环境代表性。

1.2 样品预处理

所有玻璃容器在使用前均用煮沸的重铬酸钾-浓硫酸混合液浸泡,再用超纯水淋洗后在烘箱

中200℃烘2h,以除去有机物的污染,然后封存备用。全部降尘样品在剔除动植物残体后,自然风干。风干后样品过297μm的金属筛子,筛下部分收集大概30g准备进行有机物提取。

1.3 样品的提取分离

所有样品采用加速溶剂萃取方法,萃取溶剂为二氯甲烷和甲醇比例为19:1的混合溶剂。每个样品称量10g,然后再称量2.5g的硅藻土,混合完全,倒入萃取池中。硅藻土的主要成分是SiO₂,其与样品混合主要是为了避免堵塞萃取池孔,以及稳定萃取液的性质。萃取条件为100℃,13~15MPa,每个样品萃取50mL,连续循环萃取2次。然后将萃取液倒入玻璃瓶中氮吹至约1mL,再加入正己烷5mL静置24h后,沥青质沉淀,提取上清液,转入洁净玻璃瓶中再氮吹至1mL封存。

1.4 GC-MS测定

所用仪器为日本岛津公司生产的气相色谱-质谱联用仪,仪器型号为GCMS-QP2010 Plus。色谱分析条件:Rtx-5毛细管柱(30m×0.25mm×0.25μm),柱始温80℃,以3℃/min程序升温至300℃,终温恒定20min,进样口温度300℃,载气纯度为99.999%氦气。质谱分析条件:GC-MS接口温度280℃,电离方式EI,电离能量70eV,离子源温度230℃,采用全扫描方式。

2 结果与讨论

2.1 正构烷烃分布特征

将GCMS测定结果中各正构烷烃组分的碳数和特征质合比(m/z 85)离子流量信号的峰面积进行准确判定提取后,以正构烷烃碳数为横坐标,离子信号强度(相对丰度)为纵坐标,做柱状图,得到的所有9个降尘样品的正构烷烃指纹图,见图2。

辽大情烧烤街、人民公园、院东小区、阳光水岸住宅小区、三一八公园、龙飞重工集团和五中的正构烷烃指纹图中可以看出在高碳数组分(C27-C33)段都具有显著的奇碳优势。其中人民公园、阳光水岸住宅小区为典型的单峰型分布特征,而辽大情烧烤街、院东小区、三一八公园、龙飞重工

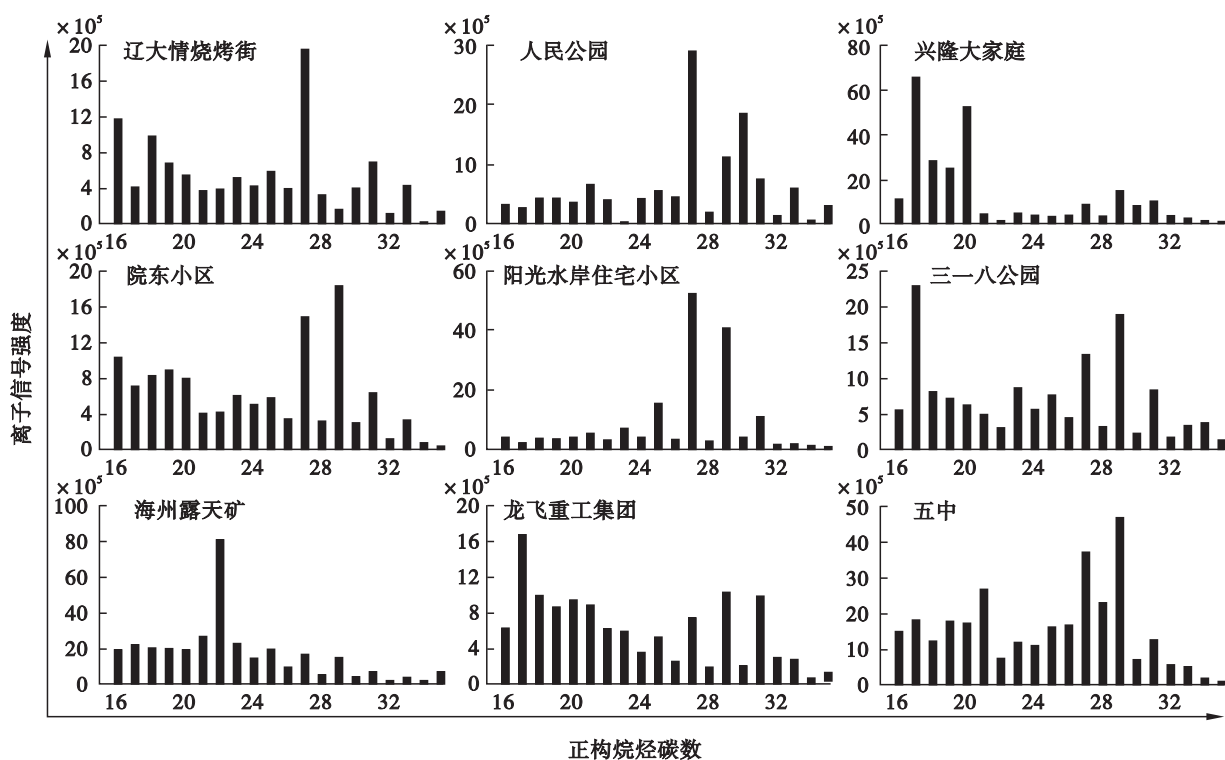


图2 降尘样品的正构烷烃指纹图

集团和五中在低碳数组分(C16 – C22)段有显著信号强度但无显著奇偶优势。兴隆大家庭的正构烷烃组成呈现低碳数部分信号显著但奇偶优势弱,而高碳数部分强度较弱但具奇偶优势的前强后弱的组合特征。

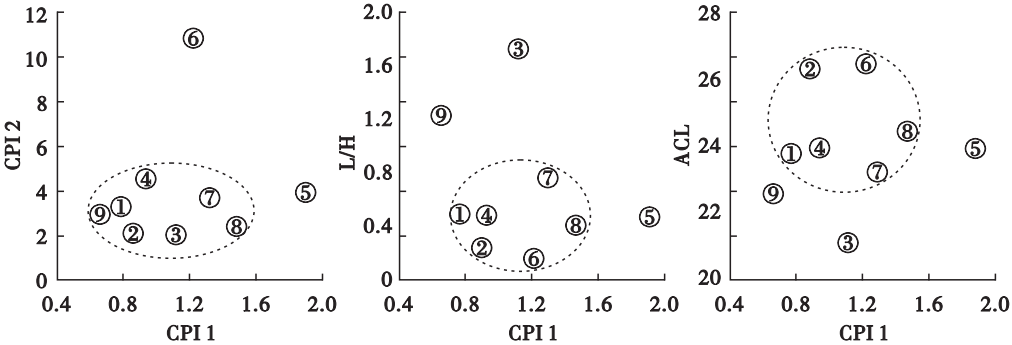
海州露天矿采样点正构烷烃指纹图显示单一显著的C22组分信号,此外其它中低碳组分丰度相近,并且无奇偶优势,此结果反映采样点正构烷烃组分来源单一,并且很可能由石油类燃料泄露或不完全燃烧排放引起。已有的大量研究表明,石油类燃料的主要成分为高成熟度的正构烷烃,其奇偶优势接近于1,并且碳数范围在6~22之间,而C22恰好是柴油中最重的组分,矿区有大量工程机械都为柴油动力,其降尘样中显著的C22组分可能是柴油污染积累反映。

2.2 正构烷烃来源分析

已有的大量研究表明高等植物叶蜡组织中含有大量具奇偶优势的高碳数正构烷烃组分,现代沉积中此部分通常被认为是高等陆生植物组织残渣贡献^[9,14-18]。而已有的大部分研究显示低碳数

部分不具奇偶优势的正构烷烃组分则来自细菌、微生物降解作用贡献和化石燃料污染^[19-21]。因此,根据沉积物中保留的正构烷烃分布特征可以判断有机质的来源。

碳优势指数(CPI)、低碳/高碳比(L/H)和平均碳链长度(ACL)是进行正构烷烃特征分析的常用指标。CPI反映有机污染物的成熟程度,天然植物叶蜡的CPI值高,大于5;而成熟度高的化石燃料中,CPI值接近1^[18]。L/H表示C22以下组分与C22以上组分的比值,通常认为C22以下组分主要来自细菌微生物和藻类,而C22以上的组分来自高等植物,所以常用L/H来指示细菌微生物和藻类与高等植物对沉积物的有机质相对贡献^[22]。平均碳链长度ACL,是比较高低碳数正构烷烃之间相对优势的指数^[23],其反映正构烷烃组成的偏向性,即不同来源正构烷烃的贡献趋势,其值偏高则高等植物源贡献多,其值偏低则表明细菌微生物作用对有机质的贡献多或有化石燃料污染影响,见图3。



注: $CPI1 = [(C15 + C17 + C19 + C21 + C23) / (C14 + C16 + C18 + C20 + C22) + (C15 + C17 + C19 + C21 + C23) / (C16 + C18 + C20 + C22 + C24)] / 2$
 $CPI2 = [(C25 + C27 + C29 + C31) / (C24 + C26 + C28 + C30) + (C25 + C27 + C29 + C31) / (C26 + C28 + C30 + C32)] / 2$
 $L/H = \sum (Ci * i) / \sum (Cj * j), i \leq 22, j \geq 23, i, j \text{ 为整数}$
 $ACL = \sum (Cn * n) / \sum (Cn), n \text{ 为碳数}$

图3 CPI1 与 CPI2、L/H 和 ACL 关系图

从 CPI1 与 CPI2、L/H 和 ACL 关系见图 3 可以看出,1、2、4、7 和 8 号点的各指标状况较为接近(虚线圈出的重复点),这表明这些点的正构烷烃类有机污染物来源基本一致,反映这些点降尘的组成受到阜新市大气整体状况的主导。同时可以看到除 5 号样点外,所有样点的 CPI1 值都在 1 附近,这表明低碳数正构烷烃组分几乎没有奇偶优势,其很可能指示了城市大气中化石燃料不完全燃烧造成的空气污染大范围存在。5 号点 CPI1 值接近 2,呈现微弱的低碳组分奇碳优势,而从样点分布图 1 可以看到其地理位置接近城市主要河流,该点 CPI1 值可能指示有低等水生菌藻的物质输入。CPI2 值都大于 1,其中除了 6 号点外,其它点值都在 1~5 之间,这指示有少量高等陆源植物贡献,而 6 号点即阳光水岸小区点的高 CPI2 值表明有明显的高等陆源正构烷烃输入,这与新小区绿化状况较好有关。3 号和 9 号点的 L/H 值在明显高于其它点,而 ACL 值明显低于其它点,这些低碳数正构烷烃输入强烈,而 CPI1 接近 1 指示其很可能是化石燃料污染造成。3 号点兴隆大家庭为城市主要商业区附近,车流密集,汽车尾气污染应该是主要污染输入源;而 9 号点海州露天矿为采矿工程区,工程机械燃油可能是其主要源头。

3 结论

(1) 阜新市主城区的降尘中正构烷烃的组成

特征主要有 3 种形式:第一种为高碳数组分奇碳优势明显而低碳数部分无奇偶优势的双峰型;第二种为高碳数组分奇碳优势明显的单峰后峰型;第三种为低碳数组分高丰度且无明显奇偶优势单峰前峰型。

(2) 正构烷烃指数 CPI1、CPI2、L/H 和 ACL 的分析表明阜新市主城区大气降尘中正构烷烃来源主要为两部分:高碳数组分来源主要为城市绿化性植被的贡献;低碳数组分的来源则主要为化石燃料污染输入。

(3) 从样点的空间分布和正构烷烃指标表现可以看出大部分样点的正构烷烃组成特征较一致,这反映了其受城市大气整体状况主导,而与空间位置差异的关系不大。

参考文献

[1] 倪刘建,张甘霖,阮心玲,等. 南京不同功能区大气降尘的沉降通量及污染特征[J]. 中国环境科学,2007,27(1):2-6.
[2] 代杰瑞,祝德成,庞绪贵,等. 济宁市近地表大气降尘地球化学特征及污染源解析[J]. 中国环境科学,2014,34(1):40-48.
[3] 熊秋林,赵文吉,束同同,等. 北京降尘重金属污染水平及空间变异特征[J]. 环境科学研究,2016,29(12):1743-1750.
[4] Cranwell P A, Eglinton G, Robinson N. Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments - II[J]. Organic Geochemistry, 1987, 6:513-527.
[5] 邓宏文,钱凯编著. 沉积地球化学与环境分析[M]. 兰州:甘肃科学技术出版社,1993.
[6] Nott C J, Xie S C, Aveje L A, et al. n-Alkane distributions in ombrotrophic mires as indicators of vegetation change related to climatic variation[J]. Organic Geochemistry, 2000, 31:231-235.

[7] 谢树成,梁 斌,郭建秋,等.生物标志化合物与相关的全球变化[J].第四纪研究,2003,23(5):521–528.

[8] 王永莉,方小敏,白 艳,等.我国气候(水热)连续变化区域现代土壤中类脂物分子分布特征及其气候意义[J].中国科学(D辑),2007,37(3):386–396.

[9] Peters K E, Walters C C, Moldowan J M. The biomarker guide: biomarkers and isotopes in petroleum exploration and earth history[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2007.

[10] Ortiz J E, Gallego J L R, Torres T, et al. Palaeoenvironmental reconstruction of Northern Spain during the last 8000 cal yr BP based on the biomarker content of the Ronanzas peat bog(Asturias) [J]. Organic Geochemistry, 2010, 41: 454–466.

[11] 巩俊成,张菟漪,张成君,等.青藏高原可可西里地区湖泊沉积物中有机质正构烷烃分布特征[J].地质评论,2012,58(4):636–642.

[12] 杨奇丽,郭 景.兰州市典型湿地沉积物中正构烷烃的来源分析[J].地球与环境,2016,44(4):441–446.

[13] Simoneit B R T, Mazurek M A. Organic matter of the troposphere – II. Natural background of biogenic lipid matter in aerosols over the rural western United States[J]. Atmos Environ, 1982, 16: 2139–2159.

[14] 张枝焕,卢 另,彭旭阳,等.北京地区表层土中饱和烃组成特征及成因分析[J].生态环境学报,2010,19(10):2398–2407.

[15] 姚 鹏,尹红珍,姚庆祯,等.黄河口湿地土壤中正构烷烃分子指标及物源指示意义[J].环境科学,2012,33(10):3457–3465.

[16] Bi X, Sheng G, Liu X, et al. Molecular and carbon and hydrogen isotopic composition of n – alkanes in plant leaf waxes[J]. Organic Geochemistry, 2005, 36: 1405–1417.

[17] Liao Y H, Geng A S. Stable carbon isotopic fractionation of individual n – alkanes accompanying primary migration: evidence from hydrocarbon generation – expulsion simulation of selected terrestrial source rocks[J]. Applied Geochemistry, 2009, 24: 2123–2132.

[18] Tipple B J, Pagani M. A 35 Myr North American leaf – wax compound – specific carbon and hydrogen isotope record: implications for C4 grasslands and hydrologic cycle dynamics [J]. Earth Planet Sci Lett, 2010, 299 (1–2): 250–262.

[19] 张枝焕,陶 澍,沈伟然,等.天津地区主要河流表层沉积物中饱和烃的组成与分布特征[J].地球化学,2004,33(3):291–300.

[20] 张枝焕,陶 澍,吴水平,等.天津地区河流沉积物中中等分子量正构烷烃的分布特征[J].沉积学报,2007,25(4):632–639.

[21] 王启军,陈建渝.油气地球化学[M].武汉:中国地质大学出版社,1988.

[22] 胡建芳,彭平安,贾国东,等.三万年来南沙海区古环境重建:生物标志物定量与单体碳同位素研究[J].沉积学报,2003,21(2):211–218.

[23] Bai Y, Fang X M, Nie J S, et al. A preliminary reconstruction of the paleoecological and paleoclimatic history of the Chinese Loess Plateau from the application of biomarkers[J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2009, 271(1–2):161–169.

(上接第51页)

排放源清单为依据,并结合实际监测结果,摸清典型工艺排放强度,确定不同工艺印刷企业挥发性有机物排放值与已有标排放限值的差距;针对不同的差距水平,淘汰污染严重的生产工艺与企业,改进现有清洁生产水平较低、控制技术较差的生产工艺,推广污染少、产能高的绿色印刷工艺。

参 考 文 献

[1] Wang Tao, Due Likens, Brimblecombe Peter, et al. Ozone pollution in China: A review of concentrations, meteorological influences, chemical precursors, and effects [J]. Science of The Total Environment, 2017, 575(1):1582–1596.

[2] 朱 彤,尚 静,赵德峰.大气复合污染及灰霾形成中非均相化学过程的作用[J].中国科学:化学,2010,40(12):1731–1740.

[3] 罗达通,高 健,王淑兰,等.上海秋季大气挥发性有机物特征及污染物来源分析[J].中国环境科学,2015,35(4):987–994.

[4] 谢绍东,田晓雪.挥发性和半挥发性有机物向二次有机气溶胶转化的机制[J].化学进展,2010,22(4):728–733.

[5] European Parliament, Council of the European Union. Concerning integrated pollution prevention and control: Directive 2010/75/EC [EB/OL]. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2010:334:0017:0119;EN;PDF>

[6] United States Environmental Protection Agency. National emission standards for the printing and publishing industry, 40 CFR 63 subpart KK: printing and publishing surface coating [EB/OL]. [https://www.](https://www.epa.gov/stationary-sources-air-pollution/national-emission-standards-hazardous-air-pollutants-meshap-9)

[epa.gov/stationary-sources-air-pollution/national-emission-standards-hazardous-air-pollutants-meshap-9](https://www.epa.gov/stationary-sources-air-pollution/national-emission-standards-hazardous-air-pollutants-meshap-9).

[7] 重庆市环境保护局,重庆市质量技术监督局.包装印刷大气污染物排放标准:DB50/758—2017[S/OL]. <http://www.cepb.gov.cn/doc/2017/04/10/157798.shtml>.

[8] 四川省环境保护厅,四川省质量技术监督局.固定污染源大气挥发性有机物排放标准:DB51/2377—2017[S/OL]. http://www.schj.gov.cn/xxgk/auto355/201707/t20170718_3147.html.

[9] 北京市环境保护局,北京市质量技术监督局.印刷业大气污染物排放标准:DB11/1201—2015[S/OL]. <https://wenku.baidu.com/view/3fd5df5326c1eb91a37f11f1f8583d049640fe6.html>.

[10] 广东省环境保护厅,广东省质量技术监督局.印刷业挥发性有机化合物排放标准:DB44/815—2010,[S/OL]. http://www.gdep.gov.cn/hbbz/df/201011/t20101101_115104.html.

[11] 天津市环境保护局,天津市市场和质量技术监督委员会.天津市工业企业挥发性有机物排放控制标准:DB12/524—2014[S/OL]. http://hjhb.tj.gov.cn/law_standard/environmental_standards/local_standards/201411/t20141105_4474.html.

[12] 河北省质量技术监督局,河北省环境保护厅.工业企业挥发性有机物排放控制标准:DB13/2322—2016[S/OL]. http://www.heb-hb.gov.cn/zwhd/kjbz/hbsdfbz/201603/t20160310_49625.html.

[13] 陕西省质量技术监督局.挥发性有机物排放控制标准:DB61/T1061—2017[S/OL]. <http://www.snqi.gov.cn/tzwj/22081.htm>.

[14] 上海市环境保护局,上海市质量技术监督局.上海市印刷业大气污染物排放标准:DB31/872—2015[S/OL]. <http://www.sepb.gov.cn/fa/cms/shhj/shhj2024/shhj2038/2015/02/88842.htm>.

[15] 湖南省环境保护厅,湖南省质量技术监督局.印刷业挥发性有机物排放标准:DB43/1357—2017[S/OL]. <http://www.csx.gov.cn/hbj/zwgk18/tzgg69/2319569/index.html?from=singlemessage>.