

利用正构烷烃单分子碳同位素组成 对兰州大气污染源的探讨^①

彭 林¹ 沈平² 文启彬²

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)

摘 要 本文以兰州大气环境为试点,收集西固工业区、铁路商业—居民混合区和盘旋路交通要道区^①取暖期(1994年3月)和非取暖期(1994年8月)的大气飘尘样品,固定污染源烟尘和汽车尾气样以及选择石油和煤的端元样品,利用 MAT-252(GC-C-MC)仪进行正构烷烃单分子碳同位素测定。研究了大气飘尘、烟尘和尾气排放物中正构烷烃单分子碳同位素组成特征及分布规律,结合化石燃料(石油和煤)的分析结果提出了结果提出了冬季 $\delta^{13}\text{C}$ 值高于夏季,西固工业区冬季、夏两季相似。经选择 $n\text{C}_{21} \sim n\text{C}_{23}$ 单分子碳同位素值用二元复合估算结果,西固工业区大气污染主要为燃油源,市区内取暖期燃煤源输入率高,非取暖期主要来自燃油源,以汽车尾气为主,兰州市大气污染物中燃油源占 60% 以上,这与用石油作为主要能源所造成的大气环境污染密切相关。

关键词 大气飘尘 正构烷烃 单分子碳同位素 燃油源 燃煤源

第一作者简介 彭 林 女 30 岁 硕士 地球化学

兰州市是全国有名的大气污染最严重的城市,它受到多种类型的大气污染,在狭长期面积不大的兰州盆地上空有燃煤产生的二氧化硫和煤烟粉尘污染;也是燃油、石油化工废气和汽车尾气引起的光化烟雾,并有特殊的地形的气象因素,使得兰州地区经常是烟雾弥漫,多项污染物超标^[1,2]。笔者通过对大气飘尘浓度的测定,其结果兰州大气飘尘平均浓度为 $0.23\text{mg}/\text{m}^3$ ^[3],远超过国家二级标准 ($0.15\text{mg}/\text{m}^3$),冬季取暖期市区内都超过国家三级标准 ($0.25\text{mg}/\text{m}^3$)。如此严重的大气污染,给防治工作增添很多困难。要治理环境,首先要搞清污染源及形成大气环境污染的各种因素。笔者利用 MAT-252 测定大气飘尘的有机质中正构烷烃单分子碳同位素组成,初次尝试以半定量、定量方法估算和探讨不同污染源对大气贡献。

1 样品采集及实验方法

1.1 采集方法

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 3 小时 (500°C),以除去上面吸附的有机物。为了使样品具有代表性,连续 96 小时采样,每 12 小时更换一张滤膜。

汽车尾气的采样使用广东佛山分析仪器厂生产的 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筒上。

烟尘的采样使用上海宏伟仪表厂生产的 SYC-II 型烟尘测试仪,将烟尘收集于滤筒上。

1.2 实验方法

1.2.1 化学处理方法

样品用二次精馏的二氯甲烷,在抽提器中抽提 12 小时,经过滤,浓缩干燥后,恒重,粗的抽提物用石油醚沉淀除去沥青质,然后将滤液经柱层析(氧化铝上层 10 g,下层 10 g;硅胶中间层 10 g)分离取得饱和烃馏分,送仪器测定。

1.2.2 测试条件

使用 Finnigan MAT 公司生产的 MAT-252 型质谱仪测定,包括 SP-3400 气相色谱仪,燃烧系统和 MAT-252 同位素质谱仪。

^① 国家规定并验证的代表性地点。

色谱条件: 色谱柱 SE-54 柱长 25 m; 内径: 0.2 mm; 柱温 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ $1.5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ $2.5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ $290\text{ }^{\circ}\text{C}$; 载气: He。样品经色谱分离进入快速脉冲加热炉, 再进 MS (MAT-252) 离子源, 检测结果经计算机处理得到数据、图谱。仪器精度达 5×10^{-5} 。

2 结果与讨论

2.1 大气飘尘有机物中正构烷烃单分子碳同位素组成特征

笔者将兰州市西固工业区, 铁路局商业一居民混合区和盘旋路地震局交通要道区所测的大气飘尘中正构烷烃单分子碳同位素组成的数据绘制在图 1 中, 可见大气飘尘中的正烷烃单分子碳同位素组成相对富集轻碳同位素, 并具随碳数增大碳同位素变轻的趋势。冬季取暖期飘尘中正烷烃单分子碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 值普遍高于非取暖期。各地区测试结果尚存在一定差异, 以 $\delta^{13}\text{C}$ 值 -29% 为界可以明显看出如下特点: (1) 西固区取暖期和非取暖期大气飘尘中正烷烃单分子碳同位素组成的差异小。取暖期从 $\delta^{13}\text{C}_{14}$ 的 -29.2% 到 $\delta^{13}\text{C}_{31}$ 为 -32.8% , 非取暖期从 $\delta^{13}\text{C}_{15}$ 的 -30.5% 到 $\delta^{13}\text{C}_{31}$ 的 -32.4% 。(2) 铁路局

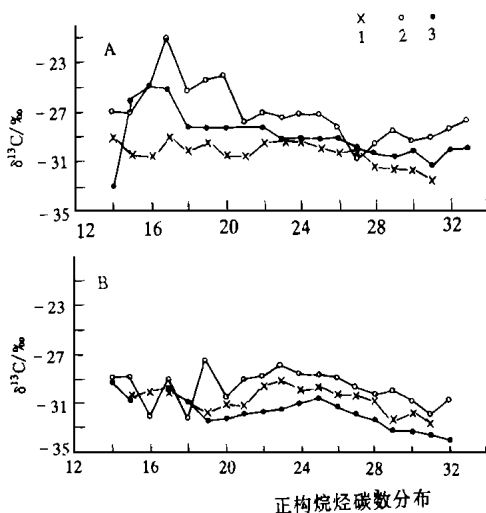


图 1 大气飘尘样品中正构烷烃单分子碳同位素组成分布图

A. 取暖期 B. 非取暖期; 1. 西固; 2. 铁路局; 3. 盘旋路

Fig. 1 Carbon isotopic characteristics of n-alkane series of hydrocarbon molecular airborne particulates

a. heating time b. non-heating time

1. Xigu industry area 2. Railway station 3. Circle road

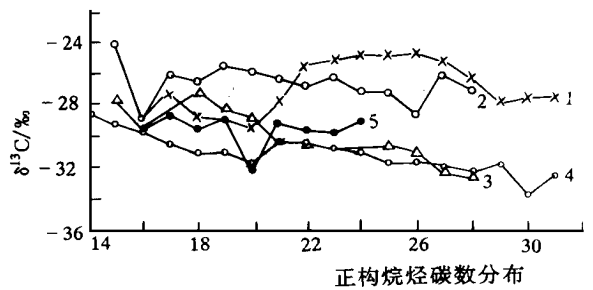


图 2 煤、烟尘、原油、尾气样品中正构烷烃单分子碳同位素组成分布图

1. 烟尘; 2. 煤; 3. 柴油尾气; 4. 油; 5. 汽车尾气

Fig. 2 Carbon isotopic characteristics

of n-alkane series of coal, dust, crude oil and exhausted gas

1. dust; 2. coal; 3. exhausted gas; 4. crude oil; 5. autogas

商业居民混合区无论是取暖期或非取暖期其正烷烃单分子碳同位素相对富集 ^{13}C 而盘旋路口, 正烷烃单分子碳同位素相对富集 ^{12}C , 特别是非取暖期 C_{22} 以后的高碳数单分子最富集轻碳同位素。上述特征与不同时期和地区大气环境中有机质的污染来源和污染程度不同有关。

2.2 污染源探讨

许多学者对石油碳同位素组成的研究已表明, 油和源之间存在同位素的继承效应。而烃类单分子碳同位素组成也直接反映与“生源”的关系。大气飘尘中的有机质是源于人为和自然等多源复合的组合物^[4]。而人为造成的有机污染源主要有燃油源和燃煤源。

一般来讲, 与生油岩系有关的原油, 其正烷烃单分子碳同位素富集轻碳同位素, 而煤则相反, 具有重碳同位素组成的特征。而对油和煤这类化石燃料经使用后的排放物是否也同样反映出母源的同位素继承效应? 针对这一问题我们收集了汽车尾气、柴油车尾气和烟尘, 也选择了新疆原油, 甘肃煤 (考虑到兰州工业区和市区主要油和燃料的来源地区), 进行了正烷烃单分子碳同位素测定, 其结果见图 2, 从图中可见, 烟尘和煤都具有相似的正烷烃单分子碳同位素组成的分布特征; 汽车尾气正烷烃碳数分布少 ($\text{C}_{14} \sim \text{C}_{24}$), 它具有相对较轻的正烷烃单分子碳同位素组成, 柴油尾气的正烷烃单分子碳同位素也富集轻碳同位素与原油相似。从图 2 可以明显反映出煤和烟尘富集 ^{13}C , 原油和尾气富 ^{12}C , 两者大致可以分开, 而其中, 燃煤后烟尘中的正构烷烃在 $n\text{C}_{21}$ 前的低碳数单分子碳同位素相应与煤更富集 ^{12}C ,

表 1 大气飘尘中有机污染源估算数据表
Table 1 Evaluate pollutions of airborne particulate

地点和样品 项 目	冬 季			夏 季			柴油车 尾 气	新疆油	烟尘	甘肃煤
	西固	铁路局	盘旋路	西固	铁路局	盘旋路				
$nC_{21} \sim nC_{23}$ 平均值 $\delta^{13}C$ (‰)	-30.0	-27.8	-28.8	-29.8	-28.5	-31.4	-30.5	-30.5	-26.1	-26.4
燃油源(%)	87	34	58	83	51	122				
燃煤源(%)	13	66	42	17	49					

nC_{21} 后的高碳数单分子碳同位素相对富集 ^{13}C , 而煤和烟尘二者在 nC_{21} 、 nC_{22} 、 nC_{23} 3 个单分子 $\delta^{13}C$ 值较接近(基本在 1%的方法误差内); 汽车尾气排放物中的正构烷烃在 nC_{21} 前的低碳数单分子碳同位素较石油相对富集重碳同位素(^{13}C), 而 nC_{21} 后的高碳数单分子碳同位素组成基本相似。总体而言, 燃煤后烟尘排放物中的正构烷烃单分子碳同位素的分馏要大些, 反映在煤和烟尘二者之间对应单分子碳同位素差异较大(与石油和尾气相比), 而却在 nC_{21} 、 nC_{22} 、 nC_{23} 3 个单体存在碳同位素相对稳定值。笔者选择这 3 个单分子, 并取它们各自的平均碳同位素值, 同时将不同时期各测点的大气飘尘中正构烷烃的 nC_{21} 、 nC_{22} 、 nC_{23} 的单分子碳同位素换算的平均值一并列入表 1, 表中可见, 柴油车尾气与新疆原油平均碳同位素值一致, 烟尘和甘肃煤的平均 $\delta^{13}C$ 值相似。大气飘尘正烷烃单分子碳同位素除组成夏季盘旋路口以外都分布在油和煤之间, 而它们中的平均 $\delta^{13}C$ 值存在一定差异, 这表明具有不同有机质污染源输入大气的比例不同所致。

笔者选择燃油源为新疆原油, 平均 $\delta^{13}C$ 值为 -30.5% , 燃煤源为甘肃煤平均 $\delta^{13}C$ 值为 -26.4% , 用二元复合公式计算, 求得燃油源的输入率 X , 即 $C = AX + B(1 - X)$, 其中 A 为新疆油, B 为甘肃煤, C 为混合值(即实测值), 计算结果见表 1。

据表 1 所列数据可以提出如下几点认识: (1) 冬季取暖期大气飘尘中燃油源的输入率普遍低于非取暖期, 而燃煤却高于非取暖期, 不同地区取暖期与非取暖期之间又有明显差别。(2) 西固区工业区取暖期与非取暖期二者差异较小, 其大气飘尘中燃油源分别为 87%和 83%, 燃煤源分别为 13%和 17%, 表明兰州西固工业区大气飘尘的有机质是以燃油源为

主, 这反映了石油化工为基地的工业区大气环境的特点。(3) 市区铁路局商业一居民混合区在 20 米高程大气飘尘测量结果, 取暖期燃煤源高达 66%。燃油源低, 占 34%, 而非取暖期煤源明显下降。燃油源占主要份额(超过 50%)。表明冬季取暖以用煤为燃料, 造成大气环境以燃煤为污染来源的严重影响, 而夏季非取暖期又恢复以燃油源输入大气为主。(4) 盘旋路交通要道口 2.5 米低程测点, 取暖燃油源占 58%和燃煤源占 42%, 非取暖期无燃煤源输入, 而几乎都是燃油源, 因此, 燃油是低程大气环境中有机质的主要来源, 这反映在交通要道口应以汽车尾气为主要污染来源, 当然不排斥工业区对市区大气污染带来一定程度的影响。(5) 在市区取暖期大气飘尘有机质中燃煤源输入大气的比例较高, 这也是北方城市冬季用煤所造成大气环境污染的普遍问题。(6) 夏季盘旋路口大气飘尘中的燃油源输入率超过 100%。反映出该地区正烷烃单分子碳同位素比新疆油具有更轻的碳同位素组成, 这与彭林(1995)^① 研究正烷烃高碳数部分具有奇数优势, 呈锯齿状的特征及经估算有一定份额自然源输入大气是吻合的。意味着夏季来自现代沉积物(包括土壤)、植物生长、生物繁殖和细菌活动等所能提供自然有机源有关, 其正烷烃相对富集轻碳同位素。(7) 经计算兰州市(包括西固工业区)大气飘尘中的有机质有 68%为燃油源, 取暖期的燃油源为 60%。非取暖期的油源为 77%, 也就是说大气环境中有机质污染源主要为燃油源。这与当今世界以石油为主要能源而造成大气环境污染的特点一致的, 而对北方城市冬季燃煤所引起的污染也将引起高度和重视。

① 彭林. 兰州市大气飘尘中有机物特征分布及污染源探讨[硕士学位论文], 兰州: 中国科学院兰州地质研究所, 1995

对工业、交通、生活等方面所用的化石燃料(包括油和煤),经排放输入大气的有机质中正烷烃单分子同位素组成可以反映“源”物质同位素继承特征。笔者初次尝试用正烷烃单分子同位素组成对大气环境中有机质的来源及污染程度作估算和探讨。尽管目前在环境科学领域中尚未见报导,这是值得探讨的一条途径。

3 结语

兰州市大气污染物来源主要是人为因素,部分自然污染源。人为造成的有机污染主要有燃油源和燃煤源。根据正构烷烃单分子碳同位素组成的特征,冬季 $\delta^{13}\text{C}$ 值高于夏季,西固工业区冬、夏两季相近。经选择 $n\text{C}_{21} \sim n\text{C}_{23}$ 单分子碳同位素值,用二元

复合公式计算结果,西固工业区大气污染主要为燃油源,市区内取暖期燃煤源输入率高,非取暖期主要来自燃油源,并以汽车尾气为主,也有西固工业区排放的有机污染物对市内输入的影响。兰州市大气有机污染物中燃油源输入约占 68%,这与用石油作为主要能源所造成的大气环境污染的实际情况相符。

参 考 文 献

- 1 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
- 2 吴仁铭,徐永昌,毛细管色谱-质谱法测定大气飘尘中多环芳烃. 质谱, 1981. (1): 3
- 3 彭林,沈平,兰州市大气飘尘中有机物浓度的变化及其分布特征. 沉积学报, 1996, 14(1): 156~161

A Discussion on the Air Pollution Sources by Carbon Isotopic Compositions of N-alkane Series

Peng lin¹ Shen Ping² Wen Qibin²

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

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

Abstract

The airborne particulates were sampled from the Xigu industrial area, the railway, commercial and residential mixed area and Panxuan Circle road area during heating period (March, 1994) and nonheating period (August, 1994).

The carbon isotopic compositions of n-alkane series of the samples were analyzed by a MAT 252 instrument (GC-C-IRMS). We investigated the characteristics and distributions of the carbon isotopic compositions and concluded that (1) the $\delta^{13}\text{C}$ values in winter resemble that in summer except that both are similar in the Xigu industrial area., (2) The results, calculated using a two-end model of the carbon isotopic compositions from $n\text{C}_{21}$ to $n\text{C}_{23}$ show that the air pollution of the Xigu industrial area is mainly caused by oil burning, that of the urban district coal burning during a heating period and oil burning of automobile during a nonheating period, and (3) oil burning pollution matter makes up over 60% of the organic pollution one, caused chiefly by oil burning.

Key words airborne particulates n-alkane carbon isotopic burning coal source burning oil source