

# 兰州市大气飘尘的有机地球化学研究<sup>①</sup> —— II. 酮和醇脂类化合物的组成和分布特征

段毅<sup>1</sup> 彭林<sup>2</sup> 马兰花<sup>3</sup> 周世新<sup>1</sup>

1(中国科学院兰州地质研究所 兰州 730000)

2(山西矿业学院地测系 太原 030024)

3(国家地震局兰州地震研究所 兰州 730000)

**摘要** 首次对兰州市大气飘尘中酮和醇脂类化合物进行了分析和研究。结果表明,兰州市大气飘尘中正烷基-2-酮和直链烷基醇的浓度分别为 20~270 ng·m<sup>-3</sup>和 520~910 ng·m<sup>-3</sup>,并表现为3月份高于7月和8月份,这与兰州市特殊的地形和气候条件有关;其分布特征指示了它们来自人为活动、微生物和现代高等植物,而且它们在这3种来源中所占的比例分别为2.8%~19.7%、15.4%~34.6%和50.3%~81.8%。甾醇化合物的浓度很低,它们由现代生物所提供。丰富的C<sub>18</sub>类异戊二烯酮化合物的存在,反映了大气飘尘中有机质在大气氧化过程中已经被改造。

**关键词** 兰州市大气飘尘 酮和醇脂类化合物 有机质来源 有机质改造

**第一作者简介** 段毅 男 42岁 研究员 有机地球化学

城市大气飘尘是大气污染的重要组成部分,其中有相当数量的有机质,直接影响着人类的健康及其赖以生存的环境,研究有机质的组成和来源,对大气环境污染控制治理的决策都是极为重要的。因此,国外许多学者对本国主要城市大气飘尘的有机地球化学已有许多研究<sup>[1~2]</sup>。我国在这方面研究还极少<sup>[3]</sup>,特别是城市大气飘尘中酮和醇类化合物研究只见 Simoneit 等<sup>[4]</sup>对北京、广州和贵阳市作了一些报道。兰州市位于黄河河谷盆地之中,四周环山,气流不十分畅通,而污染源又较多,使形成的大气污染物不能及时疏散,因此,大气污染较为严重。我们曾对兰州市大气飘尘中正构烷烃和脂肪酸化合物分布特征进行了研究<sup>[5~6]</sup>,首次报道了本市大气飘尘中酮和醇脂类化合物的组成,讨论了它们的来源。这对兰州市大气污染有机质的控制治理决策都是非常重要的。

## 1 样品与分析

大气飘尘样品是用美国生产的 IE 214 A 型仪器,将飘尘收集在石英纤维滤膜上所获得。石英纤维滤膜使用前,在 500 °C 下灼烧 3 小时,以除去其上的有机质。每个样品采集用了 96 小时,12 小时更

换一张滤膜。具体采样时间、采样地点及其背景见表 1 和图 1<sup>[5~6]</sup>。

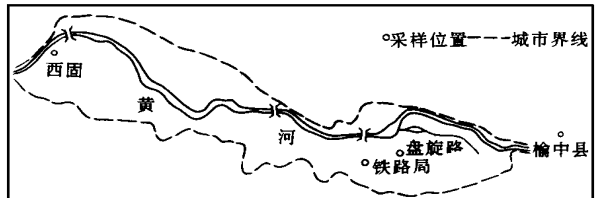


图 1 兰州市大气飘尘采样位置图

Fig. 1 Location map of the air sampling sites in Lanzhou city

样品用二氯甲烷溶剂进行索氏抽提,抽提物用不同极性的溶剂在氧化铝/硅胶柱色谱上分离成饱和烃、芳烃、酮和醇馏份。醇馏份用 BSTFA 试剂转化为三甲基硅醚衍生物(TMS-醚),然后与酮馏份一起进行色谱-质谱(GC-MS)分析鉴定。MS 为 PH 5 989 A,离子源温度为 250 °C,电离电压为 70 eV。GC 为 PH 5 890 II,色谱柱为 SE-54 毛细管柱(30 m × 0.25 mm),载气为 He,起始温度 80 °C,从 4 °C/min 升温至 300 °C,然后恒温 30 min。化合物鉴定都是根据色谱保留时间、质谱图解释和标准图谱对比研究的。

①甘肃省自然科学基金暨中青年科技基金项目,编号 1R-95-084

收稿日期:1998-03-04

表 1 样品位置和环境资料

Table 1 Sample locations and environmental data

样 品	位 置	距地面高度/m	采样时间	气温/℃	采样位置描述
LZ-1	盘旋路	2.5	1994 年 3 月	1.3	交通要道
LZ-2	盘旋路	2.5	1994 年 8 月	21	交通要道
LZ-3	西固区	15	1994 年 3 月	4.2	工厂区
LZ-4	西固区	15	1994 年 7 月	18	工厂区
LZ-5	铁路局	20	1994 年 3 月	5.2	居民和商业混合区
LZ-6	铁路局	20	1994 年 7 月	22.9	居民和商业混合区
LZ-7	榆中县	5	1994 年 3 月	-0.7	近郊区
LZ-8	榆中县	5	1994 年 8 月	17.5	近郊区

表 2 酮和醇化合物的浓度及组成资料

Table 2 Concentrations and compositional data of ketones and alcohols

样 号	正烷基-2-酮				直链烷基醇				酮和醇的来源分配		
	浓度/ ng. m <sup>-3</sup>	C <sub>max</sub>	CPI	$\frac{\sum C_{13-20}}{\sum C_{21-31}}$	浓度/ ng. m <sup>-3</sup>	C <sub>max</sub>	CPI	$\frac{\sum C_{13-20}}{\sum C_{21-31}}$	人为活动 /%	微生物 /%	高等植物 /%
LZ-1	170	C <sub>17</sub>	1.67	2.05	730	C <sub>20</sub> , C <sub>22</sub>	6.34	0.59	19.7	30.0	50.3
LZ-2	120	C <sub>19</sub>	1.33	3.35	560	C <sub>16</sub> , C <sub>26</sub>	7.88	0.72	13.6	34.6	51.8
LZ-3	110	C <sub>17</sub> , C <sub>23</sub>	1.42	2.04	590	C <sub>18</sub> , C <sub>22</sub> , C <sub>28</sub>	7.77	0.48	10.5	27.0	62.5
LZ-4	30	C <sub>13</sub>	1.73	4.02	580	C <sub>18</sub> , C <sub>28</sub>	12.28	0.44	3.9	29.5	66.6
LZ-5	150	C <sub>17</sub> , C <sub>23</sub>	1.45	1.68	590	C <sub>18</sub> , C <sub>28</sub>	7.29	0.41	12.8	23.1	64.1
LZ-6	20	C <sub>17</sub>	1.47	4.76	520	C <sub>18</sub> , C <sub>28</sub>	8.55	0.50	3.1	31.8	65.1
LZ-7	270	C <sub>17</sub>	1.55	3.36	910	C <sub>18</sub> , C <sub>28</sub>	4.85	0.56	17.6	27.7	54.8
LZ-8	20	C <sub>17</sub>	1.27	3.00	520	C <sub>18</sub> , C <sub>28</sub>	10.18	0.19	2.8	15.4	81.8

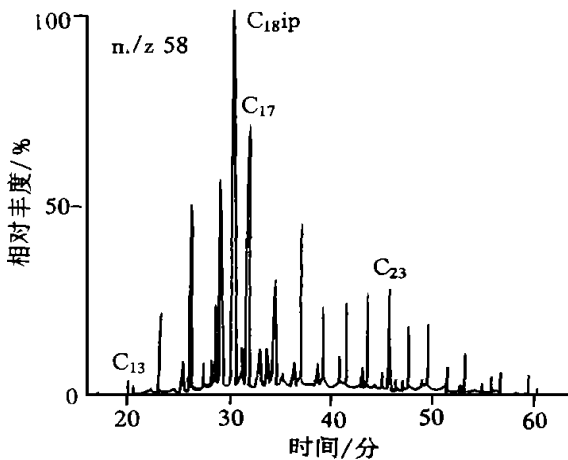


图 2 LZ-3 样品中正烷基-2-酮的质量色谱图  
C<sub>18ip</sub>-C<sub>18</sub>类异戊二烯酮

Fig. 2 Mass fragmentogram of n-alkane-2-ones  
in sample LZ-3

## 2 结果与讨论

### 2.1 酮化合物的浓度和分布特征

兰州市大气飘尘中含有较丰富的正烷基-2-酮和 C<sub>18</sub>类异戊二烯酮(图 2)。正烷基-2-酮的浓度分布在 20 ~ 270 ng. m<sup>-3</sup>之间(表 2), 与我国广州和贵阳市的 20 ~ 340 ng. m<sup>-3</sup>较接近<sup>[4]</sup>。兰州市大气飘尘中正烷基-2-酮浓度的分布特征是 3 月份高于 7 月份和 8 月份, 这与兰州市大气污染程度 3 月份较为严重相一致。

正烷基-2-酮的碳数分布为 C<sub>13</sub> ~ C<sub>31</sub>(图 3), 并且存在较小的奇偶优势, 即 CPI 为 1.27 ~ 1.73(表 2), 低于我国广州和贵阳市的 2.0 ~ 2.4。正烷基-2-酮的组成是以低碳数为主,  $\sum C_{13-20} / \sum C_{21-31}$  比值为 1.68 ~ 3.36, 主峰碳数为 C<sub>17</sub>或 C<sub>19</sub>, 这和我国广州

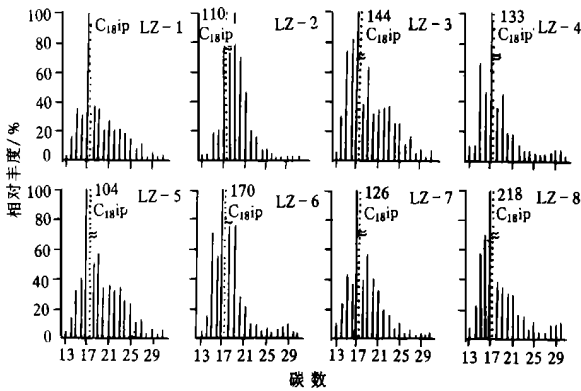


图3 兰州市大气飘尘中正烷基-2-酮分布图

Fig. 3 Distribution diagrams of n-alkane-2-ones in airborne particulates from Lanzhou city

和贵阳市的组成以高碳数为主<sup>[4]</sup>差别显著。大气飘尘中正烷基-2-酮具有多种成因。大气飘尘中正构烷烃经过化学或微生物氧化可以形成正烷基-2-酮,这种途径形成的正烷基-2-酮的分布与正构烷烃的十分相似<sup>[7]</sup>。可是兰州市大气飘尘中正烷基-2-酮的分布特征与已报告的<sup>[5]</sup>正构烷烃的差别十分显著,由此可以认为兰州市大气飘尘中正烷基-2-酮不完全通过这种途径所形成。正烷基-2-酮还可以由脂肪酸在大气中经过氧化后脱羧而形成<sup>[7]</sup>,但是研究样品中脂肪酸主要是C<sub>16</sub>或C<sub>14</sub><sup>[6]</sup>,这样其氧化后脱羧形成的正烷基-2-酮主峰碳应是C<sub>15</sub>或C<sub>13</sub>,而不是C<sub>17</sub>或C<sub>19</sub>。因此,兰州市大气飘尘中正烷基-2-酮也不完全由这种途径所形成。近来热模拟实验研究发现,正烷基-2-酮形成与高温条件有关,例如油页岩的热解可以产出正烷基-2-酮,并且其不存在明显的奇偶优势<sup>[8]</sup>。对高等植物脂类分析表明,植物体中含有以高碳数为主,并且具有明显奇偶优势的正烷基-2-酮<sup>[9]</sup>。综合上述可以看出,兰州市大气飘尘中<C<sub>20</sub>的正烷基-2-酮主要来自人为活动,即化石燃料的燃烧产物,而>C<sub>20</sub>的正烷基-2-酮主要来自高等植物,这与Simoneit等<sup>[4]</sup>研究的结果相一致。

C<sub>18</sub>类异戊二烯酮在所分析样品中均存在,并且除LZ-1样品外,都在m/z 58质量色谱图中呈主峰(图2和3中的C<sub>18ip</sub>)。该化合物是叶绿素α的植醇侧链转化为其他类异戊二烯化合物的中间产物,并且这种转化是通过化学和光化学两种途径<sup>[10]</sup>。进一步的证据是,研究样品中均检出了Z/E姥鲛烯醛和Z/E植烯醛生物标志化合物(未报道资料),它

们也是叶绿素α植醇侧链的氧化产物。这些化合物的存在,不仅提供了兰州市大气飘尘中一些有机质自然生物源的证据,而且表明有机质在大气氧化过程中已被改造了。

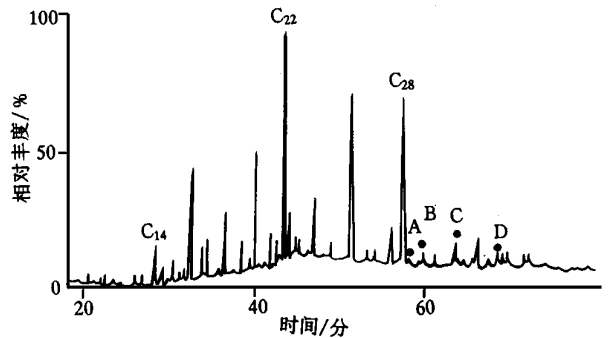


图4 LZ-1样品中醇馏份(TMS-醚)色谱图

Fig. 4 Gas chromatogram of alcohol fraction (TMS-ethers) in sample LZ-1

A. 胆甾-5-烯醇; B. 24-甲基-5α-胆甾-22-烯醇;  
C. 24-甲基胆甾-5-烯醇; D. 24-乙基胆甾-5-烯醇

## 2.2 醇化合物的浓度和分布特征

兰州市大气飘尘中检出的醇化合物包括直链烷基醇和甾醇(图4)。直链烷基醇的浓度为520~910 ng·m<sup>-3</sup>(表2),这些值高于我国广州和贵阳市的8~42 ng·m<sup>-3</sup><sup>[4]</sup>,低于美国洛杉矶市的1360~2016 ng·m<sup>-3</sup><sup>[2]</sup>。大洋大气一般认为很少受人为污染,其中直链烷基醇的浓度在0.01~10 ng·m<sup>-3</sup><sup>[2]</sup>,兰州市大气飘尘中直链烷基醇的浓度远比大洋大气飘尘中的高。直链烷基醇浓度的时空分布总特征是,同一采样点的3月份要高于7月和8月,3月份是由东向西增高,而7月和8月份则由西向东增高。兰州市大气飘尘中直链烷基醇浓度的季节性变化主要与其特殊的地形和气候条件有关。兰州市位于西北干旱至半干旱地区,且四周环山,冬季和初春静风率高,逆温天数多,使其大气流通受阻,加之降雨或雪少,使大气中各种成因的污染物累积程度要比夏季高。

直链烷基醇的碳数分布在C<sub>14</sub>~C<sub>30</sub>之间(图5),偶奇优势指数(CPI)分布为4.85~12.28(表2),这些值略低于我国广州和贵阳市的12.3~16.0<sup>[4]</sup>,与美国洛杉矶市的6.0~12.1相似<sup>[2]</sup>。从CPI值时空分布来看,表现为同一采样点的7月和8月份要高于3月份;3月份是市中心的盘旋路和铁路局地区高于榆中县和西固地区,而7月和8月份则为榆中县和西固地区高于盘旋路和铁路局地区。直链

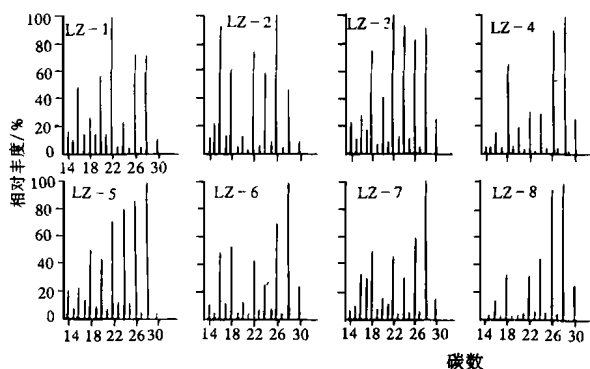


图 5 兰州市大气飘尘中直链烷基醇分布图

Fig. 5 Distribution diagrams of n-alkanols in airborne particulates from Lanzhou city

烷基醇高的 CPI 值反映了现代生物成因的特征。直链烷基醇的  $\Sigma C_{14-20} / \Sigma C_{21-30}$  值分布在 0.19 ~ 0.72 之间, 显示了其组成以高碳数为主。低碳数化合物的主峰碳为  $C_{16}$  或  $C_{18}$ , 而高碳数化合物的主峰碳为  $C_{22}$ 、 $C_{26}$  和  $C_{28}$ 。一般认为, 在大气飘尘中, 高碳数直链烷基醇主要来自高等植物蜡脂, 而低碳数直链烷基醇主要起源于微生物, 因为这些化合物在高等植物蜡脂中不普遍存在<sup>[4]</sup>。已有的研究表明, 草类高等植物中的直链烷基醇以  $C_{28}$  为其主要组份, 而混合高等植物成因的直链烷基醇则除较高的  $C_{28}$  外, 其他高碳数化合物含量也较高<sup>[2]</sup>, 据此可以看出, 兰州市大气飘尘中高碳数直链烷基醇则由混合高等植物所形成。

甾醇生物标志化合物存在于所有样品中(图 4 中 A ~ D), 但是含量很低。这些化合物包括  $C_{27}$  胆甾-5-烯醇、 $C_{28}$  24-甲基-5 $\alpha$ -胆甾-22-烯醇和 24-甲基胆甾-5-烯醇以及  $C_{29}$  24-乙基胆甾-5-烯醇 4 种, 和 Simoneit 等<sup>[2]</sup> 从美国西部地区大气飘尘中检出的甾醇相似<sup>[2]</sup>, 与现代沉积物中检出的甾醇相比个数很少<sup>[1]</sup>。这些甾醇化合物都来自现代生物<sup>[4]</sup>, 特别是  $C_{29}$  甾醇主要来自现代高等植物。

### 2.3 酮和醇化物的来源分配

由上述所知, 兰州市大气飘尘中酮和醇化合物来自人为活动、微生物和高等植物。根据不同来源化合物的浓度, 计算出它们在这 3 种来源中所占的比例分别为 2.8% ~ 19.7%、15.4% ~ 34.6% 和 50.3% ~ 81.8% (表 2)。这些资料表明, 兰州市大气飘尘中酮和醇化合物主要来自高等植物, 其次为

微生物, 人为活动来源很少。并且, 人为活动来源的表现为 3 月份高于 7 月和 8 月份, 而现代生物来源的呈现出 7 月和 8 月份高于 3 月份, 近郊区大气飘尘中高等植物来源的酮和醇化合物占的比例最高, 这些与 Simoneit 等<sup>[9]</sup> 研究的结论相一致。

## 3 结论

兰州市大气飘尘中含有丰富的酮和醇脂类化合物, 它们无疑记录了大气污染源信息, 并参与了大气化学循环。兰州市大气飘尘中正烷基-2-酮的浓度为 20 ~ 270  $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ ; 其以低碳数为主, 存在较小的奇偶优势, 主峰碳数为  $C_{17}$  或  $C_{19}$ ; 直链烷基醇的浓度为 520 ~ 910  $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ , 它们的组成以高碳数为主, 偶奇优势很明显。正烷基-2-酮和直链烷基醇的浓度分布显示出 3 月份高于 7 月和 8 月份, 这与兰州市特殊的地形和气候条件有关。它们的分布特征表明, 其来自人为活动、微生物和现代高等植物, 并且它们在这 3 种来源中所占的比例分别为 2.8% ~ 19.7%、15.4% ~ 34.6%、50.3% ~ 81.8%, 甾醇化合物包括  $C_{27}$ 、 $C_{28}$  和  $C_{29}$  甾烯醇, 以低浓度存在, 由现代生物所提供。丰富的  $C_{18}$  类异戊二烯酮化合物的存在, 反映了大气飘尘中有机质在大气氧化过程中已经被改造了。这些研究结果, 对兰州市大气飘尘中有机质组成和来源的认识及其控制治理决策具有重要的意义。

## 参 考 文 献

- 1 Matsumoto G, Hany T. Organic constituents in atmospheric fallout in the Tokyo area. *Atmos. Environ.*, 1980, 14: 1 409 ~ 1 419
- 2 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. *Atmos. Environ.*, 1982, 16: 2 139 ~ 2 159
- 3 张健, 盛国英, 傅家谟. 低对流层中不同高度大气尘埃类脂质的特征. *沉积学报*, 1991, 增刊: 187 ~ 196
- 4 Simoneit B R T, Sheng G, Chen X, *et al.* Molecular marker study of extractable organic matter in aerosols from urban areas of China. *Atmos. Environ.*, 1991, 25A(10): 2 111 ~ 2 119
- 5 彭林, 沈平. 兰州市大气飘尘中正烷烃分布特征. *沉积学报*, 1996, 14(增刊): 192 ~ 197
- 6 段毅, 彭林, 曹曼琳等. 兰州市大气沉降物和飘尘的有机地球化学研究—I. 可溶有机质通量及正构烷烃和脂肪酸分布特征. *沉积学报*, 1997, 15(增刊): 153 ~ 156
- 7 Volkman J K, Farrington J W, Gagosian R B *et al.* Lipid composition of coastal marine sediments from the Peru upwelling region. In: *Advances in Organic Geochemistry*. Wiley: Chichester, 1981. 228 ~

- 240
- 8 Leif R N, Simoneit B R T. Ketones in hydrothermal petroleum and sediment extracts from guaymas basin, gulf of California. *Org Geochem.*, 1995, 23(10): 889 ~ 904
- 9 Simoneit B R T, Cox R E, Standley L J. Organic matter of the troposphere—IV° Lipids in Hamattan aerosols of Nigeria. *Atmos Environ.*, 1998, 22(5): 983 ~ 1 004
- 10 段毅, 崔明中, 马兰花等. 我国海洋沉降物质的有机地球化学研究—II° 酮、醛和醇脂类化合物组成特征的地球化学意义. *科学通报*, 1997, 42(19): 2 086 ~ 2 089
- 11 段毅, 罗斌杰, 陈宁. 南沙海洋沉积物中甾醇化合物的成因. *海洋学报*, 1995, 17: 123 ~ 129
- 12 段毅, 崔明中, 马兰花. 南沙海洋中大陆坡沉积中甾烷醇的地球化学研究. *地球化学*, 1998, 27(1): 74 ~ 80

## Organic Geochemical Studies on Airborne Particulates in Lanzhou City

### —II° Composition and distribution of ketone and alcohol lipid compounds

Duan Yi<sup>1</sup> Peng Lin<sup>2</sup> Ma Lanhua<sup>3</sup> Zhou Shixin<sup>1</sup>

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

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

3(Lanzhou Institute of Earthquake, SSB, Lanzhou 730000)

### Abstract

In this paper, ketone and alcohol lipid compounds in airborne particulates from Lanzhou city have been analysed and studied. The concentrations of n-alkan-2-ones and n-alkanols are 20-270 ng·m<sup>-3</sup> and 520-910 ngm<sup>-3</sup>, respectively. They have higher concentrations in March than in July and August, which is related to special topography and climate of Lanzhou area. The distribution of these compounds indicates that they are derived anthropogenic activity, microbes and modern higher plants and the assignment of their sources is 2.8% ~ 19.7% for anthropogenic activity, 15.4% ~ 34.6% for microbes and 50.3% ~ 81.8% for modern higher plants. Sterols are present at low concentrations, which are provided by modern organisms. The presence of abundant C<sub>18</sub> isoprenoid ketone shows that organic matter in airborne particulates from Lanzhou city is transformed in the oxidizing process of the atmosphere.

**Key words** airborne particulates in Lanzhou City ketone and alcohol Lipid compounds source of organic matter reworking of organic matter