文章编号:1673 - 9469(2013)04 - 0070 - 03　　doi:doi:10.3969/j.jssn.1673 - 9469.2013.04.018

峰峰矿区降尘中正构烷烃分布规律及来源解析

凌 佩,王金喜,张 勇,李世龙,樊景森
(河北工程大学 河北省资源勘测研究重点实验室 河北 邯郸 056038)

摘要:按照季节变化,采集峰峰矿区三个采样点的降尘样品,并对其进行实验分析,得出峰峰矿区降尘中正构烷烃分布主要为后峰型及双峰型,均以 C29 为主峰碳,CPI 值为 1.54 - 10.54;通过分析认为该区春夏秋季降尘中正构烷烃主要来源于高等植物、花粉等生物有机质,冬季主要来源于煤等化石燃料燃烧,从春季到冬季生物质来源逐渐减少,化石燃料来源逐渐增多。

关键词:降尘;正构烷烃;碳优势指数;源解析
中图分类号:X502　　**文献标识码**:A

Distributions and sources of n - alkanes in dustfall from Fengfeng District

LING Pei, WANG Jin - xi, ZHANG Yong, LI Shi - long, FAN Jing - sen
(Key Laboratory of Resource Exploration Research of Hebei Province,
Hebei University of Engineering, Hebei Handan 056038, China)

Abstract: Experiment analyses were carried out on dustfall samples which were collected from three sampling points in Fengfeng District according to the changes of seasons. The results showed that the distributions of n - alkanes in dustfall can be mainly divided into two types with the CPI values ranging from 1.54 to 10.54, including behind peak type and dual distribution type. Both of them take C29 as main carbon. N - alkanes in dustfall mainly come from fossil combustion such as coal when in winter but come from bio - organic matter like higher plant and pollen in the other seasons. Source of bio - organic matter are gradually reduced from spring to winter, while fossil combustion sources are increased.

Key words: dustfall; n - alkanes; CPI; source apportionment

城市大气颗粒物中含有各种有机污染物,这些污染物的成分可以综合反映区域污染状况,更与呼吸器官疾病发病率甚至死亡率等诸多不利健康效应之间关系密切[1-4]。邯郸市作为著名的工业城市其环境污染也甚为严重,张洪建在研究邯郸市区降尘中部分有害成分时指出邯郸市区存在着较重的 Cu、Hg、Pb 和有机物的污染[3];董恒利分析了邯郸市多环芳烃时空分布规律,并指出其主要来源为燃煤尘和机动车尾气尘[5]。峰峰矿区作为邯郸市下属重要的工业区,污染情况越来越被社会各界重视。本次主要以峰峰矿区降尘样品为例,研究其中的正构烷烃,为进一步分析大气降尘中有机物的来源提供依据。

1 采样及实验

1.1 样品采集

本次采样共分为春夏秋冬四个季节采取,采集时间分别为 2011 年 12 月、2012 年 5 月、2012 年 8 月和 2012 年 10 月,采集地点位于峰峰矿区昭德广场、泰和小区及中国人民保险公司,各采样点的分布见图 1。采样方法为自然沉降法,采集到的样品放于样品袋中并冷藏待实验分析。

收稿日期:2013 - 09 - 04
基金项目:河北省自然科学基金资助项目(D2013402042)　　特约专稿
作者简介:凌佩(1989 -),女,浙江湖州市人,硕士研究生,从事矿山环境地质方面的研究。

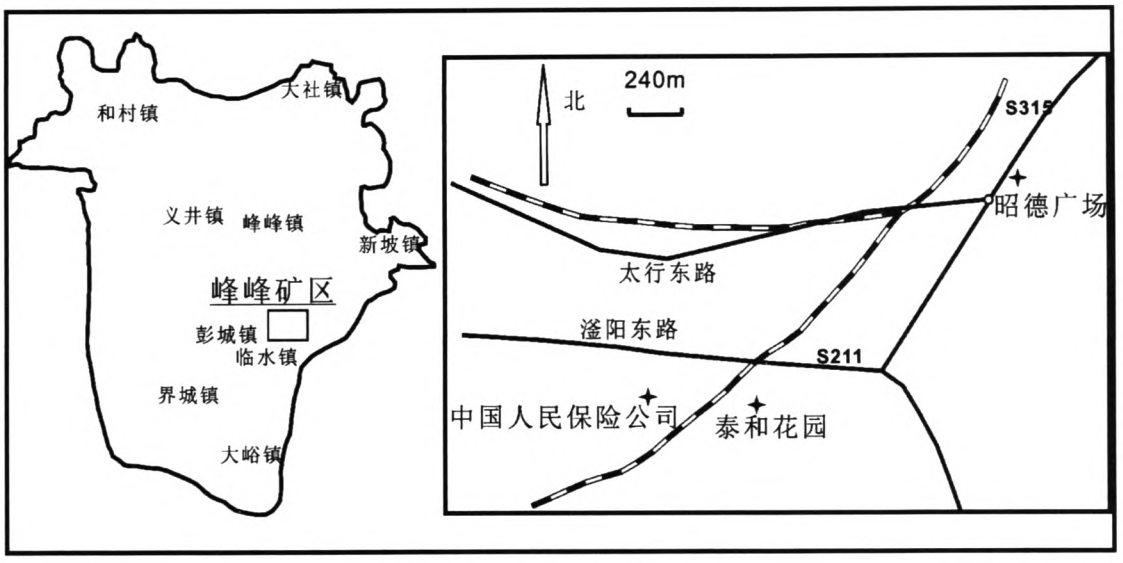

图1 降尘采样点在峰峰矿区的位置

Fig.1 The location of the dustfall samples point in Fengfeng District

1.2 样品处理及实验

将采集的样品用二氯甲烷进行有机抽提 48 h,抽提物过滤后采用正己烷、二氯甲烷、甲醇经硅胶、三氧化二铝色谱柱分离得到饱和烃、芳香烃、非烃物质和沥青质 4 个组分。对饱和烃采用气相色谱法定量,气相色谱/质谱法定性。气相色谱仪器型号为美国 Agilent 6890,气相色谱/质谱仪器型号为美国 GC Agilent 6890 - MS 5973,弹性石英毛细柱长 30 m,直径 0.25 mm;柱箱温度设置从 60 ℃程序升温至 280 ℃,保持 15 min,升温速率为 4 ℃/min,起始温度停留 5 min,高纯 N_2 作为载气。

实验所用试剂正己烷、二氯甲烷及甲醇均为天津市化学试剂批发公司生产的分析纯试剂,正己烷和二氯甲烷在使用前需精馏提纯;层析硅胶粒径为 80 ~ 100 目(使用前需抽提及活化),层析氧化铝为 100 ~ 200 目(使用前需活化)。

2 结果与讨论

2.1 降尘中正构烷烃分布特征

研究区降尘中正构烷烃碳数分布为 C_{14} ~ C_{35}(图 2),各采样点间具有差异性,且随季节变化,夏季及秋季低碳数正构烷烃含量较低;区内降尘中正构烷烃的分布分为两种类型,即后峰型和双峰型,其中昭德广场秋季和冬季样品属于双峰型,其余均为后峰型,两种峰型分布均具有碳奇偶优势,当碳数大于 25 时尤为明显;区内降尘中后峰型正构烷烃均以 C_{29} 为主峰碳,其中春夏秋季 C_{29} 远远超出其它碳数,而双峰型正构烷烃前峰不如后峰明显,最高峰碳数仍为 C_{29}(图 2 - a);碳优势指数(CPI)为 1.54 ~ 10.54(表 1),其中春季最高为 3.27 ~ 10.54,夏季 1.80 ~ 6.30,秋季 1.74 ~ 5.03,冬季最低为 1.54 ~ 1.69。

表 1 各样品中正构烷烃的 CPI 值

Tab. 1 CPI of n - alkanes from each sample

	昭德广场	泰和花园	人民保险公司	平均
春	10.54	3.27	5.49	7.00
夏	6.30	6.30	6.30	4.34
秋	1.74	5.03	2.40	3.06
冬	1.67	1.69	1.54	1.63

2.2 降尘中正构烷烃的来源

正构烷烃类化合物在自然界中的存在形式具有明确物源指示意义,很多生物体内或降解产物中的正构烷烃具有奇数碳大于偶数碳的规律,繁殖于海洋中的低等浮游生物(如藻类和细菌)其正构烷烃一般以低碳数为主,主要集中在小于 C_{20};来源于高等植物的正构烷烃以高分子量 C_{27} ~ C_{33} 为主,具有明显的奇偶优势特征[6],该研究区正构烷烃主要以高碳数为主,说明主要来源于高等植物。

主峰碳数(C_{max})是指正构烷烃各质量浓度中含量最高的碳数,C_{max} 一般作为石油及煤成熟度判别的指标,如样品成熟度较高其正构烷烃的 C_{max} 较低,而样品成熟度较低其正构烷烃的 C_{max} 较高[7]。社会上使用的化石燃料一般成熟度较高,

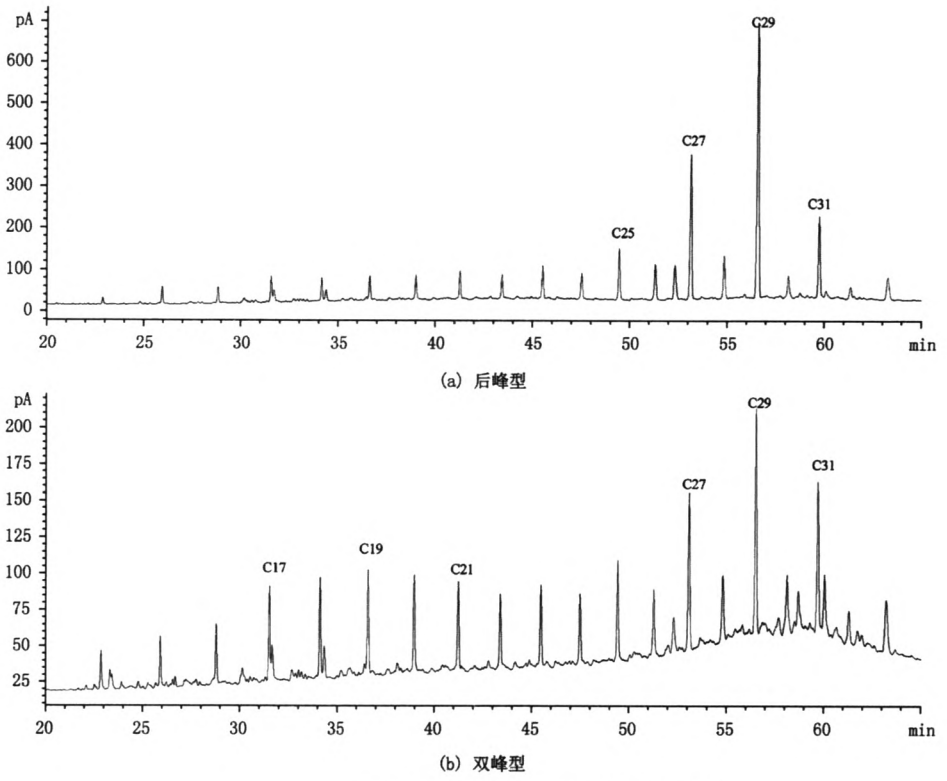

图2 研究区降尘正构烷烃分布类型

Fig.2 Distribution types of n-alkanes in dustfall from the study area

应该具有较低的最高碳数峰[8]。而峰峰矿区降尘中 C_{max} 均为 C_{29}(图2),说明来源于成熟度较低的物质,但是冬季低碳数正构烷烃的含量明显增大,这与该区冬季燃煤供暖有关,说明煤等化石燃料的燃烧对冬季降尘中正构烷烃的贡献较大。

正构烷烃的碳优势指数(简称 CPI)是 Bray 和 Evans 于 1961 年提出的概念[9],并将其定义为

$$CPI=\frac{1}{2}\left[\frac{\text{奇碳数正构烷烃浓度}(C_{25}\text{到}C_{33})}{\text{偶碳数正构烷烃浓度}(C_{24}\text{到}_{C}32)}+\frac{\text{奇碳数正构烷烃浓度}(C_{25}\text{到}C_{33})}{\text{偶碳数正构烷烃浓度}(C_{26}\text{到}_{C}34)}\right] \quad (1)$$

CPI 指数常用于判断石油的物质来源及各种石油的对比[6]。Simonet 等在研究气溶胶中的正构烷烃分布特征和源解析时将 CPI 作为重要参数[10-11],认为当正构烷烃来源于原油时 CPI 接近于 1,而当正构烷烃为生物源成因时其 CPI 远大于 1[10,12]。Halkiewicz 和 Slinn 在研究大气颗粒物中有机污染物时指出当为石油等化石燃料来源时 CPI 接近于 1,而生物源正构烷烃中 CPI 值一般大于 5,甚至超过 10;混合来源正构烷烃随着生物源和人为源的相对贡献大小不同,CPI 介于两者之间[13-14]。该研究区春季 CPI 平均为 7.00,反应主要来源于高等植物、花粉等现代生物有机质;夏季与秋季 CPI 平均为 4.34 与 3.06,反应为混合源,包括生物源及煤等化石燃烧源;冬季 CPI 值为 1.54~1.69,反应来源于煤、石油等化石燃料的燃烧,有少部分来源于高等植物、细菌等现代生物有机质。

2.3 降尘中正构烷烃的季节性变化

峰峰矿区降尘中正构烷烃季节性变化明显,CPI 值春季平均为 7.00,夏季平均为 4.34,秋季平均为 3.06,冬季平均为 1.63,总体呈现春季 > 夏季 > 秋季 > 冬季(表1),反应了生物质来源逐渐减少,化石燃料来源逐渐增多的规律,这与该区春季花草树木茂盛,空气中花粉、微生物等现代生物较多,冬季燃煤取暖的实际情况相符合。

3 结论

(1)该区降尘中正构烷烃分布主要有后峰型及双峰型两类,但均以 C_{29} 为主峰碳,CPI 值 1.54~10.54。

(2)根据主峰碳数及 CPI 值判断该区春夏秋季降尘中正构烷烃主要来源于高等植物、花粉等生物有机质,冬季主要来源于煤等化石燃料燃烧。

(3)该区降尘中正构烷烃 CPI 值总体呈现春季 > 夏季 > 秋季 > 冬季的规律,反应出从春季到冬季生物质来源逐渐减少,化石燃料来源逐渐增多的规律。

(下转第 77 页)

其计算结果可以看出,这种计算方法忽略了含水介质的非均质性,因为实际的地下水并非是完全充满于含水介质之中。因此,线素法模型更加适合于对裂隙介质网络流进行计算模拟。

4 结论

分别运用线素法模型和经典数值模型分别对模拟区域进行计算模拟,对其计算结果进行对比分析发现线素法模型能够清晰的表现出地下水流中局部流向与整体不一致的现象,表现出了含水构造的非均质各向异性;经典数值模拟方法则是基于连续介质的渗流理论,只能反映出地下水流场的整体流动状况,并不能具体反映出含水介质的构造对局部水流的影响。因此,为了描述裂隙网络流这种具有复杂的含水构造的流场状态,线素法模型相比较与经典数值模拟模型具很好的适用性。

参考文献:

[1] 赵蕴林. 地下水位的上升对边坡稳定性的影响探析[J]. 四川理工学院学报: 自然科学版, 2008, 21(6): 362 - 365.

[2] 周志芳, 王锦国. 裂隙介质水动力学[M]. 北京: 中国水利水电出版社, 2004.

[3] 武 强, 赵颖旺, 徐 华, 等. 地下水流场三维流线可视化模拟与实现[J]. 中国煤炭地质, 2012, 24(1): 56 - 59.

[4] 张子祥. 安塬水源地地下水流三维数值模拟[J]. 中国煤炭地质, 2013, 25(1): 40 - 41.

[5] 沈丽娟. 山西庞庞塔矿地下水化学特征及含水层间水力联系分析[J]. 中国煤炭地质, 2013, 25(2): 154 - 157.

[6] 沈金松, 詹林森, 马 超. 裂缝等效介质模型对裂缝结构和充填介质参数的适应性[J]. 吉林大学学报: 地球科学版, 2013, 43(3): 993 - 1003.

[7] 李树文, 王义闹, 赵秀娟, 等. 渗流问题灰色数值模型的解法研究[J]. 数学实践与认识, 2004,(03): 58 - 62.

[8] 切尔内绍夫. 水在裂隙网络中的运动[M]. 盛志浩, 田开铭, 译. 北京: 地质出版社, 1987.

[9] 顾慰慈. 渗流计算原理及其应用[M]. 北京: 中国建材工业版社, 2000.

(责任编辑　马立)

(上接第 72 页)

参考文献:

[1] DNANY H, OSCAR B, GERARD H, et al. PM10 and PM2. 5 concentrations in Central and Eastern Europe: results from the Cesar study [J]. Atmospheric Environment, 2001, 35(15): 2757 - 2771.

[2] 王 荟, 王格慧, 黄鹏鸣, 等. 南京市大气中 PM10、PM2.5 日污染特征[J]. 重庆环境科学, 2003, 25(5): 54 - 57.

[3] 张洪建, 杜振川, 李增学, 等. 邯郸市区落尘中部分有害成分分析[J]. 河北建筑科技学院学报, 2002, 19(1): 1 - 4.

[4] 成 玉, 盛国英, 闵育顺, 等. 珠江三角洲气溶胶中正构烷烃分布规律、来源及其时空变化[J]. 环境科学学报, 1999, 19(1): 96 - 100.

[5] 董恒利. 邯郸市大气可吸入颗粒物及多环芳烃来源解析研究[D]. 天津:天津大学化工学院, 2008.

[6] 中国科学院地球化学研究所有机地球化学与沉积研究室. 有机地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1982.

[7] 夏训诚, 杨根生. 中国西北地区沙尘暴灾害及防治[M]. 北京:中国环境科学出版社, 1996,.

[8] 张 云, 张成君. 兰州市大气降尘中正构烷烃的分布特征及源解析[J]. 环境监测管理与技术, 2010, 22(4): 23 - 26.

[9] BRAY E E, EVANS D E. Distributions of n - paraffins as a clue to recognition of source beds [J]. Geochimica Cosmochimica Acta, 1961, 22(1): 2 - 15.

[10] SIMONEIT B R T, MAZUREK M. Organic matter of the troposphere - Ⅱ. Nature background of biogenic lipid matter in aerosols over the rural western United States [J]. Atmospheric Environment, 1982, 16: 2139 - 2159.

[11] SHENG G, FU J, ZHANG J, et al. Preliminary study of extractable organic matter in erosols from Beijing and Guiyang, China [J]. Diversity of Environmental Biogeochemistry, Amsterdam: Elsevier Science, 1991, 6: 77 - 85.

[12] SIMONEIT B R T, COX R E, STANDLEY L J. Organic matter of the troposphere - Ⅳ. Lipids in Hamaltan Aerosols of Nigeria [J]. Atmospheric Environment, 1988, 22: 938 - 1004.

[13] HALKIEWICZ J. On the aliphatic, and polycyclic aromatic hydrocarbon levels in the southern baltic sea atmosphere [J]. Atmospheric Environment, 1987, 21(9): 2057 - 2063.

[14] SLINN W G N, HASSE L, et al. Some aspects of the transfer of a - tmosphere trace constituents past the air sea interface [J]. Atmospheric Environment, 1987, 12: 2055 - 2087.

(责任编辑　马立)