

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2014.05.002

高等植物、燃煤和机动车排放正构烷烃特征分析*

胡冬梅 彭 林** 白慧玲 牟 玲 韩 锋 宋翀芳 张鹏九

(太原理工大学环境科学与工程学院, 太原, 030024)

摘 要 采集高等植物、煤烟尘和机动车尾气尘样品, 利用 GC-MS 测定正构烷烃, 分析了其源成分谱组成和排放特征. 结果表明, 高等植物、煤烟尘和机动车尾气尘正构烷烃总含量分别为 47.78—305.56 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 、0.35—20.94 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 3.87—351.06 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. 煤烟尘以低碳数 ($\leq n\text{-C}_{20}$) 为主, 高等植物以高碳数 ($\geq n\text{-C}_{25}$) 为主, 而机动车尾气尘则介于上述二者之间 ($n\text{-C}_{20}$ — $n\text{-C}_{25}$); 主峰碳对总烷烃浓度贡献率平均为 42.99%、14.99% 和 20.69%, 高等植物排放总烷烃中主峰碳贡献率明显高于化石燃料燃烧排放. 植物蜡质烷烃组分随环境压力的增大总含量增加; 同一纬度地区植物类型是影响平均碳链长度 (ACL) 的重要因素. 家用燃煤排放正构烷烃高于工业排放, 但各燃煤灰中烷烃分布特征相似, 呈前峰型分布. 柴油车尾气尘中总正构烷烃含量是汽油车的 90.71 倍, 天然气尾气尘烷烃排放水平介于二者之间; 柴油车尾气以 $n\text{-C}_{22}$ 为主峰碳, 呈正态分布, 而汽油和天然气车呈后峰型; 天然气和柴油车尾气中未分解复杂混合物 (UCM) 丰度明显高于汽油车. 各类源正构烷烃成分谱的建立, 可为准确解析环境空气中正构烷烃来源提供基础依据.

关键词 高等植物, 煤烟尘, 机动车尾气尘, 正构烷烃, 源成分谱.

Characteristics of *n*-alkanes emissions from higher plants, coal ashes and vehicles

HU Dongmei PENG Lin** BAI Huiling MU Ling HAN Feng
SONG Chongfang ZHANG Pengjiu

(College of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, 030024, China)

Abstract: Samples of *n*-alkanes collected from higher plants, coal ashes and vehicle exhausts were determined with GC-MS, and the source composition and distribution characteristics of *n*-alkanes were analyzed. The sum concentration of *n*-alkanes was 47.78—305.56 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 0.35—20.94 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ and 3.87—351.06 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ for higher plants, coal ashes and vehicle exhausts, respectively, with remarkable differences in source composition. For these sources, the predominant *n*-alkanes were low carbon numbers ($\leq n\text{-C}_{20}$), high carbon numbers ($\geq n\text{-C}_{25}$) and the middle ones ($n\text{-C}_{20}$ — $n\text{-C}_{25}$) respectively, showing that the contribution of C_{max} from higher plants was significantly higher than the burning of fossil fuels. *N*-alkanes production rate elevated with the increase in environmental pressures, and vegetation type was a vital factor which affects ACL of plants. Although alkanes level different among the types of conditions of coal combustion, the distribution features were similar. The sequence of alkanes concentration among several fuel type vehicles was as follows: diesel vehicle > gasoline > natural gas. A normal distribution of alkanes was detected in diesel waste gas with C_{max} at $n\text{-C}_{22}$, while back peak type was found in that of two other types of fuels because of the existence of unfiltered combustion air. The abundance of UCM in samples from natural gas and diesel wastes was higher than that from gasoline. The establishment of

2013 年 5 月 8 日收稿.

* 国家自然科学基金项目 (41173002, 51108295) 资助.

** 通讯联系人, Tel: 0351-6010192; E-mail: penglin6611@163.com

n-alkanes source spectrum and emission characteristics may offer scientific basis for source apportionment and contribution of alkanes in particulate matters.

Keywords: higher plant, coal ash, vehicle emission, *n*-alkanes, source apportionment.

环境空气中正构烷烃是一类重要的痕量有机污染物,主要来自化石燃料(煤、石油)燃烧等人为源^[1-4]和高等植物排放等天然源^[5],对人体危害极大,甚至诱发皮肤癌^[6].准确识别环境空气中正构烷烃的排放源是降低其污染水平的关键,而源成分谱的建立则是定量解析其来源的基础.国外已有学者对汽油^[7]、柴油车尾气^[8]及天然气炭火燃烧^[9-10]等正构烷烃的排放水平以及不同植物中正烷烃的排放特征和随温度等环境因子变化产生的差异^[11-12]进行了探讨;国内印红玲^[13]等分析了厦门市隧道尾气中正构烷烃的成分谱.然而,已有研究对以天然气为燃料类型的尾气尘和不同燃烧工艺排放的煤烟尘中正构烷烃排放特征的报道较少,使全面解析正构烷烃的来源具有较大的不确定性.

本研究系统分析 3 种燃料类型(汽油、柴油和天然气)机动车尾气尘、不同燃煤工艺(民用和工业)排放煤烟尘和主要植物中正构烷烃的排放特征,建立各类源正构烷烃成分谱,以期为准确解析环境空气中正构烷烃来源提供基础依据.

1 实验部分

1.1 样品采集及预处理

采集了太原市常见高等植物叶片、民用与工业燃煤烟尘和不同燃料类型机动车尾气尘 3 种源样品:

(1) 植物:同时采集太行 (TH)、上兰 (SL) 和桃园 (TY) 3 个地域代表植物混合样品,其中 TH 为银杏、柳树和槐树乔木混合样,SL 为杨树、槐树和冬青绿化带乔灌木混合样,TY 为柳树、杨树和槐树乔木混合样,共计 3 个样品.将采集植物叶片置于样品袋中,用超纯水清洗,自然晾干,粉碎至 80 目.在恒温恒湿箱 (KBF 115,德国 Binder) 中 25 ℃ 和 50% 湿度条件下放置 48 h 后,用电子天平 (德国 Sartorius,精度 0.0001 g) 标准称重,记录 TH、SL 和 TY 样品分别为 15.8 g、5.5 g 和 11.5 g,后密封保存在低温冰箱中.

(2) 燃煤烟尘:使用 CH₂Cl₂ 浸洗过的毛刷分别刷取电厂及焦化厂除尘器的下载灰,获取电厂灰和炼焦灰样品;刷取蜂窝煤堆残留粉末获取蜂窝煤样品;直接敲打居家燃煤烟囱获取蜂窝煤灰、煤球灰和原煤灰样品,共计 5 个样品,铝箔包裹,将样品研磨至 80 目.在恒温恒湿箱中 25 ℃ 和 50% 湿度条件下放置 48 h 后,用电子天平标准称重,电厂灰 18.5 g、炼焦灰 6.8 g、蜂窝煤灰 4.6 g、煤球灰 9 g 和原煤灰 10 g,记录后密封保存在低温冰箱中.

(3) 机动车尾气尘:玻璃纤维滤膜 (Glass Fiber Filter, GFF) 在采样前用铝箔纸包裹放入马弗炉中 (500 ℃) 焙烧 5 h 时,恒温恒湿箱中 25 ℃ 和 50% 湿度条件下放置 48 h 后,用电子天平标准称重.置于随车采样器中采集不同燃料类型 (柴油、汽油和天然气) 机动车实际运行过程各工况下排放尾气颗粒物样品,每 24 h 更换 1 次滤膜,共计 9 个样品.采样结束后,将滤膜密封保存在低温冰箱中;同等条件下再次称重,采样前后重量差即为颗粒物重量.

用二次精馏的三氯甲烷 (分析纯) 在 65 ℃ 时索氏抽提 48 h,抽提物过硅胶-氧化铝柱,依次用正己烷、二氯甲烷和甲醇 (均为分析纯) 做洗脱液,分别获得饱和烃、芳烃和非烃馏分.将饱和烃组分旋转蒸发,用氮吹仪浓缩至 1 mL,保存至棕色样品瓶,待分析.样品定量分析前加内标 C₂₄D₅₀.

1.2 分析测试方法

选用美国安捷伦公司 6890N-GC/5973N-MSD 进行饱和烃的定性和定量分析^[14],色谱柱为 J&W. HP-5 (30 m×0.25 mm×0.25 μm) 弹性石英毛细管柱.进样口温度 280 ℃,进样方式为无分流,进样量 1 μL,载气为高纯氮气 (99.999%),流速 1.2 mL·min⁻¹.色谱升温程序:起始温度 80 ℃,以 4 ℃·min⁻¹ 升温至 290 ℃,恒温 30 min.质谱离子源为 EI 源,温度 230 ℃,电离能 70 eV.参照标准样品在色谱图上保留时间和质谱图进行样品定性,以内标标准曲线法完成样品定量分析.

1.3 质量控制和质量保证

选用混合标准样品 (正癸烷至正四十烷),单体烷烃标准曲线线性良好,*R*² 均大于 0.95;烷烃回收率

为 72%—118%.实验室空白和野外空白实验均未检测到目标化合物.

2 结果与讨论

2.1 正构烷烃源成分谱

(1)不同排放源正构烷烃浓度分布

高等植物、机动车尾气和煤烟尘中正构烷烃排放浓度分布见表 1.高等植物源中正构烷烃碳数分布为 $n\text{-C}_{16}$ — $n\text{-C}_{33}$,总含量为 $47.78\text{—}305.56\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,均值为 $152.41\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,与饶志国等^[15]报道的植物正构烷烃均值 $164.1\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 相当.燃煤灰中正构烷烃碳数范围为 $n\text{-C}_{14}$ — $n\text{-C}_{34}$,总含量为 $0.35\text{—}20.94\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,均值为 $4.82\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,远低于刘惠永等^[16]测试所得清华电厂($15\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)、贵阳电厂($15\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)和清华大学实验电厂烟气飞灰中正构烷烃含量($50\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$),主要原因是刘惠永等采集的是烟气飞灰,而本文则采集了除尘器下载灰,前者飞灰的粒径明显小于本文所采集的飞灰.飞灰粒径越小,比表面积越大,越容易吸附正构烷烃.机动车尾气尘中正构烷烃碳数分布为 $n\text{-C}_{14}$ — $n\text{-C}_{34}$,总含量为 $3.87\text{—}351.06\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

表 1 典型排放源中正构烷烃的浓度分布
Table 1 Concentrations of *n*-alkanes from different sources

	煤烟尘/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)					高等植物/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)			机动车尾气尘/($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)		
	煤球灰	蜂窝煤灰	原煤灰	电厂灰	焦化灰	太行树	上兰树	桃园树	汽油	柴油	天然气
C ₁₄	0.43										0.16
C ₁₅	1.80	0.03	0.03						0.07	0.26	0.49
C ₁₆	3.17	0.22	0.14	0.01	0.03	0.02			0.09	1.01	0.80
C ₁₇	6.07	0.18	0.10	0.04	0.05	0.02			0.11	2.97	0.53
C ₁₈	5.53	0.14	0.06	0.06	0.08	0.02			0.15	9.02	0.40
C ₁₉	2.12	0.07	0.03	0.05	0.06	0.02			0.12	21.48	0.34
C ₂₀	0.63		0.02	0.05	0.07	0.02		0.04	0.19	41.56	0.43
C ₂₁	0.26		0.01	0.03	0.08	0.06	0.02	0.11	0.17	58.98	0.53
C ₂₂	0.18		0.02	0.02	0.08	0.16	0.03	0.28	0.21	65.57	0.78
C ₂₃	0.17		0.03	0.02	0.10	1.03	0.26	1.10	0.22	59.19	1.22
C ₂₄	0.14		0.05	0.02	0.09	1.37	0.47	1.21	0.22	43.27	1.42
C ₂₅	0.11		0.05	0.01	0.09	5.17	3.33	13.37	0.27	26.75	3.19
C ₂₆	0.06		0.07	0.01	0.04	1.98	1.13	2.75	0.30	12.33	1.76
C ₂₇	0.07		0.08	0.01	0.03	21.48	14.92	131.83	0.46	5.58	2.53
C ₂₈	0.05		0.08		0.01	0.93	2.41	5.35	0.34	1.89	1.45
C ₂₉	0.05		0.10		0.02	13.05	42.49	126.84	0.53	0.71	3.15
C ₃₀	0.04		0.10		0.01	0.15	1.45	1.46	0.26	0.23	1.74
C ₃₁	0.04		0.12		0.01	2.29	29.61	21.20	0.14	0.25	2.27
C ₃₂	0.03		0.08		0.01		1.96			0.04	1.02
C ₃₃	0.01		0.06				5.82				0.68
C ₃₄			0.07								0.46
Σ <i>n</i> -alkanes	20.94	0.64	1.30	0.35	0.85	47.78	103.89	305.56	3.87	351.06	25.34

将排放源样品中正构烷烃浓度进行归一化处理,制作各排放源正构烷烃成分谱总图(图 1).图 1 中显示 3 种源正构烷烃源成分谱存在明显差异,煤烟尘以低分子量烷烃($\leq n\text{-C}_{20}$)为主,占总烷烃浓度比重约 88%,其中 $n\text{-C}_{17}$ 和 $n\text{-C}_{18}$ 相对丰度较高,分别占 26.76% 和 24.36%;高等植物以高分子量烷烃($\geq n\text{-C}_{25}$)为主,占总烷烃浓度比重为 93.85%,且高碳区间呈显著奇碳优势,以 $n\text{-C}_{27}$ (36.79%) 和 $n\text{-C}_{29}$ (39.89%) 所占百分比最高;机动车尾气尘则介于上述二者之间($n\text{-C}_{20}$ — $n\text{-C}_{25}$),占总烷烃比重为 68.9%,以 $n\text{-C}_{21}$ (15.69%)、 $n\text{-C}_{23}$ (15.94%) 和 $n\text{-C}_{22}$ (17.50%) 所占比重较大.各源之间碳数分布的差异是由于现代高等植物与化石燃料的成熟度不同,在化石燃料逐渐成熟过程中,已形成的重烃继续热裂解生成中、低分子量烃类.

高等植物、机动车尾气和煤烟尘中正构烷烃 C_{max} 分别为 $n\text{-C}_{29}$ 、 $n\text{-C}_{22}$ 和 $n\text{-C}_{17}$,主要原因是汽油、柴油、煤等化石燃料成熟度较高,燃烧时排放烷烃具有较低的主峰碳,高等植物则相反.3 种源主峰碳对总烷烃浓度的贡献率依次为 42.99%、14.99% 和 20.69%,表明高等植物总烷烃量主要由主峰碳烷烃贡献,

化石燃料燃烧产物中主峰碳贡献率较低。

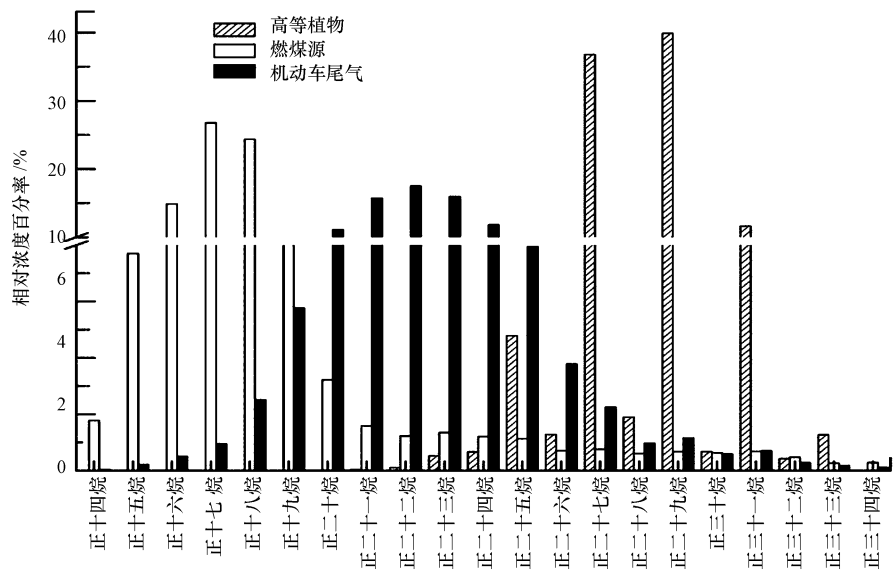


图 1 主要排放源中正构烷烃的成分谱图

Fig.1 n-alkanes fingerprints of different ambient air pollution sources

(2) 不同类型烷烃与总正构烷烃浓度相关性

高等植物、煤烟尘和机动车尾气尘排放正构烷烃总量与致皮肤损伤烷烃($C_n \geq C_{17}$)^[17]相关性均较好,见图 2。

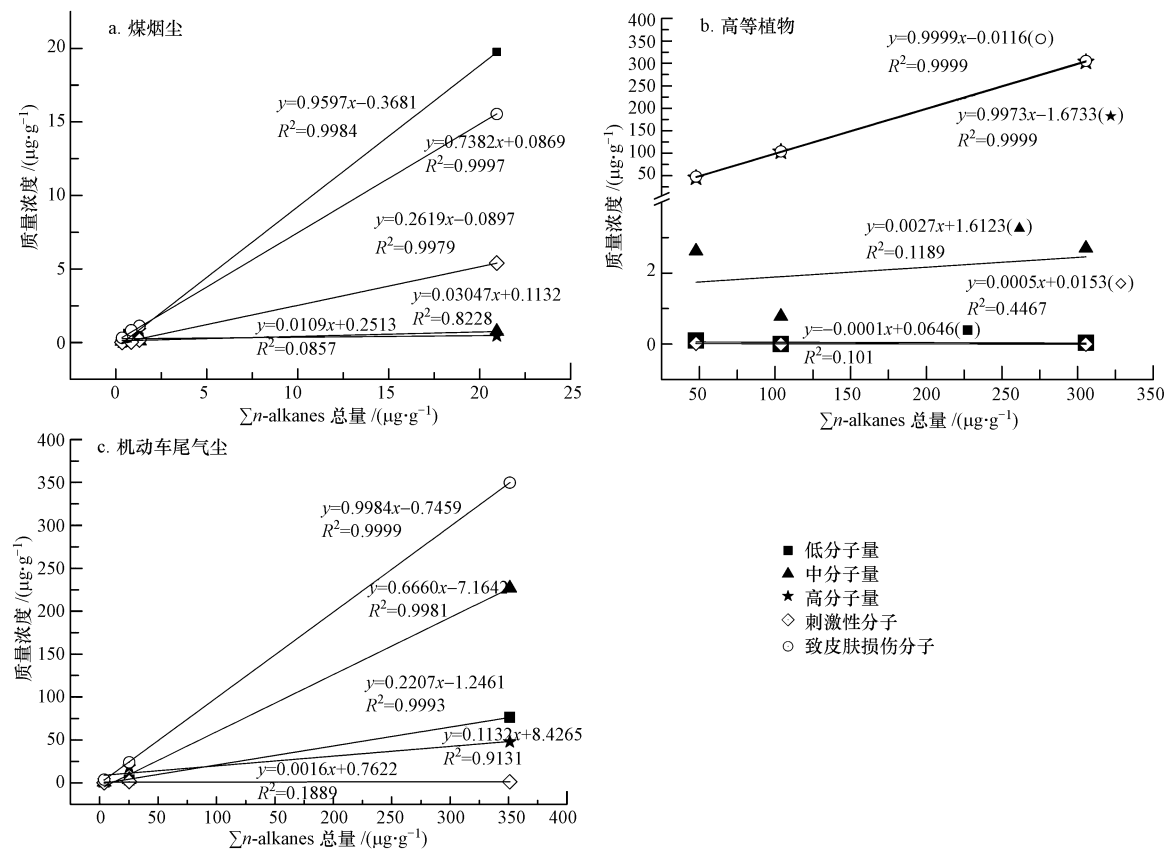


图 2 主要排放源中正构烷烃总量与不同类型烷烃相关关系

Fig.2 Correlation of total n-alkanes with different types of n-alkanes in different sources

煤烟尘中刺激性烷烃($n-C_8$ — $n-C_{16}$)^[17]与总烷烃浓度相关系数为 0.99,相关性明显好于高等植物(0.10)和机动车尾气尘(0.19).煤烟尘中低分子烷烃与总烷烃、机动车尾气尘中分子量烷烃与总烷烃以及高等植物中高分子烷烃与总烷烃浓度相关系数均大于 0.99,相关性显著;3 种源排放的低、中、高分子量烷烃与总烷烃浓度相关性进一步验证了正构烷烃源成分谱的分布特征.

2.2 高等植物源排放正构烷烃特征

(1) 浓度特征

木本植物的长链正构烷烃主要以 $n-C_{27}$ 和 $n-C_{29}$ 为主峰,而来源于草本植物的长链正构烷烃主峰则主要以 $n-C_{31}$ 为主峰.高等植物源排放正构烷烃单体的浓度分布(表 1)显示,TH、SL 和 TY 植物样品中正构烷烃总浓度分别为 47.78、103.89、305.56 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,均值为 152.41 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$;碳数范围分别为 $n-C_{16}$ — $n-C_{31}$ 、 $n-C_{21}$ — $n-C_{33}$ 和 $n-C_{20}$ — $n-C_{31}$, TH 中 $n-C_{16}$ — $n-C_{20}$ 低碳链化合物的检出表明该区域树木生长过程中有机质受到轻微的微生物降解作用;主峰碳分别为 $n-C_{27}$ 、 $n-C_{29}$ 、 $n-C_{27}$,与 Cranwell 等报道^[18]木本植物以 $n-C_{27}$ 和 $n-C_{29}$ 为主峰相一致;均为后峰型.

图 3 为高等植物样品中各单体烷烃的相对比重.TH、SL 和 TY 植物排放正构烷烃丰度较高组分均为 $n-C_{27}$ 、 $n-C_{29}$ 及 $n-C_{31}$, TH 中 $n-C_{27}$ (44.96%)> $n-C_{29}$ (27.32%)> $n-C_{31}$ (4.79%), SL 中 $n-C_{29}$ (40.90%)> $n-C_{31}$ (28.50%)> $n-C_{27}$ (14.36%)> $n-C_{33}$ (5.60%), TY 中 $n-C_{27}$ (43.14%)> $n-C_{29}$ (41.51%)> $n-C_{31}$ (6.94%).高碳链分子的丰度差异主要与植物种类相关,TH 样品中含银杏、柳树叶片,研究^[12, 19-20]表明银杏叶片提取正构烷烃主峰碳为 $n-C_{27}$,柳树叶^[11, 21]正构烷烃主峰碳为 $n-C_{27}$,且主要碳丰度分布为 $n-C_{27}$ > $n-C_{29}$ > $n-C_{25}$;SL 中 $n-C_{33}$ 的检出与常绿灌木冬青相关,研究^[22-23]发现灌木中正构烷烃丰度最大的为 $n-C_{31}$ 、 $n-C_{33}$ 和 $n-C_{29}$.

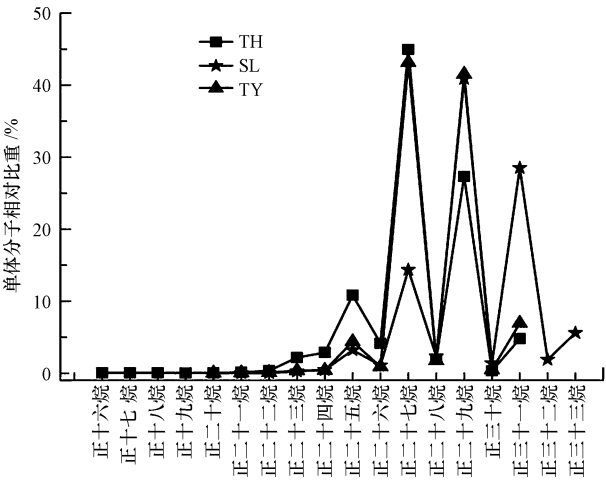


图 3 高等植物源单体正构烷烃比重分布

Fig.3 Relative distribution of individual alkanes from higher plants

(2) 碳优势指数(CPI)和奇偶优势度(OEP)

高等植物中正构烷烃分子组成特征参数见表 2.生物体中的正构烷烃是以强烈的奇碳优势存在,在工业生产或人类活动中产生的正构烷烃一般都经过热或其他作用过程(如太阳能、机械能、细菌作用及各种催化作用),这个作用力的过程将使正构烷烃中奇数碳烷烃丰度降低,而偶数碳正构烷烃的丰度上升.该值越大则表明人为污染越严重.高等植物中正构烷烃 CPI 为 22.24—57.67,OEP 为 16.60—33.55,充分表明陆生高等植物具有显著的奇数优势,与前人研究一致^[18].TY 中 CPI 和 OEP 最高,与该区域环境污染程度一致^[24],初步推断环境污染使得植物体中羟化酶活性增强,新陈代谢过程加速,在内质网中延长碳链使更多偶碳数脂肪酸合成链的奇碳烷烃,以提高环境变化敏感及适应调节能力.

(3) 正构烷烃平均碳链长度(ACL)

植物中正构烷烃平均碳链长度 ACL 值与植物的类型及其生长地区环境有关.在热带气候条件下合成碳链较长的正构烷烃,在相对温和的气候条件下则合成较短的正构烷烃^[25].本研究高等植物样品

ACL 分布范围为 27.29—29.35(表 2),低于湖北清江地区植物各季 ACL 值(29.70—33.10)^[23],主要原因是湖北平均温度高于太原,植物在温度较高时合成碳链较长的高沸点的正构烷烃以维持叶片硬度,这是植物对环境因子的响应^[25].TH、TY 和 SL 植物生长的水热条件接近,可以推断同一纬度地区植物类型是影响 ACL 的重要因素.

表 2 高等植物源中正构烷烃相关指标特征
Table 2 Characteristics of *n*-alkanes indexes from higher plants

参数	TH	SL	TY
碳数范围	<i>n</i> -C ₁₆ — <i>n</i> -C ₃₁	<i>n</i> -C ₂₁ — <i>n</i> -C ₃₃	<i>n</i> -C ₂₀ — <i>n</i> -C ₃₁
C _{max}	<i>n</i> -C ₂₇	<i>n</i> -C ₂₉	<i>n</i> -C ₂₇
CPI ¹⁾	22.24	27.32	57.67
OEP ²⁾	23.61	16.60	33.55
ACL ³⁾	27.29	29.35	28.00

注: 1) CPI = [(C₂₅+C₂₇+C₂₉+C₃₁)/(C₂₄+C₂₆+C₂₈+C₃₀)+(C₂₅+C₂₇+C₂₉+C₃₁)/(C₂₆+C₂₈+C₃₀+C₃₂)]/2;

2) OEP = [(C_{*n*-2}+6 C_{*n*}+C_{*n*+2})/(4 C_{*n*-1}+4 C_{*n*+1})]⁽⁻¹⁾^{*n*-1};

3) ACL = ∑(i × C_{*i*})/∑(C_{*i*}), *i* 代表正构烷烃碳数, C_{*i*} 为对应碳数的含量, *i* = 23—33.

2.3 煤烟尘排放正构烷烃特征

燃煤灰中正构烷烃排放浓度为 0.35—20.94 μg·g⁻¹(表 1),其中煤球灰排放最高(20.94 μg·g⁻¹),电厂灰最低(0.35 μg·g⁻¹),且家用燃煤排放(煤球灰、原煤灰)正构烷烃水平明显高于工业排放(焦化灰、电厂灰),主要与煤颗粒粒径和燃烧工艺有关.细颗粒甚至粉末状煤在炉膛内呈沸腾悬浮状态,气固混合良好,燃烧充分,有机物生成量少;或者在隔绝空气的高温炭化室中碳链更易发生环化、脱氢反应,生成环状有机物.家用燃煤则是块状煤在燃烧空间局限的煤炉中进行,燃烧效率较低,生成大量有机物.相比 Bi 等^[26]报道的燃煤烟气颗粒物中正构烷烃排放水平(15.6—569 μg·g⁻¹),表明煤燃烧时沸点较低的烷烃化合物更易被燃煤烟气带走.

不同燃煤工艺烟尘排放单体正构烷烃分析相对比重见图 4.除蜂窝煤灰(*n*-C₁₅—*n*-C₁₉)外,其余燃煤灰碳数分布范围为 *n*-C₁₄—*n*-C₃₄,与 Bi 等^[26]燃煤烟气样品中正构烷烃碳数分布为 *n*-C₁₆—*n*-C₃₄和梁丽明等^[27]发现的烟尘样品中以 *n*-C₁₄—*n*-C₃₅为主相仿,也指示了其原始有机质是高等植物的衍生物;煤在不同燃烧条件下排放的总正构烷烃量存在差异,但烷烃的分布特征较相似,集中在低分子量烷烃 *n*-C₁₅—*n*-C₂₀,主峰碳集中在 *n*-C₁₆—*n*-C₁₈之间,呈典型前峰型分布,CPI 介于 0.75—1.09 之间,无明显奇偶优势,奇数碳烷烃浓度随着有机质的成熟过程和燃烧过程而降低,与不同类型煤的成熟度的高低分布一致^[28-29].焦化灰中烷烃主要组分集中在 *n*-C₂₁—*n*-C₂₅,其余燃煤灰主要组分集中在 *n*-C₁₆—*n*-C₁₉.煤球灰提取物中未分解复杂混合物(UCM)丰度较高且最高出现在 *n*-C₁₈,其余样品 UCM 丰度均较低.

2.4 机动车排放正构烷烃特征

柴油车尾气尘中总正构烷烃排放水平最高(351.06 μg·m⁻³),是汽油车尾气尘中烷烃总量(3.87 μg·m⁻³)的 90.71 倍,天然气尾气尘烷烃排放水平介于二者之间(表 1).机动车尾气排放单体正构烷烃比重分布见图 5.汽油、柴油和天然气为燃料的 3 类汽车尾气排放正构烷烃碳数范围分别为 *n*-C₁₅—*n*-C₃₂、*n*-C₁₅—*n*-C₃₁和 *n*-C₁₄—*n*-C₃₄,与 Schauer 等^[7-9]报道汽油车尾气排放正构烷烃 *n*-C₁₆—*n*-C₂₇、柴油车尾气 *n*-C₁₅—*n*-C₂₉和测定天然气直接燃烧产生 *n*-C₁₃—*n*-C₂₉略有差异,可能因采样方法不同造成, Schauer 等采用息速稀释采样法.汽缸内高温高压和催化剂作用后,表现出与化石燃料自身主要成分(汽油 *n*-C₅—*n*-C₁₁、柴油 *n*-C₁₆—*n*-C₂₃和天然气 CH₄)较大差异,可能原因是燃料燃烧的同时发生碳链合成与催化裂化,生成更多高沸点长链烷烃.

3 种燃料类型(汽油、柴油和天然气)的机动车尾气尘中正构烷烃的分布特征存在显著差别,见图 5.柴油车尾气尘中正构烷烃以 *n*-C₂₂为主峰碳,呈标准正态分布,且区间 *n*-C₂₁—*n*-C₂₃烷烃比重明显高于其他两种尾气尘,该特征可用于识别环境空气颗粒物中来自柴油尾气排放的正构烷烃^[30],柴油车尾气颗粒相正构烷烃碳数低于 22 的重量约占总烷烃的 71%^[31].汽油和天然气车尾气正构烷烃均呈后峰型,主峰碳分别为 *n*-C₂₉和 *n*-C₂₅且 *n*-C₂₅、*n*-C₂₇和 *n*-C₂₉等奇数碳所占比重较大,分别为 12.58%、9.99%和

12. 43%,高碳区间($n\text{-C}_{25}\text{—}n\text{-C}_{31}$)均呈现奇数优势,可能是由于汽油车和天然气车尾气尘中夹带了部分未过滤的燃烧空气,空气中存在的细小植物碎屑使尾气尘中正构烷烃呈现高碳区奇偶优势特征。

UCM 是机动车尾气的特征参数,主要由支链和环烷烃组成.天然气和柴油车尾气中 UCM 丰度明显高于汽油车,原因是柴油车汽缸内温度和压强远高于汽油车,碳链在高温高压条件下断裂的同时伴有更多的异构化和环化反应^[32]。

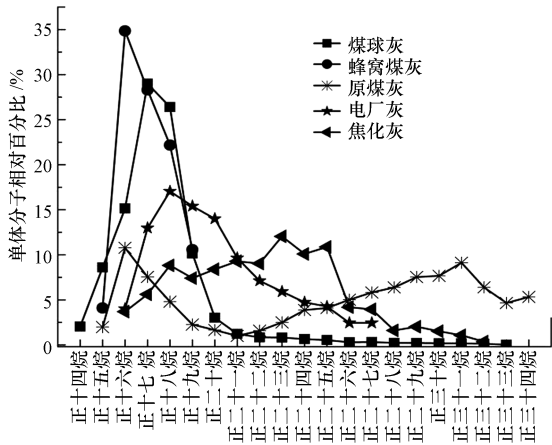


图 4 煤烟尘排放单体正构烷烃比重分布
Fig.4 Relative distribution of individual alkanes from coal ashes

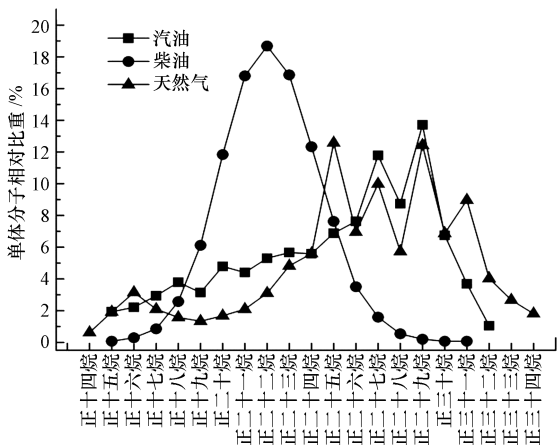


图 5 机动车尾气尘排放单体正构烷烃比重分布
Fig.5 Relative distribution of individual alkanes from vehicle emissions

3 结论

- (1) 高等植物、煤烟尘和机动车尾气尘中正构烷烃碳数总含量分别为 47.78—305.56 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 、0.35—20.94 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 3.87—351.06 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。
- (2) 3 种排放源正构烷烃分布特征存在明显差异,煤烟尘以低碳数 ($\leq n\text{-C}_{20}$) 为主,高等植物以高碳数 ($\geq n\text{-C}_{25}$) 为主,而机动车尾气尘则介于上述二者之间 ($n\text{-C}_{20}\text{—}n\text{-C}_{25}$);主峰碳分别集中在 $n\text{-C}_{16}\text{—}n\text{-C}_{18}$ 、 $n\text{-C}_{27}\text{—}n\text{-C}_{29}$ 和 $n\text{-C}_{22}\text{—}n\text{-C}_{25}$,主峰碳对总烷烃浓度贡献率平均为 42.99%、14.99% 和 20.69%,高等植物排放总烷烃中主峰碳贡献率明显高于化石燃料燃烧排放。
- (3) 陆生高等植物排放正构烷烃以 $n\text{-C}_{27}$ 或 $n\text{-C}_{29}$ 为主峰碳呈后峰型分布,且呈显著奇碳优势;植物蜡质组分随环境压力的增大总产率增加;同一纬度地区植物类型是影响 ACL 的重要因素。
- (4) 煤球灰、原煤灰、蜂窝煤灰、焦化灰和电厂灰烷烃产率依次为 20.94、1.30、0.64、0.85 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 0.35 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,家用燃煤排放正构烷烃高于工业排放;各燃煤灰中烷烃分布特征相似,呈前峰型分布。
- (5) 柴油车尾气尘中总正构烷烃含量是汽油车的 90.71 倍,天然气尾气尘烷烃排放水平介于二者之间;柴油车尾气以 $n\text{-C}_{22}$ 为主峰碳,呈正态分布,而汽油和天然气车呈后峰型;天然气和柴油车尾气中 UCM 丰度明显高于汽油车。

参 考 文 献

[1] 王娟,钟宁宁,栾媛,等.鄂尔多斯市秋季大气 $\text{PM}_{2.5}$ 、 PM_{10} 颗粒物中正构烷烃的组成分布与来源特征[J]. 环境科学学报, 2007, 27(11): 1915-1923

[2] Simoneit B R T. Organic matter in eolian dusts over the Atlantic Ocean[J]. Marine Chemistry, 1977, 5(4/6): 443-464

[3] Duan F K, He K B, Liu X D. Characteristics and source identification of fine particulate n -alkanes in Beijing, China[J]. Journal of Environmental Science, 2010, 22(7): 998-1005

[4] 汤国才,柳庸行. 气溶胶中正构烷烃的碳优先指数研究[J]. 环境化学, 1992, 11(6): 21-25

[5] Cecinato A, Marino F, Di Filippo P, et al. Distribution of n -alkanes, polynuclear aromatic hydrocarbons and nitrated polynuclear aromatic hydrocarbons between the fine and coarse fractions of inhalable atmospheric particulates[J]. Journal of Chromatography A, 1999, 846

- (1/2): 255-264
- [6] 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
- [7] Schauer J J, Kleeman M J, Cass G R, et al. Measurement of emissions from air pollution sources. 5. C₁-C₃₂ organic compounds from gasoline-powered motor vehicles[J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36(6): 1169-1180
- [8] Schauer J J, Kleeman M J, Cass G R, et al. Measurement of emissions from air pollution sources. 2. C₁ through C₃₀ organic compounds from medium duty diesel trucks[J]. Environmental Science & Technology, 1999, 33(10): 1578-1587
- [9] Schauer J J, Kleeman M J, Cass G R, et al. Measurement of emissions from air pollution sources. 1. C₁ through C₂₉ organic compounds from meat charbroiling[J]. Environmental Science & Technology, 1999, 33(10): 1566-1577
- [10] Rogge W F, Hildemann L M, Mazurek M A, et al. Sources of fine organic aerosol. 5. Natural gas home appliances[J]. Environmental Science & Technology, 1993, 27(13): 2736-2744
- [11] Hietala T, Laakso S, Rosenqvist H. Epicuticular waxes of *Salix* species in relation to their overwintering survival and biomass productivity [J]. Phytochemistry, 1995, 40(1): 23-27
- [12] Nguyen Tu T T, Derenne S, Largeau C, et al. Evolution of the chemical composition of *Ginkgo biloba* external and internal leaf lipids through senescence and litter formation[J]. Organic Geochemistry, 2001, 32(1): 45-55
- [13] 印红玲, 洪华生, 王新红, 等. 厦门市大气中机动车尾气的烃类污染特征[J]. 福建师范大学学报(自然科学版), 2010, 26(3): 112-118
- [14] 胡冬梅, 彭林, 白慧玲, 等. 太原市空气颗粒物中正构烷烃分布特征及来源解析[J]. 环境科学, 2013, 34(10): 3733-3740
- [15] 饶志国, 吴翼, 朱照宇, 等. 长链正构烷烃主峰碳数作为判别草本和木本植物指标的讨论: 来自表土和现代植物的证据[J]. 科学通报, 2011, 56(10): 765-780
- [16] 刘惠永, 孙志宽, 孙俊民, 等. 燃煤排放正构烷烃类有机化合物的特征与形成演化机理研究[J]. 热能动力工程, 2003, 18(1): 35-38
- [17] 堀口博, 刘文宗, 张凤臣, 等. 公害与毒物、危险物(有机篇)[M]. 北京: 石油化学工业出版社, 1978: 2-8
- [18] Cranwell P A, Eglinton G, Robinson N. Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments—II [J]. Organic Geochemistry, 1987, 11(6): 513-527
- [19] Casal H L, Moyna P. Components of *Ginkgo biloba* leaf wax[J]. Phytochemistry, 1979, 18: 1738-1739
- [20] Gvlz P G, Myller E, Schmitz K. Chemical composition and surface structures of epicuticular leaf waxes of *Ginkgo biloba*, *Magnolia grandiflora* and *Liriodendron tulipifera*, Zeitschrift fur Naturforschung, Section C[J]. Biosciences, 1992, 47: 516-526
- [21] Teece M A, Zengeya T, Volk T A, et al. Cuticular wax composition of *Salix* varieties in relation to biomass productivity [J]. Phytochemistry, 2008, 69(2): 396-402
- [22] 白艳, 方小敏, 聂军胜, 等. 贡嘎山和昆仑山表土中甲基脂肪酸的生态指示意义[J]. 科学通报, 2010, 55(15): 1501-1511
- [23] 崔景伟, 黄俊华, 谢树成. 湖北清江现代植物叶片正构烷烃和烯烃的季节性变化[J]. 科学通报, 2008, 53(11): 1318-1323
- [24] 彭林, 陈名梁, 段毅. 太原市大气颗粒物中正构烷烃的分布特征及环境意义[J]. 沉积学报, 1999, 17(S1): 836-839
- [25] Inno S. Effect of leaf age on epicuticular wax alkanes in *Rhododendron*[J]. Phytochemistry, 1983, 22(2): 461-463
- [26] Bi X h, Simoneit B R T, Sheng G Y, et al. Characterization of molecular markers in smoke from residential coal combustion in China[J]. Fuel, 2008, 87(1): 112-119
- [27] 梁丽明, 彭林, 张春梅, 等. 烟尘、汽车尾气颗粒物中有机质的成分特征[J]. 中国环境监测, 2000, 16(4): 47-49
- [28] Oros D R, Simoneit B R T. Identification and emission rates of molecular tracers in coal smoke particulate matter[J]. Fuel, 2000, 79: 515-36
- [29] Grimmer G, Jacob J, Naujack KW. Profile of the polycyclic aromatic compounds from crude oils-inventory by GC, GC/MS. PAH in environmental materials: Part 3 fresenius A[J]. Analytical Chemistry, 1983, 316: 29-36
- [30] Kerminen V M, Mäkelä T E, Ojanen C H, et al. Characterization of the particulate phase in the exhaust from a diesel car[J]. Environmental Science & Technology, 1997, 31: 1883-1889
- [31] Fujitani Y, Saitoh K, Fushimi A, et al. Effect of isothermal dilution on emission factors of organic carbon and *n*-alkanes in the particle and gas phases of diesel exhaust [J]. Atmospheric Environment, 2012, 59: 389-397
- [32] 徐寿昌. 有机化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1993: 29-30