

文章编号: 0455-2059(2009)02-0036-07

兰州沙尘总悬浮微粒中有机污染物的变化及来源

奚晓霞¹, 白艳^{2,1}, 孟仟祥³, 王鑫¹, 余峰¹, 吴方堃¹

(1. 兰州大学大气科学学院, 兰州 730000;

2. 中国科学院青藏高原研究所, 北京 100085;

3. 中国科学院地质与地球物理研究所气体地球化学重点实验室, 兰州 730000)

摘 要: 比较了 2006 年春季沙尘天气和非沙尘天气吸附到 TSP 样品中增塑剂、正构烷烃、多环芳烃(PAHs)、甾烷和藿烷类等有机污染组分特征。显示兰州 TSP 中增塑剂等的工业污染相当严重, 煤和生物质燃烧排放以及交通排放较高。非沙尘天气时, 污染物主体主要来源于交通排放藿烷和化石燃料燃烧产物释放(煤和生物质燃烧排放为主)的 PAHs; 而沙尘天气时, 虽然兰州地区气体颗粒物急剧增多, 但由于有机污染物被沙尘暴带到东部地区, 这些有机物质量分数都明显降低。在非沙尘天气, 可能是由于沙尘暴源区和沿途土壤高等植物蜡质的风成输入, 生物来源的正构烷烃贡献相对增加, 其中 5 个 oxy-PAHs 和邻苯二甲酸二异壬酯在大气环境研究中很少报道。

关键词: 总悬浮微粒; PAHs; oxy-PAHs; 甾烷和藿烷; 污染源; 兰州

中图分类号: X131

文献标识码: A

Variability of characteristics and sources of organic pollutants in the total suspended particles in Lanzhou

XI Xiao-xia¹, BAI Yan^{2,1}, MENG Qian-xiang³,
WANG Xin¹, SHE Feng¹, WU Fang-kong¹

(1. School of Atmospheric Sciences, University of Lanzhou, Lanzhou 730000, China;

2. Institute of Qinghai-Tibetan Plateau Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China;

3. Key Laboratory of Gas Geochemistry, Institute of Geology and Geophysics,
Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Six solvent extractable organic compounds were analyzed using GC/MS techniques to compare the characteristics of organic pollutants during the dust-storm days and the non-DSDs in 2006. The preliminary results show that samples of both categories contained plasticizers, *n*-alkanes, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), oxy-PAHs, and minor amounts of terpanes and steranes. Diagnostic ratios of PAH indicate that the PAHs derived mainly from coal or biomass burning, whereas hopanes came more from traffic emissions. During the observed DSDs, OPs absorbed onto these TSP samples decreased sharply, suggesting that local emissions contributed greatly to the organic contamination in Lanzhou. The dust storms appeared to clear out the contaminants through deposition of the particulates or their transport to more eastern regions. Additional input from the source areas or the storm pathways resulted in greater input of biogenic *n*-alkanes than on non-DSDs. These results help to better understand the sources and relative contributions of local versus long-range transport of desert dust intrusions. Few previous studies have reported on the

收稿日期: 2008-03-11; 修回日期: 2008-09-22

基金项目: 国家重大基础研究发展规划项目(2005CB422001)和国家自然科学基金项目(40421101, 40671024)

作者简介: 奚晓霞(1960—), 女, 重庆人, 副教授, e-mail: xixiaoxia@lzu.edu.cn, 研究方向为环境科学。

occurrence of these five oxy-PAHs and di(2-ethylhexyl) phthalates in the atmosphere.

Key words: total suspended particle; PAHs; oxy-PAHs; terpanes and steranes; pollution source; Lanzhou

沙尘暴事件的加强和中国的快速工业化导致从亚洲内陆产生的有机污染物,成为一个重要的全球污染物发射源地^[1-4]。有机污染物和沙尘之间相互作用的研究很少,也没有研究能够清楚地证明有机污染物被亚洲沙尘暴长距离传输^[5-7]。缺乏了解沙尘暴经过高污染工业区对当地空气质量的影响。中国城市大气颗粒物有机组成和污染研究只限于北方和南方地区,且这些研究仅涉及到有限的几种化合物^[8-12]。

兰州峡谷(103°53'E, 36°03'N)处在青藏高原东北缘河西走廊喇叭形狭管效应的出口处,位于青海-青藏高原,内蒙古高原和黄土高原的交界处。随着工业化和城镇化的发展,近年来化石燃料使用、交通和人口的增加,沙尘暴事件在河西走廊频发,使兰州已成为世界上最严重的空气污染城市之一。然而,兰州市目前空气质量监测和评价的主要指标仍然是空气中的总悬浮颗粒物(TSP)、飘尘(PM₁₀), SO₂, NO₂的质量浓度^[13-14],而对大气沙尘气溶胶中对人体危害最大的可溶有机污染物的监测和评价仍然没有开展,仅对1994和1996年冬夏季兰州市大气飘尘中可溶有机物中部分化合物进行了报道^[15-16]。

对兰州市2006年冬春季沙尘气溶胶的日质量浓度进行了系统监测和样品采集,初步研究了沙尘天气和非沙尘天气下TSP中可溶有机质来源和变化特征,探讨兰州市沙尘有机污染情况、物质来源及其与沙尘之间的相互作用。

1 采样及分析方法

1.1 样品采集

在兰州大学大气科学学院楼顶设置监测点,用TH-1000C II型大流量采样器于2006年冬春季每日连续采集,每日09:00~05:00采时20 h,采样空气流速为1.05 m³/min,将采集到的滤膜避光保存,干燥后计算标准状况下的TSP质量浓度(图1)。2006年春季(3-5月),中国北方地区沙尘天气发生较频繁,共出现了18次沙尘天气过程(包括扬沙和沙尘暴)。沙尘天气发生总次数超过了2000年以来的平均值,其中:扬沙7次,沙尘暴6次,强沙尘暴5次。结合天气过程的研究,本次监测共捕获沙尘暴过程6次,扬沙过程4次,其余为非沙尘天气过程(图1),尤其是捕获到4月9-12日当年影响范

围最大、强度最强的沙尘暴天气过程。此次沙尘天气起源于蒙古高原中西部地区,沿途经过蒙古南部戈壁、巴丹吉林沙漠、腾格里沙漠和毛乌素沙地等地,先后影响到新疆、青海、甘肃、宁夏、陕西、内蒙、山西、河北、河南、山东等省区^[17]。选择3月31日、4月10日、5月19日和5月25日的TSP(分别为D1, D2, D3, D4)作为沙尘天气的样品进行有机物分析,同时分析非沙尘天气(4月7-8日)的样品G₁和G₂用以比较。

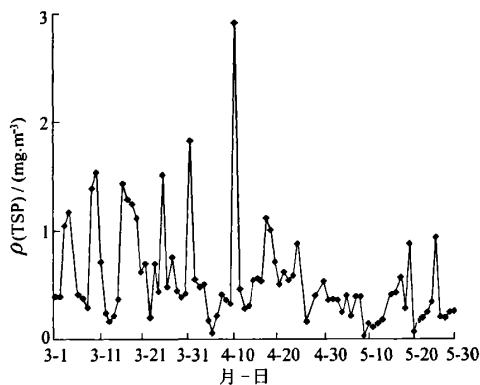


图1 兰州市2006年春季 $\rho(\text{TSP})$ 日变化

Fig. 1 Variations of daily mean concentration of TSP in Lanzhou during the spring of 2006

1.2 样品前处理

将代表性样品的采样滤膜用镊子夹住剪碎,放入锥形瓶中,用V(氯仿):V(甲醇)=3:1的混合液在50℃超声提取50 min,再用G₄砂芯漏斗过滤,提取液经真空干燥箱浓缩至近干,硅胶-氧化铝色谱柱进行族组分分离成饱和烃、芳烃和脂肪酸三个组分,分别进行气相色谱/质谱联用仪分析。同时进行空白滤膜的有机物分析,每张滤膜的溶剂萃取物仅为0.5 mg,只占所测样品总可溶有机物的4.3%~2.0%,样品中增塑剂、正构烷烃、甾烷、藿烷和多环芳烃质量分数极低,表明空白滤膜产生的影响可以忽略。

1.3 样品分析

样品分析在中国科学院地质与地球物理研究所气体地球化学重点实验室完成。气相色谱-质谱联用仪为HP6890GC/5973MS。色谱条件: HP-5MS石英毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm),升温程序: 始温80℃,以4℃/min程序升温至280℃,恒温20 min,进样口温度280℃,载气为氦气。质谱条件: 电

子轰击源。电离方式: EI, 电离能量 70 eV. GC-MS 接口温度: 280℃, 离子源温度: 250℃.

2 结果与讨论

G₁ 和 G₂ 的 ρ(TSP) 分别为 361.2, 408.5 μg/m³, 可溶有机质产率为 20.7, 22.1 μg/m³(表 1), 样品 D1, D2, D3, D4 的 ρ(TSP) 高达 875.6~2903.1 μg/m³, 可溶有机质产率仅为 10.3~13.1 μg/m³(表 1). 其中普

遍检测到正构烷烃、PAHs、藿烷和甾烷等系列化合物, 增塑剂邻苯二甲酸酯(PAEs)的含量最高.

2.1 正构烷烃分布

兰州 4 个沙尘暴 TSP 样品中正构烷烃碳数范围为 C₁₆—C₃₆, 呈强奇偶优势, 主峰碳数(C_{max})为 29(图 2). 非沙尘天气 TSP 正构烷烃分布与其相似, 有明显的奇偶优势, C_{max} 为 29.

表 1 兰州沙尘和非沙尘天气 TSP 及类脂物质量浓度, 正构烷烃、藿烷和甾烷主要参数

Tab. 1 TSP concentrations and lipid yields, the parameters of *n*-alkanes, hopanes and steranes in TSP extracts in Lanzhou

| 样品 编号 | 采样 日期 | ρ ₁ / (μg·m ⁻³) | ρ ₂ / (μg·m ⁻³) | Pr/ Ph | 正构烷烃 | | | | 甾烷 αα20R | | w(藿烷)/ % |
|----------|----------|---|---|-----------|-----------------------|------------------|------------------|-----|----------------------------------|----------------------------------|-------------|
| | | | | | WaxC ₂₉ /% | CPI ₁ | CPI ₂ | OEP | C ₂₇ /C ₂₉ | C ₂₈ /C ₂₉ | |
| G1 | 4-07 | 408.5 | 22.1 | 0.30 | 23.8 | 1.0 | 1.3 | 1.9 | 0.54 | 0.52 | 34.5 |
| G2 | 4-08 | 361.2 | 20.7 | 0.15 | 33.5 | 1.3 | 1.6 | 2.6 | 0.63 | 0.65 | 23.2 |
| D1 | 3-31 | 1829.6 | 10.3 | 0.26 | 37.0 | 1.1 | 1.8 | 2.8 | 0.67 | 0.49 | 12.7 |
| D2 | 4-10 | 2903.1 | 13.0 | 0.48 | 42.5 | 1.2 | 2.5 | 4.0 | 0.86 | 0.64 | 13.1 |
| D3 | 5-19 | 875.6 | 12.3 | 0.13 | 47.3 | 1.6 | 6.3 | 7.9 | 0.61 | 0.53 | 4.0 |
| D4 | 5-25 | 931.2 | 13.1 | 0.10 | 47.0 | 1.5 | 3.6 | 4.4 | 0.71 | 0.55 | 8.4 |

| 样品 编号 | 采样 日期 | w(甾烷)/ % | 藿烷/ 甾烷 | DiBP/ <i>n</i> -C ₂₉ | DBP/ <i>n</i> -C ₂₉ | DEHP/ <i>n</i> -C ₂₉ | DiNP/ <i>n</i> -C ₂₉ | DMP/ <i>n</i> -C ₂₉ | BiBP/ <i>n</i> -C ₂₉ | DEHS/ <i>n</i> -C ₂₉ | DEHA/ <i>n</i> -C ₂₉ |
|----------|----------|-------------|-----------|------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| G1 | 4-07 | 7.0 | 4.5 | 21.2 | 11.5 | 28.5 | 2.2 | 3.0 | 1.5 | 1.6 | 0.1 |
| G2 | 4-08 | 4.6 | 5.0 | 41.4 | 24.3 | 54.3 | 3.4 | 4.4 | 2.3 | 1.2 | 0.3 |
| D1 | 3-31 | 2.8 | 5.1 | 22.0 | 16.7 | 15.0 | 0.7 | 0.8 | 1.3 | 0.7 | 0.7 |
| D2 | 4-10 | 2.6 | 5.0 | 18.8 | 16.2 | 11.2 | 0.5 | 0.4 | 1.1 | 0.3 | 0.1 |
| D3 | 5-19 | 0.8 | 4.9 | 15.4 | 10.9 | 4.1 | 2.2 | 0.8 | 1.0 | 0.2 | 0.1 |
| D4 | 5-25 | 1.6 | 5.2 | 8.3 | 7.5 | 5.0 | 2.3 | 0.9 | 0.5 | 0.0 | 0.0 |

ρ₁ 为沙尘质量浓度; ρ₂ 为类脂物质量浓度; CPI₁=Σ(C₁₇-C₂₅)/Σ(C₁₆-C₂₄); CPI₂=Σ(C₂₅-C₃₁)/Σ(C₂₆-C₃₂); OEP=(C₂₇+6C₂₉+C₃₁)/4(C₂₈+C₃₀); WaxC_n=C_n-(C_{n+1}+C_{n-1})/2; 藿烷和甾烷质量分数分别用各自质量色谱图中 C₃₀ 藿烷和 C₂₉ 甾烷与 C₂₉ 正构烷烃峰高的比值表示.

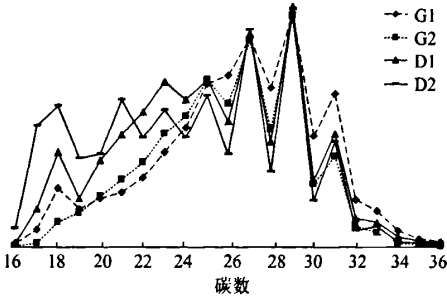


图 2 兰州沙尘天气和非沙尘天气 TSP 中正构烷烃分布特征

Fig. 2 Distribution diagrams of *n*-alkanes in non-DSD and in DSD in Lanzhou

CPI₁, CPI₂ 分别代表了化石燃料残余物等人为活动产生的正构烷烃的碳优势指数(CPI₁, C₁₆—C₂₅)^[9,18]以及由高等植物角质蜡层排放正构烷烃的碳优势指数(CPI₂, C₂₅—C₃₂)^[15,19]. 从表 1 可以看出, 所有样品的 CPI₁ 为 1.1~1.6, 与天津地区的该值分布范围一致^[9], 表明其中低分子量正构烷

烃主要与化石燃料残余物有关, 姥胶烷、植烷的存在也支持了化石燃料的直接输入^[20]. CPI₂ 在 G₁, G₂ 中分别为 1.0, 2.6, 而在 D₁—D₄ 中较高(2.8~7.9), 可能是由于沙尘暴源区土壤高等植物蜡质的风成输入, 沙尘天气生物质的贡献相对增加, 这种现象与青岛和香港等地其他长距离的风成沙尘样品一致^[1,8,21].

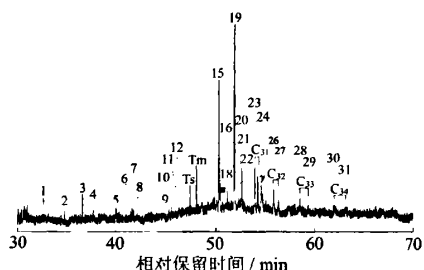
G₁, G₂ 的正构烷烃奇偶优势指数 OEP 分别为 1.3, 1.6, 反映生物蜡降解产物与石油残余物的混合来源, 而沙尘天气的 OEP 为 1.8~6.3(表 1), 说明非沙尘天气化石燃料残余物的污染较高, 沙尘天气来源于高等植物蜡质的贡献相对增加^[22].

高等植物蜡质的贡献也可以用植物蜡碳数 WaxC_n 来估计^[6,8,23-25]. G₁, G₂ 的 WaxC₂₉ 分别为 23.8%, 33.5%, 而 D₁—D₄ 的 WaxC₂₉ 较高, 为 37.0%~47.3%(表 1), 这表明沙尘天气 TSP 生物源输入的正构烷烃较非沙尘天气贡献的大, 但化石燃料残余物的贡献都很高.

2.2 甾烷、五环三萜烷化合物分布特征

所有的沙尘样品都含有指示释放到环境中石油污染及化石燃料残余物的三和四环萜烷、藿烷和甾烷系列化合物^[20,26-28]。

在兰州沙尘和非沙尘天气TSP样品中,藿烷系列分布特征十分相似(以D1 m/z 191质量色谱图3为例),主峰都是17 α (H), 21 β (H)-藿烷(C_{30}),其相对浓度很高($C_{30} > C_{29}$), C_{27} - C_{34} (无 C_{28})呈近似的正态分布。 C_{21} - C_{26} , C_{28} - C_{29} 三环萜烷和 C_{24} 四环萜烷也证实了岩石成因源。藿烷分布特征与交通排放的藿烷比较相似,但与煤燃烧的不同^[10,25,28-29],指示与上海和南京等城市一样,交通排放也是兰州沙尘样品中藿烷的主要来源。含量较低的莫烷可能来源于煤或生物质燃烧^[29]。



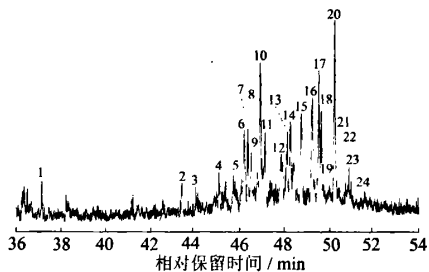
1-12(6除外) C_{21} - C_{29} 三环萜烷; 6 C_{24} 四环萜烷; 13 Ts; 14 Tm; 15 降藿烷; 16 重排降藿烷; 17(正方形) 羽扇烷; 18 降莫烷; 19 藿烷; 20 五环三萜烷(20S); 21 五环三萜烷(20R); 22 莫烷; 23 升藿烷(22S); 24 升藿烷(22R); 25 (γ) 伽马蜡烷(C_{30}); 26 二升藿烷(22S); 27 二升藿烷(22R); 28 三升藿烷(22S); 29 三升藿烷(22R); 30 四升藿烷(22S); 31 四升藿烷(22R)

图3 兰州沙尘天气(D1) TSP中 m/z 191质量色谱图
Fig. 3 Representative m/z 191 mass fragmentograms in D1 of DSDs in Lanzhou

甾烷化合物分布特征在兰州沙尘和非沙尘天气TSP中也基本一致,主要包括规则甾烷、重排甾烷、孕甾烷、升孕甾烷和4-甲基甾烷等,以规则甾烷为主(图4,以D1为例),它们在中国原油中很常见。 $\alpha\alpha\alpha 20RC_{27}/C_{29}$ 均值为0.67,变化范围为0.54~0.86; $\alpha\alpha\alpha 20RC_{28}/C_{29}$ 变化在0.49~0.65,均值为0.56,构成不对称的“V”型分布, C_{29} 甾烷优势比较明显(图4和表1)。

藿烷和甾烷系列质量分数在G1和G2中较高(C_{30} 藿烷和 C_{29} 甾烷与 n - C_{29} 的比值分别为23.2%~34.5%, 4.6%~7.0%),而在D1-D4中仅为4.0%~13.1%, 0.8%~2.8%(表1),表明非沙尘天气来源于化石燃料及其燃烧产物的污染相对严重,而在沙尘天气相对减弱。而且,藿烷和甾烷质量分数的均

值为5.0(4.5~5.2),有很好的对应关系($R^2 = 0.987$),推测二者在成因上是一致的。



1 升孕甾烷(C_{22}); 2 13 β (H), 17 α (H)-重排胆甾烷(20S); 3 13 β (H), 17 α (H)-重排胆甾烷(20R); 4 24-甲基-13 β (H), 17 α (H)-重排胆甾烷(20S); 5 24-甲基-13 β (H), 17 α (H)-重排胆甾烷(20R); 6 5 α , 14 α , 17 α -胆甾烷(20S); 7 5 α , 14 β , 17 β -胆甾烷(20R); 8 24-乙基-13 β , 17 α -重排胆甾烷(20R); 9 5 α , 14 β , 17 β -胆甾烷(20S); 10 5 α , 14 α , 17 α -胆甾烷(20R); 11 24-乙基-13 β , 17 α -重排胆甾烷(20S); 12 24-甲基-5 α , 14 α , 17 α -胆甾烷(20S); 13 24-甲基-5 α , 14 β , 17 β -胆甾烷(20R); 14 24-甲基-5 α , 14 β , 17 β -胆甾烷(20S); 15 24-甲基-5 α , 14 α , 17 α -胆甾烷(20R); 16 24-乙基-5 α , 14 α , 17 α -胆甾烷(20S); 17 24-乙基-5 α , 14 β , 17 β -胆甾烷(20R); 18 24-乙基-5 α , 14 β , 17 β -胆甾烷(20S); 19 4-甲基甾烷(C_{28}); 20 24-乙基-5 α , 14 α , 17 α -胆甾烷(20R); 21~24 4-甲基甾烷(C_{29})

图4 兰州沙尘天气(D1) TSP中 m/z 217质量色谱图
Fig. 4 Representative m/z 217 mass fragmentgrams in D1 of DSDs in Lanzhou

2.3 多环芳烃化合物(PAHs)

兰州沙尘和非沙尘天气TSP中检测到50多种PAHs(图5为TSP中质量浓度比较高的25种母核PAHs分布比较)。沙尘天气总PAHs质量浓度较低,而在G1和G2,该值较高(表2),可能由于沙尘暴期间,PAHs通过沙尘颗粒物的沉积和转移被清除,这一点与2002和2004年北京等地特大沙尘暴的PAHs质量浓度变化机理一致^[7],而在沙尘暴来源、组成和传输途径不同的香港和青岛,PAHs质量浓度升高^[1,6]。

苯并荧蒽在所测样品中占优势,这与上海、北京、广州和南京等燃煤为主的中国城市气溶胶一样^[8,10-12,25]。其次,荧蒽、苯并[a]-11-茚酮、苯并[de]-7-蒽酮、苯并蒽、匹、苯嵌北和晕苯含量较高,其中oxy-PAHs还包括含量较低的苯并[a]蒽-7, 12-二酮, 5, 12-蒽并蒽并酮(图5)。在大气气溶胶中苯并[a]蒽-7, 12-二酮和苯并[de]-7-蒽酮是苯并[a]蒽和苯并芘的光降解产品^[24,30-31]。这些oxy-PAHs在大气中的研究很少,它们可能产生于不完全的燃烧过程和大气传输过程中PAHs的氧化过程^[31]。

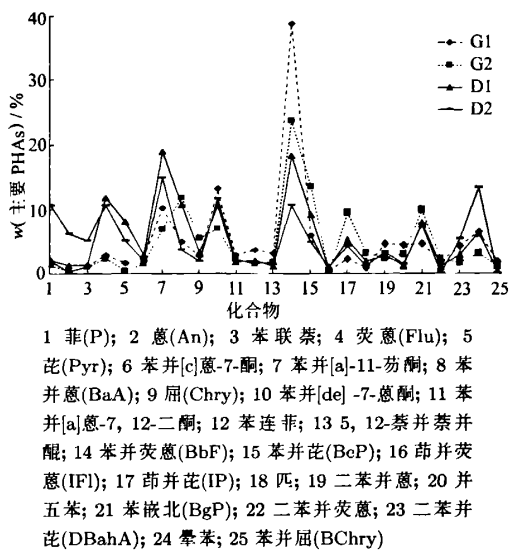


图 5 兰州沙尘天气和非沙尘天气TSP主要多环芳烃PAHs分布
Fig. 5 Distribution diagrams of PAHs in non-DSD and DSD in Lanzhou

表 2 兰州沙尘和非沙尘天气TSP中总PAHs质量浓度和PAH特征分子丰度比
Tab. 2 Total PAHs concentrations and diagnostic ratios of biomarkers for source identification of TSP in Lanzhou

| 样品编号 | $\rho(\sum \text{PAHs})/(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$ | $w(\text{非挥发性PAHs})/\%$ | P/An | Flu/Pyr | Flu/(Pyr+Flu) | IP/(IP+BgP) | BeP/(BeP+BaP) |
|------|--|-------------------------|------|---------|---------------|-------------|---------------|
| G1 | 2.30 | 13.21 | 4.71 | 1.65 | 0.62 | 0.67 | 0.58 |
| G2 | 2.10 | 23.34 | 2.60 | 3.81 | 0.79 | 0.51 | 0.81 |
| D1 | 0.31 | 40.67 | 1.60 | 1.46 | 0.59 | 0.60 | 0.92 |
| D2 | 0.55 | 55.08 | 1.67 | 2.00 | 0.67 | 0.64 | 0.87 |
| D3 | 1.31 | 36.86 | 3.53 | 3.46 | 0.78 | 0.55 | 0.97 |
| D4 | 0.78 | 20.43 | 6.00 | 2.34 | 0.70 | 0.67 | 0.71 |
| a | | | | | >0.50 | >0.50 | |

a 煤燃烧引自文献[27].

PAHs分布明显的差别是相对分子质量(≤ 228)易挥发或半挥发性PAHs质量浓度在沙尘天气较高。这是由于大部分高分子量五、六环的PAHs可能在到达兰州前由于随沙尘颗粒物沉积和转移更容易从大气中被除去^[32]。该结论与以往的气溶胶PAHs报道^[7, 23]一致。

PAH特征分子丰度比常用来判断和定量环境样品中的来源^[18, 29]。兰州沙尘天气和非沙尘天气TSP中的Fl/Py为1.5~3.8, P/An为1.6~6, 母核PAHs占优势, 体现了PAHs主要来源于不完全燃烧过程^[27]。

Yunker等^[27]总结了各种来源的PAH特征分子

丰度比, 认为 $IP/(IP+BgP) < 0.20$ 为石油排放, $0.20 \sim 0.50$ 的为液体化石燃烧(交通和原油)燃料排放, 而 > 0.50 的为草、煤和木头燃烧排放; $Flu/(Flu+Pyr) 0.40 \sim 0.50$ 的为液体化石燃烧(交通和原油)燃料排放, > 0.50 的为草、煤和木头燃烧排放。在我们的所有样品中, $IP/(IP+BgP)$ 均值为0.61(0.51~0.67), $Flu/(Flu+Pyr)$ 均值为0.69(0.59~0.79, 表2), 都表明兰州市TSP中的PAHs以草、煤和木头燃烧排放为主, 这一点与兰州日前的实际情况比较符合。而在上海2002和2003年采集的 $PM_{2.5}$ 样品中, $IP/(IP+BgP)$ 为0.41~0.46, 表明以交通排放为主^[11]。

$BeP/(BeP+BaP)$ 被用来指示在大气中不稳定BaP衰减及气溶胶的老化程度^[33]。大部分刚发出的气溶胶的 $BeP/(BeP+BaP)$ 值为0.5^[34]。在兰州非沙尘天气和沙尘天气TSP中 $BeP/(BeP+BaP)$ 的均值分别为0.70和0.87, 沙尘天气中的最高为0.97, 与其他沙尘暴事件中报道的该值((0.6~0.8)^[1]和(0.98~0.97)^[35])相近, 表明非当地或地表沉积物和土壤的影响, 而且在沙尘暴时, 非当地或地表沉积物和土壤的成分更高。

2.4 增塑剂

邻苯二甲酸酯(PAEs)作为塑料添加剂被证明具有致癌和导致内分泌紊乱的作用^[36], 但在国内大气环境中报道很少^[10, 37]。兰州TSP样品中所测增塑剂包括6个PAEs, 以及耐寒增塑剂葵二酸酯和己二酸酯等(表1)。其中邻苯二甲酸二异辛酯(DEHP), 邻苯二甲酸二异丁酯(DiBP)和邻苯二甲酸二正丁酯(DBP)含量较高, 其次为邻苯二甲酸二甲基酯(DMP)、邻苯二甲酸丁基异丁基酯(BiBP)、邻苯二甲酸二异壬酯(DiNP)和葵二酸二异辛酯(DEHS), 以及含量较低的己二酸二异辛酯(DEHA)等(表1)。其中DENP, DEHS和DEHA是兰州TSP样品中特有的, 它们在其他大气环境中未见报道过^[10, 37-38]。

上述8种增塑剂在G1和G2中含量都较高, 它们与 $n\text{-C}_{29}$ 的比值高达11.5~54.3, 而在D1~D4中仅为0~22(表1), 表明兰州市非沙尘天气来源于塑料燃烧或焦化产品排放的污染以及农用薄膜中增塑剂的挥发相当严重, 而在沙尘天气被沙尘暴带到东部地区。

3 结论

本研究提供了兰州TSP样品中有机污染物及其与沙尘暴相互作用的初步数据。目前, 兰州TSP中增塑剂等的工业污染相当严重, 煤和生

物质燃烧排放以及交通排放仍然较高。在沙尘暴天气,虽然兰州地区颗粒物急剧增多,但由于有机污染物被沙尘暴带到东部地区,兰州TSP中有机物含量明显降低。

(1) 正构烷烃CPI₁、CPI₂、OEP和WaxC₂₉值的变化表明,可能由于沙尘暴源区高等植物蜡质的输入,在沙尘天气,样品中来源于生物质降解产物的贡献相对增加。

(2) 样品中检测到含量较低的烷基-PAH和三、四环萜烷,以及藿烷和甾烷,说明其中含有岩石成因的污染物(原油、煤、或者机动油或沥青的精制产品),藿烷主要来源于交通排放。正构烷烃CPI、藿烷和甾烷相对含量比值都表明,在非沙尘天气来源于化石燃料及其燃烧产物的污染比较严重,而在沙尘天气相对减弱。

(3) PAH特征分子丰度比IP/(IP+BGP)和Flu/(Flu+Pyr)等证明PAHs主要来源于煤和生物质燃烧排放。而且,BeP/(BeP+BaP)和低分子量易挥发或半挥发性PAHs的质量分数表明沙尘暴期间非当地或地表沉积物和土壤的成分更高,其中5个oxy-PAHs和邻苯二甲酸二异壬酯在大气环境中很少报道。

参 考 文 献

- [1] FANG M, ZHENG M, WANG F, et al. The long-range transport of aerosols from northern China to Hong Kong: a multi-technique study[J]. Atmos Environ, 1999, 33: 1803-1817.
- [2] DING Xiang, WANG Xin-ming, XIE Zhou-qing, et al. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons observed over the north Pacific ocean and the Arctic area: spatial distribution and source identification [J]. Atmos Environ, 2007, 41: 2061-2072.
- [3] FENG Jia-liang, GUO Zhi-gang, CHAN Cha-k, et al. Properties of organic matter in PM_{2.5} at Changdao island, China: a rural site in the transport path of the Asian continental outflow[J]. Atmos Environ, 2007, 41: 1924-1935.
- [4] YANG X Y, OKADA Y, TANG N, et al. Long-range transport of polycyclic aromatic hydrocarbons from China to Japan[J]. Atmos Environ, 2007, 41: 2710-2718.
- [5] GUO J, RAHN K, ZHUANG G. A mechanism for the increase of pollution elements in dust storms in Beijing[J]. Atmos Environ, 2004a, 38: 855-862.
- [6] GUO Z G, FENG J L, FANG M, et al. The elemental and organic characteristics of PM_{2.5} in Asian dust episodes in Qingdao, China, 2002[J]. Atmos Environ, 2004b, 38: 909-919.
- [7] HOU X, ZHUANG G, SUN Y, et al. Characteristics and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons and fatty acids in PM_{2.5} aerosols in dust season in China[J]. Atmos Environ, 2006, 40: 3251-3262.
- [8] GUO Z G, SHENG L F, FENG J L, et al. Seasonal variation of solvent extractable organic compounds in the aerosols in Qingdao, China[J]. Atmos Environ, 2003, 37: 1825-1834.
- [9] WU S, TAO S, ZHANG Z, et al. Distribution of particle-phase hydrocarbons, PAHs and OCPs in Tianjin, China[J]. Atmos Environ, 2005, 39: 7420-7432.
- [10] WANG Ge-hui, KAWAMURA K, ZHAO X, et al. Identification, abundance and seasonal variation of anthropogenic organic aerosols from a mega-city in China[J]. Atmos Environ, 2007, 41: 407-416.
- [11] FENG J, CHAN C K, FANG M, et al. Characteristics of organic matter in PM_{2.5} in Shanghai[J]. Chemosphere, 2006, 64: 1393-1400.
- [12] TAN J, BI X, DUAN J, et al. Seasonal variation of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons associated with PM₁₀ in Guangzhou, China[J]. Atmospheric Research, 2006, 80: 250-262.
- [13] 徐惠,翟钧,刘振全,等.兰州市大气环境污染现状及治理对策研究[J]. 环境保护科学, 2003, 29(119): 4-6.
- [14] 岳立,孙兰东.兰州市大气污染规律及对居民健康的影响分析[J]. 西北人口, 2006, 1: 64-65.
- [15] 彭林,段妙珍,沈平,等.兰州市大气飘尘中可溶有机质的生物标志物及其来源[J]. 太原理工大学学报, 1999, 30(3): 264-266.
- [16] 彭林,陈名,张春梅.兰州市大气飘尘中多环芳烃分布及来源判识[J]. 太原理工大学学报, 2000, 31(2): 126-128.
- [17] 张加云,刘晓东.一次强沙尘暴活动对中国城市空气质量的影响[J]. 中国沙漠, 2008, 28(1): 161-169.
- [18] EGLINTON G, HAMILTON R J. Leaf epicuticular waxes[J]. Science, 1967, 156: 1322-1335.
- [19] 张枝焕,陶澍,叶必雄,等.天津地区表层土壤和河流沉积物中甾烷与五环三萜烷的分布特征及污染源分析[J]. 生态环境, 2005, 14(2): 157-164.

- [20] SIMONEIT B R T. Organic matter of the troposphere-III. characterization and sources of petroleum and pyrogenic residues in aerosols over the western United States[J]. *Atmos Environ*, 1984, 18: 51-67.
- [21] SIMONEIT B R T. Organic matter in eolian dusts over the Atlantic ocean[J]. *Marine Chemistry*, 1977, 5: 443-464.
- [22] YUNKER M B, MACDONALD R W. Petroleum biomarker sources in suspended particulate matter and sediments from the Fraser river basin and strait of Georgia, Canada[J]. *Org Geochem*, 2003, 34: 1525-1541.
- [23] SIMONEIT B R T, SHENG G, CHEN X, et al. Molecular marker study of extractable organic matter in aerosols from urban areas of China[J]. *Atmos Environ*, 1991, 25A: 2111-2129.
- [24] GOGOU A, STRATIGAKIS N, KANAKIDOU M, et al. Organic aerosols in eastern Mediterranean: components source reconciliation by using molecular markers and atmospheric back trajectories[J]. *Org Geochem*, 1996, 25: 79-96.
- [25] FENG Jia-liang, CHAN Cha-k K, FANG Ming, et al. Impact of meteorology and energy structure on solvent extractable organic compounds of PM_{2.5} in Beijing, China[J]. *Chemosphere*, 2005, 61: 623-632.
- [26] WU Ye, HAO Ji-ming, FU Li-xin, et al. Vertical and horizontal profiles of airborne particulate matter near major roads in Macao, China[J]. *Atmos Environ*, 2002, 36: 4907-4918.
- [27] YUNKER M B, MACDONALD R W, BREWER R, et al. PAHs in the Fraser river basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition[J]. *Org Geochem*, 2002, 33: 489-515.
- [28] FRASER M P, CASS G R, SIMONEIT B R T. Gas-phase and particle-phase organic compounds emitted from motor vehicle traffic in a Los Angeles roadway tunnel[J]. *Environ Sci Technol*, 1998, 32: 2051-2060.
- [29] OROS D R, SIMONEIT B R T. Identification and emission rates of molecular tracers in coal smoke particulate matter[J]. *Fuel*, 2000, 79: 515-536.
- [30] SCHAUER J J, ROGGE W R, HILDEMAN L M, et al. Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers[J]. *Atmos Environ*, 1996, 30: 3837-3855.
- [31] MARÍA DEL R S M. Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air particulate matter[J]. *Atmos Environ*, 2006, 40: 2374-2384.
- [32] HALSALL C J, SWEETMAN A J, BARRIE L A, et al. Modelling the behaviour of PAHs during atmospheric transport from the UK to the Arctic[J]. *Atmos Environ*, 2001, 35: 255-267.
- [33] NIELSEN T. The decay of benzo(a)pyrene and cyclopenteno(cd)pyrene in the atmosphere[J]. *Atmos Environ*, 1988, 22: 2249-2254.
- [34] GRIMMER G, JACOB J, NAUJACK K W. Profile of the polycyclic aromatic compounds from crude oils 3. inventory by GC, GC/MS PAH in environmental materials[J]. *Fresen Z Anal Chem*, 1983, 316: 29-36.
- [35] ABAS M R B, RAHMAN N A, OMAR N Y M J, et al. Organic composition of aerosol particulate matter during a haze episode in Kuala Lumpur, Malay[J]. *Atmos Environ*, 2004, 38: 4223-4241.
- [36] SIDHU S, GULLETT B, STRIEBICH R, et al. Endocrine disrupting chemical emissions from combustion sources: diesel particulate emissions and domestic waste open burn emissions[J]. *Atmos Environ*, 2005, 39: 801-811.
- [37] WANG G H, KAWAMURA K, LEE S C, et al. Molecular, seasonal and spatial distributions of organic aerosols from fourteen Chinese cities[J]. *Environ Sci Technol*, 2006, 40: 4619-4625.
- [38] TEIL M J, BLANCHARD M, CHEVREUIL M. Atmospheric fate of phthalate esters in an urban area (Paris-France)[J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 354: 212-223.