

DOI: 10. 7524/j. issn. 0254-6108. 2015. 01. 2014041101

关翔鸿, 郭凌川, 鲍恋君 等. 石油类物质的湿沉降及其对区域水环境的影响: 以正构烷烃为指示物[J]. 环境化学 2015, 34(1): 9-17

GUAN Xianghong, GUO Lingchuan, BAO Lianjun, et al. Oil products in wet deposition and their impacts on regional water environment: A case study of *n*-alkanes[J]. Environmental Chemistry 2015, 34(1): 9-17

石油类物质的湿沉降及其对区域水环境的影响: 以正构烷烃为指示物*

关翔鸿^{1,2} 郭凌川^{1,2} 鲍恋君^{1**} 曾永平¹

(1. 中国科学院广州地球化学研究所, 有机地球化学国家重点实验室, 广州, 510640;

2. 中国科学院大学, 北京, 100049)

摘 要 为评估含有机污染物的湿沉降对区域水环境污染的贡献, 在广州市 3 个采样点(海珠区、天河区和萝岗区)采集了 2010 年湿沉降样品(157 个), 并在天河点采集了 12 个干沉降、11 个地表径流及 10 个气溶胶样品, 并对其中指示化合物正构烷烃的浓度、来源和通量进行分析. 正构烷烃(包括从 C₂₀—C₃₄ 的 15 种同系物)总浓度范围为 0.6—292 μg·L⁻¹; 从季节上看, 其在雨季(4—9 月)的浓度低于旱季(1—3 月和 10—12 月). 碳优势指数和主成分分析结果表明, 广州市的正构烷烃主要来源于石油产品的消费(50%), 暗示石油产品消耗是主要污染源; 其次来自植物排放(38%). 此外, 广州市在 2010 年有 55 ± 80 t(平均值 ± 标准偏差)正构烷烃经干沉降和湿沉降至地表, 其中湿沉降的贡献为 39 ± 80 t. 同时, 大约有 224 ± 296 t 正构烷烃通过地表径流进入到珠江, 反映了面源污染对区域水环境影响很大. 因此, 控制石油产品的消费和治理地表径流, 是抑制面源污染、改善区域水环境的两个途径.

关键词 正构烷烃, 湿沉降, 面源污染, 地表径流, 石油消耗.

Oil products in wet deposition and their impacts on regional water environment: A case study of *n*-alkanes

GUAN Xianghong^{1,2} GUO Lingchuan^{1,2} BAO Lianjun^{1**} ZENG Yongping¹

(1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, 510640, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China)

Abstract: A total of 157 rainwater samples were collected from three locations (Haizhu District, Tianhe District and Luogang District) in Guangzhou during the year of 2010. In addition, 12 dry deposition samples, 11 surface runoff samples and 10 aerosol samples were also collected at some of the sampling timepoints. The levels, sources and fluxes of *n*-alkanes were analyzed to evaluate the contribution of wet deposition containing organic pollutants to water quality. The concentrations of *n*-alkanes (the sum of 15 congeners from C₂₀ to C₃₄, labeled as Σ C₂₀₋₃₄) ranged from 0.6—292 μg·L⁻¹, with lower values during the wet weather season (April–September) than during the dry weather season (January–March and October–December). Results from carbon preference index and principal components analysis showed *n*-alkanes in Guangzhou were mainly derived from residues of oil products (50%). Emissions from plants were responsible for 38% of *n*-alkanes in wet deposition. In addition, the mean annual combined wet and dry deposition flux of *n*-alkanes in Guangzhou was 55 ± 80 t·a⁻¹ with 39 ± 80 t·a⁻¹ contributed by wet deposition. The mean annual

2014 年 4 月 11 日收稿.

* 广州科技和信息化局(2010GN-H00081); 国家自然科学基金(41121063)资助.

** 通讯联系人, E-mail: baolj@gig.ac.cn; Tel: +86-20-85291421

surface runoff input of *n*-alkanes from Guangzhou to the Pearl River was estimated at $224 \pm 296 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$, indicating the great impact of non-point sources on the aquatic environment. These findings suggested that reducing consumption of oil products and strengthening surface runoff treatment are two critical steps toward improving the regional water quality.

Keywords: *n*-alkanes, wet deposition, surface source, surface runoff, oil consumption.

区域水环境污染物的输入源包括点源和面源。点源是指具有固定排放源,如工业废水和城市生活污水处理厂等;面源是指没有特定地点的排放源,如由于降水或融雪而形成的地表径流,导致污染物汇入地表水体(包括河流、湖泊、水库和海湾等)^[1-2]。相对于点源,面源空间位置不确定性大、累积时间长,被关注和报道少^[3]。事实上,面源已逐渐成为地表水环境中污染物的主要贡献者。据美国环保署估算,地表水体中 2/3 的污染负荷来自面源^[4]。在中国,伴随着城市化进程加快,点源和面源污染问题均日益严重。在点源污染普遍得到关注和治理之后,面源污染控制正成为改善水环境质量的關鍵^[5]。湿沉降不仅能将大气污染物直接携带至地表,还能形成地表径流,产生面源污染^[6]。因此,定量湿沉降中污染物浓度及沉降通量,有助于了解面源污染的形成以及对区域地表水环境质量的影响。

本课题组在 2010 年从广州市采集了全年湿沉降样品,发现湿沉降对多环芳烃的大气沉降有较大贡献(占 57%),且与降雨量呈正相关^[7]。然而,由于多环芳烃类大多来自于化石燃料(煤和石油)、木材或生物质不完全燃烧^[8-9],其少量来自于自然事件,如花来自沉积物成岩过程,故不能用来全面指示地表环境中有机污染物质的自然来源,尤其是无法指示生物质来源的有机污染物。正构烷烃是一类自然界广泛存在的饱和直链碳氢化合物,生物质来源的正构烷烃具有奇偶优势,其中低碳数正构烷烃主要来自低等水生动植物,高碳数正构烷烃主要来自高等陆生植物,高等植物主峰碳(C_{29})浓度对总浓度的贡献率高达 42.99%^[10]。此外,化石燃料燃烧来源的正构烷烃主峰碳数在 C_{22} — C_{24} 之间,贡献率为 14.99%—20.69%^[10]。高分子量组分奇偶优势不明显;而且这种由于来源差异导致的正构烷烃组分分布差异在不同环境介质中保持恒定。由此可见,正构烷烃可作为一类环境分子标志物,用来诊断自然、人为活动产生有机污染物质的贡献^[11]。

本研究使用上述样品(2010 年采自广州市的全年湿沉降、干沉降及气溶胶样品),同时采集了地表径流样品,分析其中的正构烷烃浓度和不同来源(自然活动和人为活动)贡献,并估算广州市全年正构烷烃干沉降、湿沉降以及地表径流的通量,以探讨正构烷烃为代表的有机污染物通过湿沉降对区域水环境污染的贡献。

1 实验与方法

1.1 样品采集与预处理

本研究设置了 3 个采样点,自西向东分别位于海珠区、天河区、萝岗区,分别代表广州城市化水平由高到低的 3 个区域^[12]。在 3 个采样点,于 2010 年分别采集全年湿沉降样品(48 h 内降雨量 1 mm 以上作为单独样品,48 h 内未达到 1 mm 的多场降雨则被合并成为 1 个样品;共 157 个),其中旱季(1—3 月、10—12 月)样品 46 个,雨季(4—9 月)样品 111 个。采样器使用蒸馏水洗过的不锈钢盆(底面积为 0.46 m^2)。降雨时候打开收集,雨后马上闭合,黏附在盆壁上的颗粒物用不锈钢刷扫入水样中一起收集,之后转移至用蒸馏水洗过的 10 L 棕色玻璃瓶内运回实验室备用。同时,在天河采样点采集每个月干沉降样品,共 12 个,方法是把一定量蒸馏水装入不锈钢盆(底面积为 0.18 m^2),在无雨时打开,降雨时闭合,之后转移至棕色玻璃瓶运回实验室备用。除此之外,在天河采样点采集两场降雨(9 月 21 日—9 月 23 日和 10 月 9 日—10 月 10 日)不同阶段的地表径流样品(共 11 个),同样用棕色玻璃瓶盛装运回实验室。所有样品的预处理都在采集后 24 h 内完成,用直径为 142 mm、孔径为 $0.77 \mu\text{m}$ 的玻璃纤维滤膜(GF/F, Whatman, Maidstone, England; 预先在马弗炉 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 下灼烧 4 h)过滤,分别获得溶解相和颗粒相样品。溶解相样品立即进行提取,颗粒相样品用铝箔纸包裹在 $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ 下冷藏,然后冷冻干燥,并称取质量。

在天河区采样点用 TSP 大流量采样器(KC-1000,北京)采集了气溶胶样品(旱季和雨季各 5 个);其

中颗粒相样品收集在尺寸为(20.3 × 25.4) cm²、孔径为0.6 μm 的玻璃纤维滤膜(GF/F, Whatman 上; 预先在马弗炉 450 °C 下灼烧 4 h); 气相样品收集在直径为 6.5 cm、厚度为 8.0 cm、质量为 0.03 g 的聚氨酯泡沫上(PUF; 预先用二氯甲烷索氏抽提 48 h), 两部分均用铝箔纸包裹后在 -20 °C 下冷藏, 然后冷冻干燥, 并称取质量, 预处理均在采样后 48 h 内完成。

1.2 样品萃取

水体溶解相样品首先用 XAD-2 和 XAD-4 混合树脂填充柱(质量比 1:1, 预先用甲醇超声清洗 3 次)进行富集, 然后用 50 mL 甲醇和 50 mL 甲醇/二氯甲烷混合溶液(体积比 1:1, 下同)依次淋洗各 3 次, 再用 50 mL 甲醇/二氯甲烷混合溶液超声洗涤混合树脂, 洗涤液与上述淋洗液合并, 并加入一定量回收率指示物(氘代正二十四烷)。混合液转移至分液漏斗中, 加入 1000 mL 蒸馏水和一定量 NaCl(预先在马弗炉 450 °C 下灼烧 4 h), 加入 60 mL 二氯甲烷后振荡萃取, 收集下层萃取液, 该萃取方式重复 4 次。将 4 次萃取液合并后, 加入 100 mL 蒸馏水去除萃取液中可能残留的甲醇, 重复 3 次, 弃去水层获得萃取液。水体颗粒相样品加入回收率指示物(氘代正二十四烷), 使用 220 mL 正己烷、二氯甲烷和丙酮(体积比 2:2:1)混合溶液进行索氏抽提 48 h, 得到萃取液。气溶胶样品(包括玻璃纤维滤膜和聚氨酯泡沫)在加入同样的回收率指示物后, 提取方法与处理水体颗粒物样品方法相同。

上述样品萃取液均使用 Zymark TurboVap 500 进行浓缩至 1 mL, 然后将溶剂置换为正己烷, 经过中性硅胶和氧化铝填充柱(体积比 2:1), 用 25 mL 正己烷洗脱, 所得洗脱液加入内标(氘代正三十烷), 再定容至 0.5 mL, 冷藏待进样。

1.3 样品的仪器分析

采用配有 AOC-20i 自动进样器的 Shimadzu Model 2010 QP-2010 plus 气相色谱-质谱联用仪进行定性和定量分析。色谱柱为 DB-5 MS(30 m φ. 25 mm i. d. φ. 25 μm film thickness) 毛细管色谱柱, 初始温度为 80 °C(保持 1 min), 之后以 5 °C·min⁻¹ 的速度升到 290 °C(保持 30 min); 载气为氦气(流速 1 mL·min⁻¹)。进样口采用不分流模式自动进样 1 mL, 温度为 290 °C。离子源和传输线温度分别为 290 °C 和 250 °C。质谱部分采用电离源在全扫描模式下(扫描范围 60—150 m/z)对 13 种正构烷烃同系物(正十五烷(C₁₅)、正十六烷(C₁₆)、正十七烷(C₁₇)、正十八烷(C₁₈)、正十九烷(C₁₉)、正二十烷(C₂₀)、正二十二烷(C₂₂)、正二十四烷(C₂₄)、正二十六烷(C₂₆)、正二十八烷(C₂₈)、正三十烷(C₃₀)、正三十二烷(C₃₂)和正三十四烷(C₃₄))进行扫描, 特征离子 m/z 为 85。

1.4 质量保证和质量控制

正构烷烃的定量采用内标法, 标准曲线由 6 个浓度点组成(0.1、0.5、1、2、5、10 μg·mL⁻¹)。实验室空白、野外空白和空白加标样品总计 19 个。检出限一般定义为标准曲线最低点浓度除以样品体积(3—413 L), 但如果野外空白中目标物的平均浓度高于该最低点浓度, 就把野外空白中平均浓度除以样品体积作为该目标物的检出限, 由此得到正构烷烃检出限范围为 1.2 × 10⁻⁴—1.7 × 10⁻² μg·L⁻¹。由于相邻碳数正构烷烃的响应因子非常接近而且呈连续的递增或者递减, 混标中缺失的化合物(部分奇碳数烷烃)的响应因子取为相邻两个烷烃的响应因子的平均值^[13]。空白加标样品中回收率指示物范围为(68% ± 19%)—(118% ± 20%)。湿沉降中溶解相和颗粒相样品回收率分别为 110% ± 30% 和 110% ± 22%, 地表径流中溶解相和颗粒相样品回收率分别为 110% ± 37% 和 147% ± 40%, 气溶胶中气相和颗粒相样品回收率分别是 69% ± 14% 和 68% ± 21%。由于野外空白样品中的 C₁₅—C₁₉ 目标物浓度较高, 本研究中未报道此类化合物。所有样品中目标化合物的浓度都做了空白扣除校正, 但未进行回收率校正。

1.5 数据处理

本文用 ΣC_{20-34} 代表碳数从 20 到 34 的正构烷烃浓度总和。本研究中, 一段时间内正构烷烃在湿沉降中的浓度均以体积平均浓度表示(μg·L⁻¹), 定义为:

$$C_{\text{VWM}} = \frac{\sum C_i \times V_i}{\sum V_i} \quad (1)$$

式中, C_{VWM} 为体积平均浓度(μg·L⁻¹), C_i 和 V_i 表示目标化合物的体积浓度和对应样品的体积。体积平均浓度(μg·L⁻¹)的标准偏差用以下公式计算^[14]:

$$SD = \sqrt{\frac{N \sum (V_i \times (C_i - C_{VWM})^2)}{(N-1) \times \sum V_i}} \quad (2)$$

式中 N 为统计分析中涉及的样品数量.

分配系数 K_{om} 定义为某一目标化合物在颗粒相中有机碳归一化浓度与其在溶解相浓度之比,可由下式计算^[15]:

$$K_{om} = C_p / (PM \times f_{om} \times C_D \times 10^{-6}) = C_p / (PM \times 1.724 \times f_{oc} \times C_D \times 10^{-6}) \quad (3)$$

其中 C_p 和 C_D 分别为颗粒相和溶解相正构烷烃的浓度 ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), PM 为悬浮颗粒物浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), f_{om} 表示样品颗粒物中有机质含量, f_{oc} 为相应的有机碳含量, 其中 PM 值为 $8.1 \pm 7.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, f_{oc} 值为 0.17 ± 0.08 ^[7], $f_{om} = 1.724 \times f_{oc}$ ^[15].

气溶胶中的正构烷烃被湿沉降冲刷至地面, 其冲刷程度可由冲刷率 (W) 表示, 如下式^[16]:

$$W_G = C_{air,G} / C_D, W_P = C_{air,P} / C_P \quad (4)$$

其中 $C_{air,G}$ 、 $C_{air,P}$ 分别表示气溶胶中气相和颗粒相正构烷烃的浓度 ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), C_D 、 C_P 分别表示湿沉降中溶解相和颗粒相正构烷烃的浓度 ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$).

以下 4 类源解析指数被广泛用于正构烷烃的源识别:

(1) 碳优势指数 (carbon preference index, CPI): CPI_1 指数代表全部正构烷烃奇偶优势, CPI_2 指数代表高分子量正构烷烃奇偶优势. 计算公式如下:

$$CPI_1 = \frac{\sum C_{2n-1}}{\sum C_{2n}} \quad (11 < n < 17) \quad (5)$$

$$CPI_2 = \frac{C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34}} \quad (6)$$

通常, CPI 值高 (大于 3) 说明样品中正构烷烃来源于高等植物的贡献大, CPI 值接近 1 时, 说明主要来源于石油及其产品. 混合源烷烃中 CPI 值则随着植物源和人为源的相对贡献大小, 在两者之间变化.

(2) 奇偶优势指数: OEP 以植物来源正构烷烃的主峰碳 (C_{25} — C_{29}) 为焦点, 指示正构烷烃中植物来源的贡献比例, 计算方式类似于碳优势指数:

$$OEP = \frac{C_{25} + 6C_{27} + C_{29}}{4(C_{26} + C_{28})} \quad (7)$$

(3) 植物蜡碳数: $waxC_n$ (%) 代表正构烷烃的植物来源比例, 数值越高表明正构烷烃植物来源比例越大^[17-18]. 计算公式为:

$$waxC_n = \frac{\sum [C_n - \frac{1}{2}(C_{n-1} + C_{n+1})]}{\sum C_n} \times 100\% \quad (21 < n < 34) \quad (8)$$

(4) 自然产生正构烷烃比例: NAR (%) (natural n -alkanes ratio) 是假设 C_{20} — C_{34} 中偶碳数正构烷烃来源于石油产品, 正构烷烃浓度不存在奇偶优势的情况为 0, 以此基础计算植物来源比例, NAR 值越大, 则正构烷烃植物来源比例越大^[13,19]. 计算公式如下:

$$NAR = \frac{\sum C_{2n-1} - \sum C_{2n}}{\sum C_{2n-1} + \sum C_{2n}} \times 100\% \quad (11 < n < 17) \quad (9)$$

正构烷烃湿沉降月通量由下式计算:

$$F_{wet} = C_{VMW}^i \times Q_i \quad (1 < i < 12) \quad (10)$$

式中 C_{VMW}^i 表示湿沉降中目标化合物的月体积平均浓度 ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), Q_i 表示该月的降雨量 (mm).

正构烷烃干沉降月通量用以下公式计算:

$$F_{dry} = \frac{M_i}{A} \quad (1 < i < 12) \quad (11)$$

式中 M_i 表示每个月干沉降中目标化合物的总质量 (μg) A 表示收集干沉降容器的底面积 (m^2) .

本研究用 t 检验验证两组数据间的差异,用 Spearman 相关系数 (R^2) 验证两组数据间的相关性,显著性水平均为 $P < 0.05$. 之外,采用 Crystal Ball 软件 (v 11.1.1.0.00) 在 95% 的置信区间内估算地表径流量结果的偏差. 模拟计算次数为 20000 次.

2 结果与讨论

2.1 湿沉降中正构烷烃浓度和时空分布

2010 年广州市湿沉降中 ΣC_{20-34} 浓度范围为 0.6—292 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (年体积平均浓度 \pm 标准偏差: $5.1 \pm 10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 中间值: $4.6 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$). 海珠区、天河区、萝岗区 ΣC_{20-34} 浓度范围分别为 1.1—292 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (年体积平均浓度 \pm 标准偏差: $8.1 \pm 14 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 中间值: $4.1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)、1.0—89 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (年体积平均浓度 \pm 标准偏差: $7.4 \pm 8.2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 中间值: $5.3 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 和 0.6—42 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (年体积平均浓度 \pm 标准偏差: $5.0 \pm 5.1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 中间值: $3.9 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$). 3 个区域的正构烷烃浓度不存在显著差异 ($P > 0.05$), 说明 3 个区域的正构烷烃来源相似, 这可能是由于大气活动使广州市大气气溶胶中正构烷烃分布比较均匀^[20]. ΣC_{20-34} 的月体积平均浓度呈明显的季节性差异 (图 1), 即在雨季期间 (4—9 月) 的范围为 0.9—39 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (体积平均浓度 \pm 标准偏差: $5.8 \pm 6.1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), 旱季期间 (1—3 月和 10—12 月) 为 3.2—290 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (体积平均浓度 \pm 标准偏差: $13 \pm 22 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), 旱季的浓度显著高于雨季的浓度 ($P < 0.05$). 这个差异可能由两个季节的降雨量的差异所导致, 本研究中雨季期间降雨量为 1900 mm, 而旱季降雨量为 240 mm. 相比之下, 旱季期间正构烷烃在大气中悬浮时间更长, 更易于在大气中累积^[21], 因此降雨冲刷能给旱季湿沉降带来较高的 ΣC_{20-34} 浓度. 此外, 降雨量与湿沉降 ΣC_{20-34} 浓度呈显著负相关 ($R^2 = 0.60$, $P < 0.05$), 说明雨水对大气正构烷烃的浓度具有一定的稀释效应^[22].

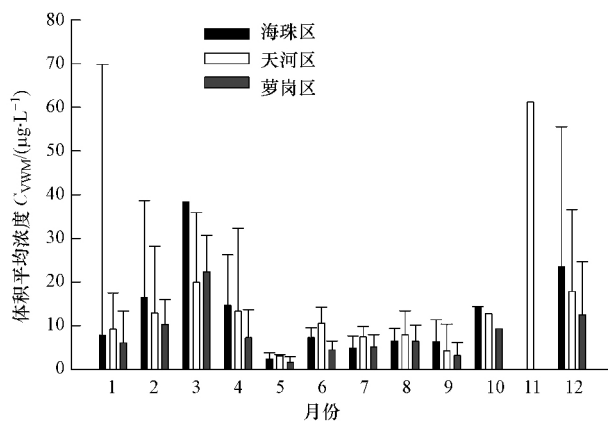


图 1 2010 年广州市 (海珠区、天河区和萝岗区) 湿沉降中正构烷烃 (ΣC_{20-34}) 的月体积平均浓度分布

Fig. 1 Monthly volume average concentration distribution of n -alkanes (ΣC_{20-34}) in wet deposition samples collected from three locations (Haizhu District, Tianhe District and Luogang District) in Guangzhou during the year of 2010

湿沉降正构烷烃的溶解相浓度 (C_D) 范围为 0.05—62 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (平均值 \pm 标准偏差: $2.8 \pm 4.3 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 颗粒相浓度 (C_P) 范围为 0.37—230 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (平均值 \pm 标准偏差: $2.3 \pm 7.1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$). 正构烷烃的相分配系数 K_{om} (表 1) 根据公式 (3) 计算, 其对数值 $\lg K_{om}$ 在旱季和雨季间没有显著差异 ($P > 0.05$), 即正构烷烃在溶解相和颗粒相之间的分配不受季节因素影响. 另一方面, 正构烷烃的 $\lg K_{om}$ 值受到辛醇-水分配系数 K_{ow} ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 的影响随着分子量增加逐渐升高. 另外, 正构烷烃奇碳数的 $\lg K_{om}$ 值高于相邻偶碳数的值 ($P < 0.05$), 两者的差异可能由于不同来源的正构烷烃在两相之间的分配不同所致^[24]. 水体中正构烷烃的研究表明植物来源的正构烷烃 (奇碳数比例较高) 更容易结合在在颗粒物上被转移^[25]. 在冲刷作用中, 颗粒相比气相优先被冲刷, 表现为 $\lg W_p$ (4.9) 大于 $\lg W_c$ (4.5), 植物来源的正构烷烃被更多地带入地表当中.

2.2 湿沉降中正构烷烃的来源分析

源解析指数(表 2)表明,湿沉降中的正构烷烃以人为来源为主,植物来源为辅^[26],从季节上看,雨季期间各项指数值均高于旱季($P < 0.05$),说明雨季湿沉降中含有更多植物来源的正构烷烃。广州雨季气温较高,一方面使得汽车不完全燃烧比例降低,石油来源的正构烷烃排放量减少^[27-28],同时另一方面植物生长活动较为旺盛;植物来源的正构烷烃所占比例相应增多^[24]。与湿沉降样品相比,CPI₁在珠三角气溶胶(CPI₁范围:1.03—1.16,平均值:1.08)^[29]、珠江上游(CPI₁范围:0.9—2.3,平均值:1.4)^[13]、珠江入海口(CPI₁平均值±标准偏差:1.10±0.34)^[30]中也具有相似的特征。这一方面说明这些环境媒介紧密相联,整个区域环境都受到类似输入源的影响,暗示珠三角正构烷烃的来源具有一致性;另一方面表明珠三角的正构烷烃都来自混合源排放,其中化石燃料(石油)来源的输入占主导。

表 1 2010 年广州市雨季(4—9 月)和旱季(1—3 月和 10—12 月)湿沉降中正构烷烃在溶解相和颗粒相分配系数(K_{om})和对应的辛醇-水分配系数(K_{ow})

Table 1 Operationally defined partition coefficients between the particulate organic matter in precipitation and the dissolved phase (K_{om}) and octanol-water partition coefficient (K_{ow}) of *n*-alkanes samples collected in Guangzhou in wet weather season (April to September) and dry weather season (January to March and October to December) during the year of 2010

	lg K_{om}			lg K_{ow} ^[23]
	旱季 范围(平均值)	雨季 范围(平均值)	全年 范围(平均值)	
C ₂₀	4.9—8.0(6.8)	5.4—8.8(7.0)	4.9—8.8(6.9)	10.09
C ₂₁	6.3—8.3(7.1)	6.2—9.3(7.2)	6.2—9.3(7.2)	10.58
C ₂₂	6.3—8.1(7.0)	4.7—9.5(7.1)	4.7—9.5(7.1)	11.08
C ₂₃	6.3—9.2(7.1)	6.0—9.4(7.2)	6.0—9.4(7.2)	11.57
C ₂₄	6.1—8.9(6.9)	5.7—8.5(7.1)	5.7—8.9(7.0)	12.06
C ₂₅	6.3—9.2(7.1)	6.2—8.7(7.4)	6.2—9.2(7.3)	12.56
C ₂₆	6.1—9.4(7.1)	5.5—8.6(7.3)	5.5—9.4(7.3)	13.05
C ₂₇	6.6—10(7.5)	6.8—9.4(7.8)	6.6—10(7.7)	13.55
C ₂₈	6.1—8.3(7.3)	6.0—9.6(7.6)	6.0—9.6(7.5)	14.04
C ₂₉	7.0—9.1(8.0)	7.0—10(8.3)	7.0—10(8.2)	14.54
C ₃₀	6.4—8.8(7.6)	6.4—10(7.9)	6.4—10(7.8)	15.03
C ₃₁	7.1—9.4(8.2)	7.1—10(8.5)	7.1—10(8.4)	—
C ₃₂	6.8—8.9(7.7)	6.8—9.7(8.0)	6.8—9.7(7.9)	16.02
C ₃₃	7.2—9.5(8.2)	7.4—9.7(8.5)	7.2—9.7(8.4)	—
C ₃₄	6.6—9.2(7.8)	6.7—9.7(8.2)	6.6—9.7(8.1)	—

表 2 2010 年广州市雨季(4—9 月)和旱季(1—3 月和 10—12 月)湿沉降中正构烷烃的源解析指数

Table 2 Source diagnostic indices of *n*-alkanes in all wet deposition samples collected in Guangzhou in 2010

指数	雨季	旱季	全年
	范围(平均值)	范围(平均值)	范围(平均值)
CPI ₁	1.0—3.5(1.6)	0.7—2.9(1.3)	0.7—3.5(1.4)
CPI ₂	1.3—6.4(2.4)	1.1—4.7(2.1)	1.1—6.4(2.2)
OEP	1.0—2.7(1.4)	0.6—2.3(1.1)	0.6—2.7(1.2)
waxC _n / %	10—57(23)	6—48(17)	6—57(20)
NAR / %	0—55(20)	0—47(10)	0—54(14)

源解析指数仅能在来源上进行定性分析,而对正构烷烃来源定量分析则使用主因子分析法,通过计算得到 3 个主因子,贡献了整体方差的 99%(表 3)。主因子 1 贡献整体方差的 67%,其成分矩阵中高碳数正构烷烃载荷高于低碳数正构烷烃,且奇碳数正构烷烃载荷高于相邻偶碳数正构烷烃。而植物来源的主峰碳为 C₂₉,且具有明显的奇偶优势^[26];从上述情况判断,主因子 1 可指示正构烷烃的植物来源。

主因子 2 贡献整体方差的 29%,其成分矩阵中低碳数正构烷烃载荷高于高碳数正构烷烃,奇偶碳

数间无显著性差异. 而化石燃料来源的正构烷烃主峰碳分布在 C_{22} — C_{24} 范围且奇偶优势不明显^[26], 例如焦炉炼焦排放的正构烷烃, 其浓度随着碳数增加呈正态分布^[31]. 由此判断主因子 2 可指示化石燃料燃烧来源.

主因子 3 贡献整体方差的 2.1%, 其组成呈双峰, 低碳数正构烷烃来源于燃油, 而厨房油烟所产生的正构烷烃主峰碳为 C_{31} ^[32], 据此推断其为混合来源, 很可能主因子 3 指示的是生活来源的正构烷烃.

表 3 2010 年广州市湿沉降中不同碳数正构烷烃的源解析主因子分析成分
Table 3 Rotated component matrix of *n*-alkanes of various carbon number in wet deposition samples collected in Guangzhou in 2010

	方差贡献率		
	成分 1	成分 2	成分 3
C_{20}	-0.97	0.2	0.1
C_{21}	0.15	0.84	0.5
C_{22}	0.78	0.6	0.15
C_{23}	0.44	0.87	0.18
C_{24}	-0.38	0.92	-0.06
C_{25}	0.58	0.81	-0.01
C_{26}	0.11	0.99	-0.02
C_{27}	0.77	0.63	0.03
C_{28}	0.47	0.87	0.11
C_{29}	0.96	0.23	-0.05
C_{30}	0.76	0.59	0.24
C_{31}	0.96	0.24	0.09
C_{32}	0.86	0.43	0.25
C_{33}	0.98	0.15	0.08
C_{34}	0.91	0.31	0.24

将所得主因子代入多元线性回归方程, 可以得到各个因子对正构烷烃浓度的贡献量. 如表 4 所示, 全年正构烷烃的贡献中, 石油、植物和其他来源平均比例分别为 50%、38% 和 12%, 且雨季中的植物来源比例高于石油来源, 旱季则相反. 这指示石油产品消费是正构烷烃最主要来源, 而植物排放是正构烷烃的第二主要来源; 说明要控制正构烷烃排放, 要加强对石油产品的消费量的控制, 特别是在旱季.

表 4 2010 年广州市雨季(4—9 月)和旱季(1—3 月和 10—12 月)湿沉降中正构烷烃不同来源的贡献比例(%)

Table 4 Percent contributions (%) of individual sources to the *n*-alkanes in wet deposition samples collected in Guangzhou in wet weather season (April to September) and dry weather season (January to March and October to December) during the year of 2010

	植物来源	石油来源	其他来源
雨季	51	37	11
旱季	27	60	13
全年	38	50	12

2.3 湿沉降通量及其对区域水环境的影响

湿沉降对区域水环境的影响通过两个阶段来实现, 第一个是大气污染物经湿沉降冲刷到地表, 第二个是雨水形成地表径流引起水体污染(面源污染)^[2]. 在本研究中, 正构烷烃的湿沉降和干沉降年通量是其 12 个月的通量之和. 广州城区湿沉降年通量(F_{wet})为每年 $10 \pm 22 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$, 干沉降年通量(F_{dry})为每年 $4.3 \pm 0.49 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ (图 2). 以广州城区(10 区)面积 3719 km^2 计算^[33], 2010 年有 $55 \pm 80 \text{ t}$ 正构烷烃经干、湿沉降至地表, 其中湿沉降的贡献为 $39 \pm 80 \text{ t}$. 为表示正构烷烃湿沉降的通量相对于其在大气干沉降通量中所占的比例, 本研究定义沉降比率(表示为 R):

$$R = F_{\text{wet}} / F_{\text{dry}} \quad (12)$$

结果显示,在雨季和旱季时 R 的平均值分别为 7.9 和 1.3,范围是 4.7—15 和 0.2—2.2. 这些结果说明,雨季正构烷烃的沉降以湿沉降为主,而旱季干沉降、湿沉降比例相当. 这是由于受到降雨量的影响. 本研究发现 F_{wet} 与降雨量呈显著正相关 ($R^2 = 0.38, P < 0.05$),从而降雨量较高的雨季湿沉降比例比旱季高,使得 R 与月降雨量有着显著的正相关性 ($R^2 = 0.94, P < 0.05$; 图 3). 由于全年的沉降总量由干沉降和湿沉降共同决定,所以未显示出明显的季节变化 ($P > 0.05$).

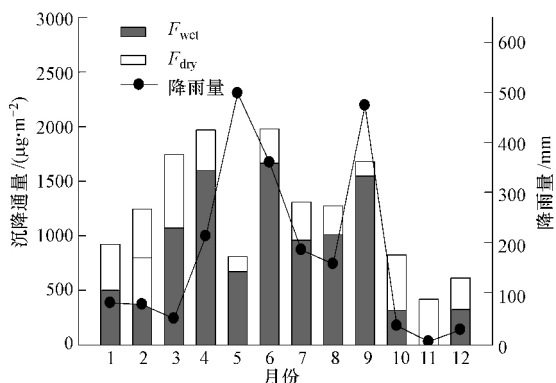


图 2 2010 年广州市每月大气沉降中正构烷烃干湿沉降通量 (F_{dry} 和 F_{wet}) 及月降雨量

Fig. 2 Monthly dry and wet deposition fluxes (F_{dry} and F_{wet}) of n -alkanes and precipitation amounts in Guangzhou during the year of 2010

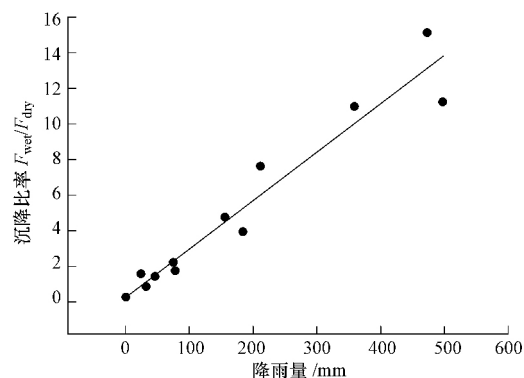


图 3 2010 年广州市每月大气沉降中干湿沉降比率 ($F_{\text{wet}} / F_{\text{dry}}$) 与降雨量的线性关系

Fig. 3 Linear relationship between capacity for monthly wet and dry deposition ($F_{\text{wet}} / F_{\text{dry}}$) and precipitation amount in Guangzhou during the year of 2010

本研究采集的地表径流样品包括径流产生、流量最大和结束(浓度由高至低^[34]) 3 个阶段,取在 3 个阶段的体积平均浓度作为整场降雨的地表径流浓度. 地表径流中 ΣC_{20-34} 浓度是对应同场次湿沉降中 ΣC_{20-34} 浓度的 8.7 ± 0.71 倍 (95% 置信区间). 因此,假定 ΣC_{20-34} 的湿沉降浓度 (C_s) 和地表径流浓度 (C_w) 符合上述关系,其比值定义为 k :

$$k = C_s / C_w \quad (13)$$

本研究用 $k = 8.7 \pm 0.71$ 估算地表径流中 ΣC_{20-34} 的年通量,由下式计算:

$$F = C_{\text{VWM}} \times k \times P \quad (14)$$

其中 C_{VWM} 为 ΣC_{20-34} 的年体积平均浓度, P 为全年有效降雨量(广州市 2010 年有效降雨量为 1355 mm,根据广州市 2010 年气候公报的降雨量^[21]和联合国粮农组织提供的方法^[35]计算). 需要注意的是,由于地表径流样品数量有限,因而地表径流年通量存在一定的不确定性. 以广州城区面积计算,则广州城区在 2010 年有 224 ± 296 t 正构烷烃通过地表径流进入到珠江. 由此可见,湿沉降不仅冲刷大气污染物到地表,还会对区域水环境产生严重的面源污染. 与湿沉降类似,地表径流中的正构烷烃也主要来自石油消耗,由主成分分析和多元线性回归法求得植物、石油燃烧和其他来源的比例分别为 42%、57% 和 1%,暗示地表径流与湿沉降有相似的来源,即大部分源于进入珠三角大气的石油产品^[36];由此看来,随着珠三角地区急速城市化,城市规模扩大(如 2006 至 2010 年,城镇人口从 4752 万增至 6903 万^[37]、机动车数量增多(民用汽车拥有量从 377 万增至 784 万^[38])、能源消耗上升(石油消费量增长 85%^[38]),从而使更多的石油类化合物经湿沉降及地表径流冲刷进入珠江水体. 因此,在日益城市化的今天,适当控制石油产品的消耗,特别是控制机动车有效运行数量,同时对城市区域地表径流加强治理和控制,可以分别从来源和迁移途径上减少石油类污染物的面源排放,改善珠江水环境质量.

3 结论

- (1) 广州市湿沉降中正构烷烃浓度受降雨量影响,雨季浓度低于旱季.
- (2) 广州市湿沉降中正构烷烃以石油来源为主,与整个珠三角地区正构烷烃的来源具有一致性,主要来自石油产品的消费.

(3) 湿沉降能产生较强的地表径流面源污染, 应当从来源和迁移途径两方面控制正构烷烃的排放, 改善珠江水环境质量。

参 考 文 献

- [1] 任玉芬, 王效科, 韩冰, 等. 城市不同下垫面的降雨径流污染[J]. 生态学报, 2005, 25 (12): 3225-3230
- [2] 陈吉宁, 李广贺, 王洪涛. 滇池流域面源污染控制技术[J]. 中国水利, 2004, 9: 47-50
- [3] 韩冰, 王效科, 欧阳志云. 城市面源污染特征的分析[J]. 水资源保护, 2005, 21 (2): 1-4
- [4] 唐文魁, 康彩霞, 龙华丹. 我国农业非点源污染现状研究[J]. 水科学与工程技术, 2011, 1: 33-35
- [5] 陈桥, 胡维平, 章建宁. 城市地表污染物累积和降雨径流冲刷过程研究进展[J]. 长江流域资源与环境, 2009, 18 (10): 992-996
- [6] 陈学华. ArcGIS 支持下的小流域农业非点源污染模型研究[D]. 武汉: 华中科技大学博士学位论文, 2012
- [7] Guo L C, Bao L J, She J W, et al. Significance of wet deposition to removal of atmospheric particulate matter and polycyclic aromatic hydrocarbons: A case study in Guangzhou, China[J]. Atmospheric Environment, 2014, 83: 136-144
- [8] 王英锋, 张姗姗, 李杏茹, 等. 北京大气颗粒物中多环芳烃浓度季节变化及来源[J]. 环境化学, 2010, 29 (3): 369-375
- [9] 郭清彬, 程学丰, 侯辉, 等. 大气 PM₁₀ 中多环芳烃的污染特征[J]. 环境化学, 2010, 29 (2): 189-194
- [10] 胡冬梅, 彭林, 白慧玲, 等. 高等植物、燃煤和机动车排放正构烷烃特征分析[J]. 环境化学, 2014, 33 (5): 716-723
- [11] Tran K, Yu C C, Zeng E Y. Organic pollutants in the coastal environment off San Diego, California. 2. Petrogenic and biogenic sources of aliphatic hydrocarbons[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1997, 16 (2): 189-195
- [12] 广州统计信息网. (2011年5月17日). 广州市2010年第六次全国人口普查主要数据公报[EB/OL]. [2014-7-3]. http://www.gzstats.gov.cn/tjgb/gjpegb/201105/t20110517_25227.htm.
- [13] 梁波, 张凯, 沈汝浪, 等. 珠江三角洲外围水体中正构烷烃的来源分析和通量估算: 加强珠江上游区域生态环境保护的必要性[J]. 地球化学, 2012, 41 (1): 55-62
- [14] Dataplot Reference Manual. (September 3, 1996). Weighted standard deviation. [EB/OL]. [2014-7-3]. <http://www.itl.nist.gov/div898/software/dataplot/refman2/ch2/weightsd.pdf>.
- [15] Sabljic A. Quantitative modeling of soil sorption for xenobiotic chemicals[J]. Environmental Health Perspectives, 1989, 83: 179-190
- [16] Wania F, Westgate J N. On the mechanism of mountain cold-trapping of organic chemicals[J]. Environmental Science and Technology, 2008, 42 (24): 9092-9098
- [17] Kavouras I G, Stephanou E G. Particle size distribution of organic primary and secondary aerosol constituents in urban, background marine, and forest atmosphere[J]. Journal of Geophysical Research-Atmospheres, 2002, 107 (D8): AAC7-1-AAC7-12
- [18] Kavouras I G, Koutrakis P, Tsapakis M, et al. Source apportionment of urban particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) using multivariate methods[J]. Environmental Science and Technology, 2001, 35 (11): 2288-2294
- [19] Mille G, Asia L, Guiliano M, et al. Hydrocarbons in coastal sediments from the Mediterranean sea (Gulf of Fos area, France) [J]. Marine Pollution Bulletin, 2007, 54 (5): 566-575
- [20] 谭吉华. 广州灰霾期间气溶胶物化特性及其对能见度影响的初步研究[D]. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所博士学位论文, 2007
- [21] 广东省气象局. (2010年12月30日). 2010年广州市气候公报(新闻通稿) [EB/OL]. [2014-7-3]. <http://www.docin.com/p-818168342.html>.
- [22] 王艳秋, 杨晓丽. 哈尔滨市降水形势对大气污染物浓度稀释的影响[J]. 自然灾害学报, 2007, 16 (5): 65-68
- [23] 杨锋, 韩鹤友. 用结构参数 F 预测饱和烷烃水的溶解度和辛醇/水分配系数[J]. 湖北三峡学院学报, 1998, 20 (1): 75-77
- [24] Yue Q, Zhang K, Zhang B Z, et al. Occurrence, phase distribution and depositional intensity of dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) and its metabolites in air and precipitation of the Pearl River Delta, China[J]. Chemosphere, 2011, 84 (4): 446-451
- [25] 王继忠. 珠江八大入海口水体中烃类和甾醇: 潜在指示区域污染状况与全球贡献[D]. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所博士学位论文, 2008
- [26] 盛国英, 傅家谟, 成玉, 等. 粤港澳地区大气中有机污染物初步研究[J]. 环境科学, 1999, 4: 6-11
- [27] 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
- [28] 贺桃娥, 邵龙义, 李红, 等. 北京市西北城区大气可吸入颗粒物中饱和烃的分布特征[J]. 古地理学报, 2004, 6 (4): 485-492
- [29] Bi X H, Sheng G Y, Peng P, et al. Distribution of particulate- and vapor-phase n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban atmosphere of Guangzhou, China[J]. Atmospheric Environment, 2003, 37 (2): 289-298
- [30] Wang J Z, Ni H G, Guan Y F, et al. Occurrence and mass loadings of n-alkanes in riverine runoff of the Pearl River Delta, South China: Global implications for levels and inputs[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2008, 27 (10): 2036-2041
- [31] 赵振华, 全文熠, 洪伟雄, 等. 焦炉排放大气颗粒物中正构烷烃的初步研究[J]. 环境化学, 1985, 4 (5): 14-20
- [32] 张爱军, 毕新慧, 盛国英, 等. 广州市大气污染源中多环芳烃·正构烷烃含量及特征[J]. 安徽农业科学, 2010, 38 (24): 13158-13161, 13179
- [33] 广州市统计局. 广州统计年鉴(2011) [M]. 北京: 中国统计出版社, 2011
- [34] 郭婧, 马琳, 史鑫源, 等. 北京城市道路降雨径流检测与分析[J]. 环境化学, 2011, 30 (10): 1814-1815
- [35] Food and Agriculture Organization of the United Nations. (1986). Repository FCD. Chapter 3: Effective rainfall[EB/OL]. [2014-7-3]. <http://www.fao.org/docrep/s2022e/s2022e03.htm>.
- [36] 牛红云, 赵欣, 戴朝霞, 等. 南京市大气气溶胶中颗粒物和正构烷烃特征及来源分析[J]. 环境污染与防治, 2005, 27 (5): 363-366
- [37] 广东统计信息网. (2011年5月10日). 广东省2010年第六次全国人口普查主要数据公报(第1号) [EB/OL]. [2014-7-3]. http://www.gdstats.gov.cn/tjzl/tjgb/201105/t20110510_83276.html
- [38] 广东省统计局. 广东省统计年鉴(2011) [M]. 北京: 中国统计出版社, 2011