

温度和光照对沥青排放物特征的影响

朱旭伟¹, 田波^{2*} 编译

(1. 同济大学 道路与交通工程教育部重点实验室, 上海市 200092; 2. 交通运输部公路科学研究院, 北京市 100088)

摘要:为研究温度和光照对沥青排放物特征的影响,采用大气压化学电离飞行时间质谱仪(APCI-TOF MS)和电子轰击电离质谱仪(EI-MS)定量表征了不同温度(40~200℃)条件下PG 62-22沥青排放物的组分信息,并研究了不同温度和光照对沥青排放物的总排放因子、SOA转化因子以及排放物中的中间挥发性有机化合物(IVOC)/半挥发性有机化合物(SVOC)体积分数和芳烃的体积分数的影响。结果表明:沥青排放物的组分信息随着温度的变化而变化,其成分复杂多样,并含有蒽、萘、苊、荧蒽等对人体和环境有害的物质;沥青的排放因子和SOA转化因子随着温度的升高而增加,在温度低于140℃时,沥青的排放因子和SOA转化因子具有较强的温度敏感性;随着温度和光照时间的增加,IVOC比例逐渐减小,SVOC比例逐渐增加;光照会促使沥青释放出更多的多环芳烃。

关键词:道路工程;沥青;挥发性有机物;二次有机气溶胶

中图分类号:U414

文献标志码:A

0 引言

沥青作为重要的建筑材料,被广泛应用于道路工程和屋面防水等领域^[1-5]。然而,由于沥青是由不同分子量的有机烃类及其衍生物组成的复杂混合物,在高温施工或常温服役过程中易产生挥发性有机化合物(VOC)^[6-9]。一方面,长期处于沥青产生的VOC环境中,不仅会导致皮肤、肺部和呼吸道疾病的发生,VOC中的多环芳烃还会对神经中枢系统造成损伤^[10-15];另一方面,VOC经过多种化学反应可以转化生成二次有机气溶胶(SOA),其能够降低大气能见度,对环境和人体健康均有严重影响,并且能够直接或间接影响全球气候变化^[10,16]。此外,沥青在服役过程中因受到光照(紫外线和红外线)的辐射和温度影响产生挥发性物质(以VOC为主),不仅会对环境产生危害,还会造成沥青性能的劣化,导致其耐久性降低^[10]。因此,开展在寿命周期中不同环境下沥青排放物特征及挥发规律研究具有重要意义。

国内外学者针对高温条件下沥青材料产生的

VOC进行了大量定性和定量分析。Li等^[17]发现沥青VOC的主要成分为烷烃、芳香族化合物和杂环物质;邱延峻等^[18]对热拌和温拌沥青路面的施工排放物进行了对比研究,发现温拌剂可以显著降低VOC施工时的排放量;龙永双等^[19]采用热裂解-气相色谱-质谱联用仪表征了热裂解时间和温度对沥青VOC挥发规律的影响,发现温度和裂解时间均对VOC释放量具有显著影响。然而,研究表明:石油基产品除可以产生VOC外,还可以产生中间挥发性有机化合物(IVOC)、半挥发性有机化合物(SVOC)及低挥发性有机化合物(LVOC)^[10]。唐荣志等^[16]发现目前SOA模拟结果失真很大程度上是由于缺失I/SVOC统计数据造成,加入I/SVOC后,SOA模拟结果更接近其真实值。环境数据表明:洛杉矶市区70%~86%的SOA由I/SVOC氧化形成^[20],且大部分I/SVOC并非传统的汽油车、柴油车和生物质燃烧排放,而是由与石油基有关的其他产品释放^[21]。此外,由于气相色谱-质谱联用仪分辨率的限制,以往研究并不能准确定量地获得沥青排放物的化学组成和挥发规律。

收稿日期:2022-05-07(修改稿)

基金项目:国家自然科学基金资助项目(编号:51868042)

作者简介:朱旭伟,男,博士研究生.E-mail:1730793147@qq.com

*通信作者:田波,男,博士,研究员.E-mail:2443673468@qq.com

本文试验采用大气压化学电离飞行时间质谱仪(APCI-TOF MS)和电子轰击电离质谱仪(EI-MS)定量表征了不同温度(40~200 ℃)条件下PG 64-22沥青排放物的组分信息,并对不同温度和光照条件下沥青排放物的总排放因子、SOA转化因子以及排放物中的I/SVOC体积分数和芳烃的体积分数进行研究。

1 原材料和试验方法

1.1 原材料

试验所用PG 64-22沥青取自康涅狄格州纽黑文市的道路铺筑现场(应用在上面层),并储存在密封的玻璃容器中,其各项性能符合规范要求。

1.2 试验装置

为分析温度对沥青VOC和I/SVOC排放量的影响,利用如图1所示的温控石英管炉(Across International STF1200)进行试验。每次测试时,使用Mettler Toledo AG285微量天平称取体积为10 cm×1 cm×1 cm,质量为12 g的沥青试样,并将其放置在石英管炉内。试样加热温度为40~200 ℃(以20 ℃为步长,沥青温度通过在试样中嵌入热电偶的方式获得),以模拟沥青在储存、摊铺和压实等条件下沥青VOC和I/SVOC的排放。为保证沥青表面的空气流动速度与真实环境相同,利用Alicat气体质量流量控制器从进口段以1 L/min的流速吹入零点空气(由AADCO零点空气发生器制备),并使用定制的吸附管在出口端以125 mL/min的流速收集10 min气相样品以用于分析,每个试验条件下进行3次试验。

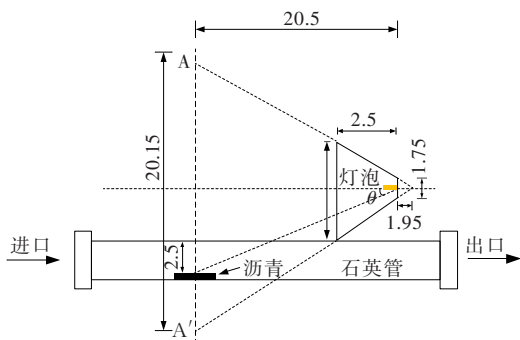


图1 温控石英管炉(单位:cm)

为模拟太阳光照对沥青VOC和I/SVOC排放量的影响,将包含UVA和UVB辐射的75 W太阳灯

(OTO E27)放置在石英管上方,石英管允许所有波长的光线穿透,如图1所示。经计算,AA'平面上的总辐射量 S 为2 366 W/m²,而沥青试样与太阳能灯泡的夹角为 θ ,因此达到沥青表面的辐射量为 $S \cdot \sin \theta = 520$ W/m²,该结果为夏季中纬度地区太阳辐射量的50%~60%。

1.3 分析方法

以氦气作为载气,利用TD3.5+Gerstel热脱附仪在300 ℃下脱附定制的吸附管,然后使用液氮将分析物冷冻收集在-100 ℃含有玻璃棉的玻璃衬管内,将分析物注入气相色谱柱(DB-5MS, 30 m×0.32 mm×0.25 μm),再将玻璃衬管以400 ℃/min升至325 ℃,同时将色谱柱在35 ℃下保持5 min,再以10 ℃/min升温至325 ℃并在此温度下保持3 min。然后将色谱柱流出物导入大气压化学电离飞行时间质谱仪(APCI-TOF MS)和电子轰击电离质谱仪(EI-MS)定量表征复杂有机化合物的化学形态,借助安捷伦MassHunter软件可以提取仅包含目标元素(例如C_xH_y, C_xH_yO和C_xH_yS)的有机化合物分子式,并对其进行定性和定量分析。由于质谱仪的质量分辨率为25 000~40 000 m/Δ m ,质量精度为2 ppm,因此,能够保证对分子量非常相似的有机化合物进行区分。参考文献[21]中有机化合物的碳原子数和类别对应的SOA排放因子计算本文中利用质谱仪测得的各有机化合物潜在的SOA排放因子。

2 结果与讨论

2.1 沥青排放物特征分析

图2为沥青在典型服役温度(60 ℃)和摊铺温度(140 ℃)条件下排放物中各种有机化合物的排放因子。由图2可以看出:沥青的排放物主要由直链和支链烷烃、环状烷烃、单环芳烃和多环芳烃及其衍生物组成,含有不同碳原子的有机化合物的挥发性不同,且排放物的化学组成随着温度的变化而变化,这也在一定程度上表明了沥青排放物的复杂性和多样性。且其排放物中包含蒽、萘、二甲基萘、苊、荧蒽、四氢萘、甲基四氢萘、二甲基四氢萘、四甲基萘、甲基和二甲基联苯以及二甲基苯并噻吩的许多异构体,人体若长期接触这些物质,可能导致皮肤癌或肺癌,甚至对神经和中枢系统造成损伤。

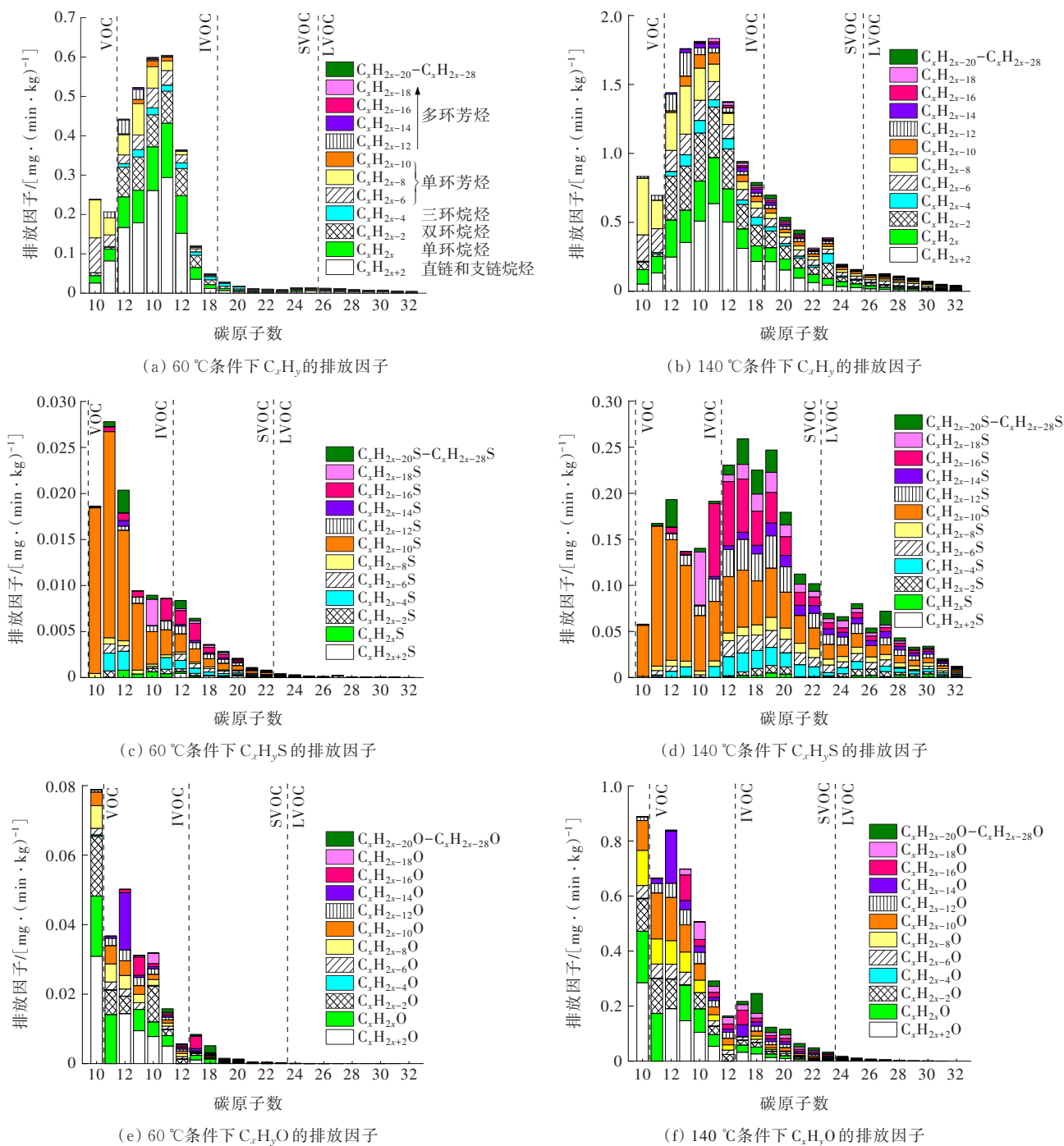


图2 60 °C和140 °C条件下沥青排放物中 C_xH_y 、 C_xH_yO 以及 C_xH_yS 的化学组成

对比图2(a)、(b)可知:60 °C和140 °C条件下,由 C_xH_y 组成的沥青排放物中IVOC比例最大,而组成IVOC的主要化学成分为烷烃,这是因为沥青是石油精炼的副产品,碳氢化合物是其主要组成,而其中的烷烃属于非极性分子,分子中电荷分配不均匀,在运动中可以产生瞬时偶极矩,瞬时偶极矩间有相互作用力,通常分子间引力比化学键作用力小1~2个数量级,因此此类物质的沸点较低,这也是IVOC和

SVOC中烷烃的含量明显高于其他物质的原因^[11]。而当温度升高至140 °C时,IVOC和SVOC的排放因子显著增加,且排放物中单环和多环芳烃的含量明显增加,这是不同化学组分对温度敏感性存在差异造成的,芳烃释放时需要的能量大于直链和支链烷烃和环状烷烃。此外,随着温度增加, C_xH_y 中SVOC比例由4%增加至28%,由于IVOC和SVOC的挥发性较低,当其排放因子较大时,易在气相中和颗粒相

反应生成 SOA,其也会对人体健康造成危害,严重时可能致癌。

由图 2(c)、(d)可知:沥青排放的 C_xH_yS 化合物中,芳烃含量最高,高达 86% 以上,由于芳烃中的多环芳烃具有很强的致癌性,说明此部分排放物对人体健康和环境安全具有严重威胁。此外,60 °C 条件下,沥青排放的 C_xH_yS 化合物主要为 IVOC,当温度升至 140 °C 后,IVOC 和 SVOC 的排放因子明显增加,且其中的多环芳烃占比超过 25%。此外,当温度升高后,SVOC 中的芳香烃衍生物的比例逐渐增加,这是因为碳原子数较多的 C_xH_yS 在高温下发生裂解作用。而通过图 2(e)、(f)可以看出:沥青排放的 C_xH_yO 化合物主要由 VOC 和 IVOC 组成,表明其挥发性较大,且排放因子随着温度的升高显著增加。

2.2 温度对沥青排放物特征的影响

图 3 为沥青在不同温度下排放因子、SOA 转化因子以及排放的 IVOC、SVOC 和芳香烃的体积分数(图中灰色区域为误差带,下同)。

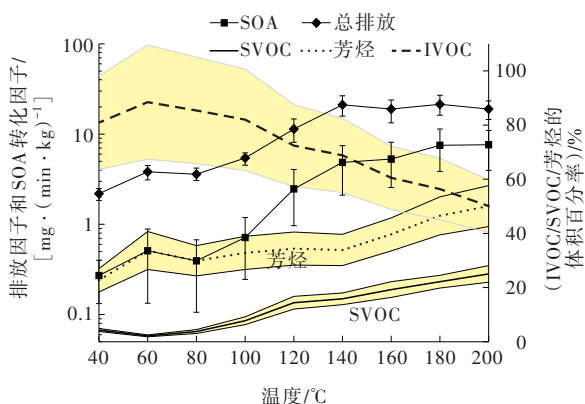


图3 不同温度对沥青排放物特征的影响

由图 3 可以看出:① 沥青的排放因子随温度的升高而增加,且在 40~140 °C 范围内,温度每升高 20 °C,排放因子平均增加 70%,在 140~200 °C,排放因子逐渐趋于稳定。SOA 转化因子和沥青的排放因子具有相同的变化趋势,140~200 °C 内的 SOA 转化因子增加速率明显小于 40~140 °C,表明沥青在储存和服役期间排放因子和 SOA 产量具有较强的温度敏感性,而沥青在储存和服役期间受光照等因素的影响,在夏季其温度可能达到 70 °C,因此,沥青在储存和服役期间也可能产生大量的 SOA,而 SOA 是 $PM_{2.5}$ (直径小于 2.5 μm 的颗粒物)的主要成分,其对环境和人体健康均有严重影响;② 沥青排放物中

IVOC 的比例远大于 SVOC,但是随着温度的增加,IVOC 比例从 80%±18% (40 °C) 降至 47%±10% (200 °C),而 SVOC 比例从 4%±1% (40 °C) 增至 27%±4% (200 °C),其余部分主要由 $C_{10}\sim C_{11}$ VOC 组成。这是因为排放物主要由 C_xH_y 、 C_xH_yO 以及 C_xH_yS 组成,而碳原子数量直接影响有机化合物的熔沸点,碳原子数越多,分子量越大,分子间作用力越强,其熔沸点越高,因此温度较低时,IVOC 比例较大,但随着温度升高,SVOC 比例逐渐增加,IVOC 由于热裂解作用产生 VOC,其比例减小。此外,芳烃的排放因子随着温度升高呈增加趋势,且当温度大于 140 °C 时,排放物中的芳烃比例明显增加,说明在沥青混合料拌和过程中的高温作用下会释放出大量芳烃,在实际拌和生产过程中应加以控制,因为芳烃中的多环芳烃具有很强的致癌性。

图 4 为温度对多环芳烃及 n 链烷烃排放因子的影响。

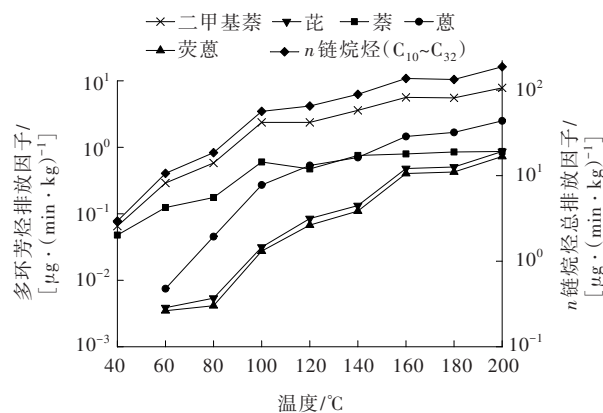


图4 温度对排放物中多环芳烃及 n 链烷烃排放因子的影响

由图 4 可知:多环芳烃和 n 链烷烃的排放因子均随着温度的升高而增加,在 60 °C 和 140 °C 条件下, n 链烷烃的排放因子分别为 10.64 $\mu g/(min \cdot kg)$ 和 89.21 $\mu g/(min \cdot kg)$,而在相同条件下,多环芳烃中的二甲基萘的排放因子最大,荧蒽的排放因子最小,且 140 °C 条件下二甲基萘和荧蒽的排放因子分别为 60 °C 条件下的 12.4 倍和 31.6 倍,表明温度对多环芳烃和 n 链烷烃的排放因子具有显著影响。然而同一温度下,多环芳烃的排放因子和 n 链烷烃的排放因子存在显著差异, n 链烷烃的排放因子远大于多环芳烃,分析原因为多环芳烃的释放量仅与沥青本身含有的多环芳烃有关,而 n 链烷烃可以通过热裂解作用由长链物质形成,且 $C_{10}\sim C_{12}$ 的沸点较低,在高温作

用时易挥发,但烷烃的毒性比多环芳烃弱。

2.3 光照对沥青排放物特征的影响

图5为沥青在光照条件下排放因子、SOA转化因子以及排放的IVOC、SVOC和芳香烃的体积分数。

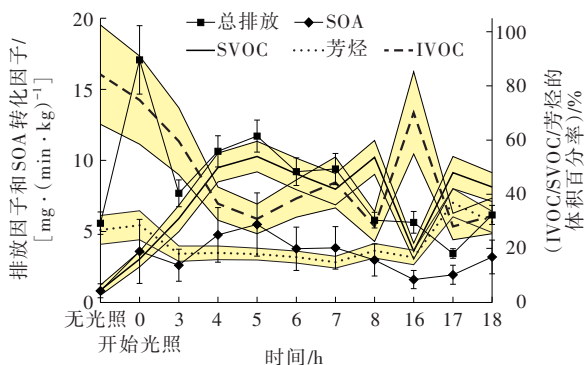


图5 光照对沥青排放物特征的影响

由图5可知:① 经光照之后沥青的总排放因子明显大于无光照条件,开始光照时的总排放因子为无光照条件下的3倍。开始光照之后,随着光照时间增加,总排放因子总体呈减小趋势。此外,开始光照后的SOA转化因子均大于无光照条件,但是开始光照后,SOA转化因子总体呈先增加后减小的趋势,在光照5 h时达到峰值,分析其原因是SVOC在光照前5 h内显著增加,而SVOC是转化成SOA的重要贡献体;② 未经光照时,沥青排放物中IVOC的比例超过80%,经光照之后,随着光照时间的增加,IVOC的比例逐渐减小,太阳辐射4 h后,排放物中IVOC的比例基本维持为30%~40%,光照16 h后出现了异常的恢复现象,然后又迅速减小至30%~40%。而排放物中SVOC的比例变化恰好与IVOC相反,无光照时排放物中SVOC的比例为4.5%,开始光照后,其比例迅速增加,在5 h后达到峰值(53.9%),且此后其比例基本维持稳定,光照16 h后却出现异常减小,这可能是由于SVOC中的长链物质在紫外光的催化作用下分解所致,具体表现为SVOC比例减小,IVOC比例增加。

此外,相比无光照时,开始光照时芳烃比例略有增加,光照后3 h内芳烃比例迅速减小,随后16 h内一直保持稳定,光照18 h后,其比例和无光照时基本相同,说明光照对芳烃的影响较小。然而,光照对芳烃中单环芳烃和多环芳烃的比例影响较大,光照3 h内芳烃中单环芳烃的比例迅速减小,随后缓慢减小,而多环芳烃的比例变化正好与单环芳烃相反,说明

光照会促进沥青释放出更多的多环芳烃(图6)。

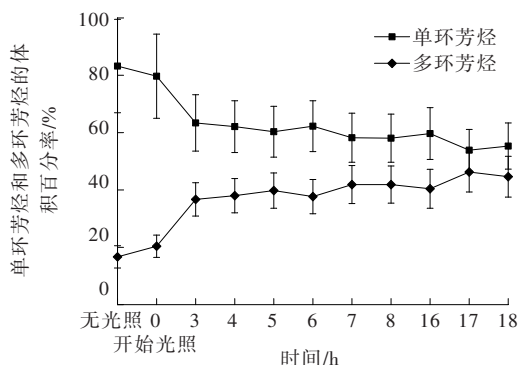


图6 光照对排放物中单环芳烃和多环芳烃体积分数的影响

3 结论

(1) 沥青排放物的组分信息随着温度的变化而变化,其成分复杂多样,主要包括直链和支链烷烃、环状烷烃、单环芳烃和多环芳烃及其衍生物,其中烷烃含量最高,此外,排放物中包含蒽、萘、二甲基萘、芘、荧蒽等对人体和环境有害的物质。

(2) 沥青排放 C_xH_y 化合物中烷烃为主要化学成分,而沥青排放的 C_xH_yS 化合物中,芳烃含量最高。60℃时排放物中主要为IVOC,140℃时排放物中主要为IVOC和SVOC。

(3) 沥青的排放因子和SOA转化因子随着温度的升高而增加,温度低于140℃时,沥青的排放因子和SOA转化因子具有较强的温度敏感性。

(4) 沥青产生的IVOC和SVOC是潜在生成SOA的重要前体物,不同温度下沥青排放物中IVOC的比例远大于SVOC。而随着温度和光照时间的增加,IVOC比例逐渐减小,SVOC比例逐渐增加。

(5) 芳烃的排放因子随着温度升高呈增加趋势,而光照作用对排放物中的芳烃总量影响并不显著,但光照作用下单环芳烃比例逐渐减小,多环芳烃比例逐渐增加,表明光照会促使沥青释放出更多的多环芳烃。

参考文献:

- [1] 侯梦阳.高速公路沥青路面预防性养护[J].交通世界, 2021(36):84-85.
- [2] 蒋忠海,周亮兵,郑月云.高温天气下沥青路面温度预测

- 研究[J]. 中外公路,2021,41(6):87-89.
- [3] 郭立成,徐希忠,曾国东,等. 基于法国路面设计方法的全厚式沥青路面结构性能分析[J]. 中外公路,2021,41(6):90-94.
- [4] 王耀,周敬,杨坤,等. 波形沥青防水板作为防水层的大坡度屋面施工技术[J]. 建筑技术开发,2021,48(4):41-42.
- [5] 金立新,徐凤. 波形沥青板坡屋面防水保温系统施工技术研究[J]. 建筑技术开发,2021,48(12):71-72.
- [6] 许巍,杨斌. SBS/橡胶粉复合改性生物沥青高温性能研究[J]. 湖南交通科技,2021,47(4):77-82.
- [7] 金跃飞. 基于动态剪切流变试验的沥青高温性能评价[J]. 城市道桥与防洪,2021(12):170-173,21-22.
- [8] 刘云亮,齐琳,于海涛. 基于OGFC-13沥青混合料高温稳定性的级配优化[J]. 辽宁省交通高等专科学校学报,2021,23(6):1-7.
- [9] 王改霞,董夫强,姜萌萌,等. SBS改性沥青高温存储过程中性能衰减机理的研究[J]. 合成材料老化与应用,2021,50(6):15-18,146.
- [10] KHARE P, MACHESKY J, SOTO R, et al. Asphalt-related emissions are a major missing nontraditional source of secondary organic aerosol precursors[J]. Science Advances, 2020, 6(36): eabb9785.
- [11] 肖月,常郗文,董前坤,等. 道路沥青材料VOCs的指纹组分及其定量分析[J]. 中国公路学报, 2020, 33(10): 276-287.
- [12] LEI M, WU S P, LIU G, et al. VOCs characteristics and their relation with rheological properties of base and modified bitumens at different temperatures[J]. Construction and Building Materials, 2018, 160: 794-801.
- [13] AUTELITANO F, BIANCHI F, GIULIANI F. Airborne emissions of asphalt/wax blends for warm mix asphalt production[J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 164: 749-756.
- [14] 吴少鹏,余嫚,陈美祝. 沥青挥发物的研究进展[J]. 石油沥青,2011,25(3):1-6.
- [15] 唐荣志,王辉,刘莹,等. 大气半/中等挥发性有机物的组成及其对有机气溶胶贡献[J]. 化学进展,2019,31(1):180-190.
- [16] LI L P, WU S P, LIU G, et al. Effect of organo-montmorillonite nanoclay on VOCs inhibition of bitumen[J]. Construction and Building Materials, 2017, 146: 429-435.
- [17] 邱延峻,罗浩原,张家康,等. 热拌与温拌沥青路面生产施工排放物对比[J]. 长安大学学报(自然科学版),2020,40(1): 30-39.
- [18] 龙永双,吴少鹏,肖月,等. 基于PY-GC-MS的沥青VOCs挥发规律研究[J]. 武汉理工大学学报(交通科学与工程版),2018,42(1): 1-6.
- [19] MA P K, ZHAO Y, ROBINSON A L, et al. Evaluating the impact of new observational constraints on P-S/IVOC emissions, multi-generation oxidation, and chamber wall losses on SOA modeling for Los Angeles, CA[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2016, 17(15): 9237-9259.
- [20] ZHAO Y L, HENNIGAN C J, MAY A A, et al. Intermediate-volatility organic compounds: A large source of secondary organic aerosol[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(23): 13743-13750.
- [21] GENTNER D R, ISAACMAN G, WORTON D R. Elucidating secondary organic aerosol from diesel and gasoline vehicles through detailed characterization of organic carbon emissions[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2012, 109(45): 18318-18323.