

气溶胶中正构烷烃单体化合物稳定碳同位素分布特征初步研究*

成 玉 盛国英 闵育顺 傅家谟

(中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640)

邵 波 王先彬

陈立民

(中国科学院兰州地质研究所, 兰州 730000) (复旦大学环境科学与工程系, 上海 200433)

摘要 不同来源的气溶胶中正构烷烃(C_{15} — C_{31})稳定碳同位素的分布特征有比较明显的区别。以低等陆生植物为主的高原清洁区,其气溶胶中正构烷烃 $\delta^{13}C$ 较轻($-29.93\text{‰} \sim -28.14\text{‰}$),随碳数的增加, $\delta^{13}C$ 为较平缓的曲线;以高等植物为主的海滨清洁区,正构烷烃 $\delta^{13}C$ 分布亦为较平缓的曲线,但 $\delta^{13}C$ 较前者稍重,为 $-28\text{‰} \sim -27\text{‰}$;人为污染严重的城市区,气溶胶正构烷烃 $\delta^{13}C$ 为 $-29\text{‰} \sim -25\text{‰}$,且随碳数的增加有较大的变化。

关键词 稳定碳同位素,正构烷烃,清洁区,污染区,气溶胶。

Preliminary Study on Stable Carbon Isotope Distribution of Individual *n*-Alkanes in Aerosols

Cheng Yu Sheng Guoying Min Yushun Fu Jiamo

(Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 510640)

Shai Bo Wang Xianbin

Chen Limin

(Lanzhou Ins. of Geology, Chinese Academy of Sciences, 730000) (Dept. of Environ. Sci. and Eng., Fudan Univ., Shanghai, 200433)

Abstract There are obvious difference on stable carbon isotope($\delta^{13}C$) distribution of individual *n*-alkanes(C_{15} — C_{31}) in aerosols from different sources. $\delta^{13}C$ of individual *n*-alkanes in aerosols from plateau cleaning zone where mainly grow grass are light ($-29.93\text{‰} \sim -28.14\text{‰}$). In this zone, the curves of $\delta^{13}C$ distribution are gentle and small change occurs with the increasing carbon numbers of *n*-alkanes. $\delta^{13}C$ of *n*-alkanes in aerosols from seashore cleaning zone where grow lot of plants are $-28\text{‰} \sim -27\text{‰}$ and slightly heavier than that from plateau cleaning zone. The curves of $\delta^{13}C$ distribution in seashore aerosols are similar to that from plateau. $\delta^{13}C$ of *n*-alkanes in aerosols from polluted urban area are $-29\text{‰} \sim -25\text{‰}$. $\delta^{13}C$ have obvious changes with carbon numbers of *n*-alkanes. Their curves of $\delta^{13}C$ distribution are different from those of cleaning zones.

Keywords stable carbon isotope, *n*-alkanes, cleaning zone, polluted area, aerosol.

稳定碳同位素可以指示物质的来源或成因,从而被应用于许多研究领域。随着GC-C-MS碳同位素在线分析技术的不断发展和完善,可以从样品中获得十分丰富的分子级碳同位素指纹信息。目前对原油、生油岩和沉积物中正构烷烃 $\delta^{13}C$ 研究较多,用于油气成因、油-源

对比、油气复合关系及油气运移方向判断等研究中^[1-5]。关于气溶胶中正构烷烃单体化合物

* 国家自然科学基金资助项目(Project Supported by National Natural Science Foundation of China): 49375249

成玉:女,38岁,理学博士,现在复旦大学环境科学与工程系工作

收稿日期:1997-07-05

$\delta^{13}\text{C}$ 研究, 国内外鲜见报道. 笔者运用 GC-C-MS 分析方法, 初步分析研究了青藏高原五道梁和珠江三角洲地区气溶胶中正构烷烃单体化合物 $\delta^{13}\text{C}$ 分布特征, 表明清洁区和污染区气溶胶中正构烷烃单体化合物 $\delta^{13}\text{C}$ 分布有比较明显的区别.

1 采样与实验

1.1 采样

使用大流量 (1.05—1.20 m³/min) 总悬浮颗粒物 (TSP) 和可被吸入颗粒物 (RSP) 采样器以及 200 mm × 250 mm 石英滤膜, 连续采集 24 h.

滤膜和玻璃器皿等使用前要清洗和灼烧^[6,7]. 样品放入广口瓶中, 加入约 5 ml 甲醇或二氯甲烷, 防止微生物生长. 瓶口用 Teflon 带封口, -18℃ 保存至分析.

样品取自青藏高原五道梁和珠江三角洲的广州、深圳和香港等城市和地区. 采样地点及有关数据见表 1.

1.2 正构烷烃的分离

将样品剪成细条带状, 用二氯甲烷超声抽提 4 次, 每次 15 min, 每次用 100 ml 二氯甲烷溶液. 抽提液浓缩、过滤后, 经硅胶层析柱分离, 正己烷冲淋部分为正构烷烃组分^[6].

表 1 气溶胶样品采集地点及有关数据

样号	类型	日期/年-月-日	地 点	环 境 特 征
QW	TSP	1993-09-12	青藏高原五道梁	清洁区, 草原, 人烟稀少
HK5	TSP	1995-03-16	香港鹤咀	清洁区, 海滨, 高等植物茂密
HK6	RSP	1995-03-16	香港鹤咀	清洁区, 海滨, 高等植物茂密
GY11	TSP	1994-11-30	广州广雅中学	工业区, 煤型污染为主
QF11	TSP	1994-11-22	广州天河路	交通区, 油型污染为主
SNH	TSP	1994-08-29	深圳南湖小学	商业区, 油型污染为主

1.3 GC-C-MS 在线分析

仪器由色谱 (GC)、氧化炉 (C)、同位素质谱仪 (IRMS) 和计算机 4 部分组成 (图 1), 其中 GC 为 Varian 3400, 同位素质谱仪为 Finnigan Mat-252.

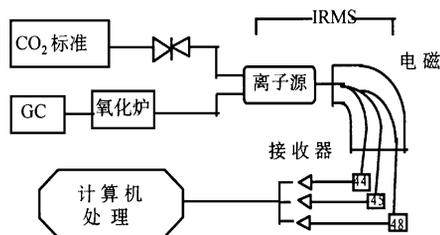


图 1 GC-C-MS 系统示意图

GC 条件: 色谱柱为 SE-54 (30 m × 0.25 mm i. d. × 0.33 μm 涂层). 载气为 He, 分流 40 ml/min. 70℃ 起温 (保持 2 min), 以 3℃/min 升至 130℃ (保持 2 min), 再以 0.5℃/min 升至 137℃ (保持 2 min), 最后以 3℃/min 升至 270℃ (保持 20 min).

IRMS 条件: 载气为 He, 压力 13 Pa, 分流 4 ml/min, 高压 8.9 kV, 发射电流 1.4 mA, 灯丝电流 1.6 A, 流窗开 1/2 圈.

$\delta^{13}\text{C}$ 计算:

$$\delta^{13}\text{C}(\text{‰}) = \left[\frac{R_{\text{样}} - R_{\text{标}}}{R_{\text{标}}} \right] \times 1000$$

$$R = {}^{13}\text{C} / {}^{12}\text{C}$$

$R_{\text{标}}$ 为 PDB 标准 (美国南卡罗来纳州白垩系皮狄组美洲拟箭石, Craig, 1957). $\delta^{13}\text{C}$ 分析误差为 $\pm 0.21\text{‰}$.

2 结果与讨论

2.1 清洁区

清洁区样品取自 2 个地区, 一是青藏高原五道梁, 二是香港海滨区. 青藏高原五道梁样品中正构烷烃单体化合物 $\delta^{13}\text{C}$ 为 $-29.93\text{‰} \sim -28.14\text{‰}$, 除 $n\text{C}_{17}$ 、 $n\text{C}_{26}$ 和 $n\text{C}_{31}$ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 较重以外, 其余一般均为 -29‰ 左右, 呈较平缓的曲线. 香港海滨气溶胶中正构烷烃单体化合物 $\delta^{13}\text{C}$ 为 $-28\text{‰} \sim -27\text{‰}$ 之间, 其中 $n\text{C}_{17}$ 、 $n\text{C}_{19}$ 、 $n\text{C}_{24}$ 和

nC_{30} 相对较重之外, 其余 $\delta^{13}C$ 变化不大, 亦呈较平缓的曲线(图2). 香港样品较五道梁样品重约2‰.

青藏高原五道梁植被发育较差, 基本没有高等植物, 而以草本植物为主, 人为活动较少. 可以认为, 以草本植物为主的清洁区, 气溶胶中正构烷烃 $\delta^{13}C$ 较轻. 香港海滨高等植物茂盛, 虽然也属清洁区, 但不免仍会受到周围污染源的影响^[7], 其正构烷烃 $\delta^{13}C$ 分布虽然与青藏高原相似, 但较重. HK5和HK6为同步采样, 前者 $< 10\mu m$ 为可被吸入的细粒部分(RSP), 后者为总悬浮颗粒(TSP). 从图2中可以看出, 同一地点的样品, 尽管正构烷烃在不同粒径上的分布有比较明显的不同^[8], 但是不同粒度的气溶胶中正构烷烃 $\delta^{13}C$ 分布范围基本相近, 这恰好说明两者同源. 而不同地区、不同类型植物的分布, 对气溶胶正构烷烃 $\delta^{13}C$ 分布影响较大.

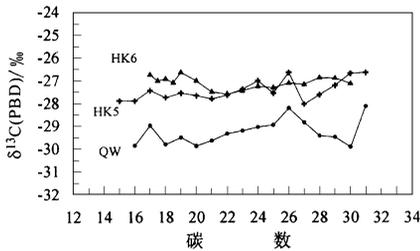


图2 清洁区气溶胶正构烷烃单体化合物 $\delta^{13}C$ 分布

2.2 煤型污染

以广州荔湾工业区(GY)为代表. 有少量高等植物和汽车尾气的输入, 但以煤型燃烧污染为主. 其正构烷烃单体化合物 $\delta^{13}C$ 分布曲线与清洁区有较大的区别, 特征为 nC_{17} — nC_{19} 的 $\delta^{13}C$ 较重(-26% 左右), 而后 $\delta^{13}C$ 曲线随碳数的增加而迅速下降, nC_{21} 以后, 则随碳数的增加, $\delta^{13}C$ 逐渐变重(图3, GY11).

2.3 油型污染

以广州天河路(QF)、深圳罗湖商业区(SNH)为代表, 以机动车尾气输入为主, 少量高等植物输入. 其正构烷烃 $\delta^{13}C$ 分布与煤型污染有明显的区别, 基本随正构烷烃碳数的增加而增加(图3), nC_{20} 以前 $\delta^{13}C$ 值较煤型污染同碳

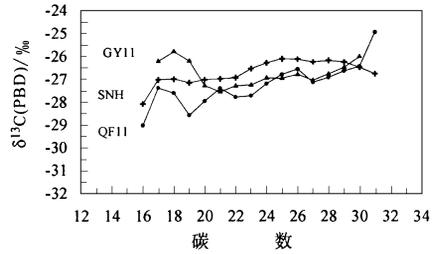


图3 污染区气溶胶中正构烷烃单体化合物 $\delta^{13}C$ 分布

数正构烷烃轻1‰—3‰, nC_{20} 以后的 $\delta^{13}C$ 与煤型污染源的同碳数 $\delta^{13}C$ 基本相当. 一般高碳奇数正构烷烃(C_{27} , C_{29} , C_{31})来源于高等植物蜡的排放^[9], 两种类型的污染区气溶胶中高碳数正构烷烃也是来源于高等植物蜡, 故该区气溶胶中 nC_{27} — nC_{31} 与香港海滨区的相同碳数正构烷烃的 $\delta^{13}C$ 相同.

2.4 姥鲛烷和植烷 $\delta^{13}C$ 特征

姥鲛烷(P_r)和植烷(Ph)分别是 nC_{17} 、 nC_{18} 的异构体. 不同来源的气溶胶中姥鲛烷和植烷 $\delta^{13}C$ 的分布特征差别很大(图4). 清洁区来源的气溶胶, 其姥鲛烷、植烷的 $\delta^{13}C$ 与 nC_{17} 和 nC_{18} $\delta^{13}C$ 接近, 呈平滑曲线(QW和HK6). 而来源于污染区的气溶胶, 无论是煤型污染还是油型污染, 其姥鲛烷、植烷的 $\delta^{13}C$ 与 nC_{17} 、 nC_{18} $\delta^{13}C$ 相差很大(QF11和GY11), 相差约4‰, 呈明显的“V”型曲线.

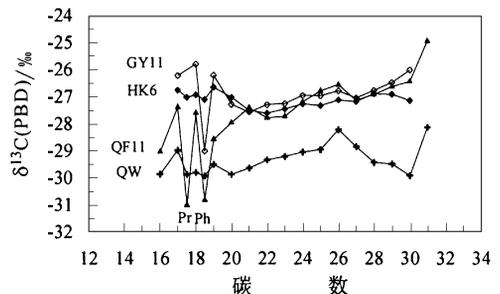


图4 不同来源气溶胶中正构烷烃及姥鲛烷和植烷 $\delta^{13}C$ 分布

3 结论

(1) 以草本植物为主的清洁区, 气溶胶中正构烷烃单体化合物 $\delta^{13}C$ 分布呈较平缓的曲线, $\delta^{13}C$ 值为 -29.93% — -28.14% . 以高等植物

为主的清洁区,气溶胶中正构烷烃单体化合物 $\delta^{13}\text{C}$ 分布亦呈较平缓的曲线, $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -28‰ ~ -27‰ 。

(2)与清洁区对比,污染区气溶胶中正构烷烃单体化合物 $\delta^{13}\text{C}$ 分布有比较明显的变化。煤型污染为主的工业污染区,在 $n\text{C}_{20}$ 之前, $\delta^{13}\text{C}$ 较重, $n\text{C}_{18}$ 处达最重值,而后随碳数的增加变轻, $n\text{C}_{22}$ 之后有逐渐变重的趋势。油型污染为主的交通区或商业区, $\delta^{13}\text{C}$ 虽有波动,但总体上其分布有随正构烷烃的碳数增加不断变重的趋势。

(3)清洁区气溶胶中姥鲛烷和植烷 $\delta^{13}\text{C}$ 与 $n\text{C}_{17}$ 、 $n\text{C}_{18}$ $\delta^{13}\text{C}$ 相差较小。而污染区,不论是煤型污染还是油型污染,其姥鲛烷和植烷 $\delta^{13}\text{C}$ 与 $n\text{C}_{17}$ 和 $n\text{C}_{18}$ $\delta^{13}\text{C}$ 相差很大(约4‰),呈明显的“V”型分布。

参 考 文 献

1 Bjoroy M et al. · Variation in stable carbon isotope ratios of individual hydrocarbons as a function of artificial maturity. *Advances in Org. Geochem.*, 1991, **19**(1—3): 89—105

2 Cdlistar J W. Partial resolution of sources of *n*-alkanes in the saline portion of parachute Greek Member, Green River Formation (Piceance Greek Basin, Colorado). *Org. Geochem.*, 1994, **21**(6/7): 645—659

3 Ishiwatari R. Carbon isotope composition of individual *n*-alkanes in recent sediments. *Org. Geochem.*, 1994, **21**(6/7): 801—808

4 盛国英等. 正构烷烃单体化合物碳同位素分布初探. *沉积学报*, 1991, **9**(增刊): 21—25

5 张正文等. 鄂尔多斯盆地中、古生界原油轻烃单体系列碳同位素研究. *科学通报*, 1992, **37**(3): 248—251

6 成玉等. 大气气溶胶中多环芳烃的定量分析. *环境化学*, 1996, **15**(4): 360—365

7 成玉等. 珠江三角洲地区气溶胶中间四联苯的检出及其环境意义初探. *科学通报*, 1997, **42**(7): 728—730

8 Schneider J K, Bagosian R B. Particle size distributions of *n*-alkanes and 210Pb in aerosols of the coast of Peru. *Nature*, 1983, **304**: 429—432

9 Simoneit B R T and Mazurek M. Organic matter of the troposphere—Natural background of biogenic lipid matter in aerosols over the rural western United States. *Atmos. Environ.*, 1982, **16**: 2139—2159

被引频次最多的50种中国科技期刊

名次	被引刊名	1989—1995年 历年被引		名次	被引刊名	1989—1995年 历年被引	
		被引次数	总次数			被引次数	总次数
1	分析化学	1497	2110	26	物理化学学报	258	307
2	科学通报	1227	1865	27	中华肿瘤杂志	253	452
3	高等学校化学学报	932	1165	28	光谱学与光谱分析	248	292
4	中国科学 B	636	950	28	中国农业科学	248	546
5	分析试验室	540	703	30	地球物理学报	247	466
6	植物学报	520	1034	31	中华妇产科杂志	243	366
7	化学学报	436	787	32	生物化学与生物物理进展	236	445
8	理化检验化学分册	429	590	33	高分子材料科学与工程	232	253
9	物理学报	408	638	33	植物生理学报	232	577
10	植物生理学通讯	372	807	33	作物学报	232	446
11	冶金分析	364	438	36	岩矿测试	228	272
12	光学学报	362	480	37	金属学报	226	377
13	中华医学杂志	356	779	37	中西医结合杂志	226	553
14	中华内科杂志	347	647	39	应用化学	224	276
15	中国科学 A	344	550	39	中华骨科杂志	224	411
16	中华外科杂志	319	672	41	中国病理生理杂志	223	256
17	中华血液学杂志	315	479	42	上海免疫学杂志	220	356
18	中国中药杂志	313	315	43	生物化学与生物物理学报	219	367
19	药学报	304	635	44	中华病理学杂志	218	330
20	中国免疫学杂志	295	396	45	自动化学报	217	281
21	化学通报	283	463	46	药物分析杂志	216	328
22	中草药	281	549	47	食品科学	215	304
23	化学试剂	274	421	48	中国地方病学杂志	214	311
24	环境科学	263	415	49	电子学报	212	286
25	中华心血管病杂志	260	387	49	高分子学报	212	247