

广州大气气溶胶总悬浮颗粒物(TSP)中的有机示踪化合物*

唐小玲^{1,2**} 倪金龙³

(1. 山东科技大学化学与环境工程学院, 青岛, 266590; 2. 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, 广东省环境资源利用与保护重点实验室, 广州, 510640; 3. 山东科技大学地质科学与工程学院, 青岛, 266590)

摘 要 为了解广州市气溶胶中有机示踪化合物的分布特征, 采用 N,O-双(三甲基硅烷基)三氟乙酰胺(BSTFA)衍生化预处理技术和 GC/MS 分析技术, 于 2002—2003 年对广州市大气气溶胶中的有机示踪化合物进行了定性和定量分析. 结果表明, 脱水糖类、 β -谷甾醇、脱氢松香酸主要来源于生物质燃烧; 葡萄糖、果糖、蔗糖、海藻糖等主要来源于土壤的再悬浮; 藿烷类、甾烷类化合物主要来源于化石燃料的燃烧; 胆甾醇可以作为肉类烹饪等餐饮源的有机示踪物. 广州市大气中所检测到的所有糖类化合物与植物蜡的浓度比值春、秋两季较高, 这可能与春天是植物叶片扩张和耕耘播种的季节、秋天是果实成熟和农作物收割的季节有关.

关键词 广州, 有机示踪化合物, 糖类化合物, 藿烷类化合物, 胆甾醇.

生物标志物(Biomarkers), 是指生物体死亡之后, 在沉积及成岩作用过程中在微生物、埋藏(温度、压力)和无机催化作用的影响下, 经过物理化学反应, 最终生成的稳定有机化合物^[1]. 这类化合物具有确定的化学结构, 与其生物来源前身有一定的结构联系或相关性, 从而具有示踪作用. 生物标志物最早被广泛地应用于有机地球化学的研究领域中, 在石油成因与演化方面的研究中起了很大作用. Simoneit 等^[2]首先将生物标志物引入到大气气溶胶有机物的研究中, 这些标志物能够用于指示有机污染物的来源, 也就是我们通常所说的有机示踪化合物.

国外有机示踪化合物方面的大量研究表明, 烃类中的木质素和三萜烷系列可以作为陆源高等植物来源的示踪物; 胆固醇是烹饪肉类食品最有用的示踪物之一; 植物甾醇类、左旋葡聚糖、氨基化合物和腈被认为是生物质燃烧的示踪物; 葡萄糖、蔗糖、海藻糖和糖类多羟基化合物(山梨糖醇、木糖醇)是表层土壤的示踪物^[3-5]. Simoneit 等^[3-6]的近几年研究表明, 各种来源中包含的生物标志物有烃类、酸类、含氮化合物、邻苯二甲酸盐(或酯)和磷酸盐、醇类和糖类等. 然而, 因受到缺少有效的有机示踪化合物检测方法的限制, 国内的相关研究还为之甚少^[7-9].

本文针对国际上文献中已报道的几类重要的有机示踪化合物, 对广州大气气溶胶总悬浮颗粒物(TSP)样品进行了定性定量测定, 以了解广州大气中这些化合物的浓度水平和季节特征, 讨论它们所反映出的广州大气污染的特点, 为利用有机示踪技术进行化学质量平衡模式(Chemical Mass Balance, CMB)和正矩阵因子分解法(Positive Matrix Factorization, PMF)^[10]源解析提供基础.

1 实验方法

1.1 标准品

标准样品: 左旋葡聚糖(99%)(Aldrich, USA); β -谷甾醇(97%)(Fluka, USA); 胆甾醇(95%)、豆甾醇(95%)(Acros Organics, USA); 蔗糖、海藻糖、葡萄糖(广州金华大化学试剂有限公司).

1.2 GC-MS 仪器测定

定量分析是在气相色谱(HP5890GC)/质谱(HP5972MS)上完成的, 所用毛细管柱为 HP-5(25 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.25 μ m)(GC/MS 和毛细管柱均为美国惠普公司生产). 实验条件如下: 进样口温度为 290 $^{\circ}$ C, 离子源温度为 180 $^{\circ}$ C, 无分流进样. 柱温: 起始 80 $^{\circ}$ C, 保持 5 min, 以 4 $^{\circ}$ C $\cdot$ min⁻¹升温至 290 $^{\circ}$ C, 保

2011 年 6 月 7 日收稿.

* 中国科学院知识创新工程项目(KZCX3-SW-121); 国家自然科学基金项目(40343006)资助.

** 通讯联系人, Tel: 13792454834; E-mail: tangxl318@sina.com

持 20min.

1.3 样品的采集

采样点设在广州市老城区荔湾和新城区五山,采样仪器为武汉天虹 TSP 大流量采样器 (TH-1000, 武汉天宏智能仪表厂),流速为 $1.05 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. 石英滤膜采样 (QM-Whatman, $20.3 \text{ cm} \times 25.4 \text{ cm}$), 采样前滤膜置于马弗炉中 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 4 h, 样品称重前置于 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 、相对湿度 50% 的恒温恒湿箱中平衡 24 h, 然后低温保存. 采样时间为 2002 年 6 月到 2003 年 6 月, 各采样点每周采集 1 个 TSP 样品, 样品采集时间为上午 10:30 至次日上午 10:30, 同时记录温度、湿度、风速、风向等各种气象数据.

1.4 样品的预处理

将滤膜剪碎至棕色瓶子中, 样品每次都加二氯甲烷: 甲醇 ($V:V=2:1$) 的混合溶剂 50 mL 左右, 加入 4 mg 回收率指示物氘代碳二十四烷 ($n\text{-C}_{24}\text{D}_{50}$), 超声 3 次过滤 2 次至 250 mL 圆底烧瓶中, 将样品旋转蒸发至 1 mL 左右, 用高纯氮气氮吹, 转移到细胞瓶中, 保存在冰箱中待进样分析. 进样前样品用可加热的氮吹装置定容到 0.4 mL, 然后用微量注射器取出样品 20 μL 至另一干净的细胞瓶中, 进行衍生化实验. 注意事先必须估计每天进样的个数, 第一天衍生化样品的个数基本上是第二天仪器可以进样的个数 (假设一批 10 个样品), 用氮气装置吹干样品, 每吹干一个样品, 在此样品里立即加衍生化试剂 BSTFA 20 μL , 吡啶 10 μL , 快速密封, 再吹干第二个样品, 依次操作. 等这批样品都加好衍生化试剂且密封好后, 放在 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱里 3 h, 充分衍生化, 进样前将衍生化好的样品吹干, 加溶剂正己烷 20 μL , 然后进样, 整个过程都尽量在严格无水的环境中进行 (选择湿度较小季节如秋冬季进行样品处理且迅速密封已处理好的样品). 第二天再重复上面的操作, 以防止样品因放在空气中太长时间而发生水解.

1.5 质量控制与质量保证 (QC/QA)

化合物主要是依据标准品、质谱图资料以及质谱碎片离子进行定性, 用内标标准曲线法进行定量, 化合物的检测限范围为 $0.05\text{—}4 \text{ ng} \cdot \mu\text{L}^{-1}$. 加标空白左旋葡聚糖、蔗糖和胆甾醇的回收率分别为 80.1%—105.6%、82.3%—108.9% 和 84.2%—116.8%. 氘代碳二十四烷的回收率为 69.3%—115.0%. 野外空白实验表明, 主要的污染物是邻苯二甲酸酯类物质, 很少量的丙三醇、十六脂肪酸和十八脂肪酸 (低于实际样品中该化合物含量的 5%). 因此, 这些污染物不影响待测化合物的定性和定量. 下文所列数据均为两个采样点的平均值.

2 结果与讨论

2.1 糖类化合物

糖类化合物代表生物圈内植物进行光合作用的主要产物. 它们占到维管植物组织内重量的 75% 左右, 在维管植物组织内主要是多聚糖结构 (纤维素、半纤维素和果胶等)^[11]. 在大气中, 糖类化合物主要分为 3 大种类: 第一类, 单糖和二糖中的一些主要糖类化合物, 如葡萄糖、蔗糖和海藻糖等; 第二类, 脱水糖, 如左旋葡聚糖、甘露糖和半乳糖等^[3-5, 12]; 第三类, 糖醇, 如山梨糖醇、甘露糖醇、木糖醇、阿拉伯糖醇、赤藻糖醇和甘油. 广州市气溶胶 TSP 样品中检测出的一些糖类化合物见表 1, 它们的 GC/MS 色谱图和分子结构分别见图 1 和 2 所示.

第二类脱水糖主要来源于生物质燃烧产物中^[12], 受森林大火的影响很大, 而第一类主要糖类化合物和第三类糖醇类化合物几乎不受森林大火的影响^[13]. 马社霞等^[14]采集了广州市的植物作了原样和燃烧后产物的分析, 燃烧前植物中的糖类主要是葡萄糖、果糖和甘油, 而在生物质燃烧烟气中主要检测到大量的左旋葡聚糖以及少量的半乳糖、甘露糖和苦杏仁苷, 这为气溶胶中脱水糖类化合物主要来源于生物质的燃烧提供了有力的证据. Simoneit 等^[3]曾用左旋葡聚糖标准样品在水和酸 ($\text{pH } 2$) 中做水解试验, 放置 1 d、3 d、5 d 和 15 d, 结果发现在水中 and 酸中回收率都达到 99% 以上. 因此, 左旋葡聚糖被认为是大气颗粒物中含纤维素生物质燃烧源的有机示踪物^[12, 14-15]. 在广州大气 TSP 样品中检测到 4 种脱水糖, 包括高浓度的左旋葡聚糖和少量的半乳糖、甘露糖和苦杏仁苷. 广州春、夏、秋、冬季的含量分别为 185.9 、 122.5 、 262.0 和 $270.4 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 秋、冬季比春、夏季含量明显高很多, 这与何凌燕等^[8]对北京的研究结果是一致的. 究其原因, 一方面可能是由于秋冬季燃烧植物落叶和农作物秸秆较多, 另一方面也可

能是受广州市的气象条件的影响,如春、夏季雨水较多(这几种糖都是水溶性的),而秋、冬季逆温出现较多。

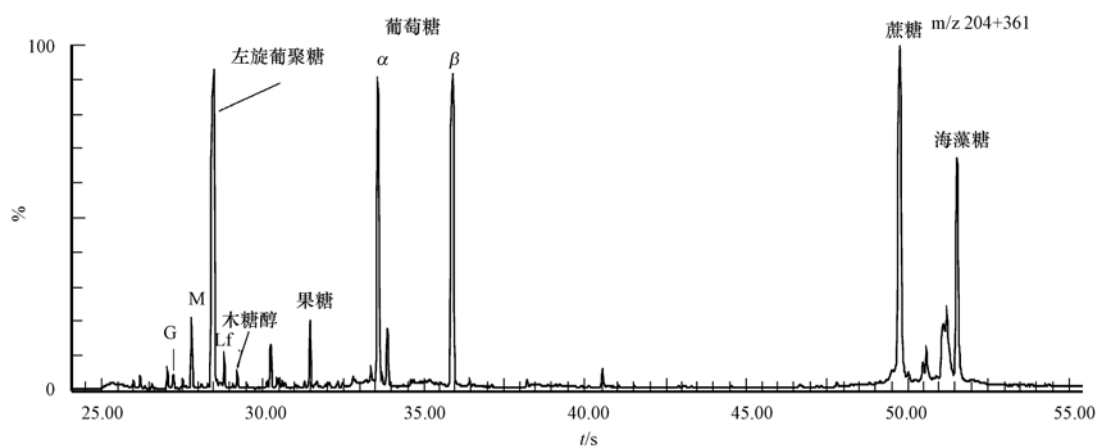


图1 气溶胶中糖类化合物 GC/MS 的甲基硅烷化醚色谱图

(G: 半乳糖; M: 甘露糖; Lf: 苦杏仁苷)

Fig.1 Chromatogram of saccharides for silylated saccharides in atmospheric aerosol

(G: galactosan; M: annosan; Lf: 1,6-Anhydro- β -glucofuranose)

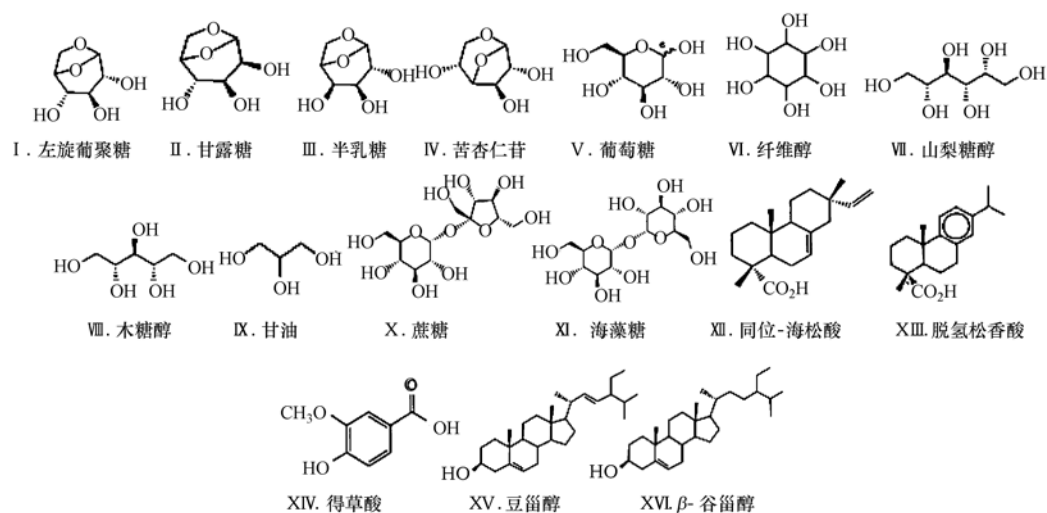


图2 化合物的化学结构

Fig.2 Chemical structure of some compounds

第一类和第三类糖类化合物是土壤有机物的主要组成部分^[5]. Simoneit 等^[5]采集了热带地区的土壤(来自巴西亚马孙古陆)和温和地区的土壤(来自加州的 San Joaquin 山谷和日本本州岛中北岸港富山市),热带地区的土壤中是单糖和二糖,而温和地区的土壤中则以葡萄糖、蔗糖、海藻糖为主,脱水糖在所有土壤样品中含量都非常低. 马社霞等^[14]采集了水稻、生菜、萝卜、香蕉、草莓和桂圆等生长田的表层土、草坪做了定性定量分析,分析结果表明土壤中甘油、木糖醇、果糖、葡萄糖、山梨糖醇、蔗糖、海藻糖等都有存在,这为气溶胶中第一类和第三类糖类化合物主要来源于土壤的再悬浮作用提供了有利的证据. 这些有机物主要来自植物的枯枝落叶等凋落物、根系分泌物、动物及微生物的新陈代谢产物等. 土壤中的有机物进入大气的途径主要有风蚀作用、农作物的耕作和收割、交通建筑和施工等.

广州大气气溶胶中第一类(葡萄糖、蔗糖、果糖、海藻糖)和第三类糖类化合物(甘油、木糖醇、山梨糖醇、纤维醇)总和春、夏、秋、冬各季节的含量分别为 241.5、308.8、351.3 和 229.7 $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$,夏、秋两季节较高. 夏季是植物生长旺季,可能会影响到土壤中这两类糖类化合物的含量,值得今后深入研究. 秋天是农作物成熟的季节且秋天落叶也较多,所以秋季农作物的耕作和收割以及腐烂于土壤中的落叶对第

一类和第三类糖类化合物浓度的增加均产生重要的影响.

表 1 广州市 TSP 中检测到的有机物的平均含量($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)

Table 1 Mean concentrations of organic matters identified in TSP at the aerosol of Guangzhou($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)									
化合物	春季	夏季	秋季	冬季	化合物	春季	夏季	秋季	冬季
糖类					二萜类				
左旋葡聚糖	161.50	101.35	204.43	187.55	脱氢松香酸甲酯	2.58	2.43	10.26	15.22
甘露糖	14.47	13.78	35.39	47.56	脱氢松香酸	143.46	105.44	127.79	154.27
半乳糖	4.49	3.45	10.11	18.71	同位-海松酸	5.41	1.73	2.31	4.59
苦杏仁苷	5.45	3.94	12.13	16.64	甾类				
蔗糖	91.30	119.98	156.32	89.90	胆甾烷	0.69	4.01	2.59	2.38
海藻糖	18.12	56.62	34.24	13.94	胆甾醇	6.48	8.37	6.70	12.26
α -葡萄糖	36.17	33.89	48.82	28.39	5 α -胆甾烷醇	0.49	0.74	0.76	0.99
β -葡萄糖	46.82	41.01	62.62	36.74	豆甾醇	3.56	3.79	3.25	8.01
α -果糖	13.16	20.82	15.62	13.99	β -谷甾醇	18.99	40.85	29.17	50.35
β -果糖	11.25	14.55	13.22	11.22	酸和酚类				
甘油	15.45	0.39	5.01	16.42	香草酸	2.43	1.58	5.86	12.19
木糖醇	3.65	6.45	6.87	6.14	紫丁香酸	1.94	1.13	3.03	5.17
山梨糖醇	2.79	11.56	4.98	5.19	间苯二酚	0.17	0.04	0.22	1.01
纤维醇	2.77	3.53	3.58	7.73	羟基苯甲酸	3.82	1.85	7.63	17.64

2.2 部分糖类化合物的定性质谱图

图 3(a)为左旋葡聚糖硅烷化醚的质谱图,图中分子离子峰(m/z 378)的丰度很低,再加上一些碎片离子峰如(m/z 363, $\text{M}-\text{CH}_3$)、(m/z 333, $\text{M}-\text{CH}_5\text{Si}$)、(m/z 217, $\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{17}\text{OSi}_2$)、(m/z 204, 基峰, $\text{M}-\text{C}_7\text{H}_{18}\text{OSi}_2$). 其它一些脱水糖(甘露糖、半乳糖和苦杏仁苷)的质谱图与左旋葡聚糖的质谱图类似.

图 3(b)和(c)为蔗糖和海藻糖硅烷化醚的质谱图,这两张图较类似,两张图中都没有显示分子离子峰(m/z 918),且都是以 m/z 361 为基峰,丰度较低的峰为 m/z 635 ($\text{M}-283$), m/z 565 ($\text{M}-353$), m/z 463 ($\text{M}-455$, 即失去葡萄糖硅烷化醚), m/z 451 ($\text{M}-467$, 即失去果糖硅烷化醚), 及 m/z 437 ($\text{M}-481$). 这两张图的不同之处在于 m/z 437、451、217、191 这几个碎片离子峰的强度,定性时再结合保留指数就可以进行准确的定性.

图 3(d)为 α -葡萄糖硅烷化醚的质谱图,图中有 m/z 525 ($\text{M}-\text{CH}_3$), 还有一些碎片离子峰 m/z 147、191、204(基峰)、217.

图 3(e)为 α -果糖硅烷化醚的质谱图,图中有 m/z 525 ($\text{M}-\text{CH}_3$), 还有一些碎片离子峰 m/z 147、191、217.

2.3 不同季节糖类化合物与植物蜡的浓度比值

除了糖类化合物,植物角质层蜡(正构烷烃($\sum \text{C}_{23-34}$))、脂肪醇($\sum \text{C}_{20-30}$)和脂肪酸($\sum \text{C}_{20-32}$)的浓度之和)也占高分子量有机化合物很大一部分. Medeiros et al. [13]测得森林地区大气气溶胶中一些含量较高的糖类化合物(葡萄糖、果糖、左旋葡聚糖、甘露糖、阿拉伯糖和半乳糖). 与植物蜡的比值大致情况如下: 在生长季节的初期,该比值达到 5;随着生长季节的进行,该比值逐渐降低;到晚夏植物的生长和叶片的扩张基本完成的时候,比值降到最低(几乎接近 0);但当初秋植物叶片开始衰老时,该比值又开始上升(比值范围为 2—3),可能与秋季植物蜡的排放与夏季相比呈现下降趋势有关.

广州市大气中所检测到的所有糖类化合物与植物蜡的浓度比值在春、夏、秋、冬四季分别为 1.2、0.7、1.3 和 0.7. 与 Medeiros et al. [13]所测森林地区相比,比值较低,但变化趋势较接近. 广州市该比值秋季最高,其次是春天,夏天和冬天较低. 城市的糖类化合物和植物蜡来源显然比森林地区要复杂得多,但高碳数的正构烷烃、高碳数的脂肪醇和高碳数的脂肪酸主要还是来源于植物. 广州市属于亚热带海洋性季风气候,无霜冻期(但冬天温度处于 0—10 $^{\circ}\text{C}$ 之间还是有一段时间的),所以秋冬季植物基本上不会

大批大批落叶,但植物生长也还是有一定的周期性的.春季植物叶片扩张,农民耕耘播种,比值较高;夏季处于生长旺季,糖类化合物相对于植物蜡的排放要少些,比值较低.植物经过夏季的生长旺季,秋季落叶腐烂和生物质的燃烧都会较多,且秋天是果实成熟和农作物收割的季节,土壤中较多第一类和第三类糖类化合物更容易悬浮于大气中,比值上升.

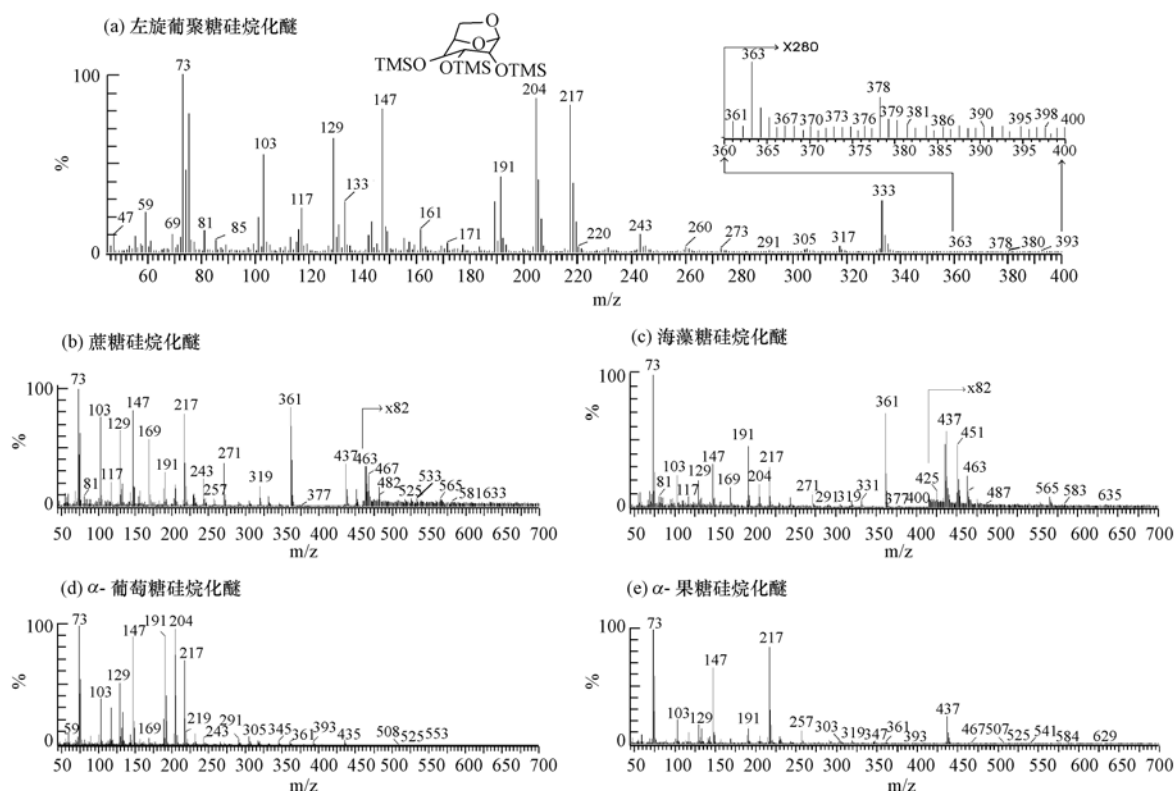


图3 部分糖类化合物硅烷化醚的质谱图

(a) 左旋葡聚糖硅烷化醚, $C_{15}H_{34}O_5Si_3$, 分子量为 378; (b) 蔗糖硅烷化醚, $C_{36}H_{86}O_{11}Si_8$, 分子量为 918;

(c) 海藻糖硅烷化醚, $C_{36}H_{86}O_{11}Si_8$, 分子量为 918; (d) α -葡萄糖硅烷化醚, $C_{21}H_{52}O_6Si_5$, 分子量为 540;

(e) α -果糖硅烷化醚, $C_{21}H_{52}O_6Si_5$, 分子量为 540

Fig. 3 Mass spectrum of some saccharides tritrimethylsilyl ether

2.4 藿烷系列化合物

藿烷主要由地质年代沉积的有机物中原核生物和蓝绿藻菌的细胞膜中的前驱物产生, $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ 藿烷类化合物的性质非常稳定, 在一般条件下不会降解, 因此可以作为化石燃料燃烧源的有机示踪物^[16]. Ts (18α - C_{27} 三降藿烷) 和 Tm (17α - C_{27} 三降藿烷) 普遍存在于大气中, 相对丰度较低, Ts 和 Tm 广泛分布于许多原油与生油岩样品中, Tm 的相对浓度受成熟度的变化影响, 而 Ts 是一个来源指标, 并不受成熟度的影响. 因此, 当原油生油岩的母质相同或者含有类似有机质类型时, Tm/Ts 即可作为成熟度指标^[17].

在早期成岩阶段构型上均以生物构型(*R*)为主, *R* 构型缓慢地转化成 22*S* 和 22*R* 差向异构体呈平衡状态的混合物, 即 *S* 与 (*S* + *R*) 比值为 0.6 左右. 煤的成熟度越高, 其 22*S*/(22*S* + 22*R*) 比例也就越高, 煤烟中升藿烷的 22*S*/(22*S* + 22*R*) 指数在 0.05—0.35 变化, 并随煤的级别增加而增加. 在广州市气溶胶所有样品中检出的藿烷系列化合物碳数范围为 C_{27} - C_{33} (如图 4(a)), 没有 C_{28} . 本研究 C_{31} 升藿烷 22*S* 与 (22*S* + 22*R*) 的比值为 0.56 (表 2), 已接近于平衡点, 与成熟度高的煤和石油中的藿烷分布特征接近; 该平均值与周家斌等^[18] 所测北京城乡结合区 (0.54) 和袁杨森等^[9] 所测北京夏季城区接近, 表明广州和北京的燃料都以成熟度较高的煤和石油为主.

表 2 广州和北京地区大气颗粒物中分子标志物参数

Table 2 The diagnostic ratios of biomarkers in aerosol of Guangzhou and Beijing

比值 *	Pr/Ph	C ₃₁ 升藿烷 22S/(22S + 22R)	$\alpha\alpha\alpha$ C ₂₉ 甾烷 20S/(20S + 20R)	C ₂₉ 甾烷 $\beta\beta/(\alpha\alpha + \beta\beta)$
本研究	1.72	0.56	0.41	0.38
北京冬季城乡结合区 ^[18]		0.54	0.35	0.42
北京夏季城区 ^[9]		0.58	0.45	0.48

* 平均值.

2.5 甾烷

甾烷系列化合物是来自于真核生物(包括藻类和高等植物)的甾醇经历漫长的地质作用(成岩作用)形成的,因而不存在于现代生物质及其燃烧产物中,也不存在于汽油或柴油中,而是主要发现于机油(润滑油)中.在广州市大气中检出了 C₂₇—C₂₉ 规则甾烷,甾烷分布中 $\alpha\beta\beta$ 型相对丰度高于 $\alpha\alpha\alpha$ 型,图 4(b) 和 4(c) 中几乎所有样品都是 C₂₉ 同系物的浓度大于 C₂₇ 同系物的浓度,与 Simoneit et al^[19] 所研究北京、贵阳和广州 3 城市的气溶胶有类似之处,这是典型的非海相石油特征,这些化合物在我国湖泊沉积物原油中很常见^[17]. 本研究有机质的成熟度指标 $\alpha\alpha\alpha$ C₂₉ 甾烷 20S 与 (20S + 20R) 的比值为 0.41 (表 2),比北京冬季城乡结合区^[18] 略高(0.35),比北京夏季城区^[9] 略低(0.45); C₂₉ 甾烷 $\beta\beta$ 与 ($\alpha\alpha + \beta\beta$) 的比值为 0.38,比北京城乡结合区^[18] 和北京夏季城区^[9] 略低(分别为 0.42 和 0.48),说明广州市和北京市所用的化石燃料(如石油)和北京取暖用的煤成熟度都较高,与前面藿烷系列化合物研究结果一致. 这些成熟型甾烷类化合物在气溶胶中的普遍存在揭示了气溶胶普遍受到化石燃料及其燃烧产物的污染,以及地质尘埃的污染.

2.6 γ -蜡烷

γ -蜡烷也存在于广州所有大气样品中,如图 4(a),在许多页岩、原油和沉积物中鉴定出了 γ -蜡烷^[17]. Henderson 等^[20] 提出 γ -蜡烷来源于四膜虫醇,这也是唯一在动物中发现的五环三萜, γ -蜡烷的含量低就表明页岩中动物来源的量很小.

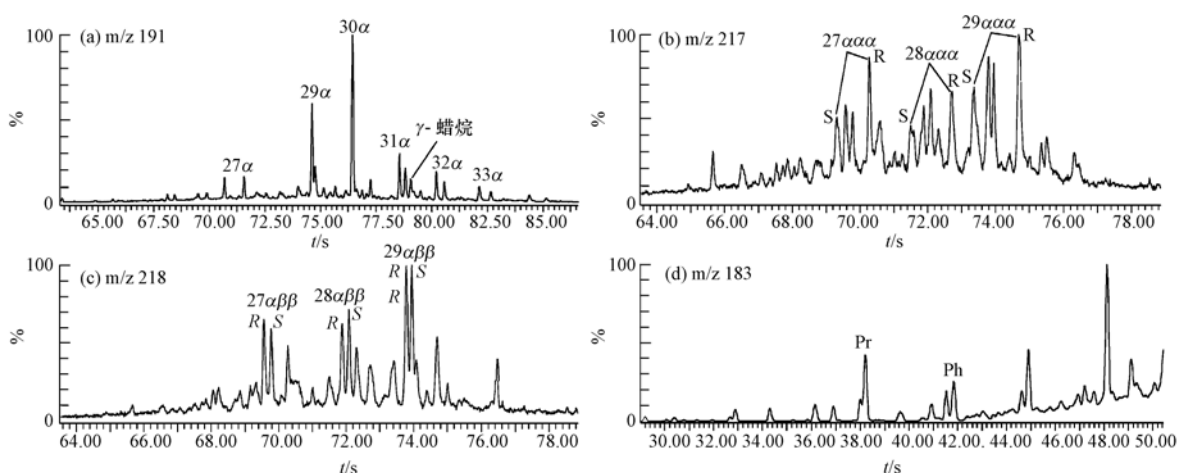


图 4 广州气溶胶中检测到的分子标志物

(a) m/z 191, 三萜烷(17 α (H), 21 β (H)-藿烷, 图中数字指碳的个数); (b) m/z 217, 甾烷(图中数字指碳的个数, $\alpha\alpha\alpha = 5\alpha$ (H), 14 α (H), 17 α (H)-甾烷, C-20R 或 S); (c) m/z 218, 甾烷(图中数字指碳的个数, $\alpha\beta\beta = 5\alpha$ (H), 14 β (H), 17 β (H)-甾烷, C-20R 或 S); (d) m/z 183, 无环类异戊二烯化合物, 姥鲛烷(Pr)和植烷(Ph)

Fig. 4 Example of mass fragmentogram in aerosol in Guangzhou

2.7 姥鲛烷(Pr)和植烷(Ph)

姥鲛烷(Pr)和植烷(Ph)是石油残余物的污染和地质尘埃的标志物. 多年来,姥鲛烷和植烷的比值曾被用作沉积环境的指标. 这一想法最初是由 Brooks 等^[21] 提出来的,而后来又由 Powell 和 McKirdy^[22] 加以发展. 这一设想依据是假定姥鲛烷是由植醇经各种氧化和脱羧反应形成的. 而植烷则由植醇经加氢

作用和脱水作用后形成的,其中植醇来源于叶绿素的侧链. Brooks 等^[21]曾经提出姥鲛烷可能形成于氧化环境如泥炭沼泽,而植烷则形成于还原型的环境. Didyk 等^[23]发现植醇的分解是一种极其复杂的反应,具有在不同条件下形成的多种中间物和最终产物. 尽管有这些复杂的反应,如果一个样品的 Pr/Ph < 1,则仍然可以认为很可能是形成于还原环境,而 Pr/Ph > 1 则形成于氧化环境. 最近的研究表明,姥鲛烷 Pr 和植烷 Ph 也可能源于植醇以外其它前身物. 但这些新的看法并未否定有关 Pr/Ph 的经典认识. 在广州的大气中普遍检出了姥鲛烷 Pr 和植烷 Ph,相对丰度较低,如图 4(d).

2.8 其它一些标志性的化合物

胆甾醇(Chol)可以作为肉类烹饪等餐饮源的有机示踪物^[24-25]. 虽然胆甾醇可能还有其它来源^[26],但是从美国大气污染源分配的研究表明胆甾醇可以作为肉类烹饪源的最有用的示踪物^[24-25]. 植物甾醇主要包括菜油甾醇(Camp)、豆甾醇(Stig)和 β -谷甾醇(Sito)等,存在于所有高等植物中(一般 Sito >> Chol). 而 β -谷甾醇则被认为是生物质燃烧源的有机示踪物^[12]. 在松树木材燃烧的产物中也发现了 β -谷甾醇和豆甾醇^[27]. 豆甾醇主要存在于大豆和其它各种豆类的油中,而 β -谷甾醇则主要存在于谷类种子的胚芽^[28]. 在广州五山和荔湾 TSP 样品中均检测到胆甾醇、 β -谷甾醇和豆甾醇(表 1),还含有少量的胆甾烷和 5 α -胆甾烷醇,所有样品中 β -谷甾醇含量都是最高. 虽然胆甾醇的绝对浓度水平并不高,但是作为餐饮源的示踪物,在受体模型中有助于解析餐饮源对城市大气颗粒物的贡献. 从表 1 可看出甾醇类都是冬季含量较高,这主要是由广州市的亚热带季风性气候特点决定的.

脱氢松香酸是针叶林木材(主要是软木)燃烧极好的分子标志物. 针叶林木材和碎屑燃烧的烟中含有大量的树脂酸,而树脂酸继续氧化后生成的脱氢松香酸被视为这类源的关键示踪物^[29]. 另外,在燃烧过程中脱氢松香酸和脱氢松香烷也会有一部分转化为萜烯,萜烯因此也被认为是针叶林木材燃烧源的分子示踪物^[27,30]. 在广州五山和荔湾 4 个季节的大气样品中脱氢松香酸和萜烯都被检测到,脱氢松香酸的浓度也较高(见表 1),说明针叶林木材燃烧源可能对广州大气具有一定贡献.

同位-海松酸、香草酸和紫丁香酸在广州市样品中也普遍存在(表 1). Simoneit 等^[27]在松树木材燃烧中检出了同位-海松酸, Oros 和 Simoneit^[31]在落叶燃烧中检出了香草酸和紫丁香酸.

3 结论

采用 BSTFA 衍生化预处理和 GC/MS 分析技术,对广州市全年大气 TSP 样品中的有机示踪化合物进行了定量检测. 脱水糖类、 β -谷甾醇、脱氢松香酸主要来源于生物质燃烧;葡萄糖、果糖、蔗糖、海藻糖等主要来源于土壤的再悬浮;藿烷类、甾烷类化合物主要来源于化石燃料的燃烧;胆甾醇可以作为肉类烹饪等餐饮源的有机示踪物. 广州市大气中所检测到的所有糖类化合物与植物蜡(正构烷烃(ΣC_{23-34})、脂肪醇(ΣC_{20-30})和脂肪酸(ΣC_{20-32})的浓度之和)的浓度比值春、秋两季较高,可能与春天是植物叶片扩张和耕耘播种的季节、秋天是果实的成熟和农作物收割的季节有关.

参 考 文 献

- [1] Killops S D, Killops V J. An introduction to organic geochemistry[M]. London: Longman Scientific & Technical, 1992;215-252
- [2] 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]. Atmospheric Environment, 1984, 18;51-67
- [3] Simoneit B R T, Kobayashi M, Mochida M, et al. Composition and major sources of organic compounds of aerosol particulate matter sampled during the ACE—Asia campaign[J]. J Geophys Res, 2004,109, D19S10, doi: 10.1029/2004JD004598
- [4] Simoneit B R T, Kobayashi M, Mochida M, et al. Aerosol particles collected on aircraft flights over the northwestern Pacific region during the ACE—Asia campaign: Composition and major sources of the organic compounds[J]. J Geophys Res, 2004,109, D19S09, doi: 10.1029/2004JD004565
- [5] Simoneit B R T, Elias V O, Kobayashi M, et al. Sugars—dominant water—soluble organic compounds in soils and characterization as tracers in atmospheric particulate matter[J]. Environmental Science and Technology, 2004,38;5939-5949
- [6] Simoneit B R T, Medeiros P M, Didyk B M. Combustion products of plastics as indicators for refuse burning in the atmosphere[J]. Environ Sci Technol, 2005,39;6961-6970
- [7] 刘星,王震,马新东,等. 典型消油剂对溢油鉴别生物指示作用的影响[J]. 环境化学,2010,29(2):209-304

- [8] 何凌燕,胡敏,黄晓锋,等.北京大气气溶胶 $PM_{2.5}$ 中的有机示踪化合物[J].环境科学学报,2005,25(1):23-29
- [9] 袁杨森,刘大锰,车瑞俊,等.北京夏季大气颗粒物中有机污染源的生物标志物示踪[J].中国科学院研究生院学报,2007,24(5):601-611
- [10] 刘春慧,田福林,陈景文,等.正定矩阵因子分解和非负约束因子分析用于大辽河沉积物中多环芳烃源解析的比较研究[J].科学通报,2009,54:3817-3822
- [11] Sjöström J, Reunanen M. Characterization of lignin and carbohydrates dissolved in groundwood pulping by pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1990,17:305-318
- [12] Simoneit B R T, Schauer J J, Nolte C G, et al. Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles[J]. Atmos Environ, 1999,33:173-182
- [13] Medeiros P M, Conte M H, Weber J C, et al. Sugars as source indicators of biogenic organic carbon in aerosols collected above the Howland Experimental Forest[J]. Maine Atmospheric Environment, 2006,40: 1694-1705
- [14] 马社霞,王真真,毕新慧,等.广州大气气溶胶中糖类化合物的组成及主要来源[J].科学通报,2009,54: 2562-2567
- [15] Simoneit B R T. Biomass burning: a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion[J]. Applied Geochemistry, 2002,17: 129-162
- [16] 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
- [17] 菲尔普,傅家谟,盛国英.化石燃料生物标志物——应用与谱图[M].北京:科学出版社,1987:25-26
- [18] 周家斌,王铁冠,黄云碧,等.北京地区大气颗粒物中正构烷烃的粒径分布及污染源示踪研究[J].石油大学学报(自然科学版),2004,28(5):121-125
- [19] 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
- [20] Henderson W, Eglinton G, Simmonds P, et al. Thermal alteration as a contributory process to the genesis of petroleum[J]. Nature, 1968,219:1012-1016
- [21] Brooks J D, Gould K, Smith J. Isoprenoid hydrocarbons in coal and petroleum[J]. Nature, 1969,222:257-259
- [22] Powell T, McKirdy D M. Relationship between ratio of pristane to phytane, crude oil composition and geological environments in Australia[J]. Nature, 1973,243:37-39
- [23] Didyk B M, Simoneit B R T, Brassell S C, et al. Organic geochemical indicators of palaeo environmental conditions of sedimentation[J]. Nature, 1978,272:216-222
- [24] Rogge W F, Hildemann L M, Mazurek M A, et al. Sources of fine organic aerosol. 1. Charbroilers and meat cooking operations[J]. Environ Sci Technol, 1991,25:1112-1125
- [25] Nolte C G, Schauer J J, Cass G R, et al. High polar organic compounds present in meat smoke[J]. Environ Sci Technol, 1999,33: 3313-3316
- [26] Rogge W F, Hildemann L M, Mazurek M A, et al. Sources of fine organic aerosol cigarette smoke in the urban atmosphere[J]. Environ Sci Technol, 1994,28:1375-1388
- [27] Simoneit B R T, Rogge W F, Lang Q, et al. Molecular characterization of smoke from campfire burning of pine wood (*Pinus elliottii*) [J]. Chemosphere: global change science, 2000,2:107-122
- [28] He L Y, Hu M, Huang X F, et al. Measurement of emissions of fine particulate organic matter from Chinese cooking[J]. Atmos Environ, 2004,38:6557-6554
- [29] Simoneit B R T, Elias V O. Detecting organic tracers from biomass burning in the atmosphere[J]. Marine Pollution Bulletin, 2001,42: 805-810
- [30] Oros D R, Simoneit B R T. Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning: Part 1. Temperate climate conifers[J]. Applied Geochemistry, 2001,16(13): 1513-1544
- [31] Oros D R, Simoneit B R T. Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning: Part 2. Deciduous trees[J]. Applied Geochemistry, 2001,16(13): 1545-1565

Determination of organic molecular tracers in total suspended particle (TSP) in the atmosphere of Guangzhou

TANG Xiaoling^{1,2} NI Jinlong³

(1. College of Chemical and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao, 266590, China;

2. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangdong Key Laboratory of Environment and Resources,
Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, 510640, China;

3. College of Geological Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao, 266590, China)

ABSTRACT

To investigate the distribution of organic molecular tracers in the aerosol of Guangzhou, organic molecular tracers of the total suspended particles (TSP), collected in Guangzhou from 2002 to 2003, were derivatized with N,O-bis-(trimethylsilyl) trifluoroacetamide (BSTFA) and then analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS). The results show that the anhydrosaccharides, β -sitosterol and dehydroabietic came from biomass burning. Glucose, sucrose, fructose and mycose were the result of resuspension of surface soil dust. Hopanes and steranes came from fossil fuel combustion. Cholesterol was from cooking emission. Concentration ratios of the saccharides to the total plant waxes occurred high level in spring and autumn, probably associating with plant growing and leaf expanding in spring, maturity season of fruits in autumn, and the agricultural activities and biomass burning in autumn.

Keywords: Guangzhou, organic molecular tracer, saccharides, hopanes, cholesterol.