

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2015.06.2014111101

钟广财, 刘頔, 李军, 等. 基于放射性碳分析的多环芳烃源解析: 技术进展和准确性评估[J]. 环境化学 2015, 34(6): 1025-1036

ZHONG Guangcai, LIU Di, LI Jun, et al. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons based on radiocarbon analysis: Technical progresses and assessment of accuracy [J]. Environmental Chemistry 2015, 34(6): 1025-1036

## 基于放射性碳分析的多环芳烃源解析: 技术进展和准确性评估\*

钟广财\*\* 刘 頔 李 军 张 干

(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)

**摘 要** 化石燃料燃烧和生物质燃烧是污染物多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbon, PAHs) 的两大来源。放射性碳 ( $^{14}\text{C}$ ) 分析近年用于评估这两类源对环境中 PAHs 的相对贡献。此方法基于化石燃料和生物质的  $^{14}\text{C}$  含量差异, 即化石燃料不含  $^{14}\text{C}$ , 而生物质的  $^{14}\text{C}$  浓度有一个较稳定值。  $^{14}\text{C}$  的自然丰度极低 (约  $10^{-12}$ ), 因此检测 PAHs 这样的痕量污染物的  $^{14}\text{C}$  含量一度极具挑战。1990 年代中期, 加速器质谱的技术突破使得对环境样品 PAHs 的  $^{14}\text{C}$  分析具有实用价值。要准确测出 PAHs 的  $^{14}\text{C}$  含量, 须先从化学成分复杂的环境样品中分离出高纯度的 PAHs。制备气相色谱因其出色的分离能力而成为目前环境样品 PAHs  $^{14}\text{C}$  分析必备的工具。本文意在简介基于  $^{14}\text{C}$  分析的 PAHs 源解析的基本原理、技术进展, 以及评估该方法获得的 PAHs 源解析结果的准确性。

**关键词** 多环芳烃, 放射性碳分析, 源解析, 加速器质谱, 制备气相色谱。

## Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons based on radiocarbon analysis: Technical progresses and assessment of accuracy

ZHONG Guangcai\*\* LIU Di LI Jun ZHANG Gan

(State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry,  
Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, 510640, China)

**Abstract:** Combustion of biomass and fossil fuel are two main sources of the pollutants polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Radiocarbon ( $^{14}\text{C}$ ) analysis recently has been applied to estimate relative contribution of the two sources. The method is based on the difference of  $^{14}\text{C}$  content in fossil fuel and biomass. Namely, fossil fuel is radiocarbon free, but contemporary biomass has a relatively stable  $^{14}\text{C}$  level. The extremely low natural abundance of  $^{14}\text{C}$  (about  $10^{-12}$ ) once made it challenging to measure  $^{14}\text{C}$  content of trace pollutants like PAHs.  $^{14}\text{C}$  analysis became practical since mid-1990s due to the development of micro-scale accelerator mass spectrometer (AMS). For accurate  $^{14}\text{C}$  analysis, it is a prerequisite to harvest individual PAHs with high purity from the chemically complex environmental samples. Owing to its excellent separation efficiency, preparative capillary gas chromatography is currently an essential tool in PAHs  $^{14}\text{C}$  analysis of environmental samples. Fundamental and technical progresses of  $^{14}\text{C}$ -based PAHs source apportionment are introduced in this article, and accuracy of the method is also assessed.

**Keywords:** polycyclic aromatic hydrocarbons, radiocarbon analysis, source apportionment, accelerator mass spectrometer, preparative capillary gas chromatography.

2014年11月11日收稿。

\* 中国博士后科学基金(2014M552249)资助。

\*\* 通讯联系人, Tel: 86-20-85290178; E-mail: gczhong@gig.ac.cn

多环芳烃 ( polycyclic aromatic hydrocarbons , PAHs ) 是具有两个以上稠合苯环的一类化合物. PAHs 普遍存在于环境中. 它们的人为源包括化石燃料或生物质的不完全燃烧 ( 高温裂解 ) , 以及通过溢油、石油加工等过程直接从石油产品中释放; 自然源包括沉积有机质生成石油的成岩作用, 以及微生物或植物直接合成<sup>[1-2]</sup>. 其中, 化石燃料的不完全燃烧或生物质的不完全燃烧被视为 PAHs 最主要的来源. 很多 PAHs 表现出致癌性和致突变性<sup>[3-4]</sup>, 因此很多国家对大气中的 PAHs 进行了持续的监测. 了解各种源对大气中 PAHs 浓度的贡献, 是制定 PAHs 排放控制策略的基础. PAHs 来源判别和源贡献的量化 ( 即源解析 ) 方法大致有几种: 受体模型<sup>[5-6]</sup>、诊断比值<sup>[7-8]</sup>、稳定碳同位素分析<sup>[9-10]</sup>、放射性碳分析<sup>[11-12]</sup>.

受体模型 ( 化学质量平衡、正交矩阵因子分析、主成分分析等等 ) 结合 PAHs 的源指纹和受污染点测得的 PAHs 组成, 运用统计学工具对受污染点的 PAHs 作源解析. 诊断比值法通过对比样品中一对 PAHs 的浓度比值与特定排放源中该对 PAHs 的浓度比值来进行源识别. 稳定碳同位素分析通过对比样品的 PAHs 稳定碳同位素特征 ( 以  $\delta^{13}\text{C}$  表示 ) 及已测得的各种源的 PAHs 稳定碳同位素特征, 从而实现源解析. 这些源解析方法难以避免一个相似的缺点—特定源指纹、诊断比值、 $\delta^{13}\text{C}$  未必对应唯一一种 PAHs 排放源<sup>[13-14]</sup>, 故或使源解析结果与实际情况存在很大偏差.

放射性碳 ( $^{14}\text{C}$ ) 分析基于 PAHs 两大类源 ( 即化石源和当代生物质燃烧源 ) 的 $^{14}\text{C}$  浓度差异, 而对这两类源对环境中的 PAHs 的相对贡献作出评估. 碳元素有 3 个同位素 $^{12}\text{C}$ 、 $^{13}\text{C}$ 、 $^{14}\text{C}$ .  $^{14}\text{C}$  浓度定义为 $^{14}\text{C}$  原子数与 $^{12}\text{C}$ 、 $^{13}\text{C}$ 、 $^{14}\text{C}$  原子数总和之比. 化石燃料不含 $^{14}\text{C}$ , 而当代生物质有一个较稳定的 $^{14}\text{C}$  浓度. 因此, 在确定化石源和当代生物质燃烧源为 PAHs 主要来源的前提下, 测得样品中 PAHs 的 $^{14}\text{C}$  浓度, 即可通过计算简单的同位素质量守恒方程得出这两类源对环境中的 PAHs 的贡献率. 尽管基于 $^{14}\text{C}$  分析的 PAHs 源解析法未能分辨化石源的子类 ( 比如机动车排放、工厂燃煤等等 ) 或当代生物质燃烧源的子类 ( 比如秸秆燃烧、家庭壁炉木材燃烧、森林火灾等等 ) , 但它相比其它源解析手段而言能更明确地、直接地量化化石源和当代生物质燃烧源的相对贡献. 同时, 他还可以为其它 PAHs 源解析方法或者以特定 PAHs 为源标志物的气溶胶源解析方法提供多一种有力的验证工具.

自首次应用至今将近 20 年的时间里, PAHs  $^{14}\text{C}$  分析被欧美、日本一些研究单位用以评估市区或偏远地区大气气相和颗粒相、河流和湖泊沉积物 PAHs 的化石源和当代源的贡献<sup>[15-22]</sup>. 然而, 据我们所知, 我国尚未有应用 $^{14}\text{C}$  分析作 PAHs 源解析的报道. 本文将简介基于 $^{14}\text{C}$  分析的 PAHs 源解析方法的基本原理和技术进展, 并且讨论目前技术水平下使用本法所得的 PAHs 源解析结果的准确性.

## 1 基本原理

1950 年代, 美国物理化学家威拉德·弗兰克·利比 ( Willard Frank Libby ) 及其合作者通过实验证明了地球上 $^{14}\text{C}$  的产生和在陆地生物圈的扩散 ( 图 1 ) , 并且发明了 $^{14}\text{C}$  测年<sup>[23-24]</sup>.

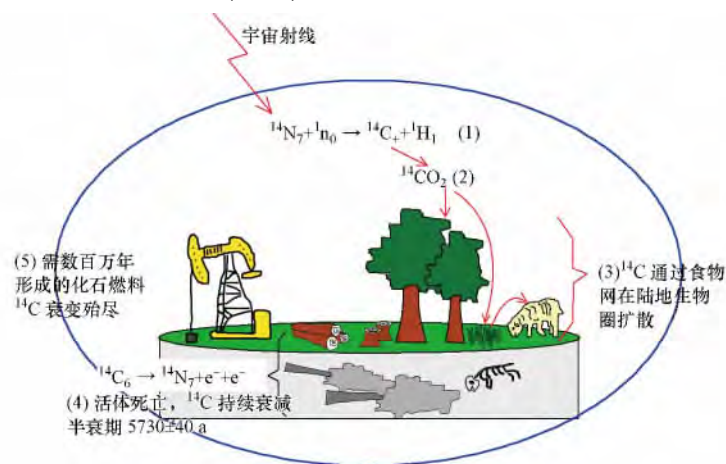


图 1 大气 $^{14}\text{C}$  的产生, 以及在陆地生物圈的扩散和消亡

Fig. 1 Production of  $^{14}\text{C}$  in the atmosphere, and the life cycle of  $^{14}\text{C}$  in the terrestrial biosphere

宇宙射线的中子撞击地球大气的 $^{14}\text{N}$  从而生成 $^{14}\text{C}$  ( $^{14}\text{N}_7 + ^1_0\text{n} \rightarrow ^{14}\text{C}_6 + ^1_1\text{H}_1$ ). 形成的 $^{14}\text{C}$  快速氧化

成<sup>14</sup>C<sub>2</sub> 并被陆地植物摄取. 植物体内的<sup>14</sup>C 经过食物网扩散. 陆地生物体内的<sup>14</sup>C 浓度与同期大气 CO<sub>2</sub> 的<sup>14</sup>C 浓度相近. 在不受人活动干扰的情况下, 大气 CO<sub>2</sub> 的<sup>14</sup>C 浓度和陆地生物体内的<sup>14</sup>C 浓度一般可假设处于一个稳定值. 随着生物体的死亡,<sup>14</sup>C 摄入终止, 其体内<sup>14</sup>C 逐渐衰减(<sup>14</sup>C<sub>6</sub> → <sup>14</sup>N<sub>7</sub> + e<sup>-</sup> + e<sup>+</sup>). <sup>14</sup>C 的半衰期为 5730 ± 40 a. 化石燃料的形成需时在几百万年以上, 故化石燃料的<sup>14</sup>C 近乎衰减殆尽. 运用<sup>14</sup>C 分析计算化石源和生物质燃烧源的贡献, 并不需要真正的<sup>14</sup>C 测年, 而只需要进行基于同位素质量守恒的计算:

$$f_{\text{biomass}} = \frac{C_{\text{sample}}}{C_{\text{biomass}}} \quad (1)$$

上式  $C_{\text{sample}}$ 、 $C_{\text{biomass}}$  分别为样品、生物质中 PAHs 的<sup>14</sup>C 浓度  $f_{\text{biomass}}$  和  $(1 - f_{\text{biomass}})$  分别为生物质燃烧和化石燃料燃烧对环境 PAHs 的贡献率. 考虑到仪器检测<sup>14</sup>C 的空白值, 以及同位素分馏, 上面式 (1) 写成:

$$f_{\text{biomass}} = \frac{C_{\text{sample}}}{C_{\text{biomass}}} = \frac{(C'_{\text{sample}} - C_{\text{blank}}) \times \left( \frac{1 - \frac{25}{1000}}{1 + \frac{\delta^{13}C_{\text{sample}}}{1000}} \right)^2}{(C'_{\text{biomass}} - C_{\text{blank}}) \times \left( \frac{1 - \frac{25}{1000}}{1 + \frac{\delta^{13}C_{\text{biomass}}}{1000}} \right)^2} \quad (2)$$

上式  $C_{\text{blank}}$  为<sup>14</sup>C 空白值;  $C'_{\text{sample}}$  和  $C'_{\text{biomass}}$  分别为样品和生物质的<sup>14</sup>C 浓度检测值. 从生物质生成 PAH 到加速器质谱 (AMS) 检测<sup>14</sup>C, PAHs 在环境中经历气-粒分配、土-气交换、水-气交换、水-沉积物交换等界面交换过程, 以及在实验室经历样品预净化和毛细管气相色谱 (pcGC) 分离过程都可能发生同位素分馏. 同位素分馏是指在相变或者相转移等过程中, 某元素的不同同位素间的相对量增加或者减少的情

况. 式 (2) 中  $\left( \frac{1 - \frac{25}{1000}}{1 + \frac{\delta^{13}C_{\text{sample}}}{1000}} \right)^2$  和  $\left( \frac{1 - \frac{25}{1000}}{1 + \frac{\delta^{13}C_{\text{biomass}}}{1000}} \right)^2$  分别为样品和生物质的<sup>14</sup>C 分馏系数, 校正<sup>14</sup>C 分馏.  $\delta^{13}C$

定义为:

$$\delta^{13}C = \left( \frac{(^{13}C/^{12}C)_{\text{sample}}}{(^{13}C/^{12}C)_{\text{std}}} - 1 \right) \times 1000 (\%) \quad (3)$$

$(^{13}C/^{12}C)_{\text{sample}}$  和  $(^{13}C/^{12}C)_{\text{std}}$  分别为样品和标准品的<sup>13</sup>C 与<sup>12</sup>C 数量比. 常用标准品为 Vienna Pee Dee Belemnite (VPDB). 跟<sup>13</sup>C 数据相似,<sup>14</sup>C 数据也通常使用与标准品的相对值来报道. (1) 式可写成:

$$f_{\text{biomass}} = \frac{C_{\text{sample}}/0.95C_{\text{OxI}}}{C_{\text{biomass}}/0.95C_{\text{OxI}}} \quad (4)$$

$C_{\text{OxI}}$  为美国国家标准与技术研究院标准参考物质 NIST SRM 4490B 的<sup>14</sup>C 浓度. NIST SRM 4490B 是用甜菜来生产的草酸, 通常也称为 oxalic acid I (OxI). 1950 年以来的核武器试验使得地球大气<sup>14</sup>C 浓度显著上升<sup>[25]</sup>. OxI 来自生长于 1955 年的甜菜, 其<sup>14</sup>C 浓度的 0.95 倍视作 1950 年前大气<sup>14</sup>C 浓度的参考值.

$C_{\text{OxI}}$  同样需要从 OxI <sup>14</sup>C 浓度的检测值 ( $C'_{\text{OxI}}$ ) 扣除空白值, 以及乘以<sup>14</sup>C 分馏系数  $\left( \frac{1 - \frac{19}{1000}}{1 + \frac{\delta^{13}C_{\text{OxI}}}{1000}} \right)^2$  算得:

$$C_{\text{OxI}} = 0.95 (C'_{\text{OxI}} - C_{\text{blank}}) \times \left( \frac{1 - \frac{19}{1000}}{1 + \frac{\delta^{13}C_{\text{OxI}}}{1000}} \right)^2 \quad (5)$$

式 (4) 中  $C_{\text{sample}}/0.95C_{\text{OxI}}$  和  $C_{\text{biomass}}/0.95C_{\text{OxI}}$  可以用<sup>14</sup>C 数据报道中常用的一个值来代替, 即现代碳分数

(fraction modern,  $f_M$ ). 于是, (4) 式可写成:

$$f_{\text{biomass}} = \frac{f_{M(\text{sample})}}{f_{M(\text{biomass})}} \quad (6)$$

文献中  $f_{\text{biomass}}$  通常也写成  $f_C$ , 即当代碳分数 (fraction contemporary). 因为采样当年生物质的  $^{14}\text{C}$  浓度与大气  $^{14}\text{C}$  浓度相近, 所以  $f_{M(\text{biomass})}$  也写成  $f_{M(\text{atm})}$ , 即采样当年大气的  $^{14}\text{C}$  浓度. 因此, 式(6) 写成:

$$f_C = \frac{f_{M(\text{sample})}}{f_{M(\text{atm})}} \quad (7)$$

$\Delta^{14}\text{C}$  是另一个常用的  $^{14}\text{C}$  数据报道形式:

$$\Delta^{14}\text{C} = (f_M \times e^{\lambda(1950-x)} - 1) \times 1000 (\text{‰}) \quad (8)$$

上式  $\lambda$  为衰变常量, 等于  $\ln 2 / ^{14}\text{C}$  半衰期, 即  $\ln 2 / 5730$ .  $x$  为样品检测年份.  $f_{M(\text{sample})} = C_{\text{sample}} / 0.95 C_{\text{OxI}}$  式中标准品 OxI 的  $^{14}\text{C}$  浓度  $C_{\text{OxI}}$  随着时间的流逝而不断衰减. 根据衰减规律有  $C_{\text{OxI}}^0 = 0.95 C_{\text{OxI}} \times e^{\lambda(x-1950)}$ .  $C_{\text{OxI}}^0$  为 OxI 在 1950 年的  $^{14}\text{C}$  浓度. 式(8) 中  $f_M \times e^{\lambda(1950-x)}$  对标准品 OxI 的  $^{14}\text{C}$  衰减作了校正. 从  $\Delta^{14}\text{C}$  计算  $f_{\text{biomass}}$  根据下式:

$$\Delta^{14}\text{C}_{\text{sample}} = \Delta^{14}\text{C}_{\text{biomass}} \times f_{\text{biomass}} + \Delta^{14}\text{C}_{\text{fossil}} \times (1 - f_{\text{biomass}}) \quad (9)$$

将式(8) 代入式(9), 可推出式(9) 等价于式(7). 上式中  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{sample}}$ 、 $\Delta^{14}\text{C}_{\text{biomass}}$ 、 $\Delta^{14}\text{C}_{\text{fossil}}$  分别为样品、生物质、化石燃料的  $\Delta^{14}\text{C}$  值. 化石燃料不含  $^{14}\text{C}$ , 所以  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{fossil}}$  的值为  $-1000\text{‰}$ .  $\Delta^{14}\text{C}$  值越大,  $^{14}\text{C}$  浓度越高.

以上式(7) 和式(9) 是目前基于  $^{14}\text{C}$  分析的 PAHs 源解析研究中计算生物质燃烧、化石燃料燃烧对环境 PAHs 相对贡献最常用的计算式. 其中, 式(7) 在早期的研究中应用, 而近年的研究基本上使用式(9). 关于  $^{14}\text{C}$  数据报道更详细的讨论可查阅其它文献<sup>[26]</sup>.

## 2 用加速器质谱检测 $^{14}\text{C}$

$^{14}\text{C}$  的自然丰度相比碳的其它同位素而言极低(约  $10^{-12}$ ) 这使得对 PAHs 这样的环境痕量污染物的  $^{14}\text{C}$  检测一度极具挑战.  $^{14}\text{C}$  测年理论提出的几年后, Clayton 等首次尝试利用  $^{14}\text{C}$  分析量化化石源和当代生物源对碳质气溶胶的贡献<sup>[27]</sup>. 早期的  $^{14}\text{C}$  检测依靠  $\beta$  计数器.  $\beta$  计数器通过检测样品的  $^{14}\text{C}$  衰减产生的  $\beta$  粒子( $e^-$ ) 来计算  $^{14}\text{C}$  浓度. 使用  $\beta$  计数法检测  $^{14}\text{C}$  浓度所需的碳量常达 mg 甚至 g, 并且  $\beta$  计数所需的时间往往要几天以上. 要获得这样的碳量对于浓度在  $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$  量级的碳质气溶胶而言, 所需采集的空气体积是巨大的. 在 Clayton 等的研究中, 采集的空气达  $1 \times 10^6 \text{ m}^3$ , 最终获得 8.5 g 碳供  $\beta$  计数法检测  $^{14}\text{C}$  浓度. 显然, 对于作为碳质气溶胶的一个组分大气浓度普遍仅为  $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$  量级的 PAHs 而言, 使用  $\beta$  计数法作  $^{14}\text{C}$  分析不具有实用性. 对于 PAHs 浓度普遍在  $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$  水平甚至更低的土壤、沉积物、生物样品亦然.

1970 年代末期发展起来的加速器质谱(accelerator mass spectrometry, AMS) 使得利用  $^{14}\text{C}$  分析对环境样品进行碳源追踪具有了实用价值. 跟  $\beta$  计数法不同, AMS 直接检测样品中的  $^{14}\text{C}$ . 1978 年, 在美国罗彻斯特大学举行的第一届“应用加速器的放射性碳定年”会议, Currie 报道了含 5—10 mg 碳的大气颗粒物的 AMS  $^{14}\text{C}$  分析方法<sup>[28]</sup>. 1990 年代中期, 所需样品量为数百  $\mu\text{g}$  碳以下的 AMS 的发展使得包括 PAHs  $^{14}\text{C}$  分析在内的特定化合物的  $^{14}\text{C}$  分析(compound-specific radiocarbon analysis, CSRA) 开始兴起<sup>[5, 11]</sup>. 随着技术的进步, AMS 目前的检测下限可低至 5  $\mu\text{g}$  C, 检测  $^{14}\text{C}$  所需时间在小时级<sup>[29]</sup>.

## 3 从复杂混合物中分离 PAHs

要准确测试环境样品中 PAHs 的  $^{14}\text{C}$  含量, 必须先从化学成分复杂的样品基质中分离出高纯度的 PAHs. 分离出的 PAHs 完全燃烧使其所含的碳转化为  $\text{CO}_2$ , 然后还原为碳单质(即制作石墨靶) 供 AMS 检测  $^{14}\text{C}$  浓度<sup>[30-31]</sup>. 环境样品中的 PAHs 一般用低极性的有机溶剂(二氯甲烷、甲苯等等) 萃取. 这些有机溶剂萃取液可能包含成千上万个组分. 从中分离出单个化合物并不容易. 根据分子所含的官能团差异, 这些组分可以分为烷烃、烯烃、芳烃、羰基化合物(醛、酮、酸、酯) 等. 有很多方法可以用于环境样品中的有机组分的分离. 这些方法包括湿化学方法, 比如开柱或薄层硅胶、氧化铝、弗罗里硅土色谱和液-液萃取这些基于化合物极性差异的分离方法, 根据分子尺寸进行分离的凝胶渗透色谱法, 根据化合物不饱和度进行分离的开柱或薄层硝酸银硅胶色谱, 专门用于分离正构烷烃的尿素包含和分子筛分离法. 其

它方法还包括化学反应法, 比如皂化反应把极性较低的酯转化为极性较高的醇, 再用硅胶分离。

高效液相和气相色谱(尤其后者)是目前最强大的有机物分离工具之一。过去几十年, 配备各种检测器的高效液相和毛细管气相色谱在环境有机污染物分析中广泛地应用。我们不难产生一个想法, 那就是根据目标物的色谱保留时间收集样品在高效液相或毛细管气相色谱柱的流出物, 以从环境样品中分离出高纯度的目标物。这种用途的色谱称为制备色谱。毛细管气相色谱柱比液相色谱柱有更大的理论塔板数, 即更强大的分离效率。因此, 在 CSRA 中制备毛细管气相色谱( preparative capillary gas chromatography, pcGC) 比制备高效液相色谱( preparative high performance liquid chromatography, pre-HPLC) 更受青睐。PAHs  $^{14}\text{C}$  分析中高纯度 PAHs 的制备方法跟其它 CSRA 样品制备方法一样, 基本上包括样品的预净化和 pcGC 分离两部分。下文将总结目前环境样品 PAHs  $^{14}\text{C}$  分析的样品预净化和 pcGC 分离方法。

### 3.1 预净化

PAHs 在环境样品的有机萃取液中经常只占极小的质量比例。比如, 大气细颗粒物( $\text{PM}_{2.5}$ ) 的 PAHs 通常浓度在  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$  量级, 而总有机碳浓度在  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  量级。然而, 毛细管气相色谱柱的样品容量最多不过数  $\mu\text{g}$ 。包含足量 PAHs 供 AMS  $^{14}\text{C}$  分析(即  $\mu\text{g}$  量级) 的样品, 其有机碳含量明显超过毛细管气相色谱柱的样品容量。这意味着样品有必要在 pcGC 分离之前进行预净化。尽管经过预净化, pcGC 仍须分多次进样以避免色谱柱过载。样品预净化同时能降低因多次进样而导致的 PAHs 色谱保留时间漂移——pcGC 依此分离、收集目标物。此外, 预净化还可能清除部分干扰 PAHs 色谱分离的杂质。前文提到的多种湿化学方法都能用于样品的预净化, 但目前 PAHs  $^{14}\text{C}$  分析研究中最常用的是硅胶分离和液-液萃取这两种(表 1)。

表 1 目前环境样品 PAHs  $^{14}\text{C}$  分析研究中使用的 PAHs 分离和纯度鉴定方法

Table 1 Methods used in high-purity PAHs preparation from environmental samples and purity assessment

编号 <sup>A</sup>	样品	预净化	pcGC 柱 <sup>B</sup> (50—60 m × 0.53 mm i. d.)	纯度鉴定之 HRGC 柱	文献
1	美国华盛顿市区停车场空气颗粒物	配 25 cm × 9.5 mm × 10 $\mu\text{m}$ 氨基丙基色谱柱的 pre-HPLC, 根据流出体积收集目标组分	100% 聚二甲基硅氧烷 (0.5 $\mu\text{m}$ )	100% 聚二甲基硅氧烷 60 m × 0.32 mm × 0.25 $\mu\text{m}$	[11]
2	美国华盛顿市区停车场空气颗粒物、海洋沉积物、水道沉积物	配 30 cm × 7.8 mm × 10 $\mu\text{m}$ 氨基丙基色谱柱的 pre-HPLC, 根据保留时间收集目标组分	5:95 苯基: 甲基聚硅氧烷 (0.5 $\mu\text{m}$ )	100% 聚二甲基硅氧烷 60 m × 0.32 mm × 0.25 $\mu\text{m}$	[12]
3	美国家用火炉木材烟灰	硅胶柱	100% 聚二甲基硅氧烷 (1.5 $\mu\text{m}$ )	100% 聚二甲基硅氧烷 5:95 苯基: 甲基聚硅氧烷 60 m × 0.25 mm × 0.25 $\mu\text{m}$	[32]
4	日本东京市区储水池沉积物柱	凝胶渗透色谱 → 硅胶柱 → 配 25 cm × 5 mm × 5 $\mu\text{m}$ 1:2 氰基: 氨基硅胶键合柱的 pre-HPLC, 根据保留时间收集目标组分	5:95 苯基: 甲基聚硅氧烷 (5 $\mu\text{m}$ )	—	[15]
5	瑞典斯德哥尔摩市水道表层沉积物	硅胶柱 → DMF - 5% H <sub>2</sub> O/n-pentane 液液萃取	5:95 苯基: 甲基聚硅氧烷 (1.5 $\mu\text{m}$ )	—	[16]
6	欧洲 3 个大气背景点气相和颗粒相		5:95 苯基: 甲基聚硅氧烷 (1.5 $\mu\text{m}$ )	—	[17]
7	日本东京郊区 PM <sub>10</sub> 和 PM <sub>1.1</sub>		5:95 苯基: 甲基聚硅氧烷 (0.5 $\mu\text{m}$ )	100% 聚二甲基硅氧烷 60 m × 0.25 mm × 0.25 $\mu\text{m}$	[18]
8	西巴尔干半岛市区、郊区、工业区大气被动采样样品		5:95 苯基: 甲基聚硅氧烷 (0.5 $\mu\text{m}$ )	跟其 pcGC 柱一致	[19]
9	瑞典 Lycksele 大气气相和颗粒相		5:95 苯基: 甲基聚硅氧烷 (1.5 $\mu\text{m}$ )	—	[20]

续表1

编号 <sup>A</sup>	样品	预净化	pcGC 柱 <sup>B</sup> (50—60 m × 0.53 mm i. d.)	纯度鉴定之 HRGC 柱	文献
10	美国伯明翰 PM <sub>2.5</sub>		100% 聚二甲基硅氧烷 (1.0 μm)	—	[22]
11	美国偏远地区 Siskiwit 湖沉积物柱	硅胶柱	5:95 苯基 甲基聚硅氧烷 (0.25 μm)	—	[21]

<sup>A</sup>: 编号从小到大按文献出版年份排列; <sup>B</sup>: 本列给出了 pcGC 柱的固定相及其厚度; —: 文献未给出纯度鉴定所用色谱柱的尺寸; PM<sub>1.1</sub>、PM<sub>2.5</sub>、PM<sub>10</sub>: 尺寸小于 1.1、2.5、10 μm 的颗粒物。

Mandalakis 等详细研究了液-液萃取的效果<sup>[32]</sup>。分析环境样品中的 PAHs 时, 样品萃取液中时常有极多气相色谱柱难以分开的组分( unresolved complex mixture, UCM), 在色谱图上表现为一个“鼓包”(图 2)。对 PAHs 定量分析, 可以使用质谱作为检测器去减小或避免 UCM 的干扰。使用 pcGC 分离 PAHs, UCM(尤其是与 PAHs 在 GC 共溢出那部分) 则必须先尽可能地清除。基于前人对 UCM 化学组成的研究, Mandalakis 等判断环境样品 UCM 的主要成分为支链烷烃和 1—2 环的烷基环烷烃。于是他们考察了由高极性的二甲基甲酰胺和各种低极性溶剂(正戊烷、环己烷等)组成的二元体系液-液萃取分离一个市区水道沉积物中的 PAHs 和 UCM 的效果。PAHs 倾向分配于二甲基甲酰胺, 而烷烃类 UCM 倾向分配于低极性溶剂。含水 5% 的 DMF 和等体积的正戊烷组成的二元体系(二甲基甲酰胺-5% 水/正戊烷)表现出最好的分离效果。经过该二元体系萃取, 在一个沉积物样品的 UCM 估计被清除 94% 以上。GC 谱图上本被 UCM 掩盖的 PAHs 峰变成谱图最主要的峰(图 2)。该研究还确定了最佳的连续萃取次数为两次(回收率: 83%—100%)。额外的萃取次数反致 PAHs 层的 UCM 污染。

硅胶分离加二甲基甲酰胺-5% 水/正戊烷液-液萃取是近年最常用的预净化方法(表 1, 编号 5—10)<sup>[16-20, 22]</sup>。而早期的 PAHs <sup>14</sup>C 分析样品预净化则主要使用 pre-HPLC(表 1, 编号 1、2、4)<sup>[11-12, 15]</sup>。相比 pcGC 柱, pre-HPLC 柱的样品容量高 3 个数量级(mg 级), 因此可以作为预净化手段且无需多次进样。pre-HPLC 分离效率较低, PAHs 峰在谱图上无法辨认。因此, 难以根据保留时间分离出单个 PAHs, 只能大致地收集一个目标物所在的流出组分。在少数研究中, 环境样品的有机萃取液同时用于分析脂肪酸, 为此萃取液先经皂化, 再进行 PAHs 分离<sup>[15, 18, 22]</sup>。皂化或能去除部分 PAHs 在 pcGC 分离时的干扰物, 但其效果未被仔细研究过。

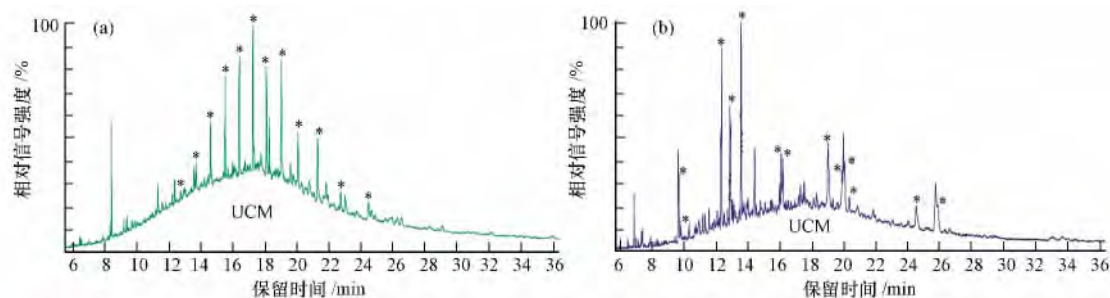


图 2 一个市区水道沉积物样品的 GC-MS 总离子流谱图(改编自文献[33])

GC 柱固定相为 5:95 苯基: 甲基聚硅氧烷, 尺寸 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm。样品由甲苯萃取。

(a) 是样品萃取液未经预净化的情况下所获得的谱图, \* 标示碳数为 24—35 的正构烷烃峰。(b) 是样品萃取液经二甲基甲酰胺-5% 水/正戊烷液液萃取净化后的谱图, \* 标示 3—6 环的 PAHs 峰

Fig. 2 Total ion current (TIC) gas chromatogram of a sediment sample from urban waterway (adapted from ref. [33])

GC stationary phase: (5% -Phenyl)-methylpolysiloxane, column dimension: 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm.

(a): TIC of the sample before pre-purification, \* marks peaks of *n*-alkanes (C<sub>24-35</sub>). (b): TIC of the sample after partitioning using dimethylformamide-5% H<sub>2</sub>O/*n*-pentane, \* marks peaks of 3—6 rings PAHs

### 3.2 制备气相色谱分离

典型的 pcGC 系统由一个具备自动进样器、冷进样系统( cooled injection system, CIS)、大口径毛细管柱(50—60 m × 0.53 mm i. d.) (表 1)、GC/MS 或 FID 检测器的色谱仪, 以及一个制备组分收集器



(preparative fraction collector, PFC) 组成. 自动进样器能完成精确的重复进样. CIS 既有冷却功能又具加热功能, 可程序升/降温. 使用 CIS 的冷却进样模式, 程序升温使引入衬管的样品的溶剂蒸发并随后通过分流管路排出. 溶剂蒸发只需较低的温度, 在这个温度下样品剩余化合物仍能以液态转移至色谱柱. 所以, CIS 的使用能降低化合物热降解的几率, 其溶剂排空功能使得 CIS 能进行大体积进样. CIS 使用无隔垫进样口, 能避免样品泄漏和隔垫反复针扎带入的污染. 大口径毛细管柱有更大的样品容量, 可以减少重复进样次数. 检测器确定目标物的色谱保留时间. PFC 根据设定的目标物色谱峰的始末保留时间收集色谱柱流出的目标物. 目前常用的 PFC 由 1 个四通阀和 7 个捕集阱(6 个样品样品捕集阱和 1 个废液捕集阱) 组成. 四通阀分别连接色谱柱和 PFC 的传输管线, 以及各个捕集阱.

在 pcGC 分离过程中, 高的 PAHs 回收率可以减少  $^{14}\text{C}$  检测所需的环境样品量和碳同位素分馏的可能性. 发表于 2004 年前的基于  $^{14}\text{C}$  分析的 PAHs 源解析研究未详细讨论过 pcGC 参数对 PAHs 回收率的影响, 而 2004 年以来的研究所采用的 pcGC 参数基本上参考 Mandalakis 和 Gustafsson 的优化方案<sup>[34]</sup>. 这个优化方案包括对 CIS 溶剂排空时间和模式、进样速率、不分流时间的优化, 以及对 PFC 传输管线温度、捕集阱温度的优化. 方法优化的目标化合物既包括较低沸点、高挥发性的 2—3 环 PAHs, 也包括较高沸点、低挥发性的 5—6 环 PAHs. 实验反映不同 CIS 和 PFC 参数下的 PAHs 回收率差异多数由于目标物的沸点、挥发性差异所致. 最终推荐的优化方案除了芴可能因 PFC 传输管线温度过高而发生降解而回收率较低(约 50%) 之外, 其余 PAH 回收率在 90% 以上. 然而, 在最近 Zhang 等对理化性质差异较大的 11 个化合物的 pcGC 分离参数优化实验中, 芴的回收率在相似的 PFC 传输管线温度下达约 70%, 且未发现回收率与 PFC 传输管线温度相关<sup>[35]</sup>.

## 4 准确性评估

### 4.1 PAHs 纯度

环境样品中分离的 PAH 有杂质存在会导致源解析结果偏离实际情况. 因 PAH 纯度引起的源解析误差  $Err_{\text{purity}}$  定义为:

$$Err_{\text{purity}} = f_{\text{biomass}}^{\text{cal}} - f_{\text{biomass}} = \alpha \times (f_{\text{biomass}}^{\text{imp}} - f_{\text{biomass}}) \quad (10)$$

$f_{\text{biomass}}^{\text{cal}}$  为 PAH 生物质燃烧源贡献率的计算值;  $f_{\text{biomass}}$  为 PAH 生物质燃烧源贡献率的真实值;  $f_{\text{biomass}}^{\text{imp}}$  为生物质燃烧对杂质的贡献率——假设杂质跟 PAHs 一样主要来自生物质燃烧源和化石源;  $\alpha$  为杂质碳占总碳量的百分比. 从式(10)可知, 当  $f_{\text{biomass}}^{\text{imp}}$  与  $f_{\text{biomass}}$  相等, PAH 的纯度不管是多少都不引起 PAH 源解析误差. 不过, 既然杂质难以与 PAH 分离, 则  $f_{\text{biomass}}^{\text{imp}}$  也难以获知.

现实中, 从样品分离的 PAH 纯度可以通过某些分析手段评估  $f_{\text{biomass}}^{\text{cal}}$  也可以根据分离所得的 PAHs 样品的  $^{14}\text{C}$  浓度计算得出. 于是, 可以根据式(10)估计  $Err_{\text{purity}}$  的范围. 在最早应用  $^{14}\text{C}$  分析对环境样品 PAHs 进行源解析的研究中, 尽管样品经过了 pre-HPLC 预净化, 在 pcGC 分离时保留时间较迟的 3 个 PAHs(苯并[a]蒽、苯并荧蒽、苯并[ghi]花) 仍明显地受到 UCM 干扰<sup>[11]</sup>. pcGC 分离所获得的这 3 个 PAHs 的纯度通过含碳量检测值和理论值的差值去估计, 杂质碳占比约 30% 至约 50%. 该研究中, PAH 生物质燃烧源贡献率的计算值为约 10%. 由于  $0\% \leq f_{\text{biomass}}^{\text{imp}}$  或  $f_{\text{biomass}}^{\text{imp}} \leq 100\%$ , 根据式(10)进一步可得  $0\% \leq f_{\text{biomass}}^{\text{imp}} \leq 17.5\%$ . 故  $Err_{\text{purity}}$  介于 -7.5% 至 10%. 即使考虑到这个误差, 该文献的结论——所研究样品的 PAH 主要来自化石源——仍然可以接受.

此后基于  $^{14}\text{C}$  分析的 PAHs 源解析研究中, PAH 的纯度基本上使用配质谱或 FID 检测器的气相色谱鉴定<sup>[12, 15-22, 32]</sup>. PAH 纯度定义为 PAH 目标物峰面积占 GC 谱图总峰面积的百分比. 部分文献给出了鉴定纯度所用的气相色谱的色谱柱参数—固定相和色谱柱长与 pcGC 色谱柱相似, 但内径更小(0.25—0.32 mm) (表 1, 编号 1—3、7—8)<sup>[11-12, 18, 32]</sup>, 这样的色谱称为高分辨气相色谱 (high resolution gas chromatography, HRGC). 文献报道的 HRGC 纯度鉴定结果基本上 >90%. 理论上色谱柱内径减小一倍, 色谱分辨率仅提高至原来的 1.4 倍. pcGC 和 HRGC 分辨效率的差距并不明显. 使用 HRGC 作纯度鉴定可能价值不大, 因此从样品分离的 PAH 的纯度对源解析误差的贡献在多数文献中可能未被准确评估.

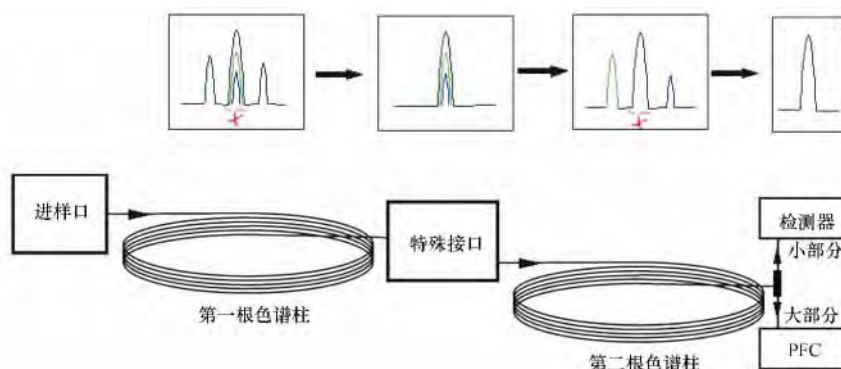


图3 制备二维气相色谱示意图

Fig. 3 Schematic of a basic 2-dimensional gas chromatograph

在 CSRA 发展初期,制备多维气相色谱(preparative multi-dimensional chromatography, pre-MDGC) 就被认为是从环境样品中获取更高纯度目标物的一个可选择的途径,但直到近年才有研究详细报道 pre-MDGC 从复杂混合物中分离目标化合物的效果. pre-MDGC 具有两根或两根以上分离机理相异的色谱柱(图3). 这些色谱柱有根据化合物沸点差异进行分离的非极性固定相色谱柱,根据化合物极性差异进行分离的极性固定相色谱柱,根据化合物结构差异进行分离的手性柱等等. 色谱柱通过特殊接口连接. 该接口可“切取”前一根柱子流出物的特定组分(对应特定色谱峰),转移至后一个柱子进一步分离. pre-MDGC 在复杂混合物中低含量物质的分离中表现出很好的效果. 比如, Ball 等建立了一套依次配备非极性柱和中等极性柱的制备二维气相色谱,考察了其在湖泊淤泥有机萃取液中分离生物标志物木质素酚甲酯的效果<sup>[36]</sup>. 几个在非极性柱未能分离的化合物,在极性柱中能完全分离. Sciarrone 等建立了一套依次配备液相色谱柱、非极性气相色谱柱、中等极性气相色谱柱、中等极性气相色谱柱的四维制备色谱,并用于分离成分复杂的植物油中的一些低含量化合物<sup>[37]</sup>. 目标物之一的  $\alpha$ -紫穗槐烯( $\alpha$ -amorphene) 在后三步的气相色谱分离中纯度逐步从 24% 增加至 73%,再增加至 >90%. 目前基于  $^{14}\text{C}$  分析的 PAHs 源解析研究均使用制备一维色谱(色谱柱固定相为非极性), pre-MDGC 的应用未有报道.

#### 4.2 生物质的 $\Delta^{14}\text{C}$

使用(7)式和(9)式计算 PAHs 生物质燃烧源和化石源的相对贡献率,前提是大气或生物质有一个稳定的  $^{14}\text{C}$  浓度,即  $f_{\text{M(atm)}}$  或  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{biomass}}$  有稳定值. 事实上,大气  $^{14}\text{C}$  浓度受到人类活动的干扰. 这主要指工业革命以来化石燃料使用排放的  $\text{CO}_2$  使大气  $^{14}\text{C}$  浓度下降(即苏斯效应, Suess Effect)<sup>[38]</sup>,以及 1950—1960 年间的核武器试验导致大气  $^{14}\text{C}$  浓度上升<sup>[25]</sup>.

最近, Hua 等汇编了 1950 年至 2010 年大气的  $^{14}\text{C}$  浓度<sup>[25]</sup>. 数据通过分析南北半球多个未明显受到化石燃料燃烧影响的采样点的大气和树轮样品而获得. 这些数据可以反映核武器试验对大气  $^{14}\text{C}$  浓度的影响. 从图 4 可见,自 1953 年北半球大气  $^{14}\text{C}$  浓度逐渐上升.

1964 年,核武器试验使得大气的  $^{14}\text{C}$  浓度达到峰值,几乎为核武器试验前的 2 倍( $\Delta^{14}\text{C} = 778\text{‰}$ ). 此后,随着核武器试验的终止,大气  $^{14}\text{C}$  浓度由于大气与陆地生物圈和海洋的碳交换而逐渐回落. 该文献的数据显示自 1973 年以来各个大气背景点的  $^{14}\text{C}$  浓度差异不大. 相似的结果在其它研究中也能得出. 比如, 2004 年北美约 50 个偏远地区大气的  $\Delta^{14}\text{C}$  值(55‰—66‰)<sup>[39]</sup> 与 Hua 等给出的 2004 年北半球大气  $\Delta^{14}\text{C}$  值(65‰)相近; 2010 年中国拉萨、酒泉、鄂尔多斯、青海海东等低能耗城市大气的  $\Delta^{14}\text{C}$  值(31‰—39‰)<sup>[40]</sup> 与 Hua 等给出的 2010 年北半球大气  $\Delta^{14}\text{C}$  值(40‰)相近.

相比大气背景点或偏远地区,工业区或人口密集区的苏斯效应显著. 2004—2005 年,美国洛杉矶市中心大气的  $\Delta^{14}\text{C}$  值(-50‰至-70‰)比同期的背景点大气  $\Delta^{14}\text{C}$  值(65‰)低 100‰以上<sup>[41]</sup>. 2010 年,韩国首尔市区和中国西安、广州市区大气的  $\Delta^{14}\text{C}$  值跟同期的背景点大气  $\Delta^{14}\text{C}$  值(40‰)差值同样可达 100‰以上<sup>[42-44]</sup>. 2009 年,北京市区大气的  $\Delta^{14}\text{C}$  值(-7‰至-24‰)跟同期的背景点大气  $\Delta^{14}\text{C}$  值(45‰)的差值则在 70‰以内<sup>[45]</sup>. 不过,苏斯效应的影响普遍随着离工业区或人口密集区这些  $\text{CO}_2$  化石源的距离增加而快速减弱. 比如,美国洛杉矶市区和中国北京市区周边区域的大气  $\Delta^{14}\text{C}$  值跟同期的背



景点大气  $\Delta^{14}\text{C}$  值差值基本上在 50‰ 以内<sup>[41, 45]</sup>.

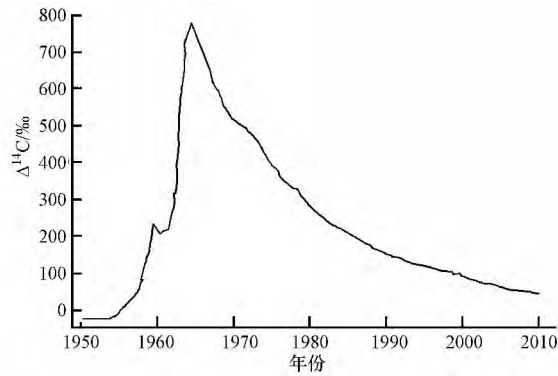


图 4 北半球 1950—2010 年间大气  $\text{CO}_2$  的  $^{14}\text{C}$  浓度变化趋势( 改编自文献 [25] )

Fig. 4 Temporal trend of  $^{14}\text{C}$  concentration of atmospheric  $\text{CO}_2$  in the Northern Hemisphere from 1950—2010 ( adapted from ref. [25] )

生物质可分为一年生的植物和多年生植物. 在 PAHs 的生物质燃烧源方面, 一年生植物主要指玉米、水稻、小麦等农作物的秸秆, 多年生植物则主要指树木. 秸秆的  $\Delta^{14}\text{C}$  值与当年大气的  $\Delta^{14}\text{C}$  值相近. 树木的  $\Delta^{14}\text{C}$  值受其整个生长时期的大气  $^{14}\text{C}$  浓度的影响. 对所燃烧的树木的生长时期以及所燃烧的一年生植物和树木的相对比例的准确了解, 有助于获得更合理的用于计算生物质和化石燃料燃烧对环境 PAHs 相对贡献率的  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{biomass}}$  值. 目前基于  $^{14}\text{C}$  分析的 PAHs 源解析研究对于  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{biomass}}$  值的选择并没有一致的标准. 某些研究使用单一的  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{biomass}}$  值. 比如, 在 Mandalakis 等的研究中,  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{biomass}}$  取值为 225‰<sup>[16, 17]</sup>. 这个  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{biomass}}$  值来自于 1990 年代软木的  $^{14}\text{C}$  检测结果<sup>[46]</sup>. 在 Sheesley 等的研究中,  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{biomass}}$  取值为 218‰<sup>[20]</sup>. 这个值是 2005 年瑞典斯德哥尔摩郊区一户家庭屋顶烟囱排放的颗粒物的  $^{14}\text{C}$  浓度<sup>[47]</sup>. 颗粒物基本上由桦木燃烧排放. 言则这些研究中生物质主要默认为树木. 在 Xu 等的研究中,  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{biomass}}$  同样取单一的值( 152‰ )<sup>[22]</sup>. 这个值为 1990 年代软木的  $\Delta^{14}\text{C}$  值和样品采集年份的背景点大气  $\Delta^{14}\text{C}$  值的平均值, 因此同时考虑到了秸秆和树木的燃烧.

另一些研究通过使用一个  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{biomass}}$  数值范围来同时考虑秸秆和树木燃烧<sup>[18-19]</sup>. 在这些研究中,  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{biomass}}$  数值的上限引用 1990 年代软木的  $\Delta^{14}\text{C}$  值( 225‰ ), 下限为采样年份的背景点大气的  $\Delta^{14}\text{C}$  值( 70‰ 和 90‰ ). 因为所燃烧的生物质产自工业区或人口密集区的可能性较低,  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{biomass}}$  值下限的选择未考虑到苏斯效应也许问题不大. 由于  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{biomass}}$  和  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{fossil}}$  本身差值较大( 基本上 > 1000‰ ), 因此尽管  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{biomass}}$  值存在不确定性但很多时候对 PAHs 源解析的大致结论不产生大的影响. 比如, 在使用  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{biomass}}$  数值范围的研究中, 使用  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{biomass}}$  上限值和下限值算得的生物质燃烧对 PAHs 的贡献率的差值在 3%—7% 之间<sup>[18-19]</sup>. 此外, 随着核武器试验对大气  $^{14}\text{C}$  浓度的影响越来越低,  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{biomass}}$  值的不确定性应该随之下降.

### 4.3 同位素分馏

PAHs  $^{14}\text{C}$  分馏既可能发生于各种环境过程( 水-气交换、土-气交换、气-粒分配等 ), 也可能发生于实验过程( 样品预净化、pcGC 分离各个 PAH、AMS 检测等 ). 假设样品碳源为木头(  $\delta^{13}\text{C}_{\text{wood}}$  约为 -25‰ ),  $^{13}\text{C}$  的分馏系数定义为:

$$\text{Frac}_{^{13}\text{C}} = \frac{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{wood}}}{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{sample}}} = \frac{1 + \delta^{13}\text{C}_{\text{wood}}}{1 + \delta^{13}\text{C}_{\text{sample}}} = \frac{1 - \frac{25}{1000}}{1 + \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{sample}}}{1000}} \quad (11)$$

$^{14}\text{C}$  分馏系数被认为是  $^{13}\text{C}$  分馏系数的平方; 或者  $^{14}\text{C}$  分馏约为  $^{13}\text{C}$  分馏的 2 倍<sup>[26, 48]</sup>:

$$\text{Frac}^{14\text{C}} = \left( \frac{1 - \frac{25}{1000}}{1 + \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{sample}}}{1000}} \right)^2 \approx 1 - \frac{2 \times (25 + \delta^{13}\text{C}_{\text{sample}})}{1000} \quad (12)$$

报道的  $f_{\text{biomass}}$  值经过了  $^{14}\text{C}$  分馏系数校正同位素分馏(见前文式(2)).事实上,PAHs 可能来自于木头燃烧,也可能来自一年生植物以及化石燃料燃烧.这些物质的  $\delta^{13}\text{C}$  值介于  $-10\text{‰}$  至  $-50\text{‰}$ <sup>[13]</sup>.假设样品原  $\delta^{13}\text{C}$  为  $-25\text{‰}$  的分馏校正导致计算的  $f_{\text{biomass}}$  误差介于  $-3\%$  至  $5\%$ .

很少有研究真正地去考察 PAHs 在各种环境过程和实验过程的  $^{14}\text{C}$  分馏.在用到同位素标记物的气相色谱分析中,我们经常能观察到同位素标记物与其对应的非同位素标记化合物的色谱保留时间差异.这意味着用 pcGC 分离环境样品中的各个 PAHs 时可能会发生同位素分馏.当 PAHs 色谱峰未能与杂质峰充分分离,故需设置更窄的捕集时间区间时,同位素分馏更可能发生.目前没有关于 pcGC 分离 PAHs 的同位素分馏研究,但有研究观察到用 pcGC 分离香兰素时仅捕集色谱峰的一部分会发生碳同位素分馏<sup>[49]</sup>.该研究对比了 pcGC 捕集香兰素整个色谱峰、前半个色谱峰、后半个色谱峰、色谱峰中部、色谱峰两端所得的香兰素  $\Delta^{14}\text{C}$  值.结果显示差别不大( $-5.8\text{‰}$ 至  $-58.9\text{‰}$ ).

#### 4.4 其它因素

影响基于  $^{14}\text{C}$  分析的 PAHs 源解析结果准确性的因素还包括 AMS 检测  $^{14}\text{C}$  的准确性和样品制备过程中的污染.前者可以通过检测标准品(比如 Ox1)的  $^{14}\text{C}$  进行评估;后者可以通过实验空白进行评估.目前报道的  $^{14}\text{C}$  检测的不确定性多数  $<5\%$ <sup>[15-19]</sup>.在 Kumata 等的研究中,气溶胶样品的 PAHs  $^{14}\text{C}$  分析方法空白不明显<sup>[18]</sup>.Zencak 等对 pcGC 分离过程中的含碳物质污染进行了研究.结果表明污染不显著<sup>[49]</sup>.事实上,pcGC 分离前的含碳物质污染对  $^{14}\text{C}$  分析结果影响不大,除非污染物在 pcGC 分离中与目标物共溢出.在 pcGC 分离时和分离后的污染尤其值得注意.这包括 pcGC 分离时的柱流失和目标物干燥后的溶剂残留<sup>[50]</sup>.有研究使用硅胶柱除去 pcGC 分离得的目标物的柱流失污染物<sup>[17,18,22]</sup>.因为色谱柱固定相和有机溶剂主要是石油制品,所以这些污染很可能导致  $f_{\text{biomass}}$  的低估.

## 5 总结和展望

自 1990 年代末的首次应用以来,环境样品的 PAHs  $^{14}\text{C}$  分析方法没有经历太大的变化.基于  $^{14}\text{C}$  分析的 PAHs 源解析结果可能由于生物质  $\Delta^{14}\text{C}$  的时空差异,同位素分离等因素而存在不确定性.基于制备气相色谱的分离方法(包括多维制备气相色谱)或因样品中存在与 PAHs 共溢出的化合物而导致未能分离出高纯度的 PAHs.建议使用尽可能多的纯度鉴定方法—除了本文提及的方法,还可选择红外光谱、核磁共振等提高纯度鉴定的准确性.各种因素导致的基于  $^{14}\text{C}$  分析的 PAHs 源解析结果的不确定性在 PAHs  $^{14}\text{C}$  分析数据报道及讨论时都应受到考虑.本文对基于  $^{14}\text{C}$  分析的 PAHs 源解析原理、技术进展和准确性的论述对于其它特定化合物的  $^{14}\text{C}$  分析(CSRA) 技术及应用同样具有参考价值.

CSRA 近年应用广泛.比如 Slater 等用磷脂脂肪酸  $^{14}\text{C}$  探讨微生物在有机污染物降解中的价值<sup>[51]</sup>; Teuten 等利用  $^{14}\text{C}$  分析揭示一个鲸鱼体内的甲氧基多溴联苯醚是天然产物,而非环境中常检出的阻燃剂(石油制品)多溴联苯醚的代谢物<sup>[52]</sup>.国内外均有文献对 CSRA 的应用作了综述<sup>[53-54]</sup>,因此本文未作详述.加速器质谱价格、维护和样品检测费用高于一般的质谱.这限制了 CSRA 应用的发展.目前国内仅有北京大学、中国科学院地球环境研究所、中国科学院广州地球化学研究所等少数单位装备了加速器质谱.随着加速器质谱正向小型化、低能耗的方向发展<sup>[55]</sup>,加速器质谱及 CSRA 应用预计在未来更为普及.直接跟加速器质谱组合的气相色谱(GC/AMS)也正在发展<sup>[56-57]</sup>.它可能使得未来 CSRA 流程更为简化.

## 参 考 文 献

- [1] Lima A L C, Farrington J W, Reddy C M. Combustion-derived polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment—A review [J]. Environmental Forensics 2005 6(2): 109-131
- [2] Ravindra K, Sokhi R, Van Grieken R. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: source attribution, emission factors and regulation [J]. Atmospheric Environment 2008 42(13): 2895-2921
- [3] Harvey R G. Polycyclic aromatic hydrocarbons: Chemistry and carcinogenicity [M]. Cambridge University Press Archive: 1991

- [4] Pedersen D U ,Durant J L ,Penman B W ,et al. Human-cell mutagens in respirable airborne particles in the northeastern United States. 1. Mutagenicity of fractionated samples[J]. *Environmental Science & Technology* 2004 38(3):682-689
- [5] Harrison R M ,Smith D ,Luhana L. Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham ,UK[J]. *Environmental Science & Technology* ,1996 30(3):825-832
- [6] Larsen R K ,Baker J E. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere: A comparison of three methods [J]. *Environmental Science & Technology* 2003 37(9):1873-1881
- [7] Yunker M B ,Macdonald R W ,Vingarzan R ,et al. PAHs in the Fraser River basin: A critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition[J]. *Organic Geochemistry* 2002 33(4):489-515
- [8] Zhang X ,Tao S ,Liu W ,et al. Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons based on species ratios: A multimedia approach[J]. *Environmental Science & Technology* 2005 39(23):9109-9114
- [9] O'malley V P ,Abrajano Jr T A ,Hellou J. Determination of the  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  ratios of individual PAH from environmental samples: Can PAH sources be apportioned? [J]. *Organic Geochemistry* ,1994 21(6):809-822
- [10] Okuda T ,Kumata H ,Naraoka H ,et al. Origin of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons ( PAHs) in Chinese cities solved by compound-specific stable carbon isotopic analyses[J]. *Organic Geochemistry* 2002 33(12):1737-1745
- [11] Currie L ,Eglinton T ,Benner Jr B ,et al. Radiocarbon "dating" of individual chemical compounds in atmospheric aerosol: First results comparing direct isotopic and multivariate statistical apportionment of specific polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* ,1997 123(1):475-486
- [12] Reddy C M ,Pearson A ,Xu L ,et al. Radiocarbon as a tool to apportion the sources of polycyclic aromatic hydrocarbons and black carbon in environmental samples[J]. *Environmental Science & Technology* 2002 36(8):1774-1782
- [13] Mook W G. Introduction to isotope hydrology: Stable and radioactive isotopes of hydrogen ,carbon ,and oxygen-chapter 5 [M]. Taylor and Francis 2005:25
- [14] Galarneau E. Source specificity and atmospheric processing of airborne PAHs: Implications for source apportionment [J]. *Atmospheric Environment* 2008 42(35):8139-8149
- [15] Kanke H ,Uchida M ,Okuda T ,et al. Compound-specific radiocarbon analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons ( PAHs) in sediments from an urban reservoir[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* , 2004 223:545-554
- [16] Mandalakis M ,Gustafsson O ,Reddy C M ,et al. Radiocarbon apportionment of fossil versus biofuel combustion sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Stockholm metropolitan area[J]. *Environmental Science & Technology* 2004 38(20):5344-5349
- [17] Mandalakis M ,Gustafsson O ,Alsberg T ,et al. Contribution of biomass burning to atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons at three European background sites[J]. *Environmental Science & Technology* 2005 39(9):2976-2982
- [18] Kumata H ,Uchida M ,Sakuma E ,et al. Compound class specific C-14 analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with  $\text{PM}_{10}$  and  $\text{PM}_{1.1}$  aerosols from residential areas of suburban Tokyo[J]. *Environmental Science & Technology* 2006 40(11):3474-3480
- [19] Zencak Z ,Klanova J ,Holoubek I ,et al. Source apportionment of atmospheric PAHs in the western balkans by natural abundance radiocarbon analysis[J]. *Environmental Science & Technology* 2007 41(11):3850-3855
- [20] Sheesley R J ,Krusa M ,Krecl P ,et al. Source apportionment of elevated wintertime PAHs by compound-specific radiocarbon analysis [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics* 2009 9(10):3347-3356
- [21] Slater G F ,Benson A A ,Marvin C ,et al. PAH fluxes to siskiwit revisited: trends in fluxes and sources of pyrogenic pah and perylene constrained via radiocarbon analysis[J]. *Environmental Science & Technology* 2013 47(10):5066-5073.
- [22] Xu L ,Zheng M ,Ding X ,et al. Modern and Fossil Contributions to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in  $\text{PM}_{2.5}$  from North Birmingham , Alabama in the Southeastern U. S. [J]. *Environmental Science & Technology* 2012 46(3):1422-1429
- [23] Libby W F. Atmospheric helium three and radiocarbon from cosmic radiation[J]. *Physical Review* ,1946 69(11-12):671
- [24] Libby W F ,Anderson E C ,Arnold J R. Age determination by radiocarbon content: World-wide assay of natural radiocarbon[J]. *Science* , 1949 ,109(2827):227-228
- [25] Hua Q ,Barbetti M ,Rakowski A Z. Atmospheric radiocarbon for the period 1950—2010 [J]. *Radiocarbon* 2013 55(4):2059-2072
- [26] Stuiver M ,Polach H A. Discussion: Reporting of  $^{14}\text{C}$  Data[J]. *Radiocarbon* ,1977 19(3):355-363
- [27] Clayton G D ,Arnold J R ,Patty F A. Determination of sources of particulate atmospheric carbon[J]. *Science* ,1955 122(3173):751-753.
- [28] Currie L A. Environmental radiocarbon measurements[R]. *Proceedings of the First Conference on Radiocarbon Dating with Accelerators* , 1978:372-390
- [29] Shah S R ,Pearson A. Ultra-Microscale (5—25  $\mu\text{g}$  C) Analysis of Individual Lipids by  $^{14}\text{C}$  AMS: Assessment and Correction for Sample Processing Blanks[J]. *Radiocarbon* 2007 49(1):69-82
- [30] Pearson A ,McNichol A P ,Schneider R J ,et al. Microscale AMS C-14 measurement at NOSAMS[J]. *Radiocarbon* ,1998 40(1):61-75
- [31] Uchida M ,Shibata Y ,Yoneda M ,et al. Technical progress in AMS microscale radiocarbon analysis [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 2004 223:313-317
- [32] Reddy C M ,Xu L ,O'connor R. Using radiocarbon to apportion sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in household soot [J].

- Environmental Forensics 2003 4(3): 191-197
- [33] Mandalakis M ,Zebuhr Y ,Gustafsson O. Efficient isolation of polyaromatic fraction from aliphatic compounds in complex extracts using dimethylformamide-pentane partitionings[J]. Journal of Chromatography A 2004 1041(1/2): 111-117
- [34] Mandalakis M ,Gustafsson O. Optimization of a preparative capillary gas chromatography-mass spectrometry system for the isolation and harvesting of individual polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. Journal of Chromatography A 2003 996(1/2): 163-172
- [35] Zhang X Y ,Zhao L ,Wang Y X ,et al. Optimization of programmed-temperature vaporization injection preparative capillary GC for compound specific radiocarbon analysis[J]. Journal of Separation Science 2013 36(13): 2136-2144
- [36] Ball G I ,Xu L ,McNichol A P ,et al. A two-dimensional ,heart-cutting preparative gas chromatograph facilitates highly resolved single-compound isolations with utility towards compound-specific natural abundance radiocarbon ( C-14) analyses[J]. Journal of Chromatography A 2012 1220: 122-131
- [37] Sciarrone D ,Panto S ,Tranchida P Q ,et al. Rapid isolation of high solute amounts using an online four-dimensional preparative system: normal phase-liquid chromatography coupled to methyl siloxane-ionic liquid-wax phase gas chromatography [J]. 2014 86(9): 4295-4301
- [38] Suess H E. Radiocarbon concentration in modern wood[J]. Science 1955 122(3166): 415-417
- [39] Hsueh D Y ,Krakauer N Y ,Randerson J T ,et al. Regional patterns of radiocarbon and fossil fuel-derived CO<sub>2</sub> in surface air across North America[J]. Geophysical Research Letters 2007 34(2): 1-6
- [40] Xi X T ,Ding X F ,Fu D P ,et al. Delta C-14 level of annual plants and fossil fuel derived CO<sub>2</sub> distribution across different regions of China [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 2013 294: 515-519
- [41] Wang W W ,Pataki D E. Spatial patterns of plant isotope tracers in the Los Angeles urban region [J]. Landscape Ecology 2010 25(1): 35-52
- [42] Park J H ,Hong W ,Park G ,et al. Comparison of Distribution Maps of Delta C-14 in 2010 and 2011 in Korea [J]. Radiocarbon 2013 55(2/3): 841-847
- [43] Ding P ,Shen C D ,Yi W X ,et al. Fossil-fuel-derived CO<sub>2</sub> contribution to the urban atmosphere in Guangzhou ,South China ,estimated by ( CO<sub>2</sub> )-C-14 Observation ,2010-2011 [J]. Radiocarbon 2013 55(2/3): 791-803
- [44] Zhou W J ,Wu S G ,Huo W W ,et al. Tracing fossil fuel CO<sub>2</sub> using Delta C-14 in Xi'an City ,China [J]. Atmospheric Environment 2014 , 94: 538-545
- [45] Xi X T ,Ding X F ,Fu D P ,et al. Regional Delta C-14 patterns and fossil fuel derived CO<sub>2</sub> distribution in the Beijing area using annual plants[J]. Chinese Science Bulletin 2011 56(16): 1721-1726
- [46] Klinedinst D B , Currie L A. Direct quantification of PM<sub>2.5</sub> fossil and biomass carbon within the Northern Front Range Air Quality Study's domain [J]. Environmental Science & Technology 1999 33(23): 4146-4154
- [47] Zencak Z ,Elmquist M ,Gustafsson O. Quantification and radiocarbon source apportionment of black carbon in atmospheric aerosols using the CTO-375 method [J]. Atmospheric Environment 2007 41(36): 7895-7906
- [48] Southon J. Are the fractionation corrections correct: Are the isotopic shifts for C-14/C-12 ratios in physical processes and chemical reactions really twice those for C-13/C-12 [J]? Radiocarbon 2011 53(4): 691-704
- [49] Zencak Z ,Reddy C M ,Teuten E L ,et al. Evaluation of gas chromatographic isotope fractionation and process contamination by carbon in compound-specific radiocarbon analysis [J]. Analytical Chemistry 2007 79(5): 2042-2049
- [50] Eglinton T I ,Aluwihare L I ,Bauer J E ,et al. Gas chromatographic isolation of individual compounds from complex matrices for radiocarbon dating [J]. Analytical Chemistry 1996 68(5): 904-912
- [51] Slater G F ,White H K ,Eglinton T I ,et al. Determination of microbial carbon sources in petroleum contaminated sediments using molecular C-14 analysis [J]. Environmental science & technology 2005 39(8): 2552-2558
- [52] Teuten E L ,Xu L ,Reddy C M. Two abundant bioaccumulated halogenated compounds are natural products [J]. Science 2005 307(5711): 917-920
- [53] Ingalls A E ,Pearson A. Ten years of compound-specific radiocarbon analysis [J]. Oceanography 2005 18(3): 18-31
- [54] 赵美训 ,于蒙 ,张海龙 ,等. 单体分子放射性碳同位素分析在海洋科学及环境科学研究中的应用 [J]. 海洋学报 ,2014 36(4): 1-10
- [55] Synal H A. Developments in accelerator mass spectrometry [J]. International Journal of Mass Spectrometry 2013 349: 192-202
- [56] Flarakos J ,Lieberman R G ,Tammenbaum S R ,et al. Integration of continuous-flow accelerator mass spectrometry with chromatography and mass-selective detection [J]. Analytical Chemistry 2008 80(13): 5079-5085
- [57] McIntyre C P ,Galutschek E ,Roberts M L ,et al. A continuous-flow gas chromatography C-14 accelerator mass spectrometry system [J]. Radiocarbon 2010 52(2): 295-300