

郭送军,文晟,王新明,等.大气痕量挥发性有机物碳同位素分析研究进展[J].环境科学与技术,2011,34(11):31-36. Guo Song-jun, Wen Sheng, Wang Xin-ming, et al. Review on carbon isotope analysis of atmospheric trace volatile organic compounds[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 34(11):31-36.

大气痕量挥发性有机物碳同位素分析研究进展

郭送军^{1,2,3}, 文晟^{1*}, 王新明¹, 盛国英^{1,4}, 傅家谟^{1,4}

(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, 广东 广州 510640;

2. 广西大学环境学院, 广西 南宁 530004; 3. 中国科学院研究生院, 北京 100039;

4. 上海大学环境与化学工程学院, 上海 200072)

摘要 对于大气痕量挥发性有机物的研究,浓度测量方法在满足科学研究的要求方面尚有欠缺,相比之下,同位素测量方法具有测量精度高、对源解析准确和测量误差小的特点且发展迅速,该方法在大气痕量挥发性有机物的研究中所起到的作用日益显著,但由于同位素测量技术对大气样品质量的要求很高,故目前该方法在大气环境科学的研究领域中还不能普及,今后随着该项技术的发展,同位素方法将会在大气环境科学研究领域中发挥越来越重要的作用。文章综述了同位素方法在大气痕量挥发性有机物如非甲烷烃、一氯甲烷和羰基化合物的源研究进展以及从源向大气环境转化过程中的同位素分馏特征,同时展望了该方法在大气痕量挥发性有机化合物研究中的发展趋势。

关键词 痕量挥发性有机物; 非甲烷烃; 羰基化合物; 同位素组成; 同位素分馏

中图分类号 X830.2 文献标志码 A doi :10.3969/j.issn.1003-6504.2011.11.006 文章编号 :1003-6504(2011)11-0031-06

Review on Carbon Isotope Analysis of Atmospheric Trace Volatile Organic Compounds

GUO Song-jun^{1,2,3}, WEN Sheng^{1*}, WANG Xin-ming¹, SHENG Guo-ying^{1,4}, FU Jia-mo^{1,4}

(1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. School of Environment Studies, Guangxi University, Nanning 530004, China;

3. Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China;

4. School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

Abstract : Concentration measurement is often difficult to meet the requirement of scientific research for atmospheric trace volatile organics to some degrees. With the rapid development of isotope technique in recent years, the isotope method is becoming a powerful tool with high measurement precision, accurate source analysis and small deviation. However the isotope measurement still cannot be universal in the field of atmospheric environment due to its high requirement of atmospheric samples. Use of isotope method to study non-methane hydrocarbons, CH₃Cl and carbonyls in the atmosphere was reviewed, including isotope signature of different sources and kinetic isotope effects associated with atmospheric transportation process. The trends of isotope technique in research of trace organic species were also prospected.

Key words : trace volatile organics; non-methane hydrocarbons; carbonyls; isotope composition; isotope fractionation

痕量挥发性有机物^[1-3]能直接或间接地参与大气光化学反应^[3-5],也能对人类健康及生态环境产生负面影响^[6-7],且其来源也比较复杂^[8-13]。目前,对该类化合物的研究主要集中在非甲烷烃(NMHCs)、卤代烃和羰基化合物(Carbonyls)^[1-4],研究目的是了解它们的源^[14]和大

气中的变化过程等^[4-5],然后通过所得相关信息的应用来解决所日益关心的大气环境问题^[6-7]。传统的浓度测量法即通过浓度之间的关系来进行源解析^[15-16],该方法对大气痕量挥发性有机物的源解析的不确定性和误差比较大,而且其测量精度也因测量条件的不同而差

《环境科学与技术》编辑部(网址)http://fjks.chinajournal.net.cn(电话)027-87643502(电子信箱)hjkxyjs@126.com

收稿日期 2011-04-09;修回 2011-05-10

基金项目 国家自然科学基金(41073012,40821003)

作者简介:郭送军(1975-),男,副教授,博士,研究方向为大气污染研究与控制,(电话)15278000251(电子信箱)guosj@gxu.edu.cn;*通讯作者,(电话)135313272(电子邮箱)wensheng@gig.ac.cn。

异较大。可见,对大气中痕量挥发性有机物的研究,浓度测量方法尚有欠缺,越来越难以满足科学研究的要求。

近年来,同位素测量方法在对大气痕量组分的源进行解析时起到的作用日益突出,而且,最近的相关研究成果也表明该项方法具有测量精度高、测量结果对源解析的准确性高和测量误差小的特点。但是,由于同位素测量方法对环境样品质量的要求较高,其样品处理过程也较复杂,而且该项技术对分析测试人员的仪器操作的要求也很高,故目前该项测量方法在大气环境科学研究领域中还不能普及,随着该项技术的不断发展,同位素方法将会在大气环境科学研究领域中发挥越来越重要的作用。鉴于目前国内尚没有对该项方法在大气痕量挥发性有机物的研究中作比较系统的总结,本文综述了同位素测量方法在大气 NMHCs 和 Carbonyls 等的源研究中的应用、大气环境中该几类化合物的碳同位素组成及从源到大气转化过程中同位素分馏特征的研究成果,同时展望该方法在大气痕量挥发性有机物研究中的发展趋势。

1 同位素方法和同位素效应

同位素方法研究的理论依据是自然的和人为的化学反应会产生同位素分馏,从而导致各种各样的有机物与无机物具有不同的同位素组成,因此,同位素组成能标识生物地球化学的变化,也能作为研究源的一种有效的技术手段^[17-19]。一个分子中的某化学元素,如果其来源以及其产生的机制不一样,其同位素组成是不同的,该元素在各种物理、化学以及生物等过程中都可能会产生同位素分馏。同位素分馏产生的原因在于:在变化过程中,每种同位素原子与其它原子或分子的结合能强弱不一样,重的同位素具有较强的结合能,一般的也就具有较低的反应速率,其最终结果就体现在同位素比值的测量值的增加上。同位素效应(Kinetic isotope effect, KIE)体现了同位素分馏这一特点,其定义为:

$$KIE = k_{\text{isotope1}} / k_{\text{isotope2}} \quad (1)$$

其中 k_{isotope1} 与 k_{isotope2} 分别表示在一个过程中某元素的轻同位素原子与重同位素原子的反应速率常数。对环境样品而言,某元素的同位素组成即其 δ 值可表示为:

$$\delta(\text{‰}) = [(R_{\text{sample}} / R_{\text{standard}}) - 1] \times 1000 \quad (2)$$

其中 R_{sample} 指样品的同位素比值, R_{standard} 指标准样品的同位素比值,对于稳定碳同位素则其 $\delta^{13}\text{C}$ 表达式为:

$$\delta^{13}\text{C}(\text{‰}) = [(R_{\text{sample}} / R_{\text{standard}}) - 1] \times 1000 \quad (3)$$

目前,碳同位素分析时使用的标准样品 PDB (Peedee Belemnite) 是美国南卡罗来纳州碳酸岩陨石,其绝对碳同位素比值 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C} = (11\ 237.2 \pm 90) \times 10^{-6}$, 定义其 $\delta^{13}\text{C} = 0\text{‰}$ ^[19-20]。

2 排放源碳同位素特征

2.1 生物燃烧(Biomass Burning)

生物燃烧主要包括森林火灾、生物自身的氧化作用等。1997年 Rudolph 等^[21]首次燃烧名叫 *Manuka* 的 C-3 型植物并以 GC/C/IRMS 技术测量了由此而生成的 12 种 NMHCs 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值,发现 NMHCs 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化范围为 $-31.4\text{‰} \sim -23.7\text{‰}$,且该值与植物木材的 $\delta^{13}\text{C}$ 值 (-28.0‰) 接近,但是 1-丁烯和乙炔表现出大的同位素分馏(分馏分别为 $(-6.9 \pm 0.7)\text{‰}$ 和 $(-13.0 \pm 1.6)\text{‰}$)。2002 年 Czapiewski 等^[23]燃烧木材 *Eucalyptus* 和 *Musasa* 时发现,所生成的烷烃、烯烃及芳烃的 $\delta^{13}\text{C}$ 的平均值 -26.6‰ (范围为 $-30.8\text{‰} \sim -22.4\text{‰}$) 与所燃烧木材的 $\delta^{13}\text{C}$ 值 (-26.7‰) 接近,且超过 50% 的烷烃、烯烃及芳烃 $\delta^{13}\text{C}$ 值与所燃烧木材的 $\delta^{13}\text{C}$ 值的差别在 $\pm 1.5\text{‰}$ 内。可见,生物燃烧生成的 NMHCs 其平均的 $\delta^{13}\text{C}$ 值与该生物体组织的 $\delta^{13}\text{C}$ 值在某种程度上具有一致性。

然而测量生物质燃烧而生成的脂肪族 NMHCs 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值时发现,相对于植物体组织的 $\delta^{13}\text{C}$ 值而言,由 C-3 型的植物燃烧生成的 NMHCs 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值出现 $-7.5\text{‰} \sim -11.5\text{‰}$ 的 ^{13}C 亏损, C-4 型的植物燃烧生成的 NMHCs 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值出现 $-3.9\text{‰} \sim -5.5\text{‰}$ 的 ^{13}C 亏损^[23]。而且燃烧状态及燃烧温度也会对生成的 NMHCs 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值有影响,一般温度上升 1℃ , $\delta^{13}\text{C}$ 值会减少 0.019‰ 。由于植物体组织中含有卤素元素如 Cl 等,因此卤化烃如 CH_3Cl 也能够植物燃烧后测量到,由 C-3 型的植物 *Manuka* 燃烧生成的 CH_3Cl 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $(-45.0 \pm 0.6)\text{‰}$,相对于植物体本身的 $\delta^{13}\text{C}$ 值而言发生 -17.0‰ 的 ^{13}C 亏损,燃烧木材 *Eucalyptus* 和 *Musasa* 生成的 CH_3Cl 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -51.7‰ ,同样也出现 -25.0‰ 的 ^{13}C 亏损,对 CH_3Cl 而言,燃烧状态不同不会导致大的同位素分馏^[22]。由此可见,深入研究不同植物燃烧所排放化合物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值是探讨该类源的基础。

2.2 生物排放(Biogenic Emissions)

生物排放主要指植物呼吸作用与光合作用过程中的生成排放,在该类源中异戊二烯被测量比较多。2003 年 Rudolph 等^[24]测得植物 *Mucana pruriens* L. Var. *Utilis* 排放的异戊二烯的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $(-27.7 \pm 2)\text{‰}$,且温度与光强对所排放异戊二烯 $\delta^{13}\text{C}$ 值的影响较小,排放的异戊二烯的 $\delta^{13}\text{C}$ 值比植物树叶的 $\delta^{13}\text{C}$ 值要小 $(2.6 \pm 0.9)\text{‰}$,而且植物周围大气中的异戊二烯的 $\delta^{13}\text{C}$ 值

(从 -29‰ ~ -16‰)相对于植物排放的 $\delta^{13}\text{C}$ 值而言要富集,这种 $\delta^{13}\text{C}$ 值上的差异表明了异戊二烯发生光化学氧化而产生了碳同位素分馏。据报道^[22],如果大气中不同源的异戊二烯其碳同位素分馏差异很大,可以通过测量异戊二烯的 $\delta^{13}\text{C}$ 值来区分异戊二烯的来源。

CH_3Cl 是大气中丰富的卤代烃,其浓度约为 600×10^{-9} ,对 O_3 层的破坏贡献大约占 15% ~ 20% ^[23],而盐沼泽地区对大气卤代烃的贡献为 5% ~ 15% ^[24]。2002年Bill等^[27]测量由该地区植物*Batis maritima*释放 CH_3Cl 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值时发现其日变化差异明显: CH_3Cl 的 $\delta^{13}\text{C}$ 最大值(-50.0‰ ~ -45.0‰)出现在晚上,最小值(-71.0‰ ~ -69.0‰)则出现在白天中午,其平均值为($-62.0 \pm 3.0\text{‰}$)。2001年Harper等^[28]发现高等植物如马林薯*Batis maritime*和*Solanum tuberosum*所排放 CH_3Cl 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值(从 -61.5‰ ~ -65.7‰)相对于植物体组织而言出现相当大的 ^{13}C 亏损(亏损值 Δ 分别为 -36.8‰ 和 -34.5‰),而低等植物蘑菇*Phyllinus pomaceus*排放 CH_3Cl 其 $\delta^{13}\text{C}$ 值(-43.3‰ ~ -41.4‰)也出现较大的 ^{13}C 亏损(亏损值 $\Delta=-17.9\text{‰}$),且不同植物释放 CH_3Cl 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值的变化较大,但总体上 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化区间为 -41‰ ~ -66‰ 。2003年Harper等^[29]测量了植物*Cyathea smithii*和*Angiopteris evecta*所释放 CH_3Cl 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值(分别为 $(-72.7 \pm 1.4)\text{‰}$ 和 $(-69.3 \pm 0.9)\text{‰}$)时也得到类似的结论。值得注意的是,可能更高或更低等的植物所排放 CH_3Cl 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值其差别会更大。2009年Guo等^[43]在肇庆鼎湖山测得三种植物(*Litsea Rotundifolia*, *Canarium Album*和*Castanea Henryi*)排放的甲醛(分别为 36.00‰ , -45.50‰ 和 -31.00‰)与乙醛的 $\delta^{13}\text{C}$ 值(分别为 -34.00‰ , -31.50‰ 和 -31.00‰)。这表明不同植物排放的Carbonyls其 $\delta^{13}\text{C}$ 值的差别比较明显。

2.3 人为排放(Anthropogenic Emissions)

人为排放源主要包括化石燃料的燃烧、交通工具的直接排放和工业生产排放等^[8-10]。与生物燃烧和生物排放相比较,人为排放源的碳同位素研究的报道要少见。2002年Rudolph等^[30]测量了由交通运输工具排放及城市大气NMHCs的 $\delta^{13}\text{C}$ 值,发现该类排放源中烷烃及芳烃的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为($-27.7 \pm 1.7\text{‰}$),与所使用原油的 $\delta^{13}\text{C}$ 值基本一致,且烯烃的 $\delta^{13}\text{C}$ 值要比烷烃和芳烃富集 2.0‰ ,城市大气测量结果与排放源的测量结果很相近,但一般会富集千分之几。大气中NMHCs与OH的反应是NMHCs产生同位素分馏的主要原因,也是NMHCs在大气中最主要的消耗途径。对于Carbonyls排放源的碳同位素研究的报道则更加少见,直到2005年才有关于石化厂与汽车站大气Carbonyls $\delta^{13}\text{C}$ 值的报道^[31]。石化厂乙醛的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -29.20‰

~ -29.28‰ ;汽车站为 -21‰ ;石化厂甲醛的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -26.69‰ ~ -28.51‰ ,在汽车站为 -16.68‰ ~ -18.99‰ ,表明不同排放源的Carbonyls具有不同的 $\delta^{13}\text{C}$ 值。可以看出,目前对人为排放NMHCs、 CH_3Cl 和Carbonyls的碳同位素研究还很欠缺,仍需更深入探讨。

3 环境大气碳同位素特征

3.1 非甲烷烃(NMHCs)

1997年Rudolph等^[21]分析了新西兰未受到污染的大气 C_2 ~ C_5 的NMHCs的 $\delta^{13}\text{C}$ 值是发现,乙烷、乙炔和丙稀的 $\delta^{13}\text{C}$ 值范围为 -22‰ ~ -28.7‰ ;丙烷的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -6.7‰ 。1999年Czuba等^[32]测量了多伦多市大气丙烯的 $\delta^{13}\text{C}$ 值,白天的平均值为($-19.8 \pm 2.0\text{‰}$),晚上为($-23.8 \pm 0.8\text{‰}$),且白天 $\delta^{13}\text{C}$ 值的变化范围比晚上要大,晚上丙烯的 $\delta^{13}\text{C}$ 值与车库($-25.1 \pm 1.1\text{‰}$)及隧道($-25.2 \pm 0.6\text{‰}$)的值接近,这种 $\delta^{13}\text{C}$ 值差异是由于OH与丙烯反应而产生了同位素分馏。1999年Tsunogai^[33]等测量了远离城区的西北太平洋、城市及沿海地区的大气 C_2 ~ C_5 的NMHCs的 $\delta^{13}\text{C}$ 值,一般地 C_3 ~ C_5 的烷烃其 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化小(平均值为($-27.0 \pm 2.0\text{‰}$)),但对乙烷来讲,从城市到海洋其 $\delta^{13}\text{C}$ 值从 -28‰ 变化到 -22‰ ,原因是OH对乙烷的同位素分馏效应大;烯烃的 $\delta^{13}\text{C}$ 值则具有更大的变化范围,从城市到海洋,乙炔的 $\delta^{13}\text{C}$ 值从 -37‰ 变化到 -12‰ ,丙稀其 $\delta^{13}\text{C}$ 值从 -27‰ 变化到 -14‰ ,可见烷烃与烯烃其 $\delta^{13}\text{C}$ 值的变化差异揭示了它们在大气中光化学变化的强弱。2000年Rudolph等^[34]测量了多伦多城市大气丙烷、丁烷、戊烷、丙稀和苯的 $\delta^{13}\text{C}$ 值,从白天到晚上,三种烷烃其 $\delta^{13}\text{C}$ 值从 -25.5‰ 变化到 -32‰ ,在白天烯烃变得更为富集(其 $\delta^{13}\text{C}$ 值达到 -12‰),但在晚上其 $\delta^{13}\text{C}$ 值与烷烃的 $\delta^{13}\text{C}$ 值基本相同(最小为 -29.5‰),表明OH对烯烃的同位素效应(KIE)比对烷烃的KIE要大。2002年Saito等^[35]测量了西北部太平洋上空轻烃的 $\delta^{13}\text{C}$ 值,发现在长时间的大气迁移过程中会发生碳同位素分馏,例如乙烷的 $\delta^{13}\text{C}$ 值从 -26‰ 变到 -19‰ ,异丁烯的 $\delta^{13}\text{C}$ 值从 -37‰ 变到 -16‰ ,这种 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化的大小预示着光化学反应时间的长短^[36]。

3.2 一氯甲烷(CH_3Cl)

CH_3Cl 主要来自生物氧化、海洋排放、深林树木腐烂排放、植物排放等^[29,37]。全球性由工业排放进入大气的 CH_3Cl 少于 2% 。研究表明,热带森林植物排放可能是全球大气 CH_3Cl 的主要来源^[29],目前,大气中大部分 CH_3Cl 的来源仍然还不能确定^[38]。2002年Bill等^[27]测量盐沼泽地的植物*Batis maritima*排放 CH_3Cl 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值,发现晚上排放量小时其 $\delta^{13}\text{C}$ 会富集,白天中

午排放量最大时 $\delta^{13}\text{C}$ 值会变小,且温度与时间变化时测量的 $\delta^{13}\text{C}$ 值也不同,最大值出现在晚上(-50‰~-45‰),最小值出现在白天(-71‰~-69‰),其平均 $\delta^{13}\text{C}$ 值为(-62±3)‰。2002 年 Thompson 等^[39]测量了南半球与北半球对流层大气 CH_3Cl 样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 值,发现全球性的 CH_3Cl 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为(-36.2±0.3)‰,随着季节的不同, CH_3Cl 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值也会改变,夏季 $\delta^{13}\text{C}$ 值为(-36.5±0.7)‰,冬季 $\delta^{13}\text{C}$ 值为(-35.8±0.4)‰,在中高纬度地区以及两半球回归线处, CH_3Cl 的浓度会出现季节性的变化,并指出这是由于大气 OH 浓度出现季节性变化的结果。目前,关于 CH_3Cl 与 OH 反应的同位素效应很少有研究报道,一般而言,当大气中的 CH_3Cl 发生光化学反应时,理论上其 $\delta^{13}\text{C}$ 值将会富集。

3.3 羰基化合物(Carbonyls)

Carbonyls 的来源有植物排放、工业排放和汽车尾气排放等^[8,13]。甲醛、乙醛和丙酮是大气中含量最丰富的 Carbonyls。大气中 Carbonyls 既是光化学反应的产物又是光化学反应的参与者^[3-5],而且对环境及人体健康也能产生危害^[6-7],因此,对 Carbonyls 的大气行为的了解相当重要。关于大气 Carbonyls 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值的研究报道一直都很少见,1990 年 Johnson 等^[40]测量了大气甲醛的 $\delta^{13}\text{C}$ 值,在地点 Mt Lemmon 和 Baring Head 测到大气甲醛的 $\delta^{13}\text{C}$ 值分别为-17.0‰与-28.3‰,之后很少看到相关的报道。2005 年 Wen 等^[34]报道过石化厂与汽车站附近大气甲醛和乙醛的 $\delta^{13}\text{C}$ 值,2006 年 Wen 等^[41]测量了广州市两个源区大气丙酮的 $\delta^{13}\text{C}$ 值,森林地区丙酮 $\delta^{13}\text{C}$ 值为-30.17‰~-31.55‰,城市生活区为-25.19‰~-26.09‰,此后大气 Carbonyls 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值的测量都没有做过比较全面系统的研究工作。2006 年 Yu 等^[42]测量了广州市一天内大气甲醛 $\delta^{13}\text{C}$ 值(范围为-41.96‰~-39.14‰),且白天要比晚上富集,这就预示甲醛发生光化学反应而产生了同位素分馏。2009 年 Guo 等^[43]在肇庆鼎湖山测得植物 *Litsea Rotundifolia*、*Canarium Album* 和 *Castanea Henryi* 排放时发现大气甲醛与植物排放甲醛的 $\delta^{13}\text{C}$ 值二者之间差异较大(差异范围为-4.34‰~-15.96‰),表明存在较大的同位素分馏。目前对 Carbonyls 碳同位素的研究才刚开始且正处在分析方法的建立阶段,因此一些典型源的基础数据还不能获得,该领域对以后的研究者将是一个严峻的考验。

4 碳同位素分馏

大气中痕量挥发性有机物的碳同位素分馏主要发生在大气光化学过程中。NMHCs 在大气中迁移时,

其同位素组成会发生较大的变化^[33],例如从临近西北太平洋的城市向海洋迁移时,沿海城市区乙烷的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为-27‰,当临近近海时变为-22‰。西北部太平洋大气中轻烃 $\delta^{13}\text{C}$ 值的测量结果表明,轻烃在长时间的大气迁移过程中会发生同位素分馏,例如乙烷的 $\delta^{13}\text{C}$ 值从-26‰变化到-19‰,其同位素分馏值的大小预示参加光化学反应时间的长短^[36]。交通排放 NMHCs 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值的测量结果表明^[30],城市大气测量值与排放源的测量值一般会相差千分之几。对流层低层大气 CH_3Cl 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值会随着季节的变化而发生变化^[39]。可见,大气痕量挥发性有机物在大气环境中的迁移与转化过程中其同位素分馏普遍存在。

随着测量 NMHCs 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值的技术日渐成熟,很多排放源的数据都可以通过一定测量的途径而得到。活性强的 NMHCs 在大气中能与 OH 和 O_3 等自由基反应而消耗掉,这一点可从 NMHCs 的碳同位素分馏上体现出来。目前, NMHCs 与 OH 反应过程中的同位素效应(KIE)已有相关报道^[34],一般这种反应的同位素分馏值变化范围为 1.0‰~16.0‰,且化学活性强的不饱和烃的同位素分馏要大于饱和烷烃(如乙烯的分馏达到(18.6±2.9)‰)^[34,44-46]。2007 年 Anderson 等^[48-50]测量发现, NMHCs 与 Cl 反应而发生的同位素分馏值和它与 OH 反应所发生的同位素分馏值大小接近,例如乙烷与 Cl 反应的分馏为(-10.73±0.2)‰,丙烷与 Cl 反应的同位素分馏值为(-6.44±0.14)‰,且 NMHCs 与 Cl 反应的同位素分馏值范围为-1.0‰~-11.0‰,这说明大气中的 Cl 也能导致 NMHCs 发生同位素分馏。一般地,大气中 NMHCs 的同位素效应(KIE)是 NMHCs 与许多自由基反应后的结果,例如大气中的 O_3 (其与乙烯反应的同位素分馏为(18.9±2.8)‰)及氮氧化物(NO_x)均能与大气中的 OH 发生竞争而与 NMHCs 反应,所以这几类物种作用于 NMHCs 的碳同位素效应(KIE)也不可忽视。

5 展望

碳同位素分析方法对加深大气痕量挥发性有机物的源及迁移过程的认识非常有用,其分析技术上的进步也为研究痕量挥发性有机物同位素组成特征打开了大门,使得较多源的碳同位素组成及环境大气的碳同位素组成能够被测量和分析并,但需要指出的是,该项技术在大气光化学过程的研究才刚开始。在评估同位素方法研究的作用时必须认识到,同位素方法对源的解析要比单独使用浓度测量法所告诉给我们的要多,例如光化学过程中,对具有相似的同位素特征但同位素效应(KIE)差别大的源而言,同位素研

究就非常的有用,而且,对于碳同位素特征差别大的源而言,同位素方法在研究源的分布上就更加有效。

目前能够应用于痕量挥发性有机物研究的同位素分析方法还不成熟,相关排放源碳同位素组成研究的报道也少见,因此,需要加强对痕量挥发性有机物同位素分析方法的探讨,例如大气 Carbonyls 的碳同位素分析方法^[31,40-43,50]及其同位素效应的研究。鉴于部分 Carbonyls 既是光化学反应的参与者又是某些 NMHCs 光化学反应的生成物,在研究大气 NMHCs 和 Carbonyls 的迁移与转化规律时,结合 NMHCs 和 Carbonyls 的同位素效应分析将是一个热门的研究方向。

[参考文献]

- [1] 邓超冰,田艳,李新平,等. 邕江南宁段和南宁城市内河中的挥发性有机物[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(1): 119-123.
- [2] Barletta B, Meinardi S, Rowland F S, et al. Volatile organic compounds in 43 Chinese cities[J]. Atmospheric Environment, 2005, 39: 5979-5990.
- [3] 苗娟,魏学锋. 甲醛对人体健康影响及其暴露水平的调查[J]. 环境科学与技术, 2008, 31(10): 79-81.
- [4] Atkinson R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x[J]. Atmospheric Environment, 2000, 34: 2063-2101.
- [5] Atkinson R, Arey J. Atmospheric degradation of volatile organic compounds[J]. Chemical Reviews, 2003, 103: 4605-4638.
- [6] Ohura T, Amagai T, Senga Y, et al. Organic air pollutants inside and outside residences in Shimizu, Japan: levels, sources and risks[J]. Science of the Total Environment, 2006, 366: 485-499.
- [7] Wang B, Lee S C, Ho K F, et al. Characteristics of emissions of air pollutants from burning of incense in temples, Hong Kong[J]. Science of the Total Environment, 2007, 377: 52-60.
- [8] Grosjean D, Grosjean E, Gertler A W. On-road emissions of carbonyls from light-duty and heavy-duty vehicles [J]. Environmental Science and Technology, 2001, 35: 45-53.
- [9] Saarela K, Tirkkonen T, Laine-Ylijoki J, et al. Exposure of population and microenvironmental distributions of volatile organic compound concentrations in the EXPOLIS study[J]. Atmospheric Environment, 2003, 37: 5563-5575.
- [10] Corrêa S M, Arbilla G. Formaldehyde and acetaldehyde associated with the use of natural gas as a fuel for light vehicles[J]. Atmospheric Environment, 2005, 39: 4513-4518.
- [11] Kesselmeier J. Exchange of short-chain oxygenated volatile organic compounds (VOC) between plants and atmosphere: a compilation of field and laboratory studies[J]. Journal of Atmospheric Chemistry, 2001, 39: 219-233.
- [12] Fall R. Abundant oxygenates in the atmosphere: a biochemical perspective [J]. Chemical Reviews, 2003, 103: 4941-4951.
- [13] Villanueva-Fierro I, Popp C J, Martin R S. Biogenic emissions and ambient concentrations of hydrocarbons, carbonyl compounds and organic acids from ponderosa pine and cottonwood trees at rural and forested sites in Central New Mexico[J]. Atmospheric Environment, 2004, 38: 249-260.
- [14] Anderson L G, Lanning J A, Barrell R, et al. Sources and sinks of formaldehyde and acetaldehyde: an analysis of Denver's ambient concentration data[J]. Atmospheric Environment, 1996, 30(12): 2113-2123.
- [15] Brickus L A R, Cardoso J, de Aquino Neto F R. Distributions of indoor and outdoor air pollutants in Rio de Janeiro, Brazil: implications to indoor air quality in bayside offices [J]. Environmental Science and Technology, 1998, 32: 3485-3490.
- [16] Feng Y, Wen S, Wang X, et al. Indoor and outdoor carbonyl compounds in the hotel ballrooms in Guangzhou, China[J]. Atmospheric Environment, 2004, 38: 103-112.
- [17] Rieley G. Derivatization of organic compounds prior to gas chromatographic-combustion-isotope ratio mass spectrometric analysis: identification of isotope fractionation processes[J]. Analyst, 1994, 119: 915-919.
- [18] Meier-Augenstein W. Applied gas chromatography coupled to isotope ratio mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 1999, 842: 351-371.
- [19] Conny J M, Currie L A. The isotopic characterization of methane, non-methane hydrocarbons and formaldehyde in the troposphere[J]. Atmospheric Environment, 1996, 30(4): 621-638.
- [20] Goldstein A H, Shaw S L. Isotopes of volatile organic compounds: an emerging approach for studying atmospheric budgets and chemistry[J]. Chemical Reviews, 2003, 103: 5025-5048.
- [21] Rudolph J, Lowe D C, Martin R J, et al. A novel method for compound specific determination of $\delta^{13}\text{C}$ in volatile organic compounds at ppt levels in ambient air[J]. Geophysical Research Letters, 1997, 24 (6): 659-662.
- [22] Czapiewski K V, Czuba E, Huang L, et al. Isotopic composition of non-methane hydrocarbons in emissions from biomass burning[J]. Journal of Atmospheric Chemistry, 2002, 43: 45-60.
- [23] O'Malley V P, Burke R A, Schlotzhauer W S. Using GC-MS/Combustion/IRMS to determine the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios of individual hydrocarbons produced from the combustion of biomass materials-application to biomass burning[J]. Organic Geochemistry, 1997, 27(7): 567-581.
- [24] Rudolph J, Anderson R S, Czapiewski K V, et al. The stable carbon isotope ratio of biogenic emissions of isoprene and the potential use of stable isotope ratio measurements to study photochemical processing of isoprene in the atmosphere[J]. Journal of Atmospheric Chemistry, 2003, 44: 39-55.
- [25] Harper D B, Kalin R M, Larkin M J, et al. Microbial transhalogenation: a complicating factor in determination of at-

- mospheric chloro- and bromomethane budgets[J]. Environmental Science and Technology, 2000, 34: 2525-2527.
- [26] Rhew R C, Miller B R, Weiss R F. Natural methyl bromide and methyl chloride emissions from coastal salt marshes[J]. Nature, 2000, 403: 292-295.
- [27] Bill M, Rhew R C, Weiss R S, et al. Carbon isotope ratios of methyl bromide and methyl chloride emitted from a coastal salt marsh[J]. Geophysical Research Letters, 2002, 29(4): 4/1-4/4.
- [28] Harper D B, Kalin R M, Hamilton J T G, et al. Carbon isotope ratios for chloromethane of biological origin: potential tool in determining biological emissions[J]. Environmental Science and Technology, 2001, 35: 3616-3519.
- [29] Harper D B, Hamilton J T G, Ducrocq V, et al. The distinctive isotopic signature of plant-derived chloromethane: possible application in constraining the atmospheric chloromethane budget[J]. Chemosphere, 2003, 52: 433-436.
- [30] Rudolph J, Czuba E, Norman A L, et al. Stable carbon isotope composition of nonmethane hydrocarbons in emissions from transportation related sources and atmospheric observations in an urban atmosphere[J]. Atmospheric Environment, 2002, 36(4): 1173-1181.
- [31] Wen S, Feng Y, Yu Y, et al. Development of a compound-specific isotope analysis method for atmospheric formaldehyde and acetaldehyde[J]. Environmental Science and Technology, 2005, 39: 6202-6207.
- [32] Czuba E. Development of a Technique to Study Stable Carbon Isotope Composition of NMHCs in Ambient Air[D]. Toronto, Canada: York University, 1999.
- [33] Tsunogai U, Yoshida N, Gamo T. Carbon isotopic compositions of C₂-C₅ hydrocarbons and methyl chloride in urban, coastal and atmospheres over the western North Pacific[J]. Journal of Geophysical Research, 1999, 104 (D13): 16033-16039.
- [34] Rudolph J, Czuba E, Huang L. The stable carbon isotope fractionation for reactions of selected hydrocarbons with OH-radicals and its relevance for atmospheric chemistry[J]. Journal of Geophysical Research, 2000, 105 (D24): 29329-29346.
- [35] Saito T, Tsunogai U, Kawamura K, et al. Stable carbon isotopic compositions of light hydrocarbons over the western North Pacific and implication for their photochemical ages [J]. Journal of Geophysical Research, 2002, 107 (D24): ACH2/1-ACH2/9.
- [36] Rudolph J, Czuba E. On the use of isotopic composition measurements of volatile organic compounds to determine the "photochemical age" of an air mass[J]. Geophysical Research Letters, 2000, 27(23): 3865-3868.
- [37] Reinhardt T E, Ward D E. Factors affecting methyl chloride emissions from forest biomass combustion[J]. Environmental Science and Technology, 1995, 29: 825-832.
- [38] Holt B D, Sturchio N C, Abrajano T A, et al. Conversion of chlorinated volatile organic compounds to carbon dioxide and methyl chloride for isotopic analysis of carbon and chlorine[J]. Analytical Chemistry, 1997, 69: 2727-2733.
- [39] Thompson A E, Anderson R S, Rudolph J, et al. Stable carbon isotope signatures of background tropospheric chloromethane and CFC113[J]. Biogeochemistry, 2002, 60:191-211.
- [40] Johnson B J, Dawson G A. Collection of formaldehyde from clean air for carbon isotopic analysis[J]. Environmental Science and Technology, 1990, 24: 898-902.
- [41] Wen S, Yu Y, Guo S, et al. Improvement of 2, 4-dinitrophenylhydrazine derivatization method for carbon isotope analysis of atmospheric acetone[J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2006, 20: 1-5.
- [42] Yu Y X, Wen S, Feng Y L, et al. Development of a compound-specific carbon isotope analysis method for atmospheric formaldehyde via NaHSO₃ and cysteamine derivatization[J]. Analytical Chemistry, 2006, 78: 1206-1211.
- [43] Guo S, Wen S, Wang X, et al. Carbon isotope analysis for source identification of atmospheric formaldehyde and acetaldehyde in Dinghushan Biosphere Reserve in South China[J]. Atmospheric Environment, 2009, 43: 3489-3495.
- [44] Anderson R S, Czuba E, Ernst D, et al. Method for measuring carbon kinetic isotope effects of gas-phase reactions of light hydrocarbons with the hydroxyl radical[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2003, 107: 6191-6199.
- [45] Anderson R S, Huang L, Iannone R, et al. Carbon kinetic isotope defects in the gas phase reactions of light alkanes and ethane with the OH radical at 296±4K[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2004, 108: 11537-11544.
- [46] Monod A, Poulain L, Grubert S, et al. Kinetics of OH-initiated oxidation of oxygenated organic compounds in the aqueous phase: new rate constants, structure-activity relationships and atmospheric implications[J]. Atmospheric Environment, 2005, 39: 7667-7688.
- [47] Chang C, Liu T, Jeng F. Atmospheric concentrations of the Cl atom, ClO radical, and HO radical in the coastal marine boundary layer[J]. Environmental Research, 2004, 94:67-74.
- [48] Anderson R S, Huang L, Iannone R, et al. Laboratory measurements of the ¹²C/¹³C kinetic isotope effects in the gas-phase reactions of unsaturated hydrocarbons with Cl atoms at 298 ± 3K[J]. Journal of Atmospheric Chemistry, 2007, 56(39): 272-291.
- [49] Anderson R S, Huang L, Iannone R, et al. Measurements of the ¹²C/¹³C kinetic isotope effects in the gas-phase reactions of light alkanes with chlorine atoms [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2007, 111: 495-504.
- [50] Guo S, Wen S, Wang X, et al. Carbon isotope analysis of acetaldehyde and acetone by cysteamine derivatization[J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2007, 21: 1809-1812.