

稠环芳烃和多环芳烃成因模拟^①

夏燕青¹ 王春江² 孟仟祥¹ 王红勇¹ 杜 丽¹

1(中国科学院兰州地质研究所 兰州 730000) 2(中科院广州地球化学研究所 广州 510640)

摘 要 通过模拟实验发现: 硫与 U 胡萝卜素反应可以形成稠环芳烃, 硫或氧与联苯反应可以形成多种多环芳烃。稠环芳烃主要是以一个合适的分子为基础发展形成的, 多环芳烃也可以由一个分子转化形成, 但主要是两个或两个以上联苯等化合物分子连接起来而成。

关键词 稠环芳烃 多环芳烃 硫 氧 成因模拟

第一作者简介 夏燕青 男 35 岁 研究员 博士 有机地球化学

自 Meinschein 于 1959 年首次报导在墨西哥湾海相沉积物中发现 (少量的) 稠环芳烃 (PAH) 以来, 已在古今沉积物及原油中检测出了许多种稠环芳烃。在近代沉积物中埋藏较深, 时代较老的层位中, 稠环芳烃和多环芳烃一般很少, 而在接近地表的近百年来的沉积层中急剧增加, 这是人类污染所引起的^[1]。近年来在大气 (污染物) 中相继检测出了稠环芳烃和多环芳烃^[2]。所以无论对有机地球化学工作者还是对环保工作者来说, 稠环芳烃和多环芳烃都是重要研究对象, 但目前研究程度不高, 特别是对其成因的认识仍停留在推测的水平上, 而这些推测也多是沿甾、萜类等 (生物标志) 化合物由生物物质直接转变的思路, 认为是 (具有相近结构的) 生物前身物质转变而成的。有些稠环芳烃如三芳甾烷和部分菲系列可能是这样形成的, 但多数稠环芳烃特别是多环芳烃难以在生物物质中找到足够数量结构相似的前身物质。模拟实验表明, 稠环芳烃和多环芳烃的主要形成方式可能是硫和氧对一般有机质的改造

1 实验与测试

1.1 样品

选用了以下四种物质作为原始样品:

U 胡萝卜素 U 胡萝卜素是最丰富的一种胡萝卜素, 几乎在所有的植物体中都存在。它还是维生素 A 的前身物质 (故称维生素 A 元), 在动物肠粘膜内一个 U 胡萝卜素由中间断开转变成两个不饱和醇,

即维生素 A 无论是胡萝卜素还是维生素 A, 都有六员环和一个具有共轭烯键的不饱和侧链, 在热演化过程中表现相似, 所以用 U 胡萝卜素作为这一类生物物质的代表

正十八醇 作为直链非烃类生物物质的代表

联苯 作为简单芳烃的代表。

正二十二烷 作为链状烷烃的代表

1.2 模拟实验和产物分析

实验分 A B 两组进行。在 A 组中把分析纯的 U 胡萝卜素、正十八醇、联苯和正二十二烷分别装入玻璃管中, 标号分别为 A-1 A-2 A-3 和 A-4 (在以下叙述中 A-1 A-2 A-3 和 A-4 分别代表仅是 U 胡萝卜素、正十八醇、联苯和正二十二烷加热的实验及其产物), 用氦气冲洗几次以除去空气, 抽真空后焊封制成安瓿瓶, 置于马福炉中在 350 °C 温度条件下恒温 72 h, 取出待冷却后击碎安瓿瓶, 用氯仿抽提 24 h, 抽出物先用石油醚沉淀出沥青质, 之后在硅胶氧化铝 (4: 1) 填充色谱柱上进一步分离, 用石油醚冲洗出烷烃, 用二氯甲烷冲洗出芳烃, 用乙醇冲洗出非烃; B 组实验有五个, 其中第一、第二、第三和第五个的过程与 A 组基本一样, 不同的是 U 胡萝卜素、正十八醇、联苯和正二十二烷中混入了一定比例的硫, 标号分别为 B-1 B-2 B-3 和 B-5 第四个实验过程与 A 组及 B 组其他四个有明显的差异, 先是把分析纯联苯装入玻璃管中, 用氦气冲洗几次后抽成真空, 再充入高纯氧气并焊封制成安瓿瓶, 标号为 B-

① 国家自然科学基金资助项目 (批准号: 49572111) 和气体地球化学国家重点实验室资助项目

4.加热及产物抽提、分离等后续过程与 A 组一样 (在以后的叙述中 B-1 B-2 B-3 B-4和 B-5分别代表 U胡萝卜素加硫、正十八醇加硫、联苯加硫、联苯

加氧和正二十二烷加硫的热模拟实验及其产物)。两组实验产物中芳烃馏份进行色谱和色谱-质谱分析

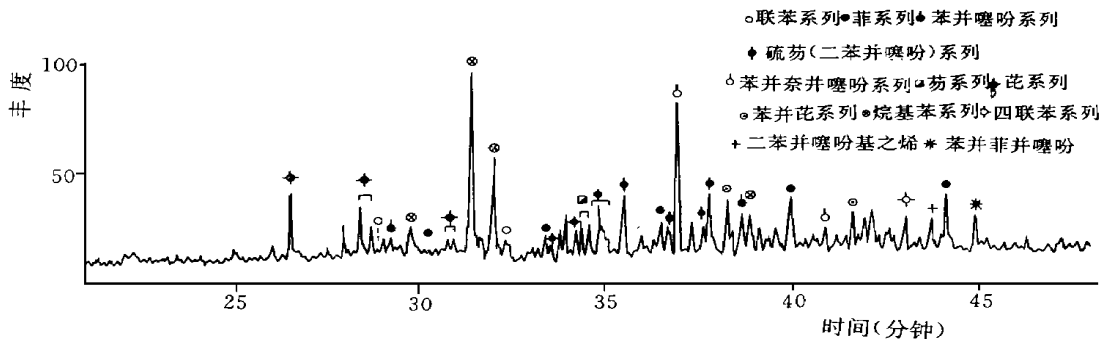


图 1 B-1中芳烃的 GC/MS总离子流图

Fig. 1 Total ion chromatogram (TIC) of the aromatic hydrocarbons GC-MS of B- 1

2 结果与讨论

2.1 A组产物中的稠环芳烃和多环芳烃

A-1中有菲和少量三联苯, A-2和 A-4没有芳烃生成, A-3中全是没有变化的联苯

2.2 B组产物中的稠环芳烃和多环芳烃

B-1中除了少量萘系列和菲系列以外,检出了大量芘系列和苯并芘系列(图 1图 2).

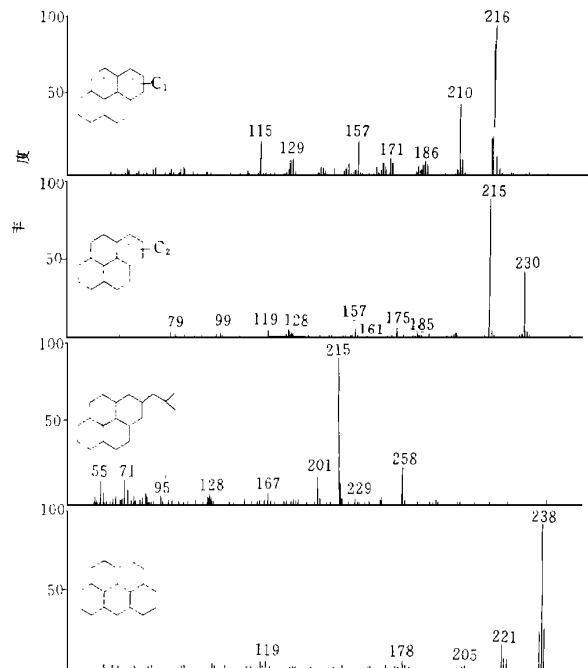


图 2 B-1中一些稠环芳烃的质谱图

Fig. 2 Mass spectra of some condensed nucleus aromatic hydrocarbons of B- 1

B-3和 B-4中有大量多联苯系列生成(图 3-5).

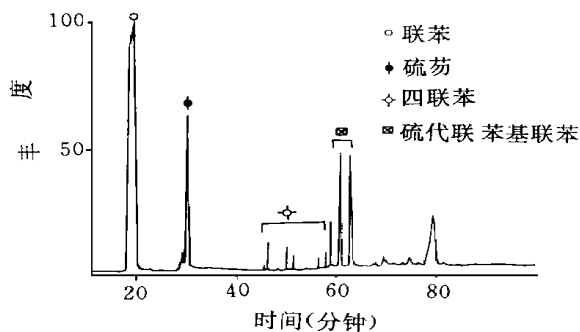


图 3 B- 3中芳烃的 GC/MS总离子流图

Fig. 3 Total ion chromatogram (TIC) of the aromatic hydrocarbons GC- MS of B- 3

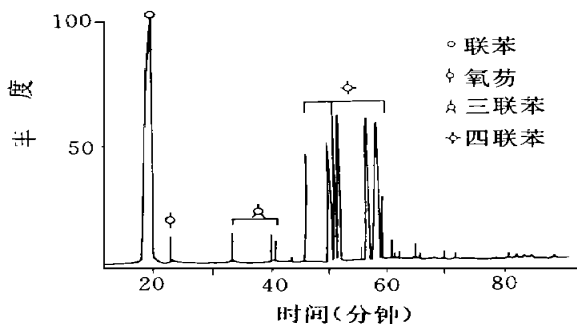


图 4 B- 4中芳烃的 GC/MS总离子流图

Fig. 4 Total ion chromatogram (TIC) of the aromatic hydrocarbons GC- MS of B- 4

B-5中有少量四联苯系列,共检出五种化合物.

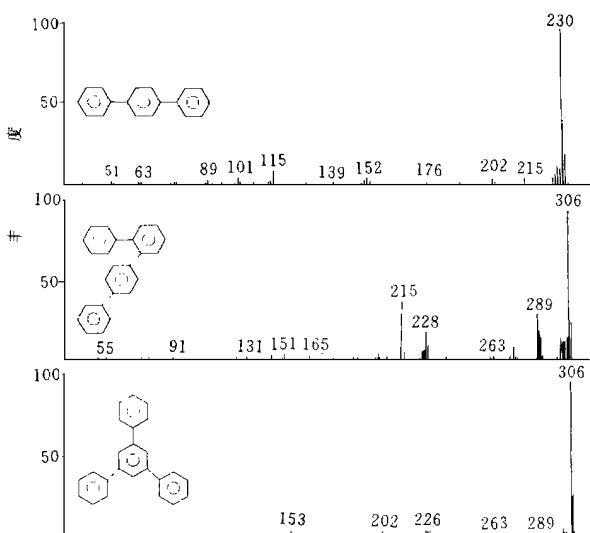


图 5 B-4 中一些多环芳烃的质谱图

Fig. 5 Mass spectra of some polycyclic aromatic hydrocarbons of B-4

2.3 稠环芳烃和多环芳烃的形成机理

2.3.1 稠环芳烃的形成机理

B-3 和 B-4 中无稠环芳烃,这说明要使联苯系列结合转变成稠环芳烃是很难的,实际上还不止联苯,其他芳烃也如此,这是因为芳烃一旦形成,芳环非常稳定,而要形成稠环(或由“小”稠环变成“大”稠环)就必须打破结构重新组合,如要使两个联苯变成一个茈,不但要去掉 10 个氢原子,还要把 8 个碳原子从芳环中“挤”出来,这当然是很困难的。

A-1 中形成了许多种类的芳烃(这是因为 U 胡萝卜素已具备一个六员环,更重要的是其侧链上有共轭烯键),然而除了少量菲系列以外没有其它稠环芳烃,这表明要形成稠环芳烃还需要其他条件。稠环芳烃是氢极不饱和的芳烃化合物,所以必须有强的夺氢作用才能形成这类物质,在有机质演化过程中能够起这种夺去氢原子作用的主要是硫,而在矿物燃料等不完全燃烧过程中氧可起这种作用。

同样有硫的参与, B-1 中形成了大量的稠环芳烃,而 B-2 和 B-5 中虽形成了萘系列化合物和菲系列化合物,却没有检测到环更多的稠环芳烃,原因可能还在于夺氢作用。U 胡萝卜素的链为共轭烯链,而正十八醇和正二十二烷都是饱和链状化合物,显然,在硫等比例加入的条件下,前者就比较容易达到“高度贫氢”的状态形成环更多的稠环芳烃,而后两者就比较难。

2.3.2 多环芳烃的形成机理

B-3 和 B-4 中有大量的多环芳烃,推测其形成过程是:氧和硫很容易作用于联苯等芳烃的芳核部分,夺去氢形成联苯自由基,两个这样的自由基相遇便可结合成一个四联苯。由于氧或硫进攻联苯的部位很多,形成的自由基位也很多,所以形成的多环芳烃种类很多, B-4 中三联苯有三个异构体, B-3 和 B-4 中四联苯均有六个异构体, B-5 中四联苯也有三个异构体。硫与氧的作用机制是有差异的: B-3 (联苯加硫)中四联苯系列较少,无三联苯,硫代联苯基联苯占多数; B-4 中(联苯加氧气)多联苯从三联苯到四联苯均有分布,以四联苯系列最为丰富,其中并未有与 B-3 中硫代联苯基联苯相似的氧代联苯基联苯的大量生成; B-3 和 B-4 中四联苯也有差异。 B-4 中有间四联苯而 B-3 中没有。这说明了两个问题:一是说明氧对联苯的改造力大于硫。之所以形成三联苯和间四联苯等,是在氧作用下“拉断”了联苯形成了一些苯自由基,苯自由基与联苯自由基相结合便形成了单数芳环的三联苯,而两个苯自由基结合到一个联苯上便形成了间四联苯。 B-3 中没有这些多联苯说明了硫还不足以把稳定的联苯分子“拉断”;二是说明硫比氧易于结合有机分子。氧与联苯作用先形成各种类型的自由基,尔后联苯自由基或苯自由基再结合成各种多联苯。硫则不同,一部分硫作用于联苯形成联苯自由基,这些自由基只有一小部分结合成了四联苯,硫继续作用于联苯自由基并把两个连接起来形成硫代联苯基联苯。

A-1 中有少量三联苯生成,这说明即使是具有的共轭烯链,靠自身的力量也是难以大量形成多联苯的。

B-1 和 B-2 基本无多环芳烃, B-5 中仅有少量四联苯系列,这也是由硫进一步作用先前生成的联苯系列而形成的,那么为什么这样形成的多环芳烃数量很少呢?先前生成的联苯系列大多数带有烷基(而且不止一个),这样不仅挤占了形成自由基的位置,而且还有很强的空间效应,即使形成了联苯自由基也不太容易相互靠近结合,这很可能就是原油及古代沉积物中多环芳烃很少的原因。

2.4 地球化学意义

除菲系列以外,稠环芳烃和多环芳烃基本上都不直接来自生物物质的直接转化,而是硫或氧作用的结果。氧作用于有机质形成稠环芳烃和多环芳烃

主要发生在有机物的(不充分)燃烧过程中,所以现代沉积表层的稠环芳烃和多环芳烃与此有关。在原油及古代沉积物中的稠环芳烃和多环芳烃可能主要是硫作用的结果,最有利于形成稠环芳烃的前身物质是含共轭烯链的化合物,这些物质充裕再加上丰富的硫就可以形成较多的稠环芳烃。在有机质来源相似的前提下,稠环芳烃含量高反映环境高含硫,反

之亦反。

参 考 文 献

- 1 B. P.蒂索, D. H.威尔特. 石油形成和分布. 徐永元, 徐濂, 郝石生等译. 北京: 石油工业出版社, 1989
- 2 成玉, 盛国英, 傅家谟等. 珠江三角洲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

The Simulation of the Formation of Condensed Nucleus and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

Xia Yangqing¹ Wang Chunjiang² Meng Qianxiang¹
Wang Hongyong¹ Du Li¹

¹(Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

² (Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, China Guangzhou 510640)

Abstract

Through the simulation experiment, it is discovered that the reaction of sulphur with β -carotene might form condensed nucleus aromatic hydrocarbons, and the reaction of sulphur or oxygen with biphenyl might form polycyclic aromatic hydrocarbons. β -carotene might be changed to condensed nucleus and polycyclic aromatic hydrocarbons in small amount while being heated. The condensed nucleus aromatic hydrocarbons originated from one single molecule, the polycyclic aromatic hydrocarbons might be changed from one single molecules, too, but they were mostly formed by two or more than two biphenyl molecules.

Key words condensed nucleus aromatic hydrocarbons polycyclic aromatic hydrocarbons sulphur oxygen simulation of formation