

文章编号: 1000-0550(2007) 04-0632-08

天津地区河流沉积物中中等分子量 正构烷烃的分布特征

张枝焕^{1,2} 陶 澍² 吴水平² 沈伟然³

(1. 中国石油大学资源与信息学院 石油天然气成藏机理教育部重点实验室 北京 102200

2 北京大学地表过程分析与模拟教育部重点实验室 北京 100871; 3 天津市环保局 天津 300191)

摘 要 分析了天津地区几条具不同环境功能特征的河流沉积物中正构烷烃的组成, 重点介绍了中低分子量正构烷烃的分布特征, 并通过与表层土壤、大气降尘及 TSP 中正构烷烃的分布特征的对比, 分析了中等分子量正构烷烃的成因。分析表明, 天津地区主要河流沉积物和大气降尘中正构烷烃普遍具有正十七烷 (nC_{17}) 明显优势的特征, nC_{17} 单体烃同位素值也相对偏低, 与来源于化石燃料的正构烷烃化合物存在明显的差别。在土壤和 TSP 中不存在这一现象, 表明正十七烷化合物来源水体中的低等水生生物体, 推测主要来源于藻类生物。由于这类化合物含量明显高于其他化合物, 具有环境地球化学意义。

关键词 天津 河流 沉积物 正构烷烃 分布特征 成因

第一作者简介 张枝焕 男 1962 年出生 教授 博士生导师 有机地球化学 E-mail zhangzh399@vip.163.com

中图分类号 P593 X141 **文献标识码** A

1 前言

沉积物和土壤是烃类污染物的直接受体, 水体、大气中的烃类物质可进入沉积物和土壤中, 沉积物和土壤中的烃类污染物也可通过地球化学循环进入水体和大气中, 造成二次污染。目前沉积物和土壤中烃类污染物的监测与研究已引起人们的高度重视。天津地区沉积物和土壤中烃类污染物主要来源于石油、煤及其不完全燃烧产物。天津地区河流纵横交错, 近年来随着工农业生产的发展, 辖区内的河流受到了不同程度的有机污染, 尤其是天津西南部地区工业发达, 河道直接或间接接受工业污水, 北京、天津两大城市大部分工业污水、生活污水排入该区专用排污河道, 其中大沽排污河、北塘排污河和北京排污河接纳大量城区生活和工业污水。天津市大部分河流均从天津沿岸入海, 导致天津海域水质和海岸沉积物也受到不同程度的污染。该地区河水普遍存在富营养化现象, 水体中广泛分布有水生低等生物, 尤其是藻类生物, 也可能成为烃类污染物的来源之一。此外, 由于天津地区长期利用污水灌溉, 目前污灌区土壤均受不同程度的有机污染^[1]。天津市大气主要污染物为二氧化硫, 其次是总悬浮颗粒物和降尘, 氮氧化物含

量较低, 反映了该市大气污染的特征主要为煤烟型污染。近几年, 汽车尾气也成为天津市大气污染物的主要来源之一。

近年来, 天津地区在环境污染评价和污染源控制方面已经取得了显著的进展, 几年前在大气中多环芳烃的组成特征及分布规律方面就已有研究成果报道^[2]。国家自然科学基金重点项目“典型微量有机污染物的区域环境过程”系统地研究了天津地区土壤、沉积物、大气、地表水及植物中有机氯农药和多环芳烃的组成与分布特征等方面, 取得了一系列研究成果^[3-8]。由于包括正构烷烃在内的饱和烃不像多环芳烃那样具有明显的毒性, 未引起人们的广泛重视, 天津地区有关正构烷烃及其环境地球化学意义的研究较薄弱。

前人研究表明, 正构烷烃为环境中常见的有机污染物之一, 其组成特征可作为烃类污染源的识别标志。例如可根据正构烷烃的碳数分布、主峰碳、碳优势指数 (CPI) 判断环境样品中的饱和烃是天然源的还是石油源的^[9-13]或不同来源的烃类污染物的相对贡献^[14], 也可根据 C_{16} (或 C_{18}) 正构烷烃指数、高低分子量的正构烷烃比值、稳定碳同位素组成等判断烃类污染源^[15-21]。正构烷烃研究可为研究区环境评价和

烃类污染源的控制提供依据。

本文主要对天津地区具有代表性河流沉积物中正构烷烃污染物的组成(中低分子量正构烷烃)分析,并与其他环境介质(如表层土壤、TSP、大气降尘)中正构烷烃分布特征的比较,重点研究了沉积物中正十七烷烃异常高值的成因。

2 样品采集与分析

河流沉积物样品采自天津地区海河、潮白新河、蓟运河、北京排污河、北运河、永定新河、北塘排污河、大沽排污河和南运河等 9 条河流的不同河段,共 29 个样品,采样断面位置见图 1。沉积物样品采样深度约 30 cm,每个样品由采自同一断面上的 3~5 个子样等量混合而成,样品在室内过筛(20目)风干后,存放在冰箱内待用(温度为 -4°C 左右)。土壤样品取自天津地区不同环境功能区,其中津北山区和非污灌耕地样品 12 个,北京排污河和北塘排污河污灌区 7 个,城区和郊区城镇 8 个,南排污河污灌区 2 个,南部油田区和滩地 5 个,表层土壤样品采样深度约 20~25 cm。大气降尘样品主要采自天津地区市站、白塘口、宝坻气象台、大港官港、王口、市监测中心、红桥、武清开发区、蓟县开发区、蓟县盘山、尔王庄、静海小钓台和油田;TSP 样品分别采自北辰区、红桥、武清和市站。采样点位置、周围环境特征及样品采集、保存及分析方法见吴水平^[4]。

2.1 沉积物和土壤样品的索氏抽提与柱层分离

取 80 g 研磨至 80 目的样品,用经抽提的滤纸包裹后用索氏脂肪抽提器提取 24 h,溶剂为 1:1(体积比)二氯甲烷和丙酮混合液,用经活化的铜片脱硫。水浴和冷却水水温分别为 80°C 和 10°C ,回流速度 5~6 次/h。提取液在旋转蒸发仪上浓缩至约 1 mL 加入 10 mL 正己烷,再次浓缩至 1~2 mL 以转换溶剂。将转移后的抽提液在自然条件($<40^{\circ}\text{C}$)下挥发近干并置于干燥器内,待溶剂完全挥发后,用恒重法定量。用正己烷沉淀沥青质。将浓缩液加入硅胶/氧化铝层析柱分离:用正己烷湿法装柱,依次装入 12 cm 的硅胶、6 cm 的氧化铝、1 cm 的无水 Na_2SO_4 ,分别用 15 mL 正己烷、70 mL 二氯甲烷/正己烷(体积比为 30:70)和 30 mL 甲醇淋洗出饱和烃、芳烃和非烃组份^[19]。饱和烃淋出液在旋转蒸发仪上浓缩至约 1 mL 定量转移至 5 mL 的刻度量管中,氮吹定容至 200 μL 后待测。

2.2 饱和烃组分的 GC/MS 测定

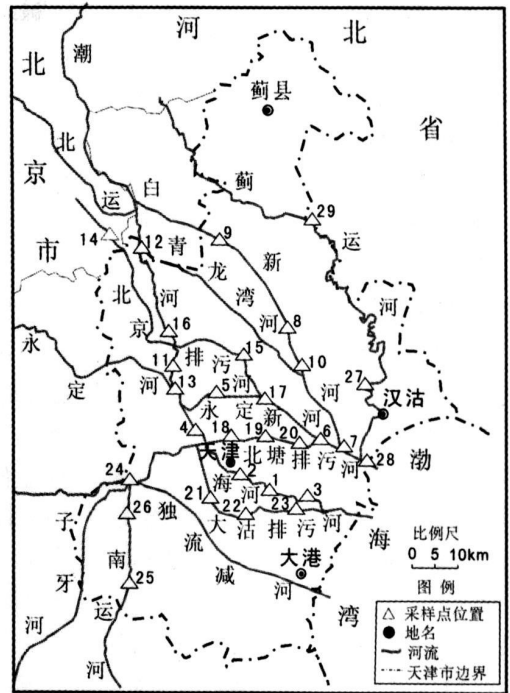


图 1 河流沉积物样品采样点分布

Fig 1 Schematic diagram showing the location of sampling sites

图 1 中样品编号: 1. 柳林, 2. 解放桥, 3. 二道闸, 4. 屈家店, 5. 大张庄桥, 6. 永和桥, 7. 宁车沽闸, 8. 黄庄千米桥, 9. 大套桥, 10. 老安店桥, 11. 筐儿湾闸, 12. 土门楼, 13. 杨村大桥, 14. 里老闸, 15. 东安子, 16. 筐儿湾, 17. 东堤头闸, 18. 李明庄, 19. 靖江路桥, 20. 贵庄, 21. 李七庄, 22. 辛院桥, 23. 巨各庄村, 24. 振兴桥, 25. 九宣闸, 26. 城关桥, 27. 汉沽大桥, 28. 蓟运河防潮闸, 29. 新安镇。

所用仪器为 Agilent 5973(N) 台式气相色谱—质谱仪。色谱柱为毛细柱 DB5 30 m \times 0.32 mm \times 0.25 μm , 载气为 He , 柱前压 0.03 MPa, 进样口温度 280°C , 采用不分流进样方式; 初温 60°C , 以 $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速度升温至 290°C , 恒温 20 min 至样品完全流出色谱柱; EI 电流源 70 eV, 质量范围 45~600 amu, 倍增器电压 950V, 离子源温度 200°C , 扫描速度 0.82 s/次。接口温度 280°C , 定性分析采用全扫描方式 (35~400 m/z)。

3 结果与讨论

3.1 河流沉积物中正构烷烃的分布特征

河流沉积物样品中有机抽提物的含量为 0.33~27.07 mg/g, 平均值为 5.74 mg/g, 其中饱和烃化合物在总有机抽提物中的含量为 7.25%~39.98%, 平均值为 20.81%。

不同河流或同一河流不同采样点沉积物中正构

烷烃组成差别较大,根据正构烷烃碳数分布型式可将其划分为五大类,其中第一类单峰态,不具奇偶优势,主峰碳分别为 nC_{17} 、 nC_{19} 或 nC_{21} (图 2a); 第二类单峰态或双峰态,主峰碳主要为 nC_{17} , 低碳数部分不具奇偶优势,中高碳数部分具奇偶优势,部分样品在 nC_{25} 有一个次主峰碳 (图 2b); 第三类双峰态前峰型,主峰碳为 nC_{17} , 次主峰碳为 nC_{27} 或 nC_{29} , 前峰群除 nC_{17} 具明显的优势外,其他化合物不具奇偶优势,后峰群奇偶优势显著,部分样品不具奇偶优势 (图 2c); 第四类双峰态后峰型,主峰碳为 nC_{27} 或 nC_{29} , 次主峰碳为 nC_{17} , 奇偶碳数分布特征同第三类 (图 2d); 第五类三峰/多峰态,前后有两个明显的主峰,前峰不具奇偶优势 (nC_{17} 除外),后峰群具明显的奇偶优势,在二者之间存在一个近似正态分布、不具奇偶优势的峰 (图 2e)。除第一类外均具有 nC_{17} 或 nC_{19} 优势,尤其是第三、第四类。所分析的 29 个样品中大部分属于二至五类,即大部分样品具有比较明显的 nC_{17} 优势 (图 3)^[22]。

3.2 大气降尘中正构烷烃的分布特征

天津地区大气降尘中正构烷烃碳数分布特征主要为双峰态前峰型,主峰碳主要为 nC_{17} , 个别为 nC_{19} , 次主峰碳为 nC_{27} 。除 nC_{17} (或 nC_{19}) 具有十分明显的优势外,低碳数部分化合物奇偶优势不明显, $CPI1$ 为 1.25~1.35; 高碳数部分具较明显的奇碳优势, $CPI2$ 为 2.00~7.64。根据正构烷烃碳数分布特征可分为三类,第一类为双峰态前峰型,主峰碳为 nC_{17} , 次主峰为 nC_{27} 或 nC_{29} , 中低碳部分不具奇偶优势,高碳数部分奇偶优势明显 (图 4a-h 图 5a); 第二类主峰碳为 nC_{17} , 但出现 nC_{19} 高峰 (图 4c 图 5b); 第三类主峰碳为 nC_{19} , nC_{17} 低于 nC_{19} (图 4d 图 5c)。从图 4-5 可以不管哪一类正构烷烃都具有 nC_{17} 或 nC_{19} 优势。

3.3 沉积物中具明显优势的中等分子量正构烷烃 nC_{17} 、 nC_{19} 成因分析

土壤、沉积物及大气颗粒物中正构烷烃的来源十分复杂,包括人为的、生物成因的和地质成因的污染源。正构烷烃的组成和分布为区别各种有机污染源 (尤其对判断天然源和人为源) 的重要标志。正构烷烃主峰碳数一般作为有机质来源和成熟度的标志,

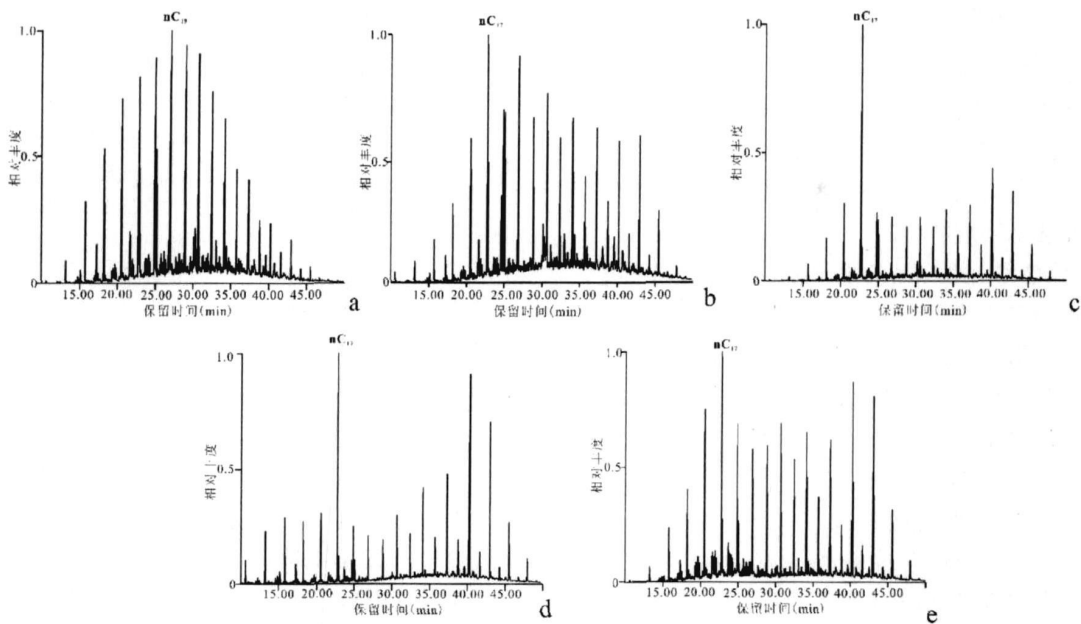


图 2 天津地区河流沉积物中饱和烃总离子流图

a- 靖江路桥, b- 杨村大桥, c- 大张庄桥, d- 筐儿湾, e- 黄庄桥米桥

Fig 2 The TIC of saturated hydrocarbon in sediment samples from some rivers in Tianjin

$$CPI1 = \frac{1}{2} \left[\frac{\text{奇碳碳数正构烷烃浓度 } C_{15} \text{ 到 } C_{23}}{\text{偶碳碳数正构烷烃浓度 } C_{14} \text{ 到 } C_{22}} + \frac{\text{奇碳碳数正构烷烃浓度 } (C_{15} \text{ 到 } C_{23})}{\text{偶碳碳数正构烷烃浓度 } (C_{16} \text{ 到 } C_{24})} \right]$$

$$CPI2 = \frac{1}{2} \left[\frac{\text{奇碳碳数正构烷烃浓度 } C_{25} \text{ 到 } C_{33}}{\text{偶碳碳数正构烷烃浓度 } C_{24} \text{ 到 } C_{32}} + \frac{\text{奇碳碳数正构烷烃浓度 } (C_{25} \text{ 到 } C_{33})}{\text{偶碳碳数正构烷烃浓度 } (C_{26} \text{ 到 } C_{34})} \right]$$

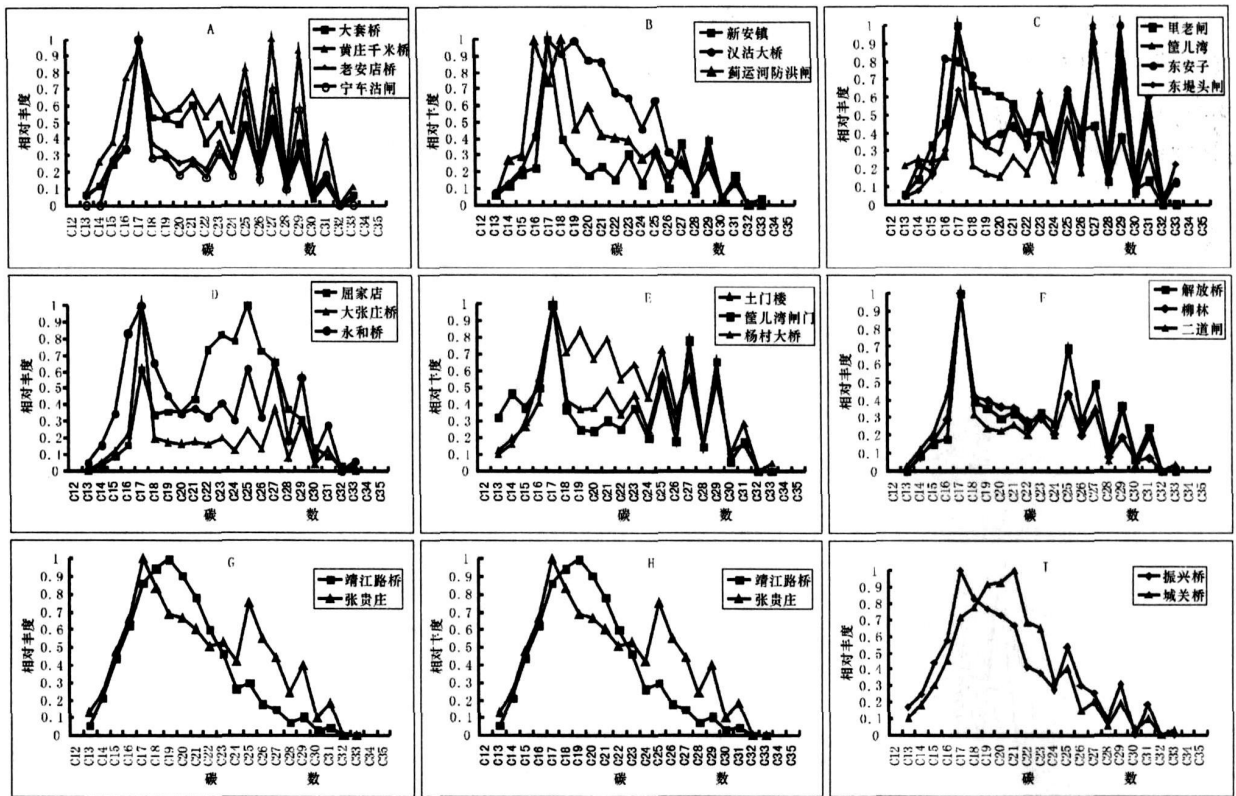


图 3 天津地区不同河流沉积物中正构烷烃组成(碳数指纹)分布特征^[22]

Fig. 3 Carbon number distribution of normal alkane compounds in the surface sediment from various rivers in Tianjin (Zhang Zhihuan et al., 2004)

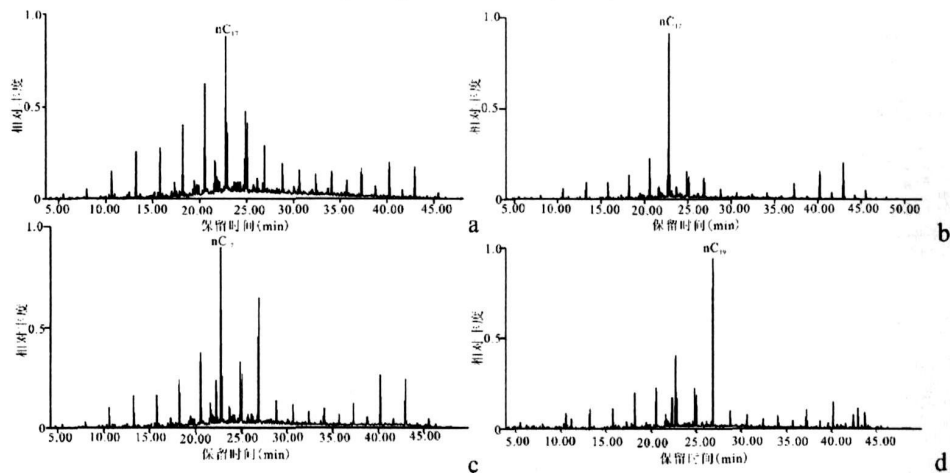


图 4 天津地区部分大气降尘中饱和烃总离子流图
a - 官港 b - 蓟县盘山 c - 武清开发区 d - 静海钓台

Fig. 4 The TIC of saturated hydrocarbon in some dust fall samples from Tianjin

成熟度高的有机质有较低的主峰碳数,成熟度低的有机质则具有较高的主峰碳数。来自于石油等化石燃料的污染物一般成熟度较高,正构烷烃应有较低的主峰碳数,不具明显的奇偶优势;来源于高等植物(维管植物)的正构烷烃则以高主峰碳数为特征,主峰碳

数以 nC_{27} 、 nC_{29} 、 nC_{31} 为主,并具有明显的奇偶优势;来自于藻类和微生物(细菌)等低等生物体中的正构烷烃以低碳数为主,主峰碳主要集中在 nC_{20} 以前,以 nC_{15} 、 nC_{17} 、 nC_{19} 为主,工业与交通运输中的汽油以低碳数正构烷烃为主。由于不同来源的污染物中正构烷烃

的组成不同,因此可利用其推测污染物的来源。在未污染的沉积物中,正构烷烃主要来源于原地有机物,海洋有机物合成主要形成具奇碳优势的、短侧链的正构烷烃($nC_{15} \sim nC_{17}$)^[23, 24, 25]。陆源高等植物一般具有长侧链、具奇偶优势的正构烷烃(nC_{25} 到 nC_{33})^[26, 27]。

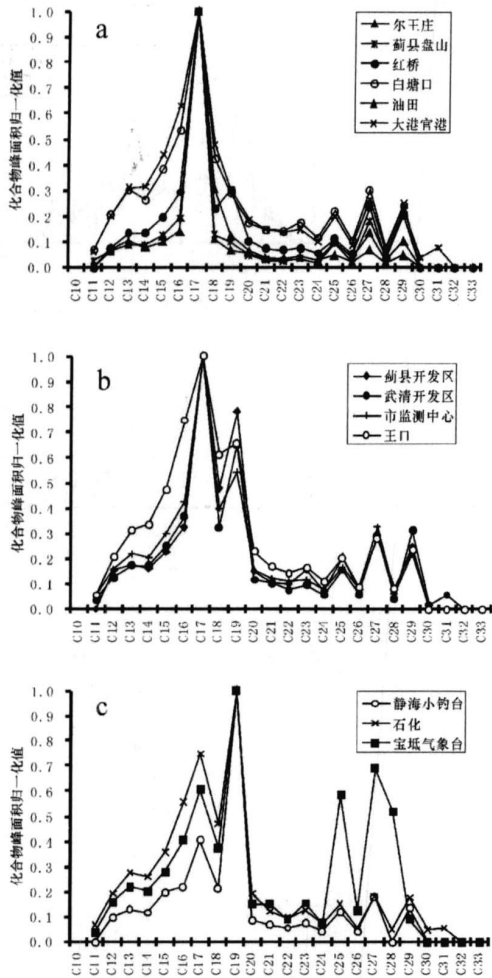


图5 天津地区大气降尘中正构烷烃碳数指纹分布图

Fig 5 The fingerprint of normal alkane compounds carbon number of in dust fall samples in Tianjin

所分析的沉积物和大气降尘样品中均具有明显的正构十七烷优势(图3图5),如沉积物中 $nC_{17} / (nC_{16} + nC_{18})$ 为0.75~4.80,平均值为2.15。 $nC_{17} / \sum_{i=11}^{33} nC_i \times 100\%$ 为7%~27%,平均值为14%。其他中低分子量正构烷烃一般不具奇偶优势,或奇偶优势不明显,主要来源于化石燃料(煤焦油、原油或成品油),说明正十七烷占优势的部分主要来源于非化石燃料成因。根据正构烷烃单体碳同位素分布特征, nC_{17} 的碳同位素明显偏高,其他中低碳数正构烷烃碳

同位素分布特征与来源于石油的正构烷烃比较接近(图6),表明主要来源于现代生物体降解产物。

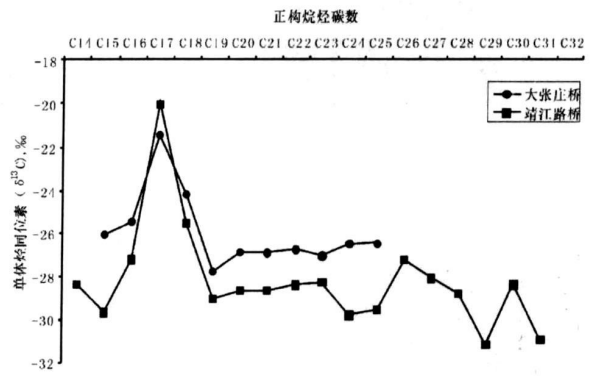


图6 部分沉积物样品中正构烷烃碳同位素分布特征

Fig 6 The distribution characteristics of stable carbon isotope of normal alkane in some sediments from Tianjin

根据天津地区不同环境功能区33个表层土壤样品,正构烷烃化合物碳数分布范围为 $nC_{11} \sim nC_{35}$ 。在总流子流图上,正构烷烃碳数分布呈单峰态或双峰态(个别为多峰态)。前者一般以前峰型为主,主峰碳主要为 nC_{18} 或 nC_{17} ,低碳数成份奇偶优势不明显, CPI_1 (碳优势指数)为1左右,高碳数成分奇偶优势较明显(图7a),个别样品中正构烷烃碳数分布特征近似呈正态型,主峰碳为 nC_{23} 或 nC_{24} ,不具奇偶优势(图7b)。双峰态的可进一步划分为后主峰型和前主峰型两类(图7c,d),无论是前主峰型还是后主峰型,低碳数部分(前峰群)一般奇偶优势不明显, CPI_1 分布范围为0.76~1.26,均值为1.02,高碳数部分(后峰群)具有明显的奇偶优势, CPI_2 普遍大于1.2,分布范围为1.29~7.14,均值为3.39。在所分析的33个表层土壤中均不具有 nC_{17} 优势的特征,低碳数分布奇偶优势不明显,主要与矿物化石来源有关。

天津地区不同环境功能区大气总悬浮颗粒物(TSP)中正构烷烃气相色谱图为双峰态后峰型(图8),主峰碳为 nC_{25} ,次主峰碳为 nC_{17} 或 nC_{16} 。前峰群奇偶优势不明显, CPI_1 为0.85~1.11,后峰群略显奇偶优势, CPI_2 为1.31~1.93,轻重比较小, C_{18} 系数较低。所分析的TSP样品均不具有 nC_{17} 优势^[4]。表明土壤及TSP中中等分子量的正构烷烃主要来源于化石燃料(如原油和成品油)及其不完全燃烧产物,如大港油田的原油及成品油(尤其是汽油)中一般是 nC_{18} 含量略高于 nC_{17} 。

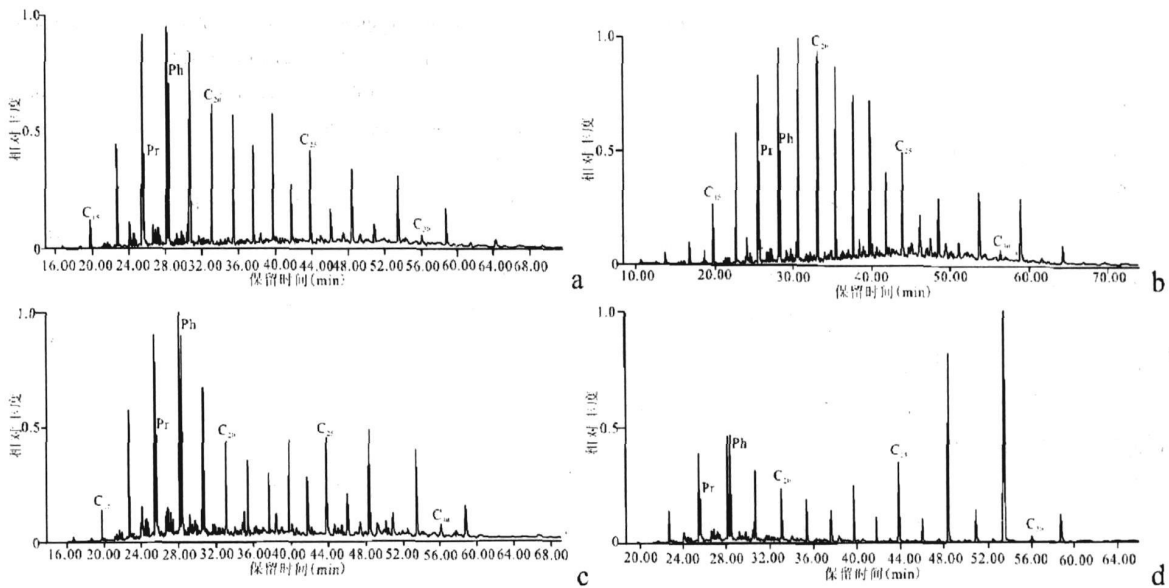


图 7 天津地区部分表层土壤样品中饱和烃总流子流图

Fig. 7 The TIC of saturated hydrocarbon in some top soil samples from Tianjin

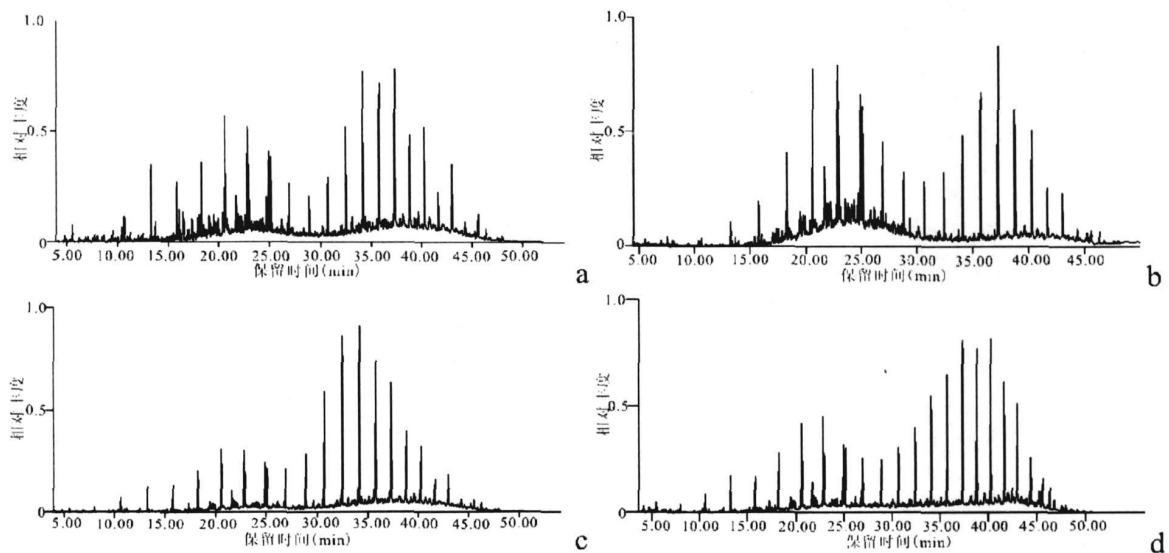


图 8 天津大气部分 TSP 饱和烃总流子流图

a. 北辰区, b. 虹桥, c. 武清, d. 市站

Fig. 8 The TIC of saturated hydrocarbon in TSP samples from Tianjin

上述特点也表明, 具有正十七烷优势的样品均分布在河流沉积物和降尘中, 而土壤和 TSP 中不具这一特征。根据采样点背景情况分析, 河流沉积物长期与自由水体接触, 这些水体中分布有大量藻类等水生生物。大气降尘取样时间较长, 由于大气降水的影响, 在取样器中, 除了采集到大气沉降物外, 同时也接纳了部分降水和低等水生生物体, 在样品中可见水生生物体生活的迹象, 这对所采集的降尘中多环芳烃的

组成没有产生明显的影响, 但由于藻类活动可产生正构烷烃, 导致中低分子量正构烷烃 (主要为 nC_{17} 或 nC_{19}) 含量明显偏高, 推测正十七烷优势是由于藻类等水生生物活动造成的。

由于这类化合物在正构烷烃中所占的比例很大, 如果扣除正常分布的正构烷烃部分, 相对异常高的正十七烷占正构烷烃的比例达到 0.3% ~ 27%, 平均值 7%, 其环境地球化学意义不容忽视, 需要进一步探

讨。

4 结论

(1) 天津地区主要河流沉积物中正构烷烃普遍具有(除个别受矿物燃料污染十分严重的样品点外)正十七烷优势,有些样品这种优势十分明显,大气降尘中也存在这一现象,推测二者的成因相似的;

(2) 从正构烷烃碳数分布特征及单体烃同位素分布特征分析,异常高的正十七烷化合物主要来源于现代生物体(或其降解产物),与来源于化石燃料的正构烷烃存在明显的差别;

(3) 土壤、TSP中均不存在这一特征,这类化合物主要来源于水生生物,推测沉积物和降尘中异常高的正十七烷烃化合物与藻类生物的活动有关,且这种成因的正十七烷烃化合物所占的比例很大,其环境意义不容忽视,需要进一步探讨。

参考文献 (References)

- 1 朱雪梅,崔艳红,郭丽清,等.用加速溶剂提取仪提取污染土壤中的有机农药.环境科学,2002,23(5):113-116[Zhu Xuemei, Cui Yanhong, Guo Liqing, et al. Extraction of organochlorine pesticides using ASE from wastewater irrigated agricultural soil. Environmental Science, 2002, 23(5): 113-116]
- 2 孙韧,朱坦.天津局部大气颗粒物上多环芳烃分布状态.环境科学研究,2000,13(4):14-17[Sun Ren, Zhu Tan. Study on the distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons on the atmospheric particulates in the part of Tianjin. Research of Environmental Sciences, 2000, 13(4): 14-17]
- 3 王学军,任丽然,戴永宁,等.天津市不同土地利用类型土壤中多环芳烃的含量特征.地理研究,2003,22(3):360-366[Wang Xuejun, Ren Liran, Dai Yongning, et al. Contents of PAH compounds in different types of soils in Tianjin area. Geographical Research, 2003, 22(3): 360-366]
- 4 吴水平,左谦,兰天,等.天津地区冬季总悬浮颗粒物中PAHs的污染特征.环境科学,2004,25(4):13-17[Wu Shuiping, Zuo Qian, Lan Tian, et al. PAHs in Airborne Particles from Tianjin in Winter Season. Environmental Science, 2004, 25(4): 13-17]
- 5 张枝焕,陶澍,沈伟然,等.天津地区表层土中芳香烃污染物化学组成及分布特征.环境科学研究,2003,16(6):29-34[Zhang Zhifan, Tao Shu, Shen Weiran, et al. Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbon in surface soil samples from Tianjin. Research of Environmental Sciences, 2003, 16(6): 29-34]
- 6 张枝焕,陶澍,沈伟然,等.天津地区主要河流沉积物中多环芳烃化合物的组成与分布特征.环境科学学报,2005,25(11):1507-1516[Zhang Zhifan, Tao Shu, Shen Weiran, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbon compounds in sediments from various rivers in Tianjin. Acta Scientiae Circumstantiae, 2005, 25(11): 1507-1516]
- 7 Tao S, Cui Y H, Xu F, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in agricultural soil and vegetables from Tianjin. Science of the Total Environment, 2004, 320(1): 11-24
- 8 Shi Z, Tao S, Pan B, et al. Contamination of rivers in Tianjin, China by polycyclic aromatic hydrocarbons. Environmental Pollution, 2005, 134(1): 97-111
- 9 Rogers K M, Savard M M. Detection of petroleum contamination in river sediments from Quebec City region using GC-RMS. Organic Geochemistry, 1999, 30(1999): 1995-1569
- 10 Simoneit B R T, Mazurek M. Organic matter of the troposphere-II. Nature background of biogenic lipid matter in aerosols over the rural western United States. Atmos Environment, 1982, 16: 2139-2159
- 11 Jaffe R, Cabrera A, Carreño H, et al. Organic compounds and heavy metals in the atmosphere of the city of Caracas Venezuela-II. Atmospheric deposition. Water Air and Soil Pollution, 1993a, 71: 315
- 12 Jaffe R, Cabrera A, Carreño H, et al. Organic compounds and heavy metals in the atmosphere of the city of Caracas Venezuela-I. Atmospheric particles. Water Air and Soil Pollution, 1993b, 71: 293
- 13 彭林,段妙珍,沈平,等.兰州市大气飘尘中可溶有机质的生物标志物及其来源.太原理工大学学报,1999,30(3):264-266[Peng Lin, Duan Miaozhen, Shen Ping, et al. Biogeochemical markers of soluble organic matters in airborne particulates in Lanzhou City. Journal of Taiyuan University Technology, 1999, 30(3): 264-266]
- 14 Simoneit B R T. The organic chemistry of marine sediments. In: Reilly J P, Chester R, eds. Chemical Oceanography, Vol. 7, Chapter 390. London: Academic Press, 1978: 233-311
- 15 Colombo J C, Pelletier E, Brochu C, Khalil M. Determination of hydrocarbon sources using *n*-alkane and polycyclic aromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study: Río de La Plata Estuary, Argentina. Environment Science and Technology, 1989, 23: 888-894
- 16 Uzakim, Yamada K, Ishiwatari R. Carbon isotope evidence for oil pollution in long chain normal alkanes in Tokyo Bay sediments. Geochemical Journal, 1993, 27: 385-389
- 17 Ishiwatari R, Uzakim, Yamada K. Carbon isotope composition of individual *n*-alkanes in recent sediments. Organic Geochemistry, 1994, 21: 801-808
- 18 Collister J W, Lichtfouse E, Hieshima G, Hayes J M. Partial resolution of sources of *n*-alkanes in the saline portion of the Parachute Creek Member, Green River Formation (Piceance Creek Basin, Colorado). Organic Geochemistry, 1994, 21: 645-659
- 19 康跃惠,盛国英,傅家谟,等.珠江澳门河口沉积物柱样品正构烷烃研究.地球化学,2000,29(3):302-310[Kang Yuehui, Sheng Guoying, Fu Jiamu, et al. The study of *n*-alkanes in a sedimentary core from Macao Estuary, Pearl River. Geochimica, 2000, 29(3): 302-310]
- 20 Delantonio M T, Flemming B W, Krokgel E. Organic enrichment in back barrier sediments of the Wadden Sea: results of a year environmental impact study spanning the European landfall. In: Delantonio M T, Flemming B W and Volmer M, eds. Environmental Impacts of Europe. Journal of Coastal Research Special Issue 27, 2000
- 21 彭林,沈平,文启彬.利用正构烷烃单分子碳同位素组成对兰州大气污染源的探讨.沉积学报,1998,16(4):159-162[Peng Lin,

- Shen Ping Wen Q bin. A discussion on the air pollution sources by carbon isotopic compositions of *n*-alkane series. *Acta Sedimentologica Sinica* 1998, 16(4): 159-162]
- 22 张枝焕, 陶澍, 沈伟然, 等. 天津地区主要河流表层沉积物中饱和烃的组成与分布特征. *地球化学*, 2004, 33(3): 291-300 [Zhang Zhuhuan, Tao Shu, Shen Weiran, *et al*. Characterization of saturated hydrocarbon in surface sediments from rivers in Tianjin, China. *Geochimica* 2004, 33(3): 291-300]
- 23 Clark Jr R C, Blumer M. Distribution of *n*-paraffin in marine organisms and sediment. *Limnology and Oceanography*, 1967, 12: 79-87
- 24 Gelpi E, Oro J, Schneider H J, Bennett E O. Hydrocarbons of geochemical significance in microscopic algae. *Photochemistry*, 1970, 9: 603-612
- 25 Blumer M, Guillard R R, Chase T. Hydrocarbons of marine phytoplankton. *International Journal of Life in Oceans Coastal Waters* 1971, 8: 180-183
- 26 Eglinton G, Gonzales A G, Hamilton R J, Raphael R A. Hydrocarbon constituents of the wax coatings of plant leaves: a taxonomic survey. *Photochemistry* 1962, 1: 89-102
- 27 Simonett B R T. The organic chemistry of marine sediments. In: Reilly J P, Chester R, eds. *Chemical Oceanography*, Vol 7, Chapter 390. London: Academic Press, 1978: 233-311

Composition and Distribution of Middle Molecular Weight Normal Alkane Compounds in Sediments from Some Rivers in Tianjin, Northern China

ZHANG Zhuhuan^{1,2} TAO Shu² WU Shuiping² SHEN Weiran³

(1 Key Laboratory for Hydrocarbon Accumulation, Ministry of Education, P. R. China
Faculty of Natural Resources & Information Technology, University of Petroleum, Beijing 102200)

2 Key Laboratory for Earth Surface Processes, Peking University, Beijing 100871;

3 Tianjin Environmental Protection Bureau, Tianjin 300191)

Abstract The composition and distribution of normal alkane compound in sediments from some rivers with different environmental condition in Tianjin city, northern China, have been investigated. The composition and distribution of middle-molecular weight normal alkane in sediments in different rivers was emphasized in this paper. The origins of middle-molecular weight normal alkane in sediments have been analyzed based on the comparison of normal paraffin hydrocarbon composition among sediment, topsoil, dust fall and TSP. The result shows that the relative content of nC_{17} or nC_{19} has obvious predominance compared with other normal paraffin hydrocarbon compound in sediments from different rivers and dust fall. The stable carbon isotope value of nC_{17} is lower, which is different from the value of normal alkane in fossil fuel (such as oil and coal). The composition predominance of nC_{17} in topsoil and TSP is not occurrence. It is suggested that the nC_{17} or nC_{19} in these samples are derived from aquatic organism, such as algae, in water and surface sediments.

Key words Tianjin river; sediment; normal alkane; distributional characteristics; origin