

水体溶解态黑碳的分子标志物苯多羧酸 的气相色谱-质谱分析

怡欣^{1,2}, 钟广财^{1*}, 孙悦^{1,2}, 耿晓飞^{1,2},
莫扬之^{1,2}, 李可昌¹, 张干¹

(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. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 苯多羧酸分子标志物法是定量水体中溶解态黑碳的常用方法, 然而由于部分苯多羧酸, 尤其是硝基苯多羧酸商业化标准品的缺失, 采用该方法定量溶解态黑碳仍需进一步完善和优化。本文通过已有的苯多羧酸商业化标准品, 建立了气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)分离和定量 9 种缺少商业化标准品苯多羧酸的分析方法。并首次将菲-D10 作为溶解态黑碳的替代物, 指示苯多羧酸法定量溶解态黑碳过程中的损失率。结果表明, 该方法具有良好的重现性(RSD=10.34%), 方法检出限为 0.67~5.38 ng/L。本文采用该方法分析了大亚湾表层水体溶解态黑碳的分布特征, 其浓度范围为 30.38~46.19 $\mu\text{g/L}$, 平均值为(38.93 \pm 6.17) $\mu\text{g/L}$, 空间分布表现为从湾内到外海递减的趋势。

关键词: 气相色谱-质谱; 溶解态黑碳; 苯多羧酸法; 水体

中图分类号: P593; O658 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2019)03-0276-08

DOI: 10.19700/j.0379-1726.2019.03.005

Analysis of benzene polycarboxylic acids as molecular markers of dissolved black carbon in water using gas chromatography-mass spectrometry

YI Xin^{1,2}, ZHONG Guang-cai^{1*}, SUN Yue^{1,2}, GENG Xiao-fei^{1,2}, MO Yang-zhi^{1,2},
LI Ke-chang¹ and ZHANG Gan¹

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

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: The benzene polycarboxylic acids (BPCA) are commonly used as specific molecular markers to quantify dissolved black carbon (DBC) in water. Nevertheless, further optimization of the BPCA method is still needed because of the lack of set standards, especially those on nitro-benzene polycarboxylic acids. This study develops a gas chromatography (GC) method coupled with mass spectrometry (MS) for reliable separation and quantification of BPCAs without standards. Phenanthrene-D10 was first used as a substitute for DBC to correct the loss during the quantification of DBC by BPCA method. The method validation showed an excellent quantification reproducibility (RSD=10.34%). The method detection limits (MDLs) for specific compounds were in the range of 0.67–5.38 ng/L. The established method was proved to be efficient via measurement of DBC distribution in the surface water samples collected from the Daya Bay, the concentrations ranged from 30.38 to 46.19 $\mu\text{g/L}$ with an average of (38.93 \pm 6.17) $\mu\text{g/L}$. the distribution also showed a decreasing trend from the inner bay to outer bay.

Key words: gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); dissolved black carbon; benzene polycarboxylic acids; water

收稿日期(Received): 2018-06-11; 改回日期(Revised): 2018-08-22; 接受日期(Accepted): 2018-08-30

基金项目: 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自主课题(SKLOGA201603B)

作者简介: 怡欣(1994–), 女, 博士研究生, 环境科学专业。E-mail: yixin@gig.ac.cn

* 通讯作者(Corresponding author): ZHONG Guang-cai, E-mail: gczhong@gig.ac.cn; Tel: +86-20-38350480

0 引 言

黑碳(black carbon, BC)是一类具有稠合苯环结构的富碳燃烧连续统一体。黑碳主要来源于有机质的不完全燃烧,尤其是与人类活动密切相关的化石燃料燃烧和生物质燃烧过程^[1-2]。溶解态黑碳(dissolved black carbon, DBC)是黑碳以溶解态形式存在于溶解态有机碳(dissolved organic carbon, DOC)中的重要组分^[3]。Kim *et al.*^[4]利用傅里叶变换离子回旋共振超高分辨率质谱(FT-ICR-MS)技术首次从分子水平上识别了存在于溶解性有机质(dissolved black matter, DOM)中的 DBC。Dittmar *et al.*^[5]通过对海洋 DOM 进行 FT-ICR-MS 分析,推断 DBC 主要是由 6 或 7 个稠合苯环和一些外围基团(主要为羧基、羟基和脂肪烃等)组成的复杂有机物。在地球水圈中,包括冰川、河流、湿地和海洋等所有的水体环境中均能检测到溶解态黑碳^[6-10]。与黑碳相比,溶解态黑碳的相对分子质量要小很多,富含氧化基团,在太阳辐射下更易发生光降解^[11-12]。溶解态黑碳的发现让人们重新审视黑碳的稳定性及其降解速率^[3,13],溶解态黑碳的定量也成为当前研究的热点。

目前 DBC 的定量方法主要包括热氧化法(CTO-375)和苯多羧酸分子标志物法(benzenepoly-carboxylic acids, BPCA)。其中, BPCA 法是目前定量 DBC 最常用的一种方法^[14-17],其基本原理为: DBC 的稠环结构在高温高压环境下经浓硝酸氧化后会形成一系列仅含有 1 个苯环的苯多羧酸和硝基苯多羧酸,通过测定苯多羧酸和硝基苯多羧酸的含量,利用苯多羧酸和硝基苯多羧酸的碳含量(BPCAs-C)与溶解态黑碳含量之间的转换关系换算得到 DBC 含量。

Glaser *et al.*^[14]首次提出并通过 BPCA 法定量土壤黑碳的含量, Brodowski *et al.*^[15]对此方法进行了改进, Dittmar^[16]和 Ziolkowski *et al.*^[17]都将此方法应用于 DBC 的定量。这些研究采用 GC-FID 或 HPLC-DAD 分析苯多羧酸,但由于部分目标化合物,尤其是大多数硝基苯多羧酸没有商业化标准品,所以此方法通常只定量有标准品的目标化合物。同时,当目标化合物浓度很低时,色谱分离易受杂质干扰。质谱作为定性化合物的有力工具,若利用气相色谱-质谱仪(GC-MS)对苯多羧酸和硝基苯多羧酸进行分离和定量,就能在很大程度上提高 BPCA 法定量 DBC 的准确度。目前已有研究者利用液相色谱-

质谱(LC-MS)分析苯多羧酸和硝基苯多羧酸^[18-19],但直接利用 GC-MS 对苯多羧酸和硝基苯多羧酸进行定量的方法还未见报道。GC-MS 不仅能检测苯多羧酸和硝基苯多羧酸,而且运行时间短,具有高效的分离能力。基于此,本文拟建立利用 GC-MS 技术分离和定量苯多羧酸和硝基苯多羧酸的分析方法,并采用该方法测定大亚湾表层水体中 DBC 的浓度水平。

1 实验部分

1.1 仪器、材料与试剂

岛津 2010 气相色谱-质谱联用仪(日本岛津);固相萃取(Solid Phase Extraction, SPE)装置(Supelco 公司,美国);固相萃取小柱 Bond Elut-PPL (1 g, 6 mL)(Agilent 公司,美国);玻璃纤维滤膜(GF/F,孔径为 0.7 μm)购于 Whatman 公司,使用前 450 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧 4 h 去除可能吸附在滤膜上的有机质,精密 pH 试纸(0.5~5.0,江苏泰州市奥克滤纸厂)。

邻苯二甲酸(纯度 $\geq 99.5\%$), 3-硝基邻苯二甲酸(纯度为 95%), 1,2,3-苯三甲酸(纯度 $\geq 98\%$), 1,2,4-苯三甲酸(纯度 $\geq 99\%$), 1,2,4,5-苯四甲酸(纯度为 96%), 苯五甲酸(纯度为 98%), 苯六甲酸(纯度为 99%)和定量内标 2,2'-联苯二甲酸(纯度为 97%)购于美国 Sigma-Aldrich 公司。4-硝基邻苯二甲酸(纯度为 99%)购于百灵威科技有限公司。各标准品均为固体。菲-D10(99.5%)购于 Dr. Ehrenstorfer 公司,用来指示 BPCA 法定量 DBC 过程中的损失率。PAHs 标样:菲(纯度 $\geq 99.5\%$), 茈(纯度 $\geq 99\%$)购于美国 Sigma-Aldrich 公司。甲醇(色谱纯,德国 MERCK),浓盐酸(36%~38%,分析纯,广州化学试剂有限公司),浓硝酸(65%,分析纯,美国 Sigma-Aldrich 公司),三甲基硅烷化重氮甲烷乙醚溶液(2.0 mol/L,美国 ACROS ORGANIC 公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 样品采集与预处理

于 2017 年 11 月在大亚湾 5 个站位采集表层水样。水样用 5 L 不锈钢采水器采集,盛放于 10 L 玻璃瓶。盛放水样的玻璃瓶在使用前放在马弗炉中 450 $^{\circ}\text{C}$ 下焙烧 4 h。水样采集后现场加浓盐酸酸化至 pH=2(精密 pH 试纸测定),以抑制微生物生长,避光保存运回实验室进行预处理。水样用 GF/F 过滤后,用固相萃取 SPE 柱富集 DBC,每根 SPE 柱富集 10 L 水

样,富集过程中控制流速小于 14 mL/min,并串联 2 个 SPE 柱以检验 SPE 柱是否过载而导致目标物流失。用 10 mL 甲醇洗脱,并将适量洗脱液转移至 10 mL 安瓿瓶中,高纯氮气吹干后加 3 μL 菲-D10 (11 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$),之后加入 2 mL 浓硝酸,密封后放入含特氟龙内杯的不锈钢消解罐中,并在内杯中加入 100 μL 水以平衡消解过程中安瓿瓶的内外气压,180 $^{\circ}\text{C}$ 消解 8 h。消解样品经高纯氮气吹干并用 0.5 mL 甲醇重溶。加 5 μL 浓度为 400 $\text{ng}/\mu\text{L}$ 的 2,2'-联苯二甲酸作为内标物质,用三甲基硅烷化重氮甲烷的乙醚溶液对样品进行衍生化。为确保衍生化反应完全,衍生化重复进行 2 次,每次使样品溶液显黄后反应 1 h。待衍生化结束,高纯氮气吹干衍生化样品,0.5 mL 二氯甲烷重溶样品后,利用 GC-MS 进行定量分析。

1.2.2 GC-MS 分析条件

色谱参数:色谱柱为 DB-5MS 毛细管色谱柱 (30 $\text{m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$)。载气为高纯氮气,柱流量为 1.20 mL/min,不分流进样,进样量为 1 μL 。进样口温度为 250 $^{\circ}\text{C}$ 。气相色谱的升温程序:柱初始温度 60 $^{\circ}\text{C}$,保持 1 min,以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至 290 $^{\circ}\text{C}$,保持 10 min。系统总共运行 34 min。

质谱参数:离子源温度为 250 $^{\circ}\text{C}$ 。离子化方式为电子轰击电离(70 eV),采用全扫描模式(SCAN),扫描范围为 50~550 u,根据各物质特征离子中响应值最高离子的峰面积,用内标法进行定量。

1.3 质量控制与质量保证

在实验室样品预处理的过程中,5 个实际样品为一批,并且使用同体积的蒸馏水(~10 L)作为方法空白(3 个)。空白样品中所有目标化合物的含碳量低于实际样品中目标化合物含碳量的 0.5%,说明样品预处理过程的污染对实验结果没有显著影响。所有实验结果均扣除空白平均值。样品 GC-MS 分析过程中,控制仪器偏差在 5%以内。由于珠江水样简单易得,实验中对珠江水样与大亚湾水样的预处理过程同批进行,通过分析珠江水样中的 DBC 含量对方法重现性进行监控。结果表明,实验重现性良好,3 个平行样品的相对标准偏差为 10.34%。

2 结果和讨论

2.1 苯多羧酸和硝基苯多羧酸谱图的识别

对 BPCAs 的混标进行衍生化后,GC-MS 检测时采用全扫模式(SCAN)对其进行扫描,扫描范围为

50~550 u。利用 BPCAs 混标衍生化后各物质的 GC 保留时间和其可能产生的特征离子进行定性。有商业化标准品的目标化合物出峰顺序参考 Brodowski *et al.*^[15] 的研究来确定。特征离子根据各 BPCAs 甲酯化产物的结构来判定,确定产生的主要离子为各物质的分子离子失去 1 个 -OCH₃ 基团后的离子。

根据有商业化标准品的目标化合物产生的特征离子,判定缺乏商业化标准品的 9 种目标化合物甲酯化产物产生的主要离子也为各物质的分子离子失去 1 个 -OCH₃ 基团后的离子。同时,结合已知化学结构式的 PAHs 消解后的产物等对这 9 种目标化合物的谱图进行识别。其中 NO₂-1,2,3-B3CA-1 和 NO₂-1,2,3-B3CA-2 可通过茛的消解产物识别;1,2,3,4-B4CA 和 5-NO₂-1,2,3,4-B4CA 可通过菲的消解产物识别。经浓硝酸高温高压消解后,实际样品的基质变得简单,根据茛与菲的消解产物,结合已确定目标物的 GC 保留时间和特征离子,很容易识别出 NO₂-1,2,4-B3CA-1、NO₂-1,2,4-B3CA-2、NO₂-1,2,4-B3CA-3、1,2,3,5-B4CA 和 NO₂-B4CA-2 这 5 种目标化合物。最终确定了 9 种缺乏商业化标准品目标化合物的 GC 保留时间和产生的特征离子。图 1 为 2560 $\mu\text{g}/\text{L}$ 混标和实际水样中目标物的 GC-MS 定量离子提取色谱图(EIC)。图 2 为实际水样中目标物的 GC-MS 总离子色谱图(TIC)。可以看到各标准品均得到基线分离且峰形对称、无拖尾。实际样品的色谱图基线平稳,除了 3-NO₂-B2CA 和 4-NO₂-B2CA,以及菲-D10 消解后的产物 2、12 和 15 与相应的非氘代目标物 1、11 和 16 出峰时间相近外(目标物序号见图 1 注),其余各苯多羧酸和硝基苯多羧酸目标化合物均获得良好分离,说明分离条件满足分析要求。各目标化合物在 EI 离子源中脱去 1 个 -OCH₃ 基团,形成 [M-OCH₃]⁻主峰,实际水样中缺少商业化标准品的目标化合物色谱峰对应的质谱图如图 3。

2.2 校准曲线和方法检出限

用色谱纯甲醇配制系列质量浓度为 160 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、320 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、640 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、1280 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、2560 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、5120 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、10240 $\mu\text{g}/\text{L}$ 和 20480 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的混合标准溶液,经三甲基硅烷化重氮甲烷的乙醚溶液衍生化后,利用 GC-MS 进行检测。结果显示各标准品衍生化后目标化合物的线性拟合度良好,拟合系数大于 0.99,校准曲线线性范围为 160~20480 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。根据 3 个空白样品中各目标化合物的平均值 A_v 和标准偏差 S 计算

得出方法检出限(MDL= $Av+3S$)为 0.67~5.38 ng/L (苯二甲酸和硝基苯二甲酸除外)。各目标化合物的出峰时间、定量离子质荷比(m/z)、校准曲线和方法检出限如表 1。

2.3 缺少商业化标准品的苯多羧酸和硝基苯多羧酸的定量

由于含 2 个及 2 个以下羧基的苯多羧酸和硝基

苯多羧酸化合物很可能来源于木质素和腐殖质等其他物质^[20], 而含 3 个和 3 个以上羧基的化合物则认为是 DBC 消解得到的特征产物, 所以本实验仅定量含 3 个和 3 个以上羧基的苯多羧酸和硝基苯多羧酸化合物。通过比较 1,2,3-B3CA 和 1,2,4-B3CA (表 1, 编号 4, 5) 2 种同分异构体目标化合物的标准曲线斜率, 推测同分异构体目标化合物之间的标准曲线可近似替换。故对 1,2,3,4-B4CA 和 1,2,3,5-B4CA

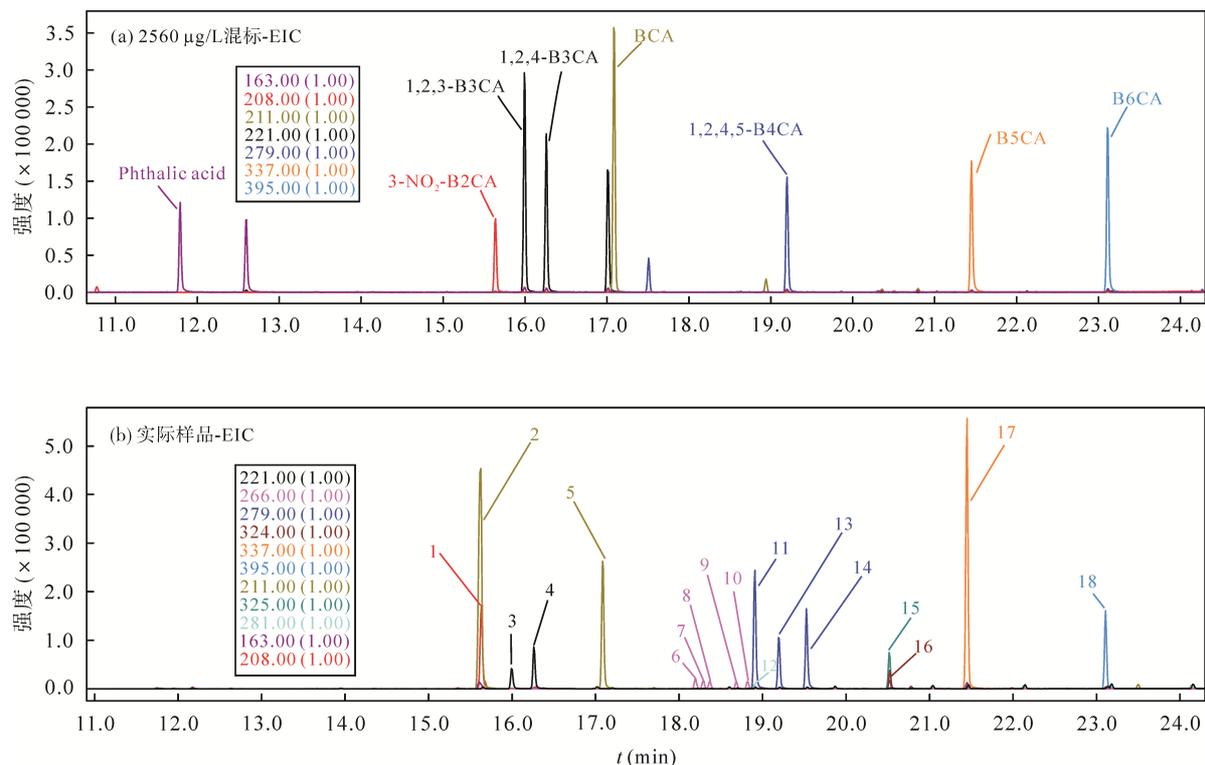


图 1 2560 µg/L 混标和实际水样中目标物的 GC-MS 定量离子提取色谱图

Fig.1 Extracted ion chromatogram (EIC) of benzene polycarboxylic acids and nitro-benzene polycarboxylic acids obtained from standards (2560 µg/L) and a water sample

1-3-NO₂-B2CA/4-NO₂-B2CA; 2-D3-3-NO₂-B2CA; 3-1, 2, 3-B3CA; 4-1, 2, 4-B3CA; 5-BCA; 6-NO₂-1, 2, 3-B3CA-1; 7-NO₂-1, 2, 4-B3CA-1; 8-NO₂-1, 2, 4-B3CA-2; 9-NO₂-1, 2, 3-B3CA-2; 10-NO₂-1, 2, 4-B3CA-3; 11-1, 2, 3, 4-B4CA; 12-D2-1, 2, 3, 4-B4CA; 13-1, 2, 4, 5-B4CA; 14-1, 2, 3, 5-B4CA; 15-D1-NO₂-B4CA; 16-5-NO₂-1, 2, 3, 4-B4CA; 17-B5CA; 18-B6CA

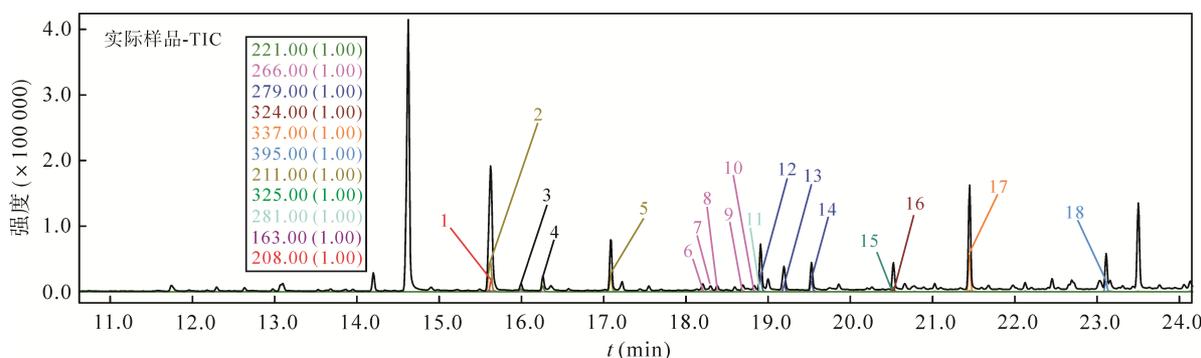


图 2 实际水样中目标物的 GC-MS 总离子色谱图

Fig.2 Total ion chromatogram (TIC) of benzene polycarboxylic acids and nitro-benzene polycarboxylic acids obtained from a water sample 1-3-NO₂-B2CA/4-NO₂-B2CA; 2-D3-3-NO₂-B2CA; 3-1, 2, 3-B3CA; 4-1, 2, 4-B3CA; 5-BCA; 6-NO₂-1, 2, 3-B3CA-1; 7-NO₂-1, 2, 4-B3CA-1; 8-NO₂-1, 2, 4-B3CA-2; 9-NO₂-1, 2, 3-B3CA-2; 10-NO₂-1, 2, 4-B3CA-3; 11-1, 2, 3, 4-B4CA; 12-D2-1, 2, 3, 4-B4CA; 13-1, 2, 4, 5-B4CA; 14-1, 2, 3, 5-B4CA; 15-D1-NO₂-B4CA; 16-5-NO₂-1, 2, 3, 4-B4CA; 17-B5CA; 18-B6CA

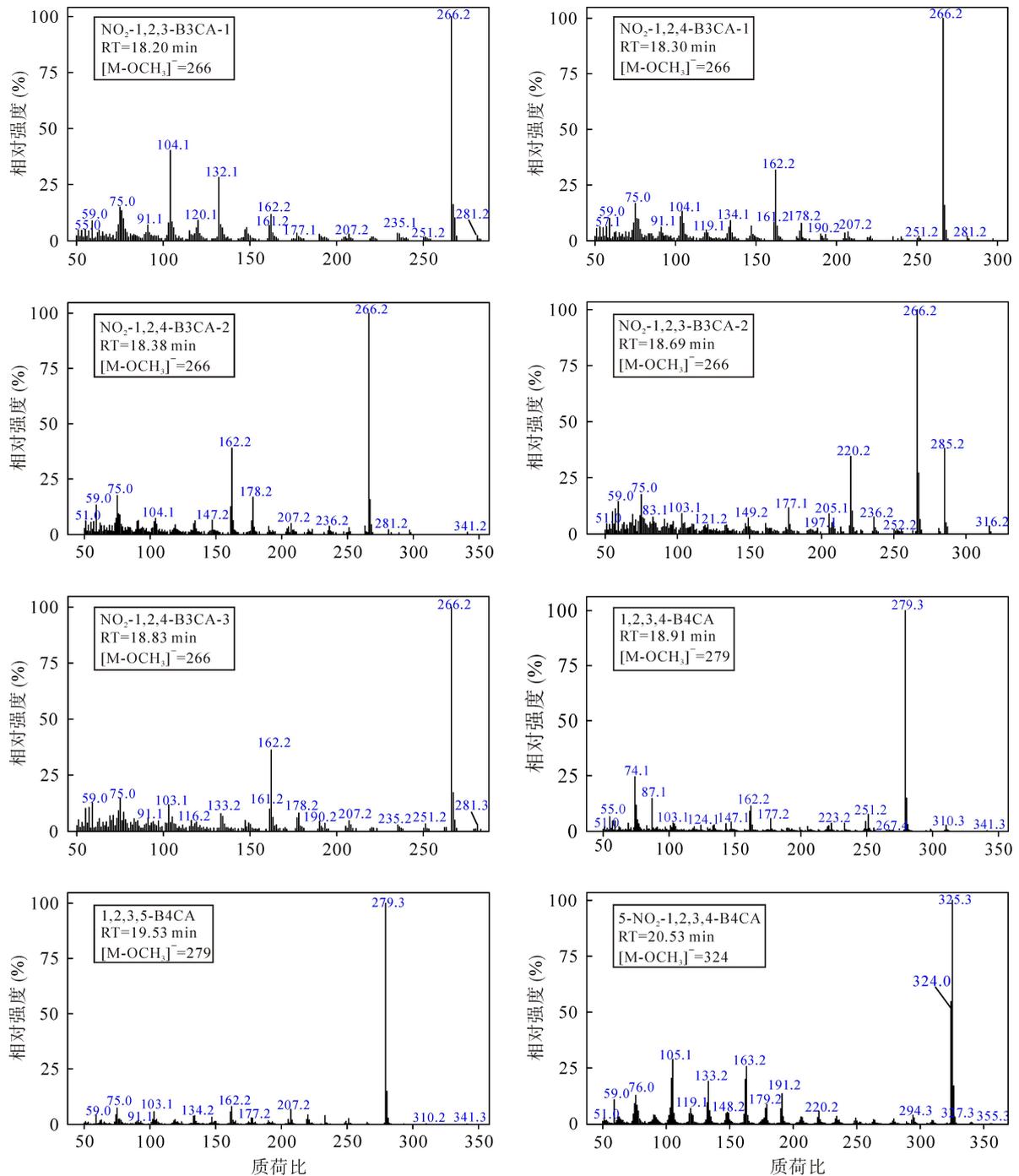


图3 实际水样中缺少商业化标准品的目标化合物色谱峰对应的质谱图

Fig. 3 Mass spectra of benzene polycarboxylic acids and nitro-benzene polycarboxylic acids without standards extracted from the chromatogram peaks of a water sample

这两种目标化合物, 采用其同分异构体化合物 1, 2, 4, 5-B4CA 标准品的校准曲线进行定量。而对于既缺少商业化标准品又没有同分异构体化合物标准品的硝基苯多羧酸化合物, 通过 3-硝基邻苯二甲酸与邻苯二甲酸校准曲线斜率比值乘以苯多羧酸校准曲线的斜率计算出对应硝基苯多羧酸的校准曲线斜率, 对此类物质进行半定量。斜率计算公式如下:

$$K_{\text{NO}_2\text{-B}^*\text{CA}} = (K_{\text{NO}_2\text{-B}_2\text{CA}} / K_{\text{B}_2\text{CA}}) \times K_{\text{B}^*\text{CA}}$$

(其中*为 3、4, K 为校准曲线斜率)

2.4 BPCA 与 DBC 的定量换算

苯多羧酸和硝基苯多羧酸的量需要转换成 DBC 的量。Glaser *et al.*^[14]通过 BPCA 法分析活性炭和木炭, 得到 BPCAs-C 与 BC 之间的转换因子为 2.27。Ziolkowski *et al.*^[21]利用 9 种 PAHs 标样为模型物,

表 1 目标化合物出峰时间、定量离子、校准曲线和方法检出限
Table 1 Retention time, quantitative ions, calibration curves and MDLs of the target compounds

编号	目标化合物	保留时间(min)	定量离子(m/z)	标准样 ⁽¹⁾	校准曲线 ⁽³⁾	拟合系数(R^2)	方法检出限(ng/L)
1	Phthalic acid	11.79	163	√	$y = 0.8113x$	0.9968	18.38
2	4-NO ₂ -B2CA ⁽⁷⁾	15.63	208	√	/	/	252.42
3	3-NO ₂ -B2CA	15.63	208	√	$y = 0.5783x$	0.9968	252.42
4	1,2,3-B3CA	15.99	221	√	$y = 1.1598x$	0.9995	0.67
5	1,2,4-B3CA	16.26	221	√	$y = 0.9994x$	0.9994	5.07
6	Diphenic acid	17.08	211	ISTD	/	/	/
7	NO ₂ -1,2,3-B3CA-1	18.20	266	/	$y = 0.8266x^{(5)}$	/	0.18
8	NO ₂ -1,2,4-B3CA-1	18.30	266	/	$y = 0.7123x^{(5)}$	/	0.70
9	NO ₂ -1,2,4-B3CA-2	18.38	266	/	$y = 0.7123x^{(5)}$	/	0.20
10	NO ₂ -1,2,3-B3CA-2	18.69	266	/	$y = 0.8266x^{(5)}$	/	0.12
11	NO ₂ -1,2,4-B3CA-3	18.83	266	/	$y = 0.7123x^{(5)}$	/	0.00
12	1,2,3,4-B4CA	18.91	279	/	$y = 0.8219x^{(4)}$	/	5.38
13	1,2,4,5-B4CA	19.20	279	√	$y = 0.8219x$	0.9971	3.32
14	1,2,3,5-B4CA	19.53	279	/	$y = 0.8219x^{(4)}$	/	2.94
15	5-NO ₂ -1,2,3,4-B4CA	20.53	324	/	$y = 0.5858x^{(5)}$	/	0.00
16	NO ₂ -B4CA-2 ⁽⁶⁾	20.64	324	/	$y = 0.5858x^{(5)}$	/	0.00
17	B5CA	21.45	337	√	$y = 0.8338x$	0.9956	4.96
18	B6CA	23.11	395	√	$y = 0.9802x$	0.9950	2.20
19	D3-3-NO ₂ -B2CA ⁽²⁾	15.62	221	/	$y = 0.5783x$	/	/
20	D2-1,2,3,4-B4CA ⁽²⁾	18.90	281	/	$y = 0.8219x$	/	/
21	D1-NO ₂ -B4CA ⁽²⁾	20.52	325	/	$y = 0.5858x$	/	/

注: (1) 有商业化标准品的目标化合物标记为√, 内标物质标记为 ISTD; (2) 为非-D10 消解后可检测到的产物; (3) y 为目标化合物与内标物质的峰面积之比; x 为目标化合物与内标物质的质量之比; (4) 校准曲线采用同分异构体化合物标准品的校准曲线; (5) 校准曲线斜率通过斜率计算公式计算, 斜率计算公式见 2.3 一节中; (6) 分析高含量黑碳(如生物炭)样品所识别; (7) 分析 4-NO₂-B2CA 标准溶液所识别, 混合标准溶液中没有添加该化合物; “/”表示不存在商业化标准品的目标化合物或混合标样中未添加的物质, 故无拟合系数

确定碳转换因子为 4。Brodowski *et al.*^[15]得到的碳转换因子为 4.5, 而 Dittmar^[16]基于对 DBC 的分子结构及 BPCA 法消解机理的认识, 提出 BPCAs-C 与 DBC 的定量换算公式。考虑到菲-D10 的消解产物只有 D-BPCAs, 不会产生非取代目标物对样品的定量造成干扰, 本实验在样品消解前均加入菲-D10 作为 DBC 的替代物, 计算每个实际样品——对应的碳转换因子, 可更好地校正 BPCA 法定量 DBC 过程中的损失率, 得到更准确的分析结果。即通过菲-D10 理论碳含量和实验测定的菲-D10 碳含量得到实验中的碳转换因子(菲-D10 碳回收率的倒数), 苯多羧酸和硝基苯多羧酸的碳含量之和(TBPCAs-C)乘以转换因子得到 DBC。虽然样品中 DBC 的消解产物 5-NO₂-1,2,3,4-B4CA 能产生约 14.2%(特征离子丰度百分比)的 D1-NO₂-B4CA 定量特征离子($m/z=325$), 但由于本实验中菲-D10 添加量较大, 此干扰对实验结果的影响可忽略。

本实验样品中碳转换因子范围为 6.75~7.82(表 2), 异于 Ziolkowski *et al.*^[21]的研究结果(碳转换因子为 4)。分析导致此差异的原因可能有两点: (1) 不同

的实验条件(如消解反应容器等)对消解结果的影响; (2) 基质效应造成实际环境样品与 PAHs 标准样品的消解反应存在差异, 有待在未来的研究中进一步深入探讨。为便于使用不同转换方法的文献间进行比较, 本文同时提供样品的 BPCAs-C 数据。

2.5 实际水样的分析

于 2017 年 11 月采集大亚湾表层水样, 共计 5 个采样点。采样站位如图 4。采用本方法分析了大亚湾表层水体中 DBC 的浓度水平。结果表明, 大亚湾表层水体中 DBC 的浓度范围在 30.38~46.19 μg/L 之间, 平均值为(38.93±6.17) μg/L。根据已有研究, 大亚湾表层水体中 DBC 的浓度高于大西洋和太平洋中 DBC 的浓度(3.96~12.53 μg/L, 1.08~3.96 μg/L)^[17,22], 远低于世界河流中 DBC 浓度的平均水平((480±550) μg/L)^[3], 低于莱州湾、渤海湾和辽东湾中 DBC 的浓度^[23], 与中国东海沿海水域^[24]和墨西哥湾^[6]的 DBC 浓度相当。大亚湾表层水体中 DBC 的浓度呈现湾内高、外海低(从北到南)的明显递变趋势(图 4)。

表 2 大亚湾表层水体中各苯多羧酸含量、碳转换因子和溶解态黑碳浓度
Table 2 Carbon content of benzene polycarboxylic acids and nitro-benzene polycarboxylic acids, carbon conversion factors, and DBC concentration in the Daya Bay surface water samples

站 位	B3CAs-C ⁽¹⁾ (ng/L)	B4CAs-C ⁽¹⁾ (ng/L)	B5CA-C (ng/L)	B6CA-C (ng/L)	TBPCAs-C (ng/L)	碳转换 因子	SPE 柱穿透率 (%)	DBC 浓度 ($\mu\text{g/L}$) ⁽²⁾
S1	584.01	2248.49	1657.97	414.92	4905.39	7.82	9.62	42.03
S2	565.39	2214.29	1795.81	511.36	5086.85	7.57	6.09	40.80
S3	594.32	2197.76	1623.14	398.15	4813.37	6.88	6.64	35.26
S4	378.94	1634.40	1360.86	501.48	3875.68	7.26	8.17	30.38
S5	875.86	2913.98	2182.90	473.75	6446.49	6.75	6.29	46.19

注: (1) 包括所有 B3CA-C(B4CA-C)和 NO₂-B3CA-C(NO₂-B4CA-C); (2) DBC 浓度包括因 SPE 柱过载而导致的目标化合物穿透量

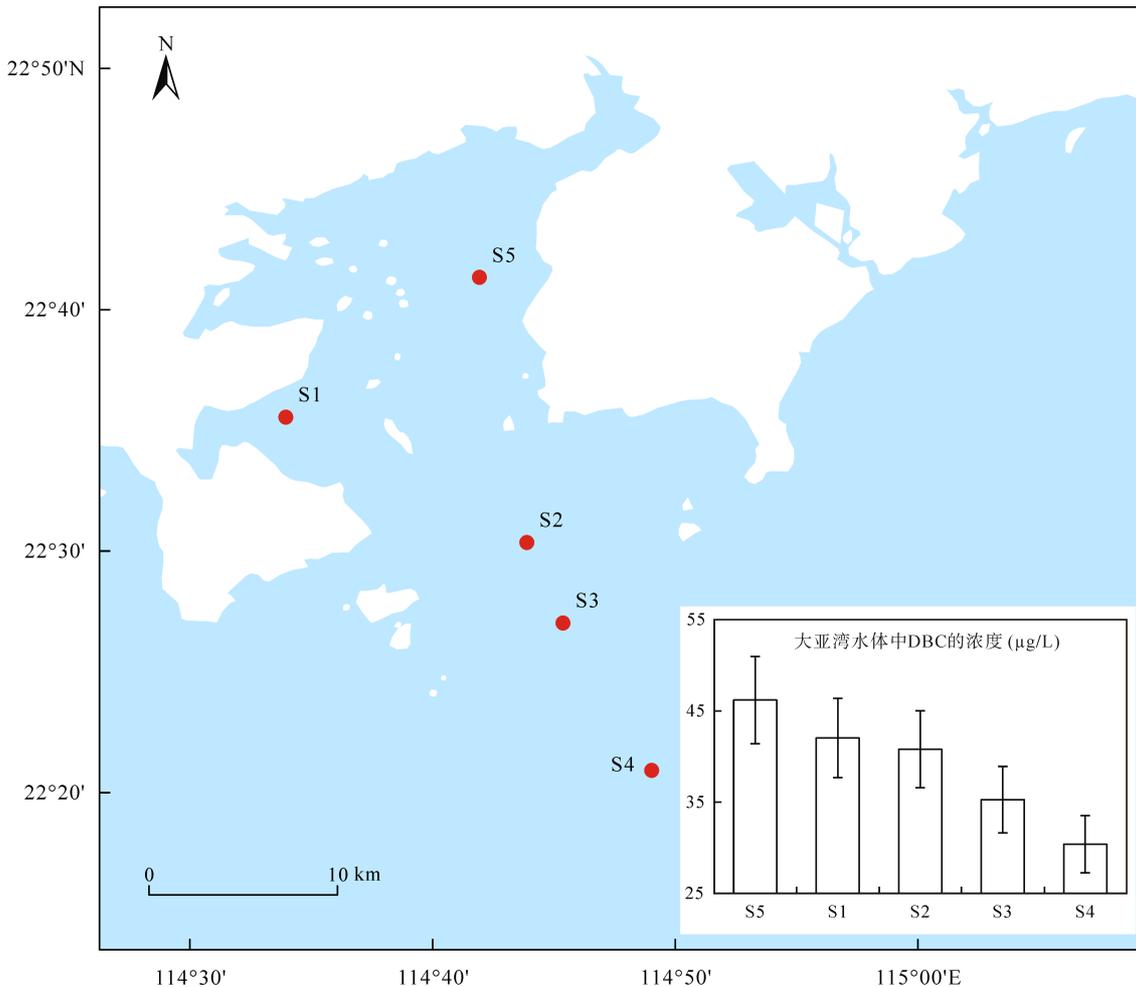


图 4 大亚湾水样采样站位图

Fig.4 Sampling sites in Daya Bay for DBC water samples

3 结 论

本文通过已有的苯多羧酸和硝基苯多羧酸商业化标准品, 利用 GC-MS 分离和识别了 9 种缺乏商业化标准品的苯多羧酸和硝基苯多羧酸: NO₂-1,2,3-B3CA-1、NO₂-1,2,4-B3CA-1、NO₂-1,2,4-B3CA-2、NO₂-1,2,3-B3CA-2、NO₂-1,2,4-B3CA-3、1,2,3,4-B4CA、

1,2,3,5-B4CA、5-NO₂-1,2,3,4-B4CA 和 NO₂-B4CA-2, 建立了可靠的苯多羧酸和硝基苯多羧酸 GC-MS 分析方法。同时, 首次将菲-D10 作为 DBC 的替代物, 用来指示 BPCA 法定量 DBC 过程中的损失率, 得到 BPCAs-C 与 DBC 之间的碳转换因子范围为 6.75~7.82。本文建立的方法具有良好的重现性, 方法检出限为 0.67~5.38 ng/L, 校准曲线线性范围为 160~20480 $\mu\text{g/L}$ 。将此方法应用于分析大亚湾表层

水体中 DBC 的浓度水平, 结果显示: 大亚湾表层水体中 DBC 的浓度范围为 30.38~46.19 $\mu\text{g/L}$, 平均值为 (38.93 ± 6.17) $\mu\text{g/L}$ 。DBC 浓度的水平空间分布呈现从湾内到外海逐渐降低的趋势。实践表明, 利用 GC-MS 分析苯多羧酸和硝基苯多羧酸, 是识别和定量 DBC 的有效方法。

本工作得到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自主课题(SKLOGA201603B)基金资助; 中国科学院广州地球化学研究所田彦宽博士在 GC-MS 仪器维护和使用方面给予了宝贵的协助和指导; 徐步青同学和张伯龙同学等参加了野外采样, 在此一并致以衷心的感谢!

参考文献(References):

- [1] Goldberg E D. Black Carbon in the Environment: Properties and Distribution[M]. New York: John Wiley, 1985: 1-55.
- [2] Masiello C A. New directions in black carbon organic geochemistry[J]. Mar Chem, 2004, 92(1): 201-213.
- [3] Jaffé R, Ding Y, Niggemann J, Vahatalo A V, Stubbins A, Spencer R G M, Campbell J, Dittmar T. Global charcoal mobilization from soils *via* dissolution and riverine transport to the oceans[J]. Science, 2013, 340(6130): 345-347.
- [4] Kim S W, Kaplan L A, Benner R, Hatcher P G. Hydrogen-deficient molecules in natural riverine water samples: Evidence for the existence of black carbon in DOM[J]. Mar Chem, 2004, 92(1-4): 225-234.
- [5] Dittmar T, Koch B P. Thermogenic organic matter dissolved in the abyssal ocean[J]. Mar Chem, 2006, 102(3/4): 208-217.
- [6] Dittmar T, Paeng J, Gihring T M, Suryaputra I G N A, Huettel M. Discharge of dissolved black carbon from a fire-affected intertidal system[J]. Limnol Oceanogr, 2012, 57(4): 1171-1181.
- [7] Ding Y, Yamashita Y, Dodds W K, Jaffé R. Dissolved black carbon in grassland streams: Is there an effect of recent fire history?[J]. Chemosphere, 2013, 90(10): 2557.
- [8] Ding Y, Cawley K M, Cunha C N D, Jaffé R. Environmental dynamics of dissolved black carbon in wetlands[J]. Biogeochemistry, 2014, 119(1-3): 259-273.
- [9] Ding Y, Yamashita Y, Jones J, Jaffé R. Dissolved black carbon in boreal forest and glacial rivers of central Alaska: Assessment of biomass burning versus anthropogenic sources[J]. Biogeochemistry, 2015, 123(1/2): 15-25.
- [10] Wagner S, Cawley K M, Rosario-Ortiz F L, Jaffé R. In-stream sources and links between particulate and dissolved black carbon following a wildfire[J]. Biogeochemistry, 2015, 124(1-3): 145-161.
- [11] Ward C P, Sleighter R L, Hatcher P G, Cory R M. Insights into the complete and partial photooxidation of black carbon in surface waters[J]. Environ Sci: Proc Imp, 2014, 16(4): 721-731.
- [12] Wagner S, Jaffé R. Effect of photodegradation on molecular size distribution and quality of dissolved black carbon[J]. Org Geochem, 2015, 86: 1-4.
- [13] Masiello C A, Louchouart P. Fire in the ocean[J]. Science, 2013, 340(6130): 287-288.
- [14] Glaser B, Haumaier L, Guggenberger G, Zech W. Black carbon in soils: The use of benzenecarboxylic acids as specific markers[J]. Org Geochem, 1998, 29(4): 811-819.
- [15] Brodowski S, Rodionov A, Haumaier L, Glaser B, Amelung W. Revised black carbon assessment using benzene polycarboxylic acids[J]. Org Geochem, 2005, 36(9): 1299-1310.
- [16] Dittmar T. The molecular level determination of black carbon in marine dissolved organic matter[J]. Org Geochem, 2008, 39(4): 396-407.
- [17] Ziolkowski L A, Druffel E R M. Aged black carbon identified in marine dissolved organic carbon[J]. Geophys Res Lett, 2010, 37: L16601.
- [18] 黄国培, 陈颖军, 田崇国, 刘莺. 液相色谱-质谱法分析黑碳的分子标志物——苯多羧酸和硝基苯多羧酸[J]. 色谱, 2016, 34(3): 306-313.
Huang Guo-pei, Chen Ying-jun, Tian Chong-guo, Liu Ying. Analysis of benzene polycarboxylic acids and nitro-benzene polycarboxylic acids as molecular tracers of black carbon by using liquid chromatography-mass spectrometry[J]. Chinese J Chromatogr, 2016, 34(3): 306-313 (in Chinese with English abstract).
- [19] Hindersmann B, Achten C. Accelerated benzene polycarboxylic acid analysis by liquid chromatography-time-of-flight-mass spectrometry for the determination of petrogenic and pyrogenic carbon[J]. J Chromatogr A, 2017, 1510: 57-65.
- [20] Coppola A I, Walker B D, Druffel E R M. Solid phase extraction method for the study of black carbon cycling in dissolved organic carbon using radiocarbon[J]. Mar Chem, 2015, 177: 697-705.
- [21] Ziolkowski L A, Chamberlin A R, Greaves J, Druffel E R M. Quantification of black carbon in marine systems using the benzene polycarboxylic acid method: A mechanistic and yield study[J]. Limnol Oceanogr, Methods, 2011, 9(4): 140-149.
- [22] Stubbins A, Niggemann J, Dittmar T. Photo-lability of deep ocean dissolved black carbon[J]. Biogeosciences, 2012, 9(5): 1661-1670.
- [23] 黄国培. 渤海水体中溶解态黑碳的时空分布与来源通量[D]. 烟台: 中国科学院烟台海岸带研究所, 2016.
Huang Guo-pei. Special-temporal variations of dissolved black carbon in the seawater of the Bohai Sea and its riverine fluxes[D]. Yantai: Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, 2016 (in Chinese with English abstract).
- [24] Xu C L, Xue Y J, Qi Y Z, Wang X C. Quantities and fluxes of dissolved and particulate black carbon in the Changjiang and Huanghe rivers, China[J]. Estuar Coast, 2016, 39(6): 1617-1625.