第 27 卷 第 12 期
2012 年 12 月

地球科学进展
ADVANCES IN EARTH SCIENCE

Vol. 27 No. 12
Dec. ,2012

黄国培,陈颖军,田崇国,等. 海洋溶解态黑碳的研究进展[J]. 地球科学进展,2012,27(12):1 326-1 336. [Huang Guopei, Chen Yingjun, Tian Chongguo, et al. Research progress of dissolved black carbon in seawater[J]. Advances in Earth Science,2012,27(12):1 326-1 336.]

海洋溶解态黑碳的研究进展*

黄国培[1,2],陈颖军[1*],田崇国[1],唐建辉[1],潘晓辉[1],王 艳[1],李 军[3]
(1. 中国科学院烟台海岸带研究所,海岸带环境过程重点实验室,山东 烟台 264003; 2. 中国科学院大学,北京 100049; 3. 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)

摘 要:溶解态黑碳(DBC)作为黑碳(BC)降解的中间产物,是海洋溶解有机碳碳库的重要组分,涉及全球海洋碳收支并进一步影响全球气候变化;是有色溶解有机质的重要组分,可改变水体光学环境从而对生态系统产生影响;也是一类良好的有机配体,在环境中易与金属离子形成络合物从而影响金属污染物的行为与毒性。鉴于其在气候变化、生态和环境等方面的重要影响,近年来研究者越来越关注 DBC,并取得了一些基础性成果。目前,在 DBC 的定性认识上还存在一些模糊区域,所以 DBC 还没有一个明确的定义,DBC 只是一个术语,特指一类由浓缩稠环母体和亲水性取代基(主要为羧基)组成的复杂有机物。在 DBC 的来源方面,已有证据证明 BC 降解能够产生 DBC;但 DBC 很可能还存在其他来源,仍需进一步研究确认。DBC 主要随水体进行迁移,并已观察到了 DBC 的降解现象,但目前对 DBC 的降解机理及速率仍不了解。在定量分析方法上,由于 DBC 的极性很强,且与其共存的基质相当复杂,分析 DBC 具有很大的挑战,其中苯多羧酸分子标志物法(BPCA)是定量分析 DBC 很有前景的方法之一,但目前仍存在一些难点需要解决。DBC 在全球不同水体中含量变化很大,但目前的数据相当有限,不足以全面评估 DBC 的储量和循环周期。从 DBC 的定性识别、来源、迁移转化、定量分析及含量分布等方面综述 DBC 的研究进展,重点讨论 BPCA 法定量 DBC 的研究现状及存在问题,并展望 DBC 的研究方向。

关 键 词:溶解态黑碳;分子结构;定量方法;苯多羧酸
中图分类号:P736.4 文献标志码:A 文章编号:1001-8166(2012)12-1326-11

黑碳(Black Carbon,BC)主要来源于生物质和化石燃料的不完全燃烧[1],因涉及到全球碳循环、气候和环境效应、人体健康等诸多问题,近年来倍受关注[1~4]。BC 的全球排放量为 $50\times10^{12}\sim270\times10^{12}$ g/a,其中大部分储留在陆地土壤中,剩余部分通过大气和河流输送进入海洋沉积物[5~7]。而海洋水体作为土壤和沉积物这 2 个已知 BC 储库的连接体,人们却对其中 BC 的存在状况知之甚少[8,9],特别是溶解态有机碳(DOC)中 BC 的含量和分布情况。全球海洋中 DOC 约占总有机碳(悬浮态与溶解态之和)的 97%,储量达 $650\times10^{15}\sim700\times10^{15}$ g C[10],其中有 4% ~22% 为溶解态黑碳(Dissolved Black Carbon,DBC)[2]。这说明 DBC 很可能是另一个被忽视的重要的 BC 储库。另一方面,自然界中 BC 具有很强的抗化学降解和耐生物降解能力,在环境中可存在数千年到百万年[1,3],而 DBC 是 BC 自

收稿日期:2012-06-04;修回日期:2012-09-10.
* 基金项目:国家自然科学基金面上项目"渤海水体中的黑碳总量、输入通量与源解析研究"(编号: 41073064);中国科学院知识创新工程重要方向项目"典型海岸带沉积物柱样黑碳和陆源有机质的定量解析及其生态环境意义"(编号: KZCX2-YW-QN210);2011 年中国科学院研究生科技创新和社会实践专项"海水溶解态黑碳分析方法的建立及其在渤海湾的应用"资助.
作者简介:黄国培(1985-),男,广东梅州人,博士研究生,主要从事环境地球化学研究. E-mail: gphuang@yic.ac.cn
* 通讯作者:陈颖军(1971-),男,湖北天门人,研究员,主要从事环境地球化学研究. E-mail: yjchen@yic.ac.cn

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

然降解的中间产物[11]，为 BC 的生物地球化学循环研究提供关键的直接证据。

溶解态有机质(DOM)在生物地球化学过程中扮演着十分重要的角色: ①为微型食物网最底层营养级提供养料; ②把 C、营养盐及微量元素等从陆地输送到海洋; ③调节着 C 从植物和土壤进入到河流、海洋，最终到大气 CO_2 中的通量[10~13]。由于 DOM 的量非常大，其含量和组分的微小变化就能影响到全球生态系统，尤其对海洋碳储量和大气 CO_2 的量影响最为显著[10,13]。DOM 的分子饱含着大量的信息，包括示踪物、来源的多样性、物质的反应活性和迁移转化历史等[13]。目前 DOM 在生态、环境和气候中的作用、过程机理及影响等方面仍存在许多未解之谜。DBC 是 DOM 的重要组分，研究 DBC 是认识 DOM 的必要过程。相比较而言，大部分 DOM 在几小时到几天内被细菌转化，而 DBC 能耐生物降解，在海洋中停留长达万年[9]，容易在海洋中累积成巨大的量从而增加海洋碳储量减少大气 CO_2 的量[14]。DBC 含有浓缩稠环结构，这种结构是一种共轭体系，容易吸收光而发生光解反应。Stubbins 等[13]模拟太阳光照—降解实验，结果表明在 1 个月内 DBC 绝大部分(95%)发生光降解。DBC 光降解后会生成 CO_2，导致大气 CO_2 的量增加，从而影响全球气候变化。DBC 耐生物降解但易光解的特性很可能是控制 DBC 地球化学循环的关键。

DBC 的外围被一些极性基团取代(主要为羧基)[15]，这些极性基团使得 DBC 具有络合能力。在自然环境中 DBC 易与金属离子形成络合物[16,17]，从而影响金属离子的形态、迁移性及生物可利用性。因此 DBC 作为有机配体的角色在重金属毒理研究与生态风险评估中值得重视。

DBC 能够吸收太阳光，很可能是有色溶解有机质(CDOM)的主要成分。已有研究结果表明水体中 DBC 的含量与 CDOM 的光吸收具有很好的线性关系[13,18]。CDOM 可吸收紫外和可见光，成为卫星遥感测定初级生产力必需的关键参数; 影响水体太阳辐射的透射范围进而影响海洋表层浮游植物的生产力和生态系统结构。因此 CDOM 是海洋生物地球化学、海洋光学、海洋遥感等领域的研究热点[19]。DBC 正成为 CDOM 研究的一个全新领域。

2004 年 Kim 等[21]利用电喷雾傅里叶变换离子回旋共振超高分辨质谱技术最早从分子水平上识别出 DBC，迄今研究者对 DBC 的定性识别、定量方法、来源及迁移转化、含量和空间分布等方面进行了开拓性研究[9,11,14,15,20~26]。因此本文综述 DBC 的研究进展，对存在的问题进行讨论，为 DBC 的进一步研究提供参考。

1　溶解态黑碳的分子鉴定

溶解态是一个操作定义，指能通过 0.2 ~ 1 μm 孔径滤膜的物质[10]。环境中溶解态物质种类多样、成分复杂，从中鉴别出 DBC 并非容易[25]。最新的电喷雾傅里叶变换离子回旋共振超高分辨质谱技术能从分子水平上直接鉴定 DBC[11,14,15,21,22]。其主要过程为: 首先从超高分辨质谱获得化合物的精确质量，然后计算出化合物的分子式，再采用 van Krevelen 图解法、芳环指数法和 Kendrick 质量亏损分析法等解析手段解析化合物的结构[27~35]。

van Krevelen 图解法和芳环指数法可有效区分 DBC 和其他有机物。一般情况下，生物合成的有机物 H/C > 1(原子比)[36]，DBC 的 H/C < 1[37~39]。芳环指数(AI)可判断化合物是否由稠环结构组成，若是，则 AI > 0.7[11,33]。图 1 示意了 DBC 与 DOM 中其他主要组分的区别。Kendrick 质量亏损分析法可分析出同系物中不同质量分子的差异[40,41]。利用此方法分析表明 DBC 的差异主要体现在-COOH 和-CH_3 的数目上[15]。

根据超高分辨率质谱数据，目前普遍认为 DBC 由浓缩稠环结构组成一个内核，核的外围被一些官能团取代。目前已鉴别出来的 DBC，其稠环内核由 5 ~ 8 个苯环组成(大多数为 7 个)，取代基以羧基为主，部分含有羟基、甲基和乙烯基[11,15,21,22](图 2b)。DBC 与 BC 在分子结构上有很强的继承性，可认为 BC 是一个超级芳环体系[1]，DBC 是 BC 的一个片段(图 2)。

目前对 DBC 的定性认识还不明确。DBC 是一类高芳香环物质，它与高环多环芳烃的关系该如何定义还需论证; 在 van Krevelen 图中 DBC 与浓缩烃类和丹宁存在重叠区(图 1a)，如何明确区分 DBC 和这些化合物还有待解决。

2　溶解态黑碳的来源、迁移转化

2.1　溶解态黑碳的来源

2004 年自 Kim 等[21]利用电喷雾傅里叶变换离子回旋共振超高分辨质谱技术研究河流中溶解态有机质时鉴别出 DBC 以来，越来越多的研究表明 DBC 在土壤孔隙水、老化木炭、海洋水体和雪冰等环境介质中普遍存在[11,14,15,22,45,46]。DBC 是 BC 降解的中

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

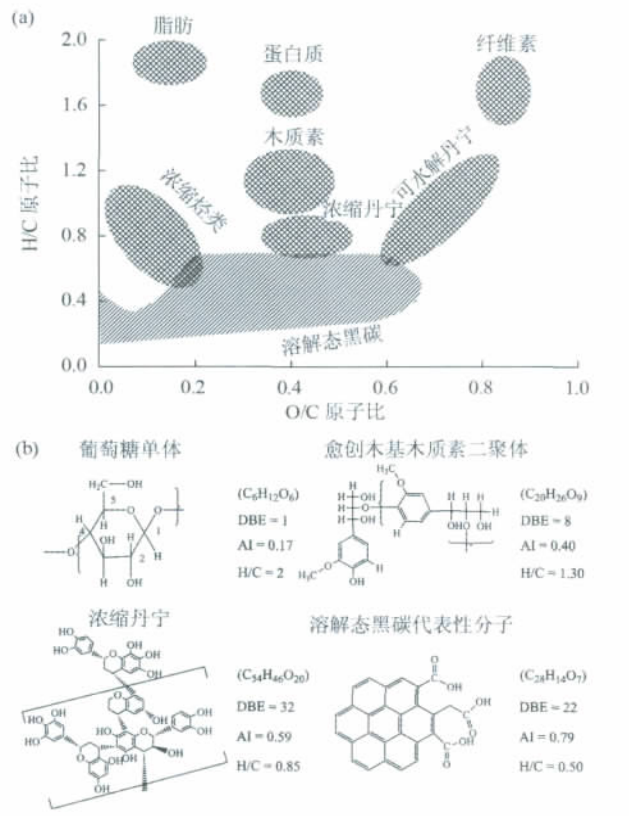

图 1 溶解态有机质中主要组分的 van Krevelen(a)和主要生物大分子及溶解态黑碳分子代表性结构(b)[11,27,42~44]

Fig. 1 (a) The van Krevelen diagram of major components in dissolved organic matter; (b) structural subunits of abundant plant biopolymers and a proposed structure of dissolved black carbon[11,27,42~44]

注: DBE. 等价双键数; AI. 芳环指数

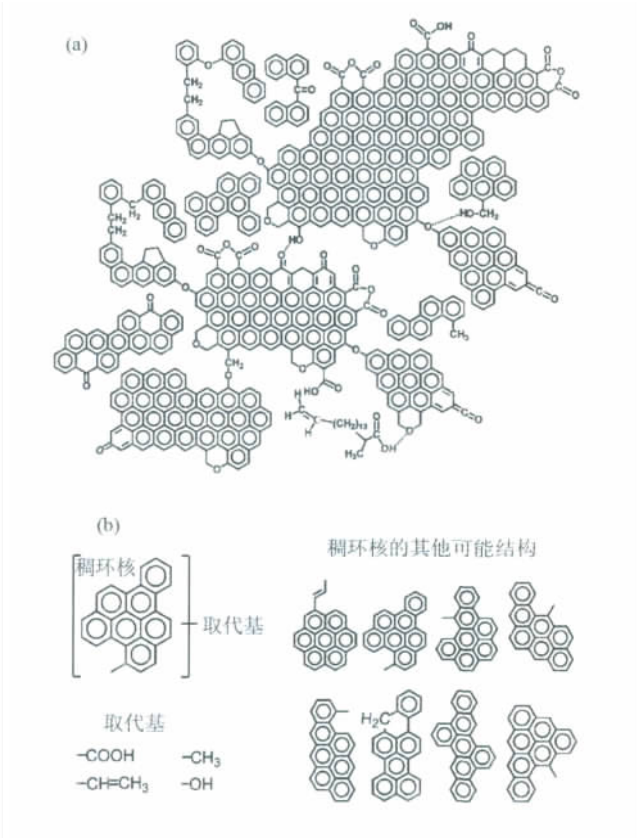

图 2 黑碳 (a)和溶解态黑碳(b)典型分子结构[1,14,15]

Fig. 2 Typical molecule structure of Black Carbon (a) and dissolved Black carbon (b)[1,14,15]

间产物,土壤中的 BC 降解成 DBC 后,由疏水性变为亲水性,由弱迁移能力变为强迁移能力,因此 DBC 很容易从土壤迁移到河流,然后进入到海洋[11,21]。

DBC 的稠环结构是有机物在受热过程中形成的。已有研究证据表明 DBC 来源于 BC 降解[11],除此之外,DBC 可能还存在其他来源: ①多环芳烃(PAHs)的降解。PAHs 和 BC 均主要来源于有机物的不完全燃烧过程,在结构上也有继承性[1,47],PAHs 降解过程中也很可能产生 DBC,尤其是高环 PAHs(6 个苯环以上)。②地热成因来源。在地热产生的高温环境下(如海洋热液)有机质可能发生缩合反应而形成 DBC[48~51]。此外,石油中的沥青组分和动植物中的花青素色素(如金丝桃素)也含有稠环结构(图 3)[52,53],这些物质降解后也可能生成具有类似DBC结构的化合物。但这些化合物并非来源于热作用,应和 DBC 进行区分。因此在 DBC 的定性和定量研究中需注意这些非热成因来源的含稠环结构的物质的干扰。

2.2 溶解态黑碳的迁移转化

海洋被认为是 DBC 的最终归宿,从迁移路径来看,海洋中 DBC 的输入途径有: ①土壤中的 BC 降解成 DBC 后通过地表淋滤作用进入河流,然后从河流进入到海洋[11,21,22,54]。②海洋悬浮颗粒物和沉积物中的 BC 降解产生 DBC,然后 DBC 从颗粒物和沉积物中逃逸并进入水体中。③大气中极细小的 BC 颗粒(<1 μm)[1,55,56]通过干湿沉降直接进入到海洋中成为 DBC,或者 BC 在大气中被氧化成 DBC 后再进入到海洋中[57~59]。④海洋本身生成 DBC。在大洋中存在火山或者热液,它们能产生高温环境,海洋水体中的有机物在此高温缺氧条件下很可能生成 DBC[15,48~51],而此过程与炭的生成过程类似,即有机物在缺氧条件下受热生成炭。

DBC 在地质时间尺度内会最终矿化成 CO_2,其最可能的降解途径是生物降解和光降解[13~15,22]。

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

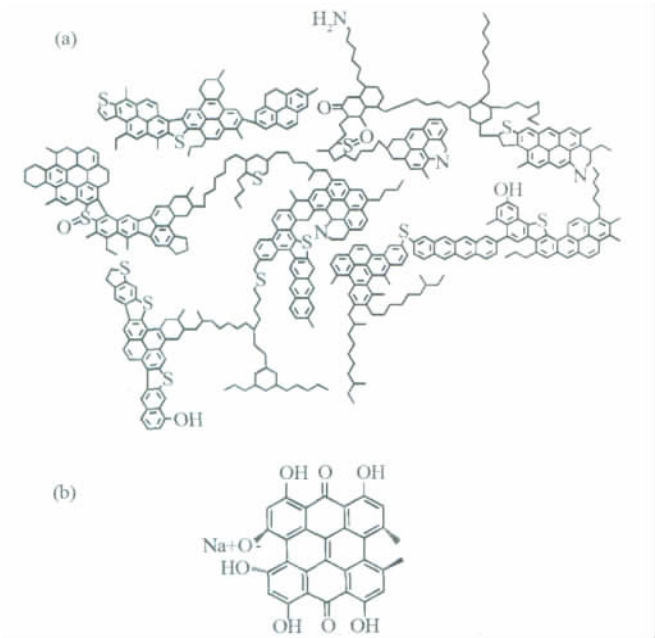

图 3　沥青(a)和金丝桃素(b)的化学结构[52,53]

Fig. 3　Proposed chemical structure of asphaltene (a) and hypericin (b)[52,53]

在远离陆地影响的南极海域中 DBC 的含量在真光层低于深层水体,且在深层水体的垂直方向上分布均匀,说明 DBC 在海水表层更易降解[14,15],而在表层水体中最可能的降解方式就是光降解。Stubbins 等[13]模拟太阳光照—降解实验,结果证明 DBC 易发生光降解。Ziolkowski 等[9,25]发现海洋中 DBC 的稠环浓缩程度低于河流中 DBC 的稠环浓缩程度,也证明 DBC 在海洋中发生了降解。通过 ^{14}C 分析表明: DBC 的年龄比总 DOC 的年龄更老,河流中的 DBC 来源于当代(410 ± 280 a),而海洋中的 DBC 年龄长达 10 ~ 20 ka[9,25]。^{14}C 分析的结果说明 DBC 在海洋中的循环周期达万年水平,虽然已有研究观察到了 DBC 的降解现象[13],但人们对 DBC 的降解机理和速率的认识还相当有限。DBC 的降解过程和速率是人们正确认识 DBC 在全球碳循环中的作用必须解决的问题。

3　溶解态黑碳的定量方法

目前 DBC 的分析方法有超高分辨率质谱法、热氧化法(CTO-375)和苯多羧酸分子标志物法(BPCA)。电喷雾傅里叶变换离子回旋共振超高分辨率质谱法首先获得样品中所有化合物的质谱数据,然后根据质谱数据鉴别出 DBC 后计算出 DBC 的响应强度与总响应强度的比值,得出 DBC 与 DOC 的相对含量[15,21]。超高分辨率质谱法能很好地定性 DBC,但在定量上仅能达到半定量水平,且仪器运行费用高、分析时间长,因此并不适用于 DBC 的日常批量样品分析[14,27]。热氧化法(CTO-375)即在空气氛围下加热(375 ℃,24 h) DOM,其中非 DBC 有机质被氧化而 DBC 则能够保存,然后用元素分析仪测量出残留 C 的含量,此残留的 C 即认为是 DBC[23]。CTO-375 法的缺点在于热氧化过程中不可避免地发生焦化而使结果偏高[20,23]。BPCA 法是一种分子标志物法,可分析 BC 和 DBC,其原理为: BC 和 DBC 的稠环结构在浓硝酸高温高压条件下消解氧化生成 BPCA,通过测定 BPCA 的含量,换算得到 BC 和 DBC 的含量[60]。在消解过程中,稠环结构中苯环间相连的键被打开,生成单一苯环的 BPCA,而 BPCA 的羧基数目与苯环的共边数目相对应,因此 BPCA 法能在获得 BC 和 DBC 含量的同时获得结构信息,正是如此 BPCA 法被认为是定量 BC 和 DBC 最有前景的方法[20,60,61]。样品中 BC 和 DBC 总是和其他有机质共存,有效分离 BC 和 DBC 与其他有机质是分析方法的关键。BPCA 法采用浓硝酸高温高压消解的氧化方式,这是一种极端的氧化方式,在此极端条件下 OC 被彻底氧化成 CO_2,从而很好地去除了 OC 对 BC 和 DBC 分析的干扰[60]。

BPCA 法最早由 Glaser 等[60]提出并用于土壤 BC 的定量,后由 Brodowski 等[62]改进,Dittma 等和 Ziolkowski 等应用于 DBC 的定量[9,14,20,25,26]。BPCA 法定量 DBC 的主要实验步骤为: 水样经过萃取、富集得到 DBC,DBC 经硝酸消解得到 BPCA,然后通过色谱技术测定出 BPCA 的量,最后把 BPCA 的量换算成 DBC 的量。下面对 BPCA 法定量 DBC 实验的主要步骤、影响因素及存在问题进行讨论。

3.1　DBC 的消解条件

用浓硝酸(65%)在高温高压下对 DBC 进行消解,把 DBC 氧化成 BPCA 是 BPCA 法的关键[60]。在消解过程中,温度、时间和加热方式均会对消解结果产生影响。

(1) 消解温度。Glaser 等最初采用 170 ℃[60], Hammes 等[63]在环比实验中发现 170 ℃对烟炱(soot)的消解效果并不理想,体现为 BPCA 的总生成率偏低; Ziolkowski 等[26]发现 180 ℃则能有效地消解 soot。Dittmar 等[20]在条件试验中得出如下结论: 较低温度下 BC 和 DBC 的消解速率比较缓慢,但过高温度会造成 BPCA 的大量损失。

(2) 消解时间。消解时间可影响 BPCA 的总生成率及组成比例。BPCA 的总生成率在 8 h 内随时

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

间的延长而增加，超过 8 h 后反而下降且重现性变差[20,26,60]。BPCA 的组成上，消解时间越长低羧基取代的 BPCA 所占的比例越高[26]。因此为了数据的可比性，实验室内和实验室间建议采用一致的消解时间。

(3) 加热方式。加热方式有直接加热和微波间接加热。在微波加热过程中，微波的非加热效应可能对 DBC 的消解机理产生影响[64]。用芘为模型的实验中发现：直接加热消解芘，生成的 B6CA 与 B3CA 的比例与理论预期值 1∶4 一致[26,60]，而微波加热消解芘却得到相反的结果，即 B6CA 与 B3CA 的比例为 4∶1[20]。

3.2 BPCA 的色谱分析

BPCA 可采用气相色谱[26,60]、液相色谱[20,61]、超临界色谱[65]和毛细管电泳[66]等色谱技术进行分离和定量。其中气相色谱法和液相色谱法较为常用，表 1 列出了两者的优缺点。两者主要差别在于气相色谱法需要对 BPCA 进行纯化(去除阳离子)和衍生化(甲基化或硅烷化)，而液相色谱法则减少了阳离子去除和衍生化步骤，从而简化实验，但液相色谱法的方法检测限较气相色谱法高[20,61,67]。Schneider 等[67]系统地比较了气相色谱法和液相色谱法分析 BPCA，结果表明两者均可获得可靠的定量结果。

表 1 气相色谱法和液相色谱法分析 BPCA 的优缺点

Table 1 Advantages and disadvantages of gas and liquid chromatography for the determination of BPCA

	GC-BPCA	LC-BPCA
优点	证明适用于含有矿物基质的土壤/沉积物以及水样 运行时间比 HPLC 短	成功应用于木炭和水样的尝试分析 不需要衍生化 样品前处理快速 柱容量大 更好的重现性 碳同位素分析时，不需校正 $\delta^{13}C$ 和 $\Delta^{14}C$ 值
缺点	需要衍生化 阳离子去除步骤耗费时间 样品处理过程中损失率较大 每个样品需要重复进样，柱容量小 碳同位素分析时，需校正 $\delta^{13}C$ 和 $\Delta^{14}C$ 值	含有矿物基质的样品还未进行测试 运行时间比 GC 长

注：GC-BPCA. 气相色谱法测 BPCA；LC-BPCA. 高效液相色谱法测 BPCA

3.3 BPCA 与 DBC 的定量换算

DBC 在消解过程中不能把全部的碳都转化成 BPCA 的碳(BPCA-C)[60,68]，因此需要建立 BPCA 与 DBC 之间的定量换算关系。目前有 2 种研究思路：一种基于 C 的回收率，另一种基于 DBC 的分子结构和 DBC 的消解机理。

基于 C 的回收率把 BPCA 的量换算成 DBC 的的量，其思路如下：用 BPCA 法分析已知 BC-C 含量的参考物质，计算出 BPCA-C 的量，然后除以 BC-C 的量得到 C 回收率，C 回收率的倒数即为 BPCA-C 的量与 BC-C 的换算系数。Glaser 等[60]通过 BPCA 法分析活性炭和木炭，得出 BPCA-C 与 BC-C 的换算因子为 2.27；Ziolkowski 等[26]用 9 种 PAHs 为模型，得到换算因子为 4；而 Brodowski 等[62]得出的换算因子最高，为 4.5。Schneider 等[68]用 BPCA 法分析不同温度下(200～1 000 ℃)制备的 BC 时发现：不同温度下生成的 BC 消解后得到的 BPCA-C 回收率不同，即 BPCA-C 与 BC-C 之间的换算系数不是常数。BC 不是一种单纯的物质而是一个连续统一体，由焦化的生物质、炭(char)、焦炭(charcoal)、烟炱(soot)和石墨碳组成[1,3]。不同形态的 BC 其 BPCA-C 回收率可能相差很大。因此，BPCA-C 与 BC-C 和 DBC-C 的换算系数应与 BC 和 DBC 的形态与实验条件相关联。

基于对 DBC 分子结构及其消解机理的认识，Dittmar 等[20]提出 BPCA 与 DBC 的定量换算公式：

$$[DBC\text{-}C] = 33.4([B6CA] + [B5CA] + 0.5[B4CA] + 0.5[B3CA]) \quad (1)$$

公式(1)中各物质的单位为 mol。Dittmar 等[20]认为：在浓 HNO_3 消解 DBC 过程中，裂解 1 个 DBC 分子，若有 B6CA 生成，则仅可生成 1 个 B6CA 分子；若有 B5CA 生成，则仅可生成 1 个 B5CA 分子；若没有生成 B6CA 或 B5CA，则会生成 2 个 B4CA 或 B3CA 分子(假设 DBC 完全反应)。再根据超高分

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

辨率质谱得出的结果: DBC 分子平均含有 33.4 个 C,从而公式右边乘以系数 33.4 得到 DBC-C 的摩尔量。公式(1)从 DBC 的化学结构出发提出了 BPCA 与 DBC 之间的关系,但其准确性有待进一步验证。

验证公式(1),关键之一在于认识 DBC 的消解机理,但目前 BC 和 DBC 经 HNO_3 消解生成 BPCA 的反应机理仍不太清楚[60]。Ziolkowski 等[26]以蒽为模型对 BC 和 DBC 的消解机理进行了研究,通过分析不同消解时间的产物,提出蒽的消解机理: 蒽的消解氧化是一个多步反应,蒽很快(≤0.5 h)氧化成蒽醌,蒽醌进一步硝基化裂解生成 3,5-二硝基邻苯二甲酸和邻苯二甲酸(≤1 h),随着时间的延长,3,5-二硝基邻苯二甲酸和邻苯二甲酸最终转化成热力学稳定产物 3-硝基邻苯二甲酸(图 4)。目前,仅根据蒽的消解机理还不足以论证 BC 和 DBC 的消解机理,完全揭示 BC 和 DBC 的消解机理还需要结合更多的模型化合物继续研究。

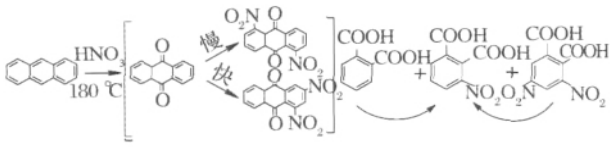

图 4　蒽的消解反应机理[18]

Fig. 4　A proposed reaction schematic for the digestion of anthracene[18]

3.4　硝基 BPCA

BC 和 DBC 在消解过程中除生成 BPCA 外,也生成硝基 BPCA[26,60],但由于硝基 BPCA 标样的缺乏,硝基 BPCA 常被忽略。Ziolkowski 等[26]采用气相色谱/质谱联用仪对样品中甲基化的 BPCA 和硝基 BPCA 进行分析,其中硝基 BPCA 的量采用相对应的 BPCA 标样的工作曲线进行定量(如用 B4CA 的工作曲线计算硝基 B4CA 的含量),发现硝基 BPCA 的量可达到总 BPCA 量的 24% ~53%。由此可见硝基 BPCA 应引起足够的重视。包含硝基 BPCA 和 BPCA 的分析结果应能更好地反映 BC 和 DBC 的结构信息。

3.5　BPCA 法的干扰因素

BPCA 法测量 DBC 时存在的干扰主要来源于 3 个方面: ①样品本身含有的 BPCA 的干扰。自然界中广泛存在着 BPCA,尤其是 B6CA[69,70],因此样品中不可避免地也会含有 BPCA。从而需要优化实验过程,尽可能减小样品本身含有 BPCA 的干扰。BPCA 为强极性化合物,在固相萃取过程中难于被吸附,而 DBC 被吸附在固定相中,因此能够排除水样中 BPCA 对 DBC 分析的干扰[67],但固相萃取过程对 BPCA 的残留量仍需要实验评估。②非热成因来源含芳环结构物质的干扰。环境中除 BC 和 DBC 外,还有不少含芳环结构的物质(如: 天然色素、染料、沥青、腐殖质等),它们在消解过程中也能生成 BPCA[42,52,53,71]。幸运的是这些化合物主要生成 B2CA,因此分析 3 个及以上羧基取代的 BPCA 可以有效地排除这些含芳环结构物质的干扰[60,62]。③ PAHs 的影响。PAHs 经浓 HNO_3 消解也能产生目标 BPCA 化合物[26]。然而 PAHs 水溶性小,在自然水体中的含量仅达 μg/L 数量级[72~75],因此大多数情况下 PAHs 对 DBC 分析的干扰很小。但在分析 PAHs 污染严重的样品时需要认真评估 PAHs 的干扰,并采取必要措施降低 PAHs 的干扰,如在萃取 DBC 步骤中优化条件以减少 PAHs 的吸附。

尽管 BPCA 法被认为是分析 DBC 最有前景的方法,但迄今 BPCA 法仍存在一些问题: ①由于 DBC 没有标准参考物,因此并不能很好地评估 DBC 在萃取过程中确切的回收率; ②目前普遍采用的 BPCA 回收率指示物为柠檬酸或邻苯二甲酸,但它们并不能很好地代表每个 BPCA 化合物的回收率[60,68],因此在 BPCA 回收率校正过程中可能存在较大误差; ③DBC 的消解条件(特别是温度和时间)与 BPCA 的总产率和组成比例的关系还不清楚,各实验室间选用的最优条件并不完全相同,由此降低了数据的可比性; ④BPCA 与 DBC 的定量换算关系还需进一步研究。综上分析可知,目前还需要从方法学上优化 BPCA 法的实验方案,建立统一的标准,使 BPCA 法测定 DBC 的结果更准确、可靠。

4　溶解态黑碳的含量及空间分布

研究者通过不同手段分析了不同区域水体中 DBC 的含量,取得了一些初步成果(表 2)[2,9,13~15,20,21,23]。从表 2 可看出: ①不同区域 DBC 的含量差异很大,相差最大可达 4 个数量级,最小为 1.08 μgC/L,最大为 44 400 μgC/L; DBC 占 DOC 的比例最小为 0.13%,最大达 50%。DBC 的含量在海洋主体(大洋水体)中占 DOC 的比例接近 2%。② DBC 的空间分布趋势主要表现为河流 DBC 的含量大于海洋 DBC 的含量,近海 DBC 的含量大于大洋 DBC 的含量; 大洋表层水体 DBC 的含量小于深层水体 DBC 的含量,且在深层水体中 DBC 的含量变化很小。DBC 的含量和分布特征证明: ①DBC 主要来

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表2 不同区域水体中DBC的含量

Table 2 The concentrations of Dissolved Black Carbon in different water areas

研究区域	DBC/(μgC/L)	DBC/DOC/%	方法	文献
NE Pacific and S Pacific	–	4 ~ 22	沉积物BC和OC的^{14}C分析	[2]
Delaware River	125 ± 32	5.4 ± 1.9	CTO-375	[23]
Delaware turbid region	448 ± 331	14.0 ± 9.2		
Delaware lower estuary	192 ± 83	8.0 ± 2.5		
Coastal ocean	93.80 ± 10.87	5.52 ± 1.03		
Chesapeake Bay headwaters	282.92 ± 1.49	12.74 ± 0.067		
Chesapeake Bay coastal ocean	161.8 ± 13.5	7.06 ± 0.59		
Rio Negro River	–	50	ESI-FT-ICR-MS	[21]
Weddell Sea	–	>2.43 ± 0.5		[15]
Gulf of Mexico	9 600 ~ 44 400	0.9 ~ 2.6	HPLC-BPCA	[20]
an section from South Africa to Antarctica (30°E latitude)	7.32 ~ 9.60	≈ 2		[14]
North Atlantic Deep Water	12.53 ± 1.97	2.1		[13]
Suwannee River	352.8	0.90	GC-BPCA	[9]
Amazon influenced	3.6	0.38		
Mid-Atlantic Bight	6.72	0.76		
Southeast Atlantic	3.96	0.36		
N. Central Pacific	1.08	0.13		
NE Pacific	3.96	0.87		

注: CTO-375. 热氧化法; ESI-FT-ICR-MS. 电喷雾傅里叶变换离子回旋共振超高分辨率质谱法; HPLC-BPCA. 高效液相色谱-BPCA法; GC-BPCA. 气相色谱-BPCA法

源于陆地,受到人类活动的影响; ②表层水体是DBC去除的主要场所[13,14]。目前DBC含量的数据相当有限,准确估算全球海洋中DBC碳库的量和DBC的循环周期仍需要在全球范围内更多地分析DBC的含量。

5 展 望

综上分析,可得出DBC研究的主要结果如下: ①DBC的分子结构主要由浓缩稠环母体与亲水基团(主要为羧基)组成; ②DBC来源于热成因,即有机质经过热变作用后形成稠环结构,稠环结构在环境中经各种生物、化学作用后再转化成DBC; ③DBC主要来源于BC的降解,是BC降解的中间产物,为研究BC的地球化学循环提供关键、直接的证据; ④苯多羧酸法(BPCA)适用于DBC日常批量样品的分析,但目前其实验条件还存在不确定因素,BPCA与DBC的定量换算关系还未准确确立; ⑤不同区域水体中DBC的含量差异很大(1.08 ~44 400 μgC/L),跨度达4个数量级,不同水体中DBC占DOC的比例范围为0.1% ~50%; ⑥DBC是一个重要的碳库,DBC在海洋中的循环周期达万年水平,光解反应很可能控制着DBC的降解过程。

当前,对DBC的研究还处于初步阶段,有许多问题亟待解决: ①在DBC的分子结构鉴定方面,需要更多地分析不同介质中(如气溶胶、雪冰等)DBC的分子结构,并通过多种定性手段确认DBC的结构特征,给DBC一个明确的定义。此外,分析沥青和天然色素及其降解产物的结构,对比它们与DBC在分子结构上的差别。②在DBC的来源和成因方面,需要研究BC降解生成DBC的过程与机理。结合模拟实验和实际样品分析,确认地质成因是否可形成DBC(如海洋热液系统中DOC能否形成DBC)。分析PAHs(尤其是高环PAHs)的降解产物,确认PAHs是否可降解生成DBC,研究清楚PAHs与DBC的关系。③在DBC的定量方法方面,根据DBC的分子结构,合成DBC的替代物用于DBC的回收率校正。合成硝基BPCA标样用于准确定量硝基BPCA。合成^{13}C标记的BPCA标样用于准确指示各BPCA化合物的回收率。开展实验室间对比实验,开发和优化DBC的定量方法并形成统一的标准方法。④在DBC的含量和空间分布研究上,在全球范围内增加DBC的测量密度,提高测量频率,解析DBC的迁移路径,分析DBC的空间分布特征与动力环境的关系,并提高DBC碳库的估算精度。⑤开展DBC的降解机理研究,计算DBC的循环周期,评估DBC在全球碳循环过程中的地位。⑥研究DBC与CDOM和金属离子的关系,从而更好地认识DBC对生态系统和环境的影响。我国对DBC的研究刚刚

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

起步,期待更多的研究者加入。

参考文献(References):

[1] Goldberg E D. Black Carbon in the Environment [M]. New York: A Wiley-Interscience Publication, 1985.

[2] Masiello C A. Black Carbon in Deep-Sea Sediments [J]. *Science*, 1998, 280(5 371): 1 911-1 913.

[3] Masiello C A. New directions in black carbon organic geochemistry [J]. *Marine Chemistry*, 2004, 92(1/4): 201-213.

[4] Han Yongming, Cao Junji. Black carbon in the environments and its global biogechemical cycle [J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2005, 25(1): 125-132. [韩永明,曹军骥. 环境中的黑碳及其全球生物地球化学循环 [J]. 海洋地质与第四纪地质, 2005, 25(1): 125-132.]

[5] Penner J E, Eddleman H, Novakov T. Towards the development of a global inventory for black carbon emissions [J]. *Atmospheric Environment Part A General Topics*, 1993, 27(8): 1 277-1 295.

[6] Kuhlbusch T A J, Crutzen P J. Toward a global estimate of black carbon in residues of vegetation fires representing a sink of atmospheric CO_2 and a source of O_2 [J]. *Global Biogeochem Cycles*, 1995, 9(4): 491-501.

[7] Forbes M S, Raison R J, Skjemstad J O. Formation, transformation and transport of black carbon (charcoal) in terrestrial and aquatic ecosystems [J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 370(1): 190-206.

[8] Flores-Cervantes D X, Plata D L, MacFarlane J K, *et al*. Black carbon in marine particulate organic carbon: Inputs and cycling of highly recalcitrant organic carbon in the Gulf of Maine [J]. *Marine Chemistry*, 2009, 113(3/4): 172-181.

[9] Ziolkowski L, Druffel E. Aged black carbon identified in marine dissolved organic carbon [J]. *Geophysical Research Letters*, 2010, 37(16): L16601.

[10] Hedges J I. Why dissolved organics matter [C] // A Hansell D, A Carlson C, eds. Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter. San Diego: Academic Press, 2002: 1-33.

[11] Hockaday W C, Grannas A M, Kim S, *et al*. The transformation and mobility of charcoal in a fire-impacted watershed [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71(14): 3 432-3 445.

[12] Hedges J, Keil R, Benner R. What happens to terrestrial organic matter in the ocean? [J]. *Organic Geochemistry*, 1997, 27(5/6): 195-212.

[13] Stubbins A, Niggemann J, Dittmar T. Photo-lability of deep ocean dissolved black carbon [J]. *Biogeosciences*, 2012, 9(5): 1 661-1 670.

[14] Dittmar T, Paeng J. A heat-induced molecular signature in marine dissolved organic matter [J]. *Nature Geoscience*, 2009, 2(3): 175-179.

[15] Dittmar T, Koch B. Thermogenic organic matter dissolved in the abyssal ocean [J]. *Marine Chemistry*, 2006, 102(3/4): 208-217.

[16] Sun Changying, Duan Zhibang, Zhang Siyuan. Lumlaeseence of Lanthanide Ions(Ⅲ) and Yttrium (Ⅲ) Arom atic Carboxylate Solid Complexes [J]. *Chinese Rare Earths*, 1995, 16(3): 36-41. [孙长英,段治邦,张思远. 镧系稀土及钇芳香羧酸固体配合物的发光 [J]. 稀土, 1995, 16(3): 36-41.]

[17] Wang Yan. Research progress of carboxylic acids coordination compounds [J]. *Applied Chemical Industry*, 2011, 40(3): 519-523. [王艳. 羧酸类配位聚合物的研究进展 [J]. 应用化工, 2011, 40(3): 519-523.]

[18] Stubbins A, Spencer R G M, Chen H, *et al*. Illuminated darkness: Molecular signatures of Congo River dissolved organic matter and its photochemical alteration as revealed by ultrahigh precision mass spectrometry [J]. *Limnology and Oceanography*, 2010, 55(4): 1 467-1 477.

[19] Guo Weidong, Cheng Yuanyue, Yu Xiangxiang, *et al*. An overview of the photochemistry of marine chromophoric dissolved organic matter [J]. *Marine Science Bulletin*, 2008, 27(3): 107-114. [郭卫东,程远月,余翔翔,等. 海洋有色溶解有机物的光化学研究进展 [J]. 海洋通报, 2008, 27(3): 107-114.]

[20] Dittmar T. The molecular level determination of black carbon in marine dissolved organic matter [J]. *Organic Geochemistry*, 2008, 39(4): 396-407.

[21] Kim S, Kaplan L, Benner R, *et al*. Hydrogen-deficient molecules in natural riverine water samples-evidence for the existence of black carbon in DOM [J]. *Marine Chemistry*, 2004, 92(1/4): 225-234.

[22] Hockaday W, Grannas A, Kim S, *et al*. Direct molecular evidence for the degradation and mobility of black carbon in soils from ultrahigh-resolution mass spectral analysis of dissolved organic matter from a fire-impacted forest soil [J]. *Organic Geochemistry*, 2006, 37(4): 501-510.

[23] Mannino A, Harvey H R. Black carbon in estuarine and coastal ocean dissolved organic matter [J]. *Limnology and Oceanography*, 2004, 49(3): 735-740.

[24] Ziolkowski L A, Druffel E R M. Quantification of extraneous carbon during compound specific radiocarbon analysis of black carbon [J]. *Analytical Chemistry*, 2009, 81(24): 10 156-10 161.

[25] Ziolkowski L A. Radiocarbon of Black Carbon in Marine Dissolved Organic Carbon [D]. Irvine: University of California, 2010.

[26] Ziolkowski L A, Chamberlin A R, Greaves J, *et al*. Quantification of black carbon in marine systems using the benzene polycarboxylic acid method: A mechanistic and yield study [J]. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2011, 9(4): 140-149.

[27] Kim S. Structure and Reactivity of Dissolved Organic Matter as Determined by Ultra-high Resolution Electrospray Ionization Mass Spectrometry [D]. The Ohio State University, 2003.

[28] Kim S, Kramer R W, Hatcher P G. Graphical method for analysis of ultrahigh-Resolution broadband mass spectra of natural organic matter, the van krevelen diagram [J]. *Analytical Chemistry*, 2003, 75(20): 5 336-5 344.

[29] Kim S, Simpson A J, Kujawinski E B, *et al*. High resolution electrospray ionization mass spectrometry and 2D solution NMR for the analysis of DOM extracted by C_{18} solid phase disk [J]. *Or-*

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

ganic Geochemistry,2003,34(9):1 325-1 335.

[30] Stenson A C, Marshall A G, Cooper W T. Exact masses and chemical formulas of individual suwannee River Fulvic Acids from Ultrahigh resolution electrospray ionization fourier transform Ion Cyclotron resonance mass spectra [J]. *Analytical Chemistry*, 2003,75(6): 1 275-1 284.

[31] Visser S A. Application of Van Krevelen's graphical-statistical method for the study of aquatic humic material [J]. *Environmental Science & Technology*,1983,17(7): 412-417.

[32] Koch B P,Witt M,Engbrodt R,*et al*. Molecular formulae of marine and terrigenous dissolved organic matter detected by electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69 (13): 3 299-3 308.

[33] Koch B P,Dittmar T. From mass to structure: An aromaticity index for high-resolution mass data of natural organic matter [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*,2006,20(5): 926-932.

[34] Koch B P,Ludwichowski K U,Kattner G,*et al*. Advanced characterization of marine dissolved organic matter by combining reversed-phase liquid chromatography and FT-ICR-MS [J]. *Marine Chemistry*,2008,111(3/4): 233-241.

[35] Schmidt F,Elvert M,Koch B P,*et al*. Molecular characterization of dissolved organic matter in pore water of continental shelf sediments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73 (11): 3 337-3 358.

[36] Humphreys J M,Chapple C. Rewriting the lignin roadmap [J]. *Current Opinion in Plant Biology*,2002,5(3): 224-229.

[37] Cope M J. Physical and chemical properties of coalified and charcoalified phytoclasts from some British Mesozoic sediments: An organic geochemical approach to palaeobotany [J]. *Physics and Chemistry of the Earth*,1980,12: 663-677.

[38] Baldock J A,Smernik R J. Chemical composition and bioavailability of thermally altered Pinus resinosa (Red pine) wood [J]. *Organic Geochemistry*,2002,33(9): 1 093-1 109.

[39] Hammes K,Smernik R J,Skjemstad J O,*et al*. Characterisation and evaluation of reference materials for black carbon analysis using elemental composition, colour, BET surface area and ^{13}C NMR spectroscopy [J]. *Applied Geochemistry*, 2008, 23 (8): 2 113-2 122.

[40] Kendrick E. A mass scale based on CH_2 = 14.0000 for high resolution mass spectrometry of organic compounds [J]. *Analytical Chemistry*,1963,35(13): 2 146-2 154.

[41] Hughey C A,Hendrickson C L,Rodgers R P,*et al*. Kendrick mass defect spectrum: A compact visual analysis for ultrahigh-resolution broadband mass spectra [J]. *Analytical Chemistry*, 2001,73(19): 4 676-4 681.

[42] Haumaier L,Zech W. Black carbon-possible source of highly aromatic components of soil humic acids [J]. *Organic Geochemistry*, 1995,23(3): 191-196.

[43] Trompowsky P M,Benites V d M,Madari B E,*et al*. Characterization of humic like substances obtained by chemical oxidation of eucalyptus charcoal [J]. *Organic Geochemistry*,2005,36(11): 1 480-1 489.

[44] Hernes P J,Hedges J I. Determination of condensed tannin monomers in environmental samples by capillary gas chromatography of acid depolymerization extracts [J]. *Analytical Chemistry*,2000, 72(20): 5 115-5 124.

[45] Bhatia M P,Das S B,Longnecker K,*et al*. Molecular characterization of dissolved organic matter associated with the Greenland ice sheet [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*,2010,74(13): 3 768-3 784.

[46] Stubbins A,Hood E,Raymond P A,*et al*. Anthropogenic aerosols as a source of ancient dissolved organic matter in glaciers [J]. *Nature Geosci*,2012,5(3): 198-201.

[47] Douben P E T. PAHs: An Ecotoxicological Perspective [M]. John Wiley & Sons,2003.

[48] Elderfield H,Schultz A. Mid-ocean ridge hydrothermal fluxes and the chemical composition of the ocean [J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*,1996,24: 191-224.

[49] Simoneit B R T,Fetzer J C. High molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons in hydrothermal petroleums from the Gulf of California and Northeast Pacific Ocean [J]. *Organic Geochemistry*,1996,24(10/11): 1 065-1 077.

[50] Simoneit B R T,Lein A Y,Peresypkin V I,*et al*. Composition and origin of hydrothermal petroleum and associated lipids in the sulfide deposits of the Rainbow field (Mid-Atlantic Ridge at 36°N) [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*,2004,68(10): 2 275-2 294.

[51] Dong Chunming. Study on the Prokaryotic Diversity and PAH-degrading Bacteria in Deep-Sea Sediments of Lau Bain Hydrothermal Vent Field of Southwest Pacifi [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University,2009. [董纯明. 西南太平洋劳盆地(Lau Basin)深海热液区沉积物中微生物多样性及多环芳烃降解微生物的初步研究[D]. 武汉:华中农业大学,2009.]

[52] Artok L,Su Y,Hirose Y,*et al*. Structure and reactivity of petroleum-derived asphaltene [J]. *Energy & Fuels*,1999,13(2): 287-296.

[53] Fu Bin. Study on Synthesis of Perylenequinone Natural Products [D]. Beijing: Peking University,1999. [傅滨. 苝醌天然产物合成研究[D]. 北京:北京大学,1999.]

[54] Guggenberger G,Rodionov A,Shibistova O,*et al*. Storage and mobility of black carbon in permafrost soils of the forest tundra ecotone in Northern Siberia [J]. *Global Change Biology*,2008,14 (6): 1 367-1 381.

[55] Clairotte M,Adam T W,Chirico R,*et al*. Online characterization of regulated and unregulated gaseous and particulate exhaust emissions from two-stroke mopeds: A chemometric approach [J]. *Analytica Chimica Acta*,2012,717: 28-38.

[56] Maruf Hossain A M M,Park S,Kim J S,*et al*. Volatility and mixing states of ultrafine particles from biomass burning [J]. *Journal of Hazardous Materials*,2012,205/206: 189-197.

[57] Chughtai A R,Jassim J A,Peterson J H,*et al*. Spectroscopic and solubility characteristics of oxidized soots [J]. *Aerosol Science and*

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Technology,1991,15(2): 112-126.

[58] Decesari S,Facchini M C,Matta E,*et al*. Water soluble organic compounds formed by oxidation of soot [J]. *Atmospheric Environment*,2002,36(11):1 827-1 832.

[59] Tritscher T,Juranyi Z,Martin M,*et al*. Changes of hygroscopicity and morphology during ageing of diesel soot [J]. *Environmental Research Letters*,2011,6(3): 2-10.

[60] Glaser B, Haumaier L,Guggenberger G,*et al*. Black carbon in soils: The use of benzenecarboxylic acids as specific markers [J]. *Organic Geochemistry*,1998,29(4): 811-819.

[61] Yarnes C,Santos F,Singh N,*et al*. Stable isotopic analysis of pyrogenic organic matter in soils by liquid chromatography-isotope-ratio mass spectrometry of benzene polycarboxylic acids [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2011, 25 (24): 3 723-3 731.

[62] Brodowski S,Rodionov A,Haumaier L,*et al*. Revised black carbon assessment using benzene polycarboxylic acids [J]. *Organic Geochemistry*,2005,36(9): 1 299-1 310.

[63] Hammes K,Schmidt M W I,Smernik R J,*et al*. Comparison of quantification methods to measure fire-derived (black/elemental) carbon in soils and sediments using reference materials from soil, water,sediment and the atmosphere [J]. *Global Biogeochemical Cycles*,2007,21(3): 1-8.

[64] Yang Xiaoqing,Huang Kama. Investigation of key problems of interaction between microwave and chemical reaction [J]. *Chinese Journal of Radio Science*, 2006,21(5): 802-809. [杨晓庆,黄卡玛. 微波与化学反应相互作用中的关键问题讨论 [J]. 电波科学学报,2006,21(5): 802-809.]

[65] Berger T A, Deye J F. Separation of benzene polycarboxylic acids by packed column supercritical fluid chromatography using methanol-carbon dioxide mixtures with very polar additives [J]. *Journal of Chromatographic Science*,1991,29(4): 141-146.

[66] Khaled M Y,McNair H M. Capillary zone electrophoretic separation of isomeric benzoic acids using cyclodextrin [J]. *Journal of High Resolution Chromatography*,1996,19(3): 143-150.

[67] Schneider M P W,Smittenberg R H,Dittmar T,*et al*. Comparison of gas with liquid chromatography for the determination of benzenepolycarboxylic acids as molecular tracers of black carbon [J]. *Organic Geochemistry*,2011,42(3): 275-282.

[68] Schneider M P W,Hilf M,Vogt U F,*et al*. The benzene polycarboxylic acid (BPCA) pattern of wood pyrolyzed between 200 ℃ and 1000 ℃ [J]. *Organic Geochemistry*,2010,41(10): 1 082-1 088.

[69] Haumaier L. Benzene polycarboxylic acids—A ubiquitous class of compounds in soils [J]. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*,2010,173(5): 727-736.

[70] Liao W,Christman R F,Johnson J D,*et al*. Structural characterization of aquatic humic material [J]. *Environmental Science & Technology*,1982,16(7): 403-410.

[71] He Jinxin. The Chemistry of Dyeing [M]. Beijing: China Textile & Apparel Press,2004. [何瑾馨. 染料化学 [M]. 北京: 中国纺织出版社,2004.]

[72] Dai Minying,Zhou Chennian. PAHs in seawater from Bohai Bay [J]. *Marine Sciences*, 1983,7(4): 26-27. [戴敏英,周陈年. 渤海湾水中多环芳烃含量的分布 [J]. 海洋科学,1983,7(4): 26-27.]

[73] Cao Zhiguo,Liu Jingling,Luan Yun,*et al*. Pollution characteristics,risk assessment and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments and water of the Luan River,China [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2010,30(2): 246-253. [曹治国,刘静玲,栾芸,等. 滦河流域多环芳烃的污染特征、风险评价与来源辨析 [J]. 环境科学学报,2010,30(2): 246-253.]

[74] Liu Yan,Zhang Zulin,Hong Huasheng. Distribution and sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons(PAHs) in the surface seawater of the Western Xiamen Harbor [J]. *Marine Science Bullein*, 1999,18(4): 38-43. [刘岩,张祖麟,洪华生. 厦门西港表层海水中多环芳烃(PAHs)含量分布特征及来源分析 [J]. 海洋通报,1999,18(4): 38-43.]

[75] Yang Qingshu,Lei Yaping,Ou Suying,*et al*. Vertical distribution,composition of polycyclic aromatic hydrocarbons in water column from Guangzhou Channel in the Pearl River [J]. *Marine Science Bullein*, 2008,27(6): 34-43. [杨清书,雷亚平,欧素英,等. 珠江广州河段水环境中多环芳烃的组成及其垂直分布特征 [J]. 海洋通报,2008,27(6): 34-43.]

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Research Progress of Dissolved Black Carbon in Seawater

Huang Guopei[1,2], Chen Yingjun[1], Tian Chongguo[1],
Tang Jianhui[1], Pan Xiaohui[1], Wang Yan[1], Li Jun[3]

(1. *Key Laboratory of Coastal Zone Environmental Processes, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai* 264003, *China*;
2. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100049, *China*;
3. *State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou* 510640, *China*)

Abstract: Dissolved black carbon (DBC) is a series of intermediate products from black carbon (BC) degradation. It is an important part of dissolved organic carbon pool which relates to oceanic carbon budget and thereby plays a key role in global climate change. DBC is probably the main component of chromophoric dissolved organic matter, which can absorb solar radiation and change the optical environment of water, and then influences the functions and structures of aquatic ecosystems. It is also an organic coordination center which can easily form complex with metal ions and then influences the fate and toxicity of metal pollutants. For these reasons, DBC has received more and more attentions in recent years and some basic knowledge on DBC is available for us. However, ①There is still ambiguity in qualitative DBC so that DBC is a terminology more than a definition specially to describe a series of complicated compounds which consists of condensed aromatics as parent core and substituted with hydrophilic groups (mainly carboxyl). ②BC degradation is not the only source of DBC, other sources are urgently needed to be confirmed. ③The quantification of DBC is a great challenge for the high polarity of DBC and the complex matrices, which are difficult to be separated with DBC. Using benzene polycarboxylic acids (BPCA) as molecule markers is a prospective method for the measurement of DBC, but there are still some problems that needed to be solved. ④The data on concentrations of DBC are sparse and varied in a wide range, making it difficult to estimate the pool and cycle period of DBC. This article summarizes the research progress in molecular level identification, sources, migration and transformation, measurement methods, concentrations and spatial distributions of DBC. One of the key points is the present status and problems of BPCA method. Finally, some suggestions are provided for further study.

Key words: Dissolved Black Carbon; Molecular structure; Measurement methods; Benzene polycarboxylic acids.

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net