



水体悬浮颗粒物中溶解态黑碳(DBC)的含量估算——以渤海为例

陈崇泰¹, 方引¹, 陈颖军², 林田^{1*}, 吴丰昌³

1. 上海海洋大学海洋生态与环境学院, 上海 201306;

2. 复旦大学环境科学与工程系, 上海 200433;

3. 中国环境科学研究院环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012

* 通讯作者, E-mail: tlin@shou.edu.cn

收稿日期: 2022-05-26; 收修改稿日期: 2023-01-08; 接受日期: 2023-03-09; 网络版发表日期: 2023-04-13

国家自然科学基金面上项目(批准号: 42076205)资助

摘要 溶解态黑碳(DBC), 通常被认为是黑碳或降解产物中可溶解于水的组分. 作为一类具有高疏水性稠环芳香结构的物质, DBC完全可能以吸附在悬浮颗粒物或颗粒态有机物的形式存在(PDBC), 并且不等同于黑碳颗粒物(PBC). 然而, 目前环境样品中测量黑碳的主流方法, 尤其是颗粒物的处理方式, 并未对这一部分黑碳进行测定. 因此, 自然界中DBC的量在很多研究中有可能被低估, 使得目前关于DBC地球化学行为以及定量研究结果的可靠性存疑. 本研究基于之前在渤海工作的详细数据, 包括PBC、DBC, 以及颗粒有机碳含量、悬浮颗粒物浓度、多环芳烃含量, 通过对比实测多环芳烃固液分布情况, 圈定出渤海表层水体中PDBC固液分布系数(K_d)大致在0.018~0.072之间, 含量在1.637~6.449 $\mu\text{g C L}^{-1}$ 之间. 同时, 估算出渤海水体悬浮颗粒物上PDBC储量(2.049~8.194Gg), 低于PBC储量(15.16Gg), 却同属一个数量级, 该结果表明, PDBC是渤海水体环境中DBC的重要存在形式. 明确DBC在水体中的吸附解吸附过程是厘定DBC源汇定量关系以及完善海洋DBC迁移转化过程的重要一环.

关键词 PDBC, DBC, 固液分配系数(K_d), 通量, 渤海

1 引言

黑碳(black carbon, BC)是有机质不完全燃烧形成的产物. 溶解态黑碳(dissolved black carbon, DBC), 通常被认为是黑碳在水中的溶解组分或降解产物. Kim等(2004)曾运用电喷雾傅里叶变换离子回旋共振(ESI)超高分辨质谱技术揭示了溶解有机物中DBC的存在.

DBC作为一类具有高疏水性稠环芳香结构的物质(Qu等, 2016), 很容易吸附在水体中的颗粒物或者颗粒态有机物上(本研究定义为PDBC). 实际上, 一些研究人员也尝试通过原子碎片贡献法以及FT-ICR/MS等方法对DBC的辛醇水分布系数(K_{ow})进行推测. Wagner等(2017)提出某些大型且高度浓缩的DBC结构具有较高的 K_{ow} , 这表明水生环境的DBC池中有相当

中文引用格式: 陈崇泰, 方引, 陈颖军, 林田, 吴丰昌. 2023. 水体悬浮颗粒物中溶解态黑碳(DBC)的含量估算——以渤海为例. 中国科学: 地球科学, 53(5): 1022–1029, doi: [10.1360/SSTe-2022-0160](https://doi.org/10.1360/SSTe-2022-0160)

英文引用格式: Chen C, Fang Y, Chen Y, Lin T, Wu F. 2023. Dissolved black carbon concentrations in suspended particulate matter from the Bohai Sea. Science China Earth Sciences, 66(5): 1031–1037, <https://doi.org/10.1360/SSTe-2022-0160>

一部分并不是以溶解态形式存在的。很多研究也证实DBC并非只存在于水体中, 比如: Geng等(2021)的研究表明在东南亚沿海大气气溶胶中存在DBC和其他溶解态有机物; Luo等(2019)发现DBC可以通过土壤表面官能团的竞争置换和与土壤固有有机碳的共吸附两种方式吸附在颗粒物上; Coppola等(2014)指出深海环境中DBC会吸附在颗粒物上, 并随颗粒物埋藏, 是海洋DBC的重要汇。

目前多数研究关注水体中DBC含量水平、时空分布以及降解转化, 关于水体环境中悬浮颗粒物上DBC以及固液相分配的相关研究相当缺乏。虽然有研究人员从生物样品燃烧制备的黑碳产物中提取到DBC(Fu等, 2016; Zheng等, 2019), 但是从人为燃烧制备的黑碳产物中直接提取的DBC与天然水体中的DBC对含黑碳/有机碳颗粒物的吸附存在显著差异。这种差异表明DBC在自然环境中不是一成不变的, 存在着复杂的转化, 例如由难降解的DBC向相对易降解的DBC的转化、降解(Masiello, 2004; Stubbins等, 2012)。化学结构的变化可能导致DBC亲水性的改变, 影响天然水体中DBC吸附/解吸附过程。

PDBC作为DBC在颗粒物上的存在形式, 研究它的吸附解吸附行为对于揭示污染物的环境地球化学过程具有重要意义。一方面, PDBC在水环境中可以作为疏水性有机物的吸附剂和载体, 与颗粒物上有机碳对疏水性有机物竞争吸附, 还可以通过改变颗粒物吸附特征来影响污染物在环境中的吸附行为, 促进污染物在土壤和水环境中的迁移(Luo等, 2019)。另一方面, PDBC解吸到水体中后, DBC在环境中也是一类有机污染物, 在不同温度下从BC中提取的DBC组分大多有毒, 除此之外DBC还具有促进环境污染物释放、抑制根的生长等作用(Zhang等, 2021)。

近年来, 有许多研究人员开展了对DBC吸附特征研究以及颗粒物上DBC的分析测定(Dittmar, 2008; Qu等, 2016; Ou等, 2021)。由于缺少对PDBC清楚的认识以及适当的分析方法, 目前并没有得到针对PDBC吸附水平与自然储量结果。自上世纪70年代以来, 许多实验室工作表明, 非离子有机化合物会有一部分吸附到固态的天然有机物中, 这种概念促使了固液分配系数(K_d)以及许多有机化合物的吸附公式的产生(Accardi-Dey和Gschwend, 2002)。 K_d 已经是当前研究污染物的形态分布、迁移转化和归宿的重要内容。利用吸附公

式对颗粒物上附着污染物的含量进行估算, 也成为环境化学领域的重要研究手段之一。运用已有的观测数据和理论公式可以对自然水体中PDBC含量和储量进行大致估算。因此, 本研究将利用在渤海获得的详细观测数据(包括悬浮颗粒物浓度(TSS), 颗粒态有机碳(POC)、PBC、DBC, 以及颗粒态多环芳烃(PPAHs)、溶解态多环芳烃(DPAHs))与多环芳烃(PAHs)的吸附公式, 假设DBC在水体中固液分布遵循实测PAHs的分布规律, 从而圈定渤海水体中PDBC的含量和固液分布系数, 对渤海水体中PDBC的储量进行估算, 为深入开展PDBC研究提供参考。

2 材料与方法

2.1 水体样品采集和预处理

2012年5月, 通过东方红II号开展的渤海和黄海调查航次, 在渤海海域, 待船身静止时用金属桶收集了12个采样点的表层海水样品, 每个样品约70L。采集到海水后立即通过预燃烧(4h, 450℃)处理过的玻璃纤维滤膜(Gelman Type A/E, 直径150mm, 孔径1.2μm)过滤收集颗粒物。而过滤水通过Serdolit PAD-2玻璃柱收集其中的有机组分, 玻璃滤膜与玻璃柱储存于-20℃冰箱内。

2014年夏季(8月11日至9月6日)在113个采样点采集表层海水样品。使用尼斯金采水器采集海水样品, 之后用经预燃烧处理(4h, 450℃)并预先称重的石英纤维滤膜(Whatman, 直径47mm, 孔径0.7μm)进行过滤, 以分离颗粒相和溶解相。对过滤后的石英纤维滤膜再次称重进而得到颗粒物的重量, 并于-20℃下存储用于PBC测定。总悬浮物的质量浓度(TSS, mg L^{-1})经过滤后颗粒物的干重除以过滤海水的总体积得到。过滤后的水体, 以每升为单位使用浓HCl将pH酸化至2。在小于 5 mL min^{-1} 的流速下, 用高效液相色谱级MeOH预处理之后的固相萃取(SPE)小柱(Supelco Supelclean ENVI-Chrom P, 500mg)从样品中萃取酸化滤液。萃取过程结束后, 用10mL MeOH洗脱, 在气流下干燥后保存在-20℃下用于后续DBC测定。

2.2 PAHs测定

在样品提取前对每种样品类型(海水溶解相和悬浮颗粒相)进行三次现场空白试验。PAHs的绝对空白

平均值范围为1~200pg。方法检测限(MDL)由现场空白平均值加上三倍标准偏差得出(对于无现场空白的化合物, 使用信噪比为3的仪器限值), 海水MDL为0.007~11pg L⁻¹。测量的15种多环芳烃(三环至六环多环芳烃)为蒽(Ac)、芘(Ace)、芴(Fl)、菲(Phe)、蒹(Ant)、荧蒹(Flu)、芘(Pyr)、苯并[a]蒹(BaA)、蒽(Chr)、苯并[b]荧蒹(BbF)、苯并[k]荧蒹(BkF)、苯并[a]芘(BaP)、茚并[1,2,3-cd]芘(IP)、二苯并[a, h]蒹(DbA)和苯并[ghi]芘(BghiP)。

本研究中PAHs的提取与分析方法参照Zhong等(2012, 2014)的研究。简要操作流程如下: 在提取前往样品中添加500pg的trifluralin-d₁₄作为替代物, 16h后使用二氯甲烷(DCM)进行索氏提取。用旋转蒸发器将提取液浓缩至2mL, 在2.5g硅胶柱(10%水失活)上使用3g无水硫酸钠进一步清洗。在使用20mL己烷进行洗脱后, 再用30mL二乙醚/DCM(1:3)继续洗脱。洗脱后将样品蒸发至30μL, 加入0.5ng ¹³C-PCB141作为内标。使用的气相色谱质谱仪型号为Agilent GC-MSD(6890/5975), 配备DB5-MS毛细色谱管柱(30m×0.25mm×0.25mm), 使用氦气作为载气, 样品在290℃下不分流进样。

气相色谱的升温程序是在60℃持续2min, 然后每分钟上升3℃直到290℃, 保持20min。操作过程的最后在超过310℃下, 保持5min。ACE-d10、PHE-d10、chrysene-d12和perylene-d12的平均替代回收率分别为(76.5±1.5)%、(86.9±9.6)%、(84.7±8.3)%和(88.2±1.7)%。

2.3 POC及PBC 测定

将过滤得到的颗粒物用32%HCl熏蒸酸化至少24小时, 以完全消除无机碳。随后, 按照机构间受保护视觉环境监测(IMPROVE)协议, 在DRI 2001A型有机碳/元素碳(OC/EC)分析仪上测量PBC。将面积为0.544cm²的无机无碳过滤器样品圆形冲头置于石英舟中, 然后将其送入烘箱。先在纯氦中加热, 分四个温度步骤(140、280、480和580℃)产生四个OC亚组分(OC1、OC2、OC3、OC4)。在OC4的信号返回初始值后将气体切换为2%O₂/98%He的混合物, 在三个温度阶段(580、740和840℃)下得到了三种BC亚组分(BC1、BC2和BC3)。在纯氦环境下出现反射激光信号降低的过程, 源于有部分有机碳发生热解, 将这部分有机碳称为OCP(pyrolyzed organic carbon)。在有氧环境下, 与原始样品中的BC性质上极为相似的OCP也同样被

氧化。因此, 将PBC计算为三种BC亚组分的总和与OCP的差值, 重复PBC样本分析的相对标准偏差(RSD)<5%。同时将POC计算为四个OC亚组分与三个BC亚组分之和, 重复POC样本分析的RSD<5%。

2.4 DBC测定

DBC采用作者所在实验室开发的BPCAs分子标记法测量(Fang等, 2021)。一方面, 与气相色谱法相比, 该方法显著简化了复杂的预处理, 例如衍生化(甲基化/硅烷化)和HNO₃氧化后的样品清理。另一方面, 它还可以量化硝化BPCA(NO₂-BPCA), 这是以前大多数DBC研究未考虑的重要组分。

BPCAs法最重要的步骤之一是建立消解产物——含单一苯环的苯多羧酸(BPCAs)和NO₂-BPCAs浓度与原始BC之间的转换关系。实验室基于18种自制的黑碳参考物和3种PAHs模型化合物得出了实验室转换结果: DBC=4.0×BPCAs。

DBC测定简要方法如下: 首先使用10mL的甲醇将DBC从SPE小柱中洗脱。在高纯度N₂中将洗脱液浓缩至约0.5mL, 再转移到2mL Teflon消化管中。等待洗脱液完全蒸发后, 加入0.5mL 65%的HNO₃, 将管子密封并在170℃下加热7小时。待管冷却后, 将剩余的HNO₃和水在高纯度N₂下蒸发。随后, 添加5μL二苯基-2'-二羧酸作为内标。在将样品重新溶解在1mL的甲醇/水混合物中(V/V, 50:50)后, 转移到配备有自动进样器和二极管阵列检测器(PDA)的高效液相色谱系统(Waters Alliance E2695 HPLC system)量化BPCAs。最后通过实验室得出的转换结果推算出样品中DBC含量。

3 结果和讨论

3.1 颗粒物上吸附DBC估算方法和含量水平

吸附是有机化合物在水环境中固液界面普遍存在的作用方式, 充分影响着有机化合物介质间分配和迁移转化规律。已有研究表明, 水体中还原性碳组分主要为因生物作用或成岩作用形成的POC组分, 其中还含有因不完全燃烧而形成的PBC组分, 而这两种组分都可以作为疏水有机化合物的吸附剂(Accardi-Dey和Gschwend, 2003)。前人计算有机污染物的K_d值时, 在仅采用POC作为吸附剂进行计算的情况下, 得出的K_d值通常与实测值存在一定差异。加入PBC有关参数进

行校正后表明PBC和POC对水中的有机化合物都具有吸附能力, 且吸附平衡时吸附在固相上的有机化合物浓度取决于该有机化合物在溶剂中的浓度(Accardi-Dey和Gschwend, 2002; Koelmans等, 2006). 因此, 本研究以DBC浓度作为PDBC的溶解态浓度, 在计算PDBC时, 同时考虑POC和PBC两组参数, 采用公式(1)进行计算:

$$C_{PDBC} = K_{OC} \times C_{POC} \times C_{DBC} + K_{BC} \times C_{PBC} \times C_{DBC}^n, \quad (1)$$

式中 C_{PDBC} 、 C_{POC} 、 C_{DBC} 、 C_{PBC} 分别代指PDBC、POC、DBC、PBC的浓度. K_{OC} 为DBC的有机碳-水相分布系数($(\mu\text{g kg}^{-1})/(\mu\text{g L}^{-1})$), K_{BC} 为DBC的BC-水相分布系数($(\mu\text{g kg}^{-1})/(\mu\text{g L}^{-1})^n$), n 为DBC的Freundlich指数, n 值一般在0.7~1(Lohmann等, 2005). 由于缺少DBC在水体与颗粒态之间吸附情况的相关研究, 查阅文献后本研究采用 $n=0.8$ (Accardi-Dey和Gschwend, 2003).

BC代表从部分焦化物质到石墨和煤烟颗粒的连续统一体(Wagner等, 2018), DBC以及PAHs认为是游离在BC大分子团外围的小分子化合物. 目前普遍认为的DBC化学结构是由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、硝基和脂肪烃(黄国培等, 2012). 理论上DBC与PAHs拥有相似的分子结构, 在水体中也呈现出类似的吸附特征(都具有一定的亲水性, 且可以吸附到颗粒物上)(Dittmar, 2008; Dittmar等, 2012; Hao等, 2018), 那么DBC的 K'_{OC} 、 K'_{BC} 值和某一多环芳烃的 K_{OC} 、 K_{BC} 值相当. 利用已知的某一PAHs K_{OC} 、 K_{BC} 值计算(代入公式(1))得到的 C_{PDBC} 和实测获得的 C_{DBC} , 其固液分配比值 C_{PDBC}/C_{DBC} 在数值上应该与该PAHs实测的固液分配比值 C_{PPAH}/C_{DPAH} 相当. 基于这一前提, 最匹配的那一个或者一组PAHs的 K_{OC} 、 K_{BC} 值便可被认定为渤海环境中DBC的 K'_{OC} 、 K'_{BC} , 对应的 C_{PDBC} 为渤海环境中颗粒物上吸附DBC的含量. PAHs与其他指标测量结果如表1所示.

本研究共参考了15种PAHs的 K_{OC} 、 K_{BC} 值(Accardi-Dey和Gschwend, 2003; Hawthorne等, 2007), 其中部分PAHs的 K_{OC} 值缺失, 则采用公式(2)进行换算(Lohmann等, 2005):

$$\text{Log } K_{OC} = 0.97 \text{Log } K_{BC} - 0.12, \quad (2)$$

为方便表述数值结果采用对数形式表达(文章中其他分布系数以对数形式表达的意义相同), 其中 K_{OW} 指代

表1 渤海各类PAHs的平均浓度($\mu\text{g L}^{-1}$), POC、PBC、DBC平均浓度($\mu\text{g C L}^{-1}$)及TSS平均浓度(mg L^{-1})

	水体	悬浮颗粒物
AC	76.5±39.7	1.3±1.0
ACE	300.6±120.3	1.6±1.3
FL	1002.6±427.3	4.8±3.4
PHE	1070.4±502.5	22.8±16.5
ANT	279.4±555.5	2.8±2.4
FLU	258.5±152.9	47.2±38.4
PYR	109.6±119.6	40.3±35.0
BaA	16.4±27.4	20.3±19.0
CHR	42.3±46.0	53.4±36.3
BbF	7.9±11.3	78.8±53.0
BkF	4.8±7.0	42.1±29.3
BaP	2.9±5.5	63.1±45.2
IP	1.5±1.8	77.3±52.4
Db.A	0.1±0.2	6.9±5.5
BghiP	0.4±0.6	45.7±32.0
C_{POC}	/	221.3±162.2
C_{PBC}	/	11.8±8.8
C_{DBC}	80.8±30.6	/
TSS	5.4±3.8	/

对应多环芳烃单体化合物的辛醇水分布系数.

由15种多环芳烃 K_{OC} 、 K_{BC} 计算得到的一系列PDBC K_d 值与对应多环芳烃实测 K_d 对照结果($K_d K_d'$ 的计算公式见图1)发现PHE、ANT、FLU的结果最为匹配(图1). 得到的 K_d 值范围为0.018~0.072(75%置信区间), 对应的Log K_{OC} 、Log K_{BC} 值分别为4.2~4.8和6.5~7.1, 最终计算得到 C_{PDBC} 含量为1.637~6.449 $\mu\text{g C L}^{-1}$, 略低于渤海水体中 C_{PBC} 含量1.4~48.4(11.8±8.8) $\mu\text{g C L}^{-1}$.

Geng等(2021)估算得出大气气溶胶样品中的PDBC/BC=0.04~0.41(此处BC=PDBC+PBC), 本研究中该比值范围为0.12~0.35, 两者在数值上相当. Wagner等(2017)采用原子碎片贡献法模拟分析DBC分子的 K_{OW} 值, 发现只有14%是完全溶解的(Log $K_{OW}<3$), 其余属于中等溶解(3<Log $K_{OW}<5$, 40%)和基本不溶解(Log $K_{OW}>5$, 46%). 本研究中PDBC Log K_{OW} 范围为4.5~5.1(考虑到本研究PDBC的 K_d 与PHE、ANT、FLU相当, PDBC的Log K_{OW} 同样取自PHE、ANT、FLU)属

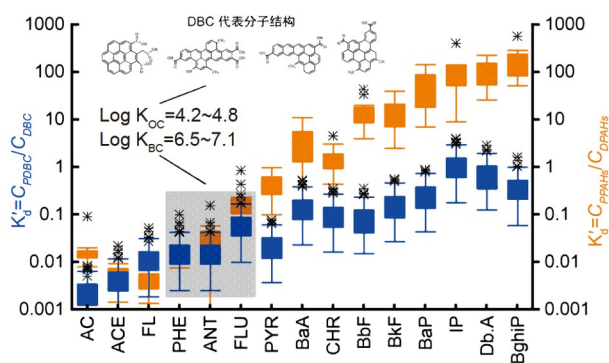


图1 估算所得DBC K_d 值与实测PAHs K_d 值结果比较
DBC代表分子结构, 参考黄国培(2016)

于“中等溶解”, 证实DBC具有颗粒态的存在形式。此外, 尽管DBC具有高度芳香化、脂肪化的结构, 但是也含有大量的羧基、酚羟基等含氧官能团, 这些基团会降低其对有机或者无机矿物颗粒物的吸附。因此估算得出的 K_d 数值结果与3~4环母体多环芳烃化合物相当, 是可信的。鉴于POC、PBC、DBC参与了计算, 暂不考虑其与PDBC的 K_d 值的相关性分析, 通过R语言分析PDBC与TSS的相关性与显著性, 结果如图2所示。TSS与PDBC之间存在着一定的正向相关性($R>0.5$, $p<0.01$, $n=106$), 虽然并不能得出PDBC的变化取决于TSS, 但可以说明TSS是一个影响PDBC的重要因素, 也符合PDBC吸附在悬浮颗粒物上的猜想。

渤海表层水域PDBC、POC、PBC、TSS的空间分布情况如图3所示。PDBC在辽东湾, 莱州湾以及渤海湾区域的浓度较高, 在 $10\mu\text{g C L}^{-1}$ 以上, 但随着海水洋流的扩散, 浓度水平快速降低, 到了渤海中部和渤海海峡区域, 浓度低于 $5\mu\text{g C L}^{-1}$ 甚至更低(图3a)。TSS在辽东湾, 莱州湾以及渤海湾浓度比较高, 但与PDBC的分布特征不同的是, TSS到了渤海中部仍维持在 $5\sim 10\text{ mg L}^{-1}$, 在渤海与黄海分界线, TSS才随着海水稀释或颗粒物沉降, 浓度降低到 5 mg L^{-1} 以下(图3b)。POC与PBC的空间变化趋势(图3c、图3d)介于TSS与PDBC之间。总体来看, 在渤海表层水体中, 随着离岸距离的增加, 浓度下降速率由快到慢依次是PDBC、POC或PBC、TSS。这反映出PDBC在离岸距离增加的过程中, 部分可能发生了转化, 例如: 与颗粒物溶出分离, 释放到水体中, 或者降解成为POC。渤海表层水体悬浮颗粒物上PDBC这一解吸附过程, 成为水中DBC潜在的重要来源。需要指出的是, 由于目前对PDBC的

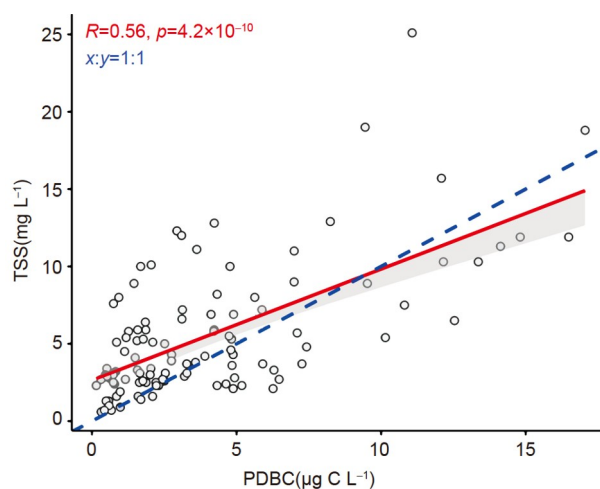


图2 PDBC与TSS相关性以及显著程度

定义尚不明晰以及缺乏相关的定量方法, 加之影响PDBC空间分布的因素较为复杂, 关于PDBC的吸附解吸附的空间变化不作深入讨论。

3.2 PDBC储量估算

根据本研究得出的渤海表层水域DBC K_d 值($0.018\sim 0.072$), 推算出PDBC储量范围为 $2.049\sim 8.194\text{ Gg}$, 该结果低于2014年报道的渤海水体中PBC储量(15.16 Gg), 二者数量级一致(黄国培, 2016)。此前这部分PDBC在PBC的处理过程中被忽视, 也未被考虑在水体中的DBC的测定方法中, 这必然会造成BC迁移转化过程的研究可靠性存疑。

与此同时, Fang等(2018)研究表明渤海每年大约有 157 Gg PBC伴随着颗粒物沉降并最终埋藏在沉积物中。据本研究的结果($C_{PDBC}/C_{PBC}=0.126\sim 0.497$)进一步计算可知, 这部分沉积的颗粒物中含有约 $19.78\sim 78.03\text{ Gg}$ PDBC。假设这部分PDBC在颗粒物埋藏前全部或部分重新释放到水体中, 将会成为水体DBC的重要来源。这或许在一定程度上解释Fang等(2018)研究中渤海DBC输出通量(126 Gg a^{-1})远高于输入通量($88\sim 98\text{ Gg a}^{-1}$)的不平衡现象。需要强调的是本研究估算仅针对渤海表层水体, 在渤海深层水域, 由于不同的水动力环境以及颗粒物的沉降作用, K_d 与 C_{PDBC}/C_{PBC} 的值必然会有所变化, 若要探求渤海整个水体中PDBC的真实含量, 还需要进一步研究。本研究的结果仍然表明在考虑PDBC存在的情况下, 有必要重新厘

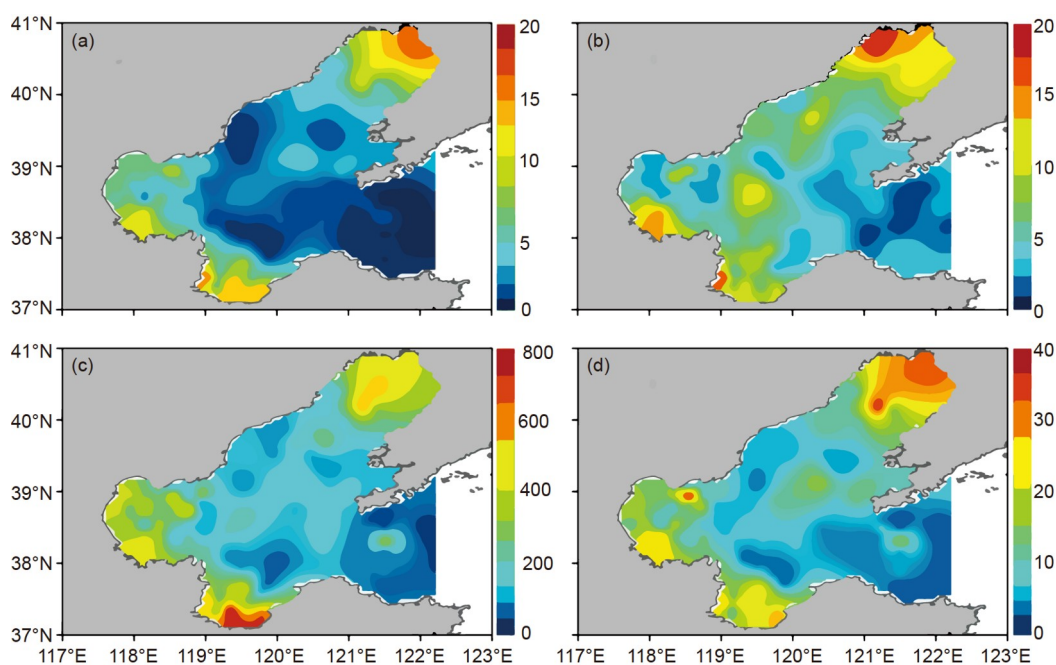


图3 渤海表层水域 C_{PDBC} 、TSS、 C_{POC} 和 C_{PBC} 空间变化

(a) C_{PDBC} , 单位: $\mu\text{g C L}^{-1}$; (b) TSS, 单位: mg L^{-1} ; (c) C_{POC} , 单位: $\mu\text{g C L}^{-1}$; (d) C_{PBC} , 单位: $\mu\text{g C L}^{-1}$

定渤海环境下DBC的源汇通量模型。

3.3 展望

渤海DBC储量高达113.81Gg, 远高于水体中PBC储量15.16Gg(黄国培, 2016), 因此DBC的吸附解吸附对渤海黑碳储量估算有举足轻重的影响, 也是目前被大多数学者忽视的黑碳重要环境行为。随着BC在环境中的存在时间延长, 分子结构中含氧官能团会变得更加丰富(例如羟基和羧基), 更加倾向溶解于水中成为DBC(Roebuck等, 2017)。从本文所推断数据的结果上看, PDBC相比水体中DBC的量有一定的占比, 在以往研究中被忽视的存在于水体颗粒物上的PDBC可能会是BC溶解成为DBC的初始阶段。已有研究发现在太平洋深处, DBC从深海海水中到沉积物上的迁移是通过吸附在颗粒物上实现的(Yamashita等, 2022), 表明除了从颗粒物上解吸之外DBC存在着再吸附现象。随着碳同位素分析的普及, 有越来越多的研究表明DBC在从河流汇入海洋的迁移过程中发生转化(Wagner等, 2018; Qi等, 2020)。水体环境中BC一系列吸附-解吸附-再吸附过程伴随着分子结构与化学性质的变化, 可能是影响PBC、PDBC、DBC之间降解转化的关键环节

之一。PDBC作为BC颗粒态与溶解态的中间体或连接点, 其真实角色和作用还有待进一步探究。

我们目前仍然难以准确的掌握DBC在水体悬浮颗粒物上的吸附以及解吸附的过程, 归根结底是目前没有掌握可以准确测量颗粒物上DBC的实验室技术, 因此开发稳定的技术手段是当务之急。可以尝试借鉴提取水提态有机质通过对悬浮颗粒物进行连续提取的方法(王雯雯等, 2021)或者采用分离生物炭时运用不同提取剂进行萃取的方法(Liu等, 2019), 将附着在颗粒物上的DBC分离并定性定量分析, 以判断PDBC的形态特征和性质变化, 进一步细化PDBC、PBC、DBC之间, 乃至PDBC与POC之间的结构特征和相关关系。

4 结论

本研究通过以往数据归纳以及理论公式的计算, 得到了渤海表层水域中PDBC的含量范围($2.034 \sim 8.136 \mu\text{g C L}^{-1}$), 以及该区域DBC的固液分配系数 K_d 值范围($0.018 \sim 0.072$)。在假设PDBC完全脱离颗粒物的情况下, 估算渤海水体中颗粒物理埋藏过程中大约有19.78~78.03Gg DBC的释放潜能, 释放出的DBC可能

是海洋DBC的重要来源。不同环境条件下PDBC的含量以及 K_d 估算结果可能会有较大的差异, 自然环境下PDBC的含量以及吸附情况仍需要开发可行的实验室技术进行实际检测。

参考文献

- 黄国培, 陈颖军, 田崇国, 唐建辉, 潘晓辉, 王艳, 李军. 2012. 海洋溶解态黑碳的研究进展. *地球科学进展*, 27: 1326–1336
- 黄国培. 2016. 渤海水体中溶解态黑碳的时空分布与来源通量. 博士. 中国科学院烟台海岸带研究所
- 王雯雯, 郑丙辉, 郑朔方, 陈俊伊, 姜霞, 王书航. 2021. 呼伦湖水体悬浮颗粒物中有机质的赋存特征及来源解析. *环境科学研究*, 34: 558–566
- Accardi-Dey A M, Gschwend P M. 2002. Assessing the combined roles of natural organic matter and black carbon as sorbents in sediments. *Environ Sci Technol*, 36: 21–29
- Accardi-Dey A M, Gschwend P M. 2003. Reinterpreting literature sorption data considering both absorption into organic carbon and adsorption onto black carbon. *Environ Sci Technol*, 37: 99–106
- Coppola A I, Ziolkowski L A, Masiello C A, Druffel E R M. 2014. Aged black carbon in marine sediments and sinking particles. *Geophys Res Lett*, 41: 2427–2433
- Dittmar T. 2008. The molecular level determination of black carbon in marine dissolved organic matter. *Org GeoChem*, 39: 396–407
- Dittmar T, de Rezende C E, Manecki M, Niggemann J, Coelho Ovalle A R, Stubbins A, Bernardes M C. 2012. Continuous flux of dissolved black carbon from a vanished tropical forest biome. *Nat Geosci*, 5: 618–622
- Fang Y, Chen Y, Huang G, Hu L, Tian C, Xie J, Lin J, Lin T. 2021. Particulate and dissolved black carbon in coastal china seas: Spatiotemporal variations, dynamics, and potential implications. *Environ Sci Technol*, 55: 788–796
- Fang Y, Chen Y, Tian C, Wang X, Lin T, Hu L, Li J, Zhang G, Luo Y. 2018. Cycling and budgets of organic and black carbon in coastal bohai sea, China: Impacts of natural and anthropogenic perturbations. *Glob Biogeochem Cycle*, 32: 971–986
- Fu H, Liu H, Mao J, Chu W, Li Q, Alvarez P J J, Qu X, Zhu D. 2016. Photochemistry of dissolved black carbon released from biochar: Reactive oxygen species generation and phototransformation. *Environ Sci Technol*, 50: 1218–1226
- Geng X, Zhong G, Liu J, Sun Y, Yi X, Bong C W, Zakaria M P, Gustafsson Ö, Ouyang Y, Zhang G. 2021. Year-round measurements of dissolved black carbon in coastal southeast asia aerosols: Rethinking its atmospheric deposition in the ocean. *J Geophys Res-Atmos*, 126: e2021JD034590
- Hao S, Zhu X, Liu Y, Qian F, Fang Z, Shi Q, Zhang S, Chen J, Ren Z J. 2018. Production temperature effects on the structure of hydrochar-derived dissolved organic matter and associated toxicity. *Environ Sci Technol*, 52: 7486–7495
- Hawthorne S B, Grabanski C B, Miller D J. 2007. MEASURED partition coefficients for parent and alkyl polycyclic aromatic hydrocarbons in 114 historically contaminated sediments: Part 2. Testing the kockbc two carbon-type model. *Environ Toxicol Chem*, 26: 2505
- Kim S, Kaplan L A, Benner R, Hatcher P G. 2004. Hydrogen-deficient molecules in natural riverine water samples—Evidence for the existence of black carbon in dom. *Mar Chem*, 92: 225–234
- Koelmans A A, Jonker M T O, Cornelissen G, Bucheli T D, Van Noort P C M, Gustafsson Ö. 2006. Black carbon: The reverse of its dark side. *Chemosphere*, 63: 365–377
- Liu C H, Chu W, Li H, Boyd S A, Teppen B J, Mao J, Lehmann J, Zhang W. 2019. Quantification and characterization of dissolved organic carbon from biochars. *Geoderma*, 335: 161–169
- Lohmann R, MacFarlane J K, Gschwend P M. 2005. Importance of black carbon to sorption of native pahs, pcbs, and pcdds in boston and new york harbor sediments. *Environ Sci Technol*, 39: 141–148
- Luo L, Chen Z, Lv J, Cheng Y, Wu T, Huang R. 2019. Molecular understanding of dissolved black carbon sorption in soil-water environment. *Water Res*, 154: 210–216
- Masiello C A. 2004. New directions in black carbon organic geochemistry. *Mar Chem*, 92: 201–213
- Ou Q, Xu Y, He Q, Wu Z, Ma J, Huangfu X. 2021. Deposition behavior of dissolved black carbon on representative surfaces: Role of molecular conformation. *J Environ Chem Eng*, 9: 105921
- Qi Y, Fu W, Tian J, Luo C, Shan S, Sun S, Ren P, Zhang H, Liu J, Zhang X, Wang X. 2020. Dissolved black carbon is not likely a significant refractory organic carbon pool in rivers and oceans. *Nat Commun*, 11: 5051
- Qu X, Fu H, Mao J, Ran Y, Zhang D, Zhu D. 2016. Chemical and structural properties of dissolved black carbon released from biochars. *Carbon*, 96: 759–767
- Roebuck J, Podgorski D, Wagner S, Jaffé R. 2017. Photodissolution of charcoal and fire-impacted soil as a potential source of dissolved black carbon in aquatic environments. *Org GeoChem*, 112: 16–21
- Stubbins A, Niggemann J, Dittmar T. 2012. Photo-lability of deep ocean dissolved black carbon. *Biogeosciences*, 9: 1661–1670
- Wagner S, Ding Y, Jaffé R. 2017. A new perspective on the apparent solubility of dissolved black carbon. *Front Earth Sci*, 5: 75
- Wagner S, Jaffé R, Stubbins A. 2018. Dissolved black carbon in aquatic ecosystems. *Limnol Oceanogr Lett*, 3: 168–185

- Yamashita Y, Nakane M, Mori Y, Nishioka J, Ogawa H. 2022. Fate of dissolved black carbon in the deep pacific ocean. *Nat Commun*, 13: 307
- Zhang R, Sun B, Song Y, Chen X, Song C, Wei Z, Su X, Zhang C, Wu Z. 2021. Evaluating the phytotoxicity of dissolved organic matter derived from black carbon. *Sci Total Environ*, 778: 146231
- Zheng X, Liu Y, Fu H, Qu X, Yan M, Zhang S, Zhu D. 2019. Comparing electron donating/accepting capacities (edc/eac) between crop residue-derived dissolved black carbon and standard humic substances. *Sci Total Environ*, 673: 29–35
- Zhong G, Tang J, Xie Z, Möller A, Zhao Z, Sturm R, Chen Y, Tian C, Pan X, Qin W, Zhang G, Ebinghaus R. 2014. Selected current-use and historic-use pesticides in air and seawater of the bohai and yellow seas, china. *J Geophys Res-Atmos*, 119: 1073–1086
- Zhong G, Xie Z, Cai M, Möller A, Sturm R, Tang J, Zhang G, He J, Ebinghaus R. 2012. Distribution and air-sea exchange of current-use pesticides (cups) from east asia to the high arctic ocean. *Environ Sci Technol*, 46: 259–267

(责任编辑: 王东晓)