

环境样品中黑碳检测方法研究进展和生物监测展望

潘虹, 张一可, 申河清

厦门大学公共卫生学院分子疫苗学和分子诊断学国家重点实验室, 福建 厦门 361102



DOI 10.11836/JEOM21118

摘要:

黑碳(BC)是颗粒物中吸收光最强的成分,主要来源于化石燃料和生物质燃料等不完全燃烧,是一种由热裂解反应的条件决定的碳化组分较轻、微晶状、不规则和非均质的石墨结构。BC被人体摄入并进入血液后,会被血液循环系统运送至不同器官;穿越各种生物屏障(血-脑屏障、胎盘屏障、血-睾屏障等)后,可能进一步侵入到靶标组织并发挥毒性作用。本综述首先区分了“BC”和“炭黑”的不同含义,进而介绍了环境样品中BC的检测方法:显微镜法、化学热氧化法、其他化学氧化法、分子标志物法等。在总结了已有检测方法的原理、技术特征以及应用现状基础上,讨论了生物样本中BC监测的思路和愿景。

关键词: 黑碳;定性分析;定量分析;生物监测

Black carbon analytical methods for environmental samples and associated perspectives of biomonitoring PAN Hong, ZHANG Yike, SHEN Heqing (State Key Laboratory of Molecular Vaccinology and Molecular Diagnostics, School of Public Health, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361102, China)

Abstract:

Black carbon (BC) is the most strongly light-absorbing component of particulate matter and is largely emitted from the incomplete combustion of fossil and biomass fuels. It has a graphite structure with less carbonized, irregular, microcrystalline, and heterogeneous components, which is determined by pyrolysis conditions. BC can be absorbed by human body via inhalation or ingestion route and then be transported to various organs through the blood circulation system in human body. When crossing different biological barriers (such as blood-brain barrier, placenta barrier, and blood-testis barrier), BC may further act on these targets and induce various toxicities. This review first distinguished between BC and carbon black, and then introduced analytical methods of BC in various environmental samples: microscopic observation, chemothermal oxidation methods, other chemical oxidation methods, and molecular marker analysis. We summarized the principles, technical characteristics, and application to environmental samples of these methods, and discussed the ideas and perspectives of determination of BC in biological samples for human biomonitoring.

Keywords: black carbon; qualitative analysis; quantitative analysis; biomonitoring

纳米尺度的黑碳(black carbon, BC)是可吸入气溶胶颗粒的主要成分,近年来已成为环境健康风险研究的热点之一。

1 BC与炭黑(carbon black, CB)定义、区别与联系

现阶段文献中给出BC的定义并不非常明确,BC是颗粒物(particulate matter, PM)中吸收光最强的成分,主要是化石燃料、生物质燃料或木材等不完全燃烧产生的副产品^[1]。BC颗粒的尺寸范围约为10 nm~1 mm,烟尘中元素碳的相对含量小于颗粒总质量的60%^[2]。BC颗粒具有不同的三维结构,范围从mm到nm级别的球体和层状结构,通常以细颗粒物(fine particulate matter

基金项目

国家重点研发计划重点专项(2017YFC0211602, 2017YFC0211600);国家自然科学基金(91543113, 22076158)

作者简介

潘虹(1994—),女,硕士生;
E-mail: phongxmu@163.com

通信作者

申河清, E-mail: hqshen@xmu.edu.cn

伦理审批 不需要

利益冲突 无申报

收稿日期 2021-03-28

录用日期 2021-05-06

文章编号 2095-9982(2022)01-0089-10

中图分类号 R12

文献标志码 A

引用

潘虹, 张一可, 申河清. 环境样品中黑碳检测方法研究进展和生物监测展望 [J]. 环境与职业医学, 2022, 39(1): 89-98.

本文链接

www.jeom.org/article/cn/10.11836/JEOM21118

Funding

This study was funded.

Correspondence to

SHEN Heqing, E-mail: hqshen@xmu.edu.cn

Ethics approval Not required

Competing interests None declared

Received 2021-03-28

Accepted 2021-05-06

To cite

PAN Hong, ZHANG Yike, SHEN Heqing. Black carbon analytical methods for environmental samples and associated perspectives of biomonitoring[J]. Journal of Environmental and Occupational Medicine, 2022, 39(1): 89-98.

Link to this article

www.jeom.org/article/en/10.11836/JEOM21118

with median aerodynamic diameter $\leq 2.5\mu\text{m}$, $\text{PM}_{2.5}$)形式直接排放到大气中,其中大气污染中的BC粒径为 $0.01\sim 1\mu\text{m}$ (中值 $0.1\sim 0.2\mu\text{m}$)的超细颗粒物(*ultrafine particle with median aerodynamic diameter* $\leq 0.1\mu\text{m}$, $\text{PM}_{0.1}$)可被人体吸入^[3];不完全燃烧的副产品通过不同的方式部分可沉降入土壤、雪、石岩中,部分可溶解于海水。总结大量文献中得出的BC的一般特征如下:(1)土壤中BC的芳香族碳含量(约10%~90%)高于非BC有机质中的含量;(2)BC是一种非均相混合物,既有无定形的低碳化组分,又有微晶石墨结构,主要由热解条件决定;(3)具有高比表面积的三维多孔结构^[4]。然而,由于含碳材料的大量使用,人们通常不加区分地使用BC和CB这两个术语,研究人员已经证明CB和BC在物理和化学性质上是截然不同的两种物质^[5]。与BC不同,CB是商业化的气体或液体碳氢化合物热分解或燃烧产生的物质(如煤焦油、乙烯裂解焦油)^[6],具有不同的粒径和颗粒聚集程度。CB是一种近似纯元素碳的石墨形式,其可萃取有机化合物和无机物总量非常低^[7]。此外,CB具有一种特征性的颗粒聚集形态,高度融合的球形初级颗粒组成泡状聚集集体(葡萄状),形成较大尺寸的团聚。CB的商标名也被称为Printex-90、Printex-140、Printex-G和Lampblack-101^[8-9]。

BC和CB都主要以碳元素为主,含有少量的H、O,表面官能团都含有羧基;两者都可能通过不完全燃烧产生;两者都需要借助扫描电子显微镜(*scanning electron microscopy*, SEM),原子力显微镜(*atomic force microscope*, AFM)及透射电子显微镜(*transmission electron microscope*, TEM)等才能直接观察和测定粒子形态及大小。

环境健康研究需要谨慎和精确地区分这些高度异质性的含有元素碳的颗粒,以防止轻易从一种材料的性质外推到另一种材料,对其潜在危险作出不合理的结论或推断。本综述使用的术语——BC颗粒,指的是由于不完全燃烧后排放到环境空气中的常见含元

素碳的超细颗粒。

2 BC的环境健康效应

气候变化是目前直接和间接影响人类健康的首要因素^[10]。BC、 CO_2 和甲烷被认为是影响气候变暖的三类主要物质。BC有着重要的环境效应:能吸附二氧化硫并被催化生成硫酸盐沉淀^[11],能吸收可见光和部分红外光谱,导致正辐射强迫。BC的辐射强迫效应与气候变化密切相关,是继 CO_2 之后全球变暖的第二大主要因素^[12]。

纳米尺寸BC主要经呼吸道和胃肠道被人体摄入,因此也是可以直接威胁人类健康的环境污染物。BC的排放与全因、心血管和肺癌死亡率有关,并且可能与不良的出生结局和中枢神经系统疾病有关。同时,欧盟研究人员发现,与减少一个单位 $\text{PM}_{2.5}$ 相比,减少一个单位BC暴露的人均预期寿命延长的收益可达4~9倍^[13]。国际癌症研究机构将其归为2B类致癌物^[14]。由于其特殊的生物化学“惰性”,BC可经过血液循环系统被运送至各个器官,穿越不同生物屏障(血-脑屏障、胎盘屏障、血-睾屏障等)^[15-17],因此可能进一步侵入到靶标组织内部发挥毒性作用。

3 BC表征方法

通常使用显微镜技术表征BC的形态和化学结构。显微镜技术指的是将物质密度、组成成分或形态空间分布图像化和可视化的技术。这里主要介绍扫描探针显微镜、电子显微镜和离子显微镜(表1、2)在BC检测中的应用。显微镜技术包括通过筛分、密度分离和/或化学提取分离样品中的BC,然后在薄片上对被分离的BC颗粒进行目视鉴定。显微技术的优势是可以准确地鉴别出不同BC组分的形貌特征;缺点是分辨率有限,可能无法识别小颗粒;或者分辨率太高,无法准确推断出更大的尺度。此外,在预处理过程中,超细BC颗粒会损失。

表1 扫描探针显微镜表征BC特征
Table 1 Properties of scanning probe microscopes for characterizing black carbon

检测方式	测量内容	最小特征	悬臂力常数/(N·m ⁻¹)	悬臂梁频率/kHz	预处理条件
AFM ^[18-20]	垂直高度、体积当量直径、主要颗粒直径	2 nm	>40	204~497	样品储存于干净的收纳盒内
AFM(接触式) ^[21]	黏附力	3 nN	<0.15	8~30	试验前用无水乙醇清洗悬臂梁
扫描隧道显微镜(STM) ^[22]	多环芳烃类型	0.01 nm	1.8	28.8	硅片;超高真空和闪热将分子蒸发于冷冻样品;数秒内加热到900 K

表 2 电子显微镜和离子显微镜表征 BC 特征
Table 2 Properties of electron and ion microscopes for characterizing black carbon

检测方式	测量内容	最小特征/nm	能量/kV	放大倍数	预处理条件
高分辨率TEM(HRTEM) ^[23-24]	条纹特性、氧化、主要颗粒直径、石墨化	0.2±0.1	200~500	(5.0~8.0)×10 ⁵	样品需低湿度储存
TEM ^[25]	聚集态直径、主要颗粒直径	1±0.2	80~35	(0.6~3.0)×10 ⁵	样品需低湿度储存
场发射SEM(FE-SEM) ^[26-28]	有机物的存在、聚集态直径、主要颗粒直径	2±0.5	2~50	(0.5~1.0)×10 ⁵	使用碳导电胶带
氦离子显微镜(HIM) ^[29-30]	聚集态直径、主要颗粒直径、主要颗粒数量	2±0.2	34~37	(0.3~2.0)×10 ⁵	1~3 nm金属元素涂层

4 BC 检测方法

检测和监测 BC 浓度数据,对气候变化、空气质量监控和公共卫生等多个领域的研究都有重要意义。BC 的环境监测方法比较多样化,但是环境领域专家对通用测量方法还缺乏共识。这使得从不同研究团队获得的同一样品来源的数据很难进行比较和共享。因此 BC 检测仍然是 BC 研究中的一个突出问题。同时,公共卫生领域专家多采用环境监测来源的 BC 数据,从大的环境健康尺度来揭示 BC 污染与疾病和死亡率之间的关系;还缺少基于精确个体内暴露测量的成熟技术和方法。因此开发生物样品中 BC 检测方法,揭示

BC 颗粒物的“精准”毒性效应,是研究 BC 污染和人类健康的迫切需求。

4.1 化学热氧化法(chemothermal oxidation methods, CTO)

CTO 利用热稳定性差异区分 BC 和非 BC。通常,该方法涉及去除无机碳(inorganic carbon, IC)的化学预处理步骤。CTO 方法通过用酸去除 IC、在 340~375℃下燃烧 2~24 h 去除非 BC 的有机碳(organic carbon, OC)部分,进而通过碳元素分析测定分离出的 BC。CTO 法通常应用于土壤和沉积物中的 BC 的检测^[31]。表 3 概述了有关 CTO 方法发展的文献及主要结论。

表 3 CTO 定量 BC 的研究进展
Table 3 Overview of studies on black carbon quantification by chemothermal oxidation methods (CTO)

参考文献	方法特点	主要结论
Kuhlbusch等 ^[32]	用NaOH、HNO ₃ 和HCl预处理去除IC和非BC的OC;在340℃纯氧气流下热氧化2 h;BC元素分析	BC氢碳比小于0.2,表明芳香性高
Gustafsson等 ^[33]	在375℃气流下热氧化24 h;用HCl处理以除去IC,直到不再产生气泡;BC元素分析	玉米花粉的BC/OC值较高(0.28~0.82);煤中BC含量随煤成熟度的增加而增加
Gustafsson等 ^[34]	用HCl预处理(去除IC);在375℃气流下热氧化18 h;BC元素分析	热氧化前用盐酸处理以释放包被的有机物;在低于最佳热氧化条件下,可能会发生炭化;BC的放射性碳信号类似于热原多环芳烃
Gélinas等 ^[35]	用HCl和HF脱盐;三氟乙酸(TFA)和HCl去除可水解有机物;在375℃气流下热氧化24 h;BC元素分析	该方法消除了非BC的OC的干扰,可准确测量复杂有机物和矿物基质中BC的浓度
Reddy等 ^[36]	基于Gustafsson等 ^[33]	多环芳烃(PAHs)和BC的 ¹⁴ C组成相似,说明CTO法不受非BC的OC的干扰; ¹⁴ C的丰度能表明BC的来源是生物质还是化石燃料燃烧
Nguyen等 ^[37]	利用基于Gustafsson ^[33] 和Kuhlbusch等 ^[32] 的CTO方法,评估了燃烧温度、大气和时间对烟尘(soot)和炭(chars)进行量化和鉴别的程度的影响	燃烧时间足够长的条件下,所有BC将在375℃的空气中去除;大多数炭不能或不够用这种方法检测到;只有在高温(即>850℃)下形成的焦炭在375℃下氧化24 h后才能进行测量
Mannino等 ^[38]	基于Gustafsson等 ^[33]	硅藻碎屑样品在酸化后进行热氧化时,其BC含量高于酸化前。这表明不耐酸的生物物质可能会产生干扰
Simpson等 ^[39]	基于Gustafsson等 ^[33] ,但没有酸化步骤	热氧化后残渣的 ¹³ C核磁共振分析表明,BC是由非BC有机OC在热氧化(炭化)过程中形成的
Elmqvist等 ^[40]	Gustafsson等 ^[33] 的CTO方法,在Gélinas等 ^[35] 的基础上对预处理进行了若干变化;预处理与原位湿化学预处理的比较;结合CTO使用标准加法方法	金属氧化物和氯化物的“涂抹”和催化作用可导致基质效应引起的氧化增强;将氧化温度降低到360℃可使淡水沉积物中柴油烟尘的加标回收率达到97%~100%,而375℃时的回收率为72%~84%;标准加入法可以成功地定量与添加BC相同类型的BC
Cornelissen等 ^[41]	Gustafsson等 ^[33] 的CTO方法,用盐酸重复不同次数的酸化步骤	不建议用不再产生泡沫作为一个终点来表明IC完全去除;建议至少对一批中的2个样品进行测量,采用CTO法和计划的酸化步骤量(基于估计的碳酸盐含量),然后用2个和3个额外的酸化步骤测量相同的样品
Elmqvist等 ^[42]	基于Gustafsson等 ^[33] ;在60~600℃的温度下进行18 h的热氧化;使用Elmqvist等 ^[40] 的标准添加方法来评估沉积物或二氧化硅对BC定量的干扰和催化作用	CTO法适用于量化烟尘,也可能适用于高温下形成的焦炭;不建议使用低于375℃的温度来测量更不稳定的BC组分。低于此温度,非OC可能被人为检测为细菌纤维素

虽然是常用的方法,CTO方法也有一些缺点,比如高估BC含量,这是因为在燃烧阶段非BC有机物炭化形成新BC^[39,43],需要通过样品充分研磨并暴露在适当的空气中降低这种炭化风险^[40]。Kuhlbusch等^[32]及Gélinas等^[35]的CTO方法通过增加化学预处理步骤去除尽可能多的非BC有机物,多余的处理步骤会增加小粒径BC损失的风险^[37,40]。

CTO方法已被证明是一种定量沉积物、土壤及气溶胶中BC的可靠方法^[36,44]。样品去除IC之后,CTO法通常使用的是固定温度燃烧从非BC的OC中分离BC,元素分析为后继的BC检测手段。有时也采用动态

加热法(见表4),比如热重分析法(thermogravimetric analysis, TGA)来测定BC含量。TGA常用于区分沉积物、土壤和气溶胶中的不同的碳组分^[45-48]。在一些研究中,TGA已用于BC的定量^[45,49-50]。TGA方法的特点在于样品在升温程序加热时,可连续测量样品的重量;同时可以选择在氧气、氮气或空气条件下加热。

4.2 其他化学氧化法

其他化学方法利用BC和非BC的化学稳定性差异,使用不同氧化强度的化学试剂来区分它们。这些方法大致可分为过氧化氢^[53-54]、硝酸^[55]、酸性重铬酸盐^[56-57]三类(见表5)。

表4 动态热法用于定量BC的研究进展

Table 4 Overview of studies on black carbon quantification by dynamic thermal methods

参考文献	方法学特征	主要结论
Lopez-Capel等 ^[48]	热重分析-差示扫描量热法(TGA-DSC):在人工空气流下,以10 °C·min ⁻¹ ,从20 °C升温至1 000 °C下进行氧化	TGA-DSC可根据放热失重分别在300~350 °C和400~450 °C将有机物分离为不稳定组分和难熔组分
Plante等 ^[47]	静态氧化(空气)环境下的TGA-DSC分析条件:室温下以10 °C·min ⁻¹ 升至700 °C;样品在过氧化氢处理前后进行测量	黏土样品在过氧化氢处理后于333 °C附近的放热峰可能是由于BC的氧化作用产生
Fermo等 ^[49]	岩石热解分析:在人工气流下,200 °C保持3 min,以5 °C·min ⁻¹ 上升至850 °C条件下氧化	$T_{50\%}$ (50%有机物被氧化的温度)与通过CTO测定的BC/OC含量相关($R^2=0.77$; $P<0.0001$)
Oen等 ^[51]	在氮气下以5 °C·min ⁻¹ 升温至600 °C,使用油样分析仪进行热解;BC含量热谱分析法(>470 °C)估算	用酸性重铬酸盐法和热谱积分法(>470 °C)测定BC含量,结果具有可比性
Leifeld等 ^[52]	以3~20 °C·min ⁻¹ 的速率从室温升温至600 °C,在人工空气流下氧化;使用DSC监控热流	BC在氧化条件下的热稳定性按照如下顺序增强:烧焦的稻草<烧焦的木头<木炭<烟灰<石墨;精确定量土壤样品中木炭和煤烟的BC是可行的

过氧化氢法可以分离难熔材料的碳,常用于土壤中BC的测量^[47]。Verardo^[55]提出的硝酸法并没有得到广泛应用,原因在于不可水解大分子,氧化不足导致该方法明显高估BC的含量^[58]。酸性重铬酸盐法是最常用的化学氧化方法之一^[59-61],酸性重铬酸盐法的研

究可追溯到1989年^[57]。然而,酸性重铬酸盐氧化反应因样品类型而异,需要对不同的样品进行质量产率校正^[60,62],但获取这些反应动力学数据非常费力。总之,化学方法的缺点在于繁杂的处理步骤(例如离心、倾析)会损失BC^[40]。

表5 化学氧化法定量BC的研究进展

Table 5 Overview of studies on black carbon quantification by chemical oxidation methods

参考文献	方法学特征	主要结论
Smith等 ^[53]	H ₂ O ₂ -KOH混合溶液氧化;HCl、HF脱盐;红外分光光度计分析残留物	该方法重现性好,适用于检测多种天然材料
Wolbach等 ^[57]	HCl、HF脱盐;50 °C下用K ₂ Cr ₂ O ₇ (0.1 mol·L ⁻¹)-H ₂ SO ₄ (2 mol·L ⁻¹)体积比为1:1的混合溶液进行化学氧化	使用H ₂ O ₂ 化学氧化会破坏BC的相当一部分含量
Emiliani等 ^[54]	HCl脱碳;HCl、HF脱盐;H ₂ O ₂ -KOH混合溶液室温下化学氧化;用质谱仪分析残渣燃烧过程中产生的CO ₂	—
Lim等 ^[63]	HCl和HF脱盐;用K ₂ Cr ₂ O ₇ (0.1 mol·L ⁻¹)-H ₂ SO ₄ (2 mol·L ⁻¹)体积比1:1的混合溶液进行化学氧化	氧化60 h去除沉积物中所有非BC碳;建议氧化时间延长(例如100 h),以完全去除所有非BC碳
Verardo等 ^[55]	浓硝酸化学氧化;BC元素分析	—
Haberstroh等 ^[64]	Wolbach等 ^[57] 、Emiliani等 ^[54] 的方法相结合	用Wolbach ^[57] 方法测定了合成碳的氧化半衰期:树叶(<50 h)、木材(~340 h)、秸秆(~1 040 h);木炭的半衰期取决于炭化程度和原料的组织结构;碱性氧化(KOH-H ₂ O ₂ 体积比1:3的混合溶液)后再进行酸氧化(K ₂ Cr ₂ O ₇ -H ₂ SO ₄ 体积比1:1的混合溶液)比单独酸氧化去除更多的难降解有机物
Middelburg等 ^[58]	Gustafsson等 ^[34] 与Verardo等 ^[55] 方法对比	Verardo等 ^[55] 的HNO ₃ 方法测量的BC值明显高于Gustafsson等 ^[34] 的CTO方法
Masiello等 ^[62]	与原始方法比较,Wolbach ^[57] 在23 °C下用0.25 mol·L ⁻¹ K ₂ Cr ₂ O ₇ 氧化;使用元素分析监测碳损失百分比与氧化时间的关系	氧化半衰期差异:商用木炭(547~637 h)、油烟(4 000~5 000 h);在23 °C和50 °C下进行化学氧化时,BC浓度相似

续表 5

参考文献	方法学特征	主要结论
Song等 ^[56]	以Wolbach ^[57] 为基础,建立了土壤或沉积物中所含碳的有机质(SOM)的湿化学定量分析方法;脱盐步骤:0.1~0.3 g样品加入5 mL HCl(6 mol·L ⁻¹)于60℃加热20 h后,加入4 mL氢氟酸(22 mol·L ⁻¹)和2 mL HCl(6 mol·L ⁻¹)于60℃加热20 h,再次加入2 mL HCl(6 mol·L ⁻¹)60℃加热24 h;去除腐殖酸:NaOH(0.1 mol·L ⁻¹),12 h。化学氧化:K ₂ Cr ₂ O ₇ (0.1 mol·L ⁻¹)-H ₂ SO ₄ (2 mol·L ⁻¹)溶液,体积比1:1,55℃,60 h;BC元素分析	该方法可以测定SOM的四个组分:①腐殖酸+干酪根+BC;②干酪根+BC;③腐殖酸;④BC;沉积物或土壤样品的总OC含量含有57.8%~80.6%的BC+干酪根和18.3%~41.0%的BC,表明BC和干酪根是该工业化地区土壤和沉积物中的主要有机成分

4.3 分子标志物法

苯多羧酸(benzene polycarboxylic acid, BPCA)分子标志物法基本原理是在高温高压下强酸氧化 BC 时,苯环会被裂解和氧化;羧酸和硝基将被引入苯环上,形成多羧酸和多硝基取代苯。根据检测到的不同 BPCA 的结构和含量特征,能够描述 BC 的性质并追溯 BC 起源^[65-66]。先前的研究已经证明,当稠环结构被氧化时,BC 会转化成一系列的 BPCA 分子;一些 BPCA 分子不能自然产生,因此可以特异性指代 BC。因此,研究人员能够从特异性 BPCA 的含量来定量 BC。该方法已经被应用于检测土壤^[67]、沉积物^[68]、煤焦^[69]、气溶胶^[70] 和水^[71]。

BPCA 法是基于与 BC 相关的特定生成物的浓度来估计 BC 水平(表 6)。虽然理论上黑曲霉菌(*Aspergillus niger*)会生成苯六羧酸^[72],但是 Kappenber 等^[73]认为即使其他未知微生物也可产生 BPCAs,样品预处理过程中会将这些干扰物去除。有机质含量高的样品会引入 BPCAs 背景是因为存在 BPCA 前提物;高温高压的硝酸氧化硝解时,富含多不饱和双键的前期物会转化为苯环。Schneider^[66]将邻苯二甲酸作为内标物代替柠

檬酸进一步控制衍生过程,或用高效液相色谱法分析 BPCA,以避免样品净化和衍生步骤。同位素分析是 BC 溯源的一种非常强大的技术^[74-75],采用稳定碳同位素(¹³C)和放射性碳同位素(¹⁴C)结合的方法^[76-77],BPCA 标记法能精确地追踪 BC 的来源。因此,Brodowski 等^[72]开发的 BPCA 方法易于氧化和定量,是目前最广泛使用的方法。

对于不同成熟度 BC 的定量,不同的分析技术存在 2 个数量级的差异,最大差 500 倍^[78]。尽管 BPCA 方法定量高估成岩碳(petrogenic),低估烟煤的 BC 含量^[79],但它为 BC 定量提供了一个中间值^[80]。由于测量的 BPCA 浓度不是 BC 含量的直接测定值,因此需要计算 BPCA 和 BC 之间的转换系数。然而,BC 转换为 BPCA 的不完全,以及样品氧化过程中 CO₂ 生成导致的 BC 损失,转换系数在不同的情况下是不同的。根据实验使用的碳原料不同,Brodowski^[72]估算的转换系数为 2.27~4.5。由此可见,对于不同的样品基质,转换系数也是不同的。因此,Cotrufo 等^[77]建议直接报告原始的 BPCA 的含碳结果,以便可比较不同研究之间结果。

表 6 BPCA 分子标志物法定量 BC 的研究进展

Table 6 Overview of studies on black carbon quantification by using benzene polycarboxylic acid (BPCA) as a molecular marker

参考文献	方法特征
Glaser等 ^[81]	样品在170℃下用32%盐酸预处理4 h,以除去碳酸盐和多价阳离子;在170℃下用浓硝酸消化8 h将稠环芳香结构转化为BPCA;用阳离子交换树脂除去消解液中多价阳离子;用气相色谱法(火焰离子检测器)测定BPCA
Czimczik等 ^[82]	在Glaser ^[81] 基础上改进,不经盐酸预处理的阳离子交换树脂可提高阳离子去除率
Brodowski等 ^[72]	在Glaser ^[81] 基础上改进,使用三氟乙酸代替盐酸去除多价阳离子
Schneider等 ^[66]	由于邻苯二甲酸在强酸环境中的稳定性,建议邻苯二甲酸在样品经浓硝酸硝解后替代柠檬酸作为内标物加入
Ziolkowski等 ^[83]	改进Brodowski等 ^[72] 方法,将硝解温度从170℃增加到180℃;样品采用三甲基硅基重氮甲烷乙醚溶液进行衍生
Dittmar等 ^[84]	采用固相萃取富集水中溶解态BC,不经过盐酸或三氟乙酸预处理、直接硝解,硝解温度为170℃,时间延长至9 h,用二极管阵列高效液相色谱法测定BPCA
Schneider等 ^[85]	仅适用于CB;改进Dittmar等 ^[84] 的方法;高效液相色谱分析前不需要样品净化
Wiedemeier等 ^[86]	将Dittmar等 ^[84] 方法应用到各种环境基质中,样品用阳离子交换树脂清洗;使用固相萃取(C18柱)去除非极性化合物
Kappenber等 ^[73]	基于Brodowski等 ^[72] ,利用富含有机物的基质来制备BPCA;BPCA,尤其是B4 CA和B3 CA可能不仅来源于BC,同时可能是从有机物(OM)生产的
Marques等 ^[76]	将Dittmar ^[84] 法同稳定碳同位素(¹³ C)法结合:分别用BPCA法和 ¹³ C法测定溶解态BC和固相可萃取溶解态有机物(DOM)
Cotrufo等 ^[77]	将Wiedemeier ^[86] 法与放射性 ¹⁴ C法相结合:用BPCA法和 ¹⁴ C法分别测定了热源碳(pyrogenic)和块状冲积物
Wiedemeier等 ^[75]	硝酸硝解后,去除阳离子,去除非极性化合物,分离收集的BPCA,最后氧化成CO ₂ ,由同位素比值质谱法检测 ¹³ C-BPCA
Hanke等 ^[74]	化合物放射性碳(CSRA)分析BPCA ¹⁴ C分析包括稠环芳香烃的氧化、BPCA提取、BPCA净化、用气体离子源加速器质谱(AMS)测量CO ₂ 四个步骤

综上所述, BPCA 方法仍然是一种强大的技术, 通过分析 BPCA 各组分的浓度和分布模式, 不仅可以定量 BC 相对含量, 同时可以探究其来源和碳化程度。

4.4 光学分析方法

4.4.1 光透射计法 本法是用光透射计(optical transmissometer)测定融雪样品中的 BC, 该方法是传统的大气透射视距测量方法的新应用, 利用了柴油机尾气 BC 制作校准曲线进行定量^[87]。首先用聚碳酸酯滤膜过滤融雪, 使 BC 沉积在滤膜上, 然后用 880 nm 光照射滤膜, 测定透射光的衰减, 从而定量评估 BC 的浓度。该方法主要优点是样品处理和过滤可以在现场或野外条件下直接进行, 适用于偏远地区测定, 是一种无污染和无损的方法, 不需要更多耗材支持。

4.4.2 反射计法 烟斑反射计(smoke stain reflectometer)是一种便携式非破坏性的检测系统, 通常用于炉灶 BC 排放研究^[88]。用高性能发光二极管发射的 650 nm 光照射采样滤膜, 产生的反射光被感光元件测量, 电响应信号被放大后产生反射率读数(reflectance reading, RR)。滤膜越暗, 反射光的越弱, 因此低 RR 值对应高 BC 负载, 反之亦然。反射计的读数范围为 0(黑色)到 100(白色)。该方法局限性在于: (1) 滤膜负载 BC 的程度会影响结果, RR < 10 和 > 90 的读数均有很大的不确定性。(2) 装置与滤膜片表面是直接接触的, 可能导致潜在的待测质量损失和/或交叉污染。(3) 反射计在可见光谱区工作, 因此 BC 测量可能会受到与其他光吸收组件干扰的影响。(4) 结果易受气溶胶的化学成分和排放源、滤膜上粒子沉积不均匀的影响。

4.4.3 激光诱导白光发射法 Saenen^[89] 和 Bove 等^[90] 首次报道了应用于生物监测(人尿液、胎盘)的 BC 检测方法, 其原理是利用多光子激光扫描显微镜(multi-photon laser-scanning microscope)发射的飞秒脉冲激光照射 BC 颗粒, 颗粒能发出非白炽(nonincandescence)相关的白光, 因此可通过白光光斑来识别和计数 BC 颗粒。这种无标记的检测方法优点在于, 基于多光子显微方法固有的 3D 剖面和高成像深度, 能直接将 BC 颗粒可视化, 从而实现生物环境中直接检测 BC。缺点在于, 该方法依赖于昂贵的激光共聚焦显微平台, 对于推广到普通的生物监测实验室具有一定的局限性; 同时, 由于缺乏分子结构信息, 生物组织中颗粒物的形貌识别容易产生假阳性结果。

4.5 其他纳米颗粒分析方法的借鉴和启发

其他纳米颗粒在生物样品分析技术或许对建立纳米 BC 颗粒的分析也有指导意义。单颗粒电感耦合

等离子体质谱(single particle inductively coupled plasma mass spectrometry, sp-ICP-MS)是近年来发展起来的纳米粒子检测新技术, 能够快速地向研究人员提供关于纳米粒子尺寸、尺寸分布、粒子数目浓度和元素组成等信息, 而且对样品干扰小。分析前, sp-ICP-MS 需要对含有微粒残余物的样品经进行酸消解。Heringa 等^[91] 使用 sp-ICP-MS 分析了 15 名被排除职业性接触 TiO₂ 的人死后肝脏和脾脏中 TiO₂ 纳米颗粒的存在情况, 发现肝脏和脾脏中 TiO₂ 颗粒粒径在 85~550 nm 和 85~720 nm 之间。sp-ICP-MS 用于定量分析纳米颗粒组织间转位(translocation)的结果表明, 小鼠灌胃给药的 CeO₂ 和 TiO₂ 纳米颗粒完全从体内排出, 而肺部给药纳米颗粒 180 d 后, 高达 2.87% 的 CeO₂ 和 1.24% 的 TiO₂ 纳米颗粒沉积在肝脏中。目前, sp-ICP-MS 的传输效率的高度不确定性, 降低了粒度和浓度测定的准确度。另一种有借鉴意义的技术是与电感耦合等离子体-飞行时间质谱仪(inductively coupled plasma time of flight mass spectrometry, ICP-TOF-MS)检测器相结合的流式细胞术, 即质谱流式细胞技术(mass cytometry-time of flight, Cy-TOF)。Cy-TOF 可用于跟踪 Au 纳米粒在细胞内摄取情况^[92] 以及 T 淋巴细胞暴露于 Ag 纳米颗粒后细胞内和细胞外的浓度^[93]。理论上, Cy-TOF 具有很高的纳米颗粒或细胞分析吞吐量, 高达每秒 3 000 个细胞或纳米颗粒; 但是, 多同位素信息的快速数据采集产生高度复杂的数据集则要求对多参数数据集进行生物信息学研究。使用 Cy-TOF 分析单个细胞及其可能摄取的纳米颗粒, 并无法确定纳米颗粒在细胞中的潜在溶解或转化。虽然如此, 流式细胞仪对细胞和颗粒的分离和选择功能对纳米颗粒的分离富集还是有借鉴意义。

虽然 ICP-MS 技术不适合于 OC 和元素碳检测, 但是纳米二次离子质谱(nano-secondary ion mass spectrometry, Nano-SIMS)技术有这种可能。Nano-SIMS 能够在亚细胞水平上进行显微镜成像、同位素示踪分析及构建三维图像。这种高灵敏度、高离子传输效率、高质量分辨率和高空间分辨率的技术有望用于纳米颗粒检测。Nano-SIMS 利用超高分辨率显微镜成像技术与同位素示踪技术相结合, 将样品进行固定、脱水、树脂包埋或者导电镀膜处理, 制备成可供二次离子质谱分析的薄片, 能达到示踪目标物目的。Nano-SIMS 与其他分析技术相结合已被用于研究生物体中 Ag^[94-95] 和 TiO₂^[96] 纳米颗粒。Nano-SIMS 的一大优点是它能够检测到 ICP-MS 中的 C、H 和 N 等。

5 展望

BC 颗粒分析技术最初主要由环境分析化学领域科研人员们开发、优化和完善,检测的样品类型主要包括各种土壤、沉积物、气溶胶和空气样品,仍然缺乏系统数据对不同检测方法结果之间的对比。今后的工作应侧重于为特定标准物质开发经认证的方法作为特定参考值。随着环境中纳米尺度颗粒释放浓度的攀升,纳米 BC 对人群健康的影响正被高度关注。纳米 BC 容易直接进入人体,并可能穿过各种生物屏障到达人的靶器官,最终威胁人类健康。为了了解和揭示纳米颗粒进入生物体的效应、在体内不同器官细胞及亚细胞分布、转位和穿越生物屏障能力等问题,亟待开发生物样品中纳米 BC 的定性和定量分析技术用于 BC 生物监测,满足 BC-效应研究和精准暴露评估的需求。例如,BC 作为替代生物标志物用于 PM_{2.5} 内暴露测量和评估。本文评估不同学科发展起来的 BC 检测技术,这些技术用于测量生物样本中 BC 含量仍然具有很大挑战性。首先,因为环境中生成 BC 的热解态条件不同,进入人体内的 BC 的成熟度不同^[97],生物体内 BC 结构可能缺乏统一的物理化学特征(如尺寸和形状)和组成成分。考虑到生物体对外源污染物的吸收、转运、代谢等过程,BC 在不同器官的尺寸和分布可能有很大差异。BC 除了其本身复杂的稠环芳香结构,边缘支链可能在进入体内前或在体内发生反应,携带不同的未知基团。鉴于 BC 具有的这些特征,评估环境中 BC 检测方法应用于生物样品,或者开发新的生物样品中 BC 的检测,可能需要考虑以下几个方面的问题。

首先,经过生物体的消化、吸收、迁移后,样品 BC 的含量可能远低于环境样品。预先清除 IC 后,CTO 和其他化学氧化法分别通过固定(或动态)温度燃烧或氧化分解去除样品中有机质,分离出 BC,进而基于元素分析检测 BC 含量。因为生物样品的主要基质是非 BC 有机物,燃烧或氧化过程即使产生微量的新 BC 或是复杂预处理时造成待测 BC 的损失,均可造成分析失败。另外,基于重量分析的元素分析仪器,其灵敏度也限制了该方法在痕量分析领域的应用。分子标志物法也需要样品预处理,因为富含有机质的样品可能在硝解过程中生成新的 BPCAs^[73],因此需要在硝酸硝解前,通过预处理去除生物样品中的有机质,同时不能造成较大的 BC 颗粒损失。将生物基质彻底分解为溶液,然后高效富集其中的痕量 BC 颗粒,将是一种有效的预处理技术。另外,通过对系列硝解产物 BPCAs 和多个硝基取代的(NO₂)_nBPCAs 的解析,有望了解更多

BC 成熟度和结果信息。所以基于 BPCAs 的分子标志法是一种值得期待的 BC 分析方法,应该比化学氧化法更适合用于生物样品。相比光投射计和烟斑反射计测量,激光诱导白光发射技术的灵敏度和特异性较高,是目前唯一应用于生物样品分析光学方法。两者结合,有望获得更全面的 BC 形貌信息。

综上所述,对于地球化学与环境科学领域来讲,BC 检测存在多样性的方法和技术,但是鲜有适于生物检测和监测的方法。对于环境卫生和预防医学领域的迫切需要,亟待开发、优化 BC 分析方法,使之易于实验室间推广、成本可控且快捷、简便地应用于检测生物样本中 BC。预期这些检测和监测数据不仅能揭示生物体对 BC 的实际吸收和清除的信息,而且将进一步推进 BC 分子水平的流行病学和毒理学研究。

参考文献

- [1] JANSSEN NA H, HOEK G, SIMIC-LAWSON M, et al. Black carbon as an additional indicator of the adverse health effects of airborne particles compared with PM₁₀ and PM_{2.5}[J]. *Environ Health Perspect*, 2011, 119(12): 1691-1699.
- [2] WATSON AY, VALBERG PA. Carbon black and soot: two different substances[J]. *AIHAJ*, 2001, 62(2): 218-228.
- [3] POPE III CA, DOCKERY DW. Health effects of fine particulate air pollution: lines that connect[J]. *J Air Waste Manag Assoc*, 2006, 56(6): 709-742.
- [4] GARZA KM, SOTO KF, MURR LE. Cytotoxicity and reactive oxygen species generation from aggregated carbon and carbonaceous nanoparticulate materials[J]. *Int J Nanomedicine*, 2008, 3(1): 83-94.
- [5] CHOW JC, WATSON JG, CROW D, et al. Comparison of IMPROVE and NIOSH carbon measurements[J]. *Aerosol Sci Technol*, 2001, 34(1): 23-34.
- [6] APICELLA B. Comparative analysis of the structure of carbon materials relevant in combustion[J]. *Chemosphere*, 2003, 51(10): 1063-1069.
- [7] MCCUNNEY R J, VALBERG P, MURANKO H, et al. Carbon black[M]// Bingham E, Cohns B, Powell CH. *Patty's Industrial*. New Jersey: EDT, 2012: 429-453.
- [8] LONG CM, NASCARELLA MA, VALBERG PA. Carbon black vs. black carbon and other airborne materials containing elemental carbon: physical and chemical distinctions[J]. *Environ Pollut*, 2013, 181: 271-286.
- [9] JEONG BO, KWON SW, KIM TJ, et al. Effect of carbon black materials on the electrochemical properties of sulfur-based composite cathode for lithium-sulfur cells[J]. *J Nanosci Nanotechnol*, 2013, 13(12): 7870-7874.
- [10] WATTS N, ADGER WN, AGNOLUCCI P, et al. Health and climate change: policy responses to protect public health[J]. *Lancet*, 2015, 386(10006): 1861-1914.
- [11] MENON S, HANSEN J, NAZARENKO L, et al. Climate effects of black carbon aerosols in China and India[J]. *Science*, 2002, 297(5590): 2250-2253.
- [12] RAMANATHAN V, RAMANA MV, ROBERTS G, et al. Warming trends in Asia amplified by brown cloud solar absorption[J]. *Nature*, 2007, 448(7153): 575-578.
- [13] LELIEVELD J, EVANS JS, FNAIS M, et al. The contribution of outdoor air pollution sources to premature mortality on a global scale[J]. *Nature*,

- 2015, 525(7569): 367-371.
- [14] GRAHAME T J, KLEMM R, SCHLESINGER R B. Public health and components of particulate matter: the changing assessment of black carbon[J]. *J Air Waste Manag Assoc*, 2014, 64(6): 620-660.
 - [15] ELDER A, OBERDÖRSTER G. Translocation and effects of ultrafine particles outside of the lung[J]. *Clin Occup Environ Med*, 2006, 5(4): 785-796.
 - [16] ELDER A, GELEIN R, SILVA V, et al. Translocation of inhaled ultrafine manganese oxide particles to the central nervous system[J]. *Environ Health Perspect*, 2006, 114(8): 1172-1178.
 - [17] MAHER BA, AHMED IA M, KARLOUKOVSKI V, et al. Magnetite pollution nanoparticles in the human brain[J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2016, 113(39): 10797-10801.
 - [18] BHOWMICK H, BISWAS S K. Relationship between physical structure and tribology of single soot particles generated by burning ethylene[J]. *Tribol Lett*, 2011, 44(2): 139.
 - [19] DE FALCO G, SIRIGNANO M, COMMODO, et al. Experimental and numerical study of soot formation and evolution in co-flow laminar partially premixed flames[J]. *Fuel*, 2018, 220: 396-402.
 - [20] COMMODO M, KAISER K, DE FALCO G, et al. On the early stages of soot formation: molecular structure elucidation by high-resolution atomic force microscopy[J]. *Combust Flame*, 2019, 205: 154-164.
 - [21] LIU Y, SONG C, LV G, et al. Determination of the attractive force, adhesive force, adhesion energy and Hamaker constant of soot particles generated from a premixed methane/oxygen flame by AFM[J]. *Appl Surf Sci*, 2018, 433: 450-457.
 - [22] JIA J F, YANG W S, XUE Q K. Scanning tunneling microscopy[M]//YAO N, WANG Z L. Handbook of Microscopy for Nanotechnology. Boston: Springer, 2005: 55-112.
 - [23] WALP L V, CHOI M Y. Pulsed laser heating of soot: morphological changes[J]. *Carbon*, 1999, 37(2): 231-239.
 - [24] MICHELSEN HA, TIVANSKI A V, GILLES M K, et al. Particle formation from pulsed laser irradiation of soot aggregates studied with a scanning mobility particle sizer, a transmission electron microscope, and a scanning transmission x-ray microscope[J]. *Appl Opt*, 2007, 46(6): 959-977.
 - [25] LAGRANGE T, CAMPBELL GH, REED BW, et al. Nanosecond time-resolved investigations using the *in situ* of dynamic transmission electron microscope (DTEM)[J]. *Ultramicroscopy*, 2008, 108(11): 1441-1449.
 - [26] SHI Z, SHAO L, JONES T P, et al. Microscopy and mineralogy of airborne particles collected during severe dust storm episodes in Beijing, China[J]. *J Geophys Res:Atmos*, 2005, 110(D1): D01303.
 - [27] CHU H, HAN W, CAO W, et al. Experimental investigation of soot morphology and primary particle size along axial and radial direction of an ethylene diffusion flame via electron microscopy[J]. *J Energy Inst*, 2019, 92(5): 1294-1302.
 - [28] HAN W, YA Y, CHU H, et al. Morphological evolution of soot emissions from a laminar co-flow methane diffusion flame with varying oxygen concentrations[J]. *J Energy Inst*, 2020, 93(1): 224-234.
 - [29] SCHENK M, LIEB S, VIEKER H, et al. Morphology of nascent soot in ethylene flames[J]. *Proc Combust Inst*, 2015, 35(2): 1879-1886.
 - [30] BETRANCOURT C, LIU F, DESGROUX P, et al. Investigation of the size of the incandescent incipient soot particles in premixed sooting and nucleation flames of *n*-butane using LII, HIM, and 1 nm-SMPS[J]. *Aerosol Sci Technol*, 2017, 51(8): 916-935.
 - [31] DICKENS A F, GÉLINAS Y, HEDGES J I. Physical separation of combustion and rock sources of graphitic black carbon in sediments[J]. *Mar Chem*, 2004, 92(1/4): 215-223.
 - [32] KUHNBUSCH T A J. Method for determining black carbon in residues of vegetation fires[J]. *Environ Sci Technol*, 1995, 29(10): 2695-2702.
 - [33] GUSTAFSSON Ö, HAGHSETA F, CHAN C, et al. Quantification of the dilute sedimentary soot phase: implications for PAH speciation and bioavailability[J]. *Environ Sci Technol*, 1996, 31(1): 203-209.
 - [34] GUSTAFSSON Ö, BUCHELI T D, KUKULSKA Z, et al. Evaluation of a protocol for the quantification of black carbon in sediments[J]. *Global Biogeochem Cycles*, 2001, 15(4): 881-890.
 - [35] GÉLINAS Y, PRENTICE K M, BALDOCK J A, et al. An improved thermal oxidation method for the quantification of soot/graphitic black carbon in sediments and soils[J]. *Environ Sci Technol*, 2001, 35(17): 3519-3525.
 - [36] REDDY C M, PEARSON A, XU L, et al. Radiocarbon as a tool to apportion the sources of polycyclic aromatic hydrocarbons and black carbon in environmental samples[J]. *Environ Sci Technol*, 2002, 36(8): 1774-1782.
 - [37] NGUYEN T H, BROWN R A, BALL W P. An evaluation of thermal resistance as a measure of black carbon content in diesel soot, wood char, and sediment[J]. *Org Geochem*, 2004, 35(3): 217-234.
 - [38] MANNINO A, HARVEY H R. Black carbon in estuarine and coastal ocean dissolved organic matter[J]. *Limnol Oceanogr*, 2004, 49(3): 735-740.
 - [39] SIMPSON M J, HATCHER P G. Overestimates of black carbon in soils and sediments[J]. *Naturwissenschaften*, 2004, 91(9): 436-440.
 - [40] ELMQUIST M, GUSTAFSSON Ö, ANDERSSON P. Quantification of sedimentary black carbon using the chemothermal oxidation method: an evaluation of ex situ pretreatments and standard additions approaches[J]. *Limnol Oceanogr:Methods*, 2004, 2(12): 417-427.
 - [41] CORNELISSEN G, ELMQUIST M, GROTH I, et al. Effect of sorbate planarity on environmental black carbon sorption[J]. *Environ Sci Technol*, 2004, 38(13): 3574-3580.
 - [42] ELMQUIST M, CORNELISSEN G, KUKULSKA Z, et al. Distinct oxidative stabilities of char versus soot black carbon: implications for quantification and environmental recalcitrance[J]. *Global Biogeochem Cycles*, 2006, 20(2): GB2009.
 - [43] CORNELISSEN G, GUSTAFSSON Ö, BUCHELI T D, et al. Extensive sorption of organic compounds to black carbon, coal, and kerogen in sediments and soils: mechanisms and consequences for distribution, bioaccumulation, and biodegradation[J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39(18): 6881-6895.
 - [44] Zencak Z, Elmquist M, Oerjan Gustafsson O. Quantification and radiocarbon source apportionment of black carbon in atmospheric aerosols using the CTO-375 method[J]. *Atmos Environ*, 2007, 41(36): 7895-7906.
 - [45] FERMO P, PIAZZALUNGA A, VECCHI R, et al. A TGA/FT-IR study for OC and EC quantification applied to carbonaceous aerosol collected in Milan (Italy)[J]. *Atmos Chem Phys Discuss*, 2005, 5(4): 4335-4371.
 - [46] CUYPERS C, GROTENHUIS T, NIEROP K G J, et al. Amorphous and condensed organic matter domains: the effect of persulfate oxidation on the composition of soil/sediment organic matter[J]. *Chemosphere*, 2002, 48(9): 919-931.
 - [47] PLANTE A F, PERNES M, CHENU C. Changes in clay-associated organic matter quality in a C depletion sequence as measured by differential thermal analyses[J]. *Geoderma*, 2005, 129(3/4): 186-199.
 - [48] LOPEZ-CAPEL E, SOHI S P, GAUNT J L, et al. Use of thermogravimetry-differential scanning calorimetry to characterize modelable soil organic matter fractions[J]. *Soil Sci Soc Am J*, 2005, 69(1): 136-140.
 - [49] FERMO P, PIAZZALUNGA A, VECCHI R, et al. A TGA/FT-IR study for measuring OC and EC in aerosol samples[J]. *Atmos Chem Phys*, 2006, 6(1): 255-266.

- [50] HAMMES K, SCHMIDT MW I, SMERNIK RJ, 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 Biogeochem Cycles*, 2007, 21(3): GB3016.
- [51] OEN A M P, BREEDVELD G D, KALAITZIDIS S, et al. How quality and quantity of organic matter affect polycyclic aromatic hydrocarbon desorption from Norwegian harbor sediments[J]. *Environ Toxicol Chem*, 2006, 25(5): 1258-1267.
- [52] LEIFELD J. Thermal stability of black carbon characterised by oxidative differential scanning calorimetry[J]. *Org Geochem*, 2007, 38(1): 112-127.
- [53] SMITH DM, GRIFFIN JJ, GOLDBERG ED. Spectrometric method for the quantitative determination of elemental carbon[J]. *Anal Chem*, 1975, 47(2): 233-238.
- [54] EMILIANI C, PRICE D A, SEIPP J. Is the postglacial artificial? [M]//TAYLOR JR H P, O'NEIL JR, KAPLAN I R. Stable Isotope Geochemistry: a Tribute to Samuel Epstein. Canada: The Geochemical Society, Special, 1991: 229-231.
- [55] VERARDO DJ. Charcoal analysis in marine sediments[J]. *Limnol Oceanogr*, 1997, 42(1): 192-197.
- [56] SONG J, PENG P, HUANG W. Black carbon and kerogen in soils and sediments. 1. Quantification and characterization[J]. *Environ Sci Technol*, 2002, 36(18): 3960-3967.
- [57] WOLBACH WS, ANDERS E. Elemental carbon in sediments: determination and isotopic analysis in the presence of kerogen[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1989, 53(7): 1637-1647.
- [58] MIDDELBURG JJ, NIEUWENHUIZE J, VAN BREUGEL P. Black carbon in marine sediments[J]. *Mar Chem*, 1999, 65(3/4): 245-252.
- [59] WANG Q, LIU M, YU Y, et al. Black carbon in soils from different land use areas of Shanghai, China: level, sources and relationship with polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. *Appl Geochem*, 2014, 47: 36-43.
- [60] MASIELLO CA, DRUFFEL RM E, CURRIE LA. Radiocarbon measurements of black carbon in aerosols and ocean sediments[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2002, 66(6): 1025-1036.
- [61] RUMPEL C, ALEXIS M, CHABBI A, et al. Black carbon contribution to soil organic matter composition in tropical sloping land under slash and burn agriculture[J]. *Geoderma*, 2006, 130(1/2): 35-46.
- [62] MASIELLO CA. New directions in black carbon organic geochemistry[J]. *Mar Chem*, 2004, 92(1/2/3/4): 201-213.
- [63] LIM B, CACHIER H. Determination of black carbon by chemical oxidation and thermal treatment in recent marine and lake sediments and Cretaceous-Tertiary clays[J]. *Chem Geol*, 1996, 131(1/2/3/4): 143-154.
- [64] Haberstroh PR, BRANDES JA, GÉLINAS Y, et al. Chemical composition of the graphitic black carbon fraction in riverine and marine sediments at sub-micron scales using carbon X-ray spectromicroscopy[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2006, 70(6): 1483-1494.
- [65] LEHNDORFF E, ROTH PJ, CAO ZH, et al. Black carbon accrual during 2000 years of paddy-rice and non-paddy cropping in the Yangtze River Delta, China[J]. *Glob Chang Biol*, 2014, 20(6): 1968-1978.
- [66] SCHNEIDER MP W, HILF M, VOGT VF, et al. The benzene polycarboxylic acid (BPCA) pattern of wood pyrolyzed between 200°C and 1000°C[J]. *Org Geochem*, 2010, 41(10): 1082-1088.
- [67] BORCHARD N, LADD B, ESCHEMANN S, et al. Black carbon and soil properties at historical charcoal production sites in Germany[J]. *Geoderma*, 2014, 232-234: 236-242.
- [68] SÁNCHEZ-GARCÍA L, DE ANDRÉS JR, GÉLINAS Y, et al. Different pools of black carbon in sediments from the Gulf of Cádiz (SW Spain): method comparison and spatial distribution[J]. *Mar Chem*, 2013, 151: 13-22.
- [69] WIEDNER K, RUMPEL C, STEINER C, et al. Chemical evaluation of chars produced by thermochemical conversion (gasification, pyrolysis and hydrothermal carbonization) of agro-industrial biomass on a commercial scale[J]. *Biomass Bioenergy*, 2013, 59: 264-278.
- [70] GAVIÑO M, HERMOSIN B, VERGÈS-BELMIN V, et al. Composition of the black crusts from the Saint Denis Basilica, France, as revealed by gas chromatography-mass spectrometry[J]. *J Sep Sci*, 2004, 27(7/8): 513-523.
- [71] KHAN A L, JAFFÉ R, DING Y, et al. Dissolved black carbon in Antarctic lakes: chemical signatures of past and present sources[J]. *Geophys Res Lett*, 2016, 43(11): 5750-5757.
- [72] BRODOWSKI S, RODIONOV A, HAUMAIER L, et al. Revised black carbon assessment using benzene polycarboxylic acids[J]. *Org Geochem*, 2005, 36(9): 1299-1310.
- [73] KAPPENBERG A, BLÄSING M, LEHNDORFF E, et al. Black carbon assessment using benzene polycarboxylic acids: limitations for organic-rich matrices[J]. *Org Geochem*, 2016, 94: 47-51.
- [74] HANKE U M, WACKER L, HAGHIPOUR N, et al. Comprehensive radiocarbon analysis of benzene polycarboxylic acids (BPCAs) derived from pyrogenic carbon in environmental samples[J]. *Radiocarbon*, 2017, 59(4): 1103-1116.
- [75] WIEDEMEIER DB, LANG SQ, GIERGA M, et al. Characterization, quantification and compound-specific isotopic analysis of pyrogenic carbon using benzene polycarboxylic acids (Bpca) [J]. *J Vis Exp*, 2016(111): 53922.
- [76] MARQUES JS J, DITTMAR T, NIGGEMANN J, et al. Dissolved black carbon in the headwaters-to-ocean continuum of Paraíba do Sul River, Brazil[J]. *Front Earth Sci*, 2017, 5: 11.
- [77] COTRUFO MF, BOOT CM, KAMPF S, et al. Redistribution of pyrogenic carbon from hillslopes to stream corridors following a large montane wildfire[J]. *Global Biogeochem Cycles*, 2016, 30(9): 1348-1355.
- [78] SCHMIDT MW I, SKJEMSTAD JO, CZIMCZIK CI, et al. Comparative analysis of black carbon in soils[J]. *Global Biogeochem Cycles*, 2001, 15(1): 163-167.
- [79] ROTH PJ, LEHNDORFF E, BRODOWSKI S, et al. Differentiation of charcoal, soot and diagenetic carbon in soil: method comparison and perspectives[J]. *Org Geochem*, 2012, 46: 66-75.
- [80] POOT A, QUIK JT K, VELD H, et al. Quantification methods of Black Carbon: comparison of Rock-Eval analysis with traditional methods[J]. *J Chromatogr A*, 2009, 1216(3): 613-622.
- [81] GLASER B, HAUMAIER L, GUGGENBERGER G, et al. Black carbon in soils: the use of benzenecarboxylic acids as specific markers[J]. *Org Geochem*, 1998, 29(4): 811-819.
- [82] CZIMCZIK CI, PRESTON CM, SCHMIDT MW I, et al. How surface fire in Siberian Scots pine forests affects soil organic carbon in the forest floor: stocks, molecular structure, and conversion to black carbon (charcoal)[J]. *Global Biogeochem Cycles*, 2003, 17(1): 1020.
- [83] ZIOLKOWSKI LA, CHAMBERLIN AR, GREAVES J, et al. 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.
- [84] DITTMAR T. The molecular level determination of black carbon in marine dissolved organic matter[J]. *Org Geochem*, 2008, 39(4): 396-407.
- [85] SCHNEIDER MP W, SMITTENBERG RH, DITTMAR T, et al. Comparison of gas with liquid chromatography for the determination of benzenepolycarboxylic acids as molecular tracers of black carbon[J]. *Org Geochem*,

- 2011, 42(3): 275-282.
- [86] WIEDEMEIER DB, HILF MD, SMITTENBERG RH, et al. Improved assessment of pyrogenic carbon quantity and quality in environmental samples by high-performance liquid chromatography[J]. *J Chromatogr A*, 2013, 1304: 246-250.
- [87] CERECEDA-BALIC F, GORENA T, SOTO C, et al. Optical determination of black carbon mass concentrations in snow samples: a new analytical method[J]. *Sci Total Environ*, 2019, 697: 133934.
- [88] DE LA SOTA C, KANE M, MAZORRA J, et al. Intercomparison of methods to estimate black carbon emissions from cookstoves[J]. *Sci Total Environ*, 2017, 595: 886-893.
- [89] SAENEN ND, BOVÉ H, STEUWE C, et al. Children's urinary environmental carbon load: a novel marker reflecting residential ambient air pollution exposure?[J]. *Am J Respir Crit Care Med*, 2017, 196(7): 873-881.
- [90] BOVÉ H, BONGAERTS E, SLENDERS E, et al. Ambient black carbon particles reach the fetal side of human placenta[J]. *Nat Commun*, 2019, 10(1): 3866.
- [91] HERINGA MB, PETERS RJ B, BLEYS RL AW, et al. Detection of titanium particles in human liver and spleen and possible health implications[J]. *Part Fibre Toxicol*, 2018, 15(1): 15.
- [92] YANG YS S, ATUKORALE PU, MOYNIHAN KD, et al. High-throughput quantitation of inorganic nanoparticle biodistribution at the single-cell level using mass cytometry[J]. *Nat Commun*, 2017, 8: 14069.
- [93] IVASK A, MITCHELL AJ, HOPE CM, et al. Single cell level quantification of nanoparticle-cell interactions using mass cytometry[J]. *Anal Chem*, 2017, 89(16): 8228-8232.
- [94] GEORGANTZOPOULOU A, SERCHI T, CAMBIER S, et al. Effects of silver nanoparticles and ions on a co-culture model for the gastrointestinal epithelium[J]. *Part Fibre Toxicol*, 2016, 13: 9.
- [95] MEHENNAOUI K, GEORGANTZOPOULOU A, FELTEN V, et al. *Gammarus fossarum* (Crustacea, Amphipoda) as a model organism to study the effects of silver nanoparticles[J]. *Sci Total Environ*, 2016, 566-567: 1649-1659.
- [96] LOPES VR, LOITTO V, AUDINOT JN, et al. Dose-dependent autophagic effect of titanium dioxide nanoparticles in human HaCaT cells at non-cytotoxic levels[J]. *J Nanobiotechnol*, 2016, 14: 22.
- [97] BALDELLI A, TRIVANOVIC U, SIPKENS TA, et al. On determining soot maturity: a review of the role of microscopy- and spectroscopy-based techniques[J]. *Chemosphere*, 2020, 252: 126532.

(英文编辑: 汪源; 责任编辑: 王晓宇)

· 告知栏 ·

喜讯:《环境与职业医学》被 EBSCO 数据库收录

2021 年 7 月 20 日,《环境与职业医学》编辑部接到美国 EBSCO 信息服务部通知,本刊已正式被 EBSCO 数据库收录。

EBSCO 数据库是目前世界上最大的多学科学术期刊数据库和综合性商业资源全文数据库,已经被多个科研机构 and 高校图书馆订购使用,全球 83.3% 的高校图书馆均将 EBSCOhost 列为首选的电子文献检索。现已开发 400 多个在线文献数据库,满足各类型机构的信息需求已达 70 余年,收录全球各种期刊逾 26 万种,全球 11 万 5 千多家机构选用 EBSCO 的产品与服务,每天在 EBSCO 平台上进行的检索达一亿七千五百万次。

《环境与职业医学》由上海市疾病预防控制中心主办,主要着眼于发表环境因素(自然、社会)、职业因素与人群健康的流行病学、毒理学内容的重要研究,以刊登中文文献为主(含英文摘要),月刊。所有被录用的稿件均经过同行专家评议。目前保持 CSCD(核心库)、北大核心、科技核心全收录。杂志主页: www.jeom.org。

作为中文期刊,《环境与职业医学》提供 700 字左右英文长摘要。被 EBSCO 文献数据库收录,意味着本刊在论文编写格式和数据处理的标准化和规范化要求与国际文献接轨,促进了本刊发表论文的国际化传播力度,可进一步提高作者及其工作单位在国内外的学术地位。

特别感谢支持《环境与职业医学》的各位专家、作者及读者,我们将不忘初心、砥砺前行!

《环境与职业医学》编辑部

2022 年 1 月 25 日