

大气污染物中 2-甲基丁四醇硫酸酯的质谱解析

杨颜¹, 汪午^{2*}

(1. 安徽省巢湖市环境保护监测站, 安徽巢湖 238000; 2. 上海大学环境污染与健康研究所, 上海 200444)

摘要 利用液相色谱/负离子电喷雾质谱(LC/(-)ESI-MS)技术,对受到人类活动影响的上海崇明东平国家森林公园的大气样品进行了研究。成功分离到异戊二烯主要的光氧化产物,非对映异构体 2-甲基丁四醇和大气中的 SO₂ 结合生成的有机硫酸酯类化合物。采用质谱解析法鉴定了 2 种构型(*erythro*-、*threo*-)-2-甲基丁四醇硫酸酯的结构。

关键词 有机硫酸酯; 2-甲基丁四醇; 液相色谱/负离子电喷雾质谱(LC/(-)ESI-MS)

中图分类号 X513 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2016)16-007-02

Mass Spectrometry of 2-Methyltetrol-organosulfates in Atmospheric Pollutant

YANG Yan¹, WANG Wu^{2*} (1. Chaohu Environmental Protection Monitoring Station in Anhui Province, Chaohu, Anhui 200032; 2. Institute of Environmental Pollution and Health, Shanghai University, Shanghai 200444)

Abstract The liquid chromatography/negative ion electrospray ionization mass spectrometry (LC/(-)ESI-MS) was used to analyze an aerosol sample collected from Dongping National Forest Park in Chongming influenced by anthropogenic activities. Diastereoisomeric organosulfates formed from the chemical reaction of SO₂ and 2-methyltetrols which are the major markers of isoprene secondary organic aerosol were found and separated. Taking the previous information into account, *erythro*- and *threo*-2-methyltetrol organosulfates were characterized based on mass spectral fragmentation.

Key words Organo-sulfate; 2-methyltetrols; Liquid chromatography/negative ion electrospray ionization mass spectrometry (LC/(-)ESI-MS)

森林植被向大气释放大量的异戊二烯,在全球范围内年释放量约为 500 Tg,几乎占植物源挥发性有机化合物(Biogenic volatile organic compounds, BVOC)的 50%^[1]。其不饱和和键具有很高的反应活性,与大气中主要的氧化剂(·OH、NO₃ 自由基、O₃ 等),生成以 2-甲基丁四醇为代表的难挥发性有机化合物,形成生物源二次有机气溶胶(Biogenic secondary organic aerosols, BSOA),BSOA 占据大气细粒子 PM_{2.5} 的 20%~90%。在受人类活动(工业、燃煤、机动车排放等)影响的地区,大气中含有相当浓度的 SO₂。最近的研究发现,在植被较为丰富的人类活动区域,BSOA 和 SO₂ 进一步结合,生成极性有机硫酸酯类化合物(Organosulfates, OS)^[2-3]。由于这类化学物的高含氧特征和离子态化学结构,可以增强气溶胶的吸湿性和作为云凝结核的活性,从而对全球气候产生影响。但是,由于 OS 成分的高度复杂性,人们对其化学结构和形成机理的了解都很少^[4]。笔者针对 OS 的化学特征,采用液相色谱/负离子电喷雾质谱系统(Liquid chromatography/negative ion electrospray ionization mass spectrometry, LC/(-)ESI-MS),对上海崇明东平国家森林公园的大气样品进行了研究。

1 材料与方法

1.1 主要仪器与装置 LXQ 液相色谱/负离子电喷雾质谱系统(Thermo Scientific, USA);液相色谱柱为 Hypersil C₁₈ Gold 柱(150 mm × 2.1 mm, 3 μm)(Thermo Scientific, PA, USA)。

1.2 主要材料与试剂 乙腈(HPLC 纯)和甲醇(ULC/MS

级)均购自 Biosolve NV (Valkenswaard, The Netherlands);高纯水(18.2 MΩ·cm),由 Milli-Q 纯水机(Millipore, Bedford, MA, USA)制得。

1.3 试验方法

1.3.1 液相色谱条件。流动相为水和乙腈,洗脱梯度为 3% 水保持 10 min,15 min 内升至 87%,保持 25 min,再在 10 min 内降至 3% 保持 10 min;整个洗脱时间为 70 min。流速为 0.2 mL/min;进样量为 5 μL。

1.3.2 质谱条件。鞘气和辅助气均为 N₂,流速分别为 50 和 5 流量单位(Arbitrary units);喷雾电压为 -4.5 kV;毛细管温度为 350 °C;最大粒子进样时间为 200 ms。Xcalibur 2.0 工作站。

1.4 大气样品采集与处理 使用大流量采样器(Anderson, USA)采集 PM_{2.5} 样品,流量为 1.13 m³/min;采样地点为上海崇明东平国家森林公园(121°40'E, 30°50'N);采样时间为 2006 年 6 月。具体采样方法参考 Wang W 等^[5]的方法。样品用甲醇超声提取,备用。

2 结果与分析

从图 1 可以看出,基峰色谱图(Base peak chromatograms, BPC)和选择离子 *m/z* 195 和 *m/z* 215 的色谱图(Extracted ion chromatograms, EIC)均为处于较高浓度水平的化合物。其中,*m/z* 195 为硫酸的 [2M-H]⁻ 结构形式(保留时间为 9.99 min),可见样品含有大量的硫酸,与该地区环境监测站测得的大气中含较高浓度 SO₂ 的结果^[5]相符;*m/z* 215 呈现 2 个峰,为同分异构体,保留时间分别为 4.26 和 4.87 min,达到了良好的基线分离,则对应于异戊二烯光氧化产物示踪物 2-甲基丁四醇硫酸酯。

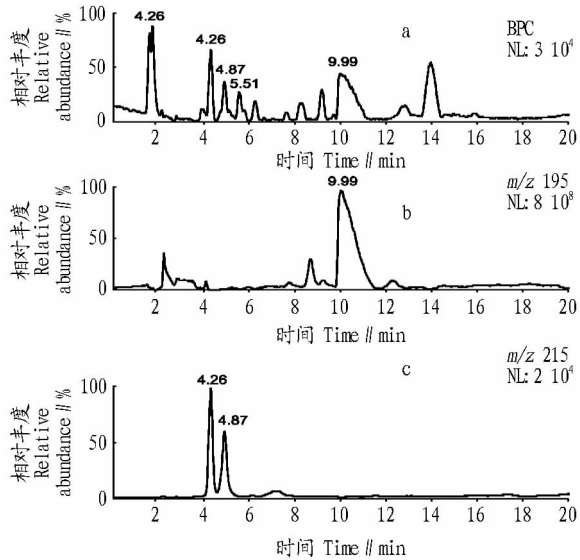
由于该地区植被丰富,大气样品中含有较高浓度的异戊二烯光氧化产物 2-甲基丁四醇。该化合物的分子结构中存在手性碳原子,经三甲基硅烷化衍生后,在气相色谱上呈现

基金项目 国家自然科学基金项目(21377078)。

作者简介 杨颜(1986-),男,安徽舒城人,助理工程师,从事环境工程研究。*通讯作者,研究员,博士,从事大气化学方面的研究。

收稿日期 2016-05-01

threo-和*erythro*-2个构型的非对映异构体峰,其丰度比约为1:3。在目前的液相色谱条件下,2-甲基丁四醇硫酸酯非对映异构体的出峰顺序应颠倒,为*erythro*-*threo*,见图1 EIC m/z 215,其丰度比与气相色谱结果相似,约为3:1。



注:a. 大气样品;b. 硫酸;c. 2-甲基丁四醇硫酸酯。

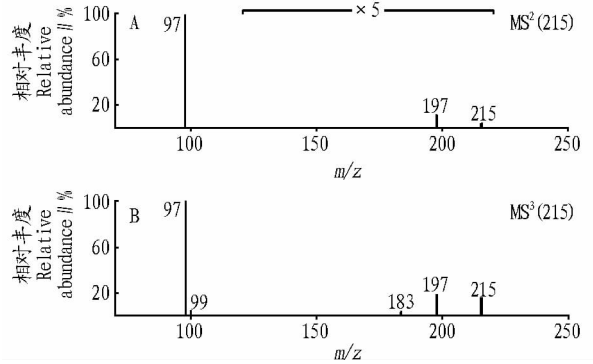
ote: a. Atmospheric sample; b. Sulphuric acid; c. 2-methyltetrol OSs.

图1 取自上海崇明东平国家森林公园的大气样品的LC/(-)ESI-MS色谱图谱

Fig. 1 LC/(-)ESI-MS chromatographic data of the aerosol sample collected from Dongping National Forest Park in Chongming, Shanghai

从图2可以看出,保留时间分别为4.26和4.87 min的2-甲基丁四醇硫酸酯的2个异构体的裂解碎片峰基本一致,只有个别碎片的相对丰度(Relative abundance, RA)略有

差别,这是非对映异构体的典型质谱特征^[6]。由此可见,较晚馏出的*threo*-构型的分子的母离子 m/z 215的相对丰度(RA)高于*erythro*-构型(在5倍以上),因为*threo*-构型分子在离子阱中受碰撞激发后形成相对较为稳定的结构,这与Wang W等^[6]的研究结果相一致。



注:A. *erythro*-构型的2-甲基丁四醇硫酸酯,保留时间4.26 min;

B. *threo*-构型的2-甲基丁四醇硫酸酯,保留时间4.87 min。

Note: A. *erythro* type 2-methyltetrol OSs with retention time 4.26 min; B. *threo* type 2-methyltetrol OSs with retention time 4.87 min.

图2 2种构型2-甲基丁四醇硫酸酯的质谱解析

Fig. 2 Mass spectrometry of 2 types of 2-methyltetrol OSs

2-甲基丁四醇硫酸酯(保留时间分别为4.26和4.87 min)的特征离子裂解方式推测如下:母离子 m/z 215上的OS基团经重排,形成硫酸碎片离子 m/z 97,为基峰;也可以通过失去1分子水或甲醇,分别生成 m/z 197和 m/z 183;碎片 m/z 99可通过 m/z 197发生重排后失去一分子硫酸后产生。具体流程见图3。

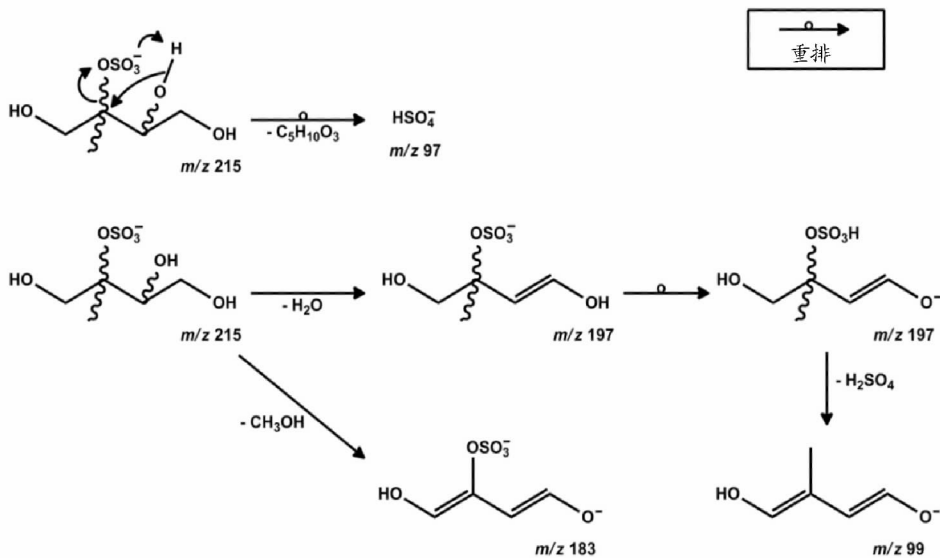


图3 2-甲基丁四醇硫酸酯的特征离子裂解过程

Fig. 3 Characteristic ion pyrolysis process of 2-methyltetrol OSs

3 结论

笔者利用LC/(-)ESI-MS技术对富含2-甲基丁四醇

和SO₂的大气样品进行了再分析,结合之前的研究结果,对

(下转第13页)

物物种丰富度显著相关^[19]。

隐芽植物物种丰富度虽然与海拔高差相关,但海拔高差解释力仅为 25.8%;1 年生植物物种丰富度与气候因子和生境异质性变量相关性较低,解释力都小于 10%。这是由于隐芽植物和 1 年生植物多是林下草本层植物,尽管海拔是主导的影响因子,但因森林内部环境的差异,也会在一定程度上影响草本植物的分布,林冠郁闭度通过诸如光照、局部温湿度、紫外线强度等方面的差异对草本植物分布产生明显影响^[18]。尤其在山区,坡向等小地形因子决定了局部生境的气候条件,因为它控制了地表的光、热、水等生态环境条件,所以能在一定程度上间接地反映土壤性质养分的空间差异^[20],对林下草本层植物分布格局有较好的解释力^[21],所以隐芽植物与海拔高差相关性较低。1 年生植物能在一个生长季甚至更短的时间内完成其生活史,而以种子的形式(休眠状态)渡过不利其生长的季节和年份,许多 1 年生植物采取这种适应方式,利用降水较丰富的年份或季节甚至一个短暂的时期完成其整个生活周期,成为荒漠地区最具适应性的类型^[17]。

4 结论

根据 Raunkiaer 生活型分类系统对华北地区 30 个自然保护区植被类型进行分类统计,得到华北地区生活型谱以高位芽植物为主(占 46.04%),其次是隐芽植物(占 41.40%)和地面芽植物(占 32.86%),地上芽植物和 1 年生植物比较贫乏。对生活型物种丰富度与环境因子进行回归分析,发现华北地区植物生活型物种多样性主要受生境异质性和气候因子的共同影响,高位芽植物物种丰富度与海拔高差和最冷月均温相关,地上芽植物、地面芽植物以及隐芽植物物种丰富度均只与海拔高差相关,1 年生植物物种丰富度与各因子的相关性都较小。因此,海拔高差是华北地区生活型物种丰富度的主要影响因子,对高位芽植物、地上芽植物、地面芽植物和隐芽植物物种丰富度解释力分别为 51.2%、42.3%、42.2% 和 25.8%,即生境异质性是影响华北地区植物生活型物种丰富度分布格局的主要因素。

(上接第 8 页)

基线分离的 2 种非对映异构体(*erythro*-、*threo*-)2-甲基丁四醇硫酸酯进行了质谱解析。大气样品中除了硫酸和 2-甲基丁四醇硫酸酯,还有其他未知化合物,有待进一步研究。

参考文献

- [1] GUENTHER A, KARL T, HARLEY P, et al. Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature)[J]. *Atmos Chem Phys*, 2006, 6: 3181–3210.
- [2] SURRETT J D, CHAN A W H, EDDINGSAAS N C, et al. Reactive intermediates revealed in secondary organic aerosol formation from isoprene[J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2010, 107: 6640–6645.

参考文献

- [1] ELLENBERG D, MUELLER-DOMBOIS D. *Aims and methods of vegetation ecology*[M]. New York, NY: Wiley, 1974.
- [2] WHITTAKER R H. *Communities and ecosystems*[M]. New York: Macmillan Company, 1970.
- [3] 高贤明, 陈灵芝. 植物生活型分类系统的修订及中国暖温带森林植物生活型谱分析[J]. *植物学报*, 1998, 40(6): 553–559.
- [4] 张木明, 陈北光. 粤北小红栎林的群落特征[J]. *华南农业大学学报*, 2001, 22(3): 9–12.
- [5] 方全, 刘以珍, 林朝晖, 等. 云居山栓皮栎群落特征及多样性研究[J]. *植物科学学报*, 2015, 33(3): 311–319.
- [6] 雷泞菲, 苏智先, 宋会兴, 等. 缙云山常绿阔叶林不同演替阶段植物生活型谱比较研究[J]. *应用生态学报*, 2002, 13(3): 267–270.
- [7] 江洪. 东灵山植物群落生活型谱的比较研究[J]. *植物学报*, 1994, 36(11): 884–894.
- [8] 冯建孟. 中国种子植物物种多样性的大尺度分布格局及其气候解释[J]. *生物多样性*, 2008, 16(5): 470–476.
- [9] 刘斌, 孙艳玲, 王中良, 等. 华北地区植被覆盖变化及其影响因子的相对作用分析[J]. *自然资源学报*, 2015, 30(1): 12–23.
- [10] 赵舒怡, 宫兆宁, 刘旭颖. 2001–2013 年华北地区植被覆盖度与干旱条件的相关分析[J]. *地理学报*, 2015, 70(5): 717–729.
- [11] RAUNKIR C. *The life forms of plants and statistical plant geography*[M]. Oxford: Clarendon Press, 1934.
- [12] HIJMANS R J, CAMERON S E, PARRA J L, et al. Very high resolution interpolated climate surfaces for global land areas[J]. *International journal of climatology*, 2005, 25(15): 1965–1978.
- [13] SARMIENTO L, LLAMBI L D, ESCLONA A, et al. Vegetation patterns, regeneration rates and divergence in an old-field succession of the high tropical Andes[J]. *Plant ecology*, 2003, 166(1): 145–156.
- [14] 夏亚军. 雾灵山植物生活型研究[J]. *河北林果研究*, 2010, 25(3): 264–267.
- [15] 于顺利, 陈灵芝. 东北地区蒙古栎群落生物型谱比较[J]. *林业科学*, 2000, 36(3): 118–121.
- [16] 刘守江, 苏智先, 张璟霞, 等. 陆地植物群落生活型研究进展[J]. *四川师范学院学报(自然科学版)*, 2003, 24(2): 155–159.
- [17] 郭柯, 郑度, 李渤生. 喀喇昆仑山—昆仑山地区植物的生活型组成[J]. *植物生态学报*, 1998, 22(1): 51–59.
- [18] 郝占庆, 郭水良. 长白山北坡草本植物分布与环境关系的典范对应分析[J]. *生态学报*, 2004, 23(10): 2000–2008.
- [19] ZHAO S, FANG J. Patterns of species richness for vascular plants in China's nature reserves[J]. *Diversity and distributions*, 2006, 12(4): 364–372.
- [20] CHEN Z S, HSIEH C F, JIANG F Y, et al. Relations of soil properties to topography and vegetation in a subtropical rain forest in southern Taiwan[J]. *Plant ecology*, 1997, 132(2): 229–241.
- [21] 沈泽昊, 张新时, 金义兴. 地形对亚热带山地景观尺度植被格局影响的梯度分析[J]. *植物生态学报*, 2000, 24(4): 430–435.

- [3] SHALAMZARI M, RYABTSOVA O, KAHNT A, et al. Mass spectrometric characterization of organosulfates related to secondary organic aerosol from isoprene[J]. *Rapid commun mass spectrom*, 2013, 27: 784–788.
- [4] LIN P, YU J Z, ENGLING G, et al. Organosulfates in humic-like substance fraction isolated from aerosols at seven locations in east asia: A study by ultra-high-resolution mass spectrometry[J]. *Environ Sci Technol*, 2012, 46: 13118–13127.
- [5] WANG W, WU M, LI L, et al. Polar organic tracers in PM_{2.5} aerosols from forests in eastern China[J]. *Atmos Chem Phys*, 2008, 8: 7507–7518.
- [6] WANG W, VAS G, DOMMISSE R, et al. Fragmentation study of diastereoisomeric 2 methyltetrols, oxidation products of isoprene, as their trimethylsilyl ethers using gas chromatography/ion trap mass spectrometry[J]. *Rapid commun mass spectrom*, 2004, 18: 1787–1797.