

卢晓航,韩雯,王振东,等.高盐地下卤水中VOCs的GC-MS与GC-IMS联用检测与鉴别分析研究[J].盐湖研究,2025,33(6):55-63.
Lu X H, Han W, Wang Z D, et al. Combined GC-MS and GC-IMS analysis of VOCs in hypersaline underground brine: Detection and identification study[J]. Journal of Salt Lake Research, 2025, 33(6): 55-63.
DOI: 10.3724/j.yhyj.2025066
CSTR: 32273.14.j.yhyj.2025066

高盐地下卤水中VOCs的GC-MS与GC-IMS 联用检测与鉴别分析研究

卢晓航¹, 韩雯², 王振东³, 时贞³, 马英^{3*}, 马云麒⁴, 韩凤清^{4*}

(1. 青海大学三江源生态与高原农牧业国家重点实验室, 青海 西宁 810016; 2. 韩国首尔大学, 韩国, 首尔; 3. 青海省地质调查局, 青海 西宁 810000; 4. 中国科学院青海盐湖研究所, 盐湖资源绿色高值利用重点实验室, 青海 西宁 810008)

摘要:针对深层卤水体系挥发性有机质(VOCs)的定性和半定量的分析问题,文章选用了气相色谱-质谱联用(GC-MS)、气相色谱-离子迁移谱(GC-IMS)两种联测仪器分析方法,系统分析对比、解析了地下水复杂样品中VOCs的组分特征与空间差异性。结果显示,GC-MS共识别出204种碳链范围为C₄~C₂₁的中高分子量有机物,具备良好的组分覆盖与定性能力;GC-IMS检测到25种C₂~C₈小分子化合物,能够快速构建样品指纹图谱,实现对不同水文单元样品的可视化区分。对比分析了2个深层卤水样品B1和B2在组分谱图上的差异,反映出深层卤水系统内部存在一定的空间分异性及物质来源差别。两种技术在检测范围、分子量识别能力与数据解析方式等方面具有显著互补性,联合应用显著提升了深层卤水VOCs的检测广度与分辨深度。研究展示了GC-MS与GC-IMS在高盐复杂基质中协同表征挥发性有机质的潜在联系,为此类高盐度体系中VOCs的精准分析提供了科学依据。

关键词:挥发性有机质;高盐地下卤水;GC-MS;GC-IMS;溯源

中图分类号:O657.3;TS311

文献标志码:A

文章编号:1008-858X(2025)06-0055-09

柴达木盆地处于青藏高原东北部,是我国最大的内陆干旱区之一。受高原构造背景和极端干旱气候的双重影响,该区域不仅成为我国盐湖资源最为丰富的分布区,也蕴藏着大量独特的深层地下卤水资源^[1]。柴达木盆地深部砂砾型含水层中的卤水,具有高盐分、高矿物质浓度的特点,富含钾、镁、钠、硼等多种有经济价值的无机元素。相较于地表盐湖卤水,深层卤水富水性更强,结盐程度较低,开发利用潜力更大^[2]。

近年来,随着深层卤水资源开发技术的不断进步,地球化学特征成为研究热点。然而,当前研究多集中于无机成分的提取和利用^[3,4],对其所含有机物的来源、组成及环境意义关注较少。实际上,深层卤水中所含的有机质不仅对该区域的生物地球化学过程具有指示意义,也可能揭示极端环境下有机质迁移与转化的机制。已有研究指出,柴达木盆地的深

部地下水中TDS含量远高于海水,但低于晶间卤水和盐湖卤水,表现出独特的地球化学演化特征^[5]。

挥发性有机化合物(VOCs)作为一种重要的微量有机组分,近年来在环境科学和地球化学研究中受到广泛关注^[6,7]。VOCs不仅在大气环境中扮演重要角色,影响区域气候、生态系统以及生物多样性^[8],其在极端环境中的组成、来源及环境行为同样具有重要科学价值。特别是在高盐、高矿化度的深层卤水系统中,VOCs的赋存状态及其与环境因子(如温度、盐度、pH等)的耦合关系仍缺乏系统研究^[9]。目前,关于深层卤水中VOCs的种类、分布特征及其潜在环境功能的研究仍属空白,尤其在柴达木盆地这一独特的地质背景下,相关数据极为稀缺。

因此,本研究拟采用GC-MS和GC-IMS联用技术,对柴达木盆地深层卤水中的VOCs进行定性与

收稿日期:2025-07-08;修回日期:2025-08-27

基金项目:青海省重点研发与转化计划项目(2024-QY-207)

作者简介:卢晓航(1988—),男,博士,助理研究员,研究方向:有机地球化学。Email:luxiaohang6069@gmail.com。

通信作者:韩凤清(1963—),男,研究员,主要从事盐类地球化学和矿床学的研究工作。Email:hanfq@isl.ac.cn。

马英(1989—),男,高级工程师,主要从事地质工程的研究工作。Email:QM113209780233@163.com。

定量分析,系统揭示其组分特征与分布规律,探讨其与环境因子之间的关系。本研究从有机角度出发,对高盐地下卤水中 VOCs 的组成特征及其可能的物质来源进行了初步探讨,可为深层卤水成因机制提供一定的有机地球化学依据。GC-MS 和 GC-IMS 联用技术在 VOCs 的识别与分析方面展现出一定应用潜力,可为高盐度样品的深度分析提供可靠的技术支撑。

1 方法

1.1 样品采集

采集样品来自柴达木盆地西部的深层卤水,选取 B1(1 120.00 m)和 B2(1 122.00 m)两个钻孔作为样品来源,其基本水质参数如表 1 所示。采样点位于盆地内部盐碱地区域,具有典型的极端环境特征,具体采样地点如图 1 所示。

表 1 不同深层卤水的水质参数

Table 1 Water quality parameters of different deep brine					
样品	水化学类型	矿化度/(g·L ⁻¹)	pH 值	孔隙度/%	密度/(g·cm ⁻³)
B1	氯化物型	302.65	7.61	33.83	1.150
B2	氯化物型	250.26	7.20	29.17	1.165

数据来源:青海省茫崖市马海地区砂砾孔隙卤水钾矿普查报告

采用深层钻孔抽水采样法,从地底深处抽取卤水样品。根据区域水文地质特征和地理分布情况选择钻孔,确保能够代表柴达木盆地西部深层卤水的典型特征。为避免外界污染,采样瓶经过严格的清洁和消毒,确保样品未受到外界因素的干扰。每个采样点分别采集了 5 L 样品,采集前用卤水清洗采样瓶 3 次,采集过程中注重保持水样的原始状态。

所有样品采集后立即转移至冷藏箱中保存,然后

运回实验室保存于冰箱,温度控制在 4℃以内,避免样品的挥发性成分发生变化。深层卤水样品均采用过滤处理,去除悬浮物和杂质,以确保后续 GC-MS 和 GC-IMS 分析的准确性。所有样品在分析前未进行任何化学处理,以确保挥发性有机化合物的完整性。

1.2 分析方法

1.2.1 GC-MS 分析

本研究采用 GC-MS 分析柴达木盆地深层卤水中的挥发性有机化合物(VOCs),GC-MS 系统的检出限(LOD)为 1 μg/L,质量分辨率为 0.01 Da。通过与 NIST 数据库中化合物的保留指数及质谱碎片匹配进行定性,能够保证所检测化合物的可靠性。

本研究采用的 GC-MS 主要仪器为:气相色谱仪(7890B, Agilent)、质谱仪(Pegasus BT, LECO)、色谱柱(DB-WAX(30 m×0.25 mm×0.25 μm), Agilent)、固相微萃取设备(CTC 三位一体自动进样器)。

取适量样品加入 20 mL Agilent 顶空瓶中,旋紧瓶盖,然后将顶空瓶置于进样托盘上。SPME 萃取头为 DVB/CAR/PDMS 50/30 μm, 2 cm, 萃取温度为 80℃。采用的载气为氦气,流速为 1.0 mL/min。进样口和离子源温度分别为 245℃和 220℃。柱箱程序设定为:初温 40℃保持 3 min,随后以 10℃/min 的速率升至 230℃,并在此温度下维持 6 min。分析在全扫描模式(*m/z* 35-450)下进行,电离电压为 70 eV,扫描速率为 15 spectra/sec。为减少仪器检测信号波动带来的影响,样本采用随机顺序连续进样。在样本队列中插入 QC 样品,用于监测和评价系统的稳定性及实验数据的可靠性。实验结果表明,QC 样本间的相关性系数均大于 0.90,显示出较好的重复性。同时,在 QC 样本中,RSD≤30%的峰数占总峰数的比例超过 70%,进一步说明仪器分析系统具有较高的稳定性,所得数据能够满足后续分析比较的需求。

本研究的深层卤水样品 TDS 含量均大于 300 g/L,属于高盐基质水体。安捷伦科技有限公司提供的应用简报《在 SPME 顶空应用中使用盐提高分析物浓度》以及已有参考文献^[10]表明,盐度会提高 SPME 对挥发性有机质的敏感度,促进挥发性有机质向顶空的释放。因此,本研究中的高盐度水体在一定程度上有利于挥发性有机质的分析。

1.2.2 GC-IMS 分析

为了进一步补充 GC-MS 分析的结果,本研究随后采用了 GC-IMS,这是一种新兴的分析技术,能够

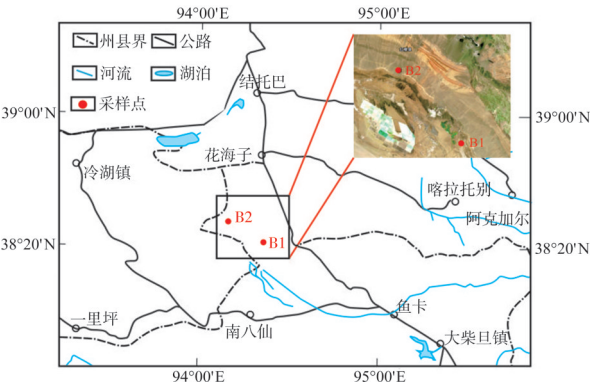


图 1 采样点示意图

Fig. 1 Schematic diagram of sampling points

提供更高灵敏度的 VOCs 分析,特别适合分析低浓度挥发性物质。GC-IMS 的检出限(LOD) $\leq 0.54 \mu\text{g/L}$,迁移时间重现性 RSD $< 1.00\%$,峰高重现性 SD $< 3.00\%$,表明该方法具有较好的灵敏度和重复性。由于本研究侧重于相对比较和谱图特征识别,采用上述参数可满足研究目的。

本研究采用的 GC-IMS 设备主要为:Flavour-Spec® 气相离子迁移谱,G.A.S. 公司(德国,Dortmund),该设备配备有 CTC-PAL 3 静态顶空自动进样系统(CTC Analytics AG,瑞士 Zwinge 公司),并借助于 VOCal(版本 0.4.03,G.A.S. 公司,德国,Dortmund)进行数据采集和处理。采用的 20 mL 顶空瓶由山东海能科学仪器有限公司提供,色谱分离采用 MXT-5 毛细管柱(15 m $\times$ 0.53 mm,膜厚 1.0 μm ,美国 Restek 公司)。

将 5.0 mL 样品移入顶空瓶中,顶空进样条件如下:孵育温度为 60 $^{\circ}\text{C}$,时间为 20 min;瓶体以 500 r/min 的速度旋转;进样体积为 500 μL ,不分流进样;进样针温度为 85 $^{\circ}\text{C}$ 。每个样品进行三次平行测定。

GC 条件:温度为 60 $^{\circ}\text{C}$;载气为高纯氮气(纯度 $\geq 99.999\%$);程序升压设定为:初始流量 2.0 mL/min 保持 2 min,在 8 min 内线性增至 10.0 mL/min,在 10 min 内线性增至 100.0 mL/min,在 10 min 内线性增至 150.0 mL/min。色谱运行时间:30 min;进样口温度:80 $^{\circ}\text{C}$ 。

IMS 条件:电离源:氙源(3 H);迁移管长度:53 mm;电场强度:500 V/cm;迁移管温度:45 $^{\circ}\text{C}$;漂移气:高纯氮气(纯度 $\geq 99.999\%$);流速:75 mL/min;正离子模式。

1.2.3 数据分析方法

GC-MS 数据处理:原始数据采用 ChromaTOF 软件(V4.71,LECO)处理,包括基线去噪和平滑处理、峰提取、解卷积、峰对齐等步骤。化合物鉴定基于 NIST 数据库中代谢物的 FAMES 保留指数和碎片离子谱图进行匹配识别,后续数据分析采用 R 语言及其相关软件包进行统计分析。

GC-IMS 数据处理:检测 6 种酮的混标,建立保留时间和保留指数的校准曲线,随后通过目标物的保留时间计算出该物质的保留指数,使用 VOCal 软件内置的 GC 保留指数(NIST 2020)数据库和 IMS 迁移时间数据库检索和比对,对目标物进行定性分析。利用 VOCal 数据处理软件中的 Reporter、Gallery Plot 和 Dynamic PCA 等插件分别生成挥发性成

分的三维谱图、二维谱图、差异谱图、指纹图谱及 PCA 图。

本研究中 GC-MS 与 GC-IMS 方法主要用于挥发性有机物(VOCs)的谱图特征识别与样品间相对差异比较。所采用的定性结果基于保留时间(GC-IMS)或保留指数及碎片离子图谱(GC-MS)与标准数据库的匹配,并辅以方法学性能参数(LOD、重复性、稳定性等)的验证。由于深层卤水中的 VOCs 丰度普遍较低且部分化合物属于初筛判定,本研究主要聚焦于定性和相对比较分析,其结果能够满足研究目的。后续工作中,我们将进一步拓展定量准确性与标准验证,提升分析的系统性和可比性。

2 结果与分析

2.1 GC-MS 分析结果

2.1.1 GC-MS 挥发性成分分析

采用 GC-MS 对深层卤水挥发性化合物进行定性定量分析。不同钻孔采取的样品共检测出 204 种挥发性化合物,VOCs 碳链长度均在 $\text{C}_4 \sim \text{C}_{21}$ 范围内,包括 30 种烷烃、30 种酯类、24 种醇类、22 种烯烃、17 种苯类、17 种卤代化合物、17 种氮化合物、12 种酮类、10 种醛类、7 种呋喃类、6 种酸类、3 种环氧物、3 种醚类、2 种磺基化合物、1 种炔烃、1 种碳氢化合物(双烯烃)、1 种内酯类以及 1 种芳香性多烯烃(含 5 个 $\text{C}=\text{C}$ 键)(图 2)。

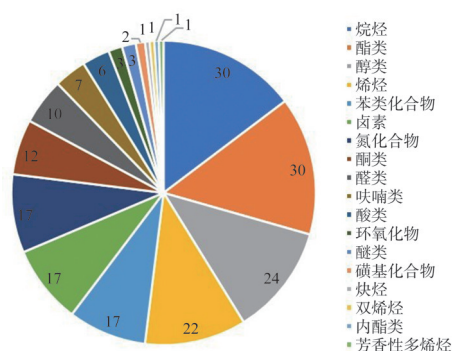


图 2 深层卤水不同种类 VOCs 数量占比

Fig. 2 Proportion of different types of VOCs in deep brine

2.1.2 不同样品中挥发性有机质分布和差异

不同地区样品中 VOCs 含量如图 3 所示。其中 B1 样品中酯类(11.54%)和卤代化合物(7.55%)含量明显要比 B2(9.51%,5.91%)中含量高;而 B2 中酮类物质(19.97%)和苯类化合物(10.91%)含量比 B1(16.43%,8.25%)含量高;其余有机质种类含量差别不大($< 1\%$)。

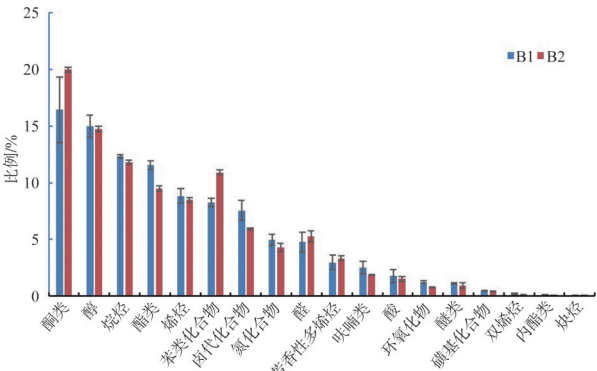


图3 不同种类VOCs含量占比(GC-MS)
Fig. 3 Proportion of different types of VOCs content (GC-MS)

对于不同样品中 VOCs 的差异特征,采用 OPLS-DA 模型得到变量权重值 (Variable Importance for the Projection, VIP),筛选出 OPLS-DA VIP > 1 和 $P < 0.05$ 的差异物质,结果如图 4 所示。不同样品中差异物质有 13 种,包括 1 种醇类、2 种烷烃、1 种烯烃、2 种苯类化合物、2 种酯类、3 种卤代化合物、1 种酮类和 1 种氮化合物。

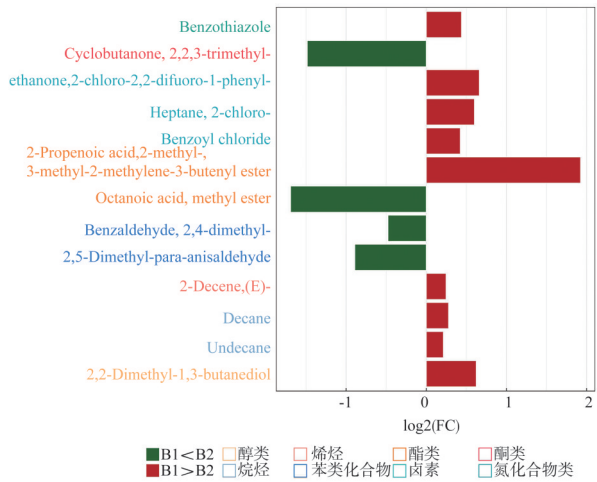


图4 显著性差异有机质差异倍数分析
Fig. 4 Analysis of the fold difference of significant difference in organic matter

2.2 GC-IMS分析结果

2.2.1 GC-IMS 挥发性成分分析

采用 GC-IMS 对深层卤水挥发性化合物进行定性定量分析,每个样品设置 3 组平行实验,主要特征峰的保留时间和迁移时间的 RSD 值均低于 1%,表明方法重复性良好。如图 5 所示,不同钻孔采取的样品共分析出 44 个峰。图中纵坐标代表气相色谱的保留时间(s),横坐标代表相对迁移时间(归一化

处理,a.u.),RIP 峰两侧的每一个点代表一种挥发性有机物。颜色代表物质的峰强度,从蓝色到红色,颜色越深表示峰强度越大。图谱中共定性出 25 种挥发性化合物(表 2),VOCs 碳链长度均在 $C_2 \sim C_8$ 范围内,包括 6 种醇类、6 种醛类、4 种酮类、4 种酯类、2 种酸类、2 种呋喃类以及 1 种硫化物。

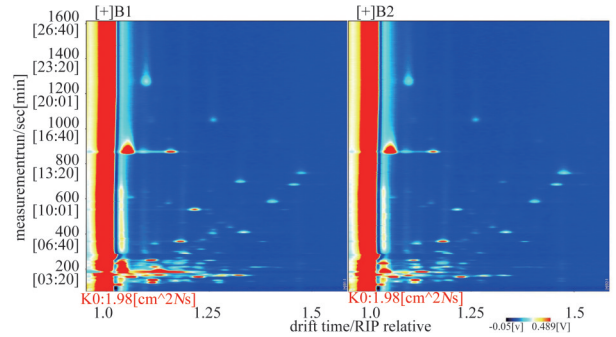


图5 GC-IMS 二维谱图
Fig. 5 GC-IMS two-dimensional spectrum

表2 GC-IMS 鉴定深层卤水中的 VOCs
Table 2 Identification of VOCs in deep brine by GC-IMS

序号	化合物	分子式	分子量	保留指数	保留时间/s	相对迁移时间/(a.u.)
1	乙醇	C ₂ H ₆ O	46.1	941.7	184.609	1.039 74
2	四氢呋喃	C ₄ H ₈ O	72.1	873.5	155.056	1.061 30
3	丙酮	C ₃ H ₆ O	58.1	825.4	138.309	1.114 37
4	丙酸甲酯	C ₄ H ₈ O ₂	88.1	895.5	163.429	1.096 13
5	1-丙醇	C ₃ H ₈ O	60.1	1 048.5	250.609	1.110 23
6	丁醇	C ₄ H ₁₀ O	74.1	1 155.3	357.984	1.182 37
7	烯丙基硫醚	C ₆ H ₁₀ S	114.2	1 145.7	345.670	1.120 18
8	2-戊酮	C ₅ H ₁₀ O	86.1	994.3	213.669	1.118 52
9	乙酸丙酯	C ₅ H ₁₀ O ₂	102.1	988.5	210.221	1.164 95
10	2-己酮	C ₆ H ₁₂ O	100.2	1 099.6	291.983	1.192 32
11	2-丁基呋喃	C ₈ H ₁₂ O	124.2	1 106.9	299.864	1.174 91
12	庚醛	C ₇ H ₁₄ O	114.2	1 193.7	411.908	1.337 20
13	辛醛	C ₈ H ₁₆ O	128.2	1 300.4	585.537	1.406 07
14	正壬醛	C ₉ H ₁₈ O	142.2	1 404.4	749.931	1.475 11
15	乙酸庚酯	C ₉ H ₁₈ O ₂	158.2	1 364.3	681.681	1.459 31
16	1-己醇	C ₆ H ₁₄ O	102.2	1 375.1	699.426	1.326 84
17	2-庚酮	C ₇ H ₁₄ O	114.2	1 189.6	405.951	1.261 21
18	乙酸异丁酯	C ₆ H ₁₂ O ₂	116.2	1 024.5	233.512	1.228 92
19	2-己醇	C ₆ H ₁₄ O	102.2	1 229.4	464.167	1.279 51
20	(E)-2-庚烯醛	C ₇ H ₁₂ O	112.2	1 341.0	644.986	1.255 65
21	丙酸	C ₃ H ₆ O ₂	74.1	1 546.5	1 051.664	1.262 61
22	乙酸	C ₂ H ₄ O ₂	60.1	1 468.9	874.283	1.056 54
23	苯甲醛	C ₇ H ₆ O	106.1	1 502.3	946.491	1.155 82
24	2-乙基己醇	C ₈ H ₁₈ O	130.2	1 494.5	929.224	1.418 10
25	正戊醛	C ₅ H ₁₀ O	86.1	995.9	214.599	1.193 96

2.2.2 不同样品中挥发性有机质分布和差异

不同地区样品中 VOCs 含量如图 6 所示。其中 B1 样品中醇类(43.63%)化合物明显要比 B2(32.63%)中含量高,且差别最大。而 B2 中其余有机质种类含量均大于 B1。

为直观观察不同样品中 VOCs 的差异,选取不同样品的图谱对比。如果 B1 和 B2 中的 VOCs 含量相同,则背景为白色,背景为红色代表 VOCs 浓度 $B1 > B2$,蓝色则代表 $B1 < B2$,得到不同样品的差异对比(图 7)。

采用指纹图谱进一步对比 2 种样品中 VOCs 含量。如图 8 所示,A 区域物质在 B1 中浓度更高,主要有:丙酸甲酯、四氢呋喃、丙酸、乙醇、丙酮等。图

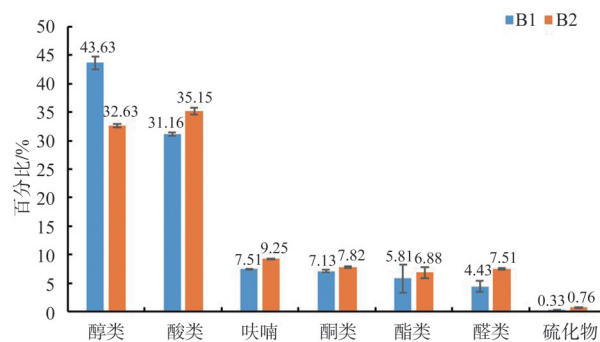


图 6 不同种类 VOCs 含量占比(GC-IMS)

Fig. 6 Proportion of different types of VOCs content (GC-IMS)

中 B 区域物质在 B2 中浓度最高,主要有:辛醛、E-2-庚烯醛、丁醇、庚醛、乙酸庚酯、戊醛等。

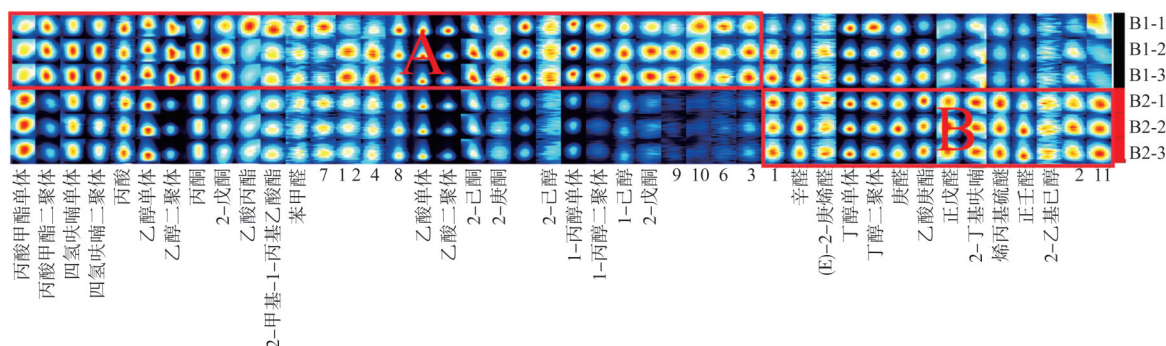


图 7 不同样品 VOCs 指纹图谱

Fig. 7 Fingerprints of VOCs in different samples

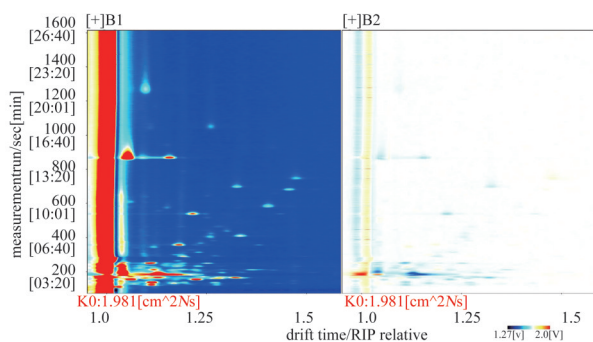


图 8 不同样品 VOCs 的 GC-IMS 差异谱图

Fig. 8 GC-IMS difference spectra of VOCs in different samples

2.3 VOCs 组成特征与成因分析

结合 GC-MS 和 GC-IMS 两种检测方法,深层卤水中检测出的 VOCs 种类为 19 种,共 228 个化合物(其中共同检测出酮类 1 种)。其中酯类(34)、烷烃(30)以及醇类(30)种类相对较多,而炔烃、双烯烃、内酯类以及烯炔只检测出 1 种(图 9)。B1 样品中酯

类、卤代化合物以及醇类物质相对含量较高,而 B2 样品中酮类物质和苯类化合物含量更为丰富。

尽管 B1 和 B2 采样点垂向距离仅相差 2 m,但是其水文地质特征差异较为显著。青海省柴达木综合地质矿产勘查院普查报告显示^[11],B1 的渗透系数为 0.015 m/d,含水层厚度为 400.61 m,而 B2 的渗透系数为 0.231 m/d,含水层厚度高达 991.11 m。两个

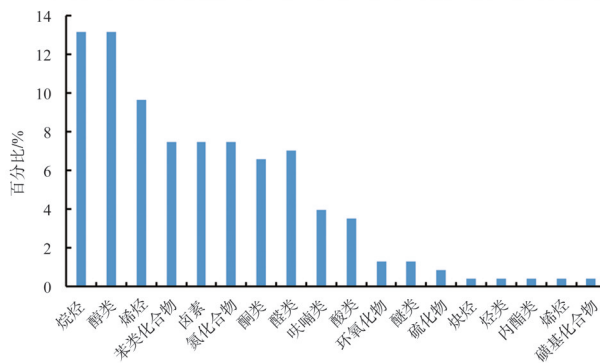


图 9 深层卤水中 VOCs 含量

Fig. 9 VOCs content in deep brine

采样点渗透性和储水能力的差异表明,B1和B2可能分属不同水文单元,补给路径存在差异,从而导致VOCs的组成和分布存在明显空间分异性。

由于本研究采集的深层卤水样品均来自地下1120 m左右的深度,与大气或地表水体的物质交换相对较少,而且本次采样地区位于柴达木盆地油气富集区,因此其有机组分可能与油气系统的物理化学过程有关。在此背景下,本研究进一步结合区域油气特征及极端环境微生物,探讨了深层卤水中主要VOCs类型的可能来源。

酯类物质在高盐环境中的赋存来源具有多源性,主要包括嗜盐微生物代谢^[12]、水生生物作用^[13]以及外源有机质输入等途径。对于天然生物成因的酯类,有新疆阿尔金山盐湖和艾丁湖中极端嗜盐菌代谢产生的磷脂酰甘油磷酸甲酯和磷脂酰甘油硫酸酯等特征化合物^[14,15],这类具有明确特征的酯类物质证实了微生物合成的重要贡献。而在美国大盐湖水体研究中,溶解性有机质的组分分析结果显示,其极性较小的醚类、酯类以及脂肪族物质主要来源于藻类和细菌代谢活动^[16],这也进一步佐证了水生生物对天然酯类合成的驱动作用。相较于上述天然来源,深层卤水中检测到了丙烯酸异戊酯、甲氧基乙酸戊酯以及甲基环己基乙酸酯等特殊的酯类物质,其化学结构在自然界极为罕见。针对这类特殊的酯类化合物,本研究进一步查阅了有关水力压裂过程中添加剂的相关文献材料,未发现明确指出该类化合物为压裂添加剂的资料,但不排除其为工业过程中引入的污染物^[17],其具体来源尚待进一步研究和验证。

深层卤水中卤代化合物来源具有多源性,其中一个重要来源就是地下水的补给,地下水通过水岩作用持续溶蚀周边地层中的含卤矿物。例如,萤石既可作为碎屑矿物直接参与卤水组成,也可在碳酸盐岩成岩过程中通过矿物溶解-重结晶形成次生晶体,进而经地下水循环系统将氟化物等卤代化合物迁移至深层卤水^[18,19]。其次,卤代化合物的另一个来源是大气沉降^[20]。海洋作为全球卤代化合物的最大储存库^[21],地球上大约99%的溴来源于海水,因此海水中的溴被认为是其他环境中溴的主要来源^[22]。卤代化合物可以通过气溶胶的方式进入大气,并在大气中发生化学反应,最终通过大气沉降作用返回地表,从而影响地表及地下水体中卤代化合物的含

量^[23]。此外,生物地球化学过程在高盐环境中同样不可忽视。盐湖中的藻类^[24]和细菌^[25,26]也是卤代化合物的生物来源之一,在盐湖沉积物中检测到的氯甲烷等有机氯化物,其主要释放来源就是生物源^[27]。但在酸性条件下,盐湖中的生物卤化过程排放的溴化物和氯化物要比沉积物中低一个数量级^[28]。

咸水环境中的醇类物质与微生物的代谢活动^[29]以及外源有机质输入相关。例如,海洋真核藻类在高盐度条件下会合成和积累甘油等醇类物质^[30],印度桑巴尔湖中的极端嗜盐细菌也会产生醇类物质^[31],以维持细胞的渗透平衡。此外,古菌和细菌也表现出对醇类物质的代谢能力,这些微生物能够在NaCl饱和的盐水中生长和代谢^[32]。盐湖中的有机质分解也有助于醇类物质的形成,自生或外源有机质经历微生物降解作用,会导致各种有机化合物释放到湖水中,在生物地球化学循环中起着关键作用^[33]。

酮类物质在极端环境中的生物合成主要与嗜盐微生物的特殊代谢网络相关^[34,35]。研究表明,嗜盐菌通过其特有的代谢途径(如次级代谢调控和氧化还原系统)可高效合成酮类化合物,这一过程已被基因水平的研究所证实。通过比较基因组学和功能基因注释,研究者已在多个嗜盐菌株系中鉴定出酮类合成关键基因^[36]。例如,在日本发现的一种微嗜盐细菌,可以将烯醇物质水解成相应的酮类物质^[37]。在韩国盐田发现的一种嗜盐放线菌可以将仲醇氧化成酮类物质^[38]。这些研究证实,嗜盐微生物通过合成特定的酮类物质构建应对高盐胁迫的生化屏障,揭示了嗜盐微生物次级代谢物与环境适应性的内在联系。

苯类物质在含水层中通常被视为污染物^[39,40]。深层卤水中苯的主要来源之一是大气沉降,研究证实,半挥发性污染物如多氯联苯可以通过大气长距离运输并沉降 to 水体中^[41]。在地下水没有溶解氧的情况下,苯的降解会降低或完全停止^[42],而且没有单一的微生物能够完全降解苯^[43],这也使得苯类物质在深层卤水中得以保存。在东非的维多利亚湖泊沉积物中,持久性的苯污染物的沉降趋势与大气沉降有密切关系^[44],证实了大气沉降作用对地层中苯含量的影响。除大气沉降外,苯类物质来源不排除钻井活动或者工业污染的可能性。由于本次检测未包括典型多环芳烃类物质,无法开展PAHs比值分

析,后续研究可通过专项检测(如菲、芘、荧蒹等)补充分析,以区分大气沉降、有机质热解或钻井液污染等来源。

综合研究表明,尽管 B1 与 B2 样品采集深度相近,但其地理位置及挥发性有机物组成存在显著差异,反映了深层卤水形成的复杂性以及物质来源的多样性,同时也不排除油气运移过程中释放或者工业污染等元素的可能性。B1 样品中酯类、卤代化合物及醇类含量较高,指示其与地下水系统补给及油气作用相关;而 B2 样品中酮类与苯系物的富集则与大气降水经地表渗滤的补给模式密切相关。基于 GC-MS 与 GC-IMS 联合技术的分子级识别能力,本研究成功建立了挥发性有机物谱图特征与卤水补给路径之间的响应关系,揭示出深层卤水形成受地下渗流与地表入渗双机制控制。研究结果表明,该组合分析策略在高盐样品体系中具备良好的分辨能力与示踪潜力,为深层地下卤水有机组成特征解析与水文补给路径识别提供了有效技术支持,也为后续在类似高盐系统中的广泛应用奠定了方法基础。

值得注意的是,本研究所采用的 GC-MS 和 GC-IMS 方法主要侧重于 VOCs 的筛查、谱图模式识别及样品间特征差异的比较分析,利用其定性和半定量结果对污染来源地进行初步判别。部分 VOCs(如工业来源酯类等)因缺乏标准品验证,可能存在来源不确定的问题,需结合后续实验进一步验证。尽管如此,基于数据库匹配的谱图特征仍可为深层卤水中潜在污染物提供有价值的线索信息。另外,GC-IMS 与 GC-MS 联用提高了对 VOCs 的覆盖面,但该技术仍存在一定的检测盲区。GC-IMS 对高沸点、大分子化合物灵敏度较低,而 GC-MS 在微量小分子检测方面受到一定限制。尤其在深层卤水等高盐环境体系中,部分 VOCs 可能因挥发性不足或浓度极低而未被捕获。因此,未来研究中需要进一步优化样品预处理策略,或引入更高灵敏度的多维色谱-质谱联用技术,以提升 VOCs 检测的全面性与准确性。

3 结 论

本研究采用 GC-MS 与 GC-IMS 两种分析技术,系统解析了柴达木盆地深层卤水中挥发性有机物(VOCs)的组成特征、区域差异及可能成因。GC-MS 共检测出 204 种 VOCs,碳链范围为 $C_4 \sim C_{21}$,主要为

中高分子量组分;GC-IMS 检测出 25 种 VOCs,碳链集中于 $C_2 \sim C_8$ 。GC-IMS 构建的特征指纹图谱可快速区分不同区域样品,B1 和 B2 样品中 VOCs 的组成差异反映了两区域不同物质来源,为理解深层卤水物质迁移提供了依据。研究表明,GC-MS 与 GC-IMS 在检测范围、分子量识别和分辨能力等方面互为补充,联合应用可显著提升复杂高盐体系中 VOCs 的快速识别能力,为该类特殊样品的快速筛查与深度分析提供了可靠技术支撑。

声明:本研究在撰写过程中使用了人工智能对部分内容进行了语言润色,使文本更加清晰和流畅以提高文本可读性,所使用的工具为 OpenAI 的 ChatGPT(GPT-4.0 模型)。AIGC 润色内容不涉及研究设计、实验结果、数据分析和科学结论的生成。最终内容由作者严格审核、人工修改,作者对其真实性、科学性和完整性负责。

参考文献

- [1] 李洪普,郑绵平.柴达木盆地西部深层卤水钾盐矿成矿地质特征[J].矿床地质,2014,33(S1):935-936.
- [2] 李洪普,郑绵平,侯献华,等.柴达木黑北凹地早更新世新型砂砾层卤水水化学特征与成因[J].地球科学(中国地质大学学报),2014,39(10):1433-1442.
- [3] 靳芳,李洪普,武丽平,等.柴达木盆地深层卤水自然蒸发试验[J].化工矿物与加工,2022,51(5):54-58.
- [4] 徐凯,许建新,常政,等.柴达木盆地南翼山油田卤水水化学及氢氧同位素地球化学特征[J].盐湖研究,2021,29(4):43-51.
- [5] Jiang W J, Sheng Y Z, Shi Z M, et al. Hydrogeochemical characteristics and evolution of formation water in the continental sedimentary basin: A case study in the Qaidam Basin, China[J]. Science of The Total Environment, 2024, 957: 177672.
- [6] Nath N, Kumar A, Chakroborty S, et al. Carbon nanostructure embedded novel sensor implementation for detection of aromatic volatile organic compounds: An organized review [J]. ACS Omega, 2023, 8(5): 4436-4452.
- [7] Carabineiro S A C, Konsolakis M, Marnellos G E N, et al. Ethyl acetate abatement on copper catalysts supported on ceria doped with rare earth oxides[J]. Molecules, 2016, 21(5): 644.
- [8] Sha Q, Zhu M, Huang H, et al. A newly integrated dataset of volatile organic compounds (VOCs) source profiles and implications for the future development of VOCs profiles in China [J]. Science of The Total Environment, 2021, 793: 148348.
- [9] Lu X, Ma Z, Yi L, et al. The composition and distribution of volatile organic compounds in sediments of the East Taijinar Salt Lake in Northern Qinghai-Tibet Plateau[J]. Frontiers in Environmental Chemistry, 2021, 2: 653867.
- [10] Silva I, Rocha S M, Coimbra M A. Headspace solid phase mi-

- croextraction and gas chromatography – quadrupole mass spectrometry methodology for analysis of volatile compounds of marine salt as potential origin biomarkers [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2009, 635(2): 167-174.
- [11] 潘彤, 拜红奎, 汪青川, 等. 青海省茫崖市马海地区砂砾孔隙卤水钾矿普查报告: 2022012029kc001 [R]. 西宁: 青海省柴达木综合地质矿产勘查院, 2022: 233.
- [12] Selvarajan R, Sibanda T, Tekere M, *et al.* Diversity analysis and bioresource characterization of halophilic bacteria isolated from a South African Saltpan [J]. *Molecules: A Journal of Synthetic Chemistry and Natural Product Chemistry*, 2017, 22(4): 657.
- [13] Avula S G C, Belovich J M, Xu Y. Determination of fatty acid methyl esters derived from algae *Scenedesmus dimorphus* biomass by GC-MS with one-step esterification of free fatty acids and transesterification of glycerolipids [J]. *Journal of Separation Science*, 2017, 40(10): 2214-2227.
- [14] Xu X W, Ren P G, Liu S J, *et al.* *Natrinema altunense* sp. nov., an extremely halophilic archaeon isolated from a salt lake in Altun Mountain in Xinjiang, China [J]. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 2005, 55(3): 1311-1314.
- [15] Liu B B, Salam N, Narsing Rao M P, *et al.* *Haloterrigena gelatinilytica* sp. nov., a new extremely halophilic archaeon isolated from salt-lake [J]. *Archives of Microbiology*, 2022, 204(3): 176.
- [16] Leenheer J A, Noyes T I, Rostad C E, *et al.* Characterization and origin of polar dissolved organic matter from the Great Salt Lake [J]. *Biogeochemistry*, 2004, 69(1): 125-141.
- [17] Belsito D, Bickers D, Bruze M, *et al.* A toxicologic and dermatologic assessment of cyclic acetates when used as fragrance ingredients [J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2008, 46(12, Supplement): S1-S27.
- [18] Jiang L, Worden R H, Cai C F. Thermochemical sulfate reduction and fluid evolution of the Lower Triassic Feixianguan Formation sour gas reservoirs, northeast Sichuan Basin, China [J]. *AAPG Bulletin*, 2014, 98(5): 947-973.
- [19] Salameh E, Tarawneh A, Al-Raggad M. Origin of high bromide concentration in the water sources in Jordan and in the Dead Sea water [J]. *Arabian Journal of Geosciences*, 2016, 9(5): 414.
- [20] Neidhardt H, Lemke E, Epp T, *et al.* Impact of abiotic and biogeochemical processes on halogen concentrations (Cl, Br, F, I) in mineral soil along a climatic gradient [J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2022, 24(9): 1330-1342.
- [21] Cadoux A, Tegtmeier S, Aiuppa A. Natural halogen emissions to the atmosphere: sources, flux, and environmental impact [J]. *Elements*, 2022, 18(1): 27-33.
- [22] Eggenkamp H. The geochemistry of stable chlorine and bromine isotopes [M]. Cham: Springer Nature Switzerland, 2025.
- [23] Miyazaki Y, Yamashita Y, Kawana K, *et al.* Chemical transfer of dissolved organic matter from surface seawater to sea spray water-soluble organic aerosol in the marine atmosphere [J]. *Scientific Reports*, 2018, 8: 14861.
- [24] Al-Adilah H, Feiters M C, Carpenter L J, *et al.* Halogens in seaweeds: Biological and environmental significance [J]. *Phycology*, 2022, 2(1): 132-171.
- [25] Grigorian E. Biological role and structure/function characterization of enzymes related to halogen metabolism during alga-bacteria interactions: Studies in the marine model bacterium, *Zobellia galactanivorans* [D]. Sorbonne Université, 2021.
- [26] Rhew R C, Miller B R, Bill M, *et al.* Environmental and biological controls on methyl halide emissions from southern California coastal salt marshes [J]. *Biogeochemistry*, 2002, 60(2): 141-161.
- [27] Ruecker A, Weigold P, Behrens S, *et al.* Predominance of Biotic over Abiotic Formation of Halogenated Hydrocarbons in Hypersaline Sediments in Western Australia [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(16): 9170-9178.
- [28] Ruecker A, Weigold P, Behrens S, *et al.* Halogenated hydrocarbon formation in a moderately acidic salt lake in Western Australia – role of abiotic and biotic processes [J]. *Environmental Chemistry*, 2015, 12(4): 406-414.
- [29] Weber C, Farwick A, Benisch F, *et al.* Trends and challenges in the microbial production of lignocellulosic bioalcohol fuels [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2010, 87(4): 1303-1315.
- [30] Dickson D M J, Kirst G O. Osmotic adjustment in marine eukaryotic algae: the role of inorganic ions, quaternary ammonium, tertiary sulphonium and carbohydrate solutes: i. Diatoms and a rhodophyte [J]. *The New Phytologist*, 1987, 106(4): 645-655.
- [31] Pal S, Biswas R, Misra A, *et al.* Poorly known microbial taxa dominate the microbiome of hypersaline Sambhar Lake salterns in India [J]. *Extremophiles: Life Under Extreme Conditions*, 2020, 24(6): 875-885.
- [32] Lee C J D, McMullan P E, O' Kane C J, *et al.* NaCl-saturated brines are thermodynamically moderate, rather than extreme, microbial habitats [J]. *FEMS microbiology reviews*, 2018, 42(5): 672-693.
- [33] Liu Y H, Mohamad O A A, Gao L, *et al.* Sediment prokaryotic microbial community and potential biogeochemical cycle from saline lakes shaped by habitat [J]. *Microbiological Research*, 2023, 270: 127342.
- [34] Piechulla B, Degenhardt J. The emerging importance of microbial volatile organic compounds [J]. *Plant, Cell and Environment*, 2013, 37(4): 811-812.
- [35] Ndwigah F I, Boga H, Wanyoike W, *et al.* Enzymatic activity, and secondary metabolites of fungal isolates from lake sonachi in kenya [J]. 2017.
- [36] Alsafadi D, Alsalman S, Paradisi F. Extreme halophilic alcohol dehydrogenase mediated highly efficient syntheses of enantiopure aromatic alcohols [J]. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2017, 15(43): 9169-9175.
- [37] Ojika M, Inukai Y, Kito Y, *et al.* Miuraenamides: antimicrobial cyclic depsipeptides isolated from a rare and slightly halophilic myxobacterium [J]. *Chemistry – An Asian Journal*, 2008, 3(1): 126-133.
- [38] Kim S H, Ha T K Q, Oh W K, *et al.* Antiviral indolosesquiterpenoid Xiamycins C – E from a halophilic actinomycete [J]. *Journal of Natural Products*, 2016, 79(1): 51-58.

- [39] Battle-Aguilar J, Brouyère S, Dassargues A, *et al.* Benzene dispersion and natural attenuation in an alluvial aquifer with strong interactions with surface water[J]. *Journal of Hydrology*, 2009, 369(3):305-317.
- [40] Sun W, Sun X, Cupples A M. Presence, diversity and enumeration of functional genes (bssA and bamA) relating to toluene degradation across a range of redox conditions and inoculum sources[J]. *Biodegradation*, 2014, 25(2):189-203.
- [41] Fernandez P, van Drooge B L, Arellano L, *et al.* Atmospheric deposition of semivolatile organic pollutants in European high mountains: Sources, settling and chemical degradation[J]. *The Science of the Total Environment*, 2021, 784:147099.
- [42] Johnson S J, Woolhouse K J, Prommer H, *et al.* Contribution of anaerobic microbial activity to natural attenuation of benzene in groundwater[J]. *Engineering Geology*, 2003, 70(3):343-349.
- [43] Aronson D, Howard P H. Anaerobic biodegradation of organic chemicals in groundwater: A summary of field and laboratory studies[M]. Environmental Science Center, Syracuse Research Corporation North Syracuse, 1997.
- [44] Arinaitwe K, Rose N L, Muir D C G, *et al.* Historical deposition of persistent organic pollutants in Lake Victoria and two alpine equatorial lakes from East Africa: Insights into atmospheric deposition from sedimentation profiles[J]. *Chemosphere*, 2016, 144:1815-1822.

Combined GC-MS and GC-IMS Analysis of VOCs in Hypersaline Underground Brine: Detection and Identification Study

LU Xiaohang¹, HAN Wen², WANG Zhendong³, SHI Zhen³, MA Ying^{3*},
MA Yunqi⁴, HAN Fengqing^{4*}

(1. State Key Laboratory of Plateau Ecology and Agriculture, Qinghai University, Xining, 810016; 2. Seoul National University, Seoul, Republic of Korea; 3. Qinghai Geological Survey, Xining, 810000; 4. Key Laboratory of Green and High-end Utilization of Salt Lake Resources, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China)

Abstract: For the qualitative and semi-quantitative analysis of volatile organic compounds (VOCs) in deep brine systems, this study employed two complementary analytical techniques: Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS). The composition characteristics and spatial variability of VOCs in complex groundwater samples were systematically analyzed and compared. Results showed that GC-MS identified 204 medium- to high-molecular-weight organic compounds ranging from C₄ to C₂₁, demonstrating broad compound coverage and strong qualitative capability. GC-IMS detected 25 low-molecular-weight compounds (C₂-C₈), enabling rapid fingerprint profiling and clear visualization of differences among samples from distinct hydrogeological units. Comparative analysis of two deep brine samples (B1 and B2) revealed compositional differences in VOCs spectra, reflecting spatial heterogeneity and variations in material sources within the deep brine system. The two techniques exhibited significant complementarity in detection range, molecular weight coverage, and data interpretation, and their combined application substantially enhanced the breadth and depth of VOCs characterization. This study highlights the potential of integrating GC-MS and GC-IMS for the characterization of VOCs in highly saline and complex matrices, providing a scientific basis for accurate analysis of VOCs in such systems.

Key words: VOCs; Hypersaline underground brine; GC-MS; GC-IMS; Source tracing