

研究简报

土壤和沉积物中凝聚态有机质的表征

孙可^{1,2} 冉勇^{*1} 杨余¹ 曾永平¹ Baoshan Xing³

¹ (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, 广州 510640)

² (中国科学院研究生院, 北京 10049)

³ (Department of Plant, Soil, and Insect Sciences, University of Massachusetts, Amherst, Massachusetts 01003, USA)

摘要 在 375 条件下用三氟醋酸 (TFA)、通氧燃烧的方法, 从珠江三角洲被污染的 3 个土壤和 6 个沉积物样品中提取非水解有机碳 (NHC) 和碳黑 (BC), 并进行了元素分析、傅里叶变换红外光谱 (FTIR)、固态 ¹³C 核磁共振 (¹³C NMR)、放射性碳加速质谱等一系列定性、定量的研究。结果表明: 用三氟醋酸 (TFA) 可以成功地提取凝聚态的非水解碳, 消除了碳水化合物等可水解有机质对凝聚态有机质研究的干扰。样品中非水解碳和碳黑碳分别占总有机碳含量的 25.6% ~ 70.5% 和 4.14% ~ 17.3%, 其平均值分别为 44.2% 和 11.2%。非水解碳和碳黑两者的 O/C 和 H/C 比值都较低; ¹³C 核磁共振显示 NHC 中主要含有脂肪碳和芳香碳峰, 其中含氧官能团几乎可以忽略。研究表明, 非水解碳主要由不同成熟度的沥青或干酪根、古老的陆源有机质、碳黑、煤、木质素等组成。实验结果表明: 用水解的方法可以从土壤和沉积物中分离出凝聚态的碳。

关键词 三氟醋酸, 非水解碳, ¹³C 核磁共振, 傅里叶变换红外光谱, 放射性碳加速质谱

1 引言

疏水性有机污染物 (hydrophobic organic compounds, HOCs) 的吸附和解吸控制着它们在环境中的分布、传输、生物可利用性和归宿, 它们与土壤及沉积物中有机质 (SOM) 之间的吸附机制已经成为环境研究的热点。有机质可分为无定型或者膨胀态的“软碳” (例如年轻的有机质) 和凝聚态的“硬碳” (例如干酪根和焦碳等)^[1,2], 后者的极性较前者小, 而芳香性较前者大。研究表明, 土壤和沉积物中不同结构与组成的有机质和 HOCs 的相互作用在结合能和吸附/解吸速率上均存在着差异^[3-5], 因而识别和定量这些凝聚态的有机质成为解释它们对 HOCs 吸附差异的关键。几种不同的化学和物理方法已经被用来定量碳黑和干酪根, 而且对于定量碳黑的方法进行了广泛的评估。而对于干酪根的定量方法的报道比较少。例如, Song 等^[6] 用胡敏素提取方法测得土壤和沉积物样品中干酪根 (和胡敏素) 的含量占总有机碳的 24% ~ 48%。但是, 所有现存的干酪根定量方法均存在操作上的误差, 例如, 细小颗粒有机质的损失、无定型碳的不完全去除^[4,6,7]。Gelinas 等^[7] 证实, 在厌氧的条件下用三氟醋酸和盐酸使凝聚态的碳改变最小, 而有效地去掉水解的有机质 (主要是蛋白质和碳水化合物)。因此, 本实验采用这一方法分离土壤和沉积物中凝聚态的有机质组分, 并用元素分析、傅里叶变换红外光谱 (FTIR)、固态 ¹³C 核磁共振 (¹³C NMR)、放射性碳加速质谱等一系列定性、定量技术, 来确定该提取方法的可行性, 并表征土壤和沉积物中非水解有机质的性质。

2 实验部分

2.1 样品的提取

样品分别采自广州郊区的土壤和珠江三角洲的河口沉积物, 有机质的提取参考文献 [7] 的方法简

2006-12-11 收稿; 2007-02-28 接受

本文系国家自然科学基金 (No. 40532012, 40572174) 和中国科学院地球化学研究所优秀青年合作基金资助项目

* E-mail: ryan@gig.ac.cn

述如下:首先用 1 mol/L HCl 提取 24 h 去掉碳酸盐化合物,接着用 1 mol/L HCl + 10% HF 溶液去掉硅酸盐;按固体样品与提取液比为 1:5 的比例加入到样品中,在 30 °C 下振荡 5 d,然后离心去上层液。再按上述去掉硅酸盐步骤重复处理 4 次,离心去上层液;然后加入 2 mol/L TFA,在 100 °C、N₂ 保护下加热 24 h,离心去上层液;接着分别用 4 mol/L 和 6 mol/L TFA 重复处理两次,最后用 6 mol/L HCl,在 110 °C 和 N₂ 的保护下加热 24 h,离心去上层液,用去离子水洗 3 次,经冷冻干燥,研磨后备用。上述所有离心分离的转速为 4500 r/min,离心分离 30 min。

2.2 仪器和设备

2.2.1 元素分析 所有级分的 C、H、N 及 O 元素分析采用 Heraeus CHN-O-RAPD (Hanau, Germany) 和 Elementar Vario EL (Hanau, Germany) 型元素分析仪测定。

2.2.2 傅里叶变换红外分析 红外光谱通过将 3 mg 研磨的样品与 100 mg 光谱纯 KBr 压片, M2100 型 (Irvine, CA) 傅里叶变换红外光谱仪上测定,分辨率 8 cm⁻¹。

2.2.3 交叉极化 魔角旋转固态 ¹³C 核磁共振分析 将 60 mg 固体样品装入直径 4 mm 具 Kel-F 塞子的 ZrO₂ 转子中,用 Bruker DRX 400 型核磁共振仪测定 9 个非水解样品的 ¹³C NMR 谱。¹³C 的频率为 100.63 MHz,魔角自旋频率 8.0 kHz,测定过程中样品的循环时间为 1.2 s,接触时间为 1 ms,每个 NMR 谱包括 4000 ~ 10 000 个数据点。谱图的化学位移用外标甘氨酸校正。

2.2.4 放射性碳加速质谱分析 把待分析的非水解样品放在石英管中燃烧成 CO₂,经过干冰和液氮纯化后,用 Fe/H₂ 催化还原为石墨样品,供加速器质谱仪 (北京大学) 分析 ¹⁴C 比值。

3 结果和讨论

3.1 NHC 和 BC 的丰度和组成

如表 1 列出原始土壤和沉积物样品中有机碳的含量,其变化在 0.336% ~ 3.35% 之间。其中土壤 (HP04-HP06) 中有机碳的含量高于沉积物 (C01-C05 和 C08),这可能是由于人类活动的原因所致。土壤和沉积物的非水解碳的含量占样品总重的 0.106% ~ 2.171%,占总有机碳的 25.6% ~ 70.5%。这个范围接近以前报道 (43% ~ 69%)^[8]。而碳黑的含量占总有机碳的 4.14% ~ 17.3%,其平均值为 (11.2 ± 4.71)%,这个值接近 Comelissen^[9] 报道值。非水解碳的 H/C、O/C 的比值高于碳黑的 H/C、O/C 的比值,这说明碳黑的成熟度比较高 (表 1)。从土壤和沉积物中提取的非水解碳的 O/C 比值在 0.19 ~ 0.34 范围内,明显低于文献 [2] 中报道的从土壤和沉积物中提取的腐殖酸的 O/C 平均比值 (0.53)。

表 1 原始土壤、沉积物、非水解有机碳和碳黑样品的组成特征

Table 1 Compositional characterization of the original, nonhydrolyzable carbons (NHC) and black carbons (BC) samples

样品 Sample	原始样品 Original sample Organic carbon (OC) (wt%)	非水解样品 NHC sample							碳黑样品 BC sample		
		OC (wt%)	O/C	H/C	脂肪碳 Aliphatic carbon (%)	芳香碳 Aromatic carbon (%)	NHC/OC (%)	BC/OC (%)	OC (wt%)	O/C	H/C
C01	1.02 ± 0.079 ^a	36.9 ^b	0.19	0.81	48.6	50.4	35.4	15.3			
C02	0.336 ± 0.031	30.7	0.27	0.94	62.4	36.2	31.4	9.15			
C03	0.618 ± 0.020	23.2	0.24	0.94	57.5	40.4	34.3	17.3			
C04	0.680 ± 0.036	4.97	0.34	0.91	50.3	45.9	34.9	4.14			
C05	0.536 ± 0.027	23.6	0.28	0.92	57.3	39.9	25.6	4.73			
C08	0.568 ± 0.017	34.4	0.19	0.94	60.5	36.8	45.4	nd ^c			
HP04	1.77 ± 0.140	50.7	0.20	0.58	30.5	66.5	70.5	12.5	16.4	0.078	0.09
HP05	3.35 ± 0.177	52.3	0.24	0.85	54.1	44.2	64.8	10.3	17.3	0.13	0.12
HP06	2.47 ± 0.047	55.8	0.17	0.56	33.4	63.8	55.3	16.2	34.1	0.12	0.09

^a平均值 ± 标准差 (mean ± SD); ^b非水解有机碳样品的有机碳含量 (organic carbon (OC) in NHC sample); ^c未测定 (not detectable)。

3.2 非水解碳 (NHC) 的放射碳值及古老有机碳的重要性

所选 NHC 样品 C01、C05 和 C08 的 ¹⁴C 值分别为 -390‰、-422‰ 和 -431‰,这个范围与用

6 mol/L HCl 从海岸和海洋沉积物中提取的酸非水解有机质的 ^{14}C 值相当^[8]; 根据 ^{14}C 年代确定 C01、C05 和 C08 的表观年龄分别是 3840、4400 和 4530 年, 古老的年代暗示古代有机质是沉积物有机质的重要来源。设想非水解碳中只有现代碳和古老碳组成, 根据同位素质量平衡方程 (1)。

$$^{14}\text{C} = f_m \cdot ^{14}\text{C}_m + f_a \cdot ^{14}\text{C}_a \quad (1)$$

式中, f_m 和 f_a ($f_a = 1 - f_m$) 分别是现在和古老有机碳占总有机碳的分数; $^{14}\text{C}_m$ 和 $^{14}\text{C}_a$ 分别代表现代和古代碳的同位素比值。根据 Blair^[10] 报道, $^{14}\text{C}_a$ 和 $^{14}\text{C}_m$ 分别是 -1000‰ 和 +100‰。根据方程 (1), 计算表明所选的非水解碳中古代碳占 45% ~ 49%, 其平均值为 47%。这个值和其它研究结果一致^[8,10]。

3.3 CP-MAS ^{13}C NMR 分析

9 个非水解碳的 CP-MAS ^{13}C NMR 谱图如图 1a 所示。它们的谱图和其他研究者提取的相同有机组分的 NMR 谱图相似^[4], 主要由芳香碳 ($93 \times 10^{-6} \sim 165 \times 10^{-6}$) 和脂肪碳这两个主要的峰组成 ($0 \sim 50 \times 10^{-6}$)。以前对腐殖酸的研究表明它们的图谱中一般含有较多的甲氧基、碳水化合物 ($50 \times 10^{-6} \sim 93 \times 10^{-6}$)、含氧取代的酚、羧基 ($160 \times 10^{-6} \sim 220 \times 10^{-6}$) 等^[11,12], 而在本实验提取的非水解样品中, 含有很少甚至没有这些年轻的有机质的碳峰, 说明这个提取方法有效的去除了比较年轻的有机质, 比如碳水化合物、木质素、腐殖酸等。从图 1a 可以看出, 非水解碳中芳香碳的含量比较高, 说明非水解碳主要是来自不同成熟度的干酪根或者沥青、古老的陆源有机质、碳黑、煤和高等植物如木质素等。

3.4 红外光谱分析

图 1b 是非水解样品的红外光谱, 其中 2920 cm^{-1} 的甲基 C—H 和 2850 cm^{-1} 的亚甲基 C—H 伸缩振动吸收, 1704 cm^{-1} 处的 C=O 伸缩振动吸收以及 1600 cm^{-1} 处包括共轭 C=C 吸收、H 键缔合 C—O 吸收和酰胺键等相互叠加的各类吸收峰; 图 1b 还显示脂肪碳 (2920 cm^{-1} 、 2850 cm^{-1}) 和芳香碳 (1600 cm^{-1}) 的强度明显强于其它功能团; C=O / C=C 的比值可以用来衡量羰基组分的多少^[13]。从图 1b 中可以看出非水解碳的 C=O 和 C=C 的比值比较小, 这说明羰基类化合物在样品中含量比较少, 这些结果和 ^{13}C NMR 分析结果一致。

4 结 论

从土壤和沉积物中提取了凝聚态非水解有机碳 (NHC) 和碳黑 (BC), 并运用多种先进的分析技术进行分析, 结果表明, 本水解提取方法是可行的; 非水解碳由不同来源的有机质组成, 包括成熟度不同的干酪根或者沥青、古老的陆源有机体、碳黑、煤和高等植物如木质素等; 该研究结果对于探索有机碳的循环和疏水有机污染物在土壤和沉积物中的迁移、转化和归宿等方面有着重要的意义。

致谢 华南理工大学分析测试中心的曹振年和罗微, 广州地球化学研究所的孙承德和张惠之在实验检测中所惠予的技术支持, 一并谨致谢忱。

References

- McGinley P M, Katz L E, Weber W J Jr *Environ Sci Technol*, **1993**, 27 (8): 1524 ~ 1531
- Pignatello J J, Xing B S *Environ Sci Technol*, **1996**, 30 (1): 1 ~ 11
- Huang W, Weber W J Jr *Environ Sci Technol*, **1997**, 31 (9): 2562 ~ 2569

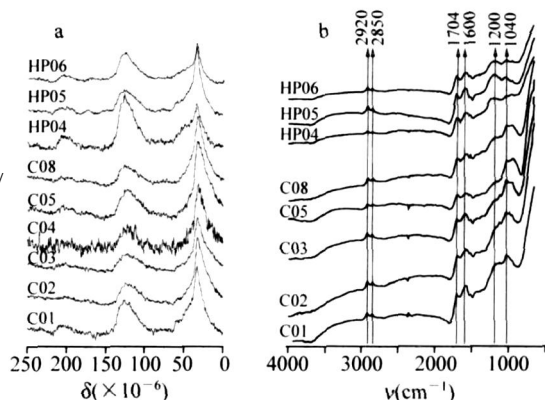


图 1 NHC 样品的 CP-MAS ^{13}C NMR 谱图 (a) 和红外光谱分析图 (b)

Fig 1 Cross-polarization/magic angle spinning (CP/MAS) ^{13}C nuclear magnetic resonance (NMR) spectra (a) and Fourier transform infrared spectra (FTIR) (b) of the NHC samples isolated from nine sediments and soils

- 4 Ran Y, Xiao B H, Huang W L, Peng P A, Liu D H, Fu J M, Sheng G Y. *J. Environ Qua* , **2003**, 32(5): 1701 ~ 1709
- 5 Ran Y, Xing B, Rao P S C, Fu J M. *Environ Sci Technol* , **2004**, 38(16): 4340 ~ 4348
- 6 Song J, Peng P, Huang W. *Environ Sci Technol* , **2004**, 36(18): 3960 ~ 3967
- 7 G áinas Y, Prentice K M, Baldock J A, Hedges J I. *Environ Sci Technol* , **2004**, 35(17): 3519 ~ 3525
- 8 Hwang J, Druffel E R M, Komada T. *Global Biogeochem. Cy.* , **2005**, 19: CB2018
- 9 Comelissen G, Gustafsson, Bucheli D, Jonker M T O, Koelmans A A, van Noort P C M. *Environ Sci Technol* , **2005**, 39(18): 6881 ~ 6895
- 10 Blair N E, Leithold E L, Shawn T F, Peeler K A, Holmes J C, Perkey D W. *Geochim. Cosmochim. Ac.* , **2003**, 67(1): 63 ~ 73
- 11 Cuypers C, Grøtenhuis T, Nierop K G J, Franco E M, De Jager A, Rulkens W. *Chemosphere* , **2002**, 48(9): 919 ~ 931
- 12 Ran Y, Huang W L, Rao P S C, Liu D H, Sheng G Y, Fu J M. *J. Environ Qua* , **2002**, 31: 1953 ~ 1962
- 13 Schmidt M W I, Skjemstad J O, Gehrt E, K gel-Knabner I. *Org Geochem.* , **1996**, 25(1/2): 29 ~ 39

Characterization of Condensed Organic Matter in Soils and Sediments

Sun Ke^{1,2}, Ran Yong^{*1}, Yang Yu¹, Zeng Yong-Ping¹, Baoshan Xing³

¹ (State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640)

² (Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 10049)

³ (Department of Plant, Soil, and Insect Sciences, University of Massachusetts, Amherst, Massachusetts 01003, USA)

Abstract The nonhydrolyzable carbons (NHC) and black carbons (BC) in three contaminated soils from the urban area of Guangzhou and six sediments from the Pearl River Delta and Estuary, China, were measured upon treatments with an HCl/HF/trifluoroacetic acid method and a combustion method at 375 °C, respectively. The isolated NHC and BC fractions were also characterized using elementary analysis, radiocarbon accelerated mass spectroscopy (AMS), solid state ¹³C cross-polarization and magic angle spinning nuclear magnetic resonance spectroscopy (CP/MAS ¹³C NMR), and Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR). The results showed that the NHC and BC accounted for 25.6% - 70.5% and 4.14% - 17.3%, respectively, of total organic carbon (OC) (the averages were 4.42% and 11.2%, respectively) in the soils and sediments. Both NHC and BC had relatively low O/C and H/C atomic ratios and minor oxygen-containing functional groups. Systematic characterization of NHC showed that NHC is consisted of a mixed source possibly originated from different thermally matured bitumen or kerogens, aged terrigenous organic matter cell, black carbon, high plants such as lignin, and coal. It is feasible that condensed organic carbon can be separated from soils and sediments with the hydrolysis procedure.

Keywords Trifluoroacetic acid, nonhydrolyzable carbons, ¹³C nuclear magnetic resonance, Fourier transformed infrared spectroscopy, radiocarbon accelerated mass spectroscopy

(Received 11 December 2006; accepted 28 February 2007)