

离线式的热化学降解技术研究 Pahokee 泥炭腐殖酸

杨 扬^{1,2}, 贾望鲁^{1*}, 彭平安¹, 宋健中¹

(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. 中山大学化学与化学工程学院, 广州 510275)

摘要: 离线式封闭体系下大分子的热化学降解通常在较低的温度下进行, 很少讨论较高反应温度下的情况。本文以前期研究较深入的 Pahokee 腐殖酸作为对象进行了离线式热化学降解研究, 结果表明, 若反应时间相同, 中等反应温度(350~400℃)下 Pahokee 腐殖酸的离线式热化学降解产物与较低温度(250~300℃)下的结果十分一致, 在较低温度下反应时间对降解产物的分布没有明显的影响。尽管在较高的温度条件(500~600℃)下反应时间为 30 min 时, 可能导致严重的裂解与缩合反应。但是当反应时间减少至 1 min, 可以获得与较低温度条件下类似的热化学降解产物。本文在离线方式下获得的 Pahokee 腐殖酸的热化学降解产物与已经报道的在线方式下得到的结果基本类似, 主要差别在于离线方式下降解产物中长链脂肪酸甲酯相对含量较高并且检出了木质素芳环 β-醚键降解的结构单元。因此, 离线式封闭体系下的热化学降解方法可以在中等以及相对较高的温度条件下进行。这一结论有待于不同来源和结构的大分子样品的进一步证实。

关键词: 离线式热化学降解; Pahokee 腐殖酸; 反应温度; 反应时间

中图分类号: P593; O62 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-9250(2010)04-0488-07

腐殖物质分布广泛, 对全球碳循环、有机和无机污染物的分布、迁移和归宿有重要的影响^[1], 能够记录沉积物中的气候与环境信息以及生物化学过程^[2,3], 在环境科学与工程、地球化学、土壤科学等诸多研究领域中具有重要意义。腐殖酸是腐殖物质中的主要组分, 受有机质来源、矿物组成、成岩环境以及生物扰动等多种因素的影响, 其化学组成变化较大, 结构非常复杂^[3], 是研究中经常关注的关键问题^[1-3]。

热化学降解方法(Thermochemolysis), 也称为热辅助的水解-甲基化(THM), 是在衍生化试剂存在的条件下对样品进行热解分析^[4]。这种方法可以避免含氧类结构的脱官能团反应, 同时使极性产物甲基化后容易被气相色谱-质谱检测, 广泛用于腐殖酸的结构研究^[3,5,6]。近年来国内也有相关研究的报道^[7,8]。由于受反应体系、温度以及衍生化试剂类型与用量等多种因素的影响, 热化学降解方法的条件优化一直是研究的热点^[9-13]。

热化学降解方法可分为在线式和离线式两类。在线方法采取开放体系下的高温瞬间热解设备^[12], 可以获得碳-碳键合以及酯、醚键键合的多种产物, 得到了最为广泛的应用。离线式的热化学降解又可分为封闭体系^[5]和开放体系^[3]两种, 前者采用较低的反应温度(250~300℃), 后者的反应温度(400℃)相对偏高, 也被称为制备热化学降解法^[3]。总体上看, 在线方式下衍生化试剂的裂解产生大量的氨气等副产物, 对热解-色谱-质谱系统产生显著的污染, 同时系统本底以及降解产物的复杂性给产物鉴定带来很大的困难。离线式的方法可以克服这些缺点, 但由于受较低反应温度的制约, 目前对离线方法的讨论较少。因此, 研究不同反应温度下离线式热化学降解产物的分布特征对拓展离线式热化学降解方法的应用范围具有重要意义。

笔者所在研究小组曾用在线的热化学降解方法对 Pahokee 泥炭腐殖酸进行了研究^[7], 本文在前期工作的基础上, 采用离线式封闭体系下的热化学降

收稿日期: 2010-06-28; 改回日期: 2010-11-06

基金项目: 中科院广州地球化学研究所知识创新领域前沿项目(GIGCX-08-01)。

第一作者简介: 杨扬(1987-), 男, 硕士研究生, 化学专业。E-mail: yangy@student.ethz.ch

* 通讯作者: 贾望鲁。E-mail: wljia@gig.ac.cn.

解方法对该样品开展进一步的结构研究,力图阐明封闭体系下反应温度与时间这两个重要条件对腐殖酸降解产物的影响。

1 样品与实验

所用样品为 Pahokee 泥炭(国际腐殖酸协会 IHSS),腐殖酸提取流程参见文献[7]。

称取 1 mg 样品放入安瓿瓶中,加入四甲基氢氧化胺溶液(25%甲醇溶液, Aldrich)100 μl ,超声混匀后冷冻干燥,真空下封口。将安瓿瓶放入箱式加热炉中按照预设的温度(200、250、275、300、350、400、500 与 600 $^{\circ}\text{C}$)与时间(一般为 30 min,在 250 $^{\circ}\text{C}$ 时反应时间分别为 10、20、30、60、90 min,600 $^{\circ}\text{C}$ 时反应时间分别为 15 s、30 s、60 s、30 min)进行热解,降温取出后在 -18 $^{\circ}\text{C}$ 下冷冻以尽量避免打开安瓿瓶时易挥发化合物的损失。打开安瓿瓶,迅速用二氯甲烷冲洗内壁三次,合并溶液,过无水硫酸钠小柱脱

水。在轻微的氮气流下吹干后立即加入 100 μl 二氯甲烷溶解降解产物等待上机分析。

气相色谱-质谱分析在 GC8000 TOP 气相色谱-Voyager 质谱仪(Finnigan 公司)上完成,电子轰击源(70eV)。产物分离采用 DB-5MS 毛细管色谱柱(30 m \times 0.32 mm \times 0.25 μm , J&W),升温程序为 40 $^{\circ}\text{C}$ 起温,保留 5 min,3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 290 $^{\circ}\text{C}$,保留 20 min。

2 结果与讨论

2.1 降解产物的分布特征

离线式封闭体系下 Pahokee 泥炭腐殖酸的热化学降解产物(图 1,表 1)与前期工作中在线方式下获得的结果[7]基本类似,与前人工作报道的腐殖酸降解产物也比较一致,主要包括脂肪酸甲酯以及各种芳香类化合物,但分布特征略有不同,此外检出了一些在线方式下未曾报道的化合物。

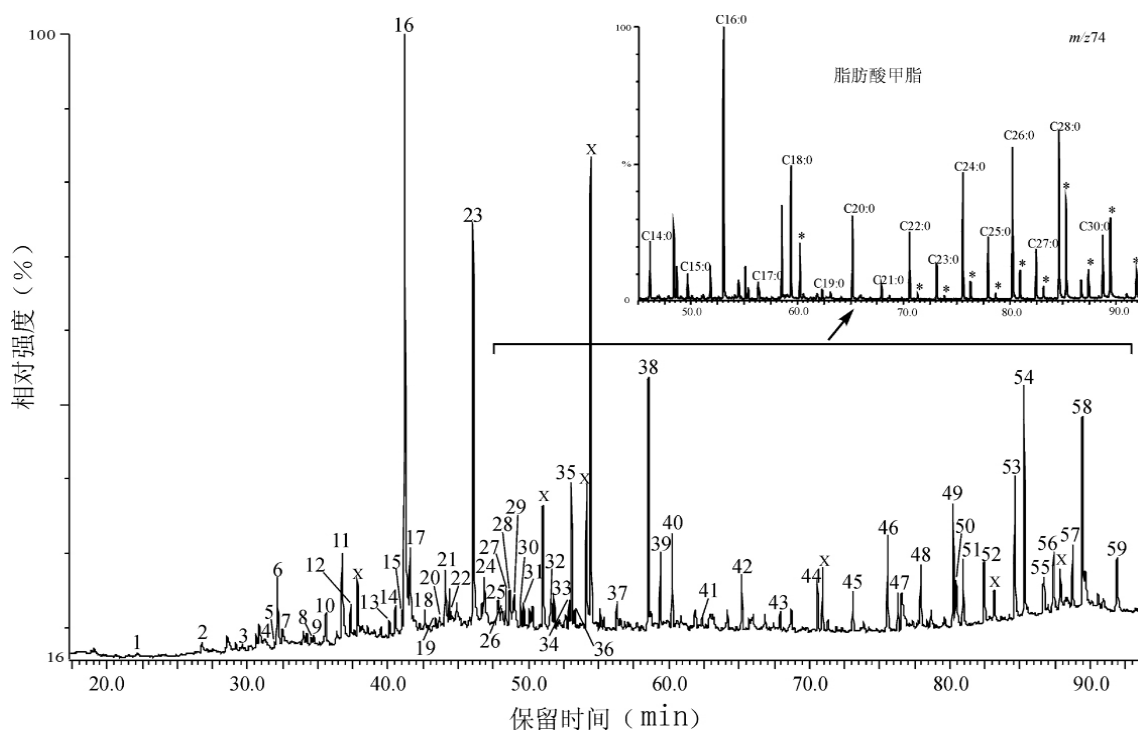


图 1 Pahokee 腐殖酸离线式热化学降解产物的总离子流图与 $m/z74$ 质量色谱图(300 $^{\circ}\text{C}$, 30 min)

Fig. 1 GC-MS chromatograms and $m/z74$ mass chromatograms of products yielded from off-line thermochemical degradation of Pahokee humic acid (300 $^{\circ}\text{C}$, 30 min)

可能来自于高等植物木质素的芳香化合物:特征化合物为 3,4-二甲氧基与 3,4,5-三甲氧基-苯甲酸甲酯,以及少量的甲氧基苯甲醛、芳香酮以及芳香酸甲酯等。值得注意的是,本次分析检出了 4 个

直接来自木质素芳环 β -醚键降解的化合物(1-(3,4-二甲氧基苯基)-1,2,3-三甲基丙烷与 1-(3,4,5-三甲氧基苯基)-1,2,3-三甲基丙烷,各有两个异构体,化合物编号分别为 29、30 和 34、36,表 1),而这类化

合物在前期工作的在线方式下可能受本底影响未能检出^[7]。总体来看,3,4-二甲氧基取代的芳香化合物(guaiacyl 结构)相对强度高于3,4,5-三甲氧基取代的芳香化合物(syngyl 结构),而对位甲氧基取代的芳香化合物相对强度最低。

脂肪酸甲酯:这类化合物的低碳数部分(C₁₀-C₂₀)来自低等的藻类以及细菌,而高碳数部分(>C₂₀)主要来自高等植物的脂肪类脂物。与在线方式下获得的结果相比,离线式降解产物中长链脂肪酸甲酯的相对强度显著增加。这种现象可能是在线方

式下降解产物由热解器向色谱进样口转移过程中造成的损失所致,另外,离线方式下降解产物分离过程导致的低碳数化合物的挥发损失也是可能的原因之一。此外,本次工作还检出了一系列不饱和长链脂肪酸甲酯,而在线方式下可能由于高碳数脂肪酸甲酯的相对含量较低未能引起注意。

其它芳香化合物:主要为一些甲氧基取代的苯系物以及芳香酸甲酯等,甲氧基取代位置与可能来自木质素的芳香化合物有所差异。

产物鉴定见表1。

表1 Pahoee 腐殖酸的离线式热化学降解产物

Table1 Typical products yielded from off-line THM of Pahoee humic acid

编号	名称	分类 ⁺	编号	名称	分类 ⁺
1	1-乙基-4-甲氧基苯+1,2-二甲氧基苯	A	31	十五酸甲酯	L
2	4-甲氧基苯甲醛	P	32	3-(3,4-二甲氧基苯基)-2-丙烯酸甲酯+3-(3,4-二甲氧基苯基)-二甲氧基丙稀	G
3	1,2,3-三甲氧基苯	A	33	异构十六酸甲酯+3-(3,4-二甲氧基苯基)-二甲氧基丙稀	L+G
4	1-甲基-5-氧-脯氨酸甲酯	A	34	1-(3,4,5-三甲氧基苯基)-1,2,3-三甲氧基丙烷	S
5	3,4-二甲氧基苯乙烯	G	35	十六酸甲酯	L
6	4-甲氧基苯甲酸甲酯	P	36	1-(3,4,5-三甲氧基苯基)-1,2,3-三甲氧基丙烷	S
7	3-苯基-2-丙烯酸甲酯	A	37	十七酸甲酯	L
8	4-甲氧基-3-甲基苯甲酸甲酯	A	38	十八酸甲酯	L
9	4-甲氧基-苯乙酸甲酯	P	39	十八酸甲酯	L
10	1,2-苯二酸二甲酯+4-甲氧基-3-羟基-苯甲酸甲酯	A	40	待定烯酸甲酯	L
11	3,4-二甲氧基苯甲醛	G	41	十九酸甲酯	L
12	1,3-苯二酸二甲酯	A	42	二十酸甲酯	L
13	3,4-二甲氧基苯乙酮	G	43	二十一酸甲酯	L
14	3,5-二甲氧基苯甲酸甲酯	A	44	二十二酸甲酯	L
15	3-(甲氧基苯基)-2-丙烯酸甲酯	P	45	二十三酸甲酯	L
16	3,4-二甲氧基苯甲酸甲酯	G	46	二十四酸甲酯	L
17	3,4,5-三甲氧基苯甲醛	S	47	待定烯酸甲酯	L
18	3,4-二甲氧基苯乙酸甲酯	G	48	二十五酸甲酯	L
19	1-(3,4-二甲氧基苯基)-2-甲氧基-1-丙烯 +1-(3,4-二甲氧基苯基)-3-甲氧基丙烷	G	49	二十六酸甲酯	L
20	3,4-二甲氧基苯丙酮	G	50	待定芳香化合物	A
21	3-(4-甲氧基苯基)-2-丙烯酸甲酯	P	51	待定烯酸甲酯	L
22	3,4,5-三甲氧基苯乙酮	S	52	二十七酸甲酯	L
23	3,4,5-三甲氧基苯甲酸甲酯	S	53	二十八酸甲酯	L
24	二甲氧基-二甲基苯甲酸甲酯	A	54	待定烯酸甲酯	L
25	3,4,5-三甲氧基苯乙酸甲酯	S	55	二十九酸甲酯	L
26	3-(3,4-二甲氧基苯基)-2-丙烯酸甲酯+1-(3,4,5-三甲氧基苯基)-甲氧基乙稀	G+S	56	待定烯酸甲酯	L
27	异十五酸甲酯	L	57	三十酸甲酯	L
28	1-(3,4-二甲氧基苯基)-2-苯氧基丙烷+反异十五酸甲酯+1-(3,4,5-三甲氧基苯基)-甲氧基乙稀	G+L+S	58	待定烯酸甲酯	L
29	1-(3,4-二甲氧基苯基)-1,2,3-三甲氧基丙烷	G	59	待定烯酸甲酯	L
30	1-(3,4-二甲氧基苯基)-1,2,3-三甲氧基丙烷	G	X	污染或柱流失	

+ :P, G 与 S 分别代表对羟基取代苯系物、guaiacyl 与 syngyl 型结构的芳香化合物, A 代表其它芳香化合物, L 代表脂肪酸类化合物。

2.2 不同温度条件下降解产物的分布

已有工作中离线式热化学降解的温度范围一般在 200~300℃(封闭体系^[5,13]),而在开放体系下^[3]升至 400℃。本文在 200~600℃之间设定了 8 个温度点,反应时间参照文献报道^[5,13]设定为 30 min。实验结果显示,在 200℃条件下基本检测不到降解产物,表明热化学降解反应的发生需要一定的温度条件。而当温度升至 500℃和 600℃时,只检测到一些复杂的含氮化合物与芳香化合物,在结构上与前述结构有明显差异,表明温度相对较高时可能导致显著的裂解、芳化或缩合反应。

在 250~400℃间的 5 个温度点,腐殖酸降解产物的分布特征十分一致,部分分子参数随温度的变化见图 2。其中,S/G 代表 syngyl 与 guaiacyl 型结构的化合物的相对含量比值,P/G 为对羟基取代苯系物与 guaiacyl 型结构化合物的相对含量比值,而 A%与 L%分别为降解产物中芳香化合物与脂肪酸类化合物的相对含量比例,根据总离子流图的峰面积积分结果计算。S/G-14+15* 为 1-(3,4,5-三甲氧基苯基)-与 1-(3,4-二甲氧基苯基)-1,2,3-三甲氧基丙烷的比值,根据 $m/z181$ 和 $m/z211$ 质量色谱图的峰面积积分结果计算。S/L-FAME 为短链($\leq C20$)与长链($>C20$)饱和脂肪酸甲脂的比值,B/N-C15~C17 FAME 为异构与正构脂肪酸甲脂(C15-C17)的比值,根据 $m/z74$ 质量色谱图的峰面积积分结果计算。

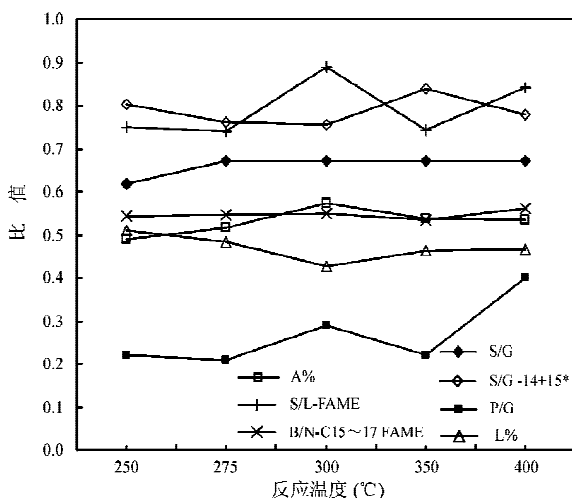


图 2 不同温度下腐殖酸离线式热化学降解产物分子参数的变化

Fig. 2 Variations of some molecular parameters obtained from the products by off-line thermochmolysis of humic acid at different reaction temperatures

根据前期的核磁共振研究,Pahokee 腐殖酸的芳香度约为 30%,而根据热解-色谱-质谱和在线的热化学降解产物计算的结果分别为 60%和 77%^[7,14,15]。根据本文所得到的离线式降解产物计算,Pahokee 腐殖酸的芳香度约为 50%。总体上看,热降解、热化学降解方法得到的结果并不一致,但是都显著高于核磁共振方法。这可能和核磁共振方法对脂肪碳结构的相对比例过高估计有关^[16],另外,气相色谱-质谱不能完全检测到全部的降解产物,也可能是造成计算结果有所差异的原因。

S/G 和 P/G 比值是衡量不同木质素结构相对比例的常用参数^[11,17]。根据前期研究所得数据计算,这两个比值分别为 0.6 和 0.4^[7]。而根据本文获得的数据计算,S/G 和 P/G 比值分别为 0.65 和 0.2(250~275℃,图 2)。S/G 比值在 250~400℃间没有明显变化,而 P/G 比值在反应温度升至 300~400℃时逐渐增加至 0.4,表明对羟基苯结构的降解需要相对较高的温度条件。根据直接来自木质素芳环 β -醚键降解的 4 个化合物计算得到的 S/G-14+15* 比值约为 0.8,相比 S/G 比值明显偏高。如前所述,具有 guaiacyl 结构和 syngyl 结构降解产物主要为 3,4-二甲氧基与 3,4,5-三甲氧基-苯甲酸甲脂,而这两种化合物的形成过程较为复杂,甚至通过一些副反应也可形成^[18],可能是造成两个比值有所差异的原因。

短链/长链饱和脂肪酸甲脂比值与其它比值相比变化较大,但与反应温度没有明显的相关关系。腐殖酸结构复杂,具有高度的不均一性,可能是导致该比值变化较大的原因。

2.3 反应时间对降解产物的影响

反应时间是已有研究中讨论较少的因素,有工作认为在 200~270℃间,反应时间对降解产物几乎没有影响^[13]。之所以受到较少的关注,可能是已有研究所用的反应温度普遍较低,时间的影响作用不明显。本文在 10~90 min 范围内设置了 5 个时间点(图 3),反应温度为 250℃时,结果表明降解产物的分子参数随时间变化不明显,与前人结论基本一致^[13]。

前面曾经提到,在 600℃时反应时间为 30 min 的条件下,典型的热化学降解基本检测不到,可能发生了严重的裂解、缩合反应等。而当反应时间显著降低时,在 600℃时仍然可以得到丰富的热化学降解产物,降解产物的分布特征随反应时间显示出较

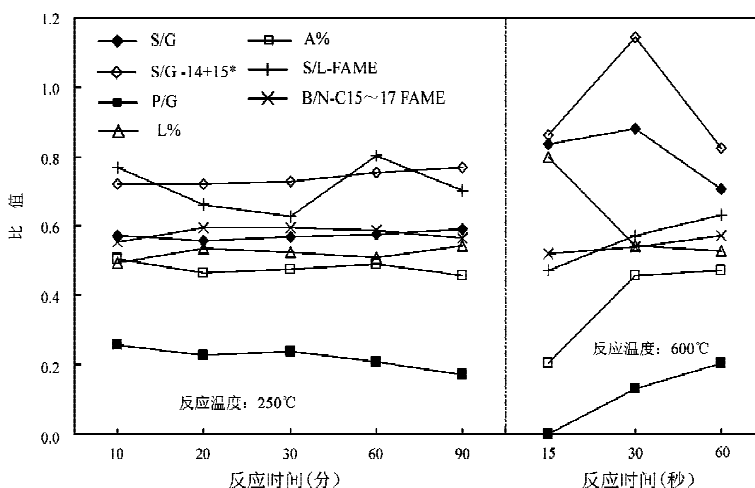


图3 不同反应时间条件下腐殖酸离线式热化学降解产物分子参数的变化

Fig. 3 Variations of some molecular parameters obtained from the products by off-line thermochemical degradation of humic acid at different reaction time

大的变化(图3)。反应时间为15 s时,降解产物主要为脂肪酸甲酯,而在低温条件下相对含量最高的3,4-二甲氧基与3,4,5-三甲氧基-苯甲酸甲酯仅以微量检出,同时对位甲氧基取代的苯系物基本没有检出。因此,这一反应条件提供的能量相对较弱,脂肪酸甲酯可能以吸附的形式存在从而得以被甲酯化。随着反应时间的增加,降解产物中芳香化合物、对位甲氧基取代苯系物的相对含量逐渐增加,同时伴随脂肪酸甲酯的相对含量逐渐减少(图3)。这些结果表明,相对脂肪酸类结构而言,以醚/酯键连接到腐殖酸大分子中的芳香类结构需要相对较高的能量才能发生热化学降解反应。

已有研究曾指出^[13],离线式封闭体系下的热化学降解方法提供的能量较低,因此,很多腐殖酸降解产物中检测到的芳香类化合物含量很低。本文的工作支持这一结论。但与前人不同的是,本文在250~400°C间进行的热化学降解实验也获得了相对含量较高的芳香化合物,可能是腐殖酸的演化程度以及结构的复杂性造成的。在600°C条件下,反应时间达到1 min时降解产物的各项分子参数与250~400°C间所获得的结果趋于一致(图3),降解产物的总体分布特征与在线方式下获得的结果^[7]也是类似的,表明离线式封闭体系下热化学降解的反应温度可以不局限于常用的250~300°C这一范围。在时间相对较短的条件下,可以采用在线式热解所用的

温度条件来进行离线式的热化学降解,这种方式可能有助于克服离线方式下温度较低而应用范围有限的问题。本文对Pahokee腐殖酸的研究初步表明这一方式是可行的,但考虑腐殖酸组成与结构的复杂性,时间条件值得进一步研究。

3 结论

离线式封闭体系下Pahokee腐殖酸的热化学降解实验结果表明:

1)反应时间较长时(30 min),中等反应温度(350~400°C)下腐殖酸的降解产物与较低温度(250~300°C)下的结果十分一致。

2)在较低温度下(250°C),反应时间对降解产物的分布没有显著影响。

3)在较高的温度条件(500~600°C)下,当反应时间较长时(30 min),可能导致严重的裂解与缩合反应。当反应时间显著减少(约1 min)后,就可以获得与较低温度条件下类似的热化学降解产物。本文在离线方式下获得的Pahokee腐殖酸的热化学降解产物与已报道的在线高温方式下得到的结果基本类似。因此,离线式封闭体系下的热化学降解方法可以在中等以及相对较高的温度条件下进行,这一结论有待于不同来源和结构的大分子样品的进一步证实。

参 考 文 献

- [1] Stenvenson F J. Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions[M]. JohnWiley & Sons, New York, 1994: 1—25.
- [2] Polvillo O, González-Pérez J A, Boski T, *et al.* Structural features of humic acids from a sedimentary sequence in the Guadiana estuary (Portugal-Spain border)[J]. *Organic Geochemistry*, 2009, 40(1): 20—28.
- [3] Válková D, Grasset L, Amblès A. Molecular compounds generated by ruthenium tetraoxide oxidation and preparative off line thermochemolysis of lignite humic acids from South Moravia: Implications for molecular structure[J]. *Fuel*, 2009, 88(11): 2113—2121.
- [4] Challinor J M. A pyrolysis-derivatisation-gas chromatography technique for the structural elucidation of some synthetic polymers[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1989, 16(4): 323—333.
- [5] del Rio J C, McKinney D E, Knicker H, *et al.* Structural characterization of bio-and geo-macromolecules by offline thermochemolysis with tetramethylammonium hydroxide[J]. *Journal of Chromatography A*, 1998, 823(1—2): 433—448.
- [6] Spaccini R. and Piccolo A. Molecular characteristics of humic acids extracted from compost at increasing maturity stages [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2009, 41(6): 1164—1172.
- [7] Li L, Jia W L, Peng P, *et al.* Compositional and source characterization of base progressively extracted humic acids using pyrolytic gas chromatography mass spectrometry[J]. *Applied Geochemistry*, 2006, 21(9):1455—1468.
- [8] Chai X, Takayuki S, Guo Q, *et al.* Characterization of humic and fulvic acids extracted from landfill by elemental composition, ^{13}C CP/MAS NMR and TMAH-Py-GC/MS[J]. *Waste Management*, 2008, 28(5): 896—903.
- [9] Shadkani F, Estevez S, Helleur R. Analysis of catechins and condensed tannins by thermally assisted hydrolysis/methylation-GC/MS and by a novel two step methylation[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2009, 85(1—2): 54—65.
- [10] Kaal E, de Koning S, Brudin S, *et al.* Extending the molecular application range of gas chromatography[J]. *Journal of Chromatography A*, 2008, 1201(1—2): 169—175.
- [11] Kuroda K I. and Nakagawa-izumi A. Tetramethylammonium hydroxide (TMAH) thermochemolysis of lignin: Improvement of the distribution profile of products derived from *p*-aryl ether subunits[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2006, 75(2): 104—111.
- [12] Klingberg A, Odermatt J, Meier D. Influence of parameters on pyrolysis-GC/MS of lignin in the presence of tetramethylammonium hydroxide[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2005, 74(1—2): 104—109.
- [13] Martin F, Almendros G, González-Vila F J, *et al.* Experimental reappraisal of flash pyrolysis and low-temperature thermally assisted hydrolysis and methylation using tetramethylammonium hydroxide for the molecular characterization of humic acids[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2001, 61(1—2):133—145.
- [14] Li L, Huang W, Peng P, *et al.* Chemical and Molecular Heterogeneity of Humic Acids Repetitively Extracted from a Peat[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2003,67(3):740—746.
- [15] Li L, Zhao Z, Huang W, *et al.* Characterization of humic acids fractionated by ultrafiltration[J]. *Organic Geochemistry*, 2004, 35(9):1025—1037.
- [16] Templier J, Derenne S, Croué J, *et al.* Comparative study of two fractions of riverine dissolved organic matter using various analytical pyrolytic methods and a ^{13}C CP/MAS NMR approach[J]. *Organic Geochemistry*, 2005, 36(10):1418—1442.
- [17] Clifford D J, Carson D M, McKinney D E, *et al.* A new rapid technique for the characterization of lignin in vascular plants: thermochemolysis with tetramethylammonium hydroxide (TMAH)[J]. *Organic Geochemistry*, 1995, 23(2): 169—175.
- [18] Hatcher P G. and Minard R D. Comment on the origin of benzenecarboxylic acids in pyrolysis methylation studies[J]. *Organic Geochemistry*, 1995, 23(10): 991—994.

Characterization of Humic Acid Extracted from Pahokee Peat by Off-line Thermochemolysis

YANG Yang^{1,2}, JIA Wang-lu¹, PENG Ping-an¹, SONG Jian-zhong¹

(1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Thermochemolysis of macromolecules performed in off-line closed systems are usually carried out at relatively low temperatures, and little attention was paid to off-line thermochemolysis at relatively high temperatures. Off-line thermochemolysis of a Pahokee humic acid (HA) sample, which was well characterized in the pervious studies, was carried out in this study. Off-line thermochemolysis of Pahokee humic acid at moderate temperatures (350°C~400°C) could yield similar products as to that at sub-pyrolysis temperatures (250°C~300°C) at the same reaction time, and reaction time seemed to have little effect on the yielded products from off-line thermochemolysis at sub-pyrolysis temperatures. Although off-line thermochemolysis of humic acid at pyrolytic temperatures (500°C~600°C) for 30 minutes seemed to have led to serious cracking and condense reactions and reaction time was significantly decreased to 1 min, similar products could still be obtained from off-line thermochemolysis at 600°C to those yielded at relatively lower temperatures. Products resulting from off-line thermochemolysis of Pahokee humic acid in this work are comparable with those from on-line thermochemolysis at 610°C as reported by a previous study. Notable differences exist in relatively higher amounts of long-chain fatty acid esters and identification of some fragments of β -aryl ether subunits of lignins in the off-line thermochemolysis products of humic acid. Hence, off-line thermochemolysis in closed systems could be considered as being carried out at pyrolytic or moderate temperatures. However, this conclusion requires further test of more macromolecule samples of various origins and structures.

Key words: off-line thermochemolysis; Pahokee humic acid; reaction temperature; reaction time