

羰基硫 (COS) 在五种富氧型土壤中的吸收与转化^{*}

刘俊锋¹ 耿春梅^{1,2} 张逸¹ 张圆圆¹ 牟玉静^{1*} 贺泓¹

(1. 中国科学院生态环境研究中心, 北京, 100085 2 中国环境科学研究院, 北京, 100012)

摘 要 针对大气中羰基硫 (COS) 源和汇的不平衡问题, 利用气相色谱 (GC) 和离子色谱 (IC) 对 COS 在 5 种富氧型土壤 (北京麦田土壤、山东麦田土壤、人工草坪土壤、天然草坪土壤和森林土壤) 中的吸收与转化进行了研究, 结果显示, 所研究的富氧型土壤均表现为 COS 的汇, 为理解 COS 源和汇的不平衡问题提供了新的数据. 土壤吸收 COS 的快慢与土壤的类型有关. 采用 IC 对土壤吸收 COS 的转化产物进行了定量研究, 结果表明, 北京麦田土壤吸收的 COS 转化为水溶性硫酸盐的比率较低约为 40%, 其它 4 种富氧型土壤均能将所吸收的 COS 约 50% 转化为水溶性硫酸盐.

关键词 羰基硫, 转化, 硫酸盐, 富氧型土壤.

目前全球大气中羰基硫 (COS) 的源和汇仍不平衡^[1-2], 这主要表现在对 COS 源和汇的认识还不清楚, 尤其是对土壤作用的认识具有很大的不确定性: 早期的研究采用不含硫的空气作为吹扫气, 认为土壤是 COS 的主要排放源^[3], 近年来采用环境空气作为吹扫气的研究认为富氧型土壤一般表现为 COS 的汇^[1,3-8]. 尽管全球土壤被认为是大气 COS 的主要汇, 但是目前关于土壤方面的数据还较少, 并且估算中存在着很大的不确定性, 尤其是目前对富氧型土壤的估算具有很大的不确定性^[1,4-8], 所以还需要更多的工作来重新估算不同类型土壤对 COS 的作用^[1,4].

以前的研究以常见的富氧型土壤——草坪土壤作为研究对象, 利用静态箱法研究了草坪土壤对 COS 的作用和主要的影响因素^[9]. 利用原位漫反射红外 DRIFTS 探寻了 COS 在草坪土壤转化过程中的中间体和最终产物, 辅以离子色谱 (IC) 定量技术深入研究了 COS 在草坪土壤中的迁移转化和最终归趋^[10].

本文利用 GC 和 IC 等为主要研究手段, 研究了 COS 在 5 种富氧型土壤中的吸收与转化途径以及最终产物, 对 COS 在富氧型土壤中的吸收与转化进行了验证比较, 以期为进一步理解大气中 COS 源和汇的不平衡问题提供基础数据.

1 实验部分

1.1 主要化学试剂和气体原料

Tenax GC (60—80 目), 由 Alltech Associates 公司提供; 色谱柱载体 SE-30 和 Chromosorb PNAW (60—80 目), 由 Chrompack kuipersweg 6 m iddeburg Holland 提供. 实验用 COS 气体为 2% COS (COS/N₂) 标样 (美国 Scott Specialty Gases Inc.). H₂ 由氢气发生器制备 (北京北分仪器), 纯度大于 99.99%. 其它气体的纯度均高于 99.999%. 本实验中所用的硫酸盐标准溶液购于国家标准物质研究中心.

1.2 土壤样品的采集地点和方法

人工草坪土壤采集自中国科学院生态环境研究中心 (北京 116°34'E, 40°01'N) 的草坪, 丰台灰黄土, 属潮褐土亚类潮褐泥砂土土属. 北京麦田土壤取自北京北部的怀柔县麦田 (116°63'E, 40°32'N), 灰山黄土, 属淋溶褐土亚类老褐灰泥土土属. 山东麦田土壤取自山东省淄博麦田 (118°06'E, 36°82'N), 临淄立黄土, 属褐土亚类褐黄土土属. 森林土壤采集自北京西部的小龙门森林 (115°44'E, 39°97'N), 灰白黄土, 属石灰性褐土亚类火褐灰泥土土属. 森林为松树林, 已经种植 40 年以上. 天然草坪土壤采集自青海

2010 年 4 月 1 日收稿.

* 国家自然科学基金资助项目 (20977097, 40830101) 和 973 资助项目 (2010CB732304).

** 通讯联系人, Tel 010-62849125 E-mail yjnu@cees.ac.cn

省海南州共和县 (100° 62'E, 36° 29'N) 的瓦里关山, 暗栗黄土, 属暗栗钙土亚类暗栗泥砂土土属。瓦里关距工业区和人口稠密区较远, 周围广大地区的自然环境以浅山植被和干旱、半干旱的荒漠草原及沙洲居多, 除河谷地带有少量农业外, 全区以牧业为主, 人口密度低, 除分散的居民点和小集镇外没有明显的人为污染源。

每种样品的采集均分别在 5 个地点 (上部 5 cm) 共采集 5 kg 土壤, 以四分法将土样混合均匀。混合后的样品用 20 目不锈钢筛子筛选, 以除去草根、树叶、枯枝、碎石等, 然后放入聚乙烯袋内, 在冰箱内约 4 °C 保存。不同含水量的土壤通过喷洒定量的去离子水或在空气中自然风干得到。

1.3 静态箱法实验装置

土壤吸收 COS 的实验在静态配气瓶 (272 L) 中进行。温度通过水浴控制。气体注射和采样口使用聚四氟乙烯材料, 聚四氟乙烯与玻璃配气瓶之间采用硅橡胶密封。为了使气体混和均匀, 该系统外接一个金属隔膜泵 (MB-21E 型, 美国 Metal Bellows Corp.), 使静态配气瓶中的气体产生内循环。将 2 mL COS 标准气体 (2% COS/N₂, mol/mol 美国 Scott Specialty Gases Inc.) 注入配气瓶内保存, COS 浓度在 24 h 内的变化在仪器的误差范围之内 (< 6%), 说明该实验装置对 COS 的吸收和排放可以忽略。将 50 g 土壤样品置于配气瓶底部, 向配气瓶中通入压缩空气 5 min, 立即密封, 从采样口注入一定体积的 COS 标准气体, 然后再注入 100 mL 空气, 使系统呈现正压状态。在不同的时间内抽取静态配气瓶中的气体进行分析, 由 COS 气体的峰面积根据工作曲线计算出 COS 气体的浓度, 由 COS 浓度对时间作图。

1.4 COS 的 GC 分析

COS 的分析采用 GC-6A 型气相色谱仪 (日本岛津制作所), 配有带硫滤光片的火焰光度检测器。鉴于含硫物质极性高、活性高, 为了防止因吸附造成的色谱峰拖尾, 选取了玻璃色谱柱 (长 3 m, 内径 4 mm)。色谱分离柱填充 20% SE-30 载体选用吸附性较弱的经酸洗和硅烷化处理的 Chromosorb P (60—80 目)。为了消除硫醇化合物与玻璃柱和连接管表面的羟基 (—OH) 基团反应, 用 6% 的二甲基二氯硅烷的甲苯溶液对玻璃柱和连接管表面进行了钝化处理。经过调试表明色谱检测分离效果较好的操作条件如下: 柱温采用程序升温, 在 50 °C 保持 4 min, 以 20 °C·min⁻¹ 升至 140 °C, 保持 10 min 进样口温度为 180 °C, 检测器温度为 240 °C。载气 (高纯氮) 流速为 40 mL·min⁻¹, 氢气为 40 mL·min⁻¹, 空气为 45 mL·min⁻¹ [11]。

COS 气体峰面积的对数与 COS 气体浓度的对数在 0—50 mg·m⁻³ 范围内呈正线性相关, 相关系数 $R^2 \geq 0.999$ 可以根据该工作曲线和 COS 的峰面积计算出 COS 气体的浓度。

1.5 土壤中水溶性硫酸盐的分析

土壤样品的基本性质: 土壤含水量、pH、有机碳、有机质、总磷、总氮和总硫的测定依照国家标准中的规定测定 [12-13]。

土壤中的硫形态分布复杂, 有多种价态的硫, 仅硫酸盐就可以分为有机硫、无机硫、水溶性硫酸盐、吸附性硫酸盐和难溶性硫酸盐。而只有水溶性硫酸盐才是植物可利用的形态, 所以本论文中主要研究土壤中的水溶性硫酸盐。本实验中采用 C 定量测定土壤中水溶性硫酸盐。

土壤浸提液的制备采用 GB7871—87 中的方法 [13]: 称取约 50 mg 待测定的土壤样品, 置于配气瓶中, 加入一定量的 COS 气体, 培育一定时间。用量筒准确量取 250 mL 去离子水, 将土壤样品洗入干燥的 500 mL 锥形瓶中。密封后在摇床上振荡 5 min, 混合液静置 2 min 后, 倒出上清液。将上清液转入离心试管中以 3000 r·min⁻¹ 的转速离心 30 min。上清水溶液用 0.45 μm 的滤膜进行减压抽滤, 滤液用离子色谱分析水溶性硫酸盐的浓度。

离子色谱仪分析系统包括前处理柱 IonPac AG 14A-SC (4 mm, Dionex CA) 以除去过多的有机物, 分离柱 AS14A-SC (4 mm Dionex CA), 阴离子抑制器 ASRS-ULTRA (4 mm Dionex CA) 和脉冲电化学检测器 (Dionex CA)。淋洗液为 Na₂CO₃ (3.5 mmol·L⁻¹) / NaHCO₃ (1 mmol·L⁻¹), 流速为 1.2 mL·min⁻¹, 进样量为 25 μL, 进柱前通过 0.2 μm 的滤膜过滤。该系统能够很好地分离各种离子, 硫酸盐最后出峰, 出峰时间大约在 12 min 左右。

本实验中所用的硫酸盐标准溶液购于国家标准物质研究中心。每次测定前配置低浓度硫酸盐标准溶液。硫酸盐离子色谱的峰面积与硫酸盐的浓度在 1—40 mg·L⁻¹ 范围内呈线性正相关, 相关系数 $R^2 \geq$

0.9997. 可以根据该工作曲线和硫酸盐的离子色谱峰面积计算出硫酸盐的浓度.

1.6 土壤样品的无机元素分析 X 射线荧光光谱法 (XRF)

采用日本理学 3070E X 射线荧光光谱仪. 端窗铑靶 X 光管, 电压 50 kV, 电流 50 mA. 制样条件采用压片法, 此方法操作简单, 并可减少试样中元素的损失.

2 结果与讨论

2.1 土壤样品的基本理化性质和表征

土壤样品的质地和基本理化性质如表 1 所示. 从土壤的基本理化性质可以看出, 北方土壤主要呈碱性. 相对于天然草坪和森林土壤, 作物耕作后的农田土壤有机质和总氮大幅度降低, 说明肥力下降; 总磷差别不太大, 可能是由于施肥造成的. 作物耕作后农田土壤的总硫都低于天然土壤, 说明土壤中硫元素被作物吸收, 经作物耕作后的土壤处于贫硫状态.

表 1 土壤样品的基本理化性质

Table 1 Properties of soil samples

	质地	pH	含水量 / %	有机碳 / (g kg ⁻¹)	有机质 / (g kg ⁻¹)	总氮 / (g kg ⁻¹)	总磷 / (g kg ⁻¹)	总硫 / (g kg ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ / (mg kg ⁻¹)
人工草坪土壤 (北京)	Sandy Loam	7.84	10.8	9.63	16.6	0.751	0.93	0.20	29.2
麦田土壤 (北京)	Clay Loam	6.31	11.1	8.24	14.2	0.923	0.62	0.12	10.3
麦田土壤 (山东)	Clay Loam	7.48	8.9	8.93	15.4	0.94	0.96	0.11	52.7
天然草坪土壤 (瓦里关)	Clay Loam	8.26	20	81.78	141	6.54	0.69	0.74	84.4
森林土壤 (北京)	Loamy Clay	6.44	32.6	61.48	106	4.94	0.97	0.9	30.4

对所用土壤样品的无机元素组成采用 XRF 进行了分析, 结果如表 2 所示. 所用土壤含量最多的元素均为 Si、Fe、Ca、K、Al 等地壳元素, 所有土壤样品中 Fe 元素的含量均较高.

表 2 土壤样品的无机元素组成 (%)

Table 2 Inorganic element composition of the soil samples

	Si	Fe	Ca	K	Al
草坪土壤 (北京)	25.39	10.73	9.93	4.98	4.94
麦田土壤 (北京)	28.56	8.75	3.72	6.56	5.51
麦田土壤 (山东)	25.53	12.60	3.41	6.02	5.82
天然草坪土壤 (瓦里关)	22.82	14.35	7.86	5.35	5.72
森林土壤 (北京)	24.31	13.16	4.91	5.06	5.51

2.2 COS 在 5 种富氧型土壤中的地气交换

研究了 COS 在麦田土壤 (北京和山东)、森林土壤和天然草原土壤中的地气交换情况. 结果如图 1 所示. COS 在麦田土壤、森林土壤和天然草原土壤中的地气交换情况与在草坪土壤中的情况相同^[9-10], 这些富氧型土壤都能很快吸收 COS, 表现为 COS 的汇.

从图 1 中可以看出, 天然土壤 (森林土壤和天然草原土壤) 对 COS 的吸收作用明显高于人工耕作的土壤 (人工草坪土壤和麦田土壤). 以前的研究表明, 土壤吸收或是排放 COS 还受土壤理化性质和土壤温度、土壤含氮量、土壤含水量、光照强度以及植物的生理特性等因素的影响^[4, 14-16]. 结合土壤的基本理化性质 (表 1), 天然土壤的有机质和总氮含量远远高于人工耕作的土壤, 由于有机质和总氮是微生物生存的关键因素, 很可能在天然土壤中的微生物生存的种类和数量远远高于人工耕作的土壤, 有利于土壤对 COS 的吸收. 北京麦田土壤表现出更差的消耗 COS 的能力, 说明在北京的麦田土壤中, 所含的碳脱水酶的数量和种类最少, 这可能与它所含的有机质最低有关, 另外一个可能的因素是其最低的总磷含量限制了微生物的生存.

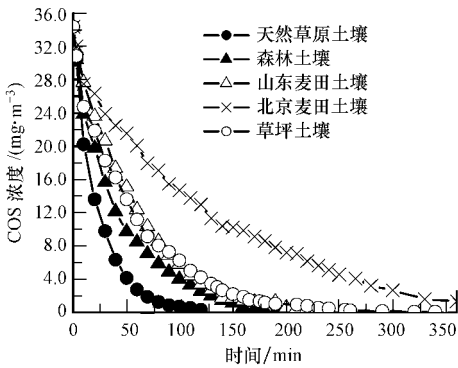


图 1 人工草坪土壤、麦田土壤、森林土壤和天然草原土壤中 COS 气体浓度随时间的变化

Fig 1 The concentration of COS versus time in the Beijing wheat soil (×), the Shandong wheat soil (△), the Beijing artificial lawn soil (○), the Qinghai natural grass soil (●), and the Beijing forest soil (▲) sample at 25 °C

2 3 COS在 5种富氧型土壤中的转化

研究了在麦田土壤、森林土壤和天然草原土壤中 COS 转化为水溶性硫酸盐的百分比与土壤培育时间的关系, 结果如图 2 所示. 与人工草坪土壤一样, COS 在麦田土壤、森林土壤和天然草原土壤中均被转化为了水溶性硫酸盐, 而且所有土壤吸收的 COS 最终有 40% — 60% 转化为了水溶性硫酸盐. 与土壤对 COS 的吸收情况相一致, 天然土壤 (森林土壤和天然草原土壤) 将 COS 最终转化为水溶性硫酸盐的百分比也稍微高于人工耕作的土壤 (草坪土壤和麦田土壤). 造成转化百分比存在差别的原因主要是天然土壤的有机质和总氮含量远远高于人工耕作的土壤, 更适宜产硫酸杆菌的生存和发挥其生理活性, 有利于土壤对 COS 的转化. 另外一个因素很可能是天然土壤中的含铁量要稍高于人工耕作的土壤 (表 2), 更有利于 COS 向水溶性硫酸盐的转化. 北京麦田土壤表现出最低的水溶性硫酸盐转化百分比, 这与北京麦田土壤具有最低的有机质、总氮、总磷和铁含量, 限制了碳脱水酶和产硫酸杆菌的数量和种类有关.

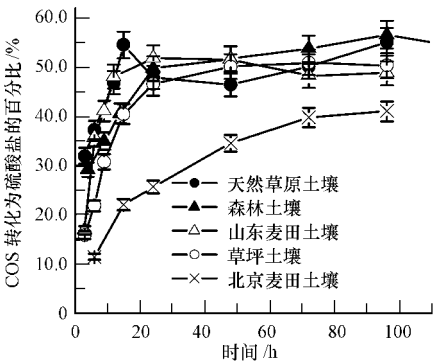


图 2 草坪土壤、麦田土壤、森林土壤和天然草原土壤中 COS 转化为水溶性 SO_4^{2-} 的百分比与吸收转化时间的关系

Fig 2 The conversion rate of water soluble sulfate in relation to the exposure time in the Beijing wheat soil (×), the Shandong wheat soil (△), the Beijing artificial lawn soil (○), the Qinghai natural grass soil (●), and the Beijing forest soil (▲) sample at 25 °C

总之, 土壤对 COS 的吸收与转化与土壤的酸碱性无关, 与土壤中有机质和总氮、铁元素的含量有关. 由于人类耕作改变了土壤的基本理化性质, 对土壤对 COS 的吸收与转化造成了一定的影响. 富氧型土壤均能吸收 COS, 并将吸收 COS 的 40% — 60% 转化为水溶性硫酸盐.

2 4 COS在富氧型土壤中的吸收与转化对全球硫循环的影响

大气中 COS 气体被土壤吸收后最终约有 50% 的 COS 转化生成了水溶性硫酸盐. 参照 Watts 富氧型土壤 COS 的吸收通量为 $(21.6 \pm 12.3) \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ [11], 假定土壤厚度为 5 cm, 密度为 $1.1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 可以计算出每年每千克土壤吸收转化生成的水溶性硫酸盐为 $(0.2 \pm 0.1) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 考虑到土壤对硫酸盐很强的吸附能力, 实际由 COS 转化生成的硫酸盐的量要大于该数值, 所研究草坪土壤中水溶性硫酸

盐为 $29.2\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. 由此可见, 土壤吸收 COS 是土壤中水溶性硫酸盐的一个不可忽视的来源. 在远离人类污染的偏远地区, COS 向硫酸盐的转化更是起着重要的作用. 土壤中水溶性硫酸盐是能被植物吸收利用的主要有效硫, 一部分被植物吸收转化为有机硫的形式参与植物的生理活动, 一部分通过降水淋洗进入河湖、海洋, 在沉积物中被微生物分解为挥发性有机硫进入大气^[14-19], 从而构成硫循环, 如图 3 所示.

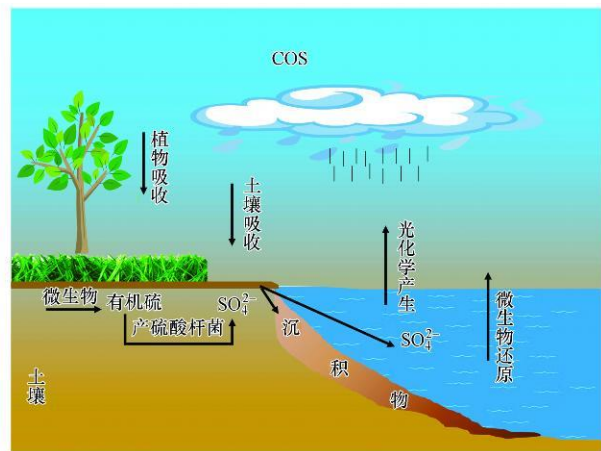


图 3 硫循环示意图
Fig 3 Schematic representation of the sulfur recycle

3 结论

土壤对 COS 的吸收与土壤的环境温度、含水量、土壤本身的理化性质以及土壤的含氧量等条件有关. 富氧型土壤吸收的 COS 约有 50% 最终转化为水溶性硫酸盐. 人为耕作改变了土壤有机质和总氮的含量, 在对 COS 的吸收转化上稍弱于天然土壤. 所研究的富氧型土壤均表现为 COS 的汇, 为理解 COS 源和汇的不平衡问题提供了新的数据.

参 考 文 献

[1] Watts S F. The mass budgets of carbonyl sulfide, dimethyl sulfide, carbon disulfide and hydrogen sulfide[J]. Atmospheric Environment, 2000, 34(5): 761-779

[2] Barkley M P, Palmer P I, Boone C D, et al. Global distributions of carbonyl sulfide in the upper troposphere and stratosphere[J]. Geophysical Research Letters, 2008, 35(14): L14810

[3] Castro M S, Galloway J N. A comparison of sulfur free and ambient air enclosure techniques for measuring the exchange of reduced sulfur gases between soils and the atmosphere[J]. Journal of Geophysical Research, 1991, 96(8): 15427-15437

[4] Kesselmeier J, Tesch N, Kuhn U. Controlling variables for the uptake of atmospheric carbonyl sulfide by soil[J]. Journal of Geophysical Research, 1999, 104 (D9): 11577-11584

[5] Kuhn U, Ammann C, Wolf A, et al. Carbonyl sulfide exchange on an ecosystem scale: soil represents a dominant sink for atmospheric COS[J]. Atmospheric Environment, 1999, 33(6): 995-1008

[6] 牟玉静, 周丽, 张晓山, 等. 羰基硫 (COS) 在麦田土壤中的地气交换[J]. 中国科学 (B 辑), 2001, 31(3): 261-264

[7] Yi Z G, Wang X M, Sheng G Y, et al. Soil uptake of carbonyl sulfide in subtropical forests with different successional stages in south China[J]. Journal of Geophysical Research, 2007, 112(8): D08302

[8] Van Dieet H, Kesselmeier J. Soil atmosphere exchange of carbonyl sulfide (COS) regulated by diffusivity depending on water-filled pore space[J]. Biogeosciences, 2008, 5(4): 475-483

[9] 刘俊锋, 耿春梅, 牟玉静, 等. 羰基硫 (COS) 在土壤中的吸收与转化[J]. 环境化学, 2004, 23(6): 615-620

[10] Liu J F, Mu Y J, Geng C M, et al. Uptake and conversion of carbonyl sulfide in a lawn soil[J]. Atmospheric Environment, 2007, 41 (27): 5697-5706

[11] Mu Y J, Wu H, Zhang X S, et al. Impact of anthropogenic sources on carbonyl sulfide in Beijing city[J]. Journal of Geophysical Research, 2002, 107(D24): 4769

[12] 鲁如坤, 土壤农业化学分析方法 [M]. 北京: 中国农业出版社, 2000. 13-14, 107-108, 147-149, 198-199

[13] 刘光崧, 土壤理化分析与剖面描述 [M]. 北京: 中国标准出版社, 1996. 196-197

[14] Yang Z, Kanda K, Tsuruta H, et al Measurement of biogenic sulfur gases emission from some Chinese and Japanese soils[J]. Atmospheric Environment, 1996, 30(13): 2399-2405

[15] 聂亚峰, 席淑琪, 张晋华, 等. 环境因素对土壤含硫气体释放的影响[J]. 环境化学, 2001, 20(1): 38-42

[16] 李新华, 刘景双, 王金达, 等. 陆地生态系统含硫气体释放研究进展[J]. 生态环境, 2005, 14(1): 117-120

[17] Zhang L, Walsh R S, Cutler G A. Estuarine cycling of carbonyl sulfide production and sea air flux[J]. Marine Chemistry, 1998, 61(3/4): 127-142

[18] Kristensen E, Bodenbender J, Jensen M H, et al Sulfur cycling of intertidal Wadden Sea sediments (Konigshafen, island of Sylt Germany): sulfate reduction and sulfur gas emission[J]. Journal of Sea Research, 2000, 43(2): 93-104

[19] Liu J S, Li X H. Sulfur cycle in the typical meadow *Calla agrostis angustifolia* wetland ecosystem in the Sanjiang Plain, Northeast China[J]. Journal of Environmental Sciences, 2008, 20(4): 470-475

UPTAKE AND CONVERSION OF CARBONYL
SULFIDE IN FIVE OXIC SOILS

LIU Junfeng¹ GENG Chunmei^{1, 2} ZHANG Yi¹ ZHANG Yuanyuan¹ MOU Yujing¹ HE Hong¹
(1 Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China;
2 Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

ABSTRACT

Considering the known sources of COS are not balanced with its sinks, the uptake and conversion of COS in five oxic soils (the Beijing wheat soil, the Shandong wheat soil, the Beijing artificial lawn soil, the Qinghai natural grass soil, and the Beijing forest soil) at room temperature were investigated using GC and IC methods. This result indicates that the investigated oxic soils act as sinks for COS, which may help to understand the imbalance of COS. The rate of COS uptake in the oxic soils varied with the type of oxic soils. The IC experimental results exhibited the ultimate fate of COS in the investigated oxic soils: about 50% of the consumed COS by the oxic soils was eventually converted into water-soluble sulfate except for the wheat soil in Beijing which had a conversion rate of about 40%.

Keywords carbonyl sulfide, conversion, sulfate, oxic soil