

九龙江—厦门港沉积物中的木质素^①

傅天保 陈松

(国家海洋局第三海洋研究所)

姜善春

(中国科学院地球化学研究所广州分部)

提要 河流和海洋沉积物在碱性条件下用温和的氧化剂氧化后,利用气相色谱方法分析氧化产物中的酚类化合物,并与木质素的酚类氧化产物进行比较,以估测沉积物中陆源有机物的影响。比较了硝基苯和氧化铜作为氧化剂的实验结果,并试验了所生成的酚类化合物的毛细管柱气相色谱定量测定方法。九龙江—河口—厦门港沉积物样品中均检测出了木质素,其氧化降解产物具有大致相同的类别组成。说明整个区域都受到九龙江河水输入的影响,该区域沉积物中的木质素主要来源于九龙江河水所携带的陆源有机物。淡水端沉积物中木质素的含量明显高于海水端,表明其分布明显受到河水—海水相互作用的影响。

关键词 木质素 沉积物碱性氧化 酚类氧化产物 气相色谱测定

第一作者简介 傅天保 男 47岁 副研究员 化学海洋学

前 言

木质素是一类含有酚结构单元的天然高分子化合物。它们是维管束植物细胞壁的主要组成部分,基本上不存在于其它生物体内(Hedges et al.1979)。作为植物界进化程度最高的维管束植物几乎毫无例外地只存在于陆地上,并在世界各地广泛分布,构成陆地总植物生物量的最主要组成部分。迄今为止尚未在海洋生物体中检测到木质素的存在。木质素的化学组成和结构特征使它们具有较高的化学稳定性和抗微生物降解能力,并且很容易与其它天然的高分子化合物如纤维素、淀粉、蛋白质等区分开。木质素的这些特征使它们有可能成为陆源有机物的优良地球化学示踪剂(Gardner et al., 1974)。同时,在丰度最大的二类维管束植物——裸子植物和被子植物中,木质素的化学组成不尽相同,可以用来区别不同类型的植被对沉积物中有机物的贡献(Hedges et al., 1988)。

存在于植物组织、土壤和沉积物中的木质素未经分离无法进行直接的分析。尤其是土壤和沉积物中的木质素,可能经历了复杂的化学和生物变化,并进入腐殖质结构中(腐殖化)(Stevenson 1982)。因此,必须通过化学降解的方法将其转化为小分子化合物,然后用各种色谱技术进行分析和测定。在碱性条件下,用硝基苯或氧化铜进行氧化时,木质素发生氧化降解,生成特征的小分子酚类化合物(表1)。这些木质素的氧化降解产物可用作湖泊和海

^①本文系有机地球化学国家重点实验室科学基金课题,编号:OGL-SO-26

洋环境中陆相有机物的示踪剂和维管束植物来源的示踪剂 (Hedges et al., 1982)。

表 1 木质素 CuO 氧化降解产物

Table 1 Common CuO oxidation products of lignin

氧化产物	结构			植物来源			
	R ₁	R ₂	R ₃	G	g	A	a
对羟基苯甲醛	A	E	E	*	*		*
对羟基苯乙酮	B	E	E	*	*		*
对羟基苯甲酸	C	E	E	*	*		*
香草醛	A	E	F	*	*	*	*
香草酮	B	E	F	*	*	*	*
香草酸	C	E	F	*	*	*	*
丁香醛	A	F	F			*	*
丁香酮	B	F	F			*	*
丁香酸	C	F	F			*	*
对香豆酸	D	E	E		*		*
阿魏酸	D	E	F		*		*

G. 木质裸子植物 g: 非木质裸子植物 A. 木质被子植物 a: 非木质被子植物

从六十年代以来, 国外已有不少文章报道有关木质素氧化衍生物的分析方法及其在上壤、湖泊和海洋沉积物中有机物研究的应用, 迄今国内尚未见到这一方面工作的报道。本课题的主要目标是试验气相色谱仪分析沉积物温和氧化产物的方法, 研究九龙江—河口—厦门港沉积物中木质素的分布特征及其在河口咸淡水混合区的变化, 进而研究陆源有机物在河海水界面的行为及其对河流所携带物质向海洋输入的影响。重点讨论分析方法和沉积物中木质素的组成和分布特征。

一、实 验

1. 沉积物样品的采集和处理

分别采集了九龙江 (淡水)、河口区近淡水端和近海水端, 以及厦门港入海口 (主要受海水影响) 的沉积物, 采样站位分布如图 1 所示。用抓斗式采泥器采集表层沉积物样品。由于采样设备的限制, 此次所采集的海区样品仍然在受到九龙江影响的区域 ($S = 29-30\%$), 特别是在丰水期及降雨后, 仍然受到九龙江河水的明显影响。因淡水端和河口区, 水道沉积物含沙量很高, 选择了靠近岸边含泥量较高的地点采样。采样后在船上均匀混合后分样, 装在聚乙烯塑料袋内, 回实验室后放入冰箱保存。由于没有冷冻干燥设备, 用于木质素分析的土样在 50°C 下烘干后, 研磨至 80 目。

2. 沉积物的氧化和分离

在自制的耐压不锈钢反应器 (图 2) 内, 分别加入 1.00g 干沉积物样品、1.00g 经 CH_2Cl_2 处理过的 CuO 粉末和 0.100g 经 CH_2Cl_2 处理过的硫酸亚铁铵 ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)。混合均匀后加入 7.0ml 2M 的 NaOH 溶液, NaOH 溶液在使用前用氮

气进行除氧处理。在氮气保护下拧紧反应器的盖子，并激烈摇荡，170℃下反应3小时。

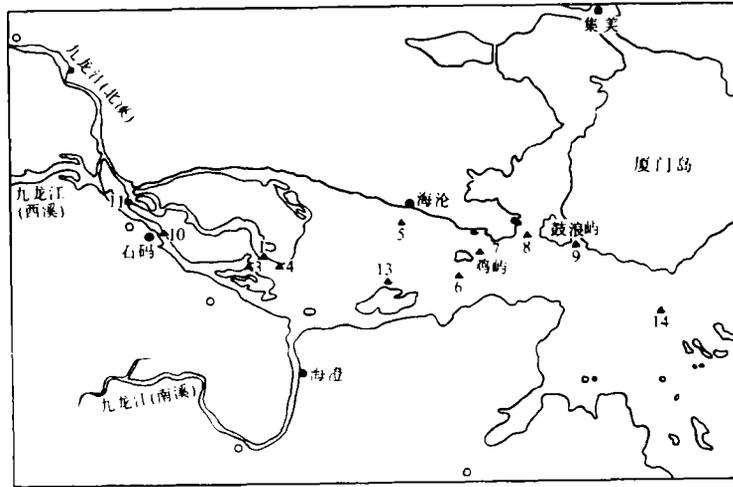


图1 采样站位分布

Fig. 1 The locations of sampling from Jiulongjiang and Xiamen harbour

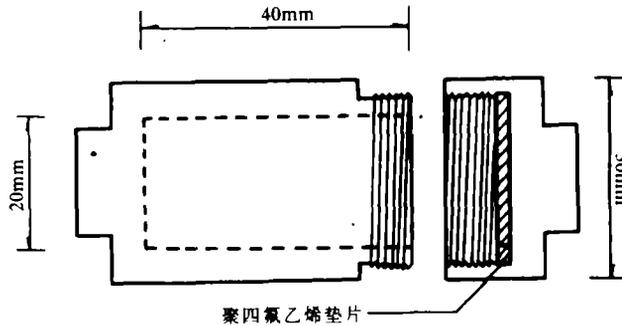


图2 不锈钢反应器构造

Fig. 2 The structure of stainless steel reactor

反应结束后，立即用自来水将反应器冷却至室温。用 2M 的 NaOH 溶液将反应器内的物质移至离心管，在 2000rpm 的速度下离心分离 10 分钟，收集上清液。固体残留物用 2M 的 NaOH 溶液洗涤 2 次，离心分离，合并上清液，用浓盐酸酸化到 pH=1。用经饱和 Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ 溶液处理，并重蒸过的乙醚萃取，3×20ml。合并的乙醚相用无水硫酸钠干燥，并用旋转蒸馏器减压浓缩至 1—2ml。将浓缩液移至预称重的小瓶，用氮气流吹干，立即用带聚四氟乙烯衬垫的螺旋盖旋紧，以防止接触空气氧化，称取产物重量。

3.气相色谱分析

固体氧化产物用新蒸的吡啶溶解（必要时可取出部分进行分析），加入气相色谱定量标

析所用的内标物(乙基香兰素)。色谱分析前加入硅醚(酯)化试剂双(三甲基硅烷基)-三氟乙酰胺(BSTFA), 60℃下反应10分钟, 待溶液冷至室温后立即进行气相色谱分析。色谱分析在装有火焰离子化检测器(FID)的HP5880A型气相色谱仪上进行, SE-30毛细管柱长25m, N₂做载气。柱温由100℃(延时2min.) 4℃/min升温至290℃, 保持40min, 进样口和检测器的温度均保持290℃。

二、结果和讨论

1. 沉积物的氧化降解

沉积物中木质素的含量很低, 且一般都是经历了不同程度地球化学转化的产物, 无法直接进行木质素含量的测定, 必须经过适当的化学处理。木质素的降解可以采用氧化(Hedges et al., 1982; Leo et al., 1970)或者氢解(Pepper et al., 1978)方法。氧化法由于设备简单、方便易行而被广泛采用。早期的研究基本上都是采用碱性条件下的硝基苯氧化法, 近来较多采用氧化铜氧化法。笔者利用河口区沉积物进行的比较实验表明, 采用硝基苯作为氧化剂氧化副产物比较复杂, 在色谱分析中根据保留时间确定木质素的氧化产物时容易产生干扰。至少在沉积物样品的分析中, 采用碱性条件下的CuO氧化方法更适宜。

2. 木质素氧化产物的气相色谱分析

木质素的氧化降解产物为多种含酚结构的醛、酮、酸衍生物, 具有不同程度的极性, 且较不易气化, 高温时易分解变化。目前的气相色谱仪一般都是装备非极性的毛细管色谱柱, 如果不进行衍生化而直接进行色谱分析, 谱峰的拖尾现象十分严重, 峰之间互相叠加, 无法进行正常的色谱定性和定量鉴定。有多种方法可以将木质素的氧化产物转变成成为便于气相色谱分析的易气化、热稳定的衍生物, 其中硅烷基化试剂(例如BSTFA)特别适合于这一目的。它可以一步将酚羟基和羧基同时醚化和酯化, 而且反应十分迅速, 操作非常简便。经硅醚(酯)化后, 不管是标准化合物还是沉积物样品都能够获得便于进行测定的良好色谱峰(图3)。实验中还发现, 只有深复聚甲基硅酮(SE-30及其同类产品)的色谱柱才能达到硅醚(酯)化木质素氧化产物的完全分离。虽然SE-54与SE-30的性能相近, 在许多场合常常可以互相代用, 且在某些方面有其优越之处, 但硅醚(酯)化的对羟基苯甲酸和香草酮在SE-54柱中的保留时间完全相同, 2个谱峰互相叠加, 无法分离。因此进行木质素氧化产物的分析测定只能采用SE-30柱。

3. 九龙江—厦门港沉积物中的木质素

对九龙江—九龙江河口—厦门港若干站位沉积物中木质素氧化产物含量的分析结果汇总在表2中, 从表中的结果可以得出下述初步的结论:

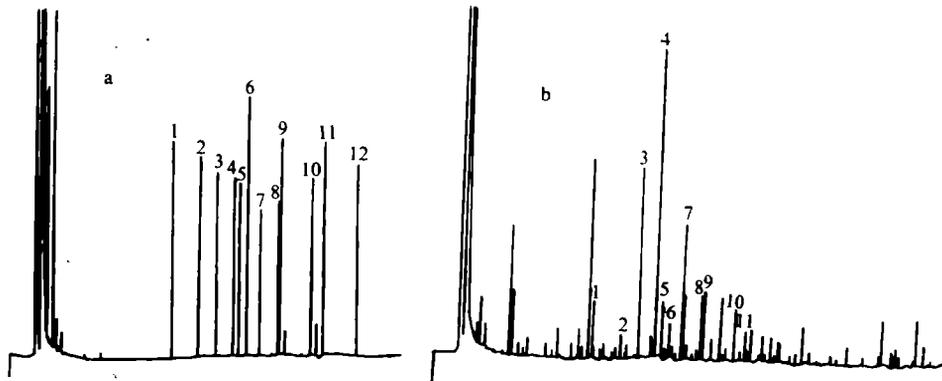
(1) 在采样区的沉积物中均检测出了木质素, 其氧化降解产物且有大致相同的类别组成。说明整个区域都受到九龙江淡水输入的影响, 该海域沉积物中的木质素主要来源于九龙江水所携带的陆源有机物质。

(2) 在大多数的样品中的均未检测出对羟基丙烯酸类化合物的存在, 表明九龙江水中的木质素主要来源于木质的维管束植物。

(3) 淡水区(st11, st10)沉积物中木质素的含量明显高于海区(st9, st14); 在河口混合区, 淡水端(st1—4)高于咸水端(st6—7)。st13的异常高值可能与附近九龙江的南溪的

河水输入有关。

(4) 该区沉积物中木质素含量的分布明显显示了河水—海水相互作用的影响, 特别是在鸡屿附近的海域, 南 (st6)、北 (st7) 海域沉积物中木质素含量差异很大, 在 st7 站出现全区的最低值区, 可能与该处的海流作用有密切的关系, 有待于进一步深入的研究。



1. 对羟基苯甲醛; 2. 对羟基苯乙酮; 3. 香草醛; 4. 乙基香草醛 (内标); 5. 香草酮; 6. 对羟基苯甲酸; 7. 丁香酚;
8. 丁香酮; 9. 香草酸; 10. 丁香酸; 11. 对香豆酸; 12. 阿魏酸。

图3 色谱图: (a) 标准化合物; (b) 沉积物

Fig. 3 Gas chromatographic trace of (a) a standard mixture of Me_3Si -derivatized phenols and carboxylic acids and (b) the Me_3Si -derivatives of the CuO oxidation products from a Jiulongjiang river sediment.

(5) 在若干海洋参照样 (未列出) 中, 不管是否存在香草类和丁香类化合物, 均能检测出对羟基苯类化合物, 说明该组化合物, 均能检测出对羟基苯类化合物, 说明该组化合物可能不是陆地植物所特有的, 因此在作为陆源示踪剂应用时, 似乎不应该把这组化合物包括在内。当然这一推论有待更多的分析结果来证实。

木质素与其它陆源有机物的示踪剂 (如正构烷烃、多环芳烃、直链醇和酸、甾醇, 以及整体参数如 $\delta^{13}\text{C}$ 和 C/N 等) 相比, 具有以下优点: (1) 它是陆地维管束植物与独有的组份, 它们在海洋沉积物中的存在反映了这一陆源输入; (2) 维管束植物在陆地上的广泛分布和在陆地生物量中所占的比重, 使木质素作为示踪剂具有普遍的意义; (3) 结构的稳定性和抗微生物能力使木质素便于定性定量分析; (4) 各种酚类氧化产物的组成保留了主要维管束植物类型的特征。因此, 它们在研究陆源有机物对海洋的输入及其在海洋环境中的传输和归宿, 以及有机物在海洋地球化学过程中的作用, 具有其独特的地位。

表 2 九龙江—厦门港沉积物中木质素的含量

Table 2 The content of Lignin in sediments from Jiulongjiang and Xiamen Harbour

站位	P ($\mu\text{g/g}$ 干样)				V ($\mu\text{g/g}$ 干样)				S ($\mu\text{g/g}$ 干样)				A ($\mu\text{g/g}$ 干样)		$\Sigma 8$ ($\mu\text{g/g}$ 干样)	$\Sigma 11$ ($\mu\text{g/g}$ 干样)
	-CHO	COCH ₃	-COOH	ΣP	-CHO	COCH ₃	-COOH	ΣV	-CHO	COCH ₃	-COOH	ΣS	A C	A F		
st11	29.10	14.13	10.57	53.80	92.20	39.36	15.13	111.26	57.83	33.41	11.76	103.00			214.26	268.06
st10	18.76	5.21	5.26	29.23	98.13	28.95	26.91	153.99	59.04	16.25	44.85	120.14			274.13	303.36
st11	19.31	8.27	9.96	37.54	74.25	25.11	20.38	119.74	53.30	26.35	15.15	94.80			214.54	252.08
st3	22.78	10.97	9.82	43.57	45.89	24.74	26.40	97.03	63.07	37.35	22.60	123.02	5.23		225.28	268.85
st4	10.27	8.50	20.43	39.20	78.40	27.16	30.93	136.49	62.77	29.88	22.94	115.59	5.57		257.65	296.85
st5	22.95	10.42	21.79	55.16	68.80	28.95	27.63	125.38	51.08	28.12	17.06	96.26			221.64	276.80
st6	14.28	5.58	14.89	34.75	40.65	15.12	16.78	72.75	25.24	15.71	8.14	49.09			121.84	156.59
st7	6.81	2.65	11.25	20.71	14.10	5.37	7.88	27.35	9.58	5.59	6.18	21.35			48.70	69.41
st13	29.89	2.98	15.36	58.23	110.0	41.68	36.69	188.37	77.34	37.53	21.47	136.34			324.71	382.94
st8	6.78	2.47	9.96	19.21	14.75	4.79	7.75	27.29	9.10	3.71	4.26	17.07	1.75		46.11	65.32
st9	10.32	3.80	20.46	34.58	30.00	10.11	15.59	55.70	12.83	3.95	7.65	24.43			80.13	114.71
st14	5.60	10.42		16.02	22.50	12.63		35.13	17.59	14.11		31.70			66.83	82.85

P—对羟基苯类化合物, V—香草类化合物, S—丁香基类化合物, A—对羟基苯类化合物, A—C—对香草酸, A—F—阿魏酸, $\Sigma 8 = \Sigma V + \Sigma S + \Sigma A$, $\Sigma 11 = \Sigma P + \Sigma V + \Sigma S + \Sigma A$, $\Sigma P = 3$ 种对羟基苯类化合物含量, $\Sigma V = 3$ 种香草类化合物含量, $\Sigma S = 3$ 种丁香基类化合物含量, $\Sigma A = 2$ 种对羟基苯类化合物含量。

参 考 文 献

- (1) Gardner W.S. and Menzel D.W., 1974, *Geochim. Cosmochim. Acta*, V.38, p.813-822.
- (2) Hedges J.I. and Mann D.C., 1979, *Geochim. Cosmochim. Acta*, V.43, p.1803-1807.
- (3) Hedges J.I. and Ertel J.R., 1982, *Anal. Chem.*, V.54, p.174-178.
- (4) Hedges J.I., Clark W.A. and Cowie G.L., 1988, *Limnol. Oceanogr.*, V.33, p.1137-1152.
- (5) Leo R.F. and Barghoorn E.S., 1970, *Science*, V.168, p.582-584.
- (6) Pepper, J.M. and Flemming R.W., 1978, *Can. J. Chem.*, V.56, p.896-898.
- (7) Stevenson F.J., 1982, "Humus Chemistry". John Wiley & Sons. New York p.204.

Lignin in Sediments from Jiulongjiang River to Xiamen Bay

Fu Tianbao Chen Song

(Third Institute of Oceanography, SOA)

Jiang Shanchun

(Guangzhou Branch of Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences)

Abstract

After oxidation of river and marine sediments with mild oxidizing reagents under alkaline conditions, the phenolic compounds in the oxidation products were determined gas chromatographically and compared with that of lignin oxidation products. The appearance and relative distribution of lignin phenols in sediments were attributed to the influence of terrigenous organic materials. The alkaline CuO oxidation was compared with the alkaline nitrobenzene and the gas chromatographic determination of resulted phenols was tested. The results indicated that CuO is preferable to nitrobenzene as the oxidizing reagent at least for sediment samples and the silylation of resulted phenolic derivatives is essential to gas chromatographic determination with nonpolar capillary column. Clear separation and quantitative determination of silylated derivatives are realized with only SE-30 capillary column.

Sediments from Jiulongjiang River—Estuary—Xiamen Bay have been analyzed by the settled procedure. Lignin has been found in all the sediments taken from this area with similar oxidation products, suggesting an effect of Jiulongjiang River input on whole the area and that the terrigenous organic matter carried by Jiulongjiang river water is the main source of lignin found in this area. The content of lignin in freshwater—end sediments is higher than that in seawater—end sediments, indicating the effect of freshwater—seawater interaction on the distribution of lignin in this area.