

利用有机碳同位素组成辨识土壤污染过程的方法初探

郭庆军¹, 陈同斌¹, 杨军¹, Harald Strauss², 雷梅¹, 朱光旭¹, 李艳梅¹, 周小勇¹, 李晓燕³

(1. 中国科学院地理科学与资源研究所环境修复与资源工程室, 北京 100101; 2. Institute of Geology and Palaeontology, Westfaelische Wilhelms Muenster University, Corrensstr. 24, 48149 Muenster, Germany; 3. 贵州师范大学地理与生物科学学院, 贵阳 550001)

摘要:利用有机碳含量变化特征和有机碳同位素组成的变化规律,探寻土壤碳源和迁移转化过程.在北京市首钢烧结厂和通州永乐店分别采集了 2 条土壤剖面,对样品进行了有机碳含量和同位素组成的分析.研究表明,首钢工业区烧结厂和城郊土壤样品有机碳含量相差很大,表层土最高含量分别是 4.4% 和 0.8%;首钢烧结厂附近土壤样品有机碳同位素组成仅在 $-24.8‰ \sim -23.1‰$ 之间变化,而城郊土壤样品的有机碳同位素组成在 $-26.4‰ \sim -20.5‰$ 之间变化,变化比较大.根据有机碳同位素的研究理论和方法,对比研究表明,不同土地利用方式的土壤有机质来源不同:首钢烧结厂的有机碳受到燃煤燃烧和煤炭废渣的影响,有机质含量高,污染影响可达地下 70cm 深处,而南郊土壤有机碳主要来自自然 C3 植物的枯枝落叶.两者结果虽然具有明显的差异,但是变化趋势相似,具有土壤剖面变化规律.本研究为首钢工业区环境质量评价和了解环境污染来源、污染程度和范围等问题提供了依据.

关键词:土壤;有机碳;碳同位素;碳源;工业场地

中图分类号:X53 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2011)10-3094-05

Identification of Using Organic Carbon Isotopic Composition of Soil Pollution Process

GUO Qing-jun¹, CHEN Tong-bin¹, YANG Jun¹, Harald Strauss², LEI Mei¹, ZHU Guang-xu¹, LI Yan-mei¹, ZHOU Xiao-yong¹, LI Xiao-yan³

(1. Center for Environmental Remediation, Institute of Geographic Sciences and Natural Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China; 2. Institute of Geology and Palaeontology, Westfaelische Wilhelms Muenster University, Corrensstr. 24, 48149 Muenster, Germany; 3. School of Geographic and Biologic Sciences, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China)

Abstract: This study has taken advantage of the characteristics of concentration of soil organic matter (SOC) and $\delta^{13}\text{C}_{\text{SOC}}$ values to provide proofs for environment quality assessment and to know more about polluted sources, sizes and processes in Beijing steel company area. $\delta^{13}\text{C}$ values of SOC is good for tracing sources and documenting shifts in community composition and distribution. Two sections (Beijing steel company area and Yongledian, Tongzhou) which belong to two different soil types collected in Beijing, and organic carbon isotopic composition and total soil organic carbon were analyzed. These results shows that SOC of soil samples from Beijing steel company area are quite high, and even 9.7% at the surface sample, however SOC from unpolluted area (Yongledian area) is lower than those of industrial area. $\delta^{13}\text{C}_{\text{SOC}}$ from soils of Beijing steel company area and Yongledian area respectively vary from $-24.8‰$ to $-23.1‰$ and $-26.4‰$ to $-20.5‰$, the results are quite different. The results reflect that there are different organic carbon sources in different types' soil: Organic carbon from Beijing steel company area has been mainly affected by coal burning, soil organic carbon concentrations are quite high, and pollution can affect on soils 70 cm deep underground; and soils from Yongledian area, have been not polluted, and organic matter is from natural litter (C3 plants). Although there are different soil organic carbon concentrations and isotope compositions, two soil sections have similar variation trends. This study provides proofs for environment quality assessment and know more about polluted and natural sources, sizes in Beijing.

Key words: soils; organic carbon; carbon isotope; carbon sources; industrial site

城市土壤是受工业和人类活动强烈影响的一类特殊土壤,其环境质量与人体健康密切相关.首钢地区集炼焦、发电、烧结、炼铁和炼钢等生产为一体,污染产生源比较复杂^[1].其产生的废渣、固体废弃物、颗粒污染物等对首钢周围地区乃至北京市环境都有可能产生潜在影响.所以对首钢工业区及其附近土壤进行研究意义不言而喻.

土壤有机质能在一定时间内保留干湿沉降物、化石燃料燃烧物等残余物的同位素信号^[2~4].虽然土壤有机质主要来源来自于植物,但是人类活动也

收稿日期:2010-11-15;修订日期:2010-12-12

基金项目:中国科学院“百人计划”项目;德国洪堡基金会项目;北京市科技计划项目重大项目

作者简介:郭庆军(1975~),男,博士,研究员,主要研究方向为环境科学,E-mail:guojq@igsnrr.ac.cn

会提供不同形态的有机物. 土壤有机质的矿化和腐殖化过程均伴随有同位素的分馏过程,从而导致了不同来源或产物的土壤有机碳(SOC)具有不同的有机碳同位素组成($\delta^{13}\text{C}_{\text{SOC}}$)^[5-10]. 土壤微生物对有机质的降解,也会有同位素分馏^[11];人类活动贡献(比如煤燃烧、碳氢化合物产品、石油化工废弃物等)也导致土壤碳同位素组成的差异.

应用土壤有机质含量和同位素组成,可以作为判断不同土地利用方式土壤有机碳的来源、降解、迁移转化乃至碳循环的研究手段^[8,12]. 本研究应用同位素示踪的方法探寻钢铁厂场地土壤中SOC来源和迁移过程,及其在环境污染辨识方面的指示意义.

1 研究区概况和采样

1.1 研究区概况

研究区位于北京市首钢厂区(115°20"~117°20"E,39°20"~40°90"N),地貌为洪冲积平原. 该区气候为典型的暖温带半湿润大陆性季风气候. 首都钢铁公司主要位于北京城西石景山工业区内,首钢公司始建于1919年,包括一系列钢铁生产厂家、热电厂、烧结厂、轧钢厂等等生产企业. 厂区集中了高耗能、高耗水及高排放的各种生产设备.

1.2 采样

2009年5月分别在首钢和通州永乐店采集了两条土壤剖面,剖面附近没有植被和枯枝落叶分布. 在首钢烧结厂内采集土壤剖面,从地表向下,每间隔10cm采集一个土壤样品. 表层土壤样品,是黑灰色到黑色的土壤. 随着深度的加深,到达地下35cm,颜色逐渐变成浅灰色到褐色. 35~80cm间,土壤是砂质浅褐色. 80cm下土壤是黄色、黏土状土层. 为了对比工业区的土壤剖面样品,在北京市通州永乐店采集了未受工业活动明显影响的自然土壤. 表层到35cm土是粗粒砂质褐色、黄色土,然后到深部逐渐变成细粒砂质黏土质黄土.

1.3 实验方法

野外采集的样品,剔除岩屑或其他大的杂质,将每层土壤样品混匀,过筛100目.

1.3.1 土壤有机碳(SOC)分析

分别用CS-MAT 5500仪器分析总无机碳含量(TIC)和总碳含量(TC),计算土壤总有机碳含量($\text{SOC} = \text{TC} - \text{TIC}$).

1.3.2 有机碳同位素组成($\delta^{13}\text{C}_{\text{SOC}}$)分析

采用密封氧化铜石英管法提取和转化有机质样

品成二氧化碳. 风干过筛后的样品,用0.1mol/L HCl除去土壤中的无机碳,用蒸馏水清洗6次,离心后烘干. 将一定量的氧化铜装入有烘干样品的石英管,在真空系统中封闭;将已封闭的石英管放入马弗炉中,温度为850℃保持3h;真空系统中将石英管里纯净的CO₂转移到普通玻璃管里,并密封;使用MAT 253气体质谱仪测定碳同位素组成. 实验数据以VPDB为标准,测定精度为±0.1‰. 以上分析在德国威斯特法伦州威廉-明斯特大学稳定同位素实验室进行. 有机碳同位素分析的¹³C/¹²C对应国际标准VPDB,分析误差<0.10%.

2 结果与分析

分析结果表明,首钢烧结厂土壤的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{SOC}}$ 值在-24.8‰~-23.1‰,平均值为-23.8‰±0.5‰($n=10$),变化幅度小;通州永乐店土壤的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{SOC}}$ 值在-26.4‰~-20.5‰,平均值为-22.5‰±1.7‰($n=17$),变化幅度大(表1,图1). 2个剖面均在地表下30cm处有一个明显的正漂移,在地表以下60cm左右出现一个负漂移,逐渐升高到一个高值后又逐渐下降,具有类似的变化趋势.

首钢烧结厂土壤样品有机碳(SOC)含量在0.05%~4.4%间变化,通州永乐店的土壤样品有机碳含量在0.15%~0.82%之间(图2). 首钢烧结厂表层土壤样品的有机碳同位素组成较非工业区的样品低1.4‰,直到土壤表层下70cm,有机碳同位素组成升到最高的-23.1‰左右,仍然比非工业区的表层土壤有机碳同位素组成负(图1~3). 在地表下70~100cm,2个土壤剖面都有最高的有机碳同位素组成,然后逐渐下降,变化趋势明显(图1). 大致而言,土壤有机质含量总体随深度变化而降低,但是工业区土壤样品的有机碳含量显著高于自然土壤剖面.

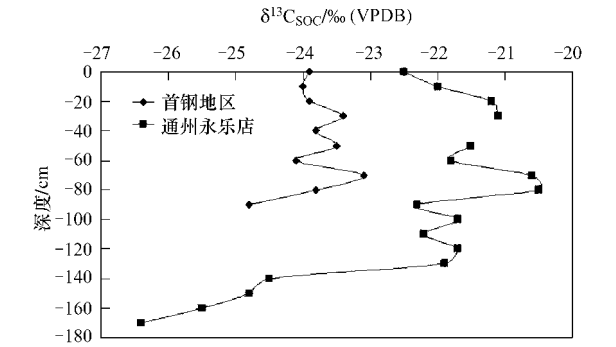


图1 北京地区土壤剖面有机碳同位素组成
Fig.1 Vertical distribution of soil organic carbon isotopic composition for two profiles studied here

表 1 首钢烧结厂和通州永乐店土壤剖面分析结果

Table 1 Content and carbon isotopic composition of soil organic carbon from Beijing soil profiles

地点	样品	深度/cm	TC/%	TIC/%	TOC/%	$\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}/\text{‰}$ (VPDB)
首钢烧结厂	1-0	0	5.008 2	1.410 5	3.597 7	-23.9
	1-1	-10	5.516 2	1.110 0	4.406 2	-24.0
	1-2	-20	4.372 9	0.740 9	3.632 0	-23.9
	1-3	-30	0.894 6	0.073 4	0.821 2	-23.4
	1-4	-40	0.594 4	0.094 5	0.499 8	-23.8
	1-5	-50	0.743 9	0.091 1	0.652 8	-23.5
	1-6	-60	4.447 9	1.070 2	3.377 7	-24.1
	1-7	-70	0.314 4	0.024 1	0.290 3	-23.1
	1-8	-80	0.063 8	0.000 4	0.063 5	-23.8
	1-9	-90	0.052 2	0.000 3	0.051 9	-24.8
永乐店	044-0	0	1.506 5	0.683 4	0.823 1	-22.5
	044-1	-10	1.488 9	0.665 4	0.823 5	-22.0
	044-2	-20	1.308 4	0.705 9	0.602 5	-21.2
	044-3	-30	1.022 7	0.625 7	0.397 1	-21.1
	044-4	-40	1.029 0	0.674 2	0.354 8	
	044-5	-50	1.033 9	0.651 8	0.382 2	-21.5
	044-6	-60	0.930 3	0.567 7	0.362 6	-21.8
	044-7	-70	0.931 8	0.552 3	0.379 5	-20.6
	044-8	-80	0.788 1	0.444 0	0.344 1	-20.5
	044-9	-90	1.674 3	1.013 5	0.660 8	-22.3
	044-10	-100	1.469 2	0.900 6	0.568 6	-21.7
	044-11	-110	1.727 0	1.098 2	0.628 8	-22.2
	044-12	-120	1.897 9	1.335 3	0.562 6	-21.7
	044-13	-130	1.454 4	1.040 1	0.414 3	-21.9
	044-14	-140	1.144 8	0.845 5	0.299 4	-24.5
	044-15	-150	1.174 5	0.886 9	0.287 6	-24.8
	044-16	-160	1.069 5	0.922 7	0.146 8	-25.5
	044-17	-170	1.100 9	0.867 0	0.233 9	-26.4

3 讨论

本研究的通州永乐店剖面 and 首钢剖面属于不同土地利用方式,土壤有机质含量总体随深度变化而降低,表层和深部土壤变化明显(图 2);而首钢烧结厂土壤样品的有机碳含量比自然土壤剖面样品高很多(图 1、3),特别是土壤表层.土壤样品镜下鉴定结果表明,首钢烧结厂的样品含有不同比例的直径可达 2 mm 的煤炭土壤颗粒,其有更高的有机碳含量.本研究的通州永乐店剖面 and 首钢剖面 $\delta^{13}\text{C}_{\text{soc}}$ 深度分布具有较为相似的变化趋势和规律:采样点表层到地下 30 cm, $\delta^{13}\text{C}_{\text{soc}}$ 随深度增加.这与其他地区的土壤剖面研究结果相似^[13~18].其主要原因是,植物残留物分解过程中微生物对¹²C 的优先分解将引起土壤¹³C 的比例升高.

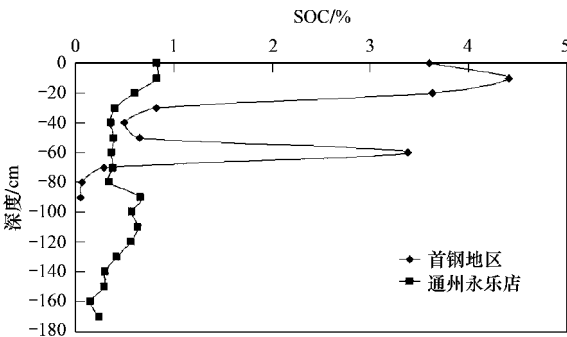


图 2 北京地区土壤剖面土壤有机碳含量分布图

Fig. 2 Vertical distribution of soil organic carbon content for two profiles studied here

两剖面的其 $\delta^{13}\text{C}_{\text{soc}}$ 变化幅度不同:永乐店土壤剖面从表层到深部的土壤有机碳同位素组成变化较

大,有机质降解趋势更为明显;而工业区则不明显,向下变化不大,有机质降解趋势不明显(图1~3)。

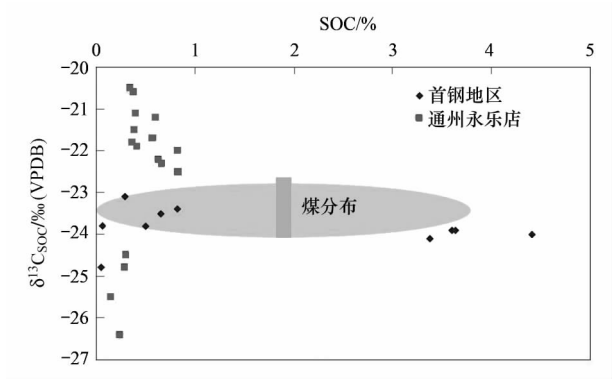


图3 北京地区土壤样品(本研究)和中国煤^[18]的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{SOC}}$ 和 SOC 对比图

Fig.3 Organic carbon isotopic composition of samples studied here in comparison to respective data for Chinese coals

首钢表层土壤样品的有机碳同位素组成较之非工业区的样品负1.4‰,直到土壤表层下70 cm,有机碳同位素组成升到最高的-23.1‰左右,仍然比非工业区的表层土壤有机碳同位素组成负(图1、3)。而且首钢土壤有机碳的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{SOC}}$ 值在-24.8‰~-23.1‰,变化幅度小;通州永乐店土壤有机碳的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{SOC}}$ 值的变幅较大(图1),反映其剖面存在有机质自然降解和微生物作用下的有机质分馏过程,而首钢剖面不明显。这是由于不便于降解的煤炭残渣进入到土壤中,影响和干涉了微生物作用下的有机质分馏过程。首钢烧结厂土壤的有机碳同位素组成接近燃煤的值,指示了土壤有机质的来源,工业区表层土壤的有机碳来自于燃煤的粉尘或干湿沉降的有机质,直到土壤表层下70 cm,有机碳同位素组成升到最高的-23.1‰。而非工业区的有机质含量较低(图3),有机碳同位素组成相对工业区较正,土壤有机碳主要来自枯枝落叶。由于 C_3 植物同位素组成在-30‰~-20‰, C_4 植物同位素组成在-17‰~-8‰,考虑到微生物作用和有机质降解等,永乐店的土壤有机质应该主要来自于 C_3 植物, C_4 植物来源有限。

4 结论

(1)北京首钢烧结厂和自然环境土壤剖面有机碳同位素组成和有机质含量存在显著的差异:永乐店土壤剖面从表层到深部的土壤有机碳同位素组成变化较大,有机质降解趋势更为明显;而工业区则不明显。

(2)向下变化不大,有机质降解趋势不明显。不同土地利用方式的土壤有机质来源不同:首钢烧结厂的有机碳受到燃煤燃烧和煤炭废渣的影响,有机质含量高,污染影响可达地下70 cm深处,表层土壤有机质中有一部分来源于燃煤燃烧和煤炭残渣,受到较强的污染;而非工业区的土壤中,土壤有机质主要来自于以 C_3 植物为主的植物枯枝落叶。两者结果虽然具有明显的差异,但是变化趋势相似,具有土壤剖面变化规律土壤有机碳的同位素组成差异可以作为判断土壤有机碳来源的研究手段。

致谢:在实验分析和研究过程中,德国威斯特法伦州威廉-明斯特大学稳定同位素实验室为处理和分析样品提供便利,得到A. Fugmann先生等的大力支持和帮助;在此谨向他们表示诚挚的敬意和衷心的感谢。

参考文献:

[1] 刘大锰,王玮,李运勇. 首钢焦化厂环境中多环芳烃分布赋存特征研究[J]. 环境科学学报,2003, 24(4): 746-749.

[2] Enting I G, Trudinger C M, Francy R J. A synthesis inversion of the concentration and $\delta^{13}\text{C}$ of atmospheric CO_2 [J]. Tellus, 1995, 47B: 35-52.

[3] 朱书法,刘丛强,陶发祥,等. $\delta^{13}\text{C}$ 方法在土壤有机质研究中的应用. 土壤学报,2005, 42(3):495-503.

[4] 于贵瑞,王绍强,陈泮勤,等. 碳同位素技术在土壤碳循环研究中的应用[J]. 地球科学进展,2005,20(5):568-577.

[5] Stevenson B A, Kelly E F, McDonald E V, et al. The stable carbon isotope composition of soil organic carbon and pedogenic carbonates along a bioclimatic gradient in the Palouse region, Washington State, USA[J]. Geoderma,2005,124:37-47.

[6] Norra S, Handley L, Berner Z, et al. ^{13}C and ^{15}N natural abundances of urban soils and herbaceous vegetation of Karlsruhe, Germany [J]. European Journal of Soil Science, 2005, 56: 607-620.

[7] Boeckx P, Meirvenne M V, Raulo F, et al. Spatial patterns of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ in the urban topsoil of Gent, Belgium [J]. Organic Geochemistry, 2006, 37: 1383-1393.

[8] Weihmann J, Mansfeldt T, Schulte U. Stable carbon ($^{12}/^{13}\text{C}$) and nitrogen ($^{14}/^{15}\text{N}$) isotopes as a tool for identifying the sources of cyanide in wastes and contaminated soils—A method development[J]. Analytica Chimica Acta,2007,582: 375-381.

[9] 刘启明,王世杰,朴河春,等. 稳定碳同位素示踪农林生态转换系统中土壤有机质的迁移和赋存规律[J]. 环境科学,23(4):89-92.

[10] 周志华,刘丛强,李军,等. 巢湖沉积物 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 记录的生态环境演化过程[J]. 环境科学,28(6):1338-1343.

[11] Jenkinson D S, Ladd J N. Microbial biomass in soil: Measurement and turnover [A]. In: Paul E A, Ladd J N (eds.). Soil Biochemistry [M]. Marcel Dekker, New York. 1981.

- [12] Novák M, Buzek F, Harrisonb A F, *et al.* Similarity between C, N and S stable isotope profiles in European spruce forest soils: implications for the use of $d^{34}\text{S}$ as a tracer [J]. *Applied Geochemistry*, 2003, **18**: 765-779.
- [13] 朴河春,刘启明,余登利,等. 用天然 C 丰度法评估贵州茂兰喀斯特森林区玉米地土壤中有机碳的来源[J]. *生态学报*, 2001, **21**(3):434-439.
- [14] 易现峰. 海北高寒草甸土壤有机碳同位素组成及 C3/C4 碳源的变化[J]. *西北植物学报*, 2005, **25**(2):336-342.
- [15] 朱书法,刘丛强,陶发祥,等. 贵州喀斯特地区棕色石灰土与黄壤有机质剖面分布及稳定碳同位素组成差异[J]. *土壤学报*, 2007, **44**(1):169-173.
- [16] 涂成龙,刘丛强,武永锋,等. 应用 ^{13}C 值探讨林地土壤有机碳的分异[J]. *北京林业大学学报*, 2008a, **30**(5):1-6.
- [17] 涂成龙,刘丛强,武永锋,等. 马尾松林地与玉米地土壤有机碳的分异研究[J]. *生态环境*, 2008b, **17**(1):261-267.
- [18] 段玉成. 我国煤的稳定同位素特征[J]. *煤田地质与勘探*, 1995, **23**(1):29-34.