

外源含硫化合物对土壤挥发性有机硫化合物交换通量的影响

易志刚^{1, 2}, 王新明^{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. 福建农林大学资源与环境学院, 福州 350002)

摘要: 通过静态箱采样和 Entech7100 预浓缩仪-GC-MS 分析了半胱氨酸、硫化钠和硫酸钠对土壤吸收或释放羰基硫(COS)、二甲基硫醚(DMS)、二硫化碳(CS₂)和二甲二硫醚(DMDS)等 4 种挥发性有机硫化合物(VOSCs)的影响. 结果表明, 添加半胱氨酸后, 土壤由 COS 和 CS₂ 汇转变为源, DMS 和 DMDS 通量显著增加, 且 DMS 和 CS₂ 释放量占总量的 89.2%, 说明半胱氨酸主要是 DMS 和 CS₂ 的前体物. 添加 Na₂S 后土壤 DMDS 释放量占总量的 93.2%, 说明 Na₂S 是 DMDS 的重要前体物. 添加 Na₂SO₄ 后, VOSCs 通量与对照土壤无显著差异, 说明 Na₂SO₄ 并非 VOSCs 的直接前体物质. VOSCs 通量最大值发生在添加半胱氨酸 6~8 d. 添加 Na₂S 后不同 VOSCs 通量最大值发生的时间差异较大, 且与添加半胱氨酸有较大差异, 意味着土壤中 Na₂S 产生 VOSCs 的过程较复杂, 且有异于半胱氨酸.

关键词: 半胱氨酸; 硫化钠; 硫酸钠; 羰基硫; 二甲基硫醚; 二硫化碳; 二甲二硫醚; 交换通量

中图分类号: X142 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2011)08-2236-04

Influence of Exogenous Sulfur-containing Compounds on the Exchange Fluxes of Volatile Organic Sulfur Compounds

YI Zhi-gang^{1, 2}, WANG Xin-ming¹

(1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. College of Resources and Environment, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China)

Abstract: The influences of cysteine, sodium sulfide (Na₂S) and sodium sulfate (Na₂SO₄) on the soil-air exchange fluxes of volatile organic sulfur compounds (VOSCs), including carbonyl sulfide (COS), dimethyl sulfide (DMS), carbon disulfide (CS₂) and dimethyl disulfide (DMDS), were studied employing static chamber enclosure followed by laboratory determination using an Entech 7100 preconcentrator coupled with an Agilent 5973 GC-MSD. The results showed that after the addition of cysteine, the soil for the exchange fluxes of COS and CS₂ shifted to be the source from sink and the emissions of DMS and DMDS increased significant. The emission amount of DMS and CS₂ accounted for 89.2% to the total VOSCs after the addition of cysteine, implying that cysteine is an important precursor for DMS and CS₂ in the soil. The amount of DMDS accounted for 93.2% to the total sulfur from the soil after addition of Na₂S, indicating that Na₂S is a key precursor for DMDS. No significant difference of VOSCs fluxes was found between the controlled soil and the soil with addition of Na₂SO₄, suggesting Na₂SO₄ was not the direct precursor for VOSCs in soil. VOSCs exchange rates reached the maximum at 6 to 8 days after addition of cysteine. As for addition of Na₂S, the maximal emission rates of different VOSCs appeared at different dates, and the dates differed significantly from those after addition of cysteine, implying that the formation process of VOSCs from the soil with addition of Na₂S was more complex and different from the soil with addition of cysteine.

Key words: cysteine; sodium sulfide; sodium sulfate; carbonyl sulfide (COS); dimethyl sulfide (DMS); carbon disulfide (CS₂); dimethyl disulfide (DMDS); exchange flux

挥发性有机硫化合物(VOSCs), 包括甲硫醇(MT)、羰基硫(COS)、二甲基硫醚(DMS)、二硫化碳(CS₂)和二甲基二硫(DMDS)等, 在空气中经过一系列变化, 形成的含硫化合物可参与酸雨形成^[1]. VOSCs 还可参与硫酸盐气溶胶的形成, 对全球温室效应产生影响^[2].

土壤中含硫化合物在微生物参与下释放含硫气体通常被认为是土壤 VOSCs 产生的主要途径^[3, 4]. 然而, 土壤 VOSCs 释放量与土壤含硫量之间无显著

正相关性, 并非土壤中所有硫都被分解成 VOSCs. 有关有机含硫化合物在生物体和土壤中形成含硫气体的研究相对较多^[5~14], 但无机含硫化合物转化形成 VOSCs 的报道相对较少^[15].

收稿日期: 2010-09-26; 修订日期: 2010-12-23
基金项目: 有机地球化学国家重点实验室开放基金项目(OGL-200708); 福建省科技计划资助省属高校项目(2008F5013)
作者简介: 易志刚(1973~), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为环境生态学, E-mail: zgyi@fjau.edu.cn
* 通讯联系人, E-mail: wangxm@gig.ac.cn

本研究通过向土壤中添加半胱氨酸、硫化钠和硫酸钠,探讨土壤释放主要 VOSC_s 的前体物,尤其是无机对比研究有机和无机含硫化化合物对土壤 VOSC_s 释放的影响,对于研究 VOSC_s 的来源,以及 VOSC_s 的生物地球化学循环有较为重要的意义。

1 材料与方法

1.1 土壤采集和样品处理

土壤采集于广州市郊正常管理菜地 0~20 cm 的赤红壤,长期处于半干旱状态,连续施用化肥和有机牲畜肥 7 a. 土壤 pH 为 7.0,最大持水量 59.7%,土壤有机碳 16.9 g/kg,总氮 1.4 g/kg,总硫 587 mg/kg,有效硫 125 mg/kg.

土壤自然风干,捞出根和植物残体后混匀. 在 65 cm × 65 cm × 30 cm 的容积内加入 50 kg 土壤和 50 g 含硫化化合物,充分混匀,调节土壤含水量为最大持水量的 60%,调节 pH = 7,设不加含硫化化合物的对照土壤,每个处理 3 个重复.

1.2 采样箱设计和样品采集

采样箱为 60 cm × 60 cm × 35 cm 的不锈钢板静态暗箱,箱内壁覆盖 Teflon 膜,内壁对角安装 2 个风扇,以充分混匀箱内气体. 分别在土壤处理后的 0.5、3、6、8、13、27、33 d 进行样品采集. 采样箱罩住上述土壤后立即采集第 1 个样品,10 min 后采集第 2 个样品. 样品储存于内壁抛光且硅烷化的 2 L Summa 罐. 分析该时间段内 VOSC_s 浓度变化,根据以下公式计算土壤 VOSC_s 交换通量:

$$F = \frac{V}{S} \times (c_t - c_0) / t$$

式中, F 为交换通量, V 为采样箱体积, S 为采样箱罩住土壤面积, c_t 和 c_0 分别为时间 t 和 0 时采样箱内 VOSC_s 浓度, t 为采样时间间隔.

1.3 样品分析

VOSC_s 分析由 Entech7100 预浓缩仪和 Agilent 6890/5973N GC-MS 系统完成. 抽取 250 mL 气体经三级液氮冷阱,去除样品中的 H₂O 和 CO₂,并经冷聚焦进入 GC-MS 分离检测. GC 条件:起始温度 40℃ (2 min),6℃/min 至 230℃ (5 min). 载气为高纯氦气 (99.999%),流速为 1.2 mL/min. MS 条件:EI 离子源,电离能量 50 eV;SIM 检测,目标离子分别为: m/z 60 (COS)、62 (DMS)、76 (CS₂) 和 94 (DMDS).

VOSC_s 采用相对保留时间定性,峰面积-浓度标准曲线外标法定量. 标准气体通过质量流量控制器

动态稀释获得,具体参照文献[16].

2 结果与讨论

2.1 半胱氨酸对 VOSC_s 释放的影响

在无外源半胱氨酸时,土壤-大气含硫气体交换速率很低,且方向也存在不确定性,对照土壤在观测期内对 VOSC_s 总体上表现为吸收,测量周期内对大气中硫的总吸收量为 0.06 mg [图 1(a)]. 添加半胱氨酸后,含硫气体释放发生显著变化,土壤由原来 COS 和 CS₂ 汇转变为源,测量周期内释放的 COS 和 CS₂ 的硫量分别为 1.18 mg 和 18.85 mg [图 1(b)]. 添加半胱氨酸后 DMS 和 DMDS 排放通量也明显增加,观测期内两者释放的硫总量分别为对照土壤的 31 倍和 25 倍 [图 1(a) 和 1(b)]. 添加半胱氨酸后第 6 d,各含硫气体释放量达最大值,随后含硫气体通量下降,说明这 4 种 VOSC_s 的释放可能受某些共同因素的影响. 第 33 d 时,除 DMS 通量高于对照土壤外 ($p < 0.05$),其它含硫气体与对照土壤无显著差异.

在整个观测周期内,COS 和 DMDS 通量较低,且随时间的变化较为缓慢. 添加半胱氨酸后观测期内以 CS₂ 形式释放的硫量占释放总硫量的 73.8%,以 DMS 形式释放的硫量占总量的 15.4% [图 2(a) 和 2(b)],表明半胱氨酸是 CS₂ 和 DMS 的前体物. 半胱氨酸被认为是大气 COS 的重要前体物^[6],也被认为是海水中 COS 的重要来源^[11]. Derbali 等^[17] 研究发现高等植物体内在生物酶的催化下,半胱氨酸、高半胱氨酸和 S-甲基半胱氨酸可分解产生 H₂S、MT、DMS 和 DMDS. 张晋华等^[13] 研究发现,在土壤中添加半胱氨酸后,H₂S 和 COS 释放速率显著增加,同时也有 CS₂ 和 MT 检出,但 DMS 释放速率无显著变化. Piluk 等^[8,9] 研究发现豆科植物根产生 CS₂ 必须在半胱氨酸裂解酶的作用下才能产生,并研究了蝶形花科的植物 CS₂ 和 COS 释放情况,发现植物地上部分释放 CS₂ 的过程也是在半胱氨酸裂解酶的作用下完成. Baumler 等^[18] 研究发现一种嗜酸菌在含半胱氨酸条件下培养,主要是产生甲硫醇. 由于甲硫醇活性较强,在大气中存在的时间很短,本研究未加以分析. 本研究在土壤中进行,半胱氨酸通过何种途径主要释放 CS₂ 和 DMS,是否与陆地植物释放 CS₂ 或海藻释放 DMS 机制类似,有待于深入研究.

2.2 硫化钠对 VOSC_s 释放的影响

添加 Na₂S 各种含硫气体通量均显著增加,测量周期内释放的硫总量为 48.49 mg,以 COS、DMS、CS₂

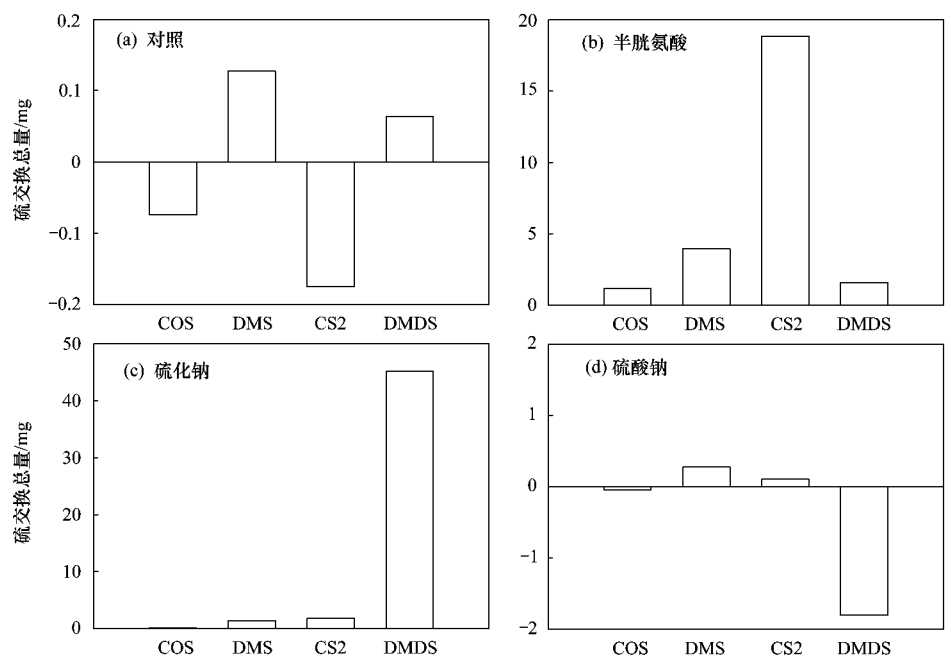


图 1 添加含硫化合物后以 VOSCs 形式土壤-大气交换硫总量

Fig. 1 Amount of sulfur exchange as VOSCs between soil and atmosphere after additional sulfur-containing compounds

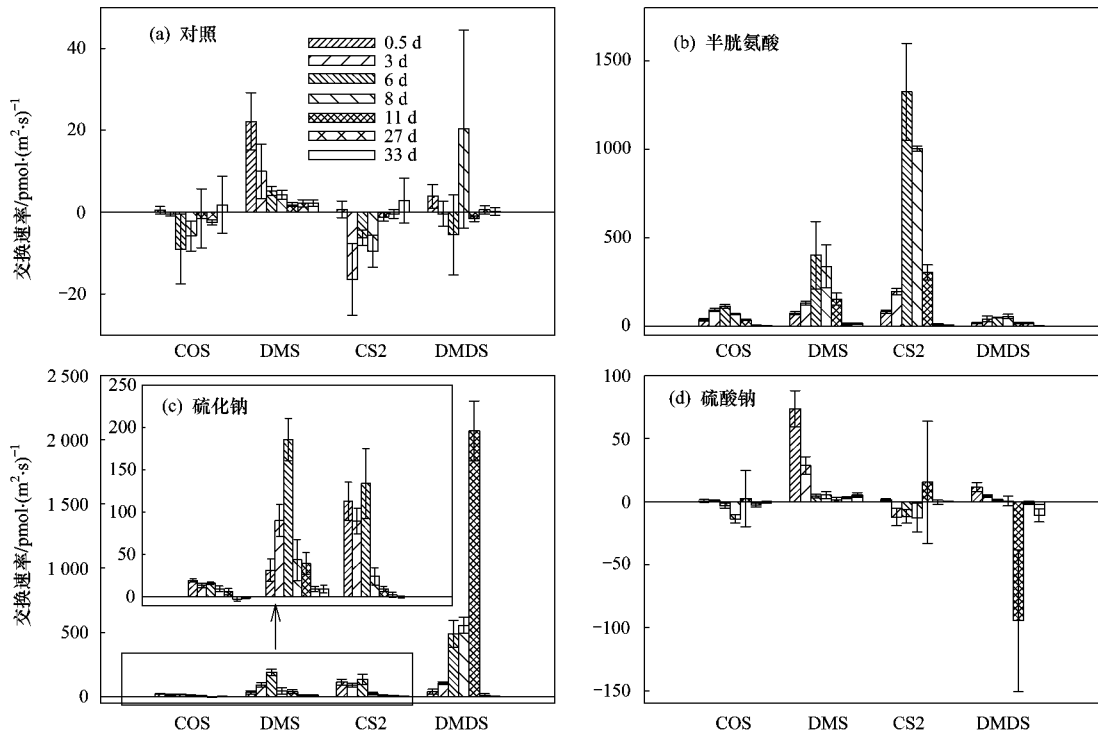


图 2 添加含硫化合物后土壤 VOSCs 交换速率随时间变化

Fig. 2 Change of VOSCs exchange rates with days after additional sulfur-containing compounds

和 DMDS 形式释放的硫量分别占总量的 0.3%、2.8%、3.7% 和 93.2% [图 1(d)]。Na₂S 添加对土壤 DMDS 释放影响最大,说明 Na₂S 是土壤 DMDS 重要

来源。Na₂S 形成 DMDS 的可能途径是 Na₂S 在土壤硫细菌的作用下合成有机含硫化合物,然后微生物参与下形成 DMDS,但具体生成机制有待于进一步研究。

添加 Na_2S 后, 各种含硫气体通量达到最大值的时间差别较大[图 2(d)]. COS 通量在添加 Na_2S 后第 2 d 达到最大值, 随后一直下降, 11 d 后与对照土壤无显著差异. CS_2 通量在添加 Na_2S 后第 2 d 达到极大值, 8 d 后迅速下降, COS 和 CS_2 释放速率基本同步意味着两者释放可能受某些相同因素控制. DMS 和 DMDS 通量在 Na_2S 添加后持续增加, 6 d 后 DMS 达最大值, 第 11 d 后 DMDS 达到最大值, 随后均迅速下降, 这说明在 Na_2S 产生 VOSCs 的前期 DMS 和 DMDS 释放受某些共同因素的影响. 由于产生各种含硫气体的微生物各不相同, 对环境条件的改变和底物的适应不一致, 故后期 DMS 和 DMDS 通量变化差异较大. 添加 Na_2S 后 28 d, 各含硫气体通量均与对照土壤无显著差异, 与甲硫氨酸、胱氨酸和半胱氨酸相比, 添加 Na_2S 后含硫气体释放结束的时间提早, 说明 Na_2S 更容易被微生物吸收利用.

2.3 Na_2SO_4 对含硫气体释放的影响

添加 Na_2SO_4 土壤以 VOSCs 形式的硫通量与对照土壤无显著差异. 不同时期相比较, 除前 3 d DMS 通量以及后期 DMDS 通量与对照土壤有差异外, 其他各测量时间内 VOSCs 通量与对照土壤均无差异[图 2(a) 和 2(d)], 说明 Na_2SO_4 可能不能直接产生 VOSCs . Baumler 等^[18] 研究发现某种异养型嗜酸菌 (*F. acidarmanus*) 需要在含硫酸盐的条件下才能生长, 且硫酸盐主要分解为甲硫醇. 该研究并未探讨 SO_4^{2-} 产生甲硫醇的机制, 有可能 S^{6+} 在微生物作用下, 还原为 S^{2-} 后再形成甲硫醇, 具体有待于进一步研究.

3 结论

(1) 添加半胱氨酸和硫化钠后土壤 VOSCs 交换通量发生显著变化. 对 COS 和 CS_2 而言, 土壤均由汇转变成源, 说明半胱氨酸和硫化钠可释放 COS 和 CS_2 .

(2) 添加半胱氨酸后, DMS 和 CS_2 释放流量占硫释放总量的 89.2%, 说明半胱氨酸是 DMS 和 CS_2 的重要前体物; 而添加 Na_2S 后 DMDS 释放流量占释放总量的 93.2%, 说明 Na_2S 是 DMDS 的重要前体物质.

(3) 添加半胱氨酸后土壤 VOSCs 最大交换速率及交换基本达到平衡的时间与添加 Na_2S 后差异较大, 说明两者产生 VOSCs 的过程差异较大.

参考文献:

[1] Kanda K, Tsuruta H, Minami K. Emission of dimethyl sulfide, carbonyl sulfide, and carbon disulfide from paddy fields [J].

Soil Science & Plant Nutrition, 1992, 38(4): 709-716.

- [2] Andreae M, Annegarn H, Barrie L, et al. Aerosols, their Direct and Indirect Effects [A]. In: Houghton J T, Ding Y, Griggs D J, et al. IPCC, Climate Change 2001. The Scientific Basis [C]. Cambridge: Cambridge University Press, 2001. 295-306.
- [3] Minami K, Kanda K, Tsuruta H. Emission of biogenic sulfur gases from rice paddies in Japan [A]. In: Oremland R S. Biogeochemistry and Global Change [C]. New York: Chapman & Hall, USA, 1993. 405-411.
- [4] 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.
- [5] Schmidt A, Rennenberg H, Wilson L G, et al. Formation of methanethiol from methionine by leaf tissue [J]. Phytochemistry, 1985, 24(6): 1181-1185.
- [6] Zepp R G, Andreae M O. Factors affecting the photochemical production of carbonyl sulfide in seawater [J]. Geophysical Research Letters, 1994, 21(25): 2813-2816.
- [7] Warneck P. Chemistry of the Natural Atmosphere [M]. San Diego, New York: Academic Press, 1998. 499.
- [8] Piluk J, Hartel P G, Haines B L. Production of carbon disulfide (CS_2) from L-djenkolic acid in the roots of *Mimosa pudica* L. [J]. Plant and Soil, 1998, 200(1): 27-32.
- [9] Piluk J, Hartel P G, Haines B L, et al. Association of carbon disulfide with plants in the family Fabaceae [J]. Journal of Chemical Ecology, 2001, 27(7): 1525-1534.
- [10] Di Pentima J H, Rios J J, Clemente A, et al. Biogenesis of off-odor in broccoli storage under low-oxygen atmosphere [J]. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 1995, 43(5): 1310-1313.
- [11] Flöck O R, Andreae M O, Dräger M. Environmentally relevant precursors of carbonyl sulfide in aquatic systems [J]. Marine Chemistry, 1997, 59(1): 71-85.
- [12] 张晋华, 周志翰, 聂亚峰, 等. 水稻土中甲硫氨酸分解产生含硫气体的影响因素 [J]. 环境科学, 2000, 21(6): 37-41.
- [13] 张晋华, 王雷, 聂亚峰, 等. 水稻土中半胱氨酸分解产生含硫气体的研究 [J]. 环境化学, 2001, 20(4): 356-361.
- [14] 易志刚, 王新明, 盛国英, 等. 甲硫氨酸和水分对土壤挥发性有机硫化物通量的影响 [J]. 环境化学, 2009, 28(4): 574-577.
- [15] 张晋华, 王雷, 乔维川, 等. 水稻土中胱氨酸分解产生含硫气体的研究 [J]. 环境科学, 1999, 20(3): 26-29.
- [16] Yi Z, Wang X, Sheng G, et al. Exchange of carbonyl sulfide (OCS) and dimethyl sulfide (DMS) between rice paddy fields and the atmosphere in subtropical China [J]. Agriculture, Ecosystem & Environment, 2008, 123(1-3): 116-124.
- [17] Derbali E, Makhlof J, Vezina L. Biosynthesis of sulfur volatile compounds in broccoli seedlings stored under anaerobic conditions [J]. Postharvest Biology and Technology, 1998, 13(3): 191-204.
- [18] Baumler D J, Hung K F, Jeong K C, et al. Production of methanethiol and volatile sulfur compounds by the archaeon "*Ferroplasma acidarmanus*" [J]. Extremophiles, 2007, 11: 841-851.