

不同岩性盐湖沉积物中挥发性有机质的特征

卢晓航^{1,2,3}, 韩凤清^{1,2}, 易磊^{1,2}, 马喆^{1,2,3}, 张光武^{1,2,3}, 陈富洪^{1,2,3}

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 中国科学院盐湖资源综合高效利用重点实验室, 青海 西宁 810008;
2. 青海省盐湖地质与环境重点实验室, 青海 西宁 810008; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:通过不同岩性盐湖沉积物中 C/N 值, 确定其有机质的来源均为藻类, 然后采用气相色谱—离子迁移谱 (GC-IMS) 联用技术对不同岩性盐湖沉积物中的挥发性有机质进行了研究。结果显示, 不同岩性沉积物的挥发性有机质虽然来源相同, 但是其种类和含量存在显著差异。在砂岩沉积物中, 检测出 16 种挥发性有机质, 而石盐中共检测出 30 种挥发性有机质。砂岩样品中未检测出酯类化合物, 而检测出的醛类、酮类、醇类以及吡喃类化合物的含量均比石盐中的含量要小, 硫化物的含量与石盐中的含量差距较小, 但砂岩中酸类物质的含量比石盐中高。这可能是由于在不同沉积时期, 湖泊中生产有机质的藻类物质种类和含量不同, 以及在早期成岩过程中沉积环境对有机质的保存和降解不同所造成的。

关键词:沉积物; C/N; GC-IMS; 挥发性有机质; 藻类

中图分类号: P593

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2021)01-0018-07

高盐环境是影响生物、气候以及全球地球化学的一种独特的环境^[1], 由于受到高盐度水体的物理化学影响以及生物群落的影响, 高盐环境的生物地球化学与淡水和海洋的生物化学循环有很大的不同^[2]。盐湖沉积物是在高盐环境中沉积的高盐度、离子成分多样且有机质含量较少的物质, 而挥发性有机质在沉积物中占有很小的比例^[3]。虽然前人在盐湖卤水有机质方面进行了广泛研究^[4], 但对于盐湖沉积物中挥发性有机质的研究甚少。

挥发性有机质具有低分子质量、亲油性、高蒸气压以及低沸点的特点, 很容易在气相和液相中蒸发和扩散^[5]。目前, 挥发性有机质在鉴别食品新鲜度^[6]、环境污染^[7-8]等方面具有重要意义, 作为生物细胞的重要代谢产物, 挥发性有机质在地球化学方面的作用也渐渐被人们所重现, 例如通过挥发性有机质研究盐湖中的微生物群落^[9], 或通过特定的挥发性有机质研究其物质来源^[10]等。

本文采用气相迁移离子色谱 (Gas Chromatog-

raphy-Ion Mobility Spectrometry GC-IMS) 对不同岩性盐湖沉积物中的挥发性有机质进行测定。GC-IMS 是一种将气相色谱和离子迁移技术相结合的检测技术^[11], 该技术快捷、灵敏并且无需复杂的前处理, 广泛应用于食品分析^[12]、品质检测^[13]等领域。本次研究将采用 GC-IMS 的检测方法对盐湖沉积物中挥发性有机质进行测定, 并为进一步研究挥发性有机质的地球化学意义提供数据支持。

1 材料与方法

1.1 样品采集

东台吉乃尔湖位于柴达木盆地中部, 面积 121.5 km², 水深 0.6 m, 属内陆盐湖, 主要接受台吉乃尔河河水的补给^[14], 以蒸发方式排泄, 湖水中富含锂、硼、钾、镁等元素。东台吉乃尔湖水体的分布形态为一长轴 23 km、短轴 8 km 的斜三角

收稿日期: 2020-06-29; 修回日期: 2020-08-12

基金项目: 青海省自然科学基金 (2019-ZJ-911)

作者简介: 卢晓航 (1988-), 男, 博士, 地质工程师, 主要研究方向有机地球化学。Email: luxiaohang6069@gmail.com。

通信作者: 韩凤清 (1963-), 男, 研究员, 主要从事盐湖地质学研究。Email: hanfq@isl.ac.cn。

形,湖底沉积物在西南部为棕红色粘土,向北东逐渐相变为湖泊化学沉积的白色石盐。

本次样品选取在东台吉乃尔湖东侧一处出露较好的剖面,剖面深度为 13.5 m。样品采集过程中使用钢管(内径 5 cm,长度 20 cm)砸入剖面新鲜面,选取砂岩和石盐两种样品,样品原位混匀,装入密封袋中低温保存。

1.2 样品分析

将沉积物用真空冷冻干燥机干燥 48 h,研磨过 200 目筛,沉积物中总有机质含量(TOC)分析采用重铬酸钾—浓硫酸溶液氧化法(标准偏差小于 1%),然后采用元素分析仪分析有机元素 C、H、N 组分的百分含量(分析精度为 0.1%),最后计算 C/N 比值。

挥发性有机质采用气相离子迁移色谱分析法,分析仪为 FlavourSpe 型气相色谱—离子迁移

谱联用仪(峰强度 RSD 为 3.62%;漂移时间 RSD 为 0.37%;保留时间 RSD 为 0.60%),采取顶空进样的方法,直接取 2 g 样品置于 20 mL 顶空瓶中测试,每个样品均测试 2 次,分析条件见表 1。

2 结果与讨论

沉积物中的 C/N 通常可以有效地区分有机母质的来源^[15]。C/N>20 时,有机质来源主要为陆生高等植物;而水生植物和藻类为有机质来源时,其 C/N 比值一般在 4~10 之间;以藻类为主要生物的 C/N<6;硅藻的 C/N 为 5~8;其它藻类的 C/N<4^[16-17]。东台吉乃尔湖沉积物中砂岩有机质的 C/N 值为 0.6,石盐中 C/N 值为 1.5,反映出这两种沉积物样品中有机质的来源应该均为其它藻类物质。

表 1 气相离子迁移色谱分析条件
Table 1 Analytical conditions of GC-IMS

条 件	指 标	参 数
离 子 色 谱 分 析	分析时间	40 min
	色谱柱类型	FS-SE-54-CB-0.5 15 m ID;0.53 mm
	柱温	60 ℃
	漂移气流量	150mL/min
	载气/漂移气	N ₂
	IMS 温度	45 ℃
	进样针温度	85 ℃
	载气流量	0~2 min,2 mL/min
		2~10 min,2 mL/min~15 mL/min
		10~20 min,15 mL/min~80 mL/min
		20~25 min,80 mL/min~150 mL/min
自动	进样体积	500 μL
顶空进样	孵化时间	20 min
单元	孵化温度	80 ℃

对不同岩性的盐湖沉积物进行检测,结果显示,沉积物中挥发性有机质的差异主要体现在组分种类上,其次才是组分含量的差异。具体表现为,石盐中的挥发性有机质在种类上比砂岩中多,而且其含量也比砂岩中的含量高。

2.1 不同岩性沉积物的 GC-IMS 图谱分析

图 1a、b 分别为不同岩性沉积物的 GC-IMS

表 2 沉积物中总有机碳(TOC)、总氮(TN)的含量以及碳氮比值(C/N)

Table 2 Contents of total organic carbon (TOC), total nitrogen (TN) and C/N ratio

岩 性	TOC/%	TN/%	C/N
砂 岩	0.31	0.52	0.6
石 盐	0.79	0.53	1.5

及二维图谱,其中 a 为砂岩样品,b 为石盐样品。纵坐标为气相保留时间,横坐标为离子迁移时间,整个图背景为蓝色,左侧红色竖线为 RIP 峰(反应离子峰,drift time = 7.9 ms)。在反应离子峰右侧,每一个红色的点代表一种挥发性有机质,颜色越深表示其含量越大。从图 1 中可以看出,不同组分的挥发性有机质可以通过 GC-IMS 进行有效的分离,而且不同岩性的沉积物中挥发性有机质的种类和含量有很大差异,通过三维图谱(图 2)和指纹图谱(图 3),我们能更加方便地对不同岩性中的挥发性有机质进行对比。其中指纹

图谱(图 3)是通过仪器自带软件(LAV-Gallery Plot),选取谱图中待分析的信号区域,自动绘制而成。

通过对指纹图谱的分析发现,在砂岩和石盐中都有典型的特征峰来区别,这种区别更多体现在种类的差异上。将指纹图谱分为 A、B 两个区域,B 区域中的有机质种类明显比 A 区域中的种类多,区域 A 标识出的有机质在砂岩中的含量比较大,区域 B 在石盐中的含量比较大。因此,指纹图谱可以通过典型的特征峰更直观体现不同岩性沉积物中挥发性有机质的差异性。

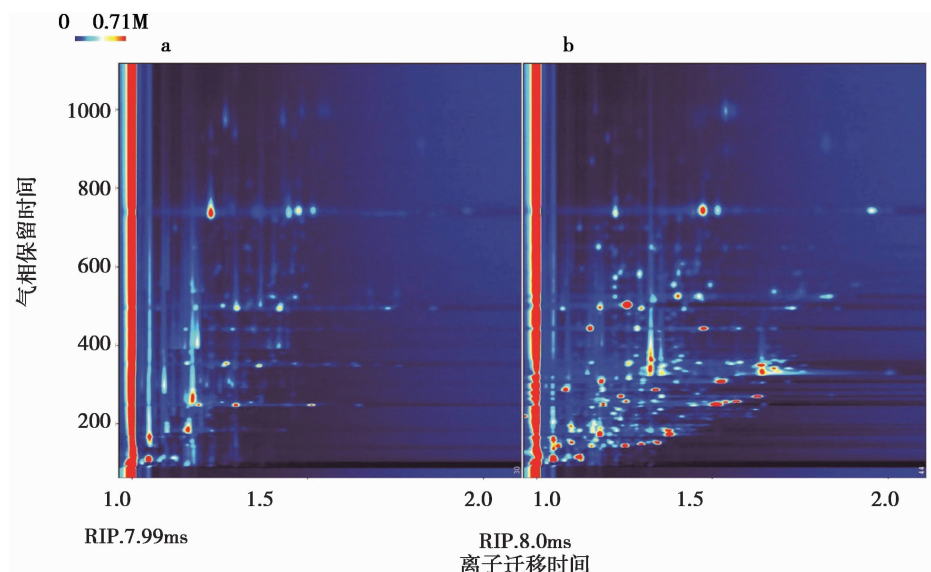


图 1 不同岩性样品的气相色谱离子迁移谱 2D 图

Fig. 1 Two-dimensional diagrams of GC-IMS of different lithological samples

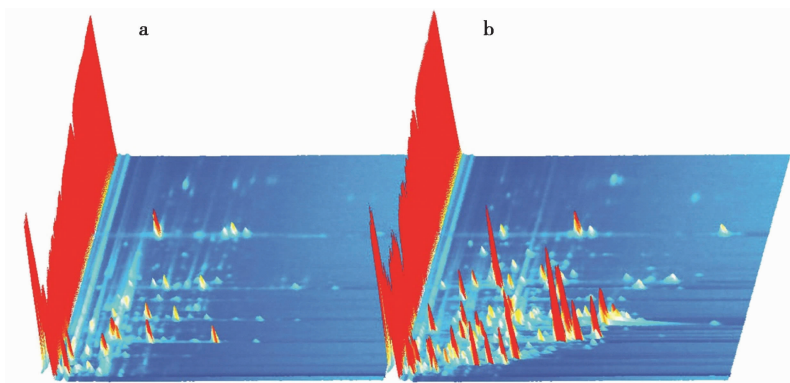


图 2 不同岩性样品的气相色谱离子迁移谱 3D 图

Fig. 2 Three-dimensional diagrams of GC-IMS of different lithological samples

2.2 不同岩性沉积物中挥发性有机质分析

通过两种沉积物的 C/N 值得知,两种沉积物样品中挥发性有机质来源为同一物质,即藻类物

质,但是来源相同的有机质在不同岩性中却表现出很大的差异。在砂岩沉积物中,检测出 16 种挥发性有机质,包括 5 种醛类、2 种硫化物、6 种酮类、1 种醇类、1 种呋喃以及 1 种酸类挥发性有机

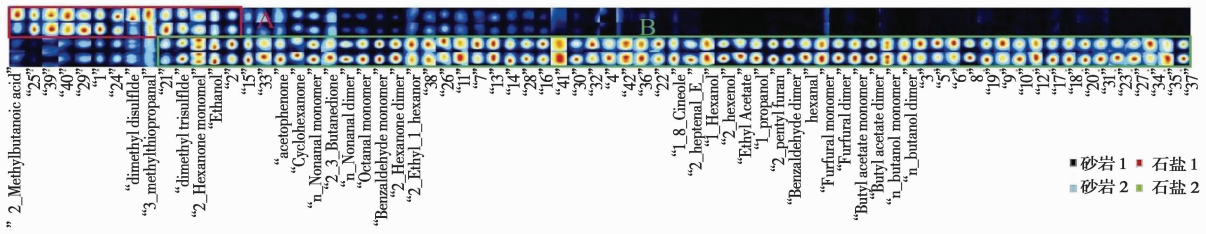


图 3 不同岩性样品的指纹图谱

Fig 3 Fingerprints of different lithologic samples

表 3 不同岩性沉积物中挥发性有机质的定性

Table 3 Characterization of volatile organic matter in sediments of different lithology

物质名称	CAS#	峰 强				保留指数	保留 时间 /s	迁移时间 /ms
		砂岩 1	砂岩 2	石盐 1	石盐 2			
2-甲基丁酸	C116530	215	113	45	52	844.90	299.30	1.21
二甲基二硫	C624920	135	61	47	73	749.90	222.61	1.14
3-甲硫基丙醛	C3268493	45	21	17	16	920.80	386.12	1.09
二甲基三硫	C3658808	320	368	396	435	989.90	492.62	1.30
2-己酮(单体)	C591786	367	424	537	545	787.00	249.11	1.19
乙醇	C64175	1 166	1 225	1 907	2 003	449.70	108.92	1.05
苯乙酮	C98862	48	42	166	192	1 066.00	650.70	1.18
环己酮	C108941	153	127	205	275	894.70	353.16	1.46
壬醛(单体)	C124196	339	329	606	649	1 100.60	740.79	1.47
2,3-丁二酮	C431038	126	88	207	291	623.70	157.69	1.17
壬醛(二聚体)	C124196	63	64	236	289	1 101.30	742.82	1.95
正辛醛	C124130	114	145	441	474	1 007.70	525.30	1.40
苯甲醛(单体)	C100527	108	132	790	833	958.30	440.11	1.16
2-己酮(二聚体)	C591786	528	567	2 453	2 617	787.00	249.11	1.51
2-乙基己醇	C104767	43	35	117	90	1 036.90	584.51	1.41
桉树醇	C470826	-	-	197	207	1 035.60	581.54	1.30
(E)-2-庚烯醛	C18829555	-	-	68	90	958.80	440.99	1.68
正己醇	C111273	-	-	520	541	872.10	327.37	1.64
2-己烯醇	C2305217	-	-	1 570	1 788	852.50	306.88	1.53
乙酸乙酯	C141786	-	-	776	991	611.50	153.04	1.34
丙醇	C71238	-	-	1024	1240	592.00	146.04	1.25
2-正戊基呋喃	C3777693	199	243	2 043	2 119	994.90	501.51	1.26
苯甲醛(二聚体)	C100527	-	-	835	947	958.80	440.99	1.48
己醛	C66251	-	-	865	1084	796.40	256.46	1.57
糠醛(单体)	C98011	-	-	686	762	831.50	286.57	1.08
糠醛(二聚体)	C98011	-	-	1 068	1 295	830.30	285.52	1.34
乙酸丁酯(单体)	C123864	-	-	630	726	810.60	268.16	1.24
乙酸丁酯(二聚体)	C123864	-	-	978	1238	811.20	268.66	1.63
正丁醇(单体)	C71363	-	-	775	856	660.60	173.32	1.18
正丁醇(二聚体)	C71363	-	-	845	1 096	658.30	172.32	1.38

“-”代表未检测出

3 结 论

本次研究利用 C/N 值来确定不同岩性沉积物中有机质的来源均为藻类物质,然后采用 GC-IMS 联用技术对沉积物样品中的挥发性有机质进行检测。首先根据沉积物样品的二维图谱、三维图谱以及指纹图谱的对比分析,发现虽然两种岩性沉积物的有机质来源一样,但是挥发性有机质的种类和含量都有很大的差异。其次在砂岩中共检测出了 16 种挥发性有机质,石盐中共检测出 30 种挥发性有机质,两种沉积物中均包括醛类、硫化物、酮类、醇类、呋喃以及酸类物质,并且在石盐中还检测出砂岩中未含有的酯类物质。

石盐中除了酸类物质以外,其余的物质在含量上均比砂岩中的含量要高,这其中的原因包括两点:1)一些生产挥发性有机质的藻类物质在高盐度环境中会生成更多的有机质;2)高盐度的湖泊会产生厌氧环境,抑制底栖生物和微生物的活动性,从而减少有机质的消耗,使得有机质能够更好地保存下来。砂岩中的酸类物质要比石盐中的含量要高,这可能涉及到一些特定的生成有机酸的藻类物质,比如蓝藻,在不同沉积时期的含量不同,从而导致砂岩中的酸类物质要比石盐中的更加丰富。

在检测过程中砂岩中共检测出 36 种有机质,石盐中共检测出 68 种有机质,但是目前 IMS 数据库还不够完善,砂岩只能定性 16 种,石盐中只能定性 30 种挥发性物质,剩余的挥发性物质有待进一步完善和研究。

参考文献:

- [1] Sternai P, Caricchi L, Garcia - Castellanos D, *et al.* Magmatic pulse driven by sea - level changes associated with the Messinian salinity crisis [J]. *Nature geoscience*, 2017, 10(10): 783 - 787.
- [2] Isaji Y, Kawahata H, Ogawa N, *et al.* Efficient recycling of nutrients in modern and past hypersaline environments [J]. *Scientific reports*, 2019, 9(1): 3718.
- [3] Klok J, 庄大道. 现代海洋沉积物中总有机质的定性、定量测定[J]. *海洋地质译丛*, 1986, (1): 1 - 7, 34.
- [4] 孙志中, 邓小川, 伊文涛, 等. GC - MS 联用技术对卤水中有机物的分析[J]. *盐湖研究*, 2008, 16(3): 40 - 43.
- [5] Junker R R, Tholl D. Volatile organic compound mediated interactions at the plant - microbe interface [J]. *Journal of chemical ecology*, 2013, 39(7): 810 - 825.
- [6] Cavanna D, Zanardi S, Dall'asta C, *et al.* Ion mobility spectrometry coupled to gas chromatography: A rapid tool to assess eggs freshness [J]. *Food Chemistry*, 2019, 271: 691 - 696.
- [7] Zhang Y, Shen M, Tian Y, *et al.* Cyclic volatile methylsiloxanes in sediment, soil, and surface water from Dongting Lake, China [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2018, 18(5): 2063 - 2071.
- [8] Li C, Huo S, Yu Z, *et al.* National investigation of semi - volatile organic compounds (PAHs, OCPs, and PCBs) in lake sediments of China: Occurrence, spatial variation and risk assessment [J]. *Science of The Total Environment*, 2017, 579: 325 - 336.
- [9] Ding X, Liu K, Gong G, *et al.* Volatile organic compounds in the salt - lake sediments of the Tibet Plateau influence prokaryotic diversity and community assembly [J]. *Extremophiles*, 2020, 24(2): 307 - 318.
- [10] Höckelmann C, Jüttner F. Volatile organic compound (VOC) analysis and sources of limonene, cyclohexanone and straight chain aldehydes in axenic cultures of *Calothrix* and *Plectonema* [J]. *Water Science and Technology*, 2004, 49(9): 47 - 54.
- [11] Hernández - Mesa M, Ropartz D, García - Campaña A M, *et al.* Ion mobility spectrometry in food analysis: principles, current applications and future trends [J]. *Molecules*, 2019, 24(15): 2706.
- [12] Sun X, Gu D, Fu Q, *et al.* Content variations in compositions and volatile component in jujube fruits during the blacking process [J]. *Food Science & Nutrition*, 2019, 7(4): 1387 - 1395.
- [13] 陈鑫郁, 贺金娜, 陈通, 等. 气相色谱离子迁移谱联用技术在食用植物油品质检测中的应用 [J]. *食品安全质量检测学报*, 2018, 9(2): 396 - 401.
- [14] 梁青生, 韩凤清. 东台吉乃尔盐湖基本地质特征及锂的分布规律研究 [J]. *盐湖研究*, 2013, 21(3): 1 - 9.
- [15] Lew M. The distribution of some major and trace elements in sediments of the Atlantic Ocean (DSDP samples): 2. The distribution of total, fixed and organic nitrogen [J]. *Chemical Geology*, 1981, 33(1): 225 - 235.
- [16] Meyers P A. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter [J]. *Chemical Geology*, 1994, 114: 289 - 302.
- [17] Goñi M A, Thomas K A. Sources and transformations of organic matter in surface soils and sediments from a tidal estuary (North Inlet, South Carolina, USA) [J]. *Estuaries*, 2000, 23(4): 548 - 564.
- [18] 张平, 柯爱英, 黄振华, 等. 盐度对牟氏角毛藻生产性培养的影响 [J]. *现代农业科技*, 2008, (12): 245 - 245.
- [19] 张慧芳, 吴欣松, 王斌, 等. 陆相湖盆沉积有机质富集机理研究进展 [J]. *沉积学报*, 2016, 34(3): 463 - 477.

- [20] Glenn C R, Arthur M A. Sedimentary and geochemical indicators of productivity and oxygen contents in modern and ancient basins; The Holocene Black Sea as the "type" anoxic basin [J]. *Chemical Geology*, 1985, 48(1-4): 325-354.
- [21] Simon A, Poulicek M, Mackenzie B V T. Comparison of Anaerobic and Aerobic Biodegradation of Mineralized Skeletal Structures in Marine and Estuarine Conditions [J]. *Biogeochemistry*, 1994, 25(3): 167-195.
- [22] 施春华, 颜佳新, 韩欣. 早期成岩作用过程中硫酸盐还原反应研究进展 [J]. *南方国土资源*, 2001, 14(1): 21-26.
- [23] Reeburgh W S. Anaerobic methane oxidation: Rate depth distributions in Skan Bay sediments [J]. *Earth & Planetary Science Letters*, 1980, 47(3): 345-352.
- [24] 朱光有, 金强, 张善文, 等. 渤南洼陷盐湖—咸水湖沉积组合及其油气聚集 [J]. *矿物学报*, 2004, 24(1): 26-31.
- [25] 吴德云, 张国防. 中国湖泊近代沉积物的有机地球化学特征与油气关系 [J]. *海洋地质与第四纪地质*, 1986, (4): 13.
- [26] 柯为. 盐湖生物资源的研发 [J]. *生物工程学报*, 2008, 24(2): 261-261.
- [27] 任洪艳, 吕娟, 阮文权. 提高太湖蓝藻厌氧发酵产丁酸的预处理方法 [J]. *食品与生物技术学报*, 2011, 30(5): 734-739.
- [28] 李永慧, 李玉成, 王宁, 等. 巢湖蓝藻死亡衰败过程中典型有害成分形成及控制对策 [J]. *湖泊科学*, 2012, 24(4): 513-518.

Characteristics of Volatile Organic Matter in Salt Lake Sediments of Different Lithology

LU Xiao-hang^{1,2}, HAN Feng-qing^{1,2}, YI Lei^{1,2}, MA Zhe^{1,2},
ZHANG Guang-wu^{1,2}, CHEN Fu-hong^{1,2}

(1. *Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;*

2. *Qinghai Provincial Key Laboratory of Geology and Environment of Salt Lakes, Xining, 10008, China*)

Abstract: In this study, the source of organic matter in salt lake sediments was determined as algae with C/N ratio. Further, volatile organic matter (VOM) in salt lake sediments of different lithology was determined by gas chromatography-ion migration spectroscopy (GC-IMS). Results showed that although the sources of VOM in different lithologic sediments were similar, significant differences were observed in their types and contents. In total, 16 and 30 kinds of volatile organic matter were detected in sandstone and halite, respectively. No esters were detected in sandstone samples, but the contents of aldehydes, ketones, alcohols and furans were lower than those in halite, and the contents of sulfide were similar in both samples. However, the difference between the content of sulfide in both samples was small, and the content of acid in sandstone was higher than that in halite. This may be attributed to different types and contents of algae producing organic matter in lakes in different sedimentary periods, as well as different preservation and degradation of organic matter in sedimentary environment during early diagenetic process. This paper provides theoretical guidance for further studying the geological significance of volatile organic matter in salt lake sediments.

Key words: Sediments; C/N, GC-IMS; Volatile organic matter; Algae