

羰基硫 (COS) 在土壤中的吸收与转化*

刘俊锋 耿春梅 牟玉静 贺泓**

(中国科学院生态环境研究中心, 北京, 100085)

摘要 利用静态法研究了羰基硫(COS)在草坪土壤中的吸收与转化过程. 土壤对COS的吸收速率与土壤的含水量和温度呈非线性关系, 土壤吸收COS的最适宜温度为25℃, 含水量为13%. 在此条件下, 大气COS的估算交换通量为 $1.84 \text{ pmol} \cdot \text{g}^{-1} (\text{DW}) \cdot \text{h}^{-1}$ 或 $5.98 \text{ pmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. 采用GC-FID, FPD和IC对土壤吸收COS可能的转化产物进行了测定, 结果表明, CO_2 和 SO_4^{2-} 为主要反应产物, 其中约50%的COS最终转化为水溶性硫酸盐, 约50%的COS可能转化为其它非挥发性含硫化合物(可能主要为FeS).

关键词 羰基硫(COS), 土壤, 水溶性硫酸盐.

早期的研究认为, 土壤是大气中羰基硫(COS)的主要来源^[1], 但最近的研究结果表明: 全球范围内土壤应为COS的主要汇, 而不是源^[2-4].

碳酸酐酶(CA; Carbonic Anhydrase)是高等植物吸收COS的主要酶^[5, 6], 也是控制土壤吸收COS的主要因素^[4]. 碳酸酐酶能够将COS分解为 CO_2 和 H_2S ^[6]. 然而Bartell等人^[5]的研究结果表明, 排放出的 H_2S 只占土壤/植物系统吸收COS的1%—2%.

本研究利用静态方法以及高浓度的COS($37.5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$), 研究了羰基硫在北京草坪土壤中的吸收与可能的转化途径.

1 实验部分

1.1 采样地点及样品处理

土样取自中国科学院生态环境研究中心的草坪(上部5cm), 为黄褐色土壤. 分别在五个地点共采集5kg土样, 将土样混合均匀. 混合后用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℃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. 土壤在105℃恒温下烘24h直至恒重, 计算土壤的含水量.

1.2 静态实验

土壤吸收COS的实验在静态配气瓶(2.72L)中进行. 将2ml COS标准气体(2%, COS/ N_2 , Scott Specialty Gases Inc.)注入配气瓶内保存, COS浓度在24h内的变化小于6%, 说明实验装置对COS的吸收或排放可以忽略. 将50g土壤样品置于配气瓶底部,

2004年5月7日收稿.

* 国家自然科学基金资助项目(40275038, 20177028). ** 通讯联系人.

向配气瓶中通入压缩空气 5min, 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 100ml 空气, 使系统呈现正压状态.

1.3 气体分析

气体样品使用配有火焰光度检测器的 GC-6A 型气相色谱仪 (日本岛津制作所) 进行分析. 分离柱为填充 20% SE-30 的 Chromosorb P (60—80 目) 玻璃色谱柱 (4mm × 3m). 柱温为 50℃, 进样口温度为 180℃, 检测器温度为 240℃. 用高纯氮做载气, 流速为 30ml · min⁻¹, 氢气和空气的流速均为 40ml · min⁻¹.

1.4 土壤中水溶性硫酸根离子的分析

土壤样品暴露在 COS 气体下 48h, 然后用 250ml 去离子水洗入 500ml 锥形瓶中, 密封后在摇床上振荡 5min, 混合液静置 2min 后, 倒出上清液. 将混合液以 3000r · min⁻¹ 离心 30min. 上清液用 0.45μm 的滤膜进行减压抽滤, 滤液用离子色谱分析水溶性硫酸根离子的浓度.

1.5 COS 交换速率的计算

在装有土壤的配气瓶内, 注入一定体积的 COS 标准气体, 瓶内 COS 浓度在本实验条件内随着时间均呈线性下降, 相关系数 R^2 均大于 0.99. 由斜率 k 可计算 COS 的交换速率 F :

$$F_{\text{COS}} (\text{nmol} \cdot \text{g}^{-1} (\text{DW}) \cdot \text{h}^{-1}) = k \times V \times 60 / W$$

式中, k (nmol · l⁻¹ · min⁻¹): 静态配气瓶内 COS 浓度随时间变化的线性斜率, V : 配气瓶体积 (l), W : 土壤样品在 105℃ 恒温下烘 24h 后的恒定重量 (g).

2 结果与讨论

2.1 温度和湿度对土壤吸收 COS 的影响

在 5—40℃ 范围内, 测定了含水量为 10.5% 的土壤对 COS 的吸收. 图 1A 是 COS 吸收通量与温度的关系, 土壤吸收 COS 随着温度的增高而增加, 直到最佳温度 25℃, 在更高的温度下, 吸收通量降低. Lehmann 和 Conrad 报道, 土壤吸收 COS 的最佳温度在 10—45℃ 之间^[7], 而 Kesselmeier 等人报道为 15—20℃^[4]. 在本研究中, 测定了 10 种含水量 (0—30%) 条件下 COS 的交换速率, 温度保持在恒定的最佳温度 (25℃), 见图 1B. 从图 1B 可以看出, 在土壤含水量接近 0 的时候, 交换速率为 0. 含水量增加, COS 交换速率明显增加. 当交换速率达到最大值时, 土壤吸收 COS 的最佳含水量为 13%, 继续增加含水量交换速率降低. COS 吸收的最佳含水量在 7—15% 范围内, 这和 Kesselmeier 等人报道的最佳范围是一致的^[4]. 他们的结果在含水量低于 6% 时, 交换速率为 0, 而本研究中当含水量低于 6% 时, 仍有明显的 COS 吸收, 使用高浓度 COS 可使 COS 的交换速率变得更加明显.

土壤是一个很复杂的生态体系, 对气体的吸收可能是物理吸附、水解、分解、表面催化反应等的结果. 土壤在吸收 COS 后进行加热, 没有 COS 排放, 说明 COS 吸收不是简单的物理吸收. COS 吸收通量与温度和含水量之间的非线性关系说明 COS 的吸收也不能用土壤表面的催化作用来解释. COS 水解可能是土壤吸收 COS 的一个途径^[8]. 配

气瓶内观测到的 CO_2 增加可能部分是 COS 水解的作用 (大部分 CO_2 增加来自土壤的呼吸)。然而, COS 水解的速率应该随着温度的增高而增加, Arrhenius 曲线应该是一条直线。COS 吸收通量与温度的非线性关系表明 COS 水解不是土壤吸收 COS 的主要途径。

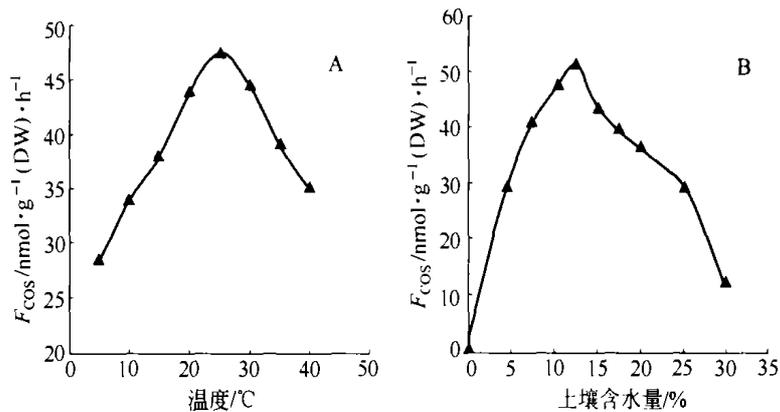


图 1 在不同温度和土壤含水量条件下 $37.5\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ COS 在土壤与大气间的交换速率

Fig. 1 The exchange rates of COS between the soil and air under different temperatures and different soil water contents

为研究 COS 吸收是否依赖于生物作用, 土壤样品在 105°C 烘箱中烘 12h, 然后用去离子水加湿到土壤最佳含水量 (12.5%)。在最佳的温度条件下 (25°C), COS 在土壤与大气间的交换速率接近 0。这个结果说明高温破坏了微生物的生理活性。由此可见, 只有生物过程可以解释以上观测到的结果。

另外, COS 吸收与氧气含量密切相关。把配气瓶内的空气换成高纯氮气, 土壤吸收 COS 的通量相应降低了 70%。

许多研究已证实, 微生物中碳脱水酶的活性决定 COS 的吸收^[4-6], 酶的活性随着温度的增高而增加, 但当温度超过一定范围后, 由于酶结构的重组和/或破坏而使活性降低^[4]。不同实验室得到的不同最佳温度可能是由于不同土壤中存在着不同的生物体。

本研究 COS 的浓度远高于大气中的浓度, COS 的交换速率不能反映自然条件下的吸收情况。由于高浓度 COS 可导致饱和吸收现象, 假设 COS 交换速率与 COS 浓度呈线性, 由 COS 的交换速率可以推算出环境浓度为 500ppt 时的交换情况。在最佳温度和含水量下, 最大的 COS 交换通量为 $1.84\text{pmol}\cdot\text{g}^{-1}(\text{DW})\cdot\text{h}^{-1}$ 或 $5.98\text{pmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ (配气瓶内土壤的表面积约 38.5cm^2)。这一数值在文献已报道的数据范围内: 耕种土壤 $1.5\text{—}10.3\text{pmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ^[4]; 植被未覆盖的森林土壤 $1.4\text{—}8.4\text{pmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ^[2]; 泥炭土壤 $1.25\text{—}4.2\text{pmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ^[9], $1.0\text{—}15.3\text{pmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ^[10]; 植被未覆盖土壤 $2.5\pm 1.3\text{pmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ^[11]。我们利用静态箱法对草坪土壤进行了一系列实地观测, COS 在草坪土壤和大气间的交换通量小于 $6.52\text{pmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

Protoschill-krebs 等人指出, 生物活体含有的碳脱水酶能将 COS 分解为 CO_2 和 H_2S ^[6]。但在本实验中没有检测到 H_2S 和其它还原态硫化物。Bartell 等人观测到的 H_2S 也只有土壤/植物体系吸收 COS 的 1%—2%^[5]。

2.2 土壤中 COS 的转化

将 1.072mg COS 注入装有土壤样品（土壤含水量为 10.5%）的配气瓶内，在 25℃ 下培养。图 2 为 COS 转化为水溶性硫酸盐的转化率随时间的变化曲线。COS 转化为水溶性硫酸盐的转化率随时间的增加而增加，24h 后保持稳定。培养 6h 后检测不到 COS，此时，仅有 17% 的 COS 转化为水溶性硫酸盐。而 24h 后，大约有 50% 的 COS 转化为水溶性硫酸盐。这个结果说明，土壤吸收 COS 和转化为水溶性硫酸盐之间存在着时间滞后的关系。Kim 和 Katayama 在用产硫杆菌 *Thiobacillus thioparus* THI 115 处理含硫氰酸盐的废水时也发现有硫酸盐生成^[12]。COS 是硫氰酸盐降解的中间产物，而硫酸盐是最终产物。Kelly 等人认为，*Thiobacillus* 代谢 COS 的过程包括 COS 水解生成 CO₂ 和 H₂S，能量由 H₂S 氧化生成硫酸盐得到^[13]。Overmann 和 Gernerden 指出，*Thiobacillus* 对硫化物的物理代谢能产生硫酸盐^[14]。Chapman^[15] 在研究 43 种 Scottish 农作物土壤中的自养硫杆菌时发现 84% 的土壤含有嗜中性的硫杆菌（典型的如：*T. thioparus*），菌数范围为 1—10⁵ g⁻¹。此外，H₂S 在土壤中 Fe(Ⅲ) 的作用下，一部分氧化为 SO₄²⁻，另一部分转化为 FeS，这一氧化过程可能是 H₂S 转化的重要途径^[16]。由于我们研究的土壤中 Fe 的总量很大（4.0%），实验未检测到 H₂S 等还原态硫化物。基于以上认识，我们认为土壤吸收 COS 首先由碳脱水酶催化作用形成 CO₂ 和 H₂S，然后 H₂S 在 *Thioparus* 和 Fe(Ⅲ) 作用下转化为硫酸盐和其它硫化物（可能主要为 FeS）。

我们进一步研究了在 25℃ 和不同 COS 浓度（2.68—356.25mg·l⁻¹）条件下，土壤在静态瓶内培养 48h COS 的转化情况。图 3 给出了不同 COS 浓度条件下 COS 的转化率。对所有的实验，COS 转化为水溶性硫酸盐的转化率与 COS 的添加量之间无明显相关性，转化率都在 50% 左右。土壤吸收 COS 之前和之后的总硫测定结果表明，吸收的 COS 完全转化成其它硫化物（利用 50g 土壤吸收 8.04mg COS 进行了两次实验，土壤吸收 COS 之前和之后的总硫分别为 8.82mg S 和 12.93mg S）。土壤吸收的 COS 只有一半转化为水溶性硫酸盐，另一半可能转化为其它硫化物。

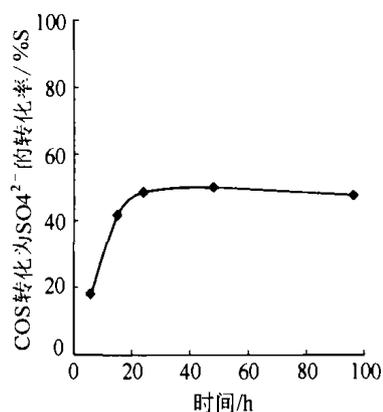


图 2 COS 转化为 SO₄²⁻ 离子的摩尔比与吸收转化时间的关系

Fig. 2 The conversion rate of COS into water-soluble sulfate as a function of time

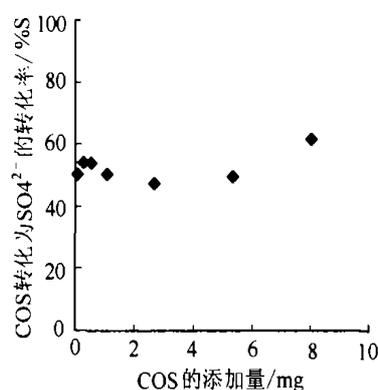


图 3 COS 转化为 SO₄²⁻ 离子的摩尔比与添加 COS 量的关系

Fig. 3 The conversion rate of COS into water-soluble sulfate as a function of COS addition

3 结论

所研究的土壤是 COS 一个重要的汇. 土壤对 COS 的吸收与大气中 COS 的浓度、环境温度、土壤的含水量以及土壤的含氧量等条件有关. COS 吸收通量与温度和土壤含水量的非线性变化说明 COS 的吸收主要受生物过程控制. 可能的机理是土壤通过碳脱水酶吸收 COS 产生 CO₂ 和 H₂S. H₂S 被土壤中 Fe(Ⅲ) 和产硫杆菌 *Thiobacillus thioparus* 氧化, 生成硫酸盐和其它硫化物. 大约有一半 COS 转化为水溶性硫酸盐, 另一半转化为其它硫化物.

参 考 文 献

- [1] Aneja V P, Overton J H, Cupitt L T et al. , Carbon Disulphide and Carbonyl Sulphide from Biogenic Sources and Their Contributions to the Global Sulphur Cycle. *Nature*, 1979, **282**: 493—496
- [2] 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. *Journal of Geophysical Research*, 1991, **96**: 15427—15437
- [3] Watts S F, The Mass Budgets of Carbonyl Sulfide, Dimethyl Sulfide, Carbon Disulfide and Hydrogen Sulfide. *Atmospheric Environment*, 2000, **34**: 761—779
- [4] Kesselmeier J, Teusch N, Kuhn U, Controlling Variables for the Uptake of Atmospheric Carbonyl Sulfide by Soil. *Journal of Geophysical Research*, 1999, **104**: 11577—11584
- [5] Bartell U, Hoffmann U, Hoffmann R et al. , COS and H₂S Fluxes Over a Wet Meadow in Relation to Photosynthetic Activity: An Analysis of Measurements Made on 6th September, 1990. *Atmospheric Environment*, 1993, **27A**: 1851—1864
- [6] Protoschill K G, Wilhelm C, Kesselmeier J, Consumption of Carbonyl Sulphide (COS) by Higher Plant Carbonic Anhydrase (CA). *Atmospheric Environment*, 1996, **30**: 3151—3156
- [7] Lehmann S, Conrad R, Characteristics of Turnover of OCS in Four Different Soils. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 1996, **23**: 193—207
- [8] Elliott S, Lu E, Rowland F S, Rates and Mechanisms for the Hydrolysis of Carbonyl Sulfide in Natural Waters. *Environment Science Technology*, 1989, **23**: 458—461
- [9] Fried A L, Klinger L F, Erikson III D J, Atmospheric Carbonyl Sulfide Exchange in Bog Microcosms. *Geophysical Research Letters*, 1993, **20**: 129—132
- [10] de Mello W Z, Hines M E, Application of Static and Dynamic Enclosures for Determining Dimethyl Sulfide and Carbonyl Sulfide Exchange in Sphagnum Peatlands: Implications for the Magnitude and Direction of Flux. *Journal of Geophysical Research*, 1994, **99**: 601—607
- [11] Simmons J S, Klemetsson L, Hultberg H et al. , Consumption of Atmospheric Carbonyl Sulfide by Coniferous Boreal Forest Soils. *Journal of Geophysical Research*, 1999, **104**: 11569—11576
- [12] Kim S J, Katayama Y, Effect of Growth Conditions on Thiocyanate Degradation and Emission of Carbonyl Sulfide by *Thiobacillus Thioparus* THI 115. *Water Research*, 2000, **34**: 2887—2894
- [13] Kelly D P, Malin G, Wood A P, Microbial Transformations and Biogeochemical Cycling of One-Carbon Substrates Containing Sulphur, Nitrogen or Halogens. In *Microbial Growth on C1 Compounds*, eds Murrell J C and Kelly D P, 1993, pp. 47—63. Intercept, Andover, England
- [14] Overmann J, Gernerden H V, Microbial Interactions Involving Sulfur Bacteria: Implications for the Ecology and Evolution of Bacterial Communities. *FEMS Microbiology Reviews*, 2000, **24**: 591—599
- [15] Chapman S J, *Thiobacillus* Populations in Some Agricultural Soils. *Soil Biology and Biochemistry*, 1990, **22**: 479—482

- [16] Neal A L, Techkarnjanaruk S, Dohnalkova A et al. , Iron Sulfides and Sulfur Species Produced at Hematite Surfaces in the Presence of Sulfate-Reducing Bacteria. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, **65**: 223—235

THE UPTAKE AND CONVERSION OF CARBONYL SULFIDE IN SOIL

LIU Jun-feng GENG Chun-mei MU Yu-jing HE Hong

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085)

ABSTRACT

Using a static method, the uptake and conversion of carbonyl sulfide (COS) by lawn soil were investigated under controlled conditions. The uptake of COS by the soil was non-linear correlation with the ambient temperature and the soil water content. The optimum soil temperature and water content for COS consumption were about 25°C and 13%, respectively. The normalized COS exchange flux was $1.84 \text{ pmol} \cdot \text{g}^{-1}(\text{DW}) \cdot \text{h}^{-1}$ or $5.98 \text{ pmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ at 25°C and 13% water content. The possible converting products (CO_2 , SO_4^{2-}) of the absorbed COS were investigated by GC-FID, FPD and IC. The consumed COS by the investigated soil was eventually converted into about 50% water-soluble sulfate and about 50% other sulfur compounds (probably mainly FeS).

Keywords: carbonyl sulfide, soil, water-soluble sulfate.