

一种黄壤的不同提取液的 GC-MS 有机成分分析

仝雅娜, 丁贵杰*

(贵州大学 造林生态研究所, 贵州 贵阳 550025)

摘要: 研究一种第四纪粘土发育的黄壤气相色谱法测定其有机成分, 深入了解土壤中的有机构成。以贵州大学附近的一种黄壤为研究对象, 用索氏提取法, 甲醇: 丙酮=1:1 和甲醇: 二氯甲烷=1:1 混合溶剂做提取溶剂, 并通过 GC-MS 对其成分进行分析。结果表明, 甲醇: 丙酮做提取剂时鉴定出其中的 27 个化合物, 鉴定率为 98.315%。甲醇: 二氯甲烷做提取剂共检出 39 个峰, 鉴定出 23 个峰, 鉴定率为 84.488%。说明甲醇: 丙酮做提取剂能明显检测出土壤中有有机酸含量, 主要成分有乙酸(43.588%), 而另一种提取剂提取结果不明显, 不能说明有机物质中导致土壤酸化的原因。

关键词: 土壤; 挥发油; GC-MS

中图分类号: S714.5 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-7461(2010)05-0192-04

GC-MS Analysis of Organic Components of A Yellow Soid with Different Extracts

TONG Ya-na, DING Gui-jie*

(Institute of Silviculture and Ecology, Guizhou University, Guiyang, Guizhou 550025, China)

Abstract: In order to understand the organic composition, a yellow soil which developed from the Quaternary Period were extracted by different solvents (methanol: acetone= 1:1, methanol: dichloromethane = 1:1), the chemical components of the extracts were determined by GC-MS. Twenty seven components were identified from the methanol-acetone extracts, with a ratio of identification of 98.3%, while 23 components were identified from methanol-dichloromethane extract, with a ratio of identification of 84.5%. It was concluded that the mixture of methanol-acetone was the optimal solvent to extract organic matter from the soil. The main component was acetic acid, accounting for 43.6% of the identified components. However, the results of the two solvent systems were not the same, therefore, whether or not the presence of organic matter was the leading cause to soil acidification was not clear.

Key words: soil; volatile oil; GC-MS

酸沉降对生态系统的危害是当前世界重大的环境问题之一。土壤酸化的特征和预测已成为土壤学和环境科学中的重要研究课题^[1]。土壤酸化的主要原因是氢离子和铝离子的大量增加, 但是有研究表明土壤中的有机酸也能导致土壤酸化。如植物分泌的甲酸、乙酸和苹果酸等有机酸能使土壤 pH 值降

低, 加速土壤酸化, 粘胶有时以酸形式出现, 其携带的羧基等酸性基团释放的 H⁺ 对土壤也有明显酸化作用, 根际阳离子交换量显著增加的原因是由于根系分泌物中粘胶和聚醛酸含有大量羧基, 它是很好的阳离子交换基团^[2]。土壤吸收性复合体接受了一定数量交换性氢离子或铝离子, 使土壤中碱性(盐

收稿日期: 2010-04-01 修回日期: 2010-05-07

基金项目: 国家“十一五”科技支撑课题“马尾松大径材与高产脂林培育关键技术研究与示范”(2006BAD24B0301); 国家农业科技成果项目“马尾松工业用材林良种选用及高产高效栽培技术中试与示范”(2007GB2F200286)。

作者简介: 仝雅娜, 女, 在读博士; 主要从事栽培生理生态和生化方面研究。E-mail: tongyana03@163.com

* 通讯作者: 丁贵杰, 男, 教授, 博导, 主要从事森林培育和人工林稳定性研究。E-mail: guijieding@yahoo.com.cn

基)离子淋失的过程。酸化是土壤风化成土过程的重要方面,导致 pH 值降低,形成酸性土壤,影响土壤中生物的活性,改变土壤中养分的形态,降低养分的有效性,促使游离的锰、铝离子溶入土壤溶液中,对作物产生毒害作用。针对这种变化可以对土壤做进一步的成分了解,寻找土壤中有機酸性物质的主要组成。

由于每种待测物及环境样品性质不尽相同,这就要对提取溶剂进行优化。根据相似相溶的原理,尽量选择与待测物极性相近的有机溶剂作为提取剂。提取剂必须与样品能很好地分离,且不影响待测物的纯化与测定;不能与样品发生作用,毒性低、价格便宜;此外,还要求提取剂沸点范围在 45 ~80 ℃之间为好。同时还要考虑溶剂对样品的渗透力,以便将土样中待测物充分提取出来^[3]。由于单一溶剂中二氯甲烷对很多有机物提取萃取率高,甲醇和丙酮是最常见的提取液,且对大部分有机酸的溶解性大,本研究选取甲醇/丙酮和甲醇/二氯甲烷 2 种混合溶剂作为土壤提取液的提取结果来分析土壤的有机成分。

1 仪器与材料

1.1 主要仪器

索氏提取器、HP6890/5975C GC/MS 联用仪(美国安捷伦公司)。

1.2 材料

贵州大学附近马尾松林下第四纪粘土发育的土壤(黄壤);甲醇(色谱纯);丙酮(色谱纯);二氯甲烷(色谱纯)。

2 溶剂选择和样品处理

2.1 提取土壤有机成分的有机溶剂的选择

由于甲醇、丙酮、二氯甲烷的沸点相差不大,对诸多有机成分的溶解性高,而单一有机溶剂的提取效率不高,故本实验选择了甲醇/丙酮和甲醇/二氯甲烷 2 种混合溶剂。

2.2 土壤样品的处理

用索氏提取法提取土壤中的挥发油。取一定量的贵州大学南校区松林坡马尾松林下表层土壤,风干,磨碎,过 2.5 mm 土壤筛,称取 10 g 土样,加 Na₂SO₄ 10 g,混合均匀,放入索式提取器中分别加入甲醇:丙酮=1:1 和甲醇:二氯甲烷=1:1 混合溶剂,加热回流 20 h。冷却后离心,将离心后的溶液通过旋转蒸发仪浓缩,然后用气质联用仪测定其内部生化物质的种类。

2.3 土壤挥发油的 GC-MS 分析

2.3.1 分析条件 气相色谱条件:色谱柱为 Zebron ZB-5MSI 5 % Phenyl-95 % DiMethylpolysiloxane (30 m×0.25 mm×0.25 μm)弹性石英毛细管柱,柱温 45 ℃(保留 2 min),以 5 ℃·min⁻¹升温至 300 ℃,保持 2 min;汽化室温度 250 ℃;载气为高纯 He(99.999 %);柱前压 55.18 Pa,载气流量 1.0 mL·min⁻¹;进样量 1 μL(丙酮溶液);分流比 20:1;溶剂延迟时间:5 min;

2.3.2 质谱条件 离子源为 EI 源;离子源温度 230 ℃;四极杆温度 150 ℃;电子能量 70 eV;发射电流 34.6 μA;倍增器电压 1 052 v;接口温度 280 ℃;质量范围 20~450 amu。

表 1 甲醇+丙酮处理成分的 GC-MS 分析

Table 1 GC-MS analysis of the soil extract from methanol and acetone

序号	化合物	分子式	百分含量/%
1	Acetic acid	C ₂ H ₄ O ₂	43.588
2	2,2-dimethoxybutane	C ₆ H ₁₄ O ₂	1.221
3	Propanoic acid	C ₃ H ₆ O ₂	0.298
4	Acetoin	C ₄ H ₈ O ₂	0.968
5	Ethyl acetate	C ₄ H ₈ O ₂	0.185
6	4-hydroxy-3-methyl-2-butanone	C ₅ H ₁₀ O ₂	1.042
7	Meso-2,3-butandiol diacetate	C ₈ H ₁₄ O ₄	6.808
8	2-butoxy-ethanol	C ₆ H ₁₄ O ₂	14.476
9	4-hexen-2-one	C ₆ H ₁₀ O	2.295
10	2-Pentanone, 3-methyl-	C ₆ H ₁₂ O	4.568
11	Pinacolyl alcohol	C ₆ H ₁₄ O	0.253
12	Diacetonyl	C ₆ H ₁₀ O ₂	0.301
13	Benzaldehyde	C ₇ H ₆ O	0.421
14	2-butoxy-ethanol	C ₆ H ₁₄ O ₂	0.203
15	2,4-Pentanedione	C ₅ H ₈ O ₂	0.868
16	2-Propen-1-ol,2-methyl-, acetate	C ₆ H ₁₀ O ₂	6.221
17	2, 3-Butanedione, mono (O-methyl-oxime)	C ₅ H ₉ NO ₂	2.147
18	2,4-Pentanedione, 3-methyl-	C ₆ H ₁₀ O ₂	6.292
19	1-Phenylethanol	C ₈ H ₁₀ O	0.669
20	1-Phenylethanone	C ₈ H ₈ O	3.476
21	P-Tolualdehyde	C ₈ H ₈ O	0.127
22	2-Butoxyethyl acetate	C ₈ H ₁₆ O ₃	1.455
23	P-Tolylcarbinol	C ₈ H ₁₀ O	0.095
24	Benzylacetate	C ₉ H ₁₀ O ₂	0.055
25	α-Methylbenzyl acetate	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	0.136
26	2,5-dimethylphenyl acetate	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	0.033
27	Acetamidocyclohexane	C ₈ H ₁₅ NO	0.114

表 2 甲醇十二氯甲烷处理成分的 GC-MS 分析

Table 2 GC-MS analysis of the soil extract from methanol and dichloromethane

序号	化合物	分子式	含量/%
1	Aniline	C ₆ H ₇ N	0.185
2	2,4-Pentanedione	C ₅ H ₈ O ₂	0.072
3	2,4-dimethyl-1,3-Pentanol acetate	C ₉ H ₁₈ O ₂	0.121
4	Butyl glycol acetate	C ₈ H ₁₆ O ₃	0.196
5	Caprylic acid	C ₈ H ₁₆ O ₂	0.340
6	Dodecane	C ₁₂ H ₂₆	0.159
7	Capric acid	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	0.690
8	Methyl phthalate	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	1.289
9	Phenol, 2,4-bis(1,1-dimethylethyl	C ₁₄ H ₂₂ O	15.855
10	Butyl phthalate	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	1.840
11	Methyl palmitate	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	0.781
12	Palmitic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	2.183
13	Eicosane	C ₂₀ H ₄₂	1.365
14	Heneicosane	C ₂₁ H ₄₄	3.364
15	Docosane	C ₂₂ H ₄₆	5.970
16	Tricosane	C ₂₃ H ₄₈	11.374
17	Tetracosane	C ₂₄ H ₅₀	7.217
18	Pentacosane	C ₂₅ H ₅₂	6.845
19	Octoil	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	3.696
20	Hexacosane	C ₂₆ H ₅₄	5.776
21	Heptacosane	C ₂₇ H ₅₆	5.631
22	Octacosane	C ₂₈ H ₅₈	5.411
23	Nonacosane	C ₂₉ H ₆₀	4.128

2.3.3 定性分析 样品一 取土壤挥发油 1 μL (丙酮溶液),用 GC-MS 联用仪分析鉴定,共检出 30 个峰,通过 Enhanced Data Analysis 工作站的检索,结合 NIST05 标准质谱库及 WILET 质谱图库,并结合相关人工谱图解析,鉴定出其中的 27 个化合物,鉴定率为 98.315 %(表 1)。样品二 操作方法与样品一相同,共检出 39 个峰,鉴定出 23 个峰,鉴定率为 84.488 %(表 2)。

3 结果与分析

3.1 结果

由表 1 可知,已鉴定的化合物占总组分的 98.315 %,其中相对含量较高的成分有乙酸(43.588 %),2-丁氧基乙醇(14.476 %),其他物质含量较低。由此可以看出,此种土壤中导致其酸化的主要物质是乙酸,其他酸类所起作用很小。

由表 2 知,已鉴定的化合物占总组分 84.488 %,其中 2,4-二(1,1-二甲基乙基)苯酚(15.855 %)和二十三烷烃(11.374 %)含量偏高,剩下的物质含量比较均衡,有少量的有机酸,如棕榈酸、正辛酸、正癸酸。

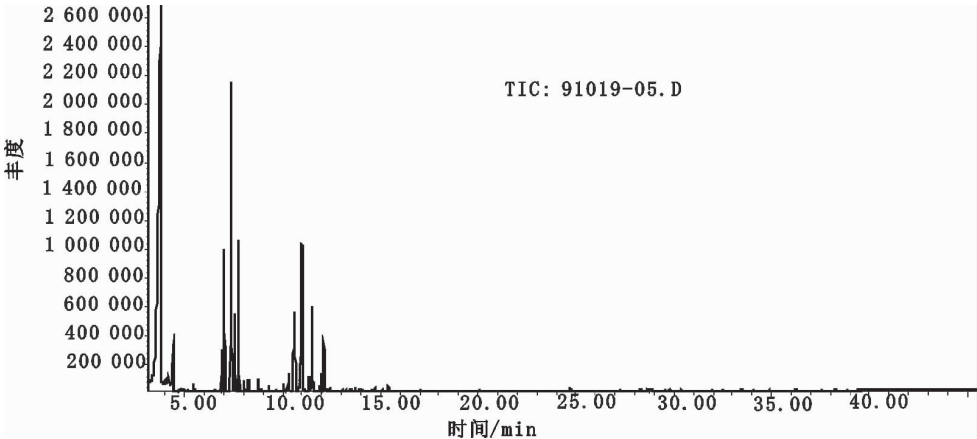


图 1 甲醇十丙酮处理得到的谱图

Fig. 1 Ion ion chromatogram of the soil extract from the solvent mixture of methanol and acetone

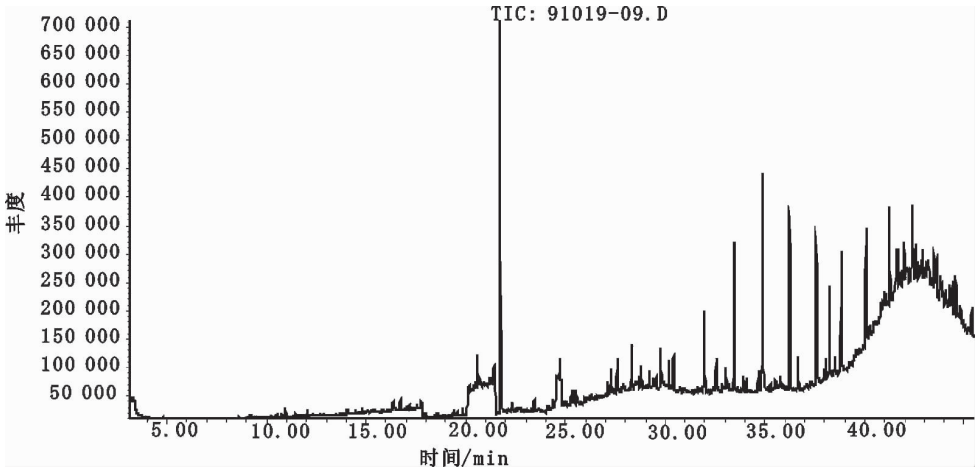


图 2 甲醇十二氯甲烷处理得到的谱图

Fig. 2 Ion ion chromatogram of the soil extract from the solvent mixture of methanol and dichloromethane

3.2 分析

不同有机溶剂对土壤中的有机物溶解情况不同,甲醇+丙酮对酸、酮、醇、酯类溶解度高,且峰的纯度高,易鉴定,甲醇+十二氯甲烷对烷烃类物质溶解性高,但峰的纯度不高,不易鉴别,根据本研究说明,寻找此类黄壤中有机酸酸化的原因这一点,选用甲醇+丙酮这种提取剂较为适合,并能了解此黄壤中主要有机酸成分是乙酸(43.588%)。已有的研究表明,低分子量有机酸可以与土壤中的 Al 络合,从而降低 Al 的毒性^[4-8],但这并不意味着低分子量有机酸可以改善土壤酸度。相反,有些研究结果表明低分子量有机酸可以增加土壤中 Al 的溶出和高岭石中 Al 的释放^[9-10],甚至可以加速石英的溶解^[11]。同时低分子量有机酸还可以活化土壤中的某些养分元素^[12-15],由于养分元素的活化可以促进植物吸收、移出、减少土壤中的养分与盐基离子的含量,特别是在高温多雨的红壤地区可能会加速盐基离子的淋失,从而可能加剧酸性土壤的酸化。

4 小结

通过对黄壤挥发油的化学成分分析,了解使土壤酸化的有机物质方面的知识,可以进一步对南方各类酸性土壤进行此类鉴定,更深入的了解导致土壤酸化的有机物质,对改良土壤性质寻找行之有效的方式。

参 考 文 献:

[1] 张立英,张百习,孙海红. 中国人工林地力衰退研究进展[J]. 防护林科技, 2009(4):99-113.

[2] 李春俭. 高级植物营养学[M]. 北京:中国农业大学出版社, 2008: 426.

[3] 段学堂. 土壤后半挥发性有机物前处理方法研究[D]. 北京:中国地质大学,2007:26-27.

[4] SUHAYDA C G, HAUG A. Organic acids reduce aluminum toxicity in maize root membranes[J]. *Physiol Plantarum*, 1986, 68:168-195.

[5] MAIYASAKA S C, BUTA J G, HOWELL R K, *et al.* Mechanism of aluminum tolerance in snapbeans[J]. *Plant Physiol*, 1991,96:737-743.

[6] MA J F, ZHENG S J, MATSUMOTO H. Specific secretion of citric acid induced by Al stress in *Cassia tora* [J]. *Plant Cell Physiol*, 1997, 38:1019-1025.

[7] MA J F, ZHENG S J, MATSUMOTO H, *et al.* Detoxify aluminum with buckwheat [J]. *Nature*, 1997, 390: 569-570.

[8] MA J F, RYAN P R. Aluminium tolerance in plants and the complexing role of organic acids [J]. *Trends in Plant Science*, 2001, 6(6):273-278.

[9] 徐仁扣. 有机酸对酸性土壤中铝的溶出和铝离子形态分布的影响[J]. 土壤, 1998, 30(4): 214-217.

[10] 徐仁扣, 季国亮, 蒋新. 低分子量有机酸对高岭石中铝释放的影响[J]. 土壤学报, 2002, 39(3):334-340.

XU R K, JI G L, JIANG X. Effect of low-molecular-weight organic acids on aluminum release from Kaolinite [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2002, 39(3):334-340. (in Chinese)

[11] BLAKE R E, WALTER L M. Kinetics of feldspar and quartz dissolution at 70~80 °C and near-neutral pH: Effects of organic acids and NaCl [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 1999, 63:2043-2059.

[12] 曾清如, 周细红, 廖柏寒, 等. 低分子量有机酸对茶园土壤 Al、F、P、Cu、Zn、Fe、Mn 的活化效应[J]. 茶叶科学, 2001, 21(1): 48-52.

ZENG Q R, ZHOU X H, LIAO B H, *et al.* Activation effects of low-molecular-weight organic acids on Al, F, P, Cu, Zn, Fe and Mn in soils of tea garden [J]. *Jourrual of Tea Science*, 2001, 21(1):48-52. (in Chinese)

[13] 陆文龙, 曹一平, 张福锁. 根分泌的有机酸对土壤磷和微量元素活化作用[J]. 应用生态学报, 1999, 10(3): 379-382.

LU W L, CAO Y P, ZHANG F S. Role of root-exuded organic acids in mobilization of soil phosphorus and micronutrients [J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 1999, 10(3): 379-382.

[14] 陈永亮, 郭玉强, 郭世杰, 等. 根系产生的有机酸对根际土壤养分活化的影响[J]. 林业研究, 2002, 13(2):115-118.

CHEN Y L, GUO Y Q, GUO S J, *et al.* Effect of root derived organic acids on the activation of nutrients in the rhizosphere soil [J]. *Journal of Forestry Research*, 2002, 13(2):115-118. (in Chinese)

[15] 胡红青, 廖丽霞, 王兴林. 低分子量有机酸对红壤无机磷转化及酸度的影响[J]. 应用生态学报, 2002, 13(7): 867-870.

HU H Q, LIAO L X, WANG X L. Effect of low molecular weight organic acids on inorganic phosphorus transformation in red soil and its acidity [J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*. 2002, 13(7):867-870. (in Chinese)