

文章编号: 1000-0550(2009) 03-0525-04

湖泊沉积物 α -纤维素提取方法¹

朱正杰^{1,2} 陈敬安²

(1 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室 贵阳 550002 2 中国科学院研究生院 北京 100049)

摘要 作为湖泊沉积物有机质的重要组成部分, α -纤维素受到了古气候研究者的极大关注, 其稳定同位素已成功应用于古气候、古环境重建。目前, 纤维素稳定同位素研究受到限制的原因在于从湖泊沉积物提取纤维素非常困难, 已经建立的纤维素提取实验流程复杂。在综合前人研究方法的基础上, 通过反复实验, 建立了一套有效的四阶段提取沉积物 α -纤维素实验方法 (5% NaOH 碱洗、5% HCl 酸洗、亚氯酸钠和冰醋酸漂白以及 17.5% NaOH 碱洗)。红外光谱分析结果显示与标准纤维素谱线图是一致的; 为了进一步验证实验结果, 与前人研究方法提取的纤维素的碳、氧同位素对比表明本实验方法是可靠的, 且简便易行。

关键词 湖泊沉积物 α -纤维素 提取 红外光谱

第一作者简介 朱正杰 男 1984 年出生 博士研究生 环境地球化学 E-mail: zhuzhj@163.com

通讯作者 陈敬安 E-mail: chenjingan@vip.skleg.cn

中图分类号 P512.2 P534.3 文献标识码 A

湖泊沉积是环境气候变化的敏感指示器, 在沉积过程中有机大分子 α -纤维素 (文中提到的纤维素均是 α -纤维素) 不易发生降解, 故沉积物纤维素稳定同位素能真实地反映原始环境信息。 α -纤维素除了存在于植物残体 (如泥炭等) 外, 在有机质含量较高的湖泊沉积物中, 还会以分散细粒^[1]、藻类细胞、浮游动物排泄物和无定形有机质中存在^[2-4]。自从 Edwards 和 McAndrews^[2] 最先使用湖泊沉积物纤维素氧同位素恢复大略湖地区全新世以来的古气候和古水文变化以来, 纤维素稳定同位素被广泛应用于古气候、古环境重建。近些年来, 由于同位素测试技术的快速发展, 大量的研究表明纤维素稳定同位素为古环境、古气候定性^[5-9] 和定量^[2, 10-11] 研究提供了重要手段。

虽然湖泊沉积物纤维素稳定同位素在古气候、古环境定性和定量研究方面显示了很大的潜力和优势, 但目前关于这方面的研究不是很多, 在国内基本上没有开展, 仅陈毅凤等^[3] 做过泸沽湖沉积物纤维素碳同位素研究工作, 其原因在于湖泊沉积物纤维素含量低, 提取纯的纤维素比较困难, 难以满足连续流质谱测试纤维素氧同位素的要求, 而且已经建立的纤维素提取实验过程复杂。此前关于湖泊沉积物纤维素提取主要是依据 Green 等人^[12-15] 提取树木或植物纤维素工作建立起来的。Wolfe 等人^[4, 16-18] 建立了湖泊

沉积物纤维素的提取流程, 包括酸洗、过筛、有机质萃取、漂白、碱洗、氢氧化物去除和重液浮选, 此后的纤维素提取方法^[19] 基本是围绕其进行的。Wolfe 等人^[17] 在综述湖泊沉积物纤维素氧同位素研究进展时, 指出纤维素样品的获得是关乎其发展前景的最重要步骤, 而从 Wolfe 等人^[4, 16-18] 的方法可以看出其实实验流程复杂, 有机质萃取 (包括索氏抽提^[3]) 耗时且样品损失量大, 另外目前没有适合的重液浮选纯的纤维素, 一般使用的重液多聚钨酸钠^[4, 16, 17] 价格昂贵。鉴于以上问题, 本项研究旨在建立一套有效的、简便的纤维素提取方法, 为广泛开展湖泊沉积物纤维素稳定同位素研究打下基础。

1 湖泊沉积物 α -纤维素提取方法

在前人建立的湖泊沉积物纤维素提取方法^[4, 16, 17, 18] 和泥炭纤维素提取方法^[20] 基础上, 通过反复条件实验, 建立了一套有效的四阶段提取纤维素方法, 具体流程见图 1。

第一步: 碱洗清除腐殖质等有机酸。称取干燥沉积物样品 10~20 g (依据沉积物中有机质含量而定) 放入 500 mL 烧杯中, 加入浓度 5% 的 NaOH 溶液 50 mL 充分搅拌, 放置 24 小时后, 移出上层液体, 用蒸馏水洗净。

第二步: 酸洗清除碳酸盐和易水解类物质。向经

¹ 国家自然科学基金项目 (批准号: 40672068) 和国家重点基础研究发展规划项目 (编号: 2006CB403201) 资助。

收稿日期: 2008-06-26 收修稿日期: 2008-10-06

第一步处理后的样品加入浓度 5% 的 HCl 溶液 100 ml 搅拌后盖上表面皿, 于水浴 60°C 条件下恒温加热 2 h 从水浴中移出冷却, 用蒸馏水清洗 5~6 次, 清洗过程中样品过 300 目水筛, 最大限度除去粘土矿物。

湖泊沉积物

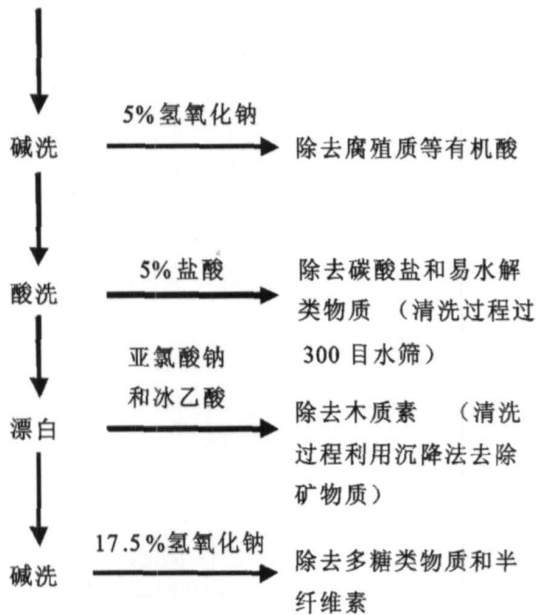


图 1 湖泊沉积物纤维素提取实验流程图

Fig 1 The experimental procedures of cellulose extraction from lake sediments

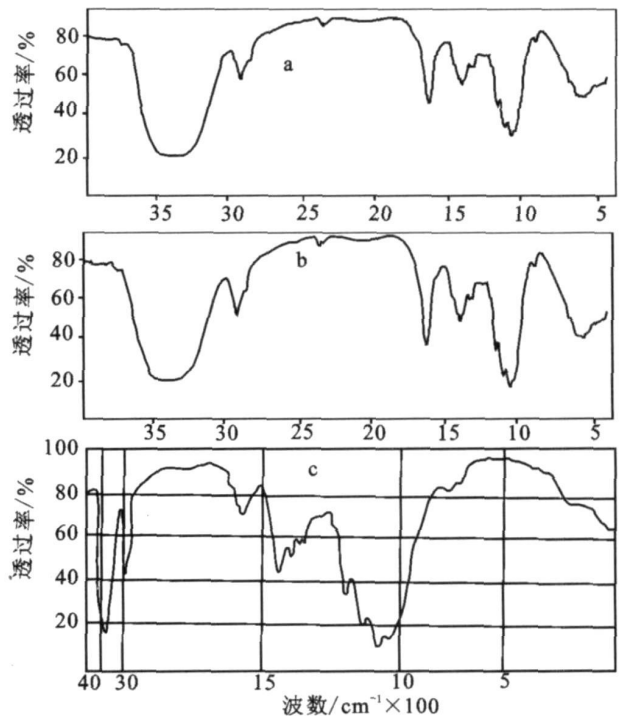
第三步: 亚氯酸钠和冰醋酸漂白去除木质素。将经第二步处理后湿的沉积物样品转入 125 ml 广口瓶中, 加入 100 ml 蒸馏水、0.5 g 亚氯酸钠和 0.5 ml 冰醋酸(先加冰醋酸), 在水浴 80°C 中恒温加热 1 h 后, 加入相同剂量的上述溶液, 重复操作至少三次或直到样品变成灰白色, 用蒸馏水清洗 7~8 次或直至漂白液的颜色(黄色)全部褪去。在清洗过程中利用沉积物中的碎屑矿物和粘土矿物快速沉降特点, 多次重复操作去除碎屑矿物和粘土矿物。

第四步: 碱洗清除多糖类物质和半纤维素。向经第三步处理后的样品加入浓度 17.5% 的 NaOH 溶液 50 ml 搅拌后放置 1 h 再用蒸馏水洗净, 冷冻干燥得到的灰白色颗粒就是纤维素。

2 湖泊沉积物 α -纤维素的鉴定

从实验样品中选取两个样品进行红外光谱分析(贵州师范大学分析测试中心完成), 得到样品的红外光谱与标准谱图相对照, 发现样品在各个波数上的峰形与峰值(透过率)都与标准图吻合(图 2), 证明

提取的纤维素是很纯净的纤维素。



图中 a 和 b 代表样品, c 代表标准 α -纤维素

图 2 样品的红外光谱与标准纤维素光谱对照图

Fig 2 The comparison of infrared spectrogram between extraction cellulose from lake sediments and standard α -cellulose

3 与前人研究方法的碳、氧同位素结果对比

与前人提取湖泊沉积物纤维素的方法相比较, 本实验方法省去了很多步骤, 而且没有使用重液浮选, 为了进一步验证该实验的可靠性, 在白鹮湖(贵州荔波)选择了同一岩芯柱的四个湖泊沉积物样品, 使用两种不同方法提取纤维素, 再做纤维素碳、氧同位素分析, 纤维素碳、氧同位素在中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室完成(仪器型号 EA IsoPrime), 氧同位素采用 SMOW 标准, 碳同位素采用 PDB 标准, 纤维素分析结果见表 1。

表 1 中, 1 代表利用 Wolfe 等人^[4, 16~18]提取纤维素的碳、氧同位素结果, 2 是本次实验方法的结果。从表 1 可以看出, 两个沉积物样品提取纤维素的碳、氧同位素结果标准偏差非常好(连续流测定纤维素碳同位素误差 < 0.15‰, 氧同位素 < 0.50‰), 两个样品碳同位素(‰)分别是 0.15, 0.18, 0.32 和 0.39, 氧同位素(‰)分别是 0.17, 0.19, 0.06 和 0.25, 表明两

种方法提取的纤维素碳、氧同位素结果具有很好的对比性, 从而证明该实验方法是可信的。

表 1 两种方法提取纤维素的碳、氧同位素结果

Table 1 Comparison between two methods of carbon and oxygen isotope of cellulose

样品编号	$\delta^{13}\text{C}_1 / \text{‰}$	$\delta^{13}\text{C}_2 / \text{‰}$	标准偏差	$\delta^{18}\text{O}_1 / \text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}_2 / \text{‰}$	标准偏差
BX-1	-29.65	-29.86	0.15	26.76	27.00	0.17
BX-2	-28.94	-28.68	0.18	22.86	22.59	0.19
BX-3	-31.82	-31.37	0.32	25.38	25.30	0.06
BX-4	-30.02	-30.58	0.39	23.07	23.43	0.25

4 结论

由于已有的湖泊沉积物纤维素提取实验过程复杂, 本文通过总结前人的实验方法和各种条件实验建立了一套有效的、简便的四阶段纤维素提取实验方法 (5% NaOH 碱洗、5% HCl 酸洗、亚氯酸钠和冰醋酸漂白以及 17.5% NaOH 碱洗), 红外光谱分析显示样品的红外光谱与标准谱图是一致的, 证明提取的纤维素是很纯净的纤维素。为进一步验证实验结果, 将提取纯的纤维素与 Wolfe 等人^[4, 16-18]的方法提取纤维素进行碳、氧同位素对比, 证明该实验方法是可行的, 为今后广泛开展湖泊沉积物纤维素稳定同位素研究打下了基础。

致谢 感谢中国科学院地球化学研究所朱咏喧研究员在湖泊沉积物纤维素提取过程中给予的建议和帮助。

参考文献 (References)

- Bouillon R A, Meyers P A. Characterization of sedimentary humic matter by alkaline hydrolysis [J]. *Organic Geochemistry*, 1983, 5: 131-142
- Edwards T W D, M Andrews J H. Paleohydrology of a Canadian shield lake inferred from $\delta^{18}\text{O}$ in sediment cellulose [J]. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 1989, 26: 1850-1859
- 陈毅凤, 万国江. 泸沽湖沉积物 α -纤维素的提取及其稳定碳同位素研究初探 [J]. *地质地球化学*, 1999, 4(27): 72-76 [Chen Yifeng, Wan Guojiang. Extraction of cellulose from Lugu lake sediments and its stable carbon isotope [J]. *Geological Geochemistry*, 1999, 4(27): 72-76]
- Wolfe B B, Edwards T W D, Beuning K R M, et al. Carbon and oxygen isotope analysis of lake sediment cellulose: method and applications [C] // Last W M, Smol P. *Tracking Environmental Change Using Lake Sediments*. Volume 2. The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2001, 373-400
- MacDonald G M, Edwards T W D and Moser K, et al. Rapid response of treeline vegetation and lakes to past climate warming [J]. *Nature*, 1993, 364: 243-246
- Wolfe B B, Edwards T W D, Aravena R, et al. Rapid Holocene hydrologic change along boreal treeline revealed by $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ in organic lake sediments Northwest Territories, Canada [J]. *Journal of Paleolimnology*, 1996, 15: 171-181
- Wolfe B B, Edwards T W D, Aravena R, et al. Holocene paleohydrology and paleoclimate at treeline, north-central Russia inferred from oxygen isotope records in lake sediment cellulose [J]. *Quaternary Research*, 2000, 53: 319-329
- Beuning K R M, Kelts K, Ito E, et al. Paleohydrology of Lake Victoria, East Africa inferred from $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios in sediments cellulose [J]. *Geology*, 1997, 25: 1083-1086
- Abbott M B, Wolfe B B, Aravena R, et al. Holocene hydrological reconstructions from stable isotopes and paleolimnology, Cordillera Real, Bolivia [J]. *Quaternary Science Reviews*, 2000, 19: 1801-1820
- Edwards T W D, Wolfe B B, MacDonald G M. Influence of changing atmospheric circulation on precipitation $\delta^{18}\text{O}$ -temperature relations in Canada during the Holocene [J]. *Quaternary Research*, 1996, 46: 211-218
- Wolfe B B, Aravena R, Abbott M B, et al. Reconstruction of paleohydrology and paleohumidity from oxygen isotope records in the Bolivian Andes [J]. *Paleogeography, Paleoclimatology, Palaeoecology*, 2001a, 176: 177-192
- Green J W. *Wood cellulose*, Vol. ④ [M]. New York: Academic Press, 1963: 9-20
- Stenberg L S L, DeNiro G J, Johnson H B. Isotope ratios of cellulose from plants having different photosynthetic pathways [J]. *Plant Physiology*, 1984, 74: 557-561
- Stenberg L S L. *Oxygen and Hydrogen Isotope Measurements in Plant Cellulose Analysis* [M]. New York: Springer-Verlag, 1989a: 89-99
- Yapp C J, Epstein S. A reexamination of cellulose carbon-bound hydrogen δD measurements and some factors affecting plant-water D/H relationships [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1982, 46: 955-965
- Wolfe B B, Falcone M D, Edwards T W D, et al. Cellulose extraction from lake sediments for $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ analysis [J]. *Technical Procedure 28.0*. University of Waterloo, Waterloo, 2005
- Wolfe B B, Falcone M D, Clogwright K P, et al. Progress in isotope paleohydrology using lake sediment cellulose [J]. *Journal of Paleolimnology*, 2007, 37: 221-231
- Sauer P E, Miller G H, Overpeck J T. Oxygen isotope ratios of organic matter in arctic lakes as a paleoclimatic proxy: field and laboratory investigations [J]. *Journal of Paleolimnology*, 2001, 25: 43-64
- Kitagawa H, Tareq S M, Masuzaki H, et al. Radiocarbon concentration of lake sediment cellulose from lake Erhai in southwest China [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 2007, 259: 526-529
- Hong Y T, Hong B L, Qin Q H, et al. Correlation between Indian Ocean summer monsoon and North Atlantic climate during the Holocene

[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2003, 211: 371-380

The Method of α -Cellulose Extraction from Lake Sediments

ZHU Zheng-jie^{1,2} CHEN Jing-an¹

(1 State Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002;

2 Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract α -cellulose as an important component of organic matter from lake sediments has been paid much attention by paleoclimate researchers and especially its isotopes have been extensively utilized to reconstruct paleoclimate and paleoenvironment. Recently, the limited application of stable isotope of cellulose is attributed to difficulty to extract pure cellulose from lake sediments, and the established experimental procedure of cellulose extraction is very complicated. Based on repeated experiments, an effective four processes to extract cellulose is established, including alkaline-washing by 5% NaOH, acid-washing by 5% HCl, bleaching by glacial acetic acid and sodium chlorite and alkaline-washing by 17.5% NaOH. The result of infrared spectrum shows that spectrogram is consistent with standard α -cellulose. Furthermore, in order to testify the result compare with the pre-established method about stable carbon and oxygen isotope, which indicates this procedure is proved to be simple and feasible.

Key words lake sediments; α -cellulose; extraction; infrared spectrum