

# 近海沉积物中有机碳和总氮分析的前处理方法比较研究

王金鹏<sup>1</sup>, 赵彬<sup>2</sup>, 姚鹏<sup>3</sup>,

(1. 国家环境保护水环境模拟与污染控制重点实验室, 生态环境部华南环境科学研究所, 广东 广州, 510655; 2. 自然资源部第一海洋研究所, 山东 青岛, 266061; 3. 中国海洋大学 海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 山东 青岛, 266100)

**摘要:** 边缘海作为连接陆地和海洋的重要纽带, 是陆海沉积有机碳(SOC)的重要储库。对近海 SOC 分析的前处理方法开展研究将为准确评估我国海洋碳储量提供技术支撑。本研究以中国近海沉积物标准物质为研究对象, 通过条件实验, 研究了不同前处理方法, 如水洗法和熏蒸法, 对沉积物中无机碳(IC)去除和总有机碳(TOC)测定结果的影响。结果表明, 国内目前普遍采用的水洗法虽然在 IC 去除方面有优势, 但是该方法存在着理论计算基础有误、操作步骤多、费时费力, 本身易产生误差, 受不同操作人员的影响较大等不足。银囊熏蒸法在前处理前称量样品量少, 在盐酸酸雾中熏蒸一定时间后烘干即可进样分析, 操作相对简便。但是, 对于碳酸盐含量不同的沉积物样品, 熏蒸时间的长短可能会影响到 IC 的去除效率, 有必要针对碳酸盐含量不同的沉积物样品进行熏蒸时间优化。

**关键词:** 近海; 沉积物; 总有机碳; 水洗法; 熏蒸法

中图分类号: P714+.4; P734.5 文献标识码: A 文章编号: 1000-3096(2024)12-0000-00

DOI: 10.11759/hyxx20240616001

在实现我国“双碳”目标的战略背景下, 海洋是地球上最大碳储库, 其碳储量和碳汇潜力越来越受到重视<sup>[1-3]</sup>。近海作为海洋沉积有机碳(SOC)埋藏的主要场所, 虽仅占全球海洋面积的 8%, 但贡献了全球约 80% 的有机碳埋藏量<sup>[4]</sup>。因此, 开展近海 SOC 分析的前处理方法研究对准确评估海洋碳储库具有重要作用, 为实现“碳中和”目标提供技术支撑。

目前, 近海沉积物中总有机碳(Total Organic Carbon, TOC)和总氮(Total Nitrogen, TN)的基本分析方法是冻干的沉积物样品采用一定的方式去除无机碳(Inorganic Carbon, IC), 使用元素分析仪, 利用高温燃烧法测定二氧化碳和氮气, 结合标准样品的工作曲线计算样品中 TOC 和 TN 含量。TOC 和 TN 及其比值(TOC/TN, 简称 C/N; 或者 TN/TOC, 简称 N/C)常用来研究近海沉积有机质的分布和来源等<sup>[5-12]</sup>。在国内外研究中, TOC/TN 中 TN 是无机氮和有机氮之和<sup>[5-13]</sup>, 因为大多数沉积有机质中无机氮在总氮中占比非常低<sup>[13]</sup>, 且无机氮较难去除。通常情况下, 藻类中蛋白质很丰富(含氮很高), 其 C/N 比为 4~10, 然而陆源维管植物以木质素和纤维素(含氮量低)为主要成分, 其 C/N 比在 20 以上, 据此可简单区分有机质的来源<sup>[12-14]</sup>。利用陆源、海源及其它来源 C/N(或

N/C)差异建立的端元混合模型可以定量判断不同来源有机碳对总有机碳的贡献<sup>[7-12, 14-17]</sup>。目前, 在滨海湿地开展沉积有机碳(即蓝碳)储量的研究工作大多仍采用传统的水洗法<sup>[12, 14]</sup>。由于滨海湿地沉积物中溶解有机质(DOM)含量较高, 水洗法会造成这部分 DOM 流失, 使得测定的 TOC 结果产生偏差。此外, 水洗处理过程会带走沉积物溶于水的无机物和颗粒物, 无法获得沉积物真实质量, 干扰了沉积物 TOC 的准确测定, 进而影响我国滨海湿地甚至边缘海碳储量估算的准确性。综上所述, 为获得准确的 TOC%和 C/N 值, 有效去除 IC 且不造成 TOC 损失是很有必要的。因此, 利用不同无机碳去除方法研究 TOC%和 C/N 比值测定的准确性是一个很值得讨论的问题<sup>[18-19]</sup>。

收稿日期: 2024-06-16; 修回日期: 2024-10-15

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目(2019A151012123), 广州市科技计划项目(2023A04J0255)和中央级公益性科研院所基本科研业务专项(PM-zx703-202305-213; PM-zx703-202406-178; PM-zx703-202406-176) [Foundation: The Natural Science Foundation of Guangdong Province, No. 2019A151012123), the Science and Technology Program of Guangzhou, No. 2023A04J0255, and the Central Research Institutes of Basic Research Program, China, Nos. PM-zx703-202305-213; PM-zx703-202406-178; PM-zx703-202406-176]

作者简介: 王金鹏(1988—), 博士, 山东潍坊人, 研究方向为海洋化学, E-mail: zhgwj@163.com; 姚鹏(1977—), 通信作者, 教授, 博士生导师, 山东菏泽人, 研究方向为海洋化学, E-mail: yaopeng@ouc.edu.cn

本研究购买了我国近海沉积物标准样品,通过设置条件实验等方式,对沉积有机碳分析的前处理方法开展研究,以期建立一个适用于我国近海的简便和高效的有机碳分析前处理方法。

## 1 材料与方 法

### 1.1 实验样品

本研究购买了3种我国近海的沉积物标准物质,作为参照对比研究不同前处理方法对沉积物中IC的去除效果。沉积物标准物质分别是东海(GBW07314,东海混合样品)、黄海(GBW07333,来自黄海中部)和南海(GBW07334,来自西沙群岛西南)海洋沉积物标准物质,由自然资源部第二海洋研究所(原国家海洋局第二海洋研究所)生产,其TOC标准值分别为 $0.50\% \pm 0.06\%$ 、 $1.18\% \pm 0.12\%$ 和 $0.85\%$ <sup>①</sup>,代表了3种TOC%不同的近海沉积物。这3种沉积物标准中IC含量也有明显差异,碳酸盐的质量分数分别为4.70%、0.96%和14.6%,以上数据均采用海洋监测规范(GB17378.5-2007)<sup>[20]</sup>中规定的热电导法测定。

需要特别说明的是,沉积物标准物质说明书并未提供总氮含量的数据。东海沉积物标准物质说明书提到采用热电导法测定沉积物中有机碳。该沉积物标准的生产单位自然资源部第二海洋研究所发表的《热导法测定沉积物中有机碳》论文中提到<sup>[21]</sup>,样品的前处理步骤需要用稀盐酸处理沉积物样品,煮沸3~5 min,并在80℃水浴中保温15 min,离心分离,用蒸馏水冲洗,重复2次。煮沸和蒸馏水冲洗的前处理方式,可能造成沉积物中有机碳的损失,进而使得沉积有机碳含量偏低。

黄海和南海沉积物标准物质说明书中提到使用容量法测定沉积物中有机碳,该方法在浓硫酸介质中,加入一定量的标准重铬酸钾,在加热条件下将沉积物中有机碳氧化成二氧化碳,剩余的重铬酸钾用硫酸亚铁标准液回滴,按重铬酸钾的消耗量,来得到沉积物中有机碳含量<sup>[20]</sup>。由于沉积物中含有大量氯离子会干扰测定结果<sup>[22]</sup>,可能使得测定的有机碳含量偏高。

由于不同的前处理和分析测试方法得到的有机碳测定值会有很大差异,因此,本研究中沉积物标准物质有机碳参考值与本研究测定结果比较时,需要重点对比前处理方法区别。此外,使用沉积物标准

为实验室间互校提供易于获取的标准品。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 水洗法

采用8 mL玻璃瓶称取约0.1 g沉积物样品,用巴斯德滴管缓慢向玻璃瓶中加入6 mol/L盐酸,直到无气泡产生,认为IC已被完全去除,分多次向玻璃瓶中加入2 mL超纯水,震荡、离心后,用巴斯德滴管吸取上清液,直至溶液pH显示中性,需要重复洗涤5~9次<sup>[12, 14]</sup>。将除尽碳酸盐的样品放置60℃的烘箱,烘干后将装样品的玻璃瓶放入干燥器中平衡12 h<sup>[12, 14]</sup>。平衡后,利用玛瑙研钵将沉积物样品研磨成粉末,称取约30 mg到锡囊,准备进样分析。为对实验方法的重复性进行评估,设置了两组不同操作人员(操作者A和操作者B)进行对比实验。

#### 1.2.2 小瓶熏蒸法

称取约0.1 g沉积物放入2 mL玻璃瓶中,将玻璃瓶置于24孔板上,用超纯水把样品打湿。在干燥器内放入装有约20 mL浓盐酸(12 mol/L)的烧杯,将24孔板放入干燥器内,密封熏蒸8 h<sup>[11]</sup>。将24孔板取出,直接放入烘箱中,在60℃下烘48 h,直到样品干燥<sup>[11]</sup>。将烘干样品放入干燥器中平衡12 h。平衡后,将样品研磨成粉末,称取约30 mg到锡囊中,待进样分析。

#### 1.2.3 银囊熏蒸法

称取约30 mg沉积物放入银囊(5 mm×9 mm,直径×高)中,样品体积不能超过银囊体积的1/3,将银囊放在96孔板上,用超纯水打湿银囊内的样品,放入装有浓盐酸的干燥器中,密封熏蒸8 h<sup>[11]</sup>。将样品取出,直接在60℃烘箱中烘干样品<sup>[11]</sup>。之后,将装有样品的96孔板放入干燥器中平衡12 h。将银囊包入到体积稍大的锡囊(6 mm×11 mm,直径×高)中,准备进样。

#### 1.2.4 实验设计

##### (1)银囊熏蒸法的本底

对比经过几种不同方式处理的银囊本底值:首先测定未经任何处理的银囊(这种方式简称为Ag)的碳含量;然后,测定经马弗炉(450℃,4 h)灼烧的银囊(该处理方式简称为Ag灼烧)碳含量;其次,用熏蒸法处理后烘干,测定银囊的元素含量(简称为Ag熏蒸);最后,马弗炉(450℃,4 h)灼烧过的银囊,超纯水打湿后烘干,同样测定其元素含量(这种处理方式简称为Ag打湿),每种处理方式均设3个平行样。通过该实验设计检验银囊本底值,以及前处理的水洗和盐酸熏蒸对测定结果的影响。

① 由于南海沉积物IC含量较高,TOC%仅是参考值

(2)针对沉积物标准物质的不同前处理方法比较实验

利用有机碳和碳酸盐含量不同的中国近海沉积物标准物质,设计水洗法和熏蒸法等对比实验,均设3个平行样,确定最优的前处理方法。

### 1.2.5 元素分析

元素分析参照 Wang 等<sup>[1]</sup>的分析方法。利用燃烧法测定锡囊包裹样品中 TOC 和 TN 含量,仪器为 Thermo Flash 2000 元素分析仪(美国),以氦气、氧气为载气,设置氧化还原管温度为 950 °C,每 10 个样品穿插 1 个乙酰苯胺标准(Acetanilide standard OAS),数据结果表述为 TOC%和 TN%。每测 10 个样品测一个重复样,标准偏差为 $\pm 0.02\%$ (TOC)和 $\pm 0.01\%$ (TN)。

### 1.3 统计分析

绘图使用 Origin 2018 软件(试用版),参数间的

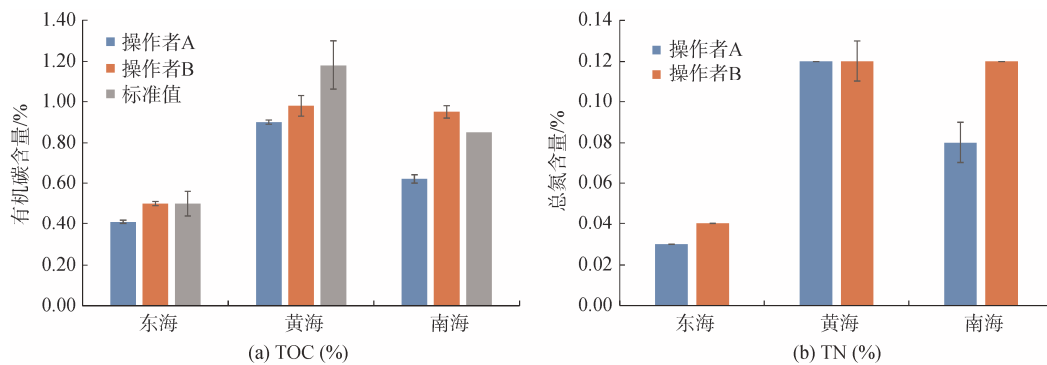


图 1 不同操作者采用水洗法处理相同的沉积物标准得到的 TOC(%)和 TN(%)(*t* 检验,  $P < 0.05$ )

Fig. 1 TOC (%) and TN (%) obtained by different operators using rinsing method to treat the same sediment standard (Student's *t*-test,  $P < 0.05$ )

### 2.2 银囊熏蒸法结果

选取 3 个沉积物标准物质,不同实验操作者按照相同银囊熏蒸法处理后,利用元素分析仪测定 TOC 和

相关性分析(双尾检验)使用 IBM SPSS 25 软件(试用版)进行。

## 2 结果

### 2.1 水洗法结果

选取 3 个沉积物标准物质,不同实验操作者按照相同水洗法处理后,利用元素分析仪测定 TOC 和 TN。前处理分别在同一实验室完成,使用同一台元素仪完成分析。图 1 显示,操作者 A 测定东海、黄海和南海沉积物 TOC 含量分别为  $0.41\% \pm 0.01\%$ 、 $0.90\% \pm 0.01\%$ 、 $0.62\% \pm 0.04\%$ , TN 的含量分别为  $0.03\% \pm 0.001\%$ 、 $0.12\% \pm 0.001\%$ 、 $0.08\% \pm 0.001\%$ ;操作者 B 测定东海、黄海和南海沉积物 TOC 含量分别为  $0.50\% \pm 0.01\%$ 、 $0.98\% \pm 0.01\%$ 、 $0.95\% \pm 0.04\%$ , TN 的含量分别为  $0.04\% \pm 0.001\%$ 、 $0.12\% \pm 0.001\%$ 、 $0.12\% \pm 0.001\%$ 。

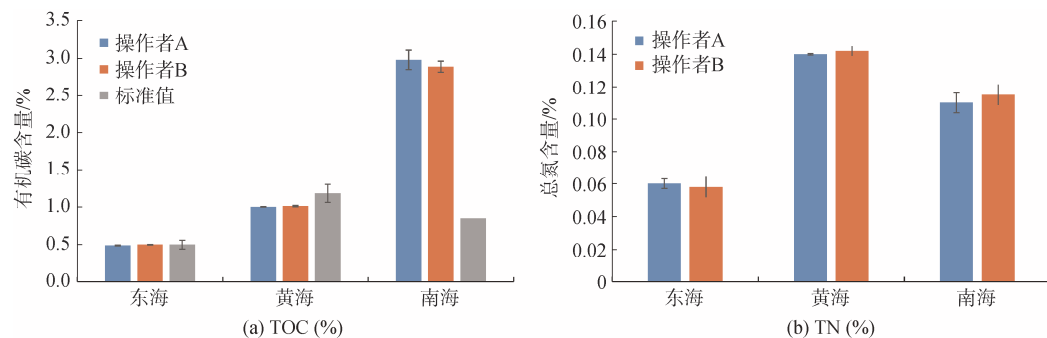


图 2 不同操作者采用银囊熏蒸法处理相同的沉积物标准得到的 TOC(%)和 TN(%)(*t* 检验,  $P < 0.05$ )

Fig. 2 TOC (%) and TN (%) obtained by different operators using silver capsule fumigation to treat the same sediment standard (Student's *t*-test,  $P < 0.05$ )

1.00%±0.0045%、2.98%±0.13%，TN 的含量分别为 0.06%±0.003%、0.14%±0.0005%、0.11%±0.006%；操作者 B 测定东海、黄海和南海沉积物样品的 TOC 含量分别为 0.50%±0.0053%、1.01%±0.0086%、2.89%±0.0739%，TN 的含量分别为 0.03%±0.0063%、0.12%±0.0029%、0.08%±0.0065%。

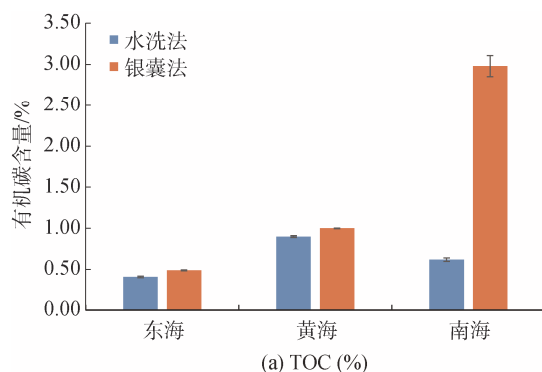
### 2.3 银囊熏蒸法本底的结果

平行实验结果显示，银囊本底的 TOC%和 TN%均为 0(表 1)。前处理过程不会影响银囊的 TOC%和 TN%。

表 1 银囊本底不同处理方式对测定值的影响/%

Tab. 1 Influence of different treatment methods of the silver capsule background on the TOC and TN values (%)

处理方式	TOC%	TN%
Ag	0.00±0.00 (n=3)	0.00±0.00 (n=3)
Ag 灼烧	0.00±0.00 (n=3)	0.00±0.00 (n=3)
Ag 熏蒸	0.00±0.00 (n=3)	0.00±0.00 (n=3)
Ag 打湿	0.00±0.00 (n=3)	0.00±0.00 (n=3)



### 2.4 银囊熏蒸法与水洗法的结果对比

取 3 个沉积物标准，同一实验操作者分别按照水洗法和熏蒸法处理后，利用元素分析仪测定 TOC 和 TN。前处理分别在同一实验室内完成，使用同一台元素分析仪分析。图 3 展示了不同前处理方法的测定结果。

水洗法测定的东海沉积物 TOC 平均值为 0.41%，偏差为±0.01%；黄海的平均值为 0.90%，偏差为±0.001%；南海的平均值为 0.62%，偏差为±0.04%。熏蒸法测定的东海沉积物 TOC 的平均值为 0.49%，偏差为±0.006%；黄海的平均值为 1.00%，偏差为±0.005%；南海的平均值为 2.94%，偏差为±0.07%。

水洗法测定的东海沉积物 TN 的平均值为 0.03%，偏差为±0.0001%；黄海的平均值为 0.12%，偏差为±0.0001%；南海的平均值为 0.08%，偏差为±0.01%。熏蒸法测定的东海沉积物 TN 的平均值为 0.06%，偏差为±0.003%；黄海的平均值为 0.14%，偏差为±0.0005%；南海的平均值为 0.11%，偏差为±0.012%。

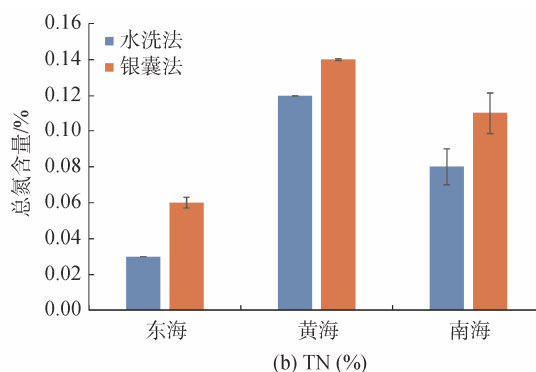


图 3 水洗法与银囊熏蒸法分别处理相同沉积物后得到的 TOC(%)和 TN(%)结果( $t$  检验,  $P < 0.05$ )

Fig. 3 TOC (%) and TN (%) results obtained after treating the same sediment through silver capsule fumigation and rinsing, respectively (Student's  $t$ -test,  $P < 0.05$ )

### 2.5 小瓶熏蒸法和银囊熏蒸法的对比结果

采用银囊熏蒸法和小瓶熏蒸法，分别对 3 个沉积物标准前处理，用元素分析仪测定 TOC 和 TN。图 4 展示了两种前处理方法的测定结果。

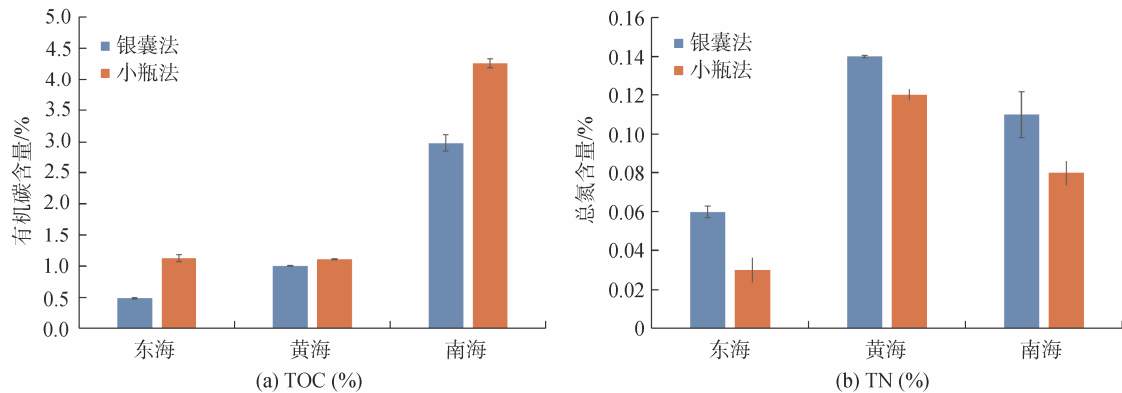
银囊法测定的 TOC 范围是 0.49%~2.98%，小瓶法的范围是 1.10%~4.26%。对于 TN 值，银囊法的范围是 0.06%~0.14%，小瓶法的是 0.03%~0.12%。

## 3 讨论

### 3.1 不同操作者水洗法结果分析

对比不同操作者利用水洗法处理相同的沉积物

标准，操作者 B 测定的 TOC 和 TN 值均明显高于操作者 A 的(除黄海标准样品测定的 TN 值较为接近外)(图 1)。尽管都是水洗法，但经不同操作者处理后，结果差异较大。在操作过程中，操作者 A 水洗次数 9 次，而操作者 B 水洗次数为 5 次。由于水洗操作后，可通过加酸的方式来检验碳酸盐的去除效果，如果加酸后无气泡产生，则认为沉积物中碳酸盐已除尽。那么，水洗法产生误差可能在于水洗操作，特别水洗次数过多时，造成更多可溶性无机盐(氯化钙、氯化镁等)以及可溶性含氮化合物损失，也会造成溶解有机质损失。而且，随着水洗和离心次数增加，沉积物中部分细颗粒物的密度和粒径小，难以沉降，会

图4 银囊熏蒸法和小瓶熏蒸法处理近海沉积物的结果( $t$ 检验,  $P < 0.05$ )Fig. 4 TOC and TN results of silver capsule fumigation and flask fumigation for sediment treatment (Student's  $t$ -test,  $P < 0.05$ )

形成悬浊液,在去除上清液过程中损失,而这一组中有机质含量较高<sup>[15, 17]</sup>,从而会对最终结果产生影响。

对于东海样品,操作者 B 测定的结果与东海样品的标准值基本一致(图 1),然而操作者 A 测定的结果与东海样品标准值的相对标准偏差为 18%,由于沉积物的前处理较为相似,水洗次数可能是影响与标准值偏差的关键,操作者 B 在前处理过程中水洗较少,使得测定结果较为精准;对于黄海样品,标准品的测定值高于操作者 A 和操作者 B 的测定结果(图 1),这可能是由于黄海沉积物标准物质采用了容量法测定 TOC 含量得到的标准值,容量法受干扰因素较多<sup>[22]</sup>,可能使得测得的标准值偏高,与本研究采用的燃烧法的原理不同,因此造成了本研究测定结果与标准值之间的存在偏差;对于南海样品,标准物质也是采用容量法测定 TOC 含量得到的标准值,测定方法的不同可能是造成本研究测定的南海 TOC 含量与标准值有差异的原因。

综上所述,在不同操作者之间,经水洗法处理得到的结果会有较大差异,不同的操作步骤和不同操作人员等都会造成较大影响,即水洗法本身重现性低。实际上,经水洗法处理的沉积物,其 TOC 值的准确性在国内外一直存在较大争议<sup>[18]</sup>。这是因为经过水洗法处理后的沉积物不再是原始沉积物,在酸化和水洗过程中,碳酸盐与酸反应形成二氧化碳气体,钙、镁等离子在水洗过程中损失掉都会使沉积物质量降低。因此,经过水洗法处理后的沉积物样品,称量得到的质量是损失了可溶性组分后的质量,与原始沉积物的质量存在偏差,由此得到的 TOC 和 TN 含量并不是真正意义上的单位质量沉积物 TOC

和 TN。对于碳酸盐含量较高和可溶性物质组成较多的沉积物,可能会造成 TOC 和 TN 理论计算的偏差较大,进而影响 C/N 比值,造成有机碳来源指示偏差较大。此外,水洗法不存在着操作步骤多、费时费力,本身易产生误差,受不同实验室和实验操作人员的影响较大等缺点。

因此,亟需设计一种比水洗法结果可靠、重现性好、利于实验室间比较的去除无机碳的方法。

### 3.2 不同操作者熏蒸法结果分析

对比不同操作者利用熏蒸法处理相同的沉积物标准,对于东海样品,操作者 A 和操作者 B 测定的 TOC 值非常接近(图 2),相对标准偏差为 2%,与沉积物标准值基本一致;对于黄海样品,操作者 A 和操作者 B 测定的 TOC 值也非常接近(图 2),相对标准偏差为 1%,与沉积物标准值相差 14%,由于沉积物标准物质是采用容量法测得 TOC 标准值,容量法受干扰因素多<sup>[22]</sup>,测得 TOC 含量可能偏高;对于南海样品,操作者 A 和操作者 B 测定的 TOC 值非常接近(图 2),相对标准偏差为 3%,与沉积物标准值差异较大,这是由前处理方法不同造成的。

综上所述,对于东海、黄海和南海沉积物标准物质,熏蒸法在不同操作者之间的具有良好的重现性,有利于不同实验室之间测定结果的对比研究。

### 3.3 水洗法和银囊熏蒸法的结果比较研究

相对南海样品的碳酸盐含量( $14.6\% \pm 8\%$ ),东海沉积物和黄海沉积物中碳酸盐含量较低,分别为  $4.70\% \pm 0.30\%$  和  $0.96\% \pm 0.16\%$ 。无论水洗法还是熏蒸法均可以有效去除,在前处理操作后,已经通过滴加盐酸的方式检验过。对于碳酸盐含量较高的南海

沉积物样品,熏蒸法无法有效去除其碳酸盐,使得测定的 TOC 值偏高(图 3a)。因此,熏蒸法不适用于碳酸盐含量较高的沉积物样品。

通过对比水洗法和熏蒸法处理后的东海和黄海沉积物样品(图 3a),熏蒸法得到的 TOC 值明显高于水洗法的结果。这可能因为水洗法在前处理过程中,损失了可溶性组分和密度较小在水中悬浮的组分,造成了有机碳含量的损失。对于 TN 结果,熏蒸法处理后的东海、黄海和南海沉积物均高于对应的水洗法的结果(图 3b),这是由于在水洗过程中,一些溶解态的氮元素可能被洗掉,造成了总氮含量的损失。

因此,熏蒸法受人为操作的干扰小,测定结果平行性好,利于实验室互校,值得推广使用,但是在使用前仍需要对其实验条件进行细致的考察,以确定最优的实验方案(比如熏蒸时间)。本研究比较遗憾,仅聚焦于近海海洋沉积物 TOC 分析的前处理方法比较,暂未开展对远海和深海等高无机碳含量的沉积物 TOC 分析的前处理方法研究。

### 3.4 银囊熏蒸法处理标准沉积物样品的结果分析

为了研究熏蒸法对无机碳含量不同的沉积物中碳酸盐的去除效果,同时探寻可能降低熏蒸法中银囊成本的替代品,所以针对无机碳含量不同的标准样品开展银囊熏蒸法和小瓶熏蒸法的对比实验。图 4 的结果显示,用银囊熏蒸法处理东海沉积物标准得到的 TOC 和 TN 值与小瓶熏蒸法得到的值有很大的差异,前者得到的 TOC 值(均值为 0.49%)远远低于后者(均值为 1.12%)。对熏蒸处理后的样品滴加稀盐酸,发现小瓶熏蒸法处理的样品仍有气泡产生。这说明,小瓶熏蒸法未完全去除碳酸盐,得到的 TOC 值偏差较大,因为小瓶体积比银囊的大,而且瓶体深度大,阻碍了盐酸酸雾进入小瓶底部,降低了与瓶底沉积物的反应效率,减弱了碳酸盐去除效果。最终,小瓶熏蒸法测定的沉积物 TOC 值偏高。

对于黄海沉积物标准,无论是用银囊熏蒸法还是小瓶熏蒸法去除碳酸盐后测定的 TOC 值较为接近(图 4)。对熏蒸处理后的样品滴加稀盐酸,无气泡产生。表明小瓶熏蒸法对黄海沉积物的碳酸盐的去除效果较为理想,可能是因为黄海碳酸盐含量相对较低(其碳酸盐质量分数为 0.96%),对于碳酸盐含量低的沉积物,小瓶熏蒸法能够有效去除其碳酸盐。对于南海沉积物标准,银囊熏蒸法测得的 TOC(均值为

2.98%)远低于小瓶熏蒸法的(4.26%)(图 4)。另外,对熏蒸处理后的样品滴加稀盐酸,发现两种熏蒸法处理后的样品中均有气泡产生,表明这两种熏蒸法均未完全去除沉积物样品中的碳酸盐,这可能由于南海沉积物标准样品中碳酸盐含量太高(约 14.1%)。熏蒸法处理后的样品仍含有碳酸盐,可能因为熏蒸时间不足,盐酸酸雾未完全浸入样品,使得测定的 TOC%含量偏高。

综上所述,对碳酸盐含量高于 4.7% 的沉积物,无法用小瓶熏蒸法除尽碳酸盐,进而影响样品 TOC 测定值和 C/N 比值,所以该方法不具备普适性。本研究结果显示对于碳酸盐含量高于 14.1% 的沉积物,使用 8 h 的银囊熏蒸法不能完全除尽碳酸盐。由于近海不同区域的沉积物中碳酸盐含量不同,在用熏蒸法去除碳酸盐含量时,需要根据样品中的碳酸盐含量而设计相应的熏蒸时间,以有效去除沉积物中的无机碳。

## 4 结论

开展近海沉积有机碳分析的前处理方法研究对准确评估海洋碳储库具有重要作用,为我国实现“双碳”目标提供理论依据和技术支撑。目前国内普遍采用的水洗方法虽然在无机碳去除方面有优势,但是该方法存在着理论计算基础有误、操作步骤多、费时费力,本身易产生误差,受不同操作人员的影响较大等缺陷,方法本身具有较低的重现性。熏蒸法不仅操作简单,且受人为干扰小,实验室之间的结果平行性好,利于实验室互校,最重要的是该方法测得的 TOC 是真正意义上的单位质量沉积物中总有机碳含量。因此,熏蒸法作为一种高效的方法,适用与沉积物有机碳分析的前处理,适合推广应用于我国近海沉积的有机碳分析,有助于提升我国近海碳储量估算的准确性,为我国碳中和战略提供理论和技术支撑。

### 参考文献:

- [1] 赵美训,丁杨,于蒙. 中国边缘海沉积有机质来源及其碳汇意义[J]. 中国海洋大学学报(自然科学版), 2017, 47(9): 70-76.  
ZHAO Meixun, DING Yang, YU Meng. Sources of sedimentary organic matter in China marginal sea surface sediments and implications of carbon sink[J]. Periodical of Ocean University of China, 2017, 47(9): 70-76.

- [2] 焦念志, 梁彦韬, 张永雨, 等. 中国海及邻近区域碳库与通量综合分析[J]. 中国科学: 地球科学, 2018, 48(11): 1393-1421.  
JIAO Nianzhi, LIANG Yantao, ZHANG Yongyu, et al. Carbon pools and fluxes in the China Seas and adjacent oceans[J]. *Scientia Sinica Terrae*, 2018, 48(11): 1393-1421.
- [3] 包锐. “碳中和”目标背景下我国海洋碳汇与碳年龄的思考[J]. 中国海洋大学学报(自然科学版), 2023, 53(4): 1-7.  
BAO Rui. Evaluating the carbon sink in Chinese marginal seas in the context of carbon neutrality goals: insight from carbon ages[J]. *Periodical of Ocean University of China*, 2023, 53(4): 1-7.
- [4] HEDGE J I, KEI R G. Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis[J]. *Marine Chemistry*, 1995, 49(2): 81-115.
- [5] 潘大东, 张良荟, 林永崇. 九龙江口潮滩表层沉积物有机质的分布、来源及沉积环境指示意义[J]. 海洋学报, 2023, 45(2): 85-97.  
PAN Dadong, ZHANG Lianghai, LIN Yongchong. Temporal spatial distribution and source of organic matter in tidal flat surficial sediments and their implications for sedimentary environment identification in the Jiulong River Estuary[J]. *Haiyang Xuebao*, 2023, 45(2): 85-97.
- [6] 吕晓霞, 翟世奎, 牛丽凤. 长江口柱状沉积物中有机质 C/N 比的研究[J]. 环境化学, 2005(03): 255-259.  
Lǚ Xiaoxia, ZHAI Shikui, NIU Lifeng. Study on the C/N ratios of organic matters in the core sediments of the Yangtze river estuary[J]. *Environmental Chemistry*, 2005, 24(3): 255-259.
- [7] LI X X, BIANCHI T S, ALLISON M A, et al. Composition, abundance and age of total organic carbon in surface sediments from the inner shelf of the East China Sea[J]. *Marine Chemistry*, 2012, 145/147: 37-52.
- [8] ZHANG J, WU Y, JENNERJAHN T C, et al. Distribution of organic matter in the Changjiang (Yangtze River) Estuary and their stable carbon and nitrogen isotopic ratios: implications for source discrimination and sedimentary dynamics[J]. *Marine Chemistry*, 2007, 106: 111-126.
- [9] LI X X, ZHANG Z, WADE T L, et al. Sources and compositional distribution of organic carbon in surface sediments from the lower Pearl River to the coastal South China Sea[J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2017, 122: 2104-2117.
- [10] YAO P, YU Z, BIANCHI T S, et al. A multiproxy analysis of sedimentary organic carbon in the Changjiang Estuary and adjacent shelf[J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2015, 120: 1407-1429.
- [11] WANG J P, YAO P, BIANCHI T S, et al. The effect of particle density on the sources, distribution, and degradation of sedimentary organic carbon in the Changjiang Estuary and adjacent shelf[J]. *Chemical Geology*, 2015, 402: 52-67.
- [12] TANG D, LIU X, XIA Z, et al. Sources of organic matter and carbon stocks in two mangrove sediment cores and surface sediment samples from Qinglan Bay, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 893: 164897.
- [13] MAYERS P A. Application of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes [J]. *Organic Geochemistry*, 2003, 34: 261-290.
- [14] CHU M F, SACHS J, PENG P, et al. Temporal variations of mangrove-derived organic carbon storage in two tropical estuaries in Hainan, China since 1960 CE[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2023, 627: 111726.
- [15] 潘慧慧, 姚鹏, 王金鹏. 等长江口水淘选分级颗粒物中有机碳的来源、分布与降解[J]. 中国海洋大学学报, 2016, 46(2): 90-99.  
PAN Huihui, YAO Peng, WANG Jinpeng. Sources, distribution, and decay of size-fractionated particulate organic carbon in the Changjiang estuary based on water elutriation[J]. *Periodical of Ocean University of China*, 2016, 46(2): 90-99.
- [16] 王金鹏, 姚鹏, 孟佳, 等. 基于水淘选分级的长江口及其邻近海域表层沉积物中有机碳的来源、分布和保存[J]. 海洋学报, 2015, 37(6): 41-57.  
WANG Jinpeng, YAO Peng, MENG Jia, et al. Sources, distribution, and preservation of size-fractionated sedimentary organic carbon of the Changjiang Estuary and adjacent shelf based on water elutriation[J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 2015, 37(6): 41-57.
- [17] 潘慧慧, 姚鹏, 赵彬, 等. 基于水淘选分级的长江口及其邻近海域表层沉积物中有机碳的来源、分布和保存[J]. 海洋学报, 2015, 37(4): 1-15.  
PAN Huihui, YAO Peng, ZHAO Bin, et al. Sources, distribution, and preservation of size-fractionated particulate organic carbon in the turbidity maximum zone of the Changjiang Estuary based on water elutriation[J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 2015, 37(6): 1-15.
- [18] KOMADA T, ANDERSON M R, DORFMEIER C L. Carbonate removal from coastal sediments for the determination of organic carbon and its isotopic signatures,  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\Delta^{14}\text{C}$ : comparison of fumigation and direct acidification by hydrochloric acid[J]. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2008, 6: 254-262.
- [19] BISUTTI I, HILKE I, RAESSLER M. Determination of total organic matter carbon—an overview of current methods[J].

- Trends in Analytical Chemistry, 2004, 23: 716-726.
- [20] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB17378.5-2007 海洋监测规范第 5 部分: 沉积物分析[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of China. The Specification for Marine Monitoring Part 5: Sediment Analysis GB17378.5—2007[S]. Beijing: China Standards Press, 2008.
- [21] 黄德佩, 汪依凡, 崔淑英. 热导法测定沉积物中有机碳[J]. 东海海洋, 1988, 6(4): 13-19.
- HUANG Depei, WANG Yifan, CUI Shuying. Determination of organic carbon in sediments by thermal conductivity[J]. Donghai Marine Science, 1988, 6(4): 13-19.
- [22] 宋瑞强. 氧化还原容量法测定海洋沉积物中有机碳的主要影响因子及消除方法[J]. 仪器仪表与分析监测, 2019(1): 36-39.
- SONG Ruiqiang. Main Factors affecting the determination of organic carbon in marine sediments by redox volumetric method and their elimination methods[J]. Instrumentation and Analytical Monitoring, 2019(1): 36-39.

## Comparative Study on Pretreatment Methods for Total-Organic-Carbon and Total-Nitrogen Analysis of Coastal Sediments

WANG Jinpeng<sup>1</sup>, ZHAO Bin<sup>2</sup>, YAO Peng<sup>3</sup>

(1. State Environmental Protection Key Laboratory of Water Environmental Simulation and Pollution Control, South China Institute of Environmental Sciences, Ministry of Ecology and Environment, Guangzhou, 510655, China; 2. Key Laboratory of Marine Eco-Environmental Science and Technology, First Institute of Oceanography, Ministry of Natural Resources, Qingdao, 266061, China; 3. The Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao, 266100, China)

Received: Jun. 16, 2024

**Key words:** coastal sea; sediment; total organic carbon; rinsing method; fumigation method

**Abstract:** Marginal seas, crucial connections between land and ocean, serve as significant reservoirs for land-ocean sedimentary organic carbon (SOC). Studying pretreatment methods for analyzing SOC in coastal seas will offer technical support for accurately assessing China's marine carbon storage. Herein, standard sediment samples from Chinese coastal areas were selected for analysis. Through conditional experiments, the effects of different pretreatment methods, such as rinsing and fumigation, on the removal of inorganic carbon (IC) and the determination of total organic carbon (TOC) in sediments were investigated. Results showed that although rinsing, a commonly used method in China, has advantages in IC removal, it has shortcomings, such as an incorrect theoretical calculation basis, multiple operational steps, time-consuming and labor-intensive procedures, inherent error generation, and significant operator influence. Meanwhile, silver capsule fumigation requires less sample weighing before pretreatment; moreover, after fumigation in hydrochloric acid vapor for a certain period, the involved samples can be dried and analyzed for TOC analysis, resulting in a relatively simple overall operation. However, for sediment samples with different carbonate contents, the duration of fumigation may affect the efficiency of IC removal, necessitating optimization of fumigation time for sediment samples with varying carbonate contents.

(本文编辑: × × ×)