

# X 射线荧光光谱研究粮食中生命有机碳与碳化学循环

段德良<sup>1</sup>, 卞富永<sup>1</sup>, 袁波<sup>1</sup>, 王树<sup>2</sup>, 葛茂发<sup>2</sup>, 张兴康<sup>2</sup>, 徐四川<sup>1, 2\*</sup>

1 云南大学化学科学与工程学院, 自然资源药物化学教育部重点实验室, 云南 昆明 650091

2 中国科学院化学研究所, 分子动态与稳态结构国家重点实验室, 北京 100080

**摘要** 采用 X 射线荧光光谱(XRF)方法测定六种粮食: 稻谷(大米)、小麦(面粉)、黄豆、小米、高粱和玉米中生命有机碳含量和化学元素组成, 建立一种新方法测定它们的蛋白质含量。粮食中生命有机碳平均含量约为 44%。黄豆中的蛋白质含量最高(42.74%), 小米蛋白质含量 28.56%, 麦子蛋白质含量 27.57%, 玉米蛋白质含量 24.99%, 高粱蛋白质含量 22.21%, 而大米蛋白质含量只有 20.31%。基于文中新定义的碳化学循环, 结合相关研究数据, 我们发现 2009 年人类使用生命有机碳作为生命体内所需排放 CO<sub>2</sub> 只占总排放量的 1.00%, 使用有机碳排放 CO<sub>2</sub> 占总排放量的 10.73%。碳循环清晰的轨迹与不同类型碳源释放 CO<sub>2</sub> 量的数据将促进研究碳化学循环和大气 CO<sub>2</sub>“温室效应”。研究工作还发现地球大气 CO<sub>2</sub> 循环一次时间是 8 年, 表明大气 CO<sub>2</sub> 循环动态平衡具有敏感性, 但是没有实验数据证明地球大气存在着破坏性的 CO<sub>2</sub>“温室效应”。

**关键词** 粮食; 元素组成; XRF; CO<sub>2</sub>; 温室效应; 碳循环

中图分类号: O657.3 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)05-1428-07

## 引言

地球的碳元素是构成生命有机体的关键元素。生命体的出现、成长、持续和消失涉及生命体内的碳循环过程。碳循环与人类各个方面密切相关。特别是当前碳循环和大气二氧化碳(CO<sub>2</sub>)“温室效应”是一个世界热点问题<sup>[1-4]</sup>。

根据碳化学特征, 我们把碳循环分解成三个阶段。第一阶段是“生命有机碳”, 这个阶段的特征是碳化学可以提供生命体内所需要的材料和能量, 包括各种粮食、肉类、果实、糖、淀粉、蛋白、脂肪和纤维等; 第二阶段是“有机碳”, 碳化学可以提供生命体外所需要的能量和材料, 包括煤炭、石油、天然气和可燃冰等; 第三阶段是“无机碳”, 碳化学只提供材料, 包括 CO<sub>2</sub> 和碳酸盐等。

碳循环是一个很复杂的系统, 各种各样的主体参与和共享碳化学循环<sup>[5-8]</sup>。光合细菌、藻类和高等植物是消耗 CO<sub>2</sub> 转变成生命有机碳的主体<sup>[9-11]</sup>。我们人类是消耗生命有机碳和有机碳产生 CO<sub>2</sub> 的主体组成之一。相对于生命有机碳, 有机碳中的碳源简单。而生命有机碳中的碳源分子种类繁多, 需要采用综合研究方法, 测定其碳元素含量。我们选择了具有代表性的六种粮食: 稻谷(大米)、小麦(面粉)、黄豆、小米、高粱和玉米, 采用 X 射线荧光光谱(XRF)方法研究测定

其中生命有机碳的总含量和化学元素组成, 并且结合相关数据, 探讨碳化学循环, 探究 CO<sub>2</sub>“温室效应”。

## 1 材料与方法

### 1.1 稻谷(大米)、小麦(面粉)、小米、玉米、黄豆和高粱实验样品

实验样品: 稻谷、大米、小麦、面粉、小米、玉米、黄豆和高粱干燥干净, 从粮站购买。所有的样品磨成很细的粉状。装进样品池的样品保持去湿干燥。

### 1.2 化学元素组成的测定

采用日本理学 ZSX100 型 X 射线荧光光谱仪测定稻谷、大米、小麦、面粉、小米、玉米、黄豆和高粱样品化学元素组成, 包括生命有机碳含量。测量参数是: Rh 类型 X 光靶材料, 测量样品直径 3 mm 范围, 旋转样品模式, 真空条件, 标准灵敏度数据库, 闪烁计数器类型探测器, LiF1 型滤光片, 25~50 kV 测定电位。测定结果转化为元素质量比值数据。

## 2 结果

采用 XRF 方法测定化学元素组成, 具有高灵敏度、定量分析特点, 相对误差小于 ±1.0%<sup>[12]</sup>, 可采用准备好的平面

收稿日期: 2010-07-14, 修订日期: 2010-10-26

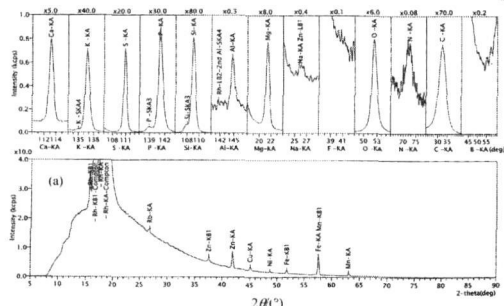
基金项目: 云南省人才基金项目(2006PY01F-29)资助

作者简介: 段德良, 1971 年生, 云南大学化学科学与工程学院讲师 通讯联系人 e-mail: sichuan@ynu.edu.cn; xusc1@yahoo.com.cn

型样品, 不分解样品。

### 2.1 稻谷和大米化学元素组成

图 1 是稻谷和大米化学元素 XRF 图谱。图中各种元素峰明显, 包括一些重元素峰。其中, 稻谷样品中 Si 元素峰是



大米样品中 Si 元素的 100 倍。稻谷样品中 Mg 元素峰大于大米样品中的 Mg 元素峰。K, P 和 Ca 等元素峰也出现相应的变化。这些元素可以组合成硅酸盐化合物。因此, 稻谷皮层中含有一些硅酸盐化合物。

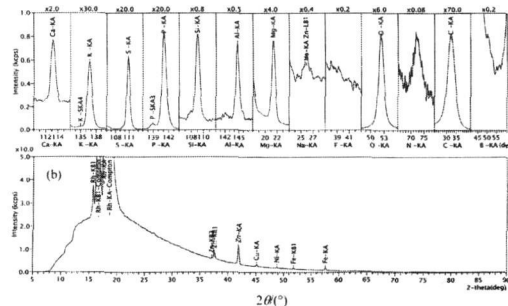


Fig 1 XRF spectrogram of chemical element from paddy (a) and rice (b)

表 1 是首次测定的稻谷和大米化学元素组成, 包括主要的非金属和金属元素。测定三个平行样品, 然后取平均值。由于 XRF 技术限制, 氢元素含量不能从 XRF 测定中直接获得。但是, 我们知道在大米和稻谷中主要成分是淀粉和蛋白。在蛋白中, 氢元素含量约为 6.0% [12, 13]。淀粉是由葡萄糖分子缩水而成的链结构。葡萄糖分子中含有氢 6.67%, 碳 40.00% 和氧 53.33%。淀粉中氢元素含量为 6.17%, 碳 44.44%, 氧 49.38%。因此, 设定大米和稻谷中氢元素含量近似为 6.0%, 其他元素总含量是 94.0%。在表 1 中, 列出考虑了 XRF 方法误差, 乘上系数 0.94 之后的稻谷和大米化学元素组成。XRF 方法测定碳元素约占 42.46% 的稻谷质

量, 氧占 46.11%, 氮占 3.35%。而 Si, S 和 P 含量分别为 1.1765%, 0.0959% 和 0.2366%。金属元素包括 K 含量 0.2633%、Mg 含量 0.2159%、Ca 含量 0.0279%, 其他金属元素包括 Na, Zn, Cu, Fe 和 Rb 等含量更小。XRF 方法测定大米中碳元素质量占 43.50%, 氧占 46.55%, 氮占 3.54%。Si, S 和 P 属于微量非金属元素。金属元素包括 K 含量 0.1208%, Mg 含量 0.0656%, 其他元素包括 Ca, Na, Zn, Cu, Fe 等含量更小。元素组成显示稻谷中硅酸盐类化合物含量高, 大米中硅酸盐类化合物含量少, 所以食用稻谷需要除去皮层。

Table 1 Chemical elemental compositions of paddy, rice, wheat and flour determined by XRF method in mass%

元素	稻谷		大米		麦子		面粉	
	平均	校正	平均	校正	平均	校正	平均	校正
O	49.0506	46.1076	49.5181	46.5470	47.6378	44.7795	48.1676	45.2775
C	45.1740	42.4636	46.2811	43.5042	46.5377	43.7454	46.2207	43.4475
N	3.5620	3.3483	3.7606	3.5350	5.0814	<b>4.7765</b>	5.0257	<b>4.7242</b>
K	0.2801	<b>0.2633</b>	0.1285	0.1208	0.3015	0.2834	0.2058	0.1935
P	0.2517	<b>0.2366</b>	0.1092	0.1027	0.1540	0.1448	0.1252	0.1177
S	0.1020	0.0959	0.0797	0.0749	0.1161	0.1091	0.1069	0.1005
Mg	0.2297	<b>0.2159</b>	0.0698	0.0656	0.0826	0.0776	0.0662	0.0622
Si	1.2516	<b>1.1765</b>	0.0306	0.0288	0.0278	0.0261	0.0102	0.0096
Ca	0.0297	<b>0.0279</b>	0.0068	0.0064	0.0276	0.0259	0.0248	0.0233
Na	0.0051	0.0048	0.0046	0.0043	0.0037	0.0035	0.0026	0.0024
Cu	0.0120	0.0113	0.0038	0.0036	0.0072	0.0068	0.0285	0.0268
Al	0.0071	0.0067	0.0024	0.0023	0.0051	0.0048	0.0034	0.0032
Fe	0.0345	0.0324	0.0018	0.0017	0.0070	0.0066	0.0034	0.0032
Zn	0.0026	0.0024	0.0013	0.0012	0.0055	0.0052	0.0011	0.0010
Mn	0.0051	0.0048	0.0010	0.0009	0.0040	0.0038	0.0015	0.0014
Ni	0.0016	0.0015	0.0007	0.0007	0.0007	0.0007	0.0006	0.0006
Rb	0.0008	0.0008			0.0002	0.0002	0.0002	0.0002

### 2.2 小麦和面粉化学元素组成

图 2 是小麦和面粉样品化学元素 XRF 图谱。从图中可以看出小麦和面粉中对应的各种元素 XRF 图谱峰基本上是一致的。重元素 XRF 图谱峰也相似, 即使有变化也是比较

小。这些小变化也是由于麦粒表层含有少量的硅酸盐类矿物质引起。与稻谷皮层相比, 麦粒表层中的硅酸盐类化合物含量要小的多, 因此 Si 元素峰、Mg 元素峰、以及 K, P 和 Ca 等元素峰在小麦和面粉样品中变化小。

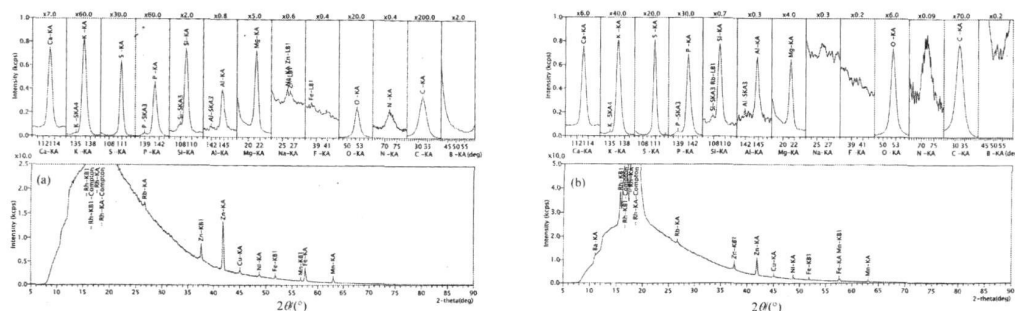


Fig 2 XRF spectrogram of chemical element from wheat (a) and flour (b)

表 1 包含小麦和面粉化学元素组成, 平行样品也是三个。小麦和面粉中氢元素含量也设定为 6 0%, 其他元素总含量为 94 0%。XRF 方法测定碳元素约占麦子质量 43 75%, 占面粉质量 43 45%; 氧元素占 44 78% 的麦子质量, 45 28% 的面粉质量; 氮元素占 4 78% 的麦子质量, 4 72% 的面粉质量; 相应的元素含量都相似。Si, S 和 P 属于微量非金属元素。金属 K 含量相对比较高, 在麦子中占 0 283 4%, 面粉中 0 193 5%; 其他金属元素含量都比较小。小麦和面粉的化学元素组成比较一致, 尽管该小麦与面粉产

地和品种都不相同。

### 2 3 黄豆和小米化学元素组成

图 3 是黄豆和小米样品的化学元素 XRF 图谱。黄豆样品中, 金属元素 K, Mg, Ca 的 XRF 谱峰强, 非金属除了 C, O, N 元素, S 和 P 也具有比较强的峰。类似情况出现在小米样品中, K, Mg 和 Ca 以及 S 和 P 的 XRF 谱峰都比较强。其中, 在黄豆样品中, 金属 K 的 XRF 谱峰特别强, 这与黄豆种植过程中需要施用大量的钾肥有紧密的联系。K 元素可能在黄豆植物生长中有特别的功能作用。

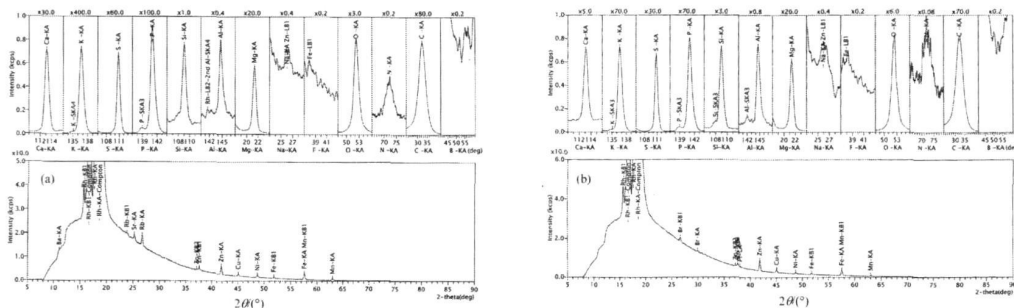


Fig 3 XRF spectrogram of chemical element from soybean (a) and millet (b)

Table 2 Chemical elemental compositions of soybean, millet, sorghum and corn determined by XRF method in mass%

元素	黄豆		小米		高粱		玉米	
	平均	校正	平均	校正	平均	校正	平均	校正
O	35 103 3	32 997	46 531 8	43 739 9	47 173 4	44 343 0	43 461 1	40 853 4
C	52 948 7	<b>49 771 8</b>	47 061 4	44 237 7	48 118 8	45 231 7	51 625 5	<b>48 528 0</b>
N	8 501 6	<b>7 991 5</b>	5 456 6	<b>5 129 2</b>	4 136 4	3 888 2	4 521 9	4 250 6
K	2 058 6	<b>1 935 1</b>	0 243 6	<b>0 229 0</b>	0 181 7	0 170 8	0 179 1	0 168 4
P	0 562 3	<b>0 528 6</b>	0 246 7	<b>0 231 9</b>	0 132 4	0 124 5	0 067 7	0 063 6
S	0 282 8	<b>0 265 8</b>	0 147 9	<b>0 139 0</b>	0 080 5	0 075 7	0 083 4	0 078 4
Mg	0 316 5	<b>0 297 5</b>	0 254 2	<b>0 239 0</b>	0 130 8	0 123 0	0 044 6	0 041 9
Si	0 012 8	0 012 0	0 022 0	0 020 7	0 017 0	0 016 0	0 005 4	0 005 1
Ca	0 180 8	<b>0 166 0</b>	0 015 6	0 014 7	0 006 4	0 006 0	0 002 9	0 002 7
Na	0 003 3	0 003 1	0 003 3	0 003 1	0 003 8	0 003 6	0 002 5	0 002 4
Cu	0 001 4	0 001 3	0 001 2	0 001 1	0 000 6	0 000 6	0 000 4	0 000 4
Al	0 005 4	0 005 1	0 003 4	0 003 2	0 006 5	0 006 1	0 001 4	0 001 3
Fe	0 011 3	0 010 6	0 005 6	0 005 3	0 002 7	0 002 5	0 001 5	0 001 4
Zn	0 004 2	0 004 0	0 004 1	0 003 9	0 000 6	0 000 6	0 002 5	0 002 4
Mn	0 003 6	0 003 4	0 001 3	0 001 2	0 000 8	0 000 8		
Ni	0 001 7	0 001 6	0 001 0	0 000 9	0 000 8	0 000 8	0 000 7	0 000 7
Rb	0 001 3	0 001 2	0 000 4	0 000 4	0 000 4	0 000 4	0 000 2	0 000 2
Sr	0 000 5	0 000 5						

表 2 是首次测定的黄豆和小米样品化学元素组成。设定黄豆和小米中氢元素含量为 6 0%，其他元素总含量为 94 0%，因为它们的主要成分也是淀粉和蛋白。XRF 测定碳元素占黄豆质量 49.77%，小米质量 44.24%；碳元素的高含量来自于蛋白质含量的影响。氧元素占 33.00% 的黄豆质量，43.74% 的小米质量；氮元素占黄豆质量的 7.99%，小米质量的 5.13%。在黄豆样品中，K 含量特别高，数值为 1.94%，其次是 Mg 含量 0.30%，Ca 含量 0.17%。其他金属元素包括 Na, Zn, Cu, Fe 和 Rb 等含量比较小。非金属 P 含量也比较高，为 0.53%，其次 S 含量是 0.27%。而 Si 含量则比较低(0.02%)，说明黄豆皮层中硅酸盐类化合物含量比较

低。在小米样品中，K 含量偏高(0.23%)，Mg 含量 0.24%，而 Ca 含量小，为 0.12%。非金属 S 和 P 含量也相对较高，分别为 0.14% 和 0.23%，Si 含量则比较低(0.02%)，说明小米样品中硅酸盐类化合物含量也比较小。

2.4 高粱和玉米化学元素组成

图 4 是高粱和玉米样品的化学元素 XRF 图谱。高粱样品中，金属 K 和 Mg 具有强谱峰，非金属 S 和 P 也具有比较强的峰，而 Ca 和 Si 谱峰小。在玉米样品中，金属 K，非金属 S 和 P 具有比较强的峰，而 Ca, Mg 和 Si 则具有小的谱峰。这些峰强度与它们的组成一致。

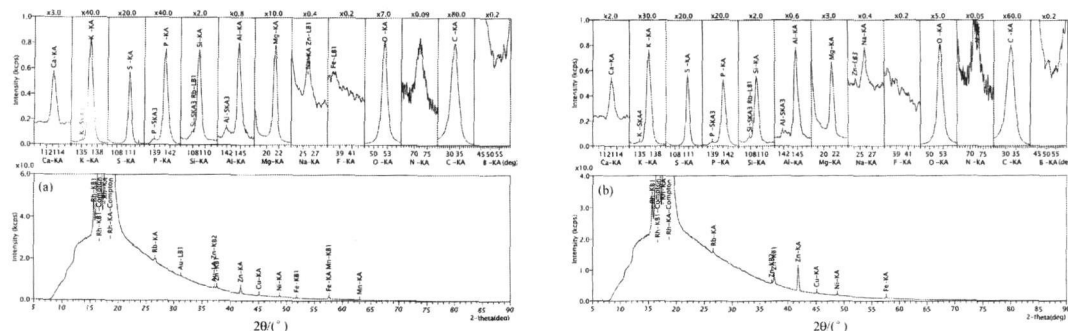


Fig 4 XRF spectrogram of chemical element from sorghum (a) and corn (b)

表 2 包含高粱和玉米的化学元素组成，也列出了考虑相同的校正系数 0.94 之后的结果。XRF 方法测定碳元素占 45.23% 的高粱质量，玉米质量的 48.53%；氧元素占 44.34% 高粱质量，玉米质量的 40.85%；氮元素占 3.89% 高粱质量，4.25% 玉米质量。在高粱样品中，还有 K, Mg, P, S 含量比较高，分别为 0.17%，0.12%，0.12% 和 0.08%。其他元素 Si, Na, Zn, Cu, Fe 和 Rb 等含量比较小。在玉米样品中，同样还是 K, Mg, P, S 含量比较高，分别为 0.17%，0.04%，0.06% 和 0.08%。其他元素包括 Si 和 Na 等含量比较小。高粱和玉米中的硅酸盐类化合物含量都很低。除了玉米中的氮含量(蛋白质含量)高，高粱和玉米中其他元素组成比较相似。

碳含量与氮含量基本上是正比关系。这是因为蛋白质中碳含量比淀粉中碳含量高。而六种粮食样品中，氮元素含量主要来自于蛋白质，还有少量来自于 DNA 物质，不再考虑其他氮源。DNA 物质由一个碱基，一个核糖和一个磷酸根构成的 DNA 单元组成。从统计角度考虑，DNA 中四种碱基具有相同的出现几率。四种碱基共有 15 个氮原子，所以每个碱基有 3.75 个氮原子，与磷元素质量比例关系是  $N\%(\text{DNA}) = 1.69 \times P\%$ 。从实验测定的氮含量扣除 DNA 中的氮源，就获得蛋白质总的氮源。每种蛋白质都有其恒定的含氮量，约在 14%~18%，平均约含氮 16%，但本文采用蛋白质是氮含量 6 倍关系，即平均氮含量为 16.6%<sup>[12, 13]</sup>。样品中的蛋白质氮源与 16.6% 比值就是蛋白质含量。扣除蛋白质含量就是淀粉糖含量。因此淀粉糖含量还包含一些非淀粉物质和结构水。结果都列在表 3 中。其中，P% 是实验测定数据，来自于 DNA 物质。对于稻谷样品，采用大米样品实验数据，因为它们的 DNA 中磷含量应该相同。同样的情况是麦子样品，采

2.5 糖含量与蛋白质含量

表 3 汇总了六种粮食中碳含量和氮含量。对于同种粮食，不同品种的生命有机碳含量和氮含量可能有些变化。这是一个复杂的问题，本文不涉及。从表中的数据可以看出，

Table 3 Sugar and protein contents in rice, wheat, soybean, millet, sorghum and corn determined by XRF method in mass%

样品	C/ %	N/ %	Protein/ %	P/ %	N/ % (DNA)	N/ % (蛋白)	蛋白质/ %	淀粉/ %
稻子	42.46	3.35	20.10	0.24	0.17	3.18	19.16	80.84
大米	43.50	3.54	21.24	0.10	0.17	3.37	20.31	79.69
麦子	43.75	4.78	28.68	0.28	0.20	4.58	27.57	72.43
面粉	43.45	4.72	28.32	0.12	0.20	4.52	27.21	72.79
黄豆	49.77	7.99	47.94	0.53	0.90	7.09	42.74	57.26
小米	44.24	5.13	30.78	0.23	0.39	4.74	28.56	71.44
高粱	45.23	3.89	23.34	0.12	0.20	3.69	22.21	77.79
玉米	48.53	4.25	25.50	0.06	0.10	4.15	24.99	75.01

纯蛋白质氮含量为 16.6%，磷主要来自于 DNA 物质， $N\%(\text{DNA}) = 1.69 \times P\%$ 。Protein%: 没有扣除 DNA 氮源的蛋白质含量

用面粉样品磷含量实验数据。黄豆中含有磷脂物质,但是没有考虑其中的磷元素含量,因此黄豆的实际蛋白质含量可能与没有扣除 DNA 氮源的数据(47.94%)更相近。

在这六种粮食样品中,黄豆的蛋白质含量最高,占黄豆质量的 42.74%。也就是说,大约一半的黄豆质量是蛋白质。其次是小米,蛋白质含量是 28.56%。第三是麦子,蛋白质含量是 27.57%。第四是玉米,蛋白质含量 24.99%。第五是高粱,蛋白质含量 22.21%。最后才是大米,蛋白质含量 20.31%。从蛋白营养角度来看,在这些样品中大米是处在末位。

蛋白质含量常用的测定方法:凯氏法、双缩脲法、染料结合法等都是繁琐和破坏性分析法,处理过程中带来了误差。在近红外光谱分析方法中,尽管构建最小二乘法和目标函数优化分析模型,但是蛋白红外光谱峰没有明显的特征,谱峰相互干扰造成分析误差偏大。而氮原子电子结构具有自己的独特性,因此,采用 XRF 方法测定粮食蛋白质含量处理过程简单、误差小、结果准确,适宜推广应用。

### 3 讨论

#### 3.1 粮食生命有机碳排放 CO<sub>2</sub> 与总的碳排放

XRF 方法测定不同类型粮食具有不同的生命有机碳含量。大米和面粉类,碳含量为 43.5%,而其他粮食类,碳含量都是大于 44.0%。考虑到主要的粮食类型是稻谷和麦子,我们可以做一个简单推论:总的粮食中生命有机碳平均含量是 44%。2009 年中国粮食消耗量等于总产量:51308 亿吨,包括稻谷、麦子、黄豆、小米、高粱、玉米等。这个粮食消耗量不仅包括口粮和副粮,还包括饲料用的粮食以及酿造用的粮食。至于蔬菜和青饲料中的生命有机碳含量没有考虑。粮食消耗量总量 51308 亿吨,并没有全部转化成 CO<sub>2</sub> 排放,还有部分继续碳化学循环到有机碳。为了简化,可以认定,2009 年中国人需要 51308 亿吨粮食,作为生命有机碳提供生命体内所需要的材料和能源,排放出 81564 亿吨 CO<sub>2</sub>。而在全世界范围,生命有机碳排放 351622 亿吨 CO<sub>2</sub>,数据列在表

4 中。这个 CO<sub>2</sub> 排放是全世界人类生命体赖以生存所必需排放的量。这个排放包括了饲养动物所排放的 CO<sub>2</sub> 量。

在碳循环中,由第三阶段的 CO<sub>2</sub> 和水,通过光合细菌、藻类和高等植物光合作用合成生命有机碳,并且把太阳光能转变成化学能和放出氧气。每年地球上通过光合作用合成总的生命有机碳物质约为 2200 亿吨,相当于人类每年所需能耗的 10 倍。(匡廷云:光驱动生命世界,5 科学世界 2010 年第五期)。表 4 数据显示,其中百分之一是合成了粮食类生命有机碳物质。各种生命有机碳物质主要成分是纤维物质,平均碳含量也设定为 44%。所以,每年通过光合作用转化的碳汇为 968 亿吨,也就是说转化大气中 354933 亿吨 CO<sub>2</sub> 成为生命有机碳产物。根据碳化学循环平衡原理,地球每年要净排放 354933 亿吨 CO<sub>2</sub> 到大气。2009 年,全世界人类使用生命有机碳排放 351622 亿吨 CO<sub>2</sub>,使用有机碳排放 38052 亿吨 CO<sub>2</sub>,总共排放 416142 亿吨 CO<sub>2</sub>,占地球总排放量的 111.72%。这里没有考虑人类采用生命有机碳作为生命体外所需要的能源排放 CO<sub>2</sub>。其他形式排放,包括地质运动、各种野生动物、昆虫和微生物等活动,至少要净排放 313188 亿吨 CO<sub>2</sub>,占地球总排放量的 88.28%。如果人类不使用有机碳作为能源,而是使用生命有机碳作为生命体外的能源(约占 3%,近似于使用天然气排放 CO<sub>2</sub> 量),那么其他各种形式排放占地球总排放量的 96%。也就是说,很久以来地球上主要排放 CO<sub>2</sub> 并不是人类。但是近代,人类使用了有机碳,增强了排放 CO<sub>2</sub> 能力,成为产生大气 CO<sub>2</sub> 重要的主体。在世界范围内,2009 年使用石油排放 CO<sub>2</sub> 占地球总排放量的 31.41%;天然气占 21.63%;煤炭占 41.69%。在中国,2009 年使用石油排放 CO<sub>2</sub> 占总排放量的 0.33%;天然气占 0.08%;煤炭占 21.63%。中国使用石油排放 CO<sub>2</sub> 量占世界的十分之一,天然气排放 CO<sub>2</sub> 量占世界的 1/33,所占比例都很小。但是,2009 年,我们国家消耗了 31130 亿吨煤炭,1/4 用于冶炼工业,约 8 亿吨,3/4 用于发电,约 23 亿吨。显然,我们国家急需大量使用水能、风能、太阳光能以及核能为世界生产各种产品,尽量减少使用煤炭能源。

Table 4 Amount of CO<sub>2</sub> discharged into the earth's atmosphere by human activity from China and the world in 2009

	粮食(亿吨)		石油(亿吨)		天然气(亿 m <sup>3</sup> )		煤炭(亿吨)	
	中国	世界	中国	世界	中国	世界	中国	世界
总量	51308 <sup>a</sup>	221080 <sup>b</sup>	31746 <sup>c</sup>	388 <sup>d</sup>	8745 <sup>e</sup>	29900 <sup>f</sup>	31130 <sup>g</sup>	66174 <sup>g</sup>
含碳比例/%	44	44	85	85	85 <sup>i</sup>	85 <sup>i</sup>	68 <sup>h</sup>	68 <sup>h</sup>
折合碳排放量(亿吨)	21336	91715	31184	321980	01743	251415	211284	451383
排放 CO <sub>2</sub> 量(亿吨)	81564	351622	111675	1201927	21726	931188	781041	1661405
占总排放量比例/% <sup>j</sup>	0124	1100	0133	3141	0108	2163	2120	4169

<sup>a</sup> 中国国家统计局 2009 年 12 月 31 日公告数据; <sup>b</sup> 联合国粮农组织 2009 年 7 月 17 日报告数据; <sup>c</sup> 2009 年国内外油气行业发展报告 6 数据; <sup>d</sup> 英国石油公司(BP)2009 世界能源统计年鉴 6; <sup>e</sup> 中国石化工业协会数据; <sup>f</sup> 2009 年国内外油气行业发展报告 6 数据; <sup>g</sup> BP 世界能源统计 2010 6 数据; <sup>h</sup> 68% = C% 殷实博士论文数据, 2010 年中国科学院化学研究所; <sup>i</sup> 天然气密度设定为 0.8 千克/立方米; <sup>j</sup> 地球每年净总排放大气 CO<sub>2</sub> 是 3,549,333 亿吨

#### 3.2 CO<sub>2</sub> 温室效应

在地球引力作用下,大量气体包括 CO<sub>2</sub> 聚集在地球周

围,形成数千公里的大气层。大气质量约 6000 万亿吨,差不多占地球总质量的百万分之一,其中包括:氮 78%、氧

21%、氫 0.93%、二氧化碳 0.03%、氮 0.0018%，此外还有水汽和尘埃等。根据 0.03%  $\text{CO}_2$  体积比，可以计算出大气  $\text{CO}_2$  约 2.7424 万亿吨。光合作用每年转化 3.549133 亿吨大气  $\text{CO}_2$ ，因此，通过 8 年时间就可以完成循环一次大气  $\text{CO}_2$ 。当然，大气  $\text{CO}_2$  循环周期受大气  $\text{CO}_2$  总量、净排放  $\text{CO}_2$  碳源和净吸收  $\text{CO}_2$  碳汇的影响。但是，一个循环时间为 8 年，周期是不长的，体现了大气  $\text{CO}_2$  循环动态平衡的敏感性。如果不能及时补充  $\text{CO}_2$ ，或者短时间内排放太多  $\text{CO}_2$  都很容易破坏大气  $\text{CO}_2$  动态平衡。

人类使用有机碳作为能源，每年多排放 8%  $\text{CO}_2$ 。在其他条件和因素不变的情况下，理论上 100 年时间里，大气  $\text{CO}_2$  浓度约增加一倍。但是，根据化学反应平衡原理，在增加大气  $\text{CO}_2$  浓度过程中，会带来一系列平衡移动复杂变化。例如，在增加  $\text{CO}_2$  浓度过程中，海洋、湖泊、河流等地面的水增大了吸收  $\text{CO}_2$  强度，空中降水可以更多净吸收  $\text{CO}_2$  溶解于水中，以及增强植物光合作用转化大气  $\text{CO}_2$  成为生命有机碳物质贮藏能力<sup>[9, 14, 15]</sup>。最近，农作物单面积产量增加，除了种子改进，使用农药和化肥，与大气  $\text{CO}_2$  浓度(光合反应物浓度)增大，提高了光合作用效率有关<sup>[3, 14, 15]</sup>。

尽管一些平衡因素抵消大气  $\text{CO}_2$  浓度增加，维护  $\text{CO}_2$  动态平衡，但是，现今大气  $\text{CO}_2$  浓度显著增大。世界气象组织发表 2008 年温室气体公报 6 数据显示，2008 年  $\text{CO}_2$  在地球大气中的浓度为 385.2 ppm (1 ppm 百万分之一)，与 2007 年相比增加 0.01 ppm，呈增长之势。工业革命前， $\text{CO}_2$  在大气中的浓度大约为 280 ppm，几乎固定不变<sup>[12]</sup>。 $\text{CO}_2$  动态非平衡给地球带来附加的温室效应：由于大气  $\text{CO}_2$  等气体浓度增加，增强吸收从地表长波红外辐射到太空中热量，使全球气温升高的现象。大气能使太阳短波辐射到达地面，但地表向外放出的长波热辐射线却被大气吸收，这样就使地表与低层大气温度增高。温室效应，又称“花房效应”，是大气保温效应的俗称，因其作用类似于栽培农作物的温室，故名温室效应。

但是， $\text{CO}_2$  分子特性与水分子不同，它不容易聚集，不能像水分子一样形成水汽云团，不能形成类似于“温室屋顶”。 $\text{CO}_2$  分子比水分子更倾向于均匀分散化，所以在地势比较低的任何地方，任何时间、任何植物都不会缺少  $\text{CO}_2$  用于光合作用，不会出现类似于干旱季节。 $\text{CO}_2$  比  $\text{O}_2$  等气体分子的比重大，更倾向于在地表层和低层大气层。在高原，更容易缺少大气  $\text{CO}_2$ ，因此，高原树木生长困难的一个原因是大气低浓度  $\text{CO}_2$  用于光合作用<sup>[9, 14, 15]</sup>。考虑到  $\text{CO}_2$  分子特性和在大气中的分布， $\text{CO}_2$  分子主要在什么高度，如何形成温室，产生  $\text{CO}_2$  “花房效应”，需要明晰的实验结果支持，而目前它还处在感性现象描述状态。

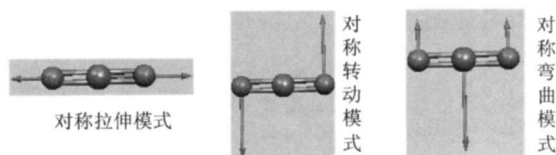


Fig 5 Vibrational modes in  $\text{CO}_2$  molecule

$\text{CO}_2$  温室效应源自于  $\text{CO}_2$  分子振动，与  $\text{CO}_2$  分子振动模式紧密相关。图 5 是我们采用量子力学 MP2/6-31G(d, p) 方法<sup>[16]</sup> 研究  $\text{CO}_2$  分子仅有的三个振动模式。(1)  $\text{C}=\text{O}$  键对称拉伸振动，波数  $689\text{ cm}^{-1}$ ，波长  $14\ 514\text{ nm}$ ，吸收强度小，为  $2310\text{ km}\#\text{ mol}^{-1}$ ；(2)  $\text{CO}_2$  分子对称转动模式，波数  $1\ 230\text{ cm}^{-1}$ ，波长  $8\ 130\text{ nm}$ ，吸收强度  $010\text{ km}\#\text{ mol}^{-1}$  (即没有吸收)；(3)  $\text{CO}_2$  分子对称弯曲振动模式，波数  $2\ 264\text{ cm}^{-1}$ ，波长  $4\ 417\text{ nm}$ ，在长波红外区，吸收强度为  $41617\text{ km}\#\text{ mol}^{-1}$ 。当地表向外放出长波热辐射线，与大气  $\text{CO}_2$  分子振动模式发生共振吸收热辐射线转化成热能。根据吸收强度，最有可能被大气  $\text{CO}_2$  吸收的是波长  $4\ 417\text{ nm}$  为中心，较小范围的长波辐射线，并不是所有的长波射线。地表向外放出的长波热辐射线，绝大多数是不能被  $\text{CO}_2$  气体吸收。目前，还没有具体的实验报道  $\text{CO}_2$  分子振动模式吸收长波热辐射线转化成热能的机理、效率和各种因素的影响。尽管  $\text{CO}_2$  温室效应已经是一个世界问题，但是，却只是从气象观测，把平均气温偏高 0.5 的现象<sup>[17, 19]</sup> 与大气  $\text{CO}_2$  浓度升高现象联系起来，还比较缺少实验数据的支持。平均气温偏高也可能涉及人类使用有机碳作为能源，其本身就是增加地球温度，因为有机碳本质上是古植物光合作用间接的产物，使用有机碳所释放出的太阳光能最终都是转给了地球和大气。当然，多排放的大气  $\text{CO}_2$  需要重新转变成生命有机碳和有机碳，使无机碳  $\text{CO}_2$  重新进入碳化学循环，更多的吸收太阳光能，降低大气平均气温，并且恢复原来的大气  $\text{CO}_2$  正常动态平衡。唯一途径就是通过高等植物、藻类和光合细菌光合作用，把无机碳  $\text{CO}_2$  作为重要的反应物转变成生命有机碳产物，重新进入碳化学循环。所以，多种草植树，是我们人类能够积极参与的，使地球大气有一个合理的  $\text{CO}_2$  动态平衡。

## 4 结 论

采用 XRF 方法测定了六种粮食：稻谷(大米)、小麦(面粉)、小米、玉米、黄豆和高粱中生命有机碳含量和化学元素组成，建立了一种新方法测定粮食中的蛋白质含量。粮食中生命有机碳平均含量为 44%。黄豆中蛋白质含量最高 42.74%。小米蛋白质含量 28.56%。麦子蛋白质含量 27.57%。玉米蛋白质含量 24.99%，高粱蛋白质含量 22.21%，而大米蛋白质含量只有 20.31%。各种粮食中金属含量不同，其中黄豆中钾含量高达 11.94%，与黄豆种植过程中需要施用大量的钾肥有紧密的关联。

采用新定义的地球碳化学循环过程，结合相关研究数据，获得 2009 年人类使用不同类型的碳化学排放大气  $\text{CO}_2$  含量，更好地探讨了大气  $\text{CO}_2$  动态平衡和  $\text{CO}_2$  温室效应。地球大气  $\text{CO}_2$  循环一次时间是 8 年，说明大气  $\text{CO}_2$  循环动态平衡具有敏感性。但是，人类并不是排放大气  $\text{CO}_2$  的主要主体。2009 年人类使用生命有机碳作为生命体内能源排放大气  $\text{CO}_2$  仅占总排放量的 11.00%，使用有机碳排放  $\text{CO}_2$  占总排放量 10.73%。综合考虑大气  $\text{CO}_2$  循环过程所具有各种因素和人类积极参与调节和保护其动态平衡，同时还没有实验数据证明地球大气具有破坏性的  $\text{CO}_2$  温室效应。

## References

- [ 1 ] Piao S, Fang J, Ciais P, et al. Nature, 2009, 458: 1009.
- [ 2 ] XU Yongfu(徐永福). Advances in Earth Sciences(地球科学进展), 1995, 10: 367.
- [ 3 ] LI Yebao(李耶波). Advances in Ecology(生态学进展), 1989, 6: 96.
- [ 4 ] ZHANG Jiahua, BIAN Lingen, SONG Xiaodong, et al(张佳华, 卞林根, 宋晓冬, 等). Meteorologica Sinica(气象科学), 2006, 26: 350.
- [ 5 ] LIN Huilong, WANG Jun, XU Zhen, et al(林慧龙, 王军, 徐震, 等). Pratacultural Sciences(草业科学), 2005, 22: 59.
- [ 6 ] ZHOU Jianfen, GUAN Dongsheng(周剑芬, 管东生). Ecology and Environment(生态环境), 2004, 13: 674.
- [ 7 ] LI Mingfeng, DONG Yunshe, GENG Yuanbo, et al(李明峰, 董云社, 耿元波, 等). Scientia Agricultural Sinica(中国农业科学), 2004, 37: 1722.
- [ 8 ] LI Xuqiang, LI Ning, SONG Jinming(李学刚, 李宁, 宋金明). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2004, 32: 425.
- [ 9 ] SUN Guochou, ZHAO Ping, ZENG Xiaoping, et al(孙谷畴, 赵平, 曾小平, 等). Chinese Journal of Applied Ecology(应用生态学报), 2001, 12: 429.
- [ 10 ] ZHANG Hongbo, GUAN Dongsheng, ZHENG Shuying(张洪波, 管东生, 郑淑颖). Tropical Geography(热带地理), 2001, 21: 178.
- [ 11 ] ZHOU Yurong, YU Zheiliang, ZHAO Shidong(周玉荣, 于振良, 赵士洞). Acta Phytocologica Sinica(植物生态学报), 2000, 24: 518.
- [ 12 ] YUAN Bo, XU Zeren, XIE Zhuojun, et al(袁波, 徐泽人, 谢卓君, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2010, 30: 1983.
- [ 13 ] Randolph V L. Chem. Rev., 2006, 106: 3762.
- [ 14 ] ZHAO Tianzhong, HUANG Guohong(赵天宏, 黄国宏). Crops(作物杂志), 2003, 3: 1.
- [ 15 ] Kimball B A, Manuey J R, Nakayoma F S, et al. Vegetatio, 1993, 104/105: 65.
- [ 16 ] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. G03 Rev D01, Gaussian, Inc, Wallingford CT, 2004.
- [ 17 ] JIANG Zhong, Ding Yuguo(江志红, 丁裕国). Journal of Applied Meteorological Sciences(应用气象学报), 1999, 10: 151.
- [ 18 ] Karl T R, Jones P D, Knight R W, et al. Bull. Amer. Meteor. Soc., 1993, 76: 1007.
- [ 19 ] XIE Zhuang, CAO Hong(谢庄, 曹鸿). Acta Meteorologica Sinica(气象学报), 1996, 54: 501.

## X<sub>2</sub>Ray Fluorescence Spectrum Studies on Bioorganic Carbon in Cereals and Carbon Chemical Circulation

DUAN Deqiang<sup>1</sup>, BIAN Feiyong<sup>1</sup>, YUAN Bo<sup>1</sup>, WANG Shu<sup>2</sup>, GE Maofa<sup>2</sup>, ZHANG Xinkang<sup>2</sup>, XU Siquan<sup>1, 2\*</sup>

1. Key Laboratory of Ministry of Education for Medicinal Chemistry of Natural Resource, College of Chemical Science and Technology, Yunnan University, Kunming 650091, China
2. State Key Laboratory for Structural Chemistry of Unstable and Stable Species, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China

**Abstract** The bioorganic carbon contents and chemical element compositions in six kinds of cereals: paddy (rice), wheat (flour), soybean, millet, sorghum and corn were determined by X<sub>2</sub>ray fluorescence (XRF) spectrum, meanwhile a new method was established to probe their protein contents. In the cereals, the average bioorganic carbon content is about 44%. The highest protein content is 42.74% from soybean, and other protein content is 28.56% in millet, 27.57% in wheat, 24.99% in corn, 22.21% in sorghum, but only 20.31% in rice. Based on our new definition of carbon chemical circulation presented in the current work, the authors have found that in 2009 humankind used bioorganic carbon to discharge CO<sub>2</sub> into the earth's atmosphere that accounts for one percent of the total CO<sub>2</sub> discharge, and consumed organic carbon to release CO<sub>2</sub> into the earth's atmosphere, accounting for 10.73% of the total CO<sub>2</sub> discharge. The clear definition of carbon chemical circulation and the discharged CO<sub>2</sub> content from the distinct types of carbon compounds would advance the study on carbon chemical circulation and the atmospheric CO<sub>2</sub> greenhouse effect. Our work further found that it takes eight years to circulate the total earth's atmospheric CO<sub>2</sub>. The short period shows the sensitivity for CO<sub>2</sub> to keep its dynamical equilibrium in the earth's atmosphere. However, no experimental data has been reported to prove a heavy destructive greenhouse effect of CO<sub>2</sub> existing in the earth's atmosphere.

**Keywords** Cereals; Elemental composition; XRF; CO<sub>2</sub>; Greenhouse effect; Carbon circulation

\* Corresponding author

(Received Jul. 14, 2010; accepted Oct. 26, 2010)