

绰墩农业遗址古碳化稻粒有机结构研究及其起源的可能关系

胡林潮^①, 李夏^①, 刘本定^①, 顾民^②, 代静玉^{①*}

① 南京农业大学资源与环境科学学院, 南京 210095;

② 南京大学物理系固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210029

* 联系人, E-mail: daijy@njau.edu.cn

收稿日期: 2008-01-04; 接受日期: 2008-04-25

国家自然科学基金项目(批准号: 40571088)资助

摘要 绰墩农业遗址第六次发掘中发现大量的古碳化稻粒, 经 ^{14}C 定年分析证明该碳化稻粒属于马家浜文化时期(7~6 ka BP)的产物. 为探求古碳化稻粒的形成机制, 比较了古碳化稻粒与现代稻粒 FT-IR 光谱和热重分析的差异; 并通过实验室方法在氦气氛围下制成现代碳化稻粒, 利用 CP/MAS- ^{13}C -NMR 光谱对古碳化稻粒与现代碳化稻粒的碳进行结构表征. 结果表明: 与现代稻粒相比, 古碳化稻粒中存在大量的芳香族成分; 随着氧化时间和温度的增加, 现代碳化稻粒中的脂肪族成分不断减少, 同时伴随芳香族成分的累积; 氧化的时间越长、温度越高, 现代碳化稻粒的结构组成越接近古碳化稻粒. 同时, 现代碳化稻粒的 FT-IR 光谱和热重分析结果也表明, 通过人为氧化可使现代稻粒达到与古碳化稻粒了相似的结构组成. 从而说明与火相关的原始耕作方式可能是古碳化稻粒的来源.

关键词

古碳化稻粒

FT-IR

热重分析

CP/MAS- ^{13}C -NMR

形成机制

近几十年来, 考古工作者在长江三角洲地区发现多处古代农业遗址^[1,2], 根据部分农业遗址埋藏层中发现的古水稻花粉、古水稻植硅体、古水稻稻粒、古稻田田埂和古沟渠及相关古农具等证据, 有关中外学者普遍认为这些农业遗址的古土壤为埋藏水稻土. 绰墩是其中之一具有埋藏水稻土的农业遗址, 1998~2003 年期间, 对绰墩农业遗址先后进行了五次发掘, 出土了大量的文物如陶器、陶盆等, 同时也发现了古碳化稻粒^[3,4]. 由于当时仅限于考古方面的研究, 忽视了农业遗址对其他方面如土壤学、环境学等研究的重要性. 为探究绰墩农业遗址多方面的研究价值, 2003 年底由多家单位共同对其进行了第六次发掘, 以便开展多学科的研究. 目前的主要研究成果有: 从土壤学、孢粉学角度给出了绰墩农业遗址存在古水

稻土的新证据, 并判别了古水稻土的母质为下属黄土^[5~7]; 同时对于古水稻土的肥力特征的研究表明: 古水稻的种植有利于 C, N, P 和 S 等生命元素的增加, 而微生物学特性分析得出: 现代水稻土与史前古水稻土具有不同的优势产甲烷古菌种群^[8,9]; 环境学方面主要对古水稻土剖面的多环芳烃的分布特征和来源进行了研究, 发现古水稻土的多环芳烃含量高于同时期的旱地及底层土壤^[10,11].

第六次发掘中再次发现 22 块水田, 并从中淘洗出大量的古碳化稻粒. 通过 ^{14}C 定年分析, 证明该碳化稻粒的年龄在 5900 a 左右^[12], 这一时期该地域正值马家浜文化^[3]. 《史记·货殖列传》记载: “楚越之地, 地广人稀, 饭稻羹鱼, 或火耕水耨, 果隋赢蛤, 不待贾而足, 地势饶食, 无饥馑之患.” 同时, 考虑到绰墩

农业遗址中,迄今除灌水用的陶罐和陶盆外没有发现大型耕作农具^[13],因此,我们认为:马家浜时期的主要耕作方式是原始的“火耕水耨”,且当地的先民一直沿袭此种耕作方式.所谓的“火耕水耨”是指由于受当时生产工具的限制,先民用火烧水淹的耕作方法清除稻田里的杂草及秸秆,以便水稻的种植.古碳化植物籽粒的发现不仅存在于长江三角洲地区,如北方的甘肃民乐县东灰山、西山坪农业遗址也发现了大量的碳化小麦、大麦、高粱、粟、稷^[14,15],长江中游湖南岳阳坟山堡、临澧胡家屋场农业遗址都发现有碳化稻谷的遗存^[16].那么,这些古代农业土壤上的碳化植物籽粒是怎样形成的呢?Cao等^[12]对绰墩农业遗址古水稻土进行研究,发现古碳化稻粒的固体¹³C-NMR光谱主要在125 ppm化学位移处形成较强的共振峰($1\text{ ppm}=1\times 10^{-6}\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$),表明古碳化稻粒中存在着大量芳香族化合物.亦有研究^[17,18]表明人工碳化后的稻壳、纤维中的芳香族成分显著增加.而Lu等^[19]研究了4000 a前新石器时期的面条,从文章的插图中未发现古面条碳化的迹象.那么,绰墩农业遗址出土的古碳化稻粒是如何产生?可能是古稻粒在自然条件下经腐殖化或微生物作用形成的;也可能是由于古代的耕作方式引起,即人为作用导致的结果.因此,本文对于古碳化稻粒的来源做进一步的研究.

我们通过实验室方法将现代的稻粒(粳稻)在氩气氛围下经一定条件进行氧化,制成现代碳化稻粒,对比古碳化稻粒与不同氧化条件下获得的现代碳化

稻粒的结构特征,分析其组成成分的变化,进而探究古碳化稻粒形成的可能机制.

1 材料与方 法

1.1 遗址概况与材料来源

绰墩农业遗址中心位置位于(31°25'N, 120°50'E),行政区划上属于江苏省昆山市巴城镇(原属正仪镇)绰墩山村,南距正仪镇约2 km,东距昆山市区10.5 km,地处傀儡湖和阳澄湖的狭长带,总面积约为 $40\times 10^4\text{ m}^2$.地面海拔一般在3 m以下^[3].

古碳化稻粒来自于绰墩农业遗址第六次发掘中的古水稻田(见图1),自然条件下风干后储存于真空干燥器中.古碳化稻粒粒型变异较野生稻的大,属于原始栽培稻^[4];经植物蛋白石分析,判定为粳稻^[4].为减小材料的差异性,选用的现代稻粒为太湖地区普遍种植的粳稻.将部分现代水稻分为稻米和稻壳并粉碎以备后用.

1.2 实验方法

采用现代水稻(粳稻)稻粒数颗,放入温控氧化炉中,氧化炉中充入氩气作为保护气(防止因燃烧而难以控温),采用以下4种升温程序获得不同加热强度的碳化稻粒(均由室温匀速升温):

- (1) 在1 h内升至250℃,保持1 h后冷却至室温.
- (2) 在1 h内升至300℃,保持1 h后冷却至室温.
- (3) 在2 h内升至200℃,保持1 h后,在1 h内

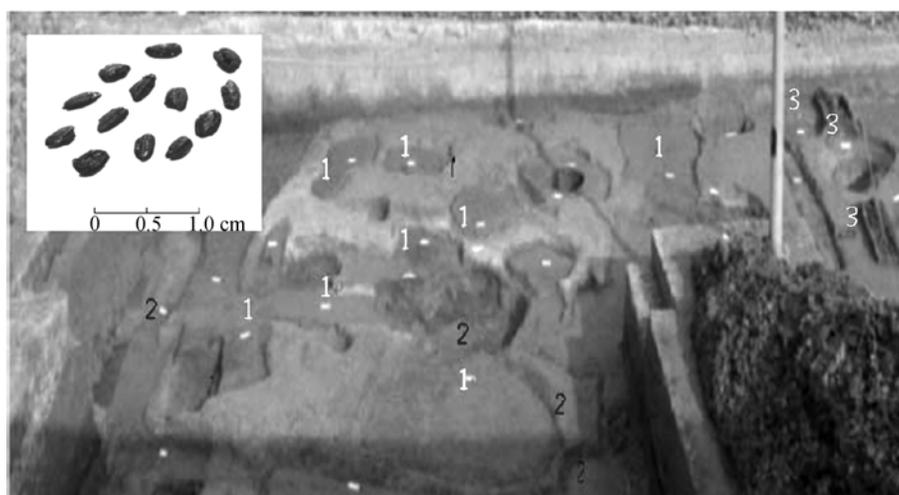


图1 绰墩农业遗址的水田分布图(引自文献^[8])

1 为水田,2 为田埂及灌/排水沟、水井,3 为古人骨

升至 300℃ 冷却至室温。

(4) 在 2 h 内升至 200℃, 保持 1 h 后, 在 1 h 内升至 300℃ 冷却至室温, 然后, 在 1 h 内匀速升温至 150℃, 保持 1 h, 再匀速升温至 300℃, 在 300℃ 的条件下维持 1 h 后冷却至室温。

经以上程序(1)~(4)处理所得的现代碳化稻粒分别记为 P1, P2, P3 与 P4, 同时粉碎研磨备用。

(i) 热重(TG)和微商热重(DTG)分析. 采用 Perkin-Elmer 型热分析仪在氮气(30 mL·min⁻¹)氛围下测定, 样品用量~2.5 mg. 升温速度 20℃·min⁻¹, 从 20℃ 加热至 700℃. 记录失重曲线, 并进行求导。

(ii) 傅里叶红外光谱(FT-IR). 用 KBr 压片法在 Nexus870 型傅里叶红外光谱仪上测定红外光谱, 将 1 mg 之前准备的样品粉末与 400 mg 溴化钾混合压片, 以 KBr 为空白扣除背景值. 扫描范围为 4000~400 cm⁻¹.

(iii) CP/MAS-¹³C-NMR. 采用 Bruker MSL300 型核磁共振仪对样品进行固态魔角旋转测定. 其中, 观察频率为 75.47 MHz, 谱宽 50 kHz, 400 数据点, 累加 18000 次。

2 结果与讨论

2.1 古碳化稻粒与现代(碳化)稻粒的热重分析

古碳化稻粒与现代(碳化)稻粒的 TG-DTG 曲线如图 2 所示. 室温至 700℃ 的变化过程中, 古碳化稻粒与现代(碳化)稻粒的失重方式、失重量最大值及最大失重量发生的温度存在差异. 当温度达 700℃ 时, 现代稻粒、P2, P3, P4 及古碳化稻粒物质损失分别为 66.6%, 72.2%, 38.8%, 40.7%, 49.7%. 其中现代稻粒与 P2 的 TG 峰形相似, 而 P3, P4 与古碳化稻粒的 TG 峰形较为一致. 现代稻粒的物质损失量与 Mansaray 等^[20]在氮气中(其余条件相同)氧化所得的稻壳的失重量及 TG 峰形相近. 而在 700℃ 后, P3, P4 及古稻粒仍有物质损失, 说明其中含有高温氧化的物质存在。

现代稻粒的 DTG 曲线(图 2)分别在 63, 312 和 365℃ 出现 3 个明显的失重峰; 而古碳化稻粒在 62, 442, 525, 576~583 以及 688℃ 出现或大或小的失重峰. 其中, 古碳化稻粒与现代稻粒在低温区出现的失重峰(62, 63℃)实质是一个干燥阶段, 主要是稻粒的吸湿

水(物理吸附、表面张力结合)及其他吸附物质的蒸发损失造成. 现代稻粒在较低的温度区 312℃(小峰)和 365℃(主峰)处形成失重峰, 且相互重叠, 同 Mansaray 和 Hu 等^[20,21]所得稻壳的 DTG 曲线形状一致, 与其他木质、纤维材料的也较为相似^[22,23]. 312℃(小峰)处的物质损失是纤维素和半纤维素中挥发性物质的释放, 因为纤维素较不稳定; 365℃(主峰)为木质素降解形成^[24]; 此后, 现代稻粒随温度的升高亦有少量的物质损失, 与木质素降解产物的燃烧相关. 而古碳化稻粒的失重峰较多, 在相对较高的温度下: 442℃ (小峰)由木质素氧化(燃烧)产生的二级结构的降解产生, 525℃(小峰)、576~583℃ 间(宽峰)和 688℃(较大的峰)的失重主要是由于碳化产生的一些结构比较致密的、化学结构相对比较稳定的物质氧化(燃烧)分解造成^[25,26], 例如: 在 576~583℃ 间的失重可能是稠环芳香族化合物氧化(燃烧)分解的结果. 碳化后的有机质的热稳定性增加^[26], 从古碳化稻粒物质损失发生在较高的温度也体现了这一点. 对于现代碳化稻粒, P2 与现代稻粒的 DTG 曲线较接近, 但其在 323.5℃ 附近只形成一个强的失重峰, 可能是其中的纤维素及木质素在较低温度降解后, 使碳化后的稻粒中的成分相对均匀; P3, P4 与古碳化稻粒的 DTG 曲线相近, 但较高温度时, 最大失重峰产生时的温度不同, 表现为: P3<P4<古碳化稻粒。

从以上分析可以得出古碳化稻粒与现代稻粒在失重特点上的异同点: 古碳化稻粒与现代稻粒均有

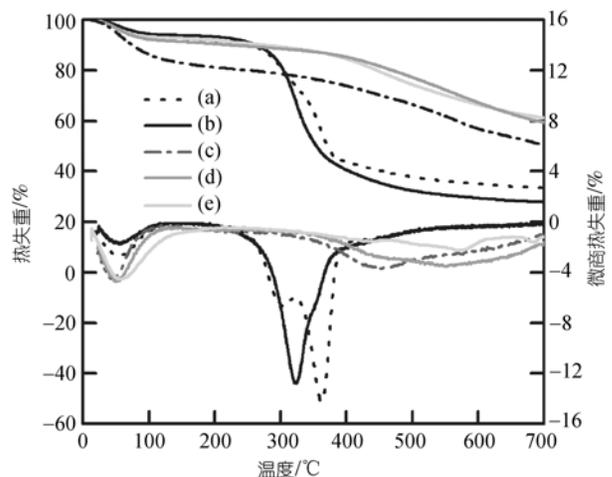


图 2 古碳化稻粒与现代(碳化)稻粒的 TG-DTG 曲线
(a) 现代稻粒; (b) P2; (c) P3; (d) P4; (e) 古碳化稻粒

明显的水失重峰且失重量有一定差异;古碳化稻粒缺少淀粉、纤维素氧化的失重峰,而现代稻粒则未能检出稠环芳香族化合物的氧化.同时,经人工碳化的现代稻粒,随加热强度的增加其失重方式越接近于古碳化稻粒.

2.2 古碳化稻粒及现代(碳化)稻粒的 FT-IR 分析

由古碳化稻粒及现代(碳化)稻粒的 FT-IR(图 3)可看出:现代稻米、稻壳吸收峰相似并且较复杂,分别在波数为 3500~3300, 2940~2850, 1660~1650, 1090~1020 cm^{-1} 处有明显的吸收.峰形与 Wang 等^[27]研究中的稻草红外光谱较一致. 3310 cm^{-1} (米)、3420 cm^{-1} (壳) [较大的宽峰]处主要为蛋白、脂肪类成分或者水分的 H-N, H-O 振动引起的吸收峰,对于现代稻壳此部分可能有硅烷醇^[28]; 2930 cm^{-1} 附近较大的峰为脂肪类成分中 CH_2 和 CH_3 中 C—H 对称及不对称振动引起的吸收峰; 1740 cm^{-1} 处较小的肩峰为碳水化合物中的糖醛酸类物质的羧基官能团中 C=O 振动引起的吸收峰; 1660~1650 cm^{-1} 附近较大的峰由不饱和烃或芳香环中 C=C 振动引起; 1090 cm^{-1} (壳)、1020 cm^{-1} (米)附近主要是 C—H, C—O 伸缩或纤维素中的 C—OH 弯曲振动峰,考虑到稻壳中存在大量的硅氧化物,结合 808 cm^{-1} 的小峰,此处可能也有 Si—O 的不对称与对称伸缩^[28]. 综上所述: C—H、脂肪族 C—C 和芳香族 C=C 及羧基、羰基振动表明稻粒中主要存在纤维素、半纤维素及木质素等成分. 这些吸收峰主要表现为: 3400 cm^{-1} 附近的宽峰的强度(米<稻壳),预示在稻壳中的 O—H 和 H—N 类成分富于稻米,即稻壳中的水、酸和蛋白质的含量要远远大于稻米^[29];另外,在 1740 cm^{-1} 处稻壳为一小峰,而稻米仅为一肩峰,说明在稻壳中的 C=O 振动较强,这可能是构成稻壳物质的糖醛酸多于稻米;同样,在 1650 cm^{-1} 附近 C=C 振动产生的吸收峰稻壳也有略强于稻米的趋势,意味着稻壳中木质素类成分可能富于稻米.

古碳化稻粒的红外光谱:相对于稻壳、稻米,古碳化稻粒的红外光谱较为简单. 3150 cm^{-1} 处较宽吸收峰为 C—H、脂肪族 C—C 和芳香族 C=C,及羧基、羰基振动的交叠,因此很难明确其归属; 1560 cm^{-1} 附近为 C=C 振动产生的强吸收峰,表明芳环结构的增加; 1370 cm^{-1} 附近为羧基上的不对称伸缩振动或 C—OH

的变形振动峰. 古碳化稻粒红外光谱的峰形与 Wang 等^[27]研究中碳化稻草的红外光谱较相似. 同样,与 Worasuwannarak 等^[30]得到的木质素-纤维素混合物经 400 °C 高温分解后的红外光谱图相似,与原来的样品相比,经高温处理的木质素-纤维素混合物—OH 官能团及脂肪族 C—H 显著减少.

现代碳化稻粒的红外光谱图如图 3 所示. P2 与现代稻米、稻壳的红外图谱相似,表明在相对较低的加热强度下,现代稻粒的成分变化不明显,从以上的热重分析结果也得到验证; P3, P4 与古碳化稻粒的图谱比较接近,但相应位置峰的相对强度有所不同,尤其在 2930 cm^{-1} 附近, P3, P4 仍有一定的吸收强度,表明其中仍有脂肪类成分.

对比古碳化稻与现代稻粒(壳、米)的红外光谱可以认为:在古碳化稻粒中有非常强的 C=C 振动引起的吸收峰,说明较现代稻粒,古碳化稻粒中存在着较多的芳核结构,而 O—H 和 C—H 振动则比现代稻粒弱. 结合热重分析的结果可以认为古碳化稻粒中具有较高含量的稠环芳香化合物. 因此,通过热重、红外光谱分析,我们可以明确古碳化稻粒与现代稻粒在物质组成上的差异. 同时,也发现通过人为氧化过程可能得到与古碳化稻粒结构特征相似的现代碳

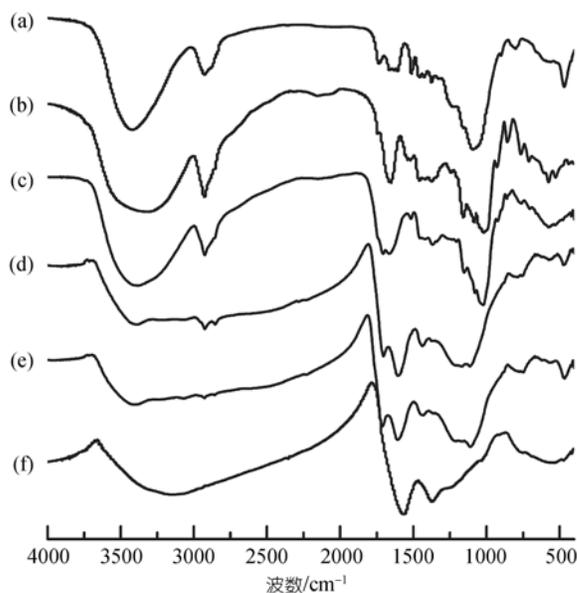


图 3 古碳化稻粒及现代(碳化)稻粒的 FT-IR
(a) 现代稻壳; (b) 现代稻米; (c) P2; (d) P3; (e) P4; (f) 古碳化稻粒

化稻粒, 为进一步确定此猜想及 FT-IR 只能得出碳化稻粒的表面化学性质, 而不能给出其内部性质, 我们利用 CP/MAS-¹³C-NMR 手段研究了现代(碳化)稻粒与古碳化稻粒的结构特征.

2.3 古碳化稻粒与现代(碳化)稻粒的 CP/MAS-¹³C-NMR

不同加热条件下形成的现代(碳化)稻粒及古碳化稻粒的CP/MAS-¹³C-NMR图谱如图 4 所示. 图谱依据化学位移可分为 3 大区域: 脂肪族碳区的跨度为 0~110 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 其中, 烷基碳(0~50 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)主要与链烷烃类物质有关, 烷氧基碳(50~110 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)的振动主要代表了碳水化合物类物质的贡献; 110~160 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 为芳香族碳区, 主要为芳香族的 C—C 和 C—H (110~140 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)及 C—O 和 C—N(140~160 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)中碳的振动; 160~220 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 为羧基、酰胺及酯碳(160~190 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)和羰基碳(190~220 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)^[31~33]. P1 与现代稻粒的图谱较为相似, 29 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 附近为脂肪族碳长链中亚甲基(植物脂类物质及蜡质)的特征信号峰; 72 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 附近为碳水化合物碳(如糖类中的 C₆)和质子化的环状碳(如木质素的甲氧基)的特征信号峰; 129 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (主要为总芳香碳信号)与 151~154 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (酚类信号)归属于芳香族碳信号; 174 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 处为羧基碳

信号. 与现代稻粒相比, P1 的碳水化合物成分含量降低, 而芳香族成分和脂肪族成分的含量明显增加. P2, P3 及 P4 与古碳化稻粒的图谱形状较为一致, 信号峰主要在 29, 129 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 附近, 并且峰强有如下的趋势: 29 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 附近, P2>P3>P4>古碳化稻粒; 129 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 附近, P2<P3<P4<古碳化稻粒. 并且整个光谱图中, 151~154 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 处化学位移的峰强有如下的规律: P1>现代稻粒, 而 P2>P3>P4>古碳化稻粒. 这可能是: 在碳化过程中, 酚类物质充当了中间体的角色, 在碳化温度较低时, 苯酚类物质大量的生成, 随着碳化温度的升高及时间的增加, 苯酚类物质通过脱羟基作用形成更稳定的芳香族化合物. 此现象在 Baldock 等^[34]热改性的红松木中也有所显示: 经热处理的红松木的固体 CP-¹³C-NMR 图谱中, 含氧芳香族共振峰由在 200℃ 的 148 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 转变成 250℃ 的 150 和 160 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 的混合峰, 到 300℃ 时则变成占主导的 157 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 而最后的 157 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 共振峰在 350℃ 时变得不太清晰. Cao 等^[12]研究绰墩遗址古代碳化稻粒的固体核磁共振, 在 125 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 处有强烈的归属于烯烃或芳香化合物的信号峰, 峰形与本文中的基本一致. Martins 等^[17]通过低温(<500℃)转化的稻壳的 ¹³C-NMR 图谱表现为在 126 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 附近有一归属于

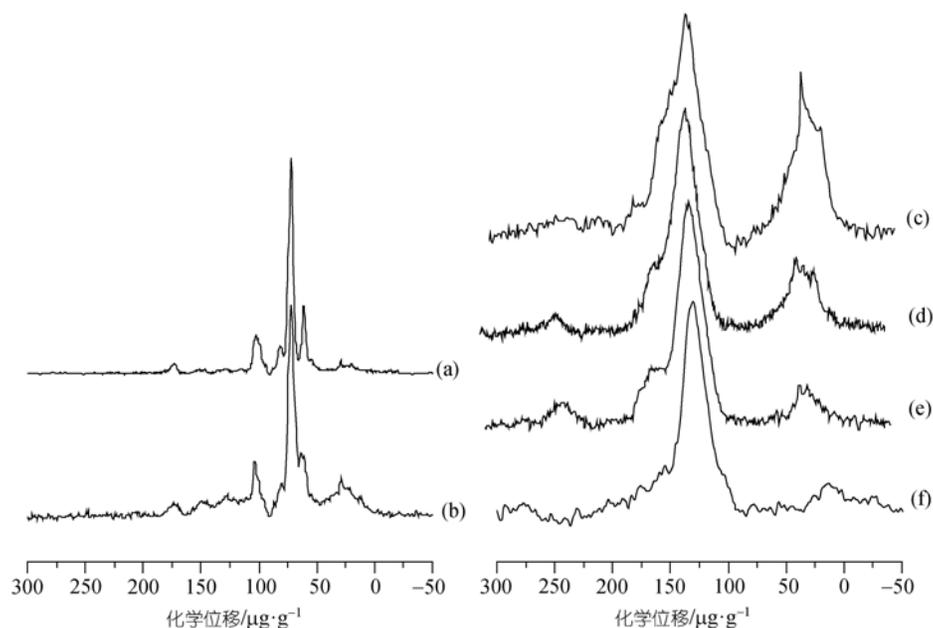


图 4 现代(碳化)稻粒及古碳化稻粒的 CP/MAS-¹³C-NMR 图谱

(a) 现代稻粒; (b) P1; (c) P2; (d) P3; (e) P4; (f) 古碳化稻粒

芳香碳的主峰,与古碳化稻粒的图谱相近.也有研究^[18]表明随着温度的升高,碳化纤维的芳香族成分增加而脂肪族成分明显减少. Freitas 等^[35]利用 CP/MAS-¹³C-NMR 研究稻壳发现,碳化程度(温度)的提高使得稻壳中的芳香族成分显著增加.分析结果表明随氧化时间的增加和温度的提高现代稻粒中碳水化合物和脂肪族成分逐渐降低,芳香族成分的含量明显增加;当温度高达一定程度,碳化稻粒中的芳香族成分增加明显,而碳水化合物消失、脂肪族成分显著减小.现代稻粒经人为氧化表现出芳香族成分累积的现象,并趋于与古碳化稻粒结构特征一致.结合以上热重、红外光谱分析结果,因此,我们认为通过人为氧化可以使现代碳化稻粒碳化成古碳化稻粒的结构特征.考虑到绰墩农业遗址当时的农耕制度中火的使用,出土的古碳化稻粒可能是不完全燃烧的产物,即来源于“火耕水耨”的古农耕制度.在该地域出土了大量的古碳化稻粒,说明当时的农业已经形成了一定的规模.至于稻粒能否通过腐殖化过程或微生物作用形成绰墩农业遗址出土的古碳化稻粒的形态和结构特征,我们缺少相关的直接的实验依据.

为更好地认识古碳化稻粒形成的机制,对绰墩古农业遗址的古代、现代水稻土中有机质的 CP/MAS-¹³C-NMR 图谱(图 5)进行了比较,发现古代、现代水稻土有机质组成相似,均在脂肪族碳(28,

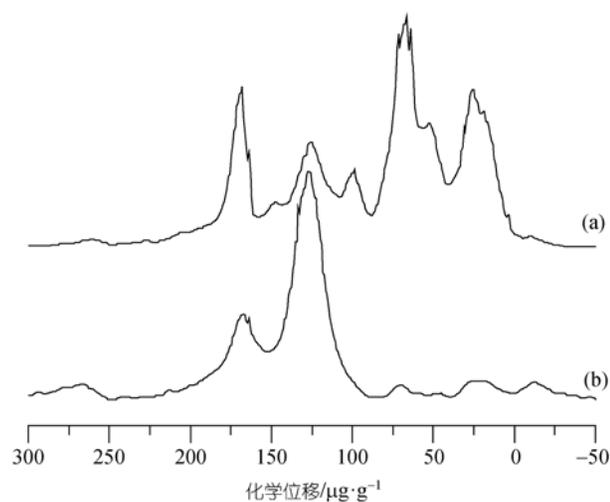


图 5 古代和现代水稻土有机质的 CP/MAS-¹³C-NMR 图谱
(a) 现代水稻土; (b) 古水稻土, (b) 图谱引自文献^[12]

55 和 72 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 、芳香族碳(129 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)及羧基碳(172 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)区域出峰,而较之古水稻土有机质,现代水稻土有机质还在 104, 152 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 处出峰.对比两者的差异,可以看出,现代水稻土有机质中脂肪族成分含量显著高于古水稻土有机质,而芳香族成分却明显低于古水稻土有机质. Kavdr 等^[36]用 CP/MAS-¹³C-NMR 研究森林野火对土壤有机质的影响,表明:随着野火发生的时间越近,其土壤有机质表现出较高的腐殖化度. González-Pérez 等^[37]在关于火对有机质影响的综述中利用固体 ¹³C-NMR 比较了燃烧过的及未经燃烧影响的森林土壤,所得的图谱与本文十分接近,燃烧影响的森林土壤的有机质以芳香族成分为主,而未经燃烧影响的土壤有机质则仍然以脂肪族为主导成分.李久海等^[10]研究绰墩农业遗址古水稻土中多环芳烃的分布特征时发现,经多环芳烃化合物比例判定,古水稻土中的多环芳烃与水稻秸秆焚烧有关.

由以上分析表明:现代水稻土有机质中含有的碳素为脂肪族碳、碳水化合物碳和羧基碳以及芳香族碳,并从含量上来看主要是以碳水化合物和脂肪族碳为主.而古水稻土有机质中仅出现 2 个明显的碳形态,即芳香族碳和羧基碳,并以芳香族碳为主要的碳类型;对比古碳化稻粒、现代碳化稻粒和古水稻土有机质的 CP/MAS-¹³C-NMR,三者的主要碳均以芳香族碳为主,这可能也预示着古碳化稻粒可能历经了一个燃烧过程,并且这个过程影响着土壤有机质的结构组成.而此对古土壤有机质组成、土壤碳的稳定性以及与污染物相互作用等环境学上的意义产生何种影响,将通过深入研究古水稻土与现代水稻土有机质加以揭示.

3 结论

从 FT-IR 得出古碳化稻粒与现代稻粒相比,具有较高含量的共轭 C=C 即芳香族化合物,与一些经高温氧化分解的木质纤维材料如稻壳、纤维素与木质素的混合物所得的 FT-IR 光谱较为相近.古碳化稻粒的热重分析与现代稻粒相比,在较高的温度区域形成较复杂的失重峰,主要是由一些结构比较致密的、化学结构相对比较稳定的经碳化产生的物质氧化(燃烧)分解造成的,尤其是芳香族化合物.现代稻粒经不同

条件氧化后制备的碳化稻粒, 由 CP/MAS-¹³C-NMR 光谱表征得出: 随着氧化时间和温度的增加, 现代碳化稻粒的脂肪族成分不断的减少, 同时伴随芳香族成分的累集; 氧化时间越长和温度越高, 现代碳化稻粒的结构组成越接近古碳化稻粒。结合 FT-IR 光谱、热重分析结果, 说明人为氧化可使现代化稻粒达到古碳化稻粒的结构组成。考虑研究的古碳化稻粒产

生时间——马家浜文明时期, 由于当时的条件限制, 种植水稻采用的是“火耕水耨”的原始耕作方式, 古碳化稻粒可能就是在这种耕作方式下产生的并具有一定的抵抗微生物分解能力而保留下来。因此, 我们认为古碳化稻粒的形成极有可能与燃烧有关, 至于新鲜的稻粒能否在埋藏情况下通过腐殖化过程形成? 目前我们尚没有这方面的直接证据。

致谢 两位匿名审稿专家对文章提出了建设性的意见从而大大地提升了文章的质量, 特此致谢。

参考文献

- 1 王才林, 邹江石, 汤陵华, 等. 太湖流域新石器时期的古稻作. 江苏农业学报, 2000, 16(3): 129—138
- 2 郑云飞, 蒋乐平, 郑建明. 浙江跨湖桥遗址的古稻遗存研究. 中国水稻科学, 2004, 18(2): 119—124
- 3 苏州博物馆, 昆山市文物管理所, 昆山市正仪镇政府. 江苏昆山绰墩遗址第一至第五次发掘简报. 东南文化, 2003, (增刊 1): 1—42
- 4 汤陵华. 绰墩遗址的原始稻作遗存. 东南文化, 2003, (增刊 1): 46—49
- 5 杨用钊, 李富春, 曹志洪, 等. 昆山绰墩古土壤粒度特征及母质判别. 土壤通报, 2007, 38(1): 1—5
- 6 杨用钊, 李富春, 金章东, 等. 绰墩农业遗址中存在中全新世水稻土的新证据. 第四纪研究, 2006, 26(5): 864—871
- 7 李春海, 张钢娅, 杨林章, 等. 绰墩遗址古水稻土孢粉学特征初步研究. 土壤学报, 2006, 43(3): 452—460
- 8 Lu J, Hu Z Y, Cao Z H, et al. Characteristics of soil fertility of buried ancient paddy at Chuodun Site in Yangtze River Delta, China. *Agr Sci in China*, 2006, 5(6): 441—450
- 9 申卫收, 尹睿, 林先贵, 等. 绰墩遗址古水稻土的一些微生物学特性研究. 土壤学报, 2006, 43(5): 814—820
- 10 李久海, 董元华, 曹志洪, 等. 古水稻土中多环芳烃的分布特征及其来源判定. 环境科学, 2006, 27(6): 1235—1239
- 11 李久海, 董元华, 曹志洪, 等. 6000 年以来水稻土剖面中多环芳烃的分布特征及来源初探. 土壤学报, 2007, 44(1): 41—46
- 12 Cao Z H, Ding J L, Hu Z Y, et al. Ancient paddy soils from the Neolithic age in China's Yangtze River Delta. *Naturwissenschaften*, 2006, 93: 232—236 [DOI](#)
- 13 谷建祥. 绰墩遗址马家浜文化时期水稻田. 东南文化. 2003, (增刊 1): 42—45
- 14 李璠, 李敬仪, 卢晔, 等. 甘肃省民乐县东灰山新石器遗址古农业遗存新发现. 农业考古, 1989, 1: 56—69
- 15 李小强, 周新郢, 周杰, 等. 甘肃西山坪遗址生物指标记录的中国最早的农业多样化. 中国科学 D 辑: 地球科学, 2007, 37(7): 934—940
- 16 吴耀利. 中国史前稻作农业的成就. 农业考古, 2005, 1: 33—41
- 17 Martins A F, Cardoso A L, Stahl J A, et al. Low temperature conversion of rice husks, eucalyptus sawdust and peach stones for the production of carbon-like adsorbent. *Bioresour Technol*, 2007, 98: 1095—1100 [DOI](#)
- 18 McGrath T E, Chan W G, Hajaligol M R. Low temperature mechanism for the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons from the pyrolysis of cellulose. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2003, 66: 51—70 [DOI](#)
- 19 Lu H Y, Yang X Y, Ye M L, et al. Millet noodles in Late Neolithic China. *Nature*, 2005, 437: 967—968 [DOI](#)
- 20 Mansaray K G, Ghaly A E. Thermal degradation of rice husks in nitrogen atmosphere. *Bioresour Technol*, 1998, 65: 13—20 [DOI](#)
- 21 Hu S, Andreas J, Xu M H. Kinetic study of Chinese biomass slow pyrolysis: comparison of different kinetic models. *Fuel*, 2007, 86: 2778—2788 [DOI](#)
- 22 Liou T H. Evolution of chemistry and morphology during the carbonization and combustion of rice husk. *Carbon*, 2004, 42: 785—794 [DOI](#)
- 23 Elizalde-González M P, Hernández-Montoya V. Characterization of mango pit as raw material in the preparation of activated carbon for wastewater treatment. *Biochem Eng J*, 2007, 36(3): 230—238 [DOI](#)
- 24 Orfao J J M, Antunes F J A, Figueiredo J L. Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials——three independent reactions model. *Fuel*,

- 1999, 78: 349—358[DOI]
- 25 Cao N Z, Darmstadt H, Soutric F. Thermogravimetric study on the steam activation of charcoals obtained by vacuum and atmospheric pyrolysis of softwood. *Carbon*, 2002, 40: 471—479[DOI]
- 26 Leifeld J. Thermal stability of black carbon characterised by oxidative differential scanning calorimetry. *Org Geochem*, 2007, 38: 112—127[DOI]
- 27 Wang S L, Tzou Y M, Lu Y H, et al. Removal of 3-chlorophenol from water using rice-straw-based carbon. *J Hazard Mater*, 2007, 147: 313—318[DOI]
- 28 Guo Y P, David A. Activated carbons prepared from rice hull by one-step phosphoric acid activation. *Micropor Mesopor Mater*, 2007, 100: 12—19[DOI]
- 29 于永红, 朱智伟, 程方民. 稻米的脂肪. *中国稻米*, 2006, 3: 12—13
- 30 Worasuwannarak N, Sonobe T, Anthapanichakoon W. Pyrolysis behaviors of rice straw, rice husk, and corncob by TG-MS technique. *J Anal Appl Pyrol*, 2007, 78: 265—271[DOI]
- 31 Knicker H, Scaroni A W, Hatcher P G. ^{13}C and ^{15}N NMR spectroscopic investigation on the formation of fossil algal residues. *Org Geochem*, 1996, 24 (6-7): 661—669[DOI]
- 32 KÖigel-Knabner I. ^{13}C and ^{15}N NMR spectroscopy as a tool in soil organic matter studies. *Geoderma*, 1997, 80: 243—270[DOI]
- 33 Knicker H, González-Vila F J, Polvillo O, et al. Fire-induced transformation of C- and N-forms in different organic soil fractions from a Dystric Cambisol under a Mediterranean pine forest (*Pinus pinaster*). *Soil Biol Biochem*, 2005, 37: 701—718[DOI]
- 34 Baldock J A, Smernik R J. Chemical composition and bioavailability of thermally altered *Pinus resinosa* (Red pine) wood. *Org Geochem*, 2002, 33: 1093—1109[DOI]
- 35 Freitas J C C, Bonagamb T J, Emmerich F G. Investigation of biomass- and polymer-based carbon materials using ^{13}C high-resolution solid-state NMR. *Carbon*, 2001, 39: 535—545[DOI]
- 36 Kavdr Y, Ekinci H, Yüksel O, et al. Soil aggregate stability and ^{13}C CP/MAS-NMR assessment of organic matter in soils influenced by forest wildfires in Çanakkale, Turkey. *Geoderma*, 2005, 129(3-4): 219—229[DOI]
- 37 González-Pérez J A, González-Vila F J, Almendros G. The effect of fire on soil organic matter—a review. *Environ Int*, 2004, 30: 855—870[DOI]