

不同纬度地区植物中正构烷烃及其同位素组成

段毅, 吴保祥, 徐丽, 张晓莉, 何金先

中国科学院地质与地球物理研究所油气资源研究重点实验室, 兰州, 730000

内容提要:本文应用 GC-MS 和 GC-TC-IRMS 同位素分析技术, 对我国北部柴达木盆地花土沟至南部广西南宁 5 个地区草、芦苇和树叶 3 类植物中正构烷烃及其碳氢同位素进行了分析。结果显示了不同纬度地区植物中正构烷烃碳数分布在 $C_{15} \sim C_{35}$ 之间, 呈单峰型分布, 主峰碳数为 C_{27} 、 C_{29} 和 C_{31} ; CPI 值分布在 3.49~17.25 之间, 平均值是草 < 芦苇 < 树叶; ACL 值为 26.24~30.26, 平均值是草 > 芦苇 > 树叶。研究发现, 随着植物生长地区纬度的增高和年平均气温的降低, 植物中正构烷烃主峰碳数、CPI 值、ACL 值都降低, 并且纬度每增加 1° , 草、芦苇和树叶中 ACL 值分别减少 0.08、0.22 和 0.36; 气温每增加 1°C , 草、芦苇和树叶中 ACL 值分别增加 0.04、0.24 和 0.20。研究样品中 C_{27} 和 C_{29} 正构烷烃的 $\delta^{13}\text{C}$ 值分布在 $-25.3\text{‰} \sim -35.5\text{‰}$ 之间, 草具有相对轻的碳同位素组成; C_{27} 和 C_{29} 正构烷烃碳同位素组成与环境因子(如纬度和温度)之间的相关性, 在这次研究中没有观察到。样品中 C_{27} 和 C_{29} 正构烷烃 δD 值分布在 $-132.1\text{‰} \sim -192.6\text{‰}$ 之间, 草具有相对轻的氢同位素组成。随着纬度增加和气温降低, 草和树叶中 C_{27} 和 C_{29} 正构烷烃富集轻同位素。因此, 可以应用草、芦苇和树叶中正构烷烃主峰碳数、CPI 值和 ACL 值以及草、树叶中 C_{27} 、 C_{29} 正构烷烃 δD 值指示环境特征。

关键词: 植物; 正构烷烃分布; 同位素组成; 环境因子

一般来说, 长链正构烷烃主要来自陆地高等植物(Eglinton and Hamilton, 1967; Rieley et al., 1991)。它们由于抗生物降解能力强, 则普遍存在于各类地质样品中(如土壤、沉积物、大气尘埃和化石燃料)。在这些样品中, 长链正构烷烃的组成受母源(植物)形成环境和有机质演化的影响(Poynter et al., 1989; Poynter and Eglinton, 1990; Simoneit et al., 1991; Chikaraishi and Naraoka, 2007)。因此, 长链正构烷烃作为生物标志化合物指示有机质来源、演化(Cranwell, 1973; Meyers, 2003; Pancost and Boot, 2004; Duan et al., 1998)和古环境(Pancost and Boot, 2004; Collister et al., 1993; Ohkouchi et al., 1997; Simoneit et al., 1991; Volkman et al., 1983), 并且它们的主峰碳数、碳优势指数 CPI 值和平均碳链长度 ACL 值用作有效的指标(Cranwell, 1973; Cranwell et al., 1987; Simoneit et al., 1991; Duan, 2000; Rommerskirchen et al., 2003)。可是, 这种应用研究完全依赖于长链正构烷烃组成与植物种类及其生长环境条件关系研究的积累。

单体正构烷烃稳定碳氢同位素分析(Hayes et al., 1990; Sessions et al., 2001)已经成功地用来研究地质样品中有机质来源(Rieley et al., 1991; Lichtfouse et al., 1994; Duan et al., 1996; Freeman and Colarusso, 2001; Duan and Wang, 2002; Dahl et al., 2005; Huang et al., 2006; Chikaraishi and Naraoka, 2006)及研究地区古环境(Xie et al., 2000; Huang et al., 2002; Saches et al., 2004; Smith and Freeman, 2006; Sessions, 2006)。为了这种应用研究, 已经对植物中长链正构烷烃的碳氢同位素进行了许多研究(Rieley et al., 1991, 1993; Collister et al., 1994; Chikaraishi et al., 2004; Duan et al., 2005; Bi et al., 2005; Sessions, 2006; Lockheart et al., 1997; Chikaraishi and Naraoka, 2007; Pedentchouk et al., 2008)。研究结果指示了 C_3 和 C_4 植物的碳氢同位素存在着差别(Collister et al., 1994; Chikaraishi et al., 2004; Bi et al., 2005; Smith and Freeman, 2006), 并且在 C_3 中不同类型植物的碳氢同位素差别也显著(Chikaraishi et al., 2004; Pedentchouk et al., 2008)。植物中长链正构烷烃的碳氢同位素组成与生物合成

注: 本文为国家自然科学基金项目(编号 40772069 和 40872092)和国家“973”项目(编号 2005CB422105)资助成果。

收稿日期: 2009-09-18; 改回日期: 2010-12-02; 责任编辑: 周健。

作者简介: 段毅, 男, 博士。现为中国科学院兰州地质研究所研究员, 博士生导师, 主要从事油气地球化学和有机地球化学研究。通讯地址: 730000, 兰州市东岗西路 382 号; Email: Duany@ns.lzb.ac.cn。

过程中同位素分馏作用密切相关 (Hayes, 1993; Chikaraishi et al., 2004);同时,植物中长链正构烷烃的氢同位素组成反映了植物生长地区降水中氢同位素和蒸发作用引起的重同位素富集 (Smith and Freeman, 2006; Sachse et al., 2006)。可是,植物中正构烷烃的碳氢同位素组成与纬度、温度等环境因素的关系研究都是有限的 (Smith and Freeman, 2006; Sachse et al., 2006),而这种研究为地质样品中正构烷烃同位素的古环境研究提供了依据。

本文应用 GC-MS 和 GC-TC-IRMS 同位素分析技术,对草、芦苇和树叶 3 类植物单体正构烷烃及其碳氢同位素进行了分析。这些样品分布在我国北纬 22°~39°范围的 5 个地区,这些地区具有不同的气温条件。研究了这些植物中正构烷烃及其碳氢同位素的组成与植物种类和纬度、气温等自然因素的关系。这些研究结果为植物中正构烷烃组成及其碳氢同位素分布规律的认识及其应用研究提供了重要的基础资料。

1 样品与分析

研究样品包括草、芦苇和树叶 3 类植物,采自柴达木盆地花土沟地区盐沼环境、四川若尔盖草原、杭州西湖沿岸、云南滇池沿岸和广西南宁(图 1 和表 1)。这些样品于 2001 年至 2005 年在春天至夏季采集,均为新鲜植物叶。植物样品首先进行了挑选,除

去杂物,并用自来水冲洗,最后用蒸馏水冲洗,然后在室温下自然凉干并粉碎,冷冻保存至分析。粉碎的植物叶样品用二氯甲烷-甲醇(2:1)溶剂进行索氏抽提。抽提物过滤后蒸发至干,用氧化铝/硅胶柱色谱进行分离,饱和烃馏分用正己烷冲洗,芳烃用二氯甲烷冲洗,酮馏分用正己烷+10%乙酸乙酯冲洗,醇馏分用正己烷+20%乙酸乙酯冲洗,最后用甲醇冲洗。

饱和烃馏分用美国安捷伦科技公司(Agilent)制造的色谱-质谱联用仪(GC-MS)进行分析鉴定。MS 为 5973N,离子源温度为 250℃,电离电压为 70 eV。GC 为 6890N,色谱柱为 HP-5(30 m×0.32 mm),固定相涂膜厚度 0.25 μm,载气为 He,起始温度 80℃,以 4℃/min 升温至少 300℃,然后恒温 30 min。

饱和烃馏分在气相色谱-高温热转变-同位素比值质谱仪(GC-TC-IRMS)上进行了单体正构烷烃碳和氢同位素测定。气相色谱仪为 Finnigan Combustion III 型,同位素比值质谱仪为 Delta plus XP 型,它们之间的高温热转变装置由 GC-C III 接口连接。单个化合物氢同位素测定是,单个化合物经气相色谱分离后依次进入热解炉装置,并在 1440℃下定量分解转换为 H₂。然后 H₂进入同位素比值质谱仪进行氢同位素组成的测定。色谱柱为 SE-54(60 m×0.32 mm i. d. ×0.25 μm)型熔融石英毛细

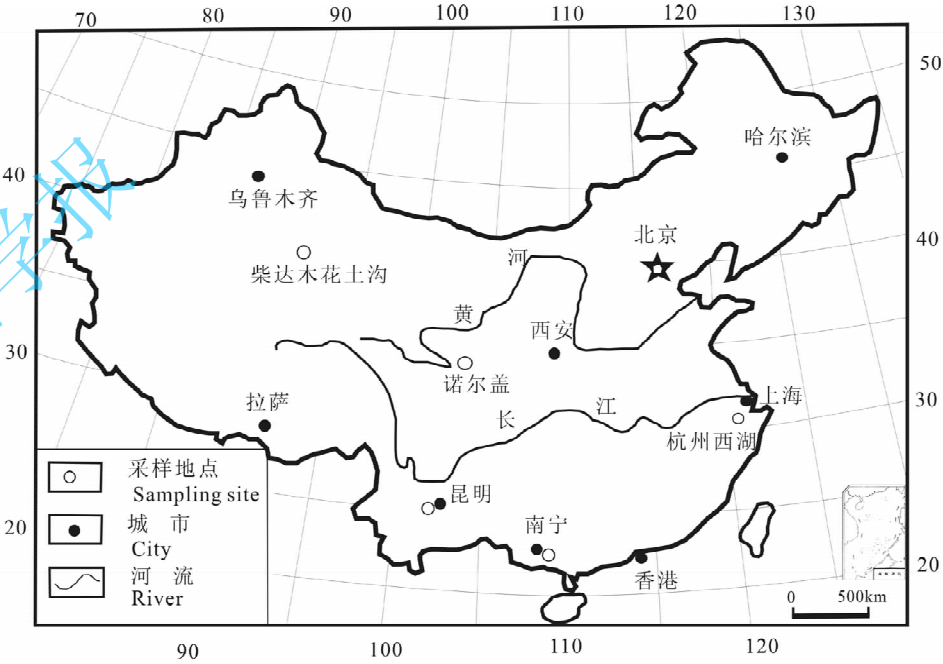


图 1 采样位置图
Fig. 1 Collection sites for the studied

表 1 样品基本情况

Table 1 Basic parameters for the studied samples

样号	地区	植物	拉丁文名	纬度(°N)	经度(°E)	海拔 (m)	年平均 气温(℃)	年平均降 雨量(mm)
CPL	柴达木盆地	盐沼芦苇	<i>Phragmites australis</i> (Cav.) Trin. ex Steud.	38°31′	91°30′	3000	7.1	200
RP-1	若尔盖草原	西藏蒿草	<i>K. Tibetica</i>	33°62′	102°84′	3300	1.1	710
RP-4	若尔盖草原	柳树叶	<i>Salix</i> sp	33°62′	102°84′	3300	1.1	710
SP-1	杭州西湖	柳树叶	<i>Salix</i> L.	30°16′	120°12′	77	17.8	1046.5
KP-1	云南滇池	芦苇	<i>Phragmites australis</i> (Cav.) Trin. ex Steud.	25°03′	102°42′	1891	15	985
KP-2	云南滇池	柳树叶	<i>Salix</i> L.	25°03′	102°42′	1891	15	985
KP-3	云南滇池	早熟禾草	<i>Poa</i> L.	25°03′	102°42′	1891	15	985
GP-1	广西南宁	芦苇	<i>Phragmites australis</i> (Cav.) Trin. ex Steud.	22°47′	108°21′	500	21.6	1323.6
GP-2	广西南宁	樟树叶	<i>Cinnamomum</i> Trew.	22°47′	108°21′	500	21.6	1323.6
GP-3	广西南宁	披碱草	<i>Elymus</i> L.	22°47′	108°21′	500	21.6	1323.6

柱,载气为 He,起始温度为 80℃,以 3℃/min 升到 300℃,然后恒温 30 min。质谱通过调谐使 H₃ 因子稳定在 5~10 左右;大约每 6 个样品测定一次 H₃ 因子,以观察仪器的稳定性和保证数据的可靠性。实验中大约 4 次样品分析测定 1 次已知同位素组成的氢同位素标准(使用经典离线燃烧法测定 C₁₄、C₁₆、C₁₈、C₂₃、C₂₈ 和 C₃₂ 共 6 个烷烃化合物),以保证氢同位素数据的重现性和准确性。在每次样品分析中,通过引入已知同位素组成的参考氢气来计算未知样品中单个化合物的氢同位素组成。单个化合物碳同位素测定是单个化合物经气相色谱分离后依次进入氧化炉,并在 840℃ 下定量氧化转换为 CO₂。然后 CO₂ 进入同位素比值质谱仪进行碳同位素组成的测定,并且用已知碳同位素的 CO₂ 作为标准。碳同位素分析的其他条件与氢同位素分析相同。每个样品测定 1~3 次,所有的 δ¹³C 和 δD 值分别相对于 PDB 和 VSMOW 标准,在测定化合物具有良好的色谱分离和适合的强度下,大多数实测正构烷烃碳和氢同位素分析标准偏差分别<0.5‰和<5‰。

2 结果与讨论

2.1 正构烷烃分布

为了认识不同类型植物中正构烷烃的分布特征以及环境因素对正构烷烃分布的影响,我们对北纬 22°~39°不同地区草、芦苇和树叶 3 类植物中正构烷烃进行了分析,结果列于图 2 和表 2。不同地区植物中正构烷烃碳数分布范围在 C₁₅~C₃₅ 之间,呈单峰型分布,主峰碳数为 C₂₇、C₂₉ 和 C₃₁。主峰碳数分布与植物类型有关,草为 C₂₉ 和 C₃₁,芦苇为 C₂₇、

C₂₉ 和 C₃₁,树叶为 C₂₇ 和 C₂₉。这与以前研究认为草本植物为 C₃₁ 和木本植物为 C₂₇、C₂₉ 存在一定的差异(Cranwell, 1973; Cranwell et al., 1987)。我们这次研究发现,同类型植物中正构烷烃主峰碳数分布,与植物生长地区年平均气温有关。如图 3 和表 2 所示,生长地区年平均气温低时(本次研究为 1.1℃),草类植物中正构烷烃主峰碳数可以为 C₂₉;并且,随着生长地区年平均气温升高,芦苇和树叶植物中正构烷烃主峰碳数增高,但是,树叶主峰碳数仍为 C₂₇ 和 C₂₉。芦苇只有生长地区年平均气温在 21.6℃ 以上出现 C₃₁。这些结果说明,环境因素影响同类型植物叶中正构烷烃的分布。对于上述现象的一种解释是气温高和植物生长期长、受光照强,则植物叶为了避免因蒸发使水份损失,要合成高碳数正构烷烃。由于正构烷烃主峰碳数与植物类型有关,所以不同学者利用正构烷烃丰度比值来区别植物类型。例如,利用正构烷烃(C₂₇+C₂₉)/Σ(C₂₃+⋯+C₃₃) 比值估算落叶植被的贡献(Hanisch et al., 2003),用正构烷烃 C₂₉/C₃₁ (Schwark et al., 2002)、C₃₁/(C₂₉+C₃₁) (Schefuss et al., 2003)、C₃₁/(C₂₇+C₂₉+C₃₁) (Zhang et al., 2008) 比值作为草木与树木的贡献指标。考虑到本次研究植物主峰碳数为 C₂₇、C₂₉ 和 C₃₁,我们计算了 C₃₁/(C₂₇+C₂₉+C₃₁) 比值(表 2),结果表明,该比值在草植物中为 0.29~0.54,芦苇植物为 0.03~0.55,树叶植物在 0~0.46 之间。一种发现是 C₃₁/(C₂₇+C₂₉+C₃₁) 比值与植物生长地区年平均气温有关(图 4),草木植物中该比值随着气温升高而增加,当年平均气温高于 21℃ 以上时,芦苇和树叶中该比值与草木植物的类似。

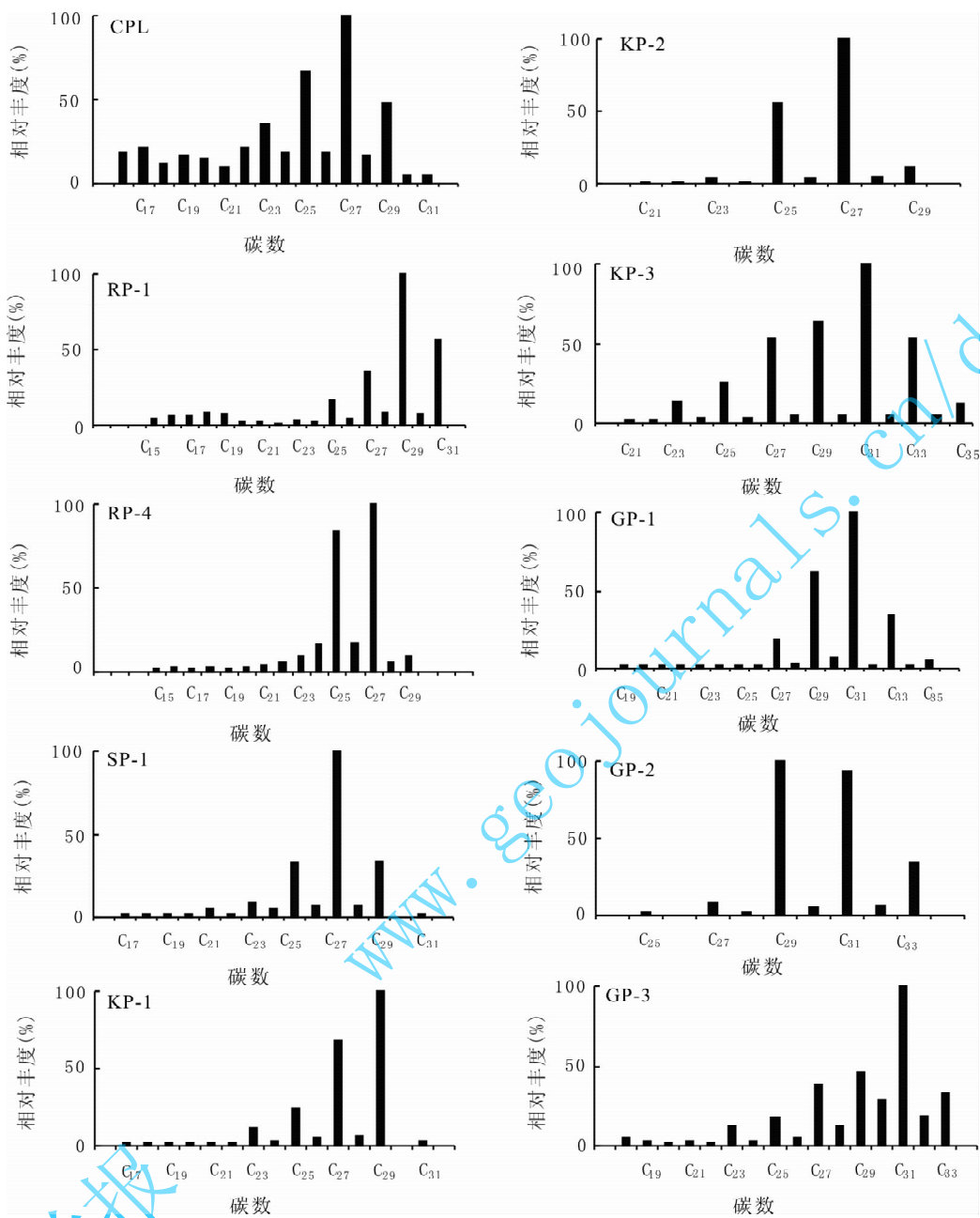


图 2 样品中正构烷烃分布图

Fig. 2 Histograms of the molecular distributions of *n*-alkanes in the studied samples

陆生高等植物中正构烷烃具有强的奇碳数优势 (Rieley et al. ,1991; Collister et al. ,1994, Duan and Ma, 2001), 因此植物中正构烷烃碳优势指数 CPI 值可以指示有机质的来源 (Volkman et al. , 1983; Simoneit et al. ,1991; Duan, 2000)。研究样品中 CPI 值在草植物中为 3.49~12.76, 芦苇为 4.55~14.98, 树叶为 6.43~17.25, 它们的平均值分别为 8.51、11.17 和 13.27, 草<芦苇<树叶。但是, 植物中正构烷烃 CPI 值似乎受其生长地区年平均气温和纬度的影响。如图 5 所示, 气温低于 10℃

时, 植物 CPI 值小于 10; 除 GP-3 样品外, 样品中高温地区植物 CPI 值大于 10; 随着纬度增高, 除 GP-3 样品外, 植物中正构烷烃 CPI 值具有减少的趋势 (图 6)。这就说明, 高温地区植物叶要合成更多的奇碳数正构烷烃。

已有的研究认为, 植物中正构烷烃的平均碳链长度 ACL 值与植物的类型及其生长地区环境有关 (Cranwell, 1973; Cranwell et al. , 1987; Schwark et al. , 2002; Huang et al. , 2000; Rommerskirchen et al. , 2003)。我们通过不同纬度地区 3 类植物中

表 2 植物样品中正构烷烃参数和同位素值

Table 2 Parameters and isotopic values of *n*-alkanes in the studied samples

样号	CPL	RP-1	RP-4	SP-1	KP-1	KP-2	KP-3	GP-1	GP-2	GP-3
碳数范围	C ₁₆ ~C ₃₁	C ₁₅ ~C ₃₁	C ₁₅ ~C ₂₉	C ₁₇ ~C ₃₁	C ₁₇ ~C ₃₁	C ₂₁ ~C ₂₉	C ₂₁ ~C ₃₅	C ₁₉ ~C ₃₅	C ₂₅ ~C ₃₃	C ₁₈ ~C ₃₃
主峰碳	C ₂₇	C ₂₉	C ₂₇	C ₂₇	C ₂₉	C ₂₇	C ₃₁	C ₃₁	C ₂₉	C ₃₁
Q 草/植	0.03	0.29	0.00	0.01	0.02	0.00	0.46	0.55	0.46	0.54
CPI	4.55	9.27	6.43	10.69	14.98	18.70	12.76	14.00	17.25	3.49
ACL	26.91	28.88	26.24	27.06	27.83	26.47	29.69	30.35	30.26	29.79
C ₂₇ δ ¹³ C(‰)	-31.8	-35.5	-27.2	-32.2	-35.3	-29.2	-31.9	-27.3	-33.6	-34.5
C ₂₉ δ ¹³ C(‰)	-34.4	-33.8	-31.2	-33.3	-34.2	-30.4	-30.5	-25.3	-33.4	-33.5
C ₂₇ δD(‰)	-142.6	-184	-185.7	-147.6	-157.8	-154.2	-189	-163.6	-149.9	-174.7
C ₂₉ δD(‰)	-155.5	-192.6	-142	-134	-152.1	-145.4	-173.2	-145.9	-132.1	-183.5

注:Q 草/植 = $C_{31}/(C_{27}+C_{29}+C_{31})$; CPI = $[(C_{25}+C_{27}+\cdots+C_{33})/(C_{24}+C_{26}+\cdots+C_{32})+(C_{25}+C_{27}+\cdots+C_{33})/(C_{26}+C_{28}+\cdots+C_{34})]/2$;
ACL = $[25(nC_{25})+27(nC_{27})+29(nC_{29})+31(nC_{31})+33(nC_{33})]/(nC_{25}+nC_{27}+nC_{29}+nC_{31}+nC_{33})$ 。

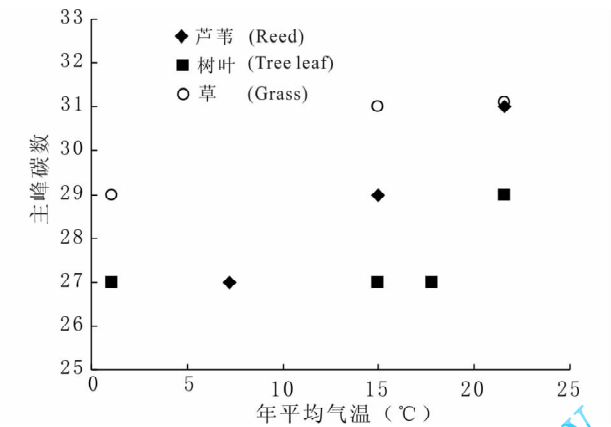


图 3 样品中正构烷烃分布主峰碳数与年平均气温关系图

Fig. 3 Cross plot of C_{max} of *n*-alkanes in the different kinds of plants vs. mean annual temperature

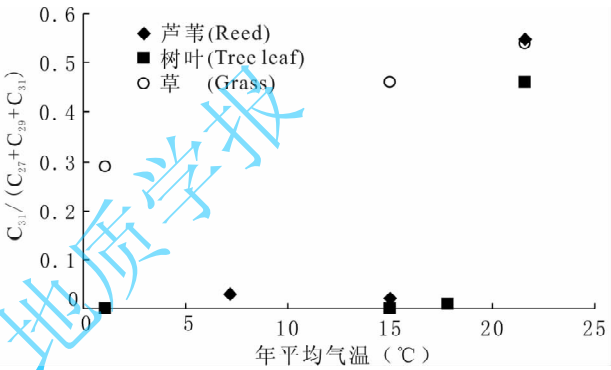


图 4 样品中正构烷烃 $C_{31}/(C_{27}+C_{29}+C_{31})$ 与年平均气温关系图

Fig. 4 Cross plot of $C_{31}/(C_{27}+C_{29}+C_{31})$ of *n*-alkanes in the different kinds of plants vs. mean annual temperature

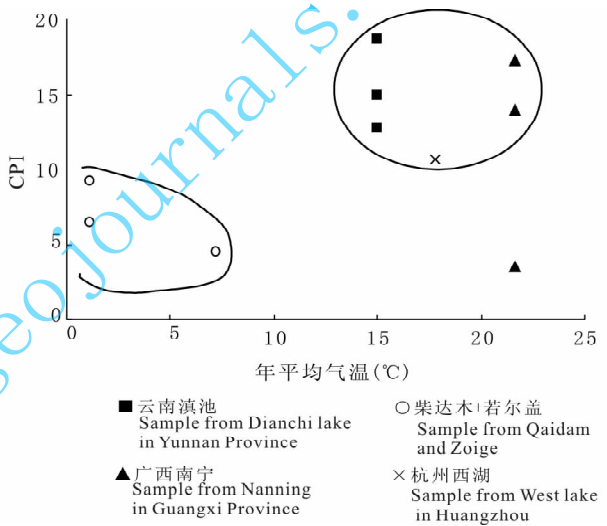


图 5 样品中正构烷烃 CPI 值与年平均气温关系图

Fig. 5 Cross plot of CPI values of *n*-alkanes in the studied samples vs. mean annual temperature

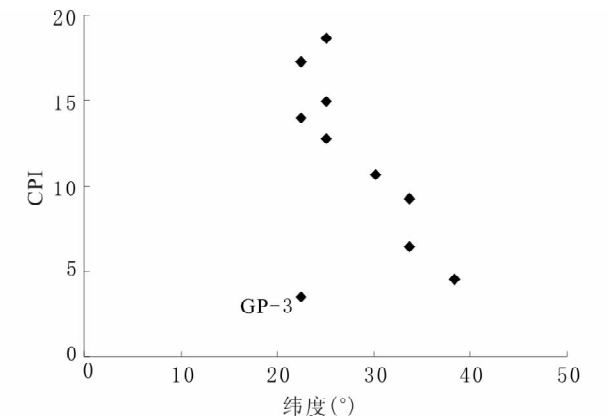


图 6 样品中正构烷烃 CPI 值与纬度关系图

Fig. 6 Cross plot of CPI values of *n*-alkanes in the studied samples vs. latitude

正构烷烃的 ACL 值研究进一步支持了这种观点。正构烷烃的 ACL 值在所研究的草、芦苇和树叶植物中分别为 28.88~29.79、26.91~30.35 和 26.24

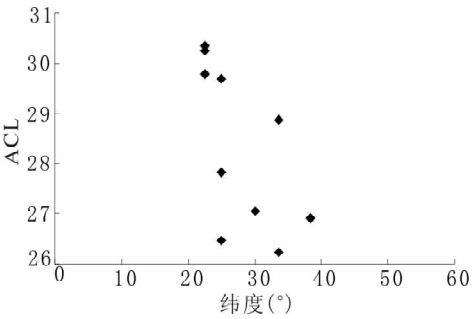


图 7 样品中正构烷烃 ACL 值与纬度关系图
Fig.7 Cross plot of ACL values of *n*-alkanes in the studied samples vs. latitude

~30.26, 平均值分别 29.5、28.4 和 27.5, 表明该平均值是草>芦苇>树叶, 反映了草中含有较多的长链正构烷烃。随着纬度的增加, 样品中正构烷烃的 ACL 值具有减少的趋势(图 7), 说明高纬度植物的 ACL 值相对较低。这种现象也被 Sachse 等(2006)观察到了, 并且认为是由环境因素所引起。另一方面, 样品中正构烷烃的 ACL 值与其生长地区年平均气温密切相关。如图 8 所示, ACL 值随着年平均气温的升高而增加, 并且芦苇和树叶植物对气温的反映比草本植物敏感(表 3)。Maffei(1996)研究发现, 在一个季节内, 湿度和温度影响植物叶中烃类的组成。我们的研究证明了植物生长地区纬度和气温都影响植物叶中正构烷烃的链长, 如上所述, 这可能是因为是在植物生长地区气温高时, 植物叶要合成较多的长链正构烷烃, 以免叶中的水分因蒸发而损失。通过计算发现, 纬度每增加 1°, ACL 减少值是草本植物最低, 为 0.08, 芦苇和树叶植物较高, 分别为 0.22 和 0.36; 气温每增加 1℃, ACL 增加值也是草本植物最低, 为 0.04, 芦苇和树叶植物较高, 分别为 0.24 和 0.20(表 3)。

表 3 不同类型植物中正构烷烃参数及同位素平均值
Table 3 Mean parameters and isotopic values of *n*-alkanes in the different kinds of plants

生物类型	草	芦苇	树叶
CPI 平均值	8.51	11.17	13.27
ACL 平均值	29.5	28.4	27.5
每增加 1° 纬度 ACL 减少值	0.08	0.22	0.36
每增加 1℃ ACL 增加值	0.04	0.24	0.20
C ₂₇ δ ¹³ C 平均值(‰)	-34.0	-31.5	-30.6
C ₂₉ δ ¹³ C 平均值(‰)	-32.5	-31.3	-32.1
C ₂₇ δD 平均值(‰)	-182.6	-154.7	-159.4
C ₂₉ δD 平均值(‰)	-183.1	-151.2	-138.4

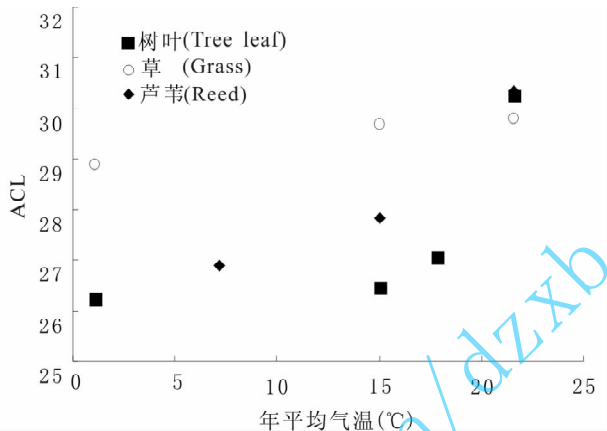


图 8 样品中正构烷烃 ACL 与年平均气温关系图
Fig.8 Cross plot of ACL values of *n*-alkanes in the different kinds of plants vs. mean annual temperature

2.2 碳氢同位素组成

C₃ 和 C₄ 植物以及它们的不同类型植物中脂类化合物 δ¹³C 值存在着一定的差别(Rieley et al., 1991, 1993; Collister et al., 1994; Chikaraishi et al., 2004; Duan et al., 1996, 2004, 2005), 从而通过正构烷烃的碳同位素分析就可以确定植物的类型。C₂₇ 和 C₂₉ 正构烷烃在所有研究样品中均存在, 并且相对含量较高, 因此, 我们研究了它们的碳氢同位素, 以便了解单体正构烷烃碳氢同位素在不同纬度下生长的 3 种类型植物中的分布特征及其与环境的关系。

在草、芦苇和树叶样品中, 正构烷烃 C₂₇ 的 δ¹³C 值分布范围分别为 -31.9‰~-35.5‰、-27.3‰~-35.3‰和 -27.2‰~-33.6‰(表 2), 平均值分别为 -34.0‰、-31.5‰和 -30.6‰(表 3), 反映了草具有相对轻的碳同位素组成。C₂₉ 的 δ¹³C 值分布范围分别为 -30.0‰~-33.8‰、-25.3‰~-34.4‰和 -30.4‰~-33.4‰, 平均值分别为 -32.5‰、-31.3‰和 -32.1‰。这些值与以前报道的 C₃ 植物中长链正构烷烃 δ¹³C 值一般分布是一致的(Collister et al., 1994; Lockheart et al., 1997; Bi et al., 2005; Chikaraishi and Naraoka, 2006; Pedentchouk et al., 2008)。所研究植物中 C₂₇ 和 C₂₉ 正构烷烃碳同位素组成与环境因子(纬度和温度)之间的相关性, 在这次研究中没有观察到。

不同地区草、芦苇和树叶 3 类植物中 C₂₇ 和 C₂₉ 正构烷烃 δD 值分布在 -132.1‰~-192.6‰之间, 这些值都在以前报道的 C₃ 植物中长链正构烷烃 δD 值范围内(Bi et al., 2005; Smith and Freeman

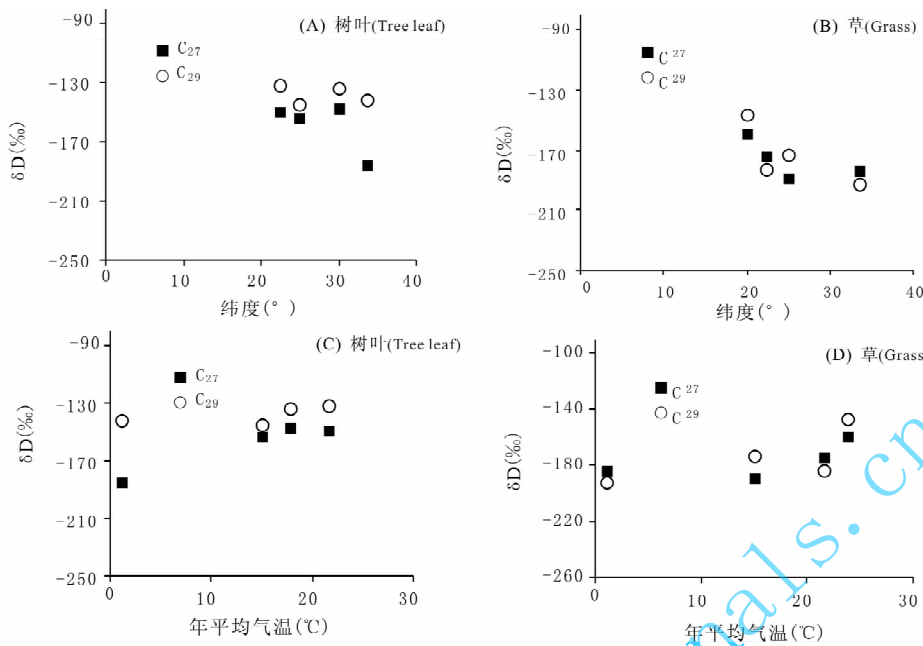


图 9 树叶、草样品中 C_{27} 和 C_{29} 正构烷烃 δD 与纬度(A、B)、年平均气温(C、D)关系图
Fig. 9 Cross plot of δD values of C_{27} and C_{29} n -alkanes in the grass and tree leaf vs. latitude (A and B) and mean annual temperature (C and D)

2006; Chikaraishi and Naraoka, 2006, 2007; Pedentchouk et al., 2008)。在草、芦苇和树叶中, C_{27} 正构烷烃 δD 平均值分别为 182.6‰、154.7‰和 159.4‰, C_{29} 正构烷烃 δD 平均值分别为 183.1‰、151.2‰和 138.4‰, 表明草具有相对轻的氢同位素组成。

所研究的草、树叶样品中, C_{27} 和 C_{29} 正构烷烃 δD 值与环境因子(如纬度和气温)密切相关。如图 9 所示, 草、树叶中 C_{27} 、 C_{29} 正构烷烃 δD 值都随样品所在地区的纬度增加而变小, 随着气温增加而变大, 说明随着纬度增加和气温降低, 草和树叶中正构烷烃富集轻同位素。Smith and Freeman (2006) 研究结果表明 C_3 和 C_4 植物中 C_{29} 正构烷烃 δD 值在高纬度比低纬度的低, 我们的研究结果支持了这种认识。北部、南部样品中正构烷烃 δD 值的最大值和最小值之差为 60.5‰, 与 Smith and Freeman (2006) 报道的 60‰ 差值是一致的。一般来说, 植物的氢同位素组成与它们生长地区的降水中氢同位素有关, 而降水中氢同位素组成主要受雨滴凝结时的温度和降水的水汽来源控制, 明显表现为降水同位素组成因地理和气候因素差别而异。根据 Rozanski 等 (1993) 和 Criss (1999) 的研究, 发现降水的氢同位素组成随纬度的增加贫重同位素, 存在纬度效应。Dansgaard (1964) 根据北大西洋沿岸的研究资料

指出, 大气降水的平均氢同位素组成与气温存在着正相关关系。这是由于气温直接影响降水过程中的同位素分馏系数。同时, 植物的氢同位素组成还与它们生长地区土壤水及植物叶水的蒸发有关 (Criss, 1999; Sachse et al. 2006; Maffei, 1996), 土壤水及植物叶水的蒸发越强, 植物叶水富集重氢同位素。所研究的草、树叶中 C_{27} 、 C_{29} 正构烷烃 δD 值都随样品所在地区的纬度和气温变化, 是上述这些环境因素的综合反映, 从而可以应用草、树叶中 C_{27} 、 C_{29} 正构烷烃 δD 值指示环境特征。

Bi 等(2005)报道了在 C_3 植物中长链正构烷烃 $\delta^{13}C$ 和 δD 平均值之间存在着正相关性, 可是 Chikaraishi and Naraoka(2007)在研究植物中正构烷烃碳氢同位素时没有观察到这种关系。我们这次研究发现, C_3 植物中 C_{27} 和 C_{29} 正构烷烃 $\delta^{13}C$ 和 δD 平均值之间存在着一定的负相关性(图 10)。这可能反映了植物在正构烷烃合成过程中, 碳和氢同位素分馏受多种因素影响, 使植物中正构烷烃 $\delta^{13}C$ 和 δD 值之间的关系复杂化。

3 结论

应用 GC-MS 和 GC-TC-IRMS 同位素分析技术, 对我国北部柴达木盆地花土沟至南部广西南宁 5 个地区草、芦苇和树叶 3 类植物中正构烷烃及其

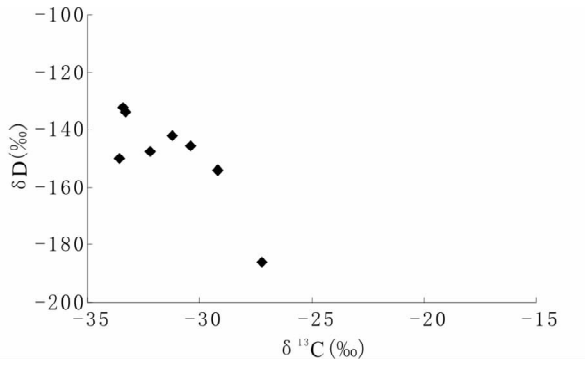


图 10 树叶样品中 C_{27} 和 C_{29} 正构烷烃 δD 值与 $\delta^{13}C$ 值关系图

Fig. 10 Cross plot of δD vs. $\delta^{13}C$ values of C_{27} and C_{29} n -alkanes in tree leaf

碳氢同位素进行了分析研究。结果表明,不同纬度地区和植物中正构烷烃碳数分布范围在 $C_{15} \sim C_{35}$ 之间,呈单峰型分布,主峰碳数为 C_{27} 、 C_{29} 和 C_{31} 。研究发现,主峰碳数与植物种类和植物生长地区年平均气温有关,随着生长地区年平均气温升高,植物中正构烷烃主峰碳数具有增高的趋势。CPI 值分布在 3.49~17.25 之间,平均值是草<芦苇<树叶,植物中正构烷烃 CPI 值似乎受其生长地区年平均气温和纬度的影响,低气温和高纬度植物中正构烷烃的 CPI 值相对较低。植物中正构烷烃的平均碳链长度 ACL 值为 26.24~30.26,平均值是草>芦苇>树叶,随着纬度的增加和气温的降低,植物中正构烷烃的 ACL 值具有减少的趋势。通过计算发现,纬度每增加 1° ,草、芦苇和树叶中 ACL 值分别减少 0.08、0.22 和 0.36;气温每增加 $1^\circ C$,草、芦苇和树叶中 ACL 值分别增加 0.04、0.24 和 0.20。研究样品中 C_{27} 和 C_{29} 正构烷烃的 $\delta^{13}C$ 值分布在 $-25.3\text{‰} \sim -35.5\text{‰}$ 之间,草具有相对轻的碳同位素组成,这些 $\delta^{13}C$ 值都在 C_3 植物中长链正构烷烃的 $\delta^{13}C$ 值分布范围内。 C_{27} 和 C_{29} 正构烷烃碳同位素组成与环境因子(纬度和温度)之间的相关性,在这次研究中没有观察到。样品中 C_{27} 和 C_{29} 正构烷烃 δD 值分布在 $-132.1\text{‰} \sim -192.6\text{‰}$ 之间,草具有相对轻的氢同位素组成。这些值都在 C_3 植物中长链正构烷烃的 δD 值分布范围内。所研究的草、树叶样品中, C_{27} 和 C_{29} 正构烷烃 δD 值与环境因子(如纬度和温度)密切相关,随着纬度增加和气温降低,草和树叶中 C_{27} 和 C_{29} 正构烷烃富集轻同位素。这些结果为植物中正构烷烃及其同位素分布规律的认识及其应用研究提供了重要的基础资料。

参 考 文 献

- Bi X, Sheng G, Liu X, Li C, Fu J. 2005. Molecular and carbon and hydrogen isotopic composition of n -alkanes in plant leaf waxes. *Organic Geochemistry*, 36: 1405~1417.
- Chikaraishi Y, Naraoka H. 2006. Carbon and hydrogen isotope variation of plant biomarkers in a plant-soil system. *Chemical Geology*, 231: 190~202.
- Chikaraishi Y, Naraoka H. 2007. $\delta^{13}C$ and δD relationships among three n -alkyl compound classes (n -alkanoic acid, n -alkane and n -alkanol) of terrestrial higher plants. *Organic Geochemistry*, 38: 198~215.
- Chikaraishi Y, Naraoka H, Poulson S R. 2004. Hydrogen and carbon isotopic fractionations of lipid biosyntheses among terrestrial (C_3 , C_4 and CAM) and aquatic plants. *Phytochemistry*, 65: 1369~1381.
- Collister J W, Huang Y, Eglinton G. 1993. Assessment of terrestrial input into marine sediments during glacial/interglacial sequences in the northeastern Atlantic by compound specific isotopic analysis of biological markers. In: Oygard K, ed. *Organic Geochemistry*). Falch Hurtigtrykk, 430~433.
- Collister J W, Rieley G, Stern B, Eglinton G, Fry B. 1994. Compound-specific $\delta^{13}C$ analyses of leaf lipids from plants with differing carbon dioxide metabolisms. *Organic Geochemistry*, 21: 619~627.
- Cranwell P A. 1973. Chain-length distribution of n -alkanes from lake sediments in relation to post glacial environmental change. *Freshwater Biology*, 3: 259~265.
- Cranwell P A, Eblinton G, Robinson N. 1987. Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments. *Organic Geochemistry*, 11: 513~527.
- Criss R E. 1999. *Principles of Stable Isotope Distribution*. New York: Oxford University Press Inc.
- Dahl K A, Oppo D W, Eglinton T I, Hughen K A, Curry W B, Sirocko F. 2005. Terrestrial plant wax inputs to the Arabian Sea: implications for the reconstruction of winds associated with the Indian Monsoon. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69: 2547~2558.
- Dansgaard W. 1964. Stable isotope in precipitation. *Tellus*, 14: 436~468.
- Duan Y. 2000. Organic geochemistry of recent marine sediment from Nansha Sea, China. *Organic Geochemistry*, 31: 159~167.
- Duan Y, Ma L H. 2001. Lipid geochemistry in a sediment core from Ruorgai Marsh deposit (Eastern Qinghai-Tibet plateau, China). *Organic Geochemistry*, 32: 1429~1442.
- Duan Y, Wang Z P. 2002. Evidence from carbon isotope measurements for biological origins of long-chain n -alkanes in sediments from Nansha Sea, China. *Chinese Science Bulletin*, 47: 578~581.
- Duan Y, Wen Q B, Luo B J. 1996. The carbon isotopic composition of individual n -alkanes in marsh environment. *Chinese Science*

- Bulletin, 4: 55~59.
- Duan Y, Song J M, Cui M Z, Luo B J. 1998. Organic geochemical studies of sinking particulate material in China sea area—I. organic matter fluxes and distributional features of hydrocarbon compounds and fatty acids. *Science in China (Series D)*, 41: 208~214.
- Duan Y, Song J M, Zhang H. 2004. Carbon isotopic studies of individual lipids in organisms from the Nansha Sea area, China. *Science in China (Series D)*, 47: 593~598.
- Duan Y, Zhang H, Zheng C Y, Wu B X, Zheng G D. 2005. Carbon isotopic characteristics and their genetic relationships for individual lipids in plants and sediments from a marsh sedimentary environment. *Science in China (Series D)*, 48: 1203~1210.
- Eglinton G, Hamilton R J. 1967. Leaf epicuticular waxes. *Science*, 156: 1322~1335.
- Freeman K H, Colarusso L A. 2001. Molecular and isotopic records of C₄ grassland expansion in the late Miocene. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65: 1439~1454.
- Hanisch S, Ariztegui D, Püttmann W. 2003. The biomarker record of Lake Albano, central Italy—implications for Holocene aquatic system response to environmental change. *Organic Geochemistry*, 34: 1223~1235.
- Hayes J M. 1993. Factors controlling ¹³C contents of sedimentary organic compounds: principles and evidence. *Marine Geology*, 113: 111~125.
- Hayes J M, Freeman K H, Popp B N, Hoham C H. 1990. Compound-specific isotopic analyses: a novel tool reconstruction of ancient biogeochemical processes. *Organic Geochemistry*, 16: 115~118.
- Huang Y, Dupont L, Sarnthein M, Hayes J M, Eglinton G. 2000. Mapping of C₄ plant input from North West Africa into North East Atlantic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64: 3505~3513.
- Huang Y, Shuman B, Wang Y, Webb III T. 2002. Hydrogen isotope ratios of palmitic acid in lacustrine sediments record late Quaternary climate variations. *Geology*, 30: 1103~1106.
- Huang Y, Shuman B, Wang Y, Webb III T, Grimm E C, Jacobson Jr G L. 2006. Climatic and environmental controls on the variation of C₃ and C₄ plant abundances in central Florida for the past 62, 000 years. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 237: 428~435.
- Lichfouse E, Elbisser B, Balesdent J, Mariotti A, Bardoux G. 1994. Isotope and molecular evidence for direct input of maize leaf wax *n*-alkanes into crop soils. *Organic Geochemistry*, 22: 349~351.
- Lockheart M J, van Bergen P F, Evershed R P. 1997. Variations in the stable carbon isotope compositions of individual lipids from the leaves of modern angiosperms: implications for the study of higher land plant-derived sedimentary organic matter. *Organic Geochemistry*, 26: 137~153.
- Maffei M. 1996. Chemotaxonomic significance of leaf wax alkanes in the *gramineae*. *Biochemical Systematics and Ecology*, 24: 53~64.
- Meyers P A. 2003. Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes. *Organic Geochemistry*, 34: 261~289.
- Ohkouchi N, Kawamura K, Taira A. 1997. Molecular paleoclimatology: reconstruction of climate variabilities in the late Quaternary. *Organic Geochemistry*, 27: 173~183.
- Pancost R D, Boot C S. 2004. The palaeoclimatic utility of terrestrial biomarkers in marine sediments. *Marine Chemistry*, 92: 239~261.
- Pedentchouk N, Sumner W, Tipple B, Pagani M. 2008. $\delta^{13}\text{C}$ and δD compositions of *n*-alkanes from modern angiosperms and conifers: an experimental set up in central Washington State, USA. *Organic Geochemistry*, 39: 1066~1071.
- Poynter J G, Eglinton G. 1990. Molecular composition of three sediments from hole 717C: the Bengal fan. In: Cochran J R, Stow D A V, et al., eds. *Proceedings of the Ocean Drilling Program Scientific Results*, 116: 155~161.
- Poynter J G, Farrimond P, Robinson N, Eglinton G. 1989. Aolian derived higher plant lipids in the marine sedimentary record: links with paleoclimate. In: Leinen M, Sarnthein M, eds. *Paleoclimatology and Paleometeorology: Modern and Past Patterns of Global Atmospheric Transport*. Dordrecht (Kluwer Academic), Hingham, Mass, 435~462.
- Rieley G, Collier R J, Jones D M, Eglinton G, Eakin P A, Fallick A E. 1991. Sources of sedimentary lipids deduced from stable carbon isotope analyses of individual *n*-alkanes. *Nature*, 352: 425~427.
- Rieley G, Collister J W, Stern B, Eglinton G. 1993. Gas chromatography/ isotope ratio mass spectrometry of leaf wax *n*-alkanes from plants with differing carbon dioxide metabolisms. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 7: 488~491.
- Rommerskirchen F, Eglinton G, Dupont L, Güntner U, Wenzel C, Rullkötter J. 2003. A north to south transect of Holocene southeast Atlantic continental margin sediments: relationship between aerosol transport and compound-specific $\delta^{13}\text{C}$ land plant biomarker and pollen records. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 4: 1101.
- Rozanski K, Arguas L, Gongiantini R. 1993. Isotope patterns in modern global precipitation. *Geophysical Monograph* 78. In: *Climate Change in Continental Isotope Records*. American Geophysical Union, 1~36.
- Sachse D, Radke J, Gleixner G. 2004. Hydrogen isotope ratios of recent lacustrine sedimentary *n*-alkanes record modern climate variability. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68: 4877~4889.
- Sachse D, Radke J, Gleixner G. 2006. δD values of individual *n*-alkanes from terrestrial plants along a climatic gradient—implications for the sedimentary biomarker record. *Organic Geochemistry*, 37: 469~483.

- Schefuss F, Ratmeyer V, Stuut J W, Jansen J H F, Damste J S S. 2003. Carbon isotope analysis of *n*-alkanes in dust from the lower atmosphere over the centraleastern Atlantic. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67: 1757~1767.
- Schwark L, Zink K, Lechterbeck J. 2002. Reconstruction of Postglacial to Early Holocene vegetation history in terrestrial Mid-Europe via cuticular lipid biomarkers and pollen records from lake sediments. *Geology*, 30: 463~466.
- Sessions A L. 2006. Seasonal changes in D/H fractionation accompanying lipid biosynthesis in *Spartina alterniflora*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70: 2153~2162.
- Sessions A L, Burgoyne T W, Hayes J M. 2001. Determination of the H_3 factor in hydrogen isotope ratio monitoring mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 73: 200~207.
- Simoneit B R T, Sheng G, Chen X, Fu J, Zhang J, Xu Y. 1991. Molecular marker study of extractable organic matter in aerosols from urban areas of China. *Atmospheric Environment*, 25A: 2111~2129.
- Smith F A, Freeman K H. 2006. Influence of physiology and climate on δD of leaf wax *n*-alkanes from C_3 and C_4 grasses. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70: 1172~1187.
- Volkman J K, Farrington J W, Gagosian R B, Wakeham S G. 1983. Lipid composition of coastal marine sediments from the Peru upwelling region. In: Bjorøy M, et al., ed. *Advances in Organic Geochemistry 1981*. New York: Wiley, 228~240.
- Xie S, Nott C J, Avsejs L A, Volders F, Maddy D, Chambers E M, Gledhill A, Carter J F, Evershed R P. 2000. Palaeoclimate records in compound-specific δD values of a lipid biomarker in ombrotrophic peat. *Organic Geochemistry*, 31: 1053~1057.
- Zhang H C, Yang M S, Zhang W X, Lei G L, Chang F Q, Pu Y, Fan H F. 2008. Molecular fossil and paleovegetation records of paleosol S_4 and adjacent loess layers in the Luochuan loess section, NW China. *Science in China (Series D)*, 51: 321~330.

Compositions of *n*-Alkanes and Their Isotopes in Plants from the Different Latitude Regions in China

DUAN Yi, WU Baoxiang, XU Li, ZHANG Xiaoli, HE Jinxian

Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou, 730000

Abstract

n-Alkanes and their carbon and hydrogen stable isotopes were analyzed in grasses, reeds and tree leaves from five regions with latitudes of 22° to 39° in China using GC-MS and GC-TC-IRMS techniques. The distribution of *n*-alkanes in the samples ranges from C_{15} to C_{35} with a high odd over even predominance and carbon-number maxima at C_{27} , C_{29} or C_{31} . The CPI values are from 3.49 to 17.25, and the mean values show a characteristic of tree leaf > reed > grass. The ACL values are between 26.24 and 30.26 and the mean values exhibit a trend of grass > reed > tree leaf. It is observed that C_{max} , CPI and ACL values of *n*-alkanes in the studied plants from low latitude area are higher than those from high latitude area. In this study, it is found that a change of ACL units for crossing 1 latitude and increasing 1 C is 0.08 for grass, 0.22 for reed and 0.36 for tree leaf and 0.04 for grass, 0.24 for reed and 0.20 for tree leaf, respectively. The $\delta^{13}C$ values of C_{27} and C_{29} *n*-alkanes in the studied plants ranges from -25.3‰ to -35.5‰ and the grass has a lighter mean carbon isotopic composition than the reed and tree leaf. The δD values of C_{27} and C_{29} *n*-alkanes in the plants are between -132.1‰ and -192.6‰ and the mean hydrogen isotopic compositions of C_{27} and C_{29} *n*-alkanes in the grass are lighter than those in the reed and tree leaves. C_{27} and C_{29} *n*-alkanes in the grass and tree leaf samples from high latitude and elevation area have relatively light hydrogen isotopic composition. Therefore, C_{max} , CPI and ACL values of *n*-alkanes in grasses, reeds and tree leaves and δD values of C_{27} and C_{29} *n*-alkanes in grasses and tree leaves can be used to indicate palaeoenvironmental characteristics.

Key words: plant; *n*-alkane distribution; isotopic composition; environmental factor