科学通报 2008 年 第 53 卷 第 22 期: 2776 ~ 2781
论 文
《中国科学》杂志社
SCIENCE IN CHINA PRESS

中国大陆主要植物中单体正构烷烃氢同位素组成及其与环境关系研究

段毅, 吴保祥

中国科学院地质与地球物理研究所兰州油气资源研究中心, 兰州 730000
E-mail: duany@ns.lzb.ac.cn

2008-02-20 收稿, 2008-04-23 接受
国家自然科学基金(批准号: 40642007, 40772069)和国家重点基础研究发展计划(编号: 2002CB211701, 2005CB422105)资助项目

摘要 为了认识不同地区和不同植物中单体正构烷烃的氢同位素组成及其对环境的响应, 应用GC-TC-IRMS氢同位素分析新技术, 对中国纬度从20°~39°N范围的6个地区草、芦苇和树叶三类植物单体正构烷烃的氢同位素进行了分析和研究. 结果表明, 对于同一植物来说, 单体正构烷烃之间的δD差值分布在42.1‰~66.6‰, 表明同一植物的δD差值显著; 偶碳数正构烷烃的氢同位素大都略重于奇碳数正构烷烃; 大多数植物中正构烷烃氢同位素分布具有随碳数增加变重的趋势. 在不同类型植物中, 平均δD值分布在−202.6%~−130.7‰之间, 盐沼样品中最大; 不同地区同类植物的单体正构烷烃平均δD值具有树叶>芦苇>草的特征; 同一地区不同植物种类之间正构烷烃的δ^{13}D值也是树叶>芦苇>草, 反映了不同植物种类之间正构烷烃氢同位素组成差别显著. 草、树叶中正构烷烃平均δD值和C_{27}, C_{29}正构烷烃δD值与纬度和温度具有很好的相关性, 这些δD值都随样品所在地区的纬度增加而变小, 随气温的增加而变大, 说明它们可以指示环境. 这些结果为植物中单体正构烷烃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.

关键词
植物
单体正构烷烃
氢同位素组成和分布
环境指标

20 世纪 90 年代末, 由于GC-TC-IRMS分析技术用于单体脂类有机化合物氢同位素分析[1~4], 使有机质氢同位素研究进入了分子水平. 这种研究具有广阔的应用前景, 并且在环境地球化学[5~8]、油气地球化学方面[9~11]已经进行了尝试性的研究. 任何一种新的研究方法和理论, 在其进入应用研究之前, 基础研究资料的大量积累对其应用研究的成功是至关重要[12,13]. 由于地质体中脂类生物标志化合物来自生物[14,15], 因此上述基础资料应该包括了不同环境不同生物体中单体脂类化合物氢同位素组成特征及其影响因素. 可是, 这方面的研究甚少. Sessions和Burgoyne等人[2]研究了各种菌藻类和草本植物中单体脂类生物标志化合物氢同位素组成及生物合成过程中氢同位素分馏作用; Chikaraishi和Naraoka[16]研究了C_3, C_4, CAM植物中单体正构烷烃氢同位素组成及生物合成过程中氢同位素分馏作用. 但是, 这些研究都未涉及地理环境的变化. 本文应用GC-TC-IRMS氢同位素分析新技术, 对中国纬度从 20°~39°N范围的 6 个地区草、芦苇和树叶三类植物单体正构烷烃的氢同位素进行了分析, 研究了这些植物的氢同位素组成及植物种类、纬度、气温等自然因素对植物氢同位素组成的影响. 这些研究结果为植物中单体正构烷烃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、芦苇和树叶三类植物, 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、广西南宁和海南南山地区(表 1). 所分析的草和芦苇样品都是它们的地面部分, 树叶采集于柳树. 这些植物均为新鲜植物. 植物

表 1　样品基本情况

样号	地区	植物种类	纬度	经度	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	38°32′N	91°30′E	3000	7.1	200
RP-1	若尔盖草原	草	33°27′N	102°10′E	3300	1.1	710
RP-4	若尔盖草原	树叶	33°27′N	102°10′E	3300	1.1	710
SP-1	杭州西湖	树叶	30°16′N	120°12′E	77	17.8	1046.5
KP-1	云南滇池	芦苇	25°03′N	102°42′E	1891	15	985
KP-2	云南滇池	树叶	25°03′N	102°42′E	1891	15	985
KP-3	云南滇池	草	25°03′N	102°42′E	1891	15	985
GP-1	广西南宁	芦苇	22°47′N	108°21′E	500	21.6	1323.6
GP-2	广西南宁	树叶	22°47′N	108°21′E	500	21.6	1323.6
GP-3	广西南宁	草	22°47′N	108°21′E	500	21.6	1323.6
HP-3	海南南山	草	20°03′N	110°10′E	80	23.8	1664

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，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/硅胶柱色谱进行了分离，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 300℃，然后恒温 30 min．

饱和烃馏分在气相色谱-高温热转变-同位素比值质谱议 (GC-TC-IRMS) 上进行了单体正构烷烃氢同位素测定．气相色谱仪为 Finnigan COMBUSTION III型，同位素比值质谱仪为 Delta plus XP 型，它们之间的高温热解装置由 GC-CIII接口连接．单个化合物经气相色谱分离后依次进入热解装置，并在 1440℃下定量分解转换为 H_2．然后 H_2 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 H_3 因子稳定在 5~10 左右；大约每 6 个样品测定一次 H_3 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 C_{14}, C_{16}, C_{18}, C_{23}, C_{28} 和 C_{32} 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．每个样品测定 2~3 次，所有的氢同位素数据相对于 VSMOW 表达，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标准偏差<5‰．

2　结果与讨论

2.1　生物体中单体正构烷烃氢同位素组成与变化

测定氢同位素的正构烷烃来自草、芦苇和树叶三类植物，这些植物样品的分布包含了中国的北部至南部地区．不同地区各类植物单体正构烷烃δD值分布在−250.6‰~−101.9‰之间，差值为 148.7‰(图 1)．同一植物体中单体正构烷烃之间的δD差值分布在 42.1‰~66.6‰(表 2)，表明同一植物的正构烷烃δD差值显著，与Yang等人[7]报道的 67‰相类似．同一植物中，偶碳数正构烷烃的氢同位素大都略重于奇碳数正构烷烃．在研究样品中，偶碳正构烷烃氢同位素比奇碳数正构烷烃重 1.5‰~22.9‰(表 2)．这种现象也被Sachse等人[8]在研究现代沉积物时观察到，并且差值为 10‰~20‰，与本文植物研究的结果相一致．除CPL和GP-3 样品外，植物中正构烷烃氢同位素分布具有随碳数增加变重的趋势(图 1)．这种现象也被Sessions等人[2]在研究植物体中单体脂肪酸氢同位素分布时所发现．同一植物中不同碳数正构烷烃的氢同位素这些变化，主要是由生物合成所引起[2]，可能说明生物细胞中存在不同同位素组成的氢源[6]．不同植物中正构烷烃氢同位素变化较大．不同植物中正构烷烃平均δD值分布在−202.6‰~−130.7‰之间，同类植物的正构烷烃平均δD值在草、芦苇和树叶中分别为−183.6‰，−152.1‰和−147.1‰，单体正构烷烃δD差值分别为 105.4‰，97.3‰和 92.6‰．三种植物样品这些δD值的绝对值都具有草>芦苇>树叶的特征，这说

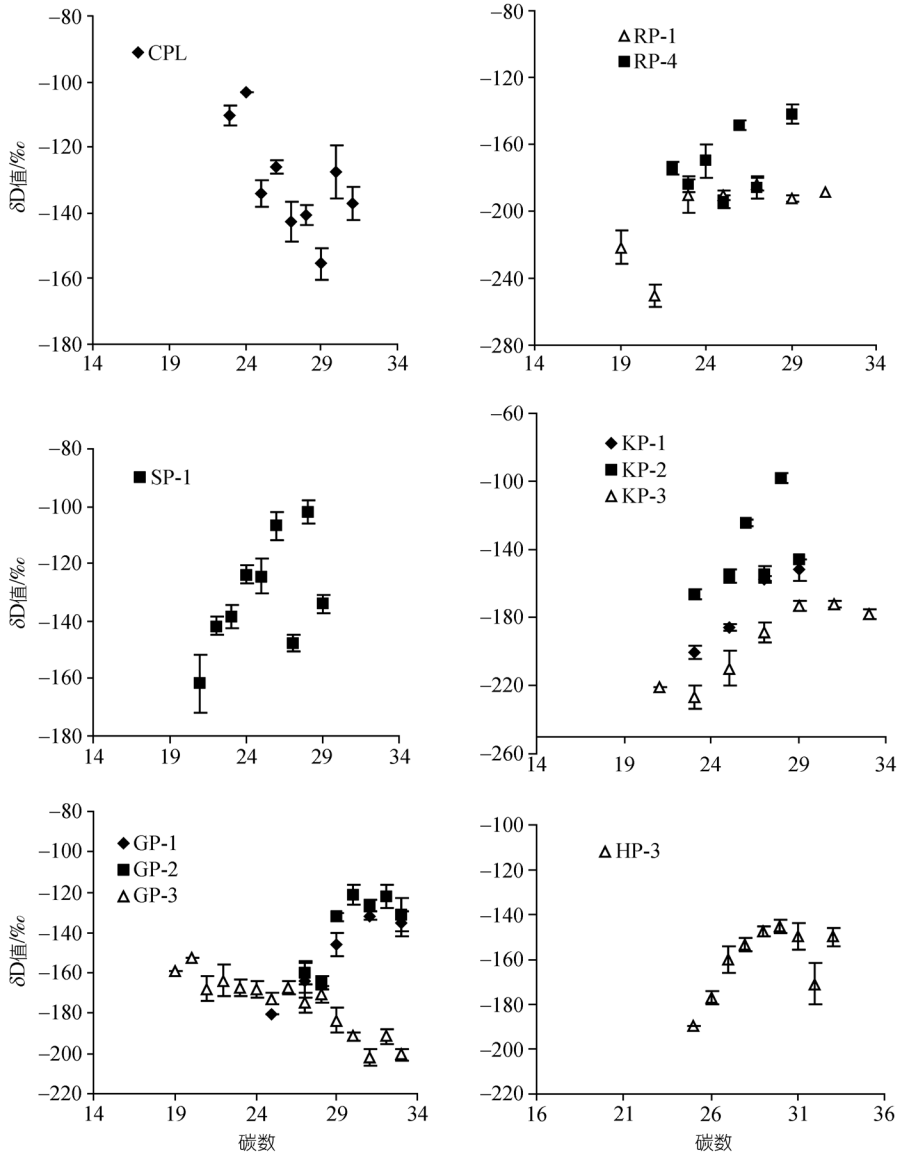

图 1　研究样品中单体正构烷烃氢同位素组成

明类脂物质的生物合成过程和环境对植物中正构烷烃氢同位素的影响与生物种类密切相关. 另一方面, 同一地区不同植物种类之间正构烷烃的氢同位素组成也存在差异, 例如, 在若尔盖、云南滇池和广西南宁地区, 正构烷烃δ^{13}D值都是树叶>芦苇>草(图 2), 这可能说明植物中正构烷烃氢同位素组成与植物的高度有关系. 在芦苇、草、树植物中, 由于树最高, 树叶中水的蒸发强于草, 而地表(或土壤)水的补给弱于草. 强的蒸发作用会使树叶中水富集重同位素, 而这种水被生物合成所利用[17], 这样树叶中正构烷烃氢同位素比草的较重; 另一种可能是正构烷烃的生物

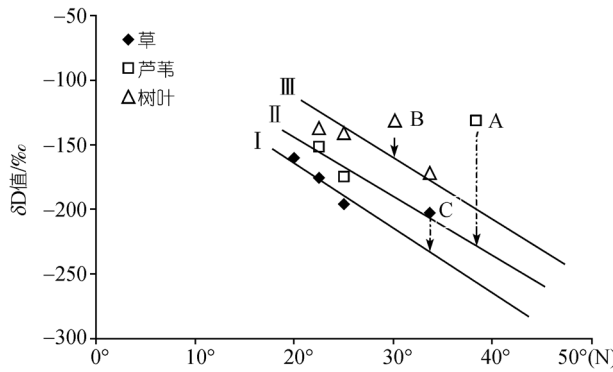

图 2　不同类型植物中正构烷烃平均δD 值与样品所在地区纬度相关图

合成过程在不同生物中略有差别所引起. 生物体内类脂物主要由乙酰辅酶A合成. 生物过程中用于还原的NADPH(氧化还原辅酶尼克酰胺腺嘌呤二核苷酸)还原物质的氢同位素对类脂化合物氢同位素具有很大的影响, 而不同类型植物在类脂物合成过程中可能利用了在氢同位素有差别的NADPH[2].

2.2 环境因子对植物单体正构烷烃氢同位素组成的影响

各种环境因子对植物中正构烷烃氢同位素组成的影响, 在本次研究中都观察到了. 如上所述, 不同种类的植物氢同位素组成存在差异, 因此在研究环境影响时应选择同一类植物, 在所研究的三类植物中, 芦苇氢同位素随温度变化比较大, 不宜用本文环境影响方面的研究, 而草和树叶中氢同位素变化较小, 适合这种研究. C_{27}和 C_{29}正构烷烃在所有样品中均存在, 含量较高, 获得了氢同位素组成, 被用于氢同位素与环境关系的研究.

如图 3 所示, 树叶中正构烷烃平均δD值和C_{27}, C_{29} δD值都随样品所在地区的纬度增加而变小, 说明随着纬度增加草和树叶中正构烷烃富集轻同位素; 草中正构烷烃平均δD值和C_{27}, C_{29} δD值都随样品所在地区的纬度变化与树叶的类似. 一般来说, 植物与水之间的氢同位素分馏效应差别很大, 植物比周围的水介质贫D, 水介质的氢同位素重则生长的植物的氢同位素也重, 并且水介质的δD值也与水的矿化度有关, 一般是水体的矿化度越高, 其δD值越大[18]. 大陆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等人[19]和Criss[20]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.

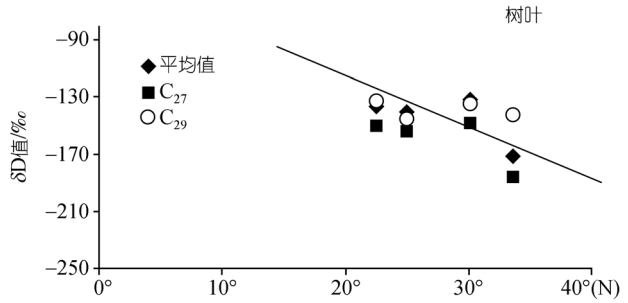

图 3 树叶中正构烷烃平均δD 值和 C_{27}, C_{29} δD 值与样品所在地区的纬度相关图

这主要是温度和蒸气团运移过程中同位素明显分馏的综合反映. 我们的研究结果证明了植物中正构烷烃氢同位素与纬度呈负相关关系, 与降水氢同位素随纬度变化特征是一致的. 因此, 草、树叶中正构烷烃平均δD 值和 C_{27}, C_{29} δD 值可以反映环境特征.

另外, 由图 2 可知, 同一类型植物正构烷烃氢同位素与纬度的变化关系基本是一致的, 但是不同类型植物正构烷烃氢同位素组成差别较大. 因此, 在应用正构烷烃氢同位素研究环境时, 首先必须使用同一类型植物. 同时, 气候和海拔高度对植物中正构烷烃氢同位素与纬度的变化关系有一定的影响(图 2). 图 2 中样品A是柴达木盆地盐沼环境芦苇样品(CPL), 该盆地是一个地表水蒸发强烈的盆地. 地表水的蒸发也是一个重要的同位素分馏过程, 它影响了地表水的氢同位素组成, 这种现象特别是在多风、炎热和干燥地区都是最明显的[20]. 随着水汽从沿海地区向内地的输送, 在干燥地区可能会有地表蒸发来源的水汽加入, 进而形成大陆内部的水汽多次循环[20], 影响降水中稳定同位素从沿海到内陆的空间变化规律. 柴达木盆地远离海洋,气候干燥, 年降雨量只有 200 mm, 盆地内部的水汽循环很强烈, 降落的水滴在云下的蒸发作用以及与周围水汽中发生同位素交换都会使降水中的氢同位素组成变重[17,21]. 例如, 柴达木盆地东北边缘的德令哈市 6~8 月降水中δD值为−53.64‰[22]. 同时, 在柴达木盆地干旱气候条件下, 地表水的蒸发作用很强烈, 年蒸发量在 3000 mm以上, 使得地表水和蒸发水汽中氢同位素组成都比较重, 例如, 青海湖湖水中δD可以达到 10‰[23]. 这些作用都是柴达木盆地芦苇中单体正构烷烃δD值, 不但因纬度最高未降低,反而却升高, 偏离了芦苇中正构烷烃δD值变化趋势线(Ⅱ), 并且单体正构烷烃之间的δD差值也比较大. 样品B为杭州西湖树叶(SP-1), 该地区海拔最低(77 m). 一般来说, 大气降水的氢同位素组成随高度增加而富集轻同位素, 具有高度效应. 这是因为随着高度的不同, 温度也将不同, 导致同位素分馏系数的变化[20]. 因此, 该样品与其他树叶样品相比具有较重的氢同位素, 略偏离树叶中正构烷烃δD值变化趋势线(Ⅲ). 一种证据就是西湖地区降水中δD值为−35.0‰[18], 要比其纬度低的滇池降水中(−76.1‰)的重[24]. 样品C为若尔盖草原寒冷气候条件下(1.1℃)形成的草本植物, 它略偏离草中正构烷烃δD值变化趋势线(Ⅰ)的原因还不清楚, 一种可能就是该地区的年降雨量较低.

表 2 不同地区和不同植物中正构烷烃氢同位素分布范围、平均值和差值(‰)[a)]

地区	柴达木	若尔盖		西湖	南山
样品	CPL	RP-1	RP-4	SP-1	HP-3
范围	−155.5~−103.2	−250.6~−184.0	−194.5~−142.0	−161.7~−101.9	−189.3~−145.2
平均值	−130.7	−202.6	−171.2	−131.1	−160.3
区域平均值		−186.9			
烷烃差值	52.3	66.6	43.7	59.8	44.1
区域烷烃差值		108.6			
平均值差值		31.4			
偶/奇平均值	−124.2/−135.8		−164.2/−176.5	−118.5/−141.3	−161.7/−159.2
奇偶平均值差	11.6		12.3	22.9	2.5

地区	滇池			南宁		
样品	KP-1	KP-2	KP-3	GP-1	GP-2	GP-3
范围	−200.5~−152.1	−166.2~−124.1	−226.7~−172.4	−180.5~−131.6	−164.8~−120.9	−201.6~−152.8
平均值	−174.1	−140.6	−195.8	−151.4	−136.8	−175.5
区域平均值	−173.0			−154.6		
烷烃差值	48.4	42.1	54.3	48.9	43.9	47.7
区域烷烃差值		102.6			80.7	
平均值差值		55.2			38.7	
偶/奇平均值					−135.9/−137.4	−172.2/−178.5
奇偶平均值差					1.5	6.3

a) 所研究植物均为 C_3 植物

图 4 为树叶中正构烷烃平均δD值和C_{27}, C_{29} δD值与样品所在地区年平均气温关系图; 草中正构烷烃平均δD值和C_{27}, C_{29} δD值与样品所在地区年平均气温之间的变化关系与树叶相似. 由图可见, 尽管研究样品氢同位素组成受各种因素的影响, 特别是纬度因素, 但是正构烷烃的氢同位素与气温呈正相关. Dansgaard[25]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温度存在着正相关关系. 这是由于温度直接影响降水过程中的同位素分馏系数. 我们的研究结果证明了植物中正构烷烃氢同位素与气温呈正相关关系, 与大气降水氢同位素与气温关系是一致的, 反映了草、树叶中正构烷烃继承了大气降水氢同位素分布特征, 可以应用草、树叶中正构烷烃平均δD 值和 C_{27}, C_{29} δD 值指示气候状况.

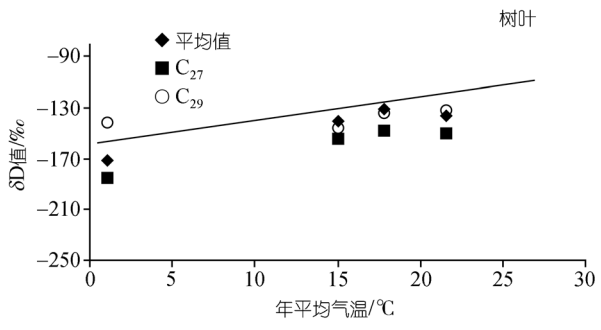

图 4 树叶中正构烷烃平均δD 值和 C_{27}, C_{29} δD 值与样品所在地区的年平均气温相关图

3 结论

应用 GC-TC-IRMS 氢同位素分析新技术, 对中国不同地区和不同类型植物中单体正构烷烃的氢同位素测定结果显示, 同一植物中单体正构烷烃之间的δD 差值分布在 42.1‰~66.6‰之间; 相对奇碳数正构烷烃来说, 大多数偶碳数正构烷烃富集轻同位素; 大多数植物中正构烷烃氢同位素分布具有随碳数增加变重的趋势. 不同植物中正构烷烃氢同位素变化较大, 不同类型植物中正构烷烃平均δD 值分布在−202.6‰~−130.7‰之间, 盐沼样品中最大; 同类植物的正构烷烃平均δD 值在草、芦苇和树叶中分别为−183.6‰, −152.1‰和−147.1‰, 单体正构烷烃δD 差值分别为 105.4‰, 97.3‰和 92.6‰, 显示了平均δD 值具有树叶>芦苇>草的特征; 同一地区不同植物种类之间正构烷烃的平均δ^{13}D 值也是树叶>芦苇>草, 反映了不同植物种类之间正构烷烃氢同位素组成差别显著. 因此, 在使用植物中单体正构烷烃氢同位素进行应用研究时, 要考虑植物种类的影响. 草、树叶中正构烷烃平均δD 值和 C_{27}, C_{29} 正构烷烃δD 值与纬度和温度具有很好的相关性, 这些δD 值都随样品所在地区的纬度增加而变小, 随气温的增加而变大, 说明它们可以指示环境.

参考文献

1 Burgøyne T W, Hayes J M. Quantitative production of H_2 by pyrolysis of gas chromatographic effluents. Anal Chem, 1998, 70: 5136—5141[DOI]

2 Sessions A L, Burgoyne T W, Schimmelmann A. Fractionation of hydrogen isotopes in lipid biosynthesis. Org Geochem, 1999, 30: 1193—1200[DOI]

3 Scrimgeour C M, Begley I S, Thomason M L. Measurement of deuterium incorporation into fatty acids by gas chromatography/isotope ratio mass spectrometry. Rapid Commun Mass Spectrom, 1999, 13: 271—274[DOI]

4 Hillkert A W, Douthitt C B, Schlüter H J, et al. Isotope ratio monitoring gas chromatography/mass spectrometry of D/H by high temperature conversion isotope ratio mass spectrometry. Rapid Commun Mass Spectrom, 1999, 13: 1226—1230[DOI]

5 Xie S, Nott C J, Avsejs L A, et al. Palaeoclimate records in compound-specific δD values of a lipid biomarker in ombrotrophic peat. Org Geochem, 2000, 31: 1053—1057[DOI]

6 Sauer P E, Eglnton T I, Hayes J M, et al. Compound-specific D/H ratios of lipid biomarkers from sediments as a peoxy for envieonmental and climatic conditions. Geochim Cosmochim Acta, 2001, 65(2): 213—222[DOI]

7 Yang H, Huang Y S. Preservation of lipid hydrogen isotope ratios in Miocene lacustrine sediments and plant fossils at Clarkia, northern Idaho, USA. Org Geochem, 2003, 34: 413—423[DOI]

8 Sachse D, Radke J, Gleixner G. Hydrogen isotope ratios of recent lacustrine sedimentary *n*-alkanes record modern climate variability. Geochim Cosmochim Acta, 2004, 68(23): 4877—4889[DOI]

9 Li M W, Huang Y S, Obermajer M, et al. Individual alkanes as a new approach to petroleum correlation: Case studies from the Western Canada Sedimentary Basin. Org Geochem, 2001, 32: 1387—1399[DOI]

10 Dawson D, Crice K, Wang S X, et al. Stable hydrogen isotopic compositions of hydrocarbons in torbanites (Late Carbonifierous to Late Permian) deposited under various climatic conditions. Org Geochem, 2004, 35: 189—197[DOI]

11 熊永强, 耿安松, 潘长春, 等. 陆相有机质中单体烃的氢同位素组成特征. 石油勘探与开发, 2004, 31(1): 60—63

12 段毅, 宋金明, 张辉. 南沙海区生物单体脂类碳同位素研究. 中国科学 D 辑: 地球科学, 2003, 33(9): 889—894

13 段毅, 张辉, 郑朝阳, 等. 沼泽沉积环境中植物和沉积脂类单体碳同位素组成特征及其成因关系. 中国科学 D 辑: 地球科学, 2004, 34(12): 1151—1156

14 Duan Y. Organic geochemistry of recent marine sediments from the Nansha Sea, China. Org Geochem, 2000, 31: 159—167[DOI]

15 Duan Y, Ma L H. Lipid geochemistry in a sediment core from Ruoergai Marsh deposit (Eastern Qinghai-Tibet Plateau, China). Org Geochem, 2001, 32: 1429—1442[DOI]

16 Chikaraishi Y, Naraoka H. Compound-specific δD-δ^{13}C analyses of *n*-alkanes extracted from terrestrial and aquaticplants. Phytochemistry, 2003, 63: 361—371[DOI]

17 Craig H, Gordon I, Results Y. Isotopic exchange effects in the evaporation of water, I. Low temperature experimental results. J Geophysl Res, 1963, 68: 5079—5087

18 于津生, 虞福基, 刘德平. 中国东部大气降水氢氧同位素组成. 地球化学, 1987, 1: 22—26

19 Rozanski K, Aragua's-Aragua's L, Gongiantini R. Isotope patterns in modern global precipitation. In: Swart P K, Lohmann K C, McKenzie J, et al, eds. Climate Change in Continental Isotope Records. Geophysical Monograph, Vol 78. American Geophysical Union, 1993. 1—36

20 Criss R E. Principles of Stable Isotope Distribution. New York: Oxford University Press, 1999

21 Stewart M K. Stable isotope fractionation due to evaporationand isotopic exchange of falling waterdrops: Application of atmospheric processes and evaporation of lakes. J Geophysl Res, 1975, 80: 1133—1146

22 田立德, 姚檀栋, Stievenard M, 等. 中国西部降水中δD 的初步研究. 冰川冻土, 1998, 20(2): 5—9

23 张保珍, 等. 青海湖区水的稳定同位素分布特征及其演化规律. 见: 科学院兰州地质研究所和资源环境西部研究中心. 青海湖近代环境的演化和预测. 北京: 科学出版社, 1994. 29—40

24 刘东生, 陈正明, 罗可文. 桂林地区大气降水的氢氧同位素研究. 中国岩溶, 1987, 6(3): 12—15

25 Dansgaard W. Stable isotope in precipitation. Tellus, 1964, 14(4): 436—468