科学通报 2010 年 第 55 卷 第 15 期：1499 ~ 1509
论 文 www.scichina.com csb.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS

贡嘎山和昆仑山表土中甲氧基脂肪酸的生态指示意义

白艳[①], 方小敏[①②*], 聂军胜[③], 孟仟祥[④], 迟云平[②]

① 中国科学院青藏高原研究所大陆碰撞和高原隆升重点实验室, 北京 100085;
② 兰州大学西部环境教育部重点实验室, 资源环境学院, 兰州 730000;
③ Department of Geological Sciences, Jackson School of Geosciences, University of Texas, Austin, TX 78712, USA;
④ 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
* 联系人, E-mail: fangxm@itpcas.ac.cn

2009-08-04 收稿, 2010-02-23 接受
中国科学院知识创新工程重要方向性项目(KZCZ2-YW-Q09-04, KZCX2-YW-104)、国家自然科学基金(40671024, 40771214, 40920114001)和国家重点基础研究发展计划(2005CB422001)资助项目

摘要 利用色谱质谱(GC-MS)技术, 首次在 60 个贡嘎山(海拔 1230~4500 m)和西昆仑山(海拔 1300~5500 m)表土以及 6 种贡嘎山木本植物中检测到 8 个(7-14)-甲氧基十六酸和 9 个(9-17)-甲氧基十八酸同分异构体化合物. 其中甲氧基十八酸占绝对优势; 而且, 甲氧基在第 9 和第 10 个碳位的异构体都较丰富, 随着取代基的碳数增大, 相应异构体的丰度依次降低. 在以阔叶林和针叶林为主的贡嘎山表土样品中, 广泛存在甲氧基脂肪酸化合物, 并在 6 种树叶中都能检测到; 而在主要分布山地荒漠和高寒荒漠的西昆仑山, 除了可能出现山地森林草原或半灌木荒漠的较窄高度范围外, 大部分表土中未检测到甲氧基脂肪酸化合物. 该研究显示甲氧基脂肪酸可能来源于某种或数种类型的木本植物. 如能排除其与草本植物的关联, 甲氧基脂肪酸类化合物很可能是一类具有指示特定木本植物的生物标志化合物, 将对精确反演古植被和生态演化很有意义.

关键词
甲氧基脂肪酸
植被类型
表土
木本植物
贡嘎山
昆仑山

来源于高等植物叶蜡的正构烷烃分布特征(主峰碳数、C_{27}/C_{31} 或 $C_{27}+C_{29}/C_{31}+C_{33}$ 比值和 ACL)成为区域陆生高等植物演化的一个较为可靠的生物地球化学指标, 广泛用来反演古植被和生态演化历史[1~9], 这些研究都是主要基于 C_{27}/C_{31} 或 $C_{27}+C_{29}/C_{31}+C_{33}$, 比值的变化代表了木本和草本输入比例的变化.

然而, 现代植物研究发现, 草本和木本植物长链正构烷烃的主峰碳数与来源植被类型无严格上述对应关系[10]. 华南植物园 26 种和厄瓜多尔的安第斯山脉的两个高度横断面 19 种现代植物中的长链正构烷烃的主峰碳数大部分不遵循这一规律[11,12], 例如华南植物园现代植物的长链正构烷烃研究表明, 9 种木本植物都以 C_{31} 为主峰, 3 种灌木的主峰分别为 C_{29}, C_{33} 和 C_{35}, 而 11 种草本植物的主峰为 C_{27} 和 C_{29} 的有 3 种[11]. 有些情况下, 木本植物的长链正构烷烃主峰碳数在 nC_{21} 和 nC_{25} 之间, 美国西北部沿岸地区优势植被针叶林的叶腊类脂物的研究发现, 一些针叶林的正构烷烃以 nC_{23} 或 nC_{25} 为主峰[13]. 而且, 从南意大利到北芬兰的气候断面采集的 31 个陆生植物样的研究发现, 同一种落叶树木叶片正构烷烃的平均链长(ACL)由北向南变长[14], 也说明同一种植物的长链正构烷烃的分布随着环境条件的改变而发生变化, 虽然这种气候变化的幅度并未引起植被的更替[15].

Chikaraishi 和 Naraoka[16]的研究发现, 受生物降解和氧化改造等成岩过程的影响, 从植物活体树叶到土壤中的落叶, 正构烷烃的 CPI 有减小的趋势, 主峰碳数基本降低, 尤其是正构烷烃主峰明显从 C_{31} 变成 C_{29}. 我们采集的样品, 无论森林植被下土壤, 还是草地植被类型土壤, 都可能是多种植物混合来源的, 情况将更加复杂. 这使得许多表土现代过程研

英文版见: Bai Y, Fang X M, Nie J S, et al. Methoxy *n*-fatty acids in surface solis from the Gongga and Kunlun Mountain regions: Ecological implications. Chinese Sci Bull, 2010, 55, doi: 10.1007/s11434-010-3228-y

究结果出现部分无法按正构烷烃分布特征解释的情况[17,18]. 这一切使得具有很多种植物混合来源的沉积物中长链正构烷烃的分布特征指示意义更加复杂. 因此, 将这些参数作为古植被重建需要更多的其他指示特定植物种类的生物标志化合物支撑.

常用的芳烃倍半萜、二萜和三萜类化合物是指示特定植物种类的重要的生物标志化合物[19~32], 例如, 五环三萜醇甲醚是禾本科植物的特征生物标志物, 它基本由草产生[28]. 可见, 用其他特征生物标志物能够更准确、更精细地反演古植被和古气候变化.

除了在贡嘎山表土中发现 30 多种特征三萜类化合物外(另文报道[33]), 我们还在贡嘎山和昆仑山表土以及 6 种贡嘎山木本植物中首次检测出甲氧基脂肪酸系列化合物. 本文重点讨论甲氧基脂肪酸系列化合物在不同类型土壤中的分布特征及其生态指示意义.

1 样品与方法

(ⅰ) 研究区概况. 贡嘎山地区位于青藏高原东南缘, 处于青藏高原和四川盆地的过渡地带, 为横断山系的最高峰(30°N, 102°E, 海拔 7556 m, 图 1). 东坡主要受太平洋季风影响, 气候温湿[33,34]. 月均温度从 2 月份的−4.5°C 到 7 月份的 12.7°C 之间变化. 年降水量 1949 mm, 年均潜在蒸发量 264 mm. 自然条件复杂, 气候多变, 垂直带谱完整, 植物种类、植被类型和资源植物十分丰富, 区系成分较为复杂. 自下而上处于亚热带、暖温带、寒温带、亚寒带、寒带、寒冷带、冰雪带等 7 个气候区, 自下而上分别为常绿阔叶林基带(含河谷灌草丛、常绿阔叶林、山地常绿落叶阔叶混交林 3 个亚带)、山地针阔混交林带、亚高山暗针叶林带、亚高山灌丛带、高山草甸和高寒流石坡稀疏植被带[33,34].

昆仑山地区位于青藏高原西北缘. 在昆仑山北缘的采样地区, 从海拔高度 1300~3200 m, 年平均温度从 10~12°C 降到 4°C; 在 3300~5050 m 之间, 为 2~0°C. 年降水量从 500~50 mm/a(海拔高度 5050~1300 m)[35]. 在 1300~5050 m 之间, 主要的植被类型依次为山地荒漠、山地草原、草甸、高寒草地及高寒荒漠, 最上部为寒冻风化带, 更高山峰则为冰雪带(表 1, 2).

(ⅱ) 样品和实验. 采集约 5~20 cm 深的地表土壤样品 50~100 g 及时风干, 并粉碎至 100 目备用. 氯仿索氏抽提 56 h, 用正己烷脱去氯仿沥青"A"中的沥青质进一步用硅胶-氧化铝(3:1)色谱柱色层分离成饱和烃(N)、芳烃和极性(A)和脂肪酸(F)3 个组分. N 和 A 直接做 GC/SMD 分析, F 组分经 BF_3 甲酯化后做 GC/SMD 分析.

同时采集贡嘎山代表性的 6 种树木枝叶约 1 g (表 3), 洗干净后粉碎至 100 目备用. 氯仿和甲醇 (3:1) 超声抽提 3 次, 进一步用硅胶-氧化铝柱色层分离为饱和烃+芳烃和极性(N+A)和脂肪酸(F)两个组分; N+A 直接做 GC/SMD 分析, F 经 BF_3 甲酯化后做 GC/SMD 分析. 用 GPS 仪确定样点位置和高度(精度 10 m).

样品分析在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完成. 气相色谱-质谱联用仪为 HP6890GC/5973MS. 色谱条件: HP-5MS 石英毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm), 升温程序: 始温 80°C, 以 4°C/min 程序升温至 280°C, 恒温 30 min, 进样口温度 280°C, 载气为氦气. 氦气流量 2 mL/min, 线速度: 40 cm/s, 质谱条件: 电子轰击源, 电离方式: EI, 电离能量 70 eV. GC-MS 接口温度: 280°C, 离子源温度: 250°C, 四极杆温度 150°C.

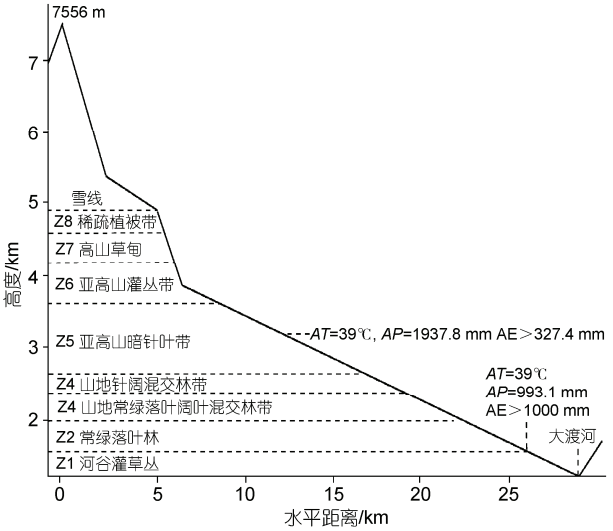


图 1 研究区位置以及贡嘎山东坡垂直植被带和气候条件图
据文献[33, 34]修改. *AT*, 年均温度; *AP*, 年降水量; *AE*, 年蒸发量. 各植被带主要植被种类如下: Z1, 薯蓣属(*Dioscorea*)、刚毛虫(*Setaria*)和鬼针草属(*Bidens*); Z2, 巴东栎(*Quercus*)、青冈属(*Cyclobalanopsis*)和悬钩子属(*Rubus*); Z3, 槭树属(*Acer*)、苞槲柯(*Lithocarpus*)和杜鹃花属(*Rhododendron*); Z4, 槭树属(*Acer*)、松(*Pinus*)和云杉属(*Picea*); Z5, 冷杉(*Abies*)、麦吊杉(*Picea*)和桦木属(*Betula*); Z6, 杜鹃(*Rhododendron*), 苔属(*Carex*)和樱草属(*Primula*); Z7, 红景天属(*Rhodiola*), 马先蒿属(*Pedicularis*)和嵩草属(Kobresia)

2 结果与讨论

2.1 正构烷烃的分布

如表3所示, 贡嘎山表土样品的正构烷烃分布在C_{15}~C_{35}之间, 除了12个样品的主峰碳数为C_{31}或C_{33}(图 2(a)), 8个为C_{27}或C_{29}(图 2(b)), 而其他10个样品中C_{23}~C_{25}较高(图2(c)). 现代分子有机地球化学已经证实, 以碳数 C_{21}, C_{23}和 C_{25}为优势的正构烷烃往往与水生植物和苔藓植物有关[36,37]. 但这些中链正构烷烃也可能是木本高等植物或水生大型植物的贡献,

表1 贡嘎山东坡和昆仑山北缘采样高度、位置、植被类型和气候参数

样号	高度/m	位置		样号	高度/m	位置		植被类型	MAT[a)]/°C	MAP[b)]/mm
		经度(E)	纬度(N)			经度(E)	纬度(N)			
G1	4453	101°57′34″	29°33′02″	K1	5050	77° 0′39″	36° 34′18″	山顶风化物	–2~0	400~500
G2	4352	101°57′37″	29°32′03″	K2	4993	77° 0′13″	36° 34′41″	高山荒漠	–2~0	400~500
G3	4275	101°07′40″	29°33′06″	K3	4900	77° 0′42″	36° 34′42″	高山荒漠	–2~0	400~500
G4	4170	101°57′46″	29°33′10″	K4	4850	77° 0′41″	36° 34′31″	高山荒漠	–2~0	400~500
G5	4074	101°57′53″	29°33′15″	K5	4760	77° 01′18″	36° 34′15″	高山荒漠	–2~0	400~500
G6	3978	101°58′06″	29°33′18″	K6	4650	77° 03′52″	36° 33′32″	高寒草地	–2~0	400~500
G7	3869	101°58′18″	29°33′18″	K7	4550	77° 05′57″	36° 33′05″	高寒草地	–2~0	400~500
G8	3776	101°58′39″	29°33′32″	K8	4450	77° 08′09″	36° 33′36″	高寒草地	–2~0	400~500
G9	3677	101°58′06″	29°33′31″	K9	4350	77° 08′40″	36° 35′24″	草甸	–2~0	400~500
G10	3574	101°58′17″	29°31′06″	K10	4200	77° 08′41″	36° 35′25″	草甸	–2~0	400~500
G11	3455	101° 59′	29° 34′	K11	4000	77° 08′49″	36° 37′04″	草甸	–2~0	400~500
G12	3352	101° 59′	29° 34′	K12	3836	77° 07′16″	36° 39′05″	草甸	–2~0	400~500
G13	3279	101° 59′	29° 34′	K13	3800	77° 06′41″	36° 39′28″	草甸	–2~0	400~500
G14	3148	101° 59′	29° 34′	K14	3700	77° 05′54″	36° 40′08″	山地草原	–2~0	400~500
G15	3056	101° 59′	29° 34′	K15	3604	77° 04′25″	36° 41′04″	山地草原	–2~0	400~500
G16	2962	101° 59′	29° 34′	K16	3400	77° 02′13″	36° 43′41″	山地草原	–2~0	400~500
G17	2846	102°01′12″	29°35′16″	K17	3305	76° 56′01″	37° 05′20″	山地草原	–2~0	150~200
G18	2752	102°02′04″	29°35′21″	K18	3200	81° 12′45″	36° 12′03″	山地草原	4	400~500
G19	2645	102°02′06″	29°35′06″	K19	3150	81° 13′01″	36° 12′16″	山地荒漠	4	400~500
G20	2556	102°02′34″	29°33′22″	K20	3000	81° 13′02″	36° 13′02″	山地荒漠	4	400~500
G21	2454	102°02′36″	29°35′37″	K21	2900	81° 14′11″	36° 13′39″	山地荒漠	4	400~500
G22	2350	102°03′09″	29°36′11″	K22	2609	81° 15′0″	36° 14′29″	山地荒漠	4	400~500
G23	2255	102°03′09″	29°36′20″	K23	2450	81° 16′14″	36° 14′05″	山地荒漠	4	400~500
G24	2118	102°04′36″	29°36′25″	K24	2150	81° 12′53″	36° 20′20″	山地荒漠	4~6	400~500
G25	2048	102°04′10″	29°36′18″	K25	2050	80° 42′06″	36° 35′19″	戈壁土	8~10	200~300
G26	1954	102°05′11″	29°36′26″	K26	1900	80° 45′28″	36° 38′48″	戈壁土	8~10	200~300
G27	1825	102°05′45″	29°06′32″	K27	1811	80° 46′32″	36° 41′30″	戈壁土	10	150~200
G28	1650	102°07′27″	29°39′33″	K28	1701	80° 48′0″	36° 46′53″	戈壁土	10~12	50~100
G29	1543	102°08′03″	29°39′08″	K29	1650	80° 48′05″	36° 48′58″	戈壁土	10~12	50~100
G30	1231	102°10′06″	29°36′30″	K30	1308	82° 49′13″	37° 21′44″	戈壁土	10~12	25~50

a) 年平均温度, b) 年降水量

表 2 贡嘎山树名称、科属、植物形态、采样高度、正构烷烃和饱和脂肪酸相关参数以及饱和十六酸与甲氧基脂肪酸相对丰度的百分比

名称	油茶树	桦树	铁刷子	高山杜鹃	冷杉	麦吊杉
科属	油茶树	桦木科	百合科	杜鹃花科杜鹃花属	松科	松科云杉属
植物形态	常绿小乔木	落叶乔木	茸毛木蓝灌木	小乔木类	常绿乔木	常绿乔木
植物门	被子植物	被子植物	被子植物	被子植物	裸子植物	裸子植物
高度/m	4201	3450	3400	3200	3200	2906
C_{max}	29	27	29	31>29	21, 23>27	29
$ACL_{(H)}$	29.5	27.8	28.8	28.4	28.4	29.0
$CPI_{(H)}$	10.3	12.7	6.5	6.7	1.9	11.6
C_{max} (FAs)	18:1>16:0	16:0	16:0	iMO-18:0>16:0	16:0	16:0 ≈ iMO-18:0
F2[a)]	45.2	11.3	5.4	106	17.5	110

a) F2, iMO-18:0/*n*-FAs

表 3 贡嘎山东坡和昆仑山北缘表土正构烷烃相关参数以及甲氧基脂肪酸与饱和十八酸的比值 [a)]

样号	TOC (%)	C_{max}	C_{29}/C_{31}	$C_{27}+C_{29}/C_{31}+C_{33}$	F1 (%)	F2 (%)	样号	TOC (%)	C_{max}	F1 (%)	F2 (%)
G1	5.2	31>25	0.92	1.68	5.6	72.2	K1	0.09	18~21	0	0
G2	11.3	29	1.1	1.33	0	0	K2	0.61	23	0	0
G3	4.1		1.1	1.73	8	0	K3	0.22	31	0	0
G4	6.6	31	0.39	0.64	3.8	96.2	K4	0.24	29	0	0
G5	7.73	31	0.71	0.68	5.4	12.5	K5	0.23	29>23	0	0
G6	8.46	33	0.93	0.87	16.7	31.5	K6	0.02	23.31	0	0
G7	5.25	33	1.2	0.80	9.1	65.5	K7	0.49	23>31	0	0
G8	6.13	27	0.98	1.46	28.3	49.1	K8	0.54	23>31	0	0
G9	8.97	27~31	1.06	1.52	14.8	0	K9	0.36	23.31	66.7	66.7
G10	7.2	31	0.45	0.59	1.7	83.1	K10	0.84	31>23	21.6	43.1
G11	8.0	31	0.95	1.51	0	0	K11	0.91	23.29	0	15.8
G12	2.16	25~31	1.02	1.18	0	0	K12	0.69	23>29	0	0
G13	3.15	31	0.88	1.21	5.5	54.6	K13	0.89	23>29	21.1	31.6
G14	9.06	25>29	1.83	3.38	0	5.5	K14	1.47	29>23	0	0
G15	7.69	29>25	1.25	1.54	0	16.4	K15	0.36	P	0	0
G16	12.49	29	1.16	1.78	0	5.5	K16	0.44	23	0	0
G17	25.20	25>29	1.63	2.37	0	3.5	K17	3.9	27	36.8	38.6
G18	11.77	31	0.92	1.10	4.8	56.6	K18	0.91	23.31	30	62
G19	13.06	31	0.71	0.78	0	34.7	K19	1.22	23>29	85.5	94.6
G20	9.05	24~27	1.58	2.85	0	0	K20	3.37	23.29	5.9	7.8
G21	21.82	29	1.14	1.80	0	0	K21	1.71	23.29	0	46.4
G22	13.33	29	1.05	1.34	19.2	65.4	K22	3.94	23	0	0
G23	22.17	25~29	2.26	4.16	0	10.8	K23	0.85	29>23	0	0
G24	23.40	31	1.1	1.69	16	86	K24	0.7		0	0
G25	2.81	23~29	1.1	1.71	0	0	K25	0.87	23	0	10.7
G26	7.02	25~27	1	1.13	10.9	81.8	K26	0.83	23.31	0	0
G27	2.02	31	0.87	0.81	0	0	K27	3.44	23>29	0	0
G28	4.51	29	1.46	1.86	0	3.6	K28	1.02	P	0	5.3
G29	7.97	29	1.69	2.17	0	20.5	K29		27	0	
G30	4.97	23~27	0.92	1.68	0	8.3	K30	0.94	31	0	0

a) TOC%, 土壤总有机碳含量; C_{max}, 正构烷烃主峰碳数; F1, iMO-16:0/*n*-FAs; F2, iMO-18:0/*n*-FAs

美国西北部沿岸地区优势植被针叶林的叶腊类脂物的研究也发现, 一些针叶林的正构烷烃以 nC_{23} 或 nC_{25} 为主峰[13]; 贡嘎山冷杉中含有相当高的 C_{23} 以及 C_{21} 正构烷烃(图 2(d)), 这说明 nC_{23} 或 nC_{25} 正构烷烃可能来自该区针叶木本高等植物如冷杉属等的直接贡献.

贡嘎山表土长链正构烷烃具有明显的奇偶优势, 高分子量正构烷烃碳优势指数(CPI)值较低, 分布在

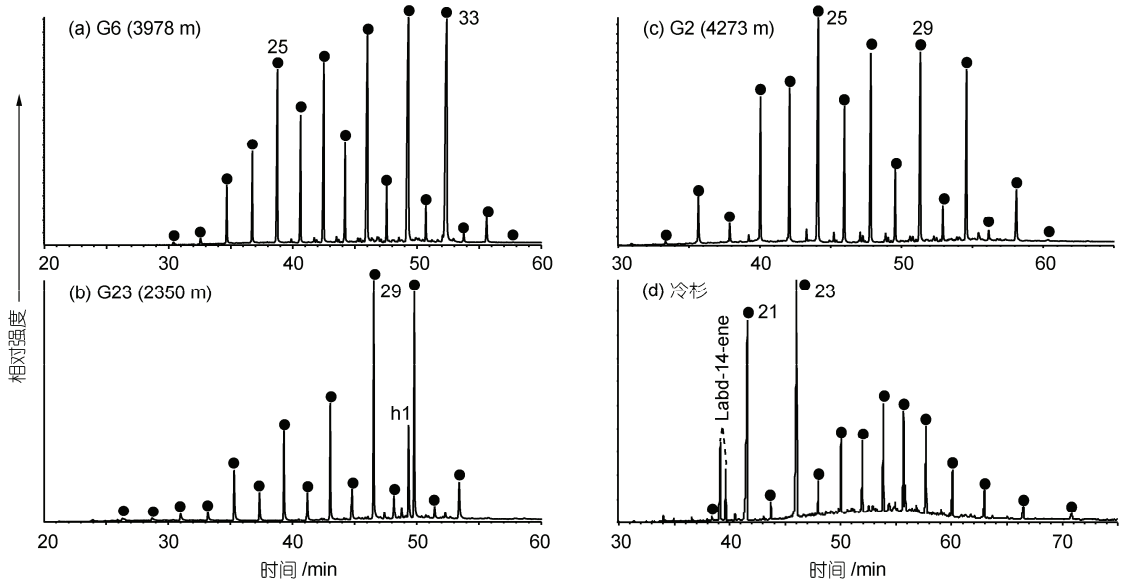


图 2　贡嘎山表土样品(a)G6、(b) G23 和(c) G2 N 组分以及(d)冷杉的 N+A 组分的总离子流图

1.1~6.1 之间, 均值为 3.0. C_{29}/C_{31} 和 $C_{27}+C_{29}/C_{31}+C_{33}$ 比值分布在 0.45~2.3 (均值 1.2)和 0.59~4.2 (均值 1.5)之间(表 3), 高碳数正构烷烃平均链长(ACL)值在 27.6~29.5 之间(均值 28.1). 昆仑山表土样品的正构烷烃主峰碳数为 C_{23}~C_{25} 的样品更多, 因为部分样品受交通排放等污染, 本文不进一步分析其正构烷烃参数等.

2.2　甲氧基脂肪酸化合物的质谱特征

通过与美国 NIST02 谱库中 11-甲氧基十六酸甲酯(分子量 MW 为 300, 分子式 $C_{18}H_{36}O_3$) 和 11-甲氧基十八酸甲酯(MW 为 328, $C_{20}H_{40}O_3$)标准质谱图对比, 根据质谱碎片和相对色谱保留时间分析, 我们在表土样品及贡嘎山树中检测出 8 个(7-14)甲氧基十六酸和 9 个(9-17)甲氧基十八酸异构体化合物, 并推断出相应的其他 15 个异构体组分结构及质谱特征断裂碎片(表 4).

图 3 分别给出 8 个(7-14)甲氧基十六酸甲酯异构体的质谱图, 其分子离子峰(M^+)*m/z* 300 较弱. 以图 3(h)为例, 14-甲氧基十六酸甲酯发生甲氧基相连的碳原子两边α断裂, 形成 *m/z*73 和 271 特征强峰 (表 4), 其他较弱的特征离子峰包括 *m/z*271 碎片进一步进行由电荷中心引发的 *i* 碎裂, 形成 *m/z* 239 [(271-32)$^+$], 因而, 醚键的α和 *i* 碎裂成为主要碎裂方式. 常规的长连脂肪酸甲酯经过麦氏重排, γ 位上的氢转移后并经过β断裂形成 *m/z* 74 强碎片离子; 然而, 由于甲氧基的引入, 氧原子的强电负性改变了脂肪酸碳链上电子云的分布, 抑制麦氏重排发生, 因而 *m/z* 74 检测不出, 而是 1 位碳上甲氧基进一步断裂, 形成 *m/z* 207 [239-32]$^+$ 碎片. 同理, 如图 3 和表 4 所示, 其他甲氧基十六酸甲酯依次形成 *m/z* 171 和 *m/z* 173, *m/z* 157 和 *m/z* 187(图 3(b)), *m/z* 143 和 *m/z* 201(图 3(c)), *m/z* 129 和 *m/z* 215(图 3 (d)), *m/z* 115 和 *m/z* 229(图 3(e)), *m/z* 101 和 *m/z* 243(图 3(f)), *m/z* 87 和 *m/z* 257 (图 3(g)) 特征离子碎片, 以及相应的碎片离子进一步 *i* 碎裂和 1 位碳上甲氧基断裂形成较弱的其他特征碎片.

同样, 图 4 分别给出 9 个(9-17)甲氧基十八酸甲酯异构体的质谱图, 依次形成较强的 *m/z* 171 和 *m/z* 201(图 4(b)), *m/z* 157 和 *m/z* 215(图 4(c)), *m/z* 143 和 *m/z* 229(图 4(d)), *m/z* 129 和 *m/z* 243(图 4(e)), *m/z* 115 和 *m/z* 257(图 4(f)), *m/z* 101 和 *m/z* 271(图 4(g)), *m/z* 87 和 *m/z* 285(图 4(h)), *m/z* 73 和 *m/z* 299(图 4(i)), *m/z* 59 和 *m/z* 313(图 4(j)) 特征离子碎片(表 4), 以及相应的碎片离子进一步 *i* 碎裂和 1 位碳上甲氧基断裂形成较弱的其他特征碎片.

上述甲氧基脂肪酸化合物系列化合物的鉴定只是基于质谱特征, 目前仍然是尝试性的, 更多明确的结构信息有待于分离或与合成标样对比分析后确定.

2.3　甲氧基脂肪酸化合物的分布特征

从贡嘎山和昆仑山表土以及高山杜鹃、麦吊杉树叶中甲氧基脂肪酸的分布对比图 5 可以看出, 其分布

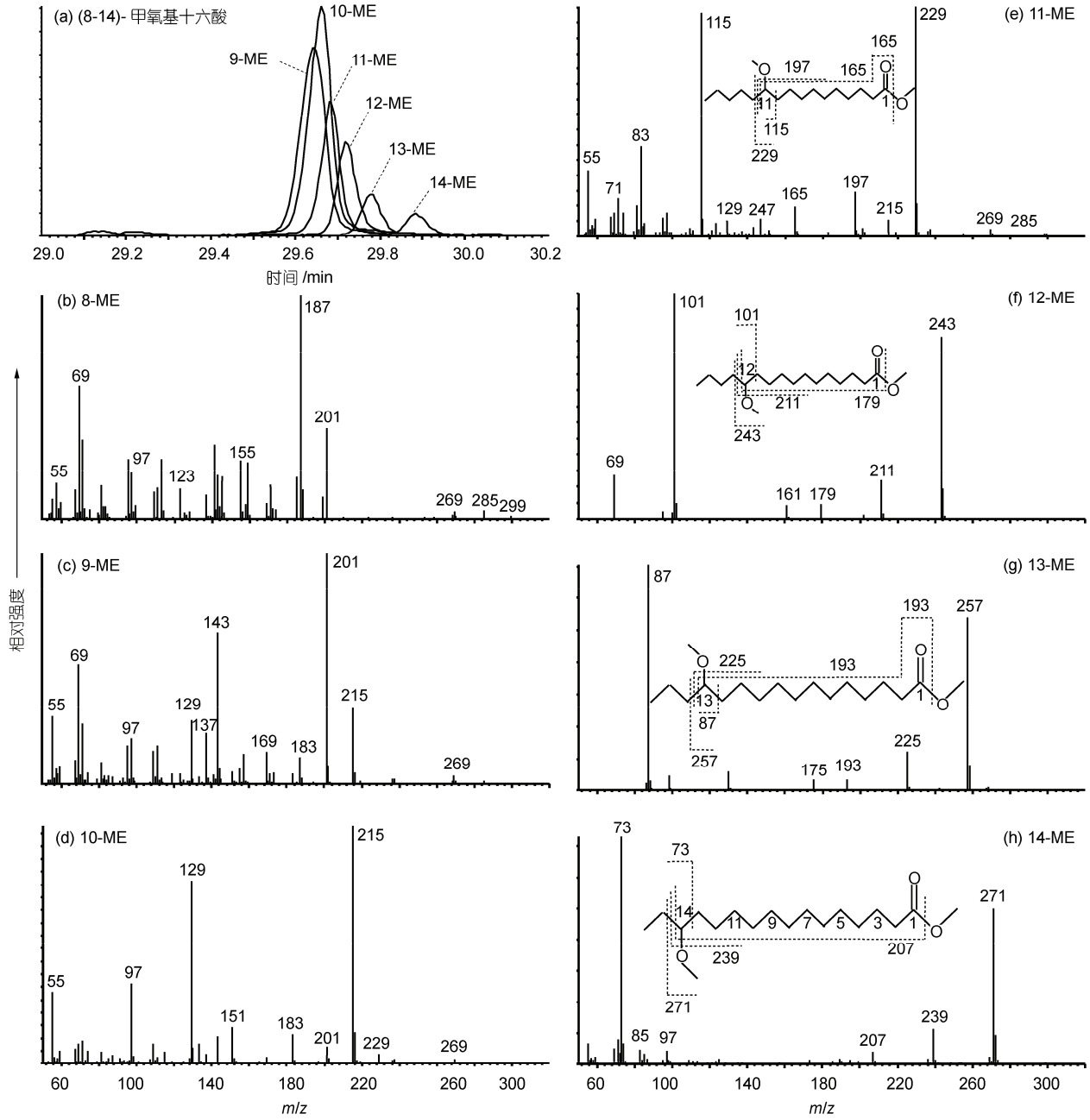


图 3 贡嘎山表土样品 G22 (2350 m)中 *m/z* 201, 215, 229, 243, 257, 271 质量色谱图显示甲氧基十六酸的分布(a)以及(7-14)甲氧基十六酸 ((b)~(h), 甲酯化后)的质谱图

特征基本一致.

甲氧基十八酸的相对丰度较高, 且紧靠在十九饱和酸之后出峰, 出现在 21 个贡嘎山和 11 个昆仑山表土样品中. 甲氧基在第 9 和第 10 个碳取代的异构体 9-ME-18:0 和 10-ME-18:0 最丰富, 并随着甲氧基取代的碳数增大, 相应异构体的丰度依次降低. 甲氧基十六酸在十七酸之前出峰, 仅在 15 贡嘎山和 7 个昆仑山表土样品中检测到, 其相对丰度在贡嘎山表土和树叶中都较低, 但在昆仑山表土相对较高. 同样, 第 9 和第 10 位碳取代的异构体 9-ME-16:0 和 10-ME-16:0 最丰富, 并随着甲氧基取代的碳数增大, 相应异构体的丰度依次降低.

表 4　有关的质谱数据和保留时间

序号	化合物	分子式	分子量	保留时间/min	特征碎片
	(7-14)甲氧基十六酸(甲酯化)				
1	7-甲氧基十六酸 (7ME-16:0)	$C_{17}H_{34}O_3$	286	29.46	171.173.141.109
2	8-甲氧基十六酸 (8ME-16:0)	$C_{17}H_{34}O_3$	286	29.46	157.187.155.123
3	9-甲氧基十六酸 (9ME-16:0)	$C_{17}H_{34}O_3$	286	29.47	143.201.169.137
4	10-甲氧基十六酸 (10ME-16:0)	$C_{17}H_{34}O_3$	286	29.54	129.215.183.151
5	11-甲氧基十六酸 (11ME-16:0)	$C_{17}H_{34}O_3$	286	29.56	115.229.197.165
6	12-甲氧基十六酸 (12ME-16:0)	$C_{17}H_{34}O_3$	286	29.70	101.243.211.179
7	13-甲氧基十六酸 (13ME-16:0)	$C_{17}H_{34}O_3$	286	29.88	87.257.225.193
8	14-甲氧基十六酸 (14ME-16:0)	$C_{17}H_{34}O_3$	286	30.23	73.271.239.207
	(9-17)甲氧基十八酸(甲酯化)				
9	9-甲氧基十八酸 (9ME-18:0)	$C_{19}H_{38}O_3$	314	33.82	171.201.169.135
10	10-甲氧基十八酸 (10ME-18:0)	$C_{19}H_{38}O_3$	314	33.87	157.215.183.149
11	11-甲氧基十八酸 (11ME-18:0)	$C_{19}H_{38}O_3$	314	33.89	143.229.197.163
12	12-甲氧基十八酸 (12ME-18:0)	$C_{19}H_{38}O_3$	314	33.93	129.243.211.177
13	13-甲氧基十八酸 (13ME-18:0)	$C_{19}H_{38}O_3$	314	33.98	115.257.225.191
14	14-甲氧基十八酸 (14ME-18:0)	$C_{19}H_{38}O_3$	314	34.10	101.271.239.205
15	15-甲氧基十八酸 (15ME-18:0)	$C_{19}H_{38}O_3$	314	34.26	87.285.253.219
16	16-甲氧基十八酸 (16ME-18:0)	$C_{19}H_{38}O_3$	314	34.59	73. 299.267.235
17	17-甲氧基十八酸 (17ME-18:0)	$C_{19}H_{38}O_3$	314	34.83	59.313.281.249

2.4　甲氧基脂肪酸化合物的地化与来源植被类型指示意义

由于甲氧基十八酸化合物在所测样品中丰度最高, 我们采用甲氧基十八酸化合物与饱和十八酸的比值(iME-18:0/*n*-FAs; F2)进行甲氧基脂肪酸在不同研究区随植被(高度)变化的研究(表 2).

在气候条件和植被类型完全不同的贡嘎山和西昆仑山表土样品中, 甲氧基脂肪酸的分布特征和相对丰度有明显的变化. 从表 2 可以看出: 在气候温湿的贡嘎山, 甲氧基脂肪酸在 12 个样品中相对丰度较高, F2 值高达 31.5%~91.2%, 9 个样品在 3.5%~20.5%之间, 只有 9 个样品未检测到甲氧基脂肪酸. 而在干冷的昆仑山, 只有 7 个样品中相对丰度普遍较高, F2 高达 31.6%~94.6%, 4 个样品只含 5.3%~15.8%, 19 个样品未检测到; 而且, 检测到甲氧基脂肪酸的样品基本集中在昆仑山海拔4350~4000和3305~2900 m的两个高度范围中.

贡嘎山的植被除了 3600 m 以上和 1600 m 以下为灌木和草地外, 其他以阔叶林和针叶林为主; 而在昆仑山, 我们采样的地区主要为山地荒漠和高寒荒漠景观, 只在局部地区出现少量树木和灌木, 如昆仑山西段 2700~3000 m 的上部为紫花针茅、银穗羊茅占优势的山地草原, 阴坡出现小片雪岭云杉林, 与山地草原构成山地森林草原; 3100~3900 m 分布着雌雄麻黄为主的灌木荒漠; 4500~5500 m 的高山为刺矶松、高寒棘豆高寒半灌木荒漠. 由于昆仑山采样点的位置相对比较分散, 其确切的植被状况可能与上述植被带的分布有出入, 因此, 4000~4350 和 2900~3305 m 的两个高度范围可能出现山地森林草原或半灌木荒漠地带. 另外, 甲氧基十八酸在高山杜鹃和麦吊杉中含量很高(F2 分别为 106%和 110%)、油茶树中 F2 分别为 45.2%、冷杉、桦树和铁刷子较低, 依次为 17.5%, 11.3%和 5.4%, 说明在特定的木本植物中其含量比较丰富, 表明它们可能来源于某种类型或数种类型的木本植物.

可见, 该系列化合物可作为具有指示特定木本植物种类的生物标志化合物, 有必要进一步探讨其相应生源和生物地球化学过程. 甲氧基脂肪酸化合物在脂肪类天然产物中未见报道, 也没有该工业产品. 如能排除其与草本植物的关联, 甲氧基脂肪酸类化合物很可能是一类具有指示特定木本植物的生物标志化合物, 将对精确反演古植被和生态演化很有意义.

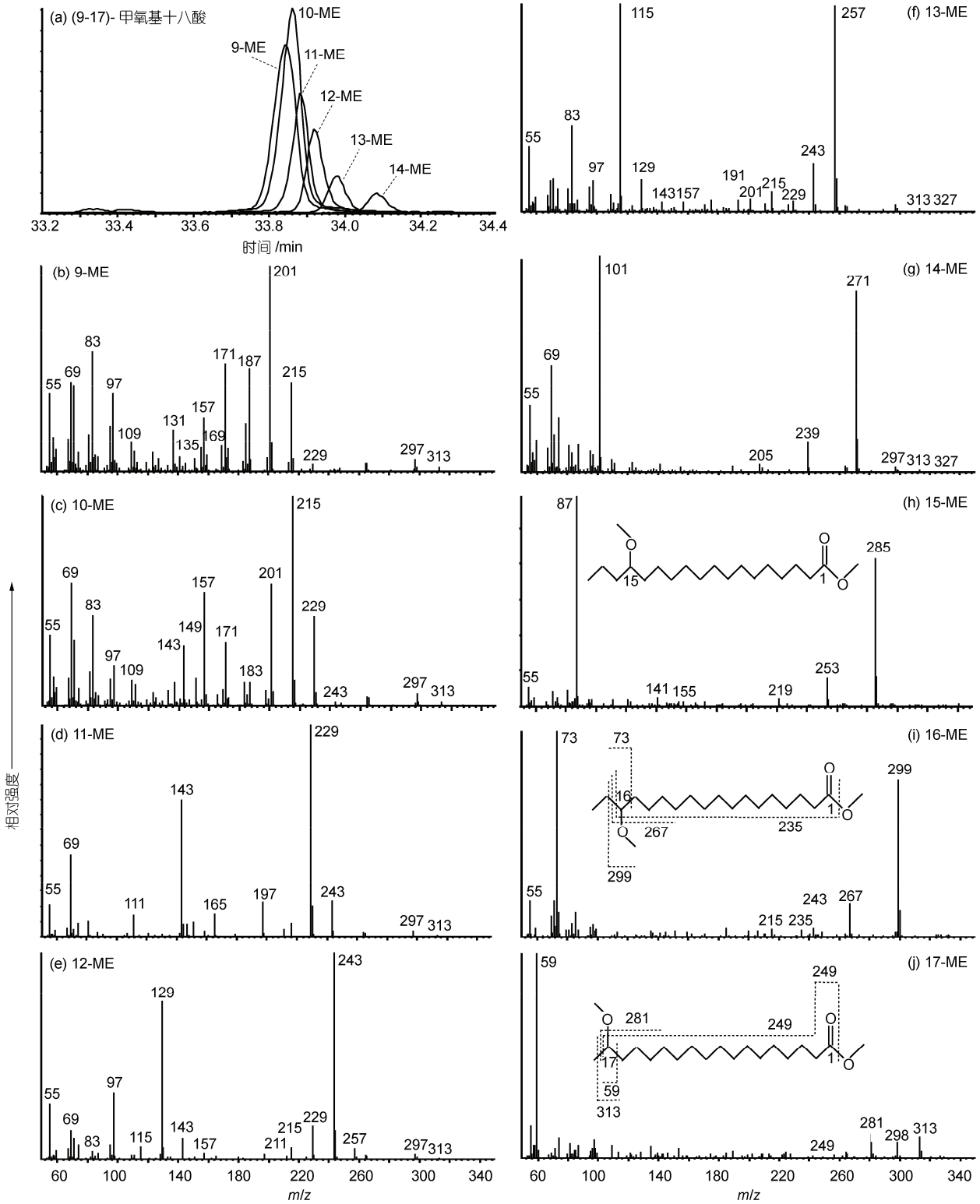


图 4 贡嘎山表土样品 G22 (2350 m)中 *m/z* 201, 215, 229, 243, 257, 271 质量色谱图显示甲氧基十八酸的分布(a)以及(9-17)甲氧基十八酸质谱图((b)~(j), 甲酯化后)

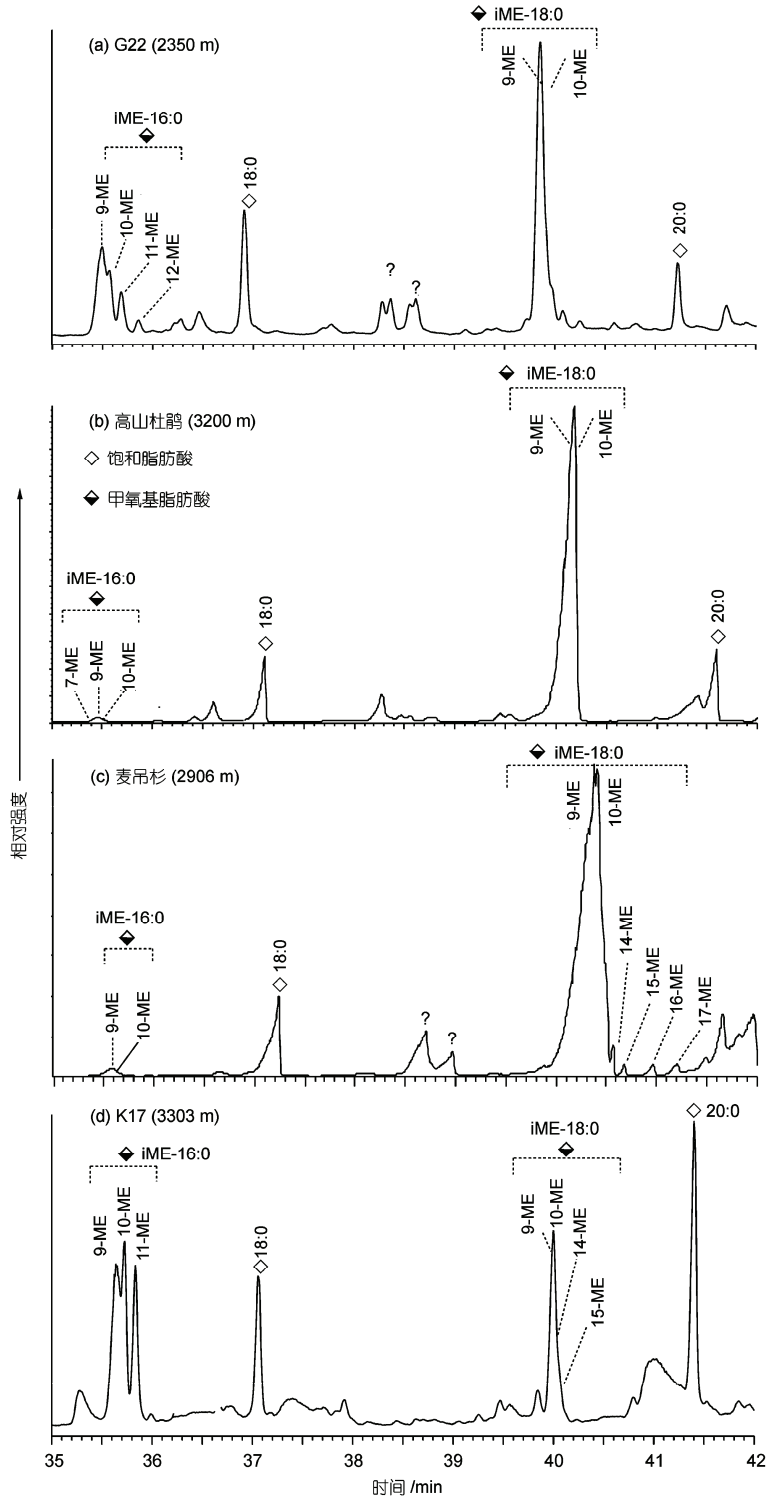


图 5　贡嘎山表土样品 G22 (a)、高山杜鹃(b)和麦吊杉(c)树叶以及昆仑山表土样品 K17(d)的脂肪酸组分部分总离子流图

3　结论

本文首次在各 30 个贡嘎山和西昆仑山表土以及 6 个贡嘎山木本植物中发现了 8 个(7-14)-甲氧基十六酸和 9 个(9- 17)-甲氧基十八酸同分异构体化合物. 其中甲氧基十八酸占绝对优势, 甲氧基在第 9 和第 10 位碳位的异构体都较丰富, 并且, 随着取代基的碳数增大, 相应异构体的丰度依次降低.

在以阔叶林和针叶林为主的贡嘎山, 检测到甲氧基脂肪酸化合物表土样品有 21 个; 而在主要为山地荒漠和高寒荒漠景观的西昆仑山, 仅有 11 个, 而且集中在可能出现山地森林草原或半灌木荒漠的 4000~4350 和 2900~3305 m 的两个高度范围地带. 在贡嘎山 6 种树叶中, 只有 2 个含量较高, 说明它在不同的木本植物中含量有变化. 可见, 该系列化合物可能来源于某种类型或数种类型的木本植物. 如能排除其与草本植物的关联, 甲氧基脂肪酸类化合物很可能是一类具有指示特定木本植物的生物标志化合物, 将对精确反演古植被和生态演化很有意义.

致谢　王永莉和杨胜利帮助采集样品, 中国科学院成都山地灾害与环境研究所陈根伟在贡嘎山采样中给与了支持, 样品分析由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完成, 在此一并表示感谢.

参考文献

1 谢树成, 王志远, 王红梅, 等. 末次间冰期以来黄土高原的草原植被景观: 来自分子化石的证据. 中国科学 D 辑: 地球科学, 2002, 32: 28—35

2 Xie S, Chen F, Wang Z, et al. Lipid distributions in loess-paleosol sequences from northwest China. Org Geochem, 2003, 34: 1071—1079

3 Zhang Z, Zhao M, Eglinton G, et al. Leaf wax lipids as paleovegetational and paleoenvironmental proxies for the Chinese Loess Plateau over the last 170 kyr. Quat Sci Rev, 2006, 25: 575—594

4 杨明生, 张虎才, 雷国良, 等. 洛川黄土剖面末次冰期间冰段弱古土壤(L_1SS_1)分子化石及其古植被与古环境. 第四纪研究, 2006, 26: 976—984

5 钟艳霞, 陈发虎, 安成邦, 等. 陇西黄土高原秦安地区全新世植被的讨论. 科学通报, 2007, 52: 318—323

6 张虎才, 杨明生, 张文翔, 等. 洛川黄土剖面 S_4 古土壤及相邻黄土层分子化石与植被变化. 中国科学 D 辑: 地球科学, 2007, 37: 1634—1642

7 刘卫国, 张普, 孙有斌, 等. 黄土高原中部 7~2 Ma 期间古植被变化的分子化石证据——以赵家川剖面为例. 第四纪研究, 2008, 28: 806—811

8 Huang X, Xie S, Zhang C L, et al. Distribution of aliphatic des-A-triterpenoids in the Dajiuhu peat deposit, southern China. Org Geochem, 2008, 39: 1765—1771

9 Bai Y, Fang X, Nie J, et al. A preliminary reconstruction of the paleoecological and paleoclimatic history of the Chinese Loess Plateau from the application of biomarkers. Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol, 2009, 271: 161—169

10 Schwark L, Zink K, Lechterbeck L. Reconstruction of postglacial early Holocene vegetation history in terrestrial Central Europe via cuticular lipid biomarkers and pollen records from lake sediments. Geology, 2002, 30: 463—466

11 Bi X, Sheng G, Liu X, et al. Molecular and carbon and hydrogen isotopic composition of *n*-alkanes in plant leaf waxes. Org Geochem, 2005, 36: 1405—1417

12 Jansen B, Nierop K G J, Hageman J A, et al. The straight-chain lipid biomarker composition of plant species responsible for the dominant biomass production along two altitudinal transects in the Ecuadorian Andes. Org Geochem, 2006, 37: 1514—1536

13 Oros D R, StandleyL J, Chen X, et al. Epicuticular wax Compositions of Predominant Conifers of Western North America. Verlag der Zeitchrift für Naturforschung, Tübingen, 1999. 17—23

14 Sachse D, Radke J, Gleixner G. δD values of individual *n*-alkanes from terrestrial plants along a climatic gradient—Implications for the sedimentary biomarker record. Org Geochem, 2006, 37: 469—483

15 Barber K E. Peat Stratigraphy and Climatic Change: A Palaeoecological Test of the Theory of Cyclic Peat Bog Regeneration. Balkema, Kotterdam, 1981

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

17 Bai Y, Fang X, Wang Y, et al. Distribution of aliphatic ketones in Chinese soils: Potential environmental implications. Org Geochem, 2006, 37: 860—869

18 王永莉, 方小敏, 白艳, 等. 中国气候(水热)连续变化区域现代土壤中类脂物分子分布特征及其气候意义. 中国科学 D 辑: 地球科学, 2007, 37: 386—396

19 Simoneit B R T. Cyclic terpenoids of the geosphere. In: R B Johns, ed. Biological Markers in the Sedimentary Record. Amsterdam: Elsevier, 1986. 43—99

20 Lockheart M J, van Bergen P F, Evershed R P. Chemotaxonomic classification of fossil leaves from the Miocene Clarkia lake deposit, Idaho, USA based on *n*-alkyl lipid distributions and principal component analyses. Org Geochem, 2000, 31: 1223—1246

21 Otto A, Simoneit B R D. Chemosystematics and diagenesis of terpenoids in fossil conifer species and sediment from the Eocene Zeitz Formation, Saxony, Germany. Geochim Cosmochim Acta, 2001, 65: 3505—3527

22 Otto A, Simoneit B R T. Biomarkers of Holocene buried conifer logs from Bella Coola and north Vancouver, British Columbia, Canada. Org Geochem, 2002, 33: 1241—1251

23 Hautevelle Y, Michels R, Malartre F, et al. Vascular plant biomarkers as proxies for palaeoflora and palaeoclimatic changes at the Dogger/Malm transition of the Paris Basin (France). Org Geochem, 2006, 37: 610—625

24 Haberer R M, Mangelsdorf K, Wilkes H, et al. Occurrence and palaeoenvironmental significance of aromatic hydrocarbon biomarkers in Oligocene sediments from the Mallik 5L-38 Gas Hydrate Production Research Well (Canada). Org Geochem, 2006, 37: 519—538

25 Huang Y, Lockheart M J, Logan G A, et al. Molecular and isotopic biogeochemistry of the Miocene Clarkia Formation: Hydrocarbons and

alcohols. Org Geochem, 1995, 23: 785—801
26 Huang Y, Bol R, Harkness D D, et al. Post-glacial variations in distributions, ^{13}C and ^{14}C contents of aliphatic hydrocarbons and bulk organic matter in three types of British acid upland soils. Org Geochem, 1996, 24: 273—287
27 Yang H, Huang Y. Preservation of lipid hydrogen isotope ratios in Miocene lacustrine sediments and plant fossils at Clarkia, northern Idaho, USA. Org Geochem, 2003, 34: 413—423
28 Jacob J, Disnar J, Boussafir M, et al. Pentacyclic triterpene methyl ethers in recent lacustrine sediments (Lagoa do Caçó, Brazil). Org Geochem, 2005, 36: 449—461
29 Jacob J, Disnar J, Arnaud F, et al. Millet cultivation history in the French Alps as evidenced by a sedimentary molecule. J Archaeolog Sci, 2008, 35: 814—820
30 Medeiros P M, Simoneit B R T. Multi-biomarker characterization of sedimentary organic carbon in small rivers draining the Northwestern United States. Org Geochem, 2008, 39: 52—74
31 Huang X, Xie S, Zhang C L, et al. Distribution of aliphatic des-A-triterpenoids in the Dajiuhu peat deposit, southern China. Org Geochem, 2008, 39: 1765—1771
32 Simoneit B R T, Xu Y, Neto R R, et al. Photochemical alteration of 3-oxygenated triterpenoids: Implications for the origin of 3,4-seco-triterpenoids in sediments. Chemosphere, 2009, 74: 543—550
33 Thomas A. Overview of the geoecology of the Gongga Shan Range, Sichuan Province, China. Mountain Res Developm, 1999, 19: 17—30
34 Zhong X H, Zhang W J, Luo J. The characteristics of the mountain ecosystem and environment in the Gongga Mountain region. AMBIO, 1999, 28: 648—654
35 郑度. 中国科学院青藏高原综合科学考察队. 喀喇昆仑山-昆仑山地区自然地理. 北京: 科学出版社, 1999. 128—137
36 Baas M, Pancosta R, van Geel B, et al. A comparative study of lipids in Sphagnum species. Org Geochem, 2000, 31: 535—541
37 Ficken K J, Li B, Swain D L, et al. An *n*-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes. Org Geochem, 2000, 31: 745—749