

不同气候和植被区现代土壤类脂物分子特征及其意义*

王志远¹ 刘占红² 易轶² 谢树成^{2†}

(1 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640)

(2 中国地质大学地球科学学院, 武汉 430074)

FEATURES OF LIPIDS AND THEIR SIGNIFICANCE IN MODERN SOILS FROM VARIOUS CLIMATE-VEGETATION REGIONS

Wang Zhi-yuan¹ Liu Zhan-hong² Yi Yi² Xie Shu-cheng^{2†}

(1 Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

(2 Faculty of Earth Science, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

关键词 现代土壤, 生物有机分子, 植被, 气候

中图分类号 S154.2

应用分子化石探讨古植被、古气候等全球变化问题的研究日益开展。研究的载体已经涉及到海相沉积物^[1]、湖相沉积物^[2]、欧洲泥炭^[3]、雪冰^[4]、黄土^[5]等沉积物,并且取得了许多重要的成果。有机化合物种类繁多,分子结构精细,其中包括着丰富而形式众多的与古气候、古生态、古植被和古环境有关的信息,因而,在全球环境研究中分子有机地球化学有着广阔的应用前景^[6]。

然而,应用以上这些载体中的分子化石对其进行古植被、古气候等的恢复有赖于现代分子有机地球化学的研究成果。现代分子有机地球化学已经对一些现代生物体特别是高等植物体做了许多重要的分析工作,积累了许多分子有机地球化学的基础资料^[7]。这在一定程度上为开展分子化石的古植被和古气候意义的研究奠定了基础。然而,用来恢复古植被和古气候等信息的分子化石往往是从沉积地层或沉积物中分离出来,而不是直接从生物体中分离出来的。因此,有必要开展现代不同气候条件下,不同植被区的现代土壤(而不是现代生物体)中的生物分子特征研究,以期诸如黄土、红土等地层中分子化石的古植被和古气候的探讨提供基础资料。

1 材料和方法

样品采自我国不同气候区的草地与林地内的土壤,按照经度和纬度的高低变化规律布点(图 1),共 10 个采样点。其中,木本植被区和草本植被区分别为 4 个和 6 个。采样点土壤类型多样,主要有草甸土(G-xj)、棕钙土(G-nx、G-mg、T-nmg)、褐土(T-hb、G-ln)、棕壤(G-shd)、红壤(T-jx、G-jx)以及赤红壤(T-sz)等。在 T-nmg 及 T-hb 木本植被区,生长以杨树树木为主的人工落叶阔叶林;在 T-jx 木本植被区,生长的为长绿阔叶林;而在 T-sz 木本植被区,主要生长的为人工种植的马尾松、杉树等人工林。各木本植被区的林地内还生长有各类杂草。在各草本植被区,草本植物种类繁多,是适应当地自然环境生长的野生草本植物,生长茂盛。林地内的土壤,采自树木比较茂密的地方;草地上的土壤,则采自远离树林的地方。

* 国土资源部地质调查局地层古生物中心项目(20011390072)资助

† 通讯作者: 湖北省武汉中国地质大学地球科学学院(邮编 430074) Tel: 027-87482347(H), 87481317(O)

E-mail: scxie@public.wh.hb.cn

收稿日期: 2002-03-10; 收到修改稿日期: 2002-12-25

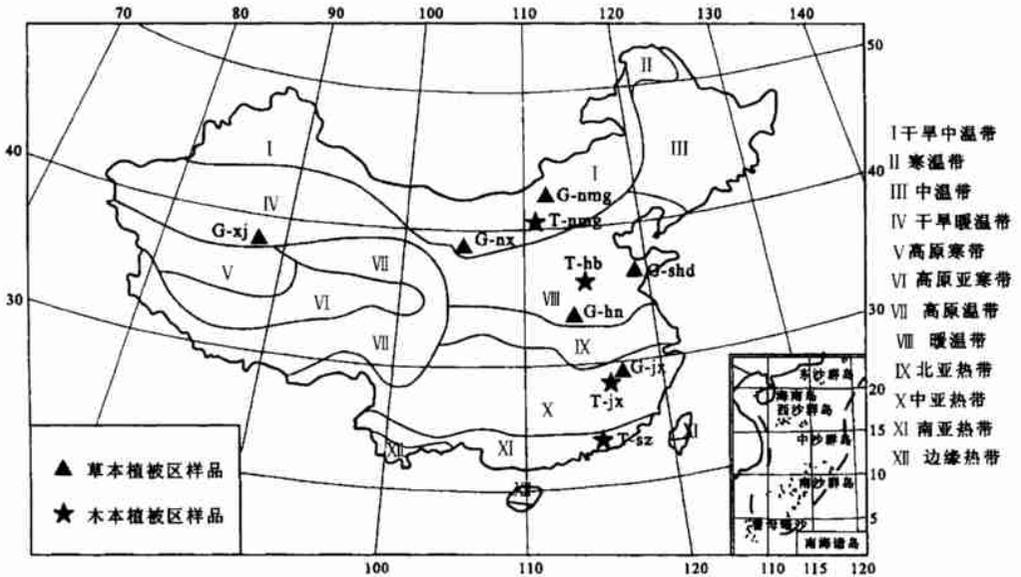


图 1 采样点分布图(中国自然区划引用文献[8])

无论是林地或者草地,都远离农田。采样用的铁铲事先清洗干净,凡是样品要接触的地方,手及其它物品都避免直接与之接触。采样时,首先去除掉土壤表面薄薄的一层,然后采集约 1~3cm 之间的土壤,采集后的样品及时风干保存。

土壤中的生物有机分子种类众多,本文只对其中的正构烷烃以及一元正脂肪酸、一元正脂肪醇和正烷基-2-酮等非烃类有机分子利用 GC-MS 进行分析研究。风干后的样品粉碎至 80 目以下,用氯仿在索氏抽提器中抽提 72 h,将抽提液浓缩后,用层析柱法分离出饱和烃、芳烃、非烃和沥青质。饱和烃直接进行 GC-MS 分析,非烃组分经 BSTFA 硅烷化后,把酸和醇分别转化成酯和醚,然后进行 GC-MS 分析。为了防止在实验过程中人为的污染,所用试剂均进行蒸馏纯化,所用的玻璃仪器先用洗液洗涤,使用前再用纯化的试剂淋洗数次。

样品分析在湖北省地球表层系统开放实验室 GC/MS 室完成。气相色谱-质谱联用仪为 HP 6890⁺ GC/5973MS。色谱条件:HP-5MS 石英毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm),始温 70℃,升温速率 3℃ min⁻¹,终温 280℃,终温稳定 20 min,进样口温度 300℃,进样量 1 μl,载气为氦气。质谱条件:电子轰击源,电离能量 70 eV,GC 与 MS 接口温度 280℃。

表 1 现代土壤中部分生物有机分子参数

样品编号	采样点	植被类型	正构烷烃						
			碳数范围	主峰	CPI	A ₁₇ /A _H	C ₂₇ /S	C ₂₉ /S	C ₃₁ /S
G-xj	新疆库勒勒	草本	C ₁₆ ~C ₃₁	C ₃₁	3.19	0.18	0.25	0.37	0.38
G-nx	宁夏银川	草本	C ₁₆ ~C ₃₃	C ₃₁	1.80	0.15	0.21	0.32	0.47
G-nmg	内蒙达茂旗	草本	C ₁₆ ~C ₃₃	C ₃₁	3.18	0.01	0.16	0.36	0.48
T-nmg	内蒙托克托	木本	C ₁₆ ~C ₃₃	C ₂₉	2.25	0.09	0.28	0.45	0.27
T-hb	河北石家庄	木本	C ₁₆ ~C ₃₁	C ₂₉	5.88	0.05	0.29	0.54	0.17
G-shd	山东日照	草本	C ₁₆ ~C ₃₃	C ₃₁	2.26	0.01	0.18	0.37	0.45
G-hn	河南新乡	草本	C ₁₆ ~C ₃₃	C ₃₁	2.33	0.13	0.18	0.38	0.44
T-jx	江西上饶	木本	C ₁₆ ~C ₃₀	C ₂₉	1.35	0.18	0.35	0.65	0
G-jx	江西上饶	草本	C ₁₆ ~C ₃₃	C ₃₁	1.91	0.10	0.22	0.37	0.41
T-sz	广东深圳	木本	C ₁₆ ~C ₃₃	C ₂₉	1.69	0.35	0.29	0.36	0.35

续表

样品编号	一元正脂肪酸			一元正脂肪醇		正烷基-2-酮	
	碳数范围	主峰	F_I / F_{II}	碳数范围	主峰	碳数范围	主峰
G-xj	C ₁₄ ~C ₃₀	C ₁₆ 、C ₂₄	1.78	C ₁₆ ~C ₃₀	C ₂₈	C ₂₃ ~C ₃₁	C ₂₉
G-nx	C ₁₄ ~C ₃₀	C ₁₆ 、C ₂₆	0.28	C ₁₆ ~C ₃₀	C ₂₈	C ₂₃ ~C ₃₁	C ₂₉
G-nmg	C ₁₄ ~C ₃₀	C ₁₆ 、C ₂₆	0.14	C ₁₆ ~C ₃₀	C ₂₈	C ₂₃ ~C ₃₁	C ₂₉
T-nmg	C ₁₄ ~C ₃₀	C ₁₆ 、C ₂₆	0.80	C ₁₆ ~C ₃₀	C ₃₀	C ₂₃ ~C ₃₁	C ₂₉
T-hb	C ₁₄ ~C ₃₀	C ₁₆ 、C ₂₆	0.30	C ₁₆ ~C ₃₀	C ₃₀	C ₂₃ ~C ₃₁	C ₂₉
G-shd	C ₂₂ ~C ₃₀	C ₂₄	0.00	C ₁₆ ~C ₃₀	C ₂₈	C ₂₃ ~C ₃₁	C ₂₉
G-hn	C ₁₄ ~C ₃₀	C ₁₆ 、C ₂₆	0.50	C ₁₆ ~C ₃₀	C ₂₈	C ₂₃ ~C ₃₁	C ₂₉
T-jx	C ₁₄ ~C ₃₀	C ₁₆ 、C ₂₄	0.80	C ₁₆ ~C ₃₀	C ₃₀	C ₂₃ ~C ₃₁	C ₂₉
G-jk	C ₁₄ ~C ₂₈	C ₁₆ 、C ₂₄	0.82	C ₁₆ ~C ₃₀	C ₂₄	C ₂₃ ~C ₃₁	C ₃₁
T-sz	C ₁₄ ~C ₂₆	C ₁₆ 、C ₂₄	1.77	C ₁₆ ~C ₃₀	C ₂₈	C ₂₃ ~C ₃₁	C ₂₉

CPI: 正构烷烃碳优势指数, A_I / A_{II} : 正构烷烃 $\sum C_{21}^- / \sum C_{22}^+$, S: 正构烷烃 $C_{27} + C_{29} + C_{31}$, F_I / F_{II} : 一元正脂肪酸 $\sum (C_{14} - C_{20}) / \sum (C_{22} - C_{30})$

2 现代土壤有机分子特征

本文所分析的不同植被区土壤中部分生物有机分子的主要特征如表 1 所示:

3 有机分子对植被类型的指示意义

土壤有机分子特征显示, 土壤中的有机分子主要来源于高等植被。不同的植被区有机分子特征也不同(表 1): 草本植被区(草原植被区)正构烷烃的主峰碳为 C₃₁, 而木本植被区(森林植被区)为 C₂₉。同时, 木本植被区土壤中正构烷烃系列中的另两个重要的高碳数分子 C₂₇与 C₃₁呈现有明显的规律, 即大部分样品 $C_{27} > C_{31}$ 。图 2 分别展示了其中的一个木本植被区(T-nmg)和一个草本植被区(G-nx)正构烷烃的质量色谱图, 典型的显示出了木本植被区与草本植被区的这种不同的正构烷烃分布特征。现代分子有机地球化学的研究结果显示, 草本植物的正构烷烃的主峰碳为 C₃₁, 木本植物的主峰碳却为 C₂₇, 正构烷烃 C_{27} / C_{31} 比值变化与木本和草本植物变化的关系已在湖相沉积物研究中得到证实^[7]。在草本植被区, 木本植物很稀少, 土壤中反映高等植被的生物分子主要是草本植物的有机分子, 因此, 草本植被区土壤正构烷烃的主峰碳就与草本植物的主峰碳相同。而木本植被区, 尤其是本文采样的木本植被区, 大多为人工林, 木本植物生长时间较短, 尽管以木本植物为主, 但还是林草混生。因此木本植被区土壤样品中的生物分子可能是以木本植物为主的木本和草本的混合来源, 这样, 在草本植物正构烷烃的主峰碳为 C₃₁、木本植物的主峰碳为 C₂₇的前提下, 又因为正构烷烃具有明显的奇偶优势, 那么, 木本植被区土壤中正构烷烃以 C₂₉ 为主峰可能是该区的草本植物与木本植物叠加的结果。另有研究报道木本植物正构烷烃也有以 C₂₉ 为主峰的^[9], 在一些湖边的柳树中存在正构烷烃的 C₂₅ 主峰^[10]。另外, 可能某些木本植物

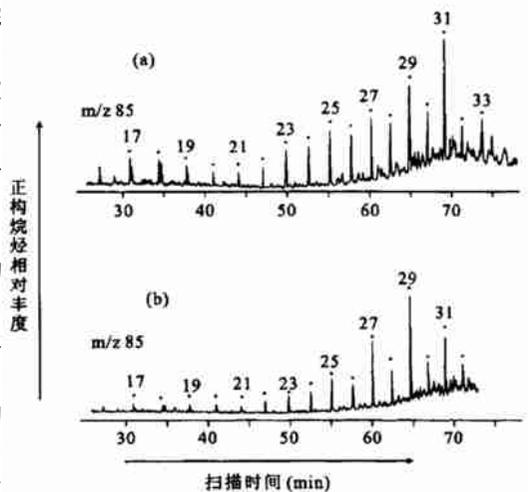


图 2 两个不同植被区样品的正构烷烃质量色谱图(峰上的数字代表碳数) (a) G-nx 草本植被区 (b) T-nmg 木本植被区

区现代土壤中的真菌也贡献了一些高碳数分子,如 C_{29} 主峰。尽管木本植被区比较复杂,但是可以明显看出,该区大部分现代土壤中正构烷烃还是出现 $C_{27} > C_{31}$ 。

4 有机分子对不同气候区的指示意义

不同的气候环境影响不同的生物,而不同的生物具有相对不同的分子特征,因此,生物分子的变化也能够反映气候的变化。很有意义的是,正构烷烃的 CPI 和 $\sum C_{21}^- / \sum C_{22}^+$ 以及一元正脂肪酸的 $\sum (C_{14} \sim C_{20}) / \sum (C_{22} \sim C_{30})$ 值具有规律性的空间变化趋势(图1、表1)。具体的说,就是随纬度的降低(即随温度的增高), CPI 值呈降低的趋势,并且逐渐接近于1;同时,正构烷烃的 $\sum C_{21}^- / \sum C_{22}^+$ 和一元正脂肪酸的 $\sum (C_{14} \sim C_{20}) / \sum (C_{22} \sim C_{30})$ 值呈升高的趋势,反映出低等生物的相对增多。随纬度的升高(即随湿度的不断增大),正构烷烃 $\sum C_{21}^- / \sum C_{22}^+$ 和一元正脂肪酸的 $\sum (C_{14} \sim C_{20}) / \sum (C_{22} \sim C_{30})$ 值呈降低的趋势,反映出高等植物的相对增加。从总体上则反映出一个很有意义的规律,即温暖、湿润的气候对高等植物的生长有利;但是过于炎热、潮湿的气候则对菌、藻等一些低等生物的生长相对更为有利。也就是说,现代土壤生物分子在地理空间上的规律性变化,是由于气候因素影响了生物在不同地理区的变化,因而这些生物分子指标可以间接的指示气候因素的变化。值得提出的是,我们在对南方更新世网纹红土地层中分子化石的研究工作中显示⁽¹⁾,正构烷烃 $\sum C_{21}^- / \sum C_{22}^+$ 比值在暖期相对地表现为低值,现代土壤中的结果与之有所差异。这是因为红土地层经历了强烈的红土化作用,红土中正构烷烃 $\sum C_{21}^- / \sum C_{22}^+$ 比值不仅与不同生物的相互变化有关,而且可能更加重要的是与红土作用相伴的水洗作用或降水量等因素有关,水洗作用首先会淋滤掉低分子量的分子化石,而在暖期水洗作用要强烈,因此致使正构烷烃 $\sum C_{21}^- / \sum C_{22}^+$ 比值在暖期降低。

当然,相对于我国多样的气候和植被类型,本文研究的样品点还比较少,因此这只是初步的研究结果,还需要作进一步的研究来验证。

参考文献

1. Volkman J K, Barrett S M, Blackburn S I, *et al.* Alkenones in *geophrocapsa oceanica*: implications for studies of paleoclimate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59: 513~ 520
2. Sheng G Y, Cai K Q, Yang X X, *et al.* Long-chain alkenones in Hotong Qagan Nurlake sediments and its paleoclimatic implications. *Chinese Science Bulletin*, 1999, 44(3): 259~ 263
3. Xie S C, Evershed R P. Peat molecular fossils recording paleoclimatic change and organism replacement. *Chinese Science Bulletin*, 2001, 46(20): 1 749~ 1 752
4. Xie S C, Yao T D, Kang S C, *et al.* Climatic and environmental implications from organic matter in Dastopu glacier in Xixiabangna in Qinghai-Tibetan Plateau. *Science in China (Series D)*, 1999, 42(4): 383~ 391
5. Xie S C, Wang Z Y, Wang H M, *et al.* The occurrence of a grassy vegetation over the Chinese Loess Plateau since the last interglacier: The molecular fossil record. *Science in China (Series D)*, 2002, 45(1): 53~ 62
6. 傅家谟, 盛国英. 分子有机地球化学与古气候、古环境研究. 第四纪研究, 1992, (4): 306~ 320
7. Meyers P A, Ishiwatari R. Lacustrine organic geochemistry: An overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. *Org. Geochem.*, 1993, 20(7): 867~ 900
8. 席承藩, 丘宝剑, 张俊民, 等. 中国自然区划概要. 北京: 科学出版社, 1984
9. Cramwell P A, Eglinton G, Robinson N. Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments. *Org. Geochem.*, 1987, 11(6): 513~ 527
10. Rieley G, Collier R J, Jones D M, *et al.* Sources of sedimentary lipids deduced from stable carbon isotope analyses of individual compounds. *Nature*, 1991, 352: 425~ 427

(1) 谢树成等, 南方更新世网纹红土对全球气候变化的相应: 分子化石记录, 中国科学(D辑), 出版中