

时间梯度下油松松针中生物标志化合物分布特征研究

李元茂^{1,2}, 王永莉¹, 何大祥^{1,2}, 杨 辉¹, 张 虹¹,
王有孝¹, 文启彬¹

(1. 中国科学院油气资源研究重点实验室, 甘肃 兰州 730000; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 利用气相色谱-质谱(GC/MS)联用技术, 对现代活体不同生长期油松松针中提取的生物标志化合物特征进行系统分析和研究, 检测出丰富的类脂物分子, 包括正构烷烃、饱和脂肪酸甲酯、脂肪酸乙酯和正烷基-2-酮等。随着生长期的增长, 松针正构烷烃的碳数分布范围和主峰碳数不变, 均呈现奇碳优势; 正构烷烃 $\Sigma C_{21}^- / \Sigma C_{22}^+$ 平均值为 0.013, 比值较低, 显示高碳数正构烷烃优势, 反映了样品采集区域(干旱荒漠地区)高等陆源有机质的特征; 正构烷烃 $\Sigma C_{21}^- / \Sigma C_{22}^+$ 比值和 CPI、OEP 随着生长期的增长均呈现规律性降低, 记录了植物叶子生长过程中环境条件变化的相关信息; 从生长初期(2 个月)至枯萎过程中, 脂肪酸甲酯、乙酯以及正烷基-2-酮类化合物均被检出, 这 3 类化合物的形成主要是松针叶片在生长过程中的自身产物。样品中脂肪酸甲酯和正烷基-2-酮的 $\Sigma C_{21}^- / \Sigma C_{22}^+$ 比值均随生长时间的增长呈现规律性增加, 表明松针叶片低碳数脂肪酸甲酯($C_{13} \sim C_{21}$)和小于 C_{20} 的正烷基-2-酮随着生长期的增长明显增加。研究样品的脂肪酸乙酯的 $\Sigma C_{21}^- / \Sigma C_{22}^+$ 比值较低, 平均为 0.007, 显示高碳数脂肪酸乙酯占有明显优势。不同生长期松针中 CPI 值特征表明, 脂肪酸甲酯具有显著奇碳优势、乙酯具有偶碳优势、正烷基-2-酮显示高碳数奇碳优势, 此分布特征与现代土壤中该类型化合物的分布特征相近, 表明它们可能是现代土壤中相应各类有机质的重要来源。

关键词: 气相色谱-质谱(GC/MS); 油松松针; 时间梯度; 生物标志化合物

中图分类号: O 657. 63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-2997(2010)05-313-08

The Characteristics of Biomarkers in Pine Needles with Different Growing Periods

LI Yuan-mao^{1,2}, WANG Yong-li¹, HE Da-xiang^{1,2}, YANG Hui¹, ZHANG Hong¹,
WANG You-xiao¹, WEN Qi-bin¹

(1. Key Laboratory of Petroleum Resources Research, Institute of
Geology and Geophysics, CAS, Lanzhou 730000, China;

2. Graduate University of the Chinese Academy of Science, Beijing 100049, China)

Abstract: The characteristics of biomarkers extracted from needles of the modern living pine with different growing periods were systematically analyzed by gas chromatography-mass spectrometry(GC/MS). Abundant biomarkers were recognized, including *n*-alkanes, *n*-alk-2-ones and saturated fatty acid methyl esters, fatty acid ethyl esters. With the increas-

收稿日期: 2010-01-08; 修回日期: 2010-05-11

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-YW-Q05-05, KZCX2-YW-104-02); 国家重点基础研究发展计划(2005CB422001); 国家自然科学基金面上项目(40672123)资助

作者简介: 李元茂(1980~), 男(汉族), 甘肃景泰人, 硕士研究生, 从事有机地球化学研究。E-mail: lem325@163.com

通信作者: 王永莉(1969~), 女(汉族), 甘肃兰州人, 副研究员, 从事有机地球化学研究。E-mail: wyl16800@lzb.ac.cn

ing of growing periods, the carbon number distribution ranges of *n*-alkanes from C_{18} to C_{37} were found, showing an odd carbon predominance with the maxima at nC_{29} in all samples. The average ratio of $\sum C_{21}^- / \sum C_{22}^+$ of *n*-alkanes is lower(0.013), suggesting that terrestrial high plants are main origins of pine needles and record the typical characteristics of research region (arid and desert region). The ratio of $\sum C_{21}^- / \sum C_{22}^+$, OEP and CPI values of *n*-alkanes decrease regularly with the increasing of the growing periods record the related climate information; saturated fatty acid methyl esters, fatty acid ethyl esters and *n*-alkan-2-ones were all detected from the initial growth(2 months) to wilting, the result shows that the three types of compounds are formed mainly in the growth of pine needle leaves. The ratio of $\sum C_{21}^- / \sum C_{22}^+$ of fatty acid methyl esters and *n*-alkan-2-ones in all samples increase gradually with the increase of growing periods, indicating low carbon-numbered fatty acid methyl esters(C_{13} — C_{21}) and the *n*-alkyl-2-ones($<C_{20}$) might be a provenance of their own products during the growing periods of pine needles. The average ratio of $\sum C_{21}^- / \sum C_{22}^+$ of fatty acid ethyl esters is lower(0.007), suggesting the fatty acid ethyl esters with high carbon-numbered predominance in samples. Furthermore at different growing periods of pine needles, the CPI values of fatty acid methyl esters and fatty acid ethyl esters show odd, even carbon predominance, respectively. And the CPI values of high carbon-numbered *n*-alkan-2-ones show odd carbon predominance. The distribution characteristics of these compounds are similar to those of them in the modern soil, indicating they might be the main sources of corresponding various organic matter in the modern soil.

Key words: gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS); pine needles; different growing periods; biomarkers

生物标志化合物是指地质环境中存在的生物体中的有机分子,包括现代和古代沉积物、原油、天然气以及现代生物体(动物、高等植物、水生生物、细菌微生物和它们的降解产物)等。生物标志化合物在气溶胶^[1]、海相沉积物^[2-4]、湖相和泥炭沉积物^[5-8]、雪冰^[9]、古植被^[10]、黄土^[11-14]、洞穴石笋^[15]、河口沉积物^[16]、海相碳酸盐^[17]、现代土壤^[18-21]、湖泊贝壳堤^[22-23]等载体中,记录着与气候、环境、生态和植被相关的重要信息,在建立古气候、古环境变化方面已有广泛的应用^[24-25]。

植物叶中有机物的有机质组成和分布特征与所处的地表生态环境和气候密切相关,记录了短期内气候、生态、环境变化的相关信息,许多成分已经成为指示特定气候、重大环境的生物标志化合物,它们是研究气候变化的重要载体,并在现代分子有机地球化学研究中得到了前所未有的重视和发展。而不同时期、不同生长环境的植物叶片具有各自的生物标志化合物组成和分布特征,可从中获取反应环境变化的生物地球化学信息,这对了解短时期气候变化具有重要意义。而且有机分子变化往往是几个系列组分特征的

整体变化,它们之间可以相互验证,所揭示的环境与气候信息更为详尽,从而具有较高的可靠性。

松针是松科松属植物的叶子,松树在我国北方具有广泛的分布,也是针叶植物种类最普遍的树种。松针中包含种类繁多的有机组分,目前,对松针中有机组分的研究主要包括烷烃、烯烃、不饱和酯以及萜类化合物,涉及化合物种类、含量及丰度等方面。金幼菊^[26]、李铁纯^[27]等用水蒸气蒸馏法对油松针叶精油的挥发成分进行了研究;GAO^[28]等对近自然状态下油松针的挥发物进行过热脱附 TCT-GC/MS 研究;朱晓华^[29]、李祥光^[30]等利用不同时期松针中富集的环境污染物的含量来反应当时区域环境污染的变化;张福维等^[31]应用 GC/MS 技术分析了不同季节油松松针挥发性化学成分;栗本超等^[32]检测了广西柳州产马尾松和湿地松松针的挥发油成分。

本工作利用气相色谱-质谱(GC/MS)联用技术,对现代不同生长期油松松针中提取的生物标志化合物分布特征进行报道。通过对不同生长期松针有机组分中检测出的正构烷烃、脂肪酸甲酯、脂肪酸乙酯、烷基-2-酮等组成和分布特征

的研究,探讨不同生长期松针中所记录的有机组分分布特征变化信息。

1 实验部分

1.1 样品采集及分析

油松(*Pinus tabulaeformis* Carr.)在我国栽种历史悠久,分布广泛,城市、乡村均有大面积的种植。松树为多年生植物,可在同一树枝上同时采摘不同生长期的针叶样品。本次样品采自兰州市区,从同一棵油松的树枝上采集生长 2 个月、14 个月、26 个月的 3 个样品 S_1 、 S_2 、 S_3 。分别称取 4.5、5.0、4.4 g 3 个松针样品,用氯仿浸泡 72 h,将萃取物浓缩衡重,其可溶有机质收率分别为 3.67%、3.58%、3.98%。萃取物经硅胶-氧化铝色谱柱分离,获得饱和烃、芳烃和非烃馏分。样品自然风干,用氯仿稀释后进行 GC/MS 分析。

1.2 仪器条件

有机质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。HP6890/HP5973N GC/MS 气相色谱-质谱联用仪;美国惠普公司产品。

1.2.1 色谱条件 DB-5 毛细管柱(50 m×0.25 mm×0.25 μ m);柱始温 80 $^{\circ}$ C,以 3 $^{\circ}$ C·min⁻¹升温至 300 $^{\circ}$ C,恒定 20 min,进样口温度 300 $^{\circ}$ C;载气为氦气。

1.2.2 质谱条件 电离方式 EI,电离能量 70 eV,离子源温度 230 $^{\circ}$ C,GC/MS 接口温度 280 $^{\circ}$ C。

2 结果与讨论

2.1 正构烷烃组分特征

正构烷烃是一类具有重要环境和生源意义的生物标志化合物,不同生物来源的正构烷烃具有不同的组成和分布特征。正构烷烃分子的组合特征对研究沉积环境气候条件及其生物来源具有重要意义。

环境有机质中的正构烷烃主要来源于动物、植物体内的类脂化合物,如浮游生物中的脂肪酸,细菌内的类脂物以及陆生植物中的生物蜡、脂肪等。不同来源正构烷烃的组成特征也有较大差异,如来源于浮游生物和藻类的低碳数正构烷烃,碳数分布范围小于 C_{20} ;来源于高等植物蜡质的高碳数正构烷烃,碳数分布范围较宽。高等植物的叶表皮覆盖着一层由长链有机化合物

组成的叶表皮蜡^[33],叶片中的正构烷烃主要来源于叶表皮蜡^[34]。高等植物的叶表皮蜡在迁移、沉积、埋藏过程中较稳定,不易降解,能够长期保存在海洋、湖泊、黄土等沉积物中^[35]。叶表皮蜡在地质体中与母质来源有很好的相似性,而且还能指示沉积生态环境^[36]。

在不同生长阶段的 3 个松针样品有机组分萃取物中,均检测出了丰富的正构烷烃,其质量色谱图示于图 1。由图 1 可见,3 个样品中正构烷烃碳数分布范围较宽,样品 S_1 为 $nC_{18} \sim nC_{37}$,样品 S_2 、 S_3 为 $nC_{19} \sim nC_{35}$,主峰碳数均为 nC_{29} ,奇碳优势明显,表明在松针生长过程中正构烷烃相对很稳定。Inno^[37]通过对杜鹃花属植物的研究,得出其烷烃的分布特征不随年龄的变化而改变。现代分子有机地球化学研究显示,正构烷烃 $\Sigma C_{21}^- / \Sigma C_{22}^+$ 比值反映了源自低等菌藻类与高等植物正构烷烃的相对丰度变化^[6-7,19],以高碳数(C_{29} 、 C_{31} 、 C_{33})占优势的正构烷烃一般来源于草原和荒漠地区的高等陆生植物^[19]。正构烷烃分布特征和参数变化列于表 1,从表 1 可见,样品 S_1 、 S_2 、 S_3 正构烷烃 $\Sigma C_{21}^- / \Sigma C_{22}^+$ 比值分别为 0.02、0.01 和 0.01,平均值为 0.013,比值较低,表明高碳数正构烷烃占有明显优势。本研究样品采集地区位于西北干旱地区的兰州市,正构烷烃分布特征反映了明显的干旱荒漠地区高等陆源有机质特征,与现代分子有机地球化学研究结果一致。而且由图 1 可见,从生长期 2 个月(S_1)到 14 个月(S_2)的松针样品中,高碳数化合物(C_{31} 、 C_{33} 、 C_{35})相对丰度明显降低,而从生长期 14 个月(S_2)到 26 个月(S_3)的松针样品中,高碳数化合物(C_{31} 、 C_{33} 、 C_{35})相对丰度已无明显变化。植物叶片生长初期至枯萎过程中,高碳数化合物相对丰度的减少可能是生长过程中内部和外部因素共同作用的结果。

从表 1 来看,正构烷烃的 CPI 值(碳优势指数)随着生长期的增加,表现出明显的规律性变化。生长 2 个月、14 个月到 26 个月的松针,即从开始生长到最后接近枯萎,其 CPI 值逐渐降低,分别为 3.30、2.48 和 2.45, S_1 与 S_2 比值相差 0.82,变化明显; S_2 与 S_3 比值相差 0.03,变化较小。可见在植物生长期叶片枯萎过程中,正构烷烃奇碳优势明显减弱,在枯萎后期逐渐趋于稳定,变化缓慢,这可能与植物叶子在生长初期至枯萎过程中环境条件变化有关。说明正构烷烃分布特征在植物生长初期受环境温度和湿度影

响较大,但在枯萎以后对环境条件的响应则不明显。而且在现代土壤类脂物分子的研究中发现,CPI 值与区域环境温度和湿度有关^[19],因此,CPI 值可以用来指示气候冷暖、湿度变化的相关信息^[36]。Chikarishi 等^[38]研究发现,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,这与本工作的研究结果相吻合。表 1 显示,样品 S₁、S₂、S₃ 正构烷烃 OEP 值分别为 3.88、2.76 和 2.15,与 CPI 值的变化相一致。可见松针有机组分萃取物中,正构烷烃 CPI 值和 OEP 值变化可能受到植物生长初期到枯萎过程中内部合成与外部环境的共同影响。

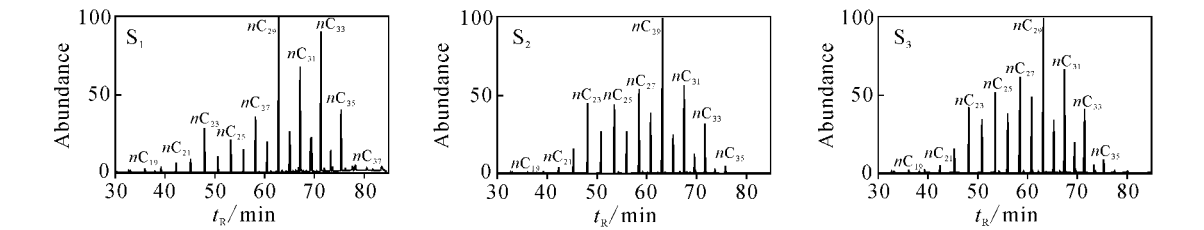


图 1 时间梯度下松针的正构烷烃 (m/z 85) 质量色谱图

Fig. 1 The chromatogram of *n*-alkanes (m/z 85) in pine needles with different growing periods

表 1 正构烷烃分布特征和参数变化

Table 1 Distribution characteristics and analytical data of *n*-alkanes in all samples

样品编号	生长时间/月	碳数范围	C _{max}	CPI ¹⁾	OEP ²⁾	C ₂₁ ⁻ /C ₂₂ ⁺
S ₁	2	18~37	29	3.30	3.88	0.02
S ₂	14	19~35	29	2.48	2.76	0.01
S ₃	26	19~35	29	2.45	2.15	0.01

注: 1) $CPI = \frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34}} + \frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32}} \div 2$
2) $OEP = \frac{C_{25} + 6C_{27} + C_{29}}{4C_{26} + 4C_{28}}$

2.2 酯类化合物分布特征

在 3 个松针萃取物中均检测出脂肪酸甲酯和乙酯类化合物,其质量色谱图示于图 2,其中三十烷酸甲酯($nC_{30:0}-C_1$)和二十四烷酸乙酯($nC_{24:0}-C_2$)质谱图示于图 3。从生长初期(2 个月)至枯萎过程中该类化合物均可被检出,这说明脂肪酸甲酯和乙酯类化合物的形成主要是松针叶片在生长过程中的自身产物,但其分布特征变化受到环境条件的影响。由图 2 可见,生长 2 个月的叶片低碳数脂肪酸甲酯($C_{13} \sim C_{21}$)低于生长 14 个月的叶片,而生长 26 个月的叶片低碳数脂肪酸甲酯($C_{13} \sim C_{21}$)则明显增高。酯类化合物分布特征和参数变化列于表 2,表 2 中 3 个样品脂肪酸甲酯 $\sum C_{21}^- / \sum C_{22}^+$ 比值分别为 0.009、0.039 和 0.086, $(C_{24:0}-C_1) / (nC_{30:0}-C_1)$ 的比值也由 0.1、0.2 增加到 0.4,说明松针从生长初期至枯萎,低碳数化合物丰度有显著增加的

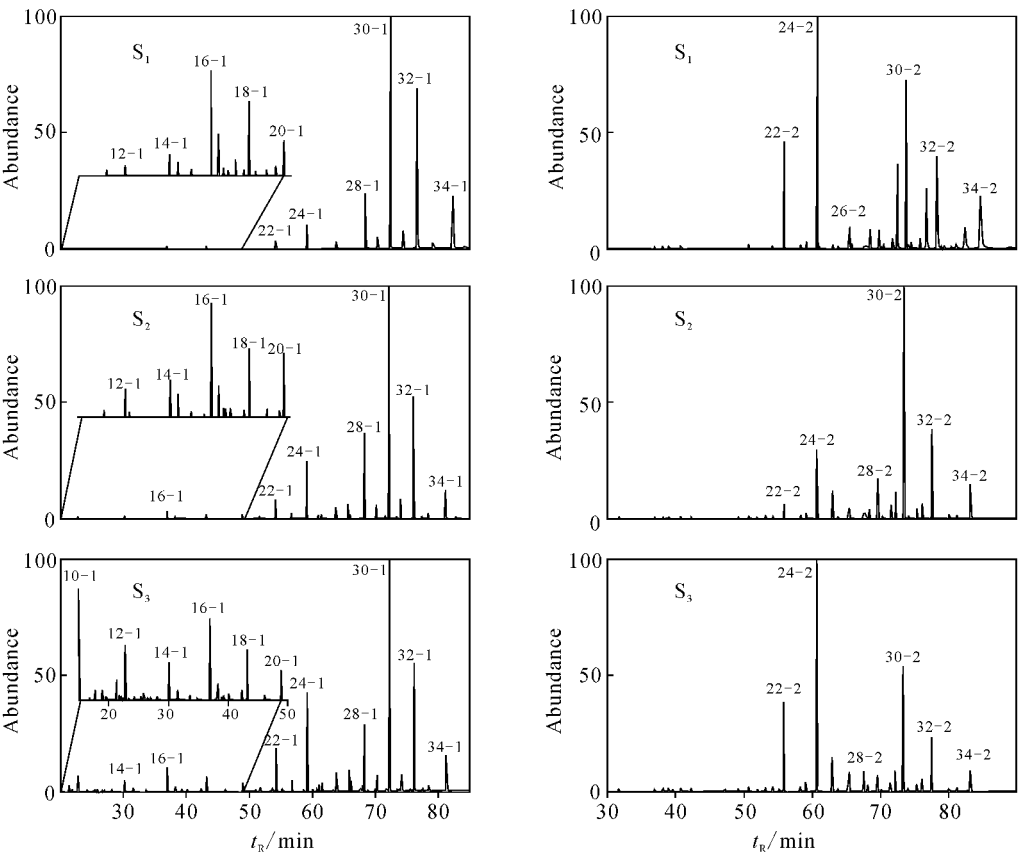
趋势。3 个样品脂肪酸甲酯的 CPI 值分别为 13.4、10.3 和 9.3,平均值为 11.0,显示出较强的奇碳优势。这与土壤中脂肪酸甲酯分布特征相近,说明植物叶片中脂肪酸甲酯可能是土壤有机质中脂肪酸甲酯的重要来源。

样品中检测出的脂肪酸乙酯的分布特征与脂肪酸甲酯明显不同,较脂肪酸甲酯而言,脂肪酸乙酯碳数分布范围较窄。如图 2 所示,样品 S₁、S₂、S₃ 的碳数范围均为 C₂₀~C₃₆,以高碳数化合物为主,表 2 数据也显示,3 个样品脂肪酸乙酯 $\sum C_{21}^- / \sum C_{22}^+$ 比值分别为 0.005、0.005 和 0.012,平均值为 0.007,表明高等植物叶片脂肪酸乙酯以高碳数化合物占有明显优势,并且随生长时间的增长,其脂肪酸乙酯分布特征趋于稳定。S₁、S₃ 的主峰碳为 C₂₃H₄₇COOC₂H₅,S₂ 为 C₂₉H₅₉COOC₂H₅,说明植物生长过程中从生长初期到枯萎,主峰碳由较低碳数化合物转为较高

碳数化合物,在枯萎后期又以较低碳数化合物为优势,此特征有可能与环境条件变化有关。脂肪酸酯 CPI 值分别为 0.08、0.14 和 0.22,平均值为 0.15,具有显著的偶碳优势,这与土壤中脂肪酸酯分布特征相近,说明植物叶片中脂肪酸酯有可能是土壤有机质中脂肪酸酯的重要来源。

2.3 正烷基-2-酮分布特征

在不同环境和气候载体的类脂物分子含氧化合物研究中,正烷基酮通常是一类具有重要生源和环境意义的生物标志化合物。不同的生物源指示了不同的气候和环境,在活体植物叶片中检测出正烷基酮,对研究现代沉积中正烷基酮生物源及其环境意义有重要贡献。



注:24-1 表示二十四烷酸甲酯;24-2 表示二十四烷酸乙酯

图 2 不同生长期松针萃取物中脂肪酸甲酯(m/z 74)和脂肪酸乙酯(m/z 88)质量色谱图
Fig. 2 The chromatogram of fatty acid methyl ester(m/z 74) and fatty acid ethyl ester(m/z 88) of pine needles extraction with different grouing periods

表 2 酯类化合物分布特征和参数变化

Table 2 Distribution characteristics and analytical data of organic ester compound in all samples						
化合物	样品编号	生长时间/月	碳数范围	C_{max}	CPI ¹⁾	C_{21}^-/C_{22}^+
脂肪酸甲酯	S1	2	13~35	31	13.4	0.009
	S2	14	11~35	31	10.3	0.039
	S3	26	11~35	31	9.3	0.086
脂肪酸乙酯	S1	2	24~36	26	0.08	0.005
	S2	14	24~36	32	0.14	0.005
	S3	26	24~36	26	0.22	0.012

注:1)CPI= $\frac{C_{25}+C_{27}+C_{29}+C_{31}+C_{33}}{C_{26}+C_{28}+C_{30}+C_{32}+C_{34}}+\frac{C_{25}+C_{27}+C_{29}+C_{31}+C_{33}}{C_{24}+C_{26}+C_{28}+C_{30}+C_{32}}$ /2

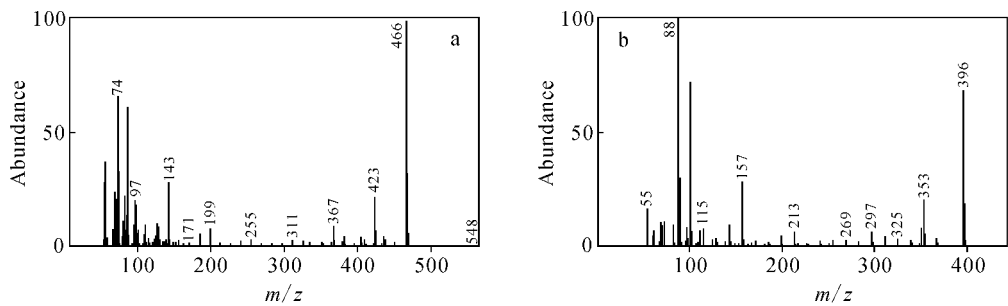


图 3 三十烷酸甲酯($nC_{30:0}-C_1$) (a)和二十四烷酸乙酯($nC_{24:0}-C_2$) (b)质谱图

Fig. 3 Mass spectrum of methyl triacontanate($nC_{30:0}-C_1$) (a) and ethyl lignocerate($nC_{24:0}-C_2$) (b)

在大气气溶胶有机质的研究中已检测到正烷基-2-酮, nC_{21} 、 nC_{29} 和 nC_{31} 等正烷基-2-酮同系物, 被认为来源于植物表面的叶蜡, 而小于 C_{20} 的正烷基-2-酮来源归于大气的氧化作用^[38-39]。近年来, 在河口沉积物^[40]、陆生和水生沉积物^[41-42]、更新世网纹土^[43]、雪冰^[9]及现代土壤^[19]的研究中, 均检测到了正构烷基-2-酮, 且都具有明显的奇碳优势。

3 个松针样品中均检测出了丰富的正构烷基-2-酮, 其分布示于图 4。由图 4 可见, 其碳数分布范围为 $C_{11} \sim C_{33}$, 高碳数主峰均为 C_{29} , 具有明显的奇碳优势。从生长初期(2 个月)至枯萎过程中, 该类化合物均被检出, 由此判断正构烷

基-2-酮类化合物的形成主要是松针叶片在生长过程中的自身产物, 但其分布特征变化也受到环境条件的影响。正烷基-2-酮的分布特征和参数变化列于表 3, 由表 3 可知, 样品 S_1 、 S_2 、 S_3 中正烷基-2-酮 C_{21}^-/C_{22}^+ ($\sum nC_{15} \sim nC_{21}/\sum nC_{22} \sim nC_{33}$) 的比值分别为 0.14、0.32、0.83, 其比值随生长时间的增长明显规律性增加, 表明小于 C_{20} 的正烷基-2-酮随生长期的增长丰度逐渐增加。同时由于其高碳数化合物具有明显的奇碳优势, 与正构烷烃分布相一致, 有正构烷烃脱氢生成 1-正构烯烃, 经水合作用生成正烷基-2-醇, 再经脱氢作用形成正烷基-2-酮^[44], 其来源多为高等植物的类脂物和糖类。样品 S_1 、 S_2 、 S_3 中正烷基-

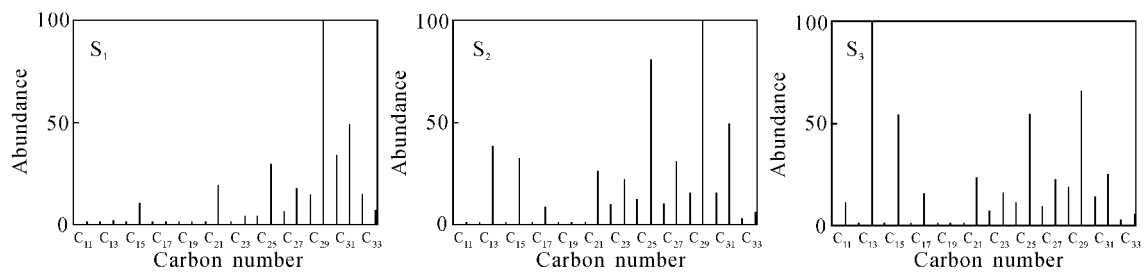


图 4 正烷基-2-酮分布图

Fig. 4 The distribution of *n*-alkan-2-ones in all samples

表 3 正烷基-2-酮分布特征和参数变化

样品编号	生长时间/月	碳数范围	C_{max}	$CPI^{(1)}$	$OEP^{(2)}$	C_{21}^-/C_{22}^+
S1	2	11~33	29	6.00	3.45	0.14
S2	14	11~33	29	9.40	5.48	0.32
S3	26	11~33	13	6.36	3.39	0.83

注: 1) $CPI = \left[\frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34}} + \frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32}} \right] / 2$;
2) $OEP = \frac{C_{25} + 6C_{27} + C_{29}}{4C_{26} + 4C_{28}}$

2-酮的 CPI 值分别为 6.00、9.40、6.36,平均值为 7.25,显示奇碳优势。因此,在植物叶片的发育过程中,正烷基-2-酮高碳数奇碳优势与土壤中正烷基-2-酮分布特征相近,说明植物叶片中正烷基-2-酮有可能是土壤有机质中正烷基-2-酮的重要来源。

3 结 论

通过对不同生长期松针有机组分中检测出的正构烷烃、脂肪酸甲酯、脂肪酸乙酯、正构烷基-2-酮等生物标志化合物组成和分布特征的研究,发现从叶片开始生长至枯萎,这些化合物分布特征表现出明显的规律性变化。

随着生长周期的增长,现代活体松针针叶中正构烷烃的主峰碳数及碳数分布范围基本一致,其 $\sum C_{21}^- / \sum C_{22}^+$ 比值较低,反映了样品采集区域(干旱荒漠地区)高等陆源有机质特征,高碳数化合物相对丰度的减少可能是生长过程中内部和外部因素共同作用的结果。从生长初期(2个月)至枯萎过程中,脂肪酸甲酯、乙酯以及正烷基-2-酮类化合物均被检出,这 3 类化合物的形成主要是松针叶片在生长过程中的自身产物,但分布特征在植物生长过程中受环境条件的影响有不同的变化。脂肪酸甲酯和正烷基-2-酮的 CPI 值平均分别为 11.0 和 7.5,显示出较强的奇碳优势,而脂肪酸乙酯的 CPI 平均值为 0.15,具有显著的偶碳优势。3 种化合物 $\sum C_{21}^- / \sum C_{22}^+$ 比值在时间梯度下均规律性增加,表明松针叶片中高碳数化合物占有明显优势。植物叶片中检测出的正构烷烃、脂肪酸甲酯、脂肪酸乙酯、正构烷基-2-酮等生物标志化合物组成和分布特征与土壤中此类化合物分布特征有很好的相关性,可能是土壤有机质中该类型化合物的重要来源。

参考文献:

- [1] SIMONEIT B R T, SHENG G Y, CHEN X J, et al. Molecular marker study of extractable organic matter in aerosols from urban areas of China[J]. *Atmos Environ*, 1991, 25(10): 2 111-2 129.
- [2] VOLKMAN J K, BARRETT S M, BLACKBURN S I, et al. Allkenones in *geophyrocapsa oceanica*; implications for studies of paleoclimate[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, 59: 513-520.
- [3] PEARSON A, MCNICHOL A P, BENITEZ-NELSON B C, et al. Origins of lipid biomarkers in Santa Monica Basin surface sediment; a case study using compound-specific $\delta^{14}C$ analysis[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2001, 65(18): 3 123-3 137.
- [4] 卢冰,陈荣华,王自磐,等. 亚北极白令海近百年海洋环境变化—来自分子化石的证据[J]. *中国科学 D 辑:地球科学*, 2004, 34(4): 367-374.
- [5] 张干,盛国英,傅家谟,等. 固城湖 GS-1 孔 11.87-12.28 m 古环境变更线的分子有机地球化学证据[J]. *科学通报*, 1999, 44(7): 775-779.
- [6] 谢树成, EVERSHED R P. 泥炭分子化石记录气候变迁和生物演替的信息[J]. *科学通报*, 2001, 46(10): 863-866.
- [7] THIEL V, JENISCH A, LANDMANN G. Unusual distributions of long-chain alkenones and tetraahymanol from the highly alkaline Lake Van, Turkey[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1997, 61(10): 2 053-2 064.
- [8] 盛国英,蔡克勤,阳学贤,等. 合同察汗淖(碱)湖沉积物中长链不饱和酮及其古气候意义[J]. *科学通报*, 1998, 43(5): 1 090-1 094.
- [9] 谢树成,姚檀栋,康世昌,等. 青藏高原希夏邦马峰地区雪冰有机质的气候与环境意义[J]. *中国科学 D 辑:地球科学*, 1999, 29(5): 457-465.
- [10] MITRA S, BIANCHI T S, GUO L, et al. Terrestrially derived dissolved organic matter in the Chesapeake Bay and the Middle Atlantic Bight[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2000, 64: 3 547-3 557.
- [11] 颜备战,贾蓉芬,胡凯. 陕西渭南黄土剖面系列链烃化合物的分布与古气候意义[J]. *地球化学*, 1998, 27(2): 180-186.
- [12] 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[J]. *中国科学 D 辑:地球科学*, 2002, 32(1): 28-35.
- [13] XIE S C, CHEN F H, WANG Z Y, et al. Lipid distribution in loess-paleosol sequences from Northwest China[J]. *Org Geochem*, 2003, 34(8): 1 071-1 079.
- [14] 王志远,谢树成,陈发虎. 临夏塬堡黄土地层 S_1 古土壤中的正构烷烃及其古植被意义[J]. *第四纪研究*, 2004, 24(2): 231-235.
- [15] XIE S C, YI Y, HUANG J H, et al. Lipid distribution in a subtropical southern China stalagmite as a record of soil ecosystem response to paleoclimate change[J]. *Quat Res*, 2003, 60: 340-347.
- [16] GONZALEZ-VILIA F J, POLVILLO O, BOSKI T, et al. Biomarker patterns in a time-resolved holocene/terminal Pleistocene sedimentary sequence from the Guadiana river estuarine area (SW Portugal/Spain border)[J]. *Org Geochem*,

- 2003, 34: 1 601-1 613.
- [17] GREENWOOD P F, AROURI K R, LOGAN G A, et al. Abundance and geochemical significance of C2 *n* dialkylalkanes and highly branched C3 *n*-alkanes in diverse Meso- and Neoproterozoic sediments [J]. *Org Geochem*, 2003, 35: 331-346.
- [18] WANG Y L, FANG X M, BAI Y, et al. Macrocyclic alkanes in modern soils of China[J]. *Org Geochem*, 2006, 37: 146-151.
- [19] 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[J]. *中国科学 D 辑: 地球科学*, 2007, 37(3): 386-396.
- [20] 王志远, 刘占红, 易 轶, 等. 不同气候和植被区现代土壤类脂物分子特征及其意义[J]. *土壤学报*, 2003, 40(6): 967-970.
- [21] 郭正堂, 吴海斌, 魏建晶, 等. 用古土壤有机质碳同位素探讨青藏高原东南缘的隆升幅度[J]. *第四纪研究*, 2001, 21(5): 392-397.
- [22] ZHANG H C, CHANG F Q, LI B, et al. Branched aliphatic alkanes of shell bar section in Qarhan Lake, Qaidam Basin and their paleoclimate significance[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2007, 52(9): 1 248-1 256.
- [23] 张虎才, 常凤琴, 李 斌, 等. 柴达木察尔汗湖贝壳堤剖面长链支链烷烃及其古环境意义[J]. *科学通报*, 2007, 52(6): 707-714.
- [24] 傅家漠, 盛国英. 分子有机地球化学与古气候、古环境研究[J]. *第四纪研究*, 1992, (4): 306-320.
- [25] 谢树成, 梁 斌, 郭建秋, 等. 生物标志化合物与相关的全球变化[J]. *第四纪研究*, 2003, 23(5): 521-528.
- [26] 金幼菊, 柳维波, 吴京科, 等. 油松针叶萜烯组成的研究(II)[J]. *北京林业大学学报*, 1995, 17(4): 50-55.
- [27] 李铁纯, 侯冬岩, 张维华. 油松幼枝(松笔头)挥发性成分的分析[J]. *林产化学与工业*, 2000, 20(4): 73-76.
- [28] GAO Y, JIN Y J, LI H D, et al. Volatile organic compounds and their roles in bacteriostasis in five conifer species[J]. *Journal of Integrative Plant Biology*, 2005, 47(4): 499-507.
- [29] 朱晓华, 戴有天, 孟 伟, 等. 北京市昌平区松针中 HCHs 与 DDTs 的污染特征[J]. *中国环境科学*, 2008, 28(7): 582-58.
- [30] 李祥光, 孙芳芳, 吴 敏, 等. 广州城郊环境梯度下马尾松针叶元素质量分数变化特征[J]. *生态环境*, 2007, 16(6): 1 602-1 607.
- [31] 张福维, 侯冬岩, 李学成, 等. 不同季节油松松针挥发性化学成分的 GC/MS 分析[J]. *质谱学报*, 2009, 30(2): 118-123.
- [32] 栗本超, 谢济运, 陈小鹏, 等. 广西柳州产马尾松和湿地松松针挥发油的 GC/MS 分析[J]. *质谱学报*, 2008, 29(2): 70-75.
- [33] CONTE M H, WEBER J C. Plant biomarker in aerosols record isotopic discrimination of terrestrial photosynthesis[J]. *Nature*, 2002, 417: 639-641.
- [34] BAKKER M I, BASS W J, SIJM D T H M, et al. Leaf wax of lactuca sativa and plantago major [J]. *Phytochemistry*, 1998, 47(8): 1 489-1 493.
- [35] 卢 冰, 周怀阳, 陈荣华, 等. 北极现代沉积物中正构烷烃的分子组合特征及其与不同纬度的海域对比极地研究[J]. 2004, 16(4): 281-294.
- [36] 崔景伟, 黄俊华, 谢树成. 湖北清江现代植物叶片正构烷烃和烯烃的季节性变化[J]. *科学通报*, 2008, 53(11): 1 318-1 323.
- [37] INNO S. Effect of leaf age on epicuticular wax alkanes in Rhododendron [J]. *Phytochemistry*, 1983, 22(2): 461-463.
- [38] CHIKARAISHI Y, NARAOKA H, POULSON S R. Carbon and hydrogen isotopic fractionation during lipid biosynthesis in a higher plant (*Cryptomeria japonica*) [J]. *Phytochemistry*, 2004, 65: 323-330.
- [39] SIMONEIT B R T, COX R E, STANDLEY L J. Organic matter of the troposphere. Lipids in harmattan aerosols of Nigeria [J]. *Atmos Environ*, 1998, 22(5): 983-1 004.
- [40] SIMONEIT B R T. Application of muiccular marker analysis to vehicular exhaust for source reconciliation[J]. *Int J Environ Analyt Chem*, 1985, 22: 203-233.
- [41] HERNANDEZ M E, MEND R, PERALBA M C, et al. Origin and transport of *n*-alkan-2-ones in a subtropical estuary: potential biomarkers for seagrass-derived organic matter [J]. *Org Geochem*, 2001, 32: 21-32.
- [42] JAFFÈ R, WOLFF G A, CABRERA A C, et al. The biogeochemistry of lipids in rivers from the Orinoco Basin [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, 59: 4 507-4 522.
- [43] 谢树成, 易 铁, 刘育燕, 等. 中国南方更新世网纹红土对全球气候变化的响应: 分子化石记录[J]. *中国科学 D 辑: 地球科学*, 2003, 33(5): 411-417.
- [44] GONZALEZ-VILIA F J, POLVILLO O, BOSKI T, et al. Biomarker patterns in a time-resolved holocene/terminal Pleistocene sedimentary sequence from the Guadiana river estuarine area (SW Portugal/Spain border) [J]. *Org Geochem*, 2003, 34: 1 601-1 613.