

青藏高原雪冰中正构烷烃的组成特征及其环境意义

李全莲*, 王宁练, 武小波, 蒲健辰, 贺建桥, 谢君

中国科学院寒区旱区环境与工程研究所, 冰冻圈科学国家重点实验室, 兰州 730000

* E-mail: liql@lzb.ac.cn

国家杰出青年科学基金(编号: 40525001)、国家重点基础研究发展计划(编号: 2005CB422003)、国家自然科学基金(批准号: 40801023, 40871038, 40771046)和中国科学院创新团队国际合作伙伴计划(编号: CXTD-Z2005-2)资助

摘要 研究了青藏高原的祁连山七一冰川、东昆仑山玉珠峰冰川、唐古拉山小冬克玛底冰川以及念青唐古拉山羊八井地区古仁河口冰川雪冰样品中自然来源和人类活动排放产生正构烷烃的含量变化及其分子组合特征. 结果表明, 正构烷烃的含量从青藏高原东北部到南部依次减小, 与高原南部的达索普冰川、阿尔泰山的 Belukha 冰川和 Sofiyskiy 冰川没有数量级上的差别, 但是都高于格陵兰冰芯记录, 表明亚洲大陆冰川雪冰中人为来源和自然来源的正构烷烃具有比格陵兰冰芯较高的负载量. 正构烷烃的分布特征表明, 它们主要来自高等植物蜡和化石燃料燃烧的产物, 低等生物贡献很小. 生物来源的正构烷烃在总正构烷烃中的百分含量低于人类活动排放产生, 表明快速的工业化发展已经影响到青藏高原冰川中有机污染物的组成变化. 从青藏高原中南部到东北部, $\Sigma nC_{21}^-/\Sigma nC_{22}^+$ 和 $(nC_{15}+nC_{17}+nC_{19})/(nC_{27}+nC_{29}+nC_{31})$ 的比值依次降低, 正构烷烃的碳优势指数(Carbon Preference Index, CPI)值逐渐升高(玉珠峰受人为影响严重除外), 说明从高原中南到东北部, 高等植物和陆生植物的贡献增大, 海洋中的菌藻类低等生物和水生生物贡献减小.

关键词

青藏高原
冰川
正构烷烃
物质来源

冰芯作为气候环境信息的良好载体已经得到广泛认同, 冰芯中不仅记录着自然变化信息, 而且记录着过去人类活动对气候环境的影响^[1]. 大气中自然来源和人为来源的有机化合物及其大气光化学反应的最终产物在大气环流和降水等因素的作用下以干、湿沉降的方式降落到冰川上, 随着雪的老化和变质作用以及冰川的发育过程进入冰川内部, 使得冰川成为研究生物地球化学循环的良好载体^[2]. 通过雪冰中微量有机物的组成特征、来源和演化的研究, 可以了解大气圈、生物圈和冰雪圈之间的相互作用过程和机制^[3].

正构烷烃是一种广泛分布的生物标志化合物,

分子中含有高能的碳-碳键, 结构稳定, 在一定程度上能保留其原有特征, 在地质体中表现为与原始母质来源具有很好的相似性, 因此是一个经典的有机地球化学指标^[4]. 更重要的是其分子组合特征变化往往又是一个系列的整体变化, 因而其物源组成不但与当时的环境、气候关系密切, 而且有很大的可靠性^[5,6]. 目前, 对正构烷烃的研究已经在多种载体中大量展开^[7-13], 但是在反映全球变化的重要载体——冰川中却研究较少, 尤其缺乏系统性研究.

青藏高原素有“世界屋脊”和“地球第三极”之称, 其特有的海拔高度和广阔的冰川覆盖面积确保了各种环境信息能够被完整、准确地记录下来. 以往

青藏高原地区冰川雪冰的研究偏重于无机方面，如同位素、阴阳离子、气体、微粒、重金属、pH值、电导率等，对雪冰中微量有机物的研究也主要是针对小分子有机酸(如甲酸、乙酸和甲基磺酸)等，而对种类众多、含量低微的大分子可溶有机质没有大量展开，其主要原因是雪冰中有机污染物的组成十分复杂，含量极低，需采大量的样品，加之在采样、富集、分离和纯化有机质的过程中极易遭受污染，因此到目前为止，我国青藏高原冰川雪冰中有机物的研究受到限制，研究地区主要集中在青藏高原南部的喜马拉雅山地区^[14-16]。为了充分认识高原不同地区雪冰中有机物组成和含量的区域特征，我们在祁连山七一冰川、东昆仑山玉珠峰冰川、唐古拉山小冬克玛底冰川以及念青唐古拉山羊八井地区古仁河口冰川采集雪坑样品，对雪冰中自然来源和人类活动排放产生的正构烷烃进行了系统研究。通过综合利用有机指标以及正构烷烃的组成和变化特征，揭示青藏高原冰川雪冰中正构烷烃的来源和气候环境意义。

1 样品采集与分析方法

1.1 样品采集

于2008年5月18日、2008年5月26日、2008年6月2日分别在东昆仑山的玉珠峰冰川(35°39'37"N, 94°14'28"E, 海拔5610 m)、唐古拉山小冬克玛底冰川(33°4'18"N, 94°14'01.2"E, 海拔5670 m)、念青唐古拉山羊八井地区古仁河口冰川(30°03'54"N, 90°29'34"E, 海拔4520 m)挖取40 cm深的雪坑。从上往下每隔8 cm采集一个样品，每个雪坑总共采集5个样品用于有机物分析。2008年6月21日，又在祁连山七一冰川挖取17.5 cm深的雪坑(39°14'19"N, 97°45'43"E, 海拔4800 m)，根据自然层理取样4个，并在海拔4473 m处采集表层雪样1个。每个点的样品都是一次性取完，样品的融水体积大约在7.6~17.9 L。雪坑样品的取样位置见图1。

1.2 试剂和材料

采样工具选择不锈钢雪铲，盛装雪样用容积为12 L的搪瓷水桶和不锈钢水桶，每个样品需装4桶冰

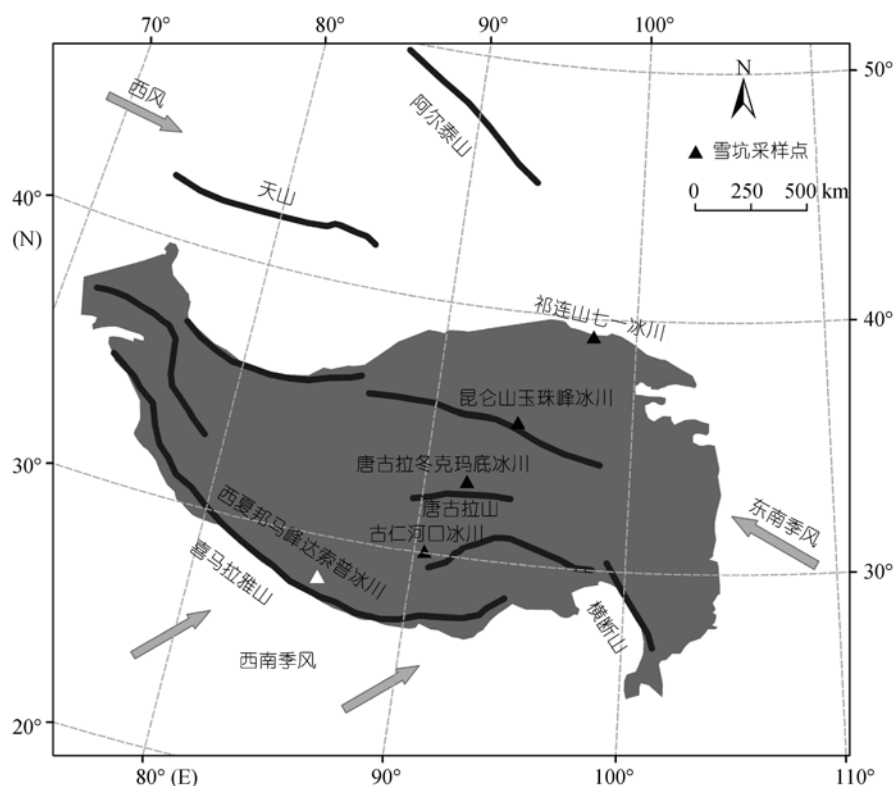


图1 雪坑采样点的位置图

雪. 试验中所用到的玻璃仪器和采样工具在使用前都用洗液反复浸泡并用超纯水清洗多遍. 大孔吸附树脂(G.D.X-102 和 G.D.X-105 的混合物)在索氏抽提器中用甲醇和二氯甲烷分别抽提 96 h, 最后保存在甲醇中备用. 滤纸和脱脂棉也经甲醇和二氯甲烷分别抽提 48 h 后真空抽干保存. 硅胶和三氧化二铝使用前分别在 180°C 和 250°C 活化 5 h, 无水硫酸钠使用前在马弗炉中 450°C 活化 24 h. 本实验所用到的溶剂(甲醇、二氯甲烷和正己烷)均为从德国 Merck 公司购买的农残级试剂.

1.3 样品前处理过程

所有雪冰样品在搪瓷水桶或不锈钢水桶中自然融化(需 1~2 d 不等), 用优级纯浓盐酸调整 pH 值至 2 左右, 在野外原位富集. 采用湿法装柱, 将甲醇-树脂浆状转移到层析柱中, 上样前先用二氯甲烷洗涤树脂柱, 再用甲醇洗涤, 最后用超纯水分几次冲洗, 然后让冰雪融水缓慢通过吸附柱, 树脂吸附柱床高约 8~9 cm, 上下两端塞有脱脂棉. 待吸附完毕后, 用洗耳球将树脂中残留的水压出, 用已经高温烘烤过的锡箔纸包好吸附柱, 低温保存, 带回实验室.

在超净化室内用 30 mL 二氯甲烷分三次洗脱树脂柱, 每次洗脱时让溶剂在柱中平衡 5 h, 洗脱完毕后, 自然挥发溶剂至干, 称重, 然后过无水硫酸钠、硅胶和氧化铝的层析柱进行干燥和族组份分离. 用正己烷洗脱出正构烷烃, 挥发至干, 然后定容至 2 mL, 上气相色谱-质谱联用仪. 空白样品是将超纯水用不锈钢桶带到野外, 处理程序与样品相同, 每个冰川做一个空白. 对不同冰川空白样品的分析未发现有人为污染.

1.4 样品分析

样品分析在中国科学院青藏高原研究所完成. 所用仪器为美国 Thermo Finnigan 公司离子阱气质联用仪

GC-MS (Finnigan Trace GC/PolarisQ), 配有 Triplus 自动进样器, DB-5MS 毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm). 色谱条件: 进样口温度是 310°C, 高纯氦气(>99.9992%)做载气, 恒定流速为 1.0 mL/min, 样品采用不分流进样的方式. 色质谱接口温度 280°C, 操作程序如下: 在 50°C 保持 2 min, 以 6°C/min 升温到 320°C, 保持 5 min; 质谱条件: EI 模式, 电子能量 70 eV, SIM 扫描方式, 离子源温度 230°C, 缓冲气流速 0.3 mL/min. 使用 19 个 C₁₄~C₃₂ 烷烃的混合溶液作为标准参考物质定量.

2 结果与讨论

2.1 不同冰川区雪冰中正构烷烃含量的比较

表 1 给出了青藏高原祁连山七一冰川、东昆仑山玉珠峰冰川、唐古拉山小冬克玛底冰川和念青唐古拉山羊八井地区古仁河口冰川雪冰中正构烷烃的分析结果, 七一冰川、玉珠峰冰川、小冬克玛底冰川和古仁河口冰川雪冰中正构烷烃含量的分布范围分别是 220~1760, 250~2230, 370~1120 和 140~1100 ng/L, 平均值分别是 1090, 1220, 720 和 440 ng/L. 通过比较得出, 玉珠峰冰川含量最高, 达到七一冰川的 1.19 倍, 小冬克玛底冰川的 1.69 倍, 古仁河口冰川的 2.77 倍. 说明除玉珠峰冰川外, 正构烷烃的含量从青藏高原东北部到南部依次减小. 图 2 为世界各地冰川中总正构烷烃的平均含量对比. 由图 2 可知, 青藏高原南部的希夏邦玛峰达索普冰川雪冰中正构烷烃的平均含量是 1290 ng/L^[14], 阿尔泰山的 Belukha 冰川和 Sofiyskiy 冰川雪冰中正构烷烃的平均含量分别为 890 和 2810 ng/L^[17,18], 与本研究 4 条冰川雪冰中正构烷烃的含量相差不大, 但是远远低于邻近工业发达地区阿尔卑斯山冰川雪冰中正构烷烃的平均含量^[19] (8500 ng/L). 南、北两极雪冰中正构烷烃的含量相差很大, 格陵兰 Site-J 冰芯中正构烷烃的平均含量为 380 ng/L^[20]. Desideri 等^[21]在南极表层雪中的研究结

表 1 本研究青藏高原冰川中正构烷烃的分析结果

位置	碳数分布	总正构烷烃含量/ng·L ⁻¹	CPI	C _n (wax)百分比/%
七一冰川	nC ₁₄ ~nC ₃₂	220~1760	1.60~5.99	24.63~72.55
玉珠峰冰川	nC ₁₇ ~nC ₃₂	250~2230	1.25~1.73	16.12~29.38
小冬克玛底冰川	nC ₁₄ ~nC ₃₂	370~1120	1.46~4.12	24.17~65.01
古仁河口冰川	nC ₁₄ ~nC ₃₂	140~1100	1.34~2.98	21.58~52.58

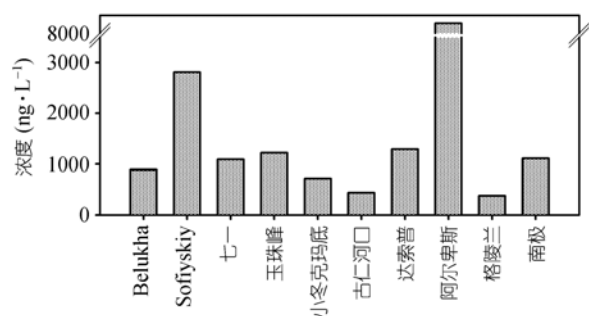


图2 世界各地冰川中总正构烷烃的平均含量对比

果表明, 正构烷烃的平均含量是 1110 ng/L, 其所测得正构烷烃含量与本文所得的数据相差不大, 没有数量级上的差别, 由于南极地区的工作主要围绕科考站附近的雪冰展开, 其中正构烷烃的污染也多为石油泄漏所致(其正构烷烃的碳优势指数(Carbon Preference Index, CPI)平均值接近于 1)。因此无论从地理位置的选取上还是研究的普遍意义上来讲, 南极的这些数据都不能代表地球偏远地区正构烷烃的浓度水平。

龙江平和秦大河^[22]认为, 由于冰川环境温度很低, 基本处于负温, 生物化学作用和地球化学作用很弱, 仍然保存了源区的生物地球化学信息, 因此, 冰川雪冰中的有机物浓度受冰川作用区生物输入量的控制, 而生物量又受生态环境、植被发育状况的制约。一般温暖潮湿的气候, 生物生长繁茂, 产生的有机物多, 因而周围环境向冰川输入的有机物增加, 冰川中有机物含量高; 而在寒冷干燥气候条件下, 生态环境恶劣, 动植物稀少, 向冰川输入的有机物相应减少。青藏高原地区的气候基本是从东南地区相对比较温暖湿润的状态, 向西北地区寒冷半干旱、干旱的气候状态过渡, 其植被分布也基本呈现东南地区植被覆盖好, 逐渐向西北地区减少的特征^[23]。古仁河口冰川位于羊八井附近, 这里降水量比高原北部地区多, 植被覆盖量大。小冬克玛底冰川位于青藏高原腹地唐古拉山脉北坡, 植被以高寒草原为主, 到东昆仑山区, 植物种类急剧减少, 生态条件更加恶劣。七一冰川处于青藏高原东北边缘的祁连山中部, 祁连山中东段都有森林、草原、灌丛、草甸发育, 具有干旱荒漠区边缘“湿岛”的特征^[24]。因此, 只从生态环境方面考虑, 应该是古仁河口冰川雪冰中正构烷烃的含量最高, 其次是七一冰川, 然后是小冬克玛底冰川, 玉珠峰冰

川最低, 这与上面的实验结果不符, 说明冰川中正构烷烃的来源除了与周围生态环境有关外, 还有别的来源。

2.2 正构烷烃的组成特征以及来源

正构烷烃来源的判断通常是基于正构烷烃的主峰碳数(C_{max})、碳优势指数值、植物蜡组份 $C_n(\text{wax})$ 或石油残余物(non- $C_n(\text{wax})$)。主峰碳数是指正构烷烃系列中含量最高的化合物, 主峰碳数大小可以用来判断正构烷烃的来源。碳优势指数CPI表示奇数碳分子与偶数碳分子含量的比值。Bray等^[25]提出了碳优势指数CPI值的概念, 后来Simoneit等^[26]将其引入气溶胶研究中。本研究正构烷烃CPI值的计算是基于以下方程:

$$CPI = \frac{(C_{15} + C_{17} + C_{19} + C_{21} + C_{23} + C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31})}{(C_{14} + C_{16} + C_{18} + C_{20} + C_{22} + C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32})} \quad (1)$$

研究认为, 来源于石油、汽车尾气和化石燃料燃烧的正构烷烃, 主峰碳数为 nC_{20} 或 nC_{21} , 不具明显的奇偶优势, CPI值接近 1^[27]。来源于陆源高等植物的正构烷烃碳链较长, 通常以 nC_{27} , nC_{29} 或 nC_{31} 为主峰, 具有显著的奇碳优势, CPI值大于 5, 甚至高达 10^[28]; 源于海相或湖相烷烃的藻类、浮游生物和细菌等低等生物体中的正构烷烃碳链较短, 通常以 nC_{15} , nC_{17} 或 nC_{19} 为主峰, 呈单峰型分布, 缺少高碳数($>C_{25}$)的正构烷烃, 无明显的奇偶优势^[29], 双峰型分布被认为是混合来源。

由图 3 可知, 本研究中正构烷烃系列的碳数分布范围为 $nC_{14} \sim nC_{32}$, 其中玉珠峰的碳数分布为 $nC_{17} \sim nC_{32}$, 所有样品在碳数大于 nC_{25} 以后呈明显的奇偶优势。除了个别样品主峰碳数为 nC_{31} 外, 其它样品都表现为以 nC_{27} 或 nC_{29} 为主峰的单峰型分布特征, 体现了典型的高等植物来源的特点, 来自维管植物的蜡。这部分具有奇偶优势的高碳数正构烷烃除了当地高等植物贡献以外, 还有一部分可能是通过大气环流远距离搬运而来^[30]。由表 1 可知, 古仁河口冰川CPI值的分布范围为 1.34~2.98, 类似于Kawamura等^[31]报道的洛杉矶的雪和雨(1.41~3.03)和东京降尘^[32] (3.0±1.5)以及阿尔泰山的Sofiyskiy冰川(1.27~2.90)和

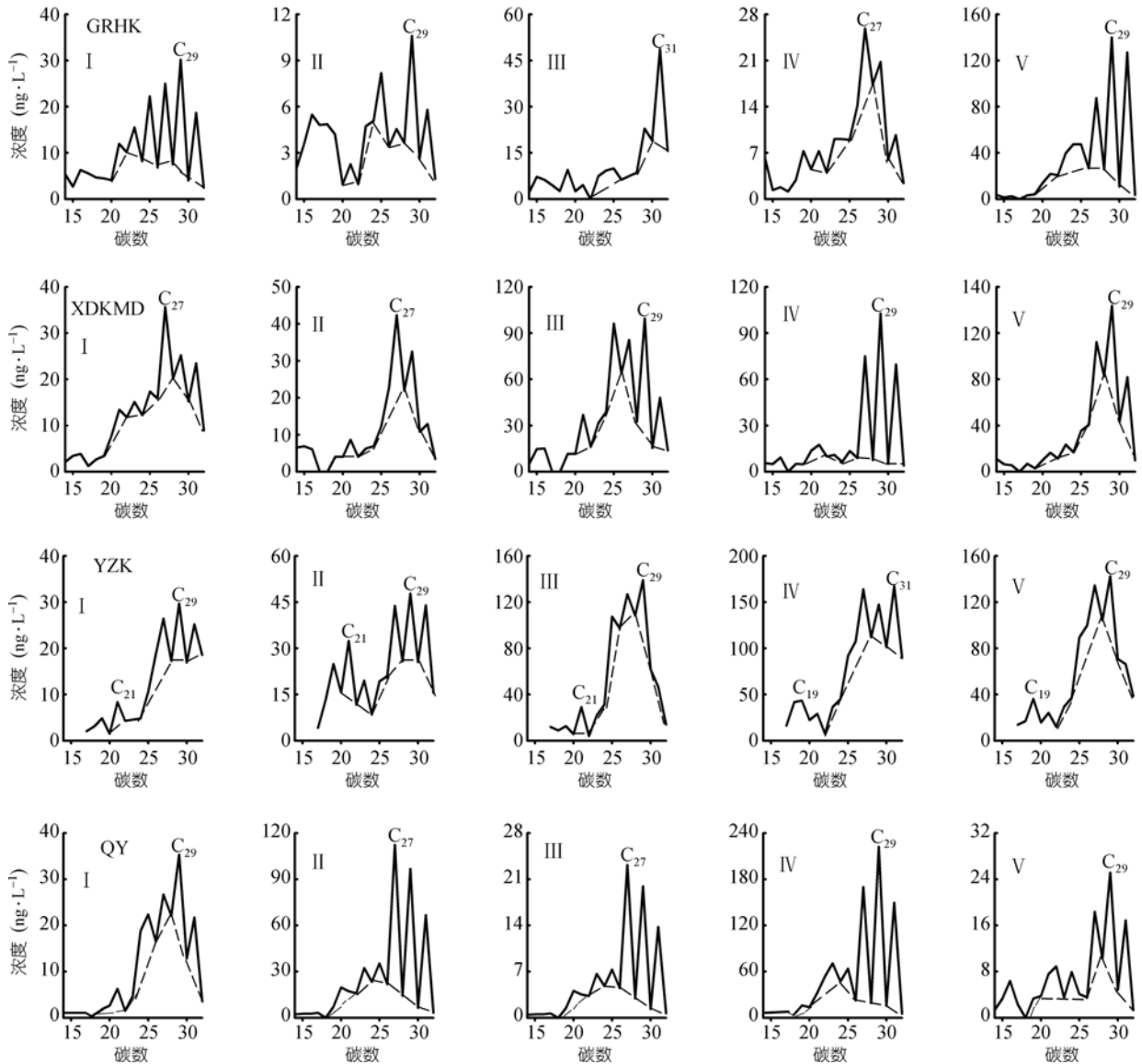


图 3 青藏高原不同区域冰川雪冰中正构烷烃浓度-碳数分布图

GRHK, 古仁河口冰川; XDKMD, 小冬克玛底冰川; YZF, 玉珠峰冰川; QY, 七一冰川; I~V 依次代表每个雪坑中自上而下所取的样品。虚线以上代表的是植物蜡组分 $C_n(\text{wax})$, 虚线下面所包围的部分来源于石油残余物(=non- $C_n(\text{wax})$)

Belukha冰川(1.19~3.07)^[17,18]。虽然羊八井两侧是雪山、冰川、中间盆地为广阔天然草场, 相比高原北部气候潮湿, 植被繁盛, 具有丰富的高等植物来源的背景。但羊八井距离拉萨市与当雄县较近, 汽车尾气可能贡献了一部分正构烷烃。玉珠峰冰川CPI值分布范围为 1.25~1.73, 类似于达索普冰川(1.05~1.88), 较窄的分布范围反映了较高的化石燃料燃烧输入, 说明玉珠峰冰川和达索普冰川受到较多的人为污染。玉珠峰冰川位于高原北部的东昆仑山地区, 海拔高,

气候寒冷、干旱、植被覆盖率低, 该区监测到的厥类植物全都是陆生类型, 缺乏附生类型和水生类型^[33], 而且玉珠峰冰川紧邻干旱的柴达木盆地、戈壁沙滩, 北面紧邻煤矿开采区, 该区风沙作用强烈, 有利于大量陆源物质的吹扬并向冰川区迁移和沉积, 导致玉珠峰冰川受到人为污染严重。小冬克玛底冰川和七一冰川CPI值的分布范围分别是 1.46~4.12 和 1.60~5.99, 低于美国西部农村 3.92~13.0^[34], 说明这两条冰川雪冰中的正构烷烃来自高等植物和化石燃

料不完全燃烧产物两种来源的影响。以前的研究表明, 碳数大于 nC_{25} 的正构烷烃主要存在于大气气溶胶的颗粒部分^[35]。尽管正构烷烃在雪冰中的含量并不高, 但其化学结构决定了它在雪中相比其他有机物更稳定。因此, 正构烷烃 $nC_{25}\sim nC_{33}$ 的CPI值可以很准确的反映冰川当时的污染状况。

Simoneit等^[36]将气溶胶颗粒中的正构烷烃分为自然因素和人为因素。自然因素包括高等植物和低等微生物(如细菌、真菌和真菌孢子)等现代生物有机质, 人为因素主要是化石燃料(汽油、柴油等)和生物质(如木材、农产品残渣和树叶)的不完全燃烧。植物蜡碳数 $C_n(\text{wax})$ 可用正构烷烃浓度或相对浓度与其相邻两个碳数正构烷烃平均值之差表示, 即

$$C_n(\text{wax}) = C_n - (C_{n+1} + C_{n-1})/2, \quad (2)$$

其中, 当 $C_n(\text{wax}) < 0$ 时, 则定义为 $C_n(\text{wax}) = 0$ 。植物蜡正构烷烃在总正构烷烃中所占比例($C_n(\text{wax})\%$)越大, 表明生物源贡献越大, 人为污染越小; 由表1可知, 七一冰川 $C_n(\text{wax})\%$ 的分布范围是24.63%~72.55%, 玉珠峰冰川是16.12%~29.38%, 小冬克玛底冰川是24.17%~65.01%, 古仁河口冰川是21.58%~52.58%, 平均值分别是46.06%, 20.34%, 37.40%, 35.09%, 说明本研究中的大部分样品都有超过50%的正构烷烃来自人类活动产生, 只有小部分来自植被和土壤, 与阿尔泰山的Belukha冰川(11%~52%)和Sofiyskiy冰川(15%~50%)类似^[17,18]。相比而言, 这4条冰川中玉珠峰冰川 $C_n(\text{wax})\%$ 平均值最低, 说明其受到石油残余物的贡献最大, 古仁河口冰川次之, 然后是小冬克玛底冰川, 七一冰川污染最小。

青藏高原毗邻南亚和东亚人类聚居区, 因而具有监测全球, 尤其是中低纬度大气环境变化的独特优势, 从青藏高原冰雪中已经检测到来自南亚和中东的污染物^[14,37,38]。由于古仁河口冰川位于高原中南部, 印度季风可以将大量的污染物携带至该区, 因此, 古仁河口冰川雪冰中人为来源的正构烷烃除当地来源外, 可能还来自周边国家和地区。效存德等^[39]研究发现, 在现代气候条件下, 青藏高原中部和北部大气气溶胶以局地源为主, 远源次之。小冬克玛底冰川位于高原腹部, 玉珠峰冰川和七一冰川主要位于高原东北部, 这三条冰川可能主要受局地陆源物质的影响, 远源贡献很少。由于古仁河口冰川、小冬克玛底冰川

和玉珠峰冰川距离青藏公路和铁路较近, 因此这些冰川雪冰中的正构烷烃也可能受到毗邻的青藏公路和铁路影响。

2.3 冰川雪冰中正构烷烃的分子组合特征指数与环境意义

现代分子有机地球化学研究表明, 木本植物的正构烷烃以 nC_{27} 为主峰, 而草本植物的正构烷烃以 nC_{31} 为主峰^[40], 正构烷烃 nC_{27}/nC_{31} 的比值可以指示木本植物和草本植物的相对变化^[41]。在草本植被区, 木本植物很少, 冰川中反映高等植物的生物分子主要是草本植物的有机分子, 而木本植被区, 尽管以木本植物为主, 但还是林草混生。图4显示, 七一冰川,

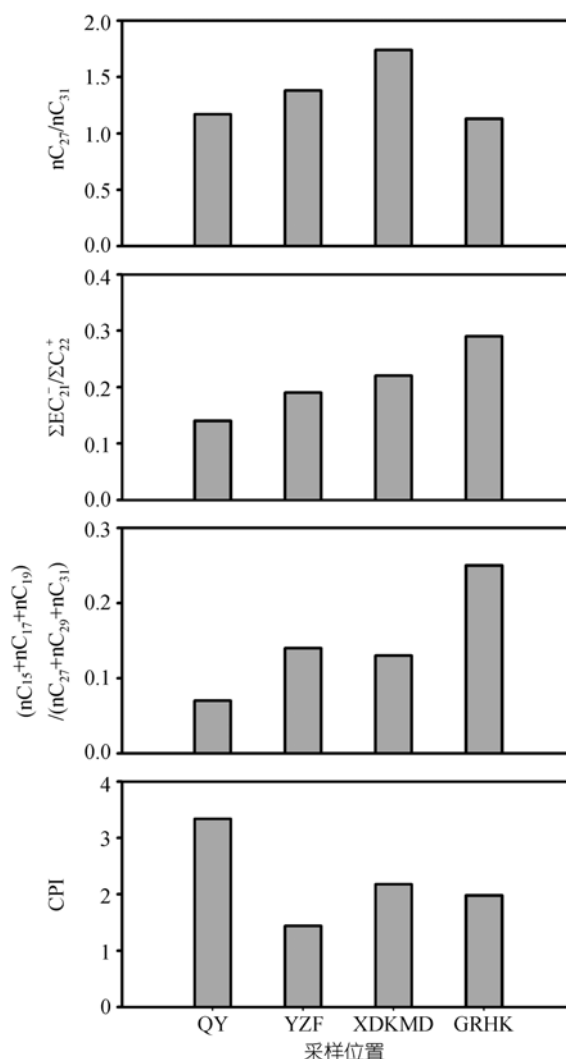


图4 不同冰川雪冰中正构烷烃环境参数指标图

玉珠峰冰川, 小冬克玛底冰川和古仁河口冰川雪冰中正构烷烃 nC_{27}/nC_{31} 的平均值分别为 1.17, 1.38, 1.74 和 1.13, 基本接近于 1, 再加上以 nC_{27} 和 nC_{29} 为主峰的单峰型分布特征, 可以推测这 4 条冰川雪冰中的正构烷烃主要来自于研究区周围草本植物与木本植物叠加的结果, 真菌可能也贡献了一部分高碳数分子^[42]. 羊八井地区主要由大草原覆盖, 但 nC_{27} 含量升高, 可能指示了高原南部灌木植物的输入.

不同气候环境条件下的植被不同, 而不同植被区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环境的变化. 正构烷烃的 $\Sigma nC_{21}^-/\Sigma nC_{22}^+$ 比值^[43]反映了低等菌藻类生物与高等植物的相对变化, $(nC_{15}+nC_{17}+nC_{19})/(nC_{27}+nC_{29}+nC_{31})$ 的比值^[44]指示水生和陆生植物的相对变化, 这两个指标的变化与当地生物的繁盛程度以及气团的活动有关. 图 4 显示, 七一冰川、玉珠峰冰川、小冬克玛底冰川以及古仁河口冰川中正构烷烃 $\Sigma nC_{21}^-/\Sigma nC_{22}^+$ 平均值分别为 0.14, 0.19, 0.22 和 0.29; $(nC_{15}+nC_{17}+nC_{19})/(nC_{27}+nC_{29}+nC_{31})$ 平均值分别为 0.07, 0.14, 0.13 和 0.25, 均小于 0.5, 反映这 4 条冰川中的正构烷烃主要以陆生高等植物输入为主, 低等生物贡献很小. 从七一冰川到古仁河口冰川(玉珠峰冰川除外), $\Sigma nC_{21}^-/\Sigma nC_{22}^+$ 和 $(nC_{15}+nC_{17}+nC_{19})/(nC_{27}+nC_{29}+nC_{31})$ 的比值依次升高, 说明青藏高原从北到南, 高等植物和陆生植物的贡献减小, 海洋中的菌藻类低等生物和水生生物贡献增大. 由图 5 可知, 玉珠峰冰川中正构烷烃的低碳数组分明增高, 致使 $(nC_{15}+nC_{17}+nC_{19})/(nC_{27}+nC_{29}+nC_{31})$ 平均值大于小冬克玛底冰川, 表明玉珠峰冰川中记录了石油轻烃物源叠加的痕迹.

正构烷烃的CPI值一方面与源区有关, 另一方面与有机质所经历的温度(影响有机质的成熟度)有关. 有机质所经历的温度越高, 其成熟度也越高, CPI值就降低^[45]. 七一冰川、玉珠峰冰川、小冬克玛底冰川、古仁河口冰川和达索普冰川雪冰中正构烷烃的CPI平均值为 3.34, 1.47, 2.18, 1.98 和 1.46, 表现为从青藏高原的北部到中部, 然后到南部, CPI值逐渐降低(玉珠峰受人影响严重除外). 由于达索普冰川处于喜马拉雅山一带, 受暖湿气流的影响, 温度较高, 湿度较大, 微生物发育强烈, 高等植物和陆生生物的输入相对较少, 还受到海湾地区的原油及印度半岛车辆

尾气的影响, CPI 值偏低; 到高原中南部的草原区域羊八井古仁河口冰川, CPI 值有所增高; 在青藏高原的北部地区, 气候干燥寒冷, 地表植物稀少, 表现为高寒草原、高寒草甸、高寒半荒漠及荒漠景观, 低等菌藻类和水生生物发育较少, 以高等植物输入为主, CPI 值偏高. 这表明, 气候的变化可能会导致正构烷烃来源不同, 因而使正构烷烃的CPI值呈现规律性变化. 玉珠峰冰川样品 CPI 值接近于 1, 反映有石油污染源的影响.

冰川中有机质的生物物源反映了不同气候地带的变化信息. 也就是说, 由于气候因素影响了生物在不同冰川区的变化, 因而正构烷烃的CPI值、 $\Sigma nC_{21}^-/\Sigma nC_{22}^+$ 和 $(nC_{15}+nC_{17}+nC_{19})/(nC_{27}+nC_{29}+nC_{31})$ 可以间接的指示气候因素的变化, 而且可以互相验证.

3 结论

本研究初步给出了青藏高原的七一冰川、玉珠峰冰川、小冬克玛底冰川和古仁河口冰川雪冰中正构烷烃的含量及其分布特征. 结果显示, 玉珠峰冰川由于受周围环境以及人类活动影响居多, 雪冰中总正构烷烃的含量最高, 而七一冰川、小冬克玛底冰川、古仁河口冰川表现为从北到南正构烷烃的含量依次降低. 根据正构烷烃的 C_{max} 、CPI值、生物来源正构烷烃在总正构烷烃中的百分含量($C_n(wax)\%$)以及 $\Sigma nC_{21}^-/\Sigma nC_{22}^+$ 和 $(nC_{15}+nC_{17}+nC_{19})/(nC_{27}+nC_{29}+nC_{31})$ 综合判断, 本研究冰川雪冰中的正构烷烃主要以高等植物和化石燃料燃烧产物的混合来源为主, 低等生物贡献很小.

从青藏高原东北部的七一冰川到中南部的羊八井古仁河口冰川(玉珠峰受人影响严重除外), $\Sigma nC_{21}^-/\Sigma nC_{22}^+$ 和 $(nC_{15}+nC_{17}+nC_{19})/(nC_{27}+nC_{29}+nC_{31})$ 的比值依次升高, CPI 值逐渐降低, 说明从青藏高原的北部到中部, 高等植物和陆生植物的贡献减小, 低等菌藻类和水生生物贡献增大. 青藏高原不同区域冰川雪冰中正构烷烃呈现出不同的分子组合差异, 受到现代冰川沉积过程中物质来源, 环境和气候诸多因素的影响. 要准确建立青藏高原不同区域冰川雪冰中正构烷烃的变化规律, 还需要在高原南部进行采样加以分析, 因为青藏高原北部与南部气候环境差异显著, 污染物传输路径也不相同.

致谢 感谢 2008 年青藏线冰川科学考察队全体队员的热心帮助。审稿专家提出了建设性的意见, 在此表示衷心的感谢。

参考文献

- 1 姚檀栋, 王宁练. 冰芯研究的过去、现在和未来. 科学通报, 1997, 42(3): 225—230
- 2 孙俊英, 秦大河, 姚檀栋, 等. 古里雅冰芯中生物有机酸的初步分析. 冰川冻土, 1998, 20(2): 67—70
- 3 龙江平, 秦大河. 雪冰中微量有机物的生物地球化学研究进展. 矿物岩石地球化学通报, 1995, 3: 186—187
- 4 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, 2004, 16(4): 281—294
- 5 Wang X C, Sun S, Ma H Q, et al. Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in sediments of Jiaozhou Bay, Qingdao, China. *Mar Pollut Bull*, 2006, 52: 129—138[[doi](#)]
- 6 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. 中国科学 D 辑: 地球科学, 1999, 29(5): 457—465
- 7 Nishimura M, Baker E W. Possible origin of n-alkanes with a remarkable even to odd predominance in recent sediments. *Geochim Cosmochim Acta*, 1986, 50: 299—305 [[doi](#)]
- 8 Zheng M, Wan T S M, Fang M, et al. Characterization of the non-volatile organic compounds in the aerosols of Hong Kong identification, abundance and origin. *Atmos Environ*, 1997, 31(2): 227—237[[doi](#)]
- 9 Cheng Y, Li S M, Leithhead A. Spatial and diurnal distributions of n-alkanes and n-alkan-2-ones on PM_{2.5} aerosols in the Lower Fraser valley, Canada. *Atmos Environ*, 2006, 40: 2706—2720[[doi](#)]
- 10 Jeng W L. Higher plant n-alkane average chain length as an indicator of petrogenic hydrocarbon contamination in marine sediments. *Mar Chem*, 2006, 102: 242—251[[doi](#)]
- 11 Simoneit B R T. Organic matter of the troposphere—III. Characterization and sources of petroleum and pyrogenic residues in aerosols over the western United States. *Atmos Environ*, 1984, 18(1): 51—67 [[doi](#)]
- 12 Simoneit B R T, Cox R E, Standley L J. Organic matter of the troposphere—IV. Lipids in harmattan aerosols of Nigeria. *Atmos Environ*, 1988, 22(5): 983—1004[[doi](#)]
- 13 Simoneit B R T. Organic matter of the troposphere—V. Application of molecular marker analysis to biogenic emissions into the troposphere for source reconciliations. *J Atmos Chem*, 1989, 8: 251—275
- 14 Xie S C, Yao T D, Kang S C, et al. Geochemical analyses of a Himalayan snowpit profile: implications for atmospheric pollution and climate. *Org Geochem*, 2000, 31: 15—23[[doi](#)]
- 15 Wang X P, Yao T D, Wang P L, et al. The recent deposition of persistent organic pollutants and mercury to the Dasuopu glacier, Mt. Xixiabangma, central Himalayas. *Sci Total Environ*, 2008, 394: 134—143[[doi](#)]
- 16 王峰, 朱彤, 徐柏青, 等. 珠穆朗玛峰东绒布冰川新降雪中有机氯农药. 中国科学 D 辑: 地球科学, 2007, 37(5): 670—675
- 17 Miyake T, Nakzawa F, Sakugawa H, et al. Concentrations and source variations of n-alkanes in a 21m ice core and snow samples at Belukha glacier, Russian Altai mountains. *Ann Glaciol*, 2006, 43: 142—147[[doi](#)]
- 18 Miyake T, Nakzawa F, Kohno M, et al. Concentrations deposition rates and source variations of n-alkanes in Sofiyskiy Glacier, Russian Altai Mountains. *Bull Glacier Res*, 2005, 22: 81—87
- 19 Grollert C, Kasper A, Puxbaum H. Organic compounds in high alpine snow. *Int J Environ Anal Chem*, 1997, 67: 213—222[[doi](#)]
- 20 Kawamura K, Suzuki I. Lipid class compounds in the Greenland ice core samples: a preliminary result. *Bull Glacier Res*, 1991, 9: 65—70
- 21 Desideri P G, Lepri L, Udisti R, et al. Analysis of organic compounds in Antarctic snow and their origin. *Int J Environ Anal Chem*, 1998, 67: 213—222
- 22 龙江平, 秦大河. 雪冰中微量有机物的环境气候变化记录研究进展. 冰川冻土, 1997, 19(2): 186—192
- 23 范广洲, 华维, 黄先伦, 等. 青藏高原植被变化对区域气候影响研究进展, 高原山地气象研究, 2008, 28(1): 72—80
- 24 许娟, 张百平, 朱运海, 等. 阿尔金山-祁连山山地植被垂直带谱分布及地学分析, 地理研究, 2006, 25(6): 977—985
- 25 Bray E E, Evans D E. Distributions of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochim Cosmochim Acta*, 1961, 22: 2—15[[doi](#)]
- 26 Simoneit B R T, Mazurek M A. Organic matter of the troposphere—II. Natural background of biogenic lipid matter in aerosols over the rural Western United States. *Atmos Environ*, 1982, 16(9): 2139—2159[[doi](#)]
- 27 Pavlova A, Papazova D. Oil-spill identification by gas chromatography-mass spectrometry. *J Chromatogr Sci*, 2003, 41: 271—273
- 28 Jaffe R, Cabrera A, Carrero H. Organic compounds and heavy metals in the atmosphere of the city of Caracas, Venezuela—I: atmospheric particles. *Water Air Soil Pollut*, 1993, 71: 293—313[[doi](#)]

- 29 Wakeham S G. Algal and bacterial hydrocarbons in particulate matter and interfacial sediment of the Cariaco trench. *Geochim Cosmochim Acta*, 1990, 54: 1325—1336[[doi](#)]
- 30 Fang M, Zheng M, Wang F, et al. The long-range transport of aerosols from Northern China to Hong Kong—a multi-technique study. *Atmos Environ*, 1999, 33: 1803—1817[[doi](#)]
- 31 Kawamura K, Kaplan I R. Biogenic and anthropogenic organic compounds in rain and snow samples collected in southern California. *Atmos Environ*, 1986, 20(1): 115—124[[doi](#)]
- 32 Matsumoto G, Hanya T. Organic constituents in atmospheric fallout in the Tokyo area. *Atmos Environ*, 1980, 14(12): 1409—1419[[doi](#)]
- 33 吴玉虎, 卢学峰, 武素功, 等. 东昆仑山及其毗邻地区蕨类植物的生态和地理分布特点. *西北植物学报*, 1994, 14(1): 56—62
- 34 Simoneit B R T. Characterization of organic constituents in aerosols in relation to their origin and transport: a review. *Int J Environ Anal Chem*, 1986, 23: 207—237[[doi](#)]
- 35 Kadowaki S. Characterization of carbonaceous aerosols in the Nagoya urban area. 2. Behavior and origin of particulate n-alkanes. *Environ Sci Technol*, 1994, 28: 129—135[[doi](#)]
- 36 Simoneit B R T, Chester R, Eglinton G. Biogenic lipids in particulates from the lower atmosphere over the eastern Atlantic. *Nature*, 1977, 267: 682—685[[doi](#)]
- 37 Hindman E E, Upadhyay B P. Air pollution transport in the Himalayas of Nepal and Tibet during the 1995—1996 dry season. *Atmos Environ*, 2002, 36(4): 727—739[[doi](#)]
- 38 Kang S C, Qin D H, Mayewski P A, et al. Evidence of the Kuwaiti oil fires in the Dasuopu Glacier ice core, central Himalaya. *J Glaciol*, 2001, 47(158): 519—520
- 39 效存德, 姚檀栋, 秦大河, 等. 青藏高原雪冰电导率与降水碱度以及大气粉尘载荷变化的关系. *中国科学 D 辑: 地球科学*, 2001, 31(5): 362—371
- 40 Cranwell P A. Chain-length distribution of n-alkanes from lake sediments in relation to post-glacial environmental change. *Freshw Biol*, 1973, 3: 259—265[[doi](#)]
- 41 Meyers P A. Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes. *Org Geochem*, 2003, 30 (34): 261—289[[doi](#)]
- 42 Oro J, Laseter J L, Weber D. Alkanes in fungal spores. *Science*, 1966, 154(3747): 399—400[[doi](#)]
- 43 谢树成, 易轶, 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. *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). *Org Geochem*, 2003, 34(12): 1601—1613[[doi](#)]
- 45 Simoneit B R T, Cardoso J N, Robinson N. An assessment of terrestrial higher molecular weight lipid compounds in aerosol particulate matter over the South Atlantic from about 30—70°S. *Chemosphere*, 1991, 23 (4): 447—465[[doi](#)]