

# 湖北清江和尚洞石笋脂肪酸的古气候意义\*

谢树成\*\* 黄俊华 王红梅 易轶 胡超涌 蔡延军 Cheng Hai

( 中国地质大学地球科学学院, 武汉 430074; 中国地质大学环境学院, 武汉 430074; 中国科学院地球环境研究所黄土与第四纪地质国家重点实验室, 西安 710075; Department of Geology and Geophysics, University of Minnesota, MN55455, USA)

**摘要** 利用气相色谱-质谱联用仪从湖北清江和尚洞石笋中检测出一些正构脂肪酸, 碳数分布范围主要为 $C_{14}\sim C_{26}$ , 主峰碳为 $C_{16}$ , 次主峰为 $C_{22}$ , 与上覆土壤中以高碳数分子为主的正构脂肪酸分布形式略有不同. 石笋中的脂肪酸除了土壤生态系统提供部分来源外, 洞穴滴水 and 洞穴内部的微生物也可能贡献了一部分低碳数分子. 不饱和与饱和脂肪酸的比值和氧同位素具有一定的对应关系, 而且高值对应于寒冷气候事件(北大西洋冰筏漂砾事件H1). 这与温度对微生物活动及其生理反应的影响有关. 脂肪酸指标记录的气候事件与前期报道的来源于土壤生态系统中的脂肪醇和脂肪酮记录的气候事件有一定差异, 可能是不同类脂物分子的地球化学行为差异和生态系统生物组成差异的体现.

**关键词** 生物标志化合物 生态系统 微生物 石笋 古气候 第四纪

石笋作为一种陆相次生碳酸盐沉积在古气候研究中日益受到人们的重视, 已经成为研究短尺度、高分辨过去全球变化的重要材料. 其信息载体主要为碳酸盐碳、氧同位素<sup>[1~3]</sup>、微层灰度和结晶学特征<sup>[4,5]</sup>以及微量元素<sup>[6~8]</sup>.

除了这些无机指标以外, 一些学者开始尝试有机指标的古气候和古生态意义, 但主要根据石笋微层的荧光特征和腐殖化信息进行分析<sup>[9~13]</sup>. 石笋中含量甚微但有比较明确生物学意义的分子化石尚未很好地得到应用, 这与海洋<sup>[14]</sup>、湖泊<sup>[15]</sup>和泥炭<sup>[16]</sup>等沉积

物的分子化石工作形成了强烈的反差. 类脂物分子可以在污染的地下水中搬运, 而且主要在颗粒相而非水相中搬运<sup>[17,18]</sup>, 同样的机理可能也在洞穴石笋的滴水中存在, 滴水中的类脂物在去气作用导致碳酸钙沉淀时<sup>[19]</sup>被保存在石笋中. 我们曾报道了洞穴石笋中与上覆土壤生态系统有关的脂肪族化合物的古气候、古生态意义, 涉及了正构烷烃、脂肪醇和脂肪酮<sup>[20]</sup>. 目前还没有在石笋中报道过脂肪酸的特征. 本文重点介绍脂肪酸的特征及其古气候意义, 这一成果进一步显示了开展石笋中类脂物分子工作的潜

2004-04-20 收稿, 2004-12-15 收修改稿

\* 国家自然科学基金(批准号: 40232025, 90211014)和教育部霍英东教育基金(批准号: 91018)联合资助

\*\* E-mail: [shuchengxie@hotmail.com](mailto:shuchengxie@hotmail.com)

力.

### 1 样品和方法

样品来自湖北省清江流域和尚洞 HS-2 号石笋 (110°42'29"E, 30°45'18"N), 该区地处亚热带, 属季风性的山地湿润气候. 和尚洞洞口高程 205 m, 洞长大于 250 m, 宽 10~30 m, 发育于寒武系三游洞群. HS-2

号石笋生长于距洞口约 120 m 处, 石笋长 62 cm, 底部直径 24 cm, 呈锥状, 外表为灰白色. 沿生长轴将石笋切开, 采集定年、碳和氧同位素及有机分析样品. 该石笋定年工作在美国明尼苏达大学完成.

进行类脂物分析的样品共 18 个, 顶部 29 cm 基本上连续采集样品, 29 cm 以下间断地采集样品, 每个样品实际对应的深度如图 1 所示. 对应深度的样品采

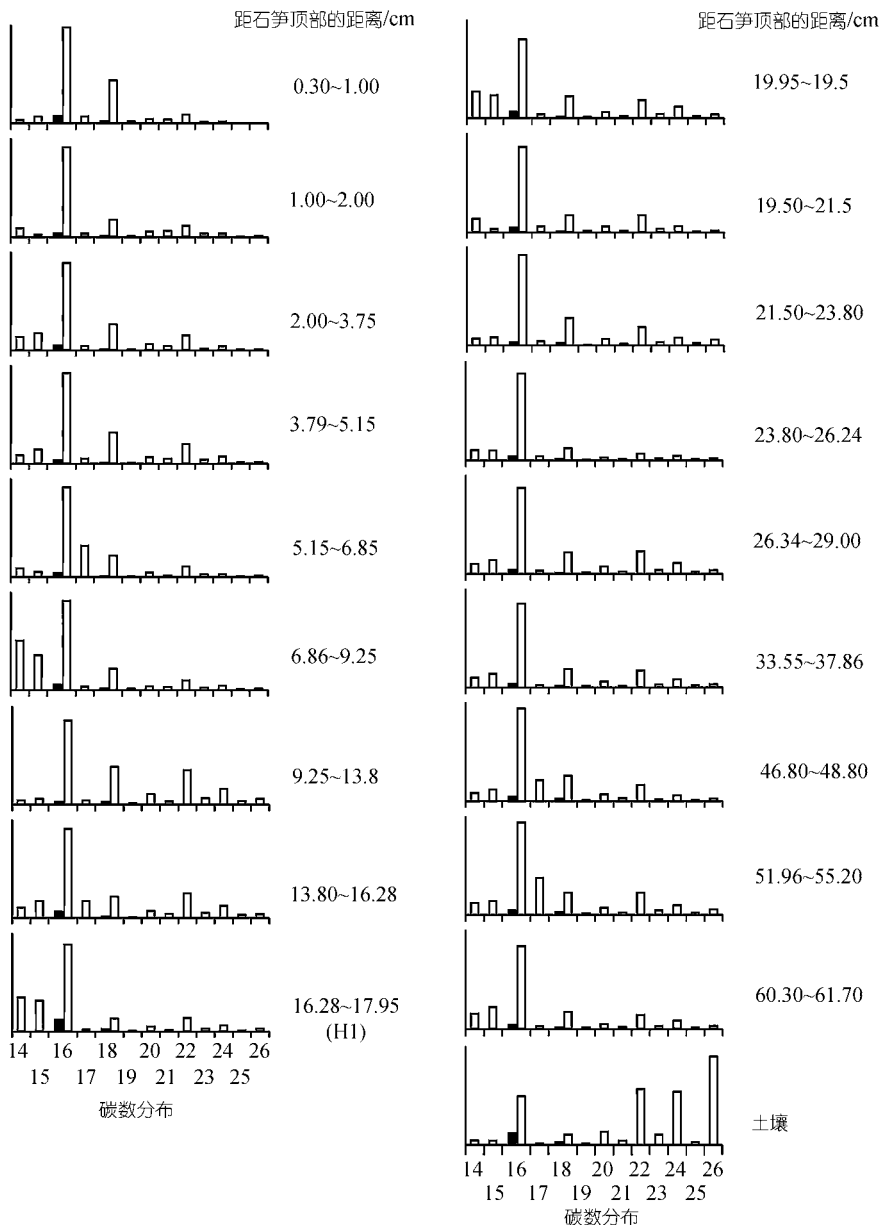


图 1 石笋的不同深度和上覆土壤正构脂肪酸的碳数分布  
黑柱为对应的 C<sub>16:1</sub> 和 C<sub>18:1</sub> 不饱和脂肪酸

集后全部都粉碎至 100 目以下, 用氯仿在索氏抽提器中抽提 72 小时, 将抽提液浓缩至恒重。用层析柱法分离出饱和烃、芳烃、非烃。因石笋中有机分子的含量低微, 为了减少分离过程的进一步损失, 包含有脂肪酸的非烃组份未作进一步的分离, 经由 BSTFA 衍生化后, 直接进行气相色谱-质谱联用仪(GC/MS)分析。

整个样品处理过程中人为污染的防止和监控是至关重要的。沿轴切开后, 先采集定年、碳和氧同位素样品, 然后刮去表层碳酸盐粉末, 再采集有机样品。采样用的工具事先用农残级二氯甲烷淋洗, 干燥后进行采样。在样品的采集过程中要戴上一次性手套, 避免人手的直接接触。在对应深度截取下来的样品用锡箔纸(用前在 400 °C 烘 5 个小时)包装。研钵在碎样前用农残级二氯甲烷淋洗, 烘干。所用试剂重蒸 2 次, 玻璃仪器均用洗液洗涤, 使用前用纯化的试剂淋洗数次。在相同处理条件下得到的空白样品未检测到本文所讨论到的这些脂肪酸。

GC/MS分析采用HP6890 型气相色谱与HP5973 型质谱联用仪。色谱条件: HP-5MS石英毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm), 始温 70 °C, 升温速率 3 °C/min, 终温 280 °C, 终温恒温 20 min, 进样口温度 300 °C, 进样量 1 μL, 氦气为载气。质谱条件: 电子轰击源, 电离能量 70 eV, GC与MS接口温度 280 °C。脂肪酸的鉴定主要依据GC/MS分析的质谱图以及标准样品, 定量依据 $m/z$ 117 质量色谱图的峰面积。

## 2 石笋和上覆土壤脂肪酸的特征

石笋中一元正构脂肪酸的碳数分布范围主要为  $C_{14}$ ~ $C_{26}$ , 主峰碳为  $C_{16}$ , 次主峰为  $C_{22}$ 。呈现一不对称的双峰型分布, 即  $C_{20}$  以上的高碳数分子其相对含量要少些(图 1)。正构脂肪酸的这种碳数分布特征在所分析的石笋样品中保持比较稳定, 说明石笋正构脂肪酸的来源比较稳定。所分析的洞穴上覆土壤样品除了含有低碳数的一元正构脂肪酸外, 还有很高含量的具有偶碳优势的高碳数脂肪酸( $>C_{20}$ )(图 1)。

一般来说, 具有偶碳优势的高碳数脂肪酸( $>C_{20}$ )往往与高等植物的贡献有关<sup>[21,22]</sup>, 而微生物生源的脂肪酸碳数分布为  $C_{12}$ ~ $C_{19}$  范围, 主峰在  $C_{16}$ <sup>[23,24]</sup>。由于长链脂肪酸比短链脂肪酸更稳定<sup>[25]</sup>, 前者在地表

水或地下水的搬运过程中将会持续更长时间。石笋中的脂肪酸如果仅来自于土壤生物的话, 将含有更高含量的长链脂肪酸。因此, 石笋中以短链脂肪酸为主兼有高碳数分子的这种分布特征表明, 除了土壤中的微生物和高等植物生源以外, 地下水乃至洞穴石笋微生物也很可能贡献了一部分低碳数分子。研究工作证实, 土壤带以下的地质体中, 包括地下水, 生活着种类众多的微生物, 这些微生物参与了许多重要的地质过程, 但人们对这些微生物知之甚少<sup>[26]</sup>。而且, 虽然洞穴是缺营养和光照的场所, 对生命来说是一种特殊环境, 但近期工作显示, 洞穴环境的微生物及其活动的影响远比人们所想象的要多和大<sup>[27]</sup>。洞穴微生物包括真菌、细菌和藻类, 它们可以溶蚀碳酸盐, 也可以参与碳酸盐沉积而形成微生物碳酸盐<sup>[28]</sup>或叠层石类的石笋<sup>[29]</sup>。洞穴石笋滴水 and 洞穴内部的微生物都可以为石笋贡献低碳数脂肪酸分子。

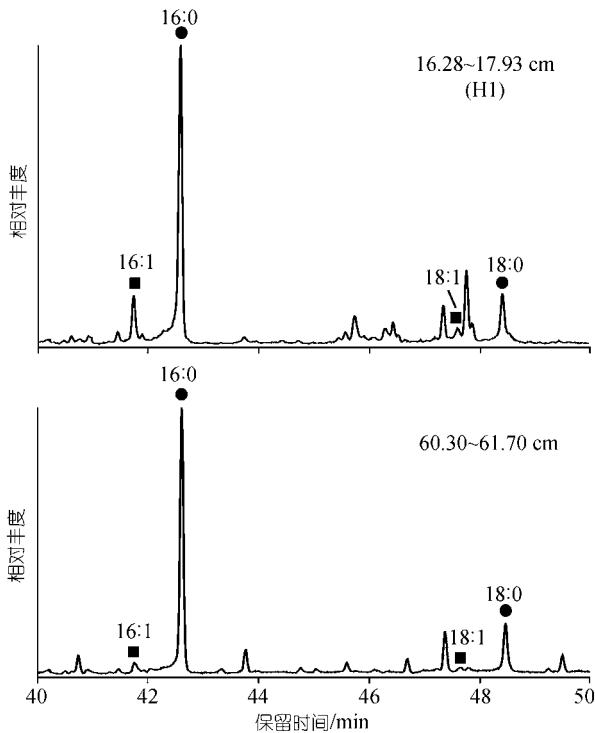
石笋有机质由滴水携带和原地生长两部分组成。滴水带来的地表有机质主要与地表植被和土壤层微生物的生长、活动有关。脂肪酸的分布特征也可能反映了这些来源, 即地表植被和微生物贡献了一部分高碳数和低碳数分子, 洞穴和地下水微生物也贡献了一部分低碳数分子。

除了以上的饱和脂肪酸以外, 很重要的是所有样品中均检测出  $C_{16}$  和  $C_{18}$  的不饱和脂肪酸(图 1, 2), 它们可能也与土壤、洞穴和地下水的微生物有关。也正是这些不饱和脂肪酸, 具有较好的古气候意义。

## 3 脂肪酸的古气候意义

有意义的是, 不饱和脂肪酸与饱和脂肪酸的比值与氧同位素具有一定的对应关系(图 3), 根据本石笋的 U-Th 定年结果, 脂肪酸比值一个最高值对应的年代为 15.4~16.2 kaB.P., 在该样品前后相邻的两个样品中, 该比值则表现出较低值。大西洋沉积物中检测出的冰筏漂砾事件 H1 对应的年代为 15.4~16.9 kaB.P.<sup>[30,31]</sup>, 我国贵州和南京洞穴石笋中检测到的 H1 事件也基本对应于这一时间段<sup>[3,32]</sup>, 因此, 清江和尚洞石笋脂肪酸比值最高值所记录的应为 H1 这一寒冷气候事件。

在许多生物类脂物组分中, 脂肪酸是一类极容

图2 石笋脂肪酸的质量色谱图( $m/z$ 117)

易遭受降解的组分。相比较而言，短链不饱和脂肪酸比相同碳数的饱和脂肪酸更容易被降解<sup>[33]</sup>。寒冷气候条件下，微生物活动减弱；暖温条件，微生物活动加强。因此，低温条件下，相对高含量的不饱和脂肪酸的出现可能与较弱的微生物活动有关。不饱和脂肪酸与饱和脂肪酸比值所表现出的气候意义可能是微生物活动对气候变化的反映。这种规律也在其他载体如海相、湖相沉积物中观测到<sup>[33]</sup>。

另一种可能的解释是，微生物对环境条件的生理反应，即环境温度条件变化引起微生物在合成类脂物分子时，其不同组分的相对含量会发生变化<sup>[34]</sup>。为了保持生物细胞膜的流动性和稳定性，在低温条件下，生物将合成更多的不饱和脂肪酸而不是饱和脂肪酸<sup>[35,36]</sup>。从而导致在现代沉积物中，相对高含量的不饱和脂肪酸往往指示了一种寒冷的气候条件；而其低值则对应于较高的温度条件。而且，低温(如H1)和低光照(如洞穴内)条件的复合将对生物合成类脂物产生最强烈的影响<sup>[34]</sup>。尽管细菌具有较多的不饱和脂肪酸，也尽管温度升高有利于细菌的繁殖，但

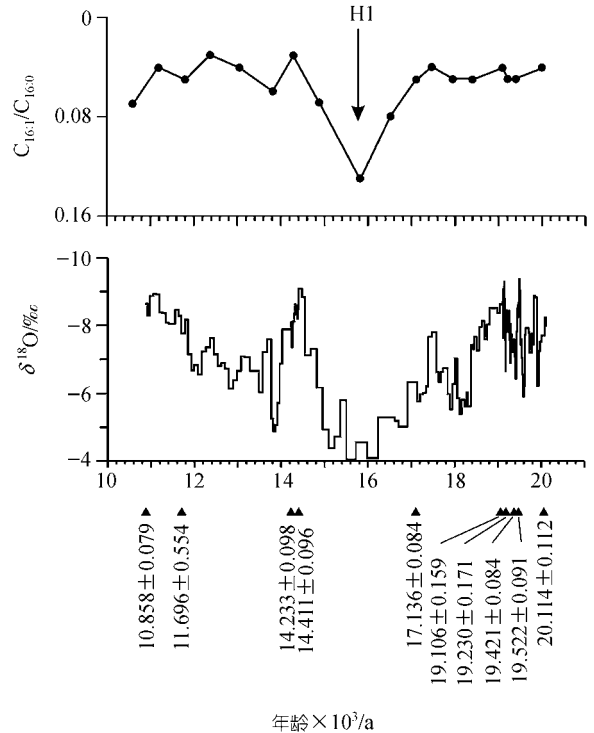


图3 石笋不饱和脂肪酸与饱和脂肪酸的比值和氧同位素(‰)的对应关系

横坐标轴的 U-Th 定年也是在同一石笋中完成，黑三角标注了对应样品的实际年龄值

由于低温下微生物将会合成更多的不饱和脂肪酸，同时温度升高引起的细菌繁殖又会降解那些其他生物源的不饱和脂肪酸。这些因素的综合效应可能导致了在诸多沉积物中观察到的低温条件下不饱和脂肪酸相对增多的现象。石笋的记录与生物化学和生态学的研究结果并不矛盾。

洞穴中的微生物以嗜温型居多，年均温升高会加快洞穴微生物的繁殖<sup>[5]</sup>，而当降水量足以在土壤中形成下渗水时，土壤中的水分已经足够微生物生长的需要<sup>[5]</sup>。因此，对于由地表渗水形成的洞穴石笋而言，温度对于石笋中微生物源有机质的输入、组成起主控因素的作用，而降雨量的影响要小一些。

#### 4 不同类脂物分子在记录气候事件上的差异

我们曾报道过石笋中与地表土壤生态系统有关的正构脂肪醇和脂肪酮具有很好的古气候意义<sup>[20]</sup>，

明显地鉴别出新仙女木 YD, B/A 暖事件, H1 等事件, 并可与亚热带海水表面温度相对比<sup>[20]</sup>。然而, 本文显示的可能来源于土壤生态系统和洞穴生态系统的脂肪酸指标仅指示了 H1 事件的存在, 其他气候事件并未反映出来。这可能与不同类脂物分子的地球化学行为差异有关。

相比较而言, 脂肪酸是类脂物组分中最易受到改造而发生变化的<sup>[34]</sup>, 而脂肪醇和脂肪酮相对来说要稳定一些。因此, 前者所记录的一些生物对气候反应的信息可能或多或少地流失, 它可能对某些比较极端的气候事件有较好的反映。氧同位素显示, H1 也正是本石笋中最为突出的寒冷气候事件。当然, 生态系统的生物组成差异也可能影响类脂物对气候事件的记录。与高等植物相比, 微生物相对而言对环境条件的承受能力要大些, 其对比较极端的气候事件有比较明显的反应。

值得指出的是, 末次冰盛期未能很好地在本石笋的脂肪酸中记录下来, 氧同位素也没有反映出这一冷事件。这到底是石笋本身的记录问题, 还是该地区末次冰盛期的温度问题, 还有待于进一步的研究。尽管海水表面温度曾经显示了某些亚热带地区在末次冰盛期时期的温度并不是很低<sup>[20]</sup>, 但在该地区目前还缺乏这方面的证据。

## 参 考 文 献

- Dorale J A, Edward R L, Ito E, et al. Climate and vegetation history of mid-continent from 75 to 25ka: A speleothem record from Crevice Cave, Missouri, USA. *Science*, 1998, 282: 1871~1874
- 李 彬, 袁道先, 林玉石, 等. 桂林地区降水、洞穴滴水及现代洞穴碳酸盐氧同位素研究及其环境意义. *中国科学, D 辑*, 2000, 30(1): 81~87
- Wang Y, Cheng H, Edwards R L, et al. A high-resolution absolute-dated late Pleistocene monsoon record from Hulu cave, China. *Science*, 2001, 294: 2345~2348
- Baker A, Smart P L, Edwards R L, et al. Annual growth banding in a cave stalagmite. *Nature*, 1993, 364: 518~520 [DOI]
- 秦小光, 刘东生, 谭 明, 等. 北京石花洞石笋灰度变化特征及其古气候意义——灰度的年际变化. *中国科学, D 辑*, 2000, 30(3): 239~248 [PDF]
- Goede A, Volgel J C. Trace element variations and dating of a late Pleistocene Tasmanian speleothems. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 1991, 88: 121~131 [DOI]
- Roberts M S, Smart P L, Baker A. Annual trace element variations in a Holocene speleothem. *Earth and Planetary Science Letters*, 1998, 154: 237~246 [DOI]
- Finch A A, Shaw P A, Weedon G P, et al. Trace element variation in speleothem aragonite: potential for palaeoenvironmental reconstruction. *Earth and Planetary Science Letters*, 2001, 186: 255~267 [DOI]
- Baker A, Genty D, Smart P. High-resolution records of soil humification and paleoclimate change from variations in speleothem luminescence excitation and emission wavelengths. *Geology*, 1998, 26: 903~906 [DOI]
- Baker A, Caseldine C J, Gilmour M A, et al. Stalagmite luminescence and peat humification records of palaeomoisture for the last 2500 years. *Earth and Planetary Science Letters*, 1999, 165: 157~162 [DOI]
- Shopov Y Y, Ford D C, Schwarcz H P. Luminescent microbanding in speleothems: High-resolution chronology and paleoclimate. *Geology*, 1994, 22: 407~410 [DOI]
- Rameseyer K, Miano T, D'orazio V, et al. Nature and Origin of organic matter in carbonates from speleothem, marine cements and coral skeletons. *Organic Geochemistry*, 1997, 26: 361~378 [DOI]
- McGarry S F, Baker A. Organic acid fluorescence: application to speleothem palaeoenvironmental reconstruction. *Quaternary Science Reviews*, 2000, 19: 1087~1101 [DOI]
- Sachs J P, Anderson R F, Lehman S J. Glacial surface temperatures of the southeast Atlantic Ocean. *Science*, 2001, 293: 2077~2079 [DOI]
- Huang Y, Street-Perrott F A, Metcalfe S E, et al. Climate change as the dominant control on glacial-interglacial variations in C3 and C4 plant abundance. *Science*, 2001, 293: 1647~1651 [DOI]
- Xie S, Nott C J, Avsejs L A, et al. Molecular and isotopic stratigraphy in an ombrotrophic mire for paleoclimate reconstruction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68: 2849~2862 [DOI]
- Franzmann P D, Patterson B M, Power T R, et al. Microbial biomass in shallow urban aquifer contaminated with aromatic hydrocarbons: analysis by phospholipid fatty acid content and composition. *Journal of Applied Bacteriology*, 1996, 80: 617~625
- Green C T, Scow K M. Analysis of phospholipid fatty acids (PLFA) to characterize microbial communities in aquifers. *Hydrogeology Journal*, 2000, 8: 126~141 [DOI]
- Holland H D, Kirsipin T V, Huebner J S, et al. On some aspects of the chemical evolution of cave waters. *Journal of Geology*, 1964, 72: 33~67
- Xie S, Yi Y, Huang J, et al. Lipid distribution in a subtropical southern China stalagmite: a record of soil ecosystem response to paleoclimate change. *Quaternary Research*, 2003, 60: 340~347 [DOI]
- Kolattukudy P E. Cutin, suberin and waxes. In: Stumpf P K, Conn E E, eds. *Biochemistry of Plants*. New York: Academic Press, 1980. 571~645
- Colombo J C, Silverberg N., Gearing J N. Lipid biogeochemistry in the Laurentian Trough I. Fatty acids, sterols and aliphatic hy-

- drocarbons in rapidly settling particles. *Organic Geochemistry*, 1996, 25: 211~225[DOI]
- 23 Carrie R H, Mitchell L, Black K D. Fatty acids in surface sediment at the Hebridean shelf edge, west of Scotland. *Organic Geochemistry*, 1998, 29: 1583~1593[DOI]
- 24 Claustre H, Marty J, Cassiani L, et al. Fatty acid dynamics in phytoplankton and microzooplankton communities during a spring bloom in the coastal Ligurian Sea: ecological implications. *Marine Microbial Food Webs*, 1989, 3: 51~66
- 25 Volkman J K, Barrett S M, Blackburn S I, et al. Microalgal biomarkers: A review of recent research developments. *Organic Geochemistry*, 1998, 29: 1163~1179[DOI]
- 26 Bekins B. Preface-Groundwater and microbial processes. *Hydrogeology Journal*, 2000, 8: 2~3[DOI]
- 27 Northup D E, Lavoie K H. Geomicrobiology of caves: A review. *Geomicrobiology Journal*, 2001, 18: 199~220[DOI]
- 28 Riding R. Microbial carbonates: the geological record of calcified bacterial-algal mats and biofilms. *Sedimentology*, 2000, 47: 179~214[DOI]
- 29 James J M, Patsalides E, Cox G. Amino acid composition of stromatolitic stalagmites. *Geomicrobiology Journal*, 1994, 12: 183~194
- 30 Rühlemann C, Mulitza S, Müller P J, et al. Warming of the tropical Atlantic Ocean and slowdown of thermohaline circulation during the last deglaciation. *Nature*, 1999, 402: 511~514[DOI]
- 31 McManus J F, Francois R, Gherardi J-M, et al. Collapse and rapid resumption of Atlantic meridional circulation linked to deglacial climate changes. *Nature*, 2004, 428: 834~837[DOI]
- 32 Yuan D, Cheng H, Edwards R L, et al. Timing, duration, and transitions of the last interglacial Asian monsoon. *Science*, 2004, 304: 575~578[DOI]
- 33 Meyers P A, Ishiwatari R. Lacustrine organic geochemistry: an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. *Organic Geochemistry*, 1993, 20: 867~900[DOI]
- 34 Smith A E, Morris I. Synthesis of lipid during photosynthesis by phytoplankton of the Southern Ocean. *Science*, 1980, 207: 197~199
- 35 Reddy C M, Eglinton T I, Palic R, et al. Even carbon number predominance of plant wax n-alkane: a correction. *Organic Geochemistry*, 2000, 31: 331~336[DOI]
- 36 Harris P, James A T. Effect of low temperature on fatty acid biosynthesis in seed. *Biochim Biophys Acta*, 1969, 187: 13~18