

文章编号: 1000-4734(2005)02-0097-06

# 树轮中不同有机组分的可迁移性: 碳同位素限定

尹璐<sup>1,2</sup>, 连宾<sup>1</sup>, 安宁<sup>3</sup>, 龙良平<sup>3</sup>, 刘莹<sup>3</sup>, 陶发祥<sup>3\*</sup>

(1. 贵州大学 化工学院, 贵州 贵阳 550003; 2. 贵阳市环境保护研究所, 贵州 贵阳 550002)

3. 中国科学院 地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室 稳定同位素生物气候学研究组, 贵州 贵阳 550002)

**摘要:** 逐轮剥离所取中国红松 (*Pinus koraiensis*) 树盘中最近 34 a (1958—1991 年) 的年轮, 粉碎后皂化分离出正己烷可溶部分、二氯甲烷可溶部分 (沥青质)、不可皂化部分和纤维素, 分别测定这四种物质的稳定碳同位素组成 ( $\delta^{13}\text{C}$ )。虽然最近 18~21 a 期间, 前两种物质的碳同位素组成年际变化明显, 但与后两种物质的碳同位素组成的正相关均没有达到显著性水平。而 18~21 a 之前所形成树轮的前两种物质的碳同位素组成在碳同位素分析总精度范围内 ( $\pm 0.1\%$ ) 不呈现年际变化; 与之相反, 不可皂化部分和纤维素的碳同位素组成具有明显的年际变化并且在任何阶段均呈现高度显著正相关 (如  $r=0.978$ ,  $n=34$ ,  $p<0.001$ )。这表明可皂化类脂在树轮间是可迁移的, 至少经过 18~21 a 的不同年形成的类脂的混合, 其碳同位素组成逐步均一化。因此, 树轮可皂化类脂的碳同位素组成 (恐怕也包括氢、氧同位素组成) 不能用来解译过去气候变化, 全木因为含有可皂化类脂也不宜作为稳定同位素分析的目标物质。

**关键词:** 红松; 树轮; 可皂化类脂; 碳同位素; 古气候

**中图分类号:** P597; X142 **文献标识码:** A

**作者简介:** 尹璐, 女, 1971 年生, 硕士研究生, 从事环境工程学研究。

树轮中沉积的各种有机化合物的稳定同位素组成受树木生长季节环境条件变化的调制, 稳定同位素树轮气候学旨在利用这一原理, 测定这些化合物的碳、氢、氧稳定同位素组成来推演过去气候变化<sup>[1-2]</sup>。长期以来, 树轮纤维素一直是这一学科用来测定同位素组成的目标物质, 因为它在树轮中的含量高、不可迁移、造纸工业快速发展的化学处理程序为它的分离纯化提供了方便。

然而, 树轮中还含有众多不同类化合物, 如木质素、半纤维素、可皂化类脂等, 它们都有可能作为前景物质在稳定同位素树轮气候学中得以利用, 假定这些化合物在年轮形成后不再迁移、不再转变也没有新的同类化合物的加入<sup>[3-4]</sup>。纤维素、木质素是已知的满足此类条件的化合物。树轮中的可皂化类脂是复杂的有机化合物的混合物, 随着现代分离技术和在线同位素分析技术的发展, 测定这些物质中单类化合物的同位素组成有可能

提供更加丰富的植物生理学和气候环境条件信息。因此, 这篇研究报告的目的是: ①将树轮中分离出的可皂化类脂进一步分离成两部分, 即正己烷可溶部分和二氯甲烷可溶部分 (沥青质), 考察其碳同位素组成的变化模式; ②以纤维素和不可皂化部分的碳同位素组成作为参照系, 确定可皂化类脂的迁移性, 查明其是否可作为同位素测定的目标物质。

## 1 取样树种及取样地概况

红松 (*Pinus koraiensis*) 是我国东北长白山地区森林生态系统中分布最广的树种, 在温和、凉爽、湿润度高、土壤排水通畅的环境条件下生长好。已有研究报告显示该树种年轮纤维素碳、氢同位素组成对气候变化和东亚季风变化具有明显响应<sup>[5]</sup>。实验用轮盘是 1997 年 8 月取自长白山保护区白河管理站林场的一棵红松, 共生树种有落叶松、桦、椴、榆、柞、水曲柳等。地理位置为海拔 750 m, 东经  $128^{\circ}6'24''$ , 北纬  $42^{\circ}24'32''$ 。植被分带位于长白山北坡阔叶红松林带下限附近。年平均气温  $3.5^{\circ}\text{C}$ , 年降雨量为 600~1000 mm (中国科

收稿日期: 2005-03-21

基金项目: 国家自然科学基金项目 (批准号: 40472089)

\*通讯作者, 电话: 0851-5891507; 传真: 0851-5891609; Email: tao

faxiang@mail.gyg.ac.cn

学院长白山森林生态系统开放研究站气象站)。土壤为暗棕色森林土。经树轮交叉定年,不存在缺失年轮和伪轮,因此,最外轮年代为1997年,依此逐轮回溯共136轮,最里轮年代为1862年。

## 2 实验方法

### 2.1 有机化合物分离

本次实验用树轮34轮(1958—1991年),没有采用1992—1997年的6个年轮。用手术刀剥离后烘干粉碎至100目。采用如下流程(图

1)分离出可皂化类脂中的正己烷可溶部分和二氯甲烷可溶部分(沥青质)、纤维素和不可皂化部分,年轮1982和年轮1988的正己烷可溶部分因为操作失误而未能获得足够物质做碳同位素分析。

纤维素是用不可皂化部分经如下化学处理程序分离萃取的<sup>[6]</sup>:用冰醋酸和亚氯酸钠在70℃时用超声波反复氯化多次去木质素,直至样品褐色消失,洗净后用17%的热氢氧化钠溶液萃取12h去半纤维素,用热的去离子水洗涤3次后,用稀醋

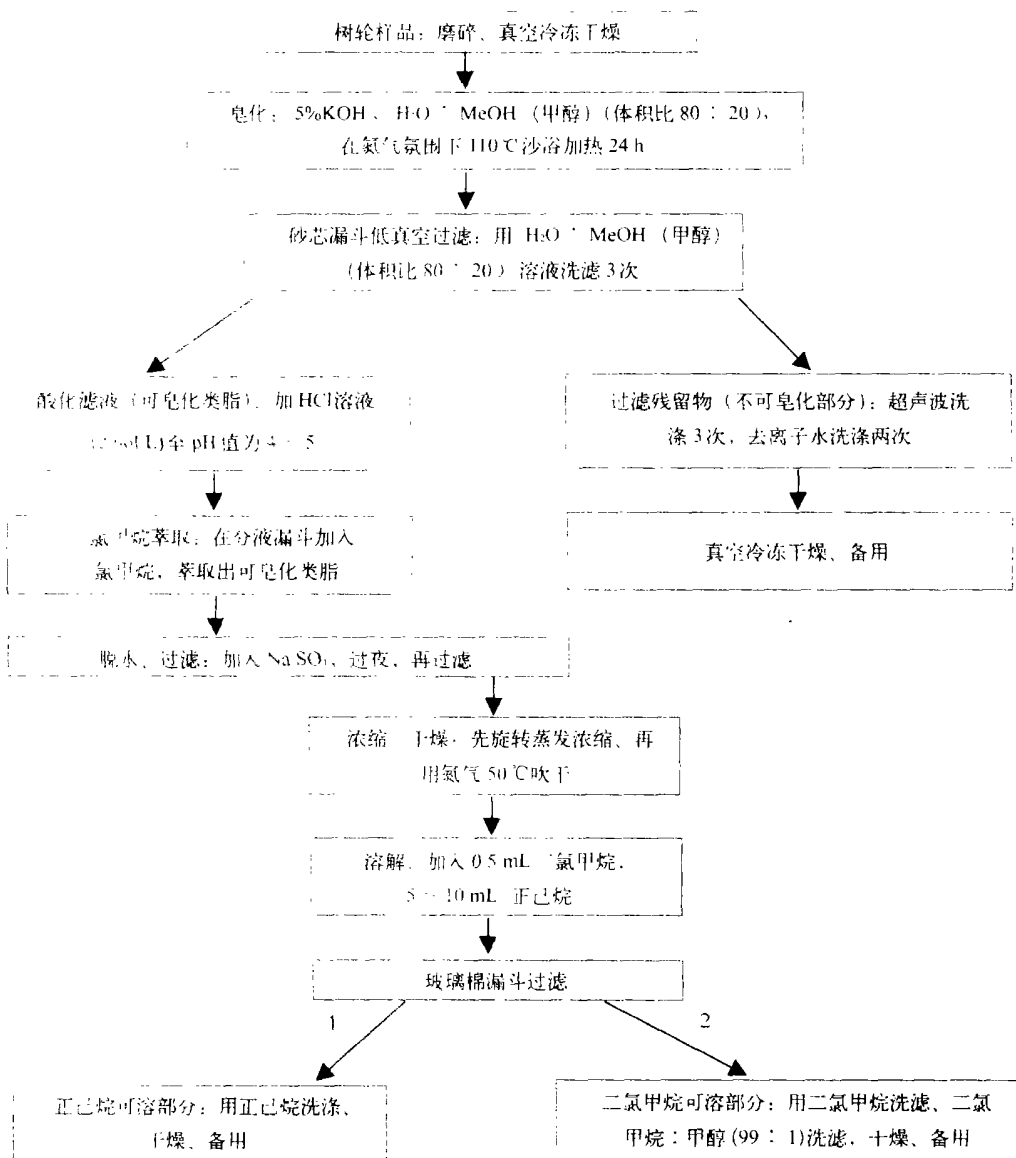


图1 树轮可皂化类脂分离流程图

Fig. 1. Schematic diagram showing the procedure for separation of saponifiable lipids in tree rings.

酸溶液中和, 再用去离子水反复洗涤至中性或溶液电导率小于  $0.1 \mu\text{S cm}^{-1}$ , 然后真空冷冻干燥样品备用。

用作碳同位素测定的不可皂化部分则用热的去离子水超声波洗涤 3 次, 再用去离子水洗涤 2 次, 真空冷冻干燥样品备用。

## 2.2 碳同位素比值测定

玻璃熔封管低温燃烧法 ( $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 1 h) 是一种非常不可靠的碳同位素分析法, 它需要精巧的装样机制, 否则会导致不可接受的分析误差<sup>[7]</sup>。我们研究组已完全弃之不用, 取而代之的是石英熔封管高温燃烧法 ( $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 5 h), 使用这种方法, 不需要严格的装样机制, 加否催化剂 (如铂丝、银丝等) 对分析精度和准确度均不产生影响<sup>[7]</sup>。2 mg 样品连同 3 g 氧化铜装入石英熔封管在高真空线上熔封,  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$  时灼烧 5 h, 冷却后在高真空线上破碎石英管, 冷冻分离纯化收集二氧化碳气体, 在 MAT 252 同位素比值质谱仪上测定碳同位素比值。测定结果以传统的“ $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ ”表示, 所有数据均用国际原子能机构 (IAEA) 提供的纤维素标样 (IAEA C3) 在同样条件下获得的碳同位素比值及标准值进行校正, 分析的总精度好于  $\pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{‰}$ 。IAEA C3 的  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  标准值为  $(-24.9 \pm 0.1)\text{ }^{\circ}\text{‰}$ , 我们测定的 15 个样品平均值为  $(-24.97 \pm 0.02)\text{ }^{\circ}\text{‰}$ , 变化范围为  $-25.00\text{ }^{\circ}\text{‰} \sim -24.93\text{ }^{\circ}\text{‰}$ 。

## 3 结果

树轮四种化学组分碳同位素组成随年代的变化示于图 2。

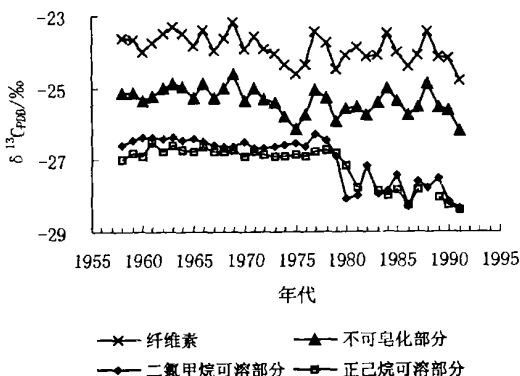


图 2 树轮四种有机成分碳同位素比值随年代的变化

Fig. 2. Plot of  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  values of tree

正己烷可溶部分和二氯甲烷可溶部分碳同位素比值变化范围分别为  $-28.4\text{ }^{\circ}\text{‰} \sim -26.5\text{ }^{\circ}\text{‰}$  及  $-28.3\text{ }^{\circ}\text{‰} \sim -26.3\text{ }^{\circ}\text{‰}$ , 平均值分别为  $(-27.1 \pm 0.6)\text{ }^{\circ}\text{‰}$  ( $n=32$ ) 和  $(-27.0 \pm 0.7)\text{ }^{\circ}\text{‰}$  ( $n=34$ )。不可皂化部分和纤维素碳同位素比值变化范围分别为  $-26.2\text{ }^{\circ}\text{‰} \sim -24.6\text{ }^{\circ}\text{‰}$  及  $-24.8\text{ }^{\circ}\text{‰} \sim -23.2\text{ }^{\circ}\text{‰}$ , 平均值分别为  $(-25.4 \pm 0.4)\text{ }^{\circ}\text{‰}$  ( $n=34$ ) 和  $(-23.9 \pm 0.4)\text{ }^{\circ}\text{‰}$  ( $n=34$ )。

图 2 清晰展示正己烷可溶部分和二氯甲烷可溶部分碳同位素比值偏负, 纤维素的则偏正。不可皂化部分实际上是由纤维素、半纤维素和木质素组成, 其碳同位素比值介于纤维素的和可皂化类脂的碳同位素比值之间。这是由于合成这些物质过程中的生物化学同位素分馏系数差异所致。

## 4 讨论

### 4.1 碳同位素比值变化的匹配模式

纤维素是细胞壁的主要成分, 木质素像胶水一样把纤维素和半纤维素粘连在一起, 因此, 这三种物质是不可移动的, 这也是为什么萃取纤维素时要先移去木质素的原因。树轮中的这些物质是在生长季节内合成的, 其碳同位素组成受环境条件和气候条件的变化, 由于这些条件在年际尺度上具有明显的波动, 因此这些物质的碳同位素组成必然随年代变化而呈现相应的波动。实际上, 这些波动在图 2 中得到了很好的显示。由于合成不同物质的生物化学同位素分馏系数是相对固定的, 就可以用纤维素的碳同位素组成变化模式来判断其它物质是否发生迁移或受其它物质加入的影响, 而判断碳同位素组成变化模式是否匹配的最简单方法就是考察二者间的相关关系。

图 3 是纤维素和不可皂化部分碳同位素比值散点投影图, 其相关系数高达 0.978 ( $n=34$ ,  $p < 0.001$ ), 说明不可皂化部分的不迁移性。与之相反, 通过相关系数计算发现正己烷可溶部分、二氯甲烷可溶部分与纤维素碳同位素比值间的相关系数均没有达到 0.05 的显著性水平, 说明这两类物质碳同位素变化模式与纤维素的不匹配。

### 4.2 碳同位素比值的一阶差别值

计算碳同位素比值的一阶差别 (用当年值减去上一年值, 列于表 1), 发现 1980—1991 年共 12 a

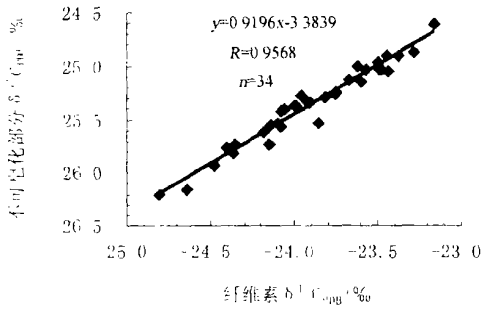


图3 纤维素和不可皂化部分碳同位素比值散点图

Fig. 3. Scatter plot of cellulose carbon isotope ratios vs. those of non-saponifiable fraction

间,正己烷可溶部分碳同位素比值一阶差别变化幅度大,大多数年份的变化都超过了分析误差范围;而1979年之前,一阶差别值除个别年份外均在实验误差范围内,不再变化。与之比较,二氯甲烷可溶部分一阶差别值变化年限则延长3 a,即1977—1991年共15 a,1976年之前的年份的一阶差别值全部在实验误差范围内,不再变化。

虽然没有分析1992—1997年共6个年轮的碳同位素比值,可以合理推测其碳同位素比值也是明显变化的。这样推算起来,正己烷可溶部分和二氯甲烷可溶部分碳同位素比值均一化时间大约为18~21 a。

表1 树轮中四种有机成分碳同位素比值的一阶差别值

Table 1. The first difference in carbon isotope ratios of 4 chemical components in tree rings

| 样号      | 年代   | $\Delta\delta^{13}C_{FD}(TH)$ | $\Delta\delta^{13}C_{FD}(TD)$ | $\Delta\delta^{13}C_{FD}(NS)$ | $\Delta\delta^{13}C_{FD}(Cell)$ |
|---------|------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| RP4-98  | 1959 | +0.16                         | +0.16                         | +0.02                         | -0.07                           |
| RP4-99  | 1960 | -0.09                         | +0.06                         | -0.23                         | -0.32                           |
| RP4-100 | 1961 | +0.40                         | +0.01                         | +0.13                         | +0.23                           |
| RP4-101 | 1962 | -0.24                         | -0.03                         | +0.21                         | +0.28                           |
| RP4-102 | 1963 | +0.17                         | +0.04                         | +0.16                         | +0.19                           |
| RP4-103 | 1964 | -0.15                         | -0.06                         | -0.10                         | -0.21                           |
| RP4-104 | 1965 | -0.03                         | 0.00                          | -0.31                         | -0.32                           |
| RP4-105 | 1966 | +0.12                         | -0.07                         | +0.39                         | +0.43                           |
| RP4-106 | 1967 | -0.12                         | -0.09                         | -0.38                         | -0.58                           |
| RP4-107 | 1968 | 0.00                          | -0.03                         | +0.27                         | +0.34                           |
| RP4-108 | 1969 | +0.03                         | -0.01                         | +0.39                         | +0.46                           |
| RP4-109 | 1970 | -0.15                         | +0.12                         | -0.74                         | -0.75                           |
| RP4-110 | 1971 | +0.11                         | -0.14                         | +0.32                         | +0.34                           |
| RP4-111 | 1972 | -0.08                         | -0.04                         | -0.29                         | -0.38                           |
| RP4-112 | 1973 | -0.04                         | +0.08                         | -0.09                         | -0.11                           |
| RP4-113 | 1974 | +0.01                         | +0.02                         | -0.41                         | -0.31                           |
| RP4-114 | 1975 | +0.03                         | +0.06                         | -0.35                         | -0.27                           |
| RP4-115 | 1976 | -0.06                         | -0.12                         | +0.42                         | +0.29                           |
| RP4-116 | 1977 | +0.14                         | +0.60                         | +0.69                         | +0.91                           |
| RP4-117 | 1978 | +0.05                         | -0.22                         | -0.22                         | -0.31                           |
| RP4-118 | 1979 | -0.09                         | -0.36                         | -0.66                         | -0.72                           |
| RP4-119 | 1980 | -0.36                         | -1.45                         | +0.34                         | +0.40                           |
| RP4-120 | 1981 | -0.60                         | +0.11                         | +0.04                         | +0.21                           |
| RP4-121 | 1982 |                               | +0.82                         | -0.20                         | -0.29                           |
| RP4-122 | 1983 |                               | -0.80                         | +0.32                         | +0.06                           |
| RP4-123 | 1984 | -0.12                         | +0.10                         | +0.39                         | +0.60                           |
| RP4-124 | 1985 | +0.20                         | +0.45                         | -0.34                         | -0.51                           |
| RP4-125 | 1986 | -0.44                         | -0.86                         | -0.40                         | -0.41                           |
| RP4-126 | 1987 | +0.44                         | +0.70                         | +0.22                         | +0.31                           |
| RP4-127 | 1988 |                               | -0.18                         | +0.64                         | +0.65                           |
| RP4-128 | 1989 |                               | +0.24                         | -0.65                         | -0.69                           |
| RP4-129 | 1990 | -0.24                         | -0.65                         | -0.08                         | -0.04                           |
| RP4-130 | 1991 | -0.12                         | -0.16                         | -0.58                         | -0.63                           |

注:  $\Delta\delta^{13}C_{FD}$  = 碳同位素比值一阶差别值; TH = 正己烷可溶部分; TD = 二氯甲烷可溶部分; NS = 不可皂化部分; Cell = 纤维素。

### 4.3 自相关分析

判断某一年碳同位素比值是否受其它年份碳同位素比值的影响还可以用自相关系数来衡量。纤维素碳同位素比值自相关系数在滞后数为 1~21 a 时, 均没有意义; 不可皂化部分则仅在滞后数为 1 a 时呈现弱的相关关系。而二氯甲烷可溶部分碳同位素比值自相关系数在滞后数为 1 a 时, 正相关系数达最大值且有意义; 当自相关系数在滞后数为 21 a 时, 负相关系数达最大值且有意义, 这个时间长度同上述用同位素比值一阶差别值判断的结果相一致。说明当年年轮二氯甲烷可溶部分碳同位素比值受之前 21 a 年轮的影响。对于正己烷可溶部分, 由于缺失两年的数据, 没有进行此项分析。

在植物胸径纵向上分布着一系列树脂通道, 主要集中于早材和晚材过渡处, 因此, 树脂纵向上的迁移是毫无疑问的<sup>[8]</sup>, 但是否不同年间形成的树脂通过其它年形成的树脂通道传送则不清楚,

碳同位素数据表明这种情况是存在的。随着边材向心材的转换, 树脂通道将被堵塞, 失去传送功能。综合以上分析, 树脂在横向和纵向上都存在迁移的可能性。

## 5 结 论

树轮中的可皂化类脂在形成后, 经历大约 18~21 a, 其碳同位素组成就均一化, 不再显示轮间变化, 表明类脂存在横向和纵向上的移动。这样, 树轮中的可皂化类脂以及含有可皂化类脂的全木就不能用来做碳、氢、氧同位素分析而推演过去气候变化, 除非能够从可皂化类脂中识别出一种或多种单类化合物, 其形成后就不再移动、不再转变、也不受其它物质的影响。

致谢: 感谢长白山国家级自然保护区管理局协助取样。中国科学院地球化学研究所耿龙年先生协助碳同位素分析, 刘克玉先生完成树轮样品剥离。德国爱尔登堡大学海洋化学和生物学研究所 Jürgen Rullkötter 教授提供树轮可皂化类脂分离的所有实验条件。

### 参 考 文 献:

- [1] McCarroll D, Loader N J. Stable isotopes in tree rings[J]. *Quaternary Science Reviews*, 2004, 23: 771-801.
- [2] Schleser G H, Helle G, Lücke A et al. Isotope signals as climate proxies: the role of transfer functions in the study of terrestrial archives[J]. *Quaternary Science Reviews*, 1999, 18: 927-943.
- [3] Robertson I, Loader N J, McCarroll D et al.  $\delta^{13}\text{C}$  of tree-ring lignin as an indirect measure of climate change[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2004 Focus 4: 531-544.
- [4] Northfelt D W, DeNiro M J, Epstein S, et al. Hydrogen and carbon isotopic ratios of the cellulose nitrate and saponifiable lipid fractions prepared from annual growth rings of a California redwood[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1981, 45: 1895-1898.
- [5] Aucour A M, Tao F X, Sheppard S F, et al. Climatic and monsoon isotopic signals ( $\delta\text{D}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ ) of northeast China tree rings[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2002, 107(D9): 10.1029/2001JD000464.
- [6] Green G W. Wood cellulose[A]. Whistler R L, Green J W. *Methods in carbohydrate chemistry* (Volume IID)[C]. New York: Academic Press, 1963: 9-21.
- [7] Tao F X, Aucour A M, Sheppard S F, et al. Evaluation of the sealed-tube low-temperature combustion method for the  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  and  $^3\text{H}/^1\text{H}$  ratio determinations of cellulose nitrate[J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2001, 19: 1089-1096.
- [8] Taiz L, Zeiger E. *Plant Physiology (The Third Edition)*[M]. Sunderland: Sinauer Associates, Inc, 2002: 193-258.

## MOBILITY OF DIFFERENT ORGANIC COMPONENTS IN TREE RINGS: CARBON ISOTOPIC CONSTRAINTS

YIN Lu<sup>1,2</sup>, LIAN Bin<sup>1</sup>, AN Ning<sup>3</sup>, LONG Liang-ping<sup>3</sup>, LIU Ying<sup>3</sup>, TAO Fa-xiang<sup>3</sup>

(1. Chemical and Biological Engineering School, Guizhou University of Technology, Guiyang 550003, China;

2. Stable Isotope Bioclimatology Research Group, State Key Laboratory of Environmental Geochemistry,  
Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

**Abstract:** 34 rings across a time span from 1958 to 1991 were separated from a disc of Chinese red pine (*Pinus koraiensis*) fallen in August 1997. Hexane-soluble fraction, dichloromethane-soluble fraction, non-saponifiable fraction and cellulose were extracted and purified for carbon isotope ratio determination. During recent 18–21 years, the carbon isotope ratios of the former two fractions show a substantial variation on an annual time scale, but no significant correlation exists between the  $\delta^{13}\text{C}$  values of the former two and of the latter two. Before that period, the carbon isotope ratios of the former two fractions showed no annual fluctuation within the total analytical uncertainty ( $\pm 0.1\%$ ). In contrast, the  $\delta^{13}\text{C}$  values of non-saponifiable fraction and cellulose always display obvious fluctuations all the year round. Moreover, the significant correlation between their carbon isotope ratios is unambiguously present within any period (e. g.  $r=0.978$ ,  $n=34$ ,  $p<0.001$ ). This indicates saponifiable lipids in the tree rings are mobile horizontally and longitudinally. 18–21 years later, saponifiable lipids in different rings will have the same carbon (probably including hydrogen and oxygen) isotopic composition. Thus, saponifiable lipids and whole wood cannot be used for isotopic analysis in stable isotope dendroclimatology.

**Key words:** *Pinus koraiensis*; tree ring; saponifiable lipid; carbon isotope; paleoclimatology