

# 2002 年华北沿海特大沙尘单体长链正构烷烃的 碳同位素组成

郭志刚<sup>①</sup> 李钜源<sup>②</sup> 冯加良<sup>③</sup> 方 明<sup>③</sup> 杨作升<sup>①</sup>

<sup>①</sup> 中国海洋大学海洋地球科学学院, 青岛 266003; <sup>②</sup> 中国石油化工总公司胜利油田有限公司地质科学研究院, 东营 257015;  
<sup>③</sup> 香港科技大学环境与持续发展研究所, 香港. E-mail: guozgg@ouc.edu.cn

**摘要** 利用气相色谱/质谱(GC/MS)和气相色谱/同位素比值质谱(GC/IRMS), 就 2002 年春季华北沿海青岛两次特大沙尘长链正构烷烃的单体碳同位素组成进行了分析和研究。结果显示典型植物蜡源正构烷烃( $C_{29}$  和  $C_{31}$ )单体碳同位素组成比典型人为源汽车尾气部分( $C_{21} \sim C_{23}$ )明显偏轻。 $C_{29}$  非沙尘期碳同位素组成为  $-30.3\text{‰} \sim -31.9\text{‰}$ , 平均为  $-30.5\text{‰}$ ; 特大沙尘期为  $-31.1\text{‰} \sim -31.5\text{‰}$ , 平均为  $-31.3\text{‰}$ 。 $C_{31}$  非沙尘期碳同位素组成为  $-31.1\text{‰} \sim -33.0\text{‰}$ , 平均为  $-31.4\text{‰}$ ; 特大沙尘期为  $-31.3\text{‰} \sim -32.6\text{‰}$ , 平均为  $-31.7\text{‰}$ 。研究区特大沙尘中的植物蜡主要来源于草本植物由长程输送而来, 本地源植物蜡主要来源于落叶植物和木本植物。华北沿海特大沙尘期的植物蜡 83.3% 为  $C_3$  植物的贡献, 非沙尘期  $C_3$  植物对植物蜡的贡献可占 80.0%, 表明现代气候环境下, 东亚沙尘向中国近海及西北太平洋输送的植物蜡主要源于  $C_3$  植物。长链正构烷烃的分子和分子-同位素组成可作为东亚沙尘及西北太平洋沉积物中陆源有机质物源识别的有效指标。

**关键词** 亚洲沙尘暴 植物蜡 单体正构烷烃碳同位素  $C_3$  植物 华北沿海

亚洲沙尘暴起源于中亚和东亚荒漠, 以及黄土高原, 主要在春季频繁发生<sup>[1, 2]</sup>。在西北向的东亚季风驱动下, 亚洲沙尘可传输到北太平洋广大区域<sup>[2~8]</sup>, 甚至可影响到北美的西海岸, 每年的 3~5 月在美国西海岸都能监测到亚洲沙尘<sup>[9]</sup>。春季亚洲沙尘对北美极地烟雾的形成有重要影响<sup>[10]</sup>。亚洲沙尘深刻地影响着全球气候、空气质量、近海和大洋营养盐的富集以及生物地球化学过程<sup>[3, 11, 12]</sup>, 因此近年来得到中外学者的极大关注, 已分别就其组成、粒径分布、物源、传输路径以及向海洋的输入通量进行了深入探讨<sup>[1, 2, 12~17]</sup>。

高等植物的叶表面覆盖着一层由长链有机化合物组成的叶表皮蜡<sup>[18, 19]</sup>。在风等机械作用下这些植物蜡可被带入大气, 成为大气气溶胶特别是沙尘的重要组成部分<sup>[14, 20, 21]</sup>, 即使在偏远地区的大气气溶胶和海洋沉积物中植物蜡也普遍存在<sup>[19, 20, 22, 23]</sup>。陆生植物主要有  $C_3$  和  $C_4$  两种固碳光合作用类型,  $C_3$  植物相对喜水,  $C_4$  植物喜热和阳光, 因而  $C_3$  和  $C_4$  植物的相对量分布与气候环境密切相关<sup>[22~24]</sup>。总有机质  $C_4$  植物  $\delta^{13}\text{C}$  的平均值为  $-13\text{‰} \sim -9\text{‰} \sim -16\text{‰}$ ,  $C_3$  植物  $\delta^{13}\text{C}$  的平均值为  $-27\text{‰} \sim -22\text{‰} \sim -33\text{‰}$ <sup>[23, 24]</sup>。因此, 不同气候环境下生长的植物蜡其分子-同位素组成差别显著, 对环境响应敏感<sup>[22~24]</sup>; 同时植物蜡在迁移、沉积、埋

藏过程中稳定, 不易降解, 能够长期保存在海洋、湖泊、黄土等沉积物中, 这使得通过分析沉积物中植物蜡  $\delta^{13}\text{C}$  值的变化可定量地显示历史时期  $C_3$  和  $C_4$  植物的分布, 从而可在分子-同位素水平上重建区域古气候环境演变<sup>[22~24]</sup>。因此, 就气溶胶中的植物蜡进行深入研究, 不仅对碳循环研究有重要意义, 同时对过去全球变化研究也极具价值。近年来, 有关非洲、大西洋大气气溶胶和沙尘中单体植物蜡组分的碳同位素组成已经有了一些报道, 其中研究最多的是长链正构烷烃<sup>[25, 26]</sup>、长链脂肪酸<sup>[19, 25]</sup>和长链脂肪醇<sup>[25]</sup>。中国气溶胶单体正构烷烃碳稳定同位素组成研究仅有零星涉及<sup>[27]</sup>, 就东亚沙尘暴中单体长链正构烷烃的碳同位素组成特征及物源研究目前还未见有报道。

青岛位于华北山东半岛南端(北纬  $35^{\circ} 35' \sim 37^{\circ} 09' \text{N}$ , 东经  $119^{\circ} 30' \sim 121^{\circ} 00' \text{E}$ )(图 1)。当冬季和春季西北向的东亚季风盛行时, 青岛是华北平原的下风带, 是亚洲沙尘向西北太平洋传输的主要通道之一。2002 年 3 月 20~22 日, 4 月 7~9 日青岛发生了严重的浮尘天气, 这两次特大沙尘都伴随着强劲的北风和西北风, 3 月 20 日青岛的 API 空气污染指数为 398, 4 月 8 日的 API 为 500, 平常青岛春季的 API 指数为 40~100 之间, 极少超过 120([www.qingdao.org.cn](http://www.qingdao.org.cn))。据报道 3 月 20~22 日这一

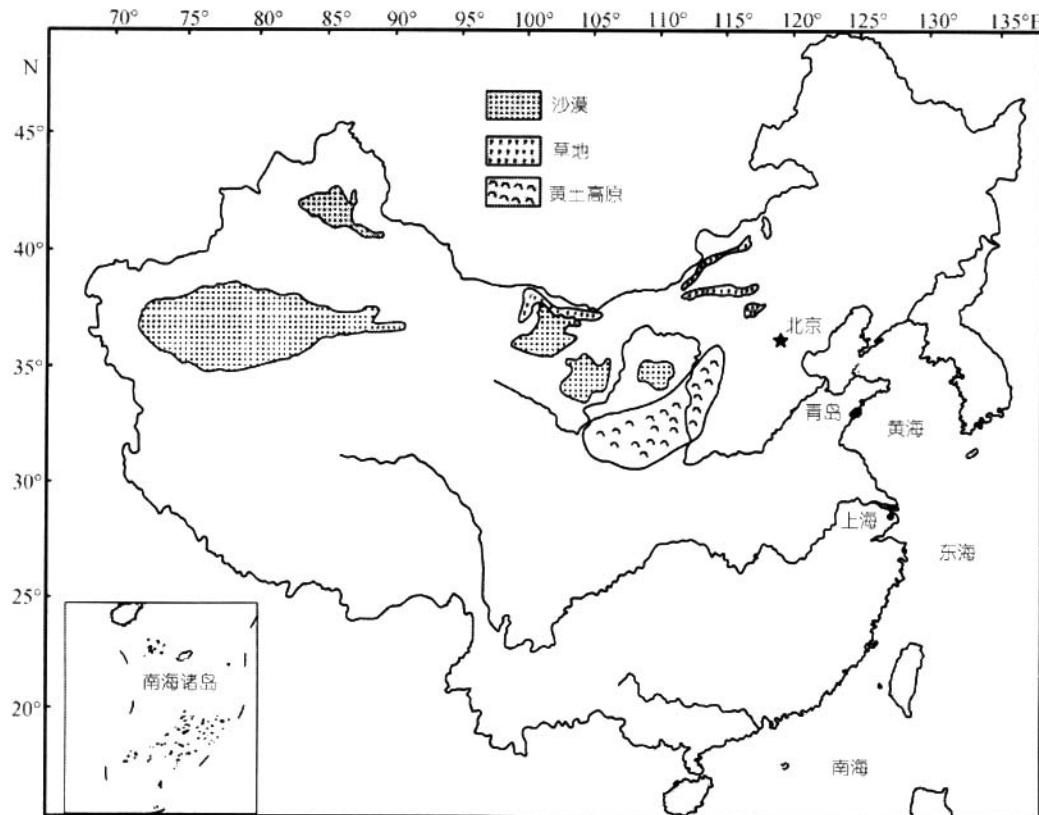


图 1 取样地点

特大沙尘暴是北京有历史记录以来最大的一次，北京大气中总颗粒物浓度高达  $10.09 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，高出国家颗粒物浓度标准的 54 倍<sup>[28]</sup>；青岛这次沙尘也是 10 年来最强的，总颗粒物浓度高达  $0.731 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ <sup>[29]</sup>。本文利用 2002 年在青岛所取得的该两次特大沙尘样品，与 2001 年 11 月到 2002 年 3 月冬季非沙尘期间取得的气溶胶样品相比较，就华北沿海单体长链正构烷烃的碳同位素组成及其物源进行分析和研究，其成果可为西北太平洋气溶胶的物源识别提供依据，也可为东中国海、西北太平洋沉积物中陆源有机质的物源识别与古气候环境重建提供替代性指标。

## 1 实验方法

### 1.1 样品采集

取样点位于中国海洋大学校园内八关山顶，取样点海拔约 70 m，直面黄海约 500 m。总颗粒物样品 (TSP) 用大流量采样器取得 (Sibata HV-1000F, 日本)，流量为 1000 L/min，采样时间为 24 h。采用石英纤维滤膜 (Whatman QM-A 20.3 × 25.4 cm) 承载气溶胶样品，在采集样品前先将滤膜用 500 °C 高温烘烤 5 h 以去除有机质。采集的样品放入 250 mL 玻璃瓶中，加

入 2 mL 的二氯甲烷以防止微生物生长，然后放入冰箱保存。

### 1.2 正构烷烃分析

气溶胶样品有机萃取和长链正构烷烃浓度分析在香港科技大学环境实验室进行。样品萃取前先向样品中加入全氘代二十烷烃 ( $n\text{-C}_{20}\text{D}_{42}$ ) 以测试回收率，同时该标样也可用作内标化合物。滤膜样品用 100 mL 二氯甲烷超声萃取 3 遍，每次 15 min。合并后的萃取液用旋转蒸发仪 (Buchi RE 111) 浓缩至 2 至 3 mL 后，过滤以去除碎屑物，并在柔和的高纯氮气流下吹至近干。然后在抽提液中加入 500  $\mu\text{L}$  微升 14% 的三氟化硼甲醇溶液以酯化其中的游离有机酸。酯化后的抽提物加入六甲苯内标化合物后直接进行 GC-MS 分析，仪器为 Hewlett-Packard 5971 A 质量选择检测器 (MSD) 加 HP5890 气相色谱。MSD 采用电子离子化方式，电离电压 70 V，扫描范围 40~500 amu。色谱选用 30 m HP-5MS 毛细柱，柱内径 0.25 mm，膜厚 0.25  $\mu\text{m}$ ，氦气为载气，柱温程序为 70 °C 恒温 2 min，然后以 6 °C/min 的速度升温至 290 °C，并在 290 °C 恒温 20 min。化合物定量采用内标法，内标化合物为六甲苯或全氘代二十烷烃，两者的定量结果吻合得很好，表明预处理过

程的回收率没有问题。在分析样品的同时，对采样空白、滤膜空白和溶剂空白进行了分析，除少量脂肪酸( $C_{16}$ 和 $C_{18}$ )和邻苯二甲酸外，在空白样中未检出正构烷烃。

### 1.3 单体正构烷烃碳稳定同位素分析

将萃取的有机化合物，经氧化铝/硅胶(3:2)层析柱分离，正己烷冲淋出正构烷烃组份。然后按文献[30]方法利用 HP5890 II/VG PRISM III色谱/同位素比值质谱仪(GC/IRMS)测得单体正构烷烃碳稳定同位素组成。气相色谱仪工作参数为：色谱柱为 J & W DB-5 MS 石英毛细柱( $60\text{ m} \times 0.25\text{ mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$ )；进样口温度  $315^\circ\text{C}$ ；载气流速  $1\text{ mL/min}$ ；分流比为 2:1；升温程序：初始温度  $80^\circ\text{C}$ ，恒温 1 min，以  $3.5^\circ\text{C}/\text{min}$  升温至  $260^\circ\text{C}$ ，再以  $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$  升温至  $315^\circ\text{C}$ ，恒温 16 min。ISOCHM 接口工作参数：色谱仪/燃烧炉接口温度  $325^\circ\text{C}$ ，燃烧炉温度  $850^\circ\text{C}$ ，冷阱温度  $-100^\circ\text{C}$ 。PRISM III 同位素质谱仪工作参数：前级真空  $2 \times 10^{-1}\text{ Pa}$ ，离子源真空  $9 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ ，发射电流  $400\text{ }\mu\text{A}$ ，加速电压  $4252.7\text{ V}$ ，磁流  $2.89555\text{ A}$ 。数据采集时间  $5400\text{ s}$ ，数据处理多项式拟合曲线的阶数选择为 4~6。碳同位素测定误差小于  $0.3\%$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 强沙尘期长链正构烷烃的分布特征

华北沿海特大沙尘和非沙尘期间气溶胶中长链正构烷烃的浓度、主要参数和分布见表 1 和图 2。

表 1 显示从 2001 年 11 月到 2002 年 4 月(冬季和春季)，青岛气溶胶中正构烷烃( $C_{14}$ ~ $C_{36}$ )的总浓度在  $210.7\sim 502.4\text{ ng }\bullet\text{m}^{-3}$  之间。非沙尘暴期的平均浓度是

$364.1\text{ ng }\bullet\text{m}^{-3}$ ，特大沙尘期的平均浓度是  $251.4\text{ ng }\bullet\text{m}^{-3}$ ，总体非沙尘期正构烷烃的浓度高于沙尘期。这一特征可能与沙尘暴期间的强风有关，华北沿海特大沙尘通常伴随着强劲的北风和西北风<sup>[29]</sup>，强风作用导致气溶胶容易扩散，不利于积累。图 2 显示在非沙尘暴期间的  $C_{18}$ ~ $C_{26}$  基本不具有奇偶优势，表明这部分正构烷烃来源于化石燃料，主要是汽车尾气的贡献<sup>[14, 21]</sup>； $C_{27}$ ~ $C_{33}$  具有明显的奇偶优势，主要应是高等植物蜡的贡献<sup>[14, 20, 21]</sup>。2002 年特大沙尘期  $C_{18}$ ~ $C_{24}$  基本没有奇偶优势，说明这部分正构烷烃也主要来自汽车尾气，但从  $C_{25}$  开始，特别是  $C_{27}$ ~ $C_{33}$  具有明显的奇偶优势，显示这部分主要来自植物蜡的贡献。沙尘期间来自地表土壤源的贡献显著增加，表现为植物蜡相对浓度和绝对浓度偏高<sup>[14, 20]</sup>。

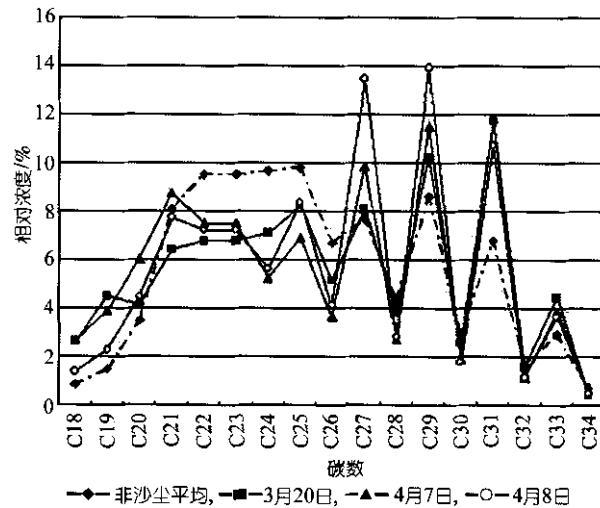


图 2 华北沿海非沙尘期与 2002 年强沙尘期正构烷烃的分布

表 1 强沙尘和非沙尘期间华北沿海气溶胶中正构烷烃浓度和主要参数(单位：浓度为  $\text{ng }\bullet\text{m}^{-3}$ )

|                          | 正构烷烃总浓度 | 正构烷烃( $C_{14}$ ~ $C_{36}$ ) $C_{\max}^{\text{b)}$ | 植物蜡 <sup>c)</sup> 比例 (%) | 植物蜡浓度 | 植物蜡部分( $C_{27}$ ~ $C_{33}$ ) $C_{\max}$ |
|--------------------------|---------|---|--------------------------|-------|---|
| 2001-11-16 <sup>a)</sup> | 354.9   | $C_{23}$  | 19.2                     | 68.1  | $C_{29}$                                |
| 2001-11-17               | 335.0   | $C_{23}$  | 22.1                     | 74.0  | $C_{29}$                                |
| 2001-12-15               | 376.5   | $C_{22}$  | 11.3                     | 42.5  | $C_{27}$                                |
| 2001-01-09               | 308.1   | $C_{23}$  | 20.1                     | 61.9  | $C_{29}$                                |
| 2002-01-10               | 311.0   | $C_{25}$  | 27.7                     | 86.1  | $C_{29}$                                |
| 2002-01-12               | 502.4   | $C_{23}$  | 13.6                     | 68.3  | $C_{29}$                                |
| 2002-02-21               | 316.8   | $C_{23}$  | 17.9                     | 56.7  | $C_{27}, C_{29}$                        |
| 2002-03-07               | 408.0   | $C_{23}$  | 13.6                     | 55.5  | $C_{27}$                                |
| 非沙尘平均                    | 364.1   |   | 18.2                     | 66.2  |   |
| 2002-03-20               | 253.3   | $C_{31}$  | 30.2                     | 76.5  | $C_{31}$                                |
| 2002-04-07               | 210.7   | $C_{29}, C_{31}$                                  | 35.2                     | 74.2  | $C_{29}, C_{31}$                        |
| 2002-04-08               | 290.1   | $C_{29}$  | 41.3                     | 119.8 | $C_{29}$                                |
| 沙尘平均                     | 251.4   |   | 35.6                     | 89.4  |   |

a) 2001-11-16 表示取样时间从 2001 年 11 月 16 日早上 10 点到第二天早上(17 日)10 点。b) 根据 Simoneit 等<sup>[21]</sup>植物蜡的计算公式为： $\text{Wax } C_n = C_n - [(C_{n+1} + C_{n-1})/2]$ ，其中  $C_n$  是指碳数为  $n$  的正构烷烃浓度。c)  $C_{\max}$ ：是指最高正构烷烃浓度的碳数。

表 2 华北沿海气溶胶中单体长链正构烷烃碳稳定同位素组成( $\delta^{13}\text{C}\text{\%}$ )<sup>a)</sup>

| 样品         | C <sub>21</sub> | C <sub>22</sub> | C <sub>23</sub> | C <sub>24</sub> | C <sub>25</sub> | C <sub>27</sub> | C <sub>29</sub> | C <sub>31</sub> |
|------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 2001-11-16 | -30.7           | -30.6           | -29.6           | -31.7           | -29.2           | -29.0           | -30.5           | -31.2           |
| 2001-11-17 | -29.5           | -28.9           | -28.7           | -29.6           | -28.9           | -29.6           | -30.3           | -31.1           |
| 2001-12-15 | -29.7           | -29.7           | -29.0           | -27.5           | -27.3           | -27.5           | -29.7           | -33.0           |
| 2001-01-09 | -29.7           | -29.5           | -29.7           | -30.2           | -28.5           | -29.4           | -31.9           | -32.6           |
| 2002-01-10 | -27.5           | -26.8           | -27.2           | -27.9           | -27.3           | -26.8           | -29.5           | -30.3           |
| 2002-01-12 | -28.9           | -28.8           | -28.9           | -28.8           | -28.4           | -29.0           | -31.0           | -30.5           |
| 2002-02-21 | -28.3           | -28.0           | -28.3           | -28.6           | -27.8           | -28.4           | -31.0           | -32.0           |
| 2002-03-07 | -29.1           | -29.3           | -29.2           | -29.2           | -27.2           | -28.4           | -30.7           | -30.4           |
| 非沙尘平均      | -29.2           | -29.0           | -28.8           | -29.2           | -28.1           | -28.5           | -30.6           | -31.4           |
| 2002-03-20 | -30.2           | -29.8           | -29.9           | -30.2           | -29.8           | -29.1           | -31.1           | -31.3           |
| 2002-04-07 | -28.8           | -28.6           | -29.8           | -29.6           | -29.2           | -30.4           | -31.2           | -31.5           |
| 2002-04-08 | -30.3           | -29.7           | -30.5           | -30.2           | -29.4           | -30.5           | -31.5           | -32.2           |
| 沙尘平均       | -29.7           | -29.4           | -30.1           | -30.0           | -29.5           | -30.0           | -31.3           | -31.7           |

a)  $\delta^{13}\text{C}\text{\%}$  相对于 PDB 标准

## 2.2 单体长链正构烷烃的碳同位素组成特征

为了确保测定结果的可靠性, 选择华北沿海气溶胶中长链正构烷烃浓度较大的单体 C<sub>21</sub>~C<sub>25</sub>, C<sub>27</sub>, C<sub>29</sub> 和 C<sub>31</sub> 进行碳稳定同位素组成测定, 结果见表 2。沙尘与非沙尘期间单体长链正构烷烃碳稳定同位素组成的比较见图 3。

(i) 典型的植物蜡部分 C<sub>29</sub> 和 C<sub>31</sub> 与以汽车尾气污染为主部分(C<sub>21</sub>~C<sub>25</sub>)相比, 前者单体碳同位素组成明显偏轻。这一规律在强沙尘期和非沙尘期都存在, 表明汽车尾气污染源的正构烷烃相对于植物蜡其单体碳同位素组成相对偏重。一些学者提出 C<sub>24</sub> 可作为化石燃料污染物的代表<sup>[26]</sup>, 从图 2 结果来看, 冬季和春季华北沿海气溶胶中正构烷烃 C<sub>21</sub>~C<sub>23</sub> 可作为汽车尾气源的典型代表, 因此研究区气溶胶中汽车尾气污染源的正构烷烃单体同位素组成位于 -26.8‰~ -30.7‰ 之间。

(ii) 华北沿海特大沙尘期, C<sub>21</sub>~C<sub>31</sub> 单体碳同位素组成平均值在 -28.1‰~ -31.3‰ 之间, 非沙尘期间的平均值在 -29.4‰~ -31.7‰ 之间, 所有单体正构烷烃碳同位素组成特大沙尘期比非沙尘期相对偏轻(图 3)。强沙尘与非沙尘  $\delta^{13}\text{C}\text{\%}$  相差比较大的有 C<sub>23</sub>, C<sub>24</sub>, C<sub>25</sub> 和 C<sub>27</sub>, 其中以 C<sub>25</sub> 相差最大(图 3)。图 2 显示在华北沿海特大沙尘期间 C<sub>23</sub>, C<sub>25</sub> 开始有一定的奇偶优势, C<sub>27</sub> 开始则有明显的奇偶优势, 这表明 C<sub>23</sub> 和 C<sub>25</sub> 虽然以汽车尾气污染贡献为主, 但有一些植物蜡的贡献。从 C<sub>27</sub> 开始则以植物蜡为主, 汽车尾气污染为辅。非沙尘期正构烷烃 C<sub>21</sub>~C<sub>25</sub> 基本没有奇偶优势,

最主要来自汽车尾气污染的贡献; 从 C<sub>26</sub> 开始具有奇偶优势, 但显著奇偶优势始于 C<sub>28</sub>, 并且其奇偶优势仍然没有特大沙尘期间明显(图 2)。以上研究显示植物蜡源的长链正构烷烃相对于汽车尾气源部分, 其单体碳同位素组成相对偏轻, 强沙尘期间 C<sub>23</sub>, C<sub>24</sub>, C<sub>25</sub> 和 C<sub>27</sub> 这部分正构烷烃中植物蜡贡献与非沙尘期相比相对增加, 这可能导致了这几个单体烃碳同位素组成在强沙尘期相对偏轻。另外的原因是强沙尘期与非沙尘期植物蜡的物源有所不同, 这也可能造成沙尘与非沙尘期间植物蜡碳同位素组成的不同。研究显示不同种类植物的总有机质碳同位素组成有所不同<sup>[31]</sup>, 即使同一类植物当其生长在不同的地理和气候环境, 碳同位素组成也有所区别<sup>[32]</sup>。

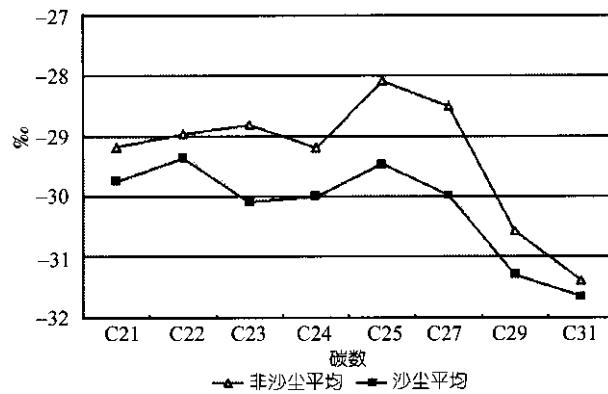


图 3 华北沿海沙尘与非沙尘期单体正构烷烃碳同位素组成( $\delta^{13}\text{C}\text{\%}$ )比较

### 2.3 华北沿海特大沙尘植物蜡的物源

表 2 显示典型植物蜡正构烷烃  $C_{29}$  非沙尘期碳同位素组成为  $-30.3\text{‰} \sim -31.9\text{‰}$ , 平均为  $-30.5\text{‰}$ ; 沙尘期为  $-31.1\text{‰} \sim -31.5\text{‰}$ , 平均为  $-31.3\text{‰}$ ;  $C_{31}$  非沙尘期为  $-31.1\text{‰} \sim -33.0\text{‰}$  之间, 平均为  $-31.4\text{‰}$ ; 沙尘期为  $-31.3\text{‰} \sim -32.6\text{‰}$ , 平均为  $-31.7\text{‰}$ 。总有机质碳同位素组成  $C_3$  植物平均为  $-27\text{‰} \sim -22\text{‰} \sim -33\text{‰}$ ,  $C_4$  植物平均为  $-13\text{‰} \sim -9\text{‰} \sim -16\text{‰}$ <sup>[23, 24]</sup>, 但单体正构烷烃分析, 这一数值比之要低  $6\text{~}8\text{‰}$ <sup>[24\text{~}26]</sup>,  $C_4$  平均为  $-19\text{‰}$ ,  $C_3$  平均为  $-34\text{‰}$ <sup>[24]</sup>。中国东北草原  $C_3$  植物的总有机质碳同位素组成在  $-22.0\text{‰} \sim -30.0\text{‰}$  之间, 平均为  $-26.2\text{‰}$ ;  $C_4$  植物碳同位素组成在  $-11.1\text{‰} \sim -19.0\text{‰}$  之间, 平均为  $-14.0\text{‰}$ <sup>[31]</sup>。中国北方黄土区年降雨量在  $400\text{~}600\text{ mm}$  之间半湿润气候条件下的  $C_3$  植物的  $^{13}\text{C}$  为  $-24.4\text{‰} \sim -28.5\text{‰}$  之间, 平均值为  $-27.5\text{‰}$ ; 年降雨量在  $400\text{ mm}$  以下的西部干旱和半干旱区,  $C_3$  植物的  $\delta^{13}\text{C}$  为  $-21.7\text{‰} \sim -30.0\text{‰}$  之间, 平均值为  $-26.7\text{‰}$ <sup>[32]</sup>。青藏高原现代  $C_3$  植物的碳同位素组成一般为  $-23.2\text{‰} \sim -30.2\text{‰}$  之间, 平均值为  $-26.2\text{‰}$ <sup>[33]</sup>。中国北方不同地区独行菜、藜、平车前和魁蓟这些  $C_3$  植物的碳同位素组成在  $-25.0\text{‰} \sim -30.0\text{‰}$  之间<sup>[34]</sup>。这些研究表明中国  $C_3$  和  $C_4$  植物总有机质碳同位素组成与文献[23, 24]报道的世界其他地区很一致, 具有可比性。将华北沿海气溶胶典型植物蜡部分正构烷烃  $C_{29}$ ,  $C_{31}$  与上述结果比较, 可以认为研究区气溶胶中的植物蜡以  $C_3$  植物源占优势。为定量计算  $C_3$  和  $C_4$  植物对华北沿海气溶胶植物蜡的贡献, 本文依据 Huang 等<sup>[24]</sup>选择  $-19\text{‰}$  和  $-34\text{‰}$  分别作为  $C_4$  植物和  $C_3$  植物单体正构烷烃碳同位素组成的端元, 应用二元混合质量平衡法<sup>[26]</sup>, 以  $C_{29}$  和  $C_{31}$  单体碳同位素组成的平均值作为研究区植物蜡的碳同位素组成, 经计算 2002 年华北沿海特大沙尘其植物蜡 83.3% 来源于  $C_3$  植物的贡献, 非沙尘期  $C_3$  植物对植物蜡的贡献可占 80.0%。

表 1 和图 2 显示华北沿海非沙尘期植物蜡部分正构烷烃( $C_{25}\text{~}C_{33}$ )的  $C_{\max}$  为  $C_{29}$  或  $C_{27}$ ; 强沙尘期的  $C_{\max}$  为  $C_{31}$ (2002 年 3 月 20 日)或为  $C_{31}$  和  $C_{29}$ (2002 年 4 月 7 日), 到了沙尘减退的 4 月 8 日,  $C_{\max}$  又复为  $C_{29}$ 。正构烷烃以  $C_{27}$  为优势的主要来源于木本植物,  $C_{29}$  为优势的主要来源于落叶植物,  $C_{31}$  为优势的则主要来源于草本植物<sup>[35, 36]</sup>。这表明华北沿海气溶胶中的植物蜡在特大沙尘期主要来源于草本植物, 以长距离传输的贡献为主, 非沙尘期则主要是本地高等植物(落

叶植物和木本植物)的贡献。据研究内蒙古浑善达克沙地和河北坝上地区对北京沙尘的贡献主要不是来自沙漠腹地, 而是最主要来自处于荒漠化的大面积石质丘陵草原以及低湿草原<sup>[37]</sup>; 后轨迹模型计算和元素比值特征表明 2002 年这两次特大沙尘暴起源于蒙古高原的中部和东部<sup>[38]</sup>。因此华北沿海强沙尘期正构烷烃的植物蜡主要来自草本植物贡献是合理的, 当沙尘影响强度降低时, 本地源-木本植物和落叶植物的贡献比例增加, 如 4 月 8 日样品其植物蜡虽然浓度很高但分布特征已经与非沙尘期基本相似。

以上研究显示华北沿海特大沙尘中的植物蜡主要来源于草本植物; 现代气候环境下, 东亚沙尘向中国近海及西北太平洋输送的植物蜡主要为  $C_3$  源, 显示华北现代植被以  $C_3$  植物生态系占主导。因此, 长链正构烷烃的分子和分子-同位素组成可作为东亚沙尘及西北太平洋沉积物中陆源有机质物源识别的有效指标。历史时期东亚沙尘的强度与频度、 $C_3$  和  $C_4$  植物的相对分布变化、以及区域性的草本与木本植被演替响应于全球气候变化<sup>[1, 22\text{~}24, 36]</sup>。依此分析, 通过中国东部近海以及西北太平洋单体长链正构烷烃碳同位素组成的海洋沉积记录有可能恢复历史时期东亚植被生态与古气候环境。

### 3 结论

华北沿海气溶胶中典型植物蜡源正构烷烃( $C_{29}$  和  $C_{31}$ )相比于典型人为源汽车尾气部分( $C_{21}\text{~}C_{23}$ )其单体碳同位素组成明显偏轻。 $C_{29}$  和  $C_{31}$  单体碳同位素组成特大沙尘期比非沙尘期相对偏轻。特大沙尘中的植物蜡主要来源于草本植物由长程输送而来, 本地源植物蜡主要来源于落叶植物和木本植物。特大沙尘期的植物蜡 83.3% 来源于  $C_3$  植物的贡献, 非沙尘期  $C_3$  植物对植物蜡的贡献可占 80.0%, 表明现代气候环境下, 东亚沙尘向中国近海及西北太平洋输送的植物蜡主要源于  $C_3$  植物。长链正构烷烃的分子和分子-同位素组成可作为东亚沙尘及西北太平洋沉积物中陆源有机质物源识别的有效指标。

致谢 评阅人的建设性建议使本文增色良多, 样品采集得到中国海洋大学盛立芳博士的大力支持, 特此致谢。本工作受国家自然科学基金项目(批准号: 40276016, 90211022)资助。

### 参 考 文 献

- 1 叶笃正, 丑纪范, 刘纪远, 等. 关于中国华北沙尘天气的成因及治理对策. 地理学报, 2000, 55(5): 513\text{~}521

- 2 刘毅, 周明煜. 中国近海大气气溶胶的时间和地理分布特征. *海洋学报*, 1999, 21(1): 32~40
- 3 Duce R A, Unni C K, Ray B J, et al. Long-range atmospheric transport of soil dust from Asia to the tropical north Pacific: temporal variability. *Science*, 1980, 209: 1522~1524
- 4 Uematsu M, Duce R A, Prospero J M, et al. Transport of mineral aerosol from Asia over the North Pacific Ocean. *Journal of Geophysical Research*, 1983, 88: 5343~5352
- 5 Merrill J T, Uematsu M, Bleck R. Meteorological analysis of long-range transport of mineral aerosol over the North Pacific. *Journal of Geophysical Research*, 1989, 90: 12927~12936
- 6 Gao Y, Arimoto R, Merrill J T, et al. Relationships between the dust concentrations over eastern Asia and the remote North Pacific. *Journal Geophysical Research [Atmos]*, 1992, 97 (D9): 9867~9872
- 7 Arimoto R, Duce R A, Savoie D L. Relationships among aerosol constituents from Asia and the North Pacific during PEM-West. *Journal of Geophysical Research [Atmos]*, 1996, 101 (D1): 2011~2023
- 8 Wilkening K E, Barrie L A, Engle M. Trans-Pacific Air Pollution. *Science*, 2000, 290: 65~67
- 9 Boulder R D. California observatory sweeps the skies for springtime Asian dust. *Nature*, 2002, 416: 668
- 10 Rahn K A, Borys R D, Shaw G E. The Asian source of Arctic haze bands. *Nature*, 1977, 268: 713~715
- 11 Jickells T D. Nutrient Biogeochemistry of the Coastal Zone. *Science*, 1998, 261: 217~221
- 12 庄国顺, 郭敬华, 袁蕙, 等. 2000 年中国沙尘暴的组成、来源、粒径分布及其对全球环境的影响. *科学通报*, 2001, 46(3): 191~197
- 13 李安春, 陈丽蓉. 青岛地区一次浮尘过程的来源及向海输尘强度. *科学通报*, 1997, 42(18): 1990~1992
- 14 Fang M, Zheng M, Wang F, et al. The long-range transport of aerosols from Northern China to Hong Kong—A multi-technique study. *Atmospheric Environment*, 1999, 33: 1803~1817
- 15 In H J, Park S U. A simulation of long-range transport of yellow sand observed in April 1998 in Korea. *Atmospheric Environment*, 2002, 36: 4173~4187
- 16 Zhang D Z, Iwasaka Y. Nitrate and sulfate in individual Asian dust-storm particles in Beijing, China in spring of 1995 and 1996. *Atmospheric Environment*, 1999, 33: 3213~3223
- 17 Ma C J, Kasahara M, Holler R, et al. Characteristics of single particles sampled in Japan during the Asian dust-storm period. *Atmospheric Environment*, 2001, 35: 2707~2714
- 18 Eglinton G, Hamilton R J. Leaf epicuticular waxes. *Science*, 1967, 156: 1322~1335
- 19 Conte M H and Weber J C. Plant biomarker in aerosols record isotopic discrimination of terrestrial photosynthesis. *Nature*, 2002, 417: 639~641
- 20 Simoneit B R T. Organic matter in eolian dusts over the Atlantic Ocean. *Marine Chemistry*, 1977, 5: 443~464
- 21 Simoneit B R T. Characterization of organic constituents in aerosols in relation to their origin and transport: A review. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1986, 23: 207~237
- 22 Hughen K A, Eglinton T L, Xu L, et al. Abrupt tropical vegetation response to rapid climate changes. *Science*, 2004, 304: 1955~1958
- 23 Pancost R D, Boot C S. The palaeoclimatic utility of terrestrial biomarkers in marine sediments. *Marine chemistry*, 2004, 92: 239~261
- 24 Huang Y, Street-Perrott F A, Metcalfe S E, et al. Climate change as the dominant control on glacial-interglacial variations in C<sub>3</sub> and C<sub>4</sub> plant abundance. *Science*, 2001, 293: 1647~1651
- 25 Simoneit B R T. Compound-specific carbon isotope analyses of individual long-chain alkanes and alkanoic acids in Harmattan aerosols. *Atmospheric Environment*, 1997, 15: 2225~2233
- 26 Schefub E S, Ratmeyer V, Stuut J W, et al. Carbon isotope analyses of n-alkanes in dust from the lower atmosphere over the central eastern Atlantic. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67 (10): 1757~1767
- 27 成玉, 盛国英, 闵育顺, 等. 气溶胶中正构烷烃单体化合物稳定碳同位素分布特征的初步研究. *环境科学*, 1998, 19(2): 12~15
- 28 孙业乐, 庄国顺, 袁蕙, 等. 2002 年北京特大沙尘暴的理化特征及其组分来源分析. *科学通报*, 2004, 49(2): 340~346
- 29 盛立芳, 耿敏, 王园香, 等. 2002 年春季沙尘暴对青岛大气气溶胶的影响. *环境科学研究*, 2003, 16(5): 11~13
- 30 李钜源. 单分子烃碳同位素分析方法及影响因素探讨. *地球学报*, 2004, 25(2): 107~113
- 31 殷立娟, 王萍. 中国东北草原植物中的 C<sub>3</sub> 和 C<sub>4</sub> 光合作用途径. *生态学报*, 1997, 17(2): 113~123
- 32 王国安, 韩家懋, 刘东生. 中国北方黄土区 C<sub>3</sub> 草本植物碳同位素组成研究. *中国科学, D 辑*, 2003, 33(6): 550~556
- 33 李相博, 陈践发, 张平中, 等. 青藏高原(东北部)现代植物碳同位素组成特征及其气候信息. *沉积学报*, 1999, 17(2): 325~329
- 34 王国安, 韩家懋, 周力平. 中国北方 C<sub>3</sub> 植物碳同位素组成与年均温度关系. *中国地质*, 2002, 29(1): 55~57
- 35 谢树成, 梁斌, 郭建秋, 等. 生物标志物与相关的全球变化. 第四纪研究, 2003, 23(5): 521~528
- 36 Brincat D, Yamada K, Ishiwatari R, et al. Molecular-isotopic stratigraphy of long-chain n-alkanes in Lake Baikal Holocene and glacial age sediments. *Organic Geochemistry*, 2000, 31: 287~294
- 37 刘鸿雁, 田育红, 丁登. 内蒙古浑善达克沙地和河北坝上地区不同地表覆盖类型对北京沙尘天气物源的贡献. *科学通报*, 2003, 48(11): 1229~1231
- 38 Guo Z G, Feng J L, Fang M, et al. The elemental and organic characteristics of PM2.5 in Asian dust episodes in Qingdao, China, 2002. *Atmospheric Environment*, 2004, 38: 909~919

(2005-08-17 收稿, 2005-09-27 接受)