

滇池的富营养化过程: 来自结合态脂肪酸 $C_{16:0} \delta^{13}C$ 的证据*

王丽芳¹, 熊永强^{2**}, 吴丰昌³, 房吉敦¹, 李芸²

(1: 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, 贵阳 550002)

(2: 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640)

(3: 中国环境科学研究院湖泊生态环境基地, 国家环境保护湖泊污染控制重点实验室, 北京 100012)

摘要: 以云贵高原浅水湖泊滇池作为研究对象, 在对湖心一个 63cm 柱状沉积物中 $\delta^{13}C_{org}$ 、 $\delta^{13}N$ 、C/N 比值和 TOC 含量测定的基础上, 以近现代沉积物有机质中结合态脂肪酸的组成及其单体碳同位素组成结果为主要的讨论对象, 并与相应游离态脂肪酸的组成及碳同位素值进行了对比研究, 探讨近二百年以来滇池湖泊的富营养化过程。研究结果表明, 沉积物中有机质基本参数变化按沉积深度可以划分成三个主要阶段, 其中 20cm 至表层段, $\delta^{13}N$ 、TOC 显著增大, 与该时期湖泊富营养化密切相关。结合态脂肪酸总含量为 38.5–209.6 μ g/g, 游离态脂肪酸总含量为 12.0–318.1 μ g/g, 都在表层段 20cm 出现迅速增加的趋势; 利用脂肪酸单体分子组合 CPI_A 、 $\sum C_{20}/\sum C_{21+}$ 、TARFA、 $C_{18:1w7}/C_{18:1w9}$ 、 $(i-C_{15:0}+a-C_{15:0})/nC_{15:0}$ 比值的特征变化, 表明其以内源的浮游生物和细菌输入为主, 内源藻类的大量繁殖, 导致湖泊富营养化加剧。相比游离态脂肪酸, 滇池沉积物中的结合态脂肪酸具有较丰富的不饱和脂肪酸和正反异构脂肪酸, 且具有较强的稳定性, 能抵抗早期化学和生物降解作用的影响, 具有重要的研究价值, 将成为近年来研究的热点。结合态脂肪酸中 $C_{16:0}$ 的 $\delta^{13}C$ 变化较好地记录了近几十年来湖泊富营养化过程的加剧, 可作为反映湖泊重富营养化进程的一个重要指标。

关键词: 脂肪酸; $\delta^{13}C$; 结合态类脂物; 富营养化; 湖相沉积物; 滇池

The eutrophication process of Lake Dianchi: evidences from the $\delta^{13}C$ value of the bound $nC_{16:0}$ fatty acid

WANG Lifang¹, XIONG Yongqiang², WU Fengchang³, FANG Jidun¹ & LI Yun²

(1: State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, P.R.China)

(2: State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, P.R.China)

(3: State Environmental Protection Key Laboratory for Lake Pollution Control, Research Center of Lake Eco-environments, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, P.R.China)

Abstract: The purpose of this study is to investigate changes in sedimentary environments in Lake Dianchi, a shallow water lake on the Yun-Gui Plateau. Overall characteristics of organic matter values, including $\delta^{13}C_{org}$, $\delta^{13}N$, C/N and TOC, from a 63cm-long core from the center of the lake were analyzed. Concentrations and stable carbon isotopic compositions of the bound fatty acids are also analyzed and compared with those of the corresponding free fatty acids. The results indicate that the past environment changes recorded in the modern sediments in Lake Dianchi can be divided into three main stages. Values of $\delta^{13}N$ and TOC increased during the latest stage of the 0–20cm interval and were related with the eutrophication process of the Lake Dianchi, when concentrations of

* 中国科学院重要方向项目(KZCX2-YW-102)、国家重点基础研究发展规划项目(2008CB418200)、国家自然科学基金项目(40525011, U0833603, 40873080)和中国环境科学研究院(2007KYYW01)联合资助。2008-12-16 收稿; 2009-02-19 收修改稿。

王丽芳, 女, 1982 年生, 博士研究生; E-mail: wanglifang1982@hotmail.com.

** 通讯作者; E-mail: xiongyq@gig.ac.cn.

bound fatty acids and free fatty acids range from 38.5–209.6 μg/g and 12.0–318.1 μg/g, respectively. Compared to free fatty acids, bound fatty acids in the sediments of Lake Dianchi have more abundant unsaturated fatty acids, iso- and anteiso-branched fatty acids, indicating that they predominantly sourced from the plankton and bacteria and were more resistant to the early chemical and biological degradation. Multiplying of the plankton and bacteria caused the speeding up the lake eutrophication processes. Changes in the δ¹³C value of the bound nC_{16:0} fatty acid were recorded well in Lake Dianchi sediments and provided good information of the enhancement of lake eutrophication in the recent few decades. Therefore, it will become an important indicator reflecting the lake hyper-eutrophication.

Keywords: Fatty acids; δ¹³C; bound lipids; eutrophication; lacustrine sediments; Lake Dianchi

滇池流域位于云贵高原中部,流域面积2920km²,平均水深2.93m,是我国著名的高原淡水湖泊和西南地区最大的内陆浅水湖泊,已被列入全国13个重点保护水系之一^[1]。20世纪70年代以来,随着滇池流域城市化和工农业生产的迅速发展,伴随着水土流失、工农业废水以及生活污水排放的增加,湖泊中的N、P等营养物质及污染物负荷量急剧增加,从而造成湖泊水质急剧恶化、藻类大量繁殖、水华频繁暴发,富营养化问题日益严重,已严重威胁着流域内人们的健康和社会经济的可持续发展。

湖泊沉积物具有连续性好、分辨率高和信息量丰富等特征,对流域气候、环境演变和人类活动有着敏感的记录^[2],因此对滇池沉积物的有机地球化学研究可用于揭示滇池流域的生态环境变化以及人类活动的影响。然而,由于湖泊沉积物中的有机质存在水生生物和陆源高等植物的混合输入以及早期成岩作用过程中可能发生的一系列变化,使其组成变得较为复杂。以往的研究表明,在沉积物的有机质中,除了游离态类脂物外,还存在大量以各种化学键结合在有机大分子中的结合态类脂物^[3]。这类有机质与游离态类脂物存在明显差异^[4];相对于游离态类脂物,它具有更好的抵御微生物和化学作用的能力^[5]。因此,本文拟从结合态脂肪酸组分的含量及分布特征来揭示滇池湖泊沉积物中有机质的来源及变化情况,为进一步探讨滇池湖泊的富营养化进程提供依据。

本文以高原浅水湖泊——滇池作为研究对象,在对湖区沉积物中有机质的总体特征分析的基础上,通过对沉积物有机质中结合态脂肪酸的组成及单体碳同位素组成的测定,并与相应游离态脂肪酸组成及单体碳同位素进行对比,进一步揭示滇池湖泊的富营养化过程。

1 样品和实验

1.1 样品采集

沉积物柱样于2006年5月采自云南滇池,采样点位置如图1所示。野外现场按照1cm间隔对沉积柱芯进行精细分样(从上至下编号为0–63),分别装入100ml离心管,封口胶密封。带回实验室冷冻干燥,除去植物和贝类等残体,研磨,过100目(0.149mm)筛,备用。

1.2 实验

1.2.1 样品预处理 选取其中16个样品和一个空白样,采用二氯甲烷:甲醇(9:1, V/V)进行索氏抽提72h,得到沉积物中的可溶有机质组分;采用硅胶柱色谱进行族组分分离,正己烷冲洗饱和和烃组分(F1组分),正己烷:乙酸乙酯(4:1, V/V)冲洗醇、芳香烃类组分(F2组分),甲醇冲洗脂肪酸组分(F3组分)。索氏抽提后的残渣使用100ml 1mol/L的KOH/MeOH混合溶液在80℃下进行皂化12h,过滤,滤液用正己烷:乙醚(9:1, V/V)萃取产物中的中性组分;剩余水相用HCl酸化至pH=1,再用正己烷:乙醚(9:1, V/V)萃取产物中的酸性组分。本文主要讨论可溶有机质中的F3组分

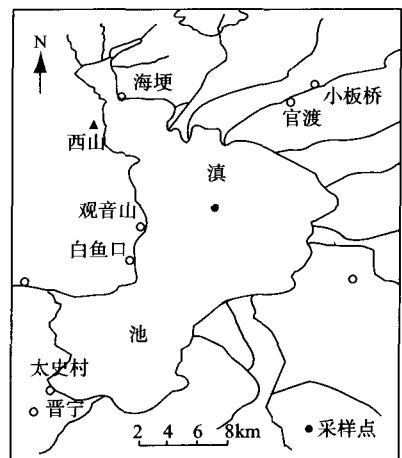


图1 滇池及采样点位置

Fig.1 Sampling sites in Lake Dianchi

和碱性水解产物中的酸性组分, 其它部分另文讨论。

1.2.2 分析测定 沉积物总有机碳(TOC)、总氮(TN)以及总有机碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 和总氮的 $\delta^{15}\text{N}$ 分析在中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室完成, 测定仪器为元素分析仪 CHNS Vario E1III 和 Finnigan Delta Plus XL 同位素比值质谱, 样品测定前用盐酸去除碳酸盐。

提取的游离态和结合态酸性组分在分析测定前采用HCl-甲醇进行甲酯化处理, 甲酯化后的产物用正己烷萃取, 然后用氘代正二十烷(n-Eicosane-d20)做内标进行定量^[6]。色谱分析采用Finnigan trace GC气相色谱仪; 色谱/质谱分析采用Finnigan Platform II 质谱仪, 离子源为电子轰击源(70eV), 色谱柱为 DB-1MS 硅熔融毛细管(60m×0.32mm i.d.×0.25 μm), 升温程序: 起始温度80 $^{\circ}\text{C}$, 恒定5min, 以3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至290 $^{\circ}\text{C}$, 恒定20min, 载气为高纯氮气, 流速为1.0ml/min; GC-IRMS测定在Isochrom II 色谱-同位素比值质谱仪上进行, 其误差范围在 $\pm 0.5\%$ 。对于脂肪酸组分, 所测碳同位素值为衍生产物脂肪酸甲酯的 $\delta^{13}\text{C}$ 值, 其碳同位素组成经过校正(衍生试剂甲醇的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为-33.78‰), 校正公式见公式(1)^[6]。

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{FA}} = (\text{C}_{n+1}\delta^{13}\text{C}_{\text{FAME}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{MeOH}}) / \text{C}_n \quad (1)$$

其中, $\delta^{13}\text{C}_{\text{FA}}$ 是计算得到的 C_n 脂肪酸同位素值(‰); $\delta^{13}\text{C}_{\text{FAME}}$ 测定的衍生产物脂肪酸甲酯的 $\delta^{13}\text{C}$ 值(‰); $\delta^{13}\text{C}_{\text{MeOH}}$ 测定的所使用的甲醇的 $\delta^{13}\text{C}$ 值(‰)。本文中主要讨论 $\text{C}_{16:0}$ 脂肪酸单体的同位素值($\text{C}_n=16, \text{C}_{n+1}=17$)。

沉积物的年代测定: ^{137}Cs 的放射性比活度是通过 γ 谱分析系统直接分析662keV处的 γ 射线能谱得到。分析仪器采用Canberra公司生产的 S-100多道分析器和高纯锗井型探测器(GCW3022 H-P Ge)所组成的 γ 谱分析系统(探测效率50%)。标准样由中国科学院原子能研究所提供(Catalog No.: 7137, and Source No.: 586-26-2), 并根据 ^{137}Cs 定年时标, 确定8cm处为1964年, 平均沉积通量为0.041g/(cm²·a), 定年结果如图2。

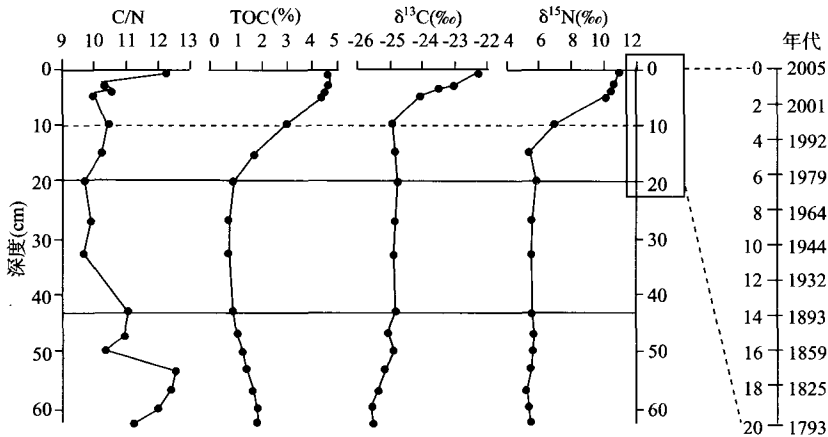


图2 滇池沉积物中C/N、TOC、 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 的剖面变化及深度-年代关系

Fig.2 The profile of C/N, TOC, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ in Lake Dianchi sediment core

2 结果与讨论

2.1 总有机质特征

图2给出了滇池沉积物的总有机碳含量、C/N比值、总有机质 $\delta^{13}\text{C}$ 和总氮 $\delta^{15}\text{N}$ 的剖面变化特征。湖泊沉积物的TOC指示了湖泊初级生产力, 较高的TOC可以反映陆源的输入和湖泊初级生产力的提高^[7], 特别是在进入人类活动期后, 较高的TOC也可以反映人类活动的方式和强度^[8]。因为陆生植物的C/N比值一般为20-30, 甚至是45-50, 而水生生物的C/N比为5-12, 一般小于 10^{9-10} , 因此利用湖泊沉积物的C/N比值能够判断有机质的来源。滇池湖泊沉积物的C/N比值为9.7-12.6, 反映出滇池湖泊沉积物中有机质以水生生物来源为主, 陆源植物贡献相对较少(图2)。另外, 湖泊沉积物有机质的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 是恢复历史时期湖泊生产力、湖泊生态系统结构以及碳、氮循环的有效指标^[11-13]。由于不同生物种类具有不同的有机碳、氮同位素值, 而

湖泊富营养化是由于水体营养结构和营养水平发生变化, 使水体生态系统受到胁迫, 导致原有生物种群结构破坏, 转化为蓝藻水华大量爆发的藻型湖泊^[14], 使生物种群结构发生转换. 因此湖泊有机质碳、氮同位素可以有效地追踪湖泊生态系统结构转换过程, 记录湖泊的富营养化进程. 根据总有机碳含量、C/N 比值以及有机质 δ¹³C 和总氮 δ¹⁵N 的变化特征可将这个滇池 63cm 的沉积柱划分成 3 个主要阶段(图 2):

阶段 1(63–43cm): 对应的 C/N 比值有一定的波动, 在 57–53cm 处呈现一个高峰, 说明在这一时期陆源植物输入滇池湖泊的比例有所增高, 但是 C/N 比值的分布范围表明有机质仍以内源水生生物来源为主; 从底部开始向上, TOC 含量逐渐降低, δ¹³C 和 δ¹⁵N 值略有增重, 但变化幅度都较小, TOC: 0.84%–1.87%, δ¹³C: –25.6‰至 24.8‰, δ¹⁵N: 5.2‰–5.7‰. 这一阶段的主要特征是湖泊生产力有所降低, 湖泊外源有机质的贡献变小.

阶段 2(43–20cm): 这个区间的 C/N 比值和 TOC 含量在整个沉积柱中是最低的, 表明这个阶段湖泊生产力最低, 有机质的外源输入较少, 以内源水生生物为主; TOC、C/N、δ¹³C 和 δ¹⁵N 值变化较小, 而且这段时期滇池湖泊水体环境相对较稳定.

阶段 3(20cm 至表层处): 这个阶段的主要特征是各指标均发生了明显变化, 记录了滇池湖泊由正常湖泊向富营养化湖泊转变的过程. 特别是 10cm 以上, 变化更加显著, TOC 含量由 2.95% 快速增加到 4.63%; C/N 从 10.5 升高到 12.3; δ¹³C 由 –25.0‰ 变化至 –22.2‰, 变化幅度达 2.8‰; δ¹⁵N 由 7.0‰ 升高到 11.0‰, 变化幅度达 3.0‰. 根据昆明市环境检测中心站和昆明市环境科学研究所的分析, 新中国成立以后, 随着工农业的发展和人类活动的加强, 湖泊初级生产力逐渐提高, 湖泊水质开始恶化, 特别是进入 20 世纪 80 年代(5cm 处)以来, 工业化和城市化的快速发展造成大量工农业和生活污水排入滇池, 使各值更加快速的增高, 水质进一步恶化, 藻类大量繁殖, 水华频繁爆发, 滇池已经发展为一个重富营养化湖泊. 20 世纪 60 年代滇池草海和海水水质为 II 类, 70 年代为 III 类, 70 年代后期水质进一步恶化. 80 年代草海和海水的水质为 V 类和 IV 类, 90 年代则为超 V 类和 V 类. 因此, 近几十年来滇池湖泊沉积物有机质 TOC、C/N、δ¹³C 和 δ¹⁵N 的迅速大幅度的变化与该时期湖泊富营养化密切相关.

2.2 结合态脂肪酸的分布特征

脂肪酸是构成生物体的重要类脂物, 由于它们在生物体中含量丰富且不同化合物单体对应特定的来源, 使得脂肪酸适用于追踪水柱和沉积物中有机质的来源和沉积变化^[15]. 近年来, 以各种化学键结合在有机大分子中的结合态脂肪酸, 由于它具有更好的抵御微生物和化学作用的能力, 已成为脂肪酸研究的热点. 滇池湖泊沉积物中的游离态脂肪酸共检出 30 多种一元羧酸, 主要以一元饱和脂肪酸为主, 含有一定的不饱和脂肪酸和少量正反异构脂肪酸(图 3 和图 4). 结合态脂肪酸总含量为 38.5–209.6 μg/g, 一元正构饱和脂肪酸含量为 8.4–130.2 μg/g, 一元不饱和脂肪酸为 0.3–30.6 μg/g, 正反异构脂肪酸为 2.0–53.7 μg/g. 其中一元饱和脂肪酸碳数范围多在 C₁₂–C₂₈, 且以低碳数脂肪酸占优势. 从柱状变化来看, 底层 63–20cm

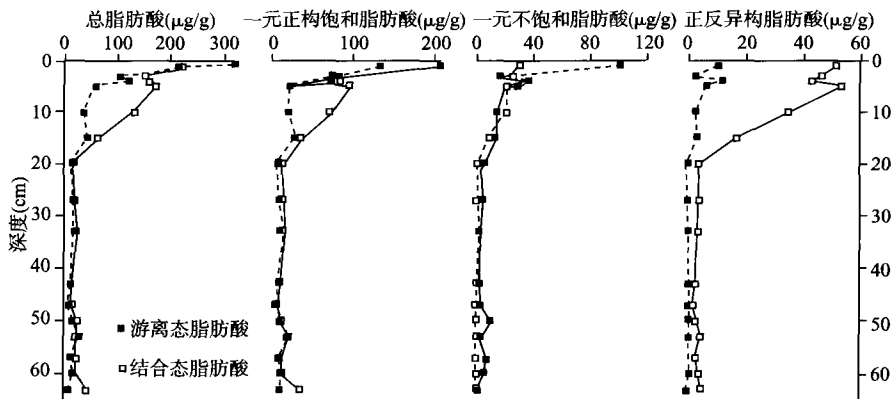


图 3 各种游离态和结合态脂肪酸含量的剖面变化

Fig.3 The concentrations of free and bound fatty acid with depth

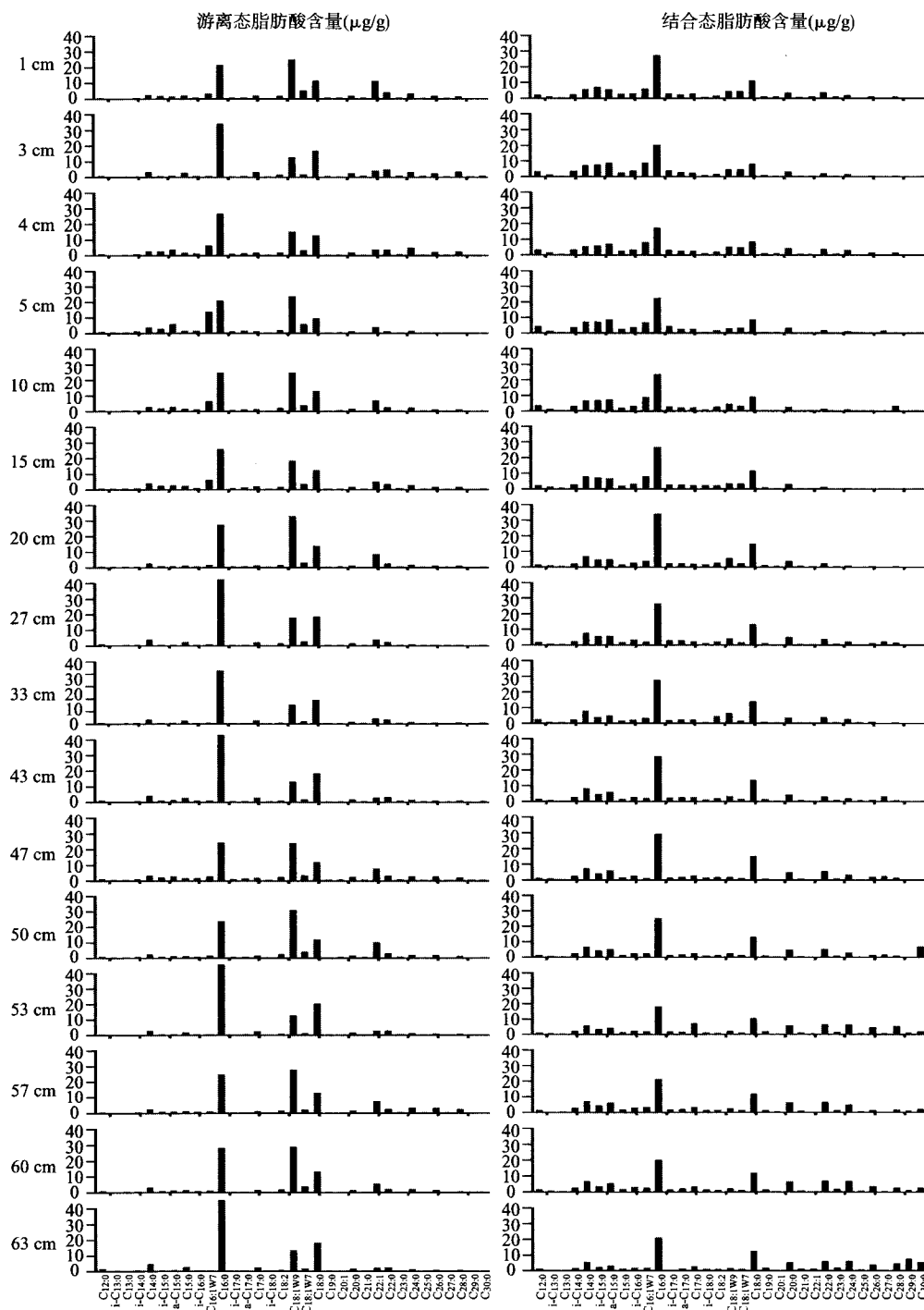


图 4 滇池沉积物游离态、结合态脂肪酸组成分布的剖面变化

Fig.4 The composition of free and bound fatty acid in Lake Dianchi sediments

处, 各类结合态脂肪酸含量普遍较低, 变化较小; 但从20cm处至表层结合态脂肪酸含量开始逐渐增加, 最高值都出现在表层沉积物中。

从沉积物中结合态脂肪酸的分布特征表明, 细菌和浮游植物等湖泊微生物是结合态脂肪酸的主要贡献者: 表现为一元正构饱和脂肪酸呈现单峰分布, 碳数范围集中在短链脂肪酸(C₁₂-C₂₀), 而且主要来自菌藻类指示低等生物来源的C₁₆为主峰; 利用 $\sum C_{20}/\sum C_{21+}$ (L/H比值)= $\sum(nC_{12}-nC_{20})/\sum(nC_{21}-nC_{30})$ 可用于沉积物中有机质来源的判识, C₁₄-C₂₀低碳数脂肪酸被认为主要来自细菌和藻类; C₂₁-C₃₂高碳数脂肪酸则与高等植物来源相关, 其结果为1.9-101.7, 低碳数脂肪酸占优势, 表明主要来自低等生物的贡献; Meyers等定义了TARFA指标^[16], $TARFA=(nC_{24}+nC_{26}+nC_{28})/(nC_{12}+nC_{14}+nC_{16})$, 来区分陆源和水生生物源的贡献, TARFA值为0.01-0.63, 上述特征与浮游植物和细菌等水生生物来源为主的脂肪酸检测结果具有相似的范围。此外, 长链结合态脂肪酸碳链分布也具有强烈的偶奇优势(图4), CPI_A值($CPI_A=\sum(C_{23}-C_{29})$ (奇数)/ $\sum(C_{22}-C_{30})$ (偶数))为4.4-14.7, 表明少量高等植物来源, 并且没有发生明显的改造作用。

另外还检出其他指示浮游植物和细菌标志的脂肪酸, 如C_{16:1w7}、C_{18:1w7}不饱和脂肪酸和正反异构的脂肪酸(图4、图5)。其中C_{16:1w7}含量为0.10-12.7μg/g, C_{18:1w7}为0.08-8.8μg/g, 异构i-C_{15:0}含量为0.52-15.3μg/g, 反异构脂肪酸a-C_{15:0}含量为0.58-15.0μg/g, 其上述含量和在3.3%-24.7%之间, 特别是20cm以后多数样品超过15%。一般认为C_{16:1w7}和C_{18:1w7}这两种不饱和脂肪酸主要来自细菌^[17-18]。浮游植物的C_{18:1w7}/C_{18:1w9}比值通常小于或接近1^[19]。i-C_{15:0}、a-C_{15:0}来自厌氧甲烷菌^[20-21], 可用于指示细菌对有机质的贡献^[22]。该研究结果显示结合态脂肪酸中C_{18:1w7}/C_{18:1w9}比值变化范围为0.22-1.0, (i-C_{15:0}+a-C_{15:0})/nC_{15:0}比值为5.2-7.5。

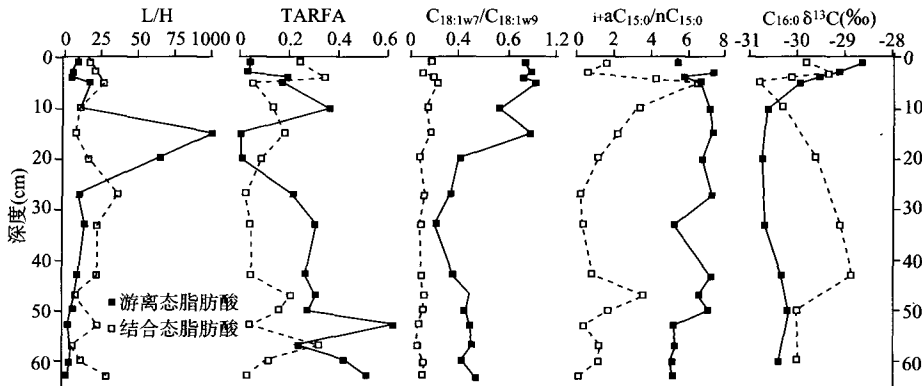


图5 滇池沉积物中游离态、结合态脂肪酸生标参数的剖面变化

Fig.5 The profile bio-parameters of selected compounds in Lake Dianchi sediment core

浮游植物来源的脂肪组成的最大特点是含有多元不饱和脂肪酸, 检测结果表明在所有分析的样品中都有多元不饱和酸(C_{18:2})的检出, 含量为0.13-3.27μg/g之间, 相对含量在0.4%-1.5%, 在20cm以上出现明显的富集现象。

以上特征表明滇池湖泊沉积物中结合态脂肪酸可能是以细菌和浮游植物来源为主, 因此指示细菌和浮游植物源的C_{16:0}单体不仅具有较高的含量, 同时也可以作为结合态脂肪酸单体碳同位素的重要研究对象。C_{16:0}δ¹³C的主要值随深度变化曲线(图5)来看, C_{16:0}的δ¹³C值变化范围在-30.7‰至-28.6‰, 可明显看出自10cm处开始, 往上δ¹³C值逐渐增大, 从-30.6‰升高至-28.6‰, 变化幅度达2‰, 这和总有机质的δ¹³C值变化趋势相一致, 进一步表明滇池湖泊沉积物中有机质主要来自细菌和浮游植物。但是与滇池湖泊沉积物中碳同位素值增加不同的是, 一些湖泊研究结果表明沉积物中δ¹³C值在伴随着富营养化过程中出现负偏过程^[23-24]。浮游植物一般会优先利用水中溶解的大气CO₂(δ¹³C=-7‰); 然而在富营养化湖泊中, 由于藻类大量繁殖, 当水中的CO₂供应不足时藻类会利用水中的HCO₃⁻(δ¹³C=1‰)作为碳源^[25], 从而造成δ¹³C值增大。这可能就是重富营养化作用可能导致湖相有机质富¹³C的原因。此外, 受到外源有机质的输入,

特别是C3和C4植物的输入变化而波动. 因此, 笔者认为沉积物中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值无法正确地指示湖泊富营养化过程.

另一方面, 笔者注意到 $\text{C}_{16:0}\delta^{13}\text{C}$ 的快速增加时期从沉积柱10cm处开始, 明显的晚于脂肪酸含量的增加的起始点(20cm处). 脂肪酸含量的增加可能是伴随当时湖区周围的人口和农业耕种面积的增加而逐渐增加的, 此外, 从结合态一元饱和脂肪酸L/H比值来看(图5), 从20-10cm这一时期存在陆源输入增加的影响, 这和富营养化的爆发的确是存在一段时间间隔的, 两者不具有相同的指示意义. 因此 $\text{C}_{16:0}\delta^{13}\text{C}$ 则有更准确的指示意义.

滇池近年由于富营养化日趋严重, 导致湖内蓝藻大量繁殖, 蓝藻数量在滇池浮游植物中占绝对优势, 已有报道滇池水华蓝藻总数占浮游植物细胞总量的66.44%-90.66%^[26]. 藻类脂肪酸主要由 C_{16} 和 C_{18} 构成, 蓝藻的脂肪酸组成中饱和脂肪酸含量较高, 其中 $\text{C}_{16:0}$ 含量最高^[27]. 组成特征表明结合态脂肪酸主要来自湖泊内源细菌和藻类的贡献, 据昆明环境监测中心研究结果表明, 滇池在过去30年来藻类约10年增加一个富营养化级别, 特别反映滇池草海的总氮和总磷等指标都出现大幅度的增加, 其中总氮从1982年的1.34mg/L增长到2000年的11.89mg/L, 增加量787.3%^[28]. 各种营养盐含量的增加, 也正是滇池蓝藻大面积爆发的主要原因之一^[28]. 藻类特别是蓝藻的快速增多导致结合态脂肪酸含量的显著升高, 同时影响脂肪酸合成过程中 $\text{C}_{16:0}\delta^{13}\text{C}$ 的值, 因此利用结合态脂肪酸的 $\text{C}_{16:0}\delta^{13}\text{C}$ 值能很好的反映滇池近年水体进入重富营养化的过程, 可作为反映湖泊重富营养化进程的一个重要指标.

2.3 对比游离态脂肪酸的分布特征

滇池湖泊沉积物中游离态和结合态脂肪酸的总脂肪酸、一元正构饱和脂肪酸、一元不饱和脂肪酸、正反异构脂肪酸含量的剖面变化(图3). 游离态脂肪酸总含量为12.0-318.1 $\mu\text{g/g}$, 一元正构饱和脂肪酸含量为5.6-205.6 $\mu\text{g/g}$, 一元不饱和脂肪酸为0-101.3 $\mu\text{g/g}$, 正反异构脂肪酸为0-11.7 $\mu\text{g/g}$. 饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸在0-1cm的表层沉积物中含量是最大的; 随后脂肪酸含量迅速降低, 表明脂肪酸在这段内快速降解; 20cm以下, 各脂肪酸含量都降到较低且相对稳定. 在表层沉积物的游离态脂肪酸中, 除细菌来源的正反异构脂肪酸含量明显偏低外, 其它游离态脂肪酸含量明显高于结合态中的相应组分. 相反, 随着深度增加, 5-20cm范围各类结合态脂肪酸含量都明显高于游离态中的相应组分. 表明游离态脂肪酸明显受到降解过程的影响, 而结合态脂肪酸能有效的抵抗生物和化学降解过程, 表现出良好的变化趋势.

滇池湖泊沉积物中的游离态脂肪酸主要以一元饱和脂肪酸为主, 含有一定的不饱和脂肪酸和少量正反异构脂肪酸(图4). 其中一元饱和脂肪酸碳数范围多在 C_{12} - C_{28} , 且以低碳数脂肪酸占优势, C_{16} 为主峰, 滇池湖泊沉积物中游离态脂肪酸的 $\sum\text{C}_{20}/\sum\text{C}_{21+}(\text{L}/\text{H})$ 变化范围为4.6-36.1, 明显低于结合态脂肪酸, 其中存在的原因可能是短链脂肪酸更容易发生降解过程. 长链饱和脂肪酸的 CPI_A 值为1.5-12.6, 略低于结合态长链脂肪酸的 CPI_A 值. TARFA 值为0.04-0.35, 反映出游离态脂肪酸以浮游生物和细菌等来源为主, 陆源植物贡献较少, 两者结果基本相当.

游离态脂肪酸组分中的不饱和脂肪酸主要为 $\text{C}_{16:1w7}$ 、 $\text{C}_{18:1w7}$ 、 $\text{C}_{18:1w9}$ 和 $\text{C}_{18:2}$, 含量分别为 $\text{C}_{16:1w7}$ 0.01-10.9 $\mu\text{g/g}$, $\text{C}_{18:1w7}$ 0.19-14.4 $\mu\text{g/g}$, $\text{C}_{18:1w9}$ 0-90.4 $\mu\text{g/g}$, $\text{C}_{18:2}$ 0.13-4.14 $\mu\text{g/g}$. 值得注意的是, 类似饱和脂肪酸的曲线变化特征, 虽然游离态不饱和脂肪酸的最高值大于结合态不饱和脂肪酸, 但是游离态不饱和脂肪酸从表层向下迅速降解, 从整体而言, 结合态不饱和脂肪酸各组分仍高于相应的游离态不饱和脂肪酸. 游离态脂肪酸中 $\text{C}_{18:1w7}/\text{C}_{18:1w9}$ 比值主要介于0.08-0.24, 低于结合态脂肪酸中 $\text{C}_{18:1w7}/\text{C}_{18:1w9}$ 比值, 揭示细菌对浮游植物的改造作用较强(图5).

类似结合态脂肪酸, 游离态脂肪酸中检出了一系列的正反异构脂肪酸, 包括 C_{13} - C_{20} , 但含量较低, 其中含量较高的是异构*i*- $\text{C}_{15:0}$, 含量为0-2.94 $\mu\text{g/g}$, 和反异构脂肪酸*a*- $\text{C}_{15:0}$, 含量为0-4.39 $\mu\text{g/g}$. 图5中(*i*- $\text{C}_{15:0}$ +*a*- $\text{C}_{15:0}$)/ $n\text{C}_{15:0}$ 比值的剖面变化特征表明4-10cm和47cm存在相对较多的细菌贡献, 推测可能与当时存在特定的有利于细菌活动的的环境有关. 上述正反异构脂肪酸的含量明显低于结合态脂肪酸, 一般认为*i*- $\text{C}_{15:0}$ 、*a*- $\text{C}_{15:0}$ 来自厌氧甲烷菌^[21], 表明结合态脂肪酸能够较好的保存来自细菌对有机质的贡献和信息, 而不受到其对有机质的改造和降解影响.

综上所述, 滇池湖泊沉积物中游离态脂肪酸是以浮游植物来源为主, 且局部层段存在相对较强的细

菌改造作用。从游离态脂肪酸单体 C_{16:0} 的 δ¹³C 值剖面变化来看(图 5), C_{16:0} 脂肪酸的 δ¹³C 值变化范围在 -30.7‰至-28.8‰, 从下至上存在一定的变化, 但是这种变化存在较大的波动, 反映有机质来源发生了一定的变化, 推测可能细菌的改造作用的影响。因此游离态脂肪酸单体 C_{16:0} 的 δ¹³C 作为重富营养化的指标存在一定风险。

由于结合态脂肪酸的抗生物和化学降解能力较强, 因此大量易降解的不饱和脂肪酸和正反异构脂肪酸得以保存, 保留下了早期有机质来源和沉积环境方面的信息。相对结合态脂肪酸, 游离态脂肪酸 C_{16:0} 的 δ¹³C 值的影响因素可能更多, 其变化也较复杂。而结合态脂肪酸中单体 C_{16:0} 的 δ¹³C 值作为细菌和浮游植物的标志化合物, 加上结合态脂肪酸 C_{16:0} 单体在沉积期间和沉积之后的代谢作用和再矿化过程中其碳同位素组成的影响较小^[29], 可作为反映湖泊重富营养化进程的一个重要指标。

3 参考文献

- [1] 杨一光, 杨桂华. 滇池自然地理概要. 云南大学学报(自然科学版), 1985, 7(增刊): 1-8.
- [2] 张振克, 王苏民. 中国湖泊沉积记录的环境演变——研究进展与展望. 地球科学进展, 1999, 14(4): 417-421.
- [3] Goossens H, Düren RR, de Leeuw JW *et al.* Lipids and their mode of occurrence in bacteria and sediment. II. Lipids in the sediment of a stratified, freshwater lake. *Org Geochem*, 1989, 14: 15-25.
- [4] 段毅, 崔民中, 罗斌杰等. 我国海洋沉降颗粒物质的有机地球化学研究—I: 有机质通量及烃类化合物和脂肪酸分布特征. 中国科学(D辑), 1997, 27(5): 442-446.
- [5] Albaiges J, Algaba J, Grimalt *et al.* Extractable and bound neutral lipids in some lacustrine sediments. *Org Geochem*, 1984, 6: 223-236.
- [6] Abraham WR, Hesse C, Pelz O. Ratios of carbon isotopes in microbial lipids as an indicator of substrate usage. *Applied and Environmental Microbiology*, 1998, 64(11): 4202-4209.
- [7] 林琳, 吴敬禄. 太湖梅梁湾富营养化过程的同位素地球化学证据. 中国科学(D辑), 2005, 35(增刊 II): 55-62.
- [8] Rosenmeier MF, Hodell DA, Brenner M *et al.* A 4000 year lacustrine record of environmental change in the southern Maya lowland, Peten, Guatemala. *Quat Res*, 2002, 57: 183-190.
- [9] Krishnamurthy RV, Bhattacharya SK, Sheela K. Palaeoclimatic changes deduced from ¹³C/¹²C and C/N ratios of Karewa lake sediments. *Nature*, 1986, 323: 150-152.
- [10] Meyers PA, Shoji H. An organic carbon isotopic of glacial-postglacial change in atmospheric pCO₂ in the sediments of Lake Biwa, Japan. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, 1993, 105: 171-178.
- [11] Bernasconi SM, Barbieri A, Simona M. Carbon and nitrogen isotope variations in sedimenting organic matter in Lake Lugano. *Limnol Oceanogr*, 1997, 42: 1755-1765.
- [12] Meyers PA. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic and paleoclimatic processes. *Org Geochem*, 1997, 27(5/6): 213-250.
- [13] Herczeg LA, Smith KA, Dighton CJ. A 120 year record of changes in nitrogen and carbon cycling in Lake Alexandrina, South Australia: C:N, δ¹³C and δ¹⁵N in sediments. *Appl Geochem*, 2001, 16: 73-84.
- [14] 濮培民, 王国祥, 李正魁等. 健康水生态系统的退化及其修复——理论、技术及应用. 湖泊科学, 2001, 13(3): 193-203.
- [15] Niggemann J, Schubert CJ. Fatty acid biogeochemistry of sediments from the Chilean coastal upwelling region: sources and diagenetic changes. *Org Geochem*, 2006, 37: 626-647.
- [16] Meyers PA, Silliman JE, Shaw TJ. Effects of turbiditic sedimentation on organic matter accumulation, sulfate reduction, and methane generation on the Iberia Abyssal Plain. *Org Geochem*, 1996, 25: 69-78.
- [17] Chuecas I, RiLey JP. Component fatty acids of the total lipids of some marine phytoplankton. *Marine Biol*, 1969, 49: 97-116.
- [18] Volkman JK, Johns RB, Gillan FT *et al.* Microbial lipids of an intertidal sediment-I. Fatty acids and hydrocarbons. *Geochim Cosmochim Acta*, 1980, 4(3): 1133-1143.
- [19] Camacho-Ibar VF, Aveytua-Alcázar L, Carriquiry JD. Fatty acid reactivities in sediment cores from the northern Gulf of California. *Org Geochem*, 2003, 34: 425-439.

- [20] Wakeham SG, Hedges JI, Lee C *et al.* Compositions and transport of lipid biomarkers through the water column and surficial sediments of the equatorial Pacific Ocean. *Deep-Sea Res II*, 1997, **44**: 2131-2162.
- [21] Wakeham SG, Beier JA, Clifford CH. Fatty acid and sterol biomarkers as indicators of particulate matter source and alteration processes in the Black Sea. *Deep Sea Res*, 1991, **38**: 943-968.
- [22] Kaneda T. Iso-and anteiso-fatty acids in bacteria: Biosynthesis, function, and taxonomic significance. *Microbiol Rev*, 1991, **55**: 288-302.
- [23] Wu JL, Gagan MK, Jiang X *et al.* Sedimentary geochemical evidence for recent eutrophication of Lake Chenghai, Yunnan, China. *J Paleolimnol*, 2004, **32**: 85-94.
- [24] Wu JL, Huang CM, Zeng HA *et al.* Sedimentary evidence for recent eutrophication in the northern basin of Lake Taihu, China: human impacts on a large shallow lake. *J Paleolimnol*, 2007, **38**: 13-23.
- [25] Meyers PA. Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of example from the Laurentian Great Lakes. *Org Geochem*, 2003, **34**: 261-289.
- [26] 李原, 张梅, 王若南. 滇池的水华蓝藻的时空变化. 云南大学学报(自然科学版), 2005, **27**(3): 272-276.
- [27] Ahlgren G, Gustafsson IB, Boberg M. Fatty acids content and chemical composition of freshwater microalgae. *J Phycol*, 1992, **28**: 37-50.
- [28] 拓元蒙. 滇池富营养化现状、趋势及其综合防治对策. 云南环境科学, 2002, **21**(1): 35-38.
- [29] Schelske CL, Hodell DA. Using carbon isotopes of bulk sedimentary organic matter to reconstruct the history of nutrient loading and eutrophication in Lake Erie. *Limnol Oceanogr*, 1995, **40**: 918-929.

《湖泊科学》创刊(1989年)以来全部论文电子版上传完毕

《湖泊科学》创刊(1989年)以来的全部论文的电子文档(.pdf格式)已经全部上传完毕,目前《湖泊科学》网站(www.jlakes.org)提供免费下载.您可以通过www.jlakes.org各期目录栏目来获得相关论文.下载中您若遇到问题,请通过E-mail咨询:jlakes@niglas.ac.cn或jlakes@163.com,我们将及时答复、解决.