

滇池湖泊沉积物中游离类脂物的有机地球化学特征

房吉敦^{1,2}, 吴丰昌¹, 熊永强^{2*}, 王丽芳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, 贵州 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, 广东 广州 510640)

摘要: 在对滇池湖泊沉积物有机质总体特征分析的基础上, 对沉积物中可溶性有机质的组成进行了定量测定, 并揭示了其剖面变化特征。研究表明: (1) 正构烷烃组分具有较强的稳定性, 反映出滇池沉积有机质以菌藻类来源为主, 沉积柱上、下两段存在陆源高等植物输入相对增加的特征, 且从下往上存在草本植物相对贡献增加的特征; (2) 脂肪醇组分, 以具有强烈偶碳优势的高碳数脂肪醇为主, 反映了沉积有机质中陆源输入的部分; (3) 脂肪酸组分揭示出可溶有机质中以浮游植物贡献为主, 局部层段存在相对较强的细菌改造作用。因此, 湖泊沉积物记录了滇池从一个贫营养的湖泊演变成富营养化湖泊的过程, 特别是最近几十年, 滇池内源有机物和陆源有机物的输入都呈现快速增长的趋势, 结合同位素组成特征表明滇池进入了重富营养化阶段。

关键词: 湖泊沉积物; 正构烷烃; 脂肪醇; 脂肪酸; 滇池**中图分类号:** P593**文献标识码:** A**文章编号:** 0379-1726(2009)01-0096-09**Organic geochemical characteristics of free lipids in Lake Dianchi sediments**FANG Ji-dun^{1,2}, WU Feng-chang¹, XIONG Yong-qiang^{2*}, WANG Li-fang¹ and LI Yun²

1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;

2. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

Abstract: On the basis of the investigation of bulk characteristics of organic matter in Lake Dianchi sediments, the soluble lipids in the sediments were determined quantitatively. The results indicate that *n*-alkanes were relatively stable, which reflecting that sedimentary organic matter in Lake Dianchi sediments were derived dominantly from bacteria and algae, and occurred an increasing trend of terrestrial higher-plant input in both upper and lower sections of the core, and the increasing of herbage plant contribution from the bottom up. Alkanol fraction mainly represented terrestrial part in sedimentary organic matter, and were dominated by high carbon number *n*-alkanols with a strong even carbon number predominance. Fatty acids revealed that soluble organic matter came mainly from phytoplanktons, and obvious bacterial alteration existed in parts of sediment column. Therefore, lake sediments have recorded eutrophication process of Lake Dianchi from oligotrophic lake to eutrophic lake. Especially in the past several decades, both autochthonous and allochthonous organic matter display rapid increasing. Combined with isotopic data, a conclusion is drawn that Lake Dianchi has entered into a hypereutrophic stage.

Key words: lake sediments; *n*-alkanes; alkanols; fatty acids; Lake Dianchi

收稿日期(Received): 2008-01-25; 改回日期(Revised): 2008-06-26; 接受日期(Accepted): 2008-10-22

基金项目: 中国科学院有机地球化学国家重点实验室开放基金资助项目(OGL-200603)

作者简介: 房吉敦(1971-), 男, 博士研究生, 环境地球化学专业。E-mail: fangjidun@126.com

* 通讯作者(Corresponding author): XIONG Yong-qiang, E-mail: xiongyq@gig.ac.cn, Tel: +86-20-85290744

0 引言

滇池位于云南省昆明市的西南,古名滇南泽,又称“昆明湖”。滇池为地震断层陷落型的湖泊,其外形似一弯新月,湖面的海拔高度为 1886 m,南北长 39 km,东西最宽为 13 km,湖岸线长 163.2 km,面积为 306.3 km²,容水量为 15.7 亿 m³。近年来湖泊的富营养化问题严重地影响到滇池及其周边区域人们的健康生活及当地经济的发展。

利用湖泊沉积记录重建地球历史时期古气候、古环境和古生态,是 20 世纪 90 年代以来学者们研究的重点之一^[1],近年来湖泊沉积物分子有机地球化学记录研究成为国际上的研究热点。我国学者在湖泊沉积物的环境信息提取方面也做了许多的工作,这些研究中的环境指标主要包括腐殖质、木本花粉含量、色素、总有机质碳同位素等^[2-4],但湖泊分子有机地球化学记录研究还相对较少^[5-7]。湖泊沉积物的有机地球化学研究可用于恢复湖泊及其周围流域的古环境状况,重建其环境演变的历史过程,评估人类活动对当地生态系统的影响。

前人在滇池污染的原因及治理方面已进行了大量研究^[8-9],本研究拟在对滇池湖泊沉积物中有有机物的总体特征分析的基础上,通过对沉积物可溶有机质中各类组分的定量测定,揭示滇池及其周边区域的环境变化趋势和人类活动在环境变化中的影响,为当地政府治理滇池及其周边区域环境提供科学依据。

1 实验

1.1 样品采集

2006 年 5 月,采用重力采样器在滇池湖心(图 1)采集了沉积物柱样(63 cm),沉积物柱芯保持完好,悬浮层未受扰动,野外现场按照 1 cm 间隔进行分样,分好的样品迅速装入 100 mL 离心管,封口胶密封,带回实验室于 -4 °C 以下保存至分析。

1.2 分析方法

样品经真空冷冻干燥器(TechcompFD-3-85-MP)冷冻干燥后,研磨成小于 100 目的粉末,采用 CHNS Vario E1 III 元素分析仪和 Finnigan Delta Plus XL 同位素比值质谱仪对沉积物粉末样品进行总有机碳

(TOC)、总磷(TN)、 $\delta^{13}\text{C}$ 、 ^{15}N 测定,样品测定前用盐酸去除碳酸盐。

另选取 16 个研磨好的沉积物样品进行可溶有机质分析,用 $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$ 混和溶剂(体积比 9:1)进行索氏抽提 72 h,底瓶加铜片脱硫,抽提液浓缩后恒重,得游离态有机物总量。用不同极性溶剂在硅胶柱上对游离态有机物进行族组分分离,用正己烷冲洗正构烷烃组分 F₁;用正己烷+乙酸乙酯混合溶剂(按体积比 4:1)冲洗醇、酮类组分 F₂;用 CH_3OH 冲洗酸性组分 F₃。F₂ 组分和 F₃ 组分分析前要进行衍生化处理,F₂ 组分采用吡啶+无水乙酸酐(按体积比 1:1)进行衍生化;F₃ 组分采用 HCl-甲醇进行衍生化,衍生化后的产物用正己烷萃取。采用氘代正二十烷(*n*-Eicosane-D42)作内标进行定量分析。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(70 eV),色谱柱为 DB-1MS 硅熔融毛细管(60 m × 0.32 mm × 0.25 μm)。柱温采用程序升温:初温 80 °C,保持 5 min 后,以 3 °C/min 速度升至 290 °C,恒温 20 min,载气为高纯氮气,流速为 1.0 mL/min。

沉积物的年代测定: ^{137}Cs 的放射性比活度通过 γ 谱分析系统直接分析 662 keV 处的 γ 射线能谱得

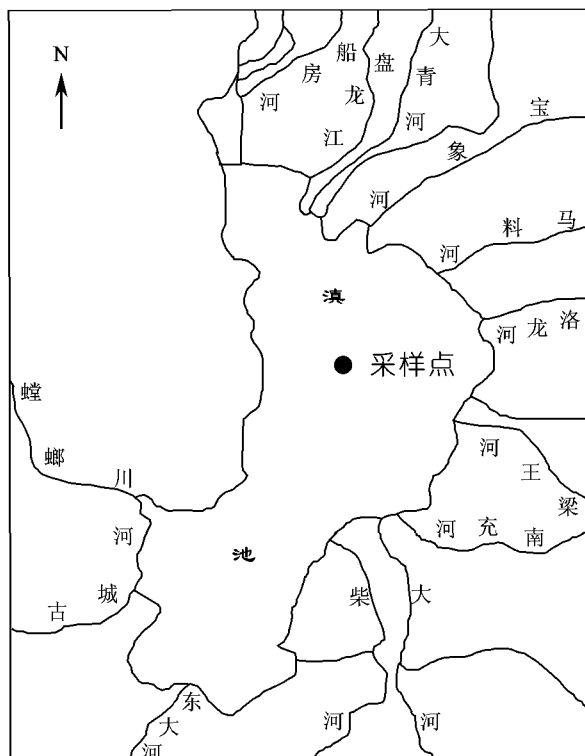


图 1 滇池沉积物钻孔采样点示意图

Fig. 1 Map showing sediment sampling sites in Lake Dianchi

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 8 cm 处为 1964 年, 平均沉积通量为 $0.041 \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{a})$, 定年结果如图 2。

2 结果与讨论

2.1 沉积物中有机物总体特征

湖泊沉积物有机质主要有两种来源: (1) 湖泊自身通过光合作用产生, 并以生物体、细菌等遗体形式, 埋藏保存的有机质。 (2) 通过扰动来自积水处的有机质, 如通过沉降保存的叶子、草、土壤有机质, 或由流入湖泊的河流直接携带入的有机质^[10]。因为有机物的碳同位素组成 ($\delta^{13}\text{C}$) 能反映光合作用过程中碳的同化作用及其来源^[11-12], 不同物质氮同位素组成 ($\delta^{15}\text{N}$) 可以具有不同的数值范围表征, 所以有机碳、氮同位素组成常用来区别沉积物有机质的水生或者陆生来源, 同时 $\delta^{13}\text{C}$ 也可以鉴别源于不同类型陆生植物的有机质^[11]。研究表明湖中藻类富含蛋白质, 纤维素含量较少, 所以来自藻类的有机物 C/N 值一般在 4~10 之间; 陆地脉管植物纤维素含量丰富, 蛋白质含量较低, 所以来自陆地植物的有机物 C/N 值一般高于 12^[13-14], 因此 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 和 C/N 值的综合分析能比较准确地判别有机质的来源。

陆源 C_4 植物 $\delta^{13}\text{C}$ 值范围为 $-10\text{‰} \sim -15\text{‰}$, C_3 植物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值范围为 $-24\text{‰} \sim -30\text{‰}$, 内源有机物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值范围为 $-19\text{‰} \sim -22\text{‰}$, 有机物的 $\delta^{13}\text{C}$

值如果位于 $-22\text{‰} \sim -26\text{‰}$ 之间, 则认为是陆源和内源有机物的混合物^[15-18], 藻类来源的有机物 $\delta^{15}\text{N}$ 平均值约为 $+8.5\text{‰}$, 来自陆地高等植物有机物的 $\delta^{15}\text{N}$ 平均值约为 $+3\text{‰}$ ^[19-20]。滇池沉积物有机物的 $\delta^{13}\text{C}$ 范围为 $-22.2\text{‰} \sim -25.6\text{‰}$, $\delta^{15}\text{N}$ 范围为 $5\text{‰} \sim 11\text{‰}$, C/N 范围为 9.5~12.3, 说明滇池沉积物中有机物为陆源和内源有机物的混合物, 其中以内源的水生生物来源为主。

湖泊沉积物的 TOC 能反映湖泊的生产能力, 湖泊沉积物中有机物含碳量为有机物质量的 50% 以上, 所以沉积物中有机物含量约是 TOC 含量的 2 倍^[18]。从滇池沉积物 TOC、 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 和 C/N 值随沉积物深度的变化趋势 (图 2) 可以看出, 滇池沉积物中 TOC、 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 和 C/N 值明显呈三段变化: (1) 沉积物剖面下部 43~63 cm, TOC 0.84%~1.87%, $\delta^{13}\text{C}$ $-25.6\text{‰} \sim -24.8\text{‰}$, $\delta^{15}\text{N}$ $5.2\text{‰} \sim 5.7\text{‰}$, C/N 10.34~12.54, 说明这段时期滇池沉积物中有机物陆源输入所占比例较大, 而且陆源有机物的输入随时间呈降低趋势。 (2) 沉积物剖面中部 20~43 cm, TOC、 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 和 C/N 值都较稳定, 说明这段时期, 滇池的内环境及周围相关区域环境都十分稳定。 (3) 沉积物剖面上部 0~20 cm, TOC 2.95%~4.63%; C/N 10.5~12.3; $\delta^{13}\text{C}$ $-25.0\text{‰} \sim -22.2\text{‰}$; $\delta^{15}\text{N}$ $7.0\text{‰} \sim 11.0\text{‰}$, 且 TOC、 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 和 C/N 值随沉积物深度变浅都呈迅速增加的趋势, 这是湖泊生产力提高、富营养化程度加深的表征。高生产力时期, 大量浮游植物利用 NO_3^- 合成有机物, 这就使 ^{15}N 发生富集, $\delta^{15}\text{N}$ 值的增加在指示生产力增加的同时, 也可以反映湖体中 DIN (溶解无机氮) 输入量的增加。同时藻类的大量繁殖, 引起水中溶解大气 CO_2 ($\delta^{13}\text{C} = -7\text{‰}$) 作为无机碳源的严重

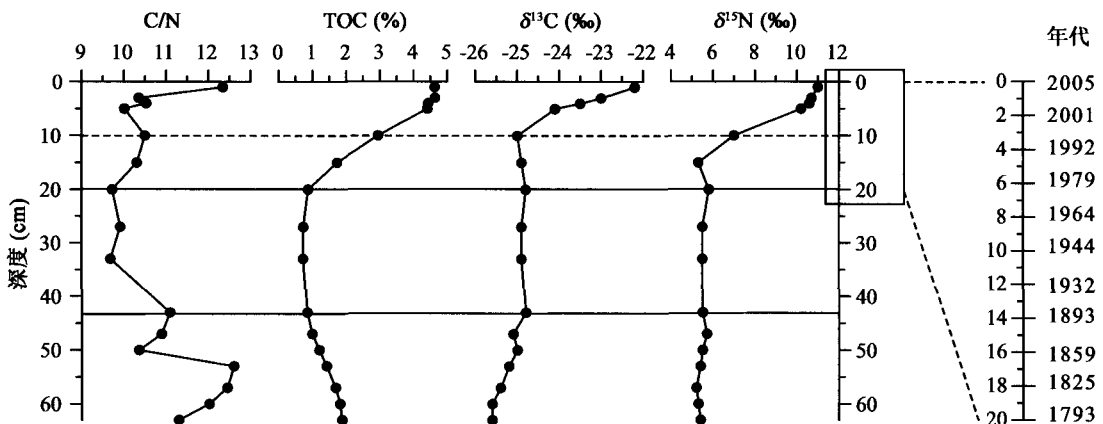


图 2 滇池沉积柱 C/N、TOC、 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 的剖面变化图

Fig. 2 Profile changes of C/N, TOC, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ in sediment samples of Lake Dianchi

不足,这样藻类就会利用水中溶解的 HCO_3^- ($\delta^{13}\text{C} = 1\text{‰}$)作为碳源合成有机物,造成有机物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值变重^[18],陆源高等植物和大型挺水、漂浮植物输入的增加,都可引起C/N值变大,但与大型挺水、漂浮植物输入增加相对应的,还应有 $\delta^{15}\text{N}$ 值的明显增大^[21],由 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 和C/N值综合判断,这段时期滇池中藻类和大型挺水、漂浮植物都大量繁殖,沉积物中有机物以藻类和挺水、漂浮大型植物等内源生物贡献为主。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^[22],20世纪60年代滇池草海和外海水质为Ⅱ类,70年代为Ⅲ类,70年代后期水质进一步恶化。80年代草海和外海的水质为Ⅴ类和Ⅳ类,90年代则为Ⅴ类和劣Ⅴ类。因此,近几十年来滇池湖泊沉积物有机质TOC、C/N、 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 所反映的环境演化特征能够与滇池各个时期的水质监测结果很好地对应。

总之,从滇池沉积物中有机物总体特征看,滇池中有有机物的输入以水生生物来源为主,近200年来,由于周围环境的变化,湖泊生产力逐渐增加,特别是近60年来,呈现迅速增加的趋势。造成这种现象的原因可能有两方面:(1)随着流域内城市化以及工农业的发展,大量生活污水和工农业废水流入滇池,造成滇池富营养化加剧,使内源有机物增加。(2)人类对滇池周边地区及相关河流流域的生态环境破坏严重,使大量陆源有机物流入滇池。

2.2 沉积物中可溶有机质

湖泊沉积物中有机质根据来源可划分为湖盆内

源有机物和陆源有机物,前者主要是细菌、藻类和浅水地带的挺水、沉水维管植物,后者主要来自陆生高等植物、土壤和人类活动。定量分析结果表明,滇池沉积物中可溶有机质主要由正构烷烃、脂肪醇和脂肪酸等组成,这些主要组分含量和沉积物TOC的比值随沉积物深度的变化特征如图3所示。

2.2.1 烷 烃

正构烷烃广泛分布于细菌、藻类以及高等植物等生物体中,来源于不同生物的正构烷烃其组成不同;水藻和光合细菌其正构烷烃以 C_{17} 为主,挺水和漂浮大型植物等非外源维管植物往往在 C_{21} 、 C_{23} 和 C_{25} 处有最大的正构烷烃丰度;而陆地植物的表皮蜡质层则含有较多的 C_{27} 、 C_{29} 和 C_{31} 正构烷烃^[18, 23, 24]。相对于沉积物中其他类型的有机组分,正构烷烃比较稳定,它的降解速度是总有机质降解速度的四分之一^[25]。所以,沉积物中正构烷烃的组成可以比较可靠地反映其有机质来源^[26-27]。

滇池湖泊沉积物中正构烷烃的碳数分布范围为 $n\text{C}_{16} \sim n\text{C}_{31}$,其中高碳数部分具有明显奇偶优势,CPI值范围1.85~6.59。Pr/Ph值在10 cm处是个转折点(表1),上部Pr/Ph值大于或接近1,而下部Pr/Ph值小于1,说明滇池沉积柱从10 cm处往上由还原性环境变成了氧化性环境,这与滇池水位的降低和沉积物的氧逸度变高相一致。

沉积物中有有机物的 $\Sigma\text{C}_{21}/\Sigma\text{C}_{22}$ 和 $\text{C}_{31}/\text{C}_{17}$ 都是反映正构烷烃中来自陆源高等植物和水生生物相对含量的参数^[18]。从图4可以看出,它们在剖面上的变化特征非常相似,都反映出在沉积柱的下部

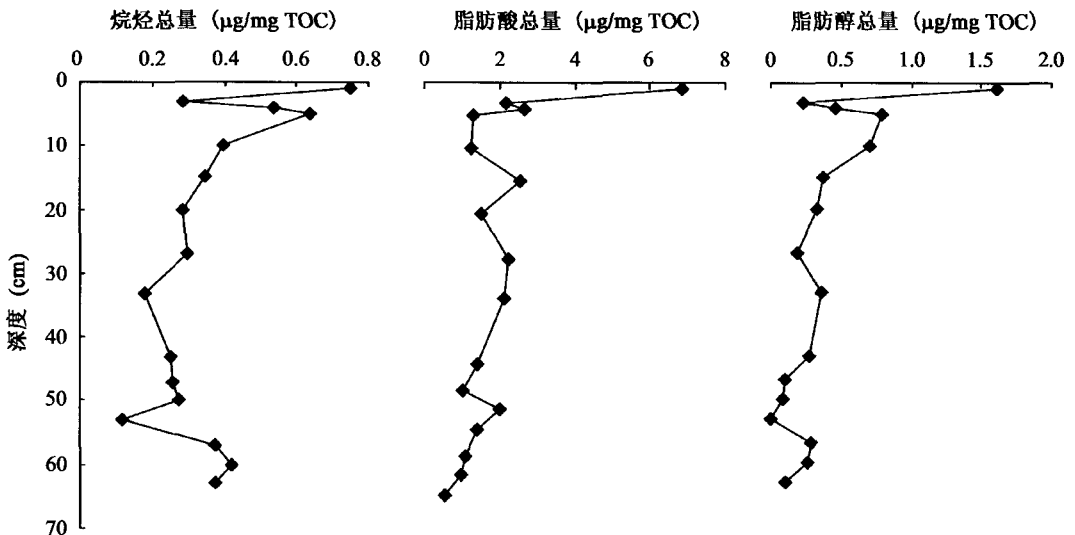


图3 滇池沉积柱中可溶有机质各组分含量与TOC比值剖面变化图

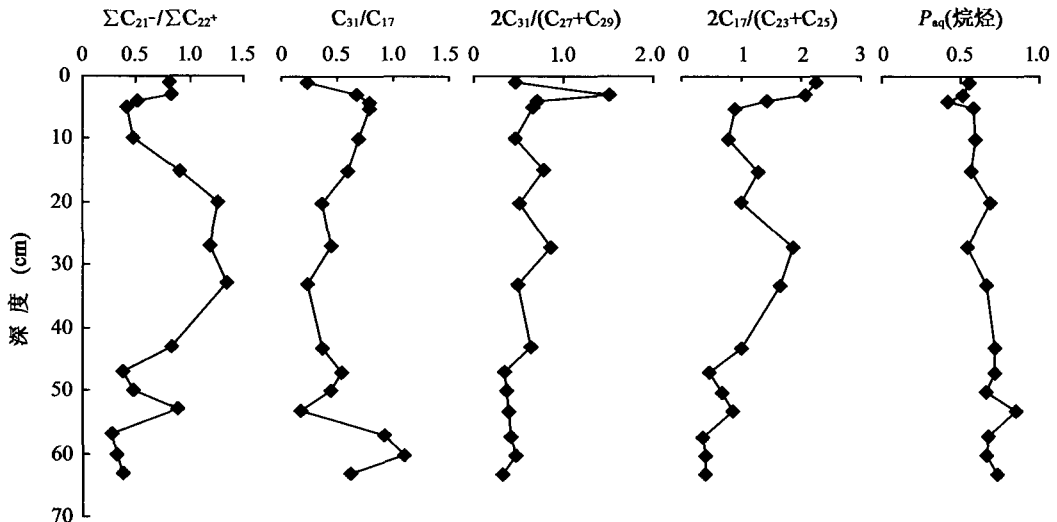
Fig. 3 Profile changes of ratios of soluble organic matter contents to TOC in sediment samples of Lake Dianchi

表1 滇池沉积物样品中正构烷烃参数特征

Table 1 Parameters of *n*-alkanes in sediment samples of Lake Dianchi

样号	碳数分布	主峰碳	$\Sigma C_{21}^- / \Sigma C_{22}^+$	Pr/Ph	CPI	Pr/ <i>n</i> C ₁₇	Ph/ <i>n</i> C ₁₈
DC-4-1	<i>n</i> C ₁₆ ~ <i>n</i> C ₃₁	<i>n</i> C ₁₇ , <i>n</i> C ₂₉	0.81	0.96	1.85	0.58	0.65
DC-4-3	<i>n</i> C ₁₆ ~ <i>n</i> C ₃₁	<i>n</i> C ₁₇ , <i>n</i> C ₃₁	0.83	1.12	5.95	0.32	0.42
DC-4-4	<i>n</i> C ₁₆ ~ <i>n</i> C ₃₁	<i>n</i> C ₁₇ , <i>n</i> C ₂₉	0.51	1.07	6.59	0.26	0.45
DC-4-5	<i>n</i> C ₁₆ ~ <i>n</i> C ₃₁	<i>n</i> C ₁₇ , <i>n</i> C ₂₇	0.40	0.99	5.21	0.27	0.44
DC-4-10	<i>n</i> C ₁₆ ~ <i>n</i> C ₃₁	<i>n</i> C ₁₇ , <i>n</i> C ₂₇	0.47	1.04	4.52	0.41	0.49
DC-4-15	<i>n</i> C ₁₆ ~ <i>n</i> C ₃₁	<i>n</i> C ₁₈ , <i>n</i> C ₂₇	0.89	0.91	4.00	0.22	0.22
DC-4-20	<i>n</i> C ₁₆ ~ <i>n</i> C ₃₁	<i>n</i> C ₁₈ , <i>n</i> C ₂₅	1.26	0.82	2.68	0.49	0.23
DC-4-27	<i>n</i> C ₁₆ ~ <i>n</i> C ₃₁	<i>n</i> C ₁₈ , <i>n</i> C ₂₅	1.18	1.02	5.21	0.72	0.62
DC-4-33	<i>n</i> C ₁₆ ~ <i>n</i> C ₃₁	<i>n</i> C ₁₈ , <i>n</i> C ₂₅	1.33	0.87	2.85	0.95	0.90
DC-4-43	<i>n</i> C ₁₆ ~ <i>n</i> C ₃₁	<i>n</i> C ₁₈ , <i>n</i> C ₂₅	0.83	0.86	5.17	0.30	0.58
DC-4-47	<i>n</i> C ₁₆ ~ <i>n</i> C ₃₁	<i>n</i> C ₁₈ , <i>n</i> C ₂₅	0.38	0.84	4.53	0.22	0.51
DC-4-50	<i>n</i> C ₁₆ ~ <i>n</i> C ₃₁	<i>n</i> C ₁₈ , <i>n</i> C ₂₅	0.46	0.80	3.18	0.39	1.03
DC-4-53	<i>n</i> C ₁₆ ~ <i>n</i> C ₃₁	<i>n</i> C ₁₈ , <i>n</i> C ₂₅	0.88	0.94	4.96	0.33	0.52
DC-4-57	<i>n</i> C ₁₆ ~ <i>n</i> C ₃₁	<i>n</i> C ₁₇ , <i>n</i> C ₂₅	0.28	0.88	4.09	0.25	0.61
DC-4-60	<i>n</i> C ₁₆ ~ <i>n</i> C ₃₁	<i>n</i> C ₁₈ , <i>n</i> C ₂₇	0.30	0.77	3.70	0.31	0.59
DC-4-63	<i>n</i> C ₁₆ ~ <i>n</i> C ₃₁	<i>n</i> C ₁₈ , <i>n</i> C ₂₅	0.37	0.51	3.86	0.36	0.44

注: CPI = $\Sigma(C_{25} \sim C_{31})$ (奇碳) / $\Sigma(C_{24} \sim C_{30})$ (偶碳)。

图4 滇池沉积柱正构烷烃 $\Sigma C_{21}^- / \Sigma C_{22}^+$ 、 C_{31} / C_{17} 、 $2C_{31} / (C_{27} + C_{29})$ 、 $2C_{17} / (C_{23} + C_{25})$ 和 P_{nq} (烷烃)的剖面变化图Fig. 4 Profile changes of $\Sigma C_{21}^- / \Sigma C_{22}^+$, C_{31} / C_{17} , $2C_{31} / (C_{27} + C_{29})$, $2C_{17} / (C_{23} + C_{25})$ and P_{nq} (alkane) of *n*-alkanes in sediment samples of Lake Dianchi

(43~63 cm)和上部(0~20 cm)高碳数部分的含量相对较高,中部(20~43 cm)则低碳数组分的含量相对较高。图5显示了几个典型深度的沉积物样品中各碳数正构烷烃相对丰度的变化。正构烷烃分布特征表明滇池下部沉积物中存在一定的陆源输入,但仍以菌藻类来源为主;可能由于环境因素的变化,造成中部沉积物中的有机物主要来自滇池内菌藻类的贡献,陆源输入较少;上部沉积物中的有机物,由于人类活动对滇池周边生态环境影响和滇池富营养化的加剧,陆源有机物和内源有机物的输入都呈明显

增大趋势,但短链正构烷烃不如长链正构烷烃稳定,会造成它的“优先”降解^[24],我们看到的沉积物剖面上部,重组分增幅相对较大,可能是由短链正构烷烃的优先降解和长链烷烃输入的相对增加共同造成的。

C_{27} 和 C_{29} 代表了木本植物的输入,而 C_{31} 指示草本植物的输入^[18],本文用 $2C_{31} / (C_{27} + C_{29})$ 来指示草本植物和木本植物相对输入比。从图4中 $2C_{31} / (C_{27} + C_{29})$ 随沉积物深度的变化能够看出滇池沉积物从下往上有机物来自草本植物的比例逐渐增大,

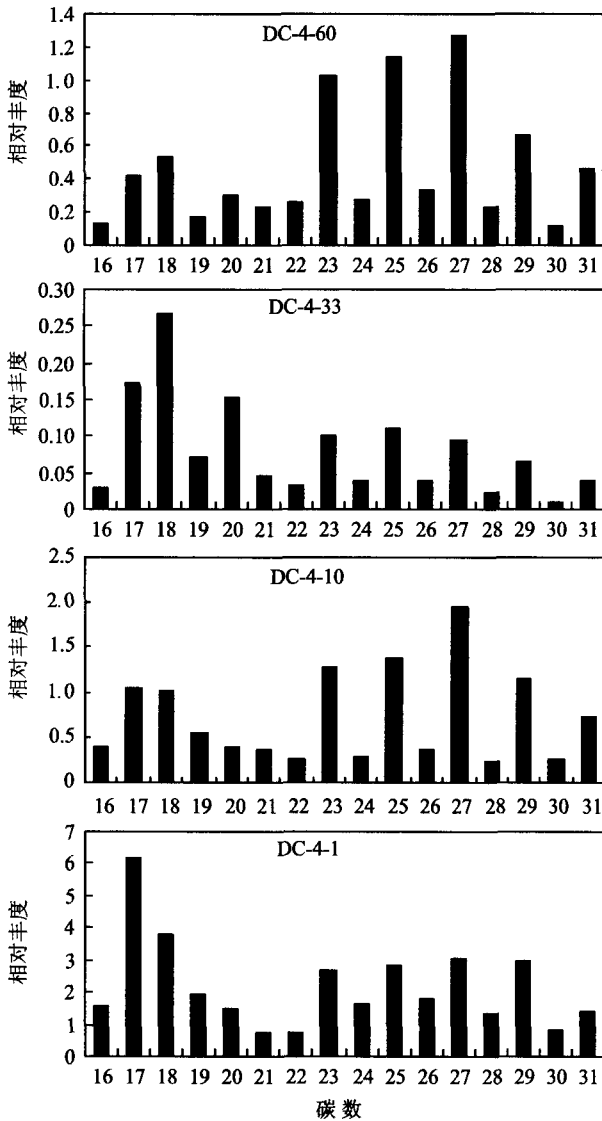


图 5 滇池沉积柱典型样品中不同碳数正构烷烃相对丰度的变化

Fig. 5 Changes of relative abundances of *n*-alkanes in different carbons in a typical sediment sample of Lake Dianchi

这可能与滇池周边地区森林覆盖率的下降有关。

来自沉水大型植物的正构烷烃以 C_{23} 和 C_{25} 为主, 本文用 $2C_{17}/(C_{23} + C_{25})$ 比值来揭示滇池沉积有机质中沉水大型植物和菌藻类的相对贡献。从图 4 $2C_{17}/(C_{23} + C_{25})$ 值随沉积物深度的变化可看出滇池中菌藻类对有机物的输入比沉水大型植物的输入增加更快, 所以滇池中菌藻类在内源有机物的输入中所占比重呈增加趋势。

沉积物中正构烷烃的 $P_{aq}(\text{烷烃}) = (C_{23} + C_{25}) / (C_{23} + C_{25} + C_{29} + C_{31})$ 比值被用于区分陆源高等植物、挺水植物、沉水和漂浮大型植物的输入。陆源高等植物输入的有机物 $P_{aq}(\text{烷烃}) < 0.1$, 挺水植物输入的有机物 $0.1 < P_{aq}(\text{烷烃}) < 0.4$, 沉水和漂浮大型

植物输入的有机物 $0.4 < P_{aq}(\text{烷烃}) < 1^{[28]}$ 。滇池沉积物中有机物的 $P_{aq}(\text{烷烃})$ 值范围是 $0.42 < P_{aq}(\text{烷烃}) < 0.85$ (图 4), 而且随沉积物深度变浅, $P_{aq}(\text{烷烃})$ 值呈变小趋势, 表明滇池沉积物中的高碳数有机物主要来自滇池内源的沉水和漂浮大型植物。

根据滇池沉积物中所含烷烃的各项评价指标, 能得到如下结论: (1) 沉积柱中有机质含量, 上、下部高碳数有机质含量相对较高, 中部低碳数有机质含量较高。(2) 低碳数有机质主要来自菌藻类, 沉积柱下部高碳数有机质, 陆源高等植物贡献相对较大; 沉积柱上部高碳数有机质, 沉水、漂浮和挺水等内源大型植物贡献相对较大。(3) 草本植物对沉积物中有机质的贡献和木本植物相比, 随沉积柱剖面变浅呈增加趋势。

2.2.2 脂肪醇

脂肪醇碳数分布范围为 $C_{16} \sim C_{30}$, 偶奇优势明显, 以往的研究表明, 沉积物中来源于不同生物体的脂肪醇具有不同的碳数分布, 如藻类来源的脂肪醇以 C_{16} 和 C_{18} 为主, C_{22} 、 C_{24} 主要来自水中大型沉水和漂浮植物, C_{26} 、 C_{28} 、 C_{30} 主要来自陆源高等植物, 生物体的微生物降解产物则形成一个以 C_{22} 为主峰的脂肪醇分布^[18, 29, 30]。

滇池沉积物剖面 0~20 cm 脂肪醇类分布呈双峰型, C_{22} 和 C_{28} 为主峰(如 DC-4-1, DC-4-15, 图 6), 揭示出内源大型植物和陆源高等植物输入的同时, 也可能存在相对较强的细菌作用; 沉积物剖面 20~43 cm, 脂肪醇类分布成双峰型, C_{18} 为主峰, C_{28} 为次主峰(如 DC-4-33, 图 6), 表明该层位以藻类来源为主; 沉积物剖面 43~63 cm, 脂肪醇类分布呈现多峰型分布, 以 C_{28} 为主峰, C_{18} 和 C_{22} 为次主峰(如 DC-4-57, 图 6), 反映了陆源高等植物、内源大型植物和菌藻类混源的特征。

2.2.3 脂肪酸

如图 3 所示, 20~63 cm 区间沉积物中游离态脂肪酸的含量比较低, 且变化较小; 20 cm 以上逐渐增高, 0~5 cm 是个快速增加的阶段。游离态脂肪酸以一元饱和脂肪酸为主, 其碳数分布范围为 $C_{12} \sim C_{28}$, 且以 $C_{16:0}$ 和 $C_{18:0}$ 低碳数脂肪酸为主, 偶奇优势明显。所有样品中, 只有 DC-4-1 样品是 $C_{18:0}$ 为主峰, $C_{16:0}$ 为次主峰, 其余样品都是 $C_{16:0}$ 为主峰, $C_{18:0}$ 为次主峰。来自浮游植物、细菌有机质的脂肪酸, 碳数分布一般在 $C_{12:0} \sim C_{20:0}$ 之间, 且丰度较高^[31]; 以高等植物输入为主的脂肪酸, 碳数一般大于 20, 分布在 $C_{22:0} \sim C_{34:0}$ 之间^[32]。因此, 沉积物中一元正构

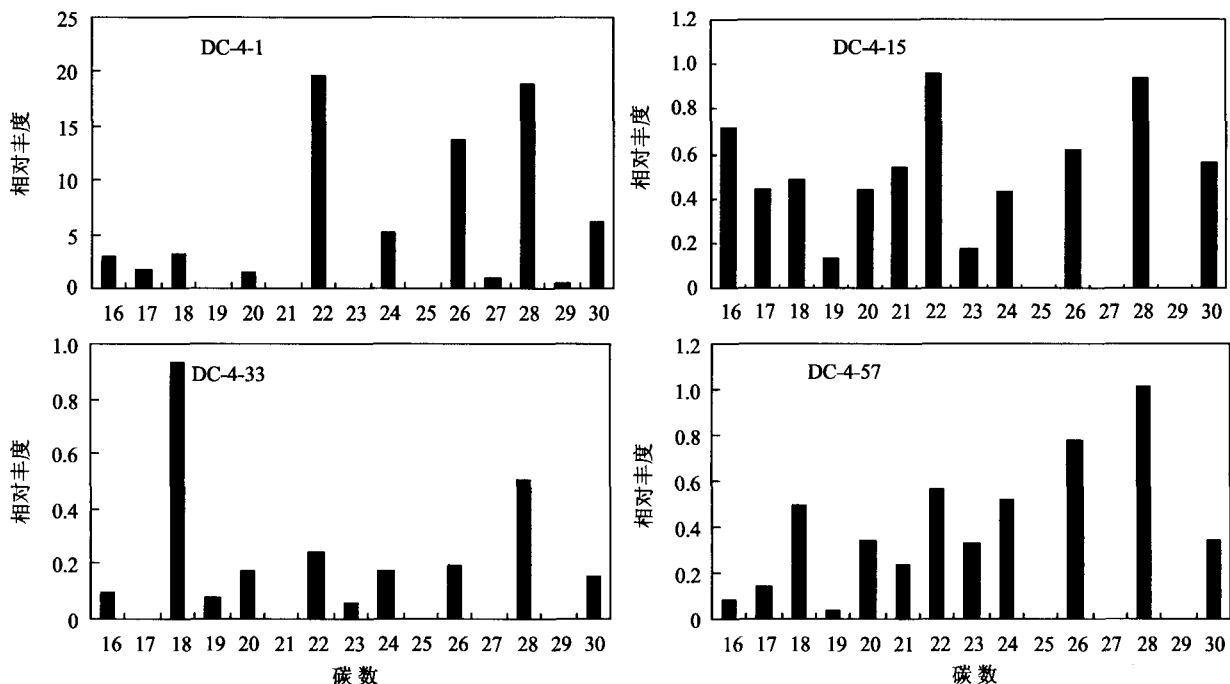


图6 滇池沉积柱典型样品中不同碳数脂肪醇相对丰度的变化

Fig. 6 Changes of relative abundances of fatty alcohols in different carbons in a typical sediment sample of Lake Dianchi

脂肪酸 $\Sigma C_{21} / \Sigma C_{22}$ 值和 P_{aq} (脂肪酸) = $(C_{24} + C_{26} + C_{28}) / (C_{14} + C_{16} + C_{18})$ 随沉积物剖面深度的变化特征能反映出陆源输入和内源输入相对含量的变化^[33]。滇池沉积物中一元饱和脂肪酸的 $\Sigma C_{21} / \Sigma C_{22}$ 和 P_{aq} (脂肪酸)值分别介于 3.2 ~ 16.9 和 0.02 ~ 0.25 之间,表明游离态脂肪酸组分以内源菌藻类输入为主,存在少量陆源输入;根据剖面变化情况(图7),剖面中段(20 ~ 43 cm)主要是内源输入;上、下两段,外源输入量相对多些。

滇池沉积物中含有多种支链和不饱和脂肪酸。滇池沉积物所含不饱和脂肪酸中以 $C_{18:1\omega9}$ 脂肪酸为主,它是主要来自浮游植物的标志。 $C_{18:1\omega9}$ 含量明显高于 $C_{18:1\omega7}$,表明滇池湖泊沉积物中的游离态脂肪酸以浮游植物来源为主。另外 $iso-C_{15:0}$ 、 $anteiso-C_{15:0}$ 、 $iso-C_{17:0}$ 、 $anteiso-C_{17:0}$ 、 $C_{18:1\omega7}$ 等都是典型的细菌活动成因的标志物^[34-36]。 $iso-C_{15:0}$ 和 $anteiso-C_{15:0}$ 支链脂肪酸的生物源为厌氧甲烷菌^[37], $br-C_{15:0} / C_{15:0} = (iso-C_{15:0} + anteiso-C_{15:0}) / C_{15:0}$ 值能反映沉积物中细菌的活动情况^[33],从图7能看出滇池沉积物中存在两个细菌活动相对较强的时期,一个是 4 ~ 15 cm 区间,一个是

47 cm 左右,推测可能和这两个时期特定的沉积环境有关。

3 主要结论

依据滇池沉积物中有机质的总体特征,如 TOC、C/N、 $\delta^{13}C$ 和 $\delta^{15}N$,可将该湖泊沉积柱划分为三个演化阶段,其中上段(0 ~ 20 cm)较好地记录下了滇池湖泊富营养化过程。可溶有机质的组成定量分析结果进一步表明,正构烷烃组分具有较强的稳定性,反映出滇池沉积有机质以菌藻类来源为主,沉

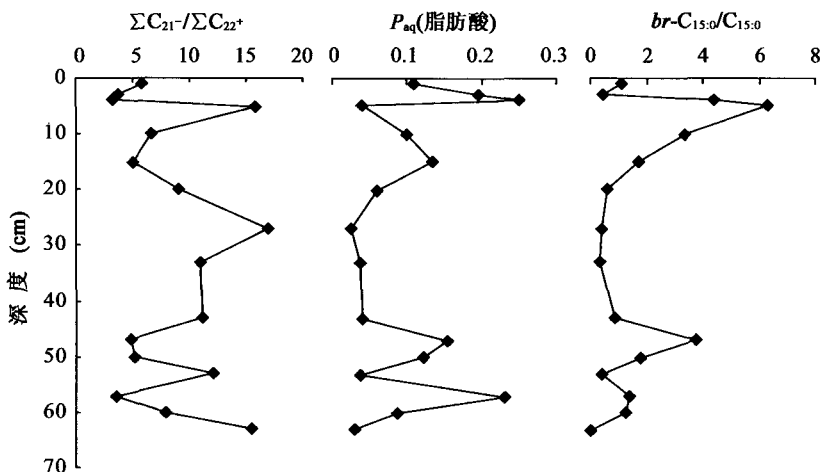


图7 滇池沉积柱脂肪酸参数的剖面变化图

Fig. 7 Profile changes of fatty acid parameters in sediment samples of Lake Dianchi

积柱下部存在陆源高等植物输入相对增加的趋势, 上部存在挺水、沉水和漂浮等大型内源植物输入相对增加的趋势, 且从下往上存在草本植物相对贡献的增加; 脂肪醇组分主要反映了沉积有机质中陆源输入的部分, 以具强烈偶碳优势的高碳数脂肪醇为主; 脂肪酸组分揭示出可溶有机质中以浮游植物贡献为主, 局部层段存在相对较强的细菌改造作用。因此, 湖泊沉积物记录下了滇池从一个贫营养化的湖泊演变成富营养化湖泊的过程, 特别是最近几十年, 滇池内源有机物和陆源有机物的输入都呈现快速增长的趋势, 结合同位素组成特征表明滇池进入了重富营养化阶段。

参考文献(References):

- [1] 吉磊. 中国过去 2000 年湖泊沉积记录的高分辨率研究: 现状与问题[J]. 地球科学进展, 1995, 10(2): 169-175.
Ji Lei. High-resolution study on lacustrine sedimentary records for past 2000 years in China: Developments and problems[J]. Adv Earth Sci, 1995, 10(2): 169-175 (in Chinese with English abstract).
- [2] 张祖陆, 沈吉, 孙庆义, 姜鲁光. 南四湖的形成及水环境演变[J]. 海洋与湖沼, 2002, 33(3): 314-321.
Zhang Zu-lu, Shen Ji, Sun Qing-yi, Jiang Lu-guang. Formation and water environment's evolution of the Nansihu Lake[J]. Oceanol Limnol Sinica, 2002, 33(3): 314-321 (in Chinese with English abstract).
- [3] 薛滨, 王苏民, 吴艳宏, 夏威夷, 吴敬禄, 钱君龙, 胡守云, 王云飞. 若尔盖盆地 RM 孔揭示的过去 14 万年古环境[J]. 湖泊科学, 1999, 11(3): 206-212.
Xue Bin, Wang Su-min, Wu Yan-hong, Xia Wei-lan, Wu Jing-lu, Qian Jun-long, Hu Shou-yun, Wang Yun-fei. Palaeoenvironmental reconstruction of Zoige Basin of eastern Tibetan Plateau during the past 140 ka[J]. J Lake Sci, 1999, 11(3): 206-212 (in Chinese with English abstract).
- [4] 王文华, 王淑琴, 徐维并, 齐瑞明, 王卫中. 北京昆明湖底泥中有有机物的表征[J]. 环境科学学报, 1995, 15(2): 178-185.
Wang Wen-hua, Wang Shu-qin, Xu Wei-bing, Qi Rui-ming, Wang Wei-zhong. Characterization of organic compounds in sediments of Kunming Lake in Beijing [J]. Acta Sci Circumstant, 1995, 15(2): 178-185 (in Chinese with English abstract).
- [5] Zhang Gan, Sheng Guoying, Peng Pingan, Zheng Honghan. Molecular organic geochemical peculiarities of lacustrine core sediments in Fildes Peninsula, King George Island, Antarctica [J]. Chinese Sci Bull, 2000, 45(suppl): 67-70.
- [6] 金章东, 沈吉, 王苏民, 张恩楼. 早全新世降温事件的湖泊沉积证据[J]. 高校地质学报, 2003, 9(1): 11-18.
Jin Zhang-dong, Shen Ji, Wang Su-min, Zhang En-lou. Evidence for early Holocene cold event from lake sediments[J]. Geol J China Univ, 2003, 9(1): 11-18 (in Chinese with English abstract).
- [7] Zhang Gan, Sheng Guoying, Fu Jiamo. Molecular organic geochemical evidence for paleoenvironmental changes at 11.87-12.28 m in GS-1 sedimentary core, Gucheng Lake, East China [J]. Chinese Sci Bull, 1999, 44(15): 1407-1411.
- [8] 张治中. 滇池氮与富营养化研究 [J]. 环境科学导刊, 2007, 26(6): 34-36.
Zhang Zhi-zhong. Study on nitrogen and eutrophication of Dianchi Lake[J]. Environ Sci Surv, 2007, 26(6): 34-36 (in Chinese with English abstract).
- [9] 郭慧光. 滇池治理与滇中调水 [J]. 环境科学导刊, 2007, 26(6): 30-33.
Guo Hui-guang. Dianchi Lake water treatment and water diversion of the interior part of Yunnan from outer areas[J]. Environ Sci Surv, 2007, 26(6): 30-33 (in Chinese with English abstract).
- [10] Herczeg A L, Smith A K, Dighton J C. A 120 year record of changes in nitrogen and carbon cycling in Lake Alexandrina, South Australia: C:N, $\delta^{15}\text{N}$, and $\delta^{13}\text{C}$ in sediments[J]. Appl Geochem, 2001, 16(1): 73-84.
- [11] Meyers P A. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes[J]. Org Geochem, 1997, 27(5/6): 213-250.
- [12] Freudenthal T, Neuer S, Meggers H, Davenport R, Wefer G. Influence of lateral particle advection and organic matter degradation on sediment accumulation and stable nitrogen isotope ratios along a productivity gradient in the Canary Islands region[J]. Mar Geol, 2001, 177(1/2): 93-109.
- [13] Meyers P A. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter[J]. Chem Geol, 1994, 114(3/4): 289-302.
- [14] Prahl F G, Bennett J T, Carpenter R. The early diagenesis of aliphatic hydrocarbons and organic matter in sedimentary particulates from Dabob Bay, Washington[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1980, 44(12): 1967-1976.
- [15] Emerson S, Hedges J I. Processes controlling the organic carbon content of open ocean sediments[J]. Paleoceanography, 1988, 3(5): 621-634.
- [16] Fontugne M R, Jouanneau J M. Modulation of the particulate organic carbon flux to the ocean by a macrotidal estuary: Evidence from measurements of carbon isotopes in organic matter from the Gironde system[J]. Estuar Coast Shelf Sci, 1987, 24(3): 377-387.
- [17] Gearing J N. The use of stable isotope ratios for tracing the nearshore-offshore exchange of organic matter[M]// Jansson B O. Lecture Notes on Coastal-Offshore Ecosystem Studies, Coastal-Offshore Ecosystem Interactions (Vol. 22). Berlin: Springer-Verlag, 1988: 69-101.
- [18] Meyers P A. Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: A summary of examples from the Laurentian Great Lakes[J]. Org Geochem, 2003, 34(2): 261-289.
- [19] Peterson B J, Howarth R W. Sulfur, carbon, and nitrogen isotopes used to trace organic matter flow in the salt-marsh estuaries of Sapelo Island, Georgia[J]. Limnol Oceanogr, 1988, 32(6): 1195-1213.
- [20] Schoeninger M J, DeNiro M J. Nitrogen and carbon isotopic

- composition of bone collagen from marine and terrestrial animals [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1984, 48(4): 625 - 639.
- [21] Mueller A, Voss M. The palaeoenvironments of coastal lagoons in the southern Baltic Sea, II. $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ ratios of organic matter: Sources and sediments[J]. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, 1999, 145(1-3): 17 - 32.
- [22] 昆明市环境检测中心站, 昆明市环境科学研究所. 滇池污染基本状况(No. 7)[R]. 1997.
Environmental Monitoring Station in Kunming, Kunming Institute of Environmental Science. Dianchi Lake pollution basic situation (No. 7)[R]. 1997 (in Chinese).
- [23] Xie Shucheng, Wang Zhiyuan, Wang Hongmei, Chen Fahu, An Chengbang. The occurrence of a grassy vegetation over the Chinese Loess Plateau since the last interglacier: The molecular fossil record [J]. *Sci China (D)*, 2002, 45(1): 53 - 62.
- [24] Meyers P A. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes[J]. *Org Geochem*, 1997, 27(5/6): 213 - 250.
- [25] 刘建华, 祁士华, 张干, Donyinah S K, 刘向, 李军, 刘国卿. 湖北梁子湖沉积物正构烷烃与多环芳烃对环境变迁的记录 [J]. *地球化学*, 2004, 33(5): 501 - 506.
Liu Jian-hua, Qi Shi-hua, Zhang Gan, Donyinah S K, Liu Xiang, Li Jun, Liu Guo-qing. Response of the *n*-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons records in sediments from Lake Liangzi to the environmental change[J]. *Geochimica*, 2004, 33(5): 501 - 506 (in Chinese with English abstract).
- [26] 朱扬明, 苏爱国, 梁狄刚, 程克明, 翁焕新, 彭德华. 柴达木盆地咸湖相生油岩正构烷烃分布特征及其成因 [J]. *地球化学*, 2003, 32(2): 117 - 123.
Zhu Yang-ming, Su Ai-guo, Liang Di-gang, Cheng Ke-ming, Weng Huan-xin, Peng De-hua. Distribution characterization and origin of *n*-alkanes in saline lacustrine source rocks of Qaidam Basin[J]. *Geochimica*, 2003, 32(2): 117 - 123 (in Chinese with English abstract).
- [27] 康跃惠, 盛国英, 傅家谟, 麦碧娴, 张干, 林峥, 闵育顺. 珠江澳门河口沉积物柱样品正构烷烃研究 [J]. *地球化学*, 2000, 29(3): 302 - 310.
Kang Yue-hui, Sheng Guo-ying, Fu Jia-mo, Mai Bi-xian, Zhang Gan, Lin Zheng, Min Yu-shun. The study of *n*-alkanes in a sedimentary core from Macao Estuary, Pearl River[J]. *Geochimica*, 2000, 29(3): 302 - 310 (in Chinese with English abstract).
- [28] Ficken K J, Li B, Swain D L, Eglinton G. An *n*-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes[J]. *Org Geochem*, 2000, 31(7/8): 745 - 749.
- [29] Ogura K, Machihara T, Takada H. Diagenesis of biomarkers in Biwa Lake sediments over 1 million years[J]. *Org Geochem*, 1990, 16(4-6): 805 - 813.
- [30] Crawell P A. Diagenesis of free and bound lipids in terrestrial detritus deposited in a lacustrine sediment[J]. *Org Geochem*, 1981, 3(3): 79 - 89.
- [31] de las Heras X, Grimalt J O, Albaiges J, Julia R, Anadon P. Origin and diagenesis of the organic matter in Miocene freshwater lacustrine phosphates (Cerdanya Basin, eastern Pyrenees) [J]. *Org Geochem*, 1989, 14(6): 667 - 677.
- [32] Matsuda H, Koyama T. Early diagenesis of fatty acids in lacustrine sediments: II. A statistical approach to changes in fatty acid composition from Recent sediments and some source materials[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1977, 41(12): 1825 - 1834.
- [33] Tenzer G E, Meyers P A, Robbins J A, Eadie B J, Morehead N R, Lansing M B. Sedimentary organic matter record of Recent environmental changes in the St. Marys River ecosystem, Michigan-Ontario border[J]. *Org Geochem*, 1999, 30(2/3): 133 - 146.
- [34] Kaneda T. Fatty acids in the genus *Bacillus* I. Iso- and anteiso-fatty acids as characteristic constituents of lipids in 10 species[J]. *J Bacteriol*, 1967, 93(3): 894 - 903.
- [35] Kaneda T. Iso- and anteiso-fatty acids in bacteria: Biosynthesis, function, and taxonomic significance[J]. *Microbiol Rev*, 1991, 55(2): 288 - 302.
- [36] Perry G J, Volkman J K, Johns R B, Bavor H J. Fatty acids of bacterial origin in contemporary marine sediments[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1979, 43(11): 1715 - 1726.
- [37] Wakeham S G, Beier J A. Fatty acid and sterol biomarkers as indicators of particulate matter source and alteration processes in the Black Sea[J]. *Deep Sea Res A*, 1991, 38(suppl 2A): 943 - 968.