

巢湖富营养化的沉积记录:结合态脂肪酸及其单体碳同位素特征

王丽芳^{1,2},熊永强³,吴丰昌^{4*},房吉敦^{1,2},李芸^{1,3}

(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. 中国科学院研究生院, 北京 100039;3. 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);

4. 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:本文以中国五大淡水湖泊之一的巢湖作为研究对象,在对 18 cm 的沉积钻孔中 TOC、TN、 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 测定的基础上,通过对巢湖现代沉积物中结合态脂肪酸的组成及其单体碳同位素特征的讨论,探讨了近 70 年来巢湖的富营养化过程。研究表明,巢湖沉积物中总有机质基本参数变化可以划分成二个主要阶段,其中 7 cm 至表层段, $\delta^{15}\text{N}$ 、TOC 和 TN 显著增大,可能与该时期湖泊富营养化持续加剧有关。利用结合态脂肪酸单体分子 $\text{C}_{16:0}$ 、 $\text{C}_{18:2\text{W}6}$ 和单体分子组合 TARFA、 $\text{C}_{18:1\text{W}7}/\text{C}_{18:1\text{W}9}$ 、 $(i\text{-C}_{15:0} + a\text{-C}_{15:0})/n\text{C}_{15:0}$ 比值的特征变化,表明 12 cm 以来结合态脂肪酸以内源的藻类和细菌输入为主,并且从下向上对沉积物中的结合态脂肪酸贡献不断增加,反映出湖泊富营养化过程。结合态脂肪酸以单体 $\text{C}_{16:0}$ 为主峰,沉积剖面中结合态脂肪酸中单体 $\text{C}_{16:0}$ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值在 12 cm 开始迅速的增加,可以作为指示巢湖富营养化发生的重要指标。

关键词:结合态脂肪酸;单体碳同位素;富营养化过程;沉积柱;巢湖

中图分类号: P593;P597 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-9250(2010)04-0393-09

现代沉积物中含有较丰富的类脂化合物,它们的组成和分布特征与母源性质、沉积环境以及成岩作用有关^[1],通过研究现代沉积物中脂类化合物的组成和分布,可以提供这方面的信息。但是,现代沉积物中的游离态有机类脂质在早期成岩作用过程中发生明显的变化,使得其含量和组成的地球化学指征意义变得模糊^[2]。除了游离态有机类脂质外,在沉积物中尚可分类出以各种化学键(酯键、醚键等)结合在有机大分子中的结合态有机类脂质,这类结合态有机类脂质与游离态有机类脂质在组成、来源以及在早期成岩中的变化有很大的不同,它能够更好地抵御化学和微生物的作用^[3-5]。结合态有机类脂质为地球化学研究提供重要的信息,将成为近年来研究的热点。

巢湖位于安徽省中部,属长江下游左岸水系,是安徽省的第一大湖泊,也是我国著名的五大淡水

湖泊之一。巢湖历史上曾是景色秀美、物产丰富的鱼米之乡和重要的粮食产区。近年来,由于人类生产活动的范围日益扩大,大量高含氮、磷的生活废水和工业污水排入巢湖,造成巢湖出现了明显的富营养化。巢湖的富营养化引起了国家和地方政府的极大关注。

湖泊沉积物因其封闭的沉积环境而具有分辨率高、连续性好和信息量丰富等特征。湖泊沉积物中结合态脂肪酸含量丰富且不同化合物单体对应特定的来源使得它可以追溯沉积物中有机质的来源和沉积环境变化过程^[6]。本文以长江中下游典型富营养化湖泊—巢湖为研究对象,对沉积柱样品进行了结合态脂肪酸分离和鉴定,研究结合态脂肪酸分布和组成特征以及单体碳同位素组成变化,探讨百年尺度内巢湖沉积物中结合态脂肪酸来源变化,指示巢湖湖泊富营养化进程。

收稿日期:2010-03-14; 改回日期:2010-05-23

基金项目:中科院重要方向项目(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)和中国环科院(2007KYYW01)的联合资助

第一作者简介:王丽芳(1982—),女,博士研究生,研究方向为湖泊环境地球化学。E-mail: wanglifang@vip. skleg. cn.

* 通讯作者:吴丰昌,研究员。E-mail: wufengchang@vip. skleg. cn.

1 样品和实验

1.1 样品采集

钻孔样品利用自制便携式重力型沉积物采样器采集于2005年5月,采样器的类型和相关使用信息见文献^[7]。采样点的位置位于巢湖东湖湖心区(31°30′15″N, 117°35′14″E),水深3.2 m。样品采集后,现场按照1 cm间隔对沉积物柱样进行精细分样,分别装入100 mL离心管,封口胶密封。样品带回实验室冷冻干燥,除去植物和贝类等残体,研磨,过100目(0.149 mm)筛,备用。

1.2 有机分析

1.2.1 样品预处理

分别取巢湖沉积物表层2 cm, 4 cm, 6 cm, 7 cm, 8 cm, 10 cm, 12 cm, 14 cm, 16 cm, 18 cm处共10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;索氏抽提后的残渣使用100 mL 1M的KOH/MeOH混合溶液在80℃下进行皂化12 h,过滤,滤液用正己烷:乙醚(9:1, v/v)萃取其中的中性组分;剩余水相用HCl酸化至pH=1,再用正己烷:乙醚(9:1, v/v)萃取得到酸性组分。本文主要讨论酸性组分中的脂肪酸。

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-*d*20)做内标进行定量^[7]。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 i. d. ×0.25 μm),升温程序:起始温度80℃,恒定5 min,以3℃/min升至290℃,恒定20 min,载气为高纯氮气,流速为1.0 mL/min;GC-IRMS测定在Isochrom II色谱-同位素比值质谱仪上进行的,其误差范围在±0.5‰。对于脂肪酸组分,所测碳同位素值为衍生化产物脂肪酸甲酯的 $\delta^{13}\text{C}$ 值,其碳同位素

组成经过校正(衍生化试剂甲醇的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为-33.78‰),校正公式见公式1^[8]。

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{FA}} = [(\text{Cn}+1) \times \delta^{13}\text{C}_{\text{FAME}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{MeOH}}] / \text{Cn} \quad \text{公式 1}$$

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

2 结果与分析

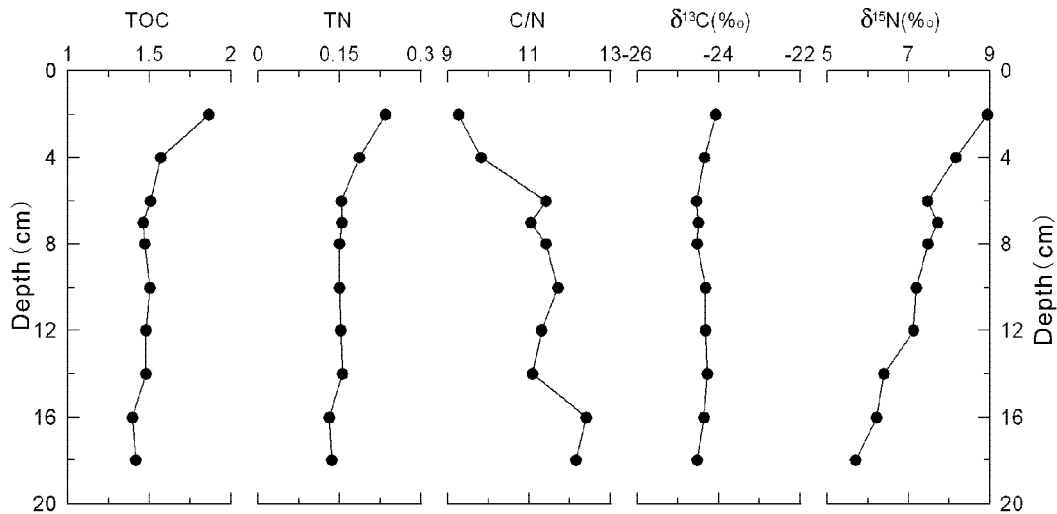
2.1 沉积物年龄

杜磊(2002)在巢湖东、西、北3个湖心处,利用¹³⁷Cs法测定沉积物的沉积年代,其中东湖沉积物柱剖面在10 cm深度的沉积年代约为1963年^[9]。该研究中报道的东湖湖心采样点和本研究的位置接近。姚书春(2004)于2001年12月在巢湖东部湖心采集了25 cm的沉积物柱样,利用²¹⁰Pb和¹³⁷Cs定年,1963年对应的位置在11 cm,沉积物速率的结果是0.27 cm/a^[10]。上述的结果能很好的相互印证。因此,本研究采集的18 cm沉积柱样品,沉积年代跨度为2006~1940年。

2.2 巢湖总有机质特征

湖泊沉积剖面中总有机质参数变化可以大体反映出该湖泊有机质来源,沉积环境等相关信息。巢湖总有机碳TOC、总氮TN、碳氮比(TOC/TN)、 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 的剖面变化特征如图1所示,可以看出巢湖沉积剖面中总有机质各参数变化可分为两个主要阶段:第一阶段(18 cm~7 cm)各项总有机质参数除 $\delta^{15}\text{N}$ 略有增加外,其余都比较稳定;第二阶段(7 cm-表层)各项总有机质参数均发生明显变化。

湖泊沉积物中TOC和TN是反映有机质含量的重要指标。由图1可以看出,从7 cm至表层,沉积物中TOC(1.46%~1.86%)和TN(0.15%~0.23%)分别增加了约27%和53%,反映出巢湖沉积柱中有机质含量迅速增加。一般来说,湖泊沉积物中有机质来源可划分为湖泊内源有机物和外源有机物。前者主要来自细菌、藻类等低等生物和水生大型浮游植物,后者主要来自陆源高等植物以及人类活动的输入。陆生高等植物C/N比一般为20~30,甚至是45~50;而湖泊藻类、细菌等低等生物的C/N比值较低,通常为5~12,一般小于10^[11, 12],因此利用湖泊沉积物的C/N比值能够判断有机质的来源。巢湖的C/N比值变化在9.3~12.4,说明巢

图1 巢湖沉积剖面 TOC、TN、C/N、 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 的变化特征Fig. 1 Down-core variations of TOC, TN, C/N, $\delta^{13}\text{C}$, and $\delta^{15}\text{N}$ in the Chaohu Lake sediment core

湖泊沉积物中有机质以低等生物来源为主,陆源植物贡献相对较少。特别是,自上世纪七十年代中后期以来,巢湖沉积物中 TOC 和 TN 的增加伴随着 C/N 比值的持续减小,表明这一时期藻类和细菌的贡献增加是导致沉积物中 TOC 和 TN 增加的主要原因。

湖泊沉积物有机质的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 变化可以有效地示踪有机质物源的变化过程。沉积物中氮同位素 $\delta^{15}\text{N}$ 组成能反映有机物质来源,最直观的参考是:陆源物质 $\delta^{15}\text{N}$ 约为 1‰,藻类约为 8‰,外源输入如农业化肥以及城市污染物的输入可以导致 $\delta^{15}\text{N}$ 升高^[13]。从图 1 可以看出, $\delta^{15}\text{N}$ 在 7cm 处开始从 7‰ 持续增加到 9‰,巢湖沉积物中 $\delta^{15}\text{N}$ 的增加反映出内源藻类的增多以及人类活动有机质的输入。不同于其他总有机质参数,巢湖沉积柱中总有机质的 $\delta^{13}\text{C}$ 变化相对不明显。由于水体中的藻类 $\delta^{13}\text{C}$ 在 $-12\text{‰} \sim -24\text{‰}$ 之间;而来自浮游植物和陆源植物一般利用大气中的 CO_2 作为碳源,其 $\delta^{13}\text{C}$ 偏负,在 $-24\text{‰} \sim -30\text{‰}$ ^[14];此外,还有一些沉水植物和细菌也是湖泊沉积物中有机碳的来源之一。沉积物中 $\delta^{13}\text{C}$ 值可能是湖泊中有机碳来源复杂的最终体现。

通过上述讨论,可以推测出巢湖沉积剖面中各种总体有机质的特征在上个世纪七十年代中后期以来的显著变化,可能是由于湖泊富营养化加剧导致的结果。姚书春和李世杰^[15]通过研究巢湖沉积柱状样证明 20 世纪 70 年代以来巢湖富营养化程度持续恶化,本研究与其有很好的印证。

2.3 结合态脂肪酸的组成分布特征

脂肪酸是生物细胞膜的重要组成部分,不同的有机体可以合成不同结构的脂肪酸,因此脂肪酸可以作为反映沉积物中有机质来源的重要生物标记物^[16]。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。

表 1 显示巢湖湖泊沉积物中的结合态脂肪酸共检出 30 多种一元羧酸,主要以饱和脂肪酸为主,含有一定量的单不饱和脂肪酸以及少量支链脂肪酸和多不饱和脂肪酸。结合态脂肪酸总含量为 23.11~44.89 $\mu\text{g/g}$,饱和脂肪酸含量为 16.49~31.25 $\mu\text{g/g}$,单不饱和脂肪酸为 0.23~3.84 $\mu\text{g/g}$,支链脂肪酸为 2.61~7.65 $\mu\text{g/g}$ 。从巢湖沉积物中结合态脂肪酸的分布特征(图 2)来看:结合态脂肪酸主要以 $\text{C}_{16:0}$ 为主峰, $\text{C}_{18:0}$ 含量次之。一般来说,细菌藻类等低等生物来源的脂肪酸以 C_{16} 和 C_{18} 为主, C_{20} 、 C_{22} 主要来自水中大型沉水和漂浮植物, C_{24} 、 C_{26} 和 C_{28} 主要来自陆源高等植物。从 18 cm~表层沉积物中 $\text{C}_{16:0}$ 含量总体呈上升的趋势(图 3),表明来自低等生物的贡献逐渐增加;TARFA 指标^[17]($\text{TARFA} = (\text{nC}_{24} + \text{nC}_{26} + \text{nC}_{28}) / (\text{nC}_{12} + \text{nC}_{14} + \text{nC}_{16})$)可以用来区分陆源和水生低等生物源的贡献,TARFA 值为 0.15~0.64,说明水生低等生物源的贡献比重较大,而且从图 3 看出自 18~2 cm TARFA 总体呈减小的趋势,说明水生低等生物源的贡献持续增大;值得注意的是,TARFA 的值在 7 cm 前后略有增加,说明短期内陆源贡献增加,可能和这一时期开垦土地,围湖造田有关。以上这些都说明细菌和藻

表1 巢湖沉积柱中结合态脂肪酸含量及部分参数指标

Table 1 Concentrations and selected ratios of bound fatty acids in the Chaohu Lake sediment core

化合物	2 cm	4 cm	6 cm	7 cm	8 cm	10 cm	12 cm	14 cm	16 cm	18 cm
饱和脂肪酸($\mu\text{g/g}$)										
C _{12:0}	0.16	0.04	0.20	0.14	0.24	0.17	0.21	0.19	0.14	0.22
C _{13:0}	0.07	0.03	0.08	0.06	0.11	0.09	0.06	0.13	0.07	0.09
C _{14:0}	1.30	0.81	1.58	1.63	1.32	2.00	1.36	1.83	0.58	1.31
C _{15:0}	0.60	0.43	0.84	1.14	0.75	1.16	0.71	0.95	0.36	0.98
C _{16:0}	6.03	6.56	8.16	9.73	8.30	9.28	6.71	4.45	4.23	3.44
C _{17:0}	0.76	0.49	1.10	1.20	0.74	1.01	0.63	0.75	0.62	1.19
C _{18:0}	2.64	4.46	3.86	4.51	2.68	4.22	2.98	3.29	3.64	2.26
C _{19:0}	0.20	0.14	0.33	0.39	0.20	0.35	0.22	0.23	0.44	0.51
C _{20:0}	1.13	0.90	1.83	2.73	1.43	2.09	1.60	1.73	2.19	3.70
C _{21:0}	0.34	0.28	0.55	0.80	0.30	0.56	0.41	0.34	0.56	1.02
C _{22:0}	1.04	0.81	1.89	2.71	1.38	2.02	1.43	1.48	1.96	3.93
C _{23:0}	0.16	0.12	0.29	0.50	0.24	0.38	0.23	0.21	0.40	1.06
C _{24:0}	0.74	0.55	1.58	2.24	1.08	1.57	1.06	1.08	1.47	3.44
C _{25:0}	0.10	0.11	0.16	0.27	0.11	0.19	0.10	0.09	0.23	0.53
C _{26:0}	0.50	0.34	1.12	1.72	0.77	0.99	0.69	0.69	0.94	2.53
C _{27:0}	0.09	0.04	0.12	0.17	0.06	0.10	0.05	0.04	0.14	0.29
C _{28:0}	0.54	0.24	1.11	1.09	0.90	0.65	0.90	0.86	0.77	2.23
C _{29:0}	0.09	0.05	0.11	0.07	0.14	0.12	0.06	0.08	0.10	0.18
C _{30:0}	0.17	0.09	0.28	0.15	0.24	0.29	0.19	0.16	0.22	0.48
支链脂肪酸($\mu\text{g/g}$)										
iso-C _{13:0}	0.04	0.02	0.03	0.05	0.04	0.06	0.06	0.11	0.08	0.05
anteiso-C _{13:0}	0.16	0.05	0.13	0.12	0.14	0.15	0.14	0.30	0.18	0.17
iso-C _{14:0}	0.42	0.19	0.35	0.43	0.35	0.53	0.41	0.57	0.20	0.33
iso-C _{15:0}	1.92	1.21	1.77	2.21	1.56	2.10	1.75	0.40	0.48	1.28
anteiso-C _{15:0}	1.68	0.97	1.39	1.85	1.21	1.63	1.39	1.48	0.34	0.95
iso-C _{16:0}	0.94	0.68	1.16	1.36	0.85	1.16	0.90	1.00	0.49	0.93
iso-C _{17:0}	0.80	0.51	0.92	1.25	0.66	0.81	0.65	0.69	0.54	0.84
anteiso-C _{17:0}	0.21	0.11	0.32	0.38	0.34	0.37	0.22	0.26	0.30	0.49
anteiso-C _{18:0}	0.04	0.02	0.03	0.05	0.04	0.06	0.06	0.11	0.08	0.05
单不饱和脂肪酸($\mu\text{g/g}$)										
C _{16:1W7}	0.61	0.66	1.28	1.43	0.00	0.31	0.47	0.14	0.05	0.00
C _{18:1W9}	1.27	0.72	1.46	1.83	0.67	0.67	0.46	0.17	0.16	0.15
C _{18:1W7}	0.25	0.13	0.47	0.58	0.22	0.16	0.09	0.08	0.08	0.08
多不饱和脂肪酸($\mu\text{g/g}$)										
C _{18:2W6}	1.73	1.76	2.13	2.15	2.00	1.64	1.44	1.27	1.15	1.06
总脂肪酸($\mu\text{g/g}$)	26.69	23.50	36.60	44.89	29.03	36.83	27.58	25.05	23.11	35.72
饱和脂肪酸($\mu\text{g/g}$)	16.66	16.49	25.19	31.25	20.99	27.24	19.60	18.58	19.06	29.39
单不饱和脂肪酸($\mu\text{g/g}$)	2.13	1.51	3.21	3.84	0.89	1.14	1.02	0.39	0.29	0.23
支链脂肪酸($\mu\text{g/g}$)	6.17	3.74	6.07	7.65	5.15	6.81	5.52	4.81	2.61	5.04
CPI _H	3.83	3.38	4.86	4.37	5.14	4.09	5.02	5.62	3.75	4.09
L/H	3.42	5.27	2.49	2.22	3.02	2.97	2.83	2.69	1.81	0.87
TARFA	0.24	0.15	0.38	0.44	0.28	0.28	0.32	0.41	0.64	1.65
C _{18:1W7} /C _{18:1W9}	0.20	0.18	0.32	0.32	0.33	0.24	0.20	0.47	0.50	0.53
i+aC _{15:0} /C _{15:0}	6.00	5.07	3.76	3.56	3.69	3.22	4.42	1.98	2.28	2.28

类等湖泊低等生物是结合态脂肪酸的主要贡献者, 自下而上其贡献越来越大, 而陆源高等植物的贡献次之。长链结合态脂肪酸碳链分布具有强烈的偶奇优势(图2), CPI_H 值($\text{CPI}_H = \sum(C_{22} - C_{30})$ (偶数)/

$\sum(C_{21} - C_{29})$ (奇数))为3.38~5.62, 没有发生明显的改造作用, 显示结合态脂肪酸具有很好的抵御微生物降解的功能。

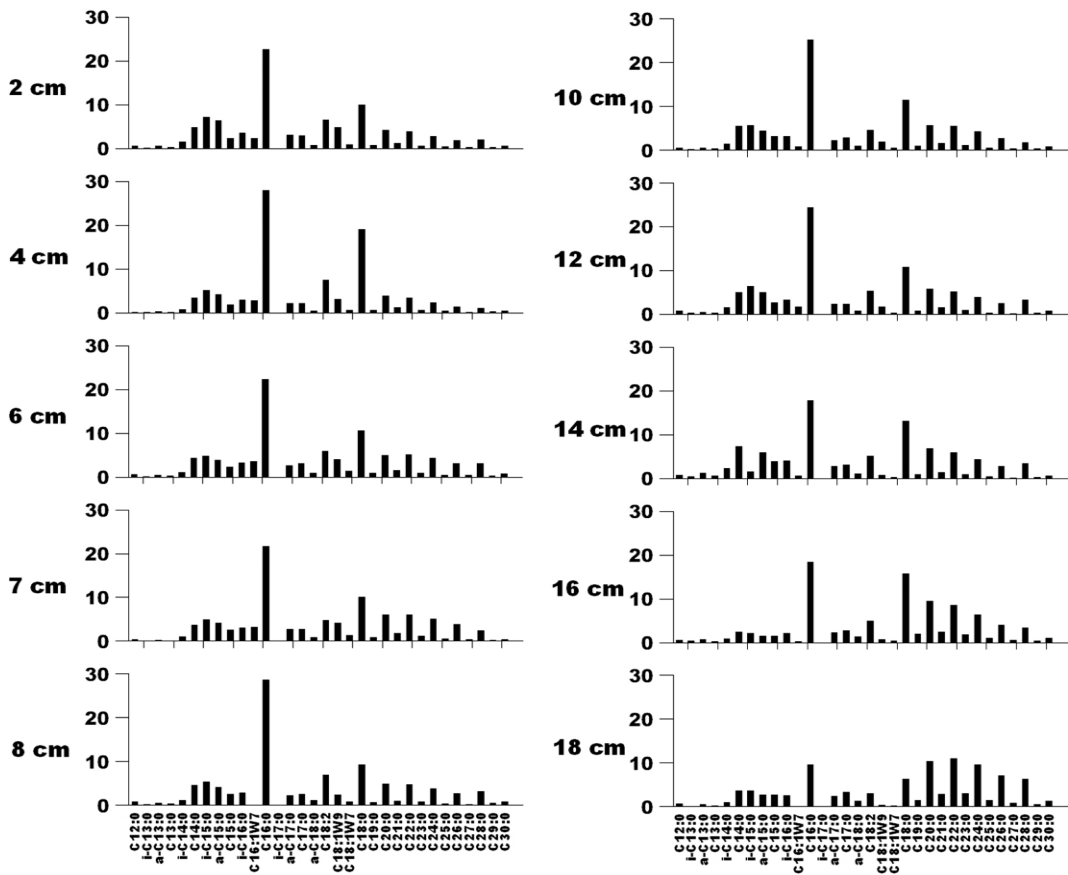


图 2 巢湖不同深度沉积物结合态脂肪酸组成特征

Fig. 2 The composition of bound fatty acids in the Chaohu Lake sediments

其他指示藻类等浮游植物和细菌标志的脂肪酸,如 $C_{16:1w7}$ 、 $C_{18:1w7}$ 等单不饱和脂肪酸、支链脂肪酸以及多不饱和脂肪酸(表 1,图 2)^[18, 19]。其中 $C_{16:1w7}$ 含量为 $0 \sim 1.43 \mu\text{g/g}$, $C_{18:1w7}$ 为 $0.08 \sim 0.58 \mu\text{g/g}$, $C_{18:1w9}$ 为 $0.15 \sim 1.83 \mu\text{g/g}$, 异构 $i\text{-}C_{15:0}$ 含量为 $0.40 \sim 2.21 \mu\text{g/g}$, 反异构脂肪酸 $a\text{-}C_{15:0}$ 含量为 $0.34 \sim 1.85 \mu\text{g/g}$ 。一般来说, $C_{16:1w7}$ 和 $C_{18:1w7}$ 这两种不饱和脂肪酸主要来自细菌,藻类中的 $C_{18:1w7}/C_{18:1w9}$ 比值通常小于或接近 1^[20],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 $0.18 \sim 0.53$,并且从下到上不断降低的趋势,反映出其来自细菌的贡献不断增加。同样, $i\text{-}C_{15:0}$, $a\text{-}C_{15:0}$ 来自厌氧甲烷菌^[21, 22],可用于指示细菌对有机质的贡献^[23], ($i\text{-}C_{15:0} + a\text{-}C_{15:0}$)/ $n\text{-}C_{15:0}$ 比值为 $1.99 \sim 6.00$ (图 3),且自 18~2 cm 比值总体呈增大的趋势,说明细菌的贡献变大。多元不饱和脂肪酸可以指示藻类来源,检测结果表明在所有分析的样品中都有 $C_{18:2w6}$ 的检出(图 2),含量为 $1.06 \sim 2.15 \mu\text{g/g}$ 之间,从下往上含

量逐渐增加,表明藻类的贡献不断增加。

通过对巢湖结合态脂肪酸分布特征及相关参数指标 $C_{16:0}$ 、 $C_{18:2w6}$ 、TARFA、 $C_{18:1w7}/C_{18:1w9}$ 、($i\text{-}C_{15:0} + a\text{-}C_{15:0}$)/ $n\text{-}C_{15:0}$ 的分析可以看出:巢湖湖泊沉积物中结合态脂肪酸以细菌和藻类等水生来源占优势,而且自 18 cm~表层细菌和藻类等低等生物来源的贡献逐渐增加。

2.4 单体同位素特征及指示意义

有机质的碳同位素组成特征含有丰富的母质来源和沉积环境等信息,一般我们测定总有机碳的同位素组成($\delta^{13}\text{C}$),实际上所得数据是这些混合物中各种单体化合物碳同位素组成的综合体现。色谱一同位素比值质谱分析技术(GC-IRMS)的发展使测定复杂混合物中的单个有机化合物的稳定同位素成为可能,令有机质碳同位素组成的研究达到分子水平^[24]。沉积物中单体碳同位素研究可以更好地追踪沉积物中有机质特定来源的变化特征^[25, 26]。

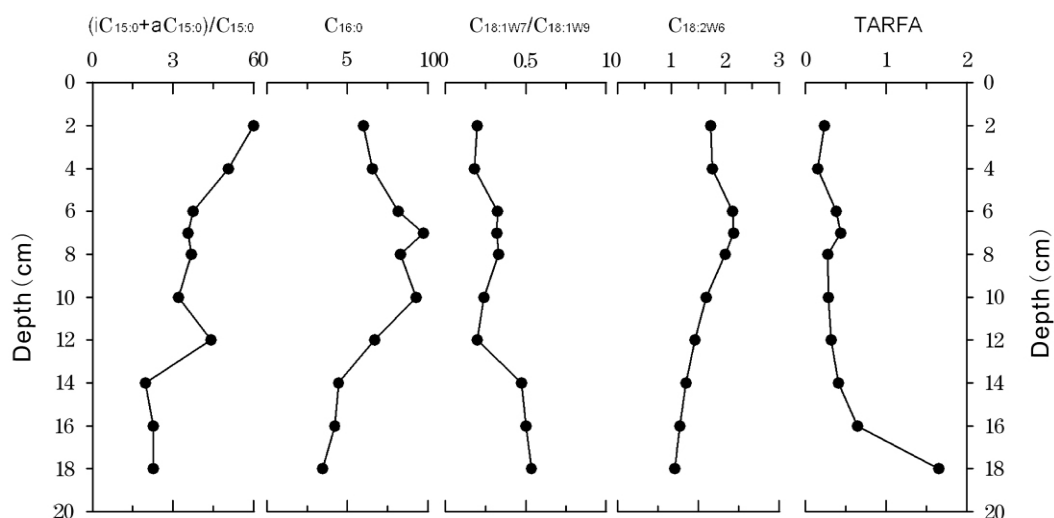


图3 巢湖沉积剖面 $(i-C_{15:0} + a-C_{15:0})/n-C_{15:0}$ 、 $C_{16:0}$ 、 $C_{18:1w7}/C_{18:1w9}$ 、 $C_{18:2w6}$ 和 TARFA 的变化特征

Fig. 3 Down-core variations of $(i-C_{15:0} + a-C_{15:0})/n-C_{15:0}$, $C_{16:0}$, $C_{18:1w7}/C_{18:1w9}$, $C_{18:2w6}$ and TARFA in the Chaohu Lake sediment core

沉积物中 $C_{12:0} \sim C_{20:0}$ 短链结合态饱和脂肪酸一般认为来自浮游生物和细菌有机质^[27],长链饱和脂肪酸为 $C_{21:0} \sim C_{34:0}$ 主要来自陆源高等植物有机质^[28]。巢湖结合态脂肪酸单体化合物碳同位素分布如图4所示。结果显示:来源于藻类和细菌等水生生物脂类化合物具有较重的碳同位素组成,来源于陆源高等植物脂类化合物具有较轻的碳同位素组成。巢湖结合态脂肪酸分布和组成特征以 $C_{16:0}$ 为主峰。 $C_{16:0}$ 的 $\delta^{13}C$ 值变化范围在 $-30.72\text{‰} \sim -28.68\text{‰}$,从图4中可明显看出自12 cm处开始, $\delta^{13}C$ 值迅速增大,从 -30.72‰ 升高至 -28.68‰ ,变化幅度达 2‰ 。根据滇池的研究表明^[2]: $C_{16:0}$ 的 $\delta^{13}C$ 值的变化可以指示湖泊富营养化。一般来说,藻类等浮游植物会优先利用水中溶解的大气 CO_2 ($\delta^{13}C = -7\text{‰}$),但是在湖泊发生富营养化时,藻类大量繁殖导致水中的 CO_2 供应不足,藻类会利用水中的 HCO_3^- ($\delta^{13}C = 1\text{‰}$) 作为碳源^[29],从而造成 $\delta^{13}C$ 值增大。因此12 cm处 $C_{16:0}$ 的 $\delta^{13}C$ 值的增加反映由于这一时期水体开始出现富营养化。

刘贞秋等^[30]人对巢湖浮游蓝藻的研究表明巢湖已属蓝藻型的富营养性的湖泊。蓝藻的脂肪酸主要由 $C_{16:0}$ 和 $C_{18:0}$ 成^[31]。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 $C_{16:0}$ $\delta^{13}C$ 的值。研究显示巢湖的富营养化主要发生在近30年^[15],然而,本研究的结果表明巢湖的富营养化发生在沉积柱12 cm处,对应的时间在50年代末到60年代初,表明巢湖

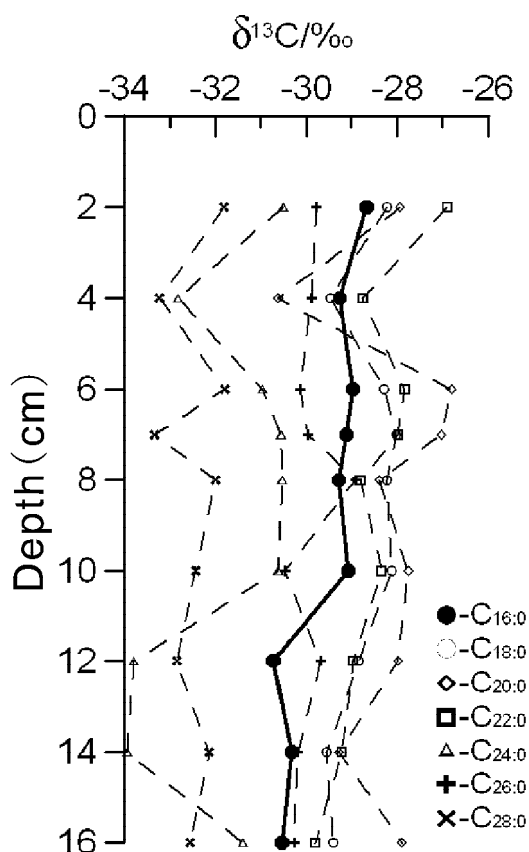


图4 巢湖沉积剖面结合态脂肪单体碳同位素组成变化
Fig. 4 Down-core variation of specific stable carbon isotope in the Chaohu Lake sediment core

蓝藻水华的发生历史远不止出现在近30年,至少从现有资料显示^[32],20世纪50年代末就有发生,当时沿巢湖一带每年都有捞取湖中蓝藻水华做为肥料的

习惯,这完全符合本研究结果。因此,结合态脂肪酸中单体 $C_{16:0}$ 的 $\delta^{13}C$ 值的迅速增加,是反映近巢湖富营养化过程的重要指标。

3 结 论

巢湖表层 18 cm 沉积剖面总有机质参数 TOC、TN、C/N、 $\delta^{13}C$ 、 $\delta^{15}N$ 变化可分为两个主要阶段,其中第二阶段(7 cm—表层)各项总有机质参数发生明显变化,表明这一时期有机质来源发生明显变化,巢湖富营养化程度持续恶化有关。

通过对巢湖结合态脂肪酸组成分布特征的分析

发现:巢湖湖泊沉积物中结合态脂肪酸以细菌和藻类等低等生物来源占优势,而且自 12cm~表层该来源的贡献逐渐增加。结合态脂肪酸中含量最高的 $C_{16:0}$ 主要来自藻类和细菌,沉积剖面 $C_{16:0}$ $\delta^{13}C$ 的值在 12 cm 处迅速增加,表明 20 世纪 50 年代末巢湖已经出现富营养化的特征,这和实际的调查结果是吻合的。沉积剖面中结合态脂肪酸中单体 $C_{16:0}$ 的 $\delta^{13}C$ 值迅速的增加,可以作为指示湖泊富营养化发生的重要指标,在巢湖的研究中得到新的证实。

参 考 文 献

- [1] Shi W, Sun M Y, Molina M, *et al.* Variability in the distribution of lipid biomarkers and their molecular isotopic composition in Altamaha estuarine sediment: implications for the relative contribution of organic matter from various sources [J]. *Organic Geochemistry*, 2001, 32, 453—467.
- [2] 王丽芳,熊永强,吴丰昌,等. 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[J]. *湖泊科学*, 2009, 21(4): 456—464.
- [3] Goossens H, Düren R R, de Leeuw J W, *et al.* Lipids and their mode of occurrence in bacteria and sediment. II. Lipids in the sediment of a stratified, freshwater lake[J]. *Organic Geochemistry*, 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[J]. *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[J]. *Organic Geochemistry*, 1984, 6: 223—236.
- [6] Niggemann J, Schubert C J. Fatty acid biogeochemistry of sediments from the Chilean coastal upwelling region: sources and diagenetic changes[J]. *Organic Geochemistry*, 2006, 37: 626—647.
- [7] 王雨春,黄荣贵,万国江. SWB-1 型便携式湖泊沉积物—界面水取样器的研制[J]. *地质地球化学*, 1998, 1:94—96.
- [8] Abraham W R, Hesse, C, Pelz O. Ratios of carbon isotopes in microbial lipids as an indicator of substrate usage[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1998, 64(11): 4202—4209.
- [9] 杜磊,易朝路,潘少明. 长江下游巢湖沉积物的粒度特征与沉积环境[J]. *安徽师范大学学报*, 2004, 27:101—104.
- [10] 姚书春,薛滨,李世杰,等. 长江中下游湖泊沉积速率的测定及环境意义—以洪湖、巢湖、太湖为例[J]. *长江流域资源与环境*, 2006, 15(5): 569—573.
- [11] Krishnamurthy R V, Bhattacharya S K, Sheela K. Palaeoclimatic changes deduced from $^{13}C/^{12}C$ and C/N ratios of Karewa lake sediments[J]. *Nature*, 1986, 323: 150—152.
- [12] Meyers P A, Shoji H. An organic carbon isotopic of glacial-postglacial change in atmospheric pCO_2 in the sediments of Lake Biwa, Japan. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, 1993, 105: 171—178.
- [13] 周志华,刘丛强,李军,等. 巢湖沉积物 $\delta^{13}C_{org}$ 和 $\delta^{15}N$ 记录的生态环境演化过程[J]. *环境科学*, 2007, 28(6): 1338—1343.
- [14] 王秋良,谢远云,梅惠. 湖泊沉积物中有机碳同位素特征及其古气候环境意义[J]. *安全与环境工程*. 2003, 10 (4): 17—21.
- [15] 姚书春,李世杰. 巢湖富营养化过程的沉积记录[J]. *沉积学报*, 2004, 2(22): 343—347.
- [16] Wakeham S G, Lee C. Production, transport and alteration of particulate organic matter in the marine water[M]. column. In: Engel, M., Macko, S. (Eds.). *Organic Geochemistry. Principles and Applications*. Plenum Press, New York, 1993, p. 145—169.
- [17] Meyers P A, Silliman J E, Shaw T J. Effects of turbiditic sedimentation on organic matter accumulation, sulfate reduc-

- tion, and methane generation on the Iberia Abyssal Plain Production, transport and alteration of particulate organic matter in the marine water[J]. *Organic Geochemistry*, 1996, 25: 69—78.
- [18] Chuecas I, RiLey J P. Component fatty acids of the total lipids of some marine phytoplankton[J]. *Journal of the Marine Biological Association of the United Kindom*, 1969, 49: 97—116.
- [19] Volkman J K, Johns R B, Gillan F T, *et al.* Microbial lipids of an intertidal sediment—I. Fatty acids and hydrocarbons [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1980, 44(8): 1133—1143.
- [20] Camacho-Ibar VF, Aveytua-Alcázar L, Carriquiry J D. Fatty acid reactivities in sediment cores from the northern Gulf of California[J]. *Organic Geochemistry*, 2003, 34: 425—439.
- [21] Wakeham S G, Beier J A, Clifford C H. Fatty acid and sterol biomarkers as indicators of particulate matter source and alteration processes in the Black Sea. *Deep-sea research.*, 1991, 38: 943—968.
- [22] Wakeham S G, Hedges J I, Lee C *et al.* Compositions and transport of lipid biomarkers through the water column and surficial sediments of the equatorial Pacific Ocean[J]. *Deep-sea research.*, 1997, 44: 2131—2162.
- [23] Kaneda T. Iso—and anteiso—fatty acids in bacteria; Biosynthesis, function, and taxonomic significance[J]. *Microbiol Mol Biol Rev*, 1991, 55:288—302.
- [24] 莫晓勇, 孙永革. 沉积有机质分子地球化学应用于古气候古环境研究[J]. *地球与环境*, 2005, 33(2):85—90
- [25] Duan Y, Wen Q B, Luo B J. Isotopic composition and probable origin of individual fatty acids in modern sediments from Ruoergai Marsh and Nansha Sea, China[J]. *Organic Geochemistry*, 1997, 27: 583—589.
- [26] Neunlist S, Rodier C, Llopiz P. Isotopic biogeochemistry of the lipids in recent sediments of lake Bled (Slovenia) and Baldeggersee (Switzerland) [J]. *Organic Geochemistry*, 2002, 33: 1183—1195.
- [27] De las Heras X, Grimalt J, Alhaiges J, *et al.* Origin and diagenesis of the organic matter in Miocene freshwater-lacustrine phosphates(Cerdanya Basin, eastern Pyrenes) [J]. *Organic Geochemistry*, 1989, 14(6): 667—677.
- [28] 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]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1977, 41(12): 1825—1834.
- [29] Meyers P A. Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of example from the Laurentian Great Lakes[J]. *Organic Geochemistry*, 2003, 34: 261—289.
- [30] 刘贞秋, 蒙仁宪. 巢湖浮游蓝藻的初步研究[J]. *海洋湖沼通报*, 1989, 2: 35—41.
- [31] Ahlgren G, Gustafsson I B, Boberg M. Fatty acids content and chemical composition of freshwater microalgae[J]. *Journal of phycology*, 1992, 28: 37—50.
- [32] 陆艾五. 巢湖湖靛的调查研究报告[J]. *安徽农学院学报*, 1959, 4: 91—99.

Sedimentary Records of the Process of Eutrophication in Chaohu Lake: Evidence from Bound Fatty Acid and Stable Special Carbon Isotope Data

WANG Li-fang^{1,2}, XIONG Yong-qiang³, WU Feng-chang⁴, FANG Ji-dun^{1,2}, LI Yun^{1,3}

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100039, China; 3. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 4. State Environmental Protection Key Laboratory for Lake Pollution Control/Research Center of Lake Eco-environments; Chinese Research Academy of Environmental Sciences; Beijing 100012, China)

Abstract: This study investigated one of the five great China's freshwater lakes—Chaohu Lake. Overall characteristics of organic matter, including $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, TN and TOC, from a 18 cm surface sediment core were analyzed. The concentrations and stable carbon isotopic composition of the bound fatty acids were also analyzed. Based on the above analyses, this paper discussed the eutrophication process in the Chaohu Lake in recent 70 years. The results indicate that the paleoenvironment evolution recorded in the modern sediments of Chaohu Lake can be divided into two main stages, and the values of $\delta^{15}\text{N}$, TOC and TN increased at the 0~7 cm interval, and it is related with the eutrophication process in the Chaohu Lake. Variations in $\text{C}_{16:0}$, $\text{C}_{18:2\text{W}6}$, $\text{C}_{18:1\text{W}7}/\text{C}_{18:1\text{W}9}$, $(i\text{-C}_{15:0} + a\text{-C}_{15:0})/n\text{C}_{15:0}$ and TARFA indicate that the sedimentary organic matter was derived mainly from aquatic planktons and bacteria, and the abundance of aquatic algae led to the enhancement of lake eutrophication. The $\delta^{13}\text{C}$ values of bound $n\text{C}_{16:0}$ fatty acids in Chaohu Lake sediments are better to record the enhancement of lake eutrophication in recent few decades. Consequently, the $\delta^{13}\text{C}$ values of bound $n\text{C}_{16:0}$ fatty acids may be an important indicator to reflect lake eutrophication process.

Key words: bound fatty acid; $\delta^{13}\text{C}$; eutrophication; sediment core; Chaohu Lake