

房吉敦, 吴丰昌, 熊永强, 等. 四海龙湾表层沉积物中有机质的组成特征及其源解析[J]. 环境科学研究, 2015, 28(3): 333-339.  
FANG Jidun, WU Fengchang, XIONG Yongqiang, et al. Composition and source identification of organic matter in surface sediments of Lake Sihailongwan, China[J]. Research of Environmental Sciences, 2015, 28(3): 333-339.

## 四海龙湾表层沉积物中有机质的组成特征及其源解析

房吉敦<sup>1</sup>, 吴丰昌<sup>2\*</sup>, 熊永强<sup>3</sup>, 谢文军<sup>1</sup>, 谢彦<sup>1</sup>, 赵艳云<sup>1</sup>, 杨红军<sup>1</sup>

1. 滨州学院山东省黄河三角洲生态环境重点实验室, 山东 滨州 256600
2. 中国环境科学研究院, 环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012
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, 广东 广州 510640

**摘要:** 为研究玛珥湖四海龙湾表层沉积物中有机质的组成特征及来源, 采集四海龙湾表层沉积物样品, 并对其中的有机质进行了分析. 结果表明, 四海龙湾表层沉积物中  $w(\text{TOC})$  (TOC 为总有机碳) 为 6.7%、 $w(\text{TN})$  为 0.6%、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  (TOC 同位素丰度) 为  $-28.0\text{‰}$ 、 $\delta^{15}\text{N}_{\text{total}}$  (TN 同位素丰度) 为 2.2‰. 可溶性有机质主要包括脂肪烃、脂肪醇、脂肪酸和 GDGTs (甘油二烷基甘油四醚脂) 等, 其中脂肪酸是可溶性有机质的主要组分, 约占可溶性有机质总量的 68.8%, 主要来源于内源性的藻类和厌氧菌; 脂肪烃主要来源于陆源的 C3 木本植物; 结合态脂肪醇具有明显的内源来源特征, 而游离态脂肪醇却呈现陆源来源特征. 四海龙湾沉积物中含有丰富的 GDGTs, 主要来源于陆源土壤, 包括支链类 GDGTs 和类异戊二烯类 GDGTs, 其中类异戊二烯类 GDGTs 以 GDGT IV 和 GDGT V 为主, 但其在四海龙湾沉积物中的含量相对较小. 研究显示, 四海龙湾流域陆源是沉积物中可溶性有机质的主要来源, 陆源有机质的大量流入改变了四海龙湾的营养水平; 不同种类可溶性有机质表现出不同的来源特征, 这主要是由于微生物对不同种类有机质降解速率的不同所致, 并且导致降解所产生的二次有机质数量也不同.

**关键词:** 湖泊沉积物; TOC (总有机碳); 脂肪烃; 脂肪醇; 脂肪酸; GDGTs (甘油二烷基甘油四醚脂); 来源

中图分类号: X524

文章编号: 1001-6929(2015)03-0333-07

文献标志码: A

DOI: 10.13198/j.issn.1001-6929.2015.03.01

## Composition and Source Identification of Organic Matter in Surface Sediments of Lake Sihailongwan, China

FANG Jidun<sup>1</sup>, WU Fengchang<sup>2\*</sup>, XIONG Yongqiang<sup>3</sup>, XIE Wenjun<sup>1</sup>, XIE Yan<sup>1</sup>, ZHAO Yanyun<sup>1</sup>, YANG Hongjun<sup>1</sup>

1. Shandong Key Laboratory of Eco-Environmental Science for Yellow River Delta, Binzhou University, Binzhou 256600, China
2. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China
3. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

**Abstract:** The total organic carbon (TOC, 6.7%), total nitrogen (TN, 0.6%),  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  ( $-28.0\text{‰}$ ),  $\delta^{15}\text{N}_{\text{total}}$  (2.2‰), aliphatic hydrocarbons, fatty alcohols, fatty acids and glycerol two alkyl glyceryl ether lipids (GDGTs) were determined in surface sediments in Lake Sihailongwan Maar, in order to investigate the composition and sources of the organic matter. The results indicated that fatty acids were the main component of the dissolved organic matter in the sediments of the lake, accounting for 68.8% of TOC, which were mainly

收稿日期: 2014-07-23 修订日期: 2014-09-29

基金项目: 山东省自然科学基金项目 (ZR2014DM002); 山东省高校科技计划项目 (J14LD03); 滨州学院科研启动经费项目 (2013Y14)

作者简介: 房吉敦 (1971-) 男, 山东东营人, 讲师, 博士, 主要从事污染场地、湖泊污染机理与过程风险评估以及污染控制技术和管理研究, fangjidun@126.com.

\* 责任作者: 吴丰昌 (1964-) 男, 浙江衢州人, 研究员, 博士, 博导, 主要从事湖泊污染机理与过程、水质基准和标准、风险评估以及污染控制技术和管理研究, wufengchang@vip.skleg.cn

endogenous algae and bacteria. The aliphatic hydrocarbons were mainly from terrestrial sources, with C3 plants being major contributors. The bound alcohols were mainly from endogenous sources, while the free alcohols were mainly from terrigenous sources. The GDGTs, including branched GDGTs and isoprenoids GDGTs, were rich in the sediments of Lake Sihailongwan, and were mainly from the terrestrial soil. The isoprenoids GDGTs were dominated by GDGTs IV and V, but their contents were limited in the surface sediments of the lake. The present study indicated that the organic matter from the watershed of Lake Sihailongwan

was the major source in the surface sediments, while the influx of terrigenous organic matter was the main reason for the eutrophication level changes. The different kinds of dissolved organic matter showed different source characteristics, which was mainly attributed to the different degradation rates for microbes to different kinds of organic matter. In addition, the number of secondary organic matter from microbial degradation was also different.

**Keywords:** lacustrine sediment; total organic carbon; aliphatic hydrocarbons; alcohols; fatty acids; GDGTs; sources

19世纪早期,德国科学家Steininger最早从德国西部艾费尔高原(Eifel)第四纪火山区的小而圆形的火山口湖研究开始,初步把玛珥(Maar)定义为一种火山类型。与火山作用有关的湖泊通常有2类:一是火山口湖;二是堰塞湖。火山口湖是火山口中积水形成的湖,其中有一种封闭式特殊类型火山口形成的火山湖被称为玛珥湖。玛珥湖区别于其他火山口湖的特点是平地爆发,蒸汽、泥石流同时喷发后形成火山口湖。这种湖泊多呈圆形,直径一般200~300 m,周围的火山口壁一般在数m到数十m高,顶部比较平缓,湖水清澈平静,水深数十m。全球分布有许多玛珥湖,在我国比较著名的当属广东省湛江市的湖光岩玛珥湖和吉林省靖宇县的四海龙湾玛珥湖。

有机质普遍存在于各种天然水体及其沉积物中<sup>[1-3]</sup>,其在古湖泊学研究方面具有非常重要的价值。湖泊沉积物中有机质的主要来源有2种:①湖泊内生物通过自身光合作用产生,并且以生物体和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,或者由流入湖泊的河流直接携带进入的有机质<sup>[4]</sup>。来自于某一种或某一类生物的特征性有机质分子称为生物标志物,也叫分子化石。这些分子在有机质沉积或成岩过程中可保持碳架结构基本不变<sup>[5]</sup>。虽然生物标志物只占沉积物有机质的很小一部分,但由于其来源的专一性,在剖析沉积物有机质来源和判断湖泊生态系统的演变上具有很强的指示作用<sup>[6]</sup>。

该研究通过对四海龙湾表层沉积物中有机质的组成特征及来源解析,揭示环境相对封闭、无外来河流影响的玛珥湖型湖泊沉积物中有机质的组成特征和主要来源,以及湖泊流域植被的构成特点对湖泊沉积物有机质组成的影响,以期对四海龙湾的富营养化机理研究提供技术支撑。

## 1 材料与方法

### 1.1 研究区概况

四海龙湾(126°36'E、42°17'N)位于吉林省东南部靖宇县城西南方约20 km处,是我国东北新生代龙岗火山区中典型的玛珥湖。四海龙湾是一个封闭的、

近圆形的双季混合型(双循环)湖泊,直径约750 m,湖水面积约0.5 km<sup>2</sup>,汇水区面积约0.7 km<sup>2</sup>。声纳探测显示湖盆为简单的U形,湖底平坦开阔,最大水深约50 m,温跃层在水深约10 m的地方。湖面海拔791 m,湖的四周为火山碎屑岩垣,相对高度为20~30 m,最高点海拔916 m,其上发育针叶、落叶阔叶混交林植被。龙岗火山区属温带大陆性季风气候,具有冷凉湿润、雨量充沛、光照适中、四季分明的气候特点。受东亚季风气候的影响,春季干燥多大风,夏季炎热而多雨,秋季少雨降温快,冬季干冷时间长。据靖宇县气象站的资料显示,研究区年均气温为3.7℃,年均降水量为775 mm,并且降水主要集中在夏季(降水量为661 mm),而冬季(降水量为114 mm)降水则相对较少。

### 1.2 样品采集和预处理

2009年9月20日,采用重力采样器在四海龙湾湖心(126°36'20"E、42°17'16"N)采集了4个沉积物柱样,将表层样品充分混合后置于100 mL离心管中密封,带回实验室于-4℃下保存至分析。沉积物样品经冷冻干燥后,在玛瑙研钵中磨细,过0.165 mm筛后备用。

### 1.3 样品前处理

取5.0 g表层沉积物样品,进行 $w(\text{DOM})$ (DOM为溶解性有机质)的测定。用 $V(\text{CH}_2\text{Cl}_2):V(\text{CH}_3\text{OH})$ 为9:1的混合溶剂100 mL对沉积物样品索氏抽提72 h,底瓶加铜片脱硫,抽提液浓缩至恒质量,得到游离态有机物总量。抽提后的残渣再用100 mL 1 mol/L的KOH/CH<sub>3</sub>OH混合溶液于80℃下皂化12 h,过滤,滤液用 $V(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3):V(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ 为9:1的混合溶剂萃取产物中的中性组分,剩余水相用HCl酸化至pH为1,再用 $V(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3):V(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ 为9:1的混合溶剂萃取产物中的酸性组分。游离态有机质采用30 cm长(填充2/3)硅胶色谱柱进行分离,分别用60 mL  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ 、 $V(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3):V(\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3)$ 为4:1的混合溶液以及CH<sub>3</sub>OH洗脱其中的饱和烃、中性组分和脂肪酸组分。提取的游离态和化合态的中性组分和酸性组分分别用乙酸酐和甲醇进行酯化处理。用氘

代正二十烷作内标对正构烷烃、脂肪醇和脂肪酸进行定量分析。

另取 5.0 g 沉积物样品进行 GDGTs 测定。首先, 分别用 20 mL CH<sub>3</sub>OH、V(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):V(CH<sub>3</sub>OH) 为 1:1 的混合溶液以及 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 对沉积物超声抽提 3 次, 水洗去除水溶性物质, 过无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 柱除水, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 作为洗脱液, 对得到的总脂抽提物(TLE) 进行 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 柱色谱分离, 以 V(CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>):V(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) 为 9:1 的混合溶液 30 mL 冲洗非极性组分, 用 V(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):V(CH<sub>3</sub>OH) 为 1:1 混合溶液 30 mL 冲洗得到含有 GDGTs 的极性组分, 将其在氮气下吹干, 重新溶解在 20 mL V(CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>):V(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH) 为 99:1 的混合溶液中, 超声 15 min, 取上清液过 0.45 μm 微孔滤膜, 滤液浓缩后待仪器分析。

#### 1.4 仪器分析

##### 1.4.1 脂肪烃、脂肪醇和脂肪酸的分析

色谱分析采用 Finnigan trace GC 气相色谱仪(美国菲尼根公司), 色谱柱为 DB-1MS 硅熔融毛细管(60 m × 0.32 mm × 0.25 μm)。程序升温: 初始温度 80 °C, 保持 5 min; 以 3 °C/min 升至 290 °C, 恒温 20 min。载气为高纯氮气, 流速为 1.0 mL/min。

色谱-质谱分析条件: HP6890 II 型气相色谱与 Platform II 型质谱联用仪(美国惠普公司), 离子源为电子轰击源(70 eV), 色谱柱为 DB-5 硅熔融毛细管柱(30 m × 0.25 mm, 膜厚 0.25 μm)。无分流进样 1 μL, 进样口温度为 290 °C(升温程序: 初始温度 80 °C, 保留 2 min; 以 4 °C/min 升至 290 °C, 保持 20 min)。载气为高纯氮气, 流速为 1.0 mL/min。

##### 1.4.2 GDGTs 的分析

GDGTs 采用 Agilent Technologies 6410 Triple Quad 液相质谱仪(美国安捷伦公司)分析, Prevail Cyano 柱(2.1 m × 150 mm × 3 μm; Alltech, Deerfield, IL, USA)。进样体积 10 μL, 采用 99.0% A(正己烷)和 1.0% B(正丙醇)洗脱 5 min, 然后将 B 以线性梯度增至 25 min 时的 1.4%, 26 min 达到 20.0%, 36 min 时达到 30.0%。流速为 0.2 mL/min, 每次分析后, 用 V(正己烷):V(正丙醇)为 99:1 的混合液平衡 10 min。液相质谱仪分析条件: 喷雾器压力为 60 MPa, 温度为 400 °C, 干燥氮气流速为 6 L/min, 温度为 325 °C, 毛细管电压为 3 kV, 电晕电流为 5 μA。为了提高灵敏度和重现性, 采用单离子检测(single ion monitoring, SIM)方式(m/z 1302(V)、1300(VI)、

1298(VII)、1296(VIII)、1292(crenarchaeol, IV)、1050(III)、1048(IIIb)、1046(IIIc)、1036(II)、1034(IIb)、1032(IIc)、1022(I)、1020(Ib)和 1018(Ic)]进行扫描和峰面积的积分定量。

##### 1.4.3 总有机质参数的测定

取 1.0 g 沉积样品置于小烧杯中, 加入过量的 c 为 6 mol/L 的 HCl, 充分反应 24 h 以除去其中的碳酸盐, 然后用去离子水清洗 3 次。将清洗后的样品置于 60 °C 下烘箱内烘干后, 再置于干燥器中冷却平衡至恒质量。取少量恒质量后的样品, 用锡舟包裹称量后, 用元素分析仪 CHNS Vario EIII(德国艾力蒙特公司)和 Finnigan Delta Plus XL 同位素比值质谱仪(美国菲尼根公司)分别测定 w(TOC)、w(TN) 和 δ<sup>13</sup>C<sub>org</sub>(TOC 同位素丰度)、δ<sup>15</sup>N<sub>total</sub>(TN 同位素丰度)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 总有机质参数

湖泊沉积物中的 w(TOC) 可以反映湖泊的生产能力。通常湖泊沉积物中的 w(TOC) 占 w(总有机质)的 50% 左右<sup>[7]</sup>, 四海龙湾沉积物中 w(TOC) 为 6.7%, 因此沉积物中 w(总有机质)约为 13.4%。研究<sup>[8]</sup>表明, 来自于藻类的有机质 C/N(14w(C)/12w(N))一般在 4~10 之间, 而来自于陆源植物的有机质 C/N 一般高于 12。四海龙湾沉积物有机质的 C/N 为 13.5, 表现出明显的陆源特征。陆源 C4 植物的 δ<sup>13</sup>C 为 -20‰~-18‰, C3 植物的 δ<sup>13</sup>C 为 -34‰~-27‰, 湖泊内源有机质的 δ<sup>13</sup>C 为 -22‰~-19‰<sup>[9-10]</sup>, 而四海龙湾沉积物有机质的 δ<sup>13</sup>C<sub>org</sub> 为 -28.0‰, 表现为陆源 C3 植物的来源特征。藻类来源有机质的 δ<sup>15</sup>N 平均值约为 8.5‰, 来自于陆源高等植物有机质的 δ<sup>15</sup>N 平均值约为 3‰<sup>[11-12]</sup>, 四海龙湾沉积物有机质的 δ<sup>15</sup>N<sub>total</sub> 为 2.2‰, 表现为陆源 C3 植物的来源特征。综上, 陆源 C3 植物是四海龙湾沉积物中有机质的主要来源。

### 2.2 沉积物中的生物标志物

#### 2.2.1 脂肪烃

与其他烃类相比, 微生物对脂肪烃的降解速率要慢得多, 因此沉积物中的脂肪烃能更准确地保留有机质的来源信息<sup>[7]</sup>。

由图 1 可见, 四海龙湾沉积物中脂肪烃的碳数分布范围为 C<sub>15</sub>~C<sub>31</sub>, 呈双峰分布, 前锋以 nC<sub>18</sub> 为主峰, 后峰以 nC<sub>29</sub> 为主峰, 其中高碳数部分具有明显奇偶优势。沉积物中脂肪烃的 TAR<sub>HC</sub>(w(nC<sub>27</sub>+nC<sub>29</sub>+nC<sub>31</sub>)/w(nC<sub>15</sub>+nC<sub>17</sub>+nC<sub>19</sub>))和 CPI<sub>1</sub>(2w(nC<sub>27</sub>+nC<sub>29</sub>)/w(nC<sub>26</sub>+nC<sub>30</sub>)) 和 CPI<sub>2</sub>(2w(nC<sub>27</sub>+nC<sub>29</sub>)/w(nC<sub>28</sub>+nC<sub>30</sub>)) 均大于 1, 表明沉积物中有机质具有明显的陆源特征。

$nC_{29} / w( nC_{26} + 2nC_{28} + nC_{30} )$  常用来反映来自于陆源高等植物的脂肪烃和内源菌藻类脂肪烃的相对含量<sup>[7]</sup>. 高  $TAR_{HC}$  反映了较高的陆源有机质输入, 相反则指示较高的内源有机质输入, 并且来自于陆源高等植物的有机质具有明显的奇偶优势 ( $5 < CPI_1 < 10$ )<sup>[13]</sup>, 而来自于水体浮游生物或石油的有机质  $CPI_1$  约为 1<sup>[14]</sup>. 四海龙湾表层沉积物中脂肪烃的  $TAR_{HC}$  和  $CPI_1$  分别为 2.8 和 5.4, 表明其脂肪烃主要来自于陆源高等植物.  $nC_{27}$  和  $nC_{29}$  代表了木本植物的输入, 而  $nC_{31}$  指示的是草本植物的输入<sup>[7]</sup>, 因此常以  $2w( nC_{31} ) / w( nC_{27} + nC_{29} )$  来指示草本植物和木本植物的相对输入<sup>[15]</sup>. 四海龙湾表层沉积物中脂肪烃的

$2w( nC_{31} ) / w( nC_{27} + nC_{29} )$  为 0.8, 表明其中来自于陆源木本植物的脂肪烃含量高于草本植物. 沉积物被石油污染后, 其有机质的  $C_{16}$  指数 ( $w( \sum \text{正构烷烃} ) / w( nC_{16} )$ ) 一般小于 15, 而当该比值 ( $> 50$ ) 较大时, 可推断有机质主要来自于生物源<sup>[16]</sup>. 浮游动物能把摄取的植醇变成 Ph( Phytane, 植烷)<sup>[17]</sup>, 高浓度的 Ph 可能预示了高水平的浮游动物活动<sup>[9]</sup>, 而存在于石油烃样品中的 Pr( Pristane, 姥鲛烷) 和 Ph 的质量分数基本相等,  $w( Pr ) / w( Ph )$  趋向于 1<sup>[18]</sup>. 四海龙湾沉积物中有机质的  $C_{16}$  指数和  $w( Pr ) / w( Ph )$  分别为 36.8 和 0.2, 表明在封闭的玛珥湖沉积物中, 来自于人类活动的石油烃污染相对较小.

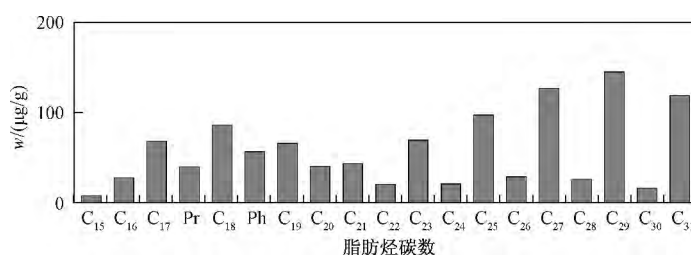


图1 四海龙湾表层沉积物中脂肪烃碳数的分布

Fig. 1 Distributions of aliphatic hydrocarbons in surface sediments from Lake Sihailongwan

### 2.2.2 脂肪醇

由图2可见, 四海龙湾沉积物中游离态脂肪醇和结合态脂肪醇的质量分数 (以  $w( OC )$  计) 分别为 529 和 251  $\mu\text{g/g}$ . 碳数范围均为  $C_{14} \sim C_{28}$ , 并且均表现出强偶数碳优势. 其中, 结合态脂肪醇表现为明显的单峰分布,  $C_{22}$  为主峰; 游离态脂肪醇表现为双峰分布, 第1主峰为  $C_{22}$ , 第2主峰为  $C_{28}$ . 研究<sup>[7]</sup>表明, 碳数小于  $C_{22}$  的脂肪醇主要来源于藻类和微生物, 细菌来源的脂肪醇具有明显的奇数碳优势, 藻类来源的正构脂肪醇多以  $C_{16}$  和  $C_{18}$  为主峰碳,  $C_{18}$  正构脂肪醇还可能来源于浮游动物; 而碳数大于  $C_{22}$  的脂肪醇则往往是由高等植物产生, 来源于高等植物上表皮蜡质的脂

肪醇链长为  $C_{22} \sim C_{32}$ , 具有强偶碳优势, 常以  $C_{26}$ 、 $C_{28}$  为主峰碳,  $C_{22}$ 、 $C_{24}$  主要来自于水中大型沉水植物和漂浮植物, 生物体的微生物降解产物也可形成一个以  $C_{22}$  为主峰的脂肪醇分布. 四海龙湾表层沉积物中的结合态脂肪醇以来自于湖泊内源的  $C_{14} \sim C_{22}$  短链脂肪醇占明显优势, 而游离态脂肪醇以来自于陆源的  $C_{22} \sim C_{28}$  长链脂肪醇占优.  $TAR_{AK} ( w( C_{24} + C_{26} + C_{28} ) / w( C_{14} + C_{16} + C_{18} ) )$  可用来表示内源和陆源脂肪醇的相对贡献<sup>[19]</sup>, 四海龙湾表层沉积物中结合态和游离态脂肪醇的  $TAR_{AK}$  分别为 0.8 和 13.8, 说明结合态脂肪醇表现为内源性来源优势, 而游离态脂肪醇则表现为明显的陆源来源特点.

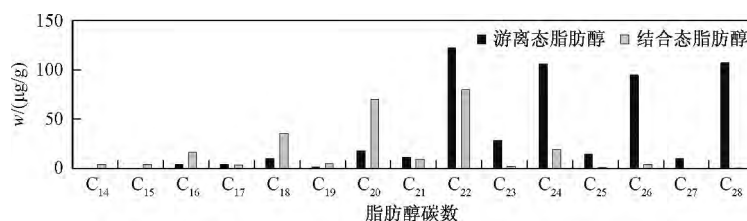


图2 四海龙湾表层沉积物中脂肪醇碳数的分布

Fig. 2 The distributions of alkanols in the surface sediments from Lake Sihailongwan

### 2.2.3 脂肪酸

四海龙湾表层沉积物中脂肪酸约占可溶性有机质总量的 68.8%。脂肪酸又分为游离态脂肪酸和结合态脂肪酸,碳数范围均为  $C_{12} \sim C_{28}$  (见图 3)。在藻类中,脂肪酸占可溶性有机质总量的 5% ~ 25%,水生浮游植物和浮游动物中脂肪酸的分布主要在  $C_{14:0} \sim C_{20:0}$  之间,并且以  $C_{16:0}$  为主峰<sup>[20]</sup>,浮游生物和细菌中不饱和脂肪酸较多<sup>[21]</sup>。因此,沉积物中脂肪酸的组成可以指示不同物源的输入情况。

$TAR_{FA} (w(C_{24:0} + C_{26:0} + C_{28:0}) / w(C_{14:0} + C_{16:0} + C_{18:0}))$  可用于评估沉积物中陆源和内源脂肪酸的相对贡献,高  $TAR_{FA}$  反映高陆源输入,相反则指示高内源输入<sup>[22]</sup>。 $CPI_2 (w(\sum C_{23:0} \sim C_{27:0}) / \sum w(C_{24:0} \sim C_{28:0}))$  也常被用于内源和陆源脂肪酸输入的研究,较低的  $CPI_2$  表示沉积物中有机质含有较高的陆源组分,相反则表示内源性脂肪酸含量较高<sup>[23]</sup>。四海龙

湾沉积物中游离态脂肪酸、结合态脂肪酸的  $TAR_{FA}$  分别为 0.48、0.02,  $CPI_2$  分别为 0.1 和 0.3,说明游离态脂肪酸和结合态脂肪酸均来自于湖泊内源。 $w(i-C_{15:0} + a-C_{15:0}) / w(C_{15:0})$  能反映湖泊沉积物中细菌的数量和细菌的活动情况<sup>[23-24]</sup>,四海龙湾沉积物中游离态脂肪酸的该比值为 2.8,而结合态脂肪酸为 7.1,说明四海龙湾沉积物中结合态脂肪酸更多地表现为内源性细菌源。好氧菌的  $w(MUFAs) / w(BRFAs)$  ( $MUFAs$  为单不饱和脂肪酸,  $BRFAs$  为支链脂肪酸) 约为 9.3,厌氧菌、硫酸盐还原菌和革兰氏阳性细菌约为 0.2<sup>[25]</sup>。该研究中,游离态脂肪酸中仅检测到  $BRFAs$  和饱和脂肪酸的存在;在结合态脂肪酸中则检测到  $MUFAs$ 、 $BRFAs$  及饱和脂肪酸,并且  $w(MUFAs) / w(BRFAs)$  为 0.6,表明厌氧菌是细菌源脂肪酸的主要贡献者,也说明四海龙湾湖泊沉积物主要处于厌氧状态。

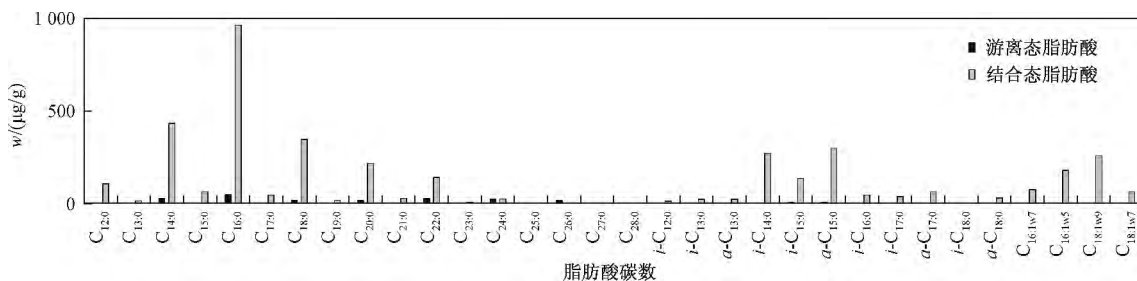


图3 四海龙湾表层沉积物中脂肪酸碳数的分布

Fig. 3 The distributions of fatty acids in the surface sediments from Lake Sihailongwan

### 2.2.4 GDGTs

四海龙湾沉积物样品中 GDGTs 的分析结果表明,沉积物样品中都含有丰富的支链类 GDGTs (I ~ III) 和类异戊二烯类 GDGTs,其中以类异戊二烯 GDGT V 和 GDGT IV 为主。四海龙湾沉积物中  $w(GDGTIV)$  较大, GDGT IV 中存在 1 个环己烷,被认为主要来源于湖相环境中广泛存在的泉古菌类。环己烷的存在能阻止 GDGTs 中二烷基链的密集堆积,被认为是细胞膜为了适应寒冷环境做出的一种调节,可使细胞膜具有更低的温度转变节点<sup>[26]</sup>。水体中 GDGTIV 含量除受湖水表层温度的影响外,还会受到湖水酸碱度和盐度的影响,浮游泉古菌更适合在碱性和盐度较高的环境中生长<sup>[27]</sup>。

除 GDGTIV 外,大多数湖泊沉积物中还含有大量不含环戊烷和环己烷的 GDGT V,由于其具有多种可能的来源(如嗜热、非嗜热的泉古菌以及广古菌类等<sup>[28]</sup>),因此 GDGT V 的出现不具有明确的环境指示意义。含

有 1 ~ 4 个环戊烷的类异戊二烯 GDGTs (VI ~ IX) 在四海龙湾沉积物中含量都相对较小,因此不做讨论。

GDGTs (I ~ III) 可代表陆源输入, GDGT IV 则代表内源输入,可用 BIT (branched and isoprenoid tetraether)  $[w(GDGT I + GDGT II + GDGT III) / w(GDGT I + GDGT II + GDGT III + GDGT IV)]$  表征湖泊或海洋中陆源和内源有机物的相对输入<sup>[29]</sup>。由于 GDGT V 来源较多,既能来自于内源生物,又能来自于陆源生物;另外 GDGT V 也能来自于产烷古菌和厌氧的甲烷氧化古菌。因此 GDGT V 被排除在 BIT 指标之外。BIT 的取值范围为 0 ~ 1, 0 表示沉积物中陆源输入的代表物(支链 GDGTs) 的含量低于检出限;1 表示内源输入的代表物(GDGTIV) 的含量低于检出限。四海龙湾沉积物样品中 GDGTs 的 BIT 为 0.98,表现为明显的陆源输入为主的特点。

## 3 结论

a) 四海龙湾表层沉积物中有机质的 C/N 为

13.5  $\delta^{13}C_{org}$  为  $-28.0\%$  脂肪烃呈双峰分布,并且高碳数脂肪烃具有明显的奇偶优势,  $TAR_{HC}$  和  $CPI_1$  分别为 2.8 和 5.4,表明湖泊周围流域的 C3 木本植物为沉积物脂肪烃主要来源,封闭状态的四海龙湾中来自于人类活动的石油烃污染较低.

b) 四海龙湾表层沉积物中游离态脂肪醇的含量明显高于结合态脂肪醇,结合态脂肪醇表现为单峰分布特征,而游离态脂肪醇表现为双峰分布特征,结合态和游离态脂肪醇的  $TAR_{AK}$  分别为 0.8 和 13.8,结合态脂肪醇主要来自于四海龙湾的内源,而游离态脂肪醇主要来自于四海龙湾周围流域的陆源.

c) 四海龙湾表层沉积物中游离态、结合态脂肪酸的  $TAR_{FA}$  分别为 0.48 和 0.02,而游离态、结合态脂肪酸的  $CPI_2$  分别为 0.1 和 0.3,说明四海龙湾表层沉积物中的游离态和结合态脂肪酸主要来自于湖泊内源的细菌,并且结合态脂肪酸主要来自于沉积物中的厌氧菌.

d) 四海龙湾沉积物中含有丰富的支链类 GDGTs 和类异戊二烯类 GDGTs,类异戊二烯类 GDGTs 以 GDGTIV 和 GDGT V 为主, GDGTs( VI ~ IX) 在四海龙湾沉积物中含量较小, GDGTs 的 BIT 值表明陆源土壤是四海龙湾沉积物中 GDGTs 的主要来源.

e) 四海龙湾表层沉积物中不同种类的可溶性有机质表现出不同的来源特征,主要归因于微生物对不同种类有机质降解速率的不同,其降解后产生的二次有机质的数量也不同.陆源有机质是四海龙湾表层沉积物中可溶性有机质的主要来源,陆源有机质的大量输入是改变四海龙湾富营养化水平的主要原因.

#### 参考文献(References):

- [1] 傅平青,刘丛强,吴丰昌. 溶解有机质的三维荧光光谱特征研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2005, 25(12): 2024-2028.  
FU Pingqing, LIU Congqiang, WU Fengchang. Three-dimensional excitation emission matrix fluorescence spectroscopic characterization of dissolved organic matter [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2005, 25(12): 2024-2028.
- [2] 傅平青,吴丰昌,刘丛强. 洱海沉积物间隙水中溶解有机质的地球化学特性[J]. 水科学进展, 2005, 16(3): 338-344.  
FU Pingqing, WU Fengchang, LIU Congqiang. Geochemical characteristics of dissolved organic matter in the sediment pore water of Erhai Lake [J]. Advances in Water Science, 2005, 16(3): 338-344.
- [3] 傅平青,刘丛强,吴丰昌,等. 洱海沉积物孔隙水中溶解有机质的三维荧光光谱特征[J]. 第四纪研究, 2004, 24(6): 695-700.  
FU Pingqing, LIU Congqiang, WU Fengchang, et al. Three-dimensional excitation emission matrix fluorescence spectroscopic characterization of dissolved organic matter in sediment pore water in Lake Erhai [J]. Quaternary Sciences, 2004, 24(6): 695-700.
- [4] HERCZEG A L, SMITH A K, DISHTON J C. A 120 year record of changes in nitrogen and carbon cycling in Lake Alexandrina, South Australia: C, N,  $\delta^{15}N$ , and  $\delta^{13}C$  in sediments [J]. Applied Geochemistry, 2001, 16: 73-84.
- [5] PETERS K E, WALTERS C C, MOLDOWAN J M. The biomarker guide [M]. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2005.
- [6] SUPRIYO K D, ROUTH J, ROYCHOUDHURY A N. Biomarker evidence of macrophyte and plankton community changes in Zeekoewlei, a shallow lake in South Africa [J]. Journal of Paleolimnology, 2009, 41: 507-521.
- [7] MEYERS P A. Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes [J]. Organic Geochemistry, 2003, 34(2): 261-289.
- [8] MEYERS P A. Preservation of source identification of sedimentary organic matter during and after deposition [J]. Chemical Geology, 1994, 114: 289-302.
- [9] EMERSON S, HEDGES J I. Processes controlling the organic carbon content of open ocean sediments [J]. Paleoceanography, 1988, 3: 621-634.
- [10] 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]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 1987, 24(3): 377-387.
- [11] 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]. Limnology and Oceanography, 1987, 32: 1195-1213.
- [12] SCHOENINGER M J, DENIRO M J. Nitrogen and carbon isotope composition of bone collagen from marine and terrestrial animals [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1984, 48: 625-639.
- [13] RIELEY G, COLLIER R J, JONES D M, et al. Sources of sedimentary lipids deduced from stable carbon-isotope analyses of individual compounds [J]. Nature, 1991, 352: 425-427.
- [14] KENNICUTT II M C, BARKER C, BROOKS J M, et al. Selected organic matter source indicators in the Orinoco, Nile and Changjiang deltas [J]. Organic Geochemistry, 1987, 11: 41-51.
- [15] XIONG Yongqiang, WU Fengchang, FANG Jidun, et al. Organic geochemical record of environmental changes in Lake Dianchi, China [J]. Journal of Paleolimnology, 2010, 44: 217-231.
- [16] COLOMBO J C, PELLETIER E, BROCHU C, et al. Determination of hydrocarbon sources using n-alkanes and polyaromatic hydrocarbon distribution indices: case study. Rio de La Plata Estuary, Argentina [J]. Environmental Science & Technology, 1989, 23: 888-894.
- [17] WAKEHAM S G, CARPENTER R. Aliphatic hydrocarbons in sediments of Lake Washington [J]. Limnology and Oceanography, 1976, 21(5): 711-723.

- [18] DIDYK B M ,SIMONEIT B R T ,BRASSELL S C ,*et al.* Organic geochemical indicators of paleoenvironmental conditions of sedimentation [J]. *Nature* ,1978 272: 216-222.
- [19] MEYERS P A ,KAWKA O E ,WHITEHEAD D R. Geolipid ,pollen and diatom stratigraphy in postglacial lacustrine sediments [J]. *Organic Geochemistry* ,1984 6: 727-732.
- [20] MATSUDA H ,KOYAMA T. Early diagenesis of fatty acids in lacustrine sediments: I . a statistical approach to changes in fatty acids compositions from recent sediments and some source materials [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* ,1977 41: 1825-1834.
- [21] HERAS X D L ,GRIMALT J O ,ALBAIGES J ,*et al.* Origin and diagenesis of the organic matter in Miocene freshwater lacustrine phosphates ( Cerdanya Basin ,Eastern Pyrenees) [J]. *Organic Geochemistry* ,1989 14( 6) : 667-677.
- [22] HO E S ,MEYERS P A. Variability of early diagenesis in lake sediments: evidence from the sedimentary geolipid record in an isolated tarn [J]. *Chemical Geology* ,1994 112: 309-324.
- [23] TENZER G E ,MEYERS P A ,ROBBINS J A ,*et al.* Sedimentary organic matter record of Recent Environment changes in the St. Marys River ecosystem ,Michigan Ontario borde [J]. *Organic Geochemistry* ,1999 30( 2/3) : 133-146.
- [24] 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 Research* ,1991 38: S943-S968.
- [25] ISHIWATARI R ,YAMAMOTO S ,SHINOVAMA S. Lignin and fatty acid records in Lake Baikal sediments over the last 130 kyr: a comparison with pollen records [J]. *Organic Geochemistry* ,2006 , 37: 1787-1802.
- [26] DAMSTE J S ,SCHOUTEN S ,HOPMANS E C ,*et al.* Crenarchaeol: the characteristic core glycerol dibiphytanyl glycerol tetraether membrane lipid of cosmopolitan pelagic crenarchaeota [J]. *Journal of Lipid Research* 2002 43: 1641-1651.
- [27] PEARSON A ,HUANG Z ,INGALLS A E ,*et al.* Nonmarine crenarchaeol in Nevada hot springs [J]. *Applied and Environmental Microbiology* 2004 70: 5229-5237.
- [28] POWERS L A ,WERNE J P ,JOHNSON T C ,*et al.* Crenarchaeotal membrane lipids in lake sediments: a new paleotemperature proxy for continental paleoclimate reconstruction [J]. *Geology* ,2004 32 ( 7) : 613-616.
- [29] ELLEN C. HOPMANS ,JOHAN W H ,*et al.* A novel proxy for terrestrial organic matter in sediments based on branched and isoprenoid tetraether lipids [J]. *Earth and Planetary Science Letters* 2004 224: 107-116.

(责任编辑: 郑朔方)