科学通报 2014 年 第 59 卷 第 8 期：656 ~ 667
论 文 www.scichina.com csb.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

抚仙湖近现代沉积物中长链支链烷烃和环烷烃的检出及可能的环境意义

张永东[①*], 苏雅玲[①], 刘正文[①②*], 陈向超[①], 于谨磊[①], 底晓丹[②], 金苗[①]

① 中国科学院南京地理与湖泊研究所, 湖泊与环境国家重点实验室, 南京 210008;
② 暨南大学生态学系与水生生物研究所, 广州 510632
* 联系人, E-mail: ydzhang@niglas.ac.cn; zliu@niglas.ac.cn

2013-04-16 收稿, 2013-08-02 接受, 2014-02-14 网络版发表
国家自然科学基金(U1033602, 31100341)、中国科学院南京地理与湖泊研究所“135”重点项目(NIGLAS2012135007)和中国科学院南京地理与湖泊研究所引进人才启动基金(NIGLAS2012QD11)资助

摘要 抚仙湖是寡营养大型淡水深水湖, 在该湖近百年的沉积物中检出了高丰度的含季碳原子的长链支链烷烃(C_{2n} 支链烷烃)、长链环戊烷和长链环已烷系列化合物, 其分布特征表现为独特的奇碳或偶碳模式. 检出的8种C_{2n}支链烷烃和长链环烷烃在沉积剖面上具有完全一致的丰度变化, 表明它们来源的一致性. 同时这两类化合物与藻类和细菌来源的短链奇碳正构烷烃(<C_{20})、3-甲基烷烃、藿烯、多不饱和脂肪酸、植醇、甾醇、以及长链烷基二醇在剖面上具有相似的丰度变化; 而与高等植物来源的长链奇碳正构烷烃具有一定的丰度变化差异, 这表明C_{2n}化合物和长链环烷烃可能与水体中藻类和细菌的输入有关, 特别是低氧含量水体中改造藻类有机质的异养细菌, 这与抚仙湖独特的水体环境有关.

关键词
C_{2n}高支链烷
长链环烷烃
抚仙湖
生物标志物
藻类和细菌

含季碳原子的长链支链烷烃(C_{2n}支链烷烃, 英文缩写为 BAQCs)结构特殊, 类型多样, 主要包括 5,5-二乙基烷烃(A 系列)、6,6-二乙基烷烃(B 系列)、5-丁基,5-乙基-烷烃(C 系列)、以及 6-丁基,6-乙基烷烃(D 系列), 其中 A 系列化合物含量最高, 检出报道也最为广泛[1]. C_{2n}支链烷烃化合物最早出现于距今 2~2.2 Ga 的古元古代俄罗斯 Shungit 组煤样以及中元古代澳大利亚 Barney Creek 组(1.64 Ga)和 Mount Isa 组(1.5~1.6 Ga)沉积物中[2,3], 在其后的新元古代至全新世的地质样品以及现代沉积物样品中该类化合物均有检出[4], 如新元古代澳大利亚 Tanana 组的埃迪亚加拉沉积物[5]、全新世的蓝藻藻席[6,7]、南极土壤沉积物[8]、绿藻藻质素的热解产物[9]等, 尤其是在中生代森诺曼阶和土仑阶的黑色页岩中检出了 12 个系列的C_{2n}化合物, 不但包括丰富的 A~D 系列化合物, 还有许多其他结构的 C_{2n}化合物被发现, 如 3,3-二乙基烷烃, 3-乙基,3-甲基烷烃, 5-乙基,5-甲基烷烃等[10]. 由于生物体中难以检测到 C_{2n}支链烷烃, 而在聚乙烯塑料中能检测到 C_{2n}化合物[11,12], 因此对于该类化合物的起源存在争议. 一种观点认为该类化合物主要来自于样品储藏过程中的塑料污染[13], 而另外一种观点则倾向于其生物来源, 但是具体的母源仍无定论, 包括与氮和硫循环有关的可以利用水体氧化还原梯度的细菌[1]、非光合嗜热细菌、硫化物氧化菌[4,14]、异养细菌(*Norcardia opaca*)[15]、蓝细菌[5,6]、绿藻[9]等. 已有的研究表明 C_{2n}支链烷烃可用于指示氧化还原作用过渡带的弱氧化环境[4], 并应用于沉积古环境重建[14]. 我国科学家在古湖泊沉积(距今 3.96~1.78 万年)以及现代土壤中均检出了 C_{2n} 化合物, 并认为该类化合物为生物母源[16,17], 如菌藻类[17], 且该类化

引用格式: 张永东, 苏雅玲, 刘正文, 等. 抚仙湖近现代沉积物中长链支链烷烃和环烷烃的检出及可能的环境意义. 科学通报, 2014, 59: 656–667
英文版见: Zhang Y D, Su Y L, Liu Z W, et al. Long-chain branched/cyclic alkanes in recent sediment of Lake Fuxian and their environmental implications. Chin Sci Bull, 2014, 59, doi: 10.1007/s11434-014-0159-z

合物的分布可用于指示古气候和古环境演化[16,17].

长链环状烃类主要包括长链环己烷和长链环戊烷, 前者检出报道相对较多, 被认为来自于浮游植物和细菌脂肪酸的转化[5,18~20], 包括藻类[20]、黏球形藻(*Gloeocapsomorpha prisca*)[21]、嗜酸细菌(*Bacillus acidocaldanus*)[2,22]、蓝细菌[5]、以及能利用水体氧化还原梯度的硫化物氧化菌[23]. 长链环戊烷的检出频率较低, 且往往与长链环己烷同时出现, 如 Rundle 组页岩、白垩纪黑色页岩、海底热液口、蓝藻席、南极土壤沉积物[8,10,18,23,24], 表明它们可能具有相同的来源. 另外, 在许多样品中[2,3,5,8~10,23~25]长链环烷烃类与 C_{2n} 化合物同时出现指示了其相同或相似的母源特征, 而塑料来源的可能性[12]显然限制了该类化合物在古环境和古生态研究中的应用.

湖泊沉积中的有机质常用于重建湖泊生态系统和区域环境演变, 利用的主要分子指标为脂肪酸类、醇类和正构烷烃类化合物[26,27], 而支链和环烷烃类化合物在近现代湖泊沉积物中检出和应用较少. 本次研究在抚仙湖近现代沉积柱样中检出了高丰度的 C_{2n} 支链烷烃和长链环烷烃, 共 10 个系列化合物, 每一个系列中的烃类都表现为异常的奇碳或偶碳分布模式, 指示了其来源的特殊性, 如某些细菌类或者塑料污染物输入. 由于沉积剖面上有机质的丰度变化是判断其来源的重要手段[28], 本次研究对检出的长链支链环烷烃类化合物进行了定量, 通过比较该类化合物与沉积剖面上不易受污染影响的 TOC、生物硅、以及酸类、醇类生物标志物的丰度变化, 并结合该类化合物的分布特征, 对其可能的生物母源和生物地球化学意义进行了初步的分析.

1 样品采集和分析

抚仙湖位于云南省玉溪市, 海拔 1721 m, 南北长 31.5 km, 东西向平均宽度 6.7 km, 水域面积 212 km^2, 平均水深 89.7 m, 最深处可达 155 m, 水资源蕴藏量 190×10^8 m^3, 是中国最深的淡水湖之一[29]. 20 世纪 80 年代抚仙湖为典型的寡营养湖泊, 水质达到 I 类水标准, 在随后的 20 多年中, 抚仙湖的营养水平逐渐升高, 但依然属于寡营养湖泊, 水体中总氮含量为 140 μg L^{-1}, 总磷含量为 17 μg L^{-1}[30]. 浮游植物为抚仙湖主要的初级生产者, 目前主要为绿藻, 其次为蓝藻、硅藻和甲藻[31]. 2012 年 10 月在抚仙湖北部靠近湖中心的深水区(图1(a), 24°35′0.92″N, 102°55′33.4″E)以 Kajak 重锤采样器采得一段沉积柱样, 柱长约 24 cm, 直径 58 mm. 样品采集点的水深约 120 m, 采样时水体存在着明显的温度分层, 分层水体上下两部分存在显著的氧含量差异(图1(b)). 用于钻取样品的有机玻璃柱出水时泥水界面上部水体清澈, 下部的沉积物表层无扰动, 取芯效果良好. 泥柱呈深黑色, 质地均匀, 无生物扰动迹象. 本次研究的采样位置与 Zeng 等人[32]在抚仙湖采样点 FB, 以及王小雷等人[33]在抚仙湖的采样点 F2 的位置接近(图1(a)). 由于抚仙湖水域面积大、湖水深, 且以上研究采样点位置接近且远离湖岸, 因此可以粗略认为它们具有相似的沉积速率. 利用 FB 柱状样(31 cm)和 F2 柱状样(26 cm)的定年数据, 并结合 Liu 等人[30]对抚仙湖南部沉积柱样的定年数据, 本次分析的 24 cm 长的沉积物样品代表的抚仙湖沉积年龄超过了 100 年.

沉积物柱状样现场切割(1 cm 切样)后得到 24 个样品, 按照深度编号为 0-1, 1-2, 直到 23-24, 其中 7-8 样在可溶有机质皂化过程中毁坏. 样品带回实验室后冻干以玛瑙研钵磨至 100 目备用. 取少量样品酸化处理后通过元素分析仪测定总有机碳(TOC)、总氮(TN)含量, 通过元素分析仪-同位素质谱仪测定稳定同位素比值($\delta^{13}C_{TOC}$ 和 $\delta^{15}N$). 生物硅(BSi)通过碳酸钠提取后以 ICP-AES 测定. 另取约 10 g 样品(抽提前加入适量的氘代 *n*-C_{24} 烷烃、十三烷醇和十九烷酸作为内标)以 9∶1 的二氯甲烷:甲醇进行索氏抽提 72 h. 按照姜磊等人[34]提供的可溶有机质处理方法, 抽提得到的有机质以 5%的 KOH/CH_3OH 溶液 70℃皂化回流 2 h, 以正己烷提取得到中性有机质, 酸化后再以正己烷提取酸性有机质. 中性组分以硅胶层析柱分离为 2 个组分: 脂肪烃(以正己烷洗脱)、芳香烃和醇类组分(以 9∶1 的二氯甲烷:甲醇洗脱), 后者上机前以 BSTFA 试剂进行衍生化处理. 酸性组分以三氟化硼甲醇溶液衍生化后进行仪器分析.

脂肪烃组分、脂肪酸组分以及芳香烃醇类组分分别通过连有 Agilent7890A 气相色谱的 Agilent5975 质谱仪进行 GC-MS 分析. 气相色谱分离通过 DB-5 毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm)进行. 脂肪烃分析时的升温程序为 80℃始温, 恒温 2 min, 然后以每分钟 3℃升到 300℃, 保留 30 min. 脂肪酸组分升温程序为 80℃始温, 恒温 2 min, 然后以每分钟 4℃升到 290℃, 保留 15 min. 芳香烃和醇类组分升温程序为 80℃始温, 恒温 2 min, 然后以每分钟 6℃升到 220℃, 再以

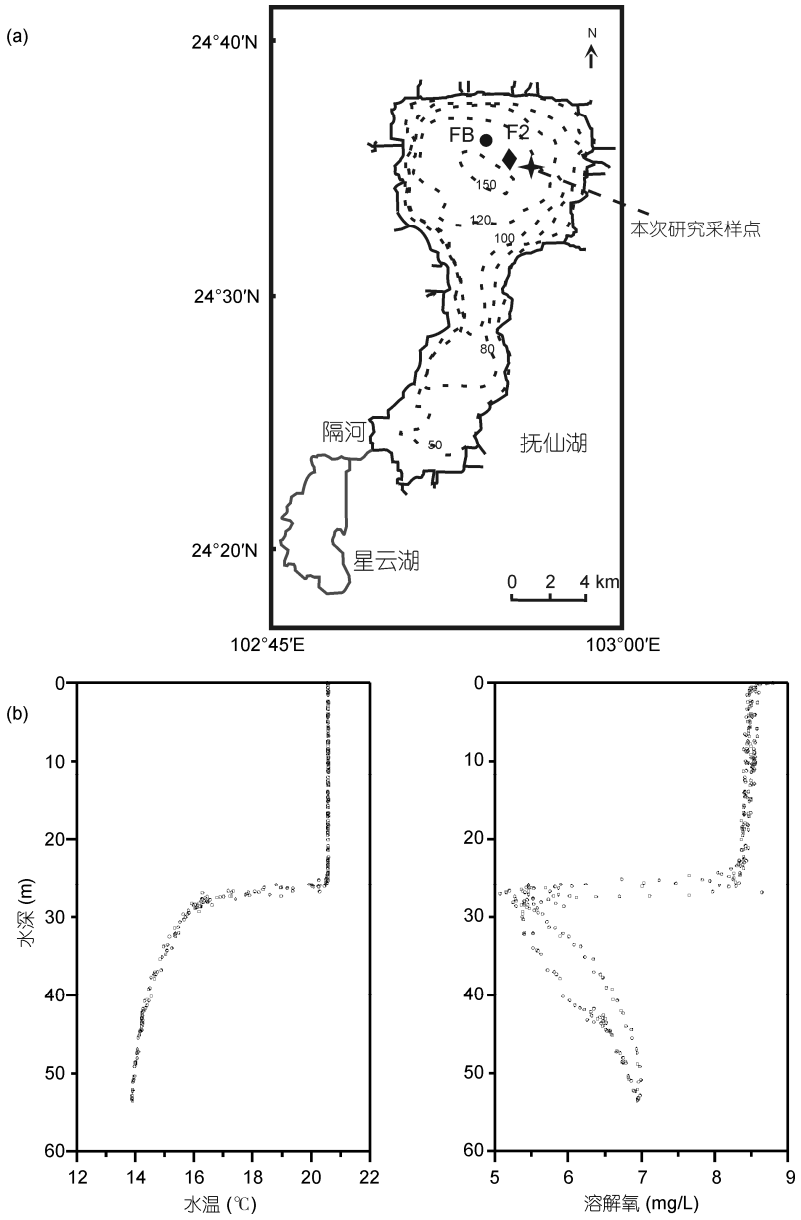

图 1 抚仙湖的位置、形态和采样点分布(a)以及水体柱温度和含氧量的变化(b)

(a)中 FB 为 Zeng 等人[32]在抚仙湖采样点, F2 为王小雷等人[33]在抚仙湖的采样点

每分钟 3℃升到 250℃, 最后以每分钟 2℃升到 310℃, 保留 15 min. 氦气为载气, 流速为 1 mL min^{-1}. 离子源温度为 250℃, EI 模式, 70 eV, 扫描方式为全扫描.

2 结果与讨论

2.1 沉积物总有机质的地球化学特征及长链支链环烷烃的检出

抚仙湖的近现代沉积物柱样中有机碳含量较低, 除最上层 4 个样品外, TOC 丰度均在 1%以下(图 2), 这与抚仙湖寡营养的水体环境相一致. 表层样品高的有机碳含量一方面反映了较低程度的有机质成岩改造作用, 另一方面反映了近 20 年来抚仙湖水体急剧增加的富营养化水平[31,35]. 总氮(TN)含量与 TOC 具有一致的变化趋势, 也表现为最上层 4 个样品高的 TN 含量, 而其余样品的 TN 值则处于 0.1%左右. 有机质的 C/N 比处于 8~11 之间, 表明藻类和细菌是沉积有机质的主要来源[26,27], 这与现代抚仙湖生态调

查中水生植物只占水体面积 0.1%的结论相一致[35]. 沉积物中总有机碳的同位素值($\delta^{13}C_{TOC}$)处于–25.5‰~–28.1‰之间, 符合藻类和细菌的母源特征, 最上层 2 个样品$\delta^{13}C_{TOC}$值明显降低可能与陆源有机质输入增强有关. 沉积物中总氮的同位素值($\delta^{15}N$)最高只有 4.1‰, 可能与水体中藻类的低生产力以及蓝细菌等固氮细菌的贡献有关[35,36]. 生物硅(BSi)可以指示硅藻的生产力变化, 在以硅藻为主体的生态系统中, 生物硅丰度也可用于表征湖泊的初级生产力[37]. 如图 2 所示, 生物硅丰度在表层 3 个样品中含量升高, 反映了硅藻的高生产力和水体 20 世纪 90 年代以来的快速富营养化, 但生物硅丰度与 TOC 变化并不完全一致, 这与硅藻在抚仙湖浮游植物中所占的相对较低的比例有关[35].

抚仙湖沉积物中的可溶有机质包含有丰富的脂肪酸和醇类化合物, 可用于指示沉积有机质的生物母源以及区域环境变化(图 3). 而在脂肪烃组分中除了常见的正构烷烃、藿烯、藿烷类外, 还检出了一系列支链和环烷烃类化合物(图 4), 既有常见的 3-甲基支链烷烃, 也包括一系列少见的高支链烷烃和环烷

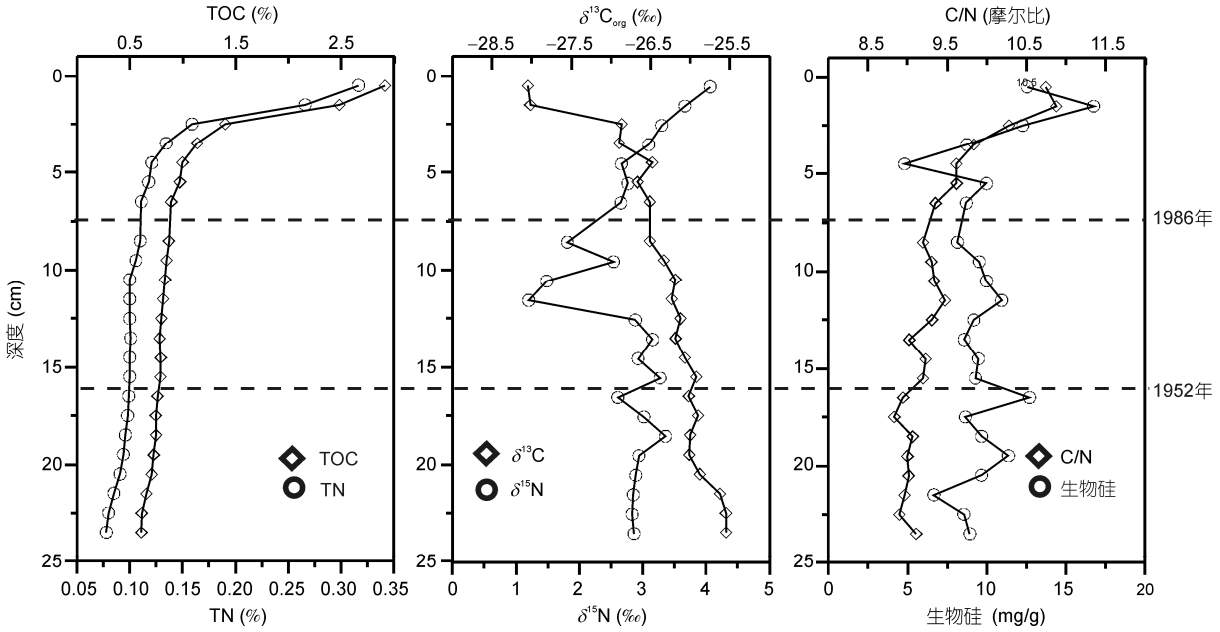

图 2　沉积物中总有机质和生物硅的地球化学特征

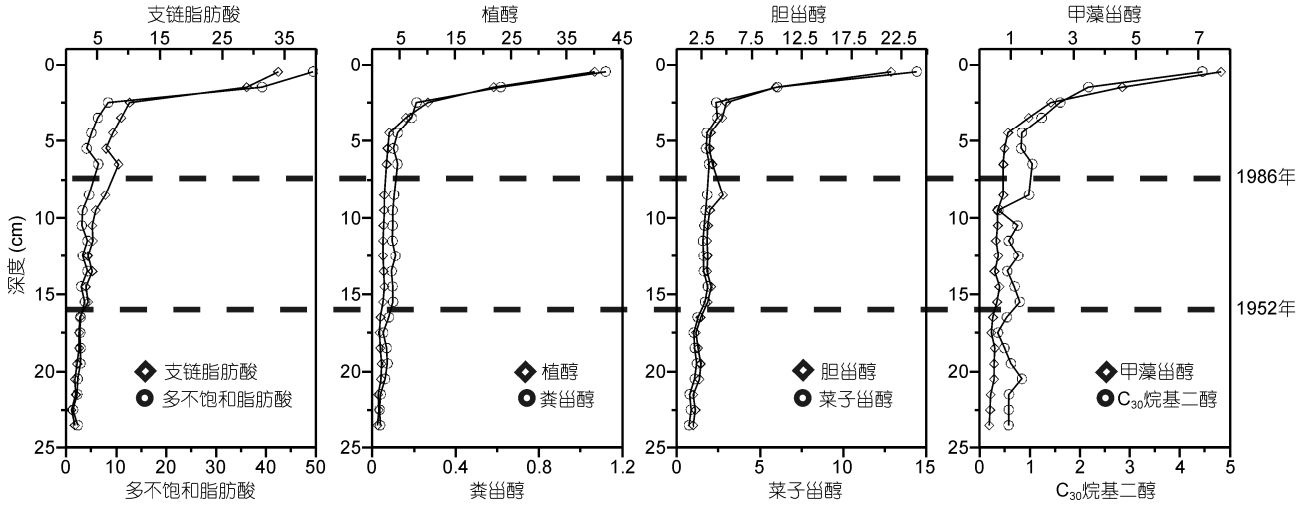

图 3　脂肪酸和醇类生物标志物在沉积剖面上的丰度变化(μg g^{-1} 沉积物)

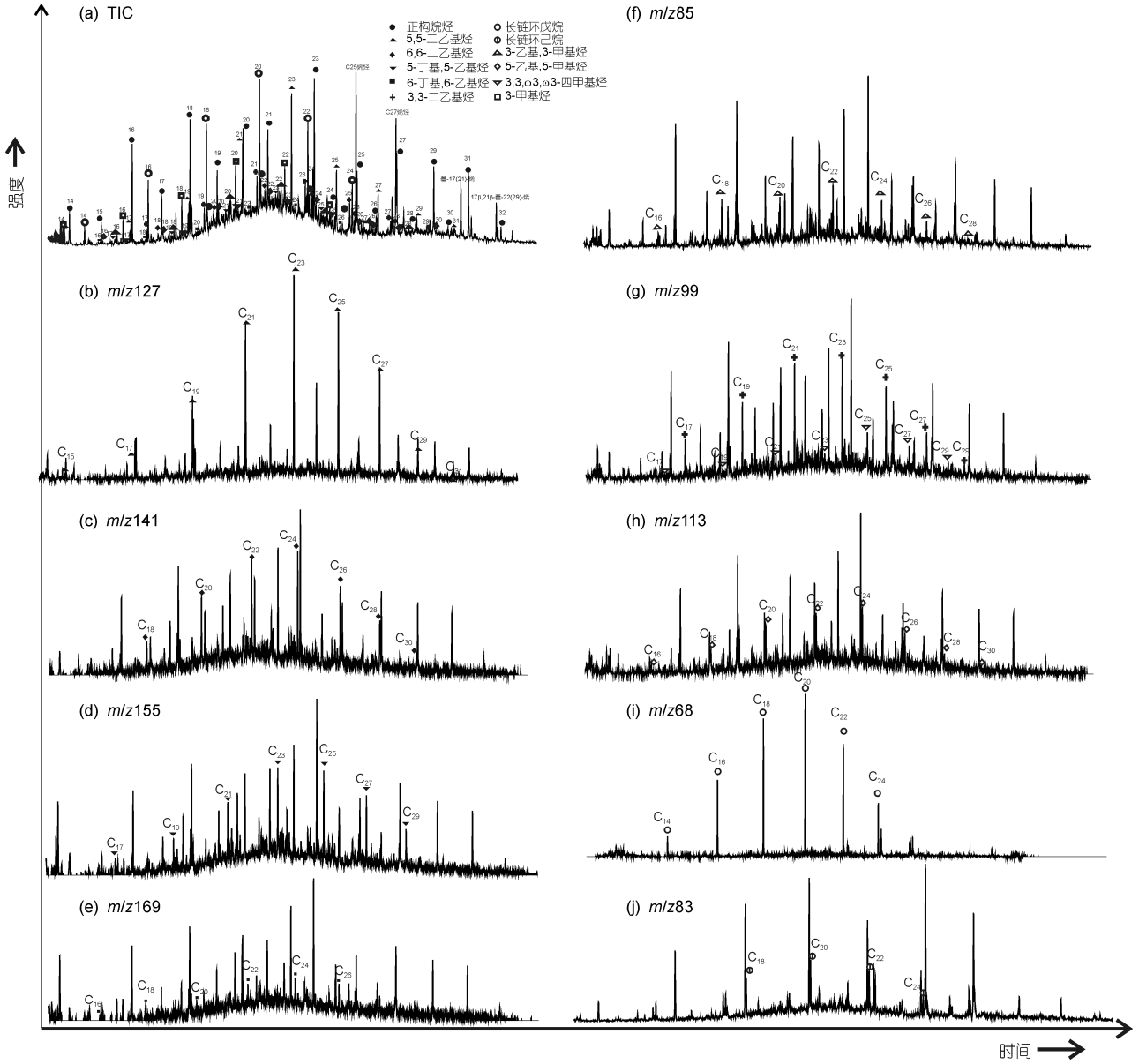

图 4 抚仙湖表层沉积物(1~2 cm 深度)脂肪烃组分的 GC-MS 分析

(a) 脂肪烃组分的总离子流图; (b)~(j) 脂肪烃组分中各类长链支链环烷烃的质量色谱图

烃, 其质谱如图 5 所示. 通过与发表的支链环烷烃进行色谱洗脱特征以及质谱图的比较[10,23], 初步将本次研究中检测到的支链环烷烃类鉴定为 5,5-二乙基烃(A 系列)、6,6-二乙基烃(B 系列)、5-丁基,5-乙基烃(C 系列)、6-丁基,6-乙基烃(D 系列)、3,3-二乙基烃、3-乙基,3-甲基烃、5-乙基,5-甲基烃、3,3,ω3,ω3-四甲基烃、长链环戊烷和长链环己烷烃系列. 在质谱分析中, C_{2n} 化合物由于存在季碳原子, 极易在季碳原子处发生α断裂, 从而形成特征离子峰, 如 5,5-二乙基烃出现 *m/z* 127 特征峰, 而由于含季碳正离子碎片的氢重排, 失去 1 个氢也可形成 *m/z* 126 峰. 此外, 季碳原子处包含 2 个乙基和 1 个丁基, 断裂后可形成强度相对较高的$[M-29]^+$, 和强度相对较弱的$[M-57]^+$特征峰. 同理, 6,6-二乙基烃出现 *m/z* 141 特征峰, 季碳原子处有 2 个乙基和 1 个戊基, 断裂后可形成的$[M-29]^+$和$[M-71]^+$. 5-丁基, 5-乙基烃出现 *m/z* 155 特征峰, 季碳处包含 1 个乙基和 2 个丁基, 断裂后可形成的$[M-29]^+$和强度相对较高的$[M-57]^+$. 6-丁基,6-乙基烃表现为特征性的 *m/z* 169 峰, 季碳处包含 1 个戊基、一个丁基和一个乙基, 断裂后可形成$[M-71]^+$, $[M-57]^+$和$[M-29]^+$特征峰. 3,3-二乙基

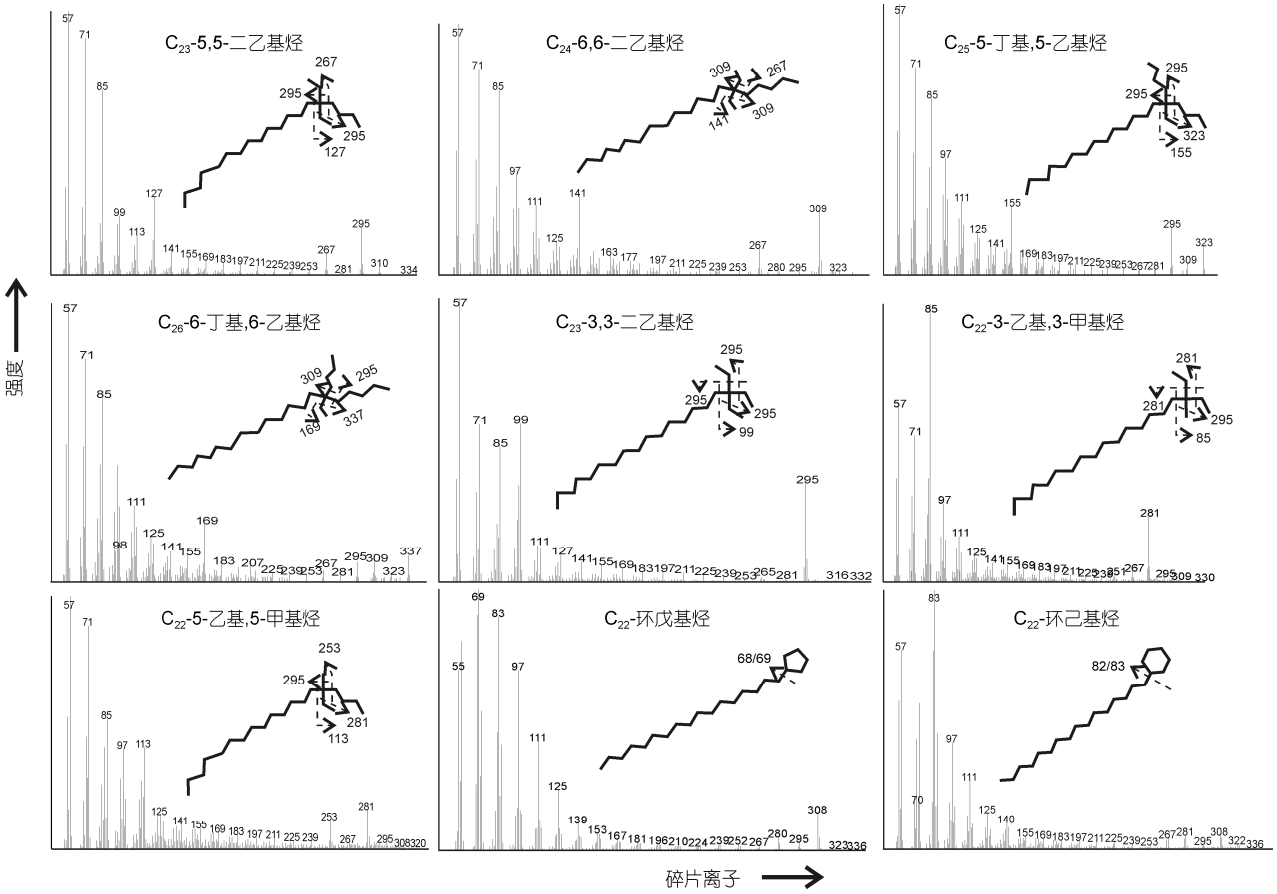

图 5　沉积物中部分长链支链环烷烃化合物的质谱和化学结构图

烃表现为特征性的 *m/z* 98, 99 峰, 季碳处包括 3 个乙基, 断裂后得到高强度的[M-29]$^+$特征峰. 3-乙基,3-甲基烃表现为特征性的 *m/z* 84, 85 峰, 季碳处具有 2 个乙基和 1 个甲基, 断裂后形成较强的[M-29]$^+$和较弱的[M-15]$^+$特征峰. 5-乙基,5-甲基烃表现为特征性的 *m/z* 112, 113 峰, 季碳处具有 1 个丁基、1 个乙基和 1 个甲基, 断裂后形成弱的[M-15]$^+$ 和相对较强的[M-29]$^+$和[M-57]$^+$特征峰. 3,3,ω3,ω3-四甲基烃的特征碎片离子与 3,3-二乙基烃较为相似, 表现为 *m/z* 99 和[M-29]$^+$特征峰, 但保留时间远早于 3,3-二乙基烃. 长链环戊烷的质谱类似于单烯烃, 具有分子离子峰, [M-28]$^+$峰, 以及环戊烷离子 *m/z* 69 和氢转移形成的 *m/z* 68. 长链环己烷具有基峰 *m/z* 83, 环己基基团形成的 *m/z* 82, 以及分子离子峰和烷基链断裂产生的其他小的离子峰.

2.2　沉积物中长链支链环烷烃的分布特征及丰度变化

抚仙湖沉积物中的 C_{2n} 支链烷烃和长链环烷烃具有非常鲜明的分布特征, 10 个系列的化合物每一系列都只有奇碳或者偶碳分布(图 4(b)~(j)). 检出的 5,5-二乙基烃类只包含奇碳化合物, 碳数范围 15~31, 以 C_{23} 化合物丰度最高, C_{21} 和 C_{25} 化合物次之(图 4(b)). 6,6-二乙基烃类为偶碳数分布, 碳数范围 18~30, 以 C_{22} 化合物丰度最高, 其次为 C_{20} 和 C_{24} 化合物(图 4(c)). 5-丁基,5-乙基烃类为奇碳数分布, 碳数范围 17~29, 以 C_{21} 至 C_{27} 化合物为主(图 4(d)). 6-丁基,6-乙基烃类为偶碳数分布, 碳数范围 16~26, 以 C_{24} 和 C_{26} 化合物为主(图 4(e)). 3-乙基,3-甲基烃类为偶碳数分布, 碳数范围 16~28, 以 C_{18}, C_{20}, C_{22} 化合物为主(图 4(f)). 3,3-二乙基烃类为奇碳数分布, 碳数范围 15~29, 以 C_{19}~C_{25} 化合物为主(图 4(g)). 5-乙基,5-甲基烃类为偶碳数分布, 碳数范围 16~30, 以 C_{22} 和 C_{24} 化合物为优势分布(图 4(h)). 3,3,ω3,ω3 四甲基烃为奇碳数分布, 碳数范围 17~29, 以 C_{25} 化合物为优势分布(图 4(g)). 长链环戊烷和长链环己烷均为偶碳数分布, 前者碳数范围 14~24, 以 C_{20} 化合物为主, 后者碳

数范围 18~24, 也以 C_{20} 化合物为主(图 4(i)~(j)). 另外, 3-甲基支链烷烃也只有偶碳分布, 其碳数分布范围 14~28, 以 C_{18}, C_{20} 和 C_{22} 化合物为主(图 4(a)). 长链支链环烷烃类, 如 3,3-二乙基烃等, 其包含的不同碳数化合物的相对丰度在沉积剖面上存在变化, 但总体上 C_{2n} 化合物以中等碳数化合物(C_{19}~C_{25})占优势, 而长链环烷烃以中低碳数化合物为主(图 4). C_{2n} 化合物和长链环烷烃独特的奇偶分布模式符合生物合成特征[16,17]. 在沉积剖面上同一系列支链环烷烃不同碳数化合物相对丰度的差异可能与环境变化下生物合成化合物的种类和数量存在变化有关[38]. 各系列 C_{2n} 支链烷烃均以中等碳数化合物占优势, 表明它们可能存在相同的来源.

本次研究对各支链环烷烃中多种碳数化合物进行丰度求和来表征不同系列支链环烷烃在沉积剖面上的丰度变化. 与先前的大量研究相一致, 本次研究检出的 C_{2n} 化合物中 5,5-二乙基烃的丰度最高, 在最表层样品中其含量高达 10.3 μg g^{-1} 沉积物, 其次为 3,3-二乙基烃类和 3-乙基,3-甲基烃类化合物, 其最高丰度分别为 4.82 和 3.13 μg g^{-1} 沉积物, 而 3,3,ω3,ω3-四甲基烃类和 6-丁基,6-乙基烃类的含量最低, 最高丰度只有 1.03 和 0.53 μg g^{-1} 沉积物. 长链环戊烷在沉积物中的含量高于 5,5-二乙基烃, 在表层样品中可达 13.4 μg g^{-1} 沉积物(图 6). 虽然各类长链支链环烷烃在沉积剖面上存在明显的丰度差异, 但其丰度变化趋势却极为一致, 再加上该类化合物独特的结构和分布特征, 表明其来源的一致性. 比较 C_{2n} 化合物或者长链环烷烃与各类生物标志物在沉积剖面上的分布, 如藻类来源的多不饱和脂肪酸(PUFA)、植醇(phytol)、胆甾醇(cholesterol)、菜子甾醇(brassicasterol)、甲藻甾醇(dinosterol)、C_{30} 长链烷基二醇, 废水来源的粪甾醇(coprostanol)(图 3), 藻类和细菌来源的短链奇碳数正构烷烃, 高等植物来源的长链和中等碳数的正构烷烃, 细菌来源的藿烯、ββ-藿烷, 以及化石燃料等古老有机质来源的地质构型αβ-藿烷(图 6)[39~43], 虽然各类化合物在沉积物中丰度差异巨大, 但在剖面上具有相似的丰度变化, 表现在 16~24 cm 层位出现低丰度, 8~16 cm 层位丰度的小幅升高, 以及 0~7 cm 层位丰度的明显升高, 尤其是表层 0~3 cm 的沉积物中上述各类化合物均表现为极高的丰度. 生物标志物丰度变化所反映的湖泊生态和环境演变在总有机质和生物硅参数上也有所反映. 例如, TOC/TN 值在 16~24 cm 层位最低, 8~16 cm 层位小幅升高, 而 0~7 cm 层位该比值最高. TOC 在 0~7 cm 层位也有非常明显的升高. 此外, 生物硅丰度在 0~3 cm 层位也有非常高的丰度. 依照 Zeng 等人[32]对抚仙湖北部沉积物的 ^{137}Cs 定年结果推算, 本次研究的沉积物 16.5 cm 处对应的沉积年龄为 1952 a. 依照王小雷利用 ^{210}Pb 得到的定年结果, 16 cm 处对应的沉积年龄约为 1954 a, 8 cm 处对应的年代为 1986 a(私人交流), 因此 16~24 cm 层位对应的时期, 抚仙湖流域人类活动程度较低, 对自然环境改造较弱. 因此该时期废水、化石燃料等古老有机质以及陆源有机质的输入均为低值, 表现为低的粪甾醇、C_{29}αβ-藿烷、长链奇碳正构烷烃含量以及低的 TOC/TN 值. 由于外源物质输入较低, 湖泊水体中营养物质缺乏, 导致低的水体初级生产力, 表现为藻类和细菌生物标志物的低丰度. 8~16 cm 沉积物对应第二次国内战争结束至改革开放前的时期, 此时抚仙湖流域人口增加, 人类活动增强, 如隔河开凿、“农田改造”运动、“大跃进”运动等[33], 导致废水、化石来源有机质和陆源有机质输入的增加, 同时引起水体营养物质输入的增加和水体生产力的升高, 表现为各类生物标志物含量以及 TOC/TN 值的小幅增加. 而 0~7 cm 层位对应的是 20 世纪 80 年代以来的时期, 此时抚仙湖流域人口大量增加, 经济快速发展, 人类对自然环境的改造前所未有的增强, 表现在各类物质, 如废水、化石来源有机质、陆源有机质以及营养物质向湖泊的大量输入, 导致水体出现较为快速的富营养化和水体初级生产力的上升. 表现在沉积记录上则是各类生物标志物的大幅升高, 以及 TOC 和生物硅等的高值, 但相对高的陆源物质输入引起 TOC/TN 值的进一步升高. 表层 3 个沉积物样中藻类和细菌生物标志物含量的异常高值除了与该时期高的水体生产力有关外, 还与该层位沉积有机质较低的成岩变化有关[41,42]. C_{2n} 化合物和长链环烷烃与内源藻类生物标志物和外源输入有机质的生物标志物均具有相似的剖面丰度变化, 因此仅仅通过沉积剖面丰度变化的比较难以确定 C_{2n} 化合物和长链环烷烃的准确来源. 本次研究中 TOC 虽然主要来自于藻类和细菌的贡献, 但是由于抚仙湖水体营养浓度低, 水体中藻类和细菌的生产力主要受控于外源营养物质的输入[27], 因此 TOC 丰度与陆源有机质输入指标在沉积剖面上也具有相似的变化. C_{2n} 化合物和长链环烷烃与 TOC 在沉积剖面上相似的丰度变化表明该

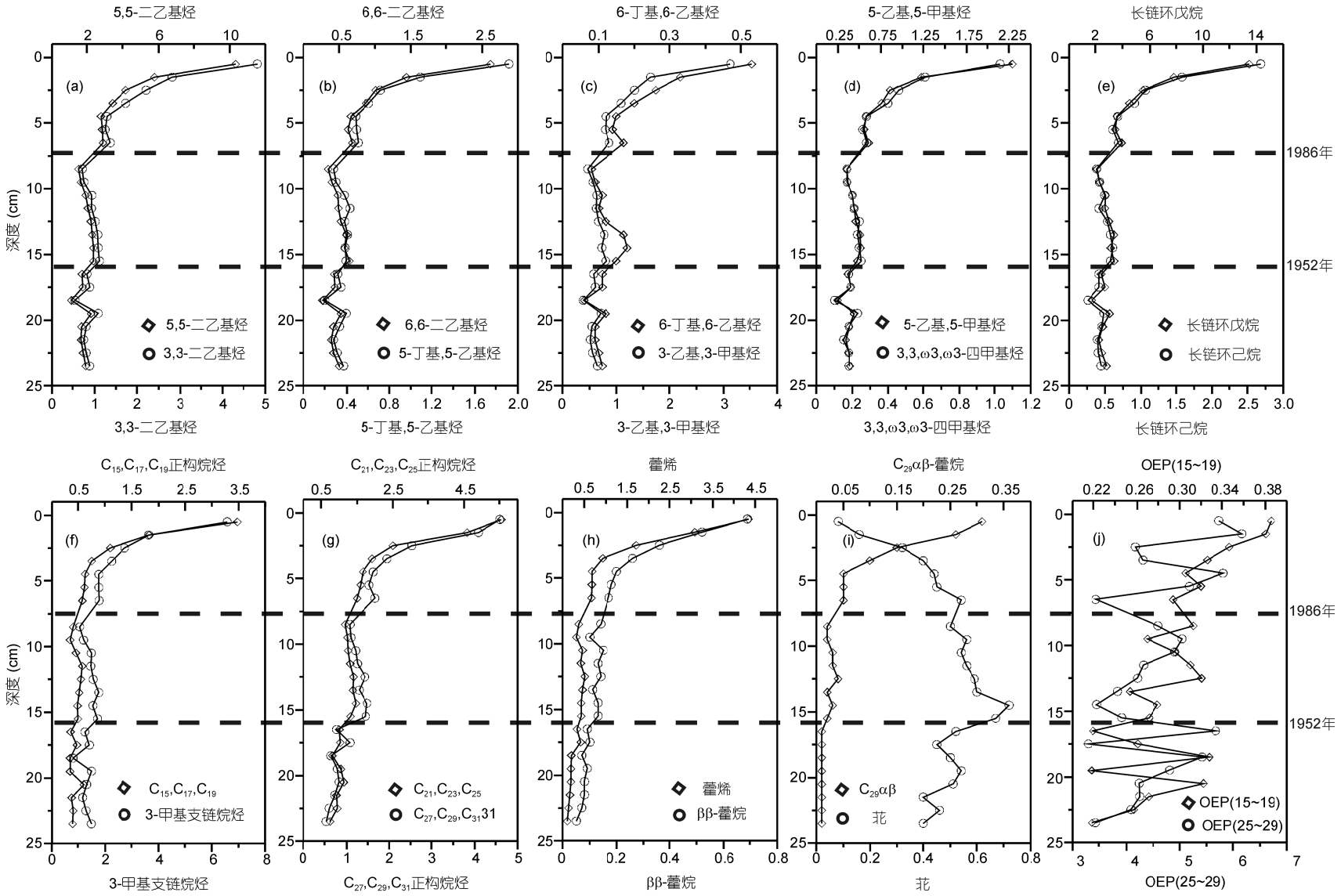

图 6　沉积物剖面上烃类丰度(μg g^{-1} 沉积物)和正构烷烃奇偶优势变化

类化合物的丰度受控于水体初级生产力或者引起水体初级生产力变化的地球化学过程.

2.3 沉积物中长链支链环烷烃的来源及生物地球化学意义

样品中检出的长链支链环烷烃类的可能来源包括: 内源藻类和细菌输入, 外源高等植物、细菌、沉积有机质风化产物、化石燃料和废水输入, 湖泊沉积物中有机质的生成转化, 样品储存以及实验过程中的污染. 首先, 实验过程中的污染来源可以排除, 因为在空白样品中未检出该类化合物, 且该类化合物并非来自于实验室污染已经得到了许多实验室的证实. 其次, 该类样品来自于塑料制品污染的可能性也可以排除. 因为塑料制品污染或者导致该类化合物在所有样品中表现出相同或者相近的丰度, 或者出现随机的丰度变化, 因此难以在沉积剖面上表现出规律性的丰度变化, 且该类分子在沉积剖面上的丰度变化规律与其他不受塑料污染影响的参数, 如多不饱和脂肪酸、甾醇、长链烷基二醇、植醇化合物丰度, 以及 TOC 和生物硅丰度等具有一致性, 因此本次检出的长链支链环烷烃并非来自于污染. 此外, 本次研究的样品中未检出 DEHP 和 DOA 塑料添加剂、抗氧化剂以及其他常见的塑料来源污染物[44], 这也支持本次研究中检出的长链支链环烷烃并非塑料污染的结论. 第三, 长链支链环烷烃不可能来自于沉积物中有机质的生成转化. 芘被认为来自于沉积有机质在成岩过程中的生成转化[45], 其丰度总体上遵循沿剖面向下逐渐变高的规律(图 7(i)), 显然这与长链支链环烷烃类在沉积剖面上的丰度变化相反. 最后, 长链支链环烷烃类也不可能来自于高等植物、沉积有机质风化产物、化石燃料以及废水输入. 高等植物来源的有机分子已有较为深入的研究, 但目前尚未有检出长链支链环烷烃的报道. 人类废水中也未检出长链支链环烷烃, 且该类化合物常检出于不受人类活动影响的环境, 如全新世之前的样品. 而沉积有机质剥蚀产物和化石燃料虽然对湖泊沉积物有贡献, 但是 $C_{29}\alpha\beta$-藿烷在沉积物中的低丰度(图 6(i))表明该类有机质对湖泊沉积物的贡献较弱, 这一特点也反映在正构烷烃的分布上, 如图 6(j)所示, 正构烷烃高碳部分极度富集奇碳化合物(高 OEP(25~29)值), 这符合生物来源特征. 显然弱的沉积有机质和化石燃料输入不可能导致沉积物中出现高丰度的长链支链环烷烃. 因此本次研究中检出的长链支链环烷烃为生物输入, 包括土壤中的细菌, 湖泊中的藻类和细菌, 这与 C_{2n} 化合物为生物母源, 其相对丰度受环境和气候控制的结论是一致的[16,17]. 比较长链支链烷烃中最常见的 5,5-二乙基烃与其他来自于藻类和细菌的生物标志物在沉积剖面上的丰度变化, 显示出明显的相关性(图 7). 其中甾醇类组分中的甲藻甾醇与 5,5-二乙基烃的相关指数 R^2 达到了 0.96, 而多不饱和脂肪酸和支链脂肪酸与 5,5-二乙基烃的相关指数 R^2 均为 0.88. 由于多不饱和脂肪酸与甲藻甾醇均来自于藻类[43], 因此多不饱和脂肪酸与 5,5-二乙基烃相对较低的相关性可能与该类化合物在沉积物中极易降解有关[43,46]. 相对

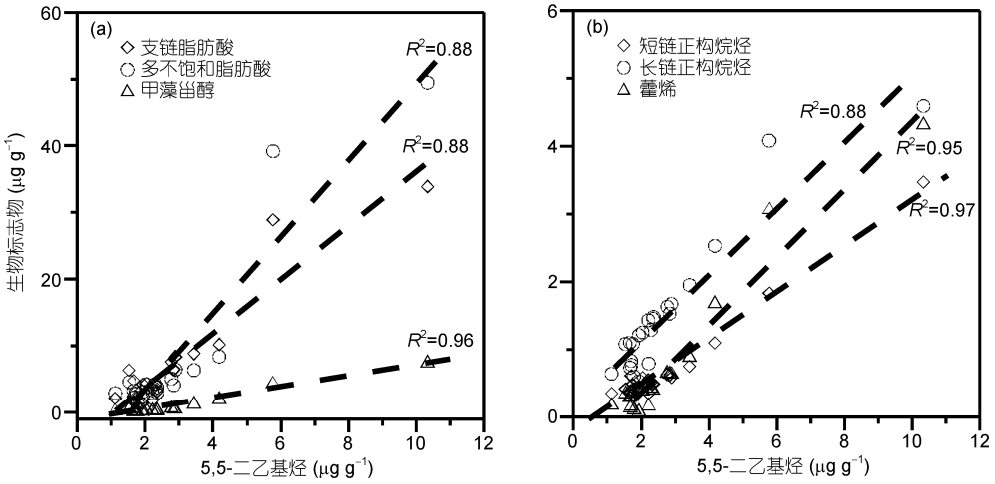

图 7 沉积物中 5,5-二乙基烃与其他生物标志物丰度变化的相关性

样品数 n=23

于脂肪酸和醇类组分, 脂肪烃组分受生物降解改造的程度较弱[41], 5,5-二乙基烃与短链奇碳正构烷烃的相关指数最高, R^2 达到了 0.97, 与藿烯的相关指数 R^2 达到了 0.95, 而与长链奇碳正构烷烃的相关指数 R^2 为 0.88. 湖泊沉积物中的短链奇碳正构烷烃主要来自于藻类和光合细菌, 长链奇碳正构烷烃主要来自于高等植物[26], 而藿烯类则主要来自于蓝细菌以及其他细菌类[47,48]. 因此, 5,5-二乙基烃与藻类和细菌来源的多种生物标志物表现为良好的丰度相关性, 而与陆源植物生物标志物的丰度相关性略差.

长链支链烷烃与藻类和细菌等生物标志物强的丰度变化相关性表明该类化合物可能主要来自于水体中的生物输入, 包括藻类、蓝细菌、化学自养菌、或者是利用藻类有机质的异养细菌等. 其中藻类和蓝细菌作为长链支链环烷烃直接母源的可能性较低. 首先, 藻类和蓝细菌中提取出的有机分子已有相当程度的研究, 但检出上述两类化合物的报道非常稀少, 只有在绿藻藻质素热解产物中以及蓝细菌藻席中检出过上述化合物, 但不能排除细菌的输入[24]. 其次, 长链支链环烷烃中单个化合物的含量, 如 C_{23}-5,5-二乙基烃, 高于短链奇碳数正构烷烃中 n-C_{17} 的含量, 而后者往往是藻类和蓝细菌中最主要的烃类[49], 因此长链支链环烷烃相对于短链奇碳数正构烷烃的高丰度与两者均来自于藻类和蓝细菌输入不符. 第三, 藻类和蓝细菌产生的烃类往往以短链化合物为主, 而本次检出的长链支链烷烃以中等碳数化合物占优势, 这也与该类化合物的藻类和蓝细菌母源不相符合. 因此细菌类可能是本次研究中长链支链环烷烃的可能来源. 硫化物氧化菌[4]、利用氧化还原梯度细菌[1]和嗜热细菌等[14]化学自养菌不可能在抚仙湖水体环境中以高生物量的形式存在, 因为抚仙湖下部水体为弱氧化水体, 上部为含氧水体[50], 不存在氧化还原梯度, 且硫化物在含氧水体中难以存在. 本次研究中采集沉积物时也未发现存在硫化物气体的痕迹, 抚仙湖也不存在类似于深海热液口的环境, 因此也不会是嗜热细菌来源. 因此长链支链环烷烃的可能来源中[1,4~6,9,14~23], 只有异养细菌在抚仙湖水体中能以高生物量的形式存在. 首先, 抚仙湖是寡营养水体且具有很深的水体柱(最深处约 155 m), 因此藻类有机质从合成到进入沉积物的过程中在水体柱中滞留时间很长, 再加上寡营养导致初级有机质在水体柱中浓度较低, 因此会遭受广泛的细菌改造. 其次, 短链正构烷烃强烈的偶碳优势(低的 OEP(15~19)值)表明细菌对藻类有机质的强烈改造作用[51,52]. 第三, 抚仙湖的水体柱存在很长一段弱氧化环境, 在该环境下, 特别是氧化-弱氧化环境转换区特别适合细菌繁衍和有机质的降解[53], 如图 1(b)所示, 在水深 30 m 处存在温度分层, 同时该层位存在氧含量的大幅下降, 可能与该区域强烈的细菌活动有关. 临夏盆地古湖泊沉积物中的高丰度偶碳数短链烃也被认为来自于弱氧化-厌氧环境中的高生产力细菌[54]. Brown 和 Kenig[55]的研究发现, C_{2n} 长链支链化合物存在于弱氧化环境下沉积的灰绿色页岩中, 而消失于同一区域厌氧环境下沉积的黑色页岩中, 这也表明产生 C_{2n} 长链支链化合物的细菌主要繁衍于弱氧化环境. 由于异养细菌以藻类为物质和能量来源, 因此其生物量取决于藻类初级生产, 并表现为相似的丰度变化. 此外, 由于陆源输入有机质的生物标志物同样与长链支链环烷烃表现为近似的丰度变化, 且热带亚热带土壤中检出的 C_{2n} 长链支链化合物也表现为中等碳数优势, 因此本次研究中检出的长链支链环烷烃来自于土壤中该类物质输入的可能性也并不能排除. 综上所述, 本次研究中高丰度 C_{2n} 化合物和长链环烷烃可能来自于弱氧化环境中异常丰富的异养细菌的输入, 指示了细菌对初级有机质的强烈降解改造作用, 同时该类化合物的丰度变化也可以作为藻类等初级生产者生产力变化的代用指标.

3 结论

抚仙湖为寡营养的大型淡水深水湖, 水体中低的藻类生物量以及深的水体柱导致的低含量藻类有机质在水体中长时间滞留, 使得藻类来源的有机质遭受了极为强烈的降解改造, 特别是弱氧化水体柱中的异养细菌在这一过程中异常活跃, 表现在沉积记录中则是藻类来源烃类含量的降低以及细菌来源长链支链环烷烃类的异常高值. 因此地质体中高丰度含季碳原子支链烷烃和长链环烷烃类的检出指示了弱氧化环境中异养细菌的高丰度, 同时这类支链和环烷烃的丰度一定程度上可以表征水体初级生产力的变化.

致谢 感谢审稿人的宝贵意见和浙江大学孙永革教授的指导.

参考文献

1 Greenwood P F, Arouri K R, Logan G A, et al. Abundance and geochemical significance of C_{2n} dialkylalkanes and highly branched C_{3n} alkanes in diverse Meso- and Neoproterozoic sediments. Org Geochem, 2004, 35: 331–346

2 Mycke B, Michaelis W, Degens E T. Biomarkers in sedimentary sulfides of Precambrian age. Org Geochem, 1988, 13: 619–625

3 Logan G A, Hinman M C, Walter M R, et al. Biogeochemistry of the 1640 Ma McArthur River (HYC) lead-zinc ore and host sediments, Northern Territory, Australia. Geochim Cosmochim Acta, 2001, 65: 2317–2336

4 Kenig F, Simons D H, Crich D, et al. Branched aliphatic alkanes with quaternary substituted carbon atoms in modern and ancient geologic samples. Proc Natl Acad Sci USA, 2003, 100: 12554–12558

5 Aroui K, Conaghan P J, Walter M R, et al. Reconnaissance sedimentology and hydrocarbon biomarkers of Ediacarian microbial mats and acritarchs, lower Ungoolya Group, Officer Basin. Precambrian Res, 2000, 100: 235–280

6 Shiea J, Brassell S C, Ward D M. Mid chain branched mono- and dimethyl alkanes in hot spring cyanobacterial mats. Org Geochem, 1990, 15: 223–231

7 Kenig F, Sinninghe Damsté J S, Kock-van Dalen A C, et al. Occurrence and origin of mono-, di-, and trimethylalkanes in modern and Holocene cyanobacterial mats from Abu Dhabi, United Arab Emirates. Geochim Cosmochim Acta, 1995, 59: 2999–3015

8 Fang X, Simpson A J, Gregorich E G, et al. Chemical characterization of microbial-dominated soil organic matter in the Garwood Valley, Antarctica. Geochim Cosmochim Acta, 2010, 74: 6485–6498

9 Derenne S, Largeau C, Berkaloff C. First example of an algaenan yielding an aromatic-rich pyrolysate: Possible geochemical implications on marine kerogen formation. Org Geochem, 1996, 24: 617–627

10 Kenig F, Simons D H, Crich D, et al. Structure and distribution of branched aliphatic alkanes with quaternary carbon atoms in Cenomanian and Turonian black shales of Pasquia Hills (Saskatchewan, Canada). Org Geochem, 2005, 36: 117–138

11 Takahashi M, Satoh T, Toya T. Oligoethylenes in high pressure polyethylenes I identification of homologues. Polym Bull, 1980, 2: 215–220

12 Grossjean E, Logan G A. Incorporation of organic contaminants into geochemical samples and an assessment of potential sources: Examples from Geoscience Australia marine survey S282. Org Geochem, 2007, 38: 853–869

13 Brocks J J, Grosjean E, Logan G A. Assessing biomarker syngeneity using branched alkanes with quaternary carbon (BAQCs) and other plastic contaminants. Geochim Cosmochim Acta, 2008, 72: 871–888

14 Menor-Salván C, Tornos F, Fernández-Remolar D, et al. Association between catastrophic paleovegetation changes during Devonian-Carboniferous boundary and the formation of giant massive sulfide deposits. Earth Planet Sci Lett, 2010, 299: 398–408

15 Flaviano C, Berre F L, Derenne S, et al. First indications of the formation of kerogen amorphous fractions by selective preservation. Role of non-hydrolysable macromolecular constituents of Eubacterial cell walls. Org Geochem, 1994, 22: 759–771

16 白艳, 方小敏, 王永莉, 等. 现代土壤中含季碳支链烷烃的分布特征及环境意义. 科学通报, 2006, 51: 448–454

17 张虎才, 常凤琴, 李斌, 等. 柴达木察尔汗湖贝壳堤剖面长链支链烷烃及其古环境意义. 科学通报, 2007, 52: 707–714

18 Ingrain L L, Ellis J, Crisp P T, et al. Comparative study of oil shales and shale oils from the Mahogany Zone, Green River Formation (U.S.A.) and Kerosene Creek seam, Rundle Formation (Australia). Chem Geol, 1983, 38: 185–212

19 Rullkötter J, Meyers P A, Schaefer R G, et al. Oil generation in the Michigan basin: A biological marker and carbon isotope approach. Org Geochem, 1986, 10: 359–375

20 Fowler M G, Abolins P, Douglas A G. Monocyclic alkanes in Ordovician organic matter. Org Geochem, 1986, 10: 815–823

21 Reed J D, Illich H A, Horsfield B. Biochemical evolutionary significance of Ordovician oils and their sources. Org Geochem, 1986, 10: 347–358

22 Oshima M, Ariga T. ω-Cyclohexyl fatty acids in acidophilic bacteria. J Biol Chem, 1975, 256: 6963–6968

23 Simoneit B R T, Lein A Y, Peresypkin V I, et al. Composition and origin of hydrothermal petroleum and associated lipids in the sulfide deposits of the Rainbow Field (Mid-Atlantic Ridge at 36°N). Geochim Cosmochim Acta, 2004, 68: 2275–2294

24 Jungblut A D, Allen M A, Burns B P, et al. Lipid biomarker analysis of cyanobacteria-dominated microbial mats in meltwater ponds on the McMurdo Ice Shelf, Antarctica. Org Geochem, 2009, 40: 258–269

25 Ogihara S, Ishiwatari R. Unusual distribution of hydrocarbons in a hydrothermally altered phosphorite nodule from Kusu Basin, northern Kyushu, Japan. Org Geochem, 1998, 29: 155–161

26 Meyers P A, Ishiwatari R. Lacustrine organic geochemistry—an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. Org Geochem, 1993, 20: 867–900

27 Vreca P, Muri G. Changes in accumulation of organic matter and stable carbon and nitrogen isotopes in sediments of two Slovenian mountain lakes (Lake Ledvica and Lake Planina), induced by eutrophication changes. Limnol Oceanogr, 2006, 51: 781–790

28 Teranes J L, Bernasconi S M. Factors controlling $\delta^{13}C$ values of sedimentary carbon in hypertrophic Baldeggersee, Switzerland, and implications for interpreting isotope excursions in lake sedimentary records. Limnol Oceanogr, 2005, 50: 914–922

29 中国科学院南京地理与湖泊研究所. 抚仙湖. 北京: 海洋出版社, 1990. 1–317

30 Liu G M, Liu Z W, Li Y L, et al. Effects of fish introduction and eutrophication on the cladoceran community in Lake Fuxian, a deep oligotrophic lake in southwest China. J Paleolimnol, 2009, 42: 427–435

31 李荫玺, 刘红, 陆娅, 等. 抚仙湖富营养化初探. 湖泊科学, 2003, 15: 285–288

32 Zeng H A, Wu J L. Sedimentary records of heavy metal pollution in Fuxian Lake, Yunnan Province, China: Intensity, history, and sources. Pedosphere, 2009, 19: 562–569

33 王小雷, 杨浩, 丁兆运, 等. 云南抚仙湖近现代沉积速率变化研究. 地理学报, 2011, 66: 1551–1561

34 姜磊, 蔡春芳, 张永东, 等. 东胜铀矿床中发现硫酸盐还原菌和硫氧化菌类脂. 科学通报, 2012, 57: 1028–1036

35 侯长定. 抚仙湖富营养化现状、趋势及其原因分析. 云南环境科学, 2001, 20: 39–41

36 Wu J, Lin L, Gagan M K, et al. Organic matter stable isotope (δ13,δ15) response to historical eutrophication of Lake Taihu, China. Hydrobiologia, 2006, 563: 19–29

37 Tierney J E, Mayes M T, Meyer N, et al. Late-twentieth-century warming in Lake Tanganyika unprecedented since AD 500. Nat Geosci, 2010, 3: 422–425

38 张海生, 陆斗定, 于培松, 等. 西南极企鹅栖息地粪土层生物标志物记录和实测群落结构变化与ENSO 的响应. 中国科学: 地球科学, 2013, 43: 232–242

39 Pearson E J, Farrimond P, Juggins S. Lipid geochemistry of lake sediments from semi-arid Spain: Relationships with source inputs and environmental factors. Org Geochem, 2007, 38: 1169–1195

40 Peters K E, Walters C C, Moldowan J M. The Biomarker Guide. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2005

41 Lu Y, Meyers P A. Sediment lipid biomarkers as recorders of the contamination and cultural eutrophication of Lake Erie, 1909–2003. Org Geochem, 2009, 40: 912–921

42 Hodell D A, Schelske C L. Production, sedimentation, and isotopic composition of organic matter in Lake Ontario. Limnol Oceanogr, 1998, 43: 200–214

43 Hu J, Zhang G, Li K, et al. Increased eutrophication offshore Hong Kong, China during the past 75 years: Evidence from high-resolution sedimentary records. Mar Chem, 2008, 110: 7–17

44 Ekpo B O, Oyo-Ita O E, Oros D R, et al. Sources of organic contaminants in solvents and implications for geochemistry and environmental forensics: An example from local Vendors in Nigeria. Environ Forens, 2012, 13: 1–6

45 Silliman J E, Meyers P A, Eadie B J. Perylene: An indicator of alteration processes or precursor materials? Org Geochem, 1998, 29: 1737–1744

46 Hu J, Zhang H, Peng P. Fatty acid composition of surface sediments in the subtropical Pearl River estuary and adjacent shelf, Southern China. Estuar Coast Shelf Sci, 2006, 66: 346–356

47 Dachs J, Bayona J M, Fillaux J, et al. Evaluation of anthropogenic and biogenic inputs into the western Mediterranean using molecular markers. Mar Chem, 1999, 65: 195–210

48 Xiong Y, Wu F, Fang J, et al. Organic geochemical record of environmental changes in Lake Dianchi, China. J Paleolimn, 2010, 44: 217–231

49 Han J, Calvin M. Hydrocarbon distribution of algae and bacteria, and microbiological activity in sediments. Proc Natl Acad Sci USA, 1969, 64: 436–443

50 王建云, 普发贵. 抚仙湖垂向水质状况及特征研究. 玉溪师范学院院报, 2003, 19(增刊): 53–58

51 Elias V O, Simoneit B R T, Cardoso J N. Even *n*-Alkane predominances on the Amazon Shelf and a Northeast Pacific hydrothermal system. Naturwissenschaften, 1997, 84: 415–420

52 罗攀, 彭平安, 吕厚远, 等. 表土长链正构烷烃 CPI 值的纬向变化: CPI 作为气候干旱程度替代指标的证据. 中国科学: 地球科学, 2012, 42: 1729–1741

53 Hao F, Zhou X, Zhu Y, et al. Lacustrine source rock deposition in response to co-evolution of environments and organisms controlled by tectonic subsidence and climate, Bohai Bay Basin, China. Org Geochem, 2011, 42: 323–339

54 Wang Y L, Fang X M, Zhang T W, et al. Predominance of even carbon-numbered n-alkanes from lacustrine sediments in Linxia Basin, NE Tibetan Plateau: Implications for climate change. Appl Geochem, 2010, 25: 1478–1486

55 Brown T C, Kenig F. Water column structure during deposition of Middle Devonian–Lower Mississippian black and green/gray shales of the Illinois and Michigan Basins: A biomarker approach. Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol, 2004, 215: 59–85