

## 巢湖沉积物柱样中正构烷烃初探\*

姚书春 沈 吉

(中国科学院南京地理与湖泊研究所, 南京 210008)

**提 要** 对巢湖湖心沉积物柱样样品的正构烷烃和有机碳进行了分析. 利用正构烷烃碳数分布类型、L/H、OEP 指标和有机碳数据, 对该区近 110 年来正构烷烃的来源进行初步探讨. 研究结果表明: 21-25cm 和 16-20cm 处正构烷烃以高等植物和低等生物输入并重; 11-15cm 即 1952-1967 年处具有外源性石油污染; 从 10cm 开始, 正构烷烃以细菌、藻类为代表的低等生物输入为主; 尤其是 1-5cm 样品正构烷烃和 TOC 含量明显高值, 表明该时期湖泊富营养化加剧.

**关键词** 沉积物柱样 正构烷烃 巢湖

**分类号** P512.32

巢湖 (117°16'54"-117°51'46"E, 30°25'28"-31°43'28"N), 位于长江下游地区, 是中国五大淡水湖之一<sup>[1]</sup>. 湖区属北亚热带季风气候, 大致成湖于上更新世末至全新世初期, 巢湖基底是晚更新世的下蜀黄土层<sup>[2]</sup>. 巢湖流域有大小河流 33 条, 河流水系呈辐聚状汇入巢湖, 再由裕溪河排放进入长江. 巢湖现有面积 800km<sup>2</sup>, 湖水较浅, 仅 2-3m<sup>[3]</sup>.

湖泊沉积物是研究现代环境和历史气候变化的有效手段之一, 通过对沉积物中各类有机化合物如酮、脂肪酸、芳烃、饱和烃等的分析及成因的研究, 可以提供重要的有机地球化学信息<sup>[4]</sup>. 本文以巢湖柱状沉积物中的正构烷烃为研究对象, 系列化合物采用标准谱库检索和质谱解析相结合的方法进行鉴定, 分析了其碳数分布类型并结合有机碳的研究, 恢复了巢湖的烃类来源历史变化过程, 揭示了湖泊富营养化历史并发现了石油污染的记录.

### 1 实验和方法

#### 1.1 采样和定年

2001 年 12 月, 作者采用重力采样器在巢湖东部湖心采集了沉积物柱样(25cm). 样品采集后现场以 1cm 间隔分样, 并冷冻保存. 沉积柱岩性以深灰色细粉沙为主. 沉积年龄采用 <sup>210</sup>Pb 测定, 沉积时间为 110 年, 平均沉积速率为 0.24cm/a.

#### 1.2 分析方法

冷冻的沉积物样品风干后磨碎至 100 目, 取 30 g 用干净滤纸包样, 采用二氯甲烷和甲醇混合溶剂进行索氏抽提. 用纯铜片进行脱硫. 去掉沥青质的抽提物用不同极性溶剂在硅胶柱上进行分离, 其中用石油醚冲洗收集饱和烃馏分; 用二氯甲烷冲洗收集芳烃馏分; 用甲醇冲洗收集非烃馏分. 就其中的饱和烃进行色谱和色谱-质谱分析. 分析仪器为 Agilent

\* 中国科学院长江项目(KZCX1-SW-12-1-02)资助.

2002-12-25 收稿; 2003-04-04 收修改稿. 姚书春, 男, 1975 年生, 硕士, 研究实习生; Email: Shch Yao@niglas.ac.cn

6890 气相色谱仪, VG ZAB-HS 色谱-质谱联用仪. 色谱条件为 HP-5 型毛细管柱(30m×0.32mm×0.17μm), 载气 N<sub>2</sub>, 进样口温度 280℃, 程序升温 60-285℃, 升温速率为 5℃/min, 离子源温度 250℃, 电离电压为 70eV. 总有机碳(TOC)用元素分析仪测定.

## 2 研究基础

湖泊沉积物中有机质来源可划分为湖盆自源有机物和异源有机物. 前者主要是细菌、藻类和浅水地带的挺水、沉水维管植物, 后者主要是陆生高等植物植被、土壤和人类活动带来的. 而地质体中正构烷烃 C<sub>15</sub> 以上的组分主要来自于油脂或蜡质中正构脂肪酸<sup>[5,6]</sup>. 油脂中正构脂肪酸的碳数主要是 C<sub>16</sub> 和 C<sub>18</sub>, 而蜡质中的正构脂肪酸和脂肪醇的碳数范围为 C<sub>20</sub>-C<sub>34</sub>. 一般来说, 水体中的浮游生物和细菌所含的类脂物主要是脂肪, 而陆生高等植物中则主要是蜡质<sup>[6]</sup>. 沉积物中来源于浮游生物和细菌的正构烷烃的特点是碳数低, 奇偶优势不明显; 来源于陆生高等植物的正构烷烃则碳数较高, 并且主要集中于 C<sub>27</sub>-C<sub>33</sub>, 具有明显的奇偶优势. 所以沉积物中同系化合物如正烷烃、正脂肪酸的主峰碳(C<sub>max</sub>)及分布型式有重要的来源指征意义. 同系化合物如正烷烃的短碳链和长碳链组分间的相对含量 L/H, 可反映以细菌、藻类为代表的低等生物输入与高等植物输入对湖泊沉积有机质的相对贡献, 较高的 L/H 往往指示藻类、细菌等有机质的优势输入<sup>[7]</sup>.

## 3 结果和讨论

### 3.1 正构烷烃的分布特征

色谱分析表明, 所分析的样品中正构烷烃的组成有着较大的差别(见图 1 和表 1). 1-5cm 样品正构烷烃组分的碳数分布范围为 C<sub>14</sub>-C<sub>31</sub>, 其低碳部分占有较大的优势, 主峰碳为 C<sub>17</sub>, 短碳链(<23)组分与长碳链(>23)组分相对含量 L/H 为 1.95, 奇偶优势指数 OEP 为 2.41, 在其碳数分布图上, C<sub>29</sub> 峰仍有一定的强度. 6-10cm 样品正构烷烃的碳数分布范围为 C<sub>12</sub>-C<sub>31</sub>, 其低碳部分优势不再明显, 主峰碳为 C<sub>12</sub>, L/H 为 1.24, 奇偶优势指数 OEP 为 6.92, 奇偶优势明显. 11-15cm 样品正构烷烃的碳数分布范围为 C<sub>14</sub>-C<sub>31</sub>, 其高碳部分占有较大的优势, 主峰碳为 C<sub>27</sub>, L/H 为 0.24, 奇偶优势指数 OEP 为 1.17, 奇偶优势消失, 在其碳数分布图上, C<sub>16</sub> 峰仍有一定的强度. 16-20cm 样品正构烷烃的碳数分布范围为 C<sub>14</sub>-C<sub>31</sub>, 其高碳部分优势不再明显, 主峰碳为 C<sub>29</sub>, L/H 为 0.87, 奇偶优势指数 OEP 为 2.95, 在其碳数分布

表 1 正构烷烃、姥鲛烷、植烷和总有机碳参数

Tab.1 The Parameters of n-alkanes and pristane and phytanein and TOC

深度(cm)	碳数范围	主峰碳	Pr/Ph	C <sub>31</sub> /C <sub>17</sub>	L/H	OEP <sup>1)</sup>	C <sub>16</sub> (%)	TOC (%)
1-5	14-31	17	1.15	0.27	1.95	2.41	0.17	1.62
6-10	12-31	12	1.33	0.26	2.54	6.92	0.15	0.98
11-15	14-31	27	1.79	2.77	0.24	1.17	0.05	0.76
16-20	14-31	29	1.04	0.97	0.87	2.95	0.10	0.67
21-25	14-31	16	1.36	1.06	0.97	1.67	0.20	0.67

<sup>1)</sup> OEP = (C<sub>25</sub> + C<sub>27</sub> + C<sub>29</sub>) / (C<sub>23</sub> + C<sub>25</sub> + C<sub>27</sub> + C<sub>29</sub>), i=25, 表中 Pr 指姥鲛烷, Ph 指植烷.

图上,  $C_{16}$  峰仍有一定的强度; 此外, 21-25cm 样品正构烷烃组分的碳数分布范围为  $C_{14}$ - $C_{31}$ , 主峰碳为  $C_{16}$ , L/H 为 0.97, 奇偶优势指数 OEP 为 1.67, 在其碳数分布图上,  $C_{29}$  峰仍有一定的强度.

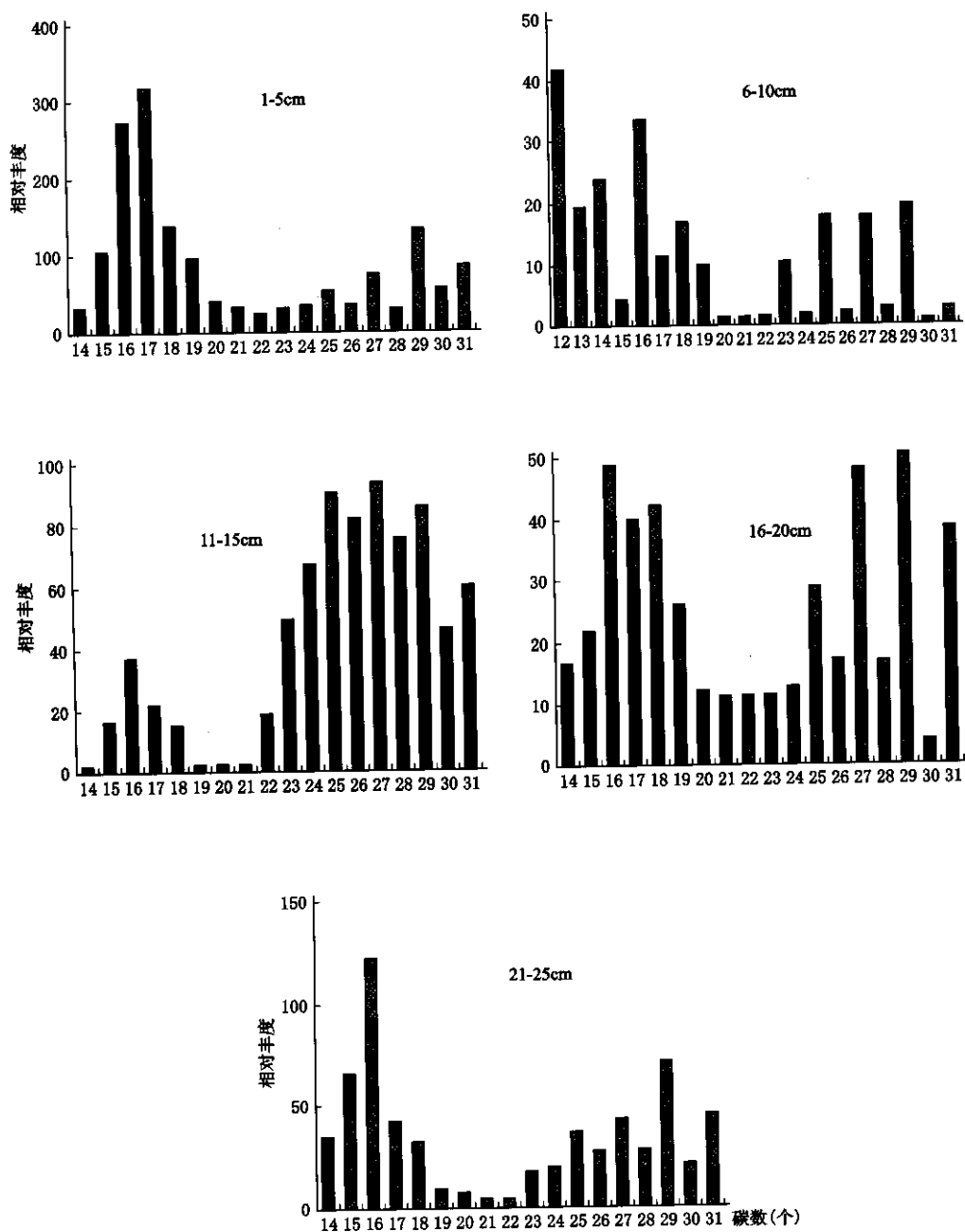


图 1 正构烷烃的碳数分布图

Fig.1 Distribution patterns of n-alkanes in the sediment core of Chaohu Lake

### 3.2 分子组成特征指数

表层 1-5cm 样品的 L/H 小于 1, 表示正构烷烃以细菌、藻类为代表的低等生物输入人为

主. 说明了目前巢湖生产力较高, 富营养水平高, 表现为藻型湖泊特征. 而 6-10cm 样品与表层 1-5cm 样品相比, 都是低碳数部分占有优势, 其正构烷烃含量比 1-5cm 样品相对要低. 说明了在此阶段内巢湖营养水平相对较低. 研究中发现 6-10cm 样品中  $C_{12}$ ,  $C_{14}$  占优势, 且有偶奇优势. 康跃惠等在研究珠江澳门河口沉积物柱样时也发现了这种情况, 推测是某类藻类为其来源<sup>[8]</sup>. 用分子组成指数如奇偶优势指数 OEP 等来研究有机污染物的来源已有报道. OEP 是反映有机成熟度的指标, 一般现代沉积物的该值大于 1.6, 成熟原油为 1.0-1.2<sup>[9]</sup>. 11-15cm 样品的 OEP 值接近于 1, 呈现明显的外源性石油污染, 而其它四个样品的 OEP 值均大于 1.6. 由于  $C_{16}$  烷烃是石油烃类代表性化合物之一, 所以有文献用  $C_{16}$  的比值来推断是否有油类污染<sup>[8,10]</sup>. 但 11-15cm 样品的  $C_{16}$  含量在 5 个样品中却是最低的, 这是由于正构烷烃来源非常复杂, 包括生物源、人为污染及地质成因来源, 所以该参数应用时应该慎重. 16-20cm 和 21-25cm 样品中 L/H 都接近于 1, 说明了高等植物和低等生物输入并重.

湖泊沉积物中总有机碳含量能反映湖泊的生产力, 从表 1 中可以看出从 25 到 11cm 之间 TOC 增长非常缓慢, 而从 10 到 1cm 之间 TOC 含量突然增加. 比较 1-5cm 样品和 6-10cm 样品, 发现 TOC 含量增加更为迅速. 结合正构烷烃的分布特征, 可以得出 6-10cm 样品显示湖泊生产力开始增加, 而在 1-5cm 样品时期富营养加剧.

姥鲛烷的相对含量与所处环境的氧化-还原条件密切相关, 同时还与有机质类型有关. 富含叶绿素的沉积物在氧化环境下有利于姥鲛烷的生成, 其 Pr/ Ph 比值高; 反之, Pr/ Ph 比值低. 巢湖柱样 Pr/ Ph 值都大于 1, 说明沉积环境上属氧化性质. 这同沉积时水位较浅, 因而沉积物的氧逸度较高相一致<sup>[11]</sup>.

## 4 结语

巢湖表层 1-5cm 和 6-10cm 样品正构烷烃均以细菌、藻类为代表的低等生物输入为主, 都是低碳数部分占有优势, 但总有机碳的总量急剧增加, 说明了巢湖在近代藻类生长更加茂盛, 反映急剧富营养化的进程. 对比目前巢湖正面临富营养化危害, 说明湖泊沉积物中的正构烷烃和总有机碳能够指示湖泊富营养化进程. 运用奇偶优势指数判别得出 11-15cm 即 1952-1967 年样品具有明显的外源性石油污染, 而用  $C_{16}$  的比值却不能推断是否有油类污染. 研究表明湖泊沉积物中的正构烷烃是恢复湖泊环境演化及可能的石油污染历史的有效有机指标, 能够揭示人类活动和自然变化在柱样中的记录.

致谢 羊向东、吴艳红协助野外钻孔采样, 在此深表感谢.

## 参 考 文 献

- 1 贾蓉芬, 赵林, 蒋纳言. 安徽巢湖地区二叠系有机地球化学特征及其古环境意义. 沉积学报, 1996, 14(2):21-40
- 2 张崇岱, 潘宝林. 巢湖湖盆及其变迁研究. 安徽师范大学学报, 1990, 1:48-56
- 3 阎伍玖, 张建春, 纪敏. 巢湖流域河水中 N, P 盐分组成特征分析, 土壤侵蚀与水土保持学报, 1999, 5(2):35-38
- 4 Qu Wenchuan, Mike Dickman, Wang Sumin, *et al.* Lake typology based on the use of lake sediment alkanes in the east and west basins of Taihu Lake, China. *Hydrobiologia*, 1998, 364:219-223
- 5 向明菊, 史继扬, 周友平等. 不同类型沉积物中脂肪酸的分布、演化和生烃意义. 沉积学报, 1997, 15(2):84-88
- 6 毛登, 范德江, 郭志刚等. 长江、黄河河口沉积物中生物标志化合物组成的初步研究. 青岛海洋大学学报, 2001,

- 31(5):747-754
- 7 张 干. 南京固城湖 GS-1 孔沉积物中有机类脂化合物的组成及其古气候古环境意义[博士学位论文]. 中国科学院广州地球化学研究所,1995
  - 8 康跃惠, 盛国英, 傅家溥等. 珠江澳门河口沉积物柱样品正构烷烃研究. 地球化学, 2000, 29(3):302-310
  - 9 陈致林, 王新洲, 李树清. 某些现代生物的标志化合物和地球化学意义. 石油技术, 1989, 11(6):58-67
  - 10 贾晓平, 林 钦. 珠江口海洋生物体中脂肪烃组分的气相色谱指纹特征分析. 中国环境科学, 1997, 17(3):256-259
  - 11 林 清, 王国尚, 耿安松等. 青藏高原多年冻土湖沼沉积中的有机质. 沉积学报, 1997, 15 (增刊) :24-29

## A Preliminary Study of N-alkanes in a Sedimentary Core from Chaohu Lake

YAO Shuchun & SHENG Ji

(*Nanjing Institute of Geography and Limnology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing, 210008, P.R. China*)

### Abstract

The core sample was collected in Chaohu Lake in December 2001. The sediment layers were dated by  $^{210}\text{Pb}$ . The results show that the sediment core represents 110 years of depositional time. Organic compounds were extracted from sediments using Soxhlet extraction by dichloromethane and methane. The n-alkanes were analyzed by chromatography/mass spectrometry. Distribution patterns of n-alkanes were presented. The sources of n-alkanes were discussed. The results show that from the depth 21 to 25cm and 16 to 20cm n-alkanes was attributed to the mixture of terrestrial plants and aquatic algae; from the depth 11 to 15cm, with sedimentary time of 1952-1967, the sample was contaminated by petroleum hydrocarbon; from the depth 10cm to surface, the source of algae and bacterium dominated n-alkanes, especially the top 5cm sample with high concentration of n-alkanes and TOC, which meant that the nutrient level especially eutrophication was increased in Caohu lake during this stage.

**Keywords:** Sediment core; n-alkanes; Chaohu Lake