

文章编号: 1000-0550(2004)02-0343-05

巢湖富营养化过程的沉积记录

姚书春 李世杰

(中国科学院南京地理与湖泊研究所 南京 210008)

摘要 土地利用和人类活动加剧所导致的营养元素输入的增加是引起湖泊富营养化趋势增强的重要原因。巢湖沉积钻孔柱状样中总有机碳和总氮自 20 世纪 70 年代以来呈明显升高趋势,分别增加了 2.5、2.9 倍。由柱状样中的 TOC/TN 比值、 TAR_{HC} 、OEP 判断得出,19 世纪末到 20 世纪 40 年代中期 TOC 是陆源和内源两种来源并重;20 世纪 40 年代中期到 20 世纪 70 年代初期以陆源为主,并可能存在石油污染;20 世纪 70 年代以来沉积物有机质中藻类来源的有机质占主要地位。巢湖沉积柱状样的研究表明 20 世纪 70 年代以来巢湖富营养化开始恶化。

关键词 巢湖 富营养化 总有机碳 沉积记录

第一作者简介 姚书春 男 1975 年出生 实习研究员 有机地球化学

中图分类号 P343 **文献标识码** A

巢湖位于中国东部安徽省境内,地理坐标为东经 117°16'54" ~ 117°51'46" E, 北纬 30°25'28" ~ 31°43'28" N, 属长江下游左岸水系,是中国五大淡水湖泊之一^[1]。湖区属北亚热带季风气候,大致成湖于晚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^[2]。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 800 km²,湖水较浅,仅 2 ~ 3 m^[3]。巢湖具有航运、渔业、农灌、防洪及旅游观光等多种功能。但在人类活动影响下,巢湖及其流域生态环境受到严重破坏,湖盆淤积,水质恶化,目前已成为长江中、下游地区典型的富营养湖泊。

20 世纪 80 年代以来巢湖富营养化就引起了研究者的关注。1989 年刘贞秋等人对巢湖浮游蓝藻进行了研究,表明巢湖已属蓝藻型的富营养性的湖泊^[4]。关于巢湖营养盐来源的研究已做了大量的工作^[5~7]。1998 年安徽省水文局和长江水资源保护局还联合对巢湖进行了大规模的水质调查^[8]。但是目前巢湖富营养化的研究主要集中在湖泊水质、浮游藻类以及污染源方面。

从生物地球化学角度来看,水体营养水平的升高可导致初级生产力的上升,它应该能在水体沉积物中留下相应的沉积记录^[9]。因此本文通过对巢湖沉积钻孔柱状样中的有机碳、总氮的变化特征以及饱和烃的碳数分布类型的研究,追溯了该水域富营养化的发展变化史。

1 实验和方法

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(25 cm)。样品采集后现场以 1 cm 间隔分样,并冷冻保存。沉积柱岩性以深灰色细粉沙为主。

1.1 沉积年代测定

巢湖柱状孔的沉积物年代确定主要以²¹⁰Pb 法测定的沉积速率和¹³⁷Cs 法测定的绝对年龄时标进行对比获得,共测量 25 个样品。¹³⁷Cs 蓄积峰相对位置有效地反映了 20 世纪 50 年代以来的核试验事件,钻孔柱中具有两个明显的时标:14.5 cm 处开始出现残留指示 1952 年全球性核试验的开始(图 1)。11.5 cm 处出现最高峰值指示 1963 年全球大规模的核试验爆发。该段时间内沉积速率为 0.27 cm/a。根据²¹⁰Pb 变化计算得到的沉积速率为 0.24 cm/a,两者基本吻合。

1.2 粒度测定

粒度样品分析用美国 Mastersizer2000 激光粒度仪完成(分析范围 2 mm ~ 0.02 μm),首先对样品进行前期处理,利用 10% 的过氧化氢去除样品中的有机质,10% 的盐酸去除无机碳(主要是钙质胶结物),然后进行分散、测定。

1.3 总有机碳、总氮和饱和烃的分析

取样品 0.1 ~ 1 g,加入 5% 的盐酸,静置过夜,用蒸馏水冲至中性,在 60 °C 下烘干,研磨后用元素分析仪测定总有机碳(TOC)和总氮(TN)。受样品量的影

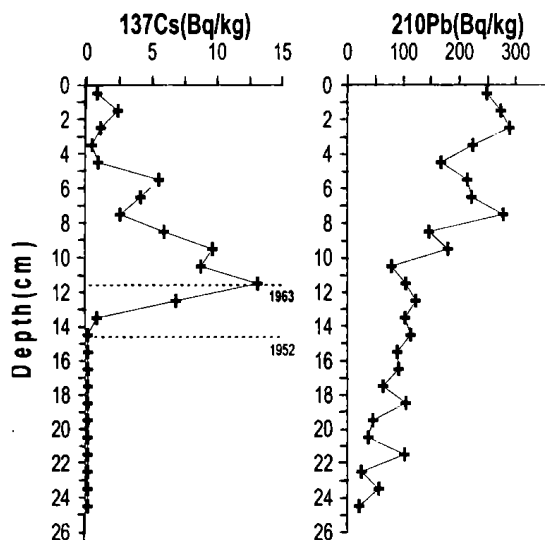


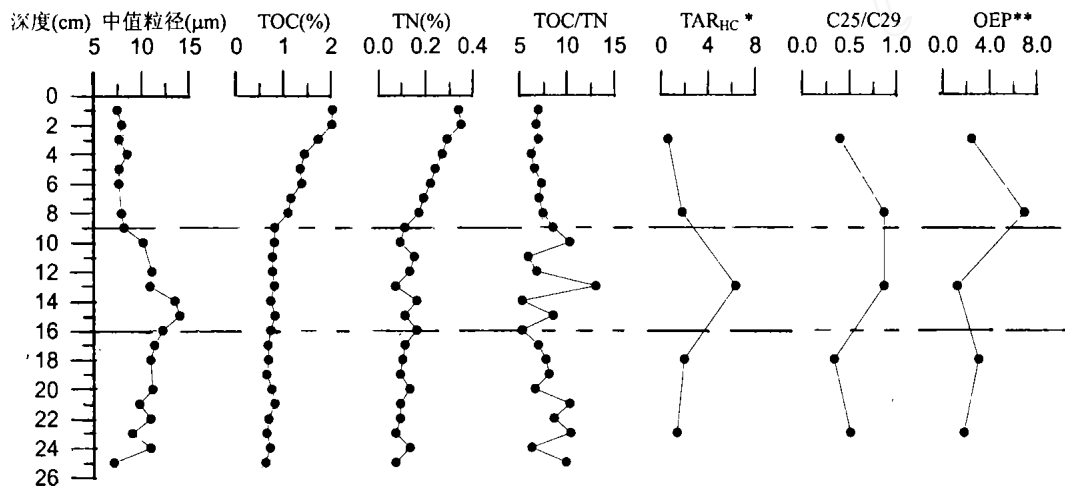
图 1 巢湖柱样¹³⁷Cs 和²¹⁰Pb 测定结果

Fig. 1 Dating results from ¹³⁷Cs and ²¹⁰Pb for Caohu Lake sediment core

响,有机质组份的测定以 5 cm 间隔进行。冷冻的沉积物样品风干后磨碎至 100 目,取 30 g 用干净滤纸(经抽索氏提取)包样,采用二氯甲烷³ 甲醇 (2³1, V/V) 溶剂进行索氏抽提 72 h。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,其中用石油醚分离饱和烃馏分;用二氯甲烷分离芳烃馏分、用甲醇分离非烃馏分。用气相色谱仪和色谱-质谱联用仪测定饱和烃馏分。

2 结果

根据²¹⁰Pb 法测定的沉积速率和¹³⁷Cs 法测定的绝对年龄时标进行对比,巢湖 25 cm 沉积柱样代表了 1898 年以来的百年历史记录。图 2 列出了沉积物粒度、总有机碳、总氮、碳氮比 (TOC/ TN)、正烷烃的长短组分间的比值 (TAR_{HC})、C₂₅/ C₂₉ 以及奇偶优势指数 (OEP)。



$$TAR_{HC} = (C_{27} + C_{29} + C_{31}) / (C_{15} + C_{17} + C_{19}), \quad OEP = (C_{25} + 6C_{27} + C_{29}) / (4C_{26} + 4C_{28})$$

图 2 巢湖钻孔沉积物指标变化

Fig. 2 Changes of sedimentary proxies in Caohu lake core

从图 2 可以看出,粒度先逐渐变粗,在 15 cm 处达到最粗,然后再变细,从 9 cm 处至表面基本保持稳定,有稍微的波动。总有机碳的变化非常明显,沉积柱样从底部 25 cm 到 9 cm 基本维持在 0.7% 左右,从 9 cm 至表层迅速增加。总氮的变化与总有机碳的变化类似,只是在从底部 25 cm 到 9 cm 之间有所波动。从底部 25 cm 到 16 cm 之间 TOC/ TN 波动频繁,但总体呈下降趋势,平均为 8.0 (5.2 ~ 10.3); 从 16 cm 到 9 cm 之间 TOC/ TN 波动剧烈,平均为 7.9 (5.2 ~ 13.0); 从 9 cm 到表层之间 TOC/ TN 维持在一个较低的数值,平均为 7.0 (6.2 ~ 8.5) 出现剖面中的最高值和最低值。对比 25 cm 到 16 cm 之间的碳氮比和粒度,发现两者之间存在

很好的负相关。粒度变粗,碳氮比减小;粒度变细,碳氮比增大。这可能是因为陆源有机质更易于赋存在细颗粒中,这样陆源细颗粒带来的有机质就多,从而造成碳氮比升高。饱和烃的 TAR_{HC} 从底部 25 cm 到表层分别为 1.34, 1.95, 6.34, 1.77, 0.57。饱和烃的 C₂₅/ C₂₉ 从底部 25 cm 到表层分别为 0.51, 0.34, 0.87, 0.87, 0.40。饱和烃的 OEP 从底部 25 cm 到表层分别为 1.67, 2.95, 1.17, 6.92, 2.41。

钱君龙等曾给出一种利用 TOC/ TN 比值定量估算总有机碳中水生有机碳 (C_a)、氮 (N_a) 和陆源有机碳 (C_l)、氮 (N_l) 的方法^[10]。依此方法,并假设水生和陆源有机质的 TOC/ TN 比值分别为 5 和 20 (作为零级近

似),则上述参数存在如下关系:

$$\text{TOC} = C_a + C_t$$

$$\text{TN} = N_a + N_t$$

$$C_a / N_a = 5$$

$$C_t / N_t = 20$$

其中,TOC、TN 为测量值。解由上述关系式组成的方程组,可得水生有机碳和陆源有机碳的计算公式如下:

$$C_a = (20\text{TN} - \text{TOC}) / 3$$

$$C_t = 4(\text{TOC} - 5\text{TN}) / 3$$

运用上述公式计算了巢湖柱状样水生有机碳和陆源有机碳的含量,结果如图 3 所示。总的来看,钻孔中陆源有机碳含量和有机碳含量与 TOC 在剖面中的趋势一致,随钻孔变浅有增加的趋势。由于沉积物中 TOC/TN 比值的变化还有其他影响因素,以及水生和陆源有机质 TOC/TN 比值并非恒定,并且在计算中人为设定该比值等原因,上述定量计算还是很粗浅的,但对于探讨沉积记录的变化趋势仍很有意义。由于 N_a 与 C_a 存在比例关系,其趋势一样,因此在图 3 中没有列出。 N_t 也是如此。

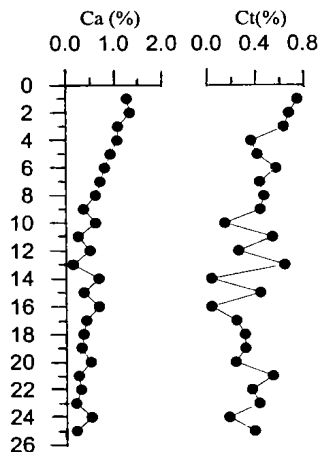


图 3 巢湖钻孔沉积物指标变化

Fig. 3 Changes of sedimentary proxies in Caohu lake core

3 讨论

3.1 多环境代用指标的意义

3.1.1 TOC、TOC/TN 和粒度

总有机碳(TOC)浓度是最常见的有机地球化学指标,它用来描述沉积物中有机质的含量,以质量比来表示。TOC反映了经过矿化和改造后的剩余有机质的含量。它包含不同有机质的来源,运移途径,沉降过程,保存的程度。湖泊中不同地方的 TOC 通常是不一样的。加入碎屑颗粒会使 TOC 降低。TOC 浓度通常会随着沉积物颗粒的减小而增加^[11]。沉积物颗粒粒径

的大小直接反映了沉积水动力状况。湖水物理能量是控制沉积物粒度分布的主要因素,同时与流域内水文条件、地表侵蚀和水土流失状况关系密切。

湖泊沉积物中的有机质主要来源于湖泊的水生生物及流域侵蚀带来的陆生植物碎屑。低等水生生物的降解产物含有较多的蛋白质,其 TOC/TN 值一般小于 7。而陆源高等植物富含木质素而少蛋白质,TOC/TN 值通常大于 20。因此通过 TOC/TN 可以区分这两个来源的有机质^[12]。高 TOC/TN 往往表示湖泊沉积物中陆源有机质所占比例较大。

3.1.2 有机标志化合物

饱和烷烃的组成和特征可以反映有机质的来源。尽管烷烃在多种有机体中均存在,但不同来源的有机质有不同烷烃组成。湖泊沉积物中有机质来源可划分为湖盆内源有机物和外源有机物。前者主要是细菌、藻类和大型水生植物,后者主要是陆生高等植物植被、土壤和人类活动带来的。沉积物中来源于藻类和细菌的正构烷烃的特点是碳数低,主要集中于 C_{15} 、 C_{17} ,奇偶优势不明显,来源于大型水生植物的主要集中于 C_{23} 、 C_{25} ;来源于陆生高等植物的正构烷烃则碳数较高,主要集中于 C_{27} 、 C_{29} 、 C_{31} ,具有明显的奇偶优势^[13]。通常可用分子组成指数如奇偶优势指数来衡量奇偶优势的强弱。Silliman 等使用了正烷烃的长短组分间的比值指标(TAR_{HC})来衡量陆生和水生的来源, TAR_{HC} 可反映以细菌、藻类为代表的低等生物输入为主与陆生高等植物输入为主对湖泊沉积有机质的相对贡献,较低的 TAR_{HC} 往往指示藻类、细菌等有机质的优势输入^[14]。

3.2 巢湖富营养化过程

综合分析各项环境代用指标(图 2,图 3),巢湖地区百年来经历了三个阶段。

阶段一,25~16 cm 相当于 1898 年到 1946 年。作为营养盐的氮的含量一直就比较低,这段时间内湖泊沉积物的总有机碳也比较低。碳氮比和 TAR_{HC} 表明湖泊沉积有机质是藻类和陆生高等植物来源并重。饱和烃的 C_{25}/C_{29} 为 0.51,0.34,说明此阶段内大型水生植物与陆生高等植物相比相对较少。

阶段二,16~9 cm 相当于 1946 年到 1972 年。粒度从最粗逐渐变细,经过计算发现该阶段在整个剖面中沉积通量最大,说明该阶段水土流失比较严重。从粒度和 TAR_{HC} 这两个指标来看,这一阶段湖泊沉积物中的有机质是陆源有机质占主要地位。但碳氮比波动剧烈,出现剖面中峰值和谷值,表明这一阶段以陆源为主和以藻类来源为主交替进行。进一步研究饱和烃发现,这一阶段湖泊沉积有机质正构烷烃的奇偶优势指

数 OEP 为 1.17, 接近于 1。用奇偶优势指数来研究有机污染物的来源已有报道, 当其值接近于 1, 甚至小于 1 时即其奇优势减弱, 甚至为微弱的偶优势, 说明受到石油烃的污染, 它掩盖了高等植物源的特征。一般现代沉积物的该值大于 1.6, 成熟原油为 1.0 ~ 1.2^[15]。古老沉积物风化后其有机质进入湖泊也可引起 OEP 接近于 1。但巢湖流域内大面积出露第四纪上更新统和全新统粘土、亚粘土, 水系的源头则是大别山元古界变质岩、中生界火山碎屑岩及侵入岩^[16], 河流水系呈辐聚状汇入巢湖, 再由裕溪河排放进入长江。而二叠纪地层则位于巢湖市的西北和西南^[17], 其风化沉积物很难进入到采样区。因此这一阶段的沉积物可能是受到外源性石油污染。

阶段三, 9 ~ 1 cm 相当于 1972 年到 2002 年。巢湖 70 年代以来存在富营养化加剧的趋势。由图 2、图 3 可以看出, 总氮和总有机碳在 19 世纪末到 20 世纪 70 年代初之间基本维持在一个相对较低且比较稳定的范围内。但自 1972 年以后, 总氮和总有机碳呈现明显的增大趋势, 分别增加了 2.5、2.9 倍。与水体初级生产力有关的水生有机碳 C_a 与 TOC 和 TN 的趋势一致, 而陆源的有机质 C_l 在 70 年代以来的增幅远小于水生有机碳 C_a 的增幅。20 世纪 70 年代以来 TOC/TN 比值在整个剖面中处于比较低的水平, 平均为 7.0, 这一阶段的正构烷烃的主峰为 C_{17} , TAR_{HC} 出现了剖面中最低值 0.57, 表明这段时间内藻类和细菌是湖泊沉积物中有机质的主要来源。说明这一阶段富营养化刺激了藻类生产力的提高。

巢湖富营养化趋势是附近流域内人类活动加剧造成的。水体初级生产力的升高可能受到了陆源物质输入增加的影响。陆源物质向湖泊的输入与湖泊流域内人类活动的强度密切相关。巢湖每年接纳工业废水及生活污水约 1.8×10^8 t。其中 97% 以上的污水未经处理直接排入湖内。据资料统计, 每年入湖总氮量达 18 368 t, 总磷 1 050 t。湖水中总氮、总磷年平均浓度分别为 2.30 mg/L 和 0.204 mg/L, 这两项指标在我国五大淡水湖中分别居第一位和第二位。氮、磷元素的增加, 使藻类异常增殖。1984 年巢湖 85.7% 观测点为富营养水平。1987 ~ 1988 年全湖 4 个观测点都已达到富营养化水平^[5]。

4 结论

湖泊沉积物客观地记录了湖泊环境演化过程, 有机质组份可以有效地用于湖泊沉积物内外源物质来源的分析。从巢湖沉积柱状样多环境指标分析结果得出, 巢湖富营养化过程百年来经历了三个阶段。第一

阶段(1898 ~ 1946 年), 湖泊营养物质含量低; 第二阶段(1946 ~ 1972 年), 湖泊沉积物中有机质组份以陆源占主要地位, 同时沉积通量大, 流域内水土流失严重, 可能与此阶段中土地开发等强烈人为活动有关。第三阶段(1972 ~ 2002 年), 富营养化加剧, 与人为营养物质排放入湖直接相关。

致谢 羊向东副研究员、吴艳宏副研究员、沈吉研究员协助野外钻孔采样, 夏葳岚高级工程师帮助测定年代, 吴敬禄副研究员帮助审阅, 在此深表感谢。

参考文献(References)

- 1 阎伍玖, 陈飞星. 巢湖流域不同土地利用类型地表径流污染特征研究. 长江流域资源与环境, 1998, 7(3): 274 ~ 277 [Yan Wujiu, Cheng Feixing. Pollution characteristics of surface runoff from various types of land use in the lake Chaohu basin. Resources and Environment in the Yangtze Basin, 1998, 7(3): 274 ~ 277.]
- 2 张崇岱, 潘宝林. 巢湖湖盆及其变迁研究. 安徽师大学报, 1990, 1: 48 ~ 56 [Zhang Chongdai, Pan Baolin. The study of basin of Chao lake and its changes. Journal of Anhui Normal University, 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 [Yan Wujiu, Zhang Jianchun, Ji Min. Characteristics of N, P formation in main rivers of Chaohu lake valley. Journal of Soil Erosion and Soil and Water Conservation, 1999, 5(2): 35 ~ 38]
- 4 刘贞秋, 蒙仁宪. 巢湖浮游蓝藻的初步研究. 海洋湖沼通报, 1989, 2: 35 ~ 41 [Liu Zhenqiu, Meng Renxian. Preliminary study of the planktonic blue algae in the Chaohu lake, Anhui. Transactions of Oceanology and Limnology, 1989, 2: 35 ~ 41]
- 5 陈慧, 王进. 巢湖富营养化危害及控制对策. 合肥工业大学学报(自然科学版), 1999, 22: 63 ~ 66 [Cheng Hui, Wang Jin. Endangerment and control strategy of eutrophication of lake Chaohu. Journal of Hefei University of Technology, 1999, 22: 63 ~ 66]
- 6 孙亚敏, 徐得潜. 巢湖营养盐负荷量的预测. 工业用水与废水, 2000, 31(1): 2 ~ 4 [Sun Yamin, Xu Deqian. Estimation of nutrition loading of Caohu lake. Industry Water Utilization and Waste Water, 2000, 31(1): 2 ~ 4]
- 7 阎伍玖, 鲍祥. 巢湖流域农业活动与非点源污染的初步研究. 水土保持学报, 2001, 15(4): 129 ~ 132 [Yan Wujiu, Bao Xiang. Preliminary study of agriculture activity and nonpoint source pollution of Chaohu lake valley. Journal of Soil and Water Conservation, 2001, 15(4): 129 ~ 132]
- 8 韩小勇. 巢湖水质调查与研究. 水资源保护, 1998, 1: 24 ~ 28 [Han Xiaoyong. Investigation and study of water quality of Caohu lake. Water Resource Protection, 1998, 1: 24 ~ 28]
- 9 贾国东, 彭平安, 傅家谟. 珠江口近百年以来富营养化加剧的沉积记录. 第四纪研究, 2002, 22(2): 158 ~ 165 [Jia Guodong, Peng pin 'an, Fu Jiemo. Sedimentary records of accelerated eutrophication for the last 100 years of the pearl river estuary. Quaternary Sciences, 2002, 22(2): 158 ~ 165]
- 10 钱君龙, 王苏民, 薛滨, 等. 湖泊研究中一种定量估算陆源有机碳的方法. 科学通报, 1997, 42: 1655 ~ 1657 [Qian Junlong, Wang Shuming, Xue Bin, et al. A method of estimation of terrestrial organic carbon in

- the study of lake. Chinese Science Bulletin, 1997, 42: 1655 ~ 1657]
- 11 Philip A M. Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes. Organic Geochemistry, 2003, 34: 261 ~ 289
- 12 陈敬安, 万国江. 云南程海现代沉积物物理环境记录研究. 矿物学报, 2000, 20(2): 112 ~ 116 [Cheng Jin'an, Wan Guojiang. Environmental records in recent sediments of lake Chenghai, Yunnan province. Acta Mineralogical Sinica, 2000, 20(2): 112 ~ 116]
- 13 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
- 14 Silliman J E, Meyers P A, Bourbonniere R A. Record of postglacial organic matter delivery and burial in sediments of lake Ontario. Organic Geochemistry, 1996, 24: 463 ~ 472
- 15 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 [Cheng Zhilin, Wang Xingzhou, Li Shuqing. Biomarker compounds and its geochemistry significance of some organism in recent period. Oil Technology, 1989, 11(6): 58 ~ 67]
- 16 屠清瑛, 顾丁锡, 尹澄清, 等. 巢湖 - 富营养化研究. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1990 [Tu Qingying, Gu Dingxi, Yin Chengqing, *et al.* The Chao lake study on eutrophication. Hefei: China Science and Technology Press, 1990]
- 17 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 [Jia Rongfen, Zhao Lin, Jiang Nayan. Characteristics of organic geochemistry and its paleoenvironment significance in Caohu area, Anhui, China. Acta Sedimentologica Sinica, 1996, 14(2): 21 ~ 40]

Sedimentary Records of Eutrophication for the Last 100 Years in Caohu Lake

YAO Shu-chun LI Shi-jie

(Nanjing Institute of Geography and limnology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008)

Abstract Changes in the delivery of nutrients from land usage and anthropogenic emissions, are known to result in eutrophication in lakes. Both accumulation rates of total organic carbon and total nitrogen concentrations show increasing trends since 1970s, and have increased by as much as 2.5, 2.9 times in Caohu lake sedimentary core. Based on total organic carbon, total nitrogen, the ratios of total organic carbon and total nitrogen, TARHC and OEP, the environmental evolutions have been reconstructed since 1898. From 1898 to 1946 the sedimentary organic matter in Caohu lake was attributed to the mixture of terrestrial plants and aquatic algae. From 1946 to 1972 the source of land plant dominated the organic matter and there may be petroleum pollution. From 1972 to present, the source of algae dominated the organic matter of Caohu lake sediment. It can be concluded that sediment organic matter recorded the beginning of eutrophication at Caohu lake since 1970s.

Key words Caohu lake, eutrophication, total organic carbon, sedimentary records