

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第2期

Vol.34 No.2

2013

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

16 届亚运会期间广州城区 PM _{2.5} 化学组分特征及其对霾天气的影响	陶俊, 柴发合, 高健, 曹军骥, 刘随心, 张仁健 (409)
北京地区秋季雾霾天 PM _{2.5} 污染与气溶胶光学特征分析	赵秀娟, 蒲维维, 孟伟, 马志强, 董璠, 何迪 (416)
上海市秋季大气 VOCs 对二次有机气溶胶的生成贡献及来源研究	王倩, 陈长虹, 王红丽, 周敏, 楼晟荣, 乔利平, 黄成, 李莉, 苏雷燕, 牟莹莹, 陈宜然, 陈明华 (424)
杭州市大气超细颗粒物浓度谱季节性特征	谢小芳, 孙在, 付志民, 杨文俊, 林建忠 (434)
保定市大气气溶胶中正构烷烃的污染水平及来源识别	李杏茹, 杜熙强, 王英锋, 王跃思 (441)
春节期间西安城区碳气溶胶污染特征研究	周变红, 张承中, 王格慧 (448)
华东区域高山背景点 PM ₁₀ 和 PM _{2.5} 背景值及污染特征	苏彬彬, 刘心东, 陶俊 (455)
基于电子鼻土壤与地下水污染修复现场 TVOC 和恶臭的评估	田秀英, 蔡强, 刘锐, 张永明 (462)
积融雪控制下土壤大气间汞交换通量特征	张刚, 王宁, 艾建超, 张蕾, 杨净, 刘子琪 (468)
靖海湾重金属污染及铅稳定同位素溯源研究	徐林波, 高勤峰, 董双林, 刘佳, 傅秀娟 (476)
正构烷烃及单体碳同位素记录的石臼湖生态环境演变研究	欧杰, 王延华, 杨浩, 胡建芳, 陈霞, 邹军, 谢云 (484)
干旱区城市昌吉降雪及积雪中 PGEs 含量分布及其影响因素	刘玉燕, 刘浩峰, 张兰 (494)
降尘收集方法对降尘效率的影响	张正偲, 董治宝 (499)
海河流域水生生态功能一级二级分区	孙然好, 汲玉河, 尚林源, 张海萍, 陈利顶 (509)
长江中下游浅水湖泊水下辐照度漫射衰减特征研究	时志强, 张运林, 王明珠, 刘笑茵 (517)
内陆水体叶绿素反演模型普适性及其影响因素研究	黄昌春, 李云梅, 徐良将, 杨浩, 吕恒, 陈霞, 王延华 (525)
溶氧对富集培养的河口湿地表层沉积物氨氧化菌多样性及氨氧化速率的影响	邱昭政, 罗专溪, 赵艳玲, 颜昌宙 (532)
自然条件下盐城海滨湿地土壤水分/盐度空间分异及其与植被关系研究	张华兵, 刘红玉, 李玉凤, 安静, 薛星宇, 侯明行 (540)
淮河流域农业非点源污染空间特征解析及分类控制	周亮, 徐建刚, 孙东琪, 倪天华 (547)
高岚河不同降雨径流类型磷素输出特征	崔玉洁, 刘德富, 宋林旭, 陈玲, 肖尚斌, 向坤, 张涛 (555)
城市雨水径流水质演变过程监测与分析	董雯, 李怀恩, 李家科 (561)
复合人工湿地系统强化处理单元的运行特性与效果	任峰, 陆忆夏, 刘琴, 汤杨杨, 王世和, 高海鹰, 乔红杰, 王为进 (570)
给水管网中耐氯分枝杆菌的灭活特性及机制研究	郑琦, 陈超, 张晓健, 陆品品, 刘源源, 陈雨乔 (576)
1 株溶藻菌的部分生物学特性及溶鱼腥藻作用	李三华, 张奇亚 (583)
水生植物热解生物油中对肋骨藻抗氧化酶活性的影响	姚远, 李锋民, 李媛媛, 单时, 李杰, 王震宇 (589)
TiO ₂ 光催化联合技术降解苯酚机制及动力学	张轶, 黄若男, 王晓敏, 王齐, 丛燕青 (596)
皮革废水有机污染物生物降解特性研究	王勇, 李伟光, 杨力, 宿程远 (604)
链霉菌 FX645 对偶氮染料红 AR30 的降解机制研究	谢练武, 方继前, 郭亚平 (611)
一种负载型生物载体的制备及性能研究	杨基先, 曾红云, 周义, 邱珊, 马放, 王蕾, 肖大伟 (616)
基于污泥资源化利用的蛋白核小球藻 (<i>Chlorella pyrenoidosa</i>) 培养研究	嵇雯雯, 夏会龙, 方治国, 刘惠君 (622)
温和热处理对低有机质污泥厌氧消化性能的影响	陈汉龙, 严媛媛, 何群彪, 戴晓虎, 周琪 (629)
天然和水热合成针铁矿对有机物厌氧分解释放 CH ₄ 的影响	姚敦璠, 陈天虎, 王进, 周飞跃, 岳正波 (635)
蚀刻废液及其回收后生产的铜盐产品中 PCDD/Fs 含量水平及分布特征	青宪, 韩静磊, 温炎桑 (642)
基于特定场地污染概念模型的健康风险评估案例研究	钟茂生, 姜林, 姚珏君, 夏天翔, 朱笑盈, 韩丹, 张丽娜 (647)
区域地下水污染风险评价方法研究	杨彦, 于云江, 王宗庆, 李定龙, 孙宏伟 (653)
地下水有机污染源识别技术体系研究与示范	王晓红, 魏加华, 成志能, 刘培斌, 纪轶群, 张干 (662)
祁连山不同海拔土壤有机碳库及分解特征研究	朱凌宇, 潘剑君, 张威 (668)
黑土有机碳、氮及其活性对长期施肥的响应	骆坤, 胡荣桂, 张文菊, 周宝库, 徐明岗, 张敬业, 夏平 (676)
根茬连续还田对镉污染农田土壤中镉赋存形态和生物有效性的影响	张晶, 于玲玲, 辛木贞, 苏德纯 (685)
长期施肥措施下稻田土壤有机质稳定性研究	罗璐, 周萍, 童成立, 石辉, 吴金水, 黄铁平 (692)
外源 Cr(Ⅲ) 在我国 22 种典型土壤中的老化特征及关键影响因子研究	郑顺安, 郑向群, 李晓辰, 刘书田, 姚秀荣 (698)
某林丹生产企业搬迁遗留场地土壤中六六六的残留特征	潘峰, 王利利, 赵浩, 尤奇中, 刘林 (705)
大型炼锌厂周边土壤及蔬菜的汞污染评价及来源分析	刘芳, 王书肖, 吴清茹, 林海 (712)
天津成人头发指甲中有机氟污染物的残留特征	姚丹, 张鸿, 柴之芳, 沈金灿, 杨波, 王艳萍, 刘国卿 (718)
沉积物中雌激素及壬基酚、辛基酚、双酚 A 的测定	吴唯, 史江红, 陈庆彩, 张晖, 刘晓薇 (724)
动物饲料中砷、铜和锌调查及分析	姚丽贤, 黄连喜, 蒋宗勇, 何兆桓, 周昌敏, 李国良 (732)
氟虫双酰胺在水稻和稻田中的残留动态研究	王点点, 宋宁慧, 吴文铸, 由宗政, 何健, 石利利 (740)
2 株降解菲的植物内生细菌筛选及其降解特性	倪雪, 刘娟, 高彦征, 朱雪竹, 孙凯 (746)
嗜盐拟香味菌 Y6 降解硝基苯的特性研究	厉阗, 钱坤, 肖伟, 王进军, 邓新平 (753)
固定化条件对苯系物细胞传感器检测效果的影响	唐阔, 马安周, 于清, 邓雪梅, 吕迪, 庄国强 (760)
16S rDNA 克隆文库分析高含盐生物脱硫系统细菌多样性	刘卫国, 梁存珍, 杨金生, 王桂萍, 刘苗苗 (767)
氨氮浓度对 CANON 工艺功能微生物丰度和群落结构的影响	刘涛, 李冬, 曾辉平, 畅晓燕, 张杰 (773)
筒青霉 (<i>Penicillium simplicissimum</i>) 对木质纤维素的降解及相关酶活性特征	沈莹, 胡天觉, 曾光明, 黄丹莲, 尹璐, 刘杨, 吴娟娟, 刘晖 (781)
石油污染土壤微生物群落结构与分布特性研究	杨萌青, 李立明, 李川, 李广贺 (789)
土霉素在鸡粪好氧堆肥过程中的降解及其对相关参数的影响	王桂珍, 李兆君, 张树清, 马晓彤, 梁永超 (795)
生活垃圾填埋过程含水率变化研究	李睿, 刘建国, 薛玉伟, 张媛媛, 岳东北, 聂永丰 (804)
动物消化机制用于木质纤维素的厌氧消化	吴昊, 张盼月, 郭建斌, 吴永杰 (810)

正构烷烃及单体碳同位素记录的石臼湖生态环境演变研究

欧杰^{1,2}, 王延华^{1*}, 杨浩¹, 胡建芳², 陈霞¹, 邹军¹, 谢云¹

(1. 南京师范大学地理科学学院, 江苏省环境演变与生态建设重点实验室, 南京 210046; 2. 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)

摘要: 利用正构烷烃及其碳同位素的分布特征重建古气候环境是目前全球变化研究的热点问题. 对采集于石臼湖的沉积物样品进行²¹⁰Pb定年. 采用正构烷烃及单体碳同位素的分布特征示踪沉积物中有机质的来源, 探讨湖区近现代生态环境演变与人类活动的关系. 结果表明, 正构烷烃碳分子组合特征以C₂₉为主峰碳, C₂₅、C₂₇和C₃₁为次主峰, 具有显著的奇偶优势, 据此推断沉积物中有机质主要来源于大型水生植物及陆生高等植物. 对C₂₇、C₂₉和C₃₁长链正构烷烃进行单体碳同位素测定, 利用二元模式估算出湖区植被类型以C₃植物为主. 正构烷烃及单体碳同位素的分布特征揭示了不同时期人类活动对湖区生态环境的影响: 1862~1970年, 总有机碳(TOC)、总氮(TN)及中低奇数碳正构烷烃(C₁₇~C₂₅)相对含量较低, 长链正构烷烃单体碳同位素($\delta^{13}\text{C}_{25-31}$)值偏轻, 说明人类活动对湖区环境影响较小, 生态环境相对稳定; 1970~1983年, TOC、TN及C₁₇~C₂₅相对含量显著增加, $\delta^{13}\text{C}_{25-31}$ 值明显偏重, 指示此时期内围湖造田、化肥农药滥用及废水排放等人类活动造成湖区陆生高等植物退化, 水体中藻类暴发, 湖泊富营养化程度显著提高, 生态环境急剧恶化; 1983~2010年, TOC、TN及C₁₇~C₂₅相对含量仍处于高值范畴, 湖泊富营养化问题没有得到有效控制, 湖区生态环境整体呈现相对退化趋势.

关键词: 湖泊沉积物; 正构烷烃; 碳同位素; 生态环境; 石臼湖

中图分类号: X144 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)02-0484-10

Eco-environmental Evolution Inferred from *n*-Alkanes and $\delta^{13}\text{C}$ Records in the Sediments of Shijiu Lake

OU Jie^{1,2}, WANG Yan-hua¹, YANG Hao¹, HU Jian-fang², CHEN Xia¹, ZOU Jun¹, XIE Yun¹

(1. Jiangsu Key Laboratory of Environmental Change and Ecological Construction, School of Geography Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210046, China; 2. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institution of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The study of global changes has focused on the reconstruction of paleovegetation and paleoclimate by *n*-alkanes and $\delta^{13}\text{C}$. ²¹⁰Pb contents were measured for dating. The distribution characteristics of *n*-alkanes and $\delta^{13}\text{C}$ were used to indicate the source of the organic matter in the sediments of Shijiu Lake. The relationship between modern eco-environmental evolution and human behaviors was discussed in this paper. The combination characteristics of *n*-alkanes showed a significant odd-even predominance in high-carbon number and main peak at C₂₉, suggesting that the organic matter in the sediments were mainly derived from macrophytes and terrestrial higher plants. The $\delta^{13}\text{C}$ contents of C₂₇, C₂₉ and C₃₁ *n*-alkanes were analyzed. Results indicated that C₃ plants are the dominant species. The distribution characteristics of *n*-alkanes and $\delta^{13}\text{C}$ in different periods revealed the impact of human behaviors on Shijiu Lake. From 1862 to 1970, the low relative content of TOC, TN, C₁₇-C₂₅ and the light $\delta^{13}\text{C}_{25-31}$ values showed that there were less human behaviors effects on Shijiu Lake and the eco-environment around the lake was stable. From 1970 to 1983, the relative content of TOC, TN and C₁₇-C₂₅ increased significantly, the $\delta^{13}\text{C}_{25-31}$ values became weight. In this period, large areas of Shijiu Lake turned into farmland; pollution by fertilizers and pesticides was serious; large amounts of industrial and domestic wastewater were discharged into the lake. All these human behaviors resulted in the degradation of terrestrial higher plants around the lake. Meanwhile, the eutrophication levels were significantly increased. From 1983 to 2010, the relative contents of TOC, TN and C₁₇-C₂₅ were still in high-value ranges, the problem of eutrophication was not effectively controlled and the eco-environment of Shijiu Lake was relatively degraded.

Key words: lake sediments; *n*-alkanes; $\delta^{13}\text{C}$; eco-environment; Shijiu Lake

收稿日期: 2012-04-21; 修订日期: 2012-06-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(50908116); 国家自然科学基金重点项目(41030751); 中国博士后科学基金项目(2011M501250); 有机地球化学国家重点实验室开放基金项目(UGL-201104); 江苏省博士后科研计划项目(1101015B); 江苏高校优势学科建设工程项目(2012T50508)

作者简介: 欧杰(1988~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为湖泊生态环境修复, E-mail: oujie19880107@126.com

* 通讯联系人, E-mail: wangyanhua@njnu.edu.cn

湖泊沉积物具有存储信息量大、时间分辨率高及地理覆盖面广等优势,已成为分子有机地球化学领域研究的重要载体^[1]. 特别是湖泊沉积物中含有大量分子标志物,如正构烷烃、脂肪酸、醇类和多环芳烃等,这些标志物与生物输入源有一定的关联性,记录着湖泊周围与植被和气候相关的生态环境演变信息^[2].

正构烷烃作为一种重要的分子标志物,广泛存在于湖泊^[3,4]、海洋^[5,6]、河口三角洲^[7,8]及泥炭^[9]沉积物中,其碳分子和碳同位素的组成特征已被广泛应用于重建湖泊及流域内古植被和古气候状况^[10~12]. 但通过该方法示踪沉积物中有机质来源进而探讨湖区短时期内出现的生态环境演变与人类活动的关系方面的研究目前还相对较少. 近百年来,长江流域旱涝等气象灾害频发,越来越多的湖泊出现水体富营养化问题,生态环境面临严峻挑战. 石臼湖是长江中下游流域的一个重要分支,其水体质量逐年下降,生态环境退化较为明显. 尤其是2011年春季的极端干旱气候导致湖泊大面积干涸,给湖区工农及养殖业造成了重大损失. 因此,采用正构烷烃及单体碳同位素技术示踪石臼湖沉积物中有机质来源,进而重建湖区近百年的植被和气候变化状况具有重要的现实意义. 本研究拟对采集于石臼湖的沉积物样品进行正构烷烃及单体碳同位素的研究分析,同时结合TOC和TN测量结果,探讨近现代湖区生态环境演变趋势与人类活动的关系.

1 石臼湖概况

石臼湖位于南京市西南部的苏皖交界线上(31°23'~31°33'N, 118°46'~118°58'E),又名北湖,面积207.65 km²,属于构造型浅水湖泊. 它是由古丹阳湖分化而成,经胭脂河与秦淮河相连,由江苏省溧水、高淳和安徽省当涂这3个县共同管理.

石臼湖地处北亚热带江南湿润区,季风气候显著,年平均温度为15.7℃,年降雨量1046 mm,年蒸发量1106.1 mm,平均水位6.92 m,平均水深1.67 m,蓄水量3.5亿m³,湖水主要依靠地表径流及大气降水补给,具有明显的枯水期和丰水期^[13]. 湖区周围有丰富的植物资源,包括水杉和意杨等乔木树种;茭笋和芦苇等挺水植物;茨实、菱和浮萍等浮水植物及湖滩蔓生莎草. 近几十年来,随着社会经济的快速发展,大量人类生产活动,如废水排放、围湖造田及过度养殖等已严重威胁石臼湖生态环境的可持续

发展,根据石臼湖江苏段地表水环境监测资料显示,近几年石臼湖大部分湖区水质已处于IV~V类状态,水体生态系统退化明显^[14,15].

2 材料与方法

2.1 样品采集

受百年一遇的春旱影响,石臼湖大面积湖区干涸. 2011年5月采集了石臼湖已干裂湖底的沉积物样品(31°29'N, 118°57'E),见图1. 采样选取了无人扰动为扰动的3个20 cm×30 cm样品采集区(SJ-1、SJ-2和SJ-3). 采样时,首先去除掉沉积物表面薄薄的一层,然后分层采集0~30 cm之间的样品,每层厚度0.5 cm. 采样过程中,所用的铁铲事先清洗干净,凡是样品要接触的地方,手及其它物品都避免直接与之接触. 样品采完称湿重后立即置于冰上,运至实验室放入冰箱中-40℃冷藏. 对SJ-1和SJ-2样品进行了有机碳、氮元素测定,得到结果具有较好的一致性. 考虑到分子有机地球化学实验周期较长以及SJ-2样品的分析结果更加具有代表性. 因此本研究选取了SJ-2样品进行²¹⁰Pb定年及正构烷烃和单体碳同位素的分析测试.

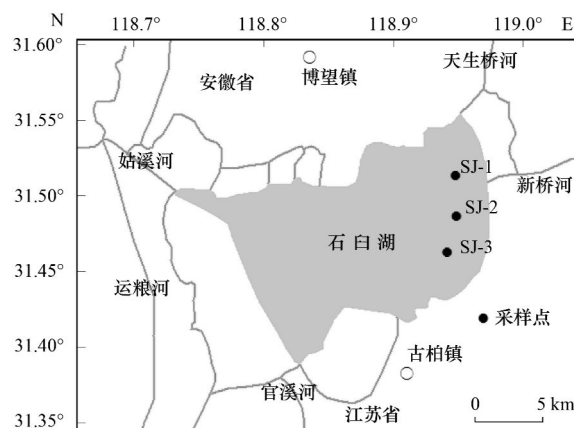


图1 石臼湖地理位置及采样点位置

Fig. 1 Map of Shijiu Lake and sampling site

2.2 分析方法

2.2.1 ²¹⁰Pb定年

称取风干、研磨、过100目筛后的样品(10±0.5)g装满同一规格的塑料容器中,蜡封20d,使²²⁶Ra和²¹⁰Pb处于永久衰变平衡体系,然后利用高纯锗γ谱仪(GWL-120-15, USA)进行放射性核素的测量,每个样品的测量时间≥40000 s(实时). 样品中过剩²¹⁰Pb比活度(用²¹⁰Pb_{ex}表示)为²¹⁰Pb比活度与²²⁶Ra比活度的差值. ²¹⁰Pb的比活度由46.5 keV处γ射线谱峰面积求算, ²²⁶Ra比活度则需要根据²¹⁴Pb的

谱峰面积(351.9 keV 处 γ 射线谱峰) 求算. 图 2 为沉积物样品中 $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ 垂直剖面及深度与年代对应图. 从中可以看出, 沉积物剖面 0 ~ 9.5 cm 范围内 $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ 比活度明显增大且在高值范围内波动, 沉积速率也随着深度变浅显著增大. 究其原因, 可能与人类活动导致大量陆源泥沙携带 ^{210}Pb 进入水体进而沉积到湖底有关. 本实验中沉积物样品定年深度为 0 ~ 26.5 cm, 27 ~ 30 cm 处无法读数, 可能是由于该处样品中 ^{210}Pb 含量过少, 仪器无法检测出. 石臼湖是典型的

浅水型湖泊, 受人类活动干扰强度大, 沉积速率存在多变性, 因此计算采用 CRS (稳恒沉积通量) 模式^[16,17], 得到 0 ~ 26.5 cm 沉积物样品的沉积速率为 $0.18 \text{ cm} \cdot \text{a}^{-1}$, 年代跨度为 1862 ~ 2010 年. 据相关资料表明, 自 1969 年起, 石臼湖地区开始围湖造田, 1974 年左右达到顶峰^[18]. 对湖区进行大面积围垦可能会造成某一时期内 ^{210}Pb 的大量沉积, 因此, 根据 CRS 模式计算结果, 将距表层 9.5 cm 处的沉积物样品定为 1974 年是基本可信的.

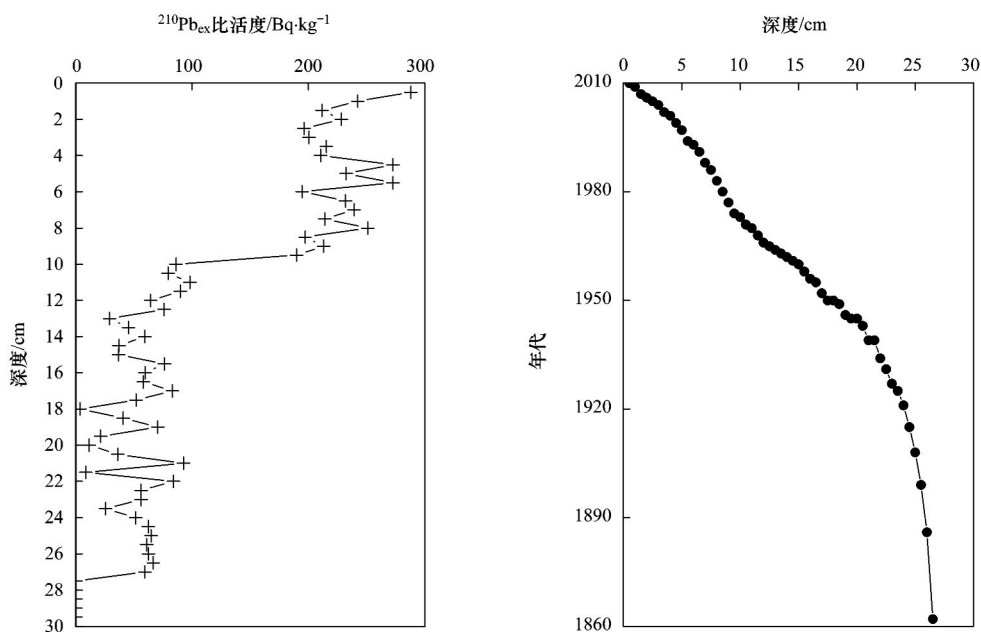


图 2 石臼湖沉积物中 $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ 的垂直剖面及深度与年代对应图

Fig. 2 Profile distributions of $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ and depth vs. sediments age

2.2.2 总有机碳及总氮分析

称取经过冷冻干燥后研磨至 200 目的样品 1 g 放入 30 mL 离心管中, 用 10% (体积比) 的稀盐酸浸泡 24 h 以上, 使样品中的碳酸盐充分溶解, 用去离子水冲洗多次以去除碳酸盐, 清洗后的样品放入烘箱中于 50°C 烘干. 取适量烘干的样品进行元素分析, 元素分析在元素分析仪 (Vario El-III, USA) 上进行. 数据结果表达为 TOC (% , 质量分数) 和 TN (% , 质量分数). 每个样品均测定平行双样, 最终结果为其平均值. 对某一样品重复测试 (5 次), 其标准偏差 σ 为: $\pm 0.02\%$ (以 C 计, 质量分数) C 和 $\pm 0.003\%$ (以 N 计, 质量分数).

2.2.3 正构烷烃及单体碳同位素分析

样品经冷冻干燥, 研磨至 200 目加二氯甲烷/甲醇 (97:3, 体积比) 混合溶剂索氏抽提 72 h. 为除去样品中可能存在的硫元素, 抽提前在圆底烧瓶底部加入过量经活化处理的铜片. 抽提液经过 40°C 旋转、蒸发和浓缩后, 用氧化铝/硅胶柱 (1:

3, 体积比) 分离出烷烃组分和极性组分. 运用气相色谱仪对样品中烷烃组分的碳数分布进行测定, 气相色谱 (GC) 分析符合要求之后, 选取其中部分样品进行色谱-质谱 (GC-MS) 分析, 确定各碳峰的具体位置. 对色谱峰进行手动积分来确定不同碳数烷烃的相对丰度.

气相色谱及色谱-质谱分析: 采用气相色谱仪 (HP 6890 II, USA) 测定样品中烷烃的碳数分布, 色谱柱为 DB-5MS 硅熔融毛细管色谱柱 (30 m 长 $\times$ 0.25 mm 内径 $\times$ 0.25 μm 涂层). 无分流进样 1 ~ 1.2 μL , 进样口温度为 290°C . 升温程序: 初始温度 80°C , 恒温 2 min, 以 $15^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至 150°C , 再经过 $4^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 290°C , 恒温 20 min. 色谱-质谱分析采用气相色谱 (HP 6890 II, USA)-质谱 (GV Instruments IsoPrime, USA) 联用仪, 色谱柱及升温程序与 GC 分析一致, 质谱扫描范围为 50 ~ 550 u, 载气为高纯氦气, 流速为 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

正构烷烃单体碳同位素分析: 经色谱-质谱分析

后的烷烃组分进行尿素络合得到正构烷烃,运用气相色谱-同位素比值质谱仪(GV Isoprime GC-IRMS, USA)对正构烷烃组分进行单体碳同位素分析,色谱柱为 DB-5MS 硅熔融毛细管色谱柱(60 m 长×0.25 mm 内径×0.25 μm 涂层),氮气作载气. 无分流进样 1~1.2 μL,进样口温度为 290℃. 色谱与质谱的接口温度为 850℃. 升温程序: 初始温度 80℃,恒温 2 min,以 15℃·min⁻¹ 升至 150℃,再经过 4℃·min⁻¹ 升温至 290℃,恒温 15 min. 正构烷烃单体碳同位素的计算按 PDB 标准进行,计算公式为:

$$\delta^{13}\text{C}(\text{‰}) = [(R_{\text{样品}}/R_{\text{标准}}) - 1] \times 1000$$

式中, $R = {}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$. 仪器的分析误差为 $\pm 0.5\text{‰}$,所有样品至少测定 2 次,从而使 2 次误差范围控制在 $\pm 0.5\text{‰}$ 以内,以保证实验结果的准确性.

3 结果与讨论

3.1 沉积物中 TOC、TN 及 C/N 的剖面分布

湖泊沉积物中有机质大多数以有机碳和有机氮形式存在,因此 TOC、TN 和 C/N 的值可以反映一定时期湖泊的生产能力. 研究表明,湖泊中来自藻类的有机物 C/N 值一般在 4~10 之间,而来自陆生脉管植物的 C/N 值多数 >12 ^[19].

如图 3 所示,石臼湖沉积物中 TOC、TN 和 C/N 明显呈现三阶段变化:沉积物剖面 11~30 cm 处,TOC 范围为 0.28%~0.87%,均值为 0.60%,TN 范围为 0.04%~0.10%,均值为 0.07%,C/N 范围为 6.7~10.0,均值为 8.2,此阶段 C/N 在 16.5~19 cm 处出现峰值,说明此深度范围陆源有机质输入比例增大,而 TOC 和 TN 含量整体处于较低水平,且增长趋势缓慢,反映湖泊自然演化过程,湖区整体生态环境较为稳定;8~10.5 cm 处,TOC 范围为 0.89%~2.63%,均值为 1.99%,TN 范围为 0.10%~0.28%,均值为 0.21%,C/N 范围为 8.6~10.4,均值为 9.5,此阶段 TOC、TN 和 C/N 均随深度的变浅呈现迅速增加的趋势,可见此阶段受大量陆源有机质及湖泊自身内源有机质的影响,湖泊的营养程度较前一时期相比明显提高,可能与此阶段大量的人类活动有关;0~7.5 cm 处,TOC 范围为 1.94%~2.38%,均值为 2.20%,TN 范围为 0.23%~0.28%,均值为 0.26%,C/N 范围为 8.2~9.3,均值为 8.5,此阶段 TOC、TN 含量仍处于高值范畴,而 C/N 较前一时期有所降低表明此阶段藻类等内源有机质贡献比例增大,湖泊的营养程度进一步提高,水体质量逐渐恶化.

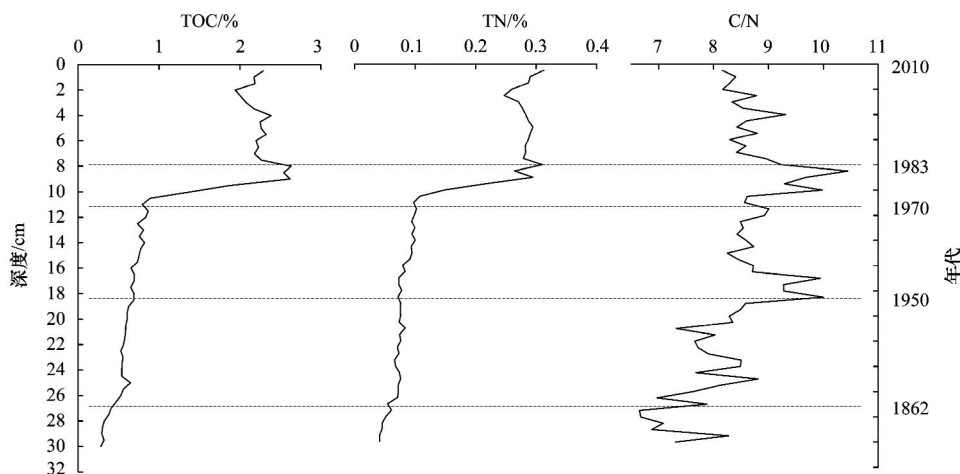


图 3 石臼湖沉积物中 TOC、TN 及 C/N 的剖面变化

Fig. 3 Profile distributions of TOC, TN and C/N in the sediments

3.2 沉积物中正构烷烃碳分子的组成特征

石臼湖沉积物样品中检测出的正构烷烃碳数分布范围为 $\text{C}_{16} \sim \text{C}_{33}$, 总体呈现以中高碳数正构烷烃为主的分布特征,并且在 $\text{C}_{25} \sim \text{C}_{31}$ 范围内有显著的奇偶优势. 根据下列公式计算得到沉积物样品正构烷烃碳优势指数(CPI)范围为 3.2~7.0,均值为 4.5,奇偶优势(OEP)范围为 3.0~6.7,均值为 4.5,表明沉积物中有机质主要来源于陆生高等植物的

贡献.

$$\text{CPI} = \frac{1}{2} \left[\frac{\sum (\text{C}_{25} \sim \text{C}_{31})_{\text{奇数}}}{\sum (\text{C}_{24} \sim \text{C}_{30})_{\text{偶数}}} + \frac{\sum (\text{C}_{25} \sim \text{C}_{31})_{\text{偶数}}}{\sum (\text{C}_{26} \sim \text{C}_{32})_{\text{奇数}}} \right]$$

$$\text{OEP} = \frac{\text{C}_{27} + 6\text{C}_{29} + \text{C}_{31}}{4\text{C}_{28} + 4\text{C}_{30}}$$

图 4 是石臼湖沉积物 9 号样品气相色谱图(沉积物剖面 4~4.5 cm 处). 从中可以看出,低碳数正

构烷烃化合物在 C_{17} 处有最大丰度, 奇偶优势不明显; 中等碳数部分以 C_{23} 和 C_{25} 为主峰碳, 高碳数以 C_{27} 、 C_{29} 和 C_{31} 为主峰碳, 具有显著的奇偶优势. 不同碳数的正构烷烃分布特征可以反映沉积物中有机质的不同来源. 一般而言, 浮游藻类和细菌碳数分布范围为 $C_{15} \sim C_{20}$, 呈现以 C_{17} 为主的单峰型分布, 无明显奇偶优势; 沉水、漂浮及大型挺水植物碳数分布范围为 $C_{21} \sim C_{25}$, 其中在 C_{21} 、 C_{23} 和 C_{25} 处有最大丰度; 陆生高等植物的正构烷烃碳数则主要分布在 $C_{27} \sim C_{33}$ 范围内, 由于其表皮蜡质层中含有大量的 C_{27} 、 C_{29} 和 C_{31} 正构烷烃化合物, 因而具有显著的奇偶优势^[20~22]. 从石臼湖沉积物样品的正构烷烃组成特征分析, 其有机质不仅来源于陆生高等植物, 还有菌藻类及水生植物的贡献.

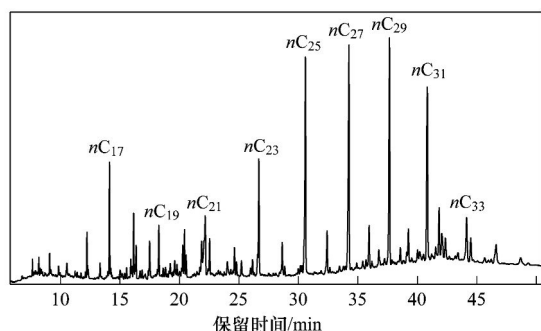


图 4 石臼湖沉积物样品正构烷烃气相色谱图

Fig. 4 Gas chromatogram of *n*-alkanes in the sediments

随着埋藏深度的变化, 正构烷烃各组分的相对含量会发生变化. 如图 5 所示, 沉积物剖面 26.5 ~ 30 cm 处, $C_{17} \sim C_{19}$ 的相对含量较高且波动范围较大, $C_{27} \sim C_{31}$ 的相对含量呈逐渐上升趋势; 11 ~ 26 cm 处, $C_{17} \sim C_{19}$ 、 $C_{21} \sim C_{25}$ 及 $C_{27} \sim C_{31}$ 的相对含量均较为稳定, 且高碳数正构烷烃所占比重较大, 可见此

时段湖泊的营养程度不高, 水体质量相对较好; 0 ~ 10.5 cm 处, 尤其 8 ~ 10.5 cm 处, $C_{17} \sim C_{19}$ 和 $C_{21} \sim C_{25}$ 的相对含量显著增加, 且稳定在高值范畴, 而高碳数正构烷烃相对含量有相对减少趋势, 表明此沉积时段菌藻类和水生植物的数量明显增多, 此结果与 C/N 结果较一致, 共同指示此时期内石臼湖水体营养程度显著提高.

来自漂浮、沉水和挺水植物的正构烷烃以 C_{21} 、 C_{23} 和 C_{25} 为主, 而细菌和藻类的正构烷烃主要则以 C_{17} 为主, 利用 $3C_{17}/(C_{21} + C_{23} + C_{25})$ 比值可以揭示菌藻类和大型水生植物对石臼湖沉积物有机质的相对贡献(图 6). 沉积物样品 $3C_{17}/(C_{21} + C_{23} + C_{25})$ 范围为 0.1 ~ 0.7, 均值为 0.3, 表明相对于藻类而言, 大型水生植物对沉积物中有机质的贡献占据优势. 从图 6 可以看出, 沉积物剖面 26.5 ~ 30 cm, $3C_{17}/(C_{21} + C_{23} + C_{25})$ 在 0.3 ~ 0.7 范围内波动, 均值为 0.5, 说明菌藻类对有机质的贡献相对较多; 11 ~ 26 cm 处比值稳定在较低范围内, 均值为 0.2, 说明此时期大型水生植物对有机质输入占绝对优势, 菌藻类含量相对较少; 8 ~ 10.5 cm 处比值仍然处于较低范围内, 均值为 0.3, 然而, 对 C/N 及中低碳数正构烷烃相对含量的分析说明此阶段湖泊的营养程度显著提高, 水体环境质量恶化, $3C_{17}/(C_{21} + C_{23} + C_{25})$ 比值之所以仍处在低值范围, 究其原因可能是陆源有机质的输入造成了湖泊内藻类和一些大型水生植物均大量生长的缘故; 0 ~ 7.5 cm 随着深度的变浅, 比值显著增大, 均值达到 0.6, 表明菌藻对有机质的贡献量增大, 富营养化问题逐渐凸显.

根据分子有机地球化学研究显示, 正构烷烃化合物以 C_{31} 为主峰碳时, 草本植物占优势; 而木本植

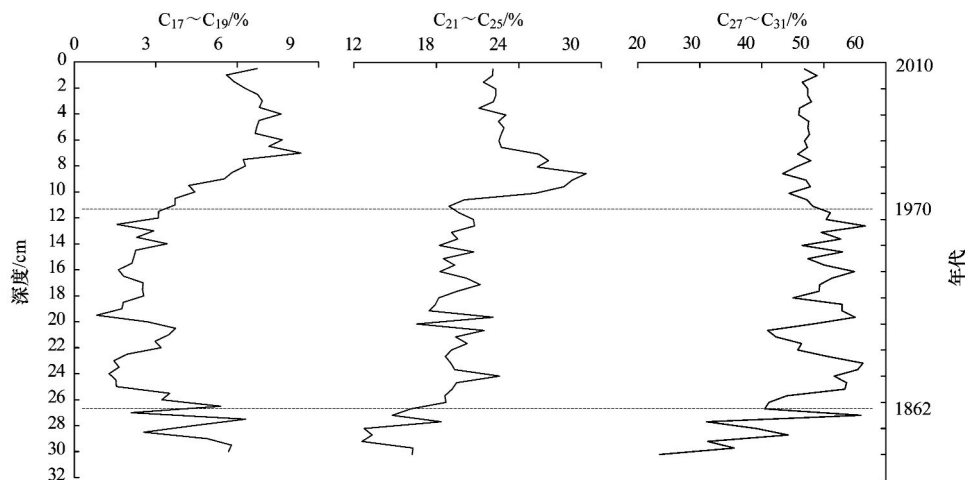


图 5 短链与中长链奇数碳正构烷烃分别占总可抽提有机质相对百分含量的剖面变化

Fig. 5 Percent of short-chain and long-chain odd *n*-alkanes contents in the total extractable organic matter

物占优势时, 正构烷烃化合物则以 C_{27} 和 C_{29} 为主峰碳, $(C_{27} + C_{29})/2C_{31}$ 比值变化可以反映陆源高等植物输入类型的变化: 比值增加, 草本植物向木本植物过渡; 比值减小, 木本植物向草本植物过渡。

$$ACL = \frac{25 \times RA_{25} + 27 \times RA_{27} + 29 \times RA_{29} + 31 \times RA_{31}}{RA_{25} + RA_{27} + RA_{29} + RA_{31}}$$

如图 6 所示, 沉积物剖面 26.5 ~ 30 cm, $(C_{27} + C_{29})/2C_{31}$ 范围为 0.6 ~ 1.1, 均值为 0.8, ACL 值范围为 28.4 ~ 29.0, 均值为 28.8, 说明此时期内草本植物相对占优势; 11 ~ 26 cm 处, $(C_{27} + C_{29})/2C_{31}$ 范围为 1.0 ~ 1.7, 均值为 1.2, ACL 值范围为 28.0 ~ 28.7, 均值为 28.4, 表明在以木本植物占优势的生态格局下, 草本植物含量相对较低, 湖区生态环境相对稳定, 但在 11 ~ 16 cm 范围内两个值的波动幅度均比较小, 说明木本植物输入量减少, 与湖区周围植被覆盖率减少有一定关系; 8 ~ 10.5 cm 处, $(C_{27} + C_{29})/2C_{31}$ 范围为 1.1 ~ 1.9, 均值为 1.4, ACL 值范围为 27.7 ~ 28.5, 均值为 28.0, 此时期 $(C_{27} + C_{29})/2C_{31}$ 明显增大, 可能与湖区草本植物迅速减少而使木本植物对有机质的输入相对占优势有关; 0 ~ 7.5 cm 处, $(C_{27} + C_{29})/2C_{31}$ 范围为 1.0 ~ 1.5, 均值为 1.2, ACL 值范围为 27.9 ~ 28.4, 均值为 28.3, 可见此时期湖区木本植物占优势的格局下, 草本植物逐步得到了恢复。

3.3 长链正构烷烃单体碳同位素对湖区植被的估算

正构烷烃分布特征指示一定时期沉积物中有机质的来源, 反演湖区气候和环境变化自身存在一定的局限性。首先, 不同的生物体中可能存在着相同或相似的正构烷烃组成, 这使得由众多生物来源所形成的湖泊沉积物难以区分具体的生物输入源^[12,20]。其次, 在判断陆生高等植物类型时, 只能确定其来源于草本植物或是木本植物, 不能对 C_3 、 C_4 及 CAM

植物做出准确划分。然而, 正构烷烃单体碳同位素技术的出现一定程度上弥补了这些不足, 对准确识别陆生高等植物组成及反演湖区气候和环境变化有着重要意义。

石臼湖沉积物中正构烷烃单体 $\delta^{13}C_{25}$ 、 $\delta^{13}C_{27}$ 、 $\delta^{13}C_{29}$ 和 $\delta^{13}C_{31}$ 值变化范围分别为 $-24.9\text{‰} \sim -30.0\text{‰}$ 、 $-26.6\text{‰} \sim -30.5\text{‰}$ 、 $-28.5\text{‰} \sim -30.5\text{‰}$ 和 $-29.4\text{‰} \sim -33.0\text{‰}$, 均值分别为 -27.6‰ 、 -28.5‰ 、 -29.8‰ 和 -30.6‰ 。如图 7 所示, 沉积物剖面 11 ~ 30 cm 处, 正构烷烃单体 $\delta^{13}C_{25 \sim 31}$ 值整体偏轻, 并且随着深度的变浅呈现缓慢变重的趋势; 8 ~ 10.5 cm 处, $\delta^{13}C_{25}$ 、 $\delta^{13}C_{27}$ 和 $\delta^{13}C_{29}$

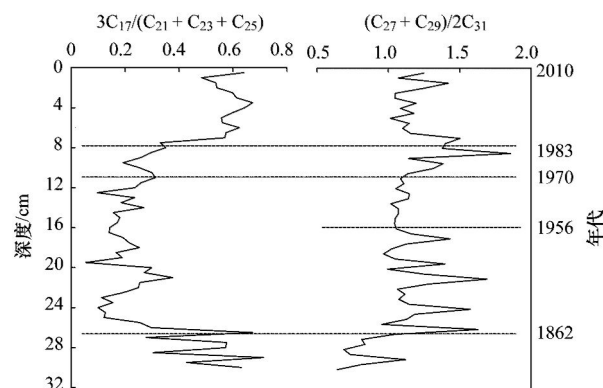


图 6 石臼湖沉积物正构烷烃 $3C_{17}/(C_{21} + C_{23} + C_{25})$ 及 $(C_{27} + C_{29})/2C_{31}$ 的剖面变化

Fig. 6 Profile distributions of $3C_{17}/(C_{21} + C_{23} + C_{25})$ and $(C_{27} + C_{29})/2C_{31}$ of *n*-alkanes

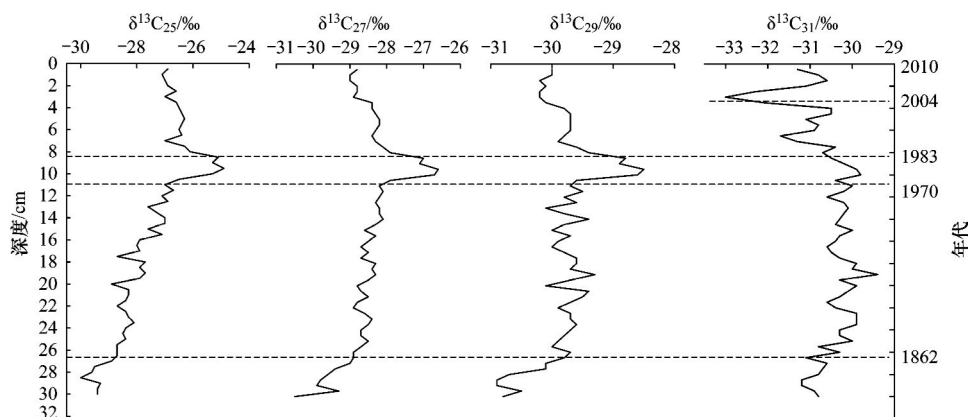


图 7 正构烷烃单体 C_{25} 、 C_{27} 、 C_{29} 及 C_{31} 碳同位素值的剖面变化

Fig. 7 Profile distributions of $\delta^{13}C$ values of C_{25} , C_{27} , C_{29} and C_{31} *n*-alkanes in the sediments

值明显偏重,出现峰值,可能与该时期内高温干旱的气候条件有关;0~7.5 cm处, $\delta^{13}\text{C}_{25\sim31}$ 值均有偏轻趋势,而 $\delta^{13}\text{C}_{31}$ 值在距表层4 cm处急剧变轻,可能与当时偏冷的气候条件有关^[27]。

根据自身光合作用方式的不同,陆生高等植物可划分为 C_3 、 C_4 和CAM植物三大类.不同植物类型适合在不同的环境条件下生存, C_4 植物一般分布于高温、强光和干旱的气候环境,而 C_3 植物则多生长在阴凉、湿润的环境中^[28,29].研究表明,现代 C_3 及 C_4 植物正构烷烃 $\delta^{13}\text{C}$ 值分别分布在 -32‰ ~ -39‰ 和 -18‰ ~ -22‰ ,而湖泊中内源有机质 $\delta^{13}\text{C}$ 比陆生高等植物偏重,通过测量沉积物长链正构烷烃 $\delta^{13}\text{C}$ 值可以指示一定时期内湖区附近的植被和环境状况^[30~33].通过对石臼湖沉积物长链正构烷烃 C_{27} 、 C_{29} 和 C_{31} 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值进行加权平均,利用常用的二元模式,分别选取 -32‰ 和 -22‰ 作为 C_3 和 C_4 植物正构烷烃 $\delta^{13}\text{C}$ 的端元值,估算出历史时期石臼湖周围 C_3 及 C_4 植物的相对含量,计算公式分别如下^[34,35]:

$$\delta^{13}\text{C}_{n\text{-alkanes}} = \frac{\delta^{13}\text{C}_{27} \times \text{RA}_{27} + \delta^{13}\text{C}_{29} \times \text{RA}_{29} + \delta^{13}\text{C}_{31} \times \text{RA}_{31}}{\text{RA}_{27} + \text{RA}_{29} + \text{RA}_{31}} \times (-32\text{‰}) \times X + (-22\text{‰}) \times (1 - X) = \delta^{13}\text{C}_{n\text{-alkanes}}$$

式中, $\delta^{13}\text{C}_{n\text{-alkanes}}$ 为长链正构烷烃 $\delta^{13}\text{C}$ 的加权平均值; RA_{27} 、 RA_{29} 、 RA_{31} 分别为 C_{27} 、 C_{29} 和 C_{31} 的相对丰度; X 表示 C_3 植物对长链正构烷烃的贡献量,即 C_3 植物的相对百分含量。

从长链正构烷烃碳同位素值的变化范围及二元模式的估算结果可知,石臼湖地区植被类型以 C_3 植物为主.如图8所示,沉积物剖面26.5~30 cm处, $\delta^{13}\text{C}_{n\text{-alkanes}}$ 值明显偏重, C_3 植物含量减少,可能与此时期高温干旱的气候条件有关.11~26 cm处, $\delta^{13}\text{C}_{n\text{-alkanes}}$ 值有缓慢偏重的趋势, C_3 植物含量由76%逐渐降低到66%,波动范围较小,表明湖区的气候逐渐由湿润期过渡到干旱期,但整体气候与环境状况较为稳定.8~10.5 cm处, $\delta^{13}\text{C}_{n\text{-alkanes}}$ 值急剧偏重, C_3 植物含量显著降低,这一方面可能与20世纪70~80年代人类大面积围垦活动有关;另一方面也可能是因为该时期内气候条件发生了显著的变化,高温干旱的环境逐渐不适合 C_3 植物的生长.据有关气候资料表明,长江流域1958~1979年是一个相对干旱的时期,尤其1978年,长江中下游流域发生了大范围的持续性高温干旱天气,南京地区该年的降

水量为532 mm,不足常年降水量的一半^[36~38].此次大旱事件一方面为此时期内湖区 C_3 植物含量的显著降低提供了依据,另一方面也可以为 ^{210}Pb 的准确定年提供参考.0~7.5 cm处, $\delta^{13}\text{C}_{n\text{-alkanes}}$ 值有偏轻趋势, C_3 植物逐渐恢复,相对含量保持在65%~75%之间.这一方面可能与气候因素有关,石臼湖地处北亚热带季风湿润区,在不受重大旱涝灾害影响的前提下,其气候特点本身就比较适合 C_3 植物的生长,并且自20世纪80年代以来长江流域进入了相对湿润的时期,降水量的增加可能会使湖区 C_3 植物得到恢复^[36];另一方面则可能与人类活动有关,1979年前后,石臼湖地区的大面积围垦已基本停止,湖区植被得到恢复,对气候的调节作用也逐步加强,这在一定程度上也促进了 C_3 植物的生长^[18]。

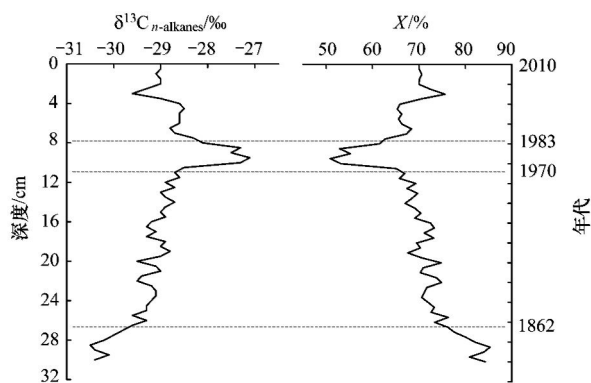


图8 长链正构烷烃碳同位素加权平均值 $\delta^{13}\text{C}_{n\text{-alkanes}}$ 及 C_3 植物相对百分含量 X 的剖面变化

Fig. 8 Profile distributions of the $\delta^{13}\text{C}_{n\text{-alkanes}}$ weighted average and the relative percent of C_3 plants

3.4 人类活动与湖区生态环境演变关系探讨

根据石臼湖沉积物TOC、TN及C/N剖面分布,结合 ^{210}Pb 的定年结果大致可以将沉积物样品按以下3个沉积时段进行划分:第1阶段为1862~1970年(11~26.5 cm),沉积物中有机质含量相对较低,但随着埋藏深度变浅有缓慢增加的趋势;第2阶段为1970~1983年(8~10.5 cm),有机质含量显著增加,约是上一沉积时段的3~4倍,湖泊营养程度明显提高,水体生态环境恶化;第3阶段为1983~2010年(0~7.5 cm),有机质含量仍处于高值范畴,湖区生态环境整体呈现退化趋势.石臼湖近现代生态环境的演变与人类活动有着密切的关系.对沉积物进行正构烷烃及单体碳同位素分析,得到结果大致与TOC、TN、C/N的总体特征相一致.因此,大致可以根据上述划分的3个阶段探讨人类活动与湖区生态环境演变的关系:

第1阶段:1862~1970年,沉积物中有机质含量随深度的变浅缓慢增加,但总体处于低值范畴,C/N在1950~1955年附近出现峰值.结合正构烷烃及单体碳同位素的分布特征,又可以将该时段划分为2个亚时段.第1亚时段为1862~1950年,中低碳数正构烷烃相对含量较低说明湖泊内菌藻类及水生植物的含量较少; $(C_{27} + C_{29})/2C_{31}$ 体现该沉积时段在木本植物占优势的生态格局下,草本植物的含量相对较低;长链正构烷烃 $\delta^{13}C$ 值反映此时期 C_3 植物含量相对稳定,反演湖区气候条件也较为稳定.由此可以推断,1862~1950年,人类活动对环境的影响较小,湖区整体生态环境相对稳定.第2亚时段为1950~1970年,此时期C/N增大,表明陆源有机质输入量开始增多,可能与此时期人们为了提高粮食产量大量使用化肥和农药有关; $(C_{27} + C_{29})/2C_{31}$ 在1956年之后明显减小,则可能与1958年前后全民大炼钢铁运动的兴起有关,人们为了获取能源大量砍伐湖区植被,造成了湖区周围木本植物大量减少^[39].这表明,20世纪50年代以来随着工农业发展的需要,人们已经开始对湖区的自然资源进行开发和利用,湖区生态环境开始退化.

第2阶段:1970~1983年,沉积物中有机质含量显著增加,C/N在1977年附近再次形成峰值,可见陆源有机质的输入量进一步增大.中低碳数正构烷烃的相对含量显著增加指示此时期内石臼湖菌藻类和水生植物大量生长,湖泊营养程度显著提高.究其原因,可能与此时期人类在农业生产中大量使用含有氮磷元素的化肥及将含有大量营养盐的工业和生活污水直接排入湖泊有关^[39]. $(C_{27} + C_{29})/2C_{31}$ 在该时期内明显增大,并在1977年附近形成峰值,表明草本植物的含量急剧降低.这一方面可能是因为当时干旱的气候条件造成的,另一方面则可能与20世纪70年代以来随着工农业的迅速发展,人类开始对湖区进行大面积围垦造成的.有资料表明,上世纪70年代以来,石臼湖四周沿湖围垦出现高潮,直接导致了湖泊面积由原来的264 km²缩小为214 km²,减少了近19%,毗邻石臼湖的丹阳湖正是因为此时期的过度围垦而消亡的^[14,18].湖区植被的迅速减少一方面会加剧水土流失,使土壤中积聚的大量有机质被地表径流带入湖泊中,有利于水生藻类大量繁殖,造成水体营养程度迅速提高;另一方面也会使植被对气候的调节能力逐渐减弱,导致降水量减少,气候干旱,这与长链正构烷烃 $\delta^{13}C$ 值指示的此时期 C_3 植物含量迅速降低相吻合.由此推断,此时期大

规模的人类活动造成了湖区生态环境出现急剧恶化.

第3阶段:1983~2010年,沉积物中有机质含量仍处于高值范畴,C/N逐渐减小体现出湖泊内源有机质的贡献作用不断加强.中低碳数正构烷烃的相对含量仍较高,尤其是 C_{17} 的含量在此时期内显著增加,反映水体中菌藻类含量迅速提高,湖泊富营养化问题凸显.这一方面可能与20世纪80年代以来大量乡镇企业的发展有关,石臼湖江苏段5镇分别布设一个乡镇工业集中区,其产生的工业废水大多直接排放进入湖区,造成水体污染;另一方面也可能与湖区周围农业生产中持续增长的化肥农药投入有关^[39]. $(C_{27} + C_{29})/2C_{31}$ 表明湖区草本植物逐渐得到恢复.随着对湖区的围垦逐渐停止及流域内环境管理和政策法规的不断完善,人类活动对湖区的影响较前一时期相比有所减弱,陆生高等植被得到了一定程度的恢复,气候条件也相对缓和.但是,随着工农业的进一步发展,大量污染物质流入石臼湖,湖泊富营养化问题没有根本得到改善,湖区整体生态环境呈现出相对退化的趋势^[40].

4 结论

(1) 石臼湖沉积物中正构烷烃化合物以 C_{29} 为主峰碳, C_{25} 、 C_{27} 和 C_{31} 为次主峰,且高碳数正构烷烃具有显著的奇偶优势;C/N及 $(C_{27} + C_{29})/2C_{31}$ 指示沉积物中有机质主要来源于菌藻类、水生植物及陆生高等植物的贡献,且陆生高等植物以木本植物为主.

(2) 随着石臼湖沉积物埋藏深度的变浅,TOC、TN含量逐渐增加,1970年后尤为显著;C/N在此1983年之后逐渐降低体现湖泊内源有机质输入量的增加,水体富营养化程度加剧.

(3) 长链正构烷烃 $\delta^{13}C$ 值反映石臼湖地区植被以 C_3 植物为主,并且随着气候条件的变化及人类活动的影响, C_3 植物的含量呈现先降低后逐渐恢复的趋势.

(4) 人类活动与湖区生态环境演变可划分为3个时期:1862~1970年,人类活动对石臼湖的影响较小,湖区生态环境相对稳定;1970~1983年,大量的工农业生产等人类活动及极端的气候条件使湖区的生态环境遭到严重破坏,陆生植被急剧减少,水体中菌藻大量生长;1983~2010年,人类活动对湖区生态环境的影响有所减弱,但湖泊富营养化没有得到有效控制,湖区生态环境呈现相对退化趋势.

参考文献:

- [1] 王启军, 陈建渝. 油气地球化学[M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 1988. 97-98.
- [2] 杨忠芳, 朱立, 陈岳龙. 现代环境地球化学[M]. 北京: 地质出版社, 1999. 151-152.
- [3] 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.
- [4] Ishiwatari R, Yamamoto S, Uemura H. Lipid and lignin/cutin compounds in Lake Baikal sediments over the last 37 kyr: Implications for glacial-interglacial palaeoenvironmental change[J]. *Organic Geochemistry*, 2005, **36**(3): 327-347.
- [5] 杨丹, 姚龙奎, 王方国, 等. 南海现代沉积物中正构烷烃碳分子组合特征及其指示意义[J]. *海洋学研究*, 2006, **24**(4): 29-39.
- [6] Ratnayake N P, Suzuki N, Okada M, *et al.* The variations of stable carbon isotope ratio of land plant-derived *n*-alkanes in deep-sea sediments from the Bering Sea and the North Pacific Ocean during the last 250,000 years[J]. *Chemical Geology*, 2006, **228**(4): 197-208.
- [7] 吕晓霞, 翟世奎. 长江口沉积物中正构烷烃的分布特征及其环境指示意义[J]. *环境科学学报*, 2008, **28**(6): 1221-1226.
- [8] Boot C S, Ettwein V J, Maslin M A, *et al.* A 35,000 year record of terrigenous and marine lipids in Amazon Fan sediments[J]. *Organic Geochemistry*, 2006, **37**(2): 208-219.
- [9] Zhou W J, Xie S C, Meyers P A, *et al.* Reconstruction of late glacial and Holocene climate evolution in southern China from geolipids and pollen in the Dingnan peat sequence[J]. *Organic Geochemistry*, 2005, **36**(9): 1272-1284.
- [10] 郭金春, 马海州. 湖泊生物标志物与古气候环境变化的研究进展[J]. *盐湖研究*, 2008, **16**(4): 52-58.
- [11] 郭金春, 刘清浩, 马海州, 等. 察尔汗盐湖正构烷烃和单体碳同位素分布特征及其古植被意义[J]. *地球化学*, 2010, **39**(6): 566-573.
- [12] 郑艳红, 程鹏, 周卫建. 正构烷烃及单体碳同位素的古植被与古气候意义[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2005, **25**(1): 99-104.
- [13] 王荣娟, 张金池. 石臼湖湿地水环境质量评价及富营养化状况研究[J]. *湿地科学与管理*, 2011, **7**(2): 26-28.
- [14] 于忠华, 刘海滨, 张涨. 石臼湖流域江苏段生态环境驱动因素分析[J]. *水资源保护*, 2010, **26**(6): 70-74.
- [15] 姚书春, 薛滨. 石臼湖近代环境演化历史[J]. *第四纪研究*, 2009, **29**(2): 248-255.
- [16] 万国江. 现代沉积的²¹⁰Pb计年[J]. *第四纪研究*, 1997, **17**(3): 230-239.
- [17] 王小雷, 杨浩, 赵其国, 等. 利用²¹⁰Pb、¹³⁷Cs和²⁴¹Am计年法测算云南抚仙湖现代沉积速率[J]. *湖泊科学*, 2010, **22**(1): 136-142.
- [18] 中国科学院南京地理与湖泊研究所湖泊室编著. 江苏湖泊志[M]. 南京: 江苏科学技术出版社, 1982. 150-156.
- [19] Pahl F G, Bennett J T, Carpenter R. The early diagenesis of aliphatic hydrocarbons and organic matter in sedimentary particulates from Dabob Bay, Washington[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1980, **44**(12): 1967-1976.
- [20] Cranwell P A, Eglinton G, Robinson N. Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments-II[J]. *Organic Geochemistry*, 1987, **11**(6): 513-527.
- [21] Ficken K J, Li B, Swain D L. An *n*-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes[J]. *Organic Geochemistry*, 2000, **31**(7-8): 745-749.
- [22] Eglinton G, Hamilton R J. Leaf epicuticular waxes[J]. *Science*, 1967, **156**(3780): 1322-1335.
- [23] Cranwell P A. Chain-length distribution of *n*-alkanes from lake sediments in relation to post-glacial environmental change[J]. *Freshwater Biology*, 1973, **3**(3): 259-265.
- [24] Xie S, Nott C J, Avsejs L A, *et al.* Palaeoclimate records in compound-specific δD values of a lipid biomarker in ombrotrophic peat[J]. *Organic Geochemistry*, 2000, **31**(10): 1053-1057.
- [25] 蒲阳, 张虎才, 王永莉, 等. 青藏高原冰蚀湖沉积物正构烷烃记录的气候和环境变化信息: 以希门错为例[J]. *科学通报*, 2011, **14**(56): 1132-1139.
- [26] Jeng W L. Higher plant *n*-alkane average chain length as an indicator of petrogenic hydrocarbon contamination in marine sediments[J]. *Marine Chemistry*, 2006, **102**(3-4): 242-251.
- [27] 蒋祥明, 崔伟宏, 董前林, 等. 多时间尺度上研究中国近代气温变化规律[J]. *生态环境学报*, 2010, **19**(9): 2017-2022.
- [28] Schouten S, Hoefs M J L, Sinninghe Damsté J S. A molecular and stable carbon isotopic study of lipids in late Quaternary sediments from the Arabian Sea[J]. *Organic Geochemistry*, 2000, **31**(6): 509-521.
- [29] 牛书丽, 蒋高明, 李永庚. C₃与C₄植物的环境调控[J]. *生态学报*, 2004, **24**(2): 308-314.
- [30] Collister J W, Rieley G, Stern B, *et al.* Compound-specific $\delta^{13}C$ analysis of leaf lipids from plants with differing carbon dioxide metabolism[J]. *Organic Geochemistry*, 1994, **21**(6-7): 619-627.
- [31] Hu J F, Zhang G, Li K C, *et al.* Increased eutrophication offshore Hong Kong, China during the past 75 years: evidence from high-resolution sedimentary records[J]. *Marine Chemistry*, 2008, **110**(1-2): 7-17.
- [32] 饶志国, 贾国东, 朱照宇, 等. 中国东部表土总有机质碳同位素和长链正构烷烃碳同位素对比研究及其意义[J]. *科学通报*, 2008, **53**(17): 2077-2084.
- [33] Hu J F, Sun X S, Peng P A, *et al.* Spatial and temporal variation of organic carbon in the northern South China Sea revealed by sedimentary records[J]. *Quaternary International*, 2009, **206**(1-2): 46-51.
- [34] Yamada K, Ishiwatari R. Carbon isotopic compositions of long-chain *n*-alkanes in the Japan Sea sediments: Implications for

- paleoenvironmental changes over the past 85 kyr[J]. *Organic Geochemistry*, 1999, **30**(5): 367-377.
- [35] Zhang Z H, Zhao M X, Lu H Y, *et al.* Lower temperature as the main cause of C₄ plant declines during the glacial periods on the Chinese Loess Plateau[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2003, **214**(3-4): 467-481.
- [36] 黄忠恕. 长江流域历史水旱灾害分析[J]. *人民长江*, 2003, **34**(2): 1-3.
- [37] 黄朝迎. 1978 年长江中下游地区夏季大旱及其影响[J]. *灾害学*, 1990, (4), 29-33.
- [38] 沈吉, 陈毅风. 南京地区近二十年来雪松树轮的稳定碳同位素与气候重建[J]. *植物资源与环境学报*, 2000, **9**(3): 34-37.
- [39] 溧水县地方志编纂委员会. 溧水县志[M]. 南京: 江苏人民出版社, 1992. 90-351.
- [40] 范成新, 羊向东, 史龙新, 等. 江苏湖泊富营养化特征、成因及解决途径[J]. *长江流域资源与环境*, 2005, **14**(2): 218-223.

《环境科学》征稿简则

1. 来稿报道成果要有创新性,论点明确,文字精炼,数据可靠.全文不超过8 000字(含图、表、中英文摘要及参考文献).国家自然科学基金项目、国家科技攻关项目、国际合作项目或其它项目请在来稿中注明(在首页以脚注表示).作者投稿时请先登陆我刊网站(www.hjxx.ac.cn)进行注册,注册完毕后以作者身份登录,按照页面给出的提示信息投稿即可.

2. 稿件请按 GB 7713-87《科学技术报告、学位论文和学术论文的编写格式》中学术论文的规范撰写.论文各部分的排列顺序为:题目;作者姓名;作者工作单位、地址、邮政编码;中文摘要;关键词;中图分类号;英文题目;作者姓名及单位的英译名;英文摘要;关键词;正文;致谢;参考文献.

3. 论文题目应简练并准确反映论文内容,一般不超过 20 字,少用副标题.

4. 中文摘要不少于 300 字,以第三人称写.摘要内容包括研究工作的目的、方法、结果(包括主要数据)和结论,重点是结果和结论.英文摘要与中文对应,注意人称、时态和语言习惯,以便准确表达内容.

5. 前言包括国内外前人相关工作(引文即可)和本工作的目的、特点和意义等.科普知识不必赘述.

6. 文中图表应力求精简,同一内容不得用图表重复表达,要有中英文对照题目.图应大小一致,曲线粗于图框,图中所有字母、文字字号大小要统一.表用三线表.图表中术语、符号、单位等应与正文一致.

7. 计量单位使用《中华人民共和国法定计量单位》(SI).论文中物理计量单位用字母符号表示,如 mg(毫克),m(米),h(小时)等.科技名词术语用国内通用写法,作者译的新名词术语,文中第一次出现时需注明原文.

8. 文中各级标题采用 1, 1.1, 1.1.1 的形式,左起顶格书写,3 级以下标题可用(1), (2)……表示,后缩 2 格书写.

9. 文中外文字母、符号应标明其大小写,正斜体.生物的拉丁学名为斜体.缩略语首次出现时应给出中文全称,括号内给出英文全称和缩略语.

10. 未公开发表资料不列入参考文献,可在出现页以脚注表示.文献按文中出现的先后次序编排.常见文献书写格式为:
期刊:作者(外文也要姓列名前).论文名[J].期刊名,年,卷(期):起页-止页.

图书:作者.书名[M].出版地:出版社,年.起页-止页.

会议文集:作者.论文名[A].见(In):编者.文集名[C].出版地:出版社(单位),年.起页-止页.

学位论文:作者.论文名[D].保存地:保存单位,年份.

报告:作者.论文名[R].出版地:出版单位,出版年.

专利:专利所有者.专利题名[P].专利国别:专利号,出版日期.

11. 来稿文责自负,切勿一稿多投.编辑对来稿可作文字上和编辑技术上的修改和删节.在 3 个月内未收到本刊选用通知,可来电询问.

12. 投稿请附作者单位详细地址,邮编,电话号码,电子邮箱等.编辑部邮政地址:北京市 2871 信箱;邮编:100085;电话:010-62941102, 010-62849343;传真:010-62849343;E-mail: hjxx@rcees.ac.cn;网址: www.hjxx.ac.cn

CONTENTS

Characterization of Chemical Compositions in PM _{2.5} and Its Impact on Hazy Weather During 16 th Asian Games in Guangzhou	TAO Jun, CHAI Fa-he, GAO Jian, <i>et al.</i> (409)
PM _{2.5} Pollution and Aerosol Optical Properties in Fog and Haze Days During Autumn and Winter in Beijing Area	ZHAO Xiu-juan, PU Wei-wei, MENG Wei, <i>et al.</i> (416)
Forming Potential of Secondary Organic Aerosols and Sources Apportionment of VOCs in Autumn of Shanghai, China	WANG Qian, CHEN Chang-hong, WANG Hong-li, <i>et al.</i> (424)
Study on Number Concentration Distribution of Atmospheric Ultrafine Particles in Hangzhou	XIE Xiao-fang, SUN Zai, FU Zhi-min, <i>et al.</i> (434)
Pollution Characteristics and Source Identification of Atmospheric Particulate Matters <i>n</i> -Alkanes in Baoding City	LI Xing-ru, DU Xi-qiang, WANG Ying-feng, <i>et al.</i> (441)
Study on Pollution Characteristics of Carbonaceous Aerosols in Xi'an City During the Spring Festival	ZHOU Bian-hong, ZHANG Cheng-zhong, WANG Ge-hui (448)
Characteristics of PM ₁₀ and PM _{2.5} Concentrations in Mountain Background Region of East China	SU Bin-bin, LIU Xin-dong, TAO Jun (455)
Assessment of TVOC and Odor in the Remediation Site of Contaminated Soil and Groundwater Using Electronic Nose	TIAN Xiu-ying, CAI Qiang, LIU Rui, <i>et al.</i> (462)
Characteristics of Mercury Exchange Flux Between Soil and Atmosphere Under the Snow Retention and Snow Melting Control	ZHANG Gang, WANG Ning, AI Jian-chao, <i>et al.</i> (468)
Study on Heavy Metal Contaminations and the Sources of Pb Pollution in Jinghai Bay Using the Stable Isotope Technique	XU Lin-bo, GAO Qin-feng, DONG Shuang-lin, <i>et al.</i> (476)
Eco-environmental Evolution Inferred from <i>n</i> -Alkanes and $\delta^{13}\text{C}$ Records in the Sediments of Shijiu Lake	OU Jie, WANG Yan-hua, YANG Hao, <i>et al.</i> (484)
Distribution of PGEs Contents and Its Factors in Snowfall and Snow Cover over the Arid Region in Changji City	LIU Yu-yan, LIU Hao-feng, ZHANG Lan (494)
Effect of Dust Deposition Collection Methods on Collection Efficiency	ZHANG Zheng-cai, DONG Zhi-bao (499)
Regionalization of the Freshwater Eco-regions in the Haihe River Basin of China	SUN Ran-hao, JI Yu-he, SHANG Lin-yuan, <i>et al.</i> (509)
Characteristics of Diffuse Attenuation Coefficient of Underwater Irradiance in the Lakes in the Middle and Lower Reaches of Yangtze River	SHI Zhi-qiang, ZHANG Yun-lin, WANG Ming-zhu, <i>et al.</i> (517)
Study on Influencing Factors and Universality of Chlorophyll- <i>a</i> Retrieval Model in Inland Water Body	HUANG Chang-chun, LI Yun-mei, XU Liang-jiang, <i>et al.</i> (525)
Effect of Dissolved Oxygen on Diversity of Ammonia-Oxidizing Microorganisms in Enrichment Culture from Estuarine Wetland Surface Sediments and Ammonia-oxidizing Rate	QIU Zhao-zheng, LUO Zhuan-xi, ZHAO Yan-ling, <i>et al.</i> (532)
Spatial Variation of Soil Moisture/Salinity and the Relationship with Vegetation Under Natural Conditions in Yancheng Coastal Wetland	ZHANG Hua-bing, LIU Hong-yu, LI Yu-feng, <i>et al.</i> (540)
Spatial Heterogeneity and Classified Control of Agricultural Non-Point Source Pollution in Huaihe River Basin	ZHOU Liang, XU Jian-gang, SUN Dong-qi, <i>et al.</i> (547)
Phosphorus Output Characteristics Under Different Rainfall-Runoffs in Gaolan River	CUI Yu-jie, LIU De-fu, SONG Lin-xu, <i>et al.</i> (555)
Monitoring and Analysis on Evolution Process of Rainfall Runoff Water Quality in Urban Area	DONG Wen, LI Huai-en, LI Jia-ke (561)
Characteristics and Contribution of the Strengthening Units of Composite Constructed Wetland for Treating Urban Sewage	REN Feng, LU Yi-xia, LIU Qin, <i>et al.</i> (570)
Inactivation of <i>Mycobacteria mucogenicum</i> in Drinking Water: Chlorine Resistance and Mechanism Analysis	ZHENG Qi, CHEN Chao, ZHANG Xiao-jian, <i>et al.</i> (576)
Partial Biological Characteristics and Algicidal Activity of an Algicidal Bacterium	LI San-hua, ZHANG Qi-ya (583)
Effects of Macrophytes Pyrolysis Bio-oil on <i>Skeletonema costatum</i> Antioxidant Enzyme Activities	YAO Yuan, LI Feng-min, LI Yuan-yuan, <i>et al.</i> (589)
Mechanism and Kinetics of Phenol Degradation by TiO ₂ Photocatalytic Combined Technologies	ZHANG Yi, HUANG Ruo-nan, WANG Xiao-min, <i>et al.</i> (596)
Biodegradation Characteristics of Organic Pollutants Contained in Tannery Wastewater	WANG Yong, LI Wei-guang, YANG Li, <i>et al.</i> (604)
Microbial Degradation Mechanism of Disperse Azo Dye Red 30 by <i>Streptomyces</i> sp. FX645	XIE Lian-wu, FANG Ji-qian, GUO Ya-ping (611)
Study on Preparation and Performance of a Biological Carrier with Tourmaline	YANG Ji-xian, ZENG Hong-yun, ZHOU Yi, <i>et al.</i> (616)
Study on the <i>Chlorella pyrenoidosa</i> Cultivation Technology Based on the Excess Sludge Utilization	JI Wen-wen, XIA Hui-long, FANG Zhi-guo, <i>et al.</i> (622)
Effects of Mild Thermal Pretreatment on Anaerobic Digestibility of Sludge with Low Organic Content	CHEN Han-long, YAN Yuan-yuan, HE Qun-biao, <i>et al.</i> (629)
Effect of Natural and Hydrothermal Synthetic Goethite on the Release of Methane in the Anaerobic Decomposition Process of Organic Matter	YAO Dun-fan, CHEN Tian-hu, WANG Jin, <i>et al.</i> (635)
Concentrations and Distribution Characteristics of PCDD/Fs in Spent Etching Solution and Its Copper Salt Recycling Products	QING Xian, HAN Jing-lei, WEN Yan-shen (642)
Case Study on Health Risk Assessment Based on Site-Specific Conceptual Model	ZHONG Mao-sheng, JIANG Lin, YAO Jue-jun, <i>et al.</i> (647)
Study on the Risk Assessment Method of Regional Groundwater Pollution	YANG Yan, YU Yun-jiang, WANG Zong-qing, <i>et al.</i> (653)
Groundwater Organic Pollution Source Identification Technology System Research and Application	WANG Xiao-hong, WEI Jia-hua, CHENG Zhi-neng, <i>et al.</i> (662)
Study on Soil Organic Carbon Pools and Turnover Characteristics Along an Elevation Gradient in Qilian Mountain	ZHU Ling-yu, PAN Jian-jun, ZHANG Wei (668)
Response of Black Soil Organic Carbon, Nitrogen and Its Availability to Long-term Fertilization	LUO Kun, HU Rong-gui, ZHANG Wen-ju, <i>et al.</i> (676)
Phytoavailability and Chemical Speciation of Cadmium in Different Cd-Contaminated Soils with Crop Root Return	ZHANG Jing, YU Ling-ling, XIN Shu-zhen, <i>et al.</i> (685)
Study on Mechanism of SOM Stabilization of Paddy Soils Under Long-term Fertilizations	LUO Lu, ZHOU Ping, TONG Cheng-li, <i>et al.</i> (692)
Aging Process of Cr(III) in 22 Typical Soils of China and Influence Factors Analysis	ZHENG Shun-an, ZHENG Xiang-qun, LI Xiao-zheng, <i>et al.</i> (698)
Residual Characteristics of HCHs in Soils of a Former Lindane Production Enterprise	PAN Feng, WANG Li-li, ZHAO Hao, <i>et al.</i> (705)
Evaluation and Source Analysis of the Mercury Pollution in Soils and Vegetables Around a Large-scale Zinc Smelting Plant	LIU Fang, WANG Shu-xiao, WU Qing-ru, <i>et al.</i> (712)
Residue of Organic Fluorine Pollutants in Hair and Nails Collected from Tianjin	YAO Dan, ZHANG Hong, CHAI Zhi-fang, <i>et al.</i> (718)
Analysis of Estrogens, Nonylphenol, 4-tert-Octylphenol and Bisphenol A in the Sediments	WU Wei, SHI Jiang-hong, CHEN Qing-cai, <i>et al.</i> (724)
Investigation of As, Cu and Zn Species and Concentrations in Animal Feeds	YAO Li-xian, HUANG Lian-xi, JIANG Zong-yong, <i>et al.</i> (732)
Residue Dynamics of Flubendiamide in Paddy Field	WANG Dian-dian, SONG Ning-hui, WU Wen-zhu, <i>et al.</i> (740)
Isolation of Two Endophytic Phenanthrene-Degrading Strains and Their Degradation Capacity	NI Xue, LIU Juan, GAO Yan-zheng, <i>et al.</i> (746)
Biodegradation of Nitrobenzene by a Halophilic <i>Myroides odoratimimus</i> Strain Y6	LI Tian, QIAN Kun, XIAO Wei, <i>et al.</i> (753)
Effect of Immobilization on Biosensor for Benzene Derivates Detection	TANG Kuo, MA An-zhou, YU Qing, <i>et al.</i> (760)
Investigation of Bacterial Diversity in the Biological Desulfurization Reactor for Treating High Salinity Wastewater by the 16S rDNA Cloning Method	LIU Wei-guo, LIANG Cun-zhen, YANG Jin-sheng, <i>et al.</i> (767)
Assessment of the Effect of Influent NH ₄ ⁺ -N Concentration on the Abundance and Community Structure of Functional Bacteria in CANON Process	LIU Tao, LI Dong, ZENG Hui-ping, <i>et al.</i> (773)
Biodegradation of Lignocellulose by <i>Penicillium simplicissimum</i> and Characters of Lignocellulolytic Enzymes	SHEN Ying, HU Tian-jue, ZENG Guang-ming, <i>et al.</i> (781)
Microbial Community Structure and Distribution Characteristics in Oil Contaminated Soil	YANG Meng-qing, LI Li-ming, LI Chuan, <i>et al.</i> (789)
Degradation of Oxytetracycline in Chicken Feces Aerobic-Composting and Its Effects on Their Related Parameters	WANG Gui-zhen, LI Zhao-jun, ZHANG Shu-qing, <i>et al.</i> (795)
Research of Moisture Content Variation in MSW Landfill	LI Rui, LIU Jian-guo, XUE Yu-wei, <i>et al.</i> (804)
Anaerobic Digestion of Lignocellulosic Biomass with Animal Digestion Mechanisms	WU Hao, ZHANG Pan-yue, GUO Jian-ben, <i>et al.</i> (810)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2013年2月15日 34卷 第2期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 2 Feb. 15, 2013

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国 内 定 价: 90.00 元

国外发行代号: M 205

国 内 外 公 开 发 行