

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20151110001

段丹丹, 李海燕, 郑太辉, 等. 亚热带水库沉积物钻孔中有机质的历史记录及其环境意义[J]. 生态毒理学报 2016, 11(2): 620-627

Duan D D, Li H Y, Zheng T H, et al. Historical record of organic matter in sediment cores of subtropical reservoirs and its implication for environmental change [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2016, 11(2): 620-627 (in Chinese)

亚热带水库沉积物钻孔中有机质的历史记录及其环境意义

段丹丹^{1,2}, 李海燕^{1,2}, 郑太辉^{1,2}, 黄文^{1,2}, 杨余¹, 冉勇^{1,*}

1. 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640

2. 中国科学院大学, 北京 100049

收稿日期: 2015-11-10 录用日期: 2015-11-30

摘要: 氢指数(HI)是重要的有机质评价参数,能够反映沉积有机质中脂肪大分子物质的相对含量,并用于反演水生生态系统的历史初级生产力,有助于研究藻类生产力对污染物的富集作用。为了探讨氢指数的环境指示作用,选择了亚热带的3座水库作为研究对象,采用Rock-Eval热解与生物标志物-中性糖方法相结合的研究技术,研究了沉积钻孔有机质的来源与特征;并结合²¹⁰Pb和¹³⁷Cs定年技术,综合运用氢指数和总糖含量对水库的初级生产力进行了重建。结果表明:中富营养的增塘和联安水库沉积有机质主要来源于浮游藻类,且受降解的程度较小,而贫营养的新丰江水库钻孔下层有机质主要是受降解作用或陆源高等植物等的影响。近年来,3个水库的HI值都有显著性的增加,且与其对应的总糖含量以及近50年来的滑动平均温度都高度的相关,说明这些水库都经历了气候变暖所引起的初级生产力增长。同时,升高的水库生产力扩大了沉积物剖面中重金属和多环芳烃的累积。

关键词: 亚热带水库; 沉积有机质; 氢指数; 中性糖; 气候变化

文章编号: 1673-5897(2016)2-620-08 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

Historical Record of Organic Matter in Sediment Cores of Subtropical Reservoirs and Its Implication for Environmental Change

Duan Dandan^{1,2}, Li Haiyan^{1,2}, Zheng Taihui^{1,2}, Huang Wen^{1,2}, Yang Yu¹, Ran Yong^{1,*}

1. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Received 10 November 2015 **accepted** 30 November 2015

Abstract: Hydrogen Index (HI) is an important parameter for organic matter evaluation. It represents the relative abundance of aliphatic macromolecular hydrocarbons to total organic matter and can be used to reconstruct the history of primary productivity. In order to assessment the reliability of HI as environmental indicator, several sediment cores from three subtropical reservoirs were collected and then analyzed by a combination of Rock-Eval pyrolysis and biomarker analysis (neutral sugars). The historical change of primary productivity in the three reservoirs was also rebuilt by using the HI values and total carbohydrate contents coupled with the ²¹⁰Pb and ¹³⁷Cs dating. The result shows that the sedimentary organic matter in ZT and LA reservoirs is mainly derived from planktonic algae and to

基金项目: 国家自然科学基金-广东省联合基金(U1201235)资助

作者简介: 段丹丹(1983-),男,博士,研究方向为有机质与污染物地球化学, E-mail: dan113133@126.com;

* 通讯作者(Corresponding author), E-mail: yran@gig.ac.cn

some extent degraded, whereas that in XFJ reservoir is affected by higher degradation and/or higher plant input at the lower layers of the sediment core. The increasing HI values at each of the three reservoirs are positively correlated with the total carbohydrate contents and the five-year average moving temperature during the recent 50 years, suggesting that the primary productivity in these reservoirs has increased due to climatic change. Meanwhile, the increasing primary productivity has enhanced the accumulation of heavy metals or polycyclic aromatic hydrocarbons in the investigated reservoir sediments.

Keywords: subtropical reservoirs; sedimentary organic matter; hydrogen index; neutral sugars; climate change

氢指数(HI)是热解法产生的有机质特征参数,能够用来划分有机质的类型,评价烃源岩的生油潜力以及演化程度,在传统的石油地球化学研究中起着非常重要的作用。随着研究的不断深入,Rock-Eval 热解法快速、简单、高效的特点逐渐引起了人们的注意,各种热解信号和参数也越来越广泛地被用于新鲜沉积物^[1]和土壤^[2]的有机质特征研究,并已经成为了定性和定量分析有机质的重要工具。氢指数是热解过程中 S2 信号(从 300 °C 升温至 650 °C 所产生的碳氢化合物)相对总有机碳的含量,代表了大量水生浮游植物所产生的脂肪族大分子化合物。从显微镜的图谱中可以看出,这些大分子化合物很大部分来自于藻类细胞壁,是属于结构性的各种物质^[3]。因此,这些化合物具有较好的热抗性和稳定性,能够在有机质的沉降和沉积过程中保存下来,是指示有机质藻类来源以及反映初级生产力的良好指标。Bechtel 和 Schubert^[4]采用氢指数与类脂标志物综合评价的方式,重建了淡水湖泊的富营养化历史记录。Stein 等^[5]也使用氢指数对北极罗蒙诺索夫海岭的初级生产力进行了评估,并探讨了氢指数的适用性。

除了热解的氢指数之外,糖类也是研究水环境生产力的重要指标,能够为重建生态环境历史提供宝贵的信息。糖类是自然界中最普遍存在,含量最丰富的有机化合物,它不仅是浮游植物光合作用的产物,还是构成植物细胞壁等框架结构的主要成分,通常占海洋沉积有机碳的 5% ~ 20%^[6-7]。从表层水体沉降到底部的过程中,沉降颗粒的糖类作为异养生物的主要能源物质,往往能够被各种微生物选择性的氧化和降解^[8]。然而,这些糖类却能与各种粘土离子以及有机矿质等粘结在一起,通过提高有机质团聚体的稳定性来降低微生物的可利用性。因此,糖类化合物常常被用来分析海洋颗粒和沉积物中有机质的来源、转化及降解程度^[9]。经过生物化学作用,沉积物中的糖类能降解成各种结构的

性单糖,包括葡萄糖(Glu)、甘露糖(Man)、半乳糖(Gal)、鼠李糖(Rha)、岩藻糖(Fuc)、核糖(Rib)、木聚糖(Xyl)和阿拉伯糖(Ara)。这些单糖的相对丰度以及不同单糖的比值可以用于评估不同有机质中植物和微生物碳水化合物含量与重要性。

本研究采集了亚热带 3 个水库的沉积钻孔样品,分别位于增塘水库(ZT)、联安水库(LA)和新丰江水库(XFJ),并分析了沉积有机质的氢指数与中性糖历史记录,结合¹³⁷Cs 和²¹⁰Pb 同位素测年建立的时间标尺,初步研究了全球变暖的背景下亚热带水库初级生产力的演化历史,并探讨了氢指数在水环境中生产力重建、污染物被藻类富集等过程中的作用和意义。

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 研究区域与采样方法

增塘、联安和新丰江水库的沉积钻孔样品于 2010 年和 2011 年分 2 次采集,使用便携式重力柱状采样器,采样点都位于水库的中心区域,采样水深分别为 3 m、17 m 和 36 m。具体的采样位置见图 1。

沉积钻孔样品采集之后每间隔 2 cm 进行切片,然后立即将这些细分的样品放入塑料袋,密封并储



图 1 研究区域和采样点

Fig. 1 Study area and sampling sites

存在低温下(0~10℃)进行运输。样品到达实验室之后,使用冷冻干燥器进行冻干,并存储在冰柜中(-4℃)等待进一步处理和仪器分析。

1.2 实验材料

实验用葡萄糖、半乳糖、甘露糖、岩藻糖、鼠李糖、核糖、木聚糖、阿拉伯糖和脱氧核糖的标准样品,均购自Sigma公司,纯度为97%~99%;氢氧化钠购自Fisher公司,为优级纯(>99%);碳酸钠购自Sigma公司,为优级纯(>99%);碳酸氢钠购自Sigma公司,为优级纯(>99%);浓硫酸(96 wt%)购自Sigma公司,为优级纯(>99%);盐酸购自Sigma公司,为优级纯(>99%);离子交换树脂为AG11 A8、AG50 X8和AG2 X8,均购自Fisher公司;实验用水为电阻率不低于18.2 MΩ的超纯水,由美国MilliQ公司的超纯水仪制备。准备足够的安培瓶、聚丙烯柱、进样针、玻璃棒等。

1.3 实验方法

1.3.1 Rock-Eval 热解法

Rock-Eval热解法是一种多温阶的热解技术,由法国石油研究院的Espitalie和Tissot等设计(France, Rock-Eval 6)。能够同步定量检测其各种气态产物的数量,但对产物的化合物成分不做具体分析,主要包括热解和氧化2个部分。第一部分是在无氧的条件下30℃·min⁻¹的速度加热到650℃进行热解,热解过程中所释放的碳氢化合物(HC)数量由氢离子火焰电离检测器检测(FID),可得到游离的可溶烃峰(S1)和热解烃峰(S2);同时,热解过程中还会不断释放CO和CO₂,代表了有机质中的含氧化合物,通过在线红外(IR)探测器进行测量。第二部分是氧化过程,样品会被转移到氧化炉中。升温程序开始于400℃,然后以30℃·min⁻¹的速度升至850℃。整个过程中释放出的CO和CO₂为残余有机质的燃烧产物,用S4表示。然后,仪器还能分析残留碳(RC)的含量。热解过程和氧化过程所产生的有机质之和为沉积物的总有机碳含量(TOC, wt%)。由S1、S2、S3和RC的峰面积可以计算和派生出其他热解参数,如氢指数和氧指数。

1.3.2 中性糖分析

糖类的提取主要有三步,分别为酸水解、除酸和除盐净化。首先是酸水解,取一定量的沉积物样品加入到安培瓶中,同时加入12 mol·L⁻¹的浓硫酸浸泡2 h,然后稀释到1.2 mol·L⁻¹盐酸在氮气保护下100℃水解3 h。随后立即放置于冰箱中冷却,终止

反应;第二步进行除酸处理,从冰箱取出样品并添加脱氧核糖内标,然后以2 mL·min⁻¹速度过8 mL AG11 A8树脂柱。第三步是除盐和净化,除酸之后的样品通过阴阳离子混和树脂(阳离子树脂AG50 X8和阴离子树脂AG X8)进行脱盐和净化。

高效阴离子交换-脉冲安培色谱法分析沉积钻孔样品中的各种单糖包括2个过程:分离和测定。分离过程主要在高效阴离子交换色谱仪中进行(Dionex 500, USA),使用PA-1柱,以24 mmol·L⁻¹的NaOH为流动相。测定过程使用的是脉冲安培检测器,包括双泵(DP)模块、检测器/色谱(DC)模块、自动进样器(AS)模块。双泵模块中包含一个单元泵和一个四元梯度泵;检测器/色谱模块中放置进样阀、分析柱和安培检测器,安培检测器用金工作电极,Ag/AgCl参比电极。为了得到最高的响应值并使噪音降到最低,检测器参数需要多次尝试和调整确定。

沉积物样品在第二次酸提取过程中均未检出6种单糖,说明一次酸水解能够完全提取沉积物中的糖类,且6种单糖的回收率在73%~95%之间。

1.3.3 ¹³⁷Cs和²¹⁰Pb同位素定年

²¹⁰Pb的比活度由带有PIPS硅探测器的S-100多通道光谱仪进行测量(Canberra, USA)。¹³⁷Cs的比活度用S-100多通道光谱仪的伽马射线进行测量。根据样品量的情况,分别用GC5019同轴锗探测器(效率50%)或GCW3022井型锗探测器(效率30%)。¹³⁷Cs计数峰的位置为661.6 keV,具体的测定方法和结果见2014年的文章^[10]。

1.4 数据统计与分析

采用SPSS 20.0软件(SPSS Inc.)对实验数据进行相关性分析,P < 0.05表示差异显著;P < 0.01表示差异极显著。

2 结果(Results)

2.1 亚热带水库沉积钻孔的Rock-Eval热解数据

如图2和图3所示,增塘水库和联安水库的S1值分别为0.13~1.31 mg HC·g⁻¹和0.21~1.32 mg HC·g⁻¹;S2值分别为1.1~8.38 mg HC·g⁻¹和1.47~9.45 mg HC·g⁻¹;S3值分别为2.93~7.45 mg CO₂·g⁻¹和2.36~11.7 mg CO₂·g⁻¹;RC值分别为0.52%~2.27%和0.64%~2.94%;TOC值分别为0.78%~3.38%和0.88%~4.31%。增塘、联安和新丰江水库沉积物的氢指数值分别处于114~248 mg HC·g⁻¹ TOC, 151~229 mg HC·g⁻¹ TOC和141~196 mg HC·g⁻¹ TOC的范围之间,都呈现了从钻孔底部往表层逐渐增加的

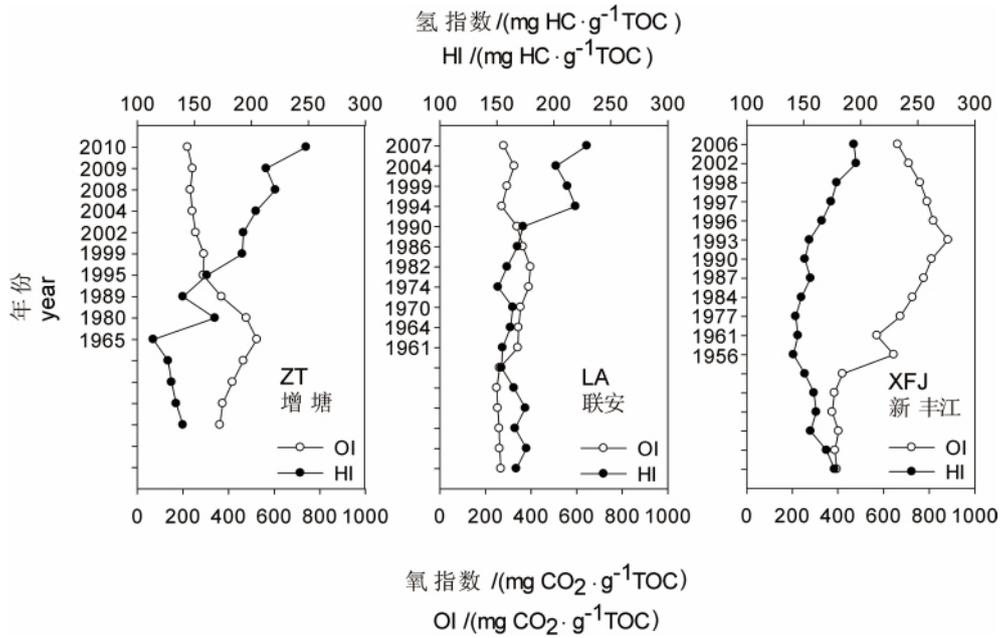


图 2 水库沉积柱中氢指数(HI)、氧指数(OI)的垂直分布

Fig. 2 Vertical distribution of hydrogen index (HI), oxygen index (OI) of organic matter in three cores of reservoirs

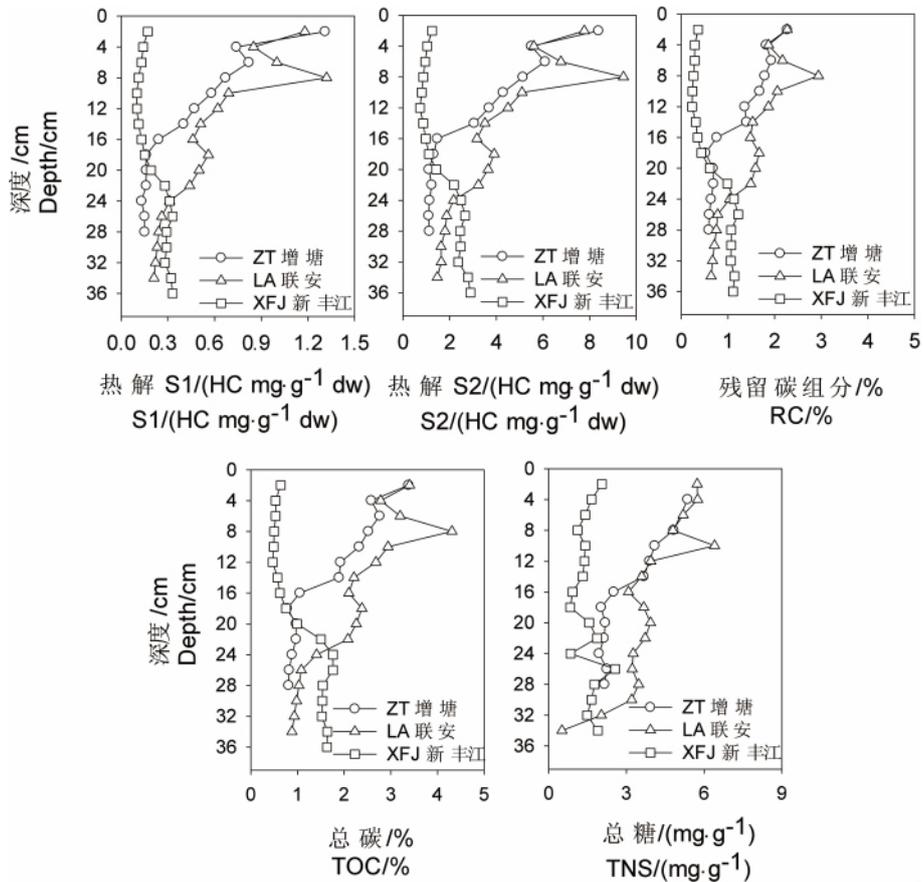


图 3 水库热解参数热解过程中游离的可溶羟峰(S1)、热解羟峰(S2)、残留碳组分(RC)、总碳(TOC)和总糖(TNS)的垂直分布

Fig. 3 Vertical distribution of pyrolytic parameter S1 and S2, residue carbon (RC), total organic carbon (TOC) and total neutral sugars (TNS) in three reservoir cores

趋势。以上的结果可以看出,增塘水库和联安水库中相对应的有机质参数无论是含量还是丰度都比较类似。从沉积钻孔的剖面来看,增塘和联安水库中 S1、S2、S3、RC 和 TOC 都显示了在表层富集增加的趋势,而且同一水库中各参数之间的变化非常类似。相比增塘和联安水库,新丰江水库中的 S1、S2、RC 和 TOC 的含量都较低,分别为 $0.10 \sim 0.33 \text{ mg HC} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $0.73 \sim 2.89 \text{ mg HC} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $0.23\% \sim 1.22\%$ 和 $0.47\% \sim 1.76\%$,而 S3 却相对较高,为 $3.77 \sim 11.36 \text{ mg CO}_2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

2.2 亚热带水库沉积钻孔中性糖的垂直分布

增塘、联安和新丰江水库沉积钻孔中的中性糖总量从底层到表层都显示了增长的趋势,总糖的变化范围分别为 $1.94 \sim 5.36 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $0.51 \sim 6.4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.83 \sim 2.56 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,平均值分别为 $3.08 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $3.85 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $1.51 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (图 3)。特别是在增塘和联安水库表层 $0 \sim 2 \text{ cm}$ 处和联安水库 $9 \sim 10 \text{ cm}$ 处的沉积物中出现了各自柱芯中总糖浓度的高值,分别为 $5.36 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $5.73 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $6.40 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

2.3 研究地区的温度记录

气象数据取自于气象数据共享服务系统(CMDSS)网,此网站是国家级的气象科研共享数据库。本研究从该系统获取了广州和河源地区近 60 年来的年平均气温数据,主要来自于气候基准站,并计算了这 2 个地区 60 年时间尺度内的 5 年滑动平均温度。具体的结果见已发表的文章^[11],广州和河源地区的年均气温自 1970 年以来分别增加了大约 $1.5 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1.52 \text{ }^\circ\text{C}$,同时也发现了广州年均温在 1970 年、1986 年和 1996 年有明显的历史低值。因此,从气象数据可以看出,近 60 年来广州和河源地区的气候总体趋势是逐渐变暖的。

3 讨论(Discussion)

增塘水库和联安水库中 S1、S2、S3、RC 和 TOC 无论是含量还是丰度都比较类似。从沉积钻孔的垂直分布来看,以上的热解参数在增塘和联安水库中都显示了从底层往表层逐渐增加的趋势,而且同一水库中各参数之间的变化非常类似。说明这 2 个水库可能经历了类似的初级生产力变化。由于增塘水库和联安水库主要由降水汇成,没有河流的输入和干扰,库区较稳定,水体中主要以浮游藻类为主,再加上两个水库的集水面积相差不大且相距不远,因此这 2 个水库的有机质的组成和丰度都比较相似。而新丰江水库钻孔中所有的有机质参数都显示了从沉积钻孔底层到表层逐渐降低的趋势,说明新丰江是营养

程度相对较低的水库,水体中初级生产力不高。

S1 是热解过程中升温到 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 所产生的碳氢化合物总量,代表了沉积物中受热最易分解的有机质部分,是热挥发性有机质的指示参数。通过岩相学的显微镜观察发现, S1 部分是一些无定型的低分子物质($< 500 \text{ Da}$),主要由 2 种类型的化合物组成:(1)地质类脂物(geolipids):这类物质是藻类所产生的碳氢类化合物、醇类、酮类、酯类等,在沉降和沉积过程中降解转化之后形成的;(2)色素类物质:主要由光合作用的浮游植物所产生,包括叶绿素 a、脱镁叶绿素 a、多甲藻素等^[3]。这两类化合物中分子量较小,分子链较短的物质更容易降解,热稳定性较差;同时含氧官能团较多的化合物也更容易被选择性降解和热解^[12]。S2 是热解过程中从 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 升温至 $650 \text{ }^\circ\text{C}$ 所产生的碳氢化合物总量,代表了大量水生浮游植物所产生的高脂肪族大分子化合物。从显微镜的图谱中可以看出,这些大分子化合物很大部分来自于藻类细胞壁,是属于结构性的各种物质^[3]。因此,这些化合物具有较好的热抗性和稳定性,能够在有机质的沉降和沉积过程中保存下来,是指示有机质藻类来源的良好指标。但是,研究也发现 S2 部分可能含有高等植物的大分子化合物,如纤维素和木质素等^[2-3]。S3 是热解过程中所释放的 CO_2 总量,代表了有机质中含氧的分子物质。如果沉积物中有机质的含氧量高,则说明有机质可能来源于陆地的高等植物,大气沉降的含氧颗粒,或者遭受了微生物的氧化降解。

HI 指数也是指示藻类有机质来源的重要参数。有研究表明,在成熟度不高,较新鲜的沉积物中,如果 HI 指数的值低于 $100 \text{ mg HC} \cdot \text{g}^{-1} \text{ C}$ 说明有机质主要来源于陆源高等植物,而 HI 指数的值高于 $100 \text{ mg HC} \cdot \text{g}^{-1} \text{ C}$ 是水生藻类和细菌贡献了主要的沉积有机质^[5]。在本部分所研究的水库中,所有的沉积的 HI 值都大于 $100 \text{ mg HC} \cdot \text{g}^{-1} \text{ C}$,说明沉积物中的有机质主要是藻类和细菌的来源。增塘、联安和新丰江水库沉积物的 HI 值分别处于 $114 \sim 248 \text{ mg HC} \cdot \text{g}^{-1} \text{ C}$ 、 $151 \sim 229 \text{ mg HC} \cdot \text{g}^{-1} \text{ C}$ 和 $141 \sim 196 \text{ mg HC} \cdot \text{g}^{-1} \text{ C}$ 的范围之间,这些数值都比以藻类为主的 Kusawa 湖泊沉积物 HI 值($62 \sim 121 \text{ mg HC} \cdot \text{g}^{-1} \text{ C}$)高^[13],说明水库中沉积物有机质主要来自于藻类。

氢指数可以指示初级生产力,氧指数可以指示氧化降解程度。增塘、联安和新丰江水库中氢指数和氧指数的垂直分布如图 2 所示,尽管 3 个水库的

大小, 水位和营养条件都不尽相同, 但是水库中的氢指数自 1970 年之后都显示了显著的增长, 且变化比较类似。特别是新丰江水库, 在沉积物 TOC 逐年降低的情况下, 藻类有机质自 1970 年之后仍有显著的增加。沉积物中氧指数的升高可能是因为有机质的氧化还原作用, 也可能是氧化程度较高的有机质输入。本研究中, 新丰江水库沉积物的氧指数值大大高于增塘和联安水库的氧指数值, 而且增塘和联安沉积物颜色呈褐黑色, 新丰江沉积物的颜色呈黄色, 说明新丰江水库沉积物的有机质可能遭受了较大程度的氧化或降解。

进一步的证据也能从中性糖数据中找到。增塘、联安和新丰江水库沉积钻孔中的中性糖总量从底层到表层都显示了增长的趋势, 这些水库的总糖浓度与法国 Aydat 湖沉积柱中的总糖浓度类似(1.19 ~ 4.58 mg·g⁻¹)^[14]; Aydat 湖是典型的富营养化湖泊, 其沉积物柱芯的总糖浓度同样显示了上层含量大于下层。而地中海西北部表层沉积物中总糖的含量为 0.46 ~ 1.04 mg·g⁻¹, 特别是贫营养的 Balearic sea 地区, 降解程度高的沉积物中总糖的浓度只有 0.6 mg·g⁻¹ 左右, 比本研究中水库和 Aydat 湖沉积物中的总糖含量都低。因此, 水库钻孔中糖类的变化可能是由于水体中初级生产力的增加引起的, 也可能受到了不同程度氧化降解的影响。

近年来在增塘和联安水库沉积物中有机质有

显著性的增加。这样的变化趋势可能是因为藻类有机质的增加, 也可能是由于高等植物输入对 S2 的影响, 或者是沉积之后有机质的氧化降解。因此, 为了进一步确定藻类有机质的贡献, 还需要考虑 RC、RC/TOC 等参数和指标的变化。残留态碳(RC)主要代表了部分具有热抗性的大分子有机质材料(木质素和纤维素), 可以被用来反映陆源输入。从显微镜图谱来看, 这些物质主要包括木质材料(或腐植煤)、煤粒、真菌类物质(真菌体)和孢子(孢壁煤质素)等^[3]。RC 物质可能来自于高等植物的木质素、微生物降解氧化的有机质、以及一些大气沉降的难降解有机质等。然而, 3 个水库中主要来源于藻类的有机质组分(S1, S2)与 RC 是高度相关的, 说明陆源有机质的影响小。因为如果有大量的陆源输入, 沉积物中的 RC 会不成比例的增加, 与 S1、S2 和 TOC 也不会有相关性^[15]。Gélinas 等^[16]的研究发现, 海洋沉积物中非水解性、非蛋白烷基碳的降解与氧暴露时间密切相关, 该部分有机质降解 5% 需要约 1 000 年的时间。而且, 水库沉积钻孔中性糖的组成以及降解指标 % wt (Fuc + Rha)₀ 的垂直变化不大, 葡萄糖的重量百分比也没有随着深度的增加而减少。因此, 水库钻孔中有机质在沉积之后并没有经历较大程度的降解。Outridge 等^[15]用 S2/RC 比值较好地分析了 S2 组分有机质的成岩作用。如图 4, 沉积物柱中的 S2/RC 比值从沉积柱的底层到表层

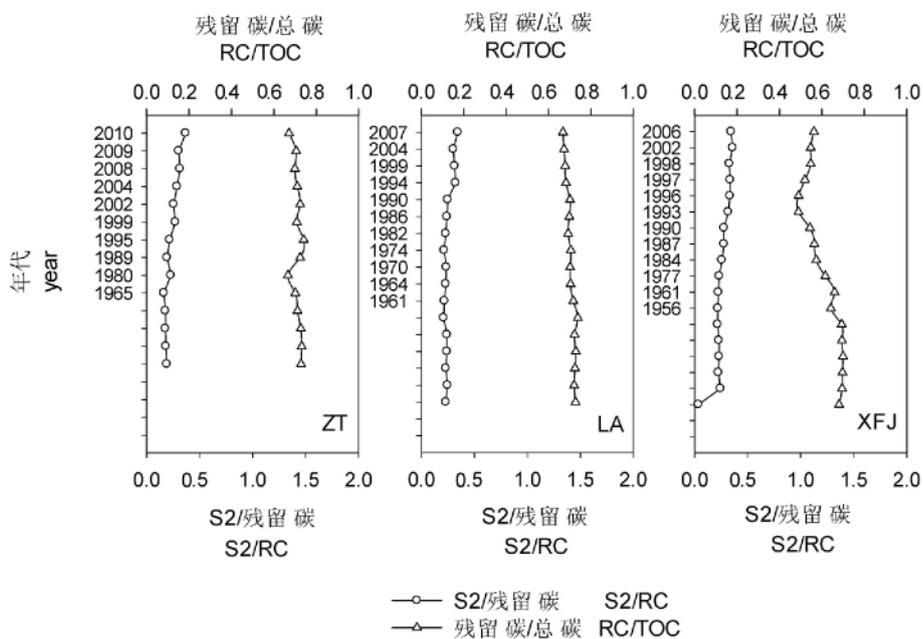


图 4 水库沉积钻孔中 S2/RC 和 RC/TOC 的垂直分布

Fig. 4 Vertical profiles of S2/RC and RC/TOC in sediment cores from reservoirs

表 1 水库沉积柱中性糖总量、生产力参数和温度的关系

Table 1 Correlations between total neutral sugars, productivity parameters and temperature in sediment cores from three reservoirs

	5 年滑动平均温度 Five moving average temperature (T_5)	总糖含量 Total neutral sugars (TNS)	热解 S2 参数 Pyrolytic parameter S2 (S2)
增塘水库 ZT reservoir			
氢指数 HI	0.890**	0.919**	0.942**
联安水库 LA reservoir			
氢指数 HI	0.895**	0.883**	0.941**
新丰江水库 XFJ reservoir			
氢指数 HI	0.890**	0.710*	-0.306

注: ** 相关系数 r 在 0.01 的水平上显著(双侧); * 相关系数 r 在 0.05 的水平上显著(双侧); TNS 是总糖含量; T_5 是 5 年滑动平均温度。

Note: ** Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed); * Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed). TNS is an acronym that stands for the concentration of total neutral carbohydrates; T_5 is the five moving average temperature.

是变化较小的。从 RC 在 TOC 中的丰度来看,增塘和联安水库中 RC/TOC 的变化都不显著,而新丰江水库沉积钻孔中 RC/TOC 却显示了从底层往表层逐渐减少的趋势,可能与早期成岩作用有关。总的来说,水库沉积钻孔中有机质的 S2 组分在沉积之后得到了较好的保存且主要来自于内源的藻类生产力。

为了进一步探讨气候变化对水库初级生产力的影响,表 1 列出了并比较了 5 年滑动平均温度(T_5)、总糖含量(TNS)和沉积物氢指数的相关关系。从图中可以看出,增塘水库沉积物中的氢指数与 5 年滑动均温、总糖含量都有很强的正相关关系, r 分别为 0.89, $P < 0.01$ 和 0.919, $P < 0.01$; 联安水库中的氢指数与 5 年滑动均温、总糖含量也有较强的相关关系, r 分别为 0.895, $P < 0.01$ 和 0.883, $P < 0.01$ (表 1); 新丰江水库沉积物中 HI 与 5 年滑动均温的相关性较强, r 为 0.890, $P < 0.01$, 而与总糖含量的相关性较低, r 为 0.710, $P < 0.05$; 另外, 3 个水库中的总氮和总磷的含量比较低^[11], 说明水库受到富营养化的影响较小。因此,氢指数是重要的初级生产力指示参数,且近几十年来的气候变暖对亚热带水库的初级生产力有重要的影响,是控制生产力增长的主要因素。而且,通过分析水库钻孔中的污染物可以发现^[10-11],历史初级生产力的增长还起到类似“生物泵”的作用,增加水体中重金属和多环芳烃的迁移,并最终增大这些污染物在沉积物中的累积和富集^[17]。

HI 指数表征有机质中的类脂大分子物质,而生物标志物(中性糖)指示有机质中的多糖类物质。HI 指数与中性糖标志物相结合,能够较好地重建水库环境中初级生产力历史,并有助于研究水库环境中藻类生产力对污染物的富集和归趋等过程。而且,相比传统的生产力指标,用 Rock-Eval 热解获得 HI 指数,具有简单、快速、高效的特点。因此,用 HI 指数定量藻类有机质,对于重建水环境生产力以及研究水体中污染物的迁移、转化和归宿等过程来说,都具有非常重要的环境意义。

致谢:感谢南卡罗莱纳大学的 Ronald Benner 教授与 Micheal Philben 博士在中性糖分析方面所给予的指导和帮助。

通讯作者简介:冉勇(1963—),男,博士,研究员,主要研究方向是环境地球化学。主持了国家自然科学基金-广东省联合基金重点项目和面上项目多项,参加国家、省部级研究项目多项。研究成果主要包括:(1)率先研究了珠江三角洲水/沉积物、土壤中多种有机污染物的环境行为和归宿;修正了疏水性有机污染物在聚合有机质上的吸附机理,初步建立了有机质的(微孔填充)表面吸附理论;(2)系统地研究了稀土元素在土壤-植物系统中的化学行为、生物可给性和归宿。共发表国际 SCI 刊物论文 50 多篇,包括一区 SCI 刊物 20 多篇。参加项目的获奖情况:土壤中稀土元素的环境化学行为和生物效应获得国家自然科学奖二等奖(1993 年),珠江三角洲环境中有机污染研究先后获得广东省科学技术一等奖(2003 年)和国家自然科学奖二等奖(2006 年)。

参考文献(References):

- [1] Liebezeit G, Wiesner M G. Pyrolysis of recent marine sediments I. Biopolymers [J]. *Organic Geochemistry*, 1990, 16(4): 1179-1185
- [2] Disnar J R, Guillet B, Kéravis D, et al. Soil organic matter (SOM) characterization by Rock-Eval pyrolysis: Scope and limitations [J]. *Organic Geochemistry*, 2003, 34(3): 327-343
- [3] Sanei H, Stasiuk L D, Goodarzi F. Petrological changes occurring in organic matter from recent lacustrine sediments during thermal alteration by Rock-Eval pyrolysis [J]. *Organic Geochemistry*, 2005, 36(8): 1190-1203
- [4] Bechtel A, Schubert C J. A biogeochemical study of sediments from the eutrophic Lake Lugano and the oligotrophic Lake Brienz, Switzerland [J]. *Organic Geochemistry*, 2009, 40(10): 1100-1114
- [5] Stein R, Boucsein B, Meyer H. Anoxia and high primary production in the Paleogene central Arctic Ocean: First detailed records from Lomonosov Ridge [J]. *Geophysical Research Letters*, 2006, 33(18): 510-527
- [6] Biersmith A, Benner R. Carbohydrates in phytoplankton and freshly produced dissolved organic matter [J]. *Marine Chemistry*, 1998, 63(1): 131-144
- [7] Cowie G L, Hedges J I. Determination of neutral sugars in plankton, sediments, and wood by capillary gas chromatography of equilibrated isomeric mixtures [J]. *Analytical Chemistry*, 1984, 56(3): 497-504
- [8] Hernes P J, Hedges J I, Peterson M L, et al. Neutral carbohydrate geochemistry of particulate material in the central equatorial Pacific [J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 1996, 43(4): 1181-1204
- [9] Cowie G L, Hedges J I, Calvert S E. Sources and relative reactivities of amino acids, neutral sugars, and lignin in an intermittently anoxic marine environment [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1992, 56(5): 1963-1978
- [10] Duan D D, Ran Y, Cheng H F, et al. Contamination trends of trace metals and coupling with algal productivity in sediment cores in Pearl River Delta, South China [J]. *Chemosphere*, 2014, 103: 35-43
- [11] Duan D D, Huang Y D, Cheng H F, et al. Relationship of polycyclic aromatic hydrocarbons with algae-derived organic matter in sediment cores from a subtropical region [J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2015, 120(11): 2243-2255
- [12] Meyers P A, Ishiwatari R. The early diagenesis of organic matter in lacustrine sediments [J]. *Organic Geochemistry*, 1993, 11: 185-209
- [13] Stern G A, Sanei H, Roach P, et al. Historical interrelated variations of mercury and aquatic organic matter in lake sediment cores from a subarctic lake in Yukon, Canada: Further evidence toward the algal-mercury scavenging hypothesis [J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, 43(20): 7684-7690
- [14] Ogier S, Disnar J R, Albéric P, et al. Neutral carbohydrate geochemistry of particulate material (trap and core sediments) in an eutrophic lake (Aydat, France) [J]. *Organic Geochemistry*, 2001, 32(1): 151-162
- [15] Outridge P M, Sanei H, Stern G A, et al. Evidence for control of mercury accumulation rates in Canadian High Arctic lake sediments by variations of aquatic primary productivity [J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, 41(15): 5259-5265
- [16] Gélinas Y, Baldock J A, Hedges J I. Organic carbon composition of marine sediments: Effect of oxygen exposure on oil generation potential [J]. *Science*, 2001, 294(5540): 145-148
- [17] Wu F C, Xu L B, Sun Y G, et al. Exploring the relationship between polycyclic aromatic hydrocarbons and sedimentary organic carbon in three Chinese lakes [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2012, 12(5): 774-783 ◆