论文

生物有机指标在气候和环境变化研究中的应用进展专题

长江河口区悬浮颗粒物中十六烷酸和十八烷酸的氢同位素

邢磊^{①②}, Julian P. SACHS^③, 张海龙^{①②}, 李莉^{①②}, 季仲强^④, 赵美训^{①②*}

① 中国海洋大学海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 青岛 266100;

② 海洋科学与技术青岛协同创新中心, 青岛 266100;

③ School of Oceanography, University of Washington, Seattle WA 98195, USA;

④ 国家海洋局第二海洋研究所卫星海洋环境动力学国家重点实验室, 杭州 310012

* 通讯作者, E-mail: maxzhao@ouc.edu.cn, maxzhao04@yahoo.com

收稿日期: 2015-06-08; 接受日期: 2015-09-17; 网络版发表日期: 2016-02-01

国家自然科学基金项目(批准号: 41476058, 41221004)、新世纪优秀人才支持计划(编号: NCET-13-0535)和美国自然科学基金项目(编号: NSF-OCE-1027079, NSF-EAR-0745982)资助

摘要 类脂生物标志物氢同位素可以示踪水文环境过去的变化. 近年来的研究表明微藻类脂化合物的生物标志物有定量重建环境水氢同位素值(δD)和盐度的潜力. 本研究中, 我们沿长江河口区盐度梯度采集了7个表层悬浮颗粒物样品, 并测定了其中脂肪酸的氢同位素值. 结果表明, 环境水的 δD 值与盐度高度相关, 与在其他河口区的结果一致. 在长江河口区, 十六烷酸和十八烷酸的 δD 值与水的 δD 值有正相关关系. 但是, 脂肪酸相对于环境水的氢同位素分馏程度随盐度的增加而升高, 与藻类培养和其他现场调查的结果相反. 脂肪酸氢同位素分馏随盐度增加而升高可能与光可利用性有关, 也可能与长江河口区脂肪酸有多种来源有关.

关键词 氢同位素, 十六烷酸, 十八烷酸, 长江河口区, 盐度

1 引言

以往的研究已发现微藻类脂化合物氢同位素比值 $^2H/^1H(D/H)$ 与其源水的氢同位素比值之间有高的相关性(Englebrecht和Sachs, 2005; Sachs和Schwab, 2011; Schouten等, 2006; Schwab和Sachs, 2011; Zhang和Sachs, 2007), 指示微藻类脂化合物氢同位素比值

具有重建古水文环境和盐度的潜力(Kasper等, 2014; Leduc等, 2013; Nelson和Sachs, 2014; Pahnke等, 2007; Sachs等, 2009; Sachse和Sachs, 2008; Smittenberg等, 2011; van der Meer等, 2007, 2008; Vasiliev等, 2013). 但是, 也有研究表明生长条件例如温度、营养盐浓度和光照等也会影响微藻类脂化合物和环境水之间的氢同位素分馏(Sachs, 2014), 这使得类脂生物标志物

中文引用格式: 邢磊, Sachs J P, 张海龙, 李莉, 季仲强, 赵美训. 2016. 长江河口区悬浮颗粒物中十六烷酸和十八烷酸的氢同位素. 中国科学: 地球科学, 46: 191–198, doi: 10.1360/07SCES-2015-0118

英文引用格式: Xing L, Sachs J P, Zhang H L, Li L, Ji Z Q, Zhao M X. 2016. Hydrogen isotopes in palmitic and stearic acids in suspended particles from the Changjiang River Estuary. Sci China Earth Sci, doi: 10.1007/s11430-015-5228-x

氢同位素值的解释变得复杂. 此外, 由同一类藻产生的不同生物标志物或是不同种藻产生的相同类脂化合物中氢同位素分馏的差异可以超过100‰(Sessions等, 1999; Zhang和Sachs, 2007). 因而, 评估类脂生物标志物氢同位素的影响因素对于应用氢同位素值重建古环境有重要意义.

与有相对明确来源的菜子甾醇, 甲藻甾醇和长链烯酮不同, 十六烷酸($n\text{-C}_{16:0}$ fatty acid, PA)和十八烷酸($n\text{-C}_{18:0}$ fatty acid, SA)可以由许多生物(浮游植物、陆地植物和微生物等)合成(Meyers和Ishiwatari, 1993; Volkman等, 1998), 这也使得解释十六烷酸和十八烷酸的氢同位素值变化更为困难. 尽管如此, 基于以下原因脂肪酸仍被用来重建过去的气候变化. 首先, 由于十六烷酸和十八烷酸在沉积物样品中高的含量, 十六烷酸和十八烷酸氢同位素值的测定只需要相对少的样品量. 其次, 十六烷酸和十八烷酸不含有不饱和键, 其同位素值不易受到降解过程的影响(Sessions, 2001). 对北美33个湖泊表层沉积物的分析发现十六烷酸氢同位素值(δD_{PA})与湖泊水的氢同位素值有高的相关性(Huang等, 2002). 此外, 在Crooked Pond的沉积物柱样中 δD_{PA} 与孢粉反演的温度记录在过去1.4万年来变化趋势相似(Huang等, 2002), 说明这一区域沉积物中的 δD_{PA} 可以反映气候的变化.

长江是世界第三大河, 每年流入东海的水量是 $928 \times 10^9 \text{ m}^3$ (Zhang等, 1994), 颗粒有机碳量为2~5 Mt(Wu等, 2007). 由于长江的影响, 东海的盐度变化很

大, 从长江口区的0~20到东海陆架边缘的34(Chen, 2009; Zhang等, 2007). 在夏季, 长江冲淡水的东北分支可以到达济州岛附近(Beardsley等, 1985). 长江径流的变化能明显改变东海的物理环境和生态结构. 在2003年6月三峡大坝第一次蓄水期间, 由于长江冲淡水Si/N比的下降, 长江口的初级生产力和硅藻丰度下降(Gong等, 2006). 在全新世, 长江的演化对东海沉积环境的变化起了关键的作用(Liu等, 2010, 2007). 然而, 由于缺乏可靠的指标, 目前对东海沿岸流和东海生态系统的长期变化还知之甚少. 通过分析类脂生物标志物的氢同位素, 可以获得盐度和环流模式等古环境信息, 有助于理解长江和东海的环境演化. 到目前为止, 关于长江口区类脂生物标志物氢同位素影响因素的研究还是空白, 这限制了氢同位素古环境指标在东海的应用. 本研究测定了长江口盐度梯度上悬浮颗粒物中十六烷酸(δD_{PA})和十八烷酸的氢同位素值(δD_{SA}). 我们的目的是揭示脂肪酸氢同位素值和环境水之间的关系, 评估 δD_{PA} 和 δD_{SA} 的影响因素.

2 样品和方法

2.1 样品

通过2013年7月润江号航次, 沿长江口盐度断面0~33, 采集7个悬浮颗粒物样品(图1). 表层水(0~5 m)被潜水泵泵到甲板, 利用GF/F膜($0.7 \mu\text{m}$, Whatman)和Flojet泵真空过滤(04300-242, ITT Corporation, 美

图1 表层流系图(a)和采样站位图(b)

(a)点面表示东海泥质区. YSWC: 黄海暖流; TSWC: 对马暖流; TWWC: 台湾暖流; CDW: 长江冲淡水; ZFCC: 浙江福建沿岸流. (b)中白色数字指示盐度

国; 过滤水体积见表1). 2013年7月19日, 上海吴淞港高潮发生在00:23和12:43, 低潮发生在08:31和20:03. 除YZ3和YZ5两个站位外, 其余样品采集于高潮和低潮之间(表1). 滤膜被放在经高温烘烤(450℃, 8 h)的铝箔中, 并在-20℃下保存.

2.2 化学分析

温度由CTD采水器(HYDRO-BIOS, 德国)测定. 采集的表层水盐度由多参数水质仪测定(HQ40d; Hach Ltd., 美国). 硝酸盐分析的水样先由0.47 μm的GF/F膜(Whatman)过滤, 然后用Skalar San⁺⁺系统使用比色法测定(Grasshoff等, 1999). 叶绿素 a 使用荧光仪(Turner Designs 10-AU)测定.

2.3 水氢同位素分析

水样在美国华盛顿大学(University of Washington)利用光腔衰荡光谱仪(L2130-i, Picarro, Inc., Santa Clara, CA, 美国)测定. 每个样品分析3次, 平均的标准偏差小于0.5‰(表1).

2.4 生物标志物分析

冷冻干燥后的滤膜通过自动溶剂萃取仪(ASE-200, Dionex, CA, 美国)萃取. 每个样品在1500 psi和100℃下经二氯甲烷和甲醇混合液(9:1 v/v)萃取3次, 每次5 min. 萃取物在60℃, 1 mol/L氢氧化钾/甲醇溶液中皂化12 h, 然后由正己烷萃取. 皂化后的萃取物经5%去活化的硅胶柱分离为烷烃、烯酮/酯、醇类和极性组分4部分. 其中醇类组分(包括直链醇、甾醇和植醇)由8 mL醋酸乙酯/正己烷(1:4)洗脱得到. 在气相色谱分析前, 醇类组分在柔和氮气下吹干后, 利用

衍生化试剂N, O-bis(trimethylsilyl)-trifluoroacetamide (BSTFA)在60℃下衍生一个小时. 皂化萃取后剩余的溶液加入4 mol/L的盐酸至pH1, 得到酸性组分. 其中的脂肪酸使用正己烷萃取, 然后用已知同位素值的无水甲醇和乙酰氯在55~65℃反应12~24 h, 得到甲酯化后的脂肪酸酯.

利用气相(Agilent 6890N)-质谱(Agilent 5975)联用仪对生物标志物进行定性分析. 所用毛细管色谱柱为Agilent DB-5ms色谱柱(60 m×0.32 mm×0.25 μm). 对样品进行全扫描分析(m/z 50–700). 升温程序为以15℃/min从60℃升温到150℃, 以6℃/min从150℃升温到320℃, 随后在320℃停留28 min. 生物标志物的定量分析由装备FID检测器和Agilent DB-5ms毛细管色谱柱(60 m×0.32 mm×0.25 μm)的气相色谱(Agilent 6890N)完成. 氦气作为载气. 升温程序与气相-质谱联用仪相同. 脂肪酸酯的定量分析通过比对脂肪酸酯的峰面积和外标5 α -cholestane的峰面积得到.

2.5 脂肪酸氢同位素分析

脂肪酸酯氢同位素值由GC-IRMS(Thermo Scientific, Waltham, MA, 美国)分析得到. 气相(Trace Ultra, Thermo)部分装配有分流-不分流进样口, 自动进样器(Thermo Scientific)和Agilent DB-5 ms毛细管色谱柱(60 m×0.32 mm×0.25 μm). 以不分流模式在300℃下进样. 气相的升温程序如下: 120℃下保持10 min, 然后以20℃/min升温到180℃, 以3℃/min升温到325℃, 在325℃下保持20 min. 氦气作为载气, 流速为1.3 mL/min. 气相分离的组分在1400℃热裂解. H_3^+ 因子每天使用参考氢气确定, 变化范围为1.72~1.76. 1 μL的样品混合0.5 μL已知氢同位素值的 C_{32} 正

表1 长江河口区水的 δD 值, 悬浮颗粒物中十六烷酸和十八烷酸的 δD 值以及 $\alpha_{PA-water}$ 和 $\alpha_{SA-water}$

站位	纬度 (N)	经度 (E)	采样 时间	过滤水 的体积 (L)	盐 度	δD_{water} (‰VS MOW)	标准 偏差	δD_{PA} (‰VS MOW)	标准 偏差	δD_{SA} (‰VS MOW)	标准 偏差	$\alpha_{PA-water}$	标准 偏差	$\alpha_{SA-water}$	标准 偏差
YZ1	31°45.05'	121°06.26'	2013.7.1916:53	15.5	0	-55.2	0.1	-227	2.4	-228	2.6	0.818	0.003	0.818	0.003
YZ2	31°37.51'	121°16.44'	2013.7.1918:19	15	0	-54.7	0.1	-227	1.4	-226	2.6	0.817	0.001	0.818	0.003
YZ3	31°26.45'	121°29.41'	2013.7.1912:40	16.5	0	-50.9	0.1	-226	5.5	-226	5.5	0.816	0.006	0.816	0.006
YZ4	31°13.71'	121°48.06'	2013.7.1910:20	14	1	-43.3	0.1	-226	2.5	-225	3.4	0.810	0.003	0.810	0.004
YZ5	31°05.67'	122°00.68'	2013.7.198:47	10	12	-24.0	0.3	-230	5.1	-223	6.0	0.789	0.005	0.796	0.006
YZ6	30°56.40'	122°13.90'	2013.7.196:53	20.5	21	-9.1	0.3	-223	1.6	-223	2.1	0.785	0.002	0.784	0.002
YZ7	30°41.10'	122°35.92'	2013.7.226:44	32	33	2.2	0.5	-212	0.8	-215	1.1	0.786	0.001	0.783	0.001

构烷烃进样. 每三次进样, 进一个由已知氢同位素值的 C_{21} , C_{26} 和 C_{34} 正构烷烃混标, 来确定仪器的状态. 控制仪器和计算氢同位素值的软件为 Thermo ISODAT software V.2.5. 甲酯化十六烷酸和十八烷酸所用甲醇的氢同位素值由已知氢同位素值的邻苯二甲酸来确定. 脂肪酸氢同位素值再由脂肪酸酯氢同位素值和甲醇氢同位素值计算得到. 每个样品都被分析3次, 十六烷酸和十八烷酸氢同位素分析的平均标准偏差分别是2.8‰和3.3‰.

报道的氢同位素比值以下式计算: $\delta D = [(D/H)_{\text{sample}} / (D/H)_{\text{standard}} - 1] \times 100\%$, 脂肪酸与环境水的分馏系数以下式计算: $\alpha_{\text{FA-water}} = (1000 + \delta D_{\text{FA}}) / (1000 + \delta D_{\text{water}})$.

3 结果与讨论

3.1 水的氢同位素值和盐度

在0~33的盐度梯度上, 水的氢同位素值变化范围为 -55.2‰ ~ 2.2‰ (表1). 长江口水的氢同位素值(δD_{water})与盐度有高的相关性(图2), 且其线性方程斜率(1.74)大于Chesapeake 海湾的结果(1.63)(Sachs和Schwab, 2011), 说明在长江口区水的氢同位素值对盐度变化响应更为敏感. 然而, 在长江口上游的3个站位(YZ1, YZ2, YZ3)(图1), 尽管其盐度值接近于0, 但水的氢同位素值变化明显(图2, 虚线圈). YZ3站位的采样时间处于高潮期, 但其盐度仍为0, 说明潮汐对这些上游站位的影响是很小的. 这些站位水氢同位素值的明显波动可能与发源于太湖的黄浦江的影

响有关(图1), 其水的氢同位素值可能与长江不同.

3.2 脂肪酸的氢同位素和脂肪酸与水之间的氢同位素分馏

在长江口, 十六烷酸的氢同位素值变化范围为 -227‰ ~ -212‰ , 十八烷酸的氢同位素值变化范围为 -227‰ ~ -215‰ (图3), 相对于环境水贫氘约 170‰ ~ 220‰ (表1). 十六烷酸和十八烷酸的氢同位素值与水的氢同位素值有正相关关系(图3). 以前的研究指出藻类类脂化合物的氢同位素值与藻类培养液(Englebrecht和Sachs, 2005; Schouten等, 2006; Zhang和Sachs, 2007)及环境水(Sachs和Schwab, 2011; Schwab和Sachs, 2011)的氢同位素值有高的相关性. 多来源的类脂化合物如短链正构烷烃(Sachse等, 2004)和脂肪酸的 δD 值(Huang等, 2002)与源水的 δD 值之间高的相关性也被发现. 我们的结果与这些发现相符, 说明了环境水氢同位素变化对生物来源的类脂化合物同位素组成的影响. 但是, δD_{SA} 和 δD_{PA} 的变化范围仅为 15‰ , 远小于 δD_{water} 的变化范围(57‰), 而淡水绿藻培养液中十六烷酸的氢同位素变化范围接近培养液氢同位素的变化范围(Zhang和Sachs, 2007). 在陆地高等植物中已发现相对于降水 δD 值的变化, 长链正构烷烃 δD 值的变化范围小(Sachse等, 2012; Sachse等, 2006). 在热带印度-太平洋地区沉积柱样中, 发现降水的 δD 值变化范围比叶蜡脂肪酸的 δD 值变化范围高四倍(Tierney等, 2010). 此外, 氢同位素分馏程度可以用斜率(α_{slope})和截距($\varepsilon_{\text{intercept}}$)表达.

图2 水的 δD 值与盐度相关性

实线表示在长江口二者的相关性, 虚线显示了在Chesapeake海湾二者的相关性

图3 长江河口区水的 δD 值与十六烷酸和十八烷酸 δD 值的相关性

如果分馏系数代表了单纯的水与类脂化合物之间的生物分馏, 那么 α_{slope} 应当等于 $\varepsilon_{\text{intercept}}$ (Sessions和Hayes, 2005). 十六烷酸和十八烷酸的 α_{slope} 值分别为0.26和0.2, 远小于十六烷酸和十八烷酸的 $\varepsilon_{\text{intercept}}$ 值0.786和0.783, 说明除了生物合成过程其他的因素例如外来的脂肪酸可能也影响了氢同位素的分馏. 因此, 长江河口区环境水的氢同位素变化不是导致 δD_{SA} 和 δD_{PA} 变化的唯一因素.

十六烷酸相对于水的氢同位素分馏系数($\alpha_{\text{PA-water}}$)变化范围为0.79~0.82, 与十八烷酸的氢同位素分馏系数($\alpha_{\text{SA-water}}$)(0.78~0.82)类似(表1). $\alpha_{\text{PA-water}}$ 和 $\alpha_{\text{SA-water}}$ 与盐度负相关, 表示随盐度增加, 氢同位素分馏增强(α 减小). $\alpha_{\text{PA-water}}$ 和 $\alpha_{\text{SA-water}}$ 与盐度的线性方程斜率分别为-0.0009和-0.001, 指示了1个盐度单位的增加分别对应0.9‰和1‰氢同位素分馏的增加(图4). 尽管分馏机制还不清楚, 但已发现随盐度的增加, 藻类类脂化合物与环境水之间的氢同位素分馏减少(α 增加)(Chivall等, 2014; Heinzelmann等, 2015; M'boule等, 2014; Nelson和Sachs, 2014; Sachs和Schwab, 2011; Sachse和Sachs, 2008; Schouten等, 2006). 在这些研究中, 每一个盐度单位的增加对应着0.7‰~2‰藻类脂化合物氢同位素分馏的减少(Chivall等, 2014; Heinzelmann等, 2015; M'boule等, 2014; Nelson和Sachs, 2014; Sachs和Schwab, 2011; Sachse和Sachs, 2008). 我们的研究结果与这些研究相反, 说明其他条件而不是盐度引起了长江河口区脂肪酸和水之间氢同位素分馏的变化.

3.3 $\alpha_{\text{FA-water}}$ 随盐度增加而减少的影响因素

除盐度外, 温度、营养盐、光照和生产速率都能影响微藻类脂化合物和水之间的氢同位素分馏(Schouten等, 2006; van der Meer等, 2015; Wolhowe等, 2009; Wolhowe等, 2015; Zhang等, 2009). 在长江河口区, $\alpha_{\text{PA-water}}$ 和 $\alpha_{\text{SA-water}}$ 随硝酸盐浓度的减少而减少(图5(a), (b)和(d)). 在硅藻*T. pseudonana*的培养液中, 在由硝酸盐控制的不同生长速率下 $\alpha_{\text{FA-water}}$ 值保持不变, 而菜子甾醇和水之间的分馏系数随生产速率增加而减少(Zhang等, 2009). 因此, 至少对某些种类的硅藻而言, 其脂肪酸的氢同位素分馏对硝酸盐浓度的变化不敏感. 此外, 叶绿素a的浓度沿盐度梯度波动, 无明显变化趋势(图5(g)), 也说明长江河口区藻类

图4 长江河口区 $\alpha_{\text{FA-water}}$ 和盐度的相关性

图5 长江河口区 $\alpha_{\text{PA-water}}$ (a), $\alpha_{\text{SA-water}}$ (b), 盐度(c), 硝酸盐浓度(d), 温度(e), 悬浮颗粒物浓度(f), 叶绿素a(g)和菜子甾醇/植醇(h)在不同站点的变化

的生产速率不仅仅被营养盐控制. 因此, 硝酸盐浓度不是 $\alpha_{\text{FA-water}}$ 变化的控制因素.

在淡水绿藻(*E. unicocca*和*V. aureus*)的培养液中,

十六烷酸和十八烷酸的氢同位素分馏随温度增加而升高(Zhang等, 2009). 在颗石藻 *E. huxleyi* 和 *G. oceanic* 的培养液中, 也观察到长链烯酮的氢同位素分馏随温度增加而升高(Schouten等, 2006; Wolhowe等, 2009). 随温度升高, 更大的氢同位素分馏实际是与传统的同位素分馏理论相反的. 这可能与酶催化的氢隧道效应有关(Zhang等, 2014). 然而, 图5显示在长江河口区 $\alpha_{\text{PA-water}}$ 和 $\alpha_{\text{SA-water}}$ 随温度升高而增加(氢同位素分馏减少)(图5(e)), 与藻类培养的结果相反. 因此, 如果假设十六烷酸和十八烷酸主要由浮游植物产生, 那么升高的温度不应引起 $\alpha_{\text{PA-water}}$ 和 $\alpha_{\text{SA-water}}$ 的增加.

光强度也会影响浮游植物氢同位素分馏(van der Meer等, 2015; Wolhowe等, 2015). 在长江口区光的可利用性主要与浊度的变化有关. 在长江口最大浑浊带(TMZ)浮游植物生长的主要限制因子是光照(Meng等, 2015). 在长江口区, 悬浮颗粒物浓度变化范围为33~138 mg/L, 从上游向河口增加, 在YZ5站位有最大值(盐度12), 接着随盐度的增加而逐渐减少(图5(f)). 在YZ05站位, 悬浮颗粒物浓度的最大值与长江口最大浑浊带有关. 由于絮凝作用, 最大浑浊带常年在长江河口坝区存在(Li和Zhang, 1998), 此处的盐度通常小于16(Shen等, 2008). $\alpha_{\text{PA-water}}$ 和 $\alpha_{\text{SA-water}}$ 在YZ5站位附近减小, 并在YZ6和YZ7站位保持低值, 与之相对应是这些站位悬浮颗粒物浓度高于站位YZ1, YZ2, YZ3和YZ4(图5(a), (b)和(f)). 有研究表明, 当光照强度由15升高到200 $\mu\text{mol photons m}^{-2} \text{s}^{-1}$, 颗石藻 *E. huxleyi* 培养液中 C_{37} 长链烯酮的氢同位素分馏下降了约40‰(van der Meer等, 2015). 与这一结果一致, 在加利福尼亚湾和热带东北太平洋, 不同深度颗粒物中 C_{37} 长链烯酮与水的氢同位素分馏系数与深度和光照量正相关, 但与长链烯酮的细胞含量成负相关(Wolhowe等, 2015). 这些研究显示微藻类脂化合物的氢同位素分馏程度可能会随光照强度增加减小(α 升高). 因此, 在站位YZ1, YZ2, YZ3和YZ4, 高的 $\alpha_{\text{PA-water}}$ 和 $\alpha_{\text{SA-water}}$ 可能与高的光强度(低的悬浮颗粒物浓度)有关, 而在近海的站位YZ5, YZ6和YZ7, 低的光强度(高的悬浮颗粒物浓度)可能导致了低的 $\alpha_{\text{PA-water}}$ 和 $\alpha_{\text{SA-water}}$.

脂肪酸可以由所有的有机体合成, 包括但不限于浮游植物, 陆地高等植物, 细菌和古菌. 相对于通

过异戊二烯途径合成的带支链碳的类脂化合物, 通过乙酸途径合成的有直碳链的脂肪酸, 其富氘约100‰~200‰(Sachs, 2014; Sessions等, 1999; Zhang和Sachs, 2007). 但是, 有研究也发现尽管有相同的合成途径, 来自不同生物种的同类脂生物标志物, 它们的氢同位素分馏程度也明显不同. 在相同的培养条件下, 五种淡水绿藻产生的十六烷酸其氢同位素值相差160‰(Zhang和Sachs, 2007), 这与不同藻种间同位素分馏动力学程度不同以及合成类脂化合物所用酶不同有关(Sachs, 2014). 因此, 不同来源的脂肪酸会有不同的氢同位素分馏系数. 对长江口以北新洋港河颗粒有机物的分析发现其中既有来自耐盐植物(*Spartina*)的类脂生物标志物, 也有由不耐盐的植物(*reed Phragmites*)产生的类脂化合物, 指示了这一区域的类脂生物标志物具有海洋和河流的混合来源(Gong和Zhang, 2015). 在本研究中, 由于低含量, 长链偶碳数的正构脂肪酸没有被检测到, 说明陆地高等植物对颗粒有机质的贡献很小. 植醇由所有的陆地和海洋植物合成, 而菜籽甾醇几乎都由浮游植物特别是硅藻合成. 因此, 菜籽甾醇和植醇的比值可以定性指示硅藻有机质相对于水生有机质的比例. 在上游站位(YZ1, YZ2, YZ3), 菜籽甾醇和植醇的比值明显低于位于长江口的站位YZ6和YZ7(图5(h)), 反映了淡水和海水环境中类脂生物标志物的来源明显不同. 对于近长江口的站位YZ4和YZ5, 类脂生物标志物的来源可能为淡水种和海水种的混合源. 因此, 沿长江口区盐度梯度, 有机质(脂肪酸)的来源有明显变化, 这可能影响了脂肪酸的氢同位素分馏. 因而, 长江口区脂肪酸的多来源可能是 $\alpha_{\text{FA-water}}$ 随盐度增加而减少的原因.

4 结论

在长江口区, 随盐度升高, 十六烷酸和十八烷酸的氢同位素分馏增强, 这与以往实验室和现场实验的结果相反. 温度和硝酸盐浓度的变化不能解释随盐度增加, $\alpha_{\text{FA-water}}$ 的减少. 在河口区下流高浊度的混合区, 低的光可利用量可能是 $\alpha_{\text{PA-water}}$ 和 $\alpha_{\text{SA-water}}$ 随盐度增加而减小的一个可能原因. 另一个可能原因是长江河口区脂肪酸来源的明显变化, 不同种类的生物其合成的脂肪酸的氢同位素分馏系数不同. 这些

结果显示具有多来源的类脂化合物例如十六烷酸和十八烷酸, 可能不适合作为氢同位素重建长江口区古环境的指标. 分析具有明确来源的生物标志物例如甲藻甾醇和长链烯酮的氢同位素, 会加深理解藻类脂化合物氢同位素值与盐度的关系, 有助于发现可应用于长江河口区的基于类脂化合物氢同位素的古水文指标.

致谢 感谢华盛顿大学Josh Gregersen博士在样品氢同位素分析过程中的技术支持. 感谢审稿人的宝贵建议.

参考文献

- Beardsley R, Limeburner R, Yu H, Cannon G. 1985. Discharge of the Changjiang (Yangtze river) into the East China sea. *Cont Shelf Res*, 4: 57–76
- Chen C T A. 2009. Chemical and physical fronts in the Bohai, Yellow and East China seas. *J Mar Syst*, 78: 394–410
- Chivall D, M'Boule D, Sinke-Schoen D, Schouten S, van der Meer M T J. 2014. The effects of growth phase and salinity on the hydrogen isotopic composition of alkenones produced by coastal haptophyte algae. *Geochim Cosmochim Acta*, 140: 381–390
- Englebrecht A C, Sachs J P. 2005. Determination of sediment provenance at drift sites using hydrogen isotopes and unsaturation ratios in alkenones. *Geochim Cosmochim Acta*, 69: 4253–4265
- Gong G, Chang J, Chiang K, Hsiung T, Hung C, Duan S, Codispoti L. 2006. Reduction of primary production and changing of nutrient ratio in the East China Sea: Effect of the Three Gorges Dam? *Geophys Res Lett*, 33: 1–4
- Gong W, Zhang Z. 2015. Lipid biomarkers and organic matter carbon isotopes in estuarine sediments as proxies for evaluating seawater intrusion. *Estuar Coast Shelf Sci*, 155: 38–46
- Grasshoff K, Kremling K, Ehrhardt M. 1999. *Methods of Seawater Analysis*. New York: Wiley VCH
- Heinzelmann S M, Chivall D, M'Boule D, Sinke-Schoen D, Villanueva L, Damsté J S S, Schouten S, van der Meer M T. 2015. Comparison of the effect of salinity on the D/H ratio of fatty acids of heterotrophic and photoautotrophic microorganisms. *Fems Microbiol Lett*, 362: fnv065
- Huang Y, Shuman B, Wang Y, Webb T. 2002. Hydrogen isotope ratios of palmitic acid in lacustrine sediments record late Quaternary climate variations. *Geology*, 30: 1103–1106
- Kasper S, Van Der Meer M, Mets A, Zahn R, Sinninghe-Damsté J S, Schouten S. 2014. Salinity changes in the Agulhas leakage area recorded by stable hydrogen isotopes of C37 alkenones during Termination I and II. *Climate of the Past*, 10: 251–260
- Leduc G, Sachs J P, Kawka O E, Schneider R R. 2013. Holocene changes in eastern equatorial Atlantic salinity as estimated by water isotopologues. *Earth Planet Sci Lett*, 362: 151–162
- Li J, Zhang C. 1998. Sediment resuspension and implications for turbidity maximum in the Changjiang Estuary. *Mar Geol*, 148: 117–124
- Liu J, Saito Y, Kong X, Wang H, Xiang L, Wen C, Nakashima R. 2010. Sedimentary record of environmental evolution off the Yangtze River estuary, East China Sea, during the last ~13000 years, with special reference to the influence of the Yellow River on the Yangtze River delta during the last 600 years. *Quat Sci Rev*, 29: 2424–2438
- Liu J, Xu K, Li A, Milliman J, Velozzi D, Xiao S, Yang Z. 2007. Flux and fate of Yangtze River sediment delivered to the East China Sea. *Geomorphology*, 85: 208–224
- M'Boule D, Chivall D, Sinke-Schoen D, Sinninghe-Damsté J S, Schouten S, van der Meer M T J. 2014. Salinity dependent hydrogen isotope fractionation in alkenones produced by coastal and open ocean haptophyte algae. *Geochim Cosmochim Acta*, 130: 126–135
- Meng J, Yu Z, Yao Q, Bianchi T S, Paytan A, Zhao B, Pan H, Yao P. 2015. Distribution, mixing behavior, and transformation of dissolved inorganic phosphorus and suspended particulate phosphorus along a salinity gradient in the Changjiang Estuary. *Mar Chem*, 168: 124–134
- Meyers P A, Ishiwatari R. 1993. Lacustrine organic geochemistry—An overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. *Org Geochem*, 20: 867–900
- Nelson D B, Sachs J P. 2014. The influence of salinity on D/H fractionation in dinosterol and brassicasterol from globally distributed saline and hypersaline lakes. *Geochim Cosmochim Acta*, 133: 325–339
- Pahnke K, Sachs J P, Keigwin L, Timmermann A, Xie S P. 2007. Eastern tropical Pacific hydrologic changes during the past 27000 years from D/H ratios in alkenones. *Paleoceanography*, 22: doi: 10.1029/2007PA001468
- Sachs J P. 2014. 12.4-hydrogen isotope signatures in the lipids of phytoplankton. In: Turekian H D H K, ed. *Treatise on Geochemistry*. 2nd Ed. Oxford: Elsevier. 79–94
- Sachs J P, Sachse D, Smittenberg R H, Zhang Z, Battisti D S, Golubic S. 2009. Southward movement of the Pacific intertropical convergence zone AD 1400–1850. *Nature Geosci*, 2: 519–525
- Sachs J P, Schwab V F. 2011. Hydrogen isotopes in dinosterol from the Chesapeake Bay estuary. *Geochim Cosmochim Acta*, 75: 444–459
- Sachse D, Billault I, Bowen G J, Chikaraishi Y, Dawson T E, Feakins S J, Freeman K H, Magill C R, McInerney F A, Van der Meer M T. 2012. Molecular paleohydrology: Interpreting the hydrogen-isotopic composition of lipid biomarkers from photosynthesizing organisms. *Annu Rev Earth Planet Sci*, 40: 221–249
- Sachse D, Radke J, Gleixner G. 2004. Hydrogen isotope ratios of recent lacustrine sedimentary n-alkanes record modern climate variability. *Geochim Cosmochim Acta*, 68: 4877–4889

- Sachse D, Radke J, Gleixner G. 2006. δD values of individual n-alkanes from terrestrial plants along a climatic gradient—Implications for the sedimentary biomarker record. *Org Geochem*, 37: 469–483
- Sachse D, Sachs J P. 2008. Inverse relationship between D/H fractionation in cyanobacterial lipids and salinity in Christmas Island saline ponds. *Geochim Cosmochim Acta*, 72: 793–806
- Schouten S, Ossebaer J, Schreiber K, Kienhuis M, Langer G, Benthien A, Bijma J. 2006. The effect of temperature, salinity and growth rate on the stable hydrogen isotopic composition of long chain alkenones produced by *Emiliania huxleyi* and *Gephyrocapsa oceanica*. *Biogeosciences*, 3: 113–119
- Schwab V F, Sachs J P. 2011. Hydrogen isotopes in individual alkenones from the Chesapeake Bay estuary. *Geochim Cosmochim Acta*, 75: 7552–7565
- Sessions A L. 2001. *Hydrogen Isotope Ratios of Individual Organic Compounds*. Bloomington: Indiana University
- Sessions A L, Burgoyne T W, Schimmelmann A, Hayes J M. 1999. Fractionation of hydrogen isotopes in lipid biosynthesis. *Org Geochem*, 30: 1193–1200
- Sessions A L, Hayes J M. 2005. Calculation of hydrogen isotopic fractionations in biogeochemical systems. *Geochim Cosmochim Acta*, 69: 593–597
- Shen Z, Zhou S, Pei S. 2008. Transfer and transport of phosphorus and silica in the turbidity maximum zone of the Changjiang estuary. *Estuar Coast Shelf Sci*, 78: 481–492
- Smittenberg R, Saenger C, Dawson M, Sachs J P. 2011. Compound-specific D/H ratios of the marine lakes of Palau as proxies for West Pacific Warm Pool hydrologic variability. *Quat Sci Rev*, 30: 921–933
- Tierney J E, Oppo D W, Rosenthal Y, Russell J M, Linsley B K. 2010. Coordinated hydrological regimes in the Indo-Pacific region during the past two millennia. *Paleoceanography*, 25: PA1102
- van der Meer M T, Baas M, Rijpstra W I C, Marino G, Rohling E J, Sinninghe-Damsté J S, Schouten S. 2007. Hydrogen isotopic compositions of long-chain alkenones record freshwater flooding of the Eastern Mediterranean at the onset of sapropel deposition. *Earth Planet Sci Lett*, 262: 594–600
- van der Meer M T J, Benthien A, French K L, Epping E, Zondervan I, Reichart G J, Bijma J, Sinninghe Damsté J S, Schouten S. 2015. Large effect of irradiance on hydrogen isotope fractionation of alkenones in *Emiliania huxleyi*. *Geochim Cosmochim Acta*, 160: 16–24
- van der Meer M T J, Sangiorgi F, Baas M, Brinkhuis H S, Sinninghe Damsté J S, Schouten S. 2008. Molecular isotopic and dinoflagellate evidence for Late Holocene freshening of the Black Sea. *Earth Planet Sci Lett*, 267: 426–434
- Vasiliev I, Reichart G J, Krijgsman W. 2013. Impact of the Messinian salinity crisis on Black Sea hydrology—Insights from hydrogen isotopes analysis on biomarkers. *Earth Planet Sci Lett*, 362: 272–282
- Volkman J K, Barrett S M, Blackburn S I, Mansour M P, Sikes E L, Gelin F. 1998. Microalgal biomarkers: A review of recent research developments. *Org Geochem*, 29: 1163–1179
- Wolhowe M, Pahl F, Probert I, Maldonado M. 2009. Growth phase dependent hydrogen isotopic fractionation in alkenone-producing haptophytes. *Biogeosciences*, 6: 1681–1694
- Wolhowe M D, Pahl F G, Langer G, Oviedo A M, Ziveri P. 2015. Alkenone δD as an ecological indicator: A culture and field study of physiologically-controlled chemical and hydrogen-isotopic variation in C_{37} alkenones. *Geochim Cosmochim Acta*, 162: 166–182
- Wu Y, Zhang J, Liu S, Zhang Z, Yao Q, Hong G, Cooper L. 2007. Sources and distribution of carbon within the Yangtze River system. *Estuar Coast Shelf Sci*, 71: 13–25
- Zhang J, Huang W W, Liu M G, Cui J Z. 1994. Eco-social impact and chemical regimes of large chinese rivers—A short discussion. *Water Res*, 28: 609–617
- Zhang J, Liu S, Ren J, Wu Y, Zhang G. 2007. Nutrient gradients from the eutrophic Changjiang (Yangtze River) Estuary to the oligotrophic Kuroshio waters and re-evaluation of budgets for the East China Sea Shelf. *Prog Oceanogr*, 74: 449–478
- Zhang Z, Nelson D B, Sachs J P. 2014. Hydrogen isotope fractionation in algae: III. Theoretical interpretations. *Org Geochem*, 75: 1–7
- Zhang Z, Sachs J P. 2007. Hydrogen isotope fractionation in freshwater algae: I. Variations among lipids and species. *Org Geochem*, 38: 582–608
- Zhang Z, Sachs J P, Marchetti A. 2009. Hydrogen isotope fractionation in freshwater and marine algae: II. Temperature and nitrogen limited growth rate effects. *Org Geochem*, 40: 428–439