

# 黄河下游-河口-邻近海域表层沉积物中木质素的特征及其示踪意义

王映辉<sup>1</sup>, 许云平<sup>2,3</sup>

(1. 教育部地表过程与模拟重点实验室, 北京大学 城市与环境学院, 北京 100871; 2. 上海海洋大学 海洋科学学院, 上海 201306; 3. 上海深渊科学工程技术研究中心, 上海 201306)

**摘要:** 河流输入的陆源有机碳在河口和陆架区的生物地球化学过程是全球碳循环的重要环节, 对陆源有机质的输入量的估算也是研究陆架区的生物地球化学过程的基础。黄河输沙量极大, 为探究其携带的陆源有机质对陆架边缘海有机碳库的影响, 以黄河河口及邻近渤海海域为研究对象, 分析了表层沉积物中的木质素, 结合总有机碳含量、总氮含量和有机碳稳定同位素评估了表层沉积物中有机碳的组成、来源和分布。8种木质素酚单体中, 紫丁香基酚类(S)与香草基酚类(V)的含量比值 S/V ( $0.63\pm0.31$ ) 和肉桂基酚类(C)与香草基酚类含量比值 C/V ( $0.25\pm0.15$ ), 反映出研究区陆源有机碳主要来自草本被子植物。V 系列中木质素酸(Ad)与木质素醛(Al)的比值(Ad/Al)<sub>V</sub> 较高( $0.53\pm0.14$ ), 表明陆源有机质的降解程度较高。利用稳定碳同位素比值  $\delta^{13}\text{C}$  和木质素含量  $\Delta 8$  相结合的土壤有机质-陆生维管植物-水生有机质三端元模型对陆源有机物的贡献的分析结果显示, 土壤有机质、陆生维管植物和水生有机质的平均贡献分别为  $59.9\%\pm15.0\%$ 、 $7.3\%\pm7.0\%$ 、 $32.8\%\pm11.8\%$ 。土壤在陆源有机质中的贡献占有绝对优势, 可能与该区域沉积物的主要源区——黄土高原植被覆盖率低、土壤侵蚀严重有关。

**关键词:** 黄河河口; 木质素; 陆源有机碳

**中图分类号:** P736.41    **文献标识码:** A

**文章编号:** 1000-3096(2016)02-0055-10

doi: 10.11759/hykh20140214001

河流是连接海陆两大碳库的重要纽带, 每年经河流向海洋输送的有机碳高达  $0.4 \text{ Gt}^{[1]}$ , 然而, 大洋水体和沉积物中的陆源有机碳含量却非常低。河口及陆架区的有机碳埋藏量占整个海洋的 90%, 是揭示海洋中陆源有机碳“失汇”的关键区域<sup>[2-3]</sup>。黄河作为世界上第二大输沙河流, 多年的平均输沙量约为  $10^{10} \text{ t}$ , 其中有机碳含量约为  $0.16\% \sim 0.74\%$ , 占世界入海河流总有机碳的  $0.4\% \sim 1.9\%^{[4]}$ , 因此黄河河口和邻近海域为研究陆源有机碳在海洋中的生物地球化学过程提供了一个优良的天然场所。

木质素是陆地维管植物特有组分, 其含量仅次于纤维素<sup>[5]</sup>; 木质素具有芳香单元的三维立体结构, 化学稳定性高, 抗微生物降解能力较强, 因此被广泛应用于陆源有机碳的示踪和古环境的重建<sup>[6-8]</sup>。然而由于木质素是高分子聚合物, 未经分离或化学转化, 现有的分析技术很难对其进行直接定量分析<sup>[9]</sup>。目前常用的木质素分析方法是碱性氧化铜裂解-气相色谱检测法<sup>[10]</sup>, 即将木质素经过 CuO 氧化裂解后, 利用气相色谱分析产生的木质素酚单体化合物, 将

不同类型的单体酚化合物组合可以提供有机碳的来源和降解程度等方面的信息。国外研究人员对密西西比河、刚果河、北极河流的木质素开展了研究<sup>[11-14]</sup>, 而国内关于河流中木质素的研究较少, 仅测定了长江口邻近陆架区表层沉积物的木质素分布<sup>[15]</sup>。

本文选择黄河下游河道、河口及周边海域作为研究区域, 首次对区域内表层沉积物进行了木质素分析, 并对黄河的陆源有机质的输入情况进行讨论。

## 1 采样和方法

沉积物样品采自黄河下游流域及临近海域。样品采集工作于 2011 年 7 月开展, 站位如图 1 所示, 从山东省利津县黄河大桥到河口区共设立了 33 个采样点, 根据采样点分布情况, 将采集区分为四部分: 河

收稿日期: 2014-02-14; 修回日期: 2014-06-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(41476062)

[Foundation: National Natural Science Foundation of China, No. 41476062]

作者简介: 王映辉(1991-), 女, 山东烟台人, 博士研究生, 主要研究方向为海洋有机地球化学和第四纪古海洋, 电话: 15210831764,

E-mail: yinghui\_91@163.com

道区(A1~A11)、河口区(B1~B5)、河口区(C1~C11)、南部近海区(D1~D6)。用抓斗取样法采集表层0~10 cm沉积物样品, 取适量沉积物样品放于自封袋中, 样品采集后放在-20℃冰箱中保存, 分析前将样品进行冷冻干燥。

沉积物样品用1.0 mol/L HCl酸化后测定总有机碳含量(TOC, %)、总氮含量(TN, %)和碳同位素比值( $\delta^{13}\text{C}$ , ‰)。TOC和TN用北京大学分析测试中心的CHNOS元素分析仪测定(德国Elementar公司),  $\delta^{13}\text{C}$ 用南京地质与矿产资源研究所的Flash EA1112HT元素分析仪联MAT 253质谱仪(Thermo Fisher公司)测定。TOC、TN和 $\delta^{13}\text{C}$ 的标准偏差分别是0.02%, 0.005%和0.15‰。

木质素测定采用碱性氧化铜裂解-气相色谱检测法, 取1 g左右沉积物样品与少量CuO、 $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ 于2 mol/L的NaOH溶液中,  $\text{N}_2$ 鼓泡

约5 min后, 置于170℃恒温箱中消解2.5 h, 消解结束后加入回收内标乙基香兰素(EVA: 3-乙氧基-4-羟基苯甲醛)溶液, 将固液分离后的反应产物用HCl酸化至pH约为1, 避光反应1 h后, 离心得到上清液, 用25 mL乙酸乙酯萃取3次, 上层有机相合并后加入无水硫酸钠去除残留水分, 浓缩得到干样并冷冻保存, 上机测试前加入吡啶、衍生化试剂BSTFA进行衍生化, 经二氯甲烷定容后通过安捷伦7890A型气相色谱仪测定。气相色谱仪检测器为火焰离子化检测器(FID), 采用DB-5熔融弹性石英毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm), 升温程序为初始温度100℃, 保持1.0 min后以4℃/min升至270℃保持10 min。进样口和检测器温度维持在300℃。各类酚类单体的定性根据标准化合物的色谱保留时间来确定, 通过标准曲线计算与内标回收率结合得到定量信息, 方法平均回收率为79.3%±10.3%。

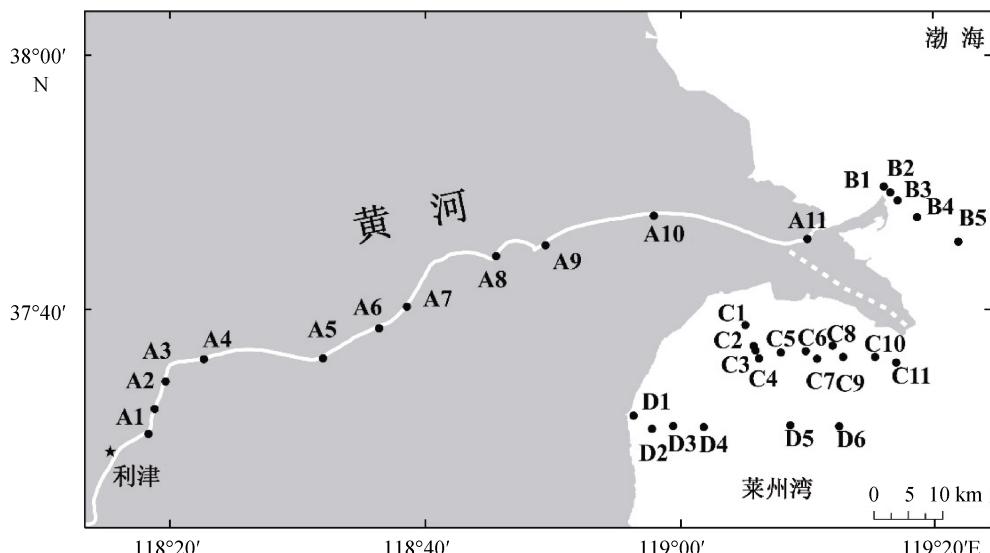


图1 研究区域和采样点分布图

Fig. 1 Study area and sampling site locations in the Yellow River Estuary and the adjacent Bohai Sea

## 2 结果

### 2.1 碳、氮元素组成和碳稳定同位素

研究区表层沉积物的全样有机地球化学特性如表1所示。其中, TOC的均值为0.13%±0.07%, 河道区为0.11%±0.06%, 河口I区为0.18%±0.13%, 河口II区为0.14%±0.05%, 南部近海区为0.16%±0.10%。研究区域总体表现为低TOC值, 河道区A4的0.031%为最低值。低TOC值与杜天军<sup>[16]</sup>、Hu<sup>[17]</sup>的研究结果类似, 可能是由于黄河沉积物主要来源于植被稀少的

黄土高原<sup>[18]</sup>。沿河口区向南部近海, TOC分布无明显趋势, 可能是由于在河口区, 河海交汇, 再加上渤海内潮流与余流的影响, 导致研究区内水动力情况较为复杂, 影响了TOC的分布。尽管如此, 从河道到南部近海区表层沉积物的有机碳含量仍表现出微弱的上升趋势, 可能在河口区, 大量沉积的砂质颗粒物对总有机碳含量起到了一定的稀释作用, 也可能是随着离黄河河口距离的增加, 海洋有机质的贡献逐渐增加导致的。表层沉积物中总氮(TN)含量在0.00%~0.03%之间, 与TOC有类似的分布( $R^2=0.85, P=0.00$ )。

表 1 黄河河口及近海表层沉积物的全样有机地球化学和木质素酚分布特征

Tab. 1 Bulk organic geochemical parameters and lignin phenols in surface sediments in the Yellow River and adjacent sea

样品号	TOC (%)	TN (%)	TOC/TN	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	C/V	S/V	$(\text{Ad}/\text{Al})_V$	$(\text{Ad}/\text{Al})_S$	$\Sigma 8$ ( $\times 10^{-1}\text{mg/g}$ )	$\Delta 8$ ( $\times 10^{-2}\text{mg/mg}$ )
A1	0.094	0.004	24.500	-24.212	0.249	0.361	0.793	0.206	0.040	0.425
A2	0.070	0.003	25.000	-24.042	0.191	0.600	0.491	0.238	0.341	4.894
A3	0.240	0.007	34.875	-24.088	0.192	0.670	0.485	0.185	0.435	1.809
A4	0.031	0.000	—	-24.162	0.404	0.542	0.554	0.155	0.030	0.974
A5	0.186	0.018	10.182	-23.468	0.282	0.833	0.640	0.312	0.206	1.111
A6	0.096	0.003	36.000	-24.075	0.077	0.206	0.549	0.239	0.066	0.688
A7	0.162	0.006	26.714	-23.796	0.192	0.533	0.489	0.082	0.268	1.653
A8	0.068	0.004	17.750	-23.342	0.197	0.097	0.456	0.470	0.038	0.563
A9	0.104	0.006	18.000	-23.992	0.155	0.349	0.487	0.133	0.199	1.910
A10	0.132	0.007	19.571	-24.167	0.326	0.909	0.308	0.242	0.480	3.647
A11	0.034	0.004	9.500	-23.500	0.792	0.601	1.012	0.432	0.015	0.429
B1	0.345	0.028	12.379	-23.748	0.225	0.802	0.640	0.334	0.389	1.128
B2	0.073	0.000	—	-23.632	0.525	0.306	0.755	0.005	0.022	0.296
B3	0.076	0.007	11.286	-23.498	0.242	0.649	0.644	0.255	0.069	0.908
B4	0.282	0.033	8.618	-24.093	0.288	1.000	0.498	0.346	0.500	1.772
B5	0.109	0.002	—	-23.290	0.182	0.329	0.689	0.198	0.141	1.295
C1	0.170	0.020	8.571	-23.116	0.145	0.436	0.527	0.159	0.144	0.846
C2	0.157	0.006	28.000	-23.139	0.214	0.737	0.421	0.248	0.371	2.360
C3	0.141	0.010	13.455	-22.457	0.141	0.452	0.520	0.223	0.129	0.916
C4	0.119	0.009	13.889	-23.097	0.226	0.864	0.502	0.344	0.252	2.129
C5	0.127	0.008	16.625	-23.736	0.124	0.446	0.439	0.161	0.186	1.462
C6	0.142	0.010	14.200	-23.607	0.198	0.700	0.398	0.264	0.146	1.026
C7	0.095	0.009	11.000	-22.912	0.216	0.691	0.463	0.489	0.119	1.249
C8	0.172	0.010	17.800	-23.957	0.181	0.780	0.472	0.384	0.280	1.630
C9	0.260	0.019	13.900	-23.443	0.205	0.818	0.454	0.338	0.535	2.060
C10	0.037	0.002	18.500	-22.579	0.094	0.266	0.568	0.236	0.125	3.391
C11	0.113	0.005	23.400	-22.772	0.303	1.062	0.374	0.366	0.201	1.779
D1	0.083	0.005	17.600	-21.865	0.092	0.243	0.552	0.570	0.080	0.964
D2	0.253	0.023	11.167	-23.166	0.171	0.709	0.446	0.274	0.488	1.931
D3	0.275	0.015	18.333	-23.220	0.278	0.911	0.520	0.358	0.426	1.548
D4	0.195	0.009	22.667	-23.075	0.213	0.832	0.423	0.321	0.345	1.765
D5	0.078	0.006	13.667	-23.737	0.316	1.624	0.539	0.166	0.171	2.186
D6	0.053	0.002	28.000	-22.733	0.589	0.435	0.364	1.114	0.027	0.507

注: TOC/TN 表示碳氮比值;  $\Sigma 8$  ( $\times 10^{-1}\text{mg/g}$ ) 代表 10 g 沉积物干样中木质素酚的总量;  $\Delta 8$  ( $\times 10^{-2}\text{mg/mg}$ ) 代表 100 mg 有机碳中木质素酚的含量

TOC/TN 可用来指示沉积物中有机质的来源, 通常陆生高等植物中 TOC/TN 较高(20~500), 而水生浮游生物的 TOC/TN 相对较低, 约为 4~12 之间<sup>[1]</sup>。本研究中表层沉积物的 TOC/TN 为 8.6~36.0(图 2), 反映了陆源和水生生物的混合贡献, 但从河口区到近海区(图 2), 沉积物的 TOC/TN 表现出明显的升高趋势。若依据传统观点解释的话, 即 TOC/TN 随离河口距离的增加而增大, 表明离河口越远, 陆源贡献

增大, 这明显与沉积物搬运埋藏趋势相悖。导致这种异常现象出现的原因可能是河口沉积物存在明显的无机氮吸附现象, 这与前人报道一致<sup>[19]</sup>, 因此在黄河影响海区使用 TOC/TN 比值评估有机碳来源需要谨慎。

$\delta^{13}\text{C}$  同 TOC/TN 一样, 也可以指示有机质的来源。这是因为碳-3 植物的  $\delta^{13}\text{C}$  约 -27‰, 而海洋浮游植物的  $\delta^{13}\text{C}$  约为 -20‰~ -22‰<sup>[20]</sup>。本研究中, 表层沉

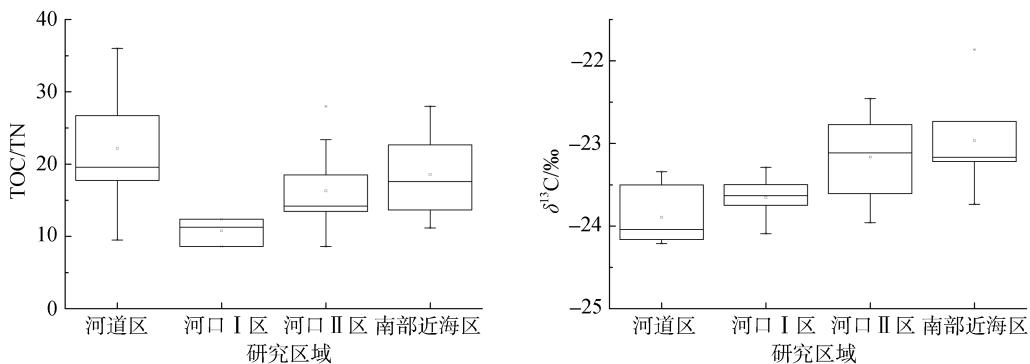


图 2 研究区内沉积物 TOC/TN、 $\delta^{13}\text{C}$  的箱式分布图  
Fig. 2 Box plots showing distribution of TOC/TN and  $\delta^{13}\text{C}$  from river to coast

积物的  $\delta^{13}\text{C}$  为  $-24.17\text{\textperthousand}$ ~ $-21.86\text{\textperthousand}$ (图 2)。河口Ⅰ区与河道区的  $\delta^{13}\text{C}$  值相似, 表明在河口Ⅰ区的沉积有机碳主要来源于河流输送, 而河口Ⅱ区和南部近海区内沉积物的  $\delta^{13}\text{C}$  表现明显的正偏, 表明随着离河口距离的增加, 海洋生产力增加, 海洋来源的有机质贡献有所增加。

## 2.2 木质素的含量

木质素的含量常用 8 种特征的木质素酚单体的总体含量表示。本研究中表层沉积物的  $\Sigma_8$  为  $0.01 \times 10^{-1} \sim 0.54 \times 10^{-1} \text{ mg/g}$ (均值  $0.23 \times 10^{-1} \text{ mg/g} \pm 0.16 \times 10^{-1} \text{ mg/g}$ ), 其分布无明显趋势, 最高值出现在河口Ⅱ区的 C9, 为  $0.54 \times 10^{-1} \text{ mg/g}$ , 最低值则出现在河道区的 A11, 为  $0.01 \times 10^{-1} \text{ mg/g}$ 。但  $\Sigma_8$  与有机碳含量之间存在良好的相关性( $R^2 = 0.81$ ,  $P = 0.00$ ), 这表明木质素是影响沉积物总有机质含量的重要因素。木质

素与沉积有机碳的搬运可能受控于相似的因素, 如沉积物粒径和水动力等。

$\Lambda_8$  为  $0.30 \times 10^{-2} \sim 4.89 \times 10^{-2} \text{ mg/mg}$ (均值  $1.51 \times 10^{-2} \text{ mg/mg} \pm 0.70 \times 10^{-2} \text{ mg/mg}$ ), 分布特征如图 3 所示。在下游河道区内不同样点的木质素含量间差异较大, 其中 A2 与 A9 为取自黄河河道旁土壤样品, 其木质素含量较高。A2 含量  $4.89 \times 10^{-2} \text{ mg/mg}$  为流域内最高值, 最低值为 A1, 含量为  $0.43 \times 10^{-2} \text{ mg/mg}$ 。河口Ⅰ区的  $\Lambda_8$  值低于河口Ⅱ区和南部近海区, 自河口Ⅰ区至南部近海区,  $\Lambda_8$  先是明显升高, 后又略有减少, 在 C10 处出现最高值  $3.39 \times 10^{-2} \text{ mg/mg}$ , 在河口Ⅱ区 B2 处为最低值  $0.30 \times 10^{-2} \text{ mg/mg}$ 。除了复杂的水动力的影响木质素的分布外, 也有可能是木质素本身在不同的区域表现了不同的降解特征。

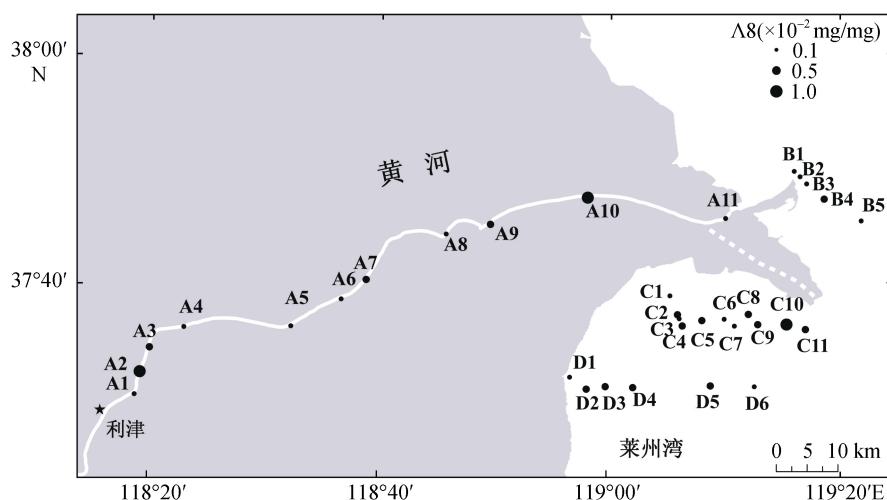


图 3 研究区内表层沉积物  $\Lambda_8$  分布图  
Fig. 3 Distribution of  $\Lambda_8$  in surface sediments from the lower Yellow River to coastal area

### 3 分析与讨论

#### 3.1 木质素指示的母源植被特征

木质素的特征参数不仅可以反映陆源有机碳的含量,而且可以用来指示不同类型植被对陆源有机碳的相对贡献,如紫丁香基酚类(syringyl S)与香草基酚类(vanillyl V)的含量比值 S/V 可以区分被子植物和裸子植物,而肉桂基酚类(cinnamyl C)与香草基酚类(vanillyl V)含量比值 C/V 则可区分木本植物和草本植物(组织)<sup>[10]</sup>。裸子植物几乎不含有 S 系列木质素酚,因此 S/V 接近于 0,而被子植物的 S/V 在 0.6 以上;此外,C 系列木质素酚主要存在于草本植物和木本植物的叶片,因此植物中木本组织的 C/V 接近于 0,而非木本植物的 C/V 为 0.1~0.8 甚至更高。本研究中,黄河下游、河口和近海沉积物的 C/V 的范围为 0.08~0.79( $0.24\pm0.12$ ), S/V 的范围是 0.15~1.62 ( $0.69\pm0.32$ ),见图 4,反映出研究区域内沉积物的陆源有机质主要源于来被子植物的非木本组织(如草、树叶)。这与黄河下游地区植被类型—暖温带落叶阔叶林相符合,并且与孙书文在渤海及邻近海域对表层沉积物中木质素特征的研究结果<sup>[21]</sup>相符合。

#### 3.2 木质素降解情况

木质素酚的酸醛比(Ad/Al)可用来评价木质素的降解程度<sup>[22]</sup>, $(Ad/Al)_V$  和 $(Ad/Al)_S$  分别代表木质素 V 系列和 S 系列酚类单体中酸类单体与醛类单体的含量比。新鲜植物组织(Ad/Al)较小,而高度降解的木

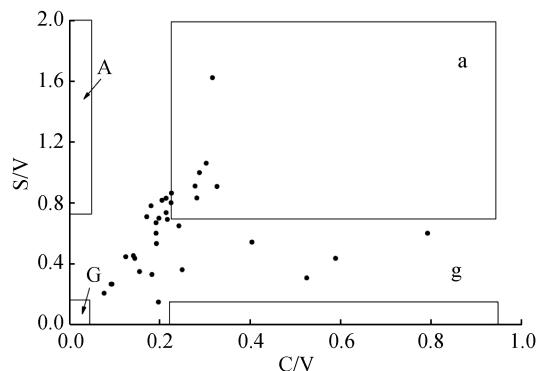


图 4 研究区沉积物的 C/V 与 S/V

Fig. 4 Plot of C/V vs. S/V phenol ratios in the Yellow-River-dominated margin

A: 被子植物木本组织; G: 裸子植物木本组织; a: 被子植物叶和草; g: 裸子植物叶和草

A: angiosperm woods; G: gymnosperm wood; a: grasses and non-woody angiosperm tissues; g: non-woody gymnosperms

质素的 $(Ad/Al)$ 大于 0.4<sup>[23]</sup>。本研究中表层沉积物的 $(Ad/Al)_V$  和 $(Ad/Al)_S$  分布特征如图 5 所示。其中表层沉积物的 $(Ad/Al)_V$  为 0.31~1.01(均值为  $0.51\pm0.12$ ), 高的 $(Ad/Al)_V$  表明陆源有机质普遍经过了较高程度的降解, 这可能主要是由于研究区内的 90%以上泥沙是来自于中游黄土高原流失的土壤<sup>[24]</sup>, 新鲜植物的贡献低。此外, 统计分析显示, 河道、河口和近海的木质素降解程度具有显著性差异( $P=0.04$ ), 其中河道及河口 区的降解程度相对高, 这主要是由于黄河长距离的输送过程中, 光化学反应和微生物的降解作用导致的陆源有机质的进一步降解, 这也在一定程度上导致了河口 区的木质素含量较低。

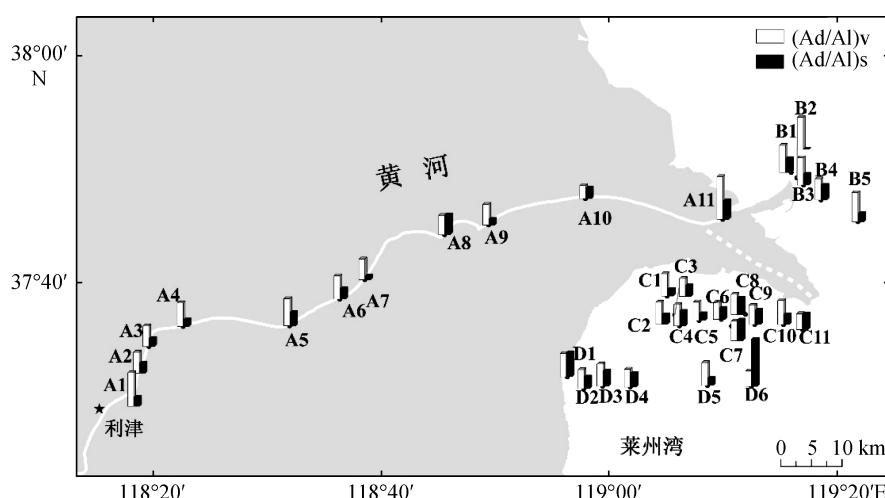


图 5 沉积物中木质素的 $(Ad/Al)_V$ 、 $(Ad/Al)_S$  分布图

Fig. 5 Distribution of  $(Ad/Al)_V$  and  $(Ad/Al)_S$  in sediments from the lower Yellow River to coastal area

相对于 $(Ad/Al)_V$ ,  $(Ad/Al)_S$  偏小, 特别是在河道区以及河口区二者差异较大; 在河口区及南部近海区,  $(Ad/Al)_S$  虽然小于 $(Ad/Al)_V$ , 但二者的差异明显缩小, 甚至在 D6 处高于 $(Ad/Al)_V$ 。从李先国<sup>[25]</sup>2013 年对渤海内的部分表层沉积物的木质素分析结果来看, 在离黄河河口较远的莱州湾内,  $(Ad/Al)_S$  值略大于 $(Ad/Al)_V$ 。导致这种变化的原因可能是由于随着离岸距离增加, 高浓度的黄河水影响逐渐减小, 海水的影响不断增大, 对于木质素的降解产生了一定的选择性。

### 3.3 基于 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\Delta 8$ 的水生-土壤-植物三端元混合模型的有机质评估

为了准确地估算陆源有机质的贡献, 解析不同生物组成元素的地球化学循环, 杨丽阳分析了长江口邻近陆架区的表层沉积物的木质素, 利用 $\delta^{13}\text{C}$  和 $\Delta 8$  建立了三端元混合模型, 估算了沉积有机质中土壤有机质、植物碎屑、海洋生物的贡献<sup>[15]</sup>。在本研究区域内, 木质素含量 $\Delta 8$  虽然受到一定程度的降解的影响, 未表现明显的离岸变化趋势, 但是结合莱州湾内的木质素含量(均值 1.20)<sup>[25]</sup>来看,  $\Delta 8$  值仍然是随离岸距离发生变化的, 另外 $\delta^{13}\text{C}$  表现出了很好的离岸变化趋势, 因此, 本文采用该混合模型对黄河口及邻近海域的有机碳来源进行解析。

对于混合模型中的土壤有机质、植物碎屑、水生生物的各端元值的选取如下: 由于黄河绝大部分泥沙来自于黄土高原, 因此土壤碳同位素的端元值应与该区域土壤的 $\delta^{13}\text{C}$  一致。根据李龙波对黄土高原区不同植被(荒地、落叶林地、针叶林地、草地、灌木林地)覆盖下土壤有机碳同位素组成进行研究结果<sup>[26]</sup>, 本论文采用表层土壤的 $\delta^{13}\text{C}$ (平均值为-24.9‰)作为模型中土壤 $\delta^{13}\text{C}$  的端元值; 黄河中下游的黄土高原区以碳-3 植物为主的碳-3 和碳-4 混合草原植被类型<sup>[27]</sup>。本研究选取王国安报道的中国北方黄土区碳-3 植物碳同位素(-26.7‰)<sup>[28]</sup>作为植被 $\delta^{13}\text{C}$  的端元值; 此外, 水生浮游植物的 $\delta^{13}\text{C}$  端元值采用前人报道的-20.0‰<sup>[29]</sup>。对于木质素的端元值, 于灏等人曾对长江流域不同类型植被和土壤进行木质素特征的研究, 并认为在选择植物端元值时应该考虑不同区域内植被特征可能造成植物木质素背景值不同<sup>[30]</sup>, 然而目前尚未有对黄河流域内植被及土壤木质素进行系统研究, 因此这里我们仍然参考长江口木质素分析中土壤木质素的端元值 $0.76 \times 10^{-2} \text{ mg/mg}$ <sup>[15]</sup>, 而对碳-3 植物的端元值, 考虑木本植物和草本植物的

混合贡献, 本论文参考 Goñi 在温约湾的河口使用的陆地植物 $\Delta 8$  端元值, 即 $15 \times 10^{-2} \text{ mg/mg}$ <sup>[13]</sup>。由于海洋及河口淡水区内浮游植物均不含有木质素, 因此水生浮游植物的 $\Delta 8$  端元值设为 0。将所有沉积物的 $\Delta 8$  与 $\delta^{13}\text{C}$  值与各端元值投射到坐标系中, 得到 $\Delta 8$  与 $\delta^{13}\text{C}$  的分布关系(如图 6), 由图可以看出, 沉积物中的有机质的参数值更倾向于土壤有机质端元。

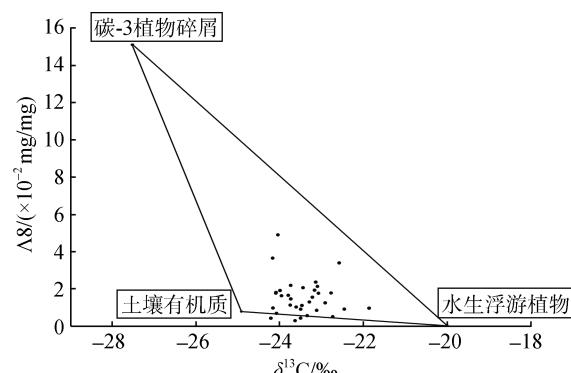


图 6 研究区表层沉积物有机质来源的三端元模型

Fig. 6 Three-end-member mixing model assessment of organic carbon contributions in surface sediments from vascular plants, soil organic matter, and aquatic organic matter based on $\delta^{13}\text{C}$  and $\Delta 8$

进一步运用公式计算各个端元的贡献值, 公式如下:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{samp}} = \delta^{13}\text{C}_{\text{aqu}} f_{\text{aqu}} + \delta^{13}\text{C}_{\text{vp}} f_{\text{vp}} + \delta^{13}\text{C}_{\text{soil}} f_{\text{soil}} \quad (1)$$

$$\Delta 8_{\text{samp}} = \Delta 8_{\text{aqu}} f_{\text{aqu}} + \Delta 8_{\text{vp}} f_{\text{vp}} + \Delta 8_{\text{soil}} f_{\text{soil}} \quad (2)$$

$$f_{\text{aqu}} + f_{\text{vp}} + f_{\text{soil}} = 1 \quad (3)$$

$\delta^{13}\text{C}_{\text{aqu}}$ 、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{vp}}$ 、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{soil}}$  分别表示水生植物、碳-3 植物碎屑和土壤的 $\delta^{13}\text{C}$  端元值,  $\Delta 8_{\text{aqu}}$ 、 $\Delta 8_{\text{vp}}$ 、 $\Delta 8_{\text{soil}}$  分别表示水生植物、碳-3 植物碎屑和土壤的 $\Delta 8$  端元值,  $f_{\text{aqu}}$ 、 $f_{\text{vp}}$ 、 $f_{\text{soil}}$  分别表示水生植物、碳-3 植物碎屑和土壤来源的有机质百分含量。

通过计算, 研究区域内沉积物中土壤有机质的贡献为 31.1%~88.3%(平均 $59.9\% \pm 5.0\%$ ), 陆源维管植物贡献为 0~30.7%(平均 $7.3\% \pm 7.0\%$ ), 水生植物贡献为 16.1%~64.0%(平均 $32.8\% \pm 11.9\%$ )。各点位的分布特征如图 7 所示。

由图 7 可以看出从河道区到南部近海区, 总体表现出陆源贡献低, 水生贡献增加的趋势, 但是土壤有机质在陆源有机质中占有绝对优势(59.9%), 远高于陆源维管植物的贡献, 这可能与沉积物来源区——黄土高原植被覆盖率低、土壤侵蚀严重有关。河口

区与河道区的土壤有机质贡献率相似, 河口区和南部近海区离河口距离增加, 土壤有机质的贡献

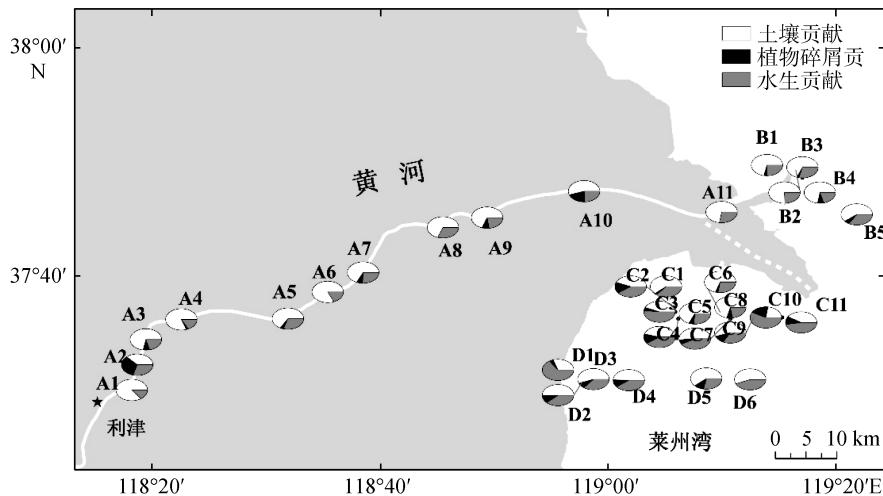


图 7 土壤、陆生植物碎屑、水生植物对总有机质的贡献

Fig. 7 Relative contributions of vascular plants, soil organic matter, and aquatic organic matter to total organic carbon in the surface sediments in the Yellow River dominated margin

显著降低, 这表明河流携带的陆源物质主要在河口区发生沉降, 但是可以看到河口区的陆源维管植物贡献较低, 由木质素降解的结果来看, 存在区域差异, 在该区域陆源维管植物贡献偏低可能是由于木质素迅速降解而引起的, 或者也有可能是人为活动破坏了其保存状态导致的, 其具体原因有待进一步探讨。

### 3.4 与其他河口陆架区的比较

河流特别是大河是陆源物质进入海洋的重要途径, 其中世界前 10 大河流的输沙量约占全球河流的 40%<sup>[1]</sup>。由于受到地貌、植被分布、气候和人类活动强度等方面的影响, 各河流在输沙量和搬运模式上

都有着明显不同, 进而影响到河道、近海乃至深海有机碳在组成、输送和埋藏上的差异。表 2 中总结了几条世界大河河口陆架区木质素特征, 可以看出多数研究里木质素特征存在较大的差异。黄河和长江沉积物(颗粒物)中木质素含量明显高于北极区域的勒拿河(the Lena River)、叶尼塞河(the Yenisey River)等河流, 也高于密西西比河(the Mississippi River)和刚果河(the Congo River), 这可能反映了各流域生产力和人类活动强度的差异。S/V 指标随着纬度增加总体呈现出下降趋势, 其中勒拿河和叶尼塞河最低, 这可能与这些河流流经区域, 针叶林的广泛分布有关。此外, 木质素降解参数( $Ad/Al$ )未表现出明显趋势, 以刚果河最高, 黄河、长江居中。

表 2 世界河流颗粒物中木质素的含量和组成比较

Tab. 2 Content and composition of lignin in particulate matter from different rivers

河流	$\Delta A(\times 10^{-2} \text{mg/mg})$	S/V	C/V	$(Ad/Al)_V$	$(Ad/Al)_S$	文献
黄河	1.51	0.69	0.24	0.51	0.33	本研究
长江	2.5	0.86	0.13	0.49	—	杨丽阳 <sup>[15]</sup>
the Mississippi River	1.40	0.88	0.06	0.27	0.27	Bianchi <sup>[12]</sup>
the Amazon River	0.97	1.24	0.29	0.29	—	Dittmar <sup>[31]</sup>
the Congo River	0.72	0.68	0.15	1.38	1.11	Spencer <sup>[14]</sup>
the Yenisey River	0.67	0.35	0.15	0.46	—	Lobbes <sup>[32]</sup>
the Lena River	0.34	0.10	0.09	0.70	—	Lobbes <sup>[32]</sup>
the Mackenzie River	0.84	0.48	0.43	0.62	0.74	Goni <sup>[11]</sup>
the Yadkin-Pee Dee River	6.94	0.81	0.13	0.31	0.38	Goni <sup>[13]</sup>

注: ‘-’表示未计算

## 4 结论

根据黄河下游-河口-邻近海域表层沉积物的木质素信息,结合TOC/TN、 $\delta^{13}\text{C}$ 等数据的讨论,得到如下主要结论:在河口区,由于水动力情况复杂,TOC、 $\Delta\text{A}$ 均未出现明显的分布趋势,而 $\delta^{13}\text{C}$ 值仍然表现离岸增加的趋势;另外,研究区域有机质含量较低,无机氮吸附会导致了TOC/TN值发生异常,因此在黄河影响河口和近海区域运用TOC/TN值进行有机质源解析时需要谨慎处理;利用木质素参数C/V和S/V推断,研究区域沉积物中木质素主要来自被子植物的非木本组织(如草、树叶);研究区域内较高的(Ad/Al)值表明木质素经历了中、高等程度的降解,并且可能存在一定的选择性降解;基于 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\Delta\text{A}$ 建立的土壤有机质-陆生维管植物-水生有机质三端元模型,研究区表层沉积物中陆源有机质贡献较大,并且在陆源有机质中,土壤有机质的含量占绝对优势,这可能与黄河流域植被覆盖较少、土壤流失严重有关。

### 参考文献:

- [1] Hedges J, Keil R, Benner R. What happens to terrestrial organic matter in the ocean?[J]. *Organic Geochemistry*, 1997, 27(5-6): 195-212.
- [2] Hedges J I, Keil R G. Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis[J]. *Marine Chemistry*, 1995, 49(2): 81-115.
- [3] Gordon E S, Goñi M A. Sources and distribution of terrigenous organic matter delivered by the Atchafalaya River to sediments in the northern Gulf of Mexico[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67(13): 2359-2375.
- [4] 乔淑卿, 石学法, 白亚之, 等. 黄河口及邻近渤海海域悬浮体和沉积物中有机碳、氮的分布特征及其影响因素[J]. *沉积学报*, 2011, 29(2): 354-362.  
Qiao Shuqing, Shi Xuefa, Bai Yazhi, et al. Distribution of organic carbon, nitrogen in suspended and surface sediments and their controlling factors off the Huanghe(Yellow River) mouth and the nearby Bohai Sea[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2011, 29(2): 354-362.
- [5] Sarkanyen K V, Ludwig C H. Lignins: occurrence, formation, structure and reactions[M]. New York: Wiley-Interscience, 1971: 1-12.
- [6] Hedges J I, Mann D C. The lignin geochemistry of marine sediments from the southern Washington coast[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1979, 43(11): 1809-1818.
- [7] Loucheouarn P, Amon R M, Duan S, et al. Analysis of lignin-derived phenols in standard reference materials and ocean dissolved organic matter by gas chromatography/tandem mass spectrometry[J]. *Marine Chemistry*, 2010, 118(1): 85-97.
- [8] Rezende C, Pfeiffer W, Martinelli L, et al. Lignin phenols used to infer organic matter sources to Sepetiba Bay-RJ, Brasil[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2010, 87(3): 479-486.
- [9] 刘星, 吴莹, 张经. 木质素在河口与陆架海洋环境中的示踪[J]. *海洋环境科学*, 2001, 20(3): 61-66.  
Liu Xing, Wu Ying, Zhang Jing. Tracing of lignin in marine environment of estuaries and continental shelf [J]. *Marine Environmental Science*, 2001, 20(3): 61-66.
- [10] Hedges J I, Ertel J R. Characterization of lignin by gas capillary chromatography of cupric oxide oxidation products[J]. *Analytical Chemistry*, 1982, 54(2): 174-178.
- [11] Goñi M A, Yunker M B, Macdonald R W, et al. Distribution and sources of organic biomarkers in arctic sediments from the Mackenzie River and Beaufort Shelf[J]. *Marine Chemistry*, 2000, 71(1): 23-51.
- [12] Bianchi T S, Mitra S, McKee B A. Sources of terrestrially-derived organic carbon in lower Mississippi River and Louisiana shelf sediments: implications for differential sedimentation and transport at the coastal margin[J]. *Marine Chemistry*, 2002, 77(2-3): 211-223.
- [13] Goñi M A, Teixeira M J, Perkey D W. Sources and distribution of organic matter in a river-dominated estuary (Winyah Bay, SC, USA)[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2003, 57(5): 1023-1048.
- [14] Spencer R G M, Stubbins A, Hernes P J, et al. Photochemical degradation of dissolved organic matter and dissolved lignin phenols from the Congo River[J]. *Journal of Geophysical Research-Biogeosciences*, 2009, 114.
- [15] 杨丽阳, 吴莹, 张经, 等. 长江口邻近陆架区表层沉积物的木质素分布和有机物来源分析[J]. *海洋学报*, 2008, 30(5): 35-42.  
Yang Liyang, Wu Ying, Zhang Jing, et al. Distribution of lignin and sources of organic matter in surface sediments from the adjacent area of the Changjiang Estuary in China[J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2008, 30(5): 35-42.
- [16] 杜天君. 黄河三角洲潮间带区域脂类有机碳的来源和埋藏特征[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2011.  
Du Tianjun. Sources and preservation of organic carbon and lipids in the intertidal areas of the Yellow River delta[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2011.
- [17] Hu L, Guo Z, Feng J, et al. Distributions and sources of bulk organic matter and aliphatic hydrocarbons in surface sediments of the Bohai Sea, China[J]. *Marine Chemistry*, 2009, 113(3): 197-211.
- [18] Zhang Jing, Wen Huangwei, Chong Shimao. Huanghe (Yellow River) and its estuary: sediment origin, transport and deposition[J]. *Journal of Hydrology*, 1990, 120(1): 203-223.
- [19] Schubert C J, Calvert S E. Nitrogen and carbon isotopic

- composition of marine and terrestrial organic matter in Arctic Ocean sediments: implications for nutrient utilization and organic matter composition[J]. Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers, 2001, 48(3): 789-810.
- [20] Meyers P A. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter[J]. Chemical Geology, 1994, 114(3): 289-302.
- [21] 孙书文. 渤海及邻近海域表层沉积物中木质素的分布特征及其陆源有机质示踪意义[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2012.  
Sun Shuwen. The distribution on characteristics of lignin in surface sediments from the Bohai Sea and adjacent sea area and its significance in tracing terrestrial organic matter[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2011.
- [22] Goñi M A, Nelson B, Blanchette R A, et al. Fungal degradation of wood lignins: Geochemical perspectives from CuO-derived phenolic dimers and monomers[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1993, 57(16): 3985-4002.
- [23] Goñi M A, Ruttenberg K C, Eglinton T I. Sources and contribution of terrigenous organic carbon to surface sediments in the Gulf of Mexico[J]. Nature, 1997, 389(6648): 275-278.
- [24] 任美锷. 黄河的输沙量: 过去, 现在和将来——距今 15 万年来的黄河泥沙收支表[J]. 地球科学进展, 2006, 21(6): 551-563.  
Ren Meie. Sediment discharge of Yellow River, China, past, present and future – a synthesis[J]. Advances in Earth Science, 2006, 21(6): 551-563.
- [25] 李先国, 王敏, 孙书文, 等. 渤海表层沉积物中木质素的分布特征及其对陆源有机物来源的示踪意义[J]. 海洋环境科学, 2013, 32(003): 327-332.  
Li Xianguo, Wang Min, Sun Shuwen, et al. Distribution of lignin in the surface sediments of Bohai Sea and its implication for tracing terrigenous organic matter[J]. Marine Environmental Science, 2013, 32(003): 327-332.
- [26] 李龙波, 涂成龙, 赵志琦, 等. 黄土高原不同植被覆盖下土壤有机碳的分布特征及其同位素组成研究[J]. 地球与环境, 2011, 39(4): 441-449.  
Li Longbo, Tu Chenglong, Zhao Zhiqi, et al. Distribution characteristics of soil organic carbon and its isotopic composition for soil profiles of loess plateau under different vegetation conditions[J]. Earth and Environment, 2011, 39(4): 441-449.
- [27] 张普, 刘卫国, 鹿化煜, 等. 洛南黄土有机碳同位素组成及其与洛川、西峰黄土对比[J]. 第四纪研究, 2009, 29(1): 34-42.  
Zhang Pu, Liu Weiguo, Lu Huayu, et al. Organic carbon isotope composition of Luonan loess compared with that of Luochuan and Xifeng loess[J]. Quaternary Sciences, 2009, 29(1): 34-42.
- [28] 王国安, 韩家懋, 刘东生. 中国北方黄土区 C-3 草本植物碳同位素组成研究[J]. 中国科学(D 辑), 2003, 33(6): 550-556.  
Wang Guoan, Han Jiamao, Liu Dongsheng. The isotopic composition of C-3 plants in north China[J]. Science in China, Ser D, 2003, 33(6): 550-556.
- [29] Meyers P A. Organic geochemical proxies of paleogeographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes[J]. Organic Geochemistry, 1997, 27(5-6): 213-250.
- [30] 于灏, 吴莹, 张经, 等. 长江流域植物和土壤的木质素特征[J]. 环境科学学报, 2007, 27(5): 817-823.  
Yu Hao, Wu Ying, Zhang Jing, et al. The characteristics of lignin of plant and soil samples in the Yangtze River (Changjiang) drainage basin[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2007, 27(5): 817-823.
- [31] Dittmar T, Lara R J. Molecular evidence for lignin degradation in sulfate-reducing mangrove sediments (Amazonia, Brazil)[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2001, 65(9): 1417-1428.
- [32] Lobbes J M, Fitznar H P, Kattner G. Biogeochemical characteristics of dissolved and particulate organic matter in Russian Rivers entering the Arctic Ocean[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2000, 64(17): 2973-2983.

# Characteristics and environmental implications of lignin in surface sediments from the lower Yellow River-Estuary-adjacent sea

WANG Ying-hui<sup>1</sup>, XU Yun-ping<sup>2,3</sup>

(1. Ministry of Education Key Laboratory for Earth Surface Process, College of Urban and Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871, China; 2. College of Marine Sciences, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China; 3. Shanghai Engineering Research Center of Hadal Science and Technology, Shanghai 201306, China)

**Received:** Feb., 14, 2014

**Key words:** the Yellow River Estuary; lignin; terrestrial organic carbon

**Abstract:** Buried terrestrial organic carbon on continental shelves plays an important role in the global carbon cycle. To better constrain the characteristics and distributions of terrestrial organic carbon in the Yellow River Estuary and adjacent Bohai Sea, in this study, we analyzed surface-sediment lignin phenols combined with TOC%, TN%, and  $\delta^{13}\text{C}$ . A cross-plot of S/V and C/V indicates that lignin is mainly derived from non-woody angiosperm tissues. The  $(\text{Ad}/\text{Al})_V$  values are between 0.31 and 1.01, with an average of 0.53, indicating a high degree of lignin degradation. A three-end-member (vascular plant, soil organic matter, and aquatic organisms) mixing model based on  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\Delta\text{A}$  reveals that the relative amount of aquatic organisms, soil organic matter, and terrestrial plants is 32.8%, 59.9%, and 7.3%, respectively. The substantially greater contribution of soil organic matter than terrestrial plants is attributed to the severe soil erosion and sparse vegetation cover in the Chinese loess plateau—a major source of the Yellow River sediments.

(本文编辑: 刘珊珊)