

渤海表层沉积物中氨基糖的分布特征及对有机质来源和降解的指示探究

魏金娥¹, 张洪海^{1,2}, 陈岩¹, 周立敏¹, 杨桂朋^{1,2}

(1.中国海洋大学 化学化工学院, 山东 青岛 266100; 2.青岛海洋科学与技术国家实验室, 海洋生态与环境科学功能实验室, 山东 青岛 266237)

摘要:本文对渤海表层沉积物中氨基糖(ASs)的含量和组成进行了调查,并结合总有机碳(TOC)、总氮(TN)、稳定碳同位素($\delta^{13}\text{C}$)和粒度等参数对渤海沉积有机物(SOM)的来源和细菌源有机质的贡献进行了探讨。渤海表层沉积物中 ASs 的含量为 $0.22 \sim 1.89 \mu\text{mol/g}$, 平均值为 $(1.01 \pm 0.52) \mu\text{mol/g}$ 。双端元模型结果表明, 渤海表层沉积物中陆源有机质的贡献(f_t)为 $28.1\% \sim 42.8\%$, 并且 f_t 值随着距黄河口距离的增加而逐渐减小。有机碳含量较低的黄河泥沙的沉积可能是导致黄河口和渤海海峡附近海域表层沉积物中 TOC、TN 和 ASs 含量较低的原因。而在受黄河影响较小的渤海其他海域中, TOC、TN 和 ASs 的含量较高, 这可能与黏土矿物和海洋初级生产力对 SOM 的影响有关。ASs 对 TOC 和 TN 的贡献(AS-C% 和 AS-N%)分别为 $(1.5 \pm 0.7)\%$ 和 $(1.9 \pm 0.9)\%$ 。氨基葡萄糖/氨基半乳糖(GlcN/GalN)的值低于 3, 表明细菌源有机质可能是渤海表层沉积物中 ASs 的主要来源。渤海表层沉积物中细菌源有机质对 TOC 和 TN 的贡献(Bacteria-C% 和 Bacteria-N%)分别为 $(10.7 \pm 8.3)\%$ 和 $(12.6 \pm 9.6)\%$ 。

关键词:沉积物; 氨基糖; 分布特征; 渤海

中图分类号:P736; X142

文献标识码:A

文章编号:1007-6336(2021)04-0568-08

Study on the distributions of amino sugars and their indications to organic matter sources and degradations in the surface sediments of the Bohai Sea

WEI Jin-e¹, ZHANG Hong-hai^{1,2}, CHEN Yan¹, ZHOU Li-min¹, YANG Gui-peng^{1,2}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2. Function Laboratory of Marine Ecology and Environmental Science, Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao 266237, China)

Abstract: The contents and compositions of amino sugars (ASs) were investigated in the surface sediments of the Bohai Sea. Combined with analysis of total organic carbon (TOC), total nitrogen (TN), stable carbon isotope ($\delta^{13}\text{C}$) and grain size, the sources of sedimentary organic matters (SOM) and bacterial contributions were studied. The concentrations of ASs ranged from 0.22 to $1.89 \mu\text{mol/g}$, with an average value of $(1.01 \pm 0.52) \mu\text{mol/g}$ in the surface sediments of the Bohai Sea. According to the two end-members mixing model, the fractions of terrigenous organic matter (f_t) ranged from 28.1% to 42.8% in the surface sediments, which gradually decreased from the Yellow River Estuary to the sea. The deposition of “low organic carbon”

收稿日期:2020-08-04, 修订日期:2020-12-09

基金项目:国家自然科学基金项目(41876082); 中国科学院海洋生态与环境科学重点实验室(中国科学院海洋研究所)开放基金项目(KLMEES202001)

作者简介:魏金娥(1995—),女,山东潍坊人,硕士,主要从事海洋中氨基糖的生物地球化学循环研究, E-mail: weijine@stu.ouc.edu.cn
通讯作者:陈岩(1982—),男,山东淄博人,实验师,博士,主要从事海洋生物地球化学循环研究, E-mail: yanchen@ouc.edu.cn

sediments of the Yellow River may be responsible for low TOC, TN and ASs contents in the surface sediments of the Yellow River mouth and the Bohai Strait. However, the relatively high contents of TOC, TN and ASs may be related to the effects of clay minerals and primary production on SOM in the sites where less affected by the Yellow River. The average contributions of ASs to TOC and TN (AS-C% and AS-N%) were $(1.5 \pm 0.7)\%$ and $(1.9 \pm 0.9)\%$, respectively. The ratios of glucosamine to galactosamine (GlcN/GalN) below 3, indicating that bacterial organic matter may be the main source of ASs in the surface sediments of the Bohai Sea. The mean contributions of bacterial organic matter to TOC and TN (Bacteria-C% and Bacteria-N%) in the surface sediments of the Bohai Sea were $(10.7 \pm 8.3)\%$ and $(12.6 \pm 9.6)\%$, respectively.

Key words: sediments; amino sugars; distribution; Bohai Sea

河口及陆架海区是沉积有机物(SOM)的主要堆积区, 超过90%的有机碳沉积在此区域, 在全球的碳循环过程中起着重要作用^[1]。渤海是中国东部典型的半封闭式陆架浅海, 平均水深为18 m, 仅东部通过渤海海峡与北黄海相通。渤海受黄河、滦河和辽河等河流共同影响, 其中, 黄河是渤海入海物质的主要来源。1952—2010年, 黄河平均每年向海洋输送约 7.22×10^8 t沉积物, 这些沉积物以粉砂质砂和黏土质砂为主^[2]。自20世纪50年代起至2013年, 黄河颗粒有机碳的年均入海量由4.11 Tg/a下降至0.73 Tg/a^[3]。因此, 对渤海SOM的组成和分布进行研究, 有助于深入认识大河影响下陆架边缘海中沉积有机碳的“源-汇”关系。

氨基糖(ASs)作为单糖的一种衍生物, 同时参与海洋中的碳、氮循环, 是海洋中重要的生源有机质, 其含量和组成信息能够有效地反映有机质的来源并进一步估算细菌源有机质对总有机质的贡献。在海洋中, 针对溶解有机物^[4]、颗粒物^[5]和沉积物^[6]中的ASs的研究已广泛开展, 研究区域涉及大洋^[5]、近海^[7]、海湾^[8]和重要河口^[9]。但是, 关于中国近海海域中ASs的研究相对匮乏, 仅有少量研究^[7, 9-10]有所涉及。例如, Lahajnar等^[10]调查了南海沉降颗粒物中ASs的通量在季节、年际和空间上的差异。Wu等^[9]将珠江口沉积物按粒径分为三个部分(超滤溶解有机物、细颗粒物和粗颗粒物), 研究发现ASs对总有机碳的贡献(AS-C%)随着沉积物粒径的减小而增加; Ren等^[7]调查了东海表层沉积物中ASs的含量和组成, 探讨了影响有机质来源、活性和降解状态的因素, 并估算了细菌源有机质的贡献。调查沉积物中ASs的来源和分布, 有助于进一步认

识ASs对SOM的来源和保存的指示意义。本对渤海表层沉积物中ASs的含量和组成进行了调查, 并结合总有机碳(TOC)、总氮(TN)、稳定碳同位素($\delta^{13}\text{C}$)和粒度等参数对渤海SOM的来源和细菌源有机质的贡献进行了探讨。

1 材料与方法

1.1 样品采集

分别于2017年9月和2019年5月对渤海海域进行调查, 共采集15个表层沉积物样品, 采样站位如图1所示。所有沉积物样品使用箱式采泥器从海底采集至船上, 表层沉积物(0~1 cm)用450 °C灼烧处理过的无污染的铝箔纸包裹后封存在封口袋中, 在-20 °C条件下冷冻保存直至分析。

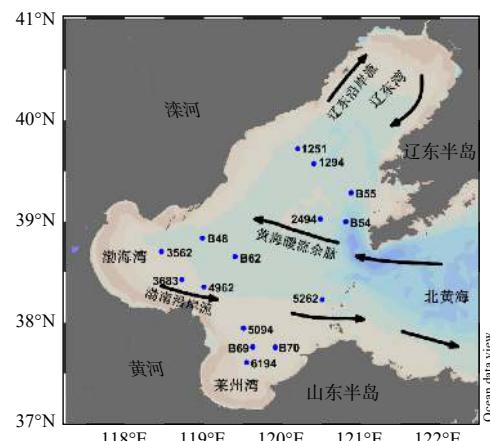


图1 渤海沉积物采样站位和主要海流

Fig. 1 Sampling stations and main currents in the Bohai Sea

1.2 样品分析

1.2.1 TOC、TN和 $\delta^{13}\text{C}$ 分析

将冷冻干燥后的沉积物样品进行研磨, 过

100 目筛。用十万分之一分析天平准确称取一定量(30~50 mg)匀质化的沉积物样品于银杯中,用少量 Milli-Q 水将沉积物润湿,然后放置在盛有浓盐酸的干燥器内,熏蒸 8 h。待样品中所有碳酸盐被完全去除后,将样品置于 50 °C 烘箱中,烘至恒重。用锡杯将干燥好的样品包好,上机测定。CHN 元素分析仪(Perkin-Elmer 2400 II, 德国)与同位素比例质谱仪(Isoprime 100, 英国)联用同时测定沉积物样品的 TOC、TN 和 $\delta^{13}\text{C}$ 值。TOC 和 TN 分析所使用的标准品为土壤标准(0.732% C; 0.064% N), 平均标准偏差分别为 0.02% 和 0.01%(n=6)。 $\delta^{13}\text{C}$ 校正使用的是 Vienna PeeDee Belemnite(V-PDB)标准, 计算公式如下:

$$\delta^{13}\text{C}(\%) = (R_{\text{sam}}/R_{\text{std}} - 1) \times 1000 \quad (1)$$

式中: R_{sam} 和 R_{std} 分别为沉积物样品和标准样品的 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 值。 $\delta^{13}\text{C}$ 分析的平均标准偏差为 0.2‰(n=6)。

1.2.2 沉积物粒度分析

称取一定量(约 1 g)冻干但未研磨的沉积物, 用 15 mL 30% (v/v) H_2O_2 去除样品中的有机碳后, 加入 5 mL 稀盐酸去除碳酸盐, 离心并用 Milli-Q 水清洗, 超声 30 min 后上机测定。沉积物样品的粒度采用激光粒度分析仪(Mastersizer 2000, 英国)进行分析, 分析的平均标准偏差为 3%(n=6)。将沉积物根据粒径划分为以下 3 个粒级: 砂(>63 μm)、粉砂(4~63 μm)和黏土(<4 μm)。

1.2.3 ASs 分析检测

海洋沉积物中 ASs 的测定采用的是气相色谱-氢火焰离子化检测器(GC-FID)的方法。准确称取一定量(约 0.4 g)匀质化的沉积物样品于安瓿瓶中, 加入 10 mL 6 mol/L HCl 后密封, 在 105 °C 条件下水解 8 h。冷却至室温后加入肌醇作为内标 1, 离心, 其上清液全部转移至梨形瓶中, 旋转蒸发干燥, 残余物溶解于 Milli-Q 水中, 用 KOH 溶液调节 pH 至 6.6~6.8。再次离心, 将上清液转移至梨形瓶中, 再次旋转蒸发干燥。将残余物溶解于无水甲醇中, 离心去除不溶解的盐, 上清液在 N_2 下吹扫干燥。将 N_2 吹扫后的残余物溶于 Milli-Q 水中, 加入 N-甲基氨基葡萄糖作为内标 2。另取 3 个样品瓶, 每个瓶中加入 ASs 标准

溶液、内标 1、内标 2 和 Milli-Q 水, 用 Parafilm 覆盖瓶口(扎孔), 真空冷冻干燥 8 h。ASs 的衍生化采用的是糖腈乙酸酯化衍生法, 具体操作如下: 在干燥完成后的样品中加入 300 μL 衍生化试剂, 70 °C~80 °C 条件下反应 30~35 min, 冷却至室温后, 加入 1 mL 乙酸酐, 在 70 °C~80 °C 下再次反应 20 min, 再加入 1.5 mL 二氯甲烷, 振荡后加入 1 mL 1 mol/L HCl, 剧烈涡旋 30 s 后离心, 弃去上层溶液, 再用 1 mL Milli-Q 水重复洗涤 3 次, 剩余液体用 N_2 吹扫干燥, 将残余物最终溶解于 200 μL 乙酸乙酯-正己烷混合溶剂($v:v=1:1$)中。

ASs 衍生物采用 GC-FID 进行分离检测。色谱柱为 HP-5 气相色谱毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm), 分流比为 30 : 1, 载气为高纯 N_2 , 载气流速为 0.8 mL/min, 进样体积为 1 μL, 柱头压力为 110 kPa, 进样口和检测器温度分别为 250 °C 和 300 °C。程序升温过程为: 柱温以 10 °C/min 的速度从 120 °C 升至 250 °C, 并维持 2.5 min, 再以 20 °C/min 的速度升温至 270 °C, 在 270 °C 维持 6 min。ASs 根据保留时间定性, 利用内标法定量。用于定量的内标物为肌醇, N-甲基氨基葡萄糖作为内标物用于回收率的计算。氨基葡萄糖(GlcN)、氨基半乳糖(GalN)和氨基甘露糖(ManN)的回收率为>90%, 胞壁酸(MurA)的回收率为>80%。GlcN、GalN、ManN 和 MurA 的分析平均标准偏差分别为 2%、3%、7% 和 10% (n=6)。

2 结果与讨论

2.1 表层沉积物中 TOC、TN、 $\delta^{13}\text{C}$ 和粒度组成

渤海表层沉积物中 TOC 的含量为 0.29%~0.83%, 平均值为 $(0.48 \pm 0.16)\%$; TN 的含量为 0.05%~0.12%, 平均值为 $(0.07 \pm 0.02)\%$, 与高立蒙等^[11]在渤海的调查结果一致。整体而言, 靠近黄河口和渤海海峡海域的表层沉积物中含有较低的 TOC 和 TN, 而在西北部靠近辽东湾海域的表层沉积物中 TOC 和 TN 含量较高(图 2)。TOC 和 TN 的最高值均出现在 1251 站位, 而最低值均出现在 5262 站位。渤海表层沉积物中 TOC 和 TN 的含量具有显著的相关性($R^2=0.96$,

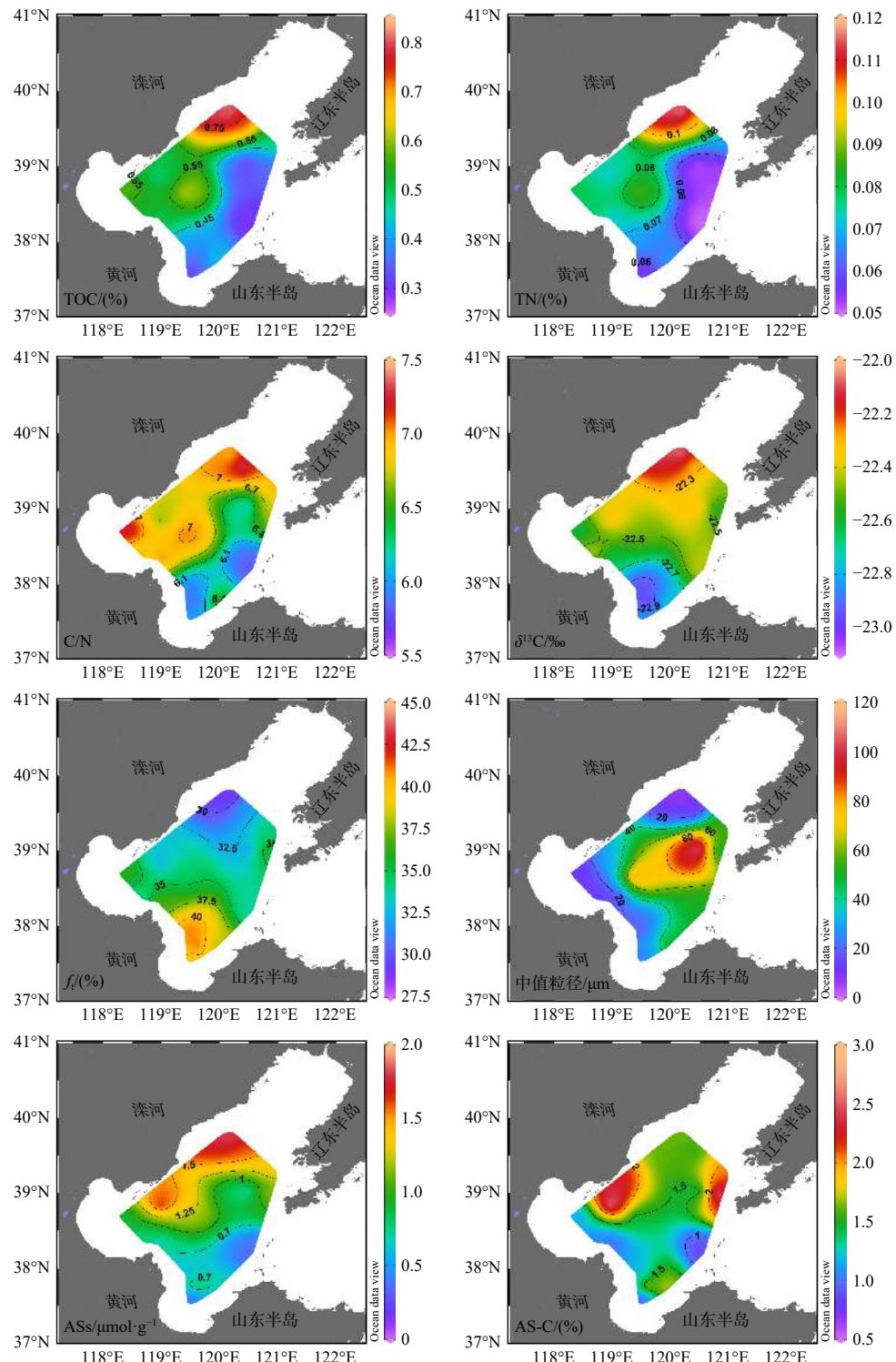


图2 表层沉积物的物理化学性质的空间分布特征

Fig. 2 Spatial distributions of physicochemical parameters in the surface sediments

$p < 0.01$, 图 3a)。C/N 的范围为 5.7~7.4, 其低值主要集中在黄河口和渤海海峡附近海域(图 2)。另外, 渤海表层沉积物主要以粉砂为主, 其中值粒径为 6.3~116.7 μm , 平均值为 $(36.8 \pm 32.7) \mu\text{m}$ 。

渤海表层沉积物类型和粒径的分布特征与该区域之前的研究结果一致^[12]。细粒径沉积物(由黏土和粉砂组成)主要分布在渤海湾(如站位 3562)和滦河口外靠近辽东湾的海域(如站位 1251), 而

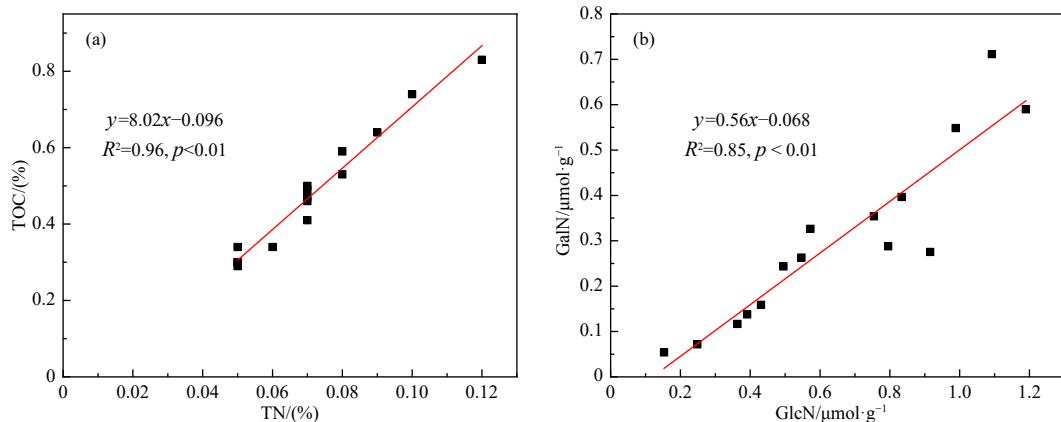


图 3 表层沉积物中 TOC 和 TN、GlcN 和 GalN 之间的相关性

Fig. 3 Correlations between (a) TOC and TN, between (b) GlcN and GalN in surface sediments

粗粒径沉积物(以砂质沉积物为主)主要出现在辽东和渤海浅滩(如站位 2494)(图 2)。

渤海海域表层沉积物中 $\delta^{13}\text{C}$ 的范围为 $-23.08\text{\textperthousand} \sim -22.02\text{\textperthousand}$ 。黄河口附近海域表层沉积物中 $\delta^{13}\text{C}$ 较亏损, 约为 $-22.90\text{\textperthousand}$ (图 2)。为评估陆源和海源有机碳对 SOM 的影响, 本文采用二端元混合模型计算了陆源有机碳的相对贡献(f_t), 计算公式如下:

$$f_t = (\delta^{13}\text{C}_{\text{mar}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{sed}}) / (\delta^{13}\text{C}_{\text{mar}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{ter}}) \times 100 \quad (2)$$

式中: $\delta^{13}\text{C}_{\text{mar}}$ 和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{ter}}$ 分别表示海洋和陆地端元中 $\delta^{13}\text{C}$ 的值; $\delta^{13}\text{C}_{\text{sed}}$ 为沉积物样品中 $\delta^{13}\text{C}$ 的值。在渤海中选用的海洋和陆地端元值分别为 $-20.0\text{\textperthousand}$ 和 $-27.0\text{\textperthousand}$ 。 $(-20.0 \pm 1.0)\text{\textperthousand}$ 为全球海洋平均 $\delta^{13}\text{C}$ 值, 并且接近渤海浮游植物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值^[13]; 而 $-27.0\text{\textperthousand}$ 接近中国北方 C₃ 植物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值, 并且与黄河的 $\delta^{13}\text{C}$ 值接近^[14]。通过计算得知, 渤海表层沉积物中 f_t 为 $28.1\% \sim 42.8\%$, 在黄河口附近陆源有机质的占比大于 40%, 随着距河口距离的增加而逐渐减少(图 2)。

2.2 表层沉积物中 ASs 的分布和组成

渤海表层沉积物中 ASs 的含量为 $0.22 \sim 1.89 \mu\text{mol}/\text{g}$, 平均值为 $(1.01 \pm 0.52) \mu\text{mol}/\text{g}$ 。ASs 在渤海的分布呈现出西北高东南低的趋势, 具体表现为靠近黄河口(如站位 4962、3683 和 6194)和渤海海峡(如站位 5262 和 2494)的海域含量较低, 而在滦河口外靠近辽东湾的海域(如站位 1251)含量较高(图 2)。与其他近海海域沉积物中 ASs 的含量比较发现, 渤海表层沉积物中

ASs 的含量与孟加拉湾^[15]的调查结果相当, 但略低于其他海域的调查结果^[7, 16]。在渤海表层沉积物中, GlcN 的相对含量较高, 占总 ASs 含量的 $(64.8 \pm 5.3)\%$; GalN 次之, 约占 $(28.6 \pm 4.8)\%$; ManN 和 MurA 的占比相对较少, 分别为 $(5.5 \pm 3.4)\%$ 和 $(1.1 \pm 0.9)\%$ 。除站位 5262 和 2494 外, 其他站位的 GlcN/GalN 的值均 < 3 。表层沉积物中 AS-C% 和 ASs 对 TN 的贡献(AS-N%)分别为 $0.5\% \sim 2.9\%$ 和 $0.6\% \sim 3.7\%$ 。滦河口和辽东浅滩附近海域的 AS-C% 和 AS-N% 值略高于其他区域(图 2)。

2.3 渤海表层沉积物中 SOM 的分布特点及其影响因素

在本调查中, f_t 的数值以黄河口为高值中心向四周辐射变小, 表明黄河口及其邻近海域是陆源有机质的主要沉积区域, 相应的沉积物中陆源有机质的贡献率随着距河口距离的增加而逐渐降低。C/N 被广泛应用于指示海洋中有机质的来源。一般而言, 海洋源有机质的 C/N 较小, 其范围为 5 ~ 7; 而陆源有机质因多含纤维素, 其 C/N 相对于海源有机质高(> 15)^[17]。然而, 在本次调查中 C/N 的分布没有呈现出与 f_t 相同的趋势。在受黄河影响较大的莱州湾和渤海海峡附近海域出现了 C/N 低值, 这表明该区域 SOM 主要来源于海洋自身生产。此区域较低的 C/N 可能与无机氮在沉积物上的吸附有关。TOC 和 TN 的线性拟合方程也证实了渤海表层沉积物中大量无机氮的存在(图 3a)。陈沛沛等^[18]对 2009—

2011年黄河下游水体中营养盐的分析表明,受沿岸农作物栽培过程中化肥农药使用的影响,黄河下游水体中溶解无机氮的浓度全年保持较高水平($190\sim393\text{ }\mu\text{mol/L}$)。同时,此区域沉积物粒径较小,细颗粒物具有较大的比表面积并携带负电荷,有利于 NH_4^+ 的吸附。因此,大量的无机氮随黄河水进入渤海并吸附到颗粒物上沉积到海底,掩盖了原有的C/N结果,混淆了其指示作用。另外,有机质的C/N会随矿化作用的进行而发生改变。一方面,细菌会优先降解海洋有机质中的有机氮,导致C/N升高^[19];另一方面,富氮的细菌源有机质的存在也可能会使沉积物的C/N下降。细菌的作用会改变陆源和海源有机质原有的C/N,因此,在使用C/N指示海洋环境中有机质的来源时需谨慎,应该注意此海域中无机氮和细菌作用对TN的影响并结合其他参数(如 $\delta^{13}\text{C}$)进行讨论。

在黄河口外围海域,沉积物类型多为黏土质粉砂,TOC和ASs含量较低,这可能因为黄河中90%的悬浮颗粒物来源于黄土高原,这些土壤颗粒物粒径较小且TOC含量较低^[11]。黄河口附近沉积物的高沉积速率($1\sim9\text{ cm/a}$)使得有机碳含量较低的颗粒物被大量地输送至海底^[20],进而对海洋沉积物中的TOC和ASs含量起到了“稀释”作用。“稀释”作用不仅体现在黄河口外围海域中,在渤海海峡附近海域也有较明显的体现。渤海海峡作为渤海与黄海相连的唯一通道,每年大约有30%黄河负载的泥沙通过海峡进入黄海。在此运输途中泥沙可能被沉积在渤海海峡附近海域,并对沉积物中TOC和ASs的含量进行了“稀释”。

渤海中的细粒径泥沙可以通过直接或再悬浮的方式被搬运至泥质区^[12]。渤海西北部靠近辽东湾和西南部靠近渤海湾海域的海流多为旋转流且水动力较弱,该区域主要沉积细粒径泥沙,形成泥质区。与黄河口和渤海海峡附近海域不同的是,此泥质区沉积物中黏土含量、TOC、TN和ASs含量均表现为相对高值,这表明了黏土矿物能够吸附较多SOM。在辽东浅滩和渤中浅滩等水动力较强的海域沉积着粗颗粒物,这些比表面积较小的粗颗粒物对SOM的吸附能力较

弱,因而,此区域TOC、TN和ASs含量较低。通过上述讨论可知,在讨论沉积物粒度对SOM的影响时,应注意区分河流影响大和影响小的区域。受黄河影响较大的海域,河流输入的有机碳含量较低的颗粒物的“稀释”作用是影响TOC和ASs分布的主要因素,而在黄河影响小的海域则体现出黏土矿物对SOM的富集作用。另外,渤海中SOM的分布不仅与陆源有机质的输入和水动力对沉积物的筛选有关,还可能与海洋初级生产力有关系。根据2003—2014年渤海表层叶绿素a(Chl a)的监测结果可知,海水中Chl a浓度较高的区域主要集中在沿岸海区,特别是滦河口附近海域,高Chl a浓度主要归因于海洋中藻类的暴发^[21]。比较发现,黄河口附近海域表层沉积物中TOC含量明显低于滦河口附近海域。初级生产力的差异可能是造成河口临近海域沉积物中有机质含量差异的原因之一。

2.4 ASs对有机质来源和降解的指示

在渤海表层沉积物中,GlcN和GalN是含量较高的两种ASs,它们之间存在显著正相关性(图3b, $R^2=0.85,p<0.01$),这表明GlcN和GalN可能具有共同的来源和相似的活性。因此,GlcN/GalN的降低可能不是因为GlcN的优先降解,而是有机质来源的更替造成的。通常,富含几丁质的桡足类生物具有较高的GlcN/GalN($14.2\sim20.9$),而富含肽聚糖的细菌具有较低的比值(~1.9)^[22]。当GlcN/GalN >8 时,可判断有机质主要来源于富含几丁质的生物;而当GlcN/GalN <3 时,表明有机质主要来源于细菌源有机质^[5,6,15]。渤海中GlcN/GalN小于3,表明表层沉积物中有较强的细菌源有机质,细菌可能是ASs的主要来源,而富含几丁质的浮游生物不是ASs的主要贡献者。

AS-C%和AS-N%的值在不同类型的海洋生物体内也有所不同。在浮游植物中,AS-C%和AS-N%分别为0.1%~0.5%和0.2%~0.6%;在海洋细菌中,分别为0.3%~0.9%和0.3%~2.5%;在富含几丁质的浮游动物中,分别高达12%和7%^[5]。渤海表层沉积物中AS-C%和AS-N%的平均值分别为($1.5\pm0.7\%$)%和($1.9\pm0.9\%$)%。因此,AS-C%和AS-N%在空间上的差异可能与

沉积环境中生物量和生物群落的组成有关。另外, ASs 在环境中一般存在于生物的结构单元(如几丁质和肽聚糖)中, 不易被微生物降解, 被认为是活性相对较低的一种有机物。所以, AS-C% 也被用来指示有机质的降解程度, 但是关于 AS-C% 指示降解的可靠性目前还存在着争议。Dauwe 和 Middelburg^[23] 的研究发现, ASs 在降解程度深的沉积物中含量较高, 即随着有机质的降解, ASs 被逐渐富集, 从而使得 AS-C% 和 AS-N% 的值逐渐增大^[24]。然而, Niggemann 和 Schubert^[6] 的研究发现, 秘鲁沿岸柱状沉积物中 AS-C% 和 AS-N% 的值随着沉积深度的增加而逐渐减小, 有机质降解程度越深, ASs 越枯竭, ASs 相对于 TOC 能够被优先降解。在不同的研究中, ASs 表现出不同的降解活性, 这可能与研究对象处于不同的降解状态有关。在海洋有机质的降解初期, 海洋中活性有机质(如氨基酸和色素)含量较为丰富, ASs 更倾向于积累, AS-C% 和 AS-N% 的值随着降解程度的加深而逐渐增大。而当活性有机质被消耗后, ASs 也会被微生物降解, AS-C% 和 AS-N% 的值随着降解程度的加深而逐渐减小。因此, AS-C% 和 AS-N% 受到有机质来源和降解程度两方面因素的影响。

2.5 细菌贡献

细菌不仅是海洋食物链中的分解者, 还是海洋有机物的生产者。MurA 是细菌特有的一种 AS, 仅存在于细菌细胞壁的肽聚糖中, 可作为细菌标志物。通过 MurA 的碳、氮归一化产率可以计算细菌源有机质对 TOC 和 TN 的贡献(Bacteria-C% 和 Bacteria-N%), 计算公式如下:

$$\text{Bacteria-C\% or Bacteria-N\%} = \frac{[\text{MurA}]_{\text{sam}}}{[\text{MurA}]_{\text{bac}}} \times 100 \quad (3)$$

式中: Bacteria-C% or Bacteria-N% 表示的是细菌源有机质对 TOC 或 TN 的贡献; $[\text{MurA}]_{\text{sam}}$ 和 $[\text{MurA}]_{\text{bac}}$ 分别表示沉积物样品和细菌有机质中 MurA 的碳、氮归一化产率。本文中, $[\text{MurA}]_{\text{bac}}$ 在 Bacteria-C% 和 Bacteria-N% 的计算中分别是 28.1 nmol/mg C 和 121.3 nmol/mg N^[25]。根据公式(3)计算得到, 渤海表层沉积物中 Bacteria-C% 为 1.6% ~ 29.3%, 平均值为 $(10.7 \pm 8.3)\%$, Bacteria-N% 为 2.0% ~ 35.3%, 平均值为 $(12.6 \pm 9.6)\%$ 。不同水域沉积物中基于 MurA 计算得到的 Bacteria-

C% 和 Bacteria-N% 列于表 1, 渤海表层沉积物中 Bacteria-C% 和 Bacteria-N% 与其他水域中的值相当。Bacteria-C% 和 Bacteria-N% 具有相似的空间分布特征, 其高值主要集中在渤海中部海域。该分布特征与 Chen 等关于渤海中细菌生物量和群落分布的调查结果一致, 渤海中部沉积物是细菌反硝化的主要场所, 细菌生物量明显高于沿岸海域^[26]。沿岸海域中高营养盐和重金属浓度抑制了细菌的活动, 导致沉积物中细菌的丰度低于中部海域^[26]。另外, 在细菌源有机质贡献率较高的渤海海域中, 海源有机质是其主要的有机质供应来源, 而海源有机质的埋藏效率较低, 海源有机质被降解矿化后, 细菌源有机质的重要性可能就被凸显。

表 1 不同水域沉积物中基于 MurA 计算的 Bacteria-C% 和 Bacteria-N% 的比较

Tab.1 Bacteria-C% and Bacteria-N% based on MurA for SOM from different aquatic environments

地点	Bacteria-C%	Bacteria-N%	参考文献
秘鲁沿岸	3 ~ 17	n.a. ^a	[6]
圣劳伦斯河	4.3 ~ 22	40 ~ 60	[27]
楚格湖	28 ~ 85	n.a. ^a	[28]
布里恩茨湖	7 ~ 22	n.a. ^a	[28]
东海	21 ± 16^b	n.a. ^a	[7]
渤海	1.6 ~ 29.3	2.0 ~ 35.3	本研究

注: ^a 为未获得数据; ^b 为平均值 ± 标准差

MurA 主要来源于细菌细胞壁中肽聚糖的复合物。肽聚糖是革兰氏阴性菌和革兰氏阳性菌细胞壁的组成成分, 是由 N-乙酰氨基葡萄糖和 N-乙酰胞壁酸构成的双糖单位与 4 ~ 5 个氨基酸短肽聚合而成。肽聚糖在海水中的周转周期较短, 约为 10 ~ 167 d。以 MurA 作为细菌标志物来估算细菌源有机质的贡献主要代表了活细菌和新鲜的细菌残骸对沉积物中碳、氮的贡献, 而已被部分降解的细菌源有机质往往被忽视。因此, 使用 MurA 估算的 Bacteria-C% 和 Bacteria-N% 通常低估了细菌在海洋有机质中的贡献。

3 结 论

(1) 有机碳含量较低的黄河泥沙的大量沉积可能是造成黄河口和渤海海峡附近海域表层沉

积物中 TOC、TN 和 ASs 含量较低的原因。而在受河流影响较小的海域, SOM 的含量可能与黏土矿物对 SOM 的吸附以及海洋初级生产力有关。

(2) 细菌源有机质可能是渤海表层沉积物中 ASs 的主要来源。

(3) 渤海表层沉积物中 Bacteria-C% 和 Bacteria-N% 的平均值分别为 $(10.7 \pm 8.3)\%$ 和 $(12.6 \pm 9.6)\%$, 但此数值仅代表了活细菌和新鲜细菌残骸对沉积物中碳、氮的贡献。

参考文献:

- [1] HEDGES J I, KEIL R G. Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis[J]. *Marine Chemistry*, 1995, 49(2-3): 81-115.
- [2] 王伟伟, 付元宾, 李树同, 等. 渤海中部表层沉积物分布特征与粒度分区[J]. 沉积学报, 2013, 31(03): 478-485.
- [3] HU B, LI J, BI N, et al. Effect of human-controlled hydrological regime on the source, transport, and flux of particulate organic carbon from the lower Huanghe (Yellow River)[J]. *Earth Surface Processes and Landforms*, 2015, 40(8): 1029-1042.
- [4] DAVIS J, KAISER K, BENNER R. Amino acid and amino sugar yields and compositions as indicators of dissolved organic matter diagenesis[J]. *Organic Geochemistry*, 2009, 40(3): 343-352.
- [5] BENNER R, KAISER K. Abundance of amino sugars and peptidoglycan in marine particulate and dissolved organic matter[J]. *Limnology and Oceanography*, 2003, 48(1): 118-128.
- [6] NIGGEMANN J, SCHUBERT C J. Sources and fate of amino sugars in coastal Peruvian sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(9): 2229-2237.
- [7] REN C, YUAN H, SONG J, et al. Amino sugars as indicator of organic matters source and diagenesis in the surface sediments of the East China Sea[J]. *Ecological Indicators*, 2019, 97: 111-119.
- [8] FERNANDES L, D SOUZA F, MATONDKAR S G P, et al. Amino sugars in suspended particulate matter from the Bay of Bengal during the summer monsoon of 2001[J]. *Journal of Earth System Science*, 2006, 115(3): 363-370.
- [9] WU Q, ZHANG J, ZHANG R, et al. The source and diagenesis of sediment organic matter in the upper Pearl River Estuary as indicated by amino sugars[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2013, 13(5): 943-952.
- [10] LAHAJNAR N, WIESNER M G, GAYE B. Fluxes of amino acids and hexosamines to the deep South China Sea[J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2007, 54(12): 2120-2144.
- [11] 高立蒙, 姚鹏, 王金鹏, 等. 渤海表层沉积物中有机碳的分布和来源[J]. 海洋学报, 2016, 38(06): 8-20.
- [12] 乔淑卿, 石学法, 王国庆, 等. 渤海底质沉积物粒度特征及输运趋势探讨[J]. 海洋学报(中文版), 2010, 32(4): 139-147.
- [13] WAN Y, HU J, AN L, et al. Determination of trophic relationships within a bohai bay food web using stable $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{13}\text{C}$ analysis[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2005, 50: 1021-1025.
- [14] GUO Z, LI J, FENG J, et al. Compound-specific carbon isotope compositions of individual long-chain *n*-alkanes in severe Asian dust episodes in the North China coast in 2002[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2006, 51(17): 2133-2140.
- [15] GUPTA L P, KAWAHATA H. Amino acid and hexosamine composition and flux of sinking particulate matter in the equatorial Pacific at 175°E longitude[J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2000, 47(10): 1937-1960.
- [16] UNGER D, GAYE-HAAKE B, NEUMANN K, et al. Biogeochemistry of suspended and sedimentary material in the Ob and Yenisei rivers and Kara Sea: amino acids and amino sugars[J]. *Continental Shelf Research*, 2005, 25(4): 437-460.
- [17] MEYERS P A. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleo-olimnologic, and paleoclimatic processes[J]. *Organic Geochemistry*, 1997, 27(5): 213-250.
- [18] 陈沛沛, 刘素美, 张桂玲, 等. 黄河下游营养盐浓度、入海量月变化及“人造洪峰”的影响[J]. 海洋学报(中文版), 2013, 35(02): 59-71.
- [19] CHEN Y, YANG G, JI C, et al. Sources and degradation of sedimentary organic matter in the mud belt of the East China Sea: Implications from the enantiomers of amino acids[J]. *Organic Geochemistry*, 2018, 116: 51-61.
- [20] 李凤业, 高抒, 贾建军, 等. 黄、渤海泥质沉积区现代沉积速率[J]. *海洋与湖沼*, 2002, 33(04): 364-369.
- [21] FU Y, XU S, LIU J. Temporal-spatial variations and developing trends of Chlorophyll-a in the Bohai Sea, China[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2016, 173: 49-56.
- [22] OGAWA H, AMAGAI Y, KOIKE I, et al. Production of refractory Dissolved organic matter by bacteria[J]. *Science*, 2001, 292(5518): 917-920.
- [23] DAUWE B, MIDDELBURG J J. Amino acids and hexosamines as indicators of organic matter degradation state in North Sea sediments[J]. *Limnology and Oceanography*, 1998, 43(5): 782-798.
- [24] KHODSE V B, BHOSLE N B. Distribution, origin and transformation of amino sugars and bacterial contribution to estuarine particulate organic matter[J]. *Continental Shelf Research*, 2013, 68: 33-42.
- [25] KAISER K, BENNER R. Major bacterial contribution to the ocean reservoir of detrital organic carbon and nitrogen[J]. *Limnology and Oceanography*, 2008, 53(1): 99-112.
- [26] CHEN Q, FAN J, MING H, et al. Effects of environmental factors on denitrifying bacteria and functional genes in sediments of Bohai Sea, China[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2020, 160: 111621.
- [27] BOURGOIN L, TREMBLAY L. Bacterial reworking of terrigenous and marine organic matter in estuarine water columns and sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(19): 5593-5609.
- [28] CARSTENS D, SCHUBERT C J. Amino acid and amino sugar transformation during sedimentation in lacustrine systems[J]. *Organic Geochemistry*, 2012, 50: 26-35.