

东海表层沉积物中中性糖的赋存特征及其在有机质降解中的指示*

张桂成^{1,2} 梁生康^{1,2} 石晓勇^{1,2,3} 王修林^{1,2}

(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. 中国海洋大学化学化工学院 青岛 266100; 3. 国家海洋局减灾中心 北京 100194)

提要 中性糖作为有机质的重要组分,其丰度和组成对于沉积物中有机质的来源和降解等生物地球化学过程具有重要的指示意义。本文在对 2009 年和 2010 年采集自东海的 24 个表层沉积物中有机质和中性糖组成以及分布特征进行分析的基础上,探讨了中性糖及其组分在指示东海表层沉积物有机质来源和降解程度中的作用。结果表明:东海表层沉积物中有机碳(TOC)和中性糖(NS)含量较高,分别为 66.8—1441.7 $\mu\text{mol/g}$ 和 0.40—4.87 $\mu\text{mol/g}$,平均浓度分别为(409.4 \pm 55.2) $\mu\text{mol/g}$ 和(3.07 \pm 0.31) $\mu\text{mol/g}$,NS 占有有机碳的碳摩尔百分数为 1.88%—8.93%;随着沉积物粒径增大,TOC、NS 含量降低,NS 中的葡萄糖组分摩尔百分数增大,而半乳糖、甘露糖和木糖组分摩尔百分比减小,表明沉积物中有机质降解程度增大。同时发现,葡萄糖和海藻糖的摩尔分数之和与半乳糖和阿拉伯糖的摩尔分数之和的比值可作为判断沉积有机物降解程度的指标,其值越大,说明沉积有机物的生物降解程度越小。

关键词 东海;表层沉积物;有机碳;中性糖;生物降解

中图分类号 P734 **doi:** 10.11693/hyh20130700109

碳水化合物可分为中性糖、氨基糖和糖醛酸等,是海洋有机质的重要组分(Cowie *et al.*, 1994),浮游植物细胞、颗粒有机碳、溶解有机碳中碳水化合物的质量占比分别可达 20%—40%、13%—15%、32%。(Parsons *et al.*, 1984; Tanoue *et al.*, 1987; Bhosle *et al.*, 1992; Pakulsiki *et al.*, 1994)。作为重要的活性碳库,中性糖(Neutral Sugars, NS)易被生物降解和利用,其在有机碳中的组成、分布等赋存特征对于了解有机质的来源、组成和生物地球化学过程等具有重要的指示意义。Ittekkot 等(1984)利用中性糖组分中阿拉伯糖(Ara)与海藻糖(Fuc)的比值来反映海洋沉积物中钙源和硅源的相对输入含量;Cowie 等(1994)将中性糖和氨基酸占总有机碳的比例之和作为指示海洋沉积环境有机物新鲜程度的判断指标;在湾口河口区域,通过沉

积物中葡萄糖在中性糖中占比降低,而海藻糖和鼠李糖等脱氧核糖在中性糖中的占比升高,可以判断该区域有机物发生了深度的降解(Hedges *et al.*, 1994; Hamilton *et al.*, 1998)。

作为世界上最大的陆架海之一,东海东邻西北太平洋,受到黑潮的强烈影响;西接中国大陆,陆海相互作用强烈,长江携带大量有机物进入东海(Wang *et al.*, 2008)。同时,长江口及其邻近海域富营养化程度严重,已经成为世界赤潮高发区之一,浮游植物现场生产旺盛,大量的浮游植物消亡后产生有机碎屑进入沉积物中(Gong *et al.*, 2000)。目前,对于东海有机质的物源和归宿等工作已经大量展开,其研究内容不仅涉及碳、氮含量及其同位素组成,也涉及木质素、氨基酸、烷烃和脂肪酸等生物标志物的含量和组

*国家重点基础研究发展计划(973 计划),2010CB428701 号;国家海洋局公益性课题,201205018 号。张桂成,博士研究生, E-mail: guicheng.good@163.com

通讯作者:梁生康,博士,副教授, E-mail: liangsk@ouc.edu.cn

收稿日期:2013-07-31,收修改稿日期:2013-10-22

成(Kao *et al.*, 2003; Jeng *et al.*, 2004; Zhu *et al.*, 2008; 邵亮, 2010); 但对东海沉积物中性糖的研究则尚未展开。本文通过测定东海 24 个表层沉积物中性糖的含量和组成, 结合沉积物有机碳和总氮含量及其比值等参数, 分析东海表层沉积物有机质的分布、来源及其降解程度。

1 材料与方法

1.1 样品采集

样品分别来自于 2009 年 4—5 月和 2010 年 6 月国家 973 项目春季航次调查取得的表层(0—2cm)沉积物, 站位如图 1 所示, 其中站位 DH1-6、DHa-2 为重力柱状样, 数据处理选用表层 0—2cm 作为表层沉积物样品。采样站位区域大体分为长江口及其邻近海域和浙闽邻近海域两部分。除位于冲绳海槽的 C0608 站位水深达 519m 外, 其余站位取样水深都在 100m 以浅, 沉积物类型以粘土质粉砂为主(表 1)。

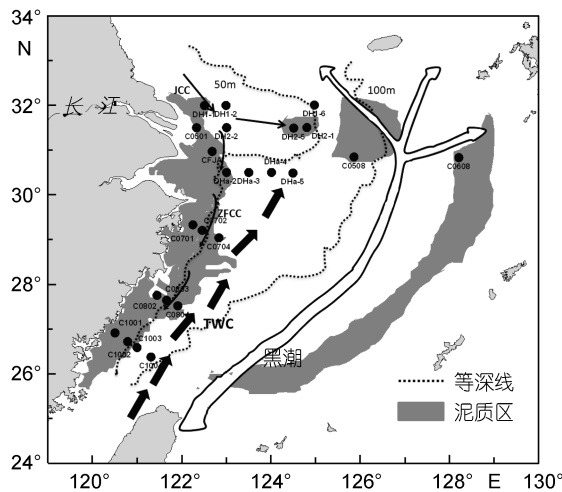


图 1 东海海域环流、沉积物泥质区域示意图(根据 Qin *et al.*, 1987 修改)及其表层沉积物采样站位

Fig.1 Sampling stations, ocean circulations, and clayey sediment distribution in the East China Sea (modified after Qin *et al.*, 1987)

JCC: 江苏沿岸流; TWC: 台湾暖流; ZFCC: 浙江福建沿岸流

1.2 样品分析方法

总有机碳(TOC)、总氮(TN): 准确称取一定量冷冻干燥、研磨均匀的样品于 450°C 灼烧过的玻璃瓶中, 加入 4mol/L 的盐酸, 振荡至无气泡冒出, 并超声 5min, 离心去除上清液, 并用 Milli-Q 水洗至中性, 置于烘箱中 55°C 下烘干(48h)。称取适量处理过的样品, 经 Flash 2000 元素分析仪测定。

沉积类型: 取一定量样品经浓度为 4% 的六偏磷

酸钠溶液浸泡后, 用超声波振荡分散, 采用 Coulter LS-100Q 型激光粒度仪进行分析, 粒度分析间隔为 1 Φ 。沉积物的分类和命名根据 Shepard(1954)提出的三角图进行分类和命名。

中性糖: 准确称取一定量经过冷冻干燥、研磨均匀的样品于 450°C 灼烧过的玻璃瓶中, 加入 12mol/L 的 H₂SO₄ 在常温下水解 3h, 然后用 Milli-Q 水稀释到 H₂SO₄ 浓度为 1.2mol/L, 并在 100°C 下水解 3h; 冷却后加入脱氧核糖作为内标, 使其浓度为 200nmol/L 左右; 经过混合阴阳离子交换分离柱(Bio-Rad AG 2-X8 树脂, 20—50 目; Bio-Rad AG 50W-X8 树脂, 100—200 目)脱盐、蒸发, Milli-Q 水溶解, 在进色谱系统前用氦气脱气 2min 除去氧气。在等浓度为 24mmol/L NaOH、流速为 1mL/min 下用 PA-1 柱分离中性糖, 用脉冲离子液相色谱(Dionex 500)直接测定(Skoog *et al.*, 1997)。中性糖标准样品谱图、沉积物样品谱图和空白对照谱图见附件一。方法精密性以各中性糖组分峰面积响应的总体标准差来表征, 标准样的相对标准偏差为 3.7%(n=13), 回收率为 72%—107%。

2 结果及讨论

2.1 东海表层沉积物中有机碳(TOC)分布特点

调查海域的 TOC 浓度在 66.8—1441.7 μ mol/g, 平均值为(409.4 \pm 55.2) μ mol/g, 最大值出现在冲绳海槽区域的 C0608 站位(1441.7 μ mol/g), 最小值出现在长江口偏北海域的 DH2-2 站位(66.8 μ mol/g)。整体而言, 长江口及其邻近海域的 TOC 浓度低于浙闽沿岸海域(表 1, 图 2)。这与两个区域 TOC 的来源不同有关, 前

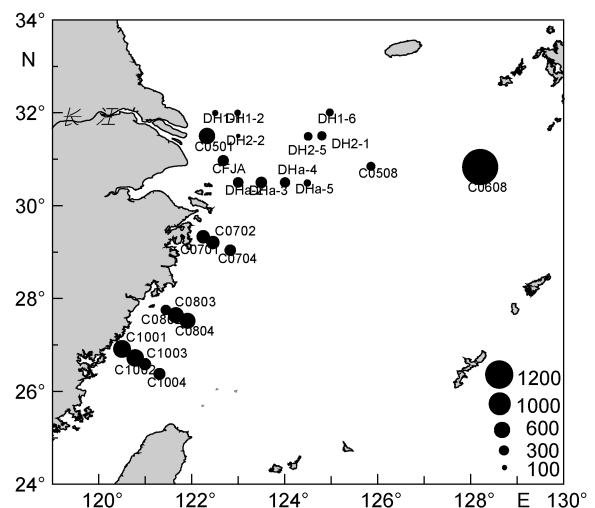


图 2 东海表层沉积物中 TOC 分布 (单位: μ mol/g)
Fig.2 Distribution of TOC in surface sediments of the East China Sea(unit: μ mol/g)

表 1 东海表层沉积物取样站及主要理化参数
 Tab.1 Major physicochemical parameters recorded at sampling stations in the East China Sea

站位	经度(°E)	纬度(°N)	水深(m)	沉积类型	TOC(μmol/g)	NS(μmol/g)	%OC(%)	中性糖各组分占中性糖的摩尔百分比(%)						
								Fuc	Rha	Ara	Gal	Glc	Man	Xyl
DH1-1	122.5035	31.9954	27.4	粘土质粉砂	143.1	1.18	4.77	7.36	6.97	12.97	20.15	28.97	14.57	9.00
DH1-2	122.9870	31.9995	37.1	砂质粉砂	156.2	0.59	2.19	7.30	7.27	10.55	17.38	36.24	11.61	9.66
DH2-1	124.5073	31.5047	29.2	粘土质粉砂	275.8	1.28	2.68	6.85	6.89	12.97	19.68	30.03	15.07	8.51
DH2-2	123.0006	31.5025	35.7	粉砂质砂	66.8	0.40	3.52	4.76	7.46	10.55	12.47	53.53	7.08	4.14
DH2-5	124.5040	31.4927	46.4	粘土质粉砂	250.0	1.92	4.45	8.18	7.28	10.36	21.94	27.58	14.48	10.18
DHa-3	123.4971	30.5009	57.8	砂-粉砂-粘土	375.5	3.22	4.91	5.86	7.51	10.54	18.41	26.75	14.94	16.00
DHa-4	124.0075	30.5012	56	粉砂质砂	322.0	1.53	2.74	8.21	7.93	10.89	21.86	26.76	13.36	11.00
DHa-5	124.4875	30.4884	59.9	砂质粉砂	193.2	1.65	4.95	6.97	6.63	9.63	17.49	38.43	11.09	9.76
C0501	122.3282	31.5015	17	粘土质粉砂	583.1	4.02	3.95	4.16	6.53	14.63	16.24	31.79	13.47	13.18
C0508	125.8556	30.8469	75	粘土质粉砂	264.9	4.11	8.93	7.10	7.95	13.11	23.61	16.64	19.44	12.15
C0608	128.2064	30.8330	519	粘土质粉砂	1441.7	4.70	1.88	7.25	7.98	9.68	23.12	15.05	22.09	14.83
C0701	122.2455	29.3312	15	粉砂	458.0	3.19	3.95	6.33	5.64	13.37	20.50	24.29	10.19	19.69
C0702	122.4538	29.2070	40	粘土质粉砂	456.2	4.87	6.15	6.32	8.02	13.06	20.27	23.41	18.05	10.86
C0704	122.8283	29.0404	61	粘土质粉砂	377.5	4.08	6.21	6.90	6.23	11.19	20.41	22.23	17.96	15.08
C0802	121.4421	27.7546	26.4	粘土质粉砂	327.3	3.76	6.59	4.03	7.50	12.73	20.67	23.70	18.25	13.13
C0803	121.6564	27.6436	—	粘土质粉砂	565.0	5.34	5.46	7.10	8.60	11.32	21.25	21.77	19.03	10.92
C0804	121.9081	27.5215	77	粘土质粉砂	566.7	5.28	5.37	6.35	8.09	11.50	21.76	21.36	18.79	12.15
C1001	120.4994	26.9153	25	粘土质粉砂	648.8	4.36	3.86	6.55	8.42	12.58	19.70	23.17	16.80	12.78
C1002	120.7829	26.7209	48	粘土质粉砂	635.2	4.68	4.24	6.71	8.45	12.55	21.26	21.13	17.53	12.37
C1003	120.9933	26.5879	—	粘土质粉砂	407.7	3.65	5.15	7.00	8.38	11.22	20.96	21.88	16.62	13.94
C1004	121.3050	26.3773	81.6	砂质粉砂	397.7	2.01	2.90	5.97	4.21	10.37	20.70	26.08	17.25	15.42
CFJA	122.6775	30.9703	—	粉砂	362.4	3.28	5.20	5.54	5.77	13.77	20.67	25.14	17.35	11.76
DH1-6	124.9697	32.0087	48.1	砂质粉砂	216.5	1.53	4.13	5.44	5.10	7.98	14.24	54.23	5.99	7.02
DHa-2	122.9990	30.5011	58.1	砂-粉砂-粘土	333.4	3.11	5.41	8.11	7.38	10.90	21.54	27.35	14.99	9.72

TOC: 总有机碳; NS: 中性糖; %OC: 中性糖碳占总有机碳摩尔百分比; Fuc: 海藻糖; Rha: 鼠李糖; Ara: 阿拉伯糖; Gal: 半乳糖; Glc: 葡萄糖; Man: 甘露糖; Xyl: 木糖

者不仅来源于长江所携带的陆源有机质,也来源于海域自身所产生的有机质;后者则主要来源于海源自身生产的有机质,由于该海域为高富营养化和高生产力海域,特别是每年春夏季暴发的大规模赤潮(龙华等, 2008), 导致该海域沉积物有机质浓度较高。

进一步分析表明, 该海域沉积物 TOC 含量与沉积物类型和沉积物粒径密切相关, 随沉积物中砂质含量的增大和沉积物粒径的增大而减小(表 3)。TOC 高值往往出现在粘土质粉砂类沉积物中, 包括 C0608、C1001、C1002 以及 C0501 等站位, 平均浓度为 495.9 $\mu\text{mol/g}$ (表 3); TOC 低值往往出现在砂质粉砂或者粉砂质砂类沉积物中, 包括 DH2-2、C0401 等站位, 平均浓度仅为 194.4 $\mu\text{mol/g}$ (表 3)。这与于培松等(2011)的研究结果基本一致。这主要是由于沉积物中黏土质含量越高, 粒径越小, 沉积颗粒的表体比就越大, 有机质

越易吸附于其表面, 对有机质富集作用就越高; 而且粒径小沉积颗粒通透性差, 有机质的生物可利用性较小, 有利于有机质的保存(梁琴等, 1983; 卢龙飞等, 2006)。

值得注意的是, 位于冲绳海槽北端的站位 C0608 的 TOC 含量高达 1441.7 $\mu\text{mol/g}$, 远远高于其他站位。这与文献报道结果基本一致, 张宗雁等(2005)调查结果表明, 位于冲绳海槽海域表层沉积物中 TOC 高达 850.0 $\mu\text{mol/g}$, 明显高于东海其他泥质区表层 TOC 含量; 位于该海域的柱状沉积物中腐殖质和富里酸等有机质也高达 755.0 $\mu\text{mol/g}$ (郑士龙等, 1993)。这主要是由于冲绳海槽海域是生物碎屑、陆源碎屑等高有机质含量沉积物的富集区, 且水深超过 500m, 沉积物主要由小粒径的泥质和粉砂质组成(两者之和占 95% 以上), 能够很好的保存有机质(潘志良等, 1986; 袁迎如等, 1987)。

表 2 各海域沉积物中 TOC、NS 含量分布
Tab.2 Concentrations of TOC and NS in sediment

海域	TOC($\mu\text{mol/g}$)	NS($\mu\text{mol/g}$)	参考文献
东海全部沉积物($n=24$)	409.4 \pm 55.2	3.07 \pm 0.31	本文
长江口邻近海域($n=14$)	356.0 \pm 89.0	2.32 \pm 0.37	本文
浙江沿岸邻近海域($n=10$)	484.0 \pm 35.6	4.12 \pm 0.32	本文
赤道太平洋海域	216.7 \pm 50.0	3.09—3.71	Hernes <i>et al</i> , 1996
华盛顿沿岸海域	—	0.98—1.87	Keil <i>et al</i> , 1998
北海海域	19.2—2075.0	—	Birgit <i>et al</i> , 1998
阿拉伯海	58.3—325	—	Vandewiele <i>et al</i> , 2009
秘鲁沿岸海域	83.3—1433.3	—	Jutta <i>et al</i> , 2006
阿拉斯加东南海域	24.2—666.7	—	Walinsky <i>et al</i> , 2009

TOC: 总有机碳; NS: 中性糖

表 3 东海表层沉积物中 TOC、NS、%OC 在不同沉积类型的分布情况
Tab.3 Distributions of TOC, NS, and NS_%OC in different sediments in surface sediments of the East China Sea

沉积类型	平均粒径(mm)	TOC($\mu\text{mol/g}$)	NS($\mu\text{mol/g}$)	%OC(%)
粘土质粉砂($n=14$)	0.0083 \pm 0.0024	495.9 \pm 84.3	3.80 \pm 0.37	4.98 \pm 0.47
粉砂($n=2$)	0.0115 \pm 0.0023	410.2 \pm 47.8	3.24 \pm 0.05	4.58 \pm 0.63
砂-粉砂-粘土($n=2$)	0.0157 \pm 0.0035	354.5 \pm 21.0	3.17 \pm 0.06	5.16 \pm 0.25
砂质粉砂($n=4$)	0.0241 \pm 0.0080	240.9 \pm 53.7	1.45 \pm 0.30	3.54 \pm 0.62
粉砂质砂($n=2$)	0.0406 \pm 0.0111	194.4 \pm 127.6	0.97 \pm 0.57	3.13 \pm 0.39

TOC: 总有机碳; NS: 中性糖; %OC: 中性糖碳占总有机碳摩尔百分比

2.2 东海表层沉积物中性糖(NS)分布特点

该海域的 NS 浓度为 0.40—4.87 $\mu\text{mol/g}$, 平均值为(3.07 \pm 0.31) $\mu\text{mol/g}$, 最大值出现在浙闽沿岸海域站位 C0702 和冲绳海槽站位 C0608, 分别为 4.87、4.70 $\mu\text{mol/g}$; 最小值出现在长江口以北站位 DH2-2、DH1-2, 分别为 0.40、0.59 $\mu\text{mol/g}$ (表 1 和图 3)。从东海表层沉积物中 NS 含量与 TOC 含量的相关性来看

(除站位 C0608), 二者具有一定相似的来源($R^2=0.60$, $P<0.01$)。并且与 TOC 分布特点一样, 浙闽沿岸海域沉积物中 NS 含量也明显高于长江口邻近海域, 这也与浙闽沿岸春夏季大规模暴发赤潮产生大量活性有机质和该海域的泥质沉积环境有关。

NS 作为有机物中容易被生物降解利用的组分, 了解其在沉积物中的含量变化和影响因素对于研究

有机物中可被生物利用组分的降解、迁移转化过程等具有重要意义(Cowie *et al*, 1994; Pakulsiki *et al*, 1994)。NS 与沉积物的沉积类型有密切联系(表 3), 其含量总体趋势为在粘土质粉砂、粉砂、砂-粉砂-粘土、砂质粉砂、粉砂质砂中依次减少, 即随着颗粒物粒径的增大, NS 含量逐渐减少, 这与 TOC 在不同沉积类型中的分布趋势一样。除了沉积类型导致 TOC、NS 呈现如此的分布特点外, 还与有机质的来源有关。长江口以南包括浙江沿岸沉积物都受到长江输入的影响, 长江每年向东海输入约为 0.5×10^{12} kg 颗粒态物质, 其中包括 $2-5 \times 10^9$ kg 的有机物质(Wu *et al*, 2007; Wang *et al*, 2008)。大量的有机物质经过长江冲淡水搬运、沉积下来, 也是导致该海域有机物质丰富的原因之一。相反, 长江口以北海域, 受长江输入影响小, 且北上没有大的河流输入, 该海域有机质含量相对偏低。

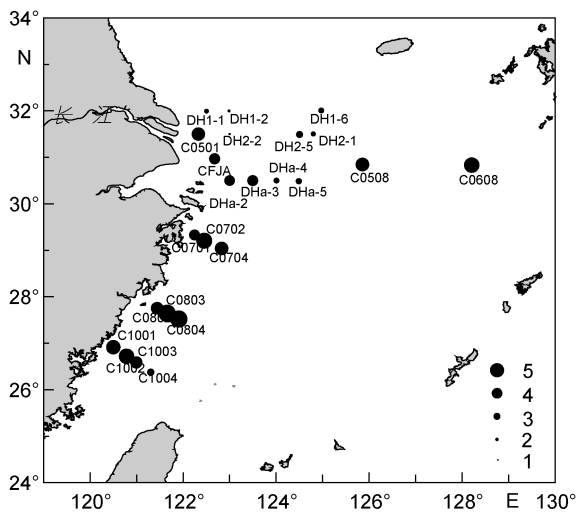


图 3 东海表层沉积物中 NS 分布(单位: $\mu\text{mol/g}$)

Fig.3 Distribution of NS in surface sediments of the East China Sea(unit: $\mu\text{mol/g}$)

2.3 东海表层沉积物中性糖碳占 TOC 摩尔百分比(%OC)分布特点

东海表层沉积物中性糖碳占 TOC 的摩尔百分比(%OC)分布如图 4。其中, 最大值出现在站位 C0508, 为 8.93%; 最小值出现在站位 C0608, 为 1.88%。整体上长江口以北海域的%OC 值偏低, 长江口邻近海域以及浙闽沿岸邻近海域的%OC 值相对较高。

研究表明, 海水中的%OC 值一般作为指示溶解有机物(DOM)新鲜程度和生物降解程度的良好指标(Amon *et al*, 2001; Benner, 2002a, b), 并与 NS 含量有

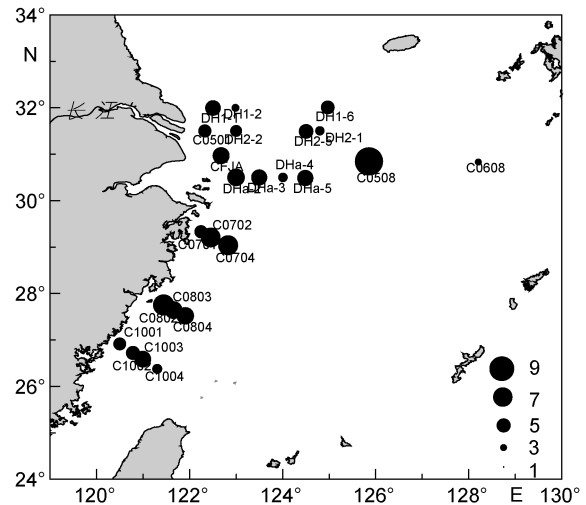


图 4 东海表层沉积物中%OC 分布(单位: %)

Fig.4 Distribution of %OC in surface sediments of the East China Sea(unit: %)

着较强的正相关性, 其值越大表明 DOM 的新鲜程度和生物可利用性越高。但从沉积物中%OC 与 TOC、NS 的相关性可以看出, 其相关性并不明显(R^2 分别为 0.018 和 0.167), 这是由于 NS 本身极易降解, 在悬浮颗粒物沉降过程中已经被微生物改造利用, 即以%OC 为指标适合有机质早期的成岩作用(Cowie *et al*, 1994), 而不适合已经发生降解的沉积物; %OC 在沉积类型中的行为与 TOC、NS 类似(表 3), 以砂-粉砂-粘土中最高(5.16%), 其次是粘土质粉砂、粉砂、砂质粉砂、粉砂质砂。

2.4 东海表层沉积物中性糖组分分布特点

中性糖主要包括海藻糖(Fuc)、鼠李糖(Rha)、阿拉伯糖(Ara)、半乳糖(Gal)、葡萄糖(Glc)、甘露糖(Man)、木糖(Xyl)。将研究海域全部沉积物中性糖组分占中性糖的摩尔百分比(表 1)求平均, 得到如图 5 分布趋势。可以看出研究海域表层沉积物中 mol% Glc(Glc 占中性糖的摩尔百分比)占比最高, 平均达到 27.81%; 其次是 mol% Gal(Gal 占中性糖的摩尔百分比)、mol% Man(Man 占中性糖的摩尔百分比), 而 mol% Fuc(Fuc 占中性糖的摩尔百分比)和 mol% Rha(Rha 占中性糖的摩尔百分比)占比较小, 都不足 10%。相对于美国华盛顿沿岸海域沉积物中中性糖的组分组成(Keil *et al*, 1998), 其分布情况类似, 不同之处是在华盛顿海域大陆架和低氧区沉积物中 mol% Glc 所占优势降低, 但 mol% Fuc 和 mol% Rha 占比有所升高。

将中性糖组分按照不同沉积类型进行分析(图 6)可以看出, 在不同沉积类型中, mol% Glc 占比最高,

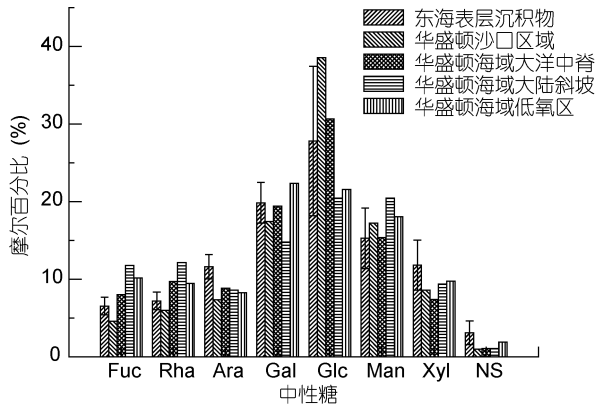


图5 东海以及华盛顿沿岸表层沉积物中性糖组分占中性糖的摩尔百分比(华盛顿海域数据来自 Keil *et al*, 1998)
Fig.5 Comparison in mole percentage of neutral sugars composition in surface sediments between the East China Sea and the Washington coast (data from Keil *et al*, 1998)

Fuc: 海藻糖; Rha: 鼠李糖; Ara: 阿拉伯糖; Gal: 半乳糖; Glc: 葡萄糖; Man: 甘露糖; Xyl: 木糖; NS: 中性糖

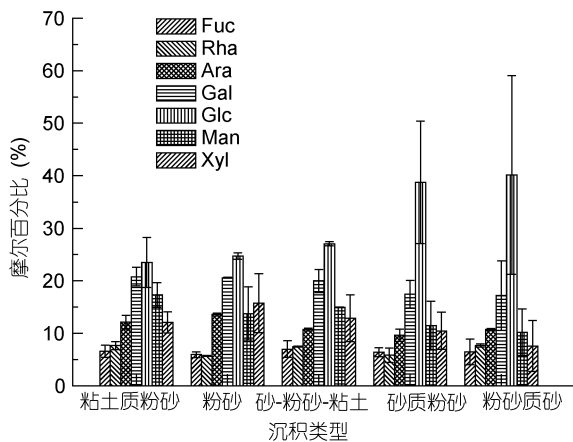


图6 东海表层沉积物中中性糖组分在不同沉积类型中的分布特点

Fig.6 Distribution of neutral sugars composition in the different sediments of the East China Sea

Fuc: 海藻糖; Rha: 鼠李糖; Ara: 阿拉伯糖; Gal: 半乳糖; Glc: 葡萄糖; Man: 甘露糖; Xyl: 木糖

其次是 mol% Gal, 而 mol% Fuc 和 mol% Rha 最低。mol% Glc 随着沉积粒径的增大而增大; 而 mol% Gal、mol% Man 和 mol% Xyl 则随着沉积粒径的增大而减小; mol% Fuc 和 mol% Rha 占比基本保持不变。相比较而言, 随着沉积粒径的增大, mol% Glc 占比增大, 而其他中性糖组分的摩尔百分比变化则较小。

2.5 中性糖在有机质降解中的指示作用

中性糖作为有机质中容易降解的组分, 其变化可被用来指示有机物的降解程度。在溶解态中性糖的生物降解试验中发现, 中性糖的主要组成 Glc 的摩尔

百分比在整个培养过程中逐渐减少, 而脱氧核糖(Fuc, Rha)摩尔百分比逐渐增加(Ittekkot *et al*, 1981; Benner *et al*, 2001; Hama *et al*, 2001)。为进一步了解东海表层沉积物中性糖的降解程度, 根据中性糖碳占总有机碳的摩尔百分比(%OC)将东海表层沉积物划分为两部分(Amon *et al*, 2003), “新鲜的”或者可利用的中性糖沉积物(%OC>5%)和“老的”或者不易降解的中性糖沉积物(%OC<3%)。用“老的”沉积物中各个中性糖组分减去相应的“新鲜的”中性糖组分可以看出(图 7), Glc、Rha、Fuc 的摩尔百分比在降解过程中富集, 而其他中性糖的摩尔百分比在降解过程中逐渐减少, 以 Man 和 Ara 降低最为显著。脱氧核糖的摩尔百分比在降解过程中升高的这一结果与文献报道一致, 这是由于脱氧核糖在浮游植物和细菌体内合成富集, 而在维管植物体内被利用而减少所致(Hamilton *et al*, 1988; Wilson *et al*, 1993; Cowie *et al*, 1994)。但本研究发现, 在生物降解过程中, Glc 摩尔百分比不仅没有降低反而升高, 这主要是由于 Glc 作为主要的能源贮藏物质, 其贮藏形式为同多糖和杂多糖; 而同多糖多存在于新鲜植物体内, 在生物降解过程中被优先利用, 导致杂多糖在沉积物中被等摩尔富集, 其摩尔占比升高(Hama *et al*, 2001)。与在其他海域得到的超滤溶解有机物质(UDOM)样品中中性糖各组分变化结果相比较可以看出(图 7), 除了 Rha 摩尔占比变化趋势不一样外, 其余中性糖组分的变化趋势基本一致(McCarthy *et al*, 1996; Skoog *et al*, 1997; Keil *et al*, 1998)。

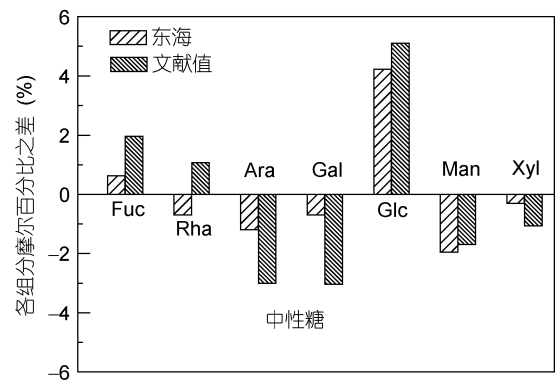


图7 中性糖在“新鲜的”和“老的”样品中各个组分的变化情况

Fig.7 The composition changes of neutral sugars between fresh and old samples

Fuc: 海藻糖; Rha: 鼠李糖; Ara: 阿拉伯糖; Gal: 半乳糖; Glc: 葡萄糖; Man: 甘露糖; Xyl: 木糖。文献值由 McCarthy *et al*(1996)、Skoog *et al*(1997)以及 Amon *et al*(2003)数据求平均值得到

结合文献报道结果, 进一步分析中性糖各组分在不同新鲜程度的沉积物中所占比值的变化, 发现富集类的 Glc 和 Fuc 摩尔百分比之和(mol% (Glc+Fuc))与降解类的 Gal 和 Ara 摩尔百分比之和(mol% (Gal+Ara))之间具有良好的相关性, 可基本反映沉积物的降解程度。利用 mol% (Glc+Fuc)与 mol% (Gal+Ara)比值分别得到东海表层沉积物中性糖降解程度分布情况(图 8)以及两者之间的相关性(图 9)。比较新鲜的表层沉积物具有较少的 Ara 和 Gal, 而含有丰富的 Glc 和 Fuc, 即 mol% (Glc+Fuc)/mol% (Gal+Ara)值越大, 降解程度相对就越小, 反之亦然。从图 8 可以看出, mol% (Glc+Fuc)/mol% (Gal+Ara)最大值出现在站位 DH1-6、DH2-2, 分别为 2.69、2.53; 最小值出现在站位 C0508、C0608, 分别为 0.65、0.68, 说明站位 DH1-6、DH2-2 有机质的降解程度最小, 站位 C0508、C0608 的有机质降解程度最大。整体而言, 长江口邻近海域沉积物的降解程度比浙闽邻近海域沉积物的降解程度小, 这与氨基酸的降解指数指示该海域沉积物降解程度一致(数据未发表)。文献表明, 运用 mol% (Glc+Fuc)与 mol% (Gal+Ara)比值分别对大西洋、太平洋、北冰洋不同深度的 UDOM 样品分析, 同样发现随着水深增加, mol% (Glc+Fuc)/mol% (Gal+Ara)越小, 降解程度越大(McCarthy *et al*, 1996; Skoog *et al*, 1997; Amon *et al*, 2003)。这表明 mol% (Glc+Fuc)/mol% (Gal+Ara)可以作为指示沉积物生物降解程度的指标来判断沉积物的降解程度大小。

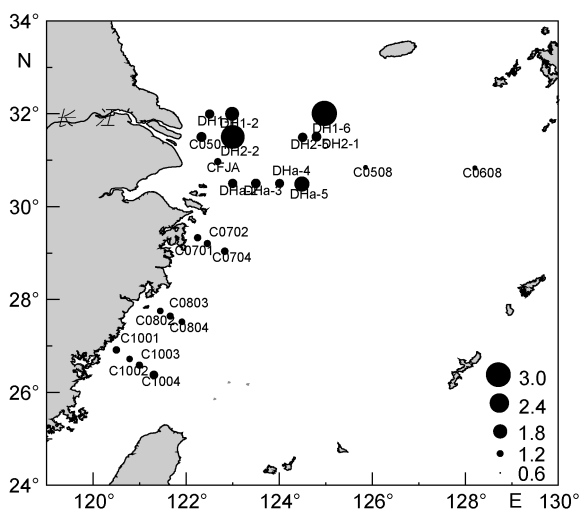


图 8 东海表层沉积物中 Glc 和 Fuc 摩尔百分比之和与 Gal 和 Ara 摩尔百分比之和的比值分布

Fig.8 Distribution of mol% (Glc+Fuc)/mol% (Gal+Ara) in surface sediments of the East China Sea

Glc: 葡萄糖; Fuc: 海藻糖; Gal: 半乳糖; Ara: 阿拉伯糖

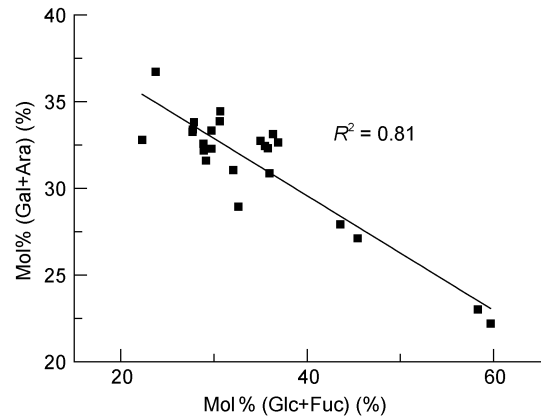


图 9 东海表层沉积物中 Glc 和 Fuc 摩尔百分比之和(mol% (Glc+Fuc))与 Gal 和 Ara 摩尔百分比之和(mol% (Gal+Ara))相关性分析

Fig.9 Correlation between mol% (Glc+Fuc) and mol% (Gal+Ara) in surface sediments of the East China Sea

Glc: 葡萄糖; Fuc: 海藻糖; Gal: 半乳糖; Ara: 阿拉伯糖

3 结论

(1) 东海表层沉积物中 TOC 和 NS 含量均较高, 平均含量分别达到 $(409.4 \pm 55.2) \mu\text{mol/g}$ 和 $(3.07 \pm 0.31) \mu\text{mol/g}$ 。二者的分布趋势一致, 浙闽沿岸海域 TOC、NS 含量总体高于长江口及邻近海域, 且它们都随沉积物粒径增大而减小, 即在粘土质粉砂、粉砂、砂-粉砂-粘土、砂质粉砂、粉砂质砂中含量依次减少。

(2) 东海表层沉积物中性糖组分中, mol% Glc 最大, 其次是 mol% Gal 和 mol% Man, 而 mol% Fuc 和 mol% Rha 最小; 随着沉积粒径的增大, mol% Glc 增大, 而 mol% Gal、mol% Man 和 mol% Xyl 占比减小, 其他组分摩尔百分比则基本不变;

(3) 对于发生严重降解的沉积物, 中性糖占有有机碳的碳摩尔百分比(%OC)不适合作为有机物降解程度的指示物; 而中性糖组分 mol% (Glc+Fuc)/mol% (Gal+Ara)值可以作为判断沉积物的降解程度的指示参数, 其值越大, 表明沉积物降解程度越小。

致谢 本论文中性糖的测定是在美国南卡罗莱纳大学海洋与生命科学学院 Ronald Benner 教授实验室完成的, Ronald Benner 教授对论文的撰写给了许多有益的建议, Karl Kaiser 博士在样品测定和数据处理方面给予具体指导, 沈渊博士在数据处理方面也给了许多有益的帮助, 在此一并致以衷心的感谢。

参 考 文 献

于培松, 薛 斌, 潘建明等, 2011. 长江口和东海海域沉积物

- 粒径对有机质分布的影响. 海洋学研究, 29(3): 202—207
- 卢龙飞, 蔡进功, 包于进等, 2006. 粘土矿物保存海洋沉积有机质研究进展及其碳循环意义. 地球科学进展, 21(9): 931—937
- 龙华, 周燕, 余俊等, 2008. 2001—2007年浙江海域赤潮分析. 海洋环境科学, 27(1): 1—4
- 邵亮, 2010. 长江口及其毗邻海区颗粒态氨基酸的分布. 上海: 华东师范大学硕士学位论文, 22—27
- 郑士龙, 唐远千, 龚敏, 1993. 南海中部和冲绳海槽沉积物中的氨基酸物质. 东海海洋, 11(2): 34—42
- 张宗雁, 郭志刚, 张干等, 2005. 东海泥质区表层沉积物中多环芳烃的分布特征及物源. 地球化学, 34(4): 379—386
- 袁迎如, 陈冠球, 杨文达等, 1987. 冲绳海槽沉积物的特征. 海洋学报, 9(3): 363—360
- 梁琴, 姚乔, 1983. 海洋沉积物中氨基酸组分测试的初步研究. 海洋通报, 2(6): 32—37
- 潘志良, 石斯器, 1986. 冲绳海槽沉积物及其沉积作用的研究. 海洋地质与第四纪地质, 6(1): 17—28
- Amon R M W, Benner R, 2003. Combined neutral sugars as indicators of the diagenetic state of dissolved organic matter in the Arctic Ocean. Deep-Sea Research I, 50(1): 151—169
- Amon R M W, Fitznar H P, Benner R, 2001. Linkages among the bioreactivity, chemical composition, and diagenetic state of marine dissolved organic matter. Limnology and Oceanography, 46(2): 287—297
- Benner R, 2002a. Chemical composition and reactivity. In: Hansell D, Carlson C eds. Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter. Academic Press, New York: 59—90
- Benner R, 2002b. Molecular indicators of the bioavailability of dissolved organic matter. In: Findlay S E G, Sinsabaugh R L eds. Aquatic Ecosystems: Interactivity of Dissolved Organic Matter. Academic Press, New York: 121—137
- Benner R, Opsahl S, 2001. Molecular indicators of the sources and transformations of dissolved organic matter in the Mississippi River plume. Organic Geochemistry, 32(4): 597—611
- Bhosle N B, Sankaran P D, Wagh A B, 1992. Monosaccharide composition of suspended particles from the Bay of Bengal. Acta Oceanologica Sinica, 15(3): 279—286
- Birgit D, Middelburg J J, 1998. Amino acids and hexosamines as indicators of organic matter degradation state in North Sea sediments. Limnology and Oceanography, 43(5): 782—798
- Cowie, G L, Hedges J I, 1994. Biochemical indicators of diagenetic alteration in natural organic matter mixtures. Nature, 369: 304—307
- Gong G C, Shiah F K, Liu K K *et al*, 2000. Spatial and temporal variation of chlorophyll *a*, primary productivity and chemical hydrography in the southern East China Sea. Continental Shelf Research, 20(4): 411—436
- Hama T, Yanagi K, 2001. Production and neutral aldose composition of dissolved carbohydrates excreted by natural marine phytoplankton populations. Limnology and Oceanography, 46(8): 1945—1955
- Hamilton S E, Hedges J I, 1988. The comparative geochemistries of lignins and carbohydrates in anoxic fjord. Geochimica et Cosmochimica Acta, 52(1): 129—142
- Hedges J I, Cowie G L, Richey J E *et al*, 1994. Origins and processing of organic matter in the Amazon River as indicated by carbohydrates and amino acids. Limnology and Oceanography, 39(4): 743—761
- Hernes P J, Hedges J I, Peterson M L *et al*, 1996. Neutral carbohydrate geochemistry of particulate material in the central equatorial Pacific. Deep-Sea Research II, 43(4—6): 1181—1204
- Ittekkot V, Brockmann U, Michaelis W *et al*, 1981. Dissolved free and combined carbohydrates during a phytoplankton bloom in the Northern North Sea. Marine Ecology Progress Series, 4(3): 299—305
- Ittekkot V, Deuser W G, Degens E T, 1984. Seasonality in the fluxes of sugars, amino acids, and amino sugars to the deep ocean: Sargasso Sea. Deep-Sea Research I, 31(9): 1057—1069
- Jeng W L, Huh C A, 2004. Lipids in suspended matter and sediments from the East China Sea shelf. Organic Geochemistry, 35(5): 647—660
- Jutta N, Carsten J S, 2006. Sources and fate of amino sugars in coastal Peruvian sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta, 70: 2229—2237
- Kao S J, Lin F J, Liu K K, 2003. Organic carbon and nitrogen contents and their isotopic compositions in surficial sediments from the East China Sea shelf and the southern Okinawa Trough. Deep-Sea Research II, 50(6—7): 1203—1217
- Keil R G, Tsamakis E, Giddings J C *et al*, 1998. Biochemical distributions (amino acids, neutral sugars, and lignin phenols) among size-classes of modern marine sediments from the Washington coast. Geochimica et Cosmochimica Acta, 62(8): 1374—1364
- McCarthy M, Hedges J, Benner R, 1996. Major biochemical composition of dissolved high molecular weight organic matter in seawater. Marine Chemistry, 55(3): 281—297
- Pakulski J D, Benner R, 1994. Abundance and distribution of carbohydrates in the ocean. Limnology and Oceanography, 39(4): 930—940
- Parsons T R, Takahashi M, Hargrave B, 1984. Biological Oceanographic Processes. Pergamon Press, Oxford, UK: 809
- Qin Y S, Zhao Y Y, Chen L R *et al*, 1987. Geology of the East China Sea. China Science Press, Beijing: 290
- Shepard, 1954. Nomenclature based oil sand-silt-clay ratios. Journal of Sedimentary Petrology, 24: 151—158
- Skoog A, Benner R, 1997. Aldoses in various size fractions of marine organic matter: implications for carbon cycling. Limnology and Oceanography, 42(8): 1803—1813
- Tanoue E, Handa N, 1987. Monosaccharide composition of marine particles and sediments from the Bering Sea and the northern North Pacific. Acta Oceanologica Sinica, 10(1): 91—99
- Vandewiele S, Cowie G, Soetaert K *et al*, 2009. Amino acid biogeochemistry and organic matter degradation state across the Pakistan margin oxygen minimum zone. Deep-Sea Research II, 56(6—7): 318—334
- Walinsky S E, Prah F G, Mix A C *et al*, 2009. Distribution and composition of organic matter in surface sediments of coastal Southeast Alaska. Continental Shelf Research, 29(13): 1565—1579
- Wang X, Sun M, Li A, 2008. Contrasting chemical and isotopic compositions of organic matter in Changjiang (Yangtze River) estuarine and East China Sea shelf sediments. Journal of oceanography, 64(2): 311—321

Wilson M A, Godfrey I M, Hanna J V *et al*, 1993. The degradation of wood in old Indian Ocean ship wrecks. *Organic Geochemistry*, 20(5): 599—610

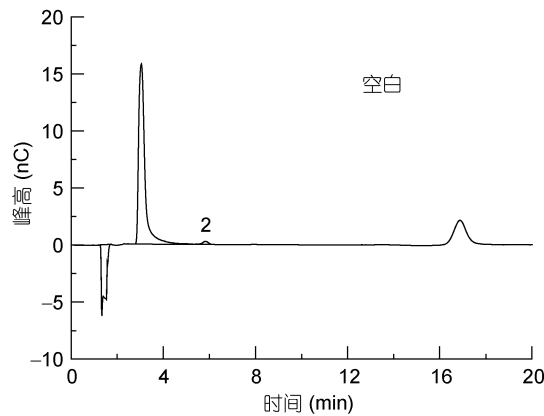
Wu Y, Zhang J, Liu S *et al*, 2007. Sources and distribution of carbon with in the Yangtze River system. *Estuarine, Coastal*

and Shelf Science, 71(1—2): 13—25

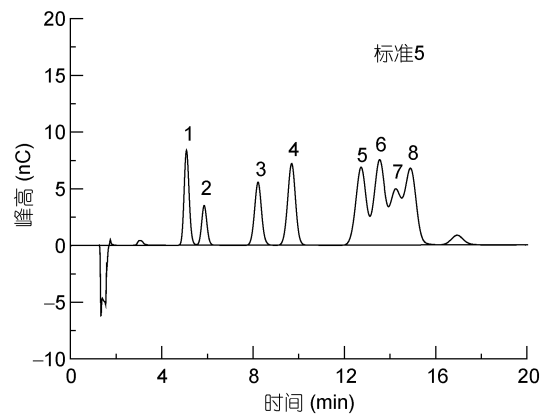
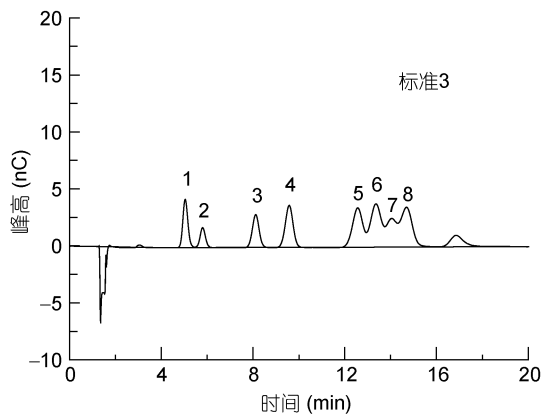
Zhu C, Xue B, Pan J *et al*, 2008. The dispersal of sedimentary terrestrial organic matter in the East China Sea (ECS) as revealed by biomarkers and hydro-chemical characteristics. *Organic Geochemistry*, 39(8): 952—957

附——中性糖测定原始谱图:

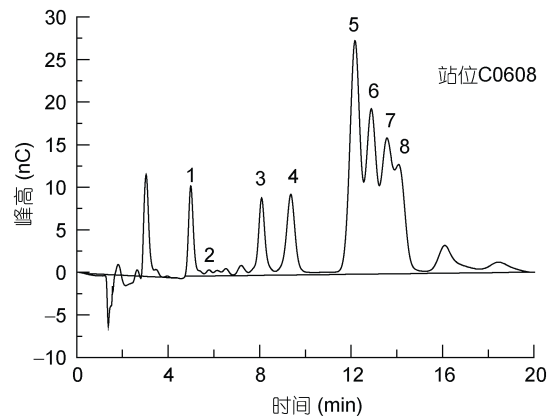
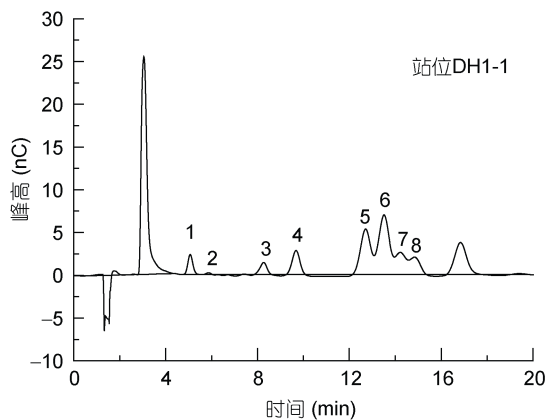
1. 空白谱图



2. 标准谱图



3. 样品谱图



谱图中峰分别代表 1: 海藻糖(Fuc); 2: 脱氧核糖(内标); 3: 鼠李糖(Rha); 4: 阿拉伯糖(Ara); 5: 半乳糖(Gal); 6: 葡萄糖(Glc); 7: 甘露糖(Man); 8: 木糖(Xyl)

NEUTRAL SUGARS IN SEDIMENT OF THE EAST SEA: COMPOSITION, DISTRIBUTION, AND INDICATION TO MATTER DEGRADATION

ZHANG Gui-Cheng^{1,2}, LIANG Sheng-Kang^{1,2}, SHI Xiao-Yong^{1,2,3}, WANG Xiu-Lin^{1,2}

(1. Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 3. National Marine Hazard Mitigation Service, Beijing 100194, China)

Abstract Neutral sugars (NS) are abundant constituents of organic matter in sediments. Composition and distribution are meaningful for understanding the origination and degradation in biogeochemical processes. We detected the total organic matter (TOC) and NS in the surface sediments samples collected in the East China Sea in 2009 and 2010, and studied the NS abundance, composition, and origination, and discussed its implication to the degradation states of organic matter. It is shown that the TOC in the sediments ranged from 66.8 to 1441.7 in average of $(409.4 \pm 55.2) \mu\text{mol/g}$, the NS ranged 0.40 to 4.87 in average of $(3.07 \pm 0.31) \mu\text{mol/g}$, while the neutral sugars mol% C yields of TOC ranged 1.88% to 8.93%. Generally, with the grain sizes of sediments increasing, the contents of TOC and NS decreased and the Mole yield of glucose (Glc) increased, while the Mole yield of galactose (Gla), mannose (Man) and xylose (Xyl) decreased, indicating that the degradation degree become obvious. Moreover, we found that the ratio of mol% (Glc+Fuc)/mol% (Gal+Ara) could indicate the degradation state of organic matter. The degradation degree of organic matter increased with the decrease of the ratio of mol% (Glc+Fuc)/mol% (Gal+Ara).

Key words East China Sea; surface sediments; total organic carbon; neutral sugars(NS); biodegradation