

基于生物标志物法的珠江流域 有机碳溯源及 DIC 施肥效应研究

杨明星^{1,2}, 刘再华^{1,*}, 孙海龙¹, 杨睿¹, 陈波^{2,3}

(1. 中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081;

2. 贵州理工学院 资源与环境工程学院, 贵阳 550003; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 内源有机碳由地表水体水生光合固定 DIC 产生, 是岩石风化碳汇的重要组成部分。为准确区分河陆地流水体中的内源有机碳及计算其所占比例, 本文选取珠江流域作为研究区, 通过不同季节的野外采样调查, 利用类脂生物标志物法, 结合传统水化学特征, 揭示河流中有机碳的来源差异; 最终根据有机碳的时空分布规律与水-岩-土-气-生相互作用分析, 明确流域岩性及气候变化对碳汇的影响。结果表明: (1) 珠江流域水体中冬季和夏季内源有机碳占总有机碳比例的平均值分别为 65% 和 54%, 表明水生植物光合作用导致的初级生产力的重要性; (2) 内源有机碳比例和水生藻类生物量与 DIC 浓度和呈现出显著的正相关关系, 表明 DIC 对水生植物光合作用具有施肥效应; (3) 雨季因降雨稀释 DIC 浓度和冲刷外源有机质, 对水生植物的施肥效应减弱, 生成的内源有机质减少, 且携带的外源有机质增加, 导致内源比例减少; (4) 高悬浮质 (TSS) 可以遮挡水体表层太阳光, 减弱水生光合作用强度, 降低内源有机碳的形成; 但在 TSS 浓度比较低的情况下, 其对水生植物生长繁殖的影响则体现在为其提供空间和营养物, 从而增加水生藻类生物量及内源有机碳比例。

关键词: 类脂生物标志物; 内源有机碳; 碳酸岩风化; DIC 施肥效应; 珠江流域

中图分类号: P592 文献标识码: A 文章编号: 1672-9250(2017)01-0046-11 doi: 10.14050/j.cnki.1672-9250.2017.01.007

岩石风化产生的溶解无机碳 (DIC) 可被河流、湖泊和海洋中的水生植物光合作用转化为有机碳 (OC) 固定在沉积物中, 使大气中 CO_2 不断减少, 形成稳定的内源有机碳汇, 是遗漏汇的重要部分, 为寻找遗漏碳汇提供了新的方向, 对于全球环境变化具有重要的意义^[1-5]。水体中存在内源 (autochthonous) 和外源 (allochthonous) 两种 OC 来源: 内源有机碳主要来自水体自生浮游生物经水生光合作用形成的有机碳; 外源有机碳主要来自陆地植物凋谢落后腐烂代谢产物与人类生产、生活产生的有机物^[6], 以冲刷侵蚀产物为主体。众多研究表明, 河流中的内源有机碳占有很大比例, 如在美国 Mississippi 河水的总有机碳中有 50% 是内源有机碳^[7]。我国增江流域水体中有机碳以水生藻类 (内源碳) 的贡献为主, 其含量大于 70%^[8]。然而, 河流中内、外源有机碳混淆到一起, 难以区分, 且传统的利用

大江大河入海的 DIC (以 HCO_3^- 为主) 通量来估算岩石风化碳汇的方法, 将内源有机碳认为是土壤或岩石侵蚀而来的外源有机碳^[9-10], 忽视了内源有机碳对岩石风化碳汇的贡献, 严重低估了岩石风化作用对碳汇的贡献^[11]。因此, 甄别和计算水体中内源有机碳是准确计算岩石风化碳汇的关键。然而, 目前用于区别河流中有机碳来源的 C/N 值法和碳同位素法因在水生环境中易受微生物降解作用影响, 存在指向性模糊、重叠的局限, 难以准确表明内源与外源的差异^[12]。

生物标志物是一类来源明确, 在环境中具有良好的稳定性, 能够指示生物体特异性的有机物^[13-15]。它们可以从分子水平上为有机质的来源和生物地球化学转化提供更为细致的特征信息。相比于传统碳源分析方法而言, 生物标志物包含识别有机碳来源的“指纹”信息, 能够更加灵敏、准确

收稿日期: 2016-10-18; 改回日期: 2016-11-17

基金项目: 国家重大研究计划项目 (2013CB956703); 国家自然科学基金项目 (41430753, 41602275)。

第一作者简介: 杨明星 (1986-), 男, 博士, 主要研究方向为水文生物地球学与环境。E-mail: mick2005@126.com。

* 通讯作者: 刘再华 (1963-), 男, 博士, 研究员, 研究方向为喀斯特作用与全球碳循环。E-mail: liuzaihua@vip.gyig.ac.cn。

地溯源。常用的生物标志物主要有正构烷烃、甾醇、脂肪酸。其中,正构烷烃广泛分布于细菌、藻类以及水生高等植物等生物体中;短链正构烷烃 (<C₂₁) 被认为来自水生藻类和细菌;而陆地植物则以长链正构烷烃为主^[16]。此外,正构烷烃的碳优势指数(Carbon Preference Index, CPI) 是评价烷烃奇偶优势的指标,高 CPI 值指示陆源高等植物的输入^[17],低 CPI 值则表示水生藻类来源^[18]。甾醇为一系列以环戊烷多氢菲为基本结构的化合物,其双键的位置和侧链甲基的位置使其与特定的物质来源有很好的对应性^[19]。Bendle 等^[17] 研究表明菜子甾醇可作为水生硅藻的特征指示物。谷甾醇、菜油甾醇和豆甾醇属于陆地高等植物甾醇,是植物细胞膜的组成部分^[20]。脂肪酸在生物体中普遍存在,由于它的生物特性,可以作为原核生物、真菌、硅藻、沟鞭藻或维管植物的生物标志物。藻类和浮游生物通常富含短链脂肪酸和多不饱和脂肪酸,而高碳数脂肪酸多来自于陆源植物^[21-22]。

综上所述,岩溶地区河流水体中水生光合作用固碳过程是寻找遗漏碳汇的一个重要方向,而其关键在于内、外源有机碳的区分。针对这一科学问题,本文选取具典型岩溶特征、季节变化明显的珠江流域作为研究区,通过对珠江流域中不同类型碳的地球化学过程研究,查明不同环境特征下岩溶作

用的时空分布规律;利用类脂生物标志物法,结合传统水化学特征,揭示河流中有机碳的来源差异;最终根据有机碳的时空分布规律与水-岩-土-气-生间的相互作用分析,明确流域岩性及气候变化对岩溶碳汇的影响。为准确计算河流生态系统碳汇潜力提供理论和技术支撑。

1 研究区概况

珠江是中国第三大流域,位于东经 102°14′~115°53′、北纬 21°31′~26°49′之间,全长 2 214 km,流域面积为 4.42×10⁵ km²,地势西北高,东南低。珠江流域主要由西江、北江、东江等三个水系所组成(图 1)。其中西江是最大的水系,由南盘江、红水河、黔江和西江等河段组成,河长 2 075 km;北江发源于江西省信丰县大茅塘,思贤窖以上河长 468 km;东江发源于江西省寻乌县桎髻钵山,石龙以上河长 520 km。西江、北江和东江的流域面积分别为 3.53×10⁵ km²、0.47×10⁵ km² 和 0.27×10⁵ km²,分别占珠江流域面积的 77.8%、10.3% 和 6.6%。

珠江流域 94.4% 都是山地和丘陵,其中西江流域中上游地区以石灰岩山地为主,岩溶作用非常强烈。东江流域以花岗岩丘陵为主,北江流域中上游地区干流西侧是石灰岩山地,东侧以红岩盆地为

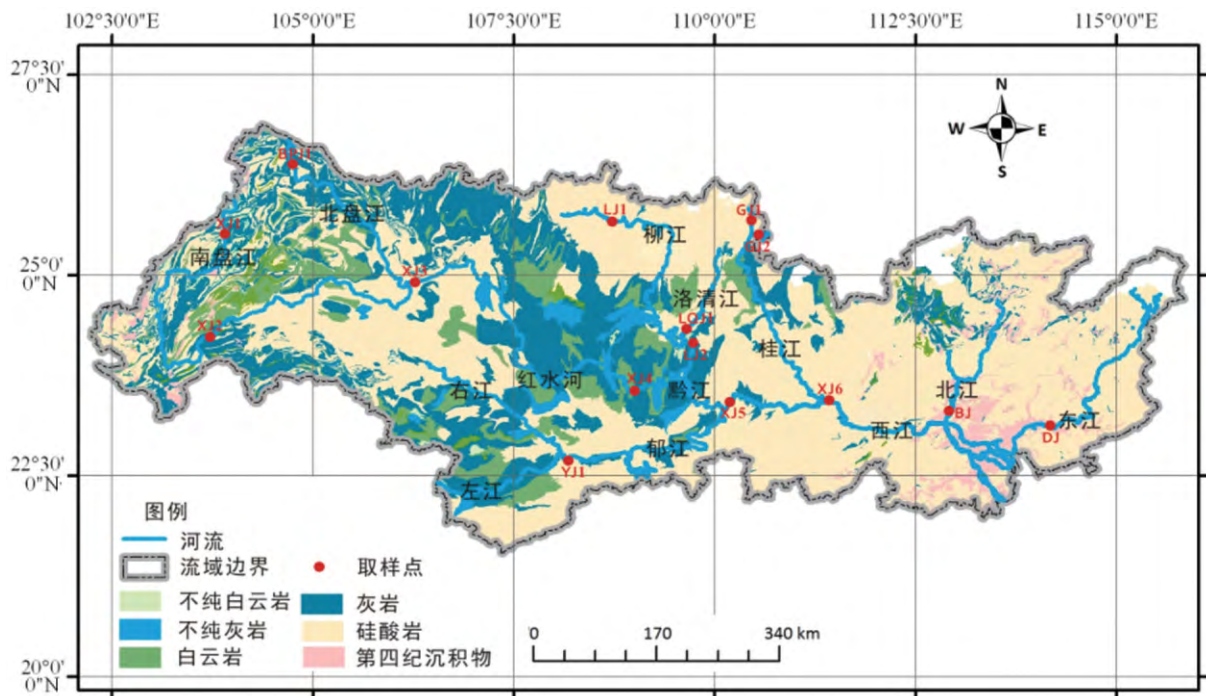


图 1 珠江流域主要水系、岩性及取样点分布图

Fig.1 Geology of the Pearl River and sampling sites

主,下游则是花岗岩丘陵广布。

珠江流域地处亚热带气候区,年平均温度在 14~22℃ 之间,年际变化不大。年平均降水量 1 200~2 200 mm,降雨量由东向西逐步减少,降雨年内分配不均。年度降水集中于 4~9 月份,其降水量约占全年降水量的 80%,枯水期一般为 10 月至次年 3 月。珠江属少沙河流,流域内植被良好,河川含沙量小,年平均含沙量为 0.27 kg/m³,低于长江、黄河。含沙量年内变化显著,汛期 4~9 月含沙量在 0.14~0.53 kg/m³ 之间,非汛期的含沙量在 0.02~0.07 kg/m³ 之间。

2 样品采集及分析测试

本文旨在明确基于岩溶地质、水循环和光合水生光作用下河流中有机碳的来源,涉及水-岩-土-气-生相互作用。因此设计针对河流中 15 个主要水文站点(表 1)的河流水进行旱季(冬季)和雨季(夏季)不同季节对比采样分析,其中包括生物标志物样品、水生植物生长特征分析样品和水化学分析样品。

2.1 水化学分析

在野外调查过程中,采用 MultilineP3-350i 型多参数水质自动记录仪对河流水体 pH 值、DO、EC 和温度进行现场监测;利用德国 Merck 公司便携式 Ca²⁺、HCO₃⁻ 滴定盒分别测试水体中 Ca²⁺ 和 DIC 浓度;并采用 WATSPEC 模型^[23],批量输入 pH、T 和七大离子浓度值,便可计算出水体中 CO₂ 分压(pCO₂)以及方解石饱和指数(SIc);TSS 浓度采用过滤烘干称重法;水体中的阴阳离子分别采用美国 Dionex 公司 ICS-90 型离子色谱仪和美国 Varian 公司 ICP-OES 光谱仪分析测试测定。

2.2 生物标志物分析

生物标志物的萃取方法为液液萃取法,首先取 300 mL 水样放入分液漏斗中,加入 30 mL 二氯甲烷-甲醇(2:1)以及 1 g NaCl,振荡 20 min,取下层萃取液备用;然后向萃取液加入 3 mL KOH-MeOH(5:1),70℃ 下加热 2 小时皂化,待冷却至室温,用 2 mL 正己烷萃取正构烷烃,重复 3 次;然后向下层溶液加入 2 mL 正己烷萃取脂肪酸,重复 3 次。三种物质预处理步骤为:1) 脂肪酸甲酯化:向脂肪酸萃取液中加入 2~3 mL 5% HCL-MeOH,50℃ 避光加热 12 h,完毕后冷却至室温,用 2 mL 正己烷萃取,重复 3 次;2) 分离正构烷烃:将硅胶填入 pipette 管中,用

表 1 珠江流域取样点概况

Table 1 Information for sampling sites in the Pearl River

取样点	位置	流域	TSS* /(mg/L)	温度* /℃	降雨量* /(mm/a)
XJ1	25°36'18"N; 103°49'33"E	南盘江上游	1 290	18.6	1 000.0
XJ2	24°01'13"N; 103°36'20"E	南盘江中游	680	20.2	963.7
BPJ1	26°29'59"N; 103°44'07"E	北盘江上游	2 610	18.7	1 127.6
XJ3	24°57'47"N; 106°08'55"E	南盘江和 北盘江交汇	170	19.1	921.1
XJ4	23°44'04"N; 109°13'43"E	红水河下游	628	20.8	1 499.8
LJ1	25°13'07"N; 109°23'47"E	柳江上游	143	19.0	1 493.0
LJ2	24°14'36"N; 109°43'13"E	柳江和 洛清江交汇	132	21.6	1 304.2
LQJ1	24°24'09"N; 109°36'25"E	洛清江下游	132	20.0	1 257.7
YJ1	22°48'38"N; 108°18'46"E	左江和 右江交汇	241	21.6	1 304.2
XJ5	23°27'50"N; 110°09'39"E	黔江和 郁江交汇	350	21.4	1 726.7
GJ1	25°31'17"N; 110°11'41"E	桂江上游	67	18.0	2 052.0
GJ2	25°06'19"N; 110°24'55"E	桂江下游	92	18.7	1 926.0
XJ6	23°28'40"N; 111°17'11"E	西江下游	311	21.1	1 503.6
BJ	23°41'21"N; 113°03'26"E	北江下游	129	20.7	1 900.1
DJ	23°09'28"N; 114°16'12"E	东江下游	107	22.1	1 821.2

注: * 年平均值,TSS 为总悬浮固体。

12 mL 正己烷淋洗出正构烷烃;3) 甾醇组衍生化:向甾醇萃取液中加入衍生化试剂 BSTFA,在 70℃ 下反应 1 h 后,三种物质均采用氮气吹扫浓缩后上机测定^[7]。

采用气相色谱法测定:Agilent7890A 气相色谱仪,DB-5 色谱柱;FID 检测器,外标定量法;色谱条件:进样体积为 1 μL,不分流模式,载气为氦气,流速为 1.2 mL/min,恒流。色谱条件:正构烷烃:进样口温度 290℃,80℃ 保持 1 min,10℃/min 升至 200℃,3℃/min 升至 250℃,2℃/min 升至 290℃,保持 10 min;脂肪酸:进样口温度 290℃,60℃ 保持 1 min,40℃/min 升至 150℃,3℃/min 升至 240℃,保持 14 min;甾醇:进样口温度 300℃,80℃ 保持 1 min,25℃/min 升至 200℃,

3 °C/min 升至 250 °C ,1.8 °C/min 升至 300 °C ,保持 2 min^[24]。

2.3 生物标志物参数计算方法

根据 GC 对正构烷烃、甾醇和脂肪酸的测试分析结果,计算出 CPI、LCFAs、SCFAs、TAR_{FA} 等生物标志物参数,对水体中内、外源有机碳进行甄别,并计算出两者所占 TOC 的比例。计算公式如下:

$$\text{CPI} = 0.5 \times \left[\frac{(C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33})}{(C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32})} + \frac{(C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33})}{(C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34})} \right]$$

式中,CPI 代表碳优势指数^[13]; SCFAs(饱和短链脂肪酸)和 MUFAs(单不饱和脂肪酸)指示内源碳;LCFAs(饱和长链脂肪酸)和 PUFAs(多不饱和脂肪酸)指示外源碳;而根据生物标志物可计算出内、外源有机碳占 TOC 的比例,其计算公式^[7]如下:

$$\text{Auto}\% = \frac{\sum \text{SCFA}(C_{12} \sim C_{18})}{\text{TAR}_{\text{FA}}}$$

$$\text{Allo}\% = \frac{\sum \text{LCFA}(C_{22} \sim C_{30})}{\text{TAR}_{\text{FA}}}$$

$$\text{TAR}_{\text{FA}} = \frac{C_{24} + C_{26} + C_{28}}{C_{12} + C_{14} + C_{16}}$$

式中,Auto%为内源有机碳占 TOC 百分比;Allo%为外源有机碳占 TOC 百分比;SCFA(C₁₂~C₁₈)为含碳数为 12 至 18 的饱和短链脂肪酸;LCFA(C₂₂~C₃₀)为含碳数为 22 至 30 的饱和长链脂肪酸;C₂₈为含碳数为 28 的所有脂肪酸。

2.4 水生植物生长过程分析

生物碳泵效应是将 DIC 经过水生植物光合作用转化生成有机碳的过程,水生植物生长过程可反映生物碳泵作用和水生光合作用的强度。为详细、全面地描述生物碳泵过程,本研究同时对水体中的水生植物进行测试,其中包括:水体中水生藻类生物量、叶绿素 a 及水生植物光密度参数 OD680。水生藻类生物量采用血球板计数法测定;叶绿素 a 和 OD680 均采用紫外分光光度计测定。详细测定步骤参考国家环保部制定的《水和废水监测分析方法第四版》^[25]。

3 结果与分析

3.1 珠江流域水体中物质组成及分布

3.1.1 珠江流域主要水化学组成及分布

从珠江流域冬季和夏季水体中水化学组成成分

析结果(图 2)可以看出,不同季节的变化比较明显,冬季 DIC 明显高于夏季。这主要是由于夏季降雨增多,河流流量增大,对 DIC 浓度产生稀释效应。因此,珠江流域夏季 DIC 浓度要低于冬季。Ca²⁺ 浓度以及 EC 的季节变化与 DIC 一致,均呈现出冬季高于夏季的趋势。

从图 2 还可以看出,珠江流域不同季节水化学组成在空间上的分布情况相似。其中,HCO₃⁻ 在空间上的分布主要呈现出从贵州、云南等山区到珠江三角洲、河口区逐渐降低的趋势。HCO₃⁻ 浓度冬/夏季最高值均分别为 4.6 mmol/L 和 3.5 mmol/L;其冬/夏季最低值分别为 0.4 mmol/L 和 0.5 mmol/L。HCO₃⁻ 浓度最高值和最低值分别出现在主要覆盖碳酸盐岩的南盘江上游(XJ1)和硅酸盐岩的桂江上游(GJ1)(图 1)。Ca²⁺ 的浓度范围在冬季为 88.0~10.0 mg/L,平均浓度为 46.9 mg/L;而夏季为 60.0~8.0 mg/L,平均浓度为 33.9 mg/L;其在空间上的分布情况与 DIC 一致。

根据 WATSPEC 水化学模型^[23] 计算结果,珠江流域水体中的 pCO₂ 体现出明显空间变化,其冬/夏季范围分别为 4.1~2 985.0×10⁻⁶ 和 0.4~3 235.9×10⁻⁶。相应的方解石饱和指数(SIc)的范围冬/夏季分别为-1.73~1.51 和-1.72~1.41。EC 浓度与 HCO₃⁻ 浓度之间呈现出显著正相关(R²=0.92, p<0.000 1,冬季;R²=0.94, p<0.000 1,夏季),表明控制珠江流域水化学组成的主要机制是岩石风化。

3.1.2 水体中生物标志物组成及分布

3.1.2.1 脂肪酸

表 2 显示,珠江流域冬/夏季水体中的总脂肪酸(TFA)浓度分别为 11.4~311.8 μg/L 和 126.8~689.1 μg/L。TFA 最高值和最低值分别出现在 XJ2(南盘江上游)和 GJ1(桂江上游)。在整个流域呈现出较大差异,且与 DIC 浓度变化相似。根据 DIC 浓度的区域划分可知,在高 DIC 浓度区域,TFA 范围冬/夏季分别为 62.7~311.8 μg/L 和 316.2~689.1 μg/L;而在低 DIC 浓度区域,TFA 范围冬/夏季分别为 11.4~56.1 μg/L 和 126.8~406.9 μg/L。珠江流域水体的脂肪酸以 SSFA 为主导,冬/夏季分别占 TFA 的 63.8% 和 59.6%;MUFA 分别占 TFA 的 13.9% 和 11.8%,PUFA 和 BSFA 则分别占 12.8%、14.5% 和 9.5%、14.1%。此外,水体中的单种脂肪酸浓度上也存在比较明显的空间差异。作为 SSFA 的主要组分,C16:0 占 TFA 的 20%;而

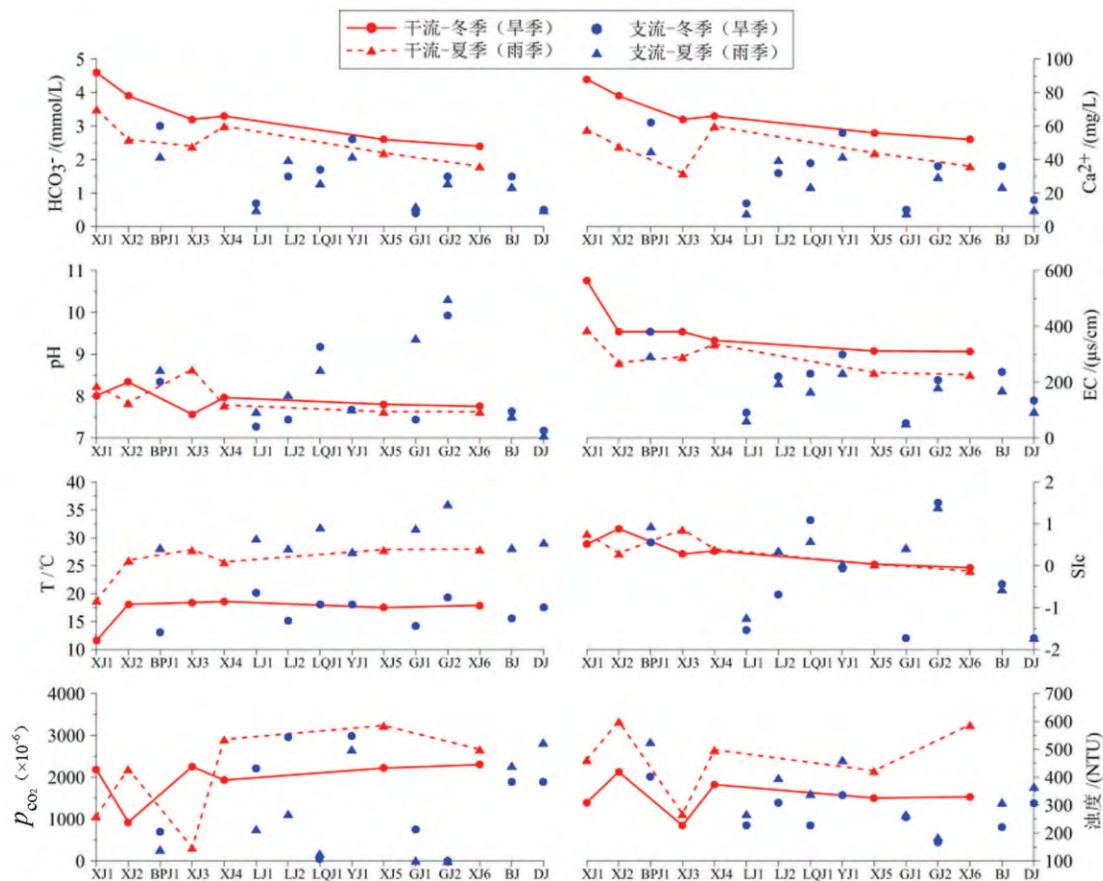


图2 珠江流域水体水化学时空变化特征

Fig.2 Spatiotemporal variations of geochemical characteristics of the Pearl River water

表2 珠江流域水体中类脂生物标志物及其相应参数

Table 2 Detected lipid biomarkers and calculated proxies in the Pearl River

取样点	脂肪酸				甾醇			正构烷烃		
	SSFA /%	BSFA /%	MUFA /%	PUFA /%	28Δ ⁵ 22 /(µg/L)	29Δ ⁵ /(µg/L)	27Δ ⁵ / (29Δ ⁵ 22 +29Δ ⁵)	TAR _{FA}	CPI _{HC}	C17 /(µg/L)
XJ1	72.0/63.2	2.2/9.6	19.7/10.6	6.1/16.6	1.2/0.7	0.2/0.4	4.79/3.56	0.38/0.46	1.56/2.01	296.3/208.6
XJ2	66.5/49.6	8.3/18.2	17.5/12.6	7.7/19.6	1.5/0.8	0.4/1.1	4.32/3.12	0.61/0.72	2.09/3.06	255.3/158.8
BPJ1	60.3/52.2	8.411/5.1	16.5/13.9	14.7/22.4	0.9/0.6	0.2/0.5	3.53/3.11	0.55/0.61	2.12/2.49	266.3/188.5
XJ3	61.2/58.3	4.1/5.1	23.8/21.6	10.8/15.0	1.7/1.5	0.1/0.2	7.29/6.89	0.26/0.29	1.18/1.61	311.2/278.5
XJ4	65.4/55.6	3.8/14.7	19.2/15.2	11.6/14.5	0.9/0.6	0.2/0.6	3.90/3.01	0.47/0.51	2.92/4.03	216.3/156.6
LJ1	55.0/58.9	21.7/24.8	10.0/5.5	13.4/10.8	0.4/0.4	0.2/0.8	1.45/1.22	0.48/0.41	2.28/3.56	35.6/31.1
LJ2	77.1/73.9	3.7/9.7	14.8/15.3	4.4/1.1	0.4/0.5	0.2/0.4	0.81/0.89	0.52/0.58	4.99/5.01	35.6/28.2
LQJ1	62.9/64.8	12.7/16.8	6.6/5.1	17.8/13.3	1.1/0.6	0.3/0.4	2.79/2.81	0.61/0.73	3.79/4.28	163.2/112.6
YJ1	53.5/49.0	10.8/22.1	13.7/10.8	22.1/24.7	1.5/1.1	0.2/0.7	1.89/1.68	0.59/0.61	3.43/3.98	243.2/146.3
XJ5	62.2/64.9	4.8/8.9	12.8/14.2	20.1/12.0	0.6/0.6	0.3/0.3	2.02/2.88	0.52/0.66	2.88/2.58	189.0/136.1
GJ1	62.7/58.2	17.2/19.5	8.7/13.2	11.4/9.1	0.4/0.4	0.2/0.4	0.67/0.56	0.49/0.51	3.32/2.96	47.7/61.9
GJ2	63.3/70.1	16.5/15.8	7.2/9.8	13.0/4.3	0.7/0.9	0.2/0.4	1.59/1.41	0.46/0.55	3.52/4.12	69.9/72.8
XJ6	58.6/53.3	12.2/15.2	15.6/8.5	13.6/23.0	1.3/0.6	0.3/0.5	1.99/1.58	0.51/0.62	2.33/2.80	68.0/50.1
BJ	72.5/68.2	6.4/10.2	11.7/11.3	9.5/10.3	0.9/0.5	0.4/0.5	0.89/0.93	0.68/0.75	4.71/5.06	88.8/68.3
DJ	63.9/53.6	10.1/16.0	9.9/10.1	16.0/20.5	0.3/0.4	0.4/0.6	1.11/1.21	0.72/0.81	3.16/4.88	45.2/39.8
mean	63.8/59.6	9.5/14.1	13.9/11.8	12.8/14.5	0.9/0.7	0.3/0.5	2.60/2.32	0.52/0.58	2.99/3.49	149.3/115.8

注 “/”前为冬季数据,“/”后为夏季数据。SSFA(直链饱和脂肪酸),BSFA(支链饱和脂肪酸),MUFA(单不饱和脂肪酸),PUFA(多不饱和脂肪酸),以上四个参数均由其浓度与TFA(总脂肪酸)浓度百分比计算而得。

C16:1 ω 是主要的 MUFA, 主要指示水生环境中硅藻来源的物质^[13]。冬季水体中 C16:1 ω 浓度最高值和最低值分别出现在 XJ3 (23.5 $\mu\text{g/L}$) 和 DJ (3.6 $\mu\text{g/L}$), 两者相差 6.5 倍。夏季 C16:1 ω 浓度差异则没有冬季这么明显, 但其最高值和最低值仍然出现在 XJ3 (19.8 $\mu\text{g/L}$) 和 DJ (6.2 $\mu\text{g/L}$)。此外, C18:2 ω 是主要的 PUFA, 来源于河流冲刷的陆源植物^[26]。C18:2 ω 在整个珠江流域冬/夏季水体中的浓度范围为 0.2 ~ 17.9 $\mu\text{g/L}$ 和 8.9 ~ 41.1 $\mu\text{g/L}$ 。

3.1.2.2 甾醇

珠江流域水体中测定的总甾醇浓度范围冬/夏季分别为 1.1 ~ 3.6 $\mu\text{g/L}$ 和 2.6 ~ 5.1 $\mu\text{g/L}$ 。其中浓度最高的单一甾醇为 $28\Delta^5$ ²², 浓度范围为 0.3 ~ 1.7 $\mu\text{g/L}$ (冬季) 和 0.2 ~ 1.3 $\mu\text{g/L}$ (夏季)。最高值均出现在南盘江上游的 XJ3 取样点, 该区域主要的岩石类型为碳酸盐岩 (图 1)。而其最低值则在以硅酸盐岩覆盖为主的东江下游 DJ1 点出现, 说明岩性分布对生物标志物的分布有着重要影响。 $28\Delta^5$ 以及 $29\Delta^5$ ²² 被认为是来自于环境中陆源植物的甾醇^[27], 两者的浓度范围分别为 0.2 ~ 0.8 $\mu\text{g/L}$ (冬季)、0.6 ~ 1.9 $\mu\text{g/L}$ (夏季) 和 0.1 ~ 0.4 $\mu\text{g/L}$ (冬季)、0.5 ~ 2.1 $\mu\text{g/L}$ (夏)。 $28\Delta^5$ 和 $29\Delta^5$ ²² 的分布特征恰好与 $28\Delta^5$ ²² 和 $27\Delta^5$ 相反, 其最高值均出现在珠江流域下游, 位于多种物质汇聚排泄进入大海的区域, 水体中物质主要来源于河流冲刷。

3.1.2.3 正构烷烃

珠江流域水体中检测出的正构烷烃为 C12 ~ C34, 其浓度范围冬/夏季分别为 601.3 ~ 2316.5 $\mu\text{g/L}$ 和 881.6 ~ 2115.2 $\mu\text{g/L}$ 。其中 C17 是浓度最高的正构烷烃, 其浓度范围冬/夏季分别为 35.6 ~ 311.2 $\mu\text{g/L}$ 和 28.2 ~ 278.5 $\mu\text{g/L}$ 。CPI 值用于指示正构烷烃中各种组分之间浓度关系^[28], 值越高, 说明水体中陆源物质越多。其范围冬/夏季分别为 1.18 ~ 4.99 和 1.61 ~ 5.06。在上游流速较大的区域, CPI 值均比较大。 TAR_{FA} 是指陆源正构烷烃与水生正构烷烃之间的比值, 因此被用于指示水生环境中内源与外源有机碳的相对含量^[29]。珠江流域水体中的 TAR_{FA} 值范围冬/夏季分别为 0.26 ~ 0.63 和 0.29 ~ 0.81。

3.1.3 水生植物生长特征

珠江流域叶绿素 a 浓度平均值为 6.3 mg/m^3 (冬季) 和 8.6 mg/m^3 (夏季), 高于长江流域, 显示出

其水生植物光合作用过程更为强烈^[30]。然而, 水体中的叶绿素 a 并不一定全部来源于原位的水生植物光合作用, 还包含部分经水流冲刷进入的陆源植物叶绿素 a (图 3)。从珠江流域不同取样点对比可知, 同为南盘江上游的 XJ2 和 XJ3 的叶绿素 a 浓度冬季分别为 9.9 和 9.0 mg/m^3 (图 3), 差别较小。但其中相应的水生藻类生物量却相差较大, 分别为 2.2×10^6 cell/L 和 3.5×10^6 cell/L。其原因则是 XJ2 取样点处的流量较大, 流速快, 河流冲刷侵蚀强烈, 携带陆源植物的量也多, 因此造成的叶绿素 a 浓度高, 但实质水生藻类生物量却相对较小。而这两个点夏季叶绿素 a 浓度分别为 16.9 mg/m^3 和 9.8 mg/m^3 ; 水生藻类生物量分别为 1.4×10^6 cell/L 和 2.9×10^6 cell/L。相较而言, 夏季的叶绿素 a 浓度增大了, 但水生藻类生物量却减少了。

珠江流域水体中水生藻类生物量冬/夏季的平均值分别为 2.0×10^6 cell/L 和 1.7×10^6 cell/L, 其最高值出现在 XJ3 取样点 (冬/夏季分别为 3.5×10^6 cell/L 和 2.9×10^6 cell/L), 该区域的水化学特征为 DIC 值较高, 水流速度较低, TSS 浓度也较低, 因此为水生植物的生长繁殖提供了充足的碳源 (DIC) 和稳定的环境。相反地, 东江下游 DJ 的 DIC 浓度非常低, 且流速也比较快, 因此不利于水生植物的生长繁殖, 测得的水生藻类生物量冬/夏季分别为 1.0×10^6 cell/L 和 0.9×10^6 cell/L, 不足 XJ3 的 1/3 (图 3)。

另一个常用于表征水生植物生长状态的参数为 OD680, 其值可指示水生植物的生长状态。珠江流域水体中的 OD680 分布特征与生物量浓度一致, 同样指示出在上游高浓度 DIC 区域, 水生植物的生长更为迅速和强烈。

3.2 水体 DIC 对水生光合植物的施肥效应

根据计算获得珠江流域水体中内源有机碳占总有机碳的平均百分比冬季为 65%, 夏季为 54% (图 4), 表明河流中的有机碳以水生植物形成的内源有机碳为主。珠江流域的内源有机碳比例与密西西比河 (占总有机碳的 62%) 相当^[7], 同样说明河流通过水生植物光合作用固定 DIC 形成内源有机碳汇的能力。此外, 内源有机碳比例与水生生物量呈现出显著正相关 ($R^2 = 0.77$, $p < 0.0001$), 表明珠江流域水体中初级生产形成的产物是其内源有机碳的主要贡献者。

水生植物光合作用可以导致生物量增加, 因此

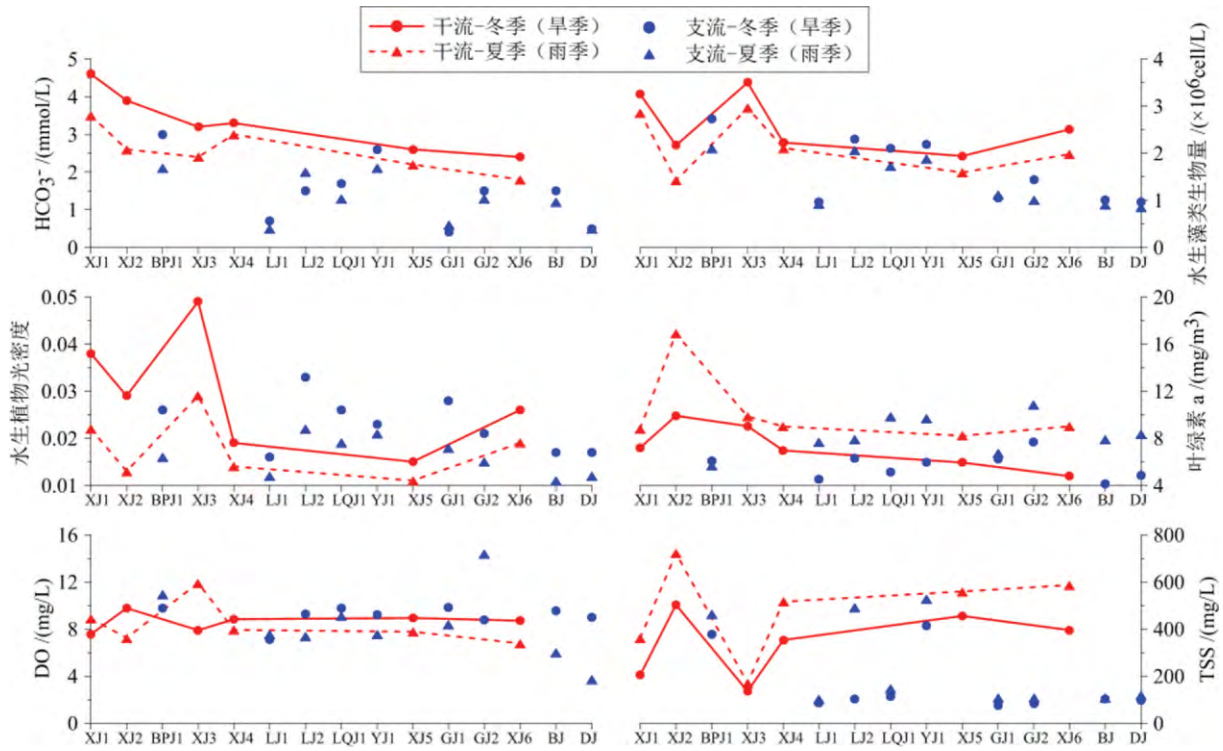


图3 珠江流域水体中水生植物活性(水生藻类生物量、叶绿素 a、水生植物光密度、DO) 与环境 (HCO₃⁻、TSS) 表征参数时空变化
 Fig.3 Spatiotemporal variations of phytoplankton bioactivity (biomass , Chl a , OD680 , DO) and environmental (HCO₃⁻、TSS) characteristics of Pearl River water

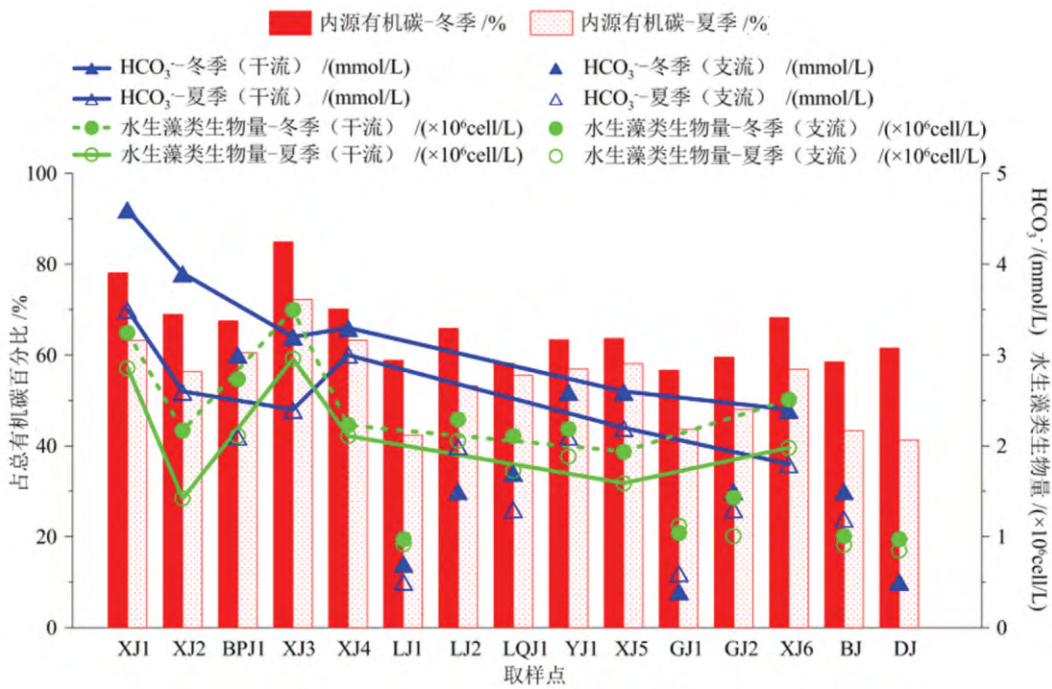


图4 珠江流域水体中内源与外源有机碳比例时空变化及其与水化学和水生藻类生物量之间的关系
 (C16: 1 ω 来源于水生植物 , C18: 2 ω 来源于河流冲刷的陆源植物 通常用 C16: 1 ω /C18: 2 ω 反映内源与外源的贡献比例)
 Fig.4 Spatial distributions of percentages of autochthonous and allochthonous OC , and the hydrochemical and biological indices
 (C16: 1 ω derived from autochthonous production , while C18: 2 ω derived from terrestrial plant via fluvial erosion. C16: 1 ω /C18: 2 ω ratio was used to evaluate the relative contribution of algal vs. terrestrial plants)

相应的内源有机物质也增多, 占总有机碳的比例也增大。因此, 水生藻类生物量、C16:1 ω /C18:2 ω 和内源有机碳比例均与 HCO_3^- 浓度呈显著正相关(图 5), 同样显示出 DIC 对河流中初级生产力的施肥效应。

从图 5 中水生藻类生物量与 DIC 的正相关($R^2 = 0.67$, $p < 0.0005$) 可以看出, 高 DIC 浓度可为水生植物光合作用提供碳源, 促进其生长繁殖。如 XJ1 和 XJ3, 水生藻类生物量均很高。水生过程形成的 C16:1 ω 与陆源形成的 C18:2 ω 之间比值亦可表征内源有机碳的比例关系。而 C16:1 ω /C18:2 ω 与 DIC 浓度同样为正相关($R^2 = 0.67$, $p < 0.0005$), 更为充分地说明水体中的内源有机物质来源于 DIC, 是对岩石风化无机碳汇的转换和稳定^[3-5]。同样地, 珠江流域 15 个取样点水体中的 C16:1 ω /C18:2 ω 呈现出冬季高于夏季的特征。亦即冬季水生内源产生的 C16:1 ω 较多, 而夏季外源冲刷形成的 C18:2 ω 增多, 从而使得 C16:1 ω /C18:2 ω 值夏季小于冬季。

3.3 TSS 对水生光合作用的影响

水体中 TSS 通过水体透明度和营养盐影响着水生光合作用。TSS 对有机碳源的影响可以分为增加外源冲刷输入和促进水生初级生产力两种情况。首先, 河流中的 TSS 主要源自河流冲刷侵蚀产生的颗粒物, 携带了大量的外源有机碳。其次, 大量的 TSS 造成水体浑浊, 遮挡太阳光, 减弱光合作用, 导致形成的水生光合产物(内源有机碳)减少。因此, 高 TSS 产生的这两种效应共同导致了河流中内源有机碳比例减少。以 YJ1 为例, 其 TSS 浓度较高, 但其内源有机碳比例为 63%, 低于其他大多数取样点。

但是, 这 63% 的内源有机碳比例同样表明, 即使在 TSS 浓度较高的环境中, 水生植物光合作用仍然可以生成大量的内源有机碳。如 XJ2 中 TSS 浓度是最高的, 但其内源有机碳比例却仍然高达 69%, 水生光合作用同样比较强烈。

在 TSS 浓度较低的情况下, 其与内源有机碳比例、水生藻类生物量之间均呈现出正相关, 体现为促进水生植物的生长繁殖(图 6)。具有这一现象的取样点包括: XJ3、LQJ1、LJ1、LJ2、GJ1、GJ2、BJ 和 DJ。Mahler 等^[31]的研究认为, 少量的 TSS 可为水生植物生长繁殖提供一定的空间和附着物质, 增加水生藻类生物量。因此, TSS 较低时, 水体中的水生植物生长趋向于促进生长, 而在 TSS 较高时, 水体中的水生植物生长趋向于抑制生长(图 6)。因此, TSS 对水生植物光合作用的影响需要基于水流冲刷和水生光合作用两个方面共同研究考虑。同样地, 季节对比也反映出 TSS 浓度对水生植物生长以及河流中内、外源有机碳比例的影响。雨季因降水增多, 河流对沿岸的冲刷作用增强, TSS 浓度高于旱季, 导致的遮挡太阳光以及冲刷物质输入, 两者分别降低水生生物作用产生的内源有机碳以及增加了外源有机碳, 使得内源有机碳比例降低。

3.4 应用

通过上述讨论可知, 珠江流域中内源有机碳占 TOC 比例较高。较之传统碳汇通量计算方法而言^[10], Liu & Dreybrodt^[32]提出的新方法基于水-岩(土)-气-生相互作用, 将内源有机碳汇计算在内, 得出较为准确的风化碳汇通量。以西江流域为例, 其年径流量 Q 为 $2.3 \times 10^{11} \text{ m}^3/\text{a}$, 年平均 DIC 浓度为 19.35 mg/L , 年平均 TOC 浓度为 9.28 mg/L ^[33], 以

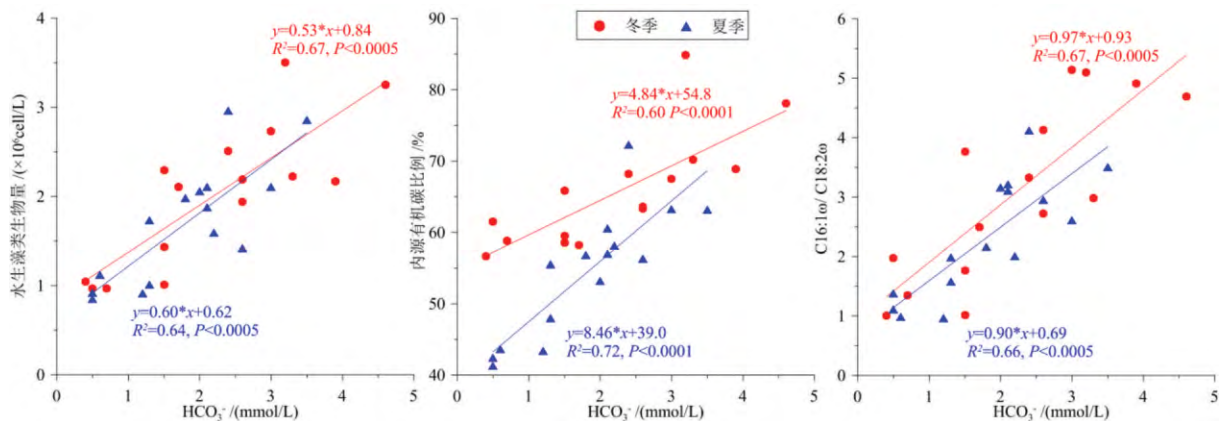


图 5 水生藻类生物量、内源有机碳比例、C16:1 ω /C18:2 ω 与 HCO_3^- 之间的相关性

Fig.5 Relationship between biomass, Auto%, or lipid biomarker (C16:1 ω /C18:2 ω) indices and HCO_3^-

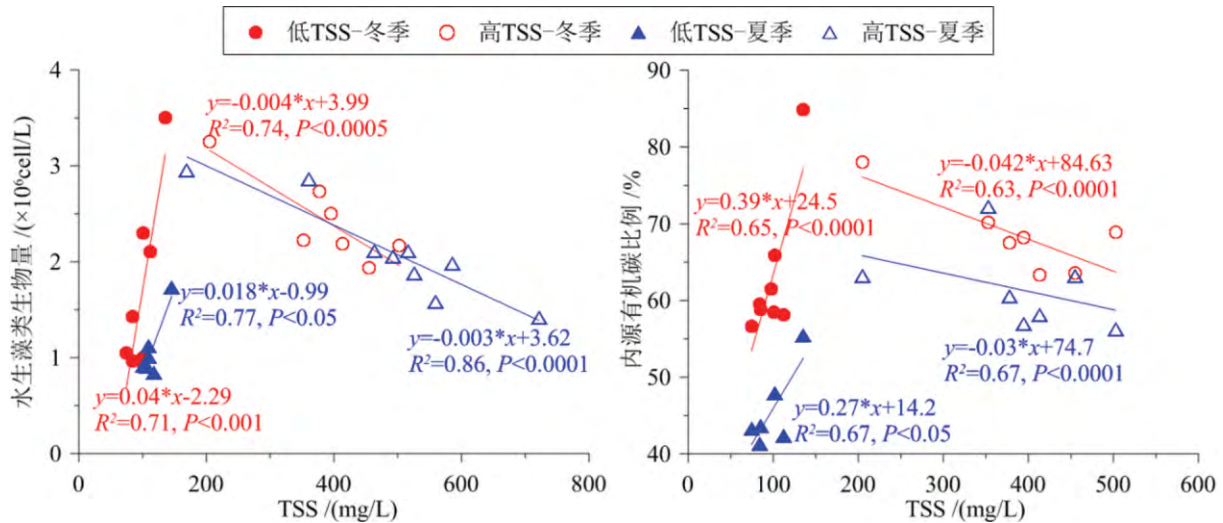


图6 水生植物生长活性(水生藻类生物量和内源有机碳比例)与水体总悬浮固体(TSS)浓度的关系

Fig.6 Relationship between phytoplankton activity (biomass or Auto%) and TSS

本文获得的年平均内源有机碳比例(Auto%)为(65%+54%)/2=59.5%计,则传统碳汇通量 $CSF = Q \times DIC / 2 = 2.23 \times 10^6 \text{ t/a}$,而新方法计算的碳汇通量 $CSF = Q \times (DIC / 2 + TOC \times \text{Auto}\%) = 3.50 \times 10^6 \text{ t/a}$,比传统方法计算值高出57%,说明传统方法显著低估了岩石风化碳汇的通量,因此,内源有机碳对岩石风化碳汇的贡献不容忽视。

4 结论

1) 珠江流域水体中冬季和夏季内源有机碳占总有机碳比例的平均值分别为65%和54%,表明了其中的水生植物光合作用导致的初级生产力比较强烈;

2) 内源有机碳比例和水生藻类生物量与 DIC

浓度呈现出显著的正相关关系,表明 DIC 对水生植物光合作用具有施肥效应;

3) 雨季因降雨稀释 DIC 浓度和冲刷外源有机质,对水生植物的施肥效应减弱,生成的内源有机质减少,携带的外源有机质增加,导致内源比例减少;

4) 高 TSS 可以遮挡水体表层的太阳光,进而减弱水生光合作用强度,降低内源有机碳的形成;在 TSS 浓度比较低的情况下,其对水生植物生长繁殖的影响则体现在为其提供空间和营养物,从而增加水生藻类生物量以及内源有机碳比例;

5) 对于水生光合作用较强的河流,内源有机碳对岩石风化碳汇的贡献不容忽视。

参 考 文 献

- [1] De Montety V, Martin J B, Cohen M J, et al. Influence of diel biogeochemical cycles on carbonate equilibrium in a karst river[J]. Chemical Geology, 2011, 283(1): 31-43.
- [2] Nimick D A, Gammons C H, Parker S R. Diel biogeochemical processes and their effect on the aqueous chemistry of streams: A review[J]. Chemical Geology, 2011, 283(1): 3-17.
- [3] Yang R, Chen B, Liu H, Liu Z. Carbon sequestration and decreased CO_2 emission caused by terrestrial aquatic photosynthesis: insights from diurnal hydrochemical variations in an epikarst spring and two spring-fed ponds in different seasons[J]. Applied Geochemistry, 2015, 63(3): 248-260.
- [4] 刘再华,王海静. 一种由全球水循环产生的可能重要的 CO_2 汇[J]. 科学通报, 2007, 52(20): 2418-2422.
- [5] Liu Z, Dreybrodt W, Liu H. Atmospheric CO_2 sink: Silicate weathering or carbonate weathering? [J]. Applied Geochemistry, 2011, 26: S292-S294.
- [6] O'Reilly S S, Szpak M T, Flanagan P V, et al. Biomarkers reveal the effects of hydrography on the sources and fate of marine and terrestrial organic matter in the western Irish Sea[J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2014, 136: 157-171.

- [7] Waterson E J, Canuel E A. Sources of sedimentary organic matter in the Mississippi River and adjacent Gulf of Mexico as revealed by lipid biomarker and $\delta^{13}\text{C}$ TOC analyses [J]. *Organic Geochemistry*, 2008, 39(4): 422–439.
- [8] 陶贞, 高全洲, 姚冠荣. 增江流域河流颗粒有机碳的来源、含量变化及输出通量 [J]. *环境科学学报*, 2004, 24: 789–795.
- [9] Meybeck M. Riverine transport of atmospheric carbon: Sources, global typology and budget [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1993, 70, 443–463.
- [10] Gaillardet J, Dupre B, Louvat P, et al. Global silicate weathering and CO_2 consumption rates deduced from the chemistry of large rivers [J]. *Chemical Geology*, 1999, 159: 3–30.
- [11] Liu Z, Dreybrodt W, Wang H. A new direction in effective accounting for the atmospheric CO_2 budget: Considering the combined action of carbonate dissolution, the global water cycle and photosynthetic uptake of DIC by aquatic organisms [J]. *Earth-Science Reviews*, 2010, 99: 162–172.
- [12] Cloern J E, Canuel E A, Harris D. Stable carbon and nitrogen isotope composition of aquatic and terrestrial plants of the San Francisco Bay estuarine system [J]. *Limnology and oceanography*, 2002, 47(3): 713–729.
- [13] Bianchi T S, Canuel E A. Chemical biomarkers in aquatic ecosystems [M]. Princeton University Press, 2011.
- [14] Castañeda I S, Schouten S. A review of molecular organic proxies for examining modern and ancient lacustrine environments [J]. *Quaternary Science Reviews*, 2011, 30(21): 2851–2891.
- [15] Rontani J F, Volkman J K, Prahl F G, et al. Biotic and abiotic degradation of alkenones and implications for paleoproxy applications: a review [J]. *Organic Geochemistry*, 2013, 59: 95–113.
- [16] Leider A, Hinrichs K U, Schefuß E, et al. Distribution and stable isotopes of plant wax derived n-alkanes in lacustrine, fluvial and marine surface sediments along an Eastern Italian transect and their potential to reconstruct the hydrological cycle [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 117(5): 16–32.
- [17] Bendle J, Kawamura K, Yamazaki K, et al. Latitudinal distribution of terrestrial lipid biomarkers and n-alkane compound-specific stable carbon isotope ratios in the atmosphere over the western Pacific and Southern Ocean [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71(24): 5934–5955.
- [18] Meyers P A. Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: A summary of examples from the Laurentian Great Lakes [J]. *Organic Geochemistry*, 2003, 34(2): 261–289.
- [19] Bianchi T S, Rolff C, Widbom B, et al. Phytoplankton pigments in Baltic Sea seston and sediments: Seasonal variability, fluxes, and transformations [J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2002, 55(3): 369–383.
- [20] De Deyn G B, Cornelissen J H C, Bardgett R D. Plant functional traits and soil carbon sequestration in contrasting biomes [J]. *Ecology Letters*, 2008, 11(5): 516–531.
- [21] Rontani J F. Photooxidative and autoxidative degradation of lipid components during the senescence of phototrophic organisms [M]. *Phytochemistry Research Progress*. Nova Science Publishers New York, 2008: 115–154.
- [22] Volkman J K, Revill A T, Holdsworth D G, et al. Organic matter sources in an enclosed coastal inlet assessed using lipid biomarkers and stable isotopes [J]. *Organic Geochemistry*, 2008, 39(6): 689–710.
- [23] Wigley T. WATSPEC: A computer program for determining the equilibrium speciation of aqueous solutions [J]. *Br. Geomorphol Res. Group Tech. Bull.*, 1977, 20, 1–48.
- [24] Mortillaro J M, Abril G, Moreira-Turcq P, et al. Fatty acid and stable isotope ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$) signatures of particulate organic matter in the lower Amazon River: seasonal contrasts and connectivity between floodplain lakes and the mainstem [J]. *Organic Geochemistry*, 2011, 42, 1159–1168.
- [25] 中华人民共和国环境保护部. 水和废水监测分析方法 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [26] Viso A C, Marty J C. Fatty acids from 28 marine microalgae [J]. *Phytochemistry*, 1993, 34, 1521–1533.
- [27] Li W, Dagaut J, Salot A. The application of sterol biomarkers to the study of the sources of particulate organic matter in the Solo River system and Serayu River, Java, Indonesia [J]. *Biogeochemistry*, 1995, 31, 139–154.
- [28] Bianchi T S. *Biogeochemistry of estuaries* [M]. Oxford University Press, New York, 2007.
- [29] Meyers P A. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes [J]. *Organic Geochemistry*, 1997, 27, 213–250.
- [30] Zheng B, Zhou J, Liu L, et al. The reference condition for Eutrophication Indicator in the Yangtze River Estuary and adjacent waters response variables [J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2013, 33, 2780–2789.
- [31] Mahler B J, Personne J C, Lods G F, et al. Transport of free and particulate-associated bacteria in karst [J]. *Journal of Hydrology*, 2000, 238, 179–193.
- [32] Liu Z, Dreybrodt W. Significance of the carbon sink produced by H_2O -carbonate- CO_2 -aquatic phototroph interaction on land [J]. *Science Bulletin*, 2015, 60(2): 182–191.
- [33] 魏秀国, 沈承德, 李定强, 等. 珠江流域土壤中碳库的存量与通量 [J]. *生态环境学报*, 2004, 13(4): 670–673.

Organic Carbon Source Tracing and DIC Fertilization Effect in the Pearl River: Insights from Lipid Biomarker

YANG Mingxing^{1,2}, LIU Zaihua¹, SUN Hailong¹, YANG Rui¹, CHEN Bo^{1,3}

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang, 550081, China; 2. School of Resource and Environment Engineering, Guizhou Institute of Technology, Guiyang 550003, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The photosynthetic conversion of dissolved inorganic carbon(DIC) into organic carbon(OC) by aquatic phototrophs in rivers may serve as a potential carbon sink, especially in the carbonate rock areas. In this study, source-specific biomarkers, in association with chemical compositions and phytoplankton proxies in water samples collected during different seasons from the typical carbonate area, Pearl River, were analyzed to determine OC sources. Quantitative organic source assignments of water samples were conducted using lipid biomarkers(fatty acids, sterols, and n-alkanes). The percentage contributions of allochthonous and autochthonous sources were calculated to create a synopsis of the sources of organic material throughout the region. Finally, impacts of lithology and climate on the carbonate-related carbon sink were discussed based on the water-rock-soil-air-organism model. Results showed that: (1) Lipid biomarkers can be a useful tool in tracing organic sources. The calculated average autochthonous OC(based on fatty acids) in different seasons were approximately 65%(winter) and 54%(summer) of the total OC, indicating intense in-river primary productivity in the Pearl River; (2) Autochthonous organic sources were positively correlated with DIC concentrations, which could be a DIC fertilization effect. This phenomenon is also shown by the growth of phytoplankton, which demonstrated a coupled process that consumed DIC source for their bloom and produced specific lipid organic sources; (3) During the wet(summer) season, increasing rain water diluted the concentration of DIC and caused intense flushing of allochthonous sources, which decreased the autochthonous OC by weakening the fertilization effect on the photosynthesis process and increased allochthonous sources and hence leading a lower autochthonous ratio; (4) High TSS on the water surface blocked sunlight and then reduced the production of phytoplankton. However, low TSS concentration apparently promoted photosynthesis activity by offering nutrients and growth room.

Key words: lipid biomarker; autochthonous carbon source; carbonate weathering; DIC fertilization effect; Pearl River