



东海陆架海水和沉积物中藻类生物标志物的分布特征与比较

王婷男, 贺娟, 贾佳源, 贾国东, 陈岭娣, 李丽

Characteristics and comparison of algal biomarkers in seawater and sediments of the East China Sea shelf

WANG Tingnan, HE Juan, JIA Jiayuan, JIA Guodong, CHEN Lingdi, and LI Li

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16562/j.cnki.0256-1492.2023040601>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

中国东部陆架海锋面的时空变化及其对细颗粒沉积物输运和沉积的影响

Temporal and spatial variations of oceanic fronts and their impact on transportation and deposition of fine-grained sediments in the East China Shelf Seas

海洋地质与第四纪地质. 2020, 40(3): 25–42

东海外陆架–陆坡–冲绳海槽不同沉积单元底质沉积物成因及物源分析

Origin and provenance of the surficial sediments in the subenvironments of the East China Sea

海洋地质与第四纪地质. 2018, 38(4): 21–31

东海陆架盆地西部坳陷带中生界残留盆地分布特征与勘探潜力

Distribution of residual Mesozoic basins and their exploration potential in the western depression zone of East China Sea Shelf Basin

海洋地质与第四纪地质. 2019, 39(6): 41–51

东海陆架盆地南部生长断层活动特征

Research on characteristics of growth faults in the southern East China Sea Shelf Basin

海洋地质与第四纪地质. 2019, 39(1): 100–112

CT扫描方法在东海泥质沉积物孔隙度分析中的应用与对比

Application of X-ray computed tomography to porosity analysis of the along-shelf clinoform deposit in the East China Sea

海洋地质与第四纪地质. 2018, 38(2): 198–207

东海陆架南部邻近陆域晚三叠世–早侏罗世沉积古环境分析

Paleo-environment of the Late Triassic–Early Jurassic in the land area next to the southern East China Sea Shelf

海洋地质与第四纪地质. 2019, 39(6): 81–92



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

王婷男, 贺娟, 贾佳源, 等. 东海陆架海水和沉积物中藻类生物标志物的分布特征与比较 [J]. 海洋地质与第四纪地质, 2023, 43(6): 86-102.
WANG Tingnan, HE Juan, JIA Jiayuan, et al. Characteristics and comparison of algal biomarkers in seawater and sediments of the East China Sea shelf[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2023, 43(6): 86-102.

东海陆架海水和沉积物中藻类生物标志物的分布特征与比较

王婷男, 贺娟, 贾佳源, 贾国东, 陈岭娣, 李丽

同济大学海洋与地球科学学院, 海洋地质国家重点实验室, 上海 200092

摘要:对东海内陆架杭州湾附近的季节性水体悬浮颗粒物和表层沉积物中的主要藻类生物标志物进行分析, 如菜籽甾醇、甲藻甾醇和长链烯酮, 分别对应于硅藻、甲藻和定鞭藻, 分析探讨水体颗粒物和沉积物中藻类生物标志物的分布特征及控制因素。研究结果显示, 东海内陆架表层沉积物中藻类生物标志物空间分布特征明显, 由杭州湾近岸向海, 含量随水深增加而增加; 颗粒物中生物标志物含量的季节变化突出, 夏季样品的含量最高。生物标志物的时空变化主要受控于藻类生产力的变化。由于营养盐丰富, 高初级生产力主要分布在远离河口的冲淡水 and 外海海流交汇的水域; 夏季由于长江冲淡水携带营养盐影响扩大, 近岸浮游植物生产力最高。此外, 结果还显示表层沉积物与颗粒物中优势甾醇有显著差异, 颗粒物中菜籽甾醇占优势, 而表层沉积物中甲藻甾醇占比更大。除了通常解释的颗粒物中有机质主要反映局部地点的瞬时性, 而表层沉积物中有机质反映更广大区域的多年平均性, 我们认为沉积物中可能发生的菜籽甾醇后期氢化作用改造有巨大影响, 导致沉积物中菜籽甾醇含量相对甲藻甾醇大量降低。本研究结果强调沉积物中生物标志物沉积历史的复杂性, 理解表层沉积物中生物标志物的相对变化对于沉积记录中生物标志物的准确解读具有重要意义。

关键词: 水体悬浮颗粒物; 表层沉积物; 菜籽甾醇; 甲藻甾醇; 菜籽甾烷醇; 东海陆架

中图分类号: P736

文献标识码: A

DOI: 10.16562/j.cnki.0256-1492.2023040601

Characteristics and comparison of algal biomarkers in seawater and sediments of the East China Sea shelf

WANG Tingnan, HE Juan, JIA Jiayuan, JIA Guodong, CHEN Lingdi, LI Li

State Key Laboratory of Marine Geology, School of Ocean and Earth Sciences, Tongji University, Shanghai 200092, China

Abstract: Major algal biomarkers brassicasterol, dinosterol, and long-chain alkenones, representing diatoms, dinoflagellates, and haptophytes, respectively, were analyzed in seasonal suspended particles and surface sediments near Hangzhou Bay in the inland shelf of the East China Sea. The distribution characteristics and controlling factors of algal biomarkers in particles and sediments were studied. Results show that the spatial distribution characteristics of algal biomarkers in the surface sediments of the East China Sea inland shelf are obvious, and the abundances of algal biomarkers increase with the increase of water depth. The seasonal variation of algal biomarkers in particles is prominent, and the highest abundance in summer samples. Consistent with the results of previous studies, the temporal and spatial changes of biomarkers are mainly controlled by the changes of algae productivity. Due to the abundance of nutrients, high primary productivity is mainly distributed in the waters where the dilute water away from estuaries meets offshore currents. In summer, the coastal phytoplankton productivity is the highest due to the increased influence of nutrients carried by the diluted water of the Yangtze River. In addition, our results show a significant difference between the dominant sterols in surface sediments and particles. Brassicasterols dominate in particles, while dinosterols dominate in surface sediments. In addition to the common knowledge that the organic matter in particles mainly reflects the transient nature of local sites and in the surface sediment reflects the multi-year average of a wider area, we believed that the possible late hydrogenation of brassicasterol in sediments has a significant effect, leading to a significant decrease in brassicasterol abundances relative to dinosterol in the sediments. This study emphasized the complexity of sedimentary history of biomarkers in sediments. It is important to understand the relative changes of biomarkers in surface sediments for accurate interpretation of biomarkers in sedimentary records.

资助项目:国家自然科学基金面上项目“长江口外藻类生物标志化合物氢同位素与海洋盐度关系的研究”(41776049), “南海北部叶绿素氮同位素研究及古海洋学意义”(42276069); 国家自然科学基金重点项目“南海浮游生态系统对上新世暖期气候的响应及其机制研究”(42030504)

作者简介: 王婷男(1999—), 女, 硕士研究生, 主要从事有机地球化学研究, E-mail: 2131612@tongji.edu.cn

通讯作者: 贺娟(1980—), 女, 副教授, 主要从事有机地球化学研究, E-mail: hj08@tongji.edu.cn

收稿日期:2023-04-06; **改回日期:**2023-07-18. 文凤英编辑

Key words: water suspended particles; surface sediments; brassicasterol; dinosterol; brassicatanol; East China Sea shelf

海洋浮游植物个体虽小, 但分布广泛, 数量众多, 生长周期快, 是全球重要的初级生产力贡献者。它们对环境变化敏感, 是良好的环境气候变化研究材料^[1]。边缘海虽然占全球海域面积较小, 却是重要的海洋和陆地来源有机碳的埋藏中心, 对海洋生物泵、全球海洋储碳、海洋在地球系统气候调节中的作用都有重要影响^[2-3]。

东海是北太平洋西部最大的边缘海之一, 陆架宽阔, 是有大河淡水输入的典型河海混合区域。水文和物理条件多样, 浮游藻类分布广泛, 海洋初级生产力高^[4-6]。受陆架和开阔海洋相互作用的影响, 东海区域浮游植物生物量和群落结构在季节和空间上都有很大的变化, 为定性定量研究不同浮游植物类群与环境因子的关联和响应提供了理想环境^[4-5,7-12]。东海陆架区域受河流和上升流输入的高营养物质影响, 浮游植物生产力高且季节性变化明显, 夏季生产力较高^[5,8,11-13]。如 1997—1998 年夏季平均初级生产力约为其他季节的 3 倍^[8], 夏季表层叶绿素 a 浓度最高^[13]。大陆架外受台湾暖流和黑潮的影响大, 营养盐浓度虽然随季节变化, 但初级生产力较低, 且季节变化相对不显著^[8,14]。浮游植物分布整体呈现以水团为主, 在陆架和海洋水域分别有高丰度的硅藻、甲藻和定鞭藻^[15-17]。高生物量和高初级生产力主要分布在远离河口的冲淡水 and 外海海流交汇的水域^[4-5,8,11,14-15]。在长江口及其邻近海域, 已应用多种手段定性定量地探讨浮游植物群落的组成和分布, 显示其变化的复杂性, 包括拖网和显微镜镜下鉴定^[4,18-21]、叶绿素 a^[5,8,11,22]、遥感^[5,10-12]、色素^[7,9]、分子微生物分析^[23-25] 和模拟^[14,21,26]。

脂质生物标志物由于其来源特异性、分布广泛性和保存稳定性, 为研究过去和现在地球生态系统提供了强有力的方法^[27-28]。现代海洋环境中的生物标志物研究不仅为古环境重建应用提供数据支持, 而且为阐明海源有机质在边缘海的生成、空间分布、埋藏过程及驱动机制提供不同视角的见解。东海区域已开展多项水体悬浮颗粒物(后简称颗粒物)和表层沉积物中的生物标志物研究^[15,29-36], 证明将脂质生物标志物作为半定量方法反映浮游植物的生产力(或生物量)和群落组成的适用性^[15,35-36]。区域内表层沉积物和颗粒物中的藻类生物标志物(后简称藻类生标)主要为菜籽甾醇、甲藻甾醇和烯酮, 且藻类生标含量也具有明显的时空变化^[30-32,34,36]。与烯酮相比, 菜籽甾醇和甲藻甾醇在近岸的含量优势

明显。陆架区域整体由近岸向海方向含量增加^[30,32,34,36], 且夏季生物标志物含量高。与色素、遥感等其他观测资料相符^[15]。还有研究应用藻类生标重建地质历史上东海浮游植物生产力和群落结构变化^[37-38]。

但颗粒物和表层沉积物中脂质生物标志物的对比研究较少, 已有研究显示它们的生物标志物相对含量有较大变化^[29,32]。如 Jeng 和 Huh^[29] 在东海中陆架的工作显示颗粒物中菜籽甾醇含量最高, 其次是胆甾醇, 而沉积物中则相反。姜一晴等^[32] 对长江口及陆架区的样品分析显示, 颗粒物中菜籽甾醇含量高, 而沉积物中甲藻甾醇更有优势。沉积物中生物标志物的含量和相对比例变化是重建海洋古生产力和群落结构的基础, 因此现代水柱和表层沉积物中生物标志物的组成变化对分析沉积物数据以重建古海洋的研究有重要意义。在前人研究基础上, 本文选取杭州湾外东海内陆架(28.5°~32.5°N、122°~125°E)的季节性表层水体颗粒物和表层沉积物中的主要藻类生标进行分析, 对比颗粒物及沉积物中生物标志物的分布特点, 进一步了解东海浮游植物的时空变化规律和控制机制, 探讨颗粒物和沉积物中生物标志物含量差异的原因。

1 区域概况

东海是亚热带边缘海, 面积约为 $7.7 \times 10^5 \text{ km}^2$ 。陆架宽广, 占东海总面积的 2/3, 水深大部分在 200 m 以内, 在冲绳海槽水深可达 2 719 m。东海水文条件复杂, 具有高度的多样性和季节性变化。主要有三大流系——沿岸流、黑潮以及位于两者之间的陆架混合流(图 1a)。东海沿岸流主要包括长江口北部的黄海沿岸流(the Yellow Sea Coastal Current, YSCC)、长江冲淡水(Changjiang Diluted Water, CDW)和长江口南的浙闽沿岸流(Zhejiang-Fujian Coastal Current, ZFCC)。黑潮从源地流经台湾以东, 一部分进入台湾海峡成为台湾暖流(Taiwan Warm Current, TWC)的一部分, 其余的沿台湾东海岸进入东海, 沿东海大陆架外缘向东北方向流动^[39]。

由于河流径流、季风、海流和地形的相互作用, 东海的沉积系统非常复杂。按照表层沉积物粒度划分, 长江口及其邻近海域表层沉积物组成以黏土质粉砂、粉砂质砂和砂为主。长江口附近及南北沿岸, 粒径组成呈现明显的“南细、北粗, 近岸细、离岸粗”的分布特征, 长江口以北出现大片的粗颗粒

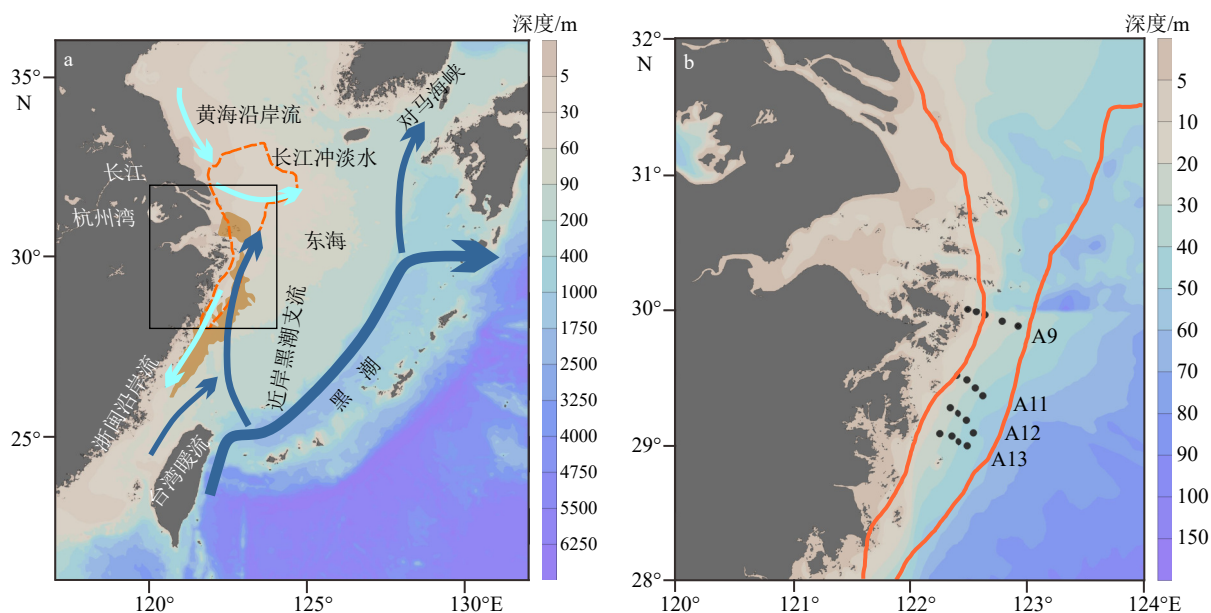


图 1 研究区域 (a) 和取样站位图 (b)

黑点为取样站位, 棕色轮廓区域为报道的长江口外缺氧区(据 Zhang 等^[40])。实心蓝色箭头指示区域海流, 包括黄海沿岸流(the Yellow Sea Coastal Current, YSCC)、长江冲淡水(Changjiang Diluted Water, CDW)、浙闽沿岸流(Zhe-Min Coastal Current, ZFCC)、黑潮(Kuroshio Current, KC)、台湾暖流(Taiwan Warm Current, TWC)和近岸黑潮支流(Nearshore Kuroshio Branch Current, NKBC)。

Fig.1 Study area (a) and sampling station (b)

The black spots are sampling stations, and the brown line confines the reported bottom hypoxia area near the Changjiang River estuary (according to Zhang et al^[40]). Solid blue arrows indicate regional currents, including: the Yellow Sea Coastal Current (YSCC), Changjiang Diluted Water (CDW), Zhe-Min Coastal Current (ZFCC), Kuroshio Current (KC), Taiwan Warm Current (TWC), and the Nearshore Kuroshio Branch Current (NKBC).

沉积, 长江口以南浙江近岸泥质区的表层沉积物粒度细。长江冲淡水携带的大部分陆源颗粒被季节性沿海海流输送到东海内陆架。复杂的水文动力学限制了跨陆架泥沙的输送, 河流沉积物主要沉积在包括长江口泥区、浙闽沿海泥区和济州岛西南泥区^[41-42]。

2 样品与分析

2.1 样品采集

选取杭州湾外东海内陆架泥质区(28.5°~32.5°N、122°~125°E)之间的海域作为研究区域, 搭载国家自然科学基金委共享航次“润江 1 号”或“浙渔科 2 号”科考船, 于 2019 年 3 月、7 月、10 月、2020 年 7 月和 10 月, 在浙闽沿岸泥质带区域采集季节性表层颗粒物和表层沉积物样品。站位水深范围为 16~53 m, 由北到南包括 A9、A11、A12、A13 四条梯度采样断面, 5 个航次采样点位置基本保持一致(图 1b, 表 1)。避开长江河口和高浊度区, 减少可能的陆源和再悬浮颗粒物的影响。表层沉积物使用箱式或抓斗采样器采集。取上层 0~5 cm 沉积物, 将样品装入干

净的自封袋中保存在-20℃ 冰箱中。表层颗粒物与表层沉积物采集的位置相对应, 使用有机玻璃过滤器从大体积水中过滤富集颗粒物。利用蠕动泵采集表层(0~5 m)约 200 L 水体, 用预先灼烧(450℃, 4 h)过和称重的玻璃纤维滤膜(Whatman GF/F, 0.7 μm 孔径, 142 mm 直径)收集颗粒物。过滤后的滤膜用铝箔纸包好放入冰箱冷冻保存(-20℃)。所有采集样品带回实验室进行处理和相关指标的分析测定。共采集表层沉积物样品 84 个, 颗粒物样品 81 个。

2.2 分析测试

样品前处理以及有机化合物的分析均在同济大学海洋地质国家重点实验室进行。简述如下: 将采集到的表层沉积物样品以及滤膜样品冷冻干燥。沉积物样品经研磨成粉末状, 海水滤膜样品剪碎后, 取适量置于聚四氟乙烯塑料(Teflon)瓶中, 加入适量甲醇/二氯甲烷(1:1, v/v)溶液和内标, 加盖旋紧之后涡旋震荡、超声, 取上清液倒入梨型瓶, 重复萃取将总抽提液蒸发浓缩得到总有机脂类。加入 6% 的氢氧化钾甲醇溶液进行碱水解, 70℃ 水浴 2 h 后, 用正己烷萃取中性组分, 过硅胶柱。分别用

表 1 采样站位信息

Table 1 Information of the sampling stations

年	断面	时间	3月		7月		10月	
		站位	经纬度	水深/m	经纬度	水深/m	经纬度	水深/m
2019	A9	A9-1	30°00.039'N、122°29.632'E	23	30°00.863'N、122°19.320'E	19	29°59.941'N、122°29.959'E	21
		A9-2	29°58.988'N、122°34.376'E	27	29°58.652'N、122°34.180'E	24	29°58.813'N、122°34.169'E	27
		A9-3	29°57.339'N、122°38.746'E	34	29°57.436'N、122°37.838'E	30	29°57.418'N、122°38.852'E	35
		A9-4	29°54.600'N、122°47.032'E	43	29°54.711'N、122°46.441'E	42	29°54.607'N、122°47.570'E	43
		A9-5	29°51.876'N、122°55.945'E	52	29°21.510'N、122°38.149'E	52	29°52.450'N、122°55.699'E	53
	A11	A11-1	29°31.197'N、122°23.903'E	21	29°38.651'N、122°24.338'E	20	29°30.644'N、122°24.402'E	22
		A11-2	29°28.644'N、122°29.658'E	31	29°28.527'N、122°29.774'E	31	29°28.603'N、122°29.576'E	30
		A11-3	29°25.042'N、122°33.742'E	43	29°24.792'N、122°33.791'E	42	29°25.010'N、122°33.792'E	41
		A11-4	29°21.510'N、122°38.149'E	49	29°21.458'N、122°38.093'E	50	29°21.614'N、122°37.628'E	46
	A12	A12-1	29°16.393'N、122°19.320'E	16	29°16.367'N、122°20.070'E	20	29°16.088'N、122°20.302'E	19
		A12-2	29°13.817'N、122°24.249'E	28	29°28.644'N、122°29.658'E	29	29°13.772'N、122°24.599'E	29
		A12-3	29°10.717'N、122°28.987'E	41	29°10.563'N、122°29.100'E	42	29°10.744'N、122°29.240'E	41
		A12-4	29°05.060'N、122°33.270'E	50	29°05.174'N、122°32.810'E	49	29°05.136'N、122°32.887'E	50
	A13	A13-1	29°04.268'N、122°15.399'E	24	29°04.823'N、122°16.119'E	22	29°04.746'N、122°15.036'E	23
		A13-2	29°03.758'N、122°20.100'E	32	29°03.238'N、122°21.191'E	32	29°03.584'N、122°21.192'E	33
		A13-3	29°00.193'N、122°25.169'E	42	29°00.254'N、122°25.440'E	43	29°01.223'N、122°24.913'E	42
		A13-4	28°59.351'N、122°29.906'E	49	28°59.661'N、122°30.100'E	50	28°59.497'N、122°29.689'E	50
2020	A9	A9-1			30°00.079'N、122°30.342'E	19.3	30°00.32'N、122°29.66'E	20
		A9-2			29°58.482'N、122°33.619'E	24.4	29°58.75'N、122°33.55'E	24
		A9-3			29°57.564'N、122°38.048'E	32.2	29°57.53'N、122°37.85'E	37
		A9-4			29°54.795'N、122°46.660'E	43.3	29°54.59'N、122°46.24'E	42
		A9-5			29°51.900'N、122°53.992'E	52.4	29°51.66'N、122°55.70'E	52
	A11	A11-1			29°29.474'N、122°23.860'E	17.5	29°31.19'N、122°24.26'E	21
		A11-2			29°27.339'N、122°29.468'E	28.5	29°28.93'N、122°29.19'E	29
		A11-3			29°25.140'N、122°33.531'E	39.2	29°25.07'N、122°33.50'E	41
		A11-4			29°24.109'N、122°38.866'E	48.1	29°22.88'N、122°38.59'E	49
	A12	A12-1			29°16.710'N、122°19.897'E	17.1	29°16.79'N、122°20.05'E	21
		A12-2			29°14.123'N、122°23.968'E	26.4	29°13.53'N、122°24.35'E	30
		A12-3			29°10.760'N、122°29.152'E	40.0	29°10.67'N、122°28.21'E	41
		A12-4			29°05.210'N、122°32.744'E	49.4	29°04.92'N、122°34.34'E	50
	A13	A13-1			29°04.731'N、122°15.401'E	23.9	29°04.71'N、122°16.05'E	23
		A13-2			29°03.600'N、122°20.770'E	33.2	29°03.35'N、122°21.22'E	32
		A13-3			29°00.604'N、122°24.737'E	41.7	29°01.13'N、122°25.21'E	41
		A13-4			29°00.850'N、122°29.793'E	48.6	28°59.82'N、122°30.33'E	49

正己烷、二氯甲烷/甲醇(95 : 5, v/v)溶液洗脱,得到含烷烃类非极性组分和包含醇、酮等极性组分。醇类组分 BSTFA 衍生化后上机测试分析。

检测使用 Thermo TSQ 8000 Evo 三重四级杆气质联用仪。色谱条件: 配备有 TG-5MS 毛细色谱柱(60 m×0.32 mm×0.25 μm), 采用无分流方式进样, 载气为氦气, 流速为 1.2 mL/min。进样口温度为 270℃, 检测器温度为 300℃。升温程序为初始温度 50℃ 并保持 2 min, 先以 20℃/min 升温至 200℃, 再以 3℃/min 升温至 235℃ 并保持 5 min, 再以 3℃/min 升温至 260℃ 保持 3 min, 以 2℃/min 升温至 280℃ 保持 3 min, 以 2℃/min 升温至 290℃ 保持 3 min, 最后以 2℃/min 升温至 315℃ 并保持 5 min。通过将目标化合物与内标的出峰面积对比, 对全部样品进行定量分析。质谱条件: 扫描模式为全扫描(Full Scan), 离子源为 EI 源, 离子源温度为 300℃, 扫描范围: m/z 50~600 amu。

3 结果

研究区域内, 表层沉积物和颗粒物中检测出的醇类包括植醇、直链醇和甾醇。检测到的甾醇包括胆甾醇、胆甾烷醇、菜籽甾醇、菜籽甾烷醇、菜油甾醇、谷甾醇和甲藻甾醇等(图 2)。本次研究结合生物标志物含量和研究目的以样品中相对含量较高, 且来源相对单一的菜籽甾醇、甲藻甾醇和长链烯酮作为主要研究的生物标志物, 分别作为硅藻、甲藻和定鞭藻的替代性指标, 胆甾醇作为浮游动物的总指标^[36,38,43]。

3.1 表层沉积物中藻类生标甾醇的含量及分布

3.1.1 季节性变化

样品中三类海洋藻类生标的含量变化范围大

且有明显的季节变化。其中长链烯酮虽然在多数站位的表层沉积物中检测出来, 但含量较低, 总含量的平均值范围为 12.7~22.2 ng/g。2019 年沉积物样品中长链烯酮在春季含量最高(22.2 ng/g), 其次是秋季(14.1 ng/g)、夏季(13.0 ng/g); 2020 年秋季含量为 18.7 ng/g, 夏季 12.7 ng/g。而菜籽甾醇和甲藻甾醇都是夏季含量最高(表 2)。2019 年样品中, 菜籽甾醇夏、春和秋季样品含量依次降低, 均值分别为 575、429 和 278 ng/g; 甲藻甾醇依次为 828、708 和 322 ng/g。2020 年样品中菜籽甾醇夏、秋季含量均值分别为 488 和 420 ng/g, 甲藻甾醇为 1016 和 980 ng/g。浮游动物整体指标的胆甾醇也是夏季含量最高, 2019 年夏、春和秋季分别为 942、581 和 363 ng/g; 2020 年夏、秋分别为 819 和 704 ng/g。

3.1.2 空间分布变化

表层沉积物中的藻类生标含量在区域空间尺度上分布较一致, 总体上呈现西低东高, 杭州湾附近的近岸低, 向外海方向高。以长链烯酮最为显著, 含量最高值出现在 A12 和 A13 断面的东南端(图 3)。菜籽甾醇和甲藻甾醇的含量在 A9 断面上最低, A11、A12 和 A13 断面上含量相对较高, 且由岸向海随海水深度增加, 藻类生标含量增加。

3.2 水体颗粒物中藻类生标甾醇的含量及分布

3.2.1 季节性变化

颗粒物样品中大部分没有检测出长链烯酮, 菜籽甾醇和甲藻甾醇含量较高且变化范围大。藻类生标含量季节变化明显, 夏季含量最高, 秋季次之, 春季最低(表 2)。2019 年菜籽甾醇在夏、秋和春季样品中的含量均值分别为 134、47 和 12 ng/L; 甲藻甾醇为 41、9 和 1 ng/L。2020 年样品中菜籽甾醇夏、秋季含量分别为 247 和 228 ng/L; 甲藻甾醇为 10 和 7 ng/L。胆甾醇 2019 年夏、秋和春季含量均

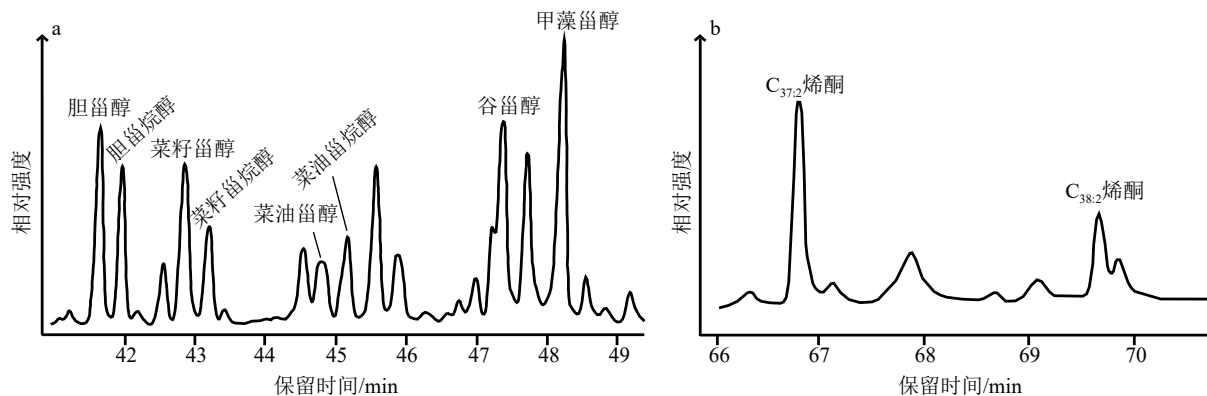


图 2 样品中甾醇 (a) 和烯酮 (b) 的色谱图

Fig.2 Chromatogram of sterols (a) and alkenones (b) in the samples

表 2 表层沉积物和悬浮颗粒物中不同季节主要生物标志化合物的含量变化范围及平均值

Table 2 Range and average abundances of biomarkers in surface sediments and suspended particles of different seasons

时间		表层沉积物/(ng/g)				悬浮颗粒物/(ng/L)			
		菜籽甾醇	甲藻甾醇	烯酮	胆甾醇	菜籽甾醇	甲藻甾醇	烯酮	胆甾醇
2019-03	范围	124.5~854.0	163.0~1378.4	0~60.9	297.6~1244.4	0.7~34.2	0.2~2.5	ND	2.4~95.8
	均值	429.1	707.7	22.2	580.8	11.8	0.9		24.4
2019-07	范围	155.8~873.8	240.0~1653.5	0~82.8	286.9~1448.3	25.5~271.4	3.7~84.9	ND	35.1~334.5
	均值	574.7	827.8	13.0	942.1	133.8	40.8		155.6
2019-10	范围	142.8~623.2	138.0~914.2	5.6~34.1	178.1~816.3	13.8~103.1	1.8~30.8	ND	24.7~167.1
	均值	278.3	322.4	14.1	362.6	47.1	8.6		64.3
2020-07	范围	252.9~1007.7	324.7~2290.7	0~23.2	374.3~1508.2	73.5~557.0	3.4~18.5	ND	45.2~623.5
	均值	487.6	1016.2	12.7	819.4	247.0	9.6		180.9
2020-10	范围	55.3~803.1	179.8~1805.6	10.3~32.2	116.1~1263.5	78.7~510.4	3.8~13.2	ND	52.7~703.4
	均值	420.3	980.3	18.7	703.5	228.2	7.1		179.6

注: ND为低于检测限。

值分别为 156、64 和 24 ng/L; 2020 年夏、秋分别为 181 和 180 ng/L。

3.2.2 空间分布变化

颗粒物中藻类生标的空间分布特征不明显。不同藻类生标的空间分布不同,同一藻类生标在不同季节的空间分布也有差异。但夏季样品中菜籽甾醇和甲藻甾醇含量有明显的由岸向海,随海水深度变深而增加的特征,且 A12、A13 断面含量高。但秋季和春季颗粒物样品的规律性降低。相对于沉积物,出现不规则的含量高值站点。如 2019 年秋季样品中,菜籽甾醇在 A11-3、A13-3 站点含量高,甲藻甾醇在 A11-3 站点含量高。春季样品中,菜籽甾醇在 A9-3、A11-4 和 A12-3 站点含量高,甲藻甾醇在 A12-3 站点含量高。2020 年秋季样品中,甲藻甾醇在 A9-1 站点含量高,菜籽甾醇在 A11-3 站点含量高(图 4)。

4 讨论

生物标志物在长江口和东海陆架已有较深入的研究和应用^[15,29-32,34-36,38],认识相对成熟。之前的研究已证明生物标志物的含量可以反映其对应浮游植物生物量的变化,它们的相对百分含量也可以衡量各浮游植物对总生产力贡献的大小,从而反映浮游植物及其群落结构的变化^[15,35-36]。多项研究表明东海浮游植物生物量和群落结构在季节和空间上都有很大的变化^[5,7-8,10,15,20]。我们的分析结果基本与

前人结果一致,同时也有新的认识,以下展开讨论。

4.1 生物标志物指示的海洋藻类分布的时、空变化

2019 和 2020 年样品的分析结果都显示,颗粒物和沉积物样品中菜籽甾醇和甲藻甾醇的含量占优势。烯酮与两种甾醇的差异明显,含量最低。烯酮在很多站位的颗粒物中甚至检测不到,在表层沉积物中三类藻类生标之和的占比<3%。整体来看,表层沉积物中藻类生标含量的空间分布特征明显,A9 断面上含量低,A11、A12 和 A13 断面上含量相对较高,且由岸向海随海水深度增加,藻类生标含量增加。沉积物中菜籽甾醇和甲藻甾醇含量的空间分布特征更为相似,烯酮在外海更占优势。颗粒物中藻类生标含量的季节变化明显,菜籽甾醇和甲藻甾醇的含量都是夏季最高(表 2,图 3、4)。

研究区域内表层沉积物和颗粒物中藻类生标含量的时空变化与前人的结果一致,如菜籽甾醇和甲藻甾醇的含量优势与区域内已有的颗粒物和表层沉积物中的分析结果一致^[15,29-32,34-36,44]。与硅藻、甲藻相比,定鞭藻在高盐度、低营养盐的环境下有竞争优势,对应呈现由海岸到陆架,烯酮含量随盐度增大而增加^[36]。在低盐度、高营养盐的长江口附近海域硅藻和甲藻生长占优势,这与现代浮游植物的种属鉴定分析、水体色素、卫星资料和测量数据资料均相符^[4-5,9,16-21]。如细胞计数显示硅藻和甲藻分别占总浮游植物种属的 59.1% 和 35.0%^[18],多年平均数据显示硅藻约占表层总叶绿素 a 的 52%(25°~

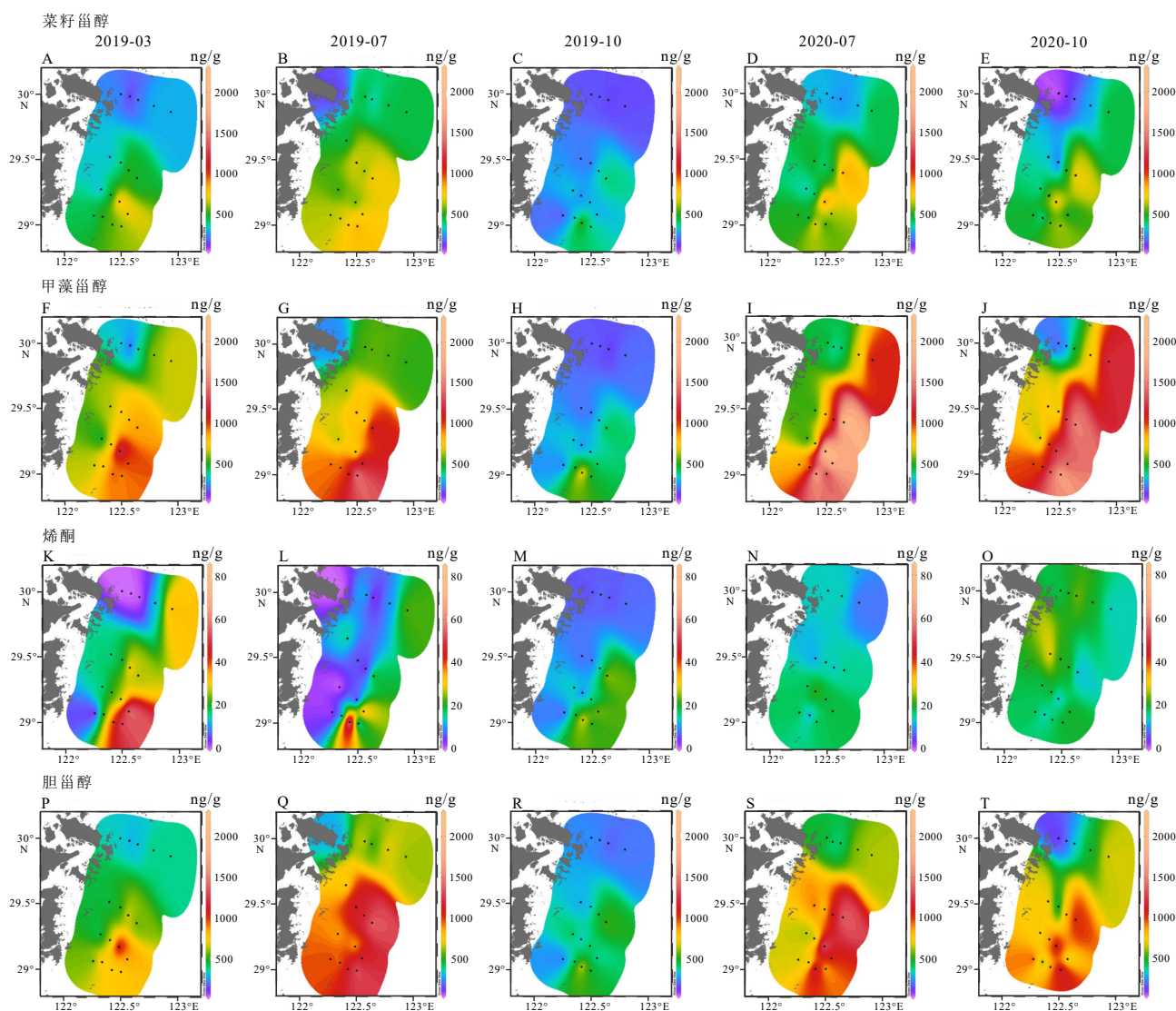


图3 表层沉积物中生物标志物的平面分布

分别为2019年3月、7月和10月,2020年7月和10月5个时间的4种生物标志物含量。A-E: 菜籽甾醇, F-J: 甲藻甾醇, K-O: 烯酮, P-T: 胆甾醇。

Fig.3 Distribution of biomarkers in the surface sediments

Abundances of four biomarkers in March, July, and October in 2019, and July and October in 2020, separately. A-E: brassicasterol, F-J: dinosterol, K-O: alkenone, and P-T: cholesterol.

32°N、122°~123.5°E)^[5],而且我们的研究区域离岸较近,产烯酮的定鞭藻种属(*Emiliania huxleyi*和*Gephyrocapsa oceanica*)很低,*Phaeocystis*和*Chrysochromulina*等定鞭藻种属占比高^[23],因此研究区域内烯酮含量很低。

藻类分布与海水温度、盐度、浊度、水动力和营养盐等密切相关,其中营养盐浓度和结构对东海表层水体中浮游植物生物量的时空变化起着重要的调节作用^[4-6,14-15,21-22,26]。研究区域不仅可能受长江冲淡水输入影响,而且沿岸上升流还会将由南向北流动的黑潮次表层水和台湾暖流营养盐带到表层补给,充足的营养盐有利于浮游植物生长,且泥沙

相对少,透光性较好,因而颗粒悬浮物中生物标志物含量高^[15,21,36,45-47]。较高的原位海洋有机质生成、浅水和高沉积速率,再加上内陆架沉积物粒径较小,比表面积大,沉降过程中易吸附较多的有机物,且细粒泥质更有利于有机质的存储,这些因素的共同作用,使得长江口上升流区和浙闽沿海细粒沉积带表层沉积物中脂质生物标志物含量较高^[15,32,34,36,42,47-50],形成整体上沉积物中生物标志物含量由近岸向海,随海水深度而增加的空间分布模式。

多项研究都表明东海浮游植物生产力在夏季高^[4-5,8-9,15],如3种脂类生物标志物在夏季的平均浓度是春季的3~61倍^[15]。夏季的高生产力通常用长

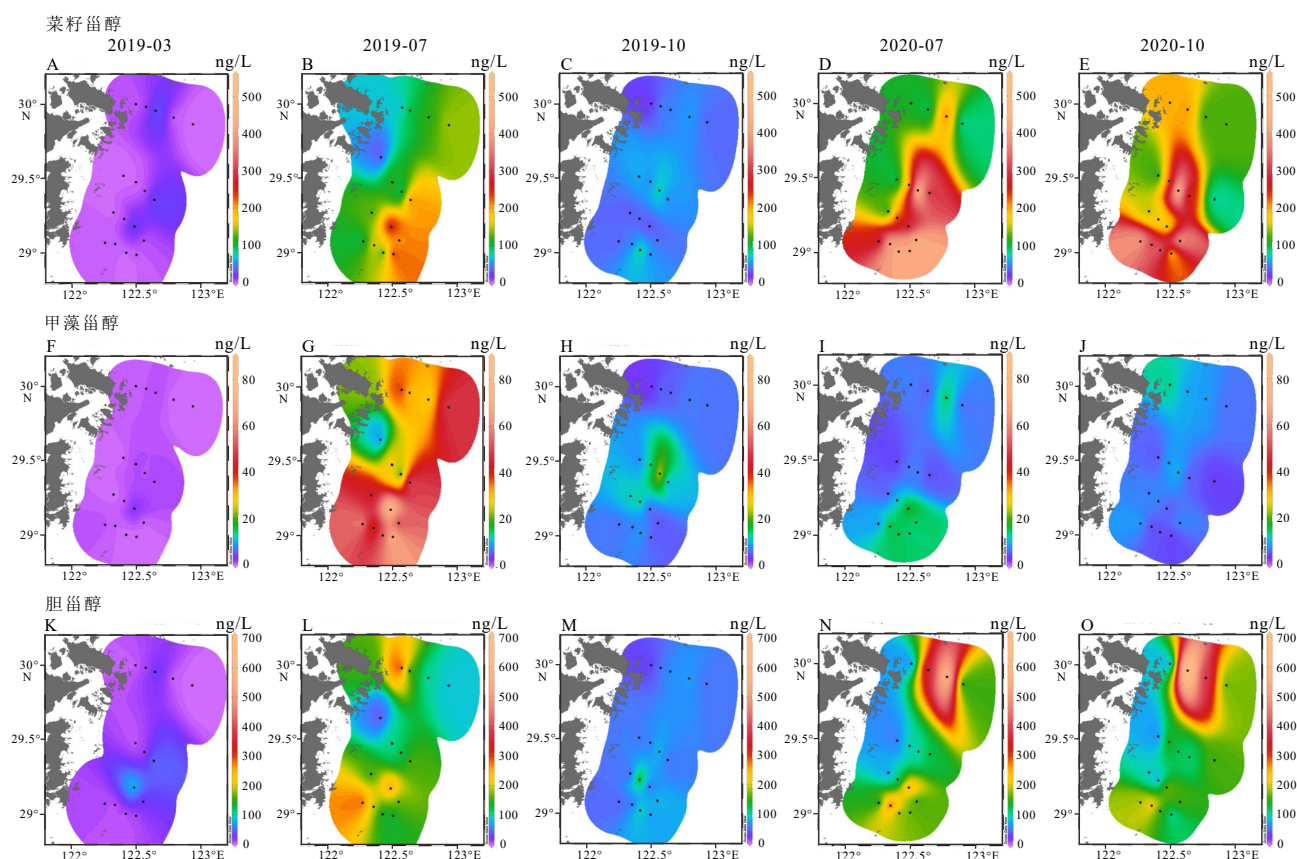


图 4 表层颗粒物中生物标志物的平面分布

分别为 2019 年 3 月、7 月和 10 月, 2020 年 7 月和 10 月 5 个时间的 3 种生物标志物含量。A-E: 菜籽甾醇, F-J: 甲藻甾醇, K-O: 胆甾醇。

Fig.4 Distribution of biomarkers in surface particles

Abundances of three biomarkers in March, July and October in 2019, and July and October in 2020, separately. A-E: brassicasterol, F-J: dinosterol, and K-O: cholesterol.

江冲淡水输入大量的营养盐来解释。夏季长江流量增大, 长江冲淡水的影响甚至延伸到中大陆架和外大陆架^[10,20-21,51]。相较于黑潮水, 长江水体相对更富集 NO_3^- , 具有较高的 N/P 值^[4,21,26]。夏季颗粒物样品中菜籽甾醇的比例比春、秋季低(表 3), 也可能说明虽然总营养盐的增加刺激了初级生产, 但区域内长江冲淡水的影响大, 较高的 N/P 使硅藻的优势相对受到抑制。

4.2 颗粒物和沉积物中生物标志物相对含量的差异

表层沉积物中的甾醇空间分布模式总体一致, 近岸含量低, 含量高值区主要在研究区东南部。颗粒物中除夏季样品外甾醇含量高值区分布不规律, 部分高值站点与沉积物中的高值区并不完全重合。如颗粒物 2019 年秋季甲藻甾醇在 A11-3 站点和 2020 年秋季菜籽甾醇在 A9-1 站点的含量高值, 并未反映在沉积物中(图 3、4)。已有研究显示东海颗粒物与沉积物中藻类生标分布特征并不完全

一致^[29,32,36,44,52]。如颗粒物中河口区的海洋脂类生物标志物含量较高, 表层沉积物中泥质区的海洋脂类生物标志物含量较高^[36]。杭州湾以南, 菜籽甾醇和甲藻甾醇在颗粒物和沉积物中的高值区均位于闽浙近岸, 只是高值区中心不重合。在杭州湾以北, 两种甾醇的分布趋势几乎无法对应^[32]。藻类生标从表层产生到埋藏在沉积物这一过程中受到侧向搬运、有机质降解等诸如因素影响(见下文 4.2.2 中讨论)^[29,32,36]。这里我们特别关注颗粒物和沉积物中藻类生标的相对含量, 即单类藻类生标含量的百分比, 或生物标志物的相对比例差异。为消除生物标志物的细胞产量、侧向搬运、降解和早期成岩作用等因素的复杂作用, 生物标志物重建海洋藻类生产力和群落结构方面的应用时通常基于一个假设: 生物标志物的生产比率(如生物标志物/生物细胞比值)保持相对恒定, 即忽略不同温度、养分、光照等环境条件对生物标志物生产率的影响; 其次, 生产和沉积后的降解成岩等作用对各类生物标志物的

表 3 表层沉积物和颗粒物中生物标志物的相对含量和比值
Table 3 Percentages and ratios of biomarker abundances in surface sediments and particles

时间		表层沉积物				悬浮颗粒物		
		菜籽甾醇/%	甲藻甾醇/%	烯酮/%	菜籽甾醇/甲藻甾醇	菜籽甾醇/%	甲藻甾醇/%	菜籽甾醇/甲藻甾醇
2019-03	范围	29.6~43.3	55.5~67.1	0~3.5	0.44~0.76	39.2~97.3	2.7~60.8	0.65~36.35
	均值	37.1	61.2	1.7	0.61	80.6	19.4	11.93
2019-07	范围	34.6~48.2	51.8~65.4	0~4.5	0.53~0.93	59.8~93.0	7.0~40.2	1.49~13.38
	均值	40.9	58.3	0.8	0.71	76.7	23.3	4.02
2019-10	范围	39.4~51.2	47.0~58.2	1.5~3.6	0.68~1.09	71.4~91.3	8.7~28.6	2.50~10.44
	均值	46.3	51.5	2.2	0.91	84.8	15.2	6.46
2020-07	范围	24.1~50.5	48.3~75.2	0~2.8	0.32~1.05	92.2~98.7	1.3~7.8	11.83~75.92
	均值	34.5	64.4	1.0	0.56	95.6	4.4	27.73
2020-10	范围	21.9~38.5	59.6~74.5	0.5~6.8	0.30~0.65	93.2~98.8	1.2~6.8	13.60~79.88
	均值	29.0	69.0	2.0	0.43	96.4	3.6	34.64

相对百分含量：菜籽甾醇%=菜籽甾醇/（菜籽甾醇+甲藻甾醇+烯酮），甲藻甾醇%=甲藻甾醇/（菜籽甾醇+甲藻甾醇+烯酮），烯酮%=烯酮/（菜籽甾醇+甲藻甾醇+烯酮）。

影响基本相同,不会显著改变生物标志物之间的比值。但颗粒物和表层沉积物中生物标志物含量的相对差异无疑将会影响这一重建假设(表 3,图 5)。以下主要通过藻类生标相对比值菜籽甾醇/甲藻甾醇进行分析讨论。

4.2.1 菜籽甾醇和甲藻甾醇在颗粒物和沉积物中的变化

本次研究颗粒物样品中菜籽甾醇丰度占绝对优势,相对含量大于 75%,菜籽甾醇/甲藻甾醇比值为 0.65~79.88,各季节均值为 4.02~34.64。只有个别站点比值<1,如春季 A11-2 站点菜籽甾醇/甲藻甾醇的值为 0.65。而表层沉积物中甲藻甾醇含量显著高于菜籽甾醇,甲藻甾醇相对比例超过 50%。菜籽甾醇/甲藻甾醇比值虽然相对稳定,但与颗粒物中的比值有较大差异。除少数站位外,如 2019 年秋 A11-1 菜籽甾醇/甲藻甾醇为 1.09, A11-3 为 1.05, 2020 年夏 A11-1 为 1.05,其余站位均<1(表 3,图 5)。

菜籽甾醇和甲藻甾醇分别被广泛用作硅藻和甲藻的生物标志物,虽然一些甲藻和定鞭藻也可以产生菜籽甾醇,一些硅藻也可以合成甲藻甾醇^[43],但大量工作已证实东海海域内菜籽甾醇、甲藻甾醇与硅藻和甲藻生产力存在很好的线性关系,可以有效地指示藻类生产力的变化,较成功地半定量重建了硅藻和甲藻的生产^[15,30-31,44]。在颗粒物样品中,菜籽甾醇和甲藻甾醇的相关性并不高($R^2=0.03$),因此认为它们主要来源于不同藻类,排除了生物源的干扰。

本次结果显示的颗粒物中菜籽甾醇相较甲藻

甾醇的含量优势与前人工作一致^[15,29,32,34-36,44]。如 Jeng 和 Hub^[29]发现东海陆架区颗粒物中的菜籽甾醇/甲藻甾醇值为 2~13.7。丁玲等^[44]发现陆架区颗粒物菜籽甾醇/甲藻甾醇比例为 1.1~36,大部分样品为 1.1~5.2。姜一晴等^[32]指出长江口及东海陆架区(27.5°~32°N、122°~125°E)夏季颗粒物中,菜籽甾醇/甲藻甾醇都>2,高值集中在东海北部 31°N 断面上,外海比值最高达到 62。Wu 等^[15]发现长江口附近夏季颗粒物中菜籽甾醇/甲藻甾醇值可高达 51。我们的颗粒物样品中菜籽甾醇/甲藻甾醇变化范围为 4.0~34.6,与 Jeng 和 Hub^[29]及姜一晴等^[32]的研究结果类似,高比值的地理位置也相近。

颗粒物中菜籽甾醇的相对优势和东海浮游植物资料一致,显示东海浮游植物群落主要由硅藻和甲藻组成,硅藻常年占主导地位,甲藻只偶尔在春夏季占主导地位^[5-6,18]。但菜籽甾醇含量优势在表层沉积物中消失,表层沉积物中菜籽甾醇/甲藻甾醇为 0.4~0.9(表 3)。表层沉积物中菜籽甾醇/甲藻甾醇最高值在长江口近岸处,长江口南外海沉积物中菜籽甾醇/甲藻甾醇大部分都小于 1(平均为 0.8),且有沿离岸方向菜籽甾醇/甲藻甾醇逐渐升高的趋势^[30,32]。

4.2.2 颗粒物和沉积物中菜籽甾醇/甲藻甾醇差异的可能受控因素

表层沉积物中的甾醇分布受生物来源输入和上覆水柱中、沉积物-水界面的微生物或化学反应控制,悬浮颗粒中大多数的甾醇在沉降过程中沉积物-水界面被异养消耗从水中去除。关于表层沉积

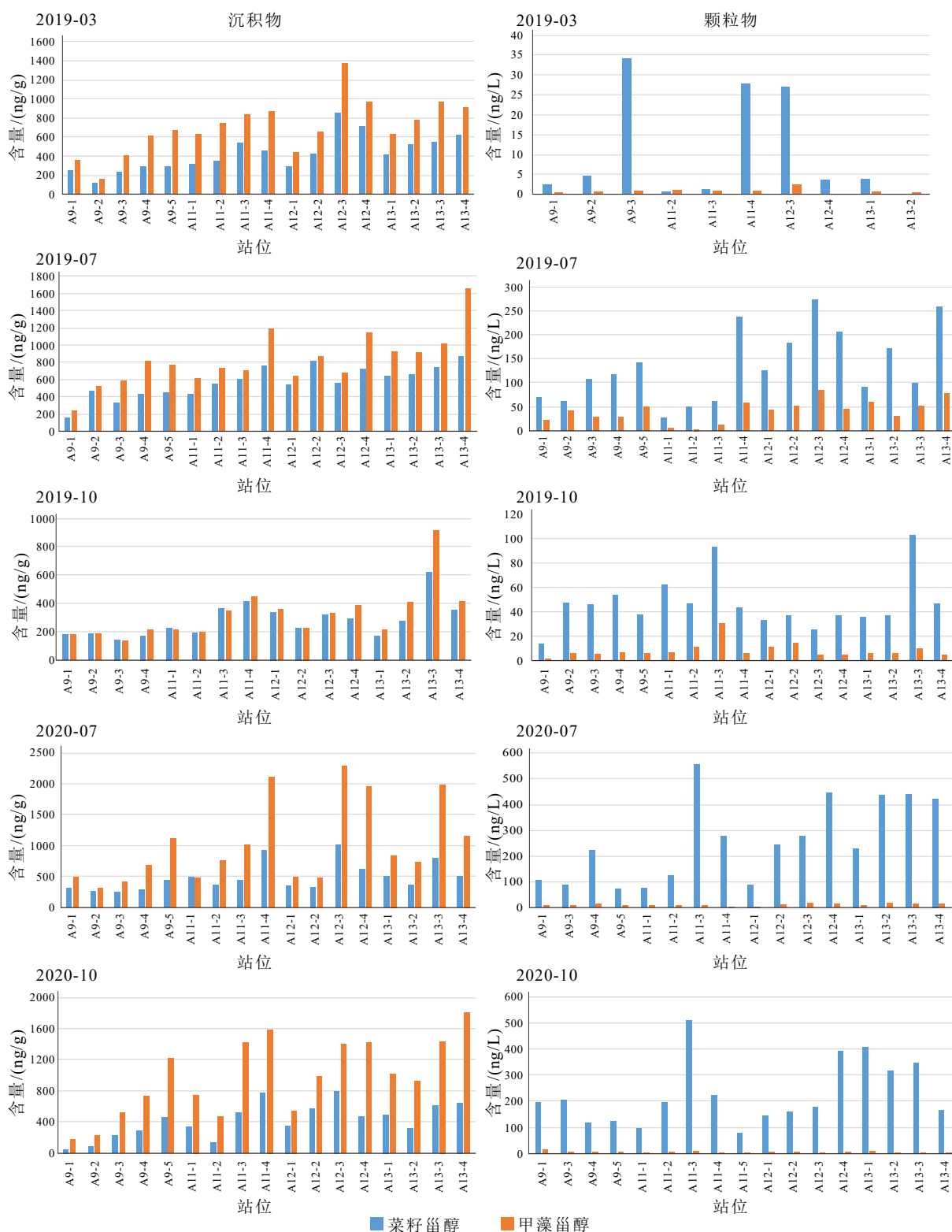


图 5 表层沉积物和悬浮颗粒物中菜籽甾醇和甲藻甾醇的含量

Fig.5 Abundances of brassicasterol and dinosterol in surface sediments and suspended particles

物与颗粒物中海洋藻类生标的不同分布模式,学者们提出的解释主要有:①颗粒物和表层沉积物所对应的时间尺度不同。颗粒物仅代表很短的一个时间,而表层沉积物为几年、十几年甚至几十年的平均;②颗粒物和表层沉积物中所对应的有机质来源

的空间尺度不同。颗粒物仅代表局部情况,表层沉积物则范围更广,至少对应整个水柱的输出,往往还有水流水平运输的物质;③表层海洋藻类生标从产生输出直至保存到沉积物的复杂过程。除垂直运移过程中的降解和矿化作用外,还受到水平运移

的海流、潮汐等影响。沉积在海底的海洋有机碳也会经历再悬浮、降解和变质转化等过程^[53-54]。因此,通常将颗粒物和表层沉积物之间脂质生物标志物的不同分布模式笼统地归因于不同的时空信息,以及海洋有机质从生成到埋藏的复杂过程,如有机质在水柱中的横向运输和降解,不同粒径沉积物的保存^[29,32,36]。

东海陆架区域受长江冲淡水、潮汐与各种外来流系影响,表层悬浮物质不能立即沉积,混有非“即时”生物标志物。但与悬浮颗粒相比,东海表层沉积物中的脂质生物标志物反映了几十年时间尺度上的浮游植物生产力和群落结构^[36]。因此经历一年四季或几年的平均以后,脂类生物标志物在表层沉积物中的分布就可能与季节的颗粒物的分布趋势不同,特别是东海浮游藻类有显著的时空变化。虽然东海内陆架表层沉积物的总有机质混有较老(pre-aged)有机质($\Delta^{14}\text{C}=-305\text{‰}\pm 102\text{‰}$),但“老”有机质主要来自陆源,而海洋藻类生标主要为原位产生^[36,55-56]。本文研究区域内表层沉积物中的有机质不仅以海洋有机质为主,而且由于较高的海洋生产力和高沉积速率($0.05\sim 4.2\text{ cm/a}$),区域有机碳的埋藏效率较高,海源生物标志物的埋藏效率可达 $16\%\sim 19\%$ ^[36,42,48],即海洋藻类生标可以在相对较短的时间内从表层到达海底。如前所述,在研究区域及其周边,硅藻都是浮游植物群落的主要贡献者。即使受侧向搬运影响,沉积物接受相对更大范围区域的生物标志物沉降,沉积物中菜籽甾醇的优势消失难以解释。因此,颗粒物和沉积物中生物标志物含量的时空信息差异并不能很好地解释藻类生标菜籽甾醇/甲藻甾醇比值发生如此大的变化。

沉降过程中,海洋颗粒有机质不仅总量降解很大($>98\%$),不同有机化合物由于不同的生物地球化学特性,在水柱中或在沉积物-水界面分解速率不同,有机质组成在沉降过程中也发生改变^[53-54,57-58]。有研究显示东海不同水层菜籽甾醇/甲藻甾醇的比值变化不大,说明水柱中的氧化降解对其比例的影响不明显^[44]。而沉积物-水界面是一个活跃的成岩带(diagenetic zone),有丰富的微生物群落降解、转化有机物^[57]。因此我们推测在沉积物-水界面上,可能发生有机质降解或转化作用,导致沉积物中菜籽甾醇/甲藻甾醇比值相较颗粒物有很大差异。

4.3 沉积物-水界面中可能发生的甾醇转化

颗粒物和表层沉积物中除了主要优势藻类生标发生改变外,我们还注意到,在颗粒物中仅少量

出现的菜籽甾醇,在沉积物样品中的含量大量增加。颗粒物样品中菜籽甾醇/菜籽甾醇(brassicastanol/brassicasterol)比值一般 <0.1 ,而沉积物中菜籽甾醇/菜籽甾醇比值一般 >0.5 (表 4,图 6)。

早期在英格兰 Rostherne 湖、黑海和非洲西南 Walvis 湾等地观察到悬浮物质中的甾醇(stanol/stenol)比值比沉积物中低^[59-60],在海洋水柱颗粒物^[61-65]和沉积物-水界面^[66-69]也有类似的 stanol/stenol 比例发生变化。一些学者如 Gagosian 等^[60]指出可能的原因有:①在颗粒从表层到海底的过程中,发生 stenol 到 stanol 的转换。虽然浮游生物可以产生 stanols,但它们在生物体中的比重非常低,stanols 含量通常不超过 stenols 的 10%。捕食、形成粪便颗粒的过程中可能增加了由肠道细菌活动形成的 stanols;②在沉积物-水界面上发生 stenols 的选择性降解,stanols 相对于 stenols 更具有降解抵抗性,使得 stanol/stenol 的比例发生改变;③在沉积物-水界面发生 stenol 到 stanol 的转化,碳骨架 C5 位上有双键的甾醇($\Delta 5$ -stenol)被还原转化为甾醇($5\alpha(\text{H})$ -stanol),如缺氧环境中微生物作用下的加氢还原作用^[62,66]。 $5\alpha(\text{H})$ -stanol/ $\Delta 5$ -stenol 比值也因此被用作氧化还原条件的示踪剂^[62,70]。

在厌氧沉积物中控制 $\Delta 5$ -stenol 向 $5\alpha(\text{H})$ -stanol 转化的主要因素可能是适合微生物代谢的原生有机质(即可代谢有机质)对沉积物的相对贡献^[71]。还原环境和充足的海洋生物标志物可能是这一转换的关键因素。杭州湾外东海内陆架海域,水浅、营养盐充足,初级生产力高,大量有机物质较快沉降,并且处于东海季节性低氧区域^[25,72]。沉积物的缺氧条件,既限制了可能发生的有机降解,加强了有机质的保存,又有利于缺氧还原环境中甾醇向甾醇转化的发生^[57,62,73]。研究区域细小颗粒沉积物也有利于甾醇向甾醇转化的增强^[52,62]。虽然菜籽甾醇和甲藻甾醇因分子结构相似,通常认为它们发生类似的氧化降解,且降解速率接近^[30],但菜籽甾醇可能还发生了氢化还原作用,而甲藻甾醇由于分子结构中 C4 位连接甲基,较菜籽甾醇有高的保存效率^[29,61]。不同水层菜籽甾醇/甲藻甾醇的比值变化不大^[44],可能由于水柱中含氧量较高不够还原条件。东海陆架沉积物中的微生物含量丰富,多样性高,但对邻近海域微生物生态研究主要集中在细菌和古菌多样性分析,部分针对反硝化微生物菌群结构和分布特征^[24-25,74],目前还未见对甾醇还原加氢作用的报道。

Jeng 和 Huh^[29]在长江口附近陆架的研究提出,

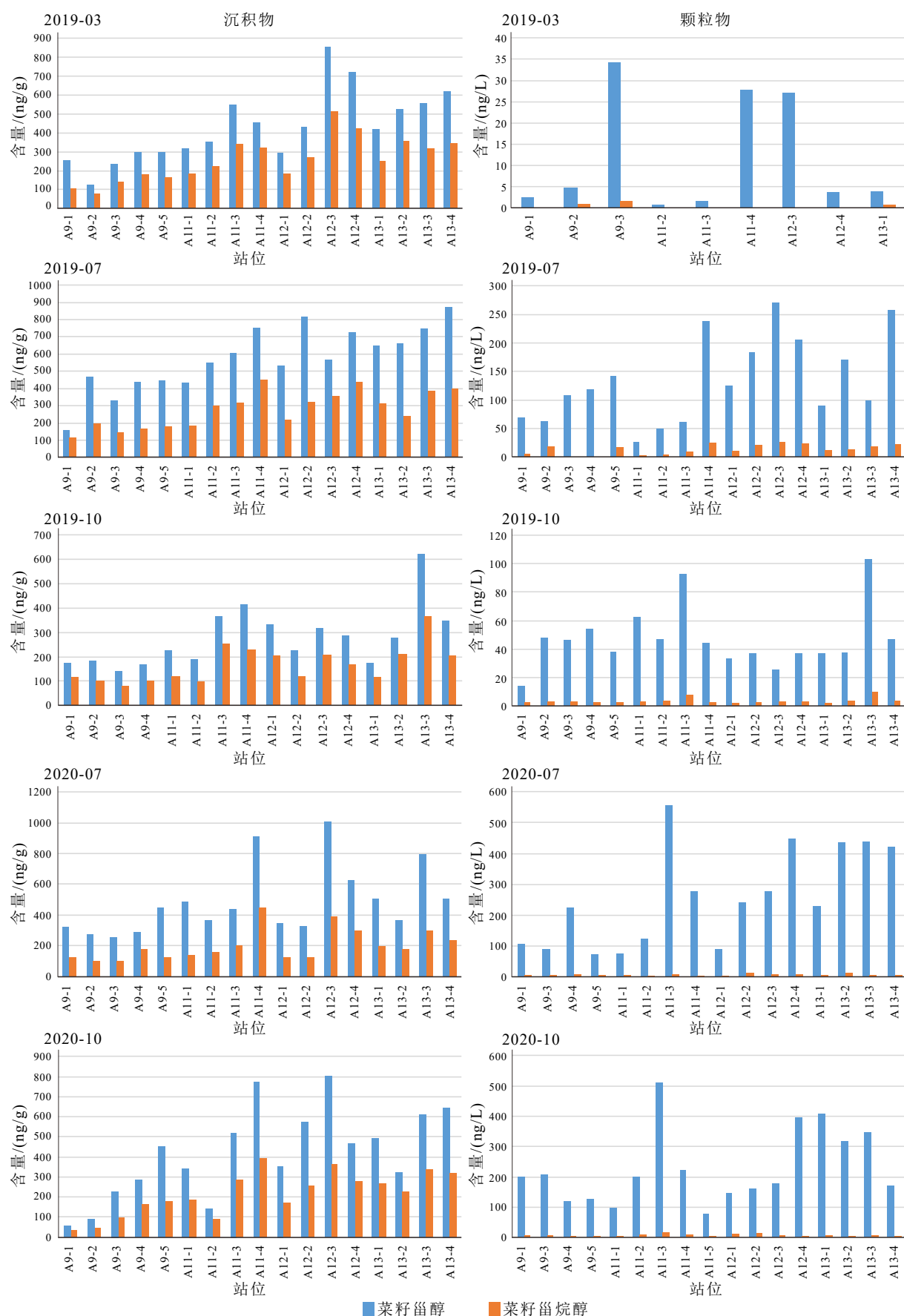


图 6 表层沉积物和悬浮颗粒物中菜籽甾醇和菜籽甾烷醇的含量

Fig.6 Abundances of brassicasterol and brassicastanol in surface sediments and suspended particles

表 4 表层沉积物与颗粒物中主要的甾烷醇、甾醇含量及它们的比值变化

Table 4 Ranges and average of stanol and stenol, and their ratios in surface sediments and particles

时间		颗粒物				沉积物			
		菜籽甾烷醇/ (ng/L)	胆甾烷醇/ (ng/L)	菜籽甾烷醇/ 菜籽甾醇	胆甾烷醇/ 胆甾醇	菜籽甾烷醇/ (ng/g)	胆甾烷醇/ (ng/g)	菜籽甾烷醇/ 菜籽甾醇	胆甾烷醇/ 胆甾醇
2019-03	范围	0.8~4.7	1.3~8.2	0~0.20	0.07~0.53	77.5~509.5	110.2~771.6	0.42~0.70	0.37~0.72
	均值	2.0	3.5	0.05	0.22	257.9	358.4	0.60	0.61
2019-07	范围	3.2~26.2	9.7~91.8	0~0.29	0.16~0.56	119.6~454.3	210.4~772.9	0.36~0.77	0.39~0.73
	均值	15.4	46.5	0.11	0.31	279.2	481.8	0.49	0.52
2019-10	范围	1.9~10.2	2.8~16.4	0.05~0.16	0.07~0.17	80.6~365.5	118.1~543.8	0.51~0.76	0.54~0.80
	均值	3.6	6.5	0.08	0.10	168.6	233.6	0.60	0.65
2020-07	范围	1.9~13.9	5.4~20.7	0.02~0.06	0.03~0.18	101.2~445.1	NS	0.28~0.60	—
	均值	6.5	10.6	0.03	0.08	201.6	NS	0.41	—
2020-10	范围	1.3~17.8	2.1~38.9	0.01~0.08	0.01~0.23	34.2~391.9	NS	0.39~0.70	—
	均值	6.4	10.9	0.03	0.08	216.6	NS	0.53	—

注：NS为未分离，其中2020年表层沉积物样品的图谱中胆甾烷醇与C₂₈直链醇未分离。

东海悬浮物质中较低的 stanol 含量与海洋浮游生物来源一致,而陆架沉积物中较高的 stanol/stenol 比值可能是由于沉积物-水界面 stenols 相对于 stanols 的选择性降解或 stenols 的微生物加氢作用。还有研究显示,长江口外海域(31°~32°N、121°~124°E)表层沉积物中胆甾烷醇/胆甾醇(cholestanol/cholesterol)比值为 0.15~0.90,比颗粒物中高 10 倍^[52]。长江口沉积物中 C₂₇—C₂₉ 甾烷醇/甾醇比值为 1.55~10.41^[75]。我们的研究结果显示,表层沉积物中 cholestanol/cholesterol 比值为 0.37~0.80,颗粒物中为 0.01~0.56(表 4)。在长江口^[75]、南海北部湾^[76]、南海南沙海域大陆坡^[77]、南海北部大陆架^[78]的柱状沉积物中,都发现 stanol/stenol 比值随着沉积深度的增加而增加。研究者解释样品中 C₂₇ 和 C₂₈ 甾烷醇/甾醇比值随沉积深度的增加,指示甾醇向甾烷醇的转化,反映区域沉积物中的有机质经历了强烈的细菌加氢还原作用。

因此,结合前人工作基础,我们推测研究区域内,在微生物活跃的缺氧沉积物中及沉积物-水界面,菜籽甾醇很可能经历后期的氢化作用转化为菜籽甾烷醇(图 7)。即相对于甲藻甾醇,菜籽甾醇经历了额外的微生物加氢还原作用,从而导致沉积物与颗粒物中菜籽甾醇和甲藻甾醇的相对含量比值的巨大差异。但并不排除菜籽甾醇和甲藻甾醇可能存在的氧化降解差异,这里仍假设它们的降解速率类似。

5 结论与启示

(1)通过两年 5 个航次对杭州湾外东海内陆架 4 个断面的表层沉积物和颗粒物样品分析,结果显示菜籽甾醇和甲藻甾醇等藻类生标有明显的时空变化。表层沉积物中生物标志物空间分布特征明显,由近岸向海,随水深增加含量增加。颗粒物中的季节变化显著,夏季样品的含量更高。与前人研究一致,生物标志物的时空变化主要受控于藻类生产力的变化。

(2)表层沉积物和颗粒物中菜籽甾醇和甲藻甾醇的相对含量明显不同,表层沉积物中甲藻甾醇占优势,颗粒物中菜籽甾醇占优势。除了通常解释的表层沉积物和颗粒物中生物标志物包含的时空信息差异,由样品中甾烷醇/甾醇比的显著变化推测沉积物-水界面上发生了额外的改造作用。我们认为沉积物中菜籽甾醇发生后期氢化还原作用,部分转化为菜籽甾烷醇,从而导致沉积物中菜籽甾醇相对甲藻甾醇含量大幅降低。

(3)表层海洋藻类生标从产生输出直至保存到沉积物的过程十分复杂,如水柱中的横向运输和降解,不同粒径沉积物的保存等。目前的工作无法排除平流、再搬运等作用对沉积物中有机质的影响,也不能排除甾醇氧化降解差异。沉积物-水界面这一活跃的成岩带有丰富的微生物群落降解、转化有机物。有机质在表层(0~2.5 cm)发生较快的降解

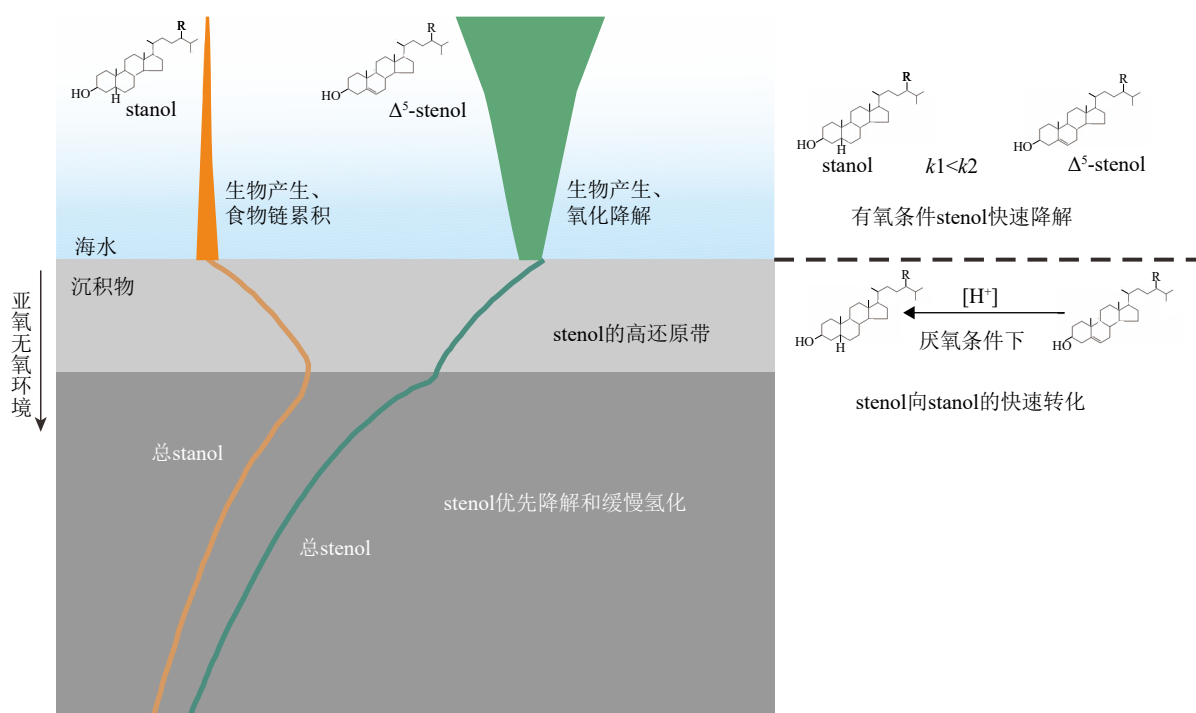


图 7 海水和沉积物中甾醇及甾烷醇的变化示意图

根据 Nishimura 和 Koyama^[70] 改绘。

Fig.7 Diagrammatic representation of the changes of stenols and stanols in seawater and sediment

Modified from Nishimura and Koyama^[70].

和转化,更深层的沉积物有机质组成基本上相对稳定(图 7)。因此,对于应用藻类生标重建古环境,无论从代表的时空信息,还是考虑到生物标志物的稳定性,表层沉积物相较颗粒物的数据应该更具有参考意义。但表层沉积物中可能发生的这一甾醇的加氢还原转化需要受到重视,它不仅为表层沉积物中生物标志物相对含量和现代水体藻类丰度的差异提供有益见解,而且会影响对沉积记录里藻类生标生产力和群落结构变化的解读。这一推测还需要进一步的研究和更多的证据,如对不同水深颗粒物中甾烷醇/甾醇的变化的检测,生物标志物的单体氢同位素测试等。

致谢: 本研究的样品采集得到国家自然科学基金委员会共享航次计划项目(41849903)的资助。该航次(航次编号: NORC2019-03, NORC2021-03)由“浙渔科2”号/“润江1”号科考船实施,在此一并致谢。

参考文献 (References)

- [1] Falkowski P G, Barber R T, Smetacek V. Biogeochemical controls and feedbacks on ocean primary production[J]. *Science*, 1998, 281(5374): 200-206.
- [2] Muller-Karger F E, Varela R, Thunell R, et al. The importance of continental margins in the global carbon cycle[J]. *Geophysical Research Letters*, 2005, 32(1): L01602.
- [3] Dai M H, Su J Z, Zhao Y Y, et al. Carbon fluxes in the coastal ocean: synthesis, boundary processes, and future trends[J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 2022, 50(1): 593-626.
- [4] Guo S J, Feng Y Y, Wang L, et al. Seasonal variation in the phytoplankton community of a continental-shelf sea: the East China Sea[J]. *Marine Ecology Progress Series*, 2014, 516: 103-126.
- [5] Liu X, Xiao W P, Landry M R, et al. Responses of phytoplankton communities to environmental variability in the East China Sea[J]. *Ecosystems*, 2016, 19(5): 832-849.
- [6] Fang F T, Zhu Z Y, Ge J Z, et al. Reconstruction of the main phytoplankton population off the Changjiang Estuary in the East China Sea and its assemblage shift in recent decades: from observations to simulation[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2022, 178: 113638.
- [7] Furuya K, Hayashi M, Yabushita Y, et al. Phytoplankton dynamics in the East China Sea in spring and summer as revealed by HPLC-derived pigment signatures[J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2003, 50(2): 367-387.
- [8] Gong G C, Wen Y H, Wang B W, et al. Seasonal variation of chlorophyll a concentration, primary production and environmental conditions in the subtropical East China Sea[J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2003, 50(6-7): 1219-1236.
- [9] Zhu Z Y, Ng W M, Liu S M, et al. Estuarine phytoplankton dynamics

- and shift of limiting factors: a study in the Changjiang (Yangtze River) Estuary and adjacent area[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2009, 84(3): 393-401.
- [10] Yamaguchi H, Kim H C, Son Y B, et al. Seasonal and summer interannual variations of SeaWiFS chlorophyll a in the Yellow Sea and East China Sea[J]. *Progress in Oceanography*, 2012, 105: 22-29.
- [11] Zhou W H, Yin K D, Long A M, et al. Spatial-temporal variability of total and size-fractionated phytoplankton biomass in the Yangtze River Estuary and adjacent East China Sea coastal waters, China[J]. *Aquatic Ecosystem Health & Management*, 2012, 15(2): 200-209.
- [12] Chen J, Liu J L. The spatial and temporal changes of chlorophyll-a and suspended matter in the eastern coastal zones of China during 1997-2013[J]. *Continental Shelf Research*, 2015, 95: 89-98.
- [13] Zhang H L, Qiu Z F, Sun D Y, et al. Seasonal and interannual variability of satellite-derived chlorophyll-a (2000-2012) in the Bohai Sea, China[J]. *Remote Sensing*, 2017, 9(6): 582.
- [14] Liu K K, Chao S Y, Lee H J, et al. Seasonal variation of primary productivity in the East China Sea: a numerical study based on coupled physical-biogeochemical model[J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2010, 57(19-20): 1762-1782.
- [15] Wu P, Bi R, Duan S S, et al. Spatiotemporal variations of phytoplankton in the East China Sea and the Yellow Sea revealed by lipid biomarkers[J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2016, 121(1): 109-125.
- [16] Furuya K, Kurita K, Odate T. Distribution of phytoplankton in the East China Sea in the winter of 1993[J]. *Journal of Oceanography*, 1996, 52(3): 323-333.
- [17] 赖俊翔, 俞志明, 宋秀贤, 等. 长江口及邻近海域浮游植物色素分布与群落结构特征 [J]. *环境科学*, 2013, 34(9): 3405-3415. [LAI Junxiang, YU Zhiming, SONG Xiuxian, et al. Phytoplankton pigment patterns and community structure in the Yangtze Estuary and its adjacent areas[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(9): 3405-3415.]
- [18] Luan Q S, Sun J, Shen Z L, et al. Phytoplankton assemblage of Yangtze River Estuary and the adjacent east China sea in summer, 2004[J]. *Journal of Ocean University of China*, 2006, 5(2): 123-131.
- [19] 王丹, 孙军, 周锋, 等. 2006 年 6 月长江口低氧区及邻近水域浮游植物 [J]. *海洋与湖沼*, 2008, 39(6): 619-627. [WANG Dan, SUN Jun, ZHOU Feng, et al. Phytoplankton of Changjiang (Yangtze River) estuary hypoxia area and the adjacent East China Sea in June 2006[J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 2008, 39(6): 619-627.]
- [20] Jiang Z B, Chen J F, Zhou F, et al. Controlling factors of summer phytoplankton community in the Changjiang (Yangtze River) Estuary and adjacent East China Sea shelf[J]. *Continental Shelf Research*, 2015, 101: 71-84.
- [21] Zhou Z X, Yu R C, Sun C J, et al. Impacts of Changjiang River discharge and kuroshio intrusion on the diatom and dinoflagellate blooms in the East China Sea[J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 2019, 124(7): 5244-5257.
- [22] Kong C E, Yoo S, Jang C J. East China Sea ecosystem under multiple stressors: heterogeneous responses in the sea surface chlorophyll-a[J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2019, 151: 103078.
- [23] Lin Y C, Chung C C, Gong G C, et al. Diversity and abundance of haptophytes in the East China Sea[J]. *Aquatic Microbial Ecology*, 2014, 72(3): 227-240.
- [24] Ye Q, Wu Y, Zhu Z Y, et al. Bacterial diversity in the surface sediments of the hypoxic zone near the Changjiang Estuary and in the East China Sea[J]. *Microbiologyopen*, 2016, 5(2): 323-339.
- [25] Wu D M, Dai Q P, Liu X Z, et al. Comparison of bacterial community structure and potential functions in hypoxic and non-hypoxic zones of the Changjiang Estuary[J]. *PLoS One*, 2019, 14(6): e0217431.
- [26] Xu L J, Yang D Z, Greenwood J, et al. Riverine and oceanic nutrients govern different algal bloom domain near the Changjiang estuary in summer[J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2020, 125(10): e2020JG005727.
- [27] Eglinton T I, Eglinton G. Molecular proxies for paleoclimatology[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, 275(1-2): 1-16.
- [28] Castañeda I S, Schouten S. A review of molecular organic proxies for examining modern and ancient lacustrine environments[J]. *Quaternary Science Reviews*, 2011, 30(21-22): 2851-2891.
- [29] Jeng W L, Huh C A. Lipids in suspended matter and sediments from the East China Sea Shelf[J]. *Organic Geochemistry*, 2004, 35(5): 647-660.
- [30] 张海龙, 邢磊, 赵美训, 等. 东海和黄海表层沉积物生物标志物的分布特征及古生态重建潜力 [J]. *中国海洋大学学报*, 2008, 38(6): 992-996. [ZHANG Hailong, XING Lei, ZHAO Meixun, et al. Distribution of biomarkers in surface sediments of the East China and Yellow Seas and its potential for paleoecology reconstruction[J]. *Periodical of Ocean University of China*, 2008, 38(6): 992-996.]
- [31] Xing L, Zhang H L, Yuan Z N, et al. Terrestrial and marine biomarker estimates of organic matter sources and distributions in surface sediments from the East China Sea shelf[J]. *Continental Shelf Research*, 2011, 31(10): 1106-1115.
- [32] 姜一晴, 邢磊, 张彭辉, 等. 长江口及东海陆架区颗粒物和沉积物中类脂生物标志物的对比研究 [J]. *地球环境学报*, 2012, 3(4): 982-994. [JIANG Yiqing, XING Lei, ZHANG Penghui, et al. Comparisons of lipid biomarkers from suspended particulates and sediments in the Changjiang Estuary and the East China Sea shelf[J]. *Journal of Earth Environment*, 2012, 3(4): 982-994.]
- [33] 李凤, 贺行良, 徐刚, 等. 东海近岸表层沉积物中脂肪酸与脂肪醇的组成以及分布与来源 [J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2016, 36(4): 13-18. [LI Feng, HE Xingliang, XU Gang, et al. Composition, distribution and source of fatty acids and fatty alcohols in marine surface sediments of the East China Sea[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2016, 36(4): 13-18.]
- [34] 陈曦, 毕蓉, 张海龙, 等. 2013 年和 2011 年夏季南黄海和东海表层悬浮颗粒物中生物标志物的对比分析 [J]. *中国海洋大学学报*, 2017, 47(8): 103-111. [CHEN Xi, BI Rong, ZHANG Hailong, et al. Contrastive analysis of biomarkers in suspended particles in the southern Yellow Sea and East China Sea between the summer of 2013 and 2011[J]. *Periodical of Ocean University of China*, 2017, 47(8): 103-111.]
- [35] Bi R, Chen X, Zhang J, et al. Water mass control on phytoplankton spatiotemporal variations in the northeastern East China Sea and the

- Western Tsushima strait revealed by lipid biomarkers[J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2018, 123(4): 1318-1332.
- [36] Cao Y L, Bi R, Wang X C, et al. The sources and burial of marine organic carbon in the Eastern China marginal seas[J]. *Frontiers in Marine Science*, 2022, 9: 824181.
- [37] 王妃, 邢磊, 张海龙, 等. 类脂生物标志物重建近 150 年来东海陆架区 DH5-1 站位浮游植物生态结构及陆源输入的变化 [J]. 中国海洋大学学报, 2012, 42(11): 66-72. [WANG Fei, XING Lei, ZHANG Hailong, et al. Applications of lipid biomarkers for reconstructing changes of phytoplankton ecological structure and terrestrial input in core DH5-1 from the shelf of the East China Sea during the last 150 years[J]. *Periodical of Ocean University of China*, 2012, 42(11): 66-72.]
- [38] Xing L, Zhao M X, Zhang T, et al. Ecosystem responses to anthropogenic and natural forcing over the last 100 years in the coastal areas of the East China Sea[J]. *The Holocene*, 2016, 26(5): 669-677.
- [39] Lian E G, Yang S Y, Wu H, et al. Kuroshio subsurface water feeds the wintertime Taiwan Warm Current on the inner East China Sea shelf[J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 2016, 121(7): 4790-4803.
- [40] Zhang W X, Wu H, Hetland R D, et al. on mechanisms controlling the seasonal hypoxia hot spots off the Changjiang river estuary[J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 2019, 124(12): 8683-8700.
- [41] Qiao S Q, Shi X F, Wang G Q, et al. Sediment accumulation and budget in the Bohai Sea, Yellow Sea and East China Sea[J]. *Marine Geology*, 2017, 390: 270-281.
- [42] Zhao B, Yao P, Bianchi T S, et al. Controls on organic carbon burial in the Eastern China marginal seas: a regional synthesis[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2021, 35(4): e2020GB006608.
- [43] Volkman J. Sterols in microorganisms[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2003, 60(5): 495-506.
- [44] 丁玲, 邢磊, 赵美训, 等. 东海陆架区悬浮颗粒物中浮游植物生物标志物比例及种群结构意义 [J]. 中国海洋大学学报, 2007, 37(S2): 143-148. [DING Ling, XING Lei, ZHAO Meixun, et al. Phytoplankton biomarker ratios in suspended particles from the continental shelf of the East China Sea and their implications in community structure reconstruction[J]. *Periodical of Ocean University of China*, 2007, 37(S2): 143-148.]
- [45] Yang D Z, Yin B S, Sun J C, et al. Numerical study on the origins and the forcing mechanism of the phosphate in upwelling areas off the coast of Zhejiang province, China in summer[J]. *Journal of Marine Systems*, 2013, 123-124: 1-18.
- [46] Tseng Y F, Lin J, Dai M, et al. Joint effect of freshwater plume and coastal upwelling on phytoplankton growth off the Changjiang River[J]. *Biogeosciences*, 2014, 11(2): 409-423.
- [47] Duan L Q, Song J M, Yuan H M, et al. The use of sterols combined with isotope analyses as a tool to identify the origin of organic matter in the East China Sea[J]. *Ecological Indicators*, 2017, 83: 144-157.
- [48] Deng B, Zhang J, Wu Y. Recent sediment accumulation and carbon burial in the East China Sea[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2006, 20(3): GB3014.
- [49] Liu J P, Li A C, Xu K H, et al. Sedimentary features of the Yangtze River-derived along-shelf clinoform deposit in the East China Sea[J]. *Continental Shelf Research*, 2006, 26(17-18): 2141-2156.
- [50] Wang C L, Hao Z, Gao J H, et al. Reservoir construction has reduced organic carbon deposition in the East China Sea by Half Since 2006[J]. *Geophysical Research Letters*, 2020, 47(17): e2020GL087357.
- [51] Bai Y, He X Q, Pan D L, et al. Summertime Changjiang River plume variation during 1998-2010[J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 2014, 119(9): 6238-6257.
- [52] Tian R C, Sicre M A, Saliot A. Aspects of the geochemistry of sedimentary sterols in the Chang Jiang estuary[J]. *Organic Geochemistry*, 1992, 18(6): 843-850.
- [53] Harvey H R, Macko S A. Kinetics of phytoplankton decay during simulated sedimentation: changes in lipids under oxic and anoxic conditions[J]. *Organic Geochemistry*, 1997, 27(3-4): 129-140.
- [54] Wakeham S. Diagenesis of organic matter at the water-sediment interface[M]//Gianguzza A, Pelizzetti E, Sammartano S. *Chemistry of Marine Water and Sediments*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2002: 147-164.
- [55] Bao R, McIntyre C, Zhao M X, et al. Widespread dispersal and aging of organic carbon in shallow marginal seas[J]. *Geology*, 2016, 44(10): 791-794.
- [56] Wu X D, Wu B, Jiang M Y, et al. Distribution, sources and burial flux of sedimentary organic matter in the East China Sea[J]. *Journal of Oceanology and Limnology*, 2020, 38(5): 1488-1501.
- [57] Sun M Y, Wakeham S G. A study of oxic/anoxic effects on degradation of sterols at the simulated sediment-water interface of coastal sediments[J]. *Organic Geochemistry*, 1998, 28(12): 773-784.
- [58] Wakeham S G, Canuel E A. Degradation and preservation of organic matter in marine sediments[M]//Volkman J K. *Marine Organic Matter: Biomarkers, Isotopes and DNA*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2006: 295-321.
- [59] Gaskell S J, Eglinton G. Rapid hydrogenation of sterols in a contemporary lacustrine sediment[J]. *Nature*, 1975, 254(5497): 209-211.
- [60] Gagosian R B, Smith S O, Lee C, et al. Steroid transformations in Recent marine sediments[J]. *Physics and Chemistry of the Earth*, 1980, 12: 407-419.
- [61] Gagosian R B, Heinzer F. Stenols and stanols in the oxic and anoxic waters of the Black Sea[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1979, 43(4): 471-486.
- [62] Wakeham S G. Reduction of stenols to stanols in particulate matter at oxic-anoxic boundaries in sea water[J]. *Nature*, 1989, 342(6251): 787-790.
- [63] Wakeham S G. Lipid biomarkers for heterotrophic alteration of suspended particulate organic matter in oxygenated and anoxic water columns of the ocean[J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 1995, 42(10): 1749-1771.
- [64] Sheridan C C, Lee C, Wakeham S G, et al. Suspended particle organic composition and cycling in surface and midwaters of the equatorial Pacific Ocean[J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2002, 49(11): 1983-2008.
- [65] Tolosa I, LeBlond N, Copin-Montégut C, et al. Distribution of sterol and fatty alcohol biomarkers in particulate matter from the frontal structure of the Alboran Sea (S. W. Mediterranean Sea)[J]. *Marine Chemistry*, 2003, 82(3-4): 161-183.

- [66] Gagosian R B, Lee C, Heinzer F. Processes controlling the stanol/stenol ratio in Black Sea seawater and sediments[J]. *Nature*, 1979, 280(5723): 574-576.
- [67] Smith D J, Eglinton G, Morris R J, et al. Aspects of the steroid geochemistry of an interfacial sediment from the Peruvian upwelling[J]. *Oceanologica Acta*, 1983, 6(2): 211-219.
- [68] Wakeham S G, Hedges J I, Lee C, et al. Compositions and transport of lipid biomarkers through the water column and surficial sediments of the equatorial Pacific Ocean[J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 1997, 44(9-10): 2131-2162.
- [69] Arzayus K M, Canuel E A. Organic matter degradation in sediments of the York River estuary: effects of biological vs. physical mixing[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(2): 455-464.
- [70] Nishimura M, Koyama T. The occurrence of stanols in various living organisms and the behavior of sterols in contemporary sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1977, 41(3): 379-385.
- [71] Nishimura M. 5 β -isomers of stanols and stanones as potential markers of sedimentary organic quality and depositional paleoenvironments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1982, 46(3): 423-432.
- [72] Zhou F, Chai F, Huang D J, et al. Coupling and decoupling of high biomass phytoplankton production and hypoxia in a highly dynamic coastal system: the Changjiang (Yangtze River) estuary[J]. *Frontiers in Marine Science*, 2020, 7: 259.
- [73] Canuel E A, Martens C S. Reactivity of recently deposited organic matter: degradation of lipid compounds near the sediment-water interface[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(10): 1793-1806.
- [74] 王鹏, 吴莹, 刘素美, 等. 长江口外低氧区及其邻近海域表层沉积物反硝化微生物多样性和分布特征 [J]. *微生物学报*, 2021, 61(6): 1474-1487. [WANG Peng, WU Ying, LIU Sumei, et al. Diversity and distribution of denitrifying microorganisms in the surface sediments of the hypoxic zone near the Changjiang Estuary and its offshore[J]. *Acta Microbiologica Sinica*, 2021, 61(6): 1474-1487.]
- [75] 吕晓霞, 翟世奎. 长江口柱状沉积物中甾醇的组成特征及其地球化学意义 [J]. *海洋学报*, 2006, 28(4): 96-101. [LÜ Xiaoxia, ZHAI Shikui. The distributions and geochemistry of sterols in core sediment from the Changjiang Estuary in China[J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2006, 28(4): 96-101.]
- [76] 姜善春, 贾蓉芬, 王岩, 等. 中国南海北部湾海洋柱状沉积物中甾烯醇甾烷醇的演化 [J]. *沉积学报*, 1991, 9(S1): 97-102. [JIANG Shanchun, JIA Rongfen, WANG Yan, et al. The evolution of stenols and stanols in marine sediment core from Beibuwan gulf, South China Sea[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 1991, 9(S1): 97-102.]
- [77] 段毅, 崔明中, 马兰华. 南沙海域中大陆坡沉积物中甾醇的地球化学研究 [J]. *地球化学*, 1998, 27(1): 74-80. [DUAN Yi, CUI Mingzhong, MA Lanhua. Geochemistry of sterols in marine sediments from the middle continental slope of Nansha sea[J]. *Geochimica*, 1998, 27(1): 74-80.]
- [78] Qiu H, Zou L, Zhang M S, et al. Occurrence of different forms and implications of compound specific sterols in continental sediments of the northeast South China Sea[J]. *Acta Geologica Sinica - English Edition*, 2019, 93(2): 420-429.