

浙江三门湾柱样沉积中长链烯酮、正构烷烃和多环芳烃组成、分布特征及对厄尔尼诺/拉尼娜事件的追踪

陈荣华¹, 赵庆英¹, 王炳泉², 沈远¹, 王小华¹, 叶新荣¹, 卢冰¹

1. 国家海洋局第二海洋研究所, 浙江 杭州 310012; 2. 国家海洋局宁波海洋环境监测中心站, 浙江 宁波 315012

摘要: 利用气相色谱对浙江三门湾 H30 柱样沉积中长链烯酮、正构烷烃和多环芳烃组成和来源进行分析, 并对柱样沉积中相关有机地化指标与厄尔尼诺/拉尼娜事件的关联性进行了探讨。正构烷烃 GC 谱图显示碳数分布范围为 $C_{14} \sim C_{35}$, 呈双峰型, 低碳峰群的主峰为 $C_{17} \sim C_{19}$, 高碳峰群的主峰为 $C_{27} \sim C_{31}$, 这种分布特征表明三门湾沉积物中陆地高等植物和海洋菌藻类的烷烃共存。根据多环芳烃的非/蒽比值、荧蒽/芘比值、2~3 环化合物总量和 4 环以上化合物总量等可推断, 三门湾沉积地层中的多环芳烃主要来源于化石燃料的不完全燃烧物和石油源(航运事件)。基于精确的 ^{210}Pb 定年, 1822—2005 年间正构烷烃和多环芳烃含量分布、分子组合特征指数可能与厄尔尼诺/拉尼娜事件具有一定的关联。具体表现在, 长链正构烷烃的含量与总多环芳烃含量变化具有良好的一致性, 二者含量和 Pr/Ph 、烷烃 $C_{15}\text{--}C_{19}$ 在厄尔尼诺年增加(尤其在厄尔尼诺结束年), 指示陆源有机质输入和海洋菌藻类一致增加; 而二者含量和 $\Sigma C_{21}^-/\Sigma C_{22}^+$ 、烷烃 $C_{15}\text{--}C_{19}$ 在拉尼娜事件时降低, 表明海洋菌藻类减少。

关键词: 正构烷烃、多环芳烃, 三门湾、厄尔尼诺事件、拉尼娜事件

中图分类号: P736.211; X142

文献标识码: A

文章编号: 1674-5906 (2012) 05-0890-07

厄尔尼诺/拉尼娜发生的直接效应之一是海水表层的温度升高或下降, 海洋水温异常必然会影响海洋藻类颗石藻 (*Emiliania huxleyi*) 及其类似种的属藻类生长、其合成长链不饱和脂肪酸酮的不饱和指数 U_{37}^K [1]。研究表明长链烯酮不饱和指数与表层海水温度有很好的线性关系, 被誉为“分子温度计”, 这种分子信息会在沉积速率高、扰动小的海底得以完整而高分辨地保存, 长链烯酮不饱和指数在重建古海水温度中得到了广泛应用 [2-3]。

正构烷烃是典型分子级生物标志物, 它的碳分子数分布范围具有自然的连续性, 结构简单, 这些分子中含有高键能的碳—碳键, 结构稳定, 保存在沉积物中的正构烷烃对微生物作用具有较强的抵制力, 一般不易发生降解, 能够真实地反映生物体贡献的原始正构烷烃分布和海湾沉积环境, 尤其在活的生物体中, 正构烷烃对微环境、微气候的变化反应比较敏感 [4]。特别由于近年来由于它与古植被、古气候变化已经在最引人注目和关切的环境科学研究上取得一定的成果 [5-7]。

多环芳烃 (PAHs) 含有 2 个以上苯环的碳氢化合物, 种类大 100 多种, 作为优先控制污染物在海洋环境中, 尤其在近岸和沿岸海域的水体、生物和沉积物中都有不同程度的检出, 其来源主要是人类活动的结果, 运用多环芳烃系列化合物的一些参数

和指标可以指正不同来源的贡献 [8-9]。

本文应用长链烯酮不饱和指数 U_{37}^K —SST 重建历史上的厄尔尼诺现象, 同时将正构烷烃 ($n\text{-ALK}$) 和多环芳烃 (PAHs) 两种天然示踪物, 结合其碳分子峰群分布和其精细的分子结构 (分子“指纹”) 特征指数: 主峰碳 (MH)、低碳烃/高碳烃 ($\Sigma C_{23}^-/\Sigma C_{24}^+$)、碳优势指数 (CPI)、老姥烷/植烷 (Pr/Ph) 值等进行古环境研究。另外, 沉积柱样中正构烷烃的变化特征与多环芳烃对比研究, 不但可以揭示区域的古气候、古环境信息, 同时还可以反映一些特殊气候事件 [10], 如厄尔尼诺/拉尼娜 (El Niño/La Niña) 事件。

1 样品采集与分析

本文研究选择了一个 H30 沉积柱样 ($29^{\circ}18'50\text{E}$, $121^{\circ}64'00\text{N}$), 位于浙江海岸带三门湾大型半封闭的淤泥质、扰动小的近岸海湾, 也是季风作用的地区, 环境变化幅度大、沉积速率高, 生物标志物能得以较好保存。H30 岩芯样品采集于 1995 年 4 月三门湾核电环境调查期间, 由重力活塞采样器获得, 长度为 250 cm; 1997 年 8 月在三门湾蛇蟠海域现场获得 26 站表层沉积物样品; 2005 年在三门湾核电厂邻近海域调查获得 S5 站表层样品 (见图 1)。

1.1 生物标志物提取

基金项目: 国家自然科学基金项目 (40876063); 浙江省自然科学基金项目 (Y5090364)

作者简介: 陈荣华 (1956 年生), 男, 研究员, 从事海洋地质和微体古生物研究。E-mail: chrhz@163.com

收稿日期: 2012-03-29

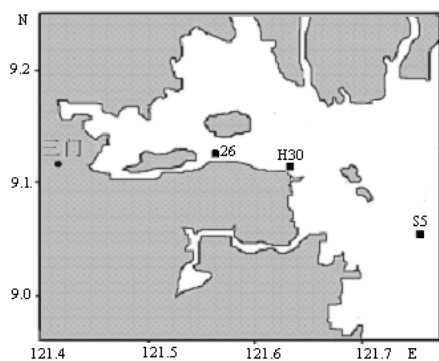


图1 三门湾样品采集站位图

Fig.1 Locations of the sampling sites in the Sanmen Bay

样品干燥与研磨后,用二氯甲烷和甲醇混合溶剂(体积比3:1)内标24氘烷($n\text{-C}_{24}\text{D}_{50}$)和六甲基苯索氏提取48 h(加入一定量的活化铜片脱硫)。提取液经浓缩、转换溶剂,用硅胶/氧化铝层析柱分离净化,依次用25 mL正己烷,50 mL的正己烷/二氯甲烷混合液(体积比3:7),二氯甲烷(加5%甲醇)洗脱样品中的正构烷烃、多环芳烃、非烃(主要是醇、酮)。非烃样品经浓缩加入双(三甲基硅烷基)三氟乙酰胺进行硅烷化反应转变为三甲基硅醚衍生物(TMS—醚),以备进行GC分析。多环芳烃为美国EPA公布的16种优控多环芳烃: (萘, 蒽, 菲, 芘, 苝, 苯并[a]蒽, chrysene, 苯并[b]蒽, 苯并[k]蒽, 苯并[a]芘, 二苯并[a,h]蒽, 苯并[ghi]芘)以及沉积物中富含的芘。定性方法:用已有的标样标定或保留时间定性,再与已有的参考文献中的结果比较识别。定量方法:系列化合物回收率为82.0%~95.5%,标准偏差平均为10.0%。

正构烷烃:使用美国惠普公司HP5890气相色谱仪,弹性石英毛细管柱(DB-5, 30 m×0.25 mm内径、0.17 μm 涂层厚度)。升温程序:初始温度80 $^{\circ}\text{C}$,升温速率5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,终至温度280 $^{\circ}\text{C}$,保持30 min。

长链烯酮:使用HP5890气相色谱仪,弹性石英毛细管柱(DB-5, 30 m×0.25 mm),程序升温,以5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度从80 $^{\circ}\text{C}$ 升至280 $^{\circ}\text{C}$,然后以1.5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度升至300 $^{\circ}\text{C}$ 。根据气相色谱保留时间和文献报道的图谱作对比来确定化合物。

多环芳烃:采用HP6890气相色谱仪,色谱分析条件:弹性石英毛细管柱(DB-5, 30 m×0.25 mm内径、0.17 μm 涂层厚度)。进样口温度280 $^{\circ}\text{C}$;检测器温度300 $^{\circ}\text{C}$;程序升温:在60 $^{\circ}\text{C}$ 保持1 min,以10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至130 $^{\circ}\text{C}$ 保持1 min,再以5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至260 $^{\circ}\text{C}$ 保持1 min,终至温度285 $^{\circ}\text{C}$,并保持10 min;无分流进样。

2 结果与讨论

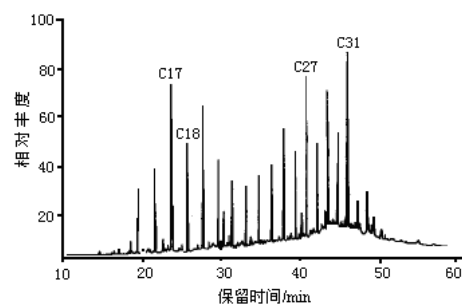
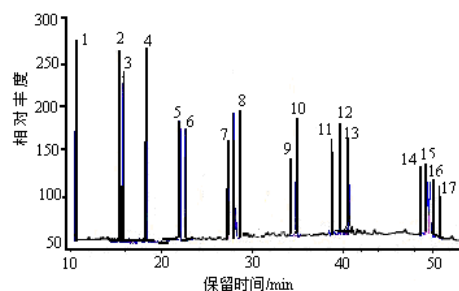


图2 正构烷烃气相色谱图

Fig.2 GC Map of the n-alkane



1: 萘; 2: 蒽; 3: 菲; 4: 芘; 5: 苝; 6: 苯并[a]蒽; 7: 苝; 8: 苝; 9: 苯并[a]蒽; 10: chrysene; 11: 苯并[b]蒽; 12: 苯并[k]蒽; 13: 苯并[a]芘; 14: 二苯并[a,h]蒽; 15: 芘; 16: 苝并芘[1、2、3.cd]; 17: 苯并[ghi]芘

图3 17种PAHs内标物图谱

Fig.3 GC Map of 17 PAHs as the internal standard

2.1 年代标定

H30柱样岩性为粘土质粉砂,呈灰棕色(表部0~12 cm沉积物稀软,12~26 cm粘土质粉砂、均匀,26~118 cm粘土质粉砂、在26.5~28.3 cm又两层不连续的粉砂夹层,44~63 cm层理不明显,90~91.5 cm粉砂层夹泥层,118~126 cm粉砂纹层减少,见粉砂团块)。采用 ^{210}Pb 方法进行测年,用下式计算沉积速率: $S = \lambda_1 \cdot Z / \ln(\text{Co}/\text{Cz})$ 式中: S 为沉积速率 $\text{cm}\cdot\text{a}^{-1}$; λ_1 为 ^{210}Pb 衰变常数为0.03114/a; Z 为深度cm; Co 、 Cz 分别为表层与深度 Z 层;大多层位沉积速率为1.0 $\text{cm}\cdot\text{a}^{-1}$; ^{210}Pb 剩余比活度给出柱样时间跨度为1822~1995年,并在0~0.5 cm、11~11.5 cm、15~15.5 cm、19~19.5 cm、30~30.5 cm、40~40.5 cm、50~50.5 cm、70~70.5 cm、90~90.5 cm、110~110.5 cm、135~135.5 cm、155~155.5 cm处 ^{210}Pb 比活度的峰值定为1995年、1982年、1978年、1974年、1961年、1950年、1939年、1917年、1894年1872年、1844年和1822年(H30柱样 ^{210}Pb 国家海洋局第二海洋研究所测定)。2个表层样26站和S5站依据当年采集样品时间定年为2005,1997年。

2.2 正构烷烃含量、分子组合特征指数与物源

正构烷烃广泛分布于藻类、细菌以及高等植物等生物体中,陆源脉管植物和海洋藻类类脂物,最大的区别是碳链长度的不同。正构烷烃的主峰碳数

表 1 三门湾柱样 H30 沉积地层 ²¹⁰Pb 定年及表层样年代
Table 1 ²¹⁰Pb dating for Core H30 and surface sediments
in the Sanmen Bay

柱状样 H30 深度/cm	放射性比活度/(dpm·g ⁻¹)	年代
0 ~ 0.5	依据 S5 站当年采样时间定年	2005
0 ~ 0.5	依据 26 站当年采样时间定年	1997
0 ~ 0.5	2.95±0.13	1995
11 ~ 11.5	3.96±0.25	1982
15.0 ~ 15.5	2.12±0.09	1978
19.0 ~ 19.5	2.44±0.12	1974
30.0 ~ 30.5	3.15±0.14	1961
40.0 ~ 40.5	2.87±0.14	1950
50.0 ~ 50.5	1.49±0.06	1939
70.0 ~ 70.5	2.17±0.12	1917
90.0 ~ 90.5	1.24±0.05	1894
110.0 ~ 110.5	1.27±0.05	1872
135.0 ~ 135.5	1.12±0.05	1844
155.0 ~ 155.5	1.00±0.05	1822

和奇偶优势CPI值等参数可以反映有机质的生源构成。演化状况和沉积环境等信息。通常情况下，水藻和光合合成细菌其正构烷烃的主导成分是低碳数C₁₅~C₁₉烷烃^[11-12]；而陆地植物的表皮蜡质层则含有较多的高碳数C₂₇、C₂₉、C₃₁烷烃^[13-14]；沉水和漂浮大型植物的正构烷烃主峰碳往往为中碳数C₂₁、C₂₃、C₂₅^[15]；低等浮游生物（如细菌和藻类）的轻烃/重烃 $\sum C_{21}/\sum C_{22}^{+}$ 值一般均大于1^[16]；所以沉积物中的正构烷烃的组成可以比较可靠地反映其有机质来源。H30沉积地层中正构烷烃碳数分布范围为C₁₄~C₃₅，呈双峰型，前低碳峰群的主峰碳为C₁₇~C₁₉，后高碳峰群的主峰碳为C₂₇~C₃₁，正构烷烃的分布特征表明大陆高等植物和海洋菌藻类的烷烃共存于

三门湾沉积地层中。值得指出的是，H30柱样从上到下沉积物中正构烷烃的主峰碳发生了明显的偏移，在110 cm以上，主峰碳为C₂₉或C₃₁交替。已有研究表明，C₃₁是草本植物正构烷烃的主峰，而C₂₇、C₂₉是木本植物正构烷烃的主峰^[17]；前主峰碳数随着埋深逐渐过渡到C₁₉、C₁₇（见表2）表明藻类和微生物源贡献增大。

从表 2 可见，三门湾柱样 H30 沉积地层正构烷烃总含量为 5.3~29.3(μg·g⁻¹)，轻烃/重烃 $\sum C_{21}/\sum C_{22}^{+}$ 为 0.5~1.9；CPI 值在 1.0~2.7（在 C₂₅~C₃₄ 范围内具有强烈的奇偶优势，近古代沉积物中有机质在大多数情况下代表着最新沉积下来的有机质，它们没有经历严重的地质热演化。叶绿素和藻菌中的藻菌素在微生物作用下能分解出植醇，一般认为缺氧条件下有利于 C₂₀ 异戊二烯骨架的保存，产生低的姥鲛烷/植烷比值；而在氧化条件下 C₂₀ 骨架化合物由于较强的降解作用不能完全保存，造成高的姥鲛烷/植烷比值：Pr/Ph<1.0 指示缺氧还原沉积环境，而 Pr/Ph>1.0 则是氧化环境^[18-19]。H30 柱样沉积地层中姥鲛烷/植烷比值在上部大多大于 1，表明总体上其沉积环境是一个氧化性环境；在柱样下部大多小于 1，表明沉积环境处于还原沉积环境。H30 柱样中 C₁₅~C₁₉ 占总含量为 7.5~47.2%、C₂₁~C₂₅ 占总含量为 5.0~41.6%、C₂₇~C₃₁ 占总含量为 16.3~65.4%（见表 3）。

2.3 多环芳烃组成比值与物源

多环芳烃（PAHs）由两个或两个以上的苯环聚合而成的稠环化合物，化石燃料（煤、石油、木材等）的不完全燃烧以及石油泄漏是海洋沉积物中 PAHs 的主要来源，此外生物成因和有机质成岩过

表 2 H30 沉积柱样中正构烷烃、类异戊二烯烃地球化学参数
Table 2 Geochemistry Parameters of n-alkane and isoprenoid hydrocarbons in the Core H30

层段/cm	烷烃总含量/ (μg·g ⁻¹)	碳数	主峰碳MH	轻烃/重烃 $\sum C_{21}/\sum C_{22}^{+}$	碳优势 指数CPI	姥鲛烷/植烷比值 Pr/Ph	C ₁₅ ~C ₁₉ (%)	C ₂₁ ~C ₂₅ (%)	C ₂₇ ~C ₃₁ (%)	年份
0 ~ 0.5	27.1	nC ₁₆ ~ nC ₃₅	C ₃₁	1.3	2.7	1.1	44.9	20.2	34.9	2005
0 ~ 0.5	15.5	nC ₁₅ ~ nC ₃₅	C ₃₁	1.4	2.3	1.3	31.2	22.5	46.3	1997
0 ~ 0.5	11.9	nC ₁₄ ~ nC ₃₅	C ₂₉	0.8	1.7	0.9	37.3	5.0	57.7	1995
6.5~7.5	24.8	nC ₁₄ ~ nC ₃₅	C ₃₁	1.5	2.5	1.0	48.5	21.0	30.5	1987
11 ~ 11.5	20.4	nC ₁₄ ~ nC ₃₅	C ₃₁	1.2	1.9	1.0	40.5	36.1	23.4	1982
15 ~ 15.5	25.0	nC ₁₅ ~ nC ₃₅	C ₃₁	0.9	1.8	1.5	39.8	19.3	40.9	1978
19 ~ 19.5	15.8	nC ₁₄ ~ nC ₃₅	C ₂₇	0.8	1.4	1.2	26.4	11.9	61.7	1974
30 ~ 30.5	11.5	nC ₁₅ ~ nC ₃₅	C ₃₁	0.7	1.6	1.7	11.0	34.7	54.3	1961
37.5 ~ 38.5	29.3	nC ₁₅ ~ nC ₃₅	C ₃₁	1.4	2.2	1.0	47.2	18.1	34.7	1952
40 ~ 40.5	15.0	nC ₁₄ ~ nC ₃₄	C ₃₁	1.0	1.3	1.4	37.6	32.9	29.5	1950
50 ~ 50.5	19.1	nC ₁₅ ~ nC ₃₅	C ₃₁	1.9	2.0	0.6	34.9	18.6	46.5	1939
66.5 ~ 67.5	10.1	nC ₁₅ ~ nC ₃₄	C ₂₉	0.8	1.0	0.5	13.2	30.3	56.5	1921
70 ~ 70.5	5.3	nC ₁₅ ~ nC ₃₄	C ₂₉	0.5	1.1	0.7	7.5	27.1	65.4	1917
90 ~ 90.5	12.5	nC ₁₄ ~ nC ₃₄	C ₃₁	1.0	1.5	0.9	30.2	10.0	59.8	1894
110 ~ 110.5	8.2	nC ₁₅ ~ nC ₃₃	C ₁₇	1.6	1.0	0.8	21.2	30.8	48.0	1872
135 ~ 135.5	10.2	nC ₁₅ ~ nC ₃₂	C ₁₉	1.3	1.2	0.4	42.1	41.6	16.3	1844
155 ~ 155.5	12.7	nC ₁₅ ~ nC ₃₃	C ₁₇	0.7	1.4	0.6	9.5	37.3	53.2	1822

*主峰碳：MH；轻重烃比值： $[C_{21}/C_{22}^{+}]$ ；CPI：碳优势指数 $[\sum C_{23} \sim C_{33}(\text{奇碳})/\sum C_{22} \sim C_{34}(\text{偶碳})]$ ；Pr/Ph：姥鲛烷/植烷比值

表 3 三门湾海域 U_{37}^K —SST 与厄尔尼诺/拉尼娜的关系
Table 3 Relationship Between U_{37}^K —SST and El Niño/La Niña in the Sanmen Bay

柱状样 H30 深度/cm	U_{37}^K	估算温度 SST	年份	El Niño/La Niña 事件
0~0.5	0.638	17.61	2005	2004/09 ^① ~2005/02 ^②
0~0.5	0.629	17.32	1997	1997/03 ^① ~1998/03 ^②
0~0.5	0.627	17.26	1995	正常年份
6.5~7.5	0.622	17.10	1987	1986/10 ^① ~1987/04 ^②
11~11.5	0.642	17.74	1982	1982/09 ^① ~1983/03 ^②
15.0~15.5	0.624	17.16	1978	正常年份
19.0~19.5	0.611	16.74	1974 ^⑤	1973/09 ^③ ~1975/01 ^④
30.0~30.5	0.607	16.61	1961	正常年份
37.5~38.5	0.606	16.58	1952	1951/08 ^① ~1952/04 ^②
40.0~40.5	0.616	16.90	1950	正常年份
50.0~50.5	0.632	17.42	1939	1939/03 ^① ~1941/04 ^②
66.5~67.5	0.619	17.00	1921	1920/03 ^③ ~1921/04 ^④
70.0~70.5	0.616	16.97	1917	1915/04 ^③ ~1917/04 ^④
90.0~90.5	0.567	15.53	1894	正常年份
110.0~110.5	0.555	15.19	1872 ^⑤	1871/04 ^③ ~1873/01 ^④
135.0~135.5	0.594	16.32	1844	正常年份
155.0~155.5	0.557	15.24	1822	正常年份

厄尔尼诺/拉尼娜产生和结束年份主要引证美国 CAC 利用 COADS 资料和文献。①系该年含有 6 个月以上的 ENSO 过程定为 ENSO 年，也为厄尔尼诺起始年；②为厄尔尼诺结束年；③为拉尼娜起始年；④为拉尼娜结束年；⑤为拉尼娜过程中

程中产生的多环芳烃也有一定的贡献。在 17 种 PAHs 中芘的含量占主导地位（见图 4），其次是苯并[b]荧蒹、菲。芘是一种具有 5 个苯环的多环芳烃化合物，它的检出代表了陆源有机质的快速堆积^[20]。芘的含量在 175.0~1512.5 ng·g⁻¹，芘的含量变化趋势是与总多环芳烃也非常一致。

与芘相比，其他多数多环芳烃含量低几个数量级，但它们的变化趋势跟芘非常相似，尤其是高碳数的多环芳烃，苯并[a]蒽、苯并[b]荧蒹、苯并[k]荧蒹、苯并[a]芘、二苯并[a、h]蒽、茚并[1、2、3、cd]和苯并[ghi]花，很好地记录了环境变迁。为方便讨论划分成几个组分：以分子量 M178=蒽+菲、

M202=芘+荧蒹、M228=苯并[a]蒽+ chrysene、M252=苯并[b]荧蒹+苯并[k]荧蒹+苯并[a]芘、M276=茚并芘[1、2、3、cd]和苯并[ghi]花。据文献报道，若非系列化合物（即 3 环化合物）呈优势分布（相对 4 环以上的化合物）时，则表明了以石油源的输入为主的物源特征，汽油燃烧释放的生成物和烟道颗粒物中以 202 和 228、252 的 PAHs 组分占优势，炉煤灰中以 202 和 252 的 PAHs 组分占优势，燃料油中则以 178 的 PAHs 组分占优势^[21-23]，这些化合物被认为是有效来源指示物质。沉积柱样中 PAHs 以 M202 和 m252 的组合占优势，表明三门湾 PAHs 主要来源于化石燃料的不完全燃烧物和石油源（航海事件）。结合 PAHs 分布参数菲/蒽、荧蒹/芘（当 PAHs 以热解源为主时，菲/蒽比值>15，荧蒹/芘值<1），2~3 环化合物总量和 4 环以上化合物总量，因此可以得出相同结论。

2.4 应用 U_{37}^K —SST 重建历史上的厄尔尼诺/拉尼娜现象

异常的海洋与气候所造成的海水增温或降温，必然会影响到海洋藻类（颗石藻 *Emiliania huxleyi*）合成长链烯酮化合物，长链烯酮不饱和指数 U_{37}^K 这种信息会在沉积速率高、扰动小的深海得以完整而高分辨的保存， U_{37}^K 与表层海水温度有很好的线性关系^[24-28]。本次研究应用 Pelejero et al（1997）南海 U_{37}^K 校正公式 $U_{37}^K=0.031SST+0.092$ ， U_{37}^K 波动范围在 0.555~0.642 之间，H30 柱样中长链烯酮不饱和指数波动范围在 15.19~17.61 °C（见表 2）。研究结果表明，该海湾近 180 年以来表层海水温度与全球气候变化具有一致的上升趋势。该海湾在 2002 年实测年平均水温为 20.55 °C（在春季 19.21~23.57 °C；在夏季 27.21~29.74 °C；在秋季 17.21~18.14 °C；在冬季 9.47~10.75（°C）^[29]，对比海湾在厄尔尼诺/拉尼娜期间的表层海水温度增降幅度，总体上 U_{37}^K 估算温度比实测 SST 偏低。 U_{37}^K 估算的温度与秋季海水温度接近，可能秋季是颗石藻群落旺盛季节。

我们将厄尔尼诺（El Niño 年）、拉尼娜（La Niña 年）、正常年份划分为 3 个等级来研究，本次研究的沉积年代记录（从 1822 年到 2005 年）的厄尔尼诺有 6 次，拉尼娜 3 次，正常年份 7 个。三门湾沉积地层记录的 El Niño 事件，2005 年（2004/09~2005/02）、1997 年（1997/03~1998/03）、1987 年（1986/10~1987/04）、1982 年（1982/09~1983/03）、1939 年（1939/03~1941/04）、1952 年（1951/08~1952/04）、其中 2005 年、1987 和 1952 年为 El Niño 结束年，其他为起始年，El Niño 年 U_{37}^K 估算温度在 16.58~17.74 °C；三门湾沉积地层记录的 La Niña 事件，

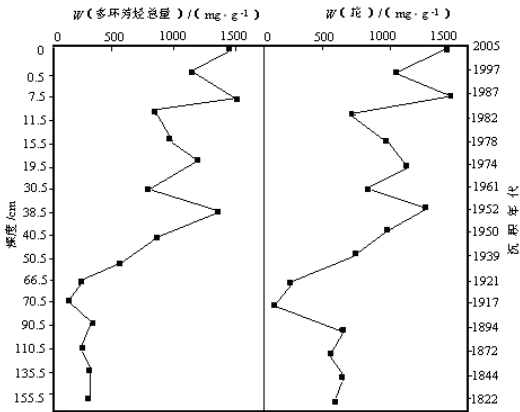


图 4 三门湾沉积柱样 H30 中总多环芳烃含量和芘含量的垂直分布
Fig.4 Vertical distributions of PAHs and Perylene of H30 core in the Sanmen Bay

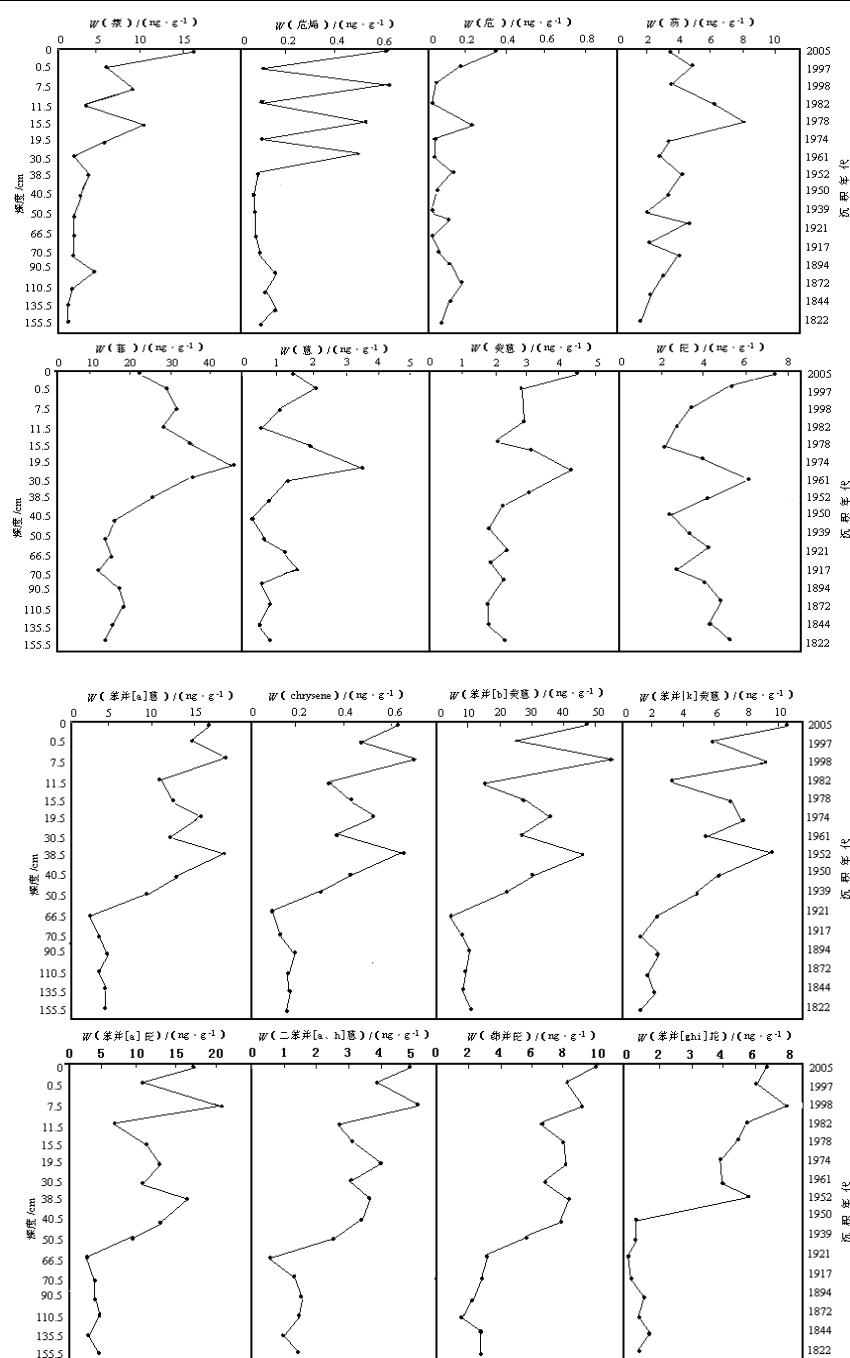


图5 沉积柱样中 16 种多环芳烃的垂直分布

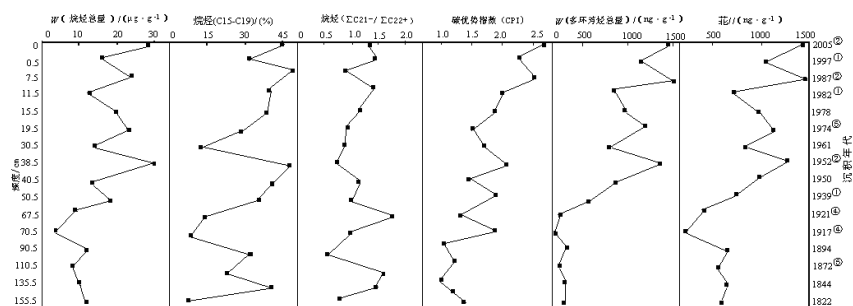
Fig.5 Vertical distribution of 17 PAHs of H30 core

1974年(1973/09~1975/01)、1921年(1920~1921/)、1917年(1915/04~1917/04)、1872年(1871/04~1873/01),其中1921年和1917年La Niña结束年,La Niña年 U_{37}^K 估算温度在15.19~17.00 °C;正常年 U_{37}^K 估算温度在15.24~17.26 °C。

2.5 有机地球化学记录与El Niño年/La Niña某些关系

对正构烷烃含量和分子组成特征指数、17种多环芳烃含量和萘在沉积柱样中的垂直变化的研究发现,在2005年(对应0~0.5 cm)、1987年(对应7.5 cm)和1952年(对应38.5 cm) El Niño年(均为结束年)

提高了正构烷烃总含量、 C_{15} - C_{19} (指示浮游植物生物量)和CPI值,指示了陆源有机质输入和海洋菌藻类增加。三门湾受厄尔尼诺原因主要是黑潮、闽浙沿岸水、台湾暖流,它们不仅流经福建海区,而且也同样会影响到长江口和浙江近海和海湾,当El Niño现象发生时,台湾暖流加强^[30]。沉积物中的正构烷烃含量和分布特征与源区环境有密切的联系,在海洋沉积物中,源于陆生高等植物的长链正构烷烃(C_{27} 、 C_{29} 、 C_{31} 、 C_{33})含量变化以及分布特征与陆地(源区)气候、干旱程度、植被覆盖情况、风力强度、大气环流变化等密切相关。H30柱样沉积



① 该年含有 6 个月以上的 ENSO 过程定为 ENSO 年，也为厄尔尼诺起始年；② 为厄尔尼诺结束年；③ 为拉尼娜起始年；④ 为拉尼娜结束年；⑤ 为拉尼娜过程中

图 6 有机地球化学记录与 El Niño/La Niña 的关系

Fig.6 Relationship between the organic geochemical records and El Niño/La Niña

地层记录的 1921 年（对应 66.5 ~ 67.5 cm）和 1917 年（对应 70.0 ~ 70.5 cm）La Niña 年（同样是结束年，沉积地层留下的这一时段记录，可能是沉积滞后效应造成），呈现出正构烷烃 $\Sigma C_{21}/\Sigma C_{22}^{+}$ 和 $C_{15}-C_{19}$ 降低趋势，意味着海洋菌藻类减少。

沉积柱样中总多环芳烃含量变化与长链正构烷烃的含量变化具有良好的一致性，萘的含量变化趋势与总多环芳烃也非常一致。在沉积柱样中对应着 2005 年、1987 年和 1952 年厄尔尼诺结束年）含量最高，而对应着 1921 年 1917 年拉尼娜结束年剧减，以上指示了陆源物质输入增加或减少，且与正构烷烃的高碳烃 C_{27} 、 C_{29} 、 C_{31} 变化相一致，联系到长链正构烷烃含量在同样层段异常高，可推测多环芳烃富集也是对厄尔尼诺事件的一种响应。

3 小结

（1）浙江三门湾 H30 柱样沉积中正构烷烃碳数分布范围为 $C_{14}-C_{35}$ ，呈双峰型，GC 色谱图显示出前低碳峰群的主峰碳为 $C_{17}-C_{19}$ ，后高碳峰群的主峰碳为 $C_{27}-C_{31}$ ，正构烷烃的分布特征表明大陆高等植物和海洋浮游生物的烷烃共存于三门湾沉积物中。

（2）浙江三门湾 H30 柱样沉积中 PAHs 以 M202 和 m252 的组合占优势，结合 PAHs 分布参数菲/蒽、荧蒽/芘，2~3 环化合物总量和 4 环以上化合物总量，因此可以得出三门湾 PAHs 主要来源于化石燃料的不完全燃烧物和石油源（航海事件）。

（3）研究结果显示了，在三门湾沉积柱样中长链正构烷烃的含量与总多环芳烃含量变化具有良好的一致性：二者含量和萘、CPI、烷烃 $C_{15}-C_{19}$ 在厄尔尼诺年增加（尤其在厄尔尼诺结束年），指示了陆源有机质输入和海洋菌藻类一致增加；而二者含量和 $\Sigma C_{21}/\Sigma C_{22}^{+}$ 、烷烃 $C_{15}-C_{19}$ 在拉尼娜事件里呈降低趋势，则指示了海洋菌藻类相应减少。以上研究表明了正构烷烃和多环芳烃在三门湾沉积柱样中的组成和分布特征变化与厄尔尼诺/拉尼娜事件可能存在着某种联系。

参考文献：

- [1] ELEJERO C and GRIMALT J. O. The correlation between the U^{K}_{37} index and sea surface temperatures in the warm boundary: The South China Sea. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1997, 22 (61): 4789-4797.
- [2] EPSTEIN B L, HONDT S D, HARGRAVES P E. The possible metabolic role of C_{37} alkenones in *Emiliania huxleyi*. *Organic Geochemistry*, 2001, 32:867-875.
- [3] 张海生, 乐凤凤, 宁修仁, 等. 三门湾沉积记录中长链烯酮不饱和指数-海表温度和浮游动物群落对厄尔尼诺、拉尼娜的响应. *海洋学报*, 2010, 32: 1-11.
- [4] ZHANG Haisheng, NING Xiuren, LE Fengfeng, et al. Responses of long-chain alkenone unsaturation index-sea surface temperature in stratigraphic record and zooplankton community in the Sanmen Bay to El Niño/La Niña phenomena[J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2010, 32: 1-11.
- [5] PRASAD R B N, GULZ P G. Developmental and seasonal variations in the epicuticular waxes of beech leaves (*Fagus sylvatica*)[A]. *Zeitschrift für Naturforschung*[C]. 1990, 45:805-812.
- [6] 卢冰, 潘建明, 王自磐, 陈荣华, 等. 北极沉积物中正构烷烃的组合特征及古沉积环境的研究[J]. *海洋学报*, 2002, 24:38-48.
- [7] LU Bing, CHEN Ronghua, et al. The composition indexes of n-alkanes in sediments and study on paleoenvironment in the Arctic[J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2002, 24:38-48.
- [8] BRINCAT D, YAMAD K, ISHIWATAR R, et al. Molecular- isotopic stratigraphy of long-chain n-alkanes in Lake Baikal Holocene and glacial age sediments[J]. *Organic Geochemistry*, 2000, 31:287-294.
- [9] 卢冰, 陈荣华, 王自磐, 等. 北极白令海近百年海洋环境变化——来自分子化石的证据[J]. *中国科学*, 2004, 34:367-374.
- [10] LU Bing, CHEN Ronghua, WANG Zipan, et al. Oceanic environmental changes of subarctic Bering Sea in recent 100 years—— Evidences from molecular fossils[J]. *Science in China (Series D)*, 2004, 34: 367-374.
- [11] YUNKER M B, MACDONALD R W, VINGARZAN R, et al. PAHs in the Fraser River Basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition[J]. *Organic Geochemistry*, 2002 32:489-515.
- [12] LEERNING R, MAHER W. Sources of PAHs in lake Burley Griffin Australia[J]. *Ory. Geochem.*, 1992, 18:647-655.
- [13] COLOMHO J C, PELLEILER E, BROCHU C et al. Determination of hydrocarbon sources using n-alkane and PAHs distribution indexes. Case study: Rio de La plata Estuary[J]. *Argentina. Environ. Sci. technol.* 1989, 23:888-894.
- [14] CRANWELL P A. Chain-length distribution of n-alkanes from lake sediments in relation to post-glacial environmental change[J]. *Freshwater Biology*, 1973, 3: 259-265.
- [15] RIELEY G, COLLIER R J, JONES D M et al. The biogeochemistry of Ellesmere Lake UK: Source correlation of Leaf wax inputs to the sedimentary lipid record[J]. *Organic Geochemistry*, 1991, 17(6): 901-912.
- [16] CRANWELL P A, EGLINTON G, ROBINSON N. Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments II[J]. *Organic Geochemistry*, 1987, 11:513-527.

- [14] NOTTC J, XIE Shucheng, AVSEJS J A et al. n-Alkane distributions in ombrotrophic mires as indicators of vegetation change related to climatic variation[J]. *Organic Geochemistry*, 2000, 31: 231-235.
- [15] CRAWWELL P A. Lipids geochemistry of sediments from Upton Broad, a small productive lake[J]. *Organic Geochemistry*, 1984, 7(1): 25-37.
- [16] 温汉捷, 袁愉卓, 姚林波, 等. 中国若干下寒武统高硒地层的有机地球化学特征及生物标志物研究[J]. *地球化学*, 2000, 29: 28-34.
- WEN HanJie, QIU Yuzhuo, Yao LINBO, et al. Organic geochemistry and biomarkers of some Lower Cambrian high-selenium formations in China[J]. *Geochimica*, 2000, 29: 28-34.
- [17] MEYERS P A. Applications of organic geochemistry to paleolimnological restructins: A summary of examples from the Laurentian Greal Lakes[J]. *Organic Geochemistry*, 2003, 34: 261-289.
- [18] DDDYK B M, Smoneit B R T, Brassell S C, et al. Organic geochemical indicators of paleoenvironmental conditions of sedimentation[J]. *Nature*, 1978, 272: 216-222.
- [19] VOLLKMAN J K. A review of stetol marine and temigenous organic matter[J]. *Organic Geochemistry*, 1986, 9: 83-99.
- [20] 中国科学院地球化学研究所有机地球化学和沉积学研究室. 有机地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1982, 91-92.
- Organic Geochemistry and Sedimentological of Research room in Chinese Academy of Sciences. *Organic Geochemistry*[M]. Beijing: Science Press. 1982, 91-92.
- [21] 余顺. 东京湾及河口表层沉积物中污染物行为的研究[J]. *海洋环境科学*, 1988, 7: 10-16.
- YU Shun. Study on Pollutants behavior in Surface Sediments from Tokyo Bay andf Bay and Estuary[J]. *Marine Environmental Science*. 1988, 7: 10-16.
- [22] KIM G B, MARUYA K A. Distribution and source of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from Kyeonggi Bay, Korea[J]. *Marine Pollution Bulletin*. 1996, 38: 7-15.
- [23] BAUMARD P, BUDZINSKI H, MICHON Q, et al. Origin and bioavailability of PAHS in the Mediterranean Sea from Mussel and sediment records. *Estuarine*[J]. *Coastal and Shelf Science*, 1998, 47: 77-90.
- [24] ELEJEROI C and GRIMALT J. O. The correlation between the U^{K}_{37} index and sea surface temperatures in the warm boundary: The South China Sea[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1997, 22 (61): 4789-4797.
- [25] EPSTEIN B L, HONDT S D, HARGRAVES P E. The possible metabolic role of C_{37} alkenones in *Emiliania huxleyi*[J]. *Organic Geochemistry*, 2001, 32: 867-875.
- [26] STEINKE S, KIENAST M, PFLAUMANN F U, et al. A high-resolution sea-surface temperature record from the tropical South China Sea (16 500~3 000yr B.P.) [J]. *Quaternary Research*, 2001, 55: 352-362.
- [27] ZHAOM X, EGLINTO G, READ G. An alkenone (U^{K}_{37}) quasi-annual seaface temperature record (A.D. 1440 to 1940) using varved sdiments from the Santa Barbara Basin[J]. *Orgnic Geochemisry*, 2000, 31: 903-917.
- [28] LU Bing, CHEN Ronghua, et al. Application of Long-chain alkenones and U^{K}_{37} values for paleotemperature estimation in Arctic Chukchi sea Bering sea area. *Acta Oceanologica sinica* 2001, 20: 371-382.
- [29] 宁修仁. 乐清湾、三门湾养殖生态和养殖容量研究与评价[A]. 北京: 海洋出版社, 111-168.
- NING Xiuren. Study and evaluation on ecological carrying and capacity in Yueqing and Sanmen Bay. Beijing: Ocean Press, 2005.
- [30] 洪华生, 何发祥, 陈钢. ENSO 现象与台湾海峡西部海区浮游生物的关系[J]. *海洋湖沼通报*, 1998, 4: 1-9.
- HONG Huasheng, HE Faxiang, CHEN Gang. Relationship between ENSO events and plankton abundance in western taiwan strait. *Transactions of Oceanology and Limnology*, 1998, 4: 1-9.

The composition and distribution characteristics of the long-chain ketene, n-alkanes and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) in the sediments of core in the Sanmen Bay of Zhejiang, and the tracking the Niño/La Niña events

CHEN Ronghua¹, ZHAO Qingying¹, WANG Bingquan²,
YUAN Shen¹, WANG Xiaohua¹, YE Xinrong¹, LU Bing¹

1. The Second Institute of Oceanography, SOA. Hangzhou, 310012, China; 2. Marine Environmental Monitoring Center Station, SOA, Ningbo 315012, China

Abstract: Gas chromatographic (GC) measurements were performed to exploring the compositions and sources of the long-chain ketene, n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the sediment of Core H30 obtained from the Sanmen Bay, Zhejiang. Furthermore, the relationship between some organic geochemical indexes and the ENSO dynamics were explored. According to the GC map of N-alkanes, the carbon numbers distributed as a bimodal type, ranging between C14 and C35. The main peak of the group of smaller carbon numbers is C17~C19; and that of the group of larger carbon numbers is C27~C31. Such carbon numbers distribution of n-alkanes suggested that the alkanes of both terrestrial higher plants and the marine phycomycetes coexisted in the sediment of Sanmen Bay. According to the phenanthrene/anthracene ratio, the fluoranthene/pyrene ratio, the total PAHs with 2~3 rings and the total PAHs with ≥ 4 rings, the PAH in the Sanmen Bay sediment mainly originated from incomplete combustion of fossil fuels and oil spill in shipping accidents. On the basis of accurate ^{210}Pb determination, between 1822 and 2005 A.D., the total PAHs, the contents of long-chain n-alkanes and pyrylo, the alkanes C15~C19 and the carbon preference index increased during the El Niño years, especially in end years of the El Nino events, which indicated the increase in both terrestrial organism input and marine phycomycetes. While during the La Niña years, the total PAHs, the content of long-chain n-alkanes, the alkanes C15~C19 and $\sum C_{21}/\sum C_{22}^{+}$ were reduced, suggesting the decrease in marine phycomycetes.

Key words: n-alkanes; Polycyclic Aromatic Hydrocarbon; Sanmen Bay; El Niño; La Niña