

藻华发生过程中胶州湾水体颗粒有机物 脂肪酸的组成与动态

吕淑果^{1,2}, 韩博平^{1,3,*}, 孙 松¹, 王旭晨¹

(1. 中国科学院海洋研究所, 青岛 266071; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039; 3. 暨南大学水生生物研究所 广州 510632)

摘要: 胶州湾在 2005 年夏季发生了中肋骨条藻 (*Skeletonema costatum* (Grev.) Cleve) 藻华, 该优势种占细胞总量的比例在两个研究站位 (C3 站及 A5 站) 分别达到 59% 和 86%。对藻华发生过程中 (7 月, 8 月及 9 月份) 的颗粒有机物进行了采样分析, 测定了脂肪酸、叶绿素 (Chl-a) 和颗粒有机碳 (POC) 的浓度, 分析了藻华发生过程中浮游植物和脂肪酸的组成特征, 并通过标志脂肪酸对藻华发生过程中颗粒有机物组成的动态变化进行了分析。总脂肪酸浓度同叶绿素和颗粒有机碳浓度一样, 在藻华发生期达到最高, 两个采样站位 (C3 站及 A5 站) 分别为 $29.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 及 $185.5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 比藻华发生前和消退后高 2~3 倍及 20 倍。胶州湾悬浮颗粒脂肪酸主要包括 16:0, 14:0, 18:0 等直链饱和脂肪酸 (SSFA), 16:1 ω 7, 16:1 ω 5 + ω 9, 18:1 ω 9, 18:1 ω 7 等单不饱和脂肪酸 (MUFA) 及以 20:5 ω 3 (DHA) 和 22:6 ω 3 (EPA) 为主的多不饱和脂肪酸 (PUFA) 和以 i-15:0 及 ai-15:0 为主的支链饱和脂肪酸 (BSFA)。藻华期与发生前相比, 脂肪酸中的不饱和组分 (MUFA, PUFA) 所占比例在两个取样站位均有提高。随着藻华的消退, 藻华区域中心的 A5 站的 SSFA 及 BSFA 比例有大幅提高, 而在非藻华中心区域的 C3 站, 不饱和脂肪酸尤其是 ω 3 系列多不饱和脂肪酸 (DHA, EPA 等) 比例的上升非常显著。藻华发生时浮游植物在颗粒有机物中的比重提高。藻华消退后, A5 站颗粒有机物中碎屑有机物及细菌所占比重提高, 而 C3 站颗粒有机物中浮游植物的比重仍然很高。浮游植物大量死亡是 A5 站藻华消退的主要形式, 而 C3 站藻华的消退则可能与浮游动物的摄食有关。

关键词: 藻华; 颗粒有机物; 脂肪酸; 胶州湾

文章编号: 1000-0933(2009)05-2391-09 中图分类号: P593, Q178.53 文献标识码: A

The composition and change of particulate fatty acids during a diatom bloom in Jiaozhou Bay, China

LÜ Shu-Guo^{1,2}, HAN Bo-Ping^{1,3,*}, SUN Song¹, WANG Xu-Chen¹

1 Key Laboratory of Marine Ecology and Environmental Sciences, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China

2 Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China

3 Institute of Hydrobiology, Jinan University, Guangzhou 510632, China

Acta Ecologica Sinica, 2009, 29(5): 2391 ~ 2399.

Abstract: The compositions of particulate organic carbon (POC), fatty acids (FA) and chlorophyll-a (Chl-a) and their correlations with phytoplankton groups were studied during a major diatom (*Skeletonema costatum* (Grev.) Cleve) bloom in July, August and September of 2005 in Jiaozhou Bay. The concentrations of Chl-a and POC peaked in the bloom stage (August) and the percentage of *Skeletonema costatum* (Grev.) Cleve reached to 86% in Station A5 and 59% in Station C3, dominated the phytoplankton species. Total particulate FA, followed the patterns of POC and Chl-a, also showed the highest concentrations in the bloom stage and that were 2—3 times and 20 times higher at the two sampling stations C3 and

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (40476038, 40776092); 中国科学院知识创新工程重要方向资助项目 (KZCX2-YW-213-3)

收稿日期: 2008-05-29; **修订日期:** 2009-01-04

致谢: 胶州湾海洋生态系统国家野外研究站各位同事及穆大刚博士在取样时给予帮助、游江涛博士在脂肪酸提取方法上给予帮助、张芳博士、于雯全博士在叶绿素 a 及颗粒有机碳分析上给予帮助; 李超伦研究员提供浮游植物数据、胶州湾海洋生态系统国家野外研究站提供采样站理化因子数据、Christopher C. Parrish 教授给予部分资料和指导, 在此一并表示感谢。

* 通讯作者 Corresponding author. E-mail: tbphan@jnu.edu.cn

A5, respectively, compared with the values measured in the pre- and post-bloom months (July and September). The fatty acids were mainly composed of 16:0, 14:0, 18:0; 16:1 ω 7, 16:1 ω 5 + ω 9, 18:1 ω 9, 18:1 ω 7; 20:5 ω 3 (DHA), 22:6 ω 3 (EPA) and i/a-15:0. Monounsaturated FA (MUFA) and polyunsaturated FA (PUFA) fractions were higher in the bloom stage than that in the pre-bloom stage at both stations. In the post-bloom stage, however, the percentages of straight chain saturated FA (SSFA) and branched chain saturated FA (BSFA) all increased while the MUFA and PUFA decreased significantly at Station A5, but increased conspicuously at Station C3, especially the ω 3 components. The fate and composition changes of particulate FA indicate that phytoplankton (diatom) was the major contribution during the bloom month at both stations, while detritus and bacteria contributed significantly in the post-bloom stage at Station A5. It is suggested that the death of phytoplankton cells after the bloom largely reduced algal abundance in the diatom bloom at Station A5, but predation of zooplankton appeared to be the controlling factor for disappearance of the bloom at Station C3.

Key Words: phytoplankton bloom; particulate organic matter; fatty acid; Jiaozhou Bay

脂肪酸是水体颗粒有机物中重要的化学成分,具有结构多样性和生物特异性的特点,其组成与动态在很大程度上反映颗粒有机物的组成^[1-3]及浮游植物的生长动态和种类演替^[1,2,4]。由于浮游植物脂肪酸组成也是影响其作为浮游动物等的食物的一个重要质量指标^[5],水体中的脂肪酸组成与数量的动态分布,不仅反映了浮游植物组成的变化,还提供了由浮游植物变化所导致的食物链结构变化的信息^[6]。在一个自然水体中,藻类脂肪酸的组成主要是由浮游植物的结构和水体中影响藻类生长及生理状态的环境因子所决定的^[7,8],因此浮游植物脂肪酸组成具有区域性的动态变化^[9]。在富营养化的海域或特殊的环境中,浮游植物的数量会在短时间内大量积累,甚至发生藻华。藻华的发生打破原有的浮游植物群落结构,对这一特殊时期浮游植物脂肪酸的监测与分析受到广泛的关注^[1,3,10-12]。藻华发生期间,水体中的浮游植物通常由少数种类占优势,多数优势浮游植物种类的脂肪酸具有特殊性,如硅藻中 16 碳不饱和脂肪酸含量较多而甲藻中 18 碳不饱和脂肪酸含量较多^[13],从而导致藻华期间浮游植物脂肪酸结构显著区别于其它时期。浮游植物结构的突变,意味着维持整个食物链结构的食物结构的变化。不同海区浮游植物结构不同,藻华的类型也不同。

胶州湾位于黄海西岸,面积约为 374km²,平均水深在 7m 左右,是一个典型的温带半封闭海湾。胶州湾受人类活动的影响较大,尤其是湾的东北部,是多个河流的入海口,受青岛市区工业废水和生活污水排放的影响较为严重。受各种环境条件的影响,胶州湾浮游植物往往在夏季和冬季形成两个高峰,严重时出现藻华现象。藻华的发生受很多因素的影响,如光照、温度、营养盐、浮游生物的组成,同时这些因子也会在藻华发展及消退过程中发生相应的变化,其中浮游植物组成的变化尤为明显。中国科学院海洋研究所的邹景忠研究组,俞志明研究组,孙军研究组及孙松研究组等对此期水体浮游植物组成及与环境的关系等方面进行了细致的研究并发表了一系列成果。2005 年夏季(8 月),胶州湾大部分水域再次出现藻华现象,原因种为中肋骨条藻,水体叶绿素平均水平为 18.7 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,湾东北部的藻华现象最为显著(图 1)。本文首次分析了胶州湾藻华发生过程中颗粒有机物的脂肪酸组成及含量,旨在利用脂肪酸指标来分析藻华发生过程中浮游生物的结构变动,为胶州湾浮游生物赤潮动力学过程研究提供一种新的研究思路。

1 材料与方法

1.1 采样站位

本次研究选取湾东北部的 A5 站和湾中心的 C3 站进行采样分析(图 1)。A5 站毗邻李村河的入海口,受陆源输入影响较大,加之水体交换能力较差,营养盐容易富集。而 C3 站离岸较远,受陆源输入影响相对较小,且与湾外水体交换能力较强,营养盐浓度相对较低。

1.2 样品的采集

依托胶州湾生态系统调查站的航次,于 2005 年 7 月、8 月及 9 月中旬进行采样。用盐酸洗过的加仑桶采集表层水,水样在现场真空过滤,用 450℃ 下灼烧 4~5h 左右的玻璃纤维膜(GF/F,孔径 0.7 μm ,直径 15cm)收

集颗粒物,过滤时用 $160\mu\text{m}$ 的筛绢除去较大的浮游动物和颗粒物。收集的样品膜置于同样条件灼烧过的锡纸中密封后放入冰桶,带回实验室冷冻干燥 (-50°C 下约 45h 左右) 后装在充满氮气的密封袋中,保存在 -20°C 冰箱中用于脂肪酸的测定。

与脂肪酸样品同步,用 450°C 灼烧 5h 左右的 25mm GF/F 膜采集颗粒有机碳样品,用未处理的 47mm GF/F 膜采集叶绿素样品。

1.3 颗粒有机碳及叶绿素 a 的测定

颗粒有机碳样品在浓盐酸中熏蒸去除无机碳, 60°C 恒温干燥,利用 Flash 1112 元素分析仪测定浓度。叶绿素 a 样品用 10ml 90% 的丙酮水溶液在 -4°C 条件下提取 24h,用 Turner Designs 10-000R 叶绿素荧光仪测定浓度。

1.4 脂肪酸的提取及甲酯化

脂肪酸的分离采用液液萃取法,萃取的大致过程如下,首先将样品置于玻璃离心管中,加入内标(19:0 脂肪酸甲酯)后用氯仿甲醇混合液超声离心萃取直至萃取完全(以萃取液变为无色为指示),将萃取液在旋转蒸发器上真空旋转蒸干,转移至另一玻璃离心管中,用氮吹仪吹干后加入 6% 的氢氧化钾甲醇水溶液,置于 80°C 恒温水浴箱中皂化 2h。皂化完全后用氮气吹干,用二氯甲烷正己烷混合液及饱和氯化钠溶液离心萃取,萃取后用盐酸进行酸化,然后用二氯甲烷正己烷混合液再次离心萃取,萃取液中即为游离脂肪酸。用 14% 的三氟化硼甲醇溶液将游离脂肪酸衍生化为脂肪酸甲酯 (FAME),之后用石油醚将脂肪酸甲酯提出并纯化,置于正己烷中用于气质分析。

1.5 气相色谱-质谱联用(GC/MS)分析

脂肪酸甲酯用 ThermoFinnigan TRACE DSQ 气质联用仪进行定性定量分析,分离用毛细管柱为 Agilent 的 DB-5, 规格为 $30\text{m} \times 0.249\text{mm} \times 0.25\mu\text{m}$ 。GC 的条件为:柱温采用程序升温,起始为 55°C ,保持 1min,然后以 $30^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 175°C ,再以 2°C 升温至 240°C ,最后以 $6^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 300°C 保持 10min,进样口温度为 270°C ,检测器温度为 320°C ,质谱传输线温度 250°C ;载气为高纯氦气,流速为 1.0ml/min ;进样采用自动进样,进样体积为 $1\mu\text{l}$,不分流。MS 的条件:离子源温度 250°C ,以 EI 方式电离,电离电压为 70eV,检测采用全扫描 (full scan) 方式,质量范围 (mass range) 为 50 ~ 600。

用各种单一脂肪酸甲酯标准品在相同气质条件下的保留时间同时结合 NIST 谱库来进行定性,定量采用内标标准工作曲线法。本文用 X:Y ω Z 形式来表示脂肪酸的基本命名,其中 X 表示碳链的长度,Y 表示双键的数目, ω Z 表示从甲基末端计第一个双键所在的位置。

2 结果与分析

2.1 水环境特征

在 8 月藻华发生期,两个站位的透明度低于 7 月(水华前)和 9 月(水华后),尤其是 C3 站,藻华发生前为 2m,水华期间降到 1.2m,随着藻华的消退透明度增加,在 9 月份为 4.1m(表 1),可见,浮游植物生物量是影响水体透明度的一个主要因子。8 月份,水体温度最高,盐度则较低(表 1)。

2.2 叶绿素、颗粒有机碳及总脂肪酸浓度的动态

图 2 给出了两个采样站位的叶绿素、颗粒有机碳及总脂肪酸浓度的时间动态。A5 站叶绿素,颗粒有机碳的浓度在藻华发生前的 7 月份分别为 $2.6\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.5\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,在 8 月份最高,分别为 $51\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $3.4\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,二者的浓度随着藻华的消退回落到发生前的水平($3.0\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.5\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。C3 站叶绿素及颗粒

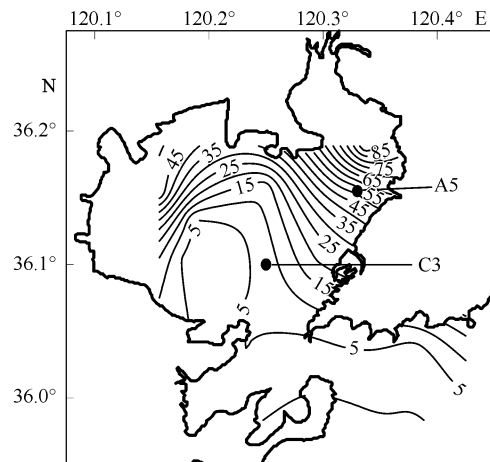


图 1 2005 年 8 月胶州湾叶绿素 a 浓度 ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) 的空间分布及取样站位 (A5、C3)

Fig. 1 Distribution of Chlorophyll-a concentrations ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) in August, 2005 and the sampling sites in Jiaozhou Bay

有机碳浓度的变化趋势与 A5 站一致,但变动幅度要小得多。与叶绿素及颗粒有机碳浓度的变化趋势相似,两个站位的颗粒有机物总脂肪酸浓度在出现藻华的 8 月份最高,A5 站比较发生前的 7 月份翻了约 20 多倍,达到了 $185.5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,C3 站提高了约 3 倍,达到 $28.9 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,藻华消退后的 9 月总脂肪酸浓度水平大致恢复到了藻华发生前的水平,分别为 $9.2 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (A5 站) 和 $12.8 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (C3 站)。

表 1 采样点的理化特征

Table 1 Hydrographic characteristics in sampling sites

站位 Station	采样时间 Sampling time	水深 Depth (m)	透明度 Secchi depth (m)	温度 Temperature (°C)	盐度 Salinity	pH	溶解氧 DO ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
A5	7 月 Jul.	10.1	0.9	24.1	30.3	—	—
	8 月 Aug.	8	0.8	28.8	18.9	8.95	9.25
	9 月 Sept.	8.4	1.9	24.3	27.4	—	—
C3	7 月 Jul.	16.5	2.0	21.7	30.9	—	—
	8 月 Aug.	15	1.2	24.6	24.9	8.3	6.85
	9 月 Sept.	16	4.1	24.5	29.5	—	—

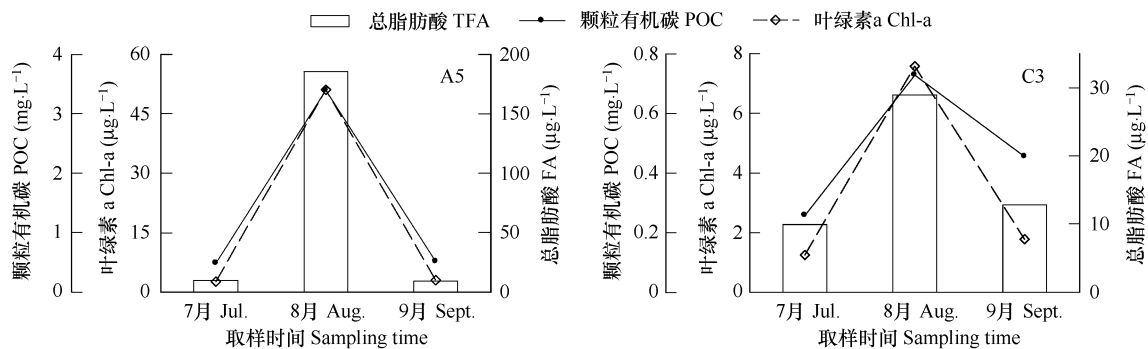


图 2 叶绿素(左数值轴),颗粒有机碳(左外数值轴)及总脂肪酸(右数值轴)的浓度变化

Fig. 2 Variations of concentrations of Chl-a (on the left axis), POC (on the left offset axis) and total fatty acid (on the right offset axis)

2.3 浮游植物的组成

A5 站浮游植物的组成几乎全部为硅藻(图 3A),藻华出现前的 7 月份主要种类包括中肋骨条藻(*Skeletonema costatum* (Grev.) Cleve),柔弱根管藻(*Rhizosolenia delicatula* Cleve),并基角毛藻(*Chaetoceros decipiens* Cleve)及尖刺拟菱形藻(*Pseudonitzschia pungens* (Grunow ex Cleve) Hasle),藻华出现时的 8 月份中肋骨条藻占绝对优势,达到细胞总量的 86%,随着藻华的消退,9 月份中肋骨条藻比例降低,其它种类出现或比例提高,丹麦细柱藻(*Leptocylindrus danicus* Cleve)和扭鞘藻(*Streptothecha thamesis* Shrubsole)所占比例超过 10%(图 3B)。C3 站 7 月份甲藻约占浮游植物总量的 30%,其中三角角藻(*Ceratium tripos* (O. F. Müller) Nitzsch)约占半数,在藻华出现的 8 月份甲藻所占比例降低,低于 5%,在 9 月份则几乎全部消失(图 3A,B)。C3 站 7 月份硅藻的主要组成为中肋骨条藻和旋链角毛藻(*C. curvisetus* cleve),8 月份优势种为中肋骨条藻,所占比例达到 59%,9 月份主要种类为旋链角毛藻,拟旋链角毛藻(*C. pseudocurvisetus* Mangin),扭鞘藻,中肋骨条藻和短角弯角藻(*Eucampia zoodiacus* Ehrenberg)。

2.4 脂肪酸组成和动态

胶州湾颗粒有机物中检测到的脂肪酸碳链长度为 12~24 碳,多为偶数碳脂肪酸,分为直链饱和脂肪酸(SSFA),支链饱和脂肪酸(BSFA),单不饱和脂肪酸(MUFA)及多不饱和脂肪酸(PUFA)。总体来讲,脂肪酸的组成以 SSFA 所占比例最高,平均达到 71%,其次为单不饱和脂肪酸(MUFA)和多不饱和脂肪酸(PUFA),支链饱和脂肪酸(BSFA)最低,平均约为 5%(表 2)。SSFA 中以 16:0,14:0 及 18:0 为主要组成成份;BSFA 主要

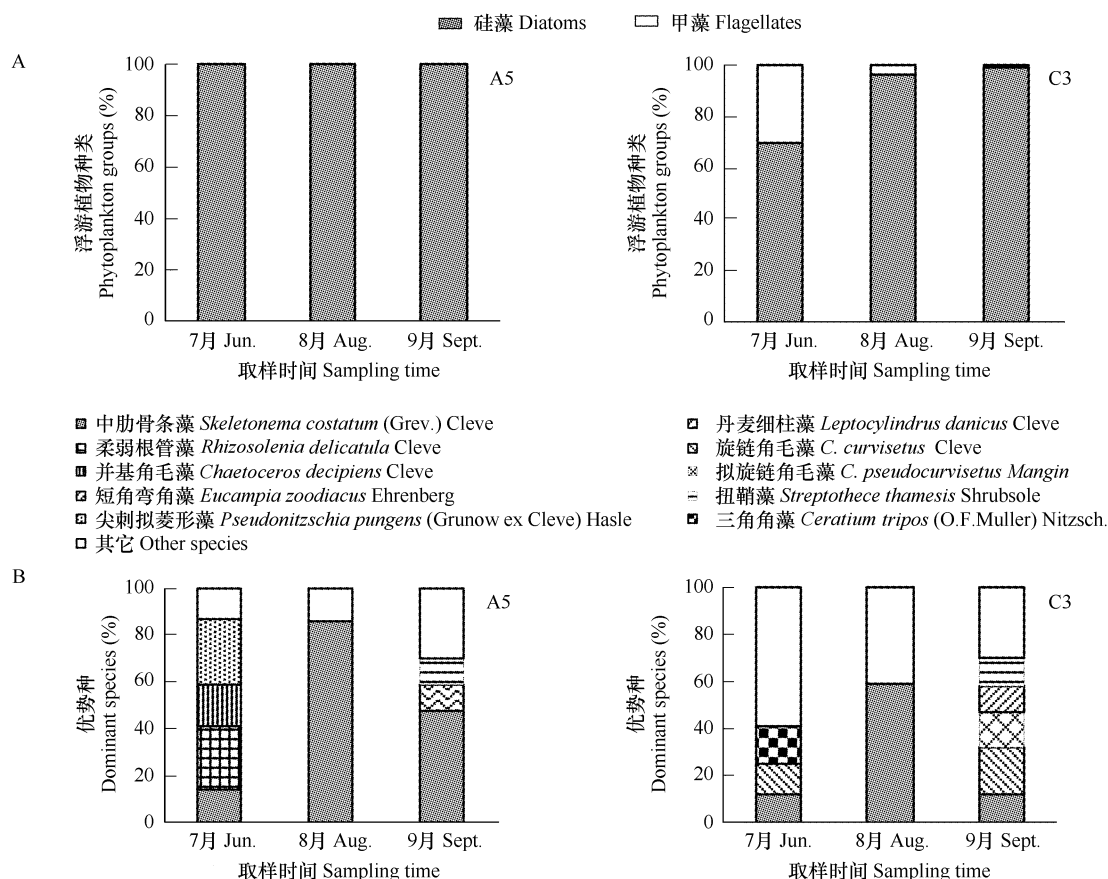


图3 浮游植物种类组成

Fig. 3 Composition of phytoplankton

A: 硅藻和甲藻的相对比重 Contribution of phytoplankton groups; B: 优势种 (比例超过 10%) 的组成 Compositions of dominant species (B) (%)

包括 15 碳及 17 碳等奇数支链脂肪酸,其中以 i-15:0 所占比重较大;16:1 ω 7、16:1 ω 5 + ω 9、18:1 ω 9 及 18:1 ω 7 为 MUFA 的主要组分,其中 16 碳 MUFA 比 18 碳的 MUFA 所占比例高;PUFA 中 EPA (20:5 ω 3) 与 DHA (22:6 ω 3) 是两个重要的组分,其次为 LIN (18:2 ω 6) 及 ALA (18:3 ω 3),其他组分占总脂肪酸比例均甚微 (表 2)。各种脂肪酸组合及单体脂肪酸占总脂肪酸百分含量的时间动态见表 2, A5 站的 SSFA 在藻华发生时占总脂肪酸的比例降低,由发生前的 70% 左右降到 63%,之后又随着藻华的消退而升高到 83%。在 C3 站,7 月份 SSFA 所占比例为 87.1%,在 8 月份降至 71.9%,9 月份 SSFA 所占比例并没有像 A5 站一样,随浮游植物生物量的下降而提高,而是继续降到了 52%。SSFA 的变化主要由 16:0、14:0 及 18:0 脂肪酸比例的变化引起,在藻华发生时,14:0 所占比例提高,而 18:0 及 16:0 所占比例降低。MUFA 占总脂肪酸比例的变化趋势与 SSFA 不同,在藻华发生时由于 16 碳 MUFA 所占比例的增加而增加。在 9 月份, A5 站 16 碳 MUFA 所占比例锐减,其中 16:1 ω 7 从 8 月份的 13.9% 降到了 0.8%,导致总 MUFA 也出现相应下降。而在 C3 站,16 碳及 18 碳 MUFA 所占总脂肪酸比例从 7 月到 9 月份均呈递增趋势。PUFA 占总脂肪酸比例在藻华发生过程中的动态变化趋势在 A5 站和 C3 站存在差异,在 A5 站,7 月到 9 月份均出现下降,而在 C3 站则均出现上升,其中 ω 3 系列脂肪酸 (如 ALA, EPA 及 DHA) 的变化尤其显著。BSFA 所占总脂肪酸比例的时间变化在 A5 站和 C3 也存在相反的趋势,在 A5 站是随着藻华的发生而降低,从 6.7% 降到了 3.7%,随着藻华的消退又升高,在 9 月份为 8.4%,而在 C3 站则是先升高而后降低,在藻华发生的 8 月份为 6.1%,其中, i-15:0、 ai-15:0 及 i-17:0 变化趋势一致,而 ai-17:0 的变动不明显。

2.5 不同类型脂肪酸浓度的变化

不同类型脂肪酸的浓度随藻华发生过程的变化动态见图 4, A5 站各类型脂肪酸浓度在藻华发生期均显著高于发生前及消退后, C3 站除 PUFA 浓度在藻华消退后的 9 月份略高于 8 月份外, 其他类型脂肪酸浓度均在 8 月份较高。但就藻华发生的 8 月与其他两个月份相比, 各种脂肪酸的变动幅度 A5 站较 C3 站大很多。

3 讨论

3.1 悬浮颗粒脂肪酸浓度及其不饱和指数与浮游植物的生长状况

悬浮颗粒脂肪酸直接或间接的来源于浮游植物及光合自养细菌等初级生产者, 其数量的多少可以反应初级生产者的生产状况, 尤其是浮游植物生物量的高低。Canuel^[2] 在对 San Francisco 海湾进行相关研究时指出, 相同水域的脂肪酸浓度在藻华期与非藻华期存在显著差别。本研究所采样的两个站位悬浮颗粒脂肪酸浓度也均在藻华发生的 8 月份达到最高, 而在藻华发生前及消退后的两个月份浓度相差不大, 说明脂肪酸浓度较高时浮游植物生物量较高。总脂肪酸的不饱和指数可以反应浮游植物的生理状态, 不饱和指数较高时, 浮游植物的生长良好, 随着不饱和指数的降低, 浮游植物的营养物质处于耗损期, 细胞随之老化^[14,15]。在胶州湾中, 两个站位在藻华发生的 8 月较之发生前的 7 月不饱和指数提高(表 2), 说明在当时浮游植物数量虽然已经出现高峰, 但其生长生理状态仍然高于藻华发生前, 而 A5 站在 9 月份出现了很大程度的降低, 同时伴随着浮游植物数量的下降。而在 C3 站, 9 月份脂肪酸的不饱和指数非常高, 说明此期的浮游植物的细胞活性很高。如果取样时间周期缩短, 脂肪酸不饱和指数还可以用来判断藻华细胞开始老化的时间, 实际上细胞老化往往发生在浮游植物密度达到峰值之前^[3]。

3.2 脂肪酸组成对藻华发生过程中颗粒有机物组成变化的指示

水体颗粒有机物组成主要包括浮游植物, 微型浮游动物和细菌等活体组分及生物代谢、降解和死亡产生的内源碎屑及由陆地输入的外源碎屑^[16,17]①, 不同组分所占的比重随环境条件的改变而改变。不饱和

表 2 颗粒有机物中脂肪酸组成及其在总脂肪酸中比例的动态变化

Table 2 Variations of fatty acid compositions and percents in total particulate fatty acid

脂肪酸 FA	A5			C3		
	7 月 Jul.	8 月 Aug.	9 月 Sept.	7 月 Jul.	8 月 Aug.	9 月 Sept.
%						
14:0	11.9	23.1	16.1	14.2	20.6	13.3
15:0	3.5	3.4	3.5	2.9	3.5	2.0
16:0	39.4	32.7	51.0	55.3	40.8	31.1
17:0	1.3	0.3	1.2	1.2	0.7	0.6
18:0	10.4	2.3	8.7	10.1	3.7	4.0
20:0	0.8	0.2	0.6	0.8	0.9	0.5
22:0	0.8	0.2	0.7	0.7	0.4	0.3
24:0	1.5	0.6	1.1	1.2	1.0	0.4
26:0	0.8	0.2	0.5	0.6	0.2	0.2
SSFA	70.4	63.0	83.2	87.1	71.9	52.2
i-15:0	3.2	2.3	4.4	1.6	3.5	0.9
ai-15:0	2.7	1.0	2.9	1.1	2.0	0.7
i-17:0	0.4	0.3	0.6	0.2	0.5	0.1
ai-17:0	0.4	0.1	0.5	0.2	0.1	0.1
BSFA	6.7	3.7	8.4	3.1	6.1	1.9
16:1 ω 7	5.2	13.9	0.8	3.4	4.5	8.8
16:1 ω 5 + ω 9*	3.2	9.3	2.3	0.3	4.3	3.8
18:1 ω 9	2.9	1.1	0.8	1.4	1.7	4.6
18:1 ω 7	4.3	2.3	1.9	2.4	3.8	3.3
20:1 ω 9	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1
MUFA	15.8	26.7	5.8	7.5	14.5	20.6
18:2 ω 6	1.0	1.4	0.8	0.5	1.2	3.0
18:3 ω 3	1.3	0.4	0.1	0.3	0.4	6.1
20:2 ω 6	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1
20:3 ω 6	0.0	0.1	0.1	0.0	0.1	0.1
20:4 ω 6	0.3	0.4	0.1	0.1	0.4	0.3
20:5 ω 3	3.1	2.0	0.9	0.7	2.6	7.7
22:5 ω 6	0.1	0.6	0.1	0.0	0.4	0.2
22:6 ω 3	1.3	1.7	0.4	0.5	2.4	7.8
$\Sigma\omega$ 3FA	5.6	4.1	1.3	1.5	5.4	21.6
$\Sigma\omega$ 6FA	1.5	2.5	1.3	0.8	2.2	3.7
PUFA	7.1	6.6	2.6	2.3	7.5	25.3
ratio						
20:5 ω 3/22:6 ω 3	2.3	1.2	2.4	1.4	1.1	1.0
16:1 ω 7/18:1 ω 9	1.79	12.47	0.94	2.42	2.76	1.92
UI	46.6	55.8	15.6	16.9	49.5	132.88

Σ FA: 所有检测到并定量了的脂肪酸之和; SSFA: 直链饱和脂肪酸; BSFA: 支链(甲基)饱和脂肪酸; MUFA: 只有一个双键的不饱和脂肪酸; PUFA: 具有两个或两个以上双键的不饱和脂肪酸; UI: 不饱和指数(不饱和脂肪酸的不饱和度与其占总脂肪酸比例的乘积之和); *: 参比 NIST 谱库定性, 定量参比 16:1 ω 7 标准曲线

Σ FA: total FA; SSFA: Straight-chain Saturated FA; BSFA: Branched-chain Saturated FA; MUFA: Monounsaturated FA; PUFA: Polyunsaturated FA; UI: Unsaturation index (Σ products of the unsaturation number of each acid by its percentage of the total fatty acid); *: The identification of 16:1 ω 5 and 16:1 ω 9 were based on NIST database and the concentrations of them were calculated according to the standard curve of 16:1 ω 7

① Veeffkind RJ. Carbon Isotope Ratios and Composition of Fatty Acids: Tags and Trophic Markers in Pelagic Organisms. Ph. D thesis in University of Victoria, Victoria BC, Canada, 2003. 97 ~ 99.

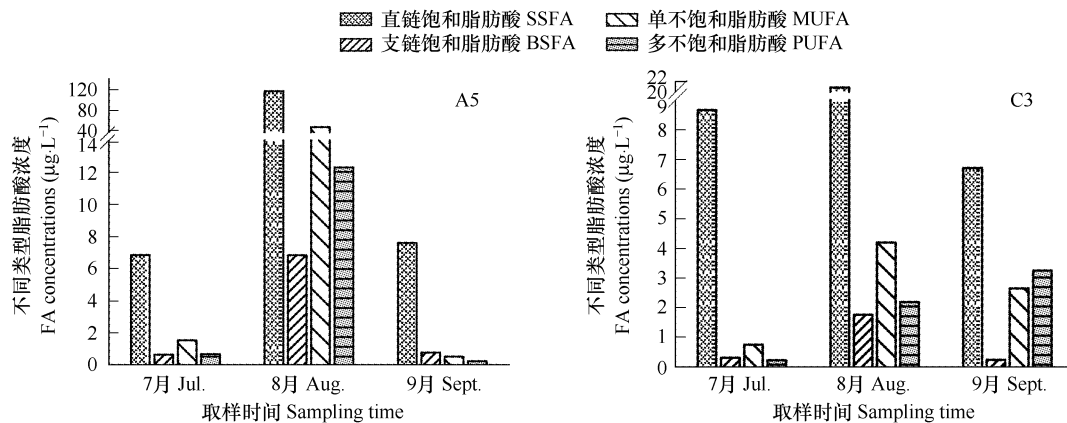


图4 A5、C3站颗粒有机物中直链、支链饱和脂肪酸及单、多不饱和脂肪酸的浓度的变化

Fig. 4 Concentrations of straight saturated, branched saturated, monounsaturated and polyunsaturated fatty acids of suspended particulates in sampling stations of A5 and C3 in Jiaozhou Bay

脂肪酸主要由活体生物提供,可以指示颗粒有机物中的浮游生物尤其是浮游植物组成^①。其中 20:5 ω 3 及 16 碳不饱和脂肪酸尤其是 16:1 ω 7 为硅藻的主要脂肪酸^[13,18], 22:6 ω 3 及 18 碳不饱和脂肪酸为甲藻的主要脂肪酸^[13,19],硅藻的重要脂肪酸还包括 14:0 及 16:0,而 16:0 同时在甲藻中大量存在^[13]。通常用 20:5 ω 3/22:6 ω 3 及 16:1 ω 7/18:1 ω 9 等特征脂肪酸的比值来指示硅藻和甲藻的相对组成^[14]。在发生硅藻藻华的水体中, 20:5 ω 3 及 16 碳不饱和脂肪酸所占比重及 20:5 ω 3/22:6 ω 3 和 16:1 ω 7/18:1 ω 9 的比值往往较高^[1,10,21]。随着硅藻藻华消退、甲藻比例增加, 20:5 ω 3/22:6 ω 3 和 16:1 ω 7/18:1 ω 9 的比值往往会出现降低,在一些海域甲藻还可能取代硅藻的优势地位^[1,10,21],导致浮游植物种群的演替。同样,18 碳不饱和脂肪酸及 22:6 ω 3 也用来指示自然水体的甲藻藻华现象^[22]。

在本研究中, A5 站 8 月份藻华期 14:0, 16:1 ω 7, 16:1 ω 5 + ω 9 脂肪酸在总脂肪酸中的比例较 7 月份高, 16:0 和 18:3 ω 3, 18:1 ω 9, 18:1 ω 7 等 18 碳不饱和脂肪酸的比例较 7 月份均有降低(18:2 ω 6 略有提高),这与硅藻藻华期间较高的生物量相对应。在 C3 站, 16 碳及 18 碳不饱和脂肪酸的比例 8 月份较 7 月份均有不同程度的增加,但增加的幅度不同,其中 16:1 ω 7/18:1 ω 9 的比值提高,说明硅藻比重增加,甲藻比重下降,这与浮游植物鉴定结果一致(图 3)。20:5 ω 3 和 22:6 ω 3 在藻华发生期的 A5 站均降低而在 C3 站均升高,常用来指示硅藻和甲藻相对组成的 20:5 ω 3/22:6 ω 3 比值在两个站位均降低,这显然与发生硅藻藻华不相吻合,原因可能是这两种脂肪酸的特异性较低^[23]且易受环境的影响^[20],不能在背景复杂的自然水体中有效地指示藻类组成^[20,23]。饱和脂肪酸尤其是 16:0 及 18:0 既是浮游植物不饱和脂肪酸的合成前体也是这些不饱和脂肪酸的降解产物^{(1)[20]},化学性质比较稳定,也就是说这类脂肪酸既是活体生物的重要组成更是生物碎屑的几乎全部组成。两个取样站位的 16:0 及 18:0 比重均在藻华发生期下降,其相应的不饱和脂肪酸比重提高,说明在藻华发生期 16:0 及 18:0 主要由活体浮游植物提供,从包括 16:0 及 18:0 在内的所有 SSFA 所占比例的整体水平的降低可以看出此期生物碎屑组成较微^①。由于 BSFA 只在细菌中合成,所以用这个指标可以很好地指示细菌组成^[13,14,24]。A5 站 BSFA 比重随着藻华发生降低,而 C3 站 BSFA 比重随着藻华发生提高,说明颗粒有机物细菌比重在 A5 站降低而在 C3 站提高。

随着藻华的消退,颗粒有机物的组成发生了变化,与发生藻华的 8 月相比, A5 站 9 月份除 14:0 外,所有饱和脂肪酸的相对比例都出现了升高,饱和脂肪酸包括 SSFA 和 BSFA 占总脂肪酸的比例将近达到 92%,碎屑有机物所占比重提高^[1]。16 碳及 18 碳不饱和脂肪酸以及 20:5 ω 3 和 22:6 ω 3 比例降低,说明浮游植物在颗粒有机物中所占的比重大大降低。而在 C3 站, 9 月份与 8 月份相比,各种饱和脂肪酸的比例都出现下降,大多数不饱和脂肪酸都出现了上升, ω 3 系列脂肪酸(如 ALA, EPA 及 DHA)比重增加尤其显著,说明颗粒有机

物中的主要组成成分是浮游植物,但浮游植物的主要种类已经发生了变化,不再是以 8 月藻华期的中肋骨条藻占绝对优势,而是由合成 $\omega 3$ 脂肪酸能力更强的其它类型组成(图 3)。A5 站细菌脂肪酸占总脂肪酸的比例在藻华消退后升高,且高于颗粒有机物中 MUFA 及 PUFA 的比重,说明此时细菌在颗粒有机物中的比例达到很高,与浮游植物比较,此期细菌的生长活动更加旺盛^[3]。而 C3 站细菌的相对比例在藻华消退后没有得到很大提高。

3.3 不同环境条件水体中藻华发生程度与消退方式

A5 位于湾的东北部,受人类活动的影响,营养盐浓度高,其水体交换能力较差,而位于湾中心的 C3 站营养盐供应远远低于 A5 站,所以在同样发生硅藻藻华时,C3 站的程度要远远低于 A5 站。在藻华消退过程中,A5 站碎屑标志脂肪酸(SSFA)占总脂肪酸的比例大幅度提高,同时脂肪酸的不饱和度大幅下降,表明藻华的消退可能是通过浮游植物大量老化和死亡来实现的。而在 C3 站,藻华消退后,不饱和脂肪酸的比重占到了总脂肪酸的 46%,且饱和度大大提升,说明此期的浮游植物生长状况良好。可能原因是:浮游动物的捕食作用使得大量的浮游植物碳沿着食物链向上传递,这与 8 月份和 9 月份的浮游动物生物量相对较高^①一致;浮游动物捕食的增强,使得浮游植物更新较快,从而生理上处于比较旺盛的代谢状态;藻华期的浮游植物也有死亡,但由于 C3 站水体交换能力强^[25],生物碎屑不会长时间大量的积存,而是散放到了其他水域或者是离开了真光层。总体来讲,A5 站的藻华在能量和物质转化效率上低于 C3 站。

References:

- [1] Napolitano G E, Pollero R J, Gayoso A M, MacDonald B A, Thompson R J. Fatty acids as trophic markers of phytoplankton blooms in the Bahía Blanca estuary (Buenos Aires, Argentina) and in Trinity Bay (Newfoundland, Canada). *Biochemical Systematics and Ecology*, 1997, 25(8): 739—755.
- [2] Canuel E A. Relations between river flow, primary production and fatty acid composition of particulate organic matter in San Francisco and Chesapeake Bays: a multivariate approach. *Organic Geochemistry*, 2001, 32(4): 563—583.
- [3] Parrish C C, Thompson R J, Deibel D. Lipid classes and fatty acids in plankton and settling matter during the spring bloom in a cold ocean coastal environment. *Marine Ecology Progress Series*, 2005, 286: 57—68.
- [4] Mayzaud P, Chanut J P, Ackman R G. Seasonal changes of the biochemical composition of marine particulate matter with special reference to fatty acids and sterols. *Marine Ecology Progress Series*, 1989, 56: 189—204.
- [5] Brett M T, Müller-Navarra D C. The role of essential fatty acids in aquatic food web processes. *Freshwater Biology*, 1997, 38(3): 483—499.
- [6] Caramujo M J, Boschker H T S, Admiraal W. Fatty acid profiles of algae mark the development and composition of harpacticoid copepods. *Freshwater Biology*, 2008, 53(1): 77—90.
- [7] Mayzaud P, Claustre H, Augier P. Effect of variable nutrient supply on fatty acid composition of phytoplankton growth in an enclosed experimental ecosystem. *Marine Ecology Progress Series*, 1990, 60: 123—140.
- [8] Leu E, Falk-Petersen S, Kwasniewski S, Wulff A, Edvardsen K, Hessen D O. Fatty acid dynamics during the spring bloom in a High Arctic fjord: importance of abiotic factors versus community changes. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 2006, 63(12): 2760—2779.
- [9] Smith R H, Parrish C C, Depew D C, Ghadouani A. Spatial patterns of seston concentration and biochemical composition between nearshore and offshore waters of a Great Lake. *Freshwater Biology*, 2007, 52(11): 2196—2210.
- [10] Kattner G, Gercken G, Eberlein K. Development of lipids during a spring plankton bloom in the northern North Sea. I. Particulate fatty acids. *Marine Chemistry*, 1983, 14(2): 149—162.
- [11] Claustre H, Marty J, Cassiani L, Dagaut J. Fatty acid dynamics in phytoplankton and microzooplankton communities during a spring bloom in the coastal Ligurian Sea: ecological implications. *Marine Microbial Food Webs*, 1989, 3(1): 51—66.
- [12] Shin K H, Hama T, Yoshie N, Norikita S, Tsunogai S. Dynamics of fatty acids in newly biosynthesized phytoplankton cells and seston during a

① 吕淑果. 胶州湾悬浮颗粒物中脂肪酸的时空分布及其在初级生产者到初级消费者食物传递中的作用. 博士学位论文, 中国科学院海洋研究所, 青岛, 2007. 101~109.

Lü Shu-Guo. Distribution of Fatty acids and their effect on the trophic relationship between primary producers and the zooplankton consumers in Jiaozhou Bay, Northern China. Ph.D thesis in Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao, China, 2007. 101~109.

- spring bloom off the west coast of Hokkaido Island, Japan. *Marine Chemistry*, 2000(4), 70: 243 — 256.
- [13] Viso A C, Marty J C. Fatty acids from 28 marine microalgae. *Phytochemistry*, 1993, 34(6):1521 — 1533.
- [14] Tolosa I, Vescovali I, Leblond N, Marty J C, Mora S, Prieur E. Distribution of pigment and fatty acid biomarkers in particulate matter from the frontal structure of the Alboran Sea (SW Mediterranean Sea). *Marine Chemistry*, 2004, 88(3-4):103 — 125.
- [15] Claustre H, Marty J, Cassiani L. Intraspecific differences in the biochemical composition of a diatom during a spring bloom in Villefranche-sur-Mer Bay, Mediterranean Sea. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 1989, 129(1):17 — 32.
- [16] Galois R, Richard P, Fricourt B. Seasonal Variations in Suspended Particulate Matter in the Marennes-Oléron Bay, France, using Lipids as Biomarkers. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 1996, 43(3): 335 — 357.
- [17] Bodineau L, Thoumelin G, Béghin V, Wartel M. Particulate organic matter composition in the Estuarine Turbidity Maxima (ETM) of the Seine River estuary. *Hydrobiologia*, 1998, 373/374: 281 — 295.
- [18] Volkman J K, Jeffrey S W, Nichols P D, Rogers G I, Garland C D. Fatty acid and lipid composition of 10 species of microalgae used in mariculture. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 1989, 128(3): 219 — 240.
- [19] Ackman R G, Tocher C S, McLachlan J. Marine phytoplankton fatty acids. *Journal of the Fisheries Research Board of Canada*, 1968, 25(8):1603 — 1620.
- [20] Dalsgaard J, John M S, Kattner G, Müller-Navarra D C, Hagen W. Fatty acid trophic markers in the pelagic marine environment. *Advances in Marine Biology*, 2003, 46: 225 — 340.
- [21] Reuss N, Poulsen L K. Evaluation of fatty acids as biomarkers for a natural plankton community. A field study of a spring bloom and a post-bloom off West Greenland. *Marine Biology*, 2002, 141(3): 423 — 434.
- [22] Hamm C E, Rousseau V. Composition, assimilation and degradation of *Phaeocystis globosa*-derived fatty acids in the North Sea. *Journal of Sea Research*, 2003, 50(4): 271 — 283.
- [23] Ramos C S, Parrish C C, Quibuyen T A O, Abrajano T A. Molecular and carbon isotopic variations in lipids in rapidly settling particles during a spring phytoplankton bloom. *Organic Geochemistry*, 2003, 34(2): 195 — 207.
- [24] Najdek M, Debobbis D, Miokovic D, Ivancic I. Fatty acid and phytoplankton compositions of different types and mucilaginous aggregates in the northern Adriatic. *Journal of Plankton Research*, 2002, 24(5): 429 — 441.
- [25] Weng X C, Zhu L B, Wang Y F. The structure and variation of hydrographical factors in Jiao zhou Bay. In Liu R Y ed. *Ecology and living resources of Jiaozhou Bay*. Beijing: Science Press, 1992. 20 — 39.

参考文献:

- [25] 翁学传,朱兰部,王一飞. 水文要素的结构和变化. 见:刘瑞玉主编. 胶州湾生态学和生物资源. 北京:科学出版社,1992. 20 ~ 39.