

# 几种海藻中无机阴离子的组成及与海水环境的关系

彭全材, 宋金明, 张全斌, 孙 萱, 李 军

(中国科学院 海洋研究所, 山东 青岛 266071)

**摘要:** 采用色谱法分析获得了 10 种常见海藻中的  $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $PO_4^{3-}$ 、 $NO_3^-$ 、 $I^-$  等无机阴离子的组成特征, 并初步探讨了其阴离子组成与海水环境的初步关系。结果表明, 主要无机阴离子总含量褐藻高于绿藻和红藻, 且存在显著性差异; 褐藻和绿藻门的羽藻容易富集碘, 是良好的生物碘源。通过多元统计分析显示  $Cl^-$  与  $I^-$  相关程度最密切( $r=0.681$ ), 其次是  $PO_4^{3-}$  与  $I^-$  以及  $PO_4^{3-}$  与  $Cl^-$ ; 主成分 1 主要是  $F^-$ 、 $SO_4^{2-}$  和  $NO_3^-$  贡献比较大, 主成分 2 主要是  $PO_4^{3-}$ 、 $Cl^-$  及  $I^-$  贡献比较大。海藻中阴离子的浓缩因子与海水中该元素逗留时间的对数相关统计表明, 孔石莼、浒苔和鼠尾藻的相关系数大于 0.9, 说明某些海藻与海水中的非金属无机元素的分布迁移有密切的联系, 研究近岸区域海藻中无机非金属元素的组成可为揭示元素生物地球化学循环提供重要讯息。

**关键词:** 无机阴离子; 海藻; 海水环境

中图分类号: Q178.1+12, Q142.9

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2012)09-0075-07

海藻是古老而又原始的低等植物, 其结构简单, 没有根、茎、叶的分化, 没有开花结果的现象, 属于隐花植物。海藻占海洋初级生产力的约 10%<sup>[1]</sup>, 是海洋食物链中重要的一环<sup>[2]</sup>。海藻中含有丰富的无机阴离子, 比较常见的有  $Cl^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $PO_4^{3-}$ 、 $NO_3^-$ 、 $I^-$  等, 氯化物为多数海藻的优势阴离子, 其次是硫酸盐<sup>[3]</sup>。

早在 19 世纪中叶, 人们就开始对海藻中微量成分进行研究, 且陆续发表了不少定性定量的结果, 其中无机元素分析数据发表的也不少。Young 等<sup>[4]</sup>于 1958 年分析了加拿大大西洋沿岸生长的各种海藻的无机成分含量, 并第一次报道了关于  $F^-$  在海藻中含量。有研究表明海藻无机阴离子中含量从高到低依次是  $Cl^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^-$ <sup>[5-6]</sup>。海藻中普遍含有碘, 特别是褐藻中海带目中的含量尤其高<sup>[3]</sup>。纪侯明等<sup>[7]</sup>对我国褐藻含碘量进行了较早的研究, 认为海带科的海带和昆布含碘最高, 为 0.03%左右。Vincent<sup>[8]</sup>从法国西海岸生长的掌状海带测得的最高碘含量为 1.7%。姚勇等<sup>[9]</sup>对南海 22 种海藻微量元素进行分析, 认为海藻中所含微量元素丰富, 其中绿藻和褐藻中磷的含量分别为 262.2 和 252.9 mg/kg。近年来, 由于海水水质日益恶化, 通过消除海洋环境中 N、P 等污染物的方法来优化海域环境, 已成为研究的热点问题<sup>[10-11]</sup>。海藻对 N、P 有较强的吸收能力, 有研究表明通过在海区栽培大型海藻, 可以有效降低水体的 N 和 P 的浓度<sup>[12-13]</sup>。王翔宇等<sup>[14]</sup>利用青岛太平角近

岸海域的 6 种大型海藻, 在实验室内比较它们在 72 h 内对氮、磷营养盐的吸收效果, 证明孔石莼对磷的吸收效率为 86.9%, 对硝氮的吸收率为 82.0%。秦传新等<sup>[15]</sup>以孔石莼和角叉为研究对象, 研究其对硝酸盐和磷酸盐的吸收, 经过 10 d 的海藻养殖后, 水中硝酸盐和磷酸盐浓度均明显下降, 所以海藻中无机阴离子与其生长的海水微环境有着密切的关系。

海藻由于其市场价值大、生长周期短等特点, 一直是近海养殖和研究的热点。目前关于海藻食用和药用价值的报道比较多<sup>[16]</sup>, 在阻止水体富营养化、净化养殖环境<sup>[17]</sup>、生物固碳<sup>[18]</sup>等方面也有报道。由于海藻生长的环境比较特殊, 海水含有高浓度的盐和重金属, 促使海藻中无机阴离子的测定难度较大, 直接导致海藻中无机阴离子的研究比较少。本文以 10 种海藻为比较研究对象, 研究其  $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $PO_4^{3-}$ 、 $NO_3^-$ 、 $I^-$  的组成异同, 并对其与海水环境的初步关系进行探讨, 以期为其进一步开发和利用提供依据。

收稿日期: 2011-11-10; 修回日期: 2012-01-12

基金项目: 中国科学院仪器设备功能开发技术创新项目(yg2010020)

作者简介: 彭全材(1983-), 男, 江西萍乡人, 硕士, 主要从事分析检测与植物化学研究, E-mail: quancaipeng@163.com; 宋金明, 通信作者, 研究员, 博士生导师, E-mail: jmsong@qdio.ac.cn

# 1 材料与amp;方法

## 1.1 实验材料与试剂

本次实验所有海藻均采自青岛近海, 样品采集后经超纯水冲洗、冷冻干燥、研磨、过筛<sup>[19]</sup>, 储存于聚乙烯密封袋中备用。

所选样品可分为三大门类, 共 10 种, 包括绿藻四种(孔石莼、缘管浒苔、羽藻、浒苔)、褐藻四种(鼠尾藻、海带、裙带菜、马尾藻)和红藻两种(角叉菜、坛紫菜)。为了方便实验记录, 我们将所用的 10

个样本进行编号, 代码和其生物分类学位置如表 1 所示。

F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、I<sup>-</sup> 标准品均购于国家标准物质研究中心; 正己烷(色谱纯, 美国 Burdick & Jackson 公司); 甲醇(色谱纯, 德国 Merck 公司); 氢氧化钾(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 硫酸(优级纯, 上海振兴化工二厂有限公司); 重铬酸钾(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 超纯水(18.25 MΩ · cm)。

表 1 实验用海藻代码及分类学位置

Tab. 1 Names, codes and taxonomy of the experimental seaweeds

序号	名称	学名	本文代码	分类学位置
1	孔石莼	<i>Ulva pertusa</i> Kjellm	01	绿藻门、绿藻纲、石莼目、石莼科、石莼属
2	缘管浒苔	<i>Enteromorpha linza</i>	02	绿藻门、绿藻纲、石莼目、石莼科、石莼属
3	羽藻	<i>Bryopsis plumosa</i> Ag.	03	绿藻门、绿藻纲、松藻目、羽藻科、羽藻属
4	浒苔	<i>Enteromorpha prolifera</i>	04	绿藻门、绿藻纲、石莼目、石莼科、石莼属
5	鼠尾藻	<i>Sargassum thunbergii</i> Okam.	05	褐藻门、圆子纲、墨角藻目、马尾藻科、马尾藻属
6	海带	<i>Laminaria japonica</i> Aresch	06	褐藻门、褐藻纲、海带目、海带科、海带属
7	裙带菜	<i>Undaria pinnatifida</i> Sur.	07	褐藻门、褐子纲、海带目、翅昆布科、裙带菜属
8	马尾藻	<i>Sargassum enerve</i> Ag.	08	褐藻门、圆子纲、墨角藻目、马尾藻科、马尾藻属
9	角叉菜	<i>Chondrus Stackhouse</i>	09	红藻门、真红藻纲、杉藻目、杉藻科、角叉菜属
10	坛紫菜	<i>Porphyra haitanensis</i>	10	红藻门、原红藻纲、红毛菜目、红毛菜科、紫菜属

## 1.2 仪器与设备

Agilent 7890 气相色谱仪; Agilent ECD 检测器(带 EPC); Agilent 7683B 自动液体进样器; Agilent 色谱工作站; DB-5 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm); FW80 型药材粉碎机(天津斯特仪器公司); C18 小柱; 瑞士 BUCHI 旋转蒸发仪(R-3 型); Aquapro 超纯水系统(AML-0502-U); KQ-400KDE 型高功率数控超声波仪(昆山市超声仪器公司); JY92-II 型超声波细胞破碎机(宁波新芝生物科技公司); 冷冻干燥机(FD-1A-50); 氮吹仪(HSC-12B); Eppendorf 移液枪(100-1000 μL); 电子天平(瑞士 Mettler Toledo 公司, 读数精度 0.1 mg); 上海精宏热恒温鼓风干燥箱(DHG-9053A 型); ICS-90 型离子色谱仪(美国戴安); IonPacAS14A 型分析柱; AMMS300 抑制器; DS5 电导检测器。

## 1.3 方法

F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的测定: 离子色谱法<sup>[20]</sup>。

准确称取样品 0.5 g (精确至 0.000 1 g) 于 150 mL

带塞锥形瓶中, 加入淋洗液, 冰浴下超声破碎提取 30 min, 转移至 100 mL 容量瓶中, 用淋洗液定容。准确移取上清液 1 mL, 稀释 50 倍后, 用 0.22 μm 滤膜过滤, 通过已活化的 C18 固相萃取柱, 弃去前 2 mL 的流出液, 收集后 10 mL 流出液, 再用 0.22 μm 过滤头过滤, 即得到待测溶液。

色谱条件: 淋洗液为 4.5 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 0.8 mmol/L NaHCO<sub>3</sub> 的混合溶液; 再生液为 30 mmol/L 的硫酸水溶液; 洗脱速度: 1.0 mL/min; 进样量: 20 μL。

I<sup>-</sup> 的测定: 气相色谱法<sup>[21]</sup>。

准确称取 0.5g 样品 (精确至 0.000 1 g) 于 100 mL 容量瓶中, 依次加入 0.5 淀粉酶和超纯水 80 mL 混匀后, 用氮气排除瓶中空气, 盖上瓶塞, 于 60℃ 烘箱内恒温 30 min, 取出, 加入浓度为 219 g/L 的乙酸锌和 106 g/L 的亚铁氰化钾各 5 mL, 充分混匀, 加水至刻度, 静置 10 min, 过滤。吸取 5.0 mL 滤液, 置于 150 mL 分液漏斗中, 加入 2.5 mol/L 的硫酸溶液 0.1 mL, 0.05% 重铬酸钾溶液 1.0 mL, 混匀, 再加入 0.1 mL 丁酮, 摇匀, 静置 10 min, 用 20 mL 正己烷萃

取 3 次, 合并有机相, 用蒸馏水洗至中性, 无水硫酸钠脱水, 蒸干, 用正己烷定容至 1.0 mL, 0.20 μm 滤膜过滤, 供气相色谱测定。

色谱条件: DB-5 弹性石英毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm), 载气流速 1.0 mL/min; 程序升温: 60℃ 保持 2 min, 再以每分钟 5 °C/min 升至 220℃, 保持 15 min; 载气: 氮气; 分流进样, 分流比 10:1; 进样口温度: 200℃; ECD 温度: 300℃; 进样体积: 1.0 μL。

### 1.4 无机阴离子的定性与定量

根据保留时间定性, 以峰面积法进行定量。通过 SPSS 软件对所得数据进行分析 and 数理统计, 所有统计分析均采用 SPSS16.0。

## 2 结果与分析

### 2.1 10 种海藻中无机阴离子总量特征

10 种海藻的无机阴离子组成如表 2 所示。海带的阴离子总量(Tion)最高, 达到 150.16 mg/g; 坛紫菜的无机离子总含量最低, 仅有 20.35 mg/g。几种绿藻、褐藻和红藻的平均总阴离子含量分别为 43.12、104.78 和 23.12 mg/g。表明本文所研究的 10 种海藻的平均总无机离子含量中, 褐藻最高, 其次是绿藻和红藻。将 10 种海藻分为 3 组(表 2), 以无机离子总量为变量, 经过单因素方差分析(One-way ANOVA), 选择 Homogeneity of variance test 方法进行检验, 检

验结果见表 3 和表 4。从方差分析结果(表 3)中可以看出, 相伴概率为 0.009, 小于显著性水平 0.05, 说明 3 组中至少有一个组和其他两个组有明显区别。从 LSD 多重比较(表 4)可以看出, 组 2 和组 0、组 1 有显著差别。

表 2 10 种海藻无机阴离子总含量  
Tab. 2 Anion compositions of seaweeds

名称	总阴离子含量(mg/g)	组别
孔石莼	26.32	0
缘管浒苔	58.71	0
羽藻	59.92	0
浒苔	27.55	0
鼠尾藻	74.28	2
海带	150.16	2
裙带菜	94.67	2
马尾藻	100.03	2
角叉菜	25.89	1
坛紫菜	20.35	1

表 3 方差分析表  
Tab. 3 ANOVA

偏差来源	平方和	自由度	均方	F 值	显著性
组间	11738.627	2	5869.313	9.830	0.009
组内	4179.668	7	597.095		
总数	15918.294	9			

表 4 LSD 多重比较

Tab. 4 LSD Multiple Comparisons

LSD	(I)组 1	(J)组 2	平均差(I-J)	标准差	显著性	95% 可信区间	
						下限	上限
	0	1	20.00500	21.16179	0.376	-30.0347	70.0447
		2	-61.66000*	17.27853	0.009	-102.5172	-20.8028
	1	0	-20.00500	21.16179	0.376	-70.0447	30.0347
		2	-81.66500*	21.16179	0.006	-131.7047	-31.6253
	2	0	61.66000*	17.27853	0.009	20.8028	102.5172
		1	81.66500*	21.16179	0.006	31.6253	131.7047

注: 因变量: Tion; \*.平均差在 0.05 水平有显著性差异

### 2.2 海藻阴离子组成的多元统计分析

10 种海藻的无机阴离子组成如表 5 所示。以 10 种海藻中氟离子、氯离子、磷酸根离子、硫酸根离子、硝酸根离子、碘离子的含量作为变量, 对 10 种海藻进行同质性信度分析, 得到海藻离子间的两两相关系数矩阵(表 6)。由相关系数矩阵可知, Cl<sup>-</sup>与 I<sup>-</sup>

相关程度最密切 ( $r=0.681$ ), 其次是 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 与 I<sup>-</sup> ( $r=0.620$ ); PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 与 Cl<sup>-</sup> ( $r=0.603$ )。

将 10 种海藻的各目标阴离子数据进行主成分分析。结果显示, 主要产生了 2 个特征根值 > 1 (PC1 = 3.150, PC2 = 1.283) 的主成分, 其累积方差贡献率达到 73.887%, 表明 2 个主要成分已包括样本大部分

信息; 其中第一主成分占到总方差的 52.499%, 第二主成分占 21.388%,  $F^-$ 、 $SO_4^{2-}$  及  $NO_3^-$  在主成分 1 中起决定作用;  $PO_4^{3-}$ 、 $Cl^-$  及  $I^-$  对主成分 2 贡献显著,

由其构成的二维判别平面(图 1)。10 个不同海藻阴离子数据在第一主成分上分布有显著性差异, 类间差异明显。

表 5 10 种海藻无机非金属离子的组成  
Tab. 5 Anion compositions of seaweeds

编号	名称	无机阴离子含量(mg/kg)					
		$F^-$	$Cl^-$	$PO_4^{3-}$	$SO_4^{2-}$	$NO_3^-$	$I^-$
藻 1	孔石莼	196.95	12975.03	66.28	11930.32	1147.88	4.10
藻 2	缘管浒苔	344.87	15356.46	1042.31	41442.55	525.70	0.89
藻 3	羽藻	96.00	50588.14	116.22	2339.44	4120.57	2656.00
藻 4	浒苔	214.13	10793.96	—	14771.58	1755.62	17.41
藻 5	鼠尾藻	118.27	30924.28	2530.42	40582.21	116.74	8.73
藻 6	海带	36.47	127779.80	9816.19	4689.67	4216.74	3616.73
藻 7	裙带菜	72.64	77876.41	1680.58	7659.09	7382.82	2.98
藻 8	马尾藻	93.12	92246.24	309.72	5415.89	1544.89	423.82
藻 9	角叉菜	—	13853.91	1127.11	5400.78	5499.99	6.26
藻 10	坛紫菜	342.59	15853.82	3867.98	282.88	—	1.73

注: “—”: 未检出

表 6 各因子间相关系数  
Tab. 6 Correlation coefficients of each anion

因子	$F^-$	$Cl^-$	$PO_4^{3-}$	$SO_4^{2-}$	$NO_3^-$	$I^-$
$F^-$	1.000					
$Cl^-$	-0.559	1.000				
$PO_4^{3-}$	-0.184	0.603	1.000			
$SO_4^{2-}$	0.353	-0.344	-0.152	1.000		
$NO_3^-$	-0.718	0.435	0.114	-0.476	1.000	
$I^-$	-0.411	0.681	0.620	-0.357	0.306	1.000

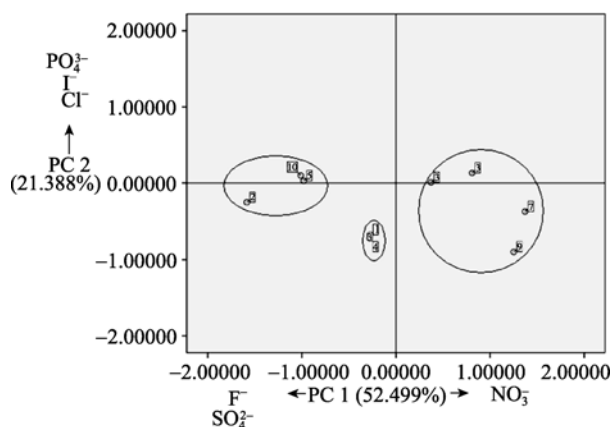


图 1 10 个海藻样品的主成分分析结果

Fig. 1 Principal Component Analysis for Classification of 10 samples

通过主成分 1 可以看出, 藻 1、2、4、5、6、10 和藻 3、7、8、9 分别位于其维度的两端, 且前者  $F^-$

和  $SO_4^{2-}$  的含量较高, 而后者  $NO_3^-$  的含量较高。因此, 主成分 1 能够解释为 10 种海藻中  $F^-$ 、 $SO_4^{2-}$  和  $NO_3^-$  组成的差异。藻 3、5、8、10 和藻 1、2、4、6、7、9 分别位于主成分 2 维度的两端, 表明阴离子组成特征存在差别, 差异主要表现在  $PO_4^{3-}$ 、 $Cl^-$  及  $I^-$  含量的差别。

### 2.3 海藻中阴离子与海水环境的关系

海藻对阴离子有一定的富集作用, 由于海藻种类不同, 对元素的富集能力也有一定的差异, 可以用富集系数(CF, 用  $F_C$  表示)来表示。

海藻对离子的富集系数按下式计算:

$$F_C = \frac{\text{离子在海藻中的含量(mg/kg, dw)}}{\text{元素在海水中的浓度(mg/kg)}}$$

(dw表示干质量, 鲜藻水分按75%计算)

海水中元素的平均逗留时间(mean oceanic residence times, MORT, 用  $T_{MOR}$  表示)是研究元素的相

对活泼性和各种反应以及探讨其生物地球化学循环的一个重要参数,代表海洋悬浮体或溶液中该元素的总量  $A$  与单位时间进入或沉淀的量( $dA/dt$ )的比值<sup>[22-23]</sup>,如下列公式。

$$T_{MOR} = A / (dA / dt)$$

海藻中阴离子和海水环境的关系,就可以很简单地转化为海藻阴离子与元素在海水中的逗留时间关系。N、P 为生物制约元素,生物参与了这些元素的循环,在海洋中易造成不均匀分布,本研究中不讨论其地球化学关系。仅以  $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $I^-$  等的

浓缩因子(元素在海藻中的富集系数的对数) $lg F_C$  及其各元素在海水中的平均逗留时间  $lg T_{MOR}$ (结果见表 7),对  $lg F_C - lg T_{MOR}$  进行线性回归,得方程  $lg F_C = lga + b lg T_{MOR}$ ,结果示于图 2。

结果发现,10 种海藻中,孔石莼、浒苔和鼠尾藻的  $lg F_C$  与  $lg T_{MOR}$  相关系数  $r$  值高于 0.9(图 2-1, 2-2, 2-3),而其他 7 种海藻的  $r$  值小于 0.9,有可能是后几种海藻对碘的富集能力过强导致。将孔石莼、浒苔和鼠尾藻的  $lga$  为纵坐标和  $b$  为横坐标做线性关系(图 3),得到其  $r$  值为 0.9947。

表 7 元素在海藻中的浓缩因子( $lg F_C$ )及海洋中的逗留时间( $lg T_{MOR}$ )

Tab. 7 The mean oceanic residence times and enrichment factor in macroalgae

名称	孔石莼	缘管浒苔	羽藻	浒苔	鼠尾藻	海带	裙带菜	马尾藻	角叉菜	坛紫菜	$lg T_{MOR}$ <sup>[22]</sup>
$F^-$	1.55	1.79	1.23	1.58	1.32	0.81	1.11	1.22	0	1.79	5.7
$Cl^-$	-0.74	-0.62	-0.15	-0.82	-0.37	0.25	0.03	0.11	-0.72	-0.66	8
$SO_4^{2-}$	0.103	0.64	-0.60	0.20	0.63	-0.30	-0.09	-0.24	-0.24	-1.52	6.9
$I^-$	1.232	0.57	4.04	1.86	1.56	4.18	1.09	3.25	1.42	0.86	5.6

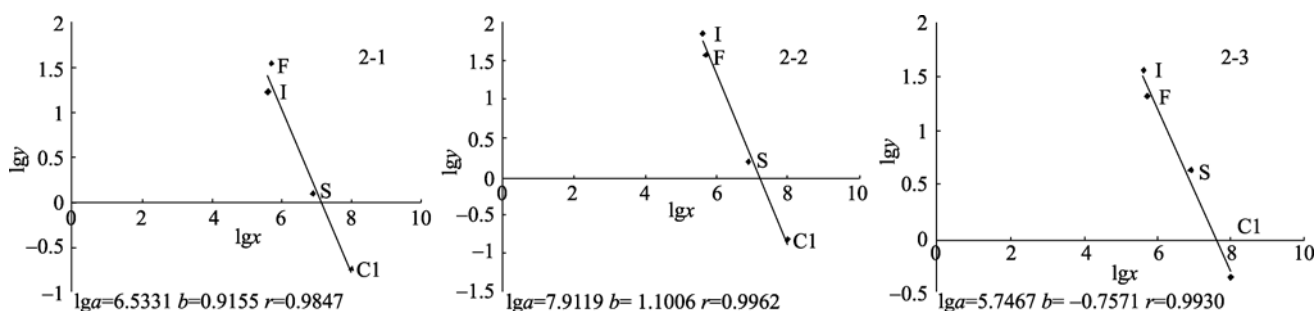


图 2 阴离子在海藻中的富集系数和元素在海水中的平均逗留时间的关系

Fig. 2 The relationship between the concentration factors in benthic macroalgae and the mean oceanic residence time for the anions 2-1. 孔石莼; 2-2. 鼠尾藻; 2-3. 浒苔

2-1. *Ulva pertusa* Kjellm; 2-2. *Sargassum thunbergii* Okam; 2-3. *Enteromorpha prolifera*

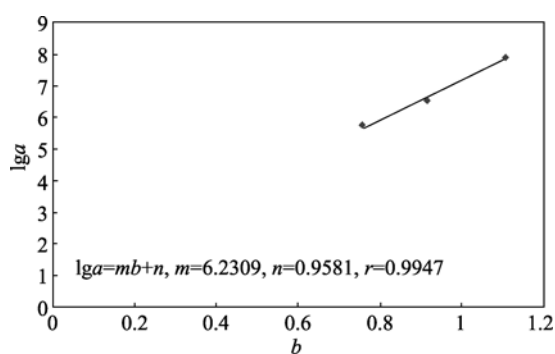


图 3 3 种海藻的  $lga$  和  $b$  之间的关系

Fig. 3 Relationship with  $lga$  and  $b$  in three seaweeds

### 3 讨论

#### 3.1 海藻无机阴离子组成差异

褐藻和绿藻、红藻阴离子总量有显著差别,前

者明显高于绿藻和红藻。LSD 多重比较结果显示褐藻和绿藻、褐藻和红藻有显著差别,说明褐藻具有从海水中积累阴离子的特殊能力。Black 等<sup>[24]</sup>根据研究提出褐藻有微量元素的“浓缩因子”,并断定褐藻有对某些元素选择性吸收的能力,结论与本文基本一致,不同之处是其研究对象为金属元素。对于碘离子,现有的报道一致认为只有褐藻才更容易富集,但从表 2 可知,绿藻门的羽藻也富含碘,其浓度仅仅次于海带,高达 2 656.00 mg/kg,表明绿藻门的羽藻也是良好的生物碘源。

#### 3.2 海藻阴离子的生物学分析

海藻阴离子组成的多元统计分析可知, $Cl^-$ 与 $I^-$ 、 $PO_4^{3-}$ 与 $I^-$ 、 $PO_4^{3-}$ 与 $Cl^-$ 相关程度密切。一般认为藻类对碘的富集与蛋白质和氨基酸的代谢有关,碘在

藻类细胞中多以 I—C 键与酪氨酸结合。藻类富集体系可能首先是细胞壁对碘的生物吸附, 然后通过细胞膜上特定的位点结合, 进入细胞膜内部, 这个过程极有可能和电压门控氯离子通道有关<sup>[25]</sup>, 以至造成  $\text{Cl}^-$  与  $\text{I}^-$  相关程度比较密切。而  $\text{PO}_4^{3-}$  与  $\text{I}^-$ 、 $\text{Cl}^-$  也比较密切, 这是因为细胞膜的基本骨架是磷脂双分子层, 因此磷是细胞膜的主要组成元素,  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{I}^-$  进入细胞内部必须穿过磷脂双分子层,  $\text{PO}_4^{3-}$  有可能是通过膜电位影响  $\text{I}^-$ 、 $\text{Cl}^-$  的运输, 从而与导致  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{I}^-$  相关程度密切。

主成分分析(图 1)结果显示, 每个点都由原 6 维空间的样本点降维映射而来, 反映了 10 个海藻样品的分类情况及变量对样品的分类相关性的差异, 虽然有明显的“类聚”现象, 但是和生物分类学差别很大。这说明海藻中的阴离子富集的机理不是单纯的生物合成代谢过程, 应该还有其他因素的参与。 $\text{F}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$  对主成分 1 的贡献比较大, 而对主成分 2 影响比较大的是  $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{Cl}^-$  及  $\text{I}^-$ 。从生物生理的角度上看, 海藻吸收化学元素一般分为二个步骤: 第一步, 通过化学作用附到细胞表面, 这一步不需要消耗生物本身的能量; 第二步, 通过主动运输或者协助扩散进入细胞内, 可以用主成分 1 和主成分 2 分别代表。

### 3.3 海藻对阴离子的富集系数和逗留时间之间的关系

10 种海藻中, 孔石莼、浒苔和鼠尾藻的相关系数  $r$  值高于 0.9。将孔石莼、浒苔和鼠尾藻的  $\lg a$  为纵坐标和  $b$  为横坐标做线性关系, 得到其  $r$  值为 0.994 7, 一般  $\lg a$  大的,  $b$  值也大。由此可知元素逗留时间与元素在海藻中的浓缩因子是负相关的。这和纪明侯等<sup>[3]</sup>发现海藻中无机金属元素富集的特点一致。从图中可以看出, 海藻对某元素富集能力愈强, 则该元素在海水中平均逗留时间愈短; 反之, 浓缩因子愈小, 则该元素平均逗留时间愈长。表明某些海藻与海水中的非金属无机元素的分布迁移有密切的联系, 研究近岸区域海藻中无机非金属元素的组成可为揭示元素生物地球化学循环提供重要讯息。

本文研究结果证明了褐藻中阴离子含量比绿藻和红藻的含量要多, 进一步证明了褐藻有对某些元素选择性吸收的能力, 对现有海藻化学知识体系是个有意义的补充。研究还显示不仅仅是褐藻富集碘, 绿藻门的羽藻也富含碘, 其浓度仅仅次

于海带, 高达 2 656.00 mg/kg, 是良好的生物碘源。对 10 种海藻进行同质性信度分析, 得到  $\text{Cl}^-$  与  $\text{I}^-$  相关程度最密切( $r=0.681$ ), 其次是  $\text{PO}_4^{3-}$  与  $\text{I}^-$ ( $r=0.620$ ) 以及  $\text{PO}_4^{3-}$  与  $\text{Cl}^-$ ( $r=0.603$ ), 推断这种相关性有可能和其进入细胞的方式有关。将 10 种海藻的各目标阴离子数据进行主成分分析, 结果显示主要产生了 2 个特征根值  $> 1$ ( $\text{PC1} = 3.150$ ,  $\text{PC2} = 1.283$ )的主成分, 主成分 1 主要是  $\text{F}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$  贡献比较大, 主成分 2 主要是  $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{Cl}^-$  及  $\text{I}^-$  贡献比较大。说明前者的运输途径可能和后者不同, 前者主要是化学作用, 后者则侧重于主动运输或者协助扩散。以元素在海藻中的浓缩因子的对数为纵坐标, 以逗留时间的对数为横坐标做直线方程, 孔石莼、浒苔和鼠尾藻的相关系数  $r$  值高于 0.9; 以其纵坐标上的截距为纵坐标, 以其横坐标的截距为横坐标再做直线方程,  $r$  值为 0.9947, 表明海藻与海水中的非金属无机元素的迁移转化有密切的关系。

#### 参考文献:

- [1] Smith J V. Marine macrophytes as a global carbon sink[J]. Science, 1981, 211: 838-840.
- [2] 钱树本, 刘东艳, 孙军. 海藻学[M]. 青岛: 中国海洋大学出版社, 2005: 53-85.
- [3] 纪明侯. 海藻化学[M]. 北京: 科学出版社, 1997: 723-729.
- [4] Young E G, Langille W M. The occurrence of inorganic elements in marine algae of the Atlantic Provinces of Canada[J]. Can J Bot, 1958, 36: 301-310.
- [5] Whyte J N C, Englar J R. Seasonal variation in the inorganic constituents of the marine alga *Nereocystis luetkeana*. part I. Metallic elements[J]. Botanica Marina, 1980, 23: 13-17.
- [6] Whyte J N C, Englar J R. Seasonal variation in the inorganic constituents of the marine alga *Nereocystis luetkeana*. Part II [J]. Metallic elements Botanica Marina, 1980, 23: 19-24.
- [7] 纪明侯, 张燕霞. 我国经济褐藻的化学成分研究- I. 各种经济褐藻的主要化学成分[J]. 海洋与湖沼, 1962, Z2(3-4): 161-168.
- [8] Vinogradov A P. The elementary chemical composition of marine organisms [J]. Sears Foundation for Marine Research, 1953: 647.
- [9] 姚勇, 孟庆勇, 揭新明. 中国南海 22 种海藻微量元素分析[J]. 微量元素与健康研究, 2009, 26 (3): 47-49.

- [10] Neori A, Chopin T, Troell M, et al. Integrated aquaculture: rationale, evolution and state of the art emphasizing seaweed biofiltration in modern mariculture[J]. *Aquaculture*, 2004, 231(1): 361-391.
- [11] Terawaki T, Yoshikawa K, Yoshida G. Ecology and restoration techniques for sargassum beds in the Seto Inland Sea, Japan[J]. *Journal of Marine Pollution Bulletin*, 2003, 47: 198-201.
- [12] Chung I K, Kang Y H, Yarish C, et al. Application of seaweed cultivation to the bioremediation of nutrient-rich effluent[J]. *Algae*, 2002, 17 (3) : 187-194.
- [13] 岳维忠, 黄小平, 黄良民, 等. 大型藻类净化养殖水体的初步研究[J]. *海洋环境科学*, 2004, 23 (1): 13-16.
- [14] 王翔宇, 詹冬梅, 李美真, 等. 大型海藻吸收氮磷营养盐能力的初步研究[J]. *渔业科学进展*, 2011, 32 (4): 67-81.
- [15] 秦传新, 刘长发, 张立勇. 孔石莼和角叉菜对硝酸盐、磷的吸收及其生化组成变化[J]. *水生态学杂志*, 2010, 3(6): 41-46.
- [16] 李伟新, 朱仲嘉, 刘凤贤. 海藻学概论[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1982.
- [17] 杨宇峰, 宋金明, 林小涛, 等. 大型海藻栽培及其在近海环境的生态作用[J]. *海洋环境科学*, 2005, 24(2): 77-80.
- [18] 宋金明, 李学刚, 袁华茂, 等. 中国近海生物固碳强度与潜力[J]. *生态学报*, 2008, 28(2): 551-558.
- [19] 张才学, 白富进, 孙省利, 等. 流沙湾冬、春季大型海藻的微量元素分析[J]. *海洋与湖沼*, 2010, 41 (1): 154-160.
- [20] 郑甜甜, 黄芳, 刘燕晓, 等. 慧离子色谱法同时测定烟草中的阴离子含量[J]. *化工时刊*, 2010, 24(12): 28-30.
- [21] 中华人民共和国卫生部. GB 5413.23-2010. 婴幼儿食品和乳品中碘的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010: 1-4.
- [22] 宋金明. 南沙珊瑚礁生态系中元素的垂直转移途径[J]. *海洋与湖沼*. 1999, 30(1): 1-5.
- [23] 宋金明. 中国近海生物地球化学[M]. 济南: 山东科技出版社, 2004: 520-523.
- [24] Black W A P, Mitchell R L. Trace elements in common brown algae and seawater[J]. *J Mar Biol Ass*, 1952, 30: 575-584.
- [25] Niluis B, Droogmans G. Amazing chloride channels: an overview[J]. *Acta Physiol Scand*, 2003, 177: 119-147.

## Inorganic anion compositions of marine algae and the relationship with seawater environment

PENG Quan-cai, SONG Jin-ming, ZHANG Quan-Bin, SUN-Xuan, LI-Jun

(Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China)

**Received:** Nov., 15, 2011

**Key words:** Inorganic anions; Seaweed; Seawater environment

**Abstract:** Compositions of inorganic anions in ten seaweeds were determined by chromatographic methods, and the relationship with seawater environment was discussed. The result showed that brown algae were richer in inorganic anions than others. There was a significant difference in the contents of inorganic anions in ten seaweeds. The Brown algae and *Bryopsis plumosa* Ag., which contained high level of iodide, were good iodine sources. Ten strains of marine algae were analyzed by multivariate statistic analysis and correlation coefficients analysis. The result showed the chloride was closely related to iodide ( $r=0.681$ ), the phosphate was related to chloride and iodide. The factors that contributed to the PCA1 were fluoride, sulfate, and nitrate. The factors that contributed to the PCA2 were chloride, phosphate, and iodide. The statistic test of the logarithm of residence time and enrichment factor showed that the related coefficient was greater than 0.9 in *Ulva pertusa* Kjellm, *Sargassum thunbergii* Okam. and *Enteromorpha prolifera*. The results showed that the enrichment factor of anions in seaweeds had close relation with the distribution of nonmetal elements in seawater. The research of nonmetal elements of seaweed in coastal water can provide important information on the biogeochemical cycles.

(本文编辑:康亦兼)