东海赤潮高发区表层沉积物中部分脂类标记物的分布与来源

褚宏大1,苏荣国1,2,王修林1,2,王江涛1,2,曹 芳1,卢 璐1

(1. 中国海洋大学 海洋污染生态化学实验室,山东 青岛 266100;2. 中国海洋大学 海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室,山东 青岛 266100)

摘要:通过对 2005 年和 2006 年东海赤湖高发区表层沉积物部分脂类标记物(正构烷烃、脂肪酸等)的分析,初步探讨了表层沉积物有机物的来源。沉积物中正构烷烃的碳优势指数 $I_{\rm CP}$ 值及姥鲛烷/植烷的质量比($P_{\rm r}/P_{\rm h}$)普遍较低,而 n- $C_{\rm 16}$,n- $C_{\rm 18}$ 的质量分数较高。分析表明,石油烃是东海赤湖高发区表层沉积物脂肪烃的主要成分。来源于细菌、海洋纖藻和陆生高等植物的脂肪酸如直链饱和脂肪酸、支链饱和脂肪酸、不(多不)饱和脂肪酸等在 $2005\sim2006$ 年间的组成和分布比较稳定:直链脂肪酸含量普遍较高,其次为支链脂肪酸和单不饱和脂肪酸,多不饱和脂肪酸含量相对较少。利用生物标记物分析表明,海洋自生生物源(细菌、海洋微藻等)是沉积物中脂肪酸的主要来源,陆源脂肪酸对东海赤湖高发区表层沉积物的贡献较小。

关键词:赤湖高发区;表层沉积物;脂类标记物中图分类号:P931 文献标识码:A

文章编号:1000-3096(2008)10-0068-09

东海赤潮高发区(29°00′~32°00′N、122°00′~123°30′E)位于长江口、杭州湾和舟山渔场附近,此海区由于石油烃污染、富营养化等原因,已成为我国有害赤潮最严重的高发地区之一[1,2]。掌握赤潮发生时期的环境因子,探究赤潮发生的生态学机制,是根治赤潮的基础。

海洋沉积物中脂类标记物(lipid markers)不易被微生物等降解,很好地保留了源物质的生物化学特征[3~5],是有机物来源的示踪剂,其组成与分布特征可有效反映海洋生态环境状况[6,7]。作者利用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)对采自东海赤潮高发区的16个表层沉积泥样的脂肪烃和脂肪酸的组成及分布进行了初步分析,并对其来源进行了探讨,揭示了东海赤潮高发区富营养化及石油烃污染的特征,为赤潮发生机制研究提供了基础调查资料。

1 材料和方法

1.1 样品采集与处理

采样时间分别为 2005 年 3 月 27 日~5 月 9 日和 2006 年 4 月 23 日~5 月 23 日,站位设置如图 1 所示。采样仪器为沉积物多管采样器。所采样品除hb-8 站位是粗沙质的外,其余皆为软泥质。采样后,取沉积物表层 0~4 cm 直接放人洁净的聚乙烯袋中,并立即置于一20℃冷柜保存,在一个月内分析处理完毕。

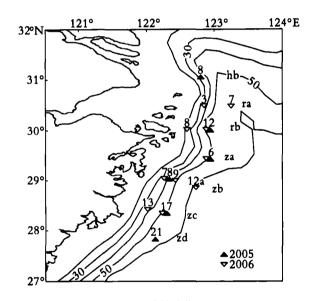


图 1 采样站位图

Fig. 1 Location of sampling sites

1.2 分析方法

取沉积物样品,真空冷冻干燥(-40°C,<133 mPa)后,研磨到 100 目。准确称取 10.00 g 预处理过的样品,放入索式提取器中,加入 CH_2Cl_2 - CH_3OH (体积比 2:1)混合试剂 60°C 水浴提取 72 h。加人活

收稿日期:2007-03-11;修回日期:2007-05-10

基金项目: 东海富营养化国际合作项目(2004DFA03600), 国家重点 基础研究发展规划项目(2001CB409703)

作者简介:褚宏大(1979-),男,山东枣庄人,硕士研究生,主要从事海洋沉积物有机物研究,电话:0532-66782143,13954279704, E-mail:chuhongda@sohu.com;王修林,通讯作者,E-mail:xlwang@ouc.edu.cn

研究论文・<u>| im</u> ARTICLE

化后的铜片, 4° C下静置 24 h。除去铜片,加入 KOH-MeOH 溶液,在 80° C水浴下皂化 2 h。正己烷 萃取分液,下层液加 6 mol/L 的 HCl,酸化至 pH 为 1。上层液完全转移至硅胶层析柱,用正己烷洗脱,浓缩 至 1mL。酸 化 后 的 下 层 液 加 人 14% 的 BF_3 -CH $_3$ OH 2.0 mL, 80° C水浴回流 2 h,用正己烷 萃取并浓缩至 1 mL。所得上层液和下层液置人 GC-MS 小瓶中,待测。

分析仪器为: Agilent 6890, MS5973 型气相色谱-质谱分析仪。色谱柱为: HP-Innowax MS 型毛细管柱(30 m×0.25 m×0.5 μ m)。载气为高纯的He。程序升温:从 50°C(停留 1 min)以 4°C/min 升温到 120°C(停留 1 min), 然后以 8°C/min 升温至 250°C(停留 10 min)。

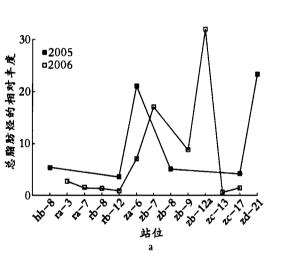
脂肪酸的定量分析:采用外标法,脂肪酸标准品

为 37-FAME 混标(美国 Supelco 公司)。

2 结果和讨论

2.1 脂肪烃

与 2006 年相比,2005 年总脂肪烃(正构烷烃与类异戊二烯烃)的含量整体较高(图 2a);rb-12,za-6和 zc-17 站位 2005 年与 2006 年总脂肪烃含量的比值分别为 4.4,3.0 和 3.0。另外,同一航次中不同站位的总脂肪烃也有规律性差别(图 2a,图 3a);za-6(2005),zb-7(2006),zb-12a(2006)等赤潮高发区中心站位的总脂肪烃的含量较高;rb-8(2006),rb-12(2005,2006),za-13(2006)等赤潮高发区边缘站位的含量比较低。



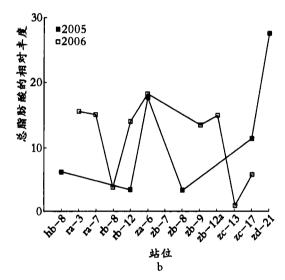


图 2 2005、2006 航次总脂肪烃(a)和总脂肪酸(b)的相对丰度

Fig. 2 Relative abundances of the total aliphatic hydrocarbons (a) and the total fatty acids (b) for 2005 and 2006 cruises

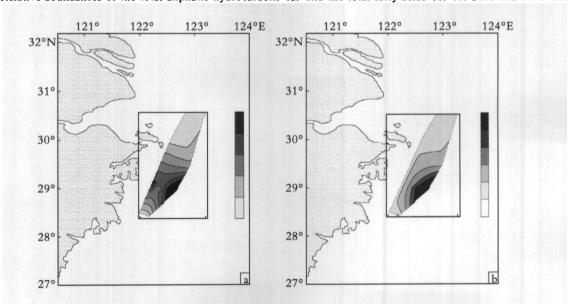


图 3 2006 航次总脂肪烃(a)和总脂肪酸(b)的分布

Fig. 3 Distributions of the total aliphatic hydrocarbons (a) and the total fatty acids (b) for 2006 cruises

研究论文 · Îim ARTICLE

2005~2006 年东海赤潮高发区表层沉积物中正构烷烃的分布和组成没有明显变化(表 1),碳数范围大多都在 $C_{11} \sim C_{33}$ 之间,呈单峰态或双峰态分布。单峰态构型的站位主峰碳一般为 C_{29} (2006 年 zc-17站位除外),长链烷烃 $n-C_{27} \sim n-C_{31}$ 相对含量普遍较高,而短链烷烃中 $n-C_{15}$, $n-C_{17}$ 和 $n-C_{19}$ 的相对含量较低。双峰态构型的正构烷烃中主峰碳为 C_{18} , C_{29} 或 C_{16} , C_{29} ,长链烷烃和短链烷烃(尤其是 $n-C_{16}$, $n-C_{18}$)相对含量相差不大。

碳优势指数 $I_{CP,24\sim34}$ (Carbon Preference Index) 是判断石油烃与生物源烃对海底沉积物有机物的相对贡献的一个常用参数 $[8\sim11]$ 。一般认为,以生物源烃为主的沉积物,正构烷烃的 $I_{CP,24\sim34}$ 值在 $3\sim6$ 之间 $[9\cdot10]$;而受石油烃污染的沉积物, $I_{CP,24\sim34}$ 值接近 $1^{[12\cdot13]}$ 。东海赤潮高发区表层沉积物的 $I_{CP,24\sim34}$ 值在 $1.07\sim1.92$ 之间 (平均值 1.29),说明石油烃对此海域表层沉积物有机质的贡献明显。

表 1 东海赤潮高发区表层沉积物中脂肪烃的组成和分布

Tab. 1 Hydrocarbon data from the two sampling cruises in the East China Sea

年份	站位	主峰碳数	$\Sigma C_{21\sim33}/\Sigma C_{11\sim20}$	$I_{\mathrm{CP,24}\sim34}$	n-C ₁₆ (%)	Pr (%)	Ph (%)	Pr/Ph
2005	hb-8	29	8. 43	1. 22	1. 75	0.55	0	
	rb-12	29	4,88	1.19	2.59	0.6	0.73	0.82
	za-6	18,29	1. 38	1.07	8. 72	2.2	2. 68	0.82
	zb-8	29	3.48	1.29	2.65	0.9	0.8	1.13
	zc-17	29	3.66	1.36	4.16	1.71	2.46	0.7
	zd -21	18.29	0.74	1. 29	8.86	1. 67	2. 29	0. 73
2006	ra-3	16.29	1, 66	1.87	9.04	2. 29	1.6	1. 43
	ra-7	29	5.07	1.3	3.97	0	0	_
	rb-12	29	2. 43	1.92	8.7	1.2	0.72	1.67
	rb-8	29	2. 75	1.36	5.94	0.73	1.03	0.71
	za -6	29	10.58	1. 13	2.06	0.44	3, 94	0.11
	zb-12a	29	24. 26	1.08	0.72	0.14	0.1	1.4
	zb-7	29	28, 86	1.07	0.9	0.23	0.2	1.15
	z b-9	29	12.5	1.09	1.66	0.41	0	_
	zc-13	16.29	0.96	1.12	12.09	1.4	0	_
	zc-17	12	0.26	1.26	11.99	1. 32	0	_

 $I_{\text{CP},24 \sim 34} = \frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{33}}{C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32}} + \frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34}}$

 $n-C_{16}$ 、 $n-C_{18}$ 也可以标记石油烃在海洋沉积物中的存在^[14,15]。在 16 个站位中 $n-C_{16}$ 和 $n-C_{18}$ 平均质量分数分别为 5. 36%和 3. 01%,高于海洋生物源烃 $n-C_{15}$ (1. 26%)、 $n-C_{17}$ (2. 38%)和 $n-C_{19}$ (1. 72%)。另外, $n-C_{16}$, $n-C_{18}$ 也是双峰态构型的主峰或次主峰,进一步地说明了石油烃是沉积物中脂肪烃的主要成分。

姥鲛烷(Pr)和植烷(Ph)是海洋沉积物中最常见的类异戊二烯烃,很难被微生物等降解,经常作为石油烃的标记物[11.15]。受石油烃污染的沉积物,其Pr/Ph值小于1或姥鲛烷相对含量(%)较小;而未污染的沉积物,其Pr/Ph值一般在3~5之间或姥鲛烷相对含量较大[16]。在测定的16个站位中,Pr/Ph值在0.11~1.67之间(平均值0.97),Pr在0~2.29%之间(平均值0.98%)(表1),说明东海赤潮高发区表层沉积物明显受到了石油烃的污染。

2.2 脂肪酸

2005~2006 年东海赤潮高发区表层沉积物总脂

肪酸的变化不很明显(图 2b),而同一航次不同站位总脂肪酸的变化规律与总脂肪烃相同(图 3b).za-6 (2005,2006)等赤潮高发区中心站位总脂肪酸的含量较高,hb-8(2005),zc-13(2006)等赤潮高发区边缘站位的含量较低。

东海沉积物中脂肪酸种类丰富,检测出的脂肪酸共 48 种,定量 20 种,其质量比在 $0.0\sim55.6\times10^{-7}$ g/g(干沉积物中)之间(表 2)。每个站位中既有直链饱和脂肪酸(LSFAs)、支链饱和脂肪酸(BrFAs),又有不(多不)饱和脂肪酸(MUFA,PUFAs),所有脂肪酸的年际变化(2005~2006)不很明显(表 2,图 4,图 5)。直链饱和脂肪酸占总脂肪酸(TFAs)的 42.95%~83.72%(平均值 67.83%),偶奇优势明显,偶奇比值都在 $4.25\sim6.32$ 之间,单峰型分布,主峰碳都为 C16:0。单不饱和脂肪酸质量分数在 $6.78\%\sim33.1\%$ 之间(平均值 18.96%),主要为C16:1 和 C18:1。支链饱和脂肪酸和多不饱和脂肪酸相对质量分数较低,平均值分别为 9.1%和 2.35%。

研究论文· lim ARTICLE

表 2 东海赤潮高发区脂肪酸的组成和分布

Tab. 2 Fatty acids data from the two sampling cruises

年份	站位	碳数范围	脂肪酸质量比(×10 ⁻⁷ g/g)							
			C12 : 0	C13 : 0	C14:0	C15 : 0	C16: 1n9	c C16 • 0	C17 : 0	
2005	hb-8	8~30	0.00	0.00	1. 28	0.83	0.84	7. 22	0.58	
	rb-12	8~30	0.00	0.00	0.00	0.45	0.93	3.77	0.30	
	za-6	9~30	1.90	0.77	3. 24	9.39	55.59	51.84	2.97	
	z b-8	8~30	0.00	0.00	0.00	0.33	0.15	3. 12	0.27	
	z c-17	9~30	0.37	0. 23	1.92	2.46	8.42	10.70	0.92	
	zd-21	8~30	1.07	0.66	2. 88	4. 32	40. 31	23. 27	1.30	
2006	га-3	8~30	1.39	0.57	2.86	4.43	3.03	17.85	1.33	
	ra-7	9~30	1.52	0.42	3.51	2.75	1.86	17. 35	1.50	
	rb-12	8~28	2.05	0.29	2.44	2.78	6.94	17. 99	1.40	
	rb-8	9~28	0.47	0.13	0.95	0.82	0.24	4, 82	0.00	
	za -6	8~28	1. 10	0.41	2. 47	3, 51	19.44	19.33	1. 28	
	z b-12a	8~30	0.60	0.19	2.77	3.29	0.63	17.05	1.62	
	zb -9	8~30	0.00	0.00	1.80	2.88	0.89	15. 73	1. 42	
	zc-13	10~26	0.23	0.00	0.30	0.70	0.40	2.49	0.15	
	zc-17	12~26	0.71	0.17	1.04	2.11	3. 24	9.61	0.66	
 -	站位	脂肪酸质量比(×10 ⁻⁷ g/g)								
年份	如业	C18 : 2n8,11	C18 : 1n9c	C18 * 0	C20	4n6 C	20 : 5n3	C20 : 1n11	C20 : 0	
2005	hb-8	0.41	0.12	2.11	0.	00	0.00	0.00	0.65	
	rb-12	0.30	0.74	1.10	0.	00	0.00	0.00	0.33	
	z a-6	0.00	0.00	5.30	10.	50	26.87	0.35	1.13	
	z b-8	0.00	0.10	1.42	0.	00	0.00	0.00	0.51	
	zc-17	0.00	0.00	2.57	0.	00	2. 18	0.21	0.80	
	z d-21	0.00	3. 56	4. 13	7.	27	0.00	0.79	1, 22	
2006	ra-3	0.00	0.57	3, 53	0.	0.00		0.00	2.05	
	ra-7	1.86	0.52	4.39	0,	00	0,00	0.00	2, 45	
	rb-12	0.00	0.29	4.66	1.	17	1.39	0.79	0.99	
	rb-8	0.00	0.15	1.32	0.	00	0.00	0.00	0.56	
	za -6	0.00	0.00	3.94	1.	87	0.00	1.43	1. 28	
	zb-12a	0.00	0.87	4.42	0.	00	0.00	0.00	2. 53	
	z b-9	0.00	1. 21	4.98	0.	00	0.00	0.00	2. 45	
	zc-13	0.00	0.12	0.47	0.	00	0.00	0.00	0.12	
	zc-17	0.00	0.32	1.67	0.	00	0.00	0.00	0.33	

研究论文 · Îim ARTICLE

表2续

									表2笶	
年份	站位	脂肪酸质量比(×10 ⁻⁷ g/g)						ω _{LSFA} (%)	$C_{12} \sim C_{20} /$	
		C21 : 0	C22 : 6n3	C22 : 1n13	C22 : 0	C23 : 0	C24 : 0	U _{LSFA} (70)	$C_{21} \sim C_{30}$	
2005	hb-8	0.30	0.00	0.00	1. 19	0.87	2. 90	73. 73	1.51	
	rb-12	0.13	0.00	0.33	0.62	0.47	1.91	71.51	1. 22	
	za~6	0.26	22.58	0.88	1.89	0.83	5. 05	47. 11	6.65	
	zb-8	0.18	0.00	0.34	1.05	0.65	2.37	83.72	1.02	
	zc-17	0.21	1.52	0.95	1. 26	0.66	2.87	54.00	3. 36	
	z d-21	0.24	12.65	0.35	2. 17	0.90	4.37	42.95	3.48	
2006	ra-3	0.63	0.00	0.00	2. 46	1.57	8. 41	41 79.46	2. 20	
	ra-7	1.11	0.00	0.91	1.59	1.18	8.33	74.94	2.80	
	rb-12	0.25	1. 38	0.00	1.70	0.83	2.27	58.58	7.51	
	rb-8	0.16	0.00	0.51	1.02	1.06	3.40	76. 05	1.89	
	za-6	0.54	0.00	1. 12	1.92	1.24	4.54	5 2. 70	4. 18	
	zb-12a	0.93	0.00	1.52	2.04	1.15	8. 72	76.77	2, 33	
	z b-9	0.41	0.00	0.00	2, 92	1.57	7.71	79. 26	2.04	
	zc-13	0.00	0.00	0.00	0.17	0.00	0.46	78. 47	8. 82	
	z c-17	0.00	0.00	0.00	0.32	0.00	0.98	68.12	14.63	
年份	站位	I _{CP.12~30}	ω _{MUFA} (%)	ω _{BrFA} (%)	ω _{PUFA} (%)	ω _{d-C×} (%)	ω _{细菌} (%)) ω _{海洋養薬} (%	(%) ω脑腺植物	
2005	hb-8	6. 32	8. 90	12. 93	0.93	2. 76	27. 04	39.71	29.55	
	rb-12	4.33	17.85	5.10	1. 29	3.49	28.46	34. 28	32.48	
	za- 6	4.85	33.06	3.32	15.77	0.75	43.50	44.73	6.16	
	z b-8	5. 19	9.41	3.57	0.00	2.89	17.89	37.58	41.64	
	zc-17	4. 58	30.48	11.38	3.87	0.27	49.27	36,77	12. 39	
	z d-21	4.95	42.40	7.84	6.14	0.69	55.73	32.23	9.59	
2006	ra-3	4. 25	6.78	11. 97	0.00	1, 47	28. 83	44.81	24.88	
	ra-7	5.01	8. 62	14.07	2.00	0.38	30.31	47.63	19.67	
	rb-12	6, 08	27. 82	9. 48	3.30	0.83	41.58	49.47	6.80	
	rb-8	4.31	10.47	12.44	0.00	1.04	28. 11	44.64	26. 21	
	za-6	4.65	32.69	10.60	1.98	2.04	47.41	39. 19	10.26	
	zb-12a	4.92	7. 26	12. 43	0.00	2.92	28. 23	45.62	23. 23	
	z b-9	5. 28	10.34	7.46	0.00	2.43	24. 30	47.03	26, 23	
	zc-13	5.18	16.71	3.64	0.00	1.18	31.54	59. 29	7.99	
	z c-17	5.35	21.59	10. 28	0.00	0.00	39.00	56.66	4.34	

注: $\omega_{LSFA}(\%)$ 为直链饱和脂肪酸在总脂肪酸中的质量分数 $_{1}C_{12}\sim C_{20}/C_{21}-C_{30}$ 为直链饱和脂肪酸中短链脂肪酸(C12 $_{1}$ 0~C20 $_{2}$ 0)与长链脂肪酸(C21 $_{2}$ 0~C30 $_{3}$ 0)的比值 $_{3}I_{CP,12\sim30}$ 为直链饱和脂肪酸中偶碳数脂肪酸与奇碳数脂肪酸的比值 $_{3}\omega_{MUFA}(\%)$ 为单不饱和脂肪酸在总脂肪酸中的质量分数 $_{3}\omega_{PUFA}(\%)$ 为多不饱和脂肪酸在总脂肪酸中的质量分数 $_{3}\omega_{d-Cx}(\%)$ 为二元酸在总脂肪酸中的质量分数

研究论文・』<u>im</u> ARTICLE

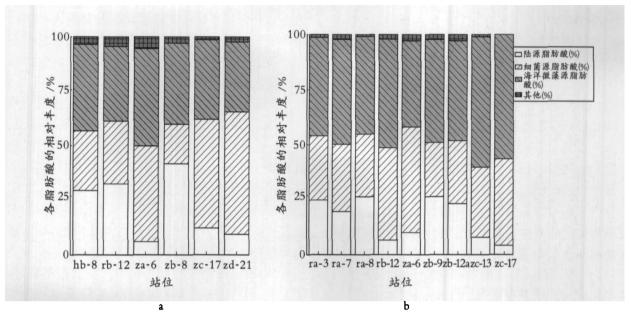


图 4 2005(a)、2006(b) 航次不同来源脂肪酸的相对丰度

Fig. 4 Relative abundances of different source-specific fatty acids for 2005 (a) and 2006 (b) cruises

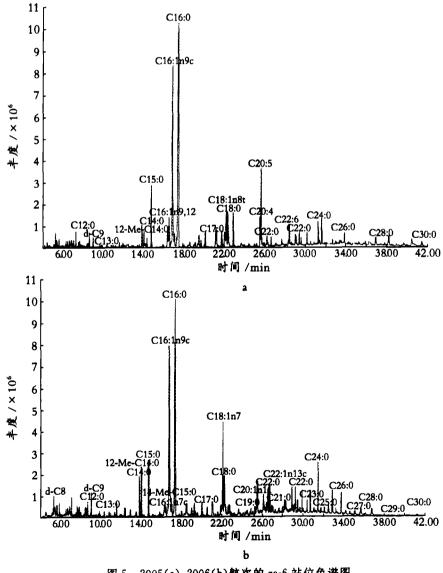


图 5 2005(a)、2006(b) 航次的 za-6 站位色谱图

Fig. 5 Chromatogram of fatty acids of sample za-6 (2005(a) and 2006(b))

研究论文 · Îim ARTICLE

一般来说,短链脂肪酸(C12:0~C20:0)主要来源于海洋微藻和细菌等低等生物;而长链饱和脂肪酸主要来源于陆生高等植物的表层腊^[17]。在短链脂肪酸范围内,奇碳数脂肪酸(如 C15:0)、支链脂肪酸(如 14-Me-C16:0)以及部分一元不饱和烯酸(如 C16:1n9c)等都是细菌源脂肪酸的有效生物标志物^[18,19]。而短链偶碳数脂肪酸(如 C16:0)以及多不饱和的烯酸(如 C20:5n3、C22:6n3等)主要来源于海洋微藻^[20,21]。

分析表明,2005~2006 年间东海赤潮高发区表层沉积物的脂肪酸主要是海洋自生生物源脂肪酸即海洋微藻源脂肪酸和细菌源脂肪酸,占总脂肪酸的55.47%~95.66%(平均值78.72%);其中,海洋微藻源脂肪酸占总脂肪酸的32.23%~59.30%(平均值43.98%),高于细菌源脂肪酸的24.3%~55.73%(平均值34.75%,2006 年尤其明显(图4))。陆源脂肪酸质量分数较低,在4.34%~41.64%之间(平均值18.76%)。初步分析认为,东

海赤潮高发区严重的富营养化以及频繁大面积的赤潮(2005、2006年的4月~6月发生大面积的以东海原甲藻为主的甲藻赤潮)可能是海洋自生生物源相对含量较高的原因之一。

2005、2006 航次陆源脂肪酸区域性差别的规律 大致相同(表 2,图 4,图 6b):在同一航次中,近长江口、杭州湾的一些站位,陆源脂肪酸的相对含量比远此海域的一些站位高。另外,近岸的一些站位,陆源脂肪酸的相对含量比远岸的高。

海洋自生生物源脂肪酸区域性差别的规律与此相反(表 2,图 4,图 6a):远河口与陆岸的站位,海洋自生生物源脂肪酸的相对含量较其他站位高。

Wakeham 等^[22,23]认为细菌源脂肪酸不稳定,很容易被氧化或被细菌降解,故大量细菌源脂肪酸的存在表明东海赤潮高发区表层沉积物处于还原环境;另外,大量不饱和烯酸的存在,也证明了东海赤潮高发区沉积物中的有机质保存良好,此海域沉积物处于缺氧的还原环境。

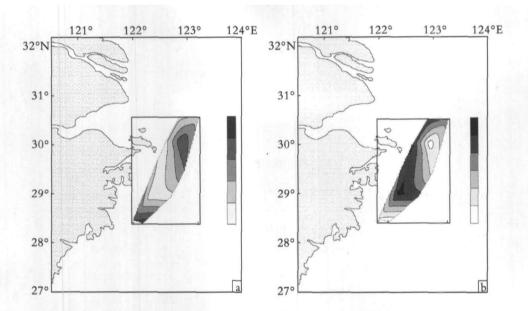


图 6 2006 航次海洋自生生物源脂肪酸(a)与陆源脂肪酸(b)的分布

Fig. 6 Distributions of the total autochthonous fatty acids (a) and the total terrigenous fatty acids (b) for 2006 cruises

3 结论

对东海赤潮高发区表层沉积物脂类标记物的分析表明,赤潮高发区中心站位总脂肪烃、总脂肪酸的含量较高,高发区边缘站位的含量较低;与 2006 年相比,2005 年的总脂肪烃的含量较高,总脂肪酸的含量年际变化不明显。

沉积物中正构烷烃、类异戊二烯烃和脂肪酸的 分布与组成在 $2005 \sim 2006$ 年间变化不很明显。其中,正构烷烃的 $I_{CP.24\sim34}$ 值为 $1\sim2$, 奇偶优势不明显; 姥鲛烷质量分数以及姥鲛烷和植烷的质量比值(Pr/Ph)比较小。分析表明,东海赤潮高发区表层沉积物明显地受到了石油烃的污染,且在同一站位中,2005年的污染程度比 2006 年严重。

表层沉积物脂肪酸中,直链饱和脂肪酸相对含量较高,其次为支链饱和脂肪酸和单不饱和脂肪酸,多不饱和脂肪酸相对含量较少;海洋自生生物源是此海域脂肪酸的主要来源,且海洋微藻源脂肪酸略高于细菌源脂肪酸,陆源脂肪酸相对含量较少。两种来源的脂肪酸区域性差别规律大致相同:离河口

研究论文· Lim ARTICLE

及陆岸越远,陆源脂肪酸相对含量越低,海洋自生生物源相对含量越高。

另外,Pr/Ph 值小于 1,大量的细菌源脂肪酸及高度多不饱和烯酸的存在等表明,东海赤潮高发区表层沉积物处于缺氧还原环境,有机质保存完好。

参考文献:

- [1] 张传松,王修林,石晓勇,等. 东海赤潮高发区 COD 和石油烃分布特征及其与赤潮发生关系的初步研究 [J]. 应用生态学报,2003,14(7):1093-1096.
- [2] 韩秀荣,王修林,孙霞,等.东海近海海域营养盐分布特征及其与赤潮发生关系的初步研究[J].应用生态学报,2003,14(7):1097-1101.
- [3] Ertel J R, Hedges J I. Source of sedimentary humic substances: Vascular plant debris [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1985, 2 097-2 107.
- [4] Venkatesan M I. Organic geochemistry of marine sediments in Antarctic region; marine lipids in McMurdo Sound [J]. Organic Geochemistry, 1988, 12; 13-27.
- [5] Meyers P A. Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: A summary of examples from the Laurentian Great Lakes [J]. Organic Geochemistry, 2003, 30(34): 261-289.
- [6] Logan G A, Eglinton G. Biochemistry of the Miocene lacustrine deposit, at Clarkia, northern Idaho, USA [J]. Organic Geochemistry 1994, 21, 857-870.
- [7] Williams P J. Evidence for the seasonal accumulation of carbon-rich dissolved organic material, its scale in comparison with changes in particulate, material and the consequential effect on net C/N assimilation ratios [J].

 Mar Chem, 1995, 51: 17-29.
- [8] Bray E E, Evans E D. Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1961, 22: 2-15.
- [9] Le Dreau Y, Jacquot F, Doumenq P, et al. Hydrocarbon balance of a site which had been highly and chronically contaminated by petroleum wastes of a refinery (from 1956 to 1992) [J]. Marine Pollution Bulletin, 1997, 34: 456-468.
- [10] Huang Y, Street-Perrott F A, Perrott F A, et al. Glacial-interglacial environmental changes inferred from the molecular and compound-specific δ¹³ C analyses of sediments from Sacred Lake, Mt Kenya [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1999, 63: 1 383-1 404.
- [11] Readman J W, Fillmann G, Tolosa I, et al. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea [J]. Ma-

- rine Pollution Bulletin, 2002, 44: 48-62.
- [12] Saliot A, Tronczynski J, Scribe P, et al. The application of isotopic and biogeochemical markers to the study of the biochemistry of organic matter in a macrotidal estuary, the Loire, France [J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 1988, 27; 645-669.
- [13] Kennicutt II M C, Barker C, Brooks J M. Selected organic matter source indicators in the Orinoco, Nile and Changjiang deltas [J]. Organic Geochemistry, 1987, 11: 41-51.
- [14] Jacquot F, Le Dreau Y, Doumenq P, et al. The origins of hydrocarbons trapped in the lake of Berre sediments [J]. Chemosphere, 1999, 39: 1 407-1 419.
- [15] Oren A, Aizenshtat Z, Chefetz B. Persistent organic pollutants and sedimentary organic matter properties: A case study in the Kishon River [J]. Israel Environmental Pollution, 2006, 141: 265-274.
- [16] Steinhauer M S, Boehm P D. The composition and distribution of saturated and aromatic hydrocarbons in nearshore sediments, river sediments, and coastal peat of Alaskan Beaufort Sea; implications for detecting anthropogenic hydrocarbon inputs [J]. Marine Environmental Research, 1992, 33; 223-253.
- [17] Cranwell P A. The stereochemistry of 2-and 3-hydroxy fatty acids in a Recent lacustrine sediment [J].

 Geochimica et Cosmochimica Acta, 1981, 45: 547-552.
- [18] Venkatesan M I, Kaplan I R. The lipid geochemistry of Antarctic marine sediments: Bransfield Stait [J]. Mar Chem, 1987, 21(4): 347-375.
- [19] Mead R, Goni M A. A lipid molecular marker assessment of sediments from the Northern Gulf of Mexico before and after the passage of Hurricane Lili [J]. Organic Geochemistry, 2006, 37: 1 115-1 129.
- [20] Volkman J K, Jerey S W, Rogers G I. Fatty acid and lipid composition of 10 species of microalgae used in mariculture [J]. Journal of Experimental Marine Biology and Ecology, 1989, 128: 219-240.
- [21] 李荷芳,周汉秋.海洋微藻脂肪酸组成的比较研究 [J].海洋与湖沼,1999,30(1):34-40.
- [22] Kawamura K, Ishiwatari R, Yamazaki M. Identification of polyunsaturated fatty acids in surface lacustrine sediments [J]. Chemical Geology, 1980, 28: 31-39.
- [23] Wakeham S G, Canuel E A. Fatty acids and sterols of particulate matter in brackish and seasonally anoxic coastal salt pond [J]. Organic Geochemistry, 1990, 16: 703-713.

研究论文· lim ARTICLE

Source and distribution of lipid markers in surface sediments from the red tide-frequent-occurrence area in the East China Sea (ECS)

CHU Hong-da¹, SU Rong-guo^{1,2}, WANG Xiu-lin^{1,2}, WANG Jiang-tao^{1,2}, CAO Fang¹, LU Lu¹

(1. Marine Polluted Ecology Chemistry Lab, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2. Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Received: Mar., 11, 2007

Key words; the red tide-frequent-occurrence area; surface sediments; lipid markers

Abstract: A characterization study of lipid markers was undertaken to identify the provenance of organic matter in surface sediments from the red tide-frequent-occurrence area in the East China Sea(ECS) from April to May of 2005 and 2006. During both sampling periods, Petroleum Hydrocarbon revealed by the carbon preference index (CPI), ratio of Pr/Ph and relative abundance of n-C16(%) or n-C18(%) was a predominant component of the aliphatic hydrocarbons. Linear, branched, mono- and polyunsaturated fatty acids (FAs) from multiple organic matter sources, including microalgae, bacteria and vascular plant, were detected at all sites, which displayed no statistically significant difference between 2005 and 2006. The composition and distribution of FAs suggested that microalgae and bacteria of marine are the prominent contribution and terrigenous inputs are smaller.

(本文编辑:张培新)