

南极沿海冷水环境中低分子挥发性脂肪酸的初步研究*

杨和福

(国家海洋局第二海洋研究所, 杭州 310012)

摘要 于1988年5月—1989年2月,对东南极 Vestfold 丘陵地区沿海海域水体中的低分子挥发性脂肪酸的连续测定表明,该海域海水中的低分子挥发性脂肪酸主要以甲酸、乙酸、丙酸和丙烯酸为主,其含量明显呈季节性变化。变化范围分别为:甲酸 $0.4-7.0\mu\text{mol/L}$; 乙酸 $0.1-40.0\mu\text{mol/L}$; 丙酸 $0.7-128.0\mu\text{mol/L}$ 和丙烯酸 $0.001-0.393\mu\text{mol/L}$, 最高浓度出现在夏季。通过对浮游植物的观察和二甲基硫的测定,揭示低分子挥发性脂肪酸主要来自微生物作用,其中丙烯酸直接来源于棕囊藻 (*Phaeocystis pouchesii*) 细胞繁殖生长过程中的代谢作用。

关键词 南极 沿海 脂肪酸

对于海洋环境中低分子挥发性脂肪酸的研究,国内外报道不多。一般认为这些挥发性脂肪酸是溶解和颗粒有机碳经微生物氧化作用而产生,而且通常多产生于缺氧环境^[1]。沉积物间隙水的研究表明,微生物死后的缺氧发酵和腐烂也将导致这些脂肪酸的浓度增加^[2]。南极沿海是个低温、高盐度和长时期冰封的特殊环境。这种特殊环境使得海洋生物的某些生态特征和规律与其他地区有所不同,如海洋浮游植物季节性变化强,且各种浮游植物的生态,尤其是繁殖期各有不同^[3,5]。由于南极沿海的这些特殊性,对研究低分子挥发性脂肪酸的来源及产生机制提供了有利的条件。

本文根据作者于1988—1989年,在澳大利亚东南极考察基地 Davis 站越冬考察期间所观察和测定的结果,对南极沿海海域低分子挥发性脂肪酸的含量、来源及其产生机制作一初步的探讨。

一、材料与方 法

研究站位设在东南极 Vestfold 丘陵地区沿海,距 Davis 站外 10km 处海域(见图 1)。从 1988 年 5 月—1989 年 1 月(个别脂肪酸取样至 2 月)分 12 次取样。海水样品是从海冰下表层(冬季)和表层水至 80m 深处收集,共分 11 层次。

低分子挥发性脂肪酸的测定是利用高压液相色谱法。高压液相色谱系统包括: Kortec ETP 泵,混合阀, Rainin Microsorb 7125 进样器, LDC-UV 检测器和 CL-10B 积分记录仪。液相色谱分离柱使用 HPX87H 有机酸分离柱。流动相选用 0.025mol/L

* 澳大利亚南极基础研究课题, DV/21/89 号。
接受日期: 1992 年 3 月 10 日。

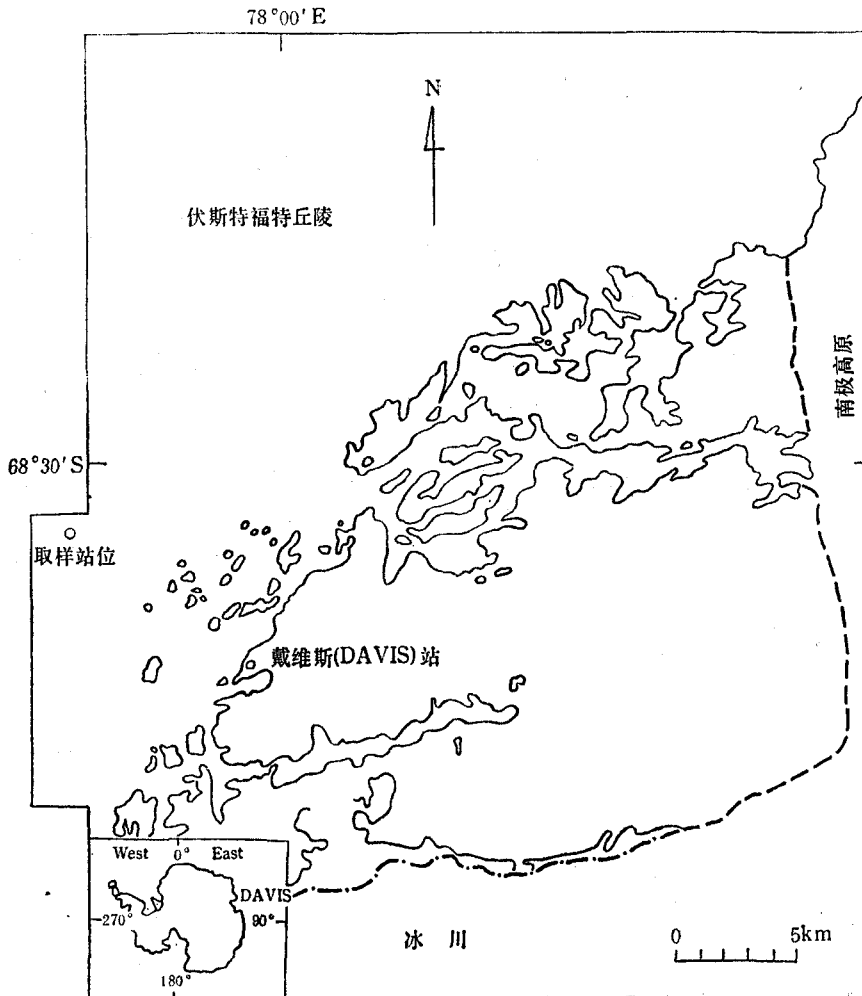


图 1 取样站位

Fig. 1 Sampling Station

H_2SO_4 溶液, $\text{pH} = 1.68$ 。操作条件选用: 流动相流速 $0.6\text{ml}/\text{min}$, 检测器检测波长为 210nm , 检测灵敏度为 0.002AUFS , 进样量为 $100\mu\text{l}$ 。使用标准样品的保留时间和峰面积积分对照法进行样品的定性和定量。

二、结 果

被测海域海水中主要低分子挥发性脂肪酸的测定结果列于表 1。从表中可见, 总含量以丙酸为最高, 而丙烯酸最低。各酸在海水中的浓度呈明显的季节性变化, 总趋势是夏季高于冬季(见图 2)。甲酸含量从 5 月份开始逐渐下降, 8 月份到达最低点, 而后又逐渐上升, 至翌年 1 月 17 日为最高点。但从 5 月至翌年 1 月, 甲酸的变化幅度不大, 高、低仅差 17.5 倍。而乙酸和丙酸的含量变化与甲酸有所不同, 主要表现在 1 月份。从 1 月 3 日—1 月 17 日的两周时间里乙酸含量猛增 14.1 倍, 而丙酸更为显著, 高达 15.6 倍。丙烯

表 1 被测海域海水中主要低分子挥发性脂肪酸含量
 Tab. 1 The concentration of major lower molecular volatile fatty acids in Antarctic coastal water

取样日期 (年·月·日)	线性时间 (d)	甲酸 ($\mu\text{mol/L}$)	乙酸 ($\mu\text{mol/L}$)	丙酸 ($\mu\text{mol/L}$)	丙烯酸 ($\mu\text{mol/L}$)
1988.5.20	141	5.573	3.907	1.725	0.010
1988.6.23	175	2.702	1.412	3.125	0.015
1988.7.21	203	0.763	1.037	0.792	0.001
1988.8.21	234	0.402	0.138	3.487	0.000
1988.9.22	266	0.770	0.279	6.279	0.001
1988.10.24	298	1.112	0.380	4.191	0.004
1988.11.23	328	1.575	1.809	4.190	0.005
1988.12.14	349	2.198	1.593	7.122	0.065
1988.12.20	355	2.804	1.713	10.250	0.134
1989.1.3	369	7.041	2.881	8.229	0.393
1989.1.17	383	7.076	40.760	128.530	0.221
1989.1.31	396	—	—	—	0.145

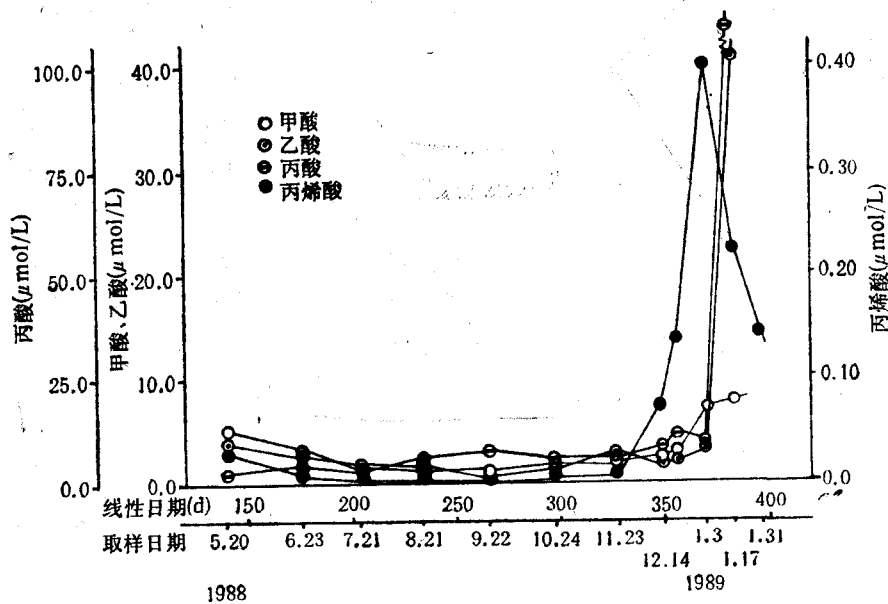


图 2 主要低分子挥发性脂肪酸含量的季节变化

Fig. 2 The seasonal variation of concentration of major lower molecular volatile fatty acids

酸虽然含量较低,但含量变化显示出它的特殊性。其含量明显增加是从 11 月 23 日开始,至翌年 1 月 3 日达到最高峰,而后又急剧下降,到 2 月份含量返回到 11 月 23 日以前水平。

低分子挥发性脂肪酸在水体中的垂直分布随季节变化各有不同。5, 6 月份,各酸含量分布均匀,但甲、乙酸的冰下表层占明显优势,而丙酸高峰出现在 10m 处。丙烯酸在 2m 和 7—15m 以及 40m 以下有较小含量分布。在冬季的数月里,除了丙酸外其他各酸

含量很低,分布层次主要在 10—20m 或只出现在 10—20m 层。夏季的 1 月份,各酸含量分布略有不同,但主体为表层至 5m。甲酸最大丰度出现在表层至 2m,在 15—20m 层次

出现次高峰。乙酸和丙烯酸最大丰度分别出现在 2m 和 5m 处。丙酸除了表层至 5m 有高丰度分布外,在 60m 以下也出现高含量分布层(见图 3)。

总之,低分子挥发性脂肪酸的垂直分布规律性不强,但可以粗略看出,夏季以表层至 5m,冬季以 10—20m 为主分布层。

三、讨论

从低分子挥发性脂肪酸的季节变化可见,各脂肪酸的高浓度主要出现在夏天,且各酸的含量增加起始时间和增长幅度有所不同,可能与夏季的浮游生物,尤其是浮游植物的繁殖生长有直接的关系。

南极沿海海洋浮游植物种类繁多,且各自的繁殖期略有不同。据观察,东南极 Vestfold 丘陵地区 Davis 站沿海海域最常见的,且具有较高丰度和季节变化明显的浮游植物有棕囊藻、披针菱形藻(*Nitzschia lanceolata*)等 8 种^[9]。根据我们观察,当南极沿海气温开始回升、海冰开始溶化和破裂,南极开始进入初夏的 12 月初,在众多的浮游植物中,率先进行繁殖生长的是只分布于两极冷水环境的棕囊藻。该藻是爆发性细胞繁殖型藻类,12 月初开始繁殖,从 12 月 14 日—12 月 20 日

的一周里,该藻细胞数量从 13691Cell/L 猛增到 3107051Cell/L,达 226.9 倍。到翌年 1 月 3 日细胞数量达到最大丰度,而后急聚下降,2 月上旬细胞数量降至最低水平,从而完成每年一度的整个繁殖生长和衰落的生态过程。在这一爆发性生态过程中,我们发现丙烯酸的含量变化与藻细胞数量的增减有着密切的关系,所以选用 15m 层对该藻细胞数量与丙烯酸的含量之间的关系作了进一步的研究。

图 4 表明,从 1988 年 11 月 23 日—1989 年 2 月 14 日,棕囊藻细胞数量变化与丙烯酸含量的增减呈明显正相关关系。计算机计算结果表明,两者相关系数 $r = 0.998$,为高显著正相关关系。很显然,在棕囊藻细胞繁殖阶段,细胞本身可以产生丙烯酸。据初步估计,在此阶段,丙烯酸的自然产率在 $(2.0-9.7) \times 10^{-8} \mu\text{mol}/\text{Cell}$ 之间。

有关丙烯酸的产生机制,Meinrat O. Andreae 曾在研究大气硫化物来源时提出^[1]。根据我们对水体相同层次的二甲基硫(DMS)含量测定结果表明,二甲基硫与丙烯酸含量相接近,几乎是一对一的分子浓度分配(见图 5)。由此可见,丙烯酸的产生机制是水体

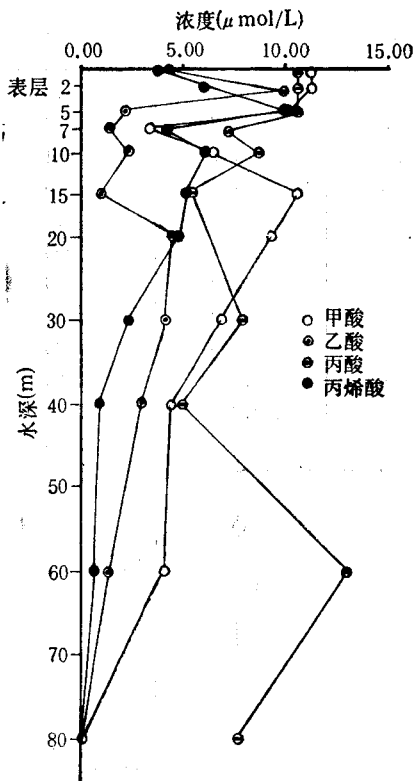


图 3 主要低分子挥发性脂肪酸在水柱体中的垂直含量分布(1989年1月3日)

Fig. 3 The concentration distribution of major lower molecular volatile fatty acids in water column (1989. 1.3)

中的蛋氨酸被棕囊藻摄取后, 经 S-甲基化、脱氨基和脱羧作用, 产生二甲基硫丙酸盐渗入水体。尔后二甲基硫丙酸盐分解成一对一摩尔的丙烯酸和二甲基硫。

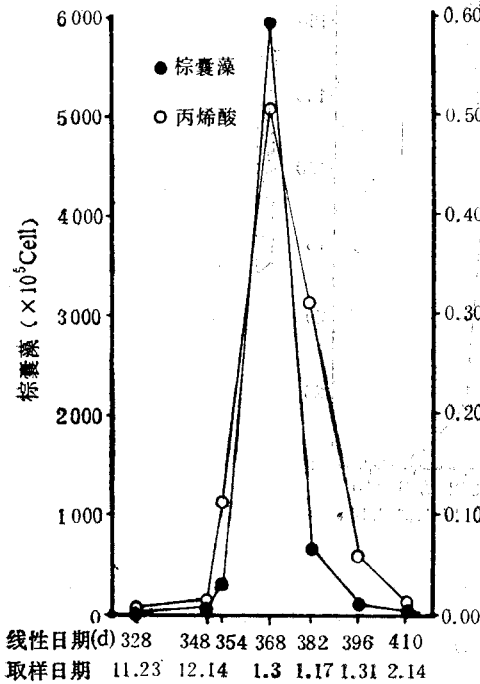


图 4 在棕囊藻繁殖期细胞数量与丙烯酸含量变化(15m)

Fig. 4 The variation of acrylic acid and cell numbers during *Phaeocystis pouchetii* bloom at 15m

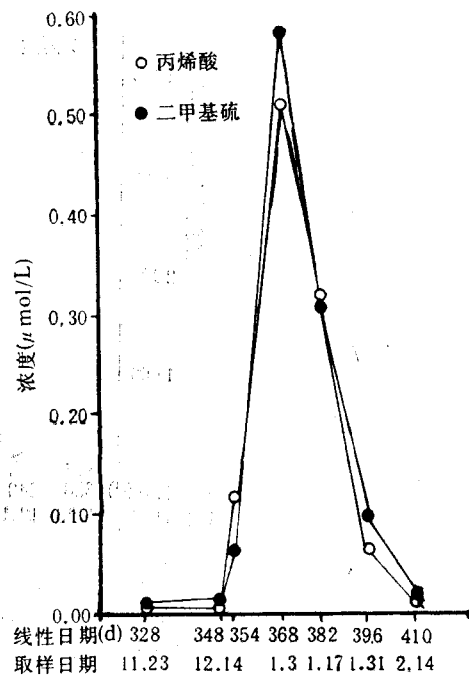


图 5 丙烯酸和二甲基硫在棕囊藻细胞繁殖期的含量变化 (15m)

Fig. 5 The concentration variation of acrylic acid and DMS during *Phaeocystis pouchetii* bloom at 15m

如果说活海洋藻类的代谢作用是部分低分子挥发性脂肪酸的一种来源, 那么死后藻类的腐烂、发酵和细菌氧化作用是另一部分低分子挥发性脂肪酸的出处。而乙酸和丙酸的来源可能属于后一种。

虽然我们没有对 1989 年 1 月 17 日以后的乙酸和丙酸的含量进行测定, 但从已测的结果表明, 这两种酸的含量与棕囊藻的细胞死亡率有关。图 6 显示, 该藻在 1 月 3 日其细胞数量达到最大丰度, 从此日开始活细胞数量开始迅速减少(相对死细胞数量急剧增加), 相反, 从这天开始, 乙酸和丙酸的含量迅速增加。从 1 月 3 日到 1 月 17 日的二个星期时间里, 棕囊藻细胞死亡率高达 89%, 而乙酸和丙酸含量分别增加 208 倍和 33 倍。另外据 Gibson 等人^[4], 在 1987 年—1988 年期间对细菌观察结果表明, 1 月份的细菌数量为高丰度期, 如 10—20m 水层细菌数量高达 1×10^6 Cell/L。这种海藻活细胞的减少, 死细胞的增加和高密度的细菌数量与低分子挥发性脂肪酸含量增高的关系, 似乎可以表明, 乙酸和丙酸的主要来源途径是藻类细胞死亡之后的细菌氧化作用。至于乙酸和丙酸的产生机制需要进一步的研究。

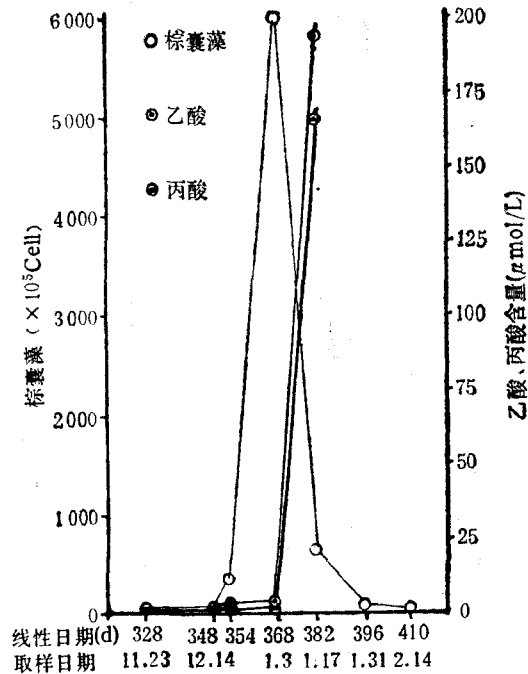


图 6 在棕囊藻繁殖间,乙酸和丙酸的含量变化 (15m)

Fig. 6 The concentration variation of acetic acid and propionic acid during *Phaeocystis pouchetii* bloom at 15m

四、结 语

1. 南极沿海冷水环境中低分子挥发性脂肪酸的高含量产生于夏季海洋藻类繁殖生长和衰落的生态过程中。
2. 丙烯酸直接来源于海洋浮游植物棕囊藻在细胞繁殖生长过程中的代谢作用。
3. 乙酸和丙酸与海藻死亡后被细菌的氧化作用有关。

参 考 文 献

- [1] Andreae, O. Meinrat, 1986, The ocean as a source of atmospheric sulfur compounds, *The Role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling*, D. Reidel Publishing Company, pp. 331—362.
- [2] Barcelona, M. J., 1980, Dissolved organic carbon and volatile fatty acids in marine sediment pore waters, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 44: 1977—1984.
- [3] Davidson, A. T. and Marchant, H. J., 1987, Binding of organics by antarctic *Phaeocystis pouchetii* and the role of bacteria in its release, *Mar. Biol.* 95: 481—487.
- [4] Gibson, J. A. E. et al., 1989, Seasonal fluctuation of bacteria numbers near the antarctic continent, In *Proceedings of the NIPR Symposium on Polar Biology* 3: 16—22.
- [5] Perrin, R. A. et al., 1987, Seasonal variation in marine phytoplankton and ice alga at a shallow antarctic coast site, *Hydrobiologia*, 146: 33—46.
- [6] Thurman, E. M., 1985, *Organic Geochemistry of Natural Water*, Martinus Nijhoff/Dr. W. Junk Publishers, pp. 116—123.

THE PRELIMINARY STUDY OF LOWER MOLECULAR VOLATILE FATTY ACIDS IN COLD ANTARCTIC COAST WATER

Yang Hefu

(Second Institute of Oceanography, SOA, Hangzhou 310012)

ABSTRACT

The lower molecular volatile fatty acids in samples taken from coastal water, Vestfold Hill, Antarctica were determined by HPLC in May 1989. The results showed that the major lower molecular volatile fatty acids are formic acid, acetic acid, propionic acid and acrylic acid in sea water and their concentrations presented seasonal variation during the year. The concentrations range 0.4—7.0 $\mu\text{mol/L}$, 0.1—40.0 $\mu\text{mol/L}$, 0.7—128.0 $\mu\text{mol/L}$ and 0.001—0.393 $\mu\text{mol/L}$ for formic acid, acetic acid, propionic acid and acrylic acid, respectively.

We suggest that lower molecular volatile fatty acids are produced by microbial effect and acrylic acid is as a result of cells metabolism during *Phaeocystis pouchetii* bloom.

Key words Antarctic, Coastal water, Fatty acid.