

# 厦门海域水体中胶体多糖的醛糖组成\*

郑雪红 郑爱榕<sup>1)</sup> 陈祖峰

(厦门大学海洋学系/亚热带海洋研究所 厦门 361005)

**提要** 利用切向超滤技术从厦门海域水体中提取制备出不同来源(海洋、河口与河流)的胶体及不同粒径的海洋胶体,分析并比较其多糖的醛糖组成。结果表明,各种胶体含有相同的醛糖组分,即鼠李糖、岩藻糖、阿拉伯糖、木糖、甘露糖、葡萄糖和半乳糖,粒径相同的高分子量胶体以葡萄糖和半乳糖为优势组分,海洋胶体与河流胶体的醛糖组成相似,低分子量海洋胶体的鼠李糖丰度是高分子量海洋胶体的2倍多。这些结果进一步说明了浮游植物和陆源输入是胶体有机物的重要来源,微生物作用和原生动物的摄食可能使天然水体中胶体物质的醛糖组成趋于一致。

**关键词** 切向超滤, 厦门海域, 胶体, 醛糖组成

**中图分类号** P734

胶体在操作上被定义为粒径介于1nm—1 $\mu$ m的微粒、大分子和分子聚集物(Buffle *et al.*, 1995),它普遍存在于海水中(Martin *et al.*, 1995),是海洋溶解有机物的重要组成部分,对海洋环境中有机物质、痕量金属和放射性核素的生物地球化学循环有着重要影响(Moran *et al.*, 1993; Amon *et al.*, 1994; Guo *et al.*, 1997; 赵卫红, 2000; 魏俊峰等, 2004)。

碳水化合物是天然水体中胶体物质的主要生化组分(McKnight *et al.*, 1997; Repeta *et al.*, 2002)。研究表明,海洋胶体多糖占胶体有机碳的15%—50%(Maurer, 1976; Berner *et al.*, 1992)。碳水化合物是浮游植物光合作用的直接产物(王荣华等, 1995),具有特定的组成和结构(Hoagland *et al.*, 1993; Kloareg *et al.*, 1998),在海洋生物地球化学循环中占有重要地位(陈建芳等, 2000)。浮游生物中岩藻糖的摩尔百分数为2%—10.7%,而树干、叶片、草本植物中岩藻糖低于1%(Cowie *et al.*, 1984),揭示了海洋悬浮颗粒物中的碳水化合物来源于海藻(Sigleo, 1996)。研究表明,阿拉伯糖经常存在于细菌多糖中(吴东儒, 1997),当细菌存在

并有浮游动物牧食时,阿拉伯糖的摩尔百分数非常高(Ittekkot, 1982),这意味着阿拉伯糖在一定程度上可以指示细菌的作用。因此,了解胶体多糖的醛糖组成,不仅可以明确胶体有机物的化学组成和结构,还可以揭示其来源、转变和归宿。本文中利用切向超滤技术从天然水体(河流、河口与海洋)提取制备不同来源的胶体,分析并比较其多糖的醛糖组成,旨在为进一步研究胶体的有机组成、揭示胶体物质的生物地球化学行为提供基础数据和科学依据。

## 1 实验仪器、材料和方法

### 1.1 主要仪器和试剂

截留分子量10kDa的切向超滤装置,超滤膜来自Amicon公司,型号为H10P10-20,对40kDa葡聚糖的截留系数为0.85,吸附损失率为18%(陈敏等, 2000);截留分子量1kDa的切向超滤装置,超滤膜来自Millipore公司,型号为P2P LAC C05,对10kDa葡聚糖的截留系数为0.98—1,吸附损失为3%—12%;真空冷冻干燥机(LG9404-023);Agilent 6890N气相色谱仪(美国);SGD-300氮、氢和空发生器(北京市精华苑技术研究所);数显

\* 国家教育部高等学校骨干教师计划基金资助项目, 2000—2002; 厦门大学预研基金资助项目(B类), 2003xldyy40号。郑雪红, 硕士, E-mail: zzh\_614@tom.com

1) 通讯作者: 郑爱榕, 教授, E-mail: arzheng@jingxian.xmu.edu.cn

收稿日期: 2004-02-10, 收修改稿日期: 2004-08-18

恒温水浴锅(常州国华电器有限公司); 超声波清洗器(上海超声波仪器厂)。

脱氧核糖、岩藻糖、阿拉伯糖购自美国 Fluka 公司, 鼠李糖、脱氧葡萄糖为 Sigma 公司进口分装, 上述标准均为色谱纯; 其他醛糖标准为国产分析纯或生化试剂。二氯甲烷为色谱纯, 三氟乙酸和硼氢化钠为化学纯, 其他均为分析纯试剂。本实验中所用的玻璃器皿均需用铬酸洗液洗涤, 然后在超声波清洗器中超声清洗 15min, 用蒸馏水洗净后在 120℃ 烘干。

### 1.2 胶体的提取与冷冻干燥

用 0.22 $\mu$ m 折叠式过滤芯过滤表层水样 1—4 (表 1), 除去悬浮颗粒物得到预过滤液。预过滤液经 10kDa 切向超滤装置浓缩胶体, 得到浓缩系数  $f_c = 40-60$  的截留液, 即海洋胶体 1、河口胶体 2、河流胶体 3 与海洋胶体 4。将水样 4 的超滤液 (小于 10kDa) 再经 1kDa 切向超滤装置浓缩得到 1—10kDa 的海洋胶体 5,  $f_c = 43$ 。在截留液中加入等体积蒸馏水, 继续超滤浓缩, 重复操作直至盐度趋于零, 在 -20℃ 冷冻后进行真空冷冻干燥, 得到黄棕色粉末状固体。

表 1 制备胶体的水样参数

Tab. 1 Specifications of the water samples

水样编号	采样日期 (年.月.日)	采样地点	S	性质
1	2001.08.13	厦门东部海域	28.0	海洋
2	2001.08.13	九龙江河口	18.0	河口
3	2001.08.13	九龙江	0.0	河流
4	2002.10.12	厦门会展中心 附近海域	32.0	海洋

### 1.3 胶体的预处理

在水解管中加入 80 $\mu$ g 内标肌醇、10mg 胶体样品和 2ml 4mol/L 三氟乙酸(TFA), 充氮气密封后在 120℃ 水解 3h, 胶体中的多糖被水解成单糖。冷却后在氮气流下除去水解液, 加 0.5ml 异丙醇振荡, 氮气浓缩至干, 重复 3 次除去剩余 TFA。加入 5mg NaBH<sub>4</sub> 和 0.5ml 1mol/L 的 NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, 旋上螺帽后振荡, 在室温下反应 1h, 醛糖被还原成糖醇。在水解管中滴入冰醋酸至无气泡产生为止, 除去剩余的 NaBH<sub>4</sub>。溶液在氮气流下浓缩至干, 加入 1ml 甲醇后振荡溶解, 在氮气流下浓缩, 反复操作 5 次除去残留的 NaBH<sub>4</sub>, 直至管壁上附着透

明晶体为止。加 1ml 吡啶-乙酸酐(体积比为 1:1)封管, 在 100℃ 水浴中乙酰化反应 1h, 冷却后加入 1ml 蒸馏水溶解, 用 3ml 二氯甲烷分 3 次萃取。小心吸出下层有机相, 合并后用氮气浓缩至 0.5ml, 封口后冷冻保存, 供气相色谱分析。该方法的回收率高且稳定, 重现性好, 各种标准单糖的回收率 ( $R$ ) 为 94.8%—108.4% (表 2), 海洋胶体平行样中各种单糖摩尔百分数的相对标准偏差为 0.14%—3.00%。

### 1.4 气相色谱条件

采用 HP-5 石英毛细管柱(30m × 0.32mm × 0.25 $\mu$ m), 恒流模式, 流量为 1ml/min; 柱箱从 120℃ 升到 210℃, 升温速率为 3℃/min, 然后在 210℃ 保持 4min。进样口采用不分流模式, 进样 0.5min 后分出口流量为 10ml/min, 温度为 250℃, 载气为氮气。FID 检测器的温度为 300℃, 氢气、空气和氮气流量分别为 30、400 和 25 ml/min, 进样量为 1 $\mu$ l。

### 1.5 定性和定量方法

本文中采用相对保留时间( $RRT_{si}$ ) 进行定性分析, 用相对校正因子( $RRF_{si}$ ) 进行定量计算, 每种组分的含量用摩尔百分数(mol%) 表示。本实验中各种醛糖标准的绝对保留时间( $RT_{si}$ )、相对保留时间( $RRT_{si}$ ) 与相对校正因子( $RRF_{si}$ ) 如表 2 所示。

表 2 醛糖标准的  $RT_{si}$ 、 $RRT_{si}$ 、 $RRF_{si}$  及  $R$

Tab. 2  $RT_{si}$ ,  $RRT_{si}$ ,  $RRF_{si}$  and  $R$  for standard aldoses

醛糖标准	$RT_{si}$ (min)	$RRT_{si}$ (min)	$RRF_{si}$	$R$ (%)
脱氧核糖	20.220	- 11.335	0.965	103.3
鼠李糖	24.351	- 7.204	1.192	108.4
核糖	24.525	- 7.030	0.573	104.0
岩藻糖	24.669	- 6.886	0.871	97.6
阿拉伯糖	24.807	- 6.748	0.784	94.8
木糖	25.381	- 6.174	0.950	103.1
脱氧葡萄糖	28.074	- 3.481	1.073	101.4
肌醇	31.555	0.000	1.000	—
甘露糖	31.976	0.421	1.140	107.5
葡萄糖	32.309	0.754	1.234	102.6
半乳糖	32.589	1.034	1.096	95.5

## 2 结果与讨论

### 2.1 海洋胶体多糖中的醛糖组成

胶体 1 和胶体 4 均来源于海洋且粒径相同

(10kDa—0.22 $\mu$ m), 采样地点均在厦门湾东部海域, 前者靠近外海, 后者在近岸。很明显, 这两种海洋胶体的醛糖组成(摩尔百分数, mol%) 惊人地相似(图 1)。葡萄糖和半乳糖明显较高(>20%), 其次是鼠李糖、岩藻糖、甘露糖, 它们的摩尔百分数相近(12%—15%), 木糖略低些(8%—11%), 阿拉伯糖很低(4%—5%), 胶体 1 中未检

测出核糖, 而胶体 4 检测到的核糖很低(2.14%)。Sigleo(1996) 报道了海洋胶体(5kDa—0.4 $\mu$ m) 中核糖的摩尔百分数为 4%  $\pm$  1%, 其他文献未见有关于海洋胶体含有核糖的报道(Skoog *et al.*, 1997; Aluwihare *et al.*, 1997), 这可能与海洋胶体的核糖含量很低有关。

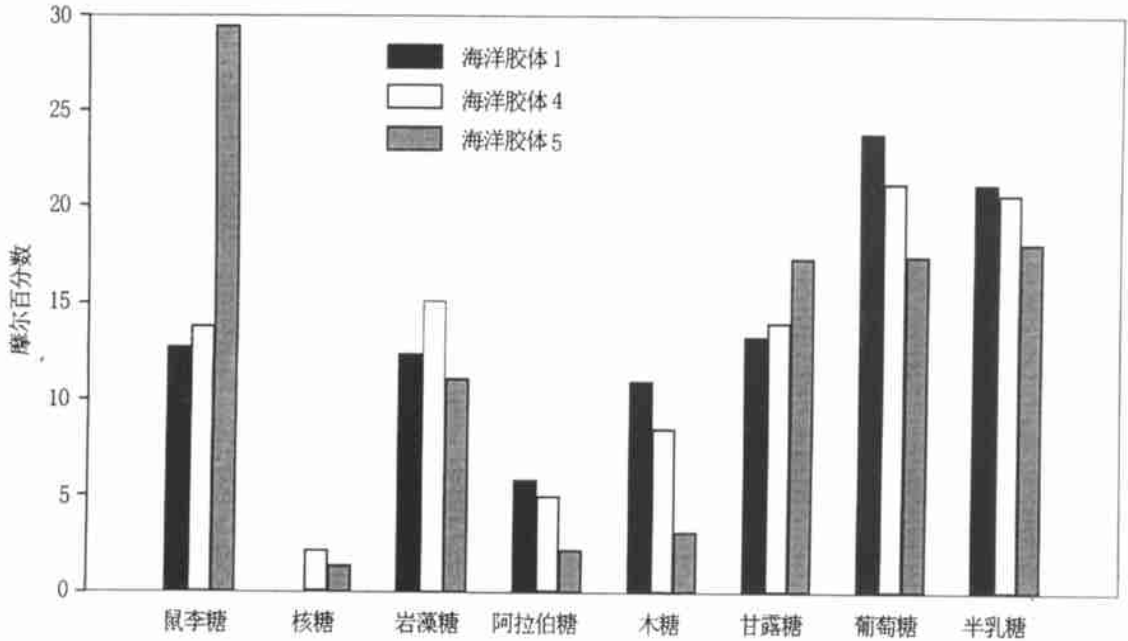


图 1 海洋胶体的醛糖组成

Fig. 1 Aldoses composition in marine colloids

海洋胶体 5 的粒径与海洋胶体 1 和 4 不同, 为 1—10kDa, 而采样时间和地点与海洋胶体 4 相同。海洋胶体 5 中鼠李糖的丰度最高(~30%), 甘露糖、葡萄糖和半乳糖十分相近(17%—18%), 岩藻糖低些(11.08%), 阿拉伯糖和木糖只有 2%—3% (图 1)。粒径不同的海洋胶体的明显差异在于鼠李糖的丰度, 海洋胶体 5 的鼠李糖是海洋胶体 1 和 4 的 2 倍多, 这可能反映了有机物矿化过程中微生物的作用。Hicks 等(1994) 比较了陆地维管植物、浮游植物和细菌中的醛糖组成, 发现细菌中鼠李糖的丰度高达 25.8%—44.9%。矿化程度很高的沉积物与沉降颗粒物中, 鼠李糖的摩尔百分数最高(40%—50%), 其丰度随深度增大且在沉积物表层急剧降低, Ogier 等(2001) 认为这是微生物作用的结果。因此, 低分子量海洋胶体 5 含有高比例的鼠李糖反映了颗粒有机物  $\rightarrow$  高分子量有机物  $\rightarrow$  低分子量有机物分解过程中微生物

物的作用。

大西洋中脊和太平洋表层水的 6 个胶体样品(1kDa—0.2 $\mu$ m) 的醛糖组成(mol%) 非常一致: 半乳糖(20%  $\pm$  3%) 最丰富, 木糖(12%  $\pm$  2%)、鼠李糖(16%  $\pm$  2%)、岩藻糖(15%  $\pm$  1%)、葡萄糖(16%  $\pm$  3%) 和甘露糖(13%  $\pm$  3%) 次之, 阿拉伯糖(7%  $\pm$  2%) 最低, 只有半乳糖的 35% (Aluwihare *et al.*, 1997)。赤道太平洋表层胶体(1kDa—0.1 $\mu$ m) 含有丰富的半乳糖、岩藻糖和鼠李糖(Skoog *et al.*, 1997)。Sakugawa 等(1985) 和 McCarthy 等(1993) 在研究墨西哥湾、Sargasso Sea 和北太平洋表层胶体时也得到类似的醛糖分布。由此可见, 尽管研究海域和胶体粒径范围不同, 海洋胶体多糖的醛糖组分十分一致, 均含有葡萄糖、半乳糖、鼠李糖、岩藻糖、木糖、甘露糖、阿拉伯糖等 7 种主要醛糖, 其中阿拉伯糖的丰度最低。

## 2.2 河口胶体多糖中的醛糖组成

河口胶体 2 来自九龙江河口, 胶体粒径为 10kDa—0.22 $\mu$ m。从图 2 可见, 摩尔百分数最高的是葡萄糖 (36.41%); 其次是半乳糖 (22.03%), 即与海洋胶体 1 和 4 相似, 葡萄糖和半乳糖占优势; 再其次是木糖 (15.37%), 是葡萄糖的 1/2, 岩藻糖和甘露糖非常接近 (~8%), 是葡萄糖的 1/4。鼠李糖和阿拉伯糖的摩尔百分数相近 (4%—6%), 后者略高于前者。在美国 Potomac 和 Patuxent 河口表层水胶体 (5kDa—0.4 $\mu$ m) 的醛糖组成中, 葡

萄糖、半乳糖、鼠李糖、岩藻糖、木糖、甘露糖、阿拉伯糖、核糖分别为 15%  $\pm$  5%、21%  $\pm$  3%、14%  $\pm$  3%、16%  $\pm$  4%、16%  $\pm$  2%、9%  $\pm$  2%、7%  $\pm$  2%、4%  $\pm$  1% (Sigleo, 1996)。本文中得到的葡萄糖丰度较高, 甘露糖、木糖、半乳糖十分相近, 而鼠李糖和岩藻糖明显较低, 这可能和浮游植物水华有关。因为 Potomac 和 Patuxent 河口的胶体样品是在大型鞭毛藻水华时获得 (Sigleo, 1996), 据 Mopper 等 (1995) 报道, 浮游植物排泄物中含有大量的鼠李糖和岩藻糖。

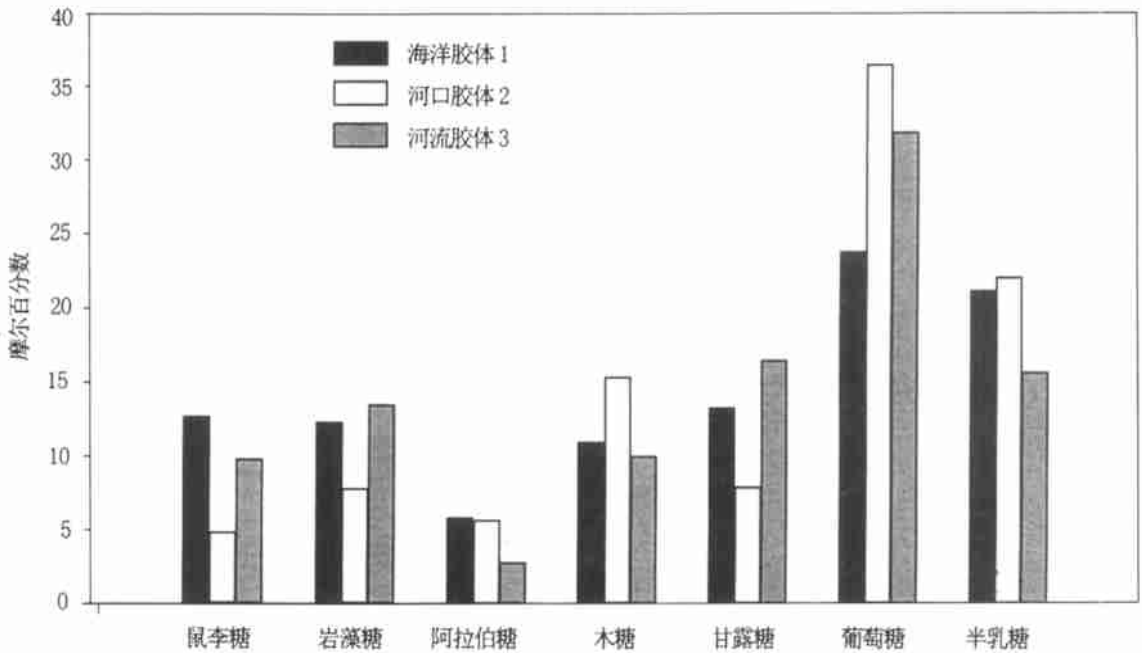


图 2 海洋、河口与河流胶体的醛糖组成

Fig. 2 Aldoses composition in marine, estuarine and riverine colloids

## 2.3 河流胶体多糖中的醛糖组成

河流胶体 3 来自九龙江, 采样时间和海洋胶体 1、河口胶体 2 一样, 胶体粒径也相同, 均为 10kDa—0.22 $\mu$ m。与河口胶体 2 一样 (图 2), 河流胶体 3 中葡萄糖占绝对优势 (31.81%); 甘露糖和半乳糖的摩尔百分数相近 (15%—17%); 岩藻糖 (13.5%) 不到葡萄糖的 50%; 鼠李糖和木糖接近于 10%; 阿拉伯糖的摩尔百分数最低 (2.82%), 只有葡萄糖的 9%。

不同研究者得到的河流胶体的醛糖组成不尽相同。Gremm (1997) 发现河流碳水化合物的各种醛糖组分由高到低依次是: 葡萄糖 (22.6%)、半乳糖 (16.5%)、鼠李糖 (14.0%)、木糖 (12.5%)、阿拉伯糖 (11.7%)、甘露糖 (9.4%)、岩藻糖

(8.4%)。Repeta 等 (2002) 在研究不同淡水体系的胶体 (1kDa—0.2 $\mu$ m) 时, 得到的醛糖组成为: 葡萄糖 (13%—28%)、半乳糖 (15%—24%)、岩藻糖 (10%—20%)、鼠李糖 (8%—19%)、木糖 (9%—16%)、甘露糖 (11%—14%)、阿拉伯糖 (5%—11%)。而 Sigleo (1996) 报道, 淡水胶体中的岩藻糖、鼠李糖与半乳糖占总醛糖的 52%  $\pm$  5%。以上结果说明不同淡水体系中胶体各醛糖组分的相对组成会有一些变化。

## 2.4 海洋、河口与河流胶体醛糖组成的比较

由图 1 与图 2 可知, 尽管胶体的来源和粒径不同, 5 种胶体都含有鼠李糖、岩藻糖、阿拉伯糖、木糖、甘露糖、葡萄糖和半乳糖等 7 种醛糖, 与文献报道相一致 (表 3)。胶体物质中测得的醛糖组分与浮

游植物及其胞外产物的醛糖组分完全相同(Bier-smith *et al.*, 1998; Mopper *et al.*, 1980; 郑雪红等, 2004), 说明浮游植物的输入是胶体有机物的重要来源(Aluwihare *et al.*, 1999; Wang *et al.*, 2001)。葡萄糖和半乳糖的摩尔百分数较高, 这可能与葡聚

糖、半乳糖高聚物是浮游植物的重要成分有关, 因为葡聚糖是浮游植物重要的能量物质, 半乳糖高聚物是浮游植物细胞壁上的常见物质(Romankevich, 1984)。阿拉伯糖的摩尔百分数在天然胶体常见的7种醛糖中最低, 和文献报道的结果一致(表3)。

表3 河流、湖泊、沉积物间隙水、河口和海洋胶体的醛糖组成(mol%)

Tab 3 Aldoses composition in colloids from rivers, lakes, interstitial water, estuary and seawater

来 源	鼠李糖	岩藻糖	阿拉伯糖	木糖	甘露糖	葡萄糖	半乳糖
特拉华河*	13±0.2	14±0.6	6±0.09	9±0.1	14±0.3	19±0.6	24±0.2
Eel River*	10±2	11±1	10±1	13±1	14±0.7	26±2	16±1
密西西比河*	13±2	15±0.9	9±0.3	12±0.6	13±0.3	20±1	19±1
Lake Superior*	14±0.5	19±0.6	6±0.3	15±1	12±1	13±0.2	20±1
Nobska Pond*	17±2	15±1	8±3	12±0.3	13±0.4	16±0.7	17±0.3
West Neek Bay 沉积物间隙水*	11±1	10±1	3±0.2	4±0.6	8±0.9	44±2	19±2
Salt Pond 沉积物间隙水*	20±0.7	22±0.3	9±0.1	10±0.2	11±0.4	13±0.9	16±1.3
秘鲁大陆架沉积物间隙水*	17±0.7	18±0.3	7±0.2	9±0.6	14±0.01	13±1	23±3
Potomac 和 Patuxent 河口**	14±3	16±4	7±2	16±2	9±2	15±5	21±3
赤道太平洋***	12±1	14	9	13±1	13±1	19±1	20

\* 胶体粒径为 1kDa—0.2 $\mu$ m, 引自文献 Repeta *et al.*, 2002; \*\* 胶体粒径 5kDa—0.4 $\mu$ m, 引自文献 Sigleo, 1996; \*\*\* 胶体粒径 1kDa—0.1 $\mu$ m, 引自文献 Skoog *et al.*, 1997

对3种粒径相同的河流、河口和海洋胶体而言, 鼠李糖、岩藻糖与甘露糖在海洋胶体和河流胶体中的摩尔百分数十分相近, 高于河口胶体, 而木糖在海洋胶体和河流胶体的分布也很相近, 但低于河口胶体。Benner等(2001)比较了密西西比河、密西西比河口(有浮游植物水华)和密西西比河三角洲水体中胶体(1kDa—0.2 $\mu$ m)的醛糖组成, 发现河流和海洋胶体的醛糖组成十分相似, 本文中的结果与此十分一致, 说明水体中来源于陆地维管植物组织和藻体的物质经微生物作用或原生动物的摄食, 使得淡水和海洋胶体的醛糖组成变得一致(Opsahl *et al.*, 1999; Aluwihare *et al.*, 1997; Amon *et al.*, 2003)。但是Mopper(1977)发现碳水化合物分子组成随时空变化显著, Ittekkot(1982)指出, 溶解有机物的醛糖组成随一天中的时间段、季节、浮游生物的生长期、营养盐的可利用性而变化, 摩尔百分数最丰富的醛糖在戊糖和己糖, 即葡萄糖、半乳糖、果糖、甘露糖、鼠李糖、阿拉伯糖之间变化。以上事实说明, 由于地理条件、生物群落结构、季节变化、矿化作用等因素的影响, 不同来源胶体的醛糖组成会有一定的相似性或差异。

### 3 小结

海洋、河口与河流胶体含有与浮游植物相同的醛糖组分, 即鼠李糖、岩藻糖、阿拉伯糖、木糖、甘露糖、葡萄糖和半乳糖。粒径相同(10kDa—0.22 $\mu$ m)的海洋、河口和河流胶体以葡萄糖和半乳糖为优势组分, 阿拉伯糖很低。低分子量海洋胶体的鼠李糖丰度是高分子量海洋胶体的2倍多, 粒径相同的海洋胶体和河流胶体的醛糖组成比较相似。以上结果表明: 浮游植物和陆源输入是海洋胶体的重要来源, 微生物作用与原生动物的摄食可能改变天然水体中胶体物质的醛糖组成, 最终使其醛糖组成趋于一致。因此, 研究水体中胶体多糖的醛糖组成, 有助于揭示胶体有机物的生物地球化学行为, 从而实现其在生物地球化学循环中的重要地位和作用。

致谢 厦门大学陈敏、戴民汉老师和国家海洋局第三海洋研究所王风平老师、王鹏博士为本研究提供切向超滤装置和真空冷冻干燥机, 谨致谢忱。

## 参 考 文 献

- 王荣华, 纪明候, 1995. 胶州湾碳水化合物组分的研究. 海洋学报, 17(6): 58—61 [Wang R H, Ji M H, 1995. Research on carbohydrate in Jiaozhou Bay. Acta Oceanologica Sinica, 17(6): 58—61]
- 陈建芳, 陈荣华, Wiesner M G 等, 2000. 南海水柱微生物壳体中氨基酸与糖类物质的检出及意义. 海洋与湖沼, 31(6): 596—603 [Chen J F, Chen R H, Wiesner M G *et al*, 2000. Amino acids, amino sugars and carbohydrates in settling planktonic tests and their implications for the South China Sea. Oceanologia et Limnologia Sinica, 31(6): 596—603]
- 陈敏, 郭劳动, 龚奕普等, 2000. 错流超滤技术在海水胶体态铀、钍、镭同位素和有机碳研究中的应用. 海洋学报, 22(5): 51—59 [Chen M, Guo L D, Huang Y P *et al*, 2000. Application of the cross-flow ultrafiltration technique to the study of colloidal uranium, thorium, radium isotopes and organic carbon in seawater. Acta Oceanologica Sinica, 22(5): 51—59]
- 吴东儒主编, 1997. 糖类的生物化学. 北京: 高等教育出版社, 138 [Wu D R ed, 1997. Biochemistry of Carbohydrate. Beijing: Higher Education Press, 138]
- 郑雪红, 郑爱榕, 陈祖峰, 2004. 小球藻和球等鞭金藻胶体中多糖的醛糖组成. 厦门大学学报(自然科学版), 43(2): 225—228 [Zheng X H, Zheng A R, Chen Z F, 2004. Aldoses composition of polysaccharides in colloids produced by *Chlorella* sp. and *Isochrysis galbana*. Journal of Xiamen University (Natural Science), 43(2): 225—228]
- 赵卫红, 2000. 海洋中胶体研究的新进展. 海洋与湖沼, 31(2): 221—229 [Zhao W H, 2000. New advances in studies on marine colloid. Oceanologia et Limnologia Sinica, 31(2): 221—229]
- 魏俊峰, 戴民汉, 洪华生等, 2004. 海洋胶体与痕量金属的相互作用. 地球科学进展, 19(1): 26—31 [Wei J F, Dai M H, Hong H S *et al*, 2004. Interactions between colloids and trace metals in marine environments. Advance in Earth Sciences, 19(1): 26—31]
- Aluwihare L I, Repeta D J, 1999. A comparison of the chemical characteristics of oceanic DOM and extracellular DOM produced by marine algae. Mar Ecol Prog Ser, 186: 105—117
- Aluwihare L I, Repeta D J, Chen R F, 1997. A major biopolymeric component to dissolved organic carbon in surface seawater. Nature, 387: 166—169
- Amon R M W, Benner R, 1994. Rapid cycling of high-molecular-weight dissolved organic matter in the ocean. Nature, 369: 549—552
- Amon R M W, Benner R, 2003. Combined neutral sugars as indicators of the diagenetic state of dissolved organic matter in the Arctic Ocean. Deep Sea Res I, 50: 151—169
- Benner R, Opsahl S, 2001. Molecular indicators of the source and transformations of dissolved organic matter in the Mississippi river plume. Org Geochem, 32: 597—611
- Benner R, Pakulski J D, McCarthy M *et al*, 1992. Bulk chemical characteristics of dissolved organic matter in the ocean. Science, 255: 1561—1564
- Biernath A, Benner R, 1998. Carbohydrates in phytoplankton and freshly produced dissolved organic matter. Mar Chem, 63: 131—144
- Buffle J, Leppard G G, 1995. Characterization of aquatic colloids and macromolecules, 1. Structure and behavior of colloidal material. Environ Sci Technol, 29: 2169—2175
- Cowie G L, Hedges J I, 1984. Carbohydrate sources in a coastal marine environment. Geochim Cosmochim Acta, 48: 2075—2087
- Gremm T J, 1997. Dissolved carbohydrates in streamwater determined by HPLC and pulsed amperometric detection. Limnol Oceanogr, 42: 385—393
- Guo L, Santschi P H, 1997. Composition and cycling of colloids in marine environments. Rev Geophys, 35: 17—40
- Hicks R A, Owen C J, Aas P, 1994. Deposition, resuspension, and decomposition of particulate organic matter in the sediments of Lake Itasca, Minnesota, USA. Hydrobiol, 284: 79—91
- Hoagland K D, Rosowski J R, Gretz M R *et al*, 1993. Diatom extracellular polymeric substance: function, fine structure, chemistry and physiology. J Phycol, 29: 537—566
- Ittekkot V, 1982. Variation of dissolved organic matter during a plankton bloom: qualitative aspects based on sugar and amino acid analyses. Mar Chem, 11: 143—158
- Kloareg B, Quatrano R S, 1998. Structure of the cell walls of marine algae and ecophysiological functions of the matrix polysaccharides. Oceanogr Mar Biol Annu Rev, 26: 259—315
- Martin J M, Dai M H, 1995. Significance of colloids on the biogeochemical of organic carbon and trace metals in the Venice Lagoon (Italy). Limnol Oceanogr, 40: 119—131
- Maurer L G, 1976. Organic polymers in seawater: Changes with depth in the Gulf of Mexico. Deep Sea Res, 23: 1059—1064
- McCarthy M, Hedges J, Benner R, 1993. The chemical composition of dissolved organic matter in seawater. Chem Geol, 107: 503—507
- McKnight D M, Harnish R, Wershaw R L *et al*, 1997. Chemical characteristics of particulate, colloidal, and dissolved

- organic material in Loch Vale watershed, Rocky Mountain National Park. *Biogeochem*, 99: 99—124
- Mopper K, 1977. Sugars and uronic acids in sediment and water from the Black Sea and North Sea with emphasis on analytical techniques. *Mar Chem*, 5: 585—603
- Mopper K, Dawson R, Liebezeit G *et al.*, 1980. The monosaccharide spectra of natural waters. *Mar Chem*, 10: 55—66
- Mopper K, Zhou J, Ramana K S *et al.*, 1995. The role of surface active carbohydrates in the flocculation of a diatom bloom in a mesocosm. *Deep Sea Res*, 42: 47—73
- Moran S B, Buesseler K O, 1993. Size-fractionated  $^{234}\text{Th}$  in continental shelf off New England: Implications for the role of colloids in oceanic trace metal scavenging. *J Mar Res*, 51: 893—922
- Ogier S, Disnar J R, Alb ric P *et al.*, 2001. Neutral carbohydrate geochemistry of particulate material (trap and core sediments) in an eutrophic lake (Aydat, France). *Org Geochem*, 32: 151—162
- Opsahl S, Benner R, 1999. Characterization of carbohydrates during early diagenesis of five vascular plant tissues. *Org Geochem*, 30: 83—94
- Repeta D J, Quan T M, Aluwihare L I *et al.*, 2002. Chemical characterization of high molecular weight dissolved organic matter in fresh and marine water. *Geochim Cosmochim Acta*, 66: 955—962
- Romankevich E A, 1984. *Geochemistry of Organic Matter in the Ocean*. Springer-Verlag, Berlin, 199—229
- Sakugawa H, Handa N, 1985. Isolation and characterization of dissolved and particulate polysaccharides in Mikawa Bay. *Geochim Cosmochim Acta*, 49: 1185—1193
- Sigleo A C, 1996. Biochemical components in suspended particles and colloids: carbohydrates in the Potomac and Patuxent Estuaries. *Org Geochem*, 24: 83—93
- Skoog A, Benner R, 1997. Aldoses in various size fractions of marine organic matter: Implications for carbon cycling. *Limnol Oceanogr*, 42: 1803—1813
- Wang W, Guo L, 2001. Production of colloidal organic carbon and trace metals by phytoplankton decomposition. *Limnol Oceanogr*, 46: 278—286

## ALDOSES COMPOSITION OF POLYSACCHARIDES IN COLLOIDS FROM XIAMEN BAY

ZHENG Xue-Hong, ZHENG Ai-Rong, CHEN Zi-Feng

(Department of Oceanography/Institute of Subtropical Oceanography, Xiamen University, Xiamen, 361005)

**Abstract** Carbohydrate is the main biochemical component of colloidal matter in natural water. It has specific composition and structure, and the molecular information of it can help discover the source, transformation and fate of colloidal matter.

Marine, estuarine and riverine colloids, and marine colloids with different size (1—10kDa and 10kDa—0.22 $\mu$ m) were recovered by cross-flow ultrafiltration from Xiamen Bay, concentration factor of them between 40 and 60. All kinds of colloids were desalted with distilled water, except riverine colloids. Then all of them were lyophilized to recover dry power. Polysaccharides in colloids were hydrolyzed with 4 mol/L trifluoroacetic acid (TFA) at 120 °C for 3h. Cooling the solution to room temperature, the hydrolyzed solution was removed under stream of nitrogen. Residual TFA was removed with isopropanol by repeated dryness. Aldoses were reduced to alditols with NaBH<sub>4</sub> and 1 mol/L NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O at room temperature for 1h. Surplus NaBH<sub>4</sub> were decomposed by addition of glacial acetic acid, and residual NaBH<sub>4</sub> were removed by repeated evaporation with methanol under stream of nitrogen. Alditols were acylated in pyridine-acetic anhydride (V:V=1) for 1h at 100 °C. Alditol acetates were analyzed by Agilent 6890N gas chromatography, using a capillary column (HP-5, 30m×0.32mm×0.25 $\mu$ m) with constant flow of 1ml/min, a inlet maintained at 250 °C and used in the splitless mode (purge flow was 10ml/min 0.5min after injection) with nitrogen as carrier gas, and a flame ionization detector (300 °C). The flow of hydrogen, air and nitrogen for detector was 30, 400 and 25 ml/min, respectively. The oven temperature was increased from 120 °C to 210 °C at 3 °C/min, then held 4mins. Relative retentive time and relative response factor were used for qualitative and quantitative analysis, respectively. The method used had a high and constant recovery and excellent recurrence, because recoveries of standard aldoses were 94.8%—108.4% and RSD of aldoses in paralleled colloids samples were 0.14%—3.00%.

The results showed that, rhamnose, fucose, arabinose, xylose, mannose, glucose and galactose were found in all kinds of colloids. Aldoses composition were surprisingly similar in two kinds of marine colloids with the same size (10kDa—0.22 $\mu$ m). Glucose and galactose were dominant, each of them over 20%. The abundance of rhamnose, fucose and mannose was similar (12%—15%), followed by xylose (8%—11%) and arabinose (4%—5%). For marine colloids with size between 1kD and 10kDa, rhamnose was the most abundant (~30%), the abundance of mannose, glucose and galactose was very close (17%—18%), fucose was 11.08%, arabinose and xylose was only 2%—3%, respectively. Glucose was the most abundant (36.41%) in estuarine colloids, followed by galactose (22.03%), xylose (15.37%), fucose and mannose (~8%), rhamnose and arabinose (4%—6%). Riverine colloids was dominated by glucose (31.81%), the abundance of galactose and mannose was similar (15%—17%), followed by fucose (13.5%), xylose, and rhamnose (~10%), and arabinose (2.82%). The apparent variation in marine colloids with different size was the abundance of rhamnose, which reflected the role of microbe in organic matter degradation. For marine, estuarine and riverine colloids with the same size, glucose and galactose were the most abundant, and the aldoses composition of marine and riverine colloids was similar. All results suggested that, phytoplankton and terrestrial inputs were important sources of marine colloids, and microbial process and protozoan grazing could make aldoses composition of colloidal matter in natural water become uniform to some extent.

**Key words** Cross-flow ultrafiltration, Xiamen Bay, Colloids, Aldoses composition