

珠江口沉积物柱状样的脂肪酸垂向变化特征^{*}

伏美燕^{1,2}, 周怀阳^{3,4}, 王虎^{3,4}, 李季伟⁴, 尹希杰⁵, 杨伟芳⁴

(1. 油气藏地质及开发工程国家重点实验室, 四川 成都 610059; 2. 成都理工大学能源学院, 四川 成都 610059; 3. 同济大学 海洋地质国家重点实验室, 上海 200092; 4. 中国科学院, 广州地球化学研究所, 广东 广州 510640; 5. 国家海洋局第三海洋研究所, 福建 厦门 361000)

摘要: 珠江口 3 个站位沉积柱的脂肪酸研究结果显示: 沉积物中含量最高的脂肪酸是 C16:0, 其他脂肪酸包括不饱和脂肪酸、单甲基支链脂肪酸和长链脂肪酸。脂肪酸组成表明研究区有机质主要来源于藻类、细菌和陆源有机质。由于横琴岛附近的 HQ1031 站位靠近外海, 初级生产力较高, 因而含较多藻类脂肪酸。离淇澳岛较远的 QA-B 站位处于河口上缘, 陆源物质丰富, 初级生产力较低, 因此该站位含较多陆源脂肪酸。横琴岛附近 HQ1031 站位的 TOC 值和总脂肪酸含量均大于 QA-B 站位, 这两个站位的 TOC 值与总脂肪酸含量在垂向上的相关性差。横琴岛附近 HQ1031 站位和离淇澳岛较近的 QA-A 站位分别在 20-22cm 和 16-18cm 处藻类脂肪酸突然大量增加, 可能与藻类输入突然增多有关。沉积物中所检测到的能指示厌氧微生物或革兰氏阳性菌的脂肪酸含量高于革兰氏阴性菌, 表明珠江口沉积物微生物群落中以厌氧微生物为主。

关键词: 脂肪酸 珠江口 沉积物 有机质 生物标志物

中图分类号: Q547

文献标识码: A

文章编号: 1003-6482(2010)01-161-12

引言

珠江平均径流量居我国第二位, 经虎门、蕉门、洪奇门、横门、磨刀门、鸡啼门和崖门等八大口门注入南海, 是南海北部陆源有机质沉降的主要接纳水体。珠江口沉积物具有巨大的有机物储量, 其中悬浮颗粒物和胶体微粒的沉降是珠江口沉积物的主要来源。近年来对珠江口的有机质分布及其早期成岩作用开展了广泛的研究^[1-5]。Hu 等^[5]对珠江口的脂肪酸平面分布进行了研究, 认为珠江口的脂肪酸组成以陆地来源的脂肪酸为主, 远离河口的地区海洋来源的脂肪酸贡献比例较高, 沉积物中细菌主要利用藻类有机质生长。脂肪酸种类具有多样性, 珠江口的有机物来源分为陆源高等植物、藻类、细菌、浮游动物和海草等。脂肪酸的含量不仅与物源输入量

有关, 还与河口的物理化学环境相关。本文旨在利用珠江口沉积物脂肪酸含量的垂向变化, 探讨影响脂肪酸沉积的因素, 脂肪酸的来源, 及其对微生物群落的间接指示。

1 采样位置

珠江口八大入海口门水沙分配情势不一, 本次的研究区域位于淇澳岛和横琴岛附近, 沉积量较大, 属于高速率沉积区, 平均 $2.5 \text{ cm} \cdot \text{a}^{-1}$ ^[6]。3 个站位分别为 HQ1031, QA-A, QA-B 站位(见图 1)。QA-A, QA-B 站位位于淇澳岛以北, HQ1031 站位位于横琴岛附近。淇澳岛附近沉积速率为 $3.85 \text{ cm} \cdot \text{a}^{-1}$, 横琴岛附近沉积速率较低, 约 $1.87 \text{ cm} \cdot \text{a}^{-1}$ ^[7]。各站位盐度不同, 代表河水和海水混合程度不同(见表 1)。3 个柱状样的采样信息见表 1, 样品采集后运回实验室分样, 并

* 基金项目: 国家自然科学基金 40976045/D0604 资助

第一作者简介: 伏美燕(1982-) 博士研究生, 专业为矿产普查与勘探, 方向为储层评价及油藏地球化学, E-mail:

fumeiyan@gig.ac.cn

收稿日期: 2009-01-07

冷冻保存(-20°C),隔4cm取1个样,分析了9个样品,QA-B 站位分析了12个样品, HQ1031 站位分析了10个样品,QA-A 站位

表1 珠江口3个站位沉积物柱状样的基本信息

Table 1 Information of sediment cores of 3 sites in Pearl River Estuary

站位号	采样位置	柱长	水深	盐度	采样时间
Number	Sampling site	Length/cm	Depth/m	Salinity	Sampling Time
QA-B	N22°27'40.4", E113°37'12.4"	46	2.1	1.3	2006年10月上旬
HQ1031	N22°04', E113°28'	38	1.5	10.7	2006年10月下旬
QA-A	N22°26'40.5", E113°38'45.4"	38	0.5	0.5	2006年8月中旬

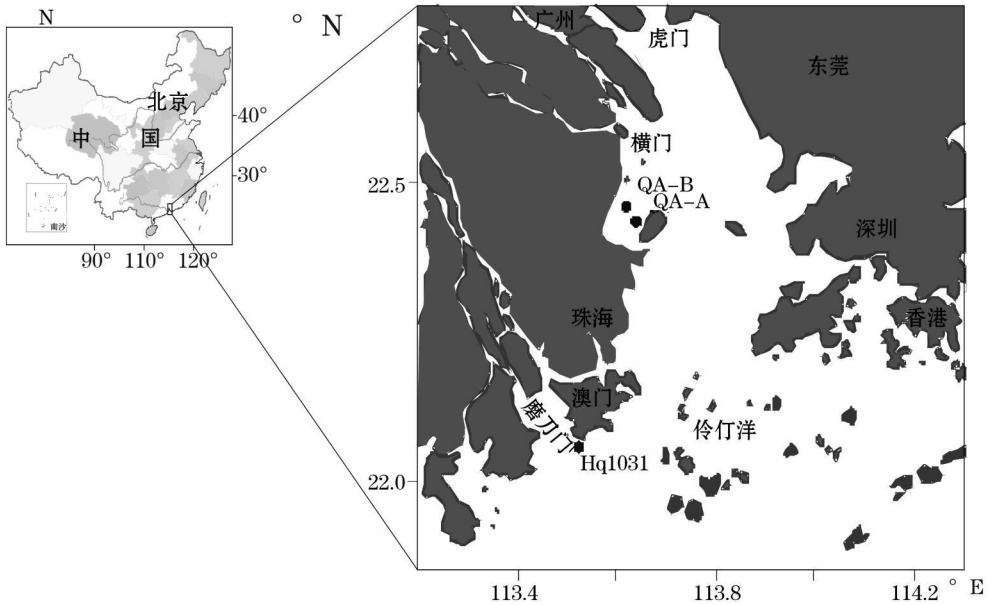


图1 珠江口地形图及采样站位的位置

Fig. 1 The location map of Pearl River Estuary and the sampling site

2 材料与方法

预处理: 样品经冷冻干燥后,磨成粉末状(80目~100目),用二氯甲烷/甲醇(体积分数93:7)索氏抽提48h,加铜片脱硫。抽提物中加无水硫酸钠除水,浓缩至0.5mL左右加入正己烷沉淀沥青质,经过滤后转移至40mL样品瓶中氮气吹至约干。之后,加入0.5mol/L氢氧化钾的甲醇溶液皂化12h后用正己烷萃取其中的中性脂类,然后用6%

的盐酸将pH值调至1~2,再用正己烷/二氯甲烷(体积分数4:1)萃取其中酸性组分。酸性组分中加无水硫酸钠除水,浓缩至0.5mL左右转移至细胞瓶中。中性脂类用硅胶柱色谱进行分离,分别用正己烷,和正己烷与乙酸乙酯的混和溶剂洗脱烷烃,脂肪酸甲酯,脂肪醇。

脂肪酸甲酯的气相色谱分析条件:安捷伦公司生产的6820气相色谱仪,配以氢火焰离子化检测器(FID)。色谱柱为DB-5硅熔

融毛细管柱(30m × 0.25mm, i. d. × 0.25μm 涂层)。进样口和检测器温度分别为 290°C 和 300°C。升温程序为: 初始温度 80°C, 4°C/min 升至 160°C, 再以 2°C/min 升至 290°C, 保持 30min。采用无分流模式进样, 进样量为 1μL, 载气为高纯氮气, 流速 1.0mL/min。

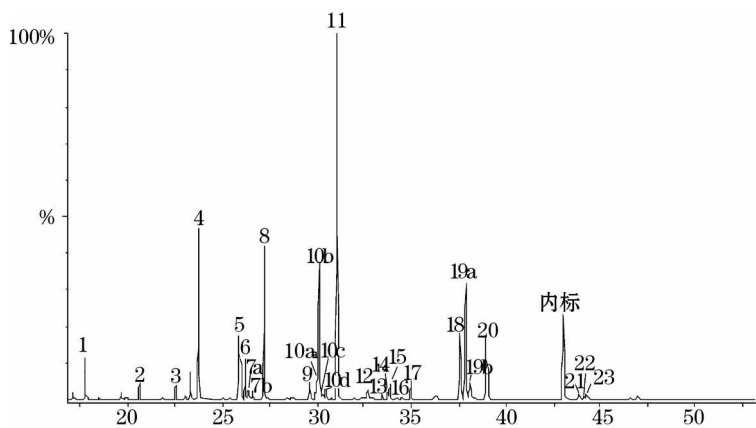
标准品: 氐代十六酸, 正十九烷酸, 均为白色固体粉末, 溶于正己烷中配置标准溶液, 标样购自 Dikma 公司。

3 结果

3.1 脂肪酸组成

3 个站位的沉积物中检测到丰富的脂肪酸, HQ1031 站位的脂肪酸总量较高, 表层 2-4cm 的总脂肪酸含量为 53.08μg · g⁻¹, 整个沉积柱累计 184.30μg · g⁻¹。QA-A, QA-B

站位临近, QA-A 站位整个沉积柱累计脂肪酸含量稍多于 QA-B 站位, 分别为 119.58μg · g⁻¹, 103.11μg · g⁻¹。由此可见, 从河口至向海方向沉积物中的脂肪酸含量有增多的趋势。其他河口, 如美国东部的特拉华河口的脂肪酸分布特征也具有同样的趋势^[8]。沉积物中检测到的脂肪酸种类包括饱和脂肪酸(如 C14:0, C16:0, C18:0), 单甲基支链脂肪酸(如 *i/a*-C15:0), 支链脂肪酸(如 10MeC16:0), 单不饱和脂肪酸(如 C16:1ω7, C18:1ω7) 和多不饱和脂肪酸(如 C18:2, C20:4) (见图 2)。在所有脂肪酸中 C16:0 含量最丰富, 至少占 10% 以上, 这种脂肪酸常与水生生物来源(藻类/细菌)有关^[9-11], 在海洋和河口沉积物中非常丰富。长江口 C16:0 的含量更高, 达 36% ~ 44%^[12]。



1. C12:0; 2. C13:0; 3. \pm C14:0; 4. C14:0; 5. \pm C15:0; 6. *a*-C15:0; 7a. C15:1a; 7b. C15:1b; 8. C15:0; 9. \pm C16:0; 10a. C16:1ω9; 10b. C16:1ω7c; 10c. C16:1ω7t; 10d. C16:1ω13; 11. C16:0; 12. *br*C17:0; 13. 10M eC16:0; 14. *a*-C17:0; 15. *cy*C17:0; 16. C17:1ω6; 17. C17:0; 18. C18:2; 19a. C18:1ω9; 19b. C18:1ω7c; 20. C18:0; 21. C20:4; 22. C20:5; 23. C20:3

图 2 HQ1031 站点 4~6cm 样品的脂肪酸甲酯总离子流图(其他珠江口沉积物样品的脂肪酸分布类似)

Fig. 2 The total ion chromatogram of fatty acids in samples from 4~6cm in HQ1031 site

(The compositions of fatty acids of other samples have the similar characteristic)

饱和脂肪酸中以 C16:0 含量最高, 其次是 C15:0, C14:0, C18:0 和 C13:0。HQ1031 站位的脂肪酸含量最多, 其中 < C20 饱和脂肪酸占总脂肪酸 47.38%, QA-A 站位为 52.94%,

QA-B 站位为 41.66% (见表 2)。除上述几类饱和脂肪酸外, 其他饱和脂肪酸含量均较低。3 个站位的单不饱和脂肪酸, 以 C18:1ω9 和 C16:1ω7 为主。其他的单不饱和脂肪

酸还包括: C15: 1, C16: 1 ω 9, C17: 1 ω 6, C18: 1 ω 7, C20: 1 和 C22: 1 等。HQ1031 站位的单不饱和脂肪酸含量相对最多。QA-A 站位的多不饱和脂肪酸含量比其他 2 个站位高, 包括 C18: 3, C18: 2, C20: 3 和 C20: 6。除 QA-A 站位, 其他 2 个站位还检测到 C20: 4 ω 6, C20: 5 ω 3。淡水和盐沼植物都含有丰富的

C18: 2 ω 6, C18: 3 脂肪酸, 但容易被降解。在沉积物中检测到的 C18: 2 ω 6, C18: 3 较少, 说明来源于陆地和盐沼的植物碎屑等脂肪酸在沉积前就大部分遭到了降解。3 个站位沉积物中还检测到较多的 \pm C15: 0, α \pm C15: 0, \pm C16: 0, α \pm C17: 0 等, 另外, 还检测到 10MeC16: 0, γ C17: 0。

表 2 3 个站位各类脂肪酸含量对比

Table 2 The percentage composition of fatty acids in sediments from three sites / %

脂肪酸类型 The type of fatty acids	QA-A	QA-B	HQ1031
饱和脂肪酸 ^①	52.94	41.66	47.38
单不饱和脂肪酸 ^②	28.37	34.07	37.47
多不饱和脂肪酸 ^③	9.49	9.37	7.18
单甲基支链脂肪酸 ^④	3.14~ 9.76	1.45~ 9.29	2.2~ 10.0
总脂肪酸含量 ^⑤ / $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	119.58	103.11	84.30

Note: ①Saturated fatty acids ②Monounsaturated fatty acids ③Polyunsaturated fatty acids ④Monomethyl branched-chain fatty acids
⑤The concentration of total fatty acids

3.2 其他地球化学指标

表 3 列出了 QA-B 站位和 HQ1031 站位的 TOC, C/N 和 Eh 值。HQ1031 站位 TOC 值(1.1%~ 1.5%) 大于 QA-B 站位(1.1%~ 1.4%), 与该站位的总脂肪酸含量高于 QA-B 站位具有一致性。陆生高等植物的有机质中 C/N 比值较高, 一般为 20, 甚至更高, 而水生低等植物富含蛋白质, 致使其产生的有机质中 C/N 比值较低, 一般在 6 左右^[13], HQ1031 站位和 QA-B 站位 C/N 比值界于两者之间, 说明这 2 个站位的有机质来源是海陆混合型。QA-B 站位的 Eh 值随深度加深而变小, 还原性增加。HQ1031 站位 Eh 值稍大于 QA-B 站位, 垂向上 16~ 18cm 的 Eh 值最低, 总体上也具有随深度加深而变小的趋势。由于采样时 QA-B 站位沉积物表层存在明显的生物扰动和物理混合迹象, 底层水中溶解氧可进入表层沉积物中, 导致氧化还原电位升高(+ 36mV)。Eh 值可反映环境的氧化还原性, 根据 Eh 值大小说明 HQ1031 站位的比 QA-B 站位还原性弱。HQ1031 站

位的表层 2~ 4cm 和 4~ 6cm 沉积物的脂肪酸含量达 53.08 和 23.05 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 而 8~ 10cm 的含量仅为 9.45 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 随深度加大脂肪酸含量迅速减少, 然而 QA-B 站位脂肪酸含量随深度增加减少的幅度较小, 可能与 HQ1031 站位的氧化还原电位较高有关。

3.3 不同来源脂肪酸的垂向分布

陆源脂肪酸是指陆地高等植物为来源的脂肪酸, 是植物蜡脂分解的产物, 这类脂肪酸包括偶碳数长链饱和脂肪酸。位于河口上缘的 QA-B 站位含有最多的陆源脂肪酸(见图 3)。HQ1031 站位离河口上缘距离最远, 表层沉积物的陆源脂肪酸较少, 15cm 以下的沉积物中含有较多的陆源脂肪酸, 至 25cm 开始减少。QA-B 站位表层沉积物陆源脂肪酸含量较少, 10cm 以下沉积物中陆源脂肪酸开始增多, 至 20cm 又开始减少, 从 30cm 起再次增多。这种变化与不同沉积时期 QA-B 站位的陆源脂肪酸输入量和水动力条件等因素有关。

表 3 Q A-B 站位和 H Q 1031 站位各项地球化学参数表

Table 3 The geochemical parameters of Q A-B site and H Q 1031 site

深度 Depth/ cm	TFA/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	TOC/ %	C/ N	Eh/ mV
Q A-B 站位 site				
0- 2	12. 645	1. 188	11. 623	36
4- 6	13. 969	1. 364	11. 715	- 83
8- 10	7. 108	1. 305	12. 285	- 128
12- 14	7. 4201. 281	12. 765	- 130. 5	
16- 18	10. 07	1. 208	12. 600	- 203
20- 22	7. 5231. 207	13. 061	- 205. 5	
24- 26	5. 722	1. 216	13. 138	- 237
28- 30	5. 751	1. 170	12. 205	- 198
32- 34	7. 809	1. 200	12. 428	- 248
36- 38	11. 580	1. 158	12. 209	- 243
40- 42	9. 601	1. 168	12. 148	- 258
44- 46	3. 909	1. 172	12. 226	- 253
H Q 1031 站位 site				
2- 4	53. 075	1. 476	13. 732	- 15
4- 6	23. 050	1. 430	14. 037	- 11
8- 10	9. 451	1. 450	14. 622	- 58
12- 14	4. 910	1. 370	14. 842	- 168
16- 18	25. 15	11. 377	15. 438	- 208
20- 22	39. 240	1. 312	14. 966	- 118
24- 26	15. 391	1. 300	15. 072	- 118
28- 30	7. 139	1. 370	14. 869	- 168
32- 34	2. 869	1. 300	13. 573	- 178
36- 38	4. 023	1. 196	13. 573	- 173

藻类脂肪酸包括 C18: 2 ω 6, C20: 5 ω 3, C22: 6 ω 3 和 C16: 1 ω 7, 与陆源脂肪酸垂向分布具有不同的特征。河口上缘的 Q A-B 站位整个纵剖面上藻类脂肪酸含量均很低, 说明在沉积过程中水生藻类的输入较少。而离淇澳岛最近的 Q A-A 站位藻类脂肪酸含量在 16~ 18cm 最高, 其他深度的含量与 Q A-B 站位相当(见图 3)。H Q 1031 站位含有最多的藻类脂肪酸, 最大值出现在 20~ 22cm 处。这类脂肪酸垂向分布的原因见讨论部分。

细菌脂肪酸包括 i/ a α -C15: 0, C18: 1 ω 7, 10MeC16: 0, cy C17: 0。这类脂肪酸在细菌中很丰富, 一定程度上能指示细菌的存在。沉积物中的细菌脂肪酸主要来源于原地生存

的细菌, 这些微生物依赖当地的化学物质生存。在 3 个站位间, 细菌脂肪酸的垂向变化较简单, Q A-A 站位细菌脂肪酸的最大值在 16~ 18cm, H Q 1031 站位最大值在 20~ 22cm, Q A-B 站位的最大值在 36cm~ 38cm (见图 3)。这样的分布模式说明在各站位沉积物的垂向上存在 1 个最有利于细菌生存的环境。

混合来源脂肪酸既有可能来源于陆地植物, 也可能来源于水生生物, 这类脂肪酸包括偶碳数低分子量的饱和脂肪酸(< C20) 和 C18: 1 ω 9。3 个站位中这类脂肪酸的垂向变化趋势没有与某一类脂肪酸完全类似, H Q 1031 站位的混合脂肪酸与细菌脂肪酸垂

向分布相似, QA-A 站位混合脂肪酸与藻类脂肪酸垂向分布相似, 而 QA-B 站位混合脂肪酸与细菌脂肪酸类似, 这种情况说明 3 个

站位的混合来源脂肪酸中藻类和细菌输入的比例较多, 但并非某一类脂肪酸占优势。

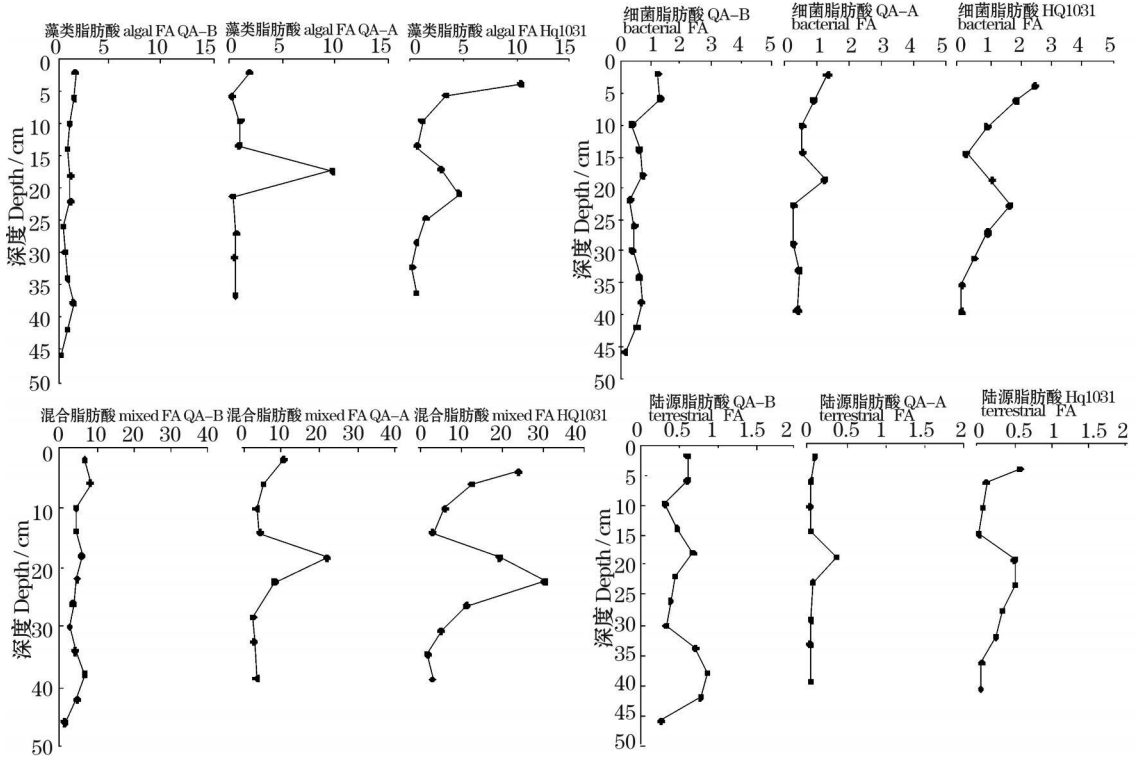


图3 3个站位不同来源脂肪酸的垂向变化

Fig. 3 The vertical variations of fatty acids with different sources from three sites (from north to south)

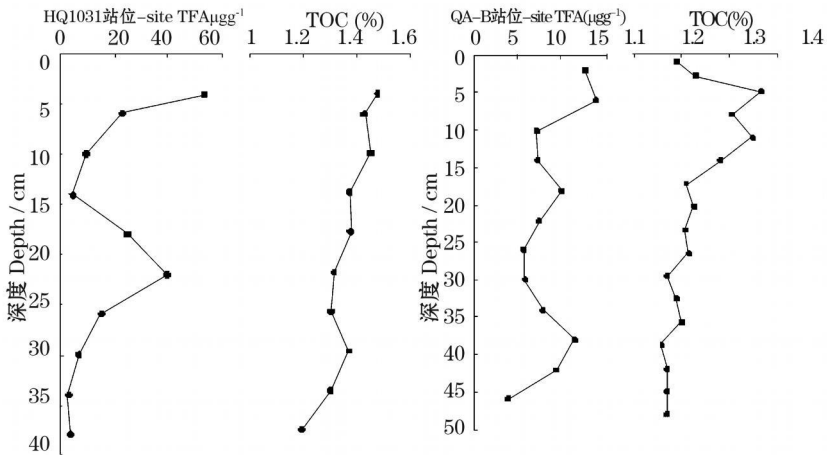


图4 HQ1031 站位和 QA-B 站位 TOC 和 TFA 的垂向变化

Fig. 4 The vertical variation of TOC and TFA from HQ1031 site and QA-B site

表 4 3 个站位不同深度范围内沉积物的各类脂肪酸含量

Table 4 The concentration of fatty acids with different depth from three sites/ $\mu\text{g g}^{-1}$

	H Q1031 站位	QA-A 站位	QA-B 站位
$\leq 10\text{cm}$			
藻类脂肪酸 ^①	14.734	2.833	4.338
陆源脂肪酸 ^②	0.565	0.210	7.549
细菌脂肪酸 ^③	5.207	2.683	2.985
混合脂肪酸 ^④	42.878	20.330	19.836
10~ 20cm			
藻类脂肪酸 ^⑤	3.391	10.518	2.134
陆源脂肪酸 ^⑥	0.334	0.427	3.324
细菌脂肪酸 ^⑦	1.345	1.729	1.387
混合脂肪酸 ^⑧	22.621	26.906	10.543
20~ 30cm			
藻类脂肪酸 ^⑨	5.95	0.748	1.534
陆源脂肪酸 ^⑩	0.523	0.133	3.126
细菌脂肪酸 ^⑪	2.575	0.524	0.785
混合脂肪酸 ^⑫	41.862	11.353	8.325

Note: ①Algal fatty acids ②Terrestrial fatty acids ③Bacterial fatty acids ④Mixed fatty acids ⑤Algal fatty acids

⑥Terrestrial fatty acids ⑦Bacterial fatty acids ⑧Mixed fatty acids ⑨Algal fatty acids ⑩Terrestrial fatty acids

⑪ Bacterial fatty acids ⑫ Mixed fatty acids

4 讨论

4.1 脂肪酸的垂向变化

随深度增加, TOC 缓慢降低, 出现多个极大值和极小值。总脂肪酸含量与 TOC 的垂向变化有很大差异(见图 4)。总有机碳的含量与总脂肪酸含量相关性差($R^2 = 0.21$), 说明脂肪酸的分布不一定与沉积物中有机碳含量相关^[5]。脂肪酸在有机质中所占的比例一般决定于它们的有机碳源。例如, 细菌比陆源有机质富集脂类物质, 它们对脂肪酸贡献较大, 而对沉积物中的有机碳的贡献较小。本研究采样品处于潮间带, 此带水动力条件活跃, 以河流作用为主, 海底细颗粒物会发生对流, 造成底层沉积物的位置不稳定^[14]。表层沉积物会经历从悬浮-沉积-再悬浮-再沉积的反复过程, 因此, 表层有机化合物的浓度不能反映较短时间尺度内的直接输入情况^[15]。本次研究中, 分别对 3 个站位表层 <

10cm, 10~ 20cm, 20~ 30cm 沉积物的化合物含量总和来确定生物标志物组合(见表 4)。QA-A 和 QA-B 站位地理位置接近, 除 QA-B 站位含有较多的陆源脂肪酸, 两站位在 10cm 深度范围内脂肪酸的组成类似。由于离珠江口较近, QA-B 站位承纳来自河流的沉积有机质较多, 造成此站位的陆源脂肪酸较多。QA-A 和 QA-B 站位的水浅, 属于珠江口的高速沉积区, 平均达 $2.5\text{cm} \cdot \text{a}^{-1}$ 以上^[7], 10cm 内的沉积物的脂肪酸组成代表近 5a 的沉积情况。除陆源有机质外, 近 5a 来这 2 个站位的沉积有机质输入情况类似。HQ1031 站位位于磨刀门附近, 水深 1.5m, 表层 10cm 内沉积物的脂肪酸含量较高, 其中藻类、细菌和混合脂肪酸的含量都高于其他 2 个站位, 沉积有机质输入情况不同于 QA-A 和 QA-B 站位。10~ 20cm 深度范围内除细菌脂肪酸含量与 QA-A 站位相当外, QA-B 站位的藻类和混合脂肪酸含量明显低于 QA-A 站位。

根据淇澳岛附近的沉积速率,这段沉积发生于近 10a,即 1996-2006 年间,在此期间离淇澳岛最近的 QA-A 站位藻类脂肪酸输入明显增多。而至 20~30cm,QA-A 和 QA-B 站位的各类脂肪酸含量差别减小,QA-A 站位的混合脂肪酸稍多。HQ1031 站位在 20~30cm 的藻类脂肪酸有明显增多,主要是在 20~22cm。因为该站位沉积速率低于 QA-A 和 QA-B 站位,可推算 HQ1031 站位表层至 22cm 沉积物的实际沉积年限约为近 10a,从而推测 1996-2006 年间 HQ1031 站位与 QA-A 站位的藻类输入明显增多受到相同因素的影响。1998 年 3 月底至 4 月中,珠江口至大亚湾一带接连发生赤潮,特大赤潮突袭粤港两地海域,持续半个月之久。本次研究中,HQ1031 和 QA-A 站位沉积物垂向上一定深度范围内藻类脂肪酸突然增多的事件可能与 1998 年的赤潮有关。

4.2 影响脂肪酸分布的因素

4.2.1 咸淡水混合程度

河口淡水和海水的混合是控制不同来源有机质沉积的主要因素,当河水与海水混合时,会发生絮凝作用,絮凝作用使溶解成分形成聚合有机质,包括无机和有机成分^[16-17]。当盐度在 0~15-20 范围内增加时,絮凝组分的数量增加^[16],有机质稳定性随之增加。这一原理可用于解释盐度较高的 HQ1031 站位总脂肪酸含量较高的现象。盐度的变化或咸淡水的混合还直接影响不同类型有机质的吸附/沉积。美国奥尔塔马霍河口陆源长链脂肪酸主要沉积在咸淡水开始发生混合的区域(盐度稍>0),而藻类脂肪酸主要沉积在咸淡水弱混合区域(盐度 4)^[18]。QA-A 和 QA-B 站位处于河口上缘,咸淡水混合程度低,受径流影响较大,盐度<2。HQ1031 站位位于磨刀门附近,磨刀门属于咸淡水的弱混合区,咸淡水间有明显的交界面,盐度为 10.7。咸淡水混合程度的差异可能导致了 HQ1031 站位与 QA-A 和 QA-B 站位相比沉

积较多藻类脂肪酸,而 QA-B 站位沉积较多陆源长链脂肪酸。

另外,盐度对微藻脂肪酸组成和含量的重要影响在许多文献中均有报道,盐度在一定范围内的增加刺激藻类的生长^[19-22]。盐度较高可能更大程度上决定了 HQ1031 站位含有较多藻类脂肪酸,因为物源输入量是决定各类脂肪酸含量最根本的因素。

4.2.2 河口水动力条件

河口沉积环境的水动力状况决定了底质沉积物粒度的空间变化和垂向分布,水动力越强,沉积物越粗,分选性越好。珠江口的泥沙来源包括径流挟带、随潮上溯和区域内部搬运。口外近海粒度粗于河口中部,河口北部又粗于口外近海^[23]。据报道,细粒黏土矿物主要富集碳数偏低的可溶有机质。高等植物碎屑富集在粗粒级沉积物中,而低等水生生物为主的可溶有机质主要富集在黏粒级沉积物中^[24]。本论文所研究的 3 个站位均位于珠江口西侧。QA-A 和 QA-B 站位位于淇澳岛北,该区域主要动力之一是径流作用,河流来源的不同粒径泥沙在此快速沉淀。根据彭晓彤等^[23]绘制的等值线图,QA-A 和 QA-B 站位区域沉积物粒径偏粗,而 HQ1031 站位沉积物粒径偏细,黏土含量较高。这样的粒度分布可能致使 HQ1031 站位具有较高含量的藻类脂肪酸,QA-B 站位具有较高含量陆源脂肪酸。

4.2.3 生物降解

有机物的降解速率会严重影响脂类生物标志物的分布。在河口的有机物降解中,细菌是最活跃的元素。地表径流和河口沿岸污水体系携带大量有机物的同时,也伴随着大量的细菌,大部分微生物附着于颗粒物表面,颗粒表面丰富的有机质和低盐度的水环境有利于细菌的滋生繁衍,细菌的活动又促进有机质的降解。

不同沉积站位的细菌脂肪酸含量变化可能间接反映微生物降解有机物的程度。

HQ1031 站位藻类脂肪酸沉积多于 QA-B 站位, 而 QA-B 站位沉积物中细菌脂肪酸的含量却高于 HQ1031 站位, 说明藻类有机质可能被微生物所消耗, 刺激微生物的新陈代谢^[18]。强烈的微生物活动可能导致有机质的快速降解, 更多的有机碳将归入细菌生物量中, 从而使细菌脂肪酸含量增加。在这两个站位沉积物中细菌脂肪酸的垂向分布模式与藻类脂肪酸的垂向分布模式相似, 而与陆源脂肪酸的分布模式相差较大, 说明微生物活动对藻类脂肪酸的转变和命运有较大影响, 而对陆源脂肪酸的影响较小。

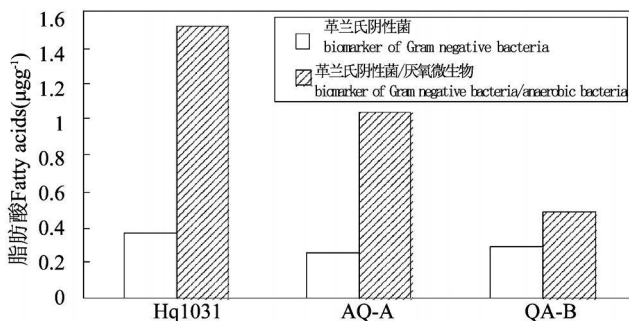
沉积环境的含氧量与细菌对脂肪酸的降解有很大关系, 氧化环境中脂肪酸会被迅速降解, 而还原环境有利于脂肪酸保存^[25]。夏季珠江口水体层化作用十分明显, 表层与底层的盐度差越大, 溶解氧浓度差越明显。表层溶解氧自北向南、自西向东递增, 底层溶解氧呈现湾顶与湾外较高、湾内较低的格局。

珠江口水体 DO(溶解氧)有冬季增加, 夏季减少的趋势。据 Yin^[26] 等报道, 河口上缘的 DO 最高, 1981 年 4 月测定值达 $7.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 向海方向 DO 降低至 $< 5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。对于处于河口上缘的 QA-A 和 QA-B 站位来说, 水体含氧量高于 HQ1031 站位, 导致有机质在水柱中遭受相对较高程度的生物降解, 保存在沉积物中的总脂肪酸含量低于 HQ1031 站位。

除上述几点因素之外, 可能还有温度和 pH 值等因素会对脂肪酸的垂向分布造成影响, 但由于没有实测值因而没有做进一步的分析。

4.3 对微生物群落的指示

3 个站位的沉积物中均发现较多细菌脂肪酸, 除 $\Sigma \text{C15} + \Sigma \text{C17} + \text{C18}: 1\omega 7$ 外, 还有部分单不饱和脂肪酸, 环丙烷酸和支链脂肪酸也来源于细菌。但一些单不饱和脂肪酸也可能来源



(革兰氏阴性菌标志物 biomarker of Gram negative bacteria: C18: 1 ω 7, cyC17: 0; 革兰氏阳性菌/厌氧微生物标志物 biomarker of Gram positive bacteria/ anaerobic bacteria: brC15: 0, iC15: 0, aiC15: 0, iC16: 0, iC17: 0, aiC17: 0 和 10MeC16: 0)

图 5 3 个站位沉积物中两类细菌脂肪酸丰度

Fig. 5 The abundance of two bacterial fatty acids of sediments in three sites

于藻类, 如褐藻含有大量 C18: 1 ω 9, 硅藻是 C16: 1 ω 7 的主要来源, 因此以这些脂肪酸作为细菌指示时需要结合其他生物的输入量。能作为细菌指示物的单不饱和脂肪酸包括: C16: 1 ω 7、C18: 1 ω 7、C18: 1 ω 9 和环丙烷脂肪酸, 这些酸常发现于革兰氏阴性菌中; 单支

链脂肪酸 iC15: 0, aiC15: 0, iC16: 0, iC17: 0 和 aiC17: 0, 这些酸常发现于革兰氏阳性菌或者厌氧微生物中^[27]。除去混合型脂肪酸, 将两类细菌脂肪酸的含量作一对比(见图 5), 结果显示 3 个站位沉积物中指示革兰氏阳性菌或厌氧微生物的脂肪酸含量均远高于

革兰氏阴性菌。这可能因为硫酸盐还原菌是珠江口淇澳岛附近沉积物中的优势菌群,而它们为严格厌氧微生物。该分析结果表明珠江口沉积物的微生物群落中以厌氧微生物为主。

5 结论

(1)近河口的 QA-A 和 QA-B 站位总脂肪酸含量低于近外海的 HQ1031 站位,地理位置临近的 QA-A 和 QA-B 站位的表层沉积物的累计脂肪酸含量相当。陆源有机质主要沉积在咸淡水开始发生混合的 QA-B 站位,而藻类脂肪酸主要沉积在咸淡水弱混合的 HQ1031 站位。HQ1031 站位藻类有机质沉积多于 QA-B 站位,而 QA-B 站位沉积物中细菌脂肪酸的含量却高于 HQ1031 站位,说明藻类有机质可能被微生物所消耗,刺激微生物的新陈代谢。

(2)HQ1031 站位和 QA-A 站位分别在 20cm ~ 22cm 和 16cm ~ 18cm 藻类脂肪酸突然大量增加,根据沉积速率计算,说明近 10 年来可能有一次藻类输入突然增多的事件。由于水动力条件的差别,沉积物粒度偏细的 HQ1031 站位具有较高含量的藻类脂肪酸。

参考文献

- [1] 刘国卿,张干,李军.多环芳烃在珠江口的百年沉积记录[J].环境科学,2005.26(3):144-145.
- [2] 金海燕,陈建芳,潘建明.夏季珠江口水体中多环芳烃的分布、组成及来源[J].海洋学研究,2006.24(3):32-40.
- [3] 康跃惠,盛国英,傅家谟.珠江澳门河口沉积物柱样品正构烷烃研究[J].地球化学,2000.29(3):303-310.
- [4] 胡建芳,彭平安,麦碧娴.珠江河口不同沉积有机质的来源及相对含量[J].热带海洋学报,2005.24(1):15-20.
- [5] Hu J F, Zhang H B, Peng P A. Fatty acid

composition of surface sediments in the subtropical Pearl River estuary and adjacent shelf, Southern China [J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2006. 66: 346-356.

- [6] 陈耀泰,罗章仁.珠江河口现代沉积速率及其反映的沉积特征[J].热带海洋,1991.10(2):57-64.
- [7] 林瑞芬,闵育顺,卫克勤.珠江河口沉积柱样²¹⁰Pb法年龄测定结果及其环境地球化学意义[J].地球化学,1988.27(5):401-411.
- [8] Mannino A, Harvey R H. Lipid composition in particulate and dissolved organic matter in the Delaware Estuary: Sources and diagenetic patterns[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta., 1999. 63(15): 2219-2235.
- [9] Volkman J K. A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter[J]. Organic Geochemistry, 1986. 9: 83-99.
- [10] Canuel E A, Martens C S. Seasonal variations in the sources and alteration of organic matter associated with recently-deposited sediments[J]. Organic Geochemistry, 1993. 20: 567-577.
- [11] Meyers P A. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnological and paleoclimatic processes[J]. Organic Geochemistry, 1997. 27: 213-250.
- [12] L X X, Zhai S K. Distributions and sources of organic biomarkers in surface sediments from the Changjiang (Yangtze River) Estuary, China[J]. Continental Shelf Research, 2006. 26: 1-14.
- [13] Emerson S, Hedges J I. Processes controlling the organic carbon content of open ocean sediments[J]. Pale oceanography, 1988. 3: 621-634.
- [14] Dyer K R. Fine sediment particle transport in estuaries [M]. Berlin, Springer-Verlag., 1988.
- [15] Sun M Y, Aller R C. Early diagenesis of chlorophyll a in Long Island Sound sediments: a measure of carbon flux and particle reworking [J]. J. Mar. Res., 1991. 49:

- 379-401.
- [16] Sholkovitz E R. Flocculation of dissolved organic and inorganic matter during mixing of river water and seawater[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta.*, 1976. 40: 831-845.
- [17] Alberts J J, Ertel J E, CASE L, et al. Characterization of organic matter in Rivers of the Southeastern United States[J]. *Verh. Int. Ver. Limnol* 1990. 24: 260-262.
- [18] Shi W, Sun M Y, Molina M, et al. Variability in the distribution of lipid biomarkers and their molecular isotopic composition in Altamaha estuarine sediments implications for the relative contribution of organic matter from various sources[J]. *Organic Geochemistry* 2001. 32: 453-467.
- [19] Liang Y, Mai K S, Sun S C, et al. Effects of salinity on the growth and fatty acid composition of six strains of marine diatoms[J]. *Transactions of Oceanology and limnology*, 2000. 4: 53-62.
- [20] Cohen Z, Vonshak A, Richmond A, et al. Effect of environmental conditions on fatty acid composition of the red alga *Porphyridium cruentum*: correlation to growth rate[J]. *J. Phycol.*, 1988. 24: 328-332.
- [21] Al-Hasan R H, Ali A M, Kawash H H, et al. Effect of salinity on the lipid and fatty acid composition of the halophyte *Navicula* sp.: potential in mariculture[J]. *J. Appl. Phycol* 1990. 2: 215-222.
- [22] Yongmanitchai W, Ward O P. Growth and omega-3 fatty acid production by *Phaeodactylum tricornutum* under different culture conditions [J]. *Appl. Envi. Microbiol.*, 1991. 57: 419-425.
- [23] 彭晓彤, 周怀阳, 叶瑛. 珠江河口沉积物粒度特征及其对底层水动力环境的指示[J]. *沉积学报*, 2004. 22(3): 487-493.
- [24] 蔡进功, 徐金鲤, 杨守业. 泥质沉积物颗粒分级及其有机质富集的差异性[J]. *高校地质学报*, 2006. 12(2): 234-241.
- [25] 吴莹, 张经, 于志刚. 渤海柱状沉积物中烃类化合物的分布[J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 2001. 37(2): 273-277.
- [26] Yin K D, Linin Z F, Ke Z Y, et al. Temporal and Spatial Distribution of Dissolved Oxygen in the Pearl River Estuary and Adjacent Coastal Waters [R]. *Atmospheric, Marine & Coastal Environment (AMCE) Program*, 2004.
- [27] Summit M, Peacock A, Ringelberg D, et al. Phospholipid fatty acid-derived microbial biomass and community dynamics in hot, hydrothermally influenced sediments from Middle Valley, Juan De Fuca Ridge [R]. *Proceedings of the ocean drilling Program, Scientific Results* ed. F. Y. Zierenberg R A, Miller D J. 2000, 169: 1-19.

THE FATTY ACIDS PROFILE IN CORE SEDIMENT IN THE PEARL RIVER ESTUARY

FU Meiyang^{1, 2}, ZHOU Huaiyang^{3, 4}, WANG Hu^{3, 4}, LI Jiwei⁴,
YIN Xijie⁵, and YANG Weifang⁴

(1 State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Chengdu 610059, China; 2 College of Energy Resource, Chengdu university of technology, Chengdu 610059, China; 3 State Key Laboratory of Marine Geology, Tongji University, Shanghai 20009, China; 4 Guangzhou Institute of Geochemistry, CAS, Guangzhou 510640, China; 5 Third Institute of Oceanography, SOA, Xiamen 361000, China)

Abstract: The fatty acid compositions of three sediment cores are analyzed, two of which are collected in the northern of Qiáo Island and the third one is collected around Hengqin Island in the Pearl River Estuary. The main fatty acids are C16:0 in sediments. The other detected fatty acids include iso and anteiso fatty acids, long-chain fatty acids and unsaturated fatty acids. The result indicates that the organic matters in this area mainly derive from algae, bacteria and terrestrial organic material. Because the primary production is higher, the site HQ1031 around Hengqin Island has more algal fatty acids. However, due to near river mouth the sediment rate is bigger, the primary production is lower, and the site QA-B far away from Qiáo Island has more terrestrial fatty acids. The site HQ1031 has higher TOC than the site QA-B does, so does the total content of fatty acids. It is concluded that the relationship between the vertical profile of TOC and TFA of the two sites is poor. The content of algal fatty acids of the site HQ1031 and the site QA-B increase abruptly relatively at 20cm-22cm and 16cm-18cm, which may associate with the increase of algal input. The content of detected fatty acids biomarker of gram-positive bacteria or anaerobic microbes in the sediment is more than that of gram-negative bacteria, indicating that the main bacterial communities of the Pearl River sediment are anaerobic microbes.

Key words: fatty acid; Pearl River estuary; sediment; organic matter; biomarker