

红树林湿地沉积物中脂类生物标志物的应用研究进展

Progress in application of lipid biomarkers in mangrove wetland sediment

白 羊, 严重玲, 薛 博, 卢豪良, 谢 峰

(厦门大学 生命科学学院污染生态学实验室, 福建 厦门 361005)

中图分类号: P59; P736

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2011)09-0107-05

红树林(mangrove)是生长在热带、亚热带潮间带,受周期性潮水浸淹,以红树植物为主体的常绿灌木或乔木组成的潮滩湿地木本生物群落。红树林生态系统处于海洋与陆地的动态交界面,作为独特的海陆边缘生态系统在自然生态平衡中起着独特的作用^[1-2]。红树林有着高生产力且能有效地吸附水体中的悬浮颗粒,其沉积速率显著高于一般的潮滩湿地且有着非常活跃的碳循环,因此尽管红树林湿地面积仅占总海域的一小部分,但其在全球碳循环中发挥着重要的作用^[3-5]。近年来,对红树林生态系统的研究和保护正成为生态学研究中的一个热点。脂类生物标志物(lipid biomarkers)是沉积物有机质中能够溶于醚、苯、氯仿等有机溶剂而不溶于水的一大类化合物,包括正烷烃、脂肪酸、多环芳烃、烷醇、三萜化合物、甾醇等,它们有着很大的结构多样性和生物特异性,可作为沉积物中的生物标志物^[6]。红树林湿地沉积物中含有其红树植物以及河流、潮汐等输入的丰富脂类生物标志物,其直接来源于生物脂类,保留了生物脂类的基本分子骨架,能提供有机质输入、沉积环境与成岩变化等多方面的信息^[7-8]。本文结合作者在红树林湿地的相关研究工作,综述了近年来国内外关于红树林湿地沉积物中脂类生物标志物在红树林湿地有机质物源,古环境研究以及污染物溯源等方面应用研究进展。

1 应用脂类生物标志物检测红树林湿地有机质物源

1.1 红树林湿地中有机物质来源

红树林湿地有机质(organic matter)的来源可分内源输入和外源输入两种:内源输入主要指红树植

物的凋落物、浮游植物、底栖生物的初级生产和次级生产的输入;外源输入主要指通过外界水源补给,如地表径流、地下水和海洋潮汐等携带进来的颗粒态和溶解态的有机质^[4,7-9]。Volkman等^[9]2007对澳大利亚奥德河口红树林湿地沉积物有机质来源研究表明有机质的主要来源为外源输入,包括陆源高等植物以及海洋微藻输入等。Xue等^[10]2009年对福建漳江口红树林湿地沉积物中有机质来源进行了研究,也认为红树植物输入并非沉积物中有机质主要来源,沉积物中的有机质很大一部分可能为河流和海洋携带的外源有机质输入。不同来源的有机质具有不同的脂类标志化合物组成特征,通常采用索氏提取法、微波提取法和超声波提取法等对沉积物中的脂类物质进行提取,提取出的中性组分和经衍生化后的极性组分,使用高效液相色谱仪(HPLC)、气相色谱仪(GC)、气相色谱与质谱联用仪(GC-MS)和气相色谱与同位素比值质谱联用仪(GC-IRMS)等仪器进行分析,得到脂类生物标志物的组成特征和各单体同位素比值,再结合大量元素和稳定同位素的测定结果来讨论其有机质物源^[8-9,11-13]。

红树植物目前尚未发现有特定的脂类生物标志化合物,但红树植物体内含量较高的一些脂类,如C₁₈多元不饱和脂肪酸和蒲公英赛醇(taraxerol)已经被广泛应用。Hall等^[14]利用C₁₈多元不饱和脂肪酸18:2n6和18:3n3脂肪酸作为红树植物的生物标记物

收稿日期:2010-08-12; 修回日期:2010-12-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(30530150、40673064、30710103908); 国家基础科学人才培养基金项目(J0630649); 福建省高校创新团队培育计划资助项目

作者简介: 白羊(1985-), 男, 湖北荆州人, 硕士研究生, 主要从事生物地球化学研究, E-mail: stef_yang@hotmail.com; 严重玲, 通信作者, 博士, 教授, 博士生导师, 电话: 0592-2188211, E-mail: ycl@xmu.edu.cn

研究红树林湿地食物链。Versteegh 等^[15], Scourse 等^[16]研究发现刚果河口沉积物中蒲公英赛醇与陆源烷烃、烷醇含量之比及其与沉积物中红树植物孢粉含量之比存在着正相关关系。从而指出蒲公英赛醇虽然不是红树植物特有的脂类,但在红树植物中含量高于其他高等植物中的含量,可以作为沉积物中红树植物历史分布和有机质输入的特定生物标志化合物。

1.2 红树林湿地有机质流动

红树林具有极高的生产力,其总的生产力(包括叶凋落物、躯干生产力和根生产力)可以达到 $149 \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$,其中叶凋落物量占到 $1/3$ 左右^[17-18]。一部分的红树植物凋落物直接进入红树林湿地和临近的沉积物,据 Jennerjahn 和 Ittekkot^[18]估计,红树林贡献陆源输入到海洋中有机质的 11% 和现代海洋沉积物中 15% 。此外红树植物凋落物被认为是整个潮间带底栖动物、藻类和细菌等最重要的营养来源,底栖蟹类大多以红树植物凋落物为食,且在红树林湿地有机质的转移与转化方面发挥了重要的作用^[19]。Thongtham 和 Kristensen^[20]研究表明红树林湿地底栖蟹类主要以红树植物凋落物为食,且通常要摄食超过其同化量的 2 倍以上,其排泄物为微生物和藻类提供了生长所必需的营养。

在最近的研究中,脂肪酸作为研究复杂食物网的有效手段被广泛应用。无脊椎动物不能合成自身所需要的必需脂肪酸,而这些脂肪酸通常只能由不同的初级生产者合成,因此研究无脊椎动物各组织中的脂肪酸含量和分布能够反映出其食物来源^[21]。Hall 等^[14]利用脂肪酸作为标志物对澳大利亚黄金海岸红树林区食物链进行研究,分别测定了红树植物叶片、腐食性蟹类和肉食性蟹类体内组织、粪便中的脂肪酸组成和含量,指出多不饱和脂肪酸 $18:2n6$ 和 $18:3n3$ 可以作为红树植物的标志物来追踪其向高营养级蟹类的转移,其中 $18:3n3$ 还可以追踪到第三营养级的营养转移,在第三营养级的肉食性蟹类的组织中发现,从而第一次实现了利用脂肪酸作为生物标记化合物实现跨越 3 个营养级的有机质追踪。Alfaro 等^[22]利用红树林湿地内各物种脂肪酸和稳定同位素组成的不同,追踪了新西兰北部红树林湿地营养物质的流动,其研究表明第二营养级的动物可能存在着多种食物来源,包括硅藻和红树植物凋落物等。

2 应用脂类生物标志物研究红树林湿地古环境

沉积物样品中的脂类生物标志物在缺氧沉积环境下可以长期保存,其提供的信息可以重建古沉积环境条件,探讨不同类型环境因子的变化。与其他的研究方法相比,脂类生物标志物具有输入源易于确定,在环境中可以长期保存,且不易受环境的影响等优点^[23-25]。使用脂类生物标志物用于研究古环境已经有较长的历史,其在古环境研究上最具代表性的应用是 *Prymnesiophyte* 属藻类分泌的长链 C_{37} , C_{39} 烯酮的不饱和度 U_{37}^K 指数与海洋表层温度的相关性的建立^[26]。

由于红树林湿地的理化性质和水文条件相当复杂,其古环境研究主要采取跨学科结合的方法,如水文条件、海水温度、沉积物孢粉和脂类生物标志物等相结合^[27]。Boot 等^[28]对巴西亚马孙湾 $35\ 000$ 年内脂类生物标志化合物研究表明,高等植物的脂类标志化合物在 $12\sim 35 \text{ ka}$ 沉积物中含量持续上升,细菌源、藻类源特定脂类生物标志物的含量与前者有着相同的趋势,经过蒲公英赛醇和红树植物孢粉相关分析表明在此期间中红树林生产力大大提高,而陆源营养输入的增加和海岸的侵袭则使海湾内藻类及细菌含量也持续升高。Xu 等^[29]对美国佛罗里达湾柱状沉积物脂类化合物研究表明,在 160 年间,蒲公英赛醇/总有机碳比值从 1936 年的 $20 \mu\text{g}/\text{g}$ 增长到 1966 年的 $190 \mu\text{g}/\text{g}$, 1980 年为 $279 \mu\text{g}/\text{g}$,指出红树林输入在 160 年间有着显著的增长,可能是水文变化和地理环境条件的变化的结果;对海草和微生物的研究表明,在 $1988\sim 1995$ 年间大量的海草消失,随后又慢慢恢复;细菌含量则持续上升。这些研究结果表明从 20 世纪以来,人类活动严重影响着佛罗里达湾生态系统。

此外脂类标志化合物中的稳定同位素值,特别是随气相色谱与同位素比值质谱联用技术发展起来的单体稳定同位素的测定技术,已经能够更深入研究古环境参数(如 C 单体同位素研究 C_3 、 C_4 植物分布^[25], H 单体同位素研究沉积环境^[30]),为古气候的研究开辟了一条新的途径。

3 应用脂类生物标志物对红树林湿地污染物进行溯源

随着社会经济迅猛发展,大量工农业废弃物、生

活污水排放以及近海地区海洋渔业、船舶运输等的排污和溢油事故,位于河口海岸开发前沿地带的红树林湿地受到普遍的污染。红树林湿地沉积物具有的一些特性,如高生产力、富含有机质碎屑、沉积物颗粒细和缺氧环境等使之成为污染物的吸收和蓄积的场所,从而将污染物毒性放大,极大地影响环境^[1,31]。脂类生物标志物能够在红树林湿地沉积物中长期存在并且易于测定,可以作为稳定、可靠的污染标志物。

3.1 红树林湿地化石燃料污染

工农业生产中化石燃料(fossil fuel)及其衍生物的使用,汽车尾气以及近海地区海洋渔业、船舶运输等的排污和溢油事故造成了严重的污染,受其污染的沉积物中含有大量的多环芳烃和正构烷烃。Tam等^[32]对香港上白泥红树林表层沉积物受污染情况研究表明,姥鲨烷、植烷、轻碳组烷烃($n-C_{14}$ 到 $n-C_{20}$)含量均很高,总石油烃含量为60~80 $\mu\text{g/g}$,红树林根际区总石油烃含量可高达1 000 $\mu\text{g/g}$,明显高于其他对比红树林区沉积物的含量,指出上白泥红树林主要受1998~2002年间的燃油使用污染。通过多环芳烃研究也得出类似的结论,Ke等^[33]对香港红树林湿地表层沉积物中多环芳烃研究表明,上白泥红树林表层沉积物中多环芳烃的组成以萘(两环)、芴和菲(三环)为主,低分子量的多环芳烃占较大比例,由此推测污染源主要为船舶排污、工业废水和溢油事件。Tian等^[12]对福建九龙江口红树林湿地沉积物多环芳烃含量进行研究表明,目标污染物以四-六环的多环芳烃为主,指出该红树林沉积物中的多环芳烃主要来源于化石燃料的不完全燃烧。此外,Bryselbout等^[34]的研究指出可以应用植物叶片蜡质层中含有的化石燃料有机化合物组分调查区域内化石燃料污染情况。

3.2 红树林湿地人类活动影响及水体富营养化

人类活动排放含营养物质的工业废水和生活污水排放到红树林湿地所处的河口和海湾等缓流水体,可以在短时间内引发水体富营养化,利用脂类生物标志物可以对人类活动影响及海水富营养化进行研究^[35-37]。粪甾醇(coprostanol)被多位研究者指出可以作为人类活动污染的一种重要的指示物。在成人的排泄物中,粪甾醇可以占到所有多

醇总量的40%~60%,远高于其他动物^[38]。Mater等^[39]对巴西圣卡塔琳娜岛红树林沉积物中的C、N、P元素和脂类生物标志物进行了研究表明,5 β -粪甾醇含量与粪甾醇异构体比率5 β / (5 α +5 β)较高,C、N、P元素含量与红树林输入无显著相关而主要与生活污水排放有关。指出该地河口红树林湿地受到严重的人类活动影响,污水排放干扰了当地的磷、氮和有机碳的循环,从而造成了该地区水体富营养化。Nicholls等^[40]指出富营养特别是富N会影响红树林的生长,使红树植物体内和沉积物中的有机质组成发生变化,因而可以利用红树林沉积物中的脂类生物标志物和N含量变化来监测水体富营养化情况。

4 研究前景

目前世界各地红树林生态系统正在以惊人的速度转化或退化,红树林生态系统的保护和恢复尤为重要。探索红树林与环境关系,例如红树林生态系统内的有机质流动、红树林生态系统的生态能力和长期生态效应等方面将有助于揭示其能量流动和物质循环,进而为红树林的保护提供更多的基础数据和技术支持。脂类生物标志物可以提供准确且稳定的信息,是研究红树林生态系统的一个有效工具,近年来,脂类生物标志物在红树林湿地有机质物源、古环境研究、污染物溯源等方面取得了广泛的研究成果。随着技术方法的不断进步,越来越多的脂类生物标志化合物的意义被揭示,使我们能更加深入地研究红树林与环境间的相互关系、红树林湿地的变迁和生物地球化学循环等。在污染物检测方面,筛选更多的污染物标志物,对污染物进行溯源,也是未来发展的一个重要方向。

由于红树林湿地具有独特的生境和复杂的理化性质,世界范围内红树林分布具有极大的差异性以及涉及到多个学科的交叉综合,因此红树林研究日益需要强大的多学科背景和国际范围内技术合作,这也是其近期发展速度受到限制的因素之一。随着对红树林保护的重要性的认识不断加深,更大规模的学术交叉和国际合作将出现,同时随着分析手段的进一步提高,理论知识的不断丰富和研究方法的持续创新,脂类生物标志物在红树林湿地研究中的应用前景将更加广阔。

参考文献:

- [1] 林鹏. 中国红树林生态系[M]. 北京: 科学出版社, 1997: 1-31.
- [2] Alongi D M. Present state and future of the world's mangrove forests [J]. Environmental conservation, 2002, 29 (3): 331-349.
- [3] Borges A V, Djenidi S, Lacroix G, et al. Atmospheric CO₂ flux from mangrove surrounding waters [J]. Geophysical Research Letters, 2003, 30: 1558.
- [4] Bouillon S, Moens T, Overmeer I, et al. Resource utilization patterns of epifauna from mangrove forests with contrasting inputs of local versus imported organic matter [J]. Marine Ecology Progress Series, 2004, 278: 77-88.
- [5] Dittmar T, Hertkorn N, Kattner G, et al. Mangroves, a major source of dissolved organic carbon to the oceans [J]. Global Biogeochem Cycles, 2006, 20, GB1012, doi: 10.1029/2005GB002570.
- [6] 中国科学院地球化学研究所. 有机地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1982: 32-115.
- [7] Bouillon S, Dahdouh-Guebas F, Rao A, et al. Sources of organic carbon in mangrove sediments: variability and possible ecological implications [J]. Hydrobiologia, 2003, 495: 33-39.
- [8] Kristensen E, Bouillon S, Dittmar T, et al. Organic carbon dynamics in mangrove ecosystems: A review [J]. Aquatic Botany, 2008, 89: 201-219.
- [9] Volkman J K, Revill A T, Bonham P I, et al. Sources of organic matter in sediments from the Ord River in tropical northern Australia [J]. Organic Geochemistry, 2007, 38 (7): 1039-1060.
- [10] Xue B, Yan C, Lu H L, et al. Mangrove-derived organic carbon in sediment from Zhangjian Estuary (China) mangrove wetland [J]. Journal of Coastal Research, 2009, 25: 949-956.
- [11] Bouillon S, Connolly R M, Lee S Y. Organic matter exchange and cycling in mangrove ecosystems: Recent insights from stable isotope studies [J]. Journal of Sea Research, 2008, 59(1-2): 44-58.
- [12] Tian Y, Liu H J, Zheng T L, et al. PAHs contamination and bacterial communities in mangrove surface sediments of the Jiulong River Estuary, China [J]. Marine Pollution Bulletin, 2008, 57: 707-715.
- [13] Mudge S M, East J A, Bebianno M J, et al. Fatty acids in the Ria Formosa lagoon, Portugal [J]. Organic Geochemistry, 1998, 29(4): 963-977.
- [14] Hall D, Lee S Y, Meziane T. Fatty acids as trophic tracers in an experimental estuarine food chain: Tracer transfer [J]. Journal of Experimental Marine Biology and Ecology, 2006, 336: 42-53.
- [15] Versteegh G J M, Schefuß E, Dupont L, et al. Taraxerol and Rhizophora pollen as proxies for tracking past mangrove ecosystem [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2004, 68: 411-422.
- [16] Scourse J, Marret F, Versteegh G J M, et al. High-resolution last deglaciation record from the Congo fan reveals significance of mangrove pollen and biomarkers as indicators of shelf transgression [J]. Quaternary Research, 2005, 64: 57-69.
- [17] Alongi D M, Clough B F, Robertson A I. Nutrient-use efficiency in arid-zone forests of the mangroves *Rhizophora stylosa* and *Avicennia marina* [J]. Aquatic Botany, 2005, 82: 121-131.
- [18] Jennerjahn T C, Ittekkot V. Relevance of mangroves for the production and deposition of organic matter along tropical continental margins [J]. Naturwissenschaften, 2002, 89: 23-30.
- [19] Kristensen E. Mangrove crabs as ecosystem engineers: with emphasis on sediment processes [J]. Journal of Sea Research, 2008, 59: 30-43.
- [20] Thongtham N, Kristensen E. Carbon and nitrogen balance of leaf-eating sesarmid crabs (*Neopisesarma versicolor*) offered different food sources [J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2005, 65: 213-222.
- [21] Meziane T, Tsuchiya M. Fatty acids as tracers of organic matter in the sediment and food web of a mangrove/inter-tidal flat ecosystem, Okinawa [J]. Marine Ecology Progress Series, 2000, 200: 49-57.
- [22] Alfaro A C, Thomas F, Sergeant L, et al. Identification of trophic interactions within an estuarine food web (northern New Zealand) using fatty acid biomarkers and stable isotopes [J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2006, 70: 271-286.
- [23] Cidyk B M, Simoneit B R T, Brassell S C, et al. Organic geochemical indicators of paleoenvironmental conditions of sedimentation [J]. Nature, 1978, 272: 216-222.
- [24] Meyers P A. Applications of organic geochemistry to

- paleolimnological reconstructions: A summary of examples from the Laurentian Great Lakes [J]. *Organic Geochemistry*, 2003, 30: 261-289.
- [25] Pancost R D, Boot C S. The palaeoclimatic utility of terrestrial biomarkers in marine sediments [J]. *Marine Chemistry*, 2004, 92(1-4): 239-261.
- [26] Brassell S C, Eglinton G, Marlowe I T, et al. Molecular stratigraphy: A new tool for climatic assessment [J]. *Nature*, 1986, 320: 129-133.
- [27] Kiage L M, Liu K. Late Quaternary paleoenvironmental changes in East Africa: a review of multiproxy evidence from palynology, lake sediments, and associated records [J]. *Progress in Physical Geography*, 2006, 30(5): 633-658.
- [28] Boot C S, Ettwein V J, Maslin M A, et al. A 35, 000 year record of terrigenous and marine lipids in Amazon Fan sediments [J]. *Organic Geochemistry*, 2006, 37: 208-219.
- [29] Xu Y P, Holmes C W, Jaffe R. Paleoenvironmental assessment of recent environmental changes in Florida Bay, USA: A biomarker based study [J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2007, 73: 201-210.
- [30] Sauer P E, Eglinton T I, Hayes J M, et al. Compound-specific D/H ratios of lipid biomarkers from sediments as a proxy for environmental and climatic conditions [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65(2): 213-222.
- [31] 陆志强, 郑文教, 彭荔红. 红树林污染生态学研究进展[J]. *海洋科学*, 2002, 26(7): 26-29.
- [32] Tam N F Y, Wong T W, Wong Y S. A case study on fuel oil contamination in a mangrove swamp in Hong Kong [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2005, 51(8-12): 1092-1100.
- [33] Ke L, Yu K S H., Wong Y S, et al. Spatial and vertical distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in mangrove sediments [J]. *The Science of the Total Environment*, 2005, 340: 177-187.
- [34] Bryselbout C, Henner P, Lichtfouse E. Fossil fuel biomarkers in plant waxes as pollution parameters [J]. *The Science of the Total Environment*, 1998, 222: 201-204.
- [35] Mudge S M, Lintem D J. Comparison of sterol biomarkers for sewage with other measures in Victoria Harbour, B.C., Canada [J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 1999, 48: 27-38.
- [36] Pinturier-Geiss L, Méjanelle L, Dale B, et al. Lipids as indicators of eutrophication in marine coastal sediments [J]. *Journal of Microbiological Methods*, 2002, 48: 239-257.
- [37] Peng X Z, Zhang G, Mai B X, et al. Spatial and temporal trend of sewage pollution indicated by coprostanol in Macao Estuary, southern China [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2003, 45, 295-299.
- [38] Walker R C, Wun C K, I-sky W. Coprostanol as an indicator of faecal pollution [J]. *Critical Reviews in Environment Control*, 1982, 12: 91-112.
- [39] Mater L, Alexandre M R, Hansel F A, et al. Assessment of Lipid Compounds and Phosphorus in Mangrove Sediments of Santa Catarina Island, SC, Brazil [J]. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2004, 15(5): 725-734.
- [40] Nicholls P, Schwarz A M, Hancock N. Nutrient enrichment in mangrove ecosystems: a growing concern [J]. *Water and Atmosphere*, 2004, 12(4): 16-17.

(本文编辑: 张培新)