



覆瓦状满江红中生物标志物组成及其对沉积物中有机质来源的可能指示

茅晟懿^{1,6}, 朱小畏^{2*}, 吴能友³, 贾国东⁴, 孙永革⁵, 管红香^{1,6}, 邬黛黛^{1,6}

1. 中国科学院广州能源研究所, 中国科学院天然气水合物重点实验室, 广州 510640;
2. 中国科学院南海海洋研究所, 中国科学院边缘海地质重点实验室, 广州 510640;
3. 青岛海洋地质研究所国土资源部天然气水合物重点实验室, 青岛 266071;
4. 同济大学海洋地质系, 上海 200092;
5. 浙江大学地球科学系, 杭州 310027;
6. 中国科学院广州天然气水合物研究中心, 广州 510640

* 通讯作者, E-mail: miseraboy@126.com

收稿日期: 2016-08-08; 接受日期: 2016-10-11; 网络版发表日期: 2016-12-29

国家自然科学基金项目(批准号: 41303067, 41103043和41273022)、中国科学院知识创新工程项目(编号: KGZD-EW-301)、中国石油-中国科学院科技合作项目(编号: 2015A-4813)资助

摘要 本次研究主要对覆瓦状满江红中长链烷基二醇、三醇、一元异构醇和羟基酸等含羟基类化合物组成分布进行探讨, 结合对比蕨状满江红、小叶满江红和南海沉积物中醇类有机质组成, 以期探索满江红对南海沉积物中二醇和三醇生物来源的可能指示. 3种满江红中均检出了大量中间羟基位于 $\omega 20$ 键位的二醇、一元羟基酸和一元异构醇, 其中 $1, \omega 20$ -二醇和 $\omega 20$ -羟基酸呈强偶奇优势分布, 而 $\omega 20$ -异构醇呈强奇偶优势分布; 除此之外, 还检出了少量中间羟基位于 $9, 10$ /或 $\omega 9, \omega 10$ 键位的二醇、三醇和二元羟基酸, 均以 C_{29} 链长为主. 满江红中相似结构的系列物反映了相同的生物合成途径: 偶奇优势分布的 $\omega 20$ -羟基酸通过脱羧基形成奇偶优势分布的 $\omega 20$ -异构醇, 通过酰基还原形成偶奇优势分布的 $1, \omega 20$ -二醇; $\omega 9, \omega 10$ -羟基酸通过酰基还原形成 $1, 20, 21(1, \omega 9, \omega 10)$ -三醇, 然后加氢脱水形成 $9, 10$ -二醇. 覆瓦状满江红中醇类有机质组成分布特征表明不是南海沉积物中 $1, 13/1, 14/1, 15-C_{28, 30, 32}$ 二醇和 $1, 3, 4-C_{27-29}$ 三醇的生物来源, 某种海洋硅藻可能是近海沉积物中 $1, 14-C_{28, 30}$ 二醇的母质来源, 对于南海沉积物中二醇和三醇的生物来源需要进一步深入探索.

关键词 覆瓦状满江红, 长链烷基二醇, 长链烷基三醇, 羟基酸, 南海沉积物

1 引言

满江红属于水体浮游蕨类植物, 是优质绿肥和鱼类、禽畜饲草, 同时对水体中铬、镉、铜、锰和锌等重金属离子具有强吸附作用, 可以降低水体矿化度,

调整水体酸碱度, 净化水体环境(胡家文等, 2005). 满江红作为优良的水生固氮和富钾植物, 主要有三髻(含蕨状满江红、小叶满江红等种)和九髻(含覆瓦状满江红等种)两个亚属(陈坚和徐国忠, 2001), 几乎遍布于世界各地热带和温带淡水水域中, 在中国主要分布于

中文引用格式: 茅晟懿, 朱小畏, 吴能友, 贾国东, 孙永革, 管红香, 邬黛黛. 2017. 覆瓦状满江红中生物标志物组成及其对沉积物中有机质来源的可能指示. 中国科学: 地球科学, 47: 233-244, doi: 10.1360/N072016-00177
英文引用格式: Mao S Y, Zhu X W, Wu N Y, Jia G D, Sun Y G, Guan H X, Wu D D. 2017. Alcohol compounds in *Azolla imbricata* and potential source implication for marine sediments. Science China Earth Sciences, 60: 348-359, doi: 10.1007/s11430-016-5177-6

长江以南各省区(胡家文等, 2005), 对于区域甚至全球碳、氮和磷循环起到重要作用, 其特征生物标志物以及单体稳定碳同位素可用于追踪历史时期满江红生物量爆发事件及其引发的全球碳循环变化(Speelman等, 2009)以及指示沉积物中有机质来源(Atwood等, 2014; Speelman等, 2009; Zhang等, 2011).

近年来, 通过对比分析分别提取自北冰洋沉积物和蕨状满江红(Speelman等, 2009)以及如埃尔洪科湖沉积物和小叶满江红(Atwood等, 2014)中特征生物标志物组成分布特征, 发现这两个不同区域不同水体环境中部分含羟基化合物组成与满江红中的长链烷基二醇(简称二醇)、长链烷基三醇(简称三醇)以及长链羟基脂肪酸(简称羟基酸)分布高度一致, 表明了满江红作为一个不可或缺的陆地生物来源曾输入到沉积物中, 而且沉积物中二醇、三醇和羟基酸具有高丰度分布特征, 说明了满江红还是一个主要输入来源.

相对于其他海域(Rampen等, 2012, 2014; Speelman等, 2009; Atwood等, 2014), 二醇在南海报道较少(胡建芳等, 2001; He等, 2013), 而三醇和羟基酸几乎从未见诸报道. 最近笔者在南海北部沉积物中检出了一系列碳链长度和羟基官能团位置的二醇(朱小畏等, 2014)和三醇(朱小畏等, 2016), 其中南海北部沉积物中发现的1,3,4-C₂₇₋₂₉三醇系列物和满江红三腺亚属(蕨状满江红和小叶满江红)中检出的1,20,21-C₂₉三醇分布特征不吻合(Speelman等, 2009; Atwood等, 2014), 这一方面可能是因为南海沉积物中检出的三醇不是来源于满江红, 另一方面可能是由于不同的满江红亚属(三腺和九腺)中三醇组成分布存在差异. 南海北部沉积物中检出的二醇和南海不同区域(胡建芳等, 2001; He等, 2013)以及其他不同海域中(Versteegh等, 1997; Rampen等, 2012)发现的分布特征一致, 但和实验室培养的黄绿藻中分离出的二醇分布差异显著(Volkman等, 1992), 表明了黄绿藻作为海洋沉积物中二醇生物来源的普适性受到质疑(Rampen等, 2012, 2014); 同时, 尽管在蕨状满江红和小叶满江红中提取的二醇与北冰洋沉积物和如埃尔洪科湖沉积物中检出的分布一致(Speelman等, 2009; Atwood等, 2014), 但在这两个不同水体环境中均“恰巧”发现了大量满江红化石, 将满江红作为二醇生物来源应用到广泛水体沉积物中(譬如没有满江红化石)存在局限性和不确定性.

笔者曾根据二醇和三醇分布及其碳同位素组成

特征初步推断南海沉积物中检出的三醇来源于某种陆地植物输入(朱小畏等, 2016), 而二醇来源于海洋本体输入(朱小畏等, 2014), 为了进一步探索南海沉积物中检出的三醇和二醇的可能母源, 笔者分离提取了广布于华南大陆沿海地区的覆瓦状满江红和南海近海4个短柱状岩芯沉积物中的可溶有机质, 对比分析沉积物和覆瓦状满江红中醇类生物标志物组成分布特征, 探讨覆瓦状满江红(以及蕨状满江红和小叶满江红)对南海沉积物中三醇和二醇生物来源的可能指示.

2 样品与分析方法

2.1 岩芯沉积物分布和满江红采集

本次用于对比分析的岩芯沉积物分布在南海北部神狐海域和近海琼东-粤东海域, 其中Site 4B岩芯位于南海北部(20.1406°N, 116.5174°E)(朱小畏等, 2014, 2016); S201站位位于粤东近海(22.5822°N, 115.4804°E), E500站位位于相对较远的琼东近海(20.1038°N, 110.9958°E), 从琼东E500到粤东S201依次分布E601站位(20.9146°N, 112.1076°E)和A9站位(22.0007°N, 113.9993°E). 4个近海短柱状岩芯都不足50cm, 以2cm等间距连续取样, 这些岩芯在采集过程中沉积组构未破坏, 取下的岩芯沉积物样品立即用铝箔纸包裹、塑料袋密封保存.

为了确保覆瓦状满江红未受到工业环境污染影响生物标志物组成分布, 新鲜满江红由中国科学院华南植物研究所专家在广西柳州柳南区未有工业设施和人为活动污染的洁净野外淡水湖中采集, 并带回实验室培养, 在整个采集和储存过程中受到严格控制, 未受到任何污染和破坏.

实验前, 沉积物样品和覆瓦状满江红样品置于-50℃冷冻干燥, 后用玛瑙磨碎以供后续分析测试.

2.2 实验分析和测试

南海北部Site 4B岩芯沉积物中可溶有机质的萃取和分离工作已有详细叙述(朱小畏等, 2014, 2016), 4个近海站位沉积物中有机质的提取和分离工作和Site 4B岩芯稍存差异, 具体过程如下: 称取10~20g的沉积物粉末样依次用甲醇(3次)、二氯甲烷/甲醇(1:1, v/v, 3次)、二氯甲烷(3次)溶剂超声波萃取15min; 离心后

将上清液倒入梨形瓶中收集, 旋转蒸发浓缩后转移到4mL细胞瓶中; 用高纯氮气吹干后向细胞瓶中加入氢氧化钾/甲醇(1mol L⁻¹)溶液, 皂化水解去除酸性组分后, 加入正己烷萃取得中性组分, 然后在剩余溶液中加入稀盐酸将酸碱值调为1, 再用正己烷萃取其中的酸性组分; 萃取后的中性组分进行硅胶柱层析, 依次用二氯甲烷/正己烷(8:2, v/v)和二氯甲烷/甲醇(2:1, v/v)洗脱, 分别得到烃类(含烯酮)和醇类组分. 满江红粉末的抽提以及皂化过程和近海沉积物样品一致, 用正己烷分别萃取出中性组分和酸性组分后即可, 中性组分不用进行硅胶柱层析.

恒重后醇类(或中性)和酸类组分分别进行衍生化处理, 醇类(或中性)组分中加入硅烷化试剂, 放入60℃烘箱加热2h以上; 酸类组分中先加入三氟化硼-甲醇溶液将羧基酯化, 用正己烷萃取后再加入硅烷化试剂进行羟基醚化, 放入60℃烘箱加热2h以上.

将衍生化后的醇类(或中性)和酸类组分用氮气吹干后加入正己烷进行气相色谱质谱(GC-MS)仪器分析测定, 仪器分析在中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室Thermo Trace GC Ultra-DSQ色谱质谱仪上完成(朱小畏等, 2014, 2016). 测定近海沉积物和满江红中醇类(或中性)和酸类组分的色谱质谱仪离子源为电子轰击源(70eV), 色谱柱型号为DB-5毛细管色谱柱(60m×0.32mm, i.d.×0.25μm涂层). 升温程序为: 初始温度80℃保留2min, 6℃ min⁻¹升至220℃, 然后8℃ min⁻¹升至290℃保留5min, 最后2℃ min⁻¹升至315℃恒温保持25min. 采用无分流模式进样, 载气为高纯氦气, 流速1.2mL min⁻¹.

3 结果

3.1 常见二醇、三醇、一元异构醇和羧基酸分子结构式及鉴定

目前在沉积物、海洋藻类和陆地植物中等检出报道的二醇主要有两种结构, 其中一种二醇普遍存在且报道较多(Jetter等, 1996; Versteegh等, 1997; Jetter和Riederer, 1999; 胡建芳等, 2001; Xu等, 2007; Rampen等, 2012; 朱小畏等, 2014), 这种二醇结构中两个羟基官能团分别位于碳链末端和中端位置(简称非邻二醇, 余同); 另一种二醇发现较晚且报道较少, 都集中于活体满江红植物及其相关联的沉积物中(Speelman等, 2009;

Atwood等, 2014; Zhang等, 2011), 这种二醇中两个羟基官能团位于碳链中间的相邻两个碳位上(简称邻二醇, 余同). 目前为止三醇在沉积物中报道较少, 仅在北冰洋沉积物(Speelman等, 2009)、如埃尔洪科湖沉积物(Atwood等, 2014; Zhang等, 2011)、南海北部沉积物(朱小畏等, 2016)以及两种满江红中(Speelman等, 2009; Atwood等, 2014)检出. 一元异构醇和一元羧基酸在沉积物中报道较多(Versteegh等, 1997; Sinninghe Damsté等, 2003; Xu等, 2007), 而二元羧基酸目前在沉积物中涉及较少(Speelman等, 2009; Zhang等, 2011), 在某种微藻中也有所报道(Gelin等, 1997).

由于与中间羟基官能团相邻的两个C-C键易于断裂, 从而在一元异构醇、二醇、三醇和羧基酸中通常都会形成成对出现的特征离子峰. 通过这种断键方式一元异构醇和邻二醇(+TMS)都会形成[C_xH_{2x}OTMS]⁺和[C_yH_{2y}OTMS]⁺两个特征离子峰, 而非邻二醇和三醇(+TMS)都会出现[C_xH_{2x}OTMS]⁺和[C_yH_{2y-1}(OTMS)₂]⁺两个类同的特征离子峰(图1; 表1), 由于这些化合物最大分子量通常不显, 因而在鉴定过程中很容易出现混淆, 需要通过其他特征离子峰来辨识. 文献记载相邻两个羟基官能团(+TMS)在断键过程中会通过离子重排产生的*m/z* 147的特征离子峰(Gelin等, 1997), 这个特殊的棒图特征已经在邻二醇(Speelman等, 2009; Zhang等, 2011)、二元羧基酸(Gelin等, 1997; Speelman等, 2009; Zhang等, 2011)、三醇(Speelman等, 2009; Zhang等, 2011)和二羟基叶蜡脂(Speelman等, 2009)中得到证实, 因此谱图中特征离子峰*m/z* 147的存在与否可用于识别一元异构醇和邻二醇以及非邻二醇和三醇, 同时非邻二醇中特有的*m/z* 149离子峰也可用于区分三醇(Versteegh等, 1997; Xu等, 2007). 尽管一元羧基酸和二元羧基酸(+TMS/Me)都会断裂形成[C_xH_{2x}OTMS]⁺和[C_yH_{2y-2}(OTMS)OOME]⁺两个特征离子峰, 但是二元羧基酸含有特殊的*m/z* 147离子峰, 而且羧基中的双键氧会通过衍生化(+TMS)分别在一元和二元羧基酸中形成[C_{y-1}H_{2y-2}(TMS)OOME]⁺和[C_yH_{2y-2}(OTMS)₂OOME]⁺两个不同的离子峰(图1; 表1).

3.2 覆瓦状满江红中二醇、三醇、一元异构醇、甾醇和羧基酸

在覆瓦状满江红中性组分中检出了大量不同碳链长度和羟基位置的二醇、三醇、一元异构醇和几种

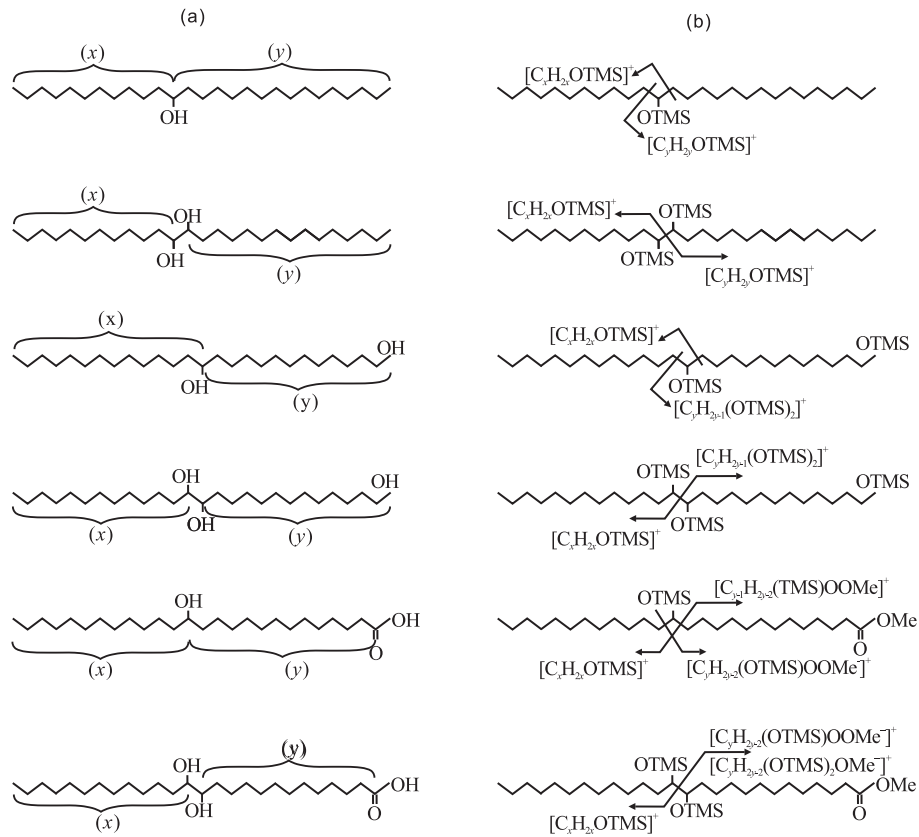


图 1 常见含羟基化合物结构、断键方式和特征离子峰

(a) 常见化合物结构模型从上往下依次为二元异构醇、邻二醇、非邻二醇、三醇、一元羧基酸和二元羧基酸, 其中碳骨架不代表实际碳链长度, 官能团位置不代表实际碳键位; (b) 对应的含羟基化合物(+TMS/Me)断键方式和特征离子峰, 其中特征离子峰中的x、y代表的碳链数参照图(a)

表 1 常见含羟基化合物主要结构和特征离子峰

化合物名称	官能团(数量)	位置	主要特征离子峰(+TMS)/(+Me)	其他离子峰(+TMS/Me) ⁹⁾
一元异构醇	羟基(1)	碳链中间	$[C_xH_{2x}OTMS]^+$ 、 $[C_xH_{2y}OTMS]^+$	73、97、103、129
二醇	羟基(2)	碳链中间相邻	$[C_xH_{2x}OTMS]^+$ 、 $[C_yH_{2y}OTMS]^+$	73、103、129、147
	羟基(2)	碳链末端、碳链中间	$[C_xH_{2x}OTMS]^+$ 、 $[C_yH_{2y+1}(OTMS)_2]^+$	73、95、103、149
三醇	羟基(3)	碳链中间相邻、碳链末端	$[C_xH_{2x}OTMS]^+$ 、 $[C_yH_{2y+1}(OTMS)_2]^+$	73、97、103、129、147
一元羧基酸	羟基(1)、羧基(1)	羟基碳链中间、羧基碳链末端	$[C_xH_{2x}OTMS]^+$ 、 $[C_yH_{2y-2}(OTMS)OOMe]^+$ 、 $[C_{y-1}H_{2y-2}(TMS)OOMe]^+$	73、129、159
二元羧基酸	羟基(2)、羧基(1)	羟基碳链中间相邻、羧基碳链末端	$[C_xH_{2x}OTMS]^+$ 、 $[C_yH_{2y-2}(OTMS)OOMe]^+$ 、 $[C_yH_{2y-2}(OTMS)_2OMe]^+$	73、103、129、147、159

a) 醇类(或中性)组分(一元异构醇、二醇和三醇)用硅烷化试剂衍生化(+TMS), 酸类组分(一元、二元羧基酸)依次用甲醇(+Me)和硅烷化试剂(+TMS)衍生化

常见甾醇(图2a)。其中二醇包括邻二醇(例如: 9,10-C₂₇二醇, 图2b)和非邻二醇(例如: 1,11/1,13-C₃₀二醇, 图2d)

两种结构, 邻二醇碳链长度不超过C₃₀为C₂₇-C₂₉, 呈奇偶优势分布, 以9,10-C₂₉二醇为主(图2a); 而非邻二醇

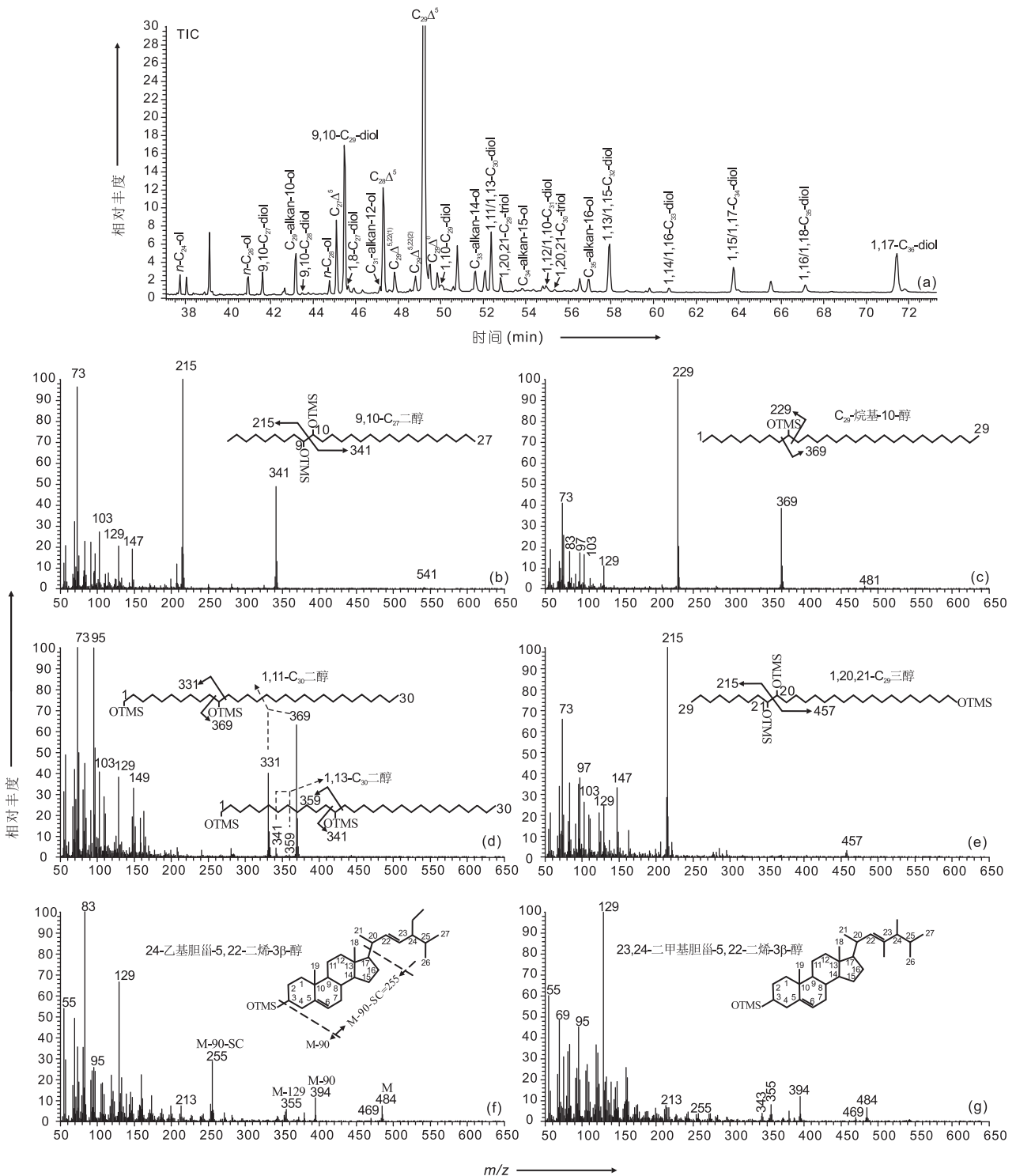


图2 覆瓦状满江红中性组分(+TMS)部分色谱质谱图(TIC)

(a) 色谱图中部分代表化合物对应名称(+TMS): n - C_{24} -ol— C_{24} 正构醇; 9,10- C_{27} -diol—9,10- C_{27} 二醇; C_{29} -alkan-10-ol— C_{29} -烷基-10-醇; $C_{27}\Delta^5$ -胆甾-5-烯-3 β -醇(胆甾醇); 1,20,21- C_{29} -triol—1,20,21- C_{29} 三醇。部分代表化合物离子棒图和分子结构(+TMS): (b) 9,10- C_{27} 二醇; (c) C_{29} -烷基-10-醇; (d) 1,11/1,13- C_{30} 二醇; (e) 1,20,21- C_{29} 三醇; (f) 24-乙基胆甾-5,22-二烯-3 β -醇(豆甾醇); (g) 23,24-二甲基胆甾-5,22-二烯-3 β -醇

碳链分布较广从C₂₇-C₃₆(缺失C₂₈), 呈偶奇优势分布, 以C₃₀和C₃₂为主峰碳, C₃₄和C₃₆次之, 整体上呈前后双峰型分布(图2a). 在满江红中仅检出了1,20,21-C₂₉和C₃₀两个三醇, 以1,20,21-C₂₉三醇为主(图2a和e); 不过检出了碳链分布较广从C₂₉-C₃₅(缺失C₃₀和C₃₂)的一元异构醇(例如: C₂₉-烷基-10-醇, 图2c), 呈奇偶优势分布, 以C₂₉-烷基-10-醇为主(图2a).

除了直链醇, 在满江红中还检出了几种甾醇, 包括饱和的C₂₉甾烷醇(29 Δ^0 , 24-乙基-5 α -胆甾烷-3 β -醇, 谷甾烷醇, 图2a)和1~2个不饱和度的C₂₇-C₂₉甾烯醇. 其中一个不饱和度的甾烯醇烯键位置均为 Δ^5 , 碳数为C₂₇ Δ^5 (胆甾-5-烯-3 β -醇, 胆甾醇)、C₂₈ Δ^5 (24-甲基胆甾-5-烯-3 β -醇, 菜油甾醇)和C₂₉ Δ^5 (24-乙基胆甾-5-烯-3 β -醇, 谷甾醇), 在整个组分中以C₂₉ Δ^5 甾烯醇为主; 2个不饱和度的甾烯醇烯键位置为 Δ^5 和 Δ^{22} , 碳数均为C₂₉(图2a、f和g), 文献记载以 m/z 83为特征离子峰, 并且缺失 m/z 69的棒图特征表明在C-24键位上存在一个乙基官能团(Atwood等, 2014), 因此推断C₂₉ $\Delta^{5,22(1)}$ 为24-乙基胆甾-5, 22-二烯-3 β -醇(豆甾醇, 图2f), 而C₂₉ $\Delta^{5,22(2)}$ 为23, 24-二甲基胆甾-5, 22-二烯-3 β -醇(图2g).

在满江红酸性组分中检出了20,21-二羟基-C₂₉和22,23-二羟基-C₃₁两个二元羧酸(图3a~c)以及C₂₆-C₃₆链长(缺失C₃₂)的偶碳数一元羧酸(图3a、d和e), 一元羧酸中以7-羟基-C₂₆酸为主, 9-羟基-C₂₈和11-羟基-C₃₀酸次之, 低碳数一元羧酸丰度普遍较高, 呈前峰型分布(图3a).

3.3 南海近海沉积物中二醇

在南海近海域从粤东S201站位到琼东E500站位4个岩芯沉积物中, 检出的二醇种类和组成分布特征基本一致, 均为C₂₈、C₃₀和C₃₂链长的非邻二醇(图4a). 根据二醇离子棒图结构和选择性离子检视(m/z 299、327、313和341; Rampen等, 2012)发现C₂₈二醇有两种结构(1,13-和1,14-), C₃₂二醇同样有两种结构(1,13-和1,15-), 而C₃₀二醇有3种结构(1,13-、1,14-和1,15-)(图4b~d); 其中C₂₈二醇主要以1,14-为主, C₃₀和C₃₂二醇都以1,15-为主(图4e~g).

3.4 南海北部沉积物中二醇和三醇

在南海北部Site4B岩芯沉积物中仅检出了1,15-C₃₀和C₃₂两个非邻二醇(图5a、e和f), 以及1,3,4-C₂₇-C₂₉三

醇系列物(图5a~d), 三醇呈奇偶优势分布, 以1,3,4-C₂₉三醇为主(图5a).

4 讨论

4.1 覆瓦状满江红、蕨状满江红以及小叶满江红中特征生物标志物分布对比

在满江红九膘(覆瓦状满江红)和三膘(蕨状满江红、小叶满江红)亚属中提取分离的醇类(或中性)组分(二醇、三醇、异构醇和甾醇等)和酸类组分(羟基酸)分布在整体上存在较大差异, 但在某些方面(譬如官能团位置、碳链长度、奇偶优势和主要丰度等)又存在相似分布特征.

在3种满江红中均检出了两种结构的二醇, 其中邻二醇两个羟基分别位于C-9和C-10键位上(表2), 在蕨状满江红中仅检出了C₂₉链长的邻二醇(Speelman等, 2009), 而在小叶满江红中检出的9,10-邻二醇碳链分布最广为C₂₇-C₃₀(Atwood等, 2014); 在覆瓦状满江红和小叶满江红中9,10-邻二醇系列物均以9,10-C₂₉二醇为主, 整体上呈奇偶优势分布(Atwood等, 2014; 图2a). 满江红中非邻二醇按照中间羟基位置又可分为两种(1, ω 18和1, ω 20, 表2), 其中在蕨状满江红中仅检出了C₃₀-C₃₆偶碳数的1, ω 20-二醇(Speelman等, 2009), 而在小叶满江红中1, ω 20-二醇无论是碳链范围还是碳数大小都相对较小为C₃₀-C₃₃(Atwood等, 2014), 两者均以1, ω 20-C₃₂二醇为主; 相对于三膘亚属中较少的1, ω 20-二醇同系物, 在九膘亚属覆瓦状满江红中提取出了丰富的1, ω 20-C₂₇₋₃₆二醇系列物(表2), 呈明显的偶奇优势分布, 以1, ω 20-C₃₀二醇为主. 在三膘亚属蕨状满江红和小叶满江红中仅发现了1, ω 18-C₃₀一种非邻二醇, 而在覆瓦状满江红中检出了C₃₀-C₃₅系列的1, ω 18-二醇(图2a; 表2), 不过相对1, ω 20-二醇高丰度分布特征, 1, ω 18-二醇丰度非常低(图2d).

相对于满江红中各种不同碳链长度(C₂₇-C₃₆)和羟基位置(9,10、1, ω 18、1, ω 20)的二醇, 在蕨状满江红和小叶满江红中仅检出了1,20,21-C₂₉一种三醇, 而在覆瓦状满江红中也只发现了1,20,21-C₂₉₋₃₀两种三醇(表2), 以1,20,21-C₂₉三醇为主(图2a). 在满江红中检出一元异构醇, 无论是碳链分布较少的小叶满江红中(C₂₉、C₃₁、C₃₃), 还是碳数分布相对较广的覆瓦状满江红(C₂₉、C₃₁、C₃₃-C₃₅)和蕨状满江红中(C₂₇-C₂₉、C₃₁、

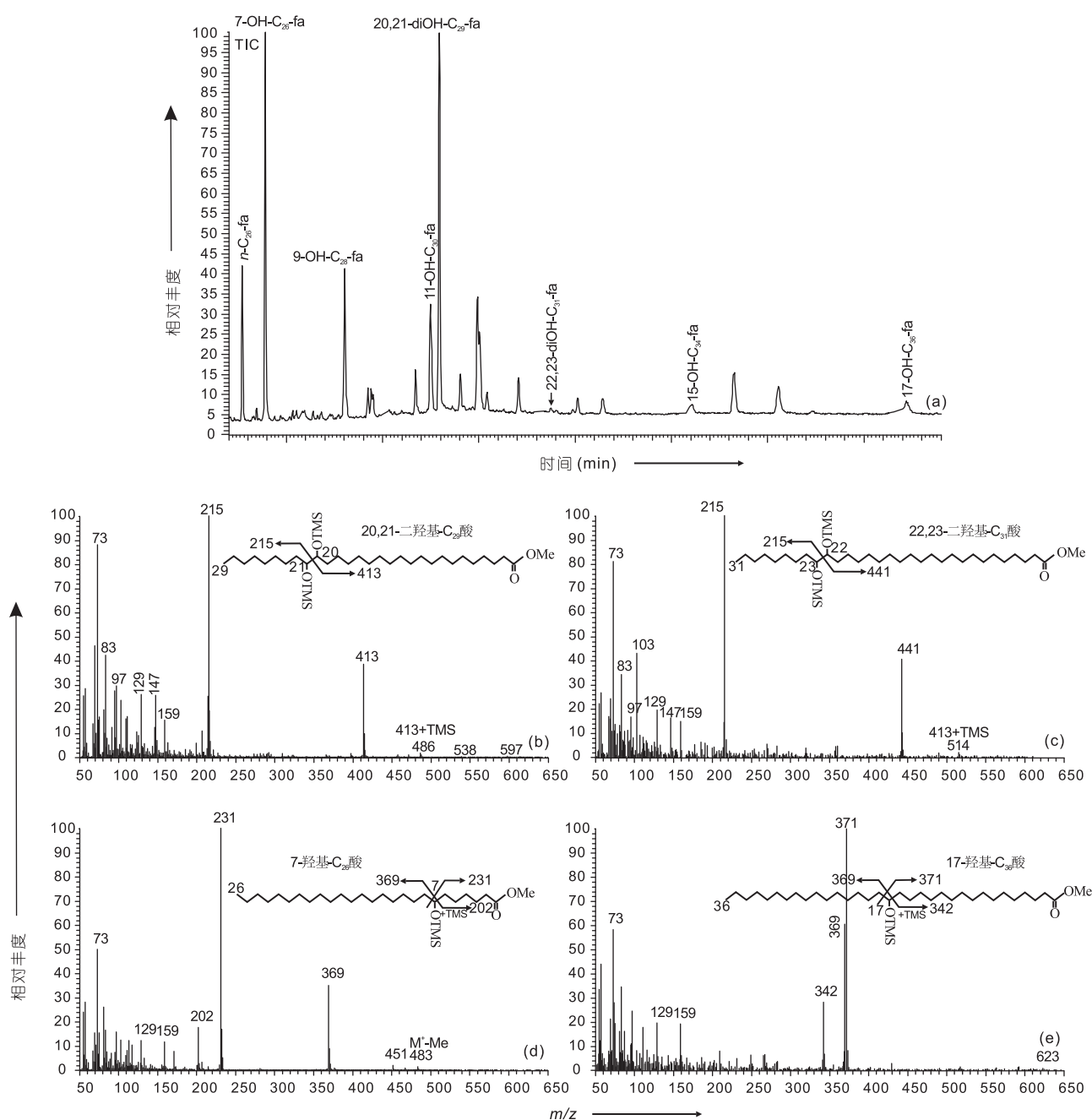


图3 覆瓦状满江红酸性组分(+TMS/Me)部分色谱质谱图(TIC)

(a) 色谱图中部分代表化合物对应名称(+TMS/Me): n - C_{26} -fa— C_{26} 正构酸; 7-OH- C_{26} -fa—7-羟基- C_{26} 酸; 20,21-diOH- C_{29} -fa—20,21-二羟基- C_{29} 酸。部分代表化合物离子棒图和分子结构(+TMS/Me): (b) 20,21-二羟基- C_{29} 酸; (c) 22,23-二羟基- C_{31} 酸; (d) 7-羟基- C_{26} 酸; (e) 17-羟基- C_{36} 酸

C_{33} 、 C_{35}), 一元异构醇都以奇碳数为主, 且羟基均位于 $\omega 20$ 键位上(图2c; 表2)。

在覆瓦状满江红和小叶满江红中检出了 C_{27} - $C_{29}\Delta^5$ 甾烯醇同系物, 丰度随着链长依次递增, 以 $C_{29}\Delta^5$ (谷甾醇)为主(图2a); 而在蕨状满江红中仅报道了 $C_{29}\Delta^5$

一种甾烯醇。除此之外, 在覆瓦状满江红中还发现了 $C_{29}\Delta^{5,22(1)}$ 甾烯醇(豆甾醇)和 $C_{29}\Delta^0$ 甾烯醇(谷甾醇)(表2)。

在小叶满江红中未有报道酸性组分化合物组成分布特征, 在覆瓦状满江红和蕨状满江红中均检出了

表2 3种不同满江红种部分生物标志物分布对比

满江红种属	二醇		三醇	一元异构醇	羟基酸		甾醇			参考文献	
	邻二醇	非邻二醇			二元羟基酸	一元羟基酸	一个不饱和度	二个不饱和度	饱和		
	9,10 ^{a)}	1,ω20	1,ω18	ω20	(ω9, ω10)	一元羟基酸(ω20)	(Δ ⁵)	(Δ ^{5,22})	(Δ ⁰)		
九漂 覆瓦状满江红	C ₂₇ -C ₂₉	C ₂₇ 、C ₂₉ -C ₃₆	C ₃₀ -C ₃₅	1,20,2 1-C ₂₉ -C ₃₀	C ₂₉ 、C ₃₁ 、C ₃₃ -C ₃₅	C ₂₉ 、C ₃₁	C ₂₆ 、C ₂₈ 、C ₃₀ 、C ₃₄ 、C ₃₆	C ₂₇ (甾醇)、C ₂₈ (菜油甾醇)、C ₂₉ (谷甾醇)	C ₂₉ ⁽¹⁾ (豆甾醇)、C ₂₉ ⁽²⁾	C ₂₉ (谷甾醇)	本文
蕨状满江红	C ₂₉	C ₃₀ 、C ₃₂ 、C ₃₄ 、C ₃₆	C ₃₀	1,20,2 1-C ₂₉	C ₂₇ -C ₂₉ 、C ₃₁ 、C ₃₃ 、C ₃₅	C ₂₉	C ₂₈ 、C ₃₀ 、C ₃₂ 、C ₃₄ 、C ₃₆	C ₂₉	—	Speelman等, 2009	
三漂 小叶满江红	C ₂₇ -C ₃₀	C ₃₀ -C ₃₃	C ₃₀	1,20,2 1-C ₂₉	C ₂₉ 、C ₃₁ 、C ₃₃	—	—	C ₂₇ -C ₂₉	—	C ₂₉	Atwood等, 2014

a) 羟基官能团位置

一元羟基(ω20)酸和二元羟基(ω9,ω10)酸(表2)。在蕨状满江红发现了20,21(ω9,ω10)-二羟基-C₂₉一种二元羟基酸,不过在覆瓦状满江红中检出了20,21-二羟基-C_{29,31}两种酸,以20,21-二羟基-C₂₉酸为主。相对于二元羟基酸,在覆瓦状满江红和蕨状满江红中检出了大量偶碳数一元羟基酸,其中覆瓦状满江红中碳链分布为C₂₆-C₃₆(缺失C₃₂),丰度随着链长呈递减趋势;相反在蕨状满江红中一元羟基酸丰度随着链长(C₂₈-C₃₆)依次递增。

通过对比发现,在3种满江红中检出的二醇、三醇、异构醇和羟基酸等含羟基化合物中中间羟基官能团具有一致的分布位置,其中一元羟基酸和一元异构醇羟基均位于碳链中间ω20键位上,和非邻二醇中呈主要丰度的1,ω20-二醇中间羟基位置一致;二元羟基酸、三醇和邻二醇中两个相邻羟基位于较短的烷基链一端,且羟基位置相对一致(C9、C10/或ω9、ω10),这些相同的羟基分布特征和不同的碳链长度表明了满江红中含羟基系列物通过碳链加长而不是羟基化形成(Gelin等, 1997),并且存在类同的生物合成途径(Speelman等, 2009):呈强偶奇优势分布的一元羟基酸(ω20)通过脱羧基形成了呈奇偶优势分布的一元异构醇(ω20),而通过酰基还原为同样呈偶奇优势分布的1,

ω20-非邻二醇(图6);呈较高丰度分布的C₂₉二元羟基酸(ω9,ω10)通过酰基还原形成主要的1,20,21-C₂₉三醇,然后加氢脱水形成同样主要存在的9,10-C₂₉二醇(图6),这也可以解释尽管检出了其他链长的邻二醇、三醇和二元羟基酸,但都以C₂₉链长为主(表2)。

4.2 覆瓦状满江红对于南海沉积物二醇和三醇来源可能指示

二醇最初在黑海沉积物中检出(de Leeuw等, 1981),随后在古老至早更新世(Naafs等, 2012)和近现代(Rampen等, 2012)、上升流(Zhao等, 2006)和非上升流(Jiang等, 1994)、中低纬度(胡建芳等, 2001)和高纬度(Willmott等, 2010)等不同年代、不同环境、不同区域的海洋沉积物中均有检出不同链长和羟基位置的二醇,然而对于海洋环境中普遍存在的二醇生物来源一直未有明确指示。虽然在海洋硅藻中检出了饱和及单不饱和和1,14-C_{28,30}二醇(Sinninghe Damsté等, 2003),在培养的海洋黄绿藻中发现了1,15-C_{32,32:1}二醇,但在实际海洋沉积物中几乎未检出1,15-C_{32:1}二醇且1,15-C₃₂二醇丰度非常低(胡建芳等, 2001; Rampen等, 2012),对于海洋环境中普遍存在的1,13-和1,15-C_{28,30}等二醇(Versteegh等, 1997; Rampen等, 2012)生物来源仍未确定。

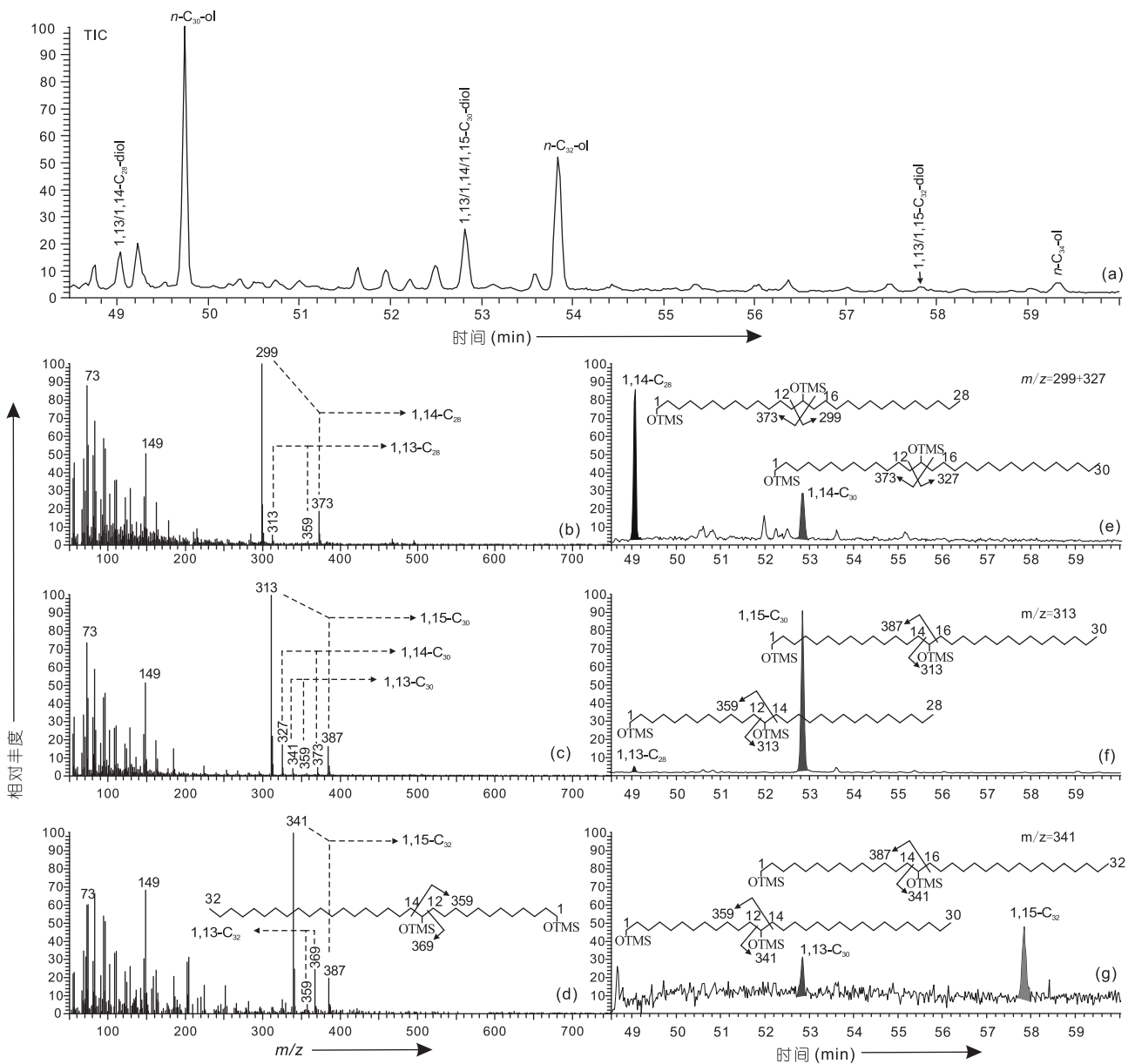


图4 南海近海醇类组分(+TMS)部分色谱质谱图(TIC)和选择离子谱图(m/z)

(a) 色谱图中部分代表化合物对应名称(+TMS): $n\text{-C}_{30}\text{-ol}$ — C_{30} 正构醇; 1,13/1,14- $\text{C}_{28}\text{-diol}$ —1,13/1,14- C_{28} 二醇. 二醇离子棒图: (b) 1,13/1,14- C_{28} 二醇; (c) 1,13/1,14/1,15- C_{30} 二醇; (d) 1,13/1,15- C_{32} 二醇. 二醇分子结构: (d) 1,13- C_{32} 二醇; (e) 1,14- C_{28} 和 C_{30} 二醇; (f) 1,13- C_{28} 和1,15- C_{30} 二醇; (g) 1,13- C_{30} 和1,15- C_{32} 二醇

相对于覆瓦状满江红中发现的大量邻二醇和非邻二醇(表2), 在南海沉积物中仅检出了羟基位置较为复杂的非邻二醇($\omega 15\text{-}\omega 20$)(表3). 在南海北部和近海沉积物中检出的二醇均以1,15(1, $\omega 16$)- C_{30} 为主, 和已有文献在其他海域报道的一致(Versteegh等, 1997; Rampen等, 2012); 在覆瓦状满江红中以1, $\omega 20$ -二醇为主, 其中

1,11(1, $\omega 20$)- C_{30} 丰度最高, 而1, $\omega 18$ - $\text{C}_{27\text{-}35}$ 二醇系列普遍较低. 无论从碳链长度、中间羟基位置还是相对丰度, 南海沉积物中的二醇组成分布和覆瓦状满江红以及其他三稜亚属满江红存在较大差异(表2和3), 不具明显可对比性和关联性, 表明了南海沉积物中二醇不是来自于陆地水体中的满江红输入. 除了陆地水体中的

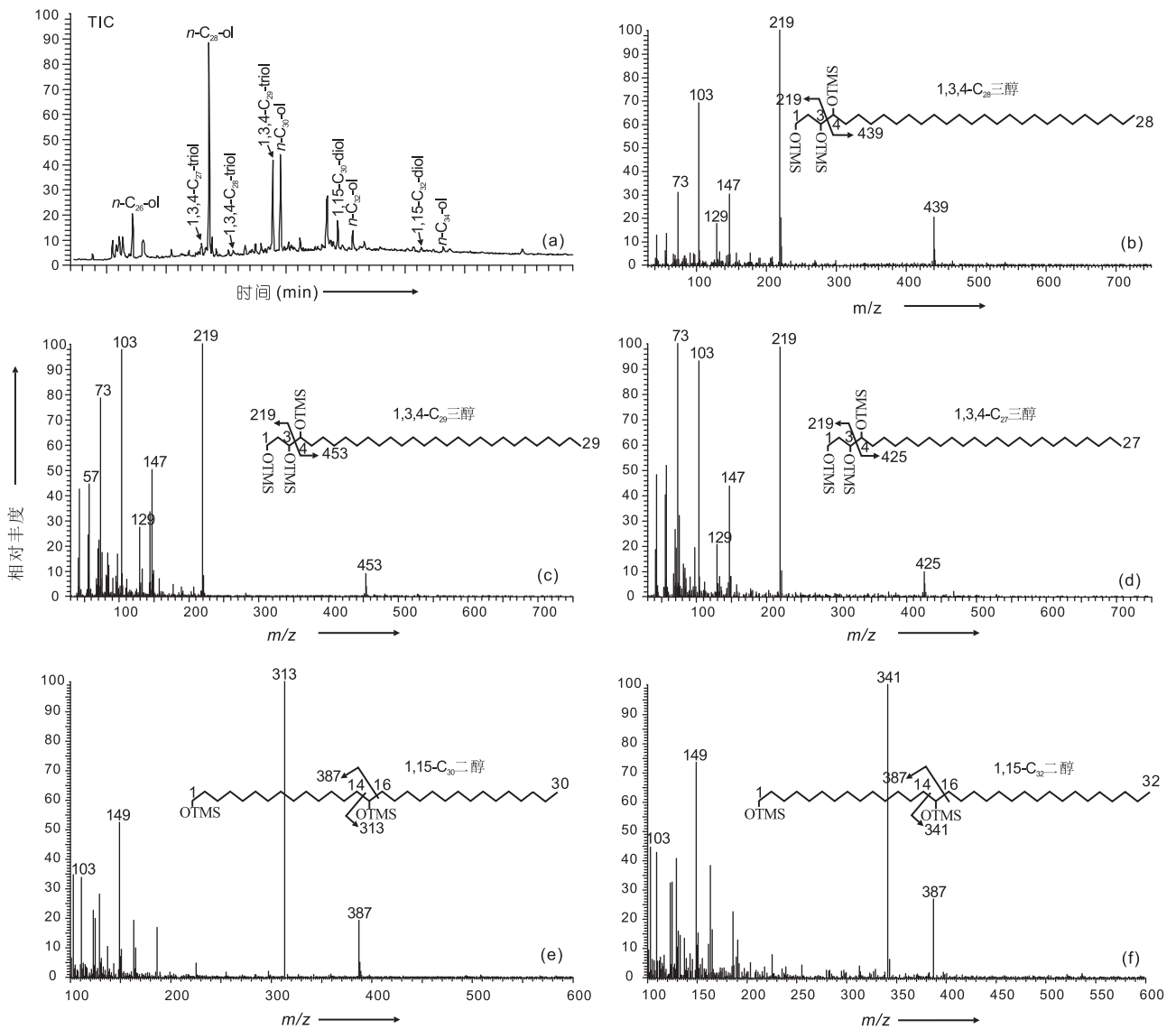


图 5 南海北部醇类组分(+TMS)部分色谱质谱图(TIC)

(a) 色谱图中部分代表化合物对应名称(+TMS): n - C_{26} -ol— C_{26} 正构醇; 1,15- C_{30} -diol—1,5- C_{30} 二醇; 1,3,4- C_{29} -triol—1,3,4- C_{29} 三醇. 二醇和三醇离子棒图及分子结构: (b) 1,3,4- C_{28} 三醇; (c) 1,3,4- C_{29} 三醇; (d) 1,3,4- C_{27} 三醇; (e) 1,5- C_{30} 二醇; (f) 1,5- C_{32} 二醇

满江红, 在其他陆地植物中也曾报道发现了二醇(Jetter等, 1996; Jetter和Riederer, 1999), 但和海洋环境中的二醇组成分布同样存在较大差异, 目前在海洋沉积物中检出的二醇仍普遍认为来自于海洋本体输入(胡建芳等, 2001; Zhao等, 2006; 朱小畏等, 2014), 虽然黄绿藻的来源仍然受到质疑(Rampen等, 2012), 不过在南海近海沉积物中发现的1,14- $C_{28,30}$ 二醇应该来自于某种生存于高营养环境中的海洋硅藻(Sinninghe Damsté等, 2003), 这也和南海近海相对南海北部营养盐程度普遍

较高的特征一致(郝镭等, 2007).

在南海北部沉积物中检出的1,3,4- C_{27-29} 三醇系列物和覆瓦状满江红中的三醇系列物(1,20,21- $C_{29-C_{30}}$)完全不同, 尽管文献表明奇碳数为主的含邻二羟基化合物是大部分植物叶蜡的主要组成部分(Holloway和Brown, 1977), 而且1,3,4- C_{27-29} 三醇系列物通过分子分布和碳同位素组成推断来源于某种陆地植物(朱小畏等, 2016), 但并不是来源于满江红蕨类植物, 至于其生物来源需要进一步对大范围内的陆地植物/或海洋生

表3 覆瓦状满江红和南海沉积物中生物标志物分布对比

碳链	二醇			三醇	
	覆瓦状满江红	南海北部	南海近海	覆瓦状满江红	南海北部
C ₂₇	1,8 (1, ω20) ^{a)} [289, 369] ^{b)}	—	—	—	1,3,4 (1, ω24, ω25) [219, 425]
C ₂₈	—	—	1,13 (1, ω16); 1,14 (1, ω15) [313, 359]; [299, 373]	—	1,3,4 (1, ω25, ω26) [219, 439]
C ₂₉	1,10 (1, ω20) [317, 369]	—	—	1,20,21 (1, ω9, ω10) [215, 457]	1,3,4 (1, ω26, ω27) [219, 453]
C ₃₀	1,11 (1, ω20)(92.13%) ^{c)} ; 1,13 (1, ω18)(7.87%)[331, 369]; [341, 359]	1,15(1,ω16) [313, 387]	1,13 (1, ω18); 1, 14 (1, ω17); 1,15 (1, ω16) [341, 359]; [327, 373]; [313, 387]	1,20,21 (1, ω11, ω12) [215, 471]	—
C ₃₁	1,12 (1, ω20)(97.95%); 1,14 (1, ω18)(2.05%)[345, 369]; [341, 373]	—	—	—	—
C ₃₂	1,13 (1, ω20)(98.96%); 1,15 (1, ω18)(1.04%)[359, 369]; [341, 387]	1,15(1, ω18) [341, 387]	1,13 (1, ω20); 1,15 (1, ω18) [359, 369]; [341, 387]	—	—

a) 羟基官能团位置; b) 化合物主要特征离子峰; c) 相对丰度

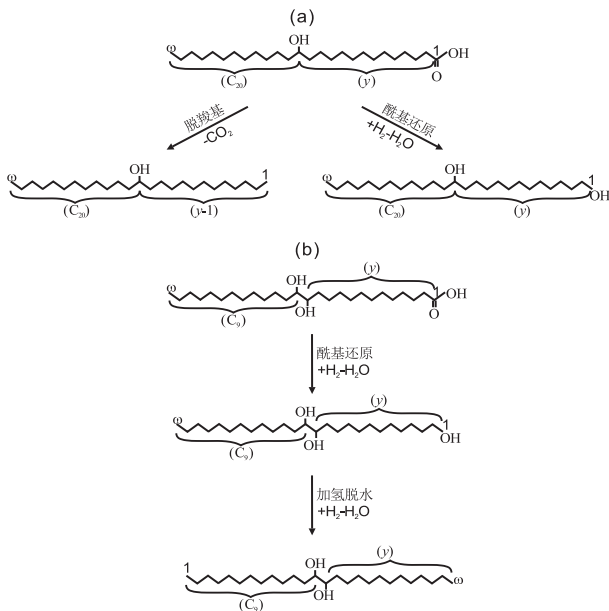


图6 满江红中常见含羟基化合物生物合成途径

(a) ω20-一元羧酸演化为ω20-一元异构醇(C-1)和1,ω20-二醇; (b) ω9,ω10-二元羧酸演化为1,ω9,ω10-三醇和9,10-二醇

物进行生物标志物的排查对比才能确认。

5 结论

通过对覆瓦状满江红中二醇、三醇、一元异构

醇和羟基酸等含羟基类化合物的提取分离, 对比研究蕨状满江红、小叶满江红和南海沉积物中醇类有机质成分分布特征, 探讨对于南海沉积物中二醇和三醇生物来源的可能指示, 初步结果显示:

(1) 在3种满江红中均检出了二醇、三醇、一元异构醇和羟基酸等特征生物标志物, 其中二醇有邻二醇(9,10)和非邻二醇(1,ω18、1,ω20)两种, 羟基酸有一元羟基酸(ω9ω10)和二元羟基酸(ω20)两种结构. 邻二醇、三醇和二元羟基酸均以C₂₉链长为主, 1,ω20-二醇和ω20-羟基酸呈强偶奇优势分布, 而ω20-异构醇则显示强奇偶优势分布特征。

(2) 3种满江红中具有相同中间羟基位置 and 不同碳链长度的含羟基系列物表明来自相同的生物合成途径, 其中ω20-一元羟基酸通过脱羧基形成ω20-一元异构醇, 通过酰基还原形成1,ω20-二醇; ω9,ω10-二元羟基酸通过酰基还原形成1,20,21(1,ω9,ω10)-三醇, 再通过加氢脱水形成9,10-二醇。

(3) 南海沉积物中检出的二醇和三醇系列物组成分布特征和覆瓦状满江红中发现的完全不同, 表明了满江红不是南海沉积物中的二醇和三醇的生物来源. 不过在南海近海中发现的1,14-C_{28,30}二醇应该来自某种海洋硅藻, 而对1,13-C_{28,30,32}和1,15-C_{30,32}二醇以及1,3,4-C₂₇₋₂₉三醇的生物来源的深入探索需要对其他陆

地植物/或海洋生物的生物标志物组成进行调查研究.

致谢 感谢广州海洋地质调查局和“国家重点基础研究发展计划CHOICE-C”提供了研究样品, 感谢中国科学院、国家外国专家局创新团队国际合作伙伴计划项目资助. 最后衷心感谢两位匿名审稿专家对本文提出细致的建设性修改意见.

参考文献

陈坚, 徐国忠. 2001. 满江红属系统学研究的新进展. 植物学报, 18: 485–489

郝镭, 宁修仁, 刘诚刚, 蔡昱明, 乐凤凤. 2007. 南海北部初级生产力遥感反演及其环境调控机制. 海洋学报, 29: 58–68

胡家文, 沈子伟, 陈小江, 姚维志. 2005. 满江红 *Azollaimbricata* (Roxb.) Nak 的生物学特征及其渔业利用. 现代渔业信息, 20: 3–5

胡建芳, 彭平安, 房殿勇, 贾国东, 汪品先. 2001. 南海沉积物中C₃₀-C₃₂ 烷基二醇的检出及可能的古环境信息. 地球化学, 30: 569–578

朱小畏, 孙永革, 茅晟懿, 管红香, 吴能友. 2014. 珠江口盆地Site4B 柱状沉积物中长链烷基二醇和酮醇类化合物的检出及意义. 地学前缘, 21: 321–334

朱小畏, 茅晟懿, 吴能友, 贾国东, 孙永革, 管红香, 邬黛黛. 2016. 南海北部1,3,4-C₂₇₋₂₉三醇化合物的检出及其指示. 中国科学: 地球科学, 46: 489–498

Atwood A R, Volkman J K, Sachs J P. 2014. Characterization of unusual sterols and long chain diols, triols, keto-ols and *n*-alkenols in El Junco Lake, Galápagos. *Org Geochem*, 66: 80–89

de Leeuw J W, Irene W, Rijpstra C, Schenck P A. 1981. The occurrence and identification of C₃₀, C₃₁ and C₃₂ alkan-1, 15-diols and alkan-15-one-1-ols in Unit I and Unit II Black Sea sediments. *Geochim Cosmochim Acta*, 45: 2281–2285

Gelin F, Volkman J K, De Leeuw J W, Sinninghe Damsté J S. 1997. Mid-chain hydroxy long-chain fatty acids in microalgae from the genus *Nannochloropsis*. *Phytochemistry*, 45: 641–646

He J, Zhao M, Wang P, Li L, Li Q. 2013. Changes in phytoplankton productivity and community structure in the northern South China Sea during the past 260 ka. *Paleogeogr Paleoclimatol Paleoecol*, 392: 312–323

Holloway P J, Brown G A. 1977. The ketol constituents of *Brassica* epicuticular waxes. *Chem Phys Lipids*, 19: 1–13

Jetter R, Riederer M. 1999. Long-chain alkanediols, ketoaldehydes, ketoalcohols and ketoalkyl esters in the cuticular waxes of *Osmunda regalis fronds*. *Phytochemistry*, 52: 907–915

Jetter R, Riederer M, Seyer A, Mioskowski C. 1996. Homologous long-chain alkanediols from *Papaver* leaf cuticular waxes. *Phytochemistry*, 42: 1617–1620

Jiang S C, O'Leary T, Volkman J K, Zhang H Z, Jia R F, Yu S H, Wang Y, Luan Z F, Sun Z Q, Jiang R H. 1994. Origins and simulated thermal alteration of sterols and keto-alcohols in deep-sea marine sediments of the Okinawa Trough. *Org Geochem*, 21: 415–422

Naafs B D A, Hefter J, Stein R. 2012. Application of the long chain diol index (LDI) paleothermometer to the early Pleistocene (MIS 96). *Org Geochem*, 49: 83–85

Rampen S W, Willmott V, Kim J H, Rodrigo-Gámiz M, Uliana E, Mollenhauer G, Schefuß E, Sinninghe Damsté J S, Schouten S. 2014. Evaluation of long chain 1,14-alkyl diols in marine sediments as indicators for upwelling and temperature. *Org Geochem*, 76: 39–47

Rampen S W, Willmott V, Kim J H, Uliana E, Mollenhauer G, Schefuß E, Sinninghe Damsté J S, Schouten S. 2012. Long chain 1,13- and 1,15-diols as a potential proxy for palaeotemperature reconstruction. *Geochim Cosmochim Acta*, 84: 204–216

Sinninghe Damsté J S, Rampen S, Irene W, Rijpstra C, Abbas B, Muyzer G, Schouten S. 2003. A diatomaceous origin for long-chain diols and mid-chain hydroxy methyl alkanolates widely occurring in quaternary marine sediments: Indicators for high-nutrient conditions. *Geochim Cosmochim Acta*, 67: 1339–1348

Speelman E N, Reichart G J, de Leeuw J W, Rijpstra W I C, Sinninghe Damsté J S. 2009. Biomarker lipids of the freshwater fern *Azolla* and its fossil counterpart from the Eocene Arctic Ocean. *Org Geochem*, 40: 628–637

Versteegh G J M, Bosch H J, De Leeuw J W. 1997. Potential palaeoenvironmental information of C₂₄ to C₃₆ mid-chain diols, keto-ols and mid-chain hydroxy fatty acids: A critical review. *Org Geochem*, 27: 1–13

Volkman J K, Barrett S M, Dunstan G A, Jeffrey S W. 1992. C₃₀-C₃₂ alkyl diols and unsaturated alcohols in microalgae of the class *Eustigmatophyceae*. *Org Geochem*, 18: 131–138

Willmott V, Rampen S W, Domack E, Canals M, Sinninghe Damsté J S, Schouten S. 2010. Holocene changes in *Proboscia* diatom productivity in shelf waters of the north-western Antarctic Peninsula. *Antarct Sci*, 22: 3–10

Xu Y, Simoneit B R T, Jaffé R. 2007. Occurrence of long-chain *n*-alkenols, diols, keto-ols and *sec*-alkanols in a sediment core from a hypereutrophic, freshwater lake. *Org Geochem*, 38: 870–883

Zhang Z, Metzger P, Sachs J P. 2011. Co-occurrence of long chain diols, keto-ols, hydroxy acids and keto acids in recent sediments of Lake El Junco, Galápagos Islands. *Org Geochem*, 42: 823–837

Zhao M, Mercer J L, Eglinton G, Higginson M J, Huang C Y. 2006. Comparative molecular biomarker assessment of phytoplankton paleoproductivity for the last 160 kyr off Cap Blanc, NW Africa. *Org Geochem*, 37: 72–97