

南海及冲绳海槽表层沉积物中 长链不饱和脂肪酮的检出¹

郑士龙 唐运千

(国家海洋局第二海洋研究所 杭州)

史继扬

(中国科学院地球化学研究所广州分部)

提要 本文应用 TLC、GC 和 GC—MS 手段,首次从冲绳海槽和南海表层沉积物中检出了长链不饱和脂肪酮。研究表明这类化合物在海洋沉积物中分布较广,它们的丰度与某些海洋生物的地理分布有关,显示了它们作为生物标记化合物的潜力。

关键词 沉积物 长链不饱和脂肪酮 *E.huxleyi* 不饱和度 U_K 表层海水温度

第一作者简介 郑士龙 男 29岁 助理研究员 海洋有机化学

前 言

长链不饱和脂肪酮又称长链烯酮,系指一类带有2至4个碳—碳双键的直链甲基或乙基脂肪酮。它们广泛分布在成熟度较低的第四纪至白垩纪的海洋沉积物中(Bechka and Maxwell, 1988);在北海、威尔维斯海脊、中美海沟、日本海沟、加利福尼亚海湾、圣劳伦斯海湾、地中海以及西北大西洋等海区的第四纪沉积物中都检出了长链不饱和脂肪酮(De Leeuw, et al, 1980; Marlowe, et al, 1984; Nichols and Johns, 1986; Ten Haven, et.al, 1987)。在第四纪的泻湖沉积物中也检出了(Cranwell, 1985)。但在生物体中,迄今为止只在 Prymnesiophyceae 藻类中的颗粒藻 *Emiliania huxleyi*(*E.huxleyi*)和其它几个成员中检出了这类化合物(Marlowe, et.al, 1984; Prahl, et.al, 1988; Volkman, et.al, 1980)。

已有的研究表明, *E.huxleyi* 不仅能合成长链不饱和脂肪酮(Marlowe,et.al,1984;Nichols and Johns,1986;Volkman,et.al,1980),而且这些长链脂肪酮的不饱和度与 *E.huxleyi* 生长环境的温度密切相关(Prahl and Wakeman, 1987);更重要的是长链不饱和脂肪酮不易遭受生物或化学作用的破坏,能较完整地保存于沉积物中(Brassell, et.al, 1986a; Prahl, et.al, 1988)。因此,已被运用于估算古海洋表层水温乃至古气候(Brassell, et.al, 1986b; Prahl, et.al, 1988; Ten Haven, et.al, 1987)。

本文研究分析鉴定这类化合物的方法, 探索这类化合物在冲绳海槽和南海表层沉积物中的分布状况, 并为应用这类化合物作为反映古气候指标奠定基础。

一、样 品

样品采于 1987 年 7 月 20 日至 9 月 12 日, 中-西德南中国海联合调查 50 航次, 德国“太阳号”考察船。采样位置分别为: 54KG, $20^{\circ} 44'N$, $114^{\circ} 47'E$, 水深 108m; 59KG, $20^{\circ} 54'N$, $114^{\circ} 22.6'E$, 水深 76m; 61KG, $21^{\circ} 09'N$, $114^{\circ} 32'E$, 水深 88m。为了比较, 笔者也采集了位于冲绳海槽的 17KG ($30^{\circ} 48.9' N$, $128^{\circ} 57'E$, 水深 790m) 表层沉积物样品。所有的样品都是用活塞岩芯采样器采集并盛放在大号铝饭盒中, 冷冻, 带回实验室作分析研究。

二、分析方法

将沉积物经冷冻干燥后, 在索氏抽提器上, 以二氯甲烷: 甲醇 (3:1) 连续抽提 24 小时。所得的抽提液在旋转蒸发器上浓缩至干, 然后用少量二氯甲烷洗涤几次, 转移至小三角烧瓶中。残存在瓶壁上的抽提物以少量二次蒸馏水和二氯甲烷溶解, 转移至分液漏斗中, 用少量二氯甲烷萃取三次, 合并于上述小三角烧瓶中, 浓缩至干, 称重。

取部分上述抽提物溶于二氯甲烷中, 然后进行薄层分离。薄层板为 $20\text{cm} \times 20\text{cm} \times 0.3\text{mm}$ 硅胶 G, 展开剂为二氯甲烷, 按 R_f 值收取下述四个组分: 1、烃和吡啶 ($R_f=0.80\sim 1.0$); 2、酮 ($R_f=0.45\sim 0.80$); 3、醇 ($R_f=0.1\sim 0.45$); 4、极性化合物 ($R_f=0\sim 0.1$)。

将 $R_f=0.45\sim 0.80$ 的组分作气相色谱分析, 使用的仪器是带有火焰离子化检测器的 HP5880A 气相色谱仪。色谱柱是弹性石英毛细管柱 ($25\text{m} \times 0.2\text{mm}$ 固定相 SE—54), 分馏进样 (1:40), 程序升温 $100\sim 290^{\circ}\text{C}$, 升温速率 $4^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 。载气为氮气。所有的样品都用 HP5880A 积分仪求算峰面积。

为了鉴定各化合物, 将上述色谱分析的组分进行 GC-MS-MS 分析。使用的仪器为 Finnigan-MAT TSQ70B GC-MS-MS, 色谱柱为弹性石英毛细管柱 ($30\text{m} \times 0.25\text{mm}$ 内径, DB1 涂层)。 $120^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$ 程序升温, 升温速率 $3^{\circ}\text{C}/\text{分}$, 氦气为载气。离子电压 70eV , 电流 $200\mu\text{A}$ 。

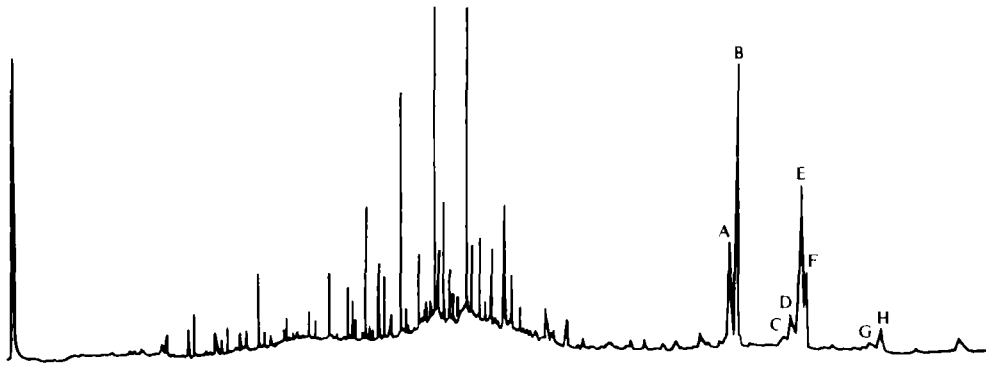
根据气相色谱保留时间和质谱数据与文献报道数据的比较确定化合物。

三、结果和讨论

$R_f=0.45\sim 0.80$ 类脂物组分的 GC 及 GC-MS 分析表明, 冲绳海槽和南海表层沉积物都含有一系列长链不饱和脂及酮 (图 1、2)。虽然 Farrimond et al (1986) 在西北大西洋的白垩纪黑页岩中检出了 C_{40} 和 C_{41} 的不饱和长链脂肪酮, 但在我们的研究中未能肯定地检出这两种烯酮, 只在 17KG 样中似乎有 C_{40} 烯酮的存在。

长链不饱和脂肪酮一般在 m/z 55、57、67、71、82、96 等附近有较强的特征碎片峰, 并且还具有 m/z 528、530、542、544、556、558 等分子离子峰 (图 2), 质谱图相对

较为简单,因此方便了化合物的鉴定。根据气相色谱保留时间和质谱图与文献报道的数据相对照,鉴定了各个长链不饱和脂肪酮(图3,表1)。根据 Rechka and Maxwell (1988) 的研究结果,这些长链不饱和脂肪酮的构型都应是反式的。



标记为 A—H 的峰是烯酮(见表 1)

图 1 17KG 表层沉积物抽提物的 $R_f=0.45-0.80$ 组分的气相色谱图

Fig. 1 Gas chromatogram of extracts($R_f=0.45-0.80$)of sample 17KG. Peaks marked with A—H are alkenones(see Table 1)

表 1 长链不饱和脂肪酮的命名和有关参数(见图 1)

Table 1 Names and parameters of long-chain alkenones (see Fig. 1).

峰号	化合物 记号	分子量	经验式	主要质谱离子	结构* 序号 n	烯酮名称
A	37: 3Me	528	$C_{37}H_{68}O$	57,71,82,96,278,528	II 5	三十七-8,15,22-三烯-2-酮
B	37: 3Me	530	$C_{37}H_{70}O$	55,67,81,96,512,530	I 5	三十七-15,22-二烯-2-酮
C	38: 3Et	542	$C_{38}H_{70}O$	57,71,82,96,524,542	II 5	三十八-9,16,23-三烯-3-酮
D	38: 3Me	542	$C_{38}H_{70}O$	57,71,96,109,524,542	II 6	三十八-9,16,23-三烯-2-酮
E	38: 2Et	544	$C_{38}H_{72}O$	55,67,82,96,516,544	I 5	三十八-16,23-二烯-3-酮
F	38: 2Me	544	$C_{38}H_{72}O$	57,71,96,486,526,544	I 6	三十八-16,23-二烯-2-酮
G	39: 3Et	556	$C_{39}H_{72}O$	57,71,96,484,538,556	II 6	三十九-10,17,24-三烯-3-酮
H	39: 2Et	558	$C_{39}H_{74}O$	57,71,96,486,540,558	I 6	三十九-17,24-二烯-3-酮

* 结构序号指图 4 中的 I 或 II, n 是亚甲基数目

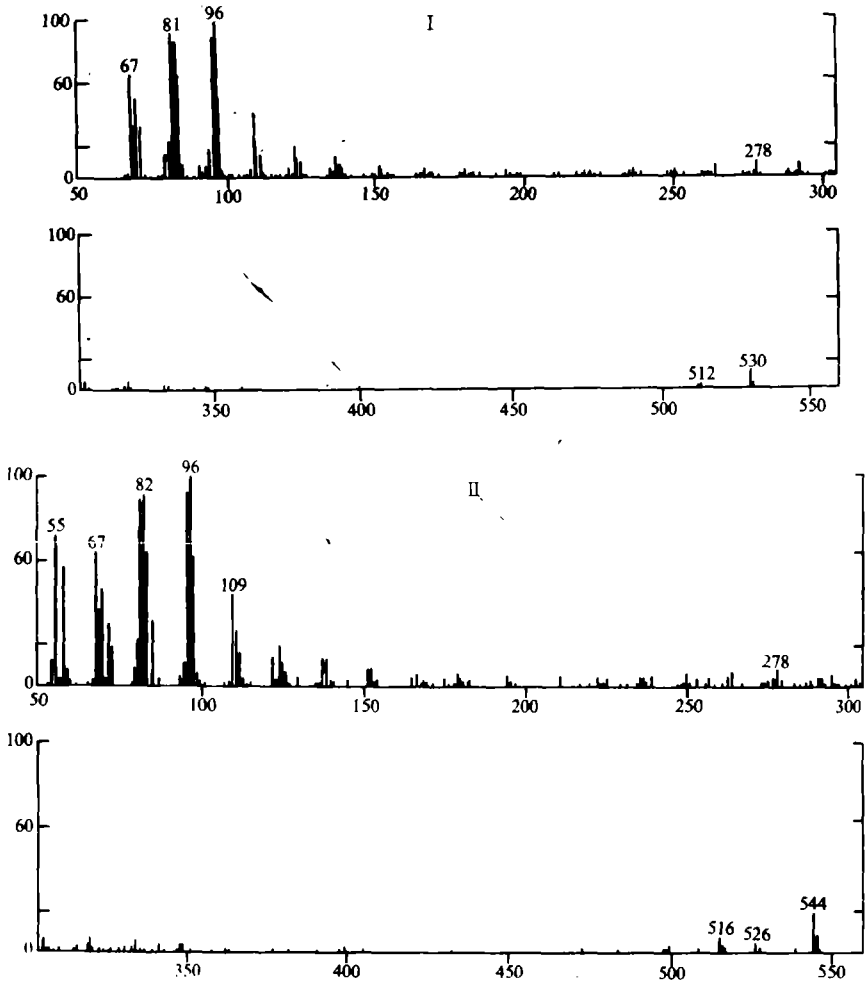


图 2 17KG 沉积物中 C_{37:2} 和 C_{38:2} 甲基酮的质谱图(参考图 1—B、E 峰)

Fig. 2 Mass spectra of alkenones in sediment 17KG.(a)C_{37:2}methyl ketone,(b)C_{38:2}methyl ketone (see B,E in Fig.1 and Table 1)

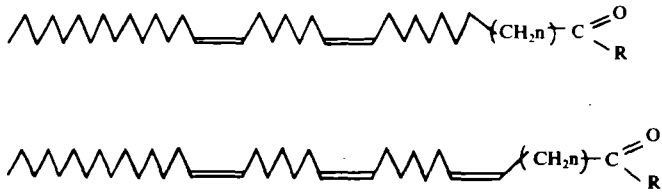
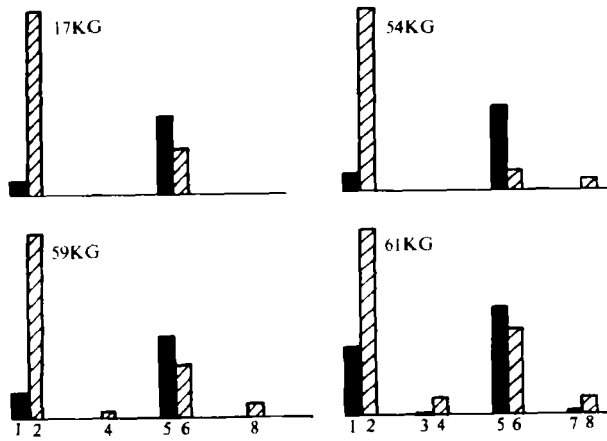


图 3 长链烯酮的结构

Fig. 3 Structures of long-chain alkenones.

图 4 示意了四个样品 C₃₇—C₃₉ 长链不饱和脂肪酮的相对丰度。四个样品的烯酮分布趋势都较相似，这也许是长链不饱和脂肪酮来源的单一性以及它们不易遭受生物或化学的破坏

作用的缘故。



1: C₃₇-₃Me, 2: C₃₇-₂Me, 3: C₃₈-₃Et, 4: C₃₈-₃Me, 5: C₃₈-₂Et, 6: C₃₈-₂Me, 7: C₃₉-₃Et, 8: C₃₉-₂Et

图 4 长链烯酮的相对丰度

Fig. 4 Relative abundances of alkenones. 1: C₃₇-₃Me, 2: C₃₇-₂Me, 3: C₃₈-₃Et, 4: C₃₈-₃Me, 5: C₃₈-₂Et, 6: C₃₈-₂Me, 7: C₃₉-₃Et, 8: C₃₉-₂Et

普遍认为沉积物中长链不饱和脂肪酮主要来自于 *Prymnesiophyceae* 藻类中的颗粒藻 *E.huxleyi* 和它的几个成员。*E.huxleyi* 生长环境的温度一般不能低于 5C 左右 (Prahl, et al, 1988), 为了证实 *E.huxleyi* 是否是沉积物中长链烯酮的主要来源, 我们也分析了水温低和不太适合 *E.huxleyi* 生物生长的南极长城站及中山站的 5 个表层沉积物样品。色谱分析结果表明在这 5 个现代表层沉积物中都未检测出生链烯酮, 表明低温环境中的藻类 (或生物) 不生成长链烯酮, 为 *E.huxleyi* 形成长链烯酮提供了进一步证据。

由于 *E.huxleyi* 生长环境的温度对它所合成的长链烯酮的不饱和度有直接影响, 因此可以用长链烯酮的不饱和度 U₃₇^K 来估算表层海水温度 (Brassell, et al, 1986a, b; Prahl and Wakeman, 1987; Prahl, et al, 1988). 简化的长链烯酮不饱和度 U₃₇^K 可以用下述式子表示:

$$U_{37}^K = C_{37-2} / (C_{37-2} + C_{37-3})$$

式中 C₃₇₋₂ 和 C₃₇₋₃ 分别表示碳数为 37 的带 2 个和 3 个双键的甲基酮 (图 2 中的 A, B)

Prahl et al (1988) 的研究结果表明 U₃₇^K 与海水温度有如下关系:

$$U_{37}^K = 0.034t + 0.039 \quad (t \text{ 为表层海水温度})$$

据此经验式, 计算了 17KG、54KG、59KG 及 61KG 4 个站位的表层海水温度 (表 2)。由于 17KG 比其余三个站位处于更高的纬度 (30° 48.9' N), 可以预期它的表层海水温度比其余三个站位都低。从表中可以看出计算温度接近实测温度, 这也表明了长链不饱和脂肪酮确实是一类在测量海水温度和记录古气温方面有着应用前景的生物标志物。

表 2 根据 U_{37}^K 估算的表层海水温度Table 2 Sea-surface temperature estimating on U_{37}^K

参 数 \ 站 位	17KG	54KG	59KG	61KG
U_{37}^K	0.73	0.93	0.91	0.89
$T_{\text{估算}}(^{\circ}\text{C})$	20.3	26.2	25.6	24.7
$T_{\text{实测}}(^{\circ}\text{C})$	/	26—25 ^①		

①陈特固, 1982, 南海海洋科技 1 卷, 33—38 页。

结 论

1、在冲绳海槽和南海表层沉积物中检测出 C_{37} — C_{39} 系列带有 2 至 3 个碳—碳双键的长链不饱和甲基或乙基脂肪酮。

2、南极现代表层沉积物中未检测到长链不饱和脂肪酮这一事实表明, 长链不饱和脂肪酮的来源受地理分布的限制, 它们可能与 *E.huxleyi* 生物的生长发育程度有关。

3、通过 U_{37}^K 计算了冲绳海槽及南海表层水温, 与实测温度较为接近, 意味着长链不饱和脂肪酮这类化合物在评价古气温方面是一种有应用价值的生物标记化合物。

本工作得到了中国科学院地球化学研究所广州分部有机地球化学研究室洪紫青助理研究员以及有机地球化学国家重点实验室色质组刘智春、向同寿工程师的大力协助, 谨表衷心的感谢。

参 考 文 献

- (1) Brassell S. C., et al. 1986a, *Org. Geochem.*, V10, p.649—660.
- (2) Brassell S. C., Eglinton G., Marlowe I. T., pflaumann V. and Sarnthein M. 1986b, *Nature*, V320, p.129—133
- (3) Cranwell P.A., 1985, *Geochim. Cosmochim. Acta*, V49, p.1545—1551.
- (4) De Leeuw J. W., Meer F. W. van der, Rijpstra W. I. C. and Schenck P. A., 1980, *Advances in Organic Geochemistry*, 1979, Douglas A.G. and Mawweu J. R. eds.), p.211—217. Pergamon Press. Oxford.
- (5) Farrimond P., Eglinton G. and Brassell S.C., 1986, *Org. Geochem.*, V.10, p.897—903.
- (6) Marlowe I.T., Brassell S.C., Eglinton G. and Green J.C., 1984, *Org. Geochem.*, V.6, p.135—141.
- (7) Nichols P.D. and Johns R. B., 1986, *Org. Geochem.* V.9, p.25—30.
- (8) Prahf F. G. and wakenam S. G., 1987, *Nature* V. 330, p.367—369.
- (9) Prahf F. G., Muehlhausen A. and Zahnle D. L., 1988, *Geochim. Cosmochim. Acta*, V. 52, p.2303—2310.
- (10) Rechka J. A. and Maxwell J. R., 1988, *Org. Geochem.* V.13, p.727—734.
- (11) Ten Haven H. L., Baas M., Kroot M., De Leeuw J. W., Schenck p. A. and Ebbing J., 1987, *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.51, p.803—810.
- (12) Volkman J. K., Eglinton G., Corner E. D. S. and Sargent J.R., 1980, Novel unsaturated straight-chain C_{37} — C_{39} methyl and ethyl ketones in marine sediments and a coccolithophore *Emiliana hrxleyi*. In Douglas A. G.

and Maxwell J.R. : p 219—227. Pergaman Press, Oxford.

The Identification of Long-chain Alkenones in Surface Sediments from South China Sea and Okinawa Trench

Zheng Shilong Tang Yunqian

(The Second Institute of Oceanography, State Oceanic Administration, Hangzhou, China)

Shi Jiyang

(Guangzhou Branch of Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences)

Abstract

Series of di- and triunsaturated ketones in marine surface sediments from South China Sea and Okinawa Trench are identified in varying amounts by thinlayer chromatography, gas chromatography and computerised gas chromatography-mass spectrometry. They are $C_{37-3}Me$, $C_{37-2}Me$, $C_{38-3}Et$, $C_{38-3}Me$, $C_{38-2}Et$, $C_{38-2}Me$, $C_{39-3}Et$ and $C_{39-2}Et$ respectively.

Electron impact high resolution mass spectrometry of the appropriate TLC-fractions ($R_f = 0.45-0.80$) revealed that the alkenones have molecular ion peaks at m/e 528, 530, 542, 544, 556, and 558 and abundant peaks at m/z 55, 57, 67, 71, 82, 96, etc in their mass spectra. The alkenone of $C_{37-2}Me$ is the most abundant component in the alkenones.

The fact that the undetection of alkenones in the modern sediments from Antarctic suggests that the abundances of long-chain alkenones in sediments are related to the geographical distribution of some marine organisms such as *E. huxleyi*. The distribution of the alkenone relative abundances of the four samples is very similar which implies that alkenones appear to be restricted to a few species of the class Prymnesiophyceae, notably coccolithophorids of the family Gephyrocapsaceae.

The degree of unsaturation of alkenones decreases as growth temperature increases. The relation between unsaturation index $U_{37}^K = C_{37-2} / \{C_{37-2} + C_{37-3}\}$ calculated on the amounts of $C_{37-2}Me$ and sea surface temperature is as follows:

$$U_{37}^K = 0.034T + 0.039$$

Sea surface temperatures estimated on U_{37}^K are close to the values measured in the field. This suggests that long-chain alkenones can be used as a geochemical tool to estimate not only past surface water temperatures but also environmental conditions of sediment deposition.