科 学 通 报
第 42 卷 第 16 期 Chinese Science Bulletin 1997 年 8 月

【研究简报】

固城湖沉积物中的结合态有机类脂化合物

张 干 盛国英 傅家谟
(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,广州 510640)

关键词 结合态有机类脂质 组成来源 古气候古环境变化

生物专属性与在早期成岩作用过程中的稳定性是反映古气候古环境变化的生物标志化合物的重要属性[1]. 内陆湖泊沉积物中的沉积有机质来源广泛,大量陆源碎屑有机质的输入,以及有机质在早期成岩作用过程中发生的变化,使其组成趋于复杂化,一些生物标志化合物的生源指征意义也变得模糊起来. 除游离有机类脂质外,在沉积物中尚可分离出以化学键(酯键、酰胺键、醚键等)结合于有机大分子中的结合态有机类脂质[2~4],其组成、来源及早期成岩变化与游离有机类脂质有所不同. 本文对固城湖沉积物中呈酯键和呈酰胺键结合的有机类脂组成进行了对比分析,并讨论其来源与在古气候古环境研究中的应用.

1 实验

沉积物柱样于 1992 年 11 月采自固城湖 GS-1 孔,保存于 −18℃ 至分析.

湿沉积物样品烘干后,以 CH_2Cl_2/MeOH(2/1, v/v)索氏抽提 72 h,抽提物经浓缩得总的游离类脂质; 索氏抽提后的残渣以 100 mL 1mol/L KOH/MeOH(含 15% H_2O)在 80℃ 下微沸皂化 12 h,过滤后液相以 CH_2Cl_2 萃取呈酯键结合的(又称结合态)中性有机类脂质,剩余水相以 HCl 酸化至 pH = 1,用 CH_2Cl_2 萃取总的结合态酸性有机类脂质;残渣经晾干装入 50 mL 安瓿中,加 6 mol/L HCl 密封,在 120℃ 下酸性水解 2 h,再以 14 mol/L KOH/MeOH 中和并碱化至 pH = 14,在 80℃ 水浴中微沸皂化 1 h,过滤,洗涤,合并后的液相用 15 mL CH_2Cl_2 萃取 3 次,剩余水相以 HCl 酸化至 pH = 1,再用 CH_2Cl_2 萃取 3 次,合并 CH_2Cl_2 萃取液,经无水 Na_2SO_4 脱水,得总的呈酰胺键结合的(又称强结合态)有机类脂质.

对上述各提取物,以硅胶薄层色谱(TLC)分离中性组分、酸性组分先甲酯化,后以硅胶柱层析分离为一元脂肪酸甲酯、二元脂肪酸甲酯与羟基酸甲酯等馏分. GC 与 GC/MS 分析前以 BSTFA 硅醚烷化含羟基组分,烷烃和脂肪酸以 $C_{14}D_{50}$ 为内标,结合标样响应因子在 GC 上进行定量.

2 结合态类脂组成

2.1 烷烃

结合态类脂中的烃类成分以正烷烃为主,没有检测到甾烷、藿烷类化合物. 正烷烃呈现出主峰为 C_{19} 或 C_{20} 的单峰分布,含量范围为 1.15~3.88 $\mu g \cdot g^{-1}$,显著低于相同样品中游离正烷烃含量;CPI 值为 1.17~1.69,亦显著低于相应样品的游离正烷烃 CPI 值;$\Sigma C_{19}^{-}/\Sigma C_{20}^{+}$($L/H$)为 0.57~1.96,高于游离正烷烃相应的比值. 上述特征说明碱性水解所得类脂中的正烷烃主要源自湖泊内源的细菌、藻类及真菌. 正烷烃是较为稳定的有机化合物,不含极性官能团,酯在碱性水解时不产生正烷烃. 其在键合态组分中的低值出现,可能是由于被大分子有机化合物(如腐殖酸)和部分无机粘土矿物包裹夹带之故. 碱性水解一定程度上破坏了正烷烃藉以存在的空隙而使之释

放出来. 短链正烷烃组分更易于被包裹进入有机大分子或粘土矿物的空隙之中.

2.2 脂肪酸

结合态有机类脂中的一元脂肪酸, 含量为 11.22～455.59 $\mu g \cdot g^{-1}$. 除个别样品外, 大大高于相同样品中的游离一元脂肪酸含量. 结合态一元脂肪酸多以单峰分布为主, C_{16}为主峰; $\Sigma C_{19}^{-}/\Sigma C_{20}^{+}(L/H)$为 1.22～9.20, 略高于对应的游离脂肪酸. CPI_A 值为 4.2～11.29, 显著高于游离脂肪酸的 CPI_A 值, 其间差异是由结合态脂肪酸中短链脂肪酸的高偶奇优势引起的. 结合态脂肪酸组分中检出了较高含量的 $C_{18:1\Delta9}$, $C_{18:1\Delta11}$, $C_{16:1}$, $C_{18:2}$不饱和脂肪酸. 而其支链脂肪酸, 包括异构与反异构脂肪酸的组成与游离脂肪酸相似, 反映了二者在细菌输入上的一致性.

2.3 羟基酸

与游离类脂质相比, 结合态类脂组成中含较多的 ω-羟基酸, 其主峰由 C_{24}前移至 C_{22}, 但大于 C_{20}组分的相对含量有所增大, 表明了软木脂和角质对结合态有机类脂的贡献[5,6].

结合态类脂中的 β-羟基酸碳数范围为 C_{10}～C_{22}, 呈以 C_{16}或 C_{14}为主峰的单峰分布, 存在具侧链的 C_{14}与 C_{16}组分. 与游离 β-羟基酸相比, 结合态 β-脂肪酸中 C_{13}～C_{17}范围内奇数碳异构与反异构组分的相对含量较高, 说明细菌、藻类和真菌体对键合态类脂质的相对贡献要大于对游离类脂质的相对贡献[2,3].

2.4 醇类

在结合态类脂质中检测出较高含量的直链醇与甾醇. 结合态直链醇与游离直链醇相比, 主峰碳由 C_{28}前移至 C_{20}或 C_{24}, 表明内源性组分相对贡献的增大.

3 强结合态类脂质的组成

在强结合态类脂组分中, 主要检测到高含量的 β-羟基酸和一元脂肪酸. 此外, 少数样品中有少量的 ω-羟基酸和 α, ω-二元酸, 以及系列的直链醇类(C_{18}～C_{28}).

β-羟基酸是强结合态类脂的主要组分, 碳数范围为 C_8～C_{20}, 以 C_{16}为主峰, 其中 C_{14}的相对含量较高. 虽然在真菌和部分微藻中也发现有 β-羟基酸, 但均为呈酯键结合的 β-羟基酸, 因而对强结合态 β-羟基酸没有贡献. 强结合态 β-羟基酸类主要存在于原核生物的酯多糖(LPS)与鸟氨类脂(OL)中. 所以, 强结合态的 β-羟基酸可作为原核生物有机质的特征标志化合物, 主要源于各种细菌[2,3,7].

强结合态的脂肪酸的碳数范围为 C_{10}～C_{20}; 以 C_{16}为主峰, CPI_A 值高, 异构与反异构脂肪酸大量存在; 与结合态脂肪酸相比, 其碳数均大于 C_{20}, 且范围更为狭窄, 显示了强烈的内源输入特征. 已知藻类、真菌的鞘氨类脂(SL)中存在酰胺键键合的脂肪酸, 细菌酯多糖(LPS)中亦有类似组分存在. 因此, 固城湖沉积物中强结合的脂肪酸主要来源为细菌、真菌和藻类[2].

4 讨论

从我们的研究结果可知, 结合态有机类脂主要来自细菌、藻类等湖泊自身物源和高等植物的木质、角质组分, 短链正烷烃可能被包裹赋存于有机大分子(如腐植酸)和粘土矿物层间及晶隙中. 强结合态组分则主要源自细菌、真菌和藻类等内源物质. 总体上, 由游离态→键合态→强键合态, 在不同化合物类型的相对含量上, 含极性官能团的化合物尤其是羟基酸的相对含量显著增加; 在类脂来源组成上, 外源性有机物质(以高等植物为代表)的贡献逐渐减少, 而内源性有机物质(细菌、藻类、真菌等)的贡献相应增大. 综合分析不同赋存状态的有机类脂组成及含量特征将

有利于更全面地了解沉积物中有机质的来源，并从中提取沉积环境和气候环境变化的信息.

在固城湖剖面 12.28 m 以上(图 1)，结合态脂肪酸与游离脂肪酸总量比值呈现逐渐增大的趋势(12.28 m 以下的变化是由于古环境变更所致，作者将有另文讨论)，表明结合态脂肪酸与游离脂肪酸相比，更能抵抗早期成岩作用的影响；而结合态甾醇的 C_{29}-5α/(5α+Δ^5)比值(0.31～0.33, $N=2$)明显小于游离组分中对应的比值(0.45～0.51, $N=2$)，表明结合态组分中的 C_{29}-Δ^5-甾烯醇比游离组分中的 C_{29}-Δ^5-甾醇更难在细菌作用下发生氢化向 C_{29}甾烷醇转化，即结合态 Δ^5-甾烯醇在早期成岩作用过程中较为稳定，结合态类脂中甾烯醇与甾烷醇相对含量更多地反映了原始的母质输入特征[8]. 因此，结合态有机类脂质所保留的物源与环境变化信息更为原始，更接近沉积时的真实情况.

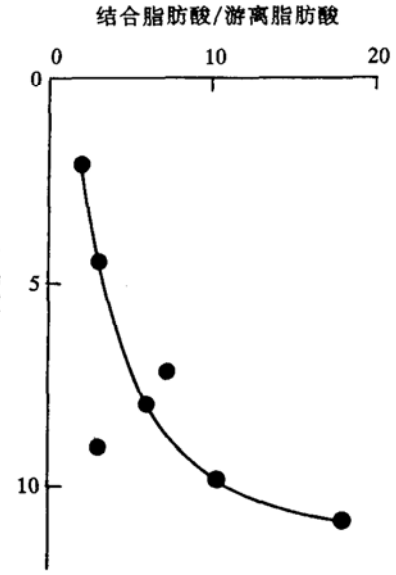

图 1　固城湖 GS-1 孔沉积物结合态脂肪酸与游离脂肪酸总量比值的剖面变化

β-羟基酸作为强结合态类脂组成的主要成分，源于酯多醣(LPS)和鸟氨类脂(OL)，是原核细菌的特征性标志化合物[2,7]，可作为细菌种群的一种指纹参数. 强结合态 β-羟基-C_{14}酸主要源自革兰氏阴性细菌中的紫色光合菌，而异构与反异构 β-羟基-C_{17}酸是硫酸盐还原菌的特征性标志化合物. 在固城湖沉积剖面 12.28 m 以下，强结合态 β-羟基酸以 C_{10}～C_{14}为主，尤其 C_{14}相对含量高，异构与反异构体相对含量很低或无，细菌组合以紫色光合菌为主，硫酸盐还原细菌含量较少，表明是一种相对较为氧化的沉积环境；在 12.28 m 之上，包括异构与反异构在内的各种 β-羟基酸大量出现，有绿色光合菌(提供 C_{18}～C_{22} β-羟基酸)、硫酸盐还原菌和紫色光合菌发育，沉积环境较为还原，湖泊水位和生产力可能较高.

综上所述，湖相沉积物中不同赋存状态的有机类脂质在组成上有着明显的差别. 结合态和强结合态类脂质主要源于湖泊内源物质，如细菌、藻类等，在早期成岩作用过程中，其稳定性强于游离有机质，对古沉积环境的记录更为原始. 强结合态的 β-羟基酸可作为细菌群落的指纹参数，在实际研究中加以运用.

致谢　采样过程中得到中国科学院南京地理与湖泊研究所王苏民研究员、中国科学院西安黄土与第四纪研究室吴锡浩研究员和地质矿产部水文工程地质研究所童国榜研究员的有益指导和帮助，特致谢忱. 本工作为国家自然科学基金(批准号：49172117)资助项目.

参　考　文　献

1　Brassell S C. Applications of biomarkers for delineating marine palaeoclimatic flunctuations during the Pleistocene. In: Engel M H, Macko S A eds. Organic Geochemistry, New York: Plenum Press, 1993. 699～738

2　Goossens H, Rijpstra W I C, et al. Lipids and their mode of occurrence in bacteria and sediments. Org Geochem, 1989, 14: 15～25

3　Goossens H, Rijpstra W I C, Düren R R, et al. Bacterial contribution to sedimentary organic matter: a comparative study of lipid moieties in bacteria and recent sediments. In: Leythauser D, Rullkotter J eds. Advances in Organic Geochemistry 1985, Oxford: Pergamon Press, 1986. 683～696

科 学 通 报
第 42 卷 第 16 期 Chinese Science Bulletin 1997 年 8 月

【研究简报】

黔西南金锑矿床成矿流体中轻烃物质的初步研究

庄汉平① 卢家烂① 傅家谟① 刘金钟① 施继锡②
(①中国科学院广州地球化学研究所，广州 510640；②中国科学院地球化学研究所，贵阳 550002)

关键词 黔西南 金锑矿床 轻烃物质

成矿流体是金属元素沉淀的直接介质，成矿流体中的有机物质是研究有机质在金属成矿中的作用的最直接窗口之一[1]. 由于许多矿床成矿温度均已超过液态烃稳定存在的温度范围，在流体包裹体中仅存轻烃物质[1)]. 因此，轻烃物质就成为判识成矿流体中有机质的最直接标志之一. 本文选择了黔西南有代表性的金锑矿床(烂泥沟金矿床和大厂锑矿床)，实验研究了矿物包裹体中的轻烃物质.

1 样品与方法

烂泥沟金矿床石英脉采自磺厂沟剖面，石英脉宽 2～20 mm，网脉状或雁行脉状，为晚期矿化石英脉. 从石英脉中挑选出较纯的乳白色石英作为分析样品，并作流体包裹体观测. 石英中的流体包裹体基本上为单期原生包裹体，以气液两相包裹体为主，气液比＜10%；也可见气态包裹体，但数量较少(＜10%). 包裹体均匀分布，均一温度 170～230℃，平均 205℃.

大厂锑矿萤石采自锑矿体，萤石呈淡绿色，四面体晶型较好，解理发育，晶面光滑平整. 萤石中的包裹体由单期的气液两相包裹体组成，亦为原生包裹体. 包裹体个体较大，2～20 μm，个别可达 30 μm，气液比 5%～30%，均一温度 157～175℃，平均约 170℃.

烂泥沟金矿床和大厂锑矿床详细的地质地球化学特征参见文献[2]和[3].

从原矿石中尽可能地挑选纯的石英或萤石，在不锈钢研钵中轻轻砸碎，然后在玻璃板上挑

4 Albaiges J, Algaba J, Grimalt J, et al. Extractable and bound neutral lipids in some lacustrine sediments. In: Schenck P A, de Leeuw J W, Lijmbach G W M eds. Advances in Organic Geochmistry 1983, Oxford: Pergamon, 1984. 223～236

5 Eglinton G, Hunneman D H. Gas chromatographic-mass spectrometric studies of long chain hydroxy acids- Ⅰ: the constituent cutin acids of apple cuticle. Phytochemistry, 1968, 7: 313～322

6 Eglinton G, Hunneman D H, Douraghi-Zaden K. Gas chromatographic-mass spectrometric studies of long chain hydroxy acids- Ⅱ: the hydroxy acids and fatty acids of a 5 000-year-old lacustrine sediment. Tetrahedron, 1968, 24: 5 929～5 941

7 Schenck P A. 作为沉环境指标的生物标志物. 中国科学院地球化学研究所有机地球化学开放实验室年报(1986)，贵阳：贵州人民出版社，1987. 172～182

8 Eyssen H J, Parmentier G G, Compernolle F C, et al. Biohydrogenation of sterols by Eubacterium ATCC 21-408, Nova species. Eur J Biochem, 1973, 36: 411～421

(1996-12-09 收稿，1997-03-17 收修改稿)

1) 庄汉平. 中国科学院地球化学研究所博士学位论文，1996