

太湖沉积物中长链脂肪酸甲酯 化合物的检出及意义*

瞿文川¹ 王苏民¹ 张平中² 陈践发² 吴瑞金¹

(1: 中国科学院南京地理与湖泊研究所, 南京 210008; 2: 中国科学院兰州地质研究所, 兰州 730000)

提 要 在太湖表层沉积物中检测出丰度较高的一系列长链脂肪酸甲酯化合物, 采用标准图谱与质谱解析相结合的方法进行鉴定. 长链脂肪酸甲酯化合物有类似正构烷烃的分布型式, 碳数分布范围为 $C_{14} - C_{34}$, 主峰碳为 C_{16} , 具有明显的偶碳优势. 对太湖沉积物中长链脂肪酸甲酯化合物的来源、存在的地球化学环境等进行了讨论, 初步认为长链脂肪酸甲酯化合物是反映湖泊沉积环境的重要有机标记化合物之一.

关键词 太湖 沉积物 脂肪酸甲酯 酸碱度

分类号 P343.3 P512.3

近年来沉积物中生物标志化合物在古气候和环境方面的研究开展得日益广泛^[1,2], 酯类化合物是生物体中主要的组成部分, Cranwell, Volkman 等学者在湖泊沉积物中检出了蜡酯化合物, 并对其来源和环境意义进行了探讨^[3]. 而对于湖泊沉积物中脂肪酸甲酯则研究得较少, 作者在研究太湖沉积物有机化合物组成时, 从芳烃馏分中检出了丰富的脂肪酸甲酯化合物.

太湖是中国五大淡水湖之一, 位于 $31^{\circ}30'N$, $120^{\circ}30'E$. 太湖地区自然条件与自然资源优越, 工农业生产发达, 城镇密集, 城市化程度高, 一直是地理学、湖泊学的重要研究对象^[4]. 但以往在太湖沉积物和湖水的有机化学研究方面, 主要是进行一些 pH, TOC, TN, TP 及 Eh 指标的分析^[4-6]. 本文从生物标志化合物角度对东西太湖沉积物的有机地球化学特征进行了系统研究, 其中从表层沉积物的芳烃馏分中检出了丰富的脂肪酸甲酯化合物, 且具有类似饱和烃组分的分布型式, 对此系列化合物采用标准谱库检索和质谱解析相结合的方法进行鉴定. 最后, 对其在湖泊沉积环境方面的意义进行了讨论.

1 样品和实验

1.1 样品的采集

研究样品采自太湖, 时间为 1995 年 11 月. 其中东太湖钻孔位于东太湖水域中心, 水深 1.12m, 岩芯长 2.46m; 西太湖钻孔位于马迹山 SSE, 水深 2.26m, 岩芯长 3.96m. 实验所用蓝藻样品采自西太湖, 挺水植物、沉水植物等采自东太湖.

1.2 实验

样品采用冰冻保存, 实验前沉积物样品在室温下干燥并粉碎至小于 100 目; 植物样品于室

* 中国科学院湖沼专项资助项目.

收稿日期: 1997-01-20; 收到修改稿日期: 1997-06-10. 瞿文川, 男, 1966 年生, 硕士, 助理研究员.

温下凉干后粉碎至约 2mm 长. 用 $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{OH}(2:1, \text{V/V})$ 溶剂进行索氏抽提 72h. 用纯铜片进行脱硫. 去掉沥青质的抽提物用不同极性溶剂在 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 柱上进行分离, 其中用石油醚分离饱和烃, 用苯分离芳烃组分.

对饱和烃、芳烃组分用色谱-质谱联用仪(Hp5890 毛细管色谱-Hp5898A 四极杆质谱)进行分析. 实验条件: HP5 型毛细管柱(30m \times 0.25mm), 载气为 He, 程序升温 70 $^\circ\text{C}$ →300 $^\circ\text{C}$, 升温速率 4 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 离子源温度 250 $^\circ\text{C}$, 电离能为 70eV.

长链脂肪酸甲酯的鉴定根据其质谱图解析及标准图谱库检索确定.

2 结果和讨论

2.1 太湖沉积物脂肪酸甲酯的检出及质谱特征

对东、西太湖表层沉积物样品及一些植物样品(包括西太湖的蓝藻, 东太湖的挺水植物、沉水植物及浮游植物)的芳烃组分进行了测试. 在东、西太湖沉积物样品中检出了丰富的脂肪酸甲酯化合物. 由图 1 可见太湖沉积物中的脂肪酸甲酯化合物碳数分布范围较宽, 呈等间距分布的同一系列化合物. 现将标准图谱库检索和质谱图解析结果简述如下:

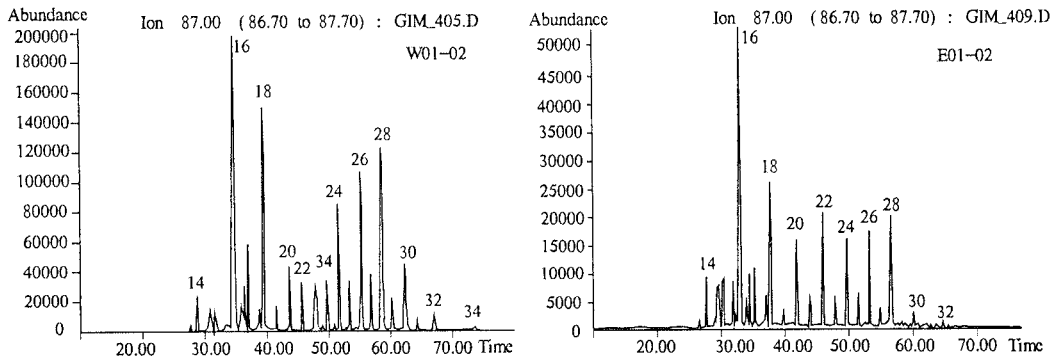


图 1 西太湖(W01-02)、东太湖(E01-02)表层沉积物芳烃馏分 M/Z 87 质谱图
Fig. 1 M/Z 87 mass chromatogram for aromatic hydrocarbon fraction of the surface sediment of the West Taihu Lake (W01-02) and the East Taihu Lake (E01-02)

2.1.1 标准谱库检索 现以从西太湖表层沉积物样品中检出的十六烷酸甲酯为例进行说明. 保留时间 $T = 34.87\text{min}$ 处的色谱峰其质谱图和标准图谱库中十六烷酸甲酯质谱图吻合, 匹配系数为 96% (图 2). 可以初步确认分析的一类化合物为长链脂肪酸甲酯化合物.

2.1.2 质谱解析 几个典型脂肪酸甲酯的质谱图解析结果分别为 C_{18} (十八烷酸甲酯), C_{22} (二十二烷酸甲酯), C_{26} (二十六烷酸甲酯), C_{30} (三十烷酸甲酯). 其质谱图均有 M/Z74, M/Z87, M/Z143 等质谱碎片. 另外还具较强的 M^+ (分子离子峰) 和 $\text{M}-43^+$ 碎片 (图 3).

下面对脂肪酸甲酯在质谱分析过程中的碎片裂解方式进行解析:

(1) 长链脂肪酸甲酯在进行 β 裂解时, γ 碳原子上的 H 原子转移到氧原子上, 即发生麦卡氏重排.

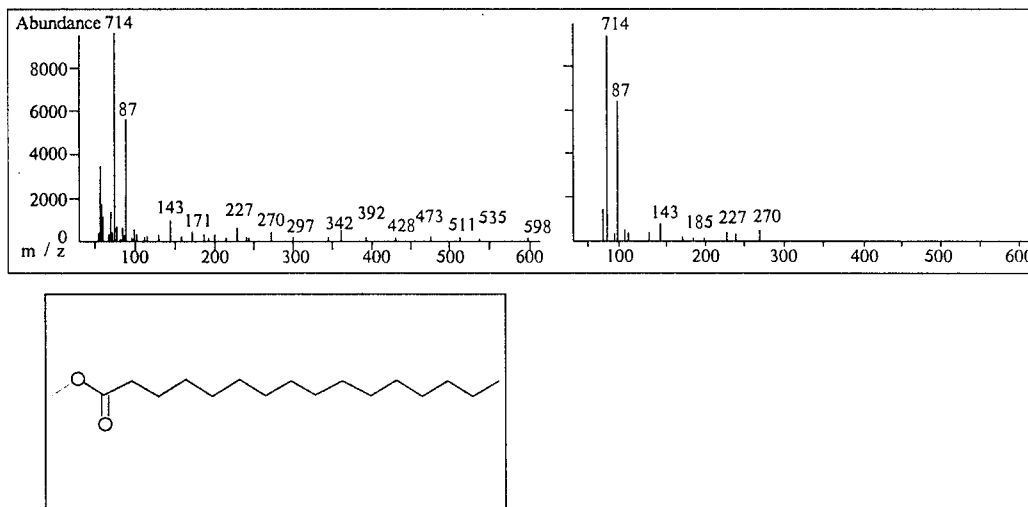
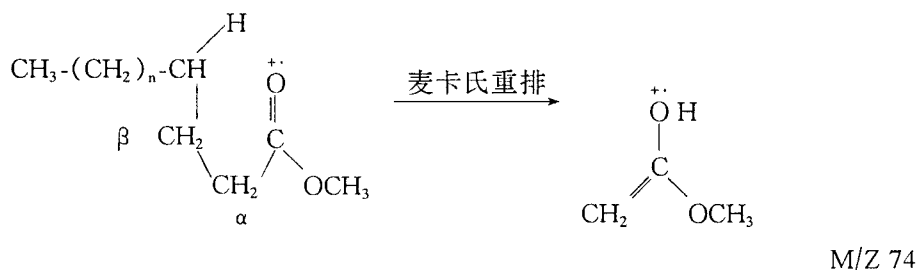
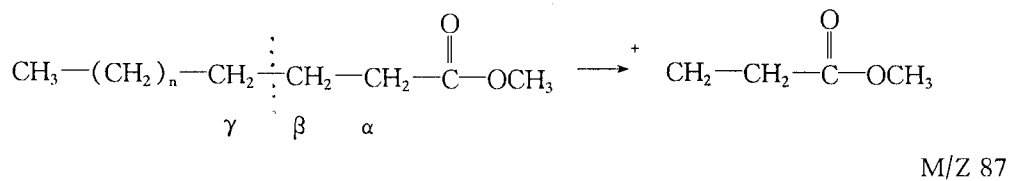


图 2 太湖沉积物中检出的十六烷酸甲酯化合物质谱图与十六烷酸甲酯标准质谱图

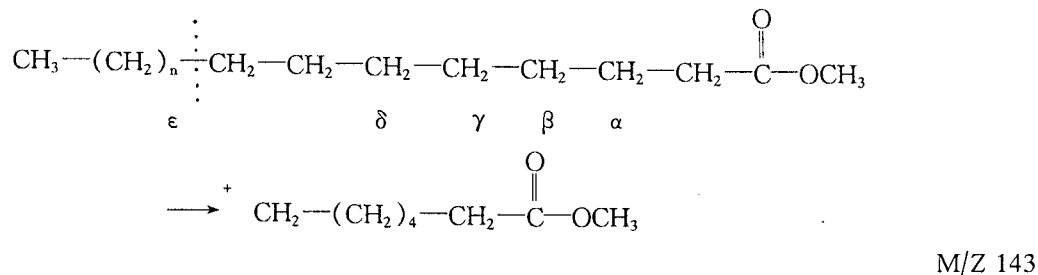
Fig.2 Comparison of the mass spectra of the Hexadecanoic acid, methyl ester of the sediment in the West Taihu Lake with its standard mass spectra



(2) 脂肪酸甲酯也可能发生 γ 裂解:



(3) ϵ 裂解:



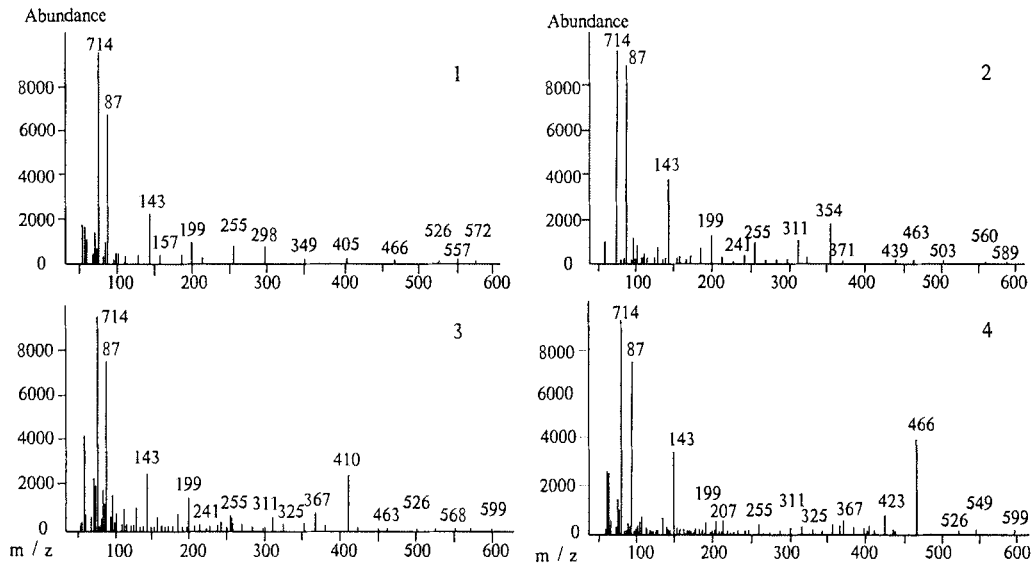


图3 几个典型脂肪酸甲酯的质谱图(1: C₁₈, 2: C₂₂, 3: C₂₆, 4: C₃₀)

Fig.3 Mass spectra of fatty acid methyl esters in studied samples (1: C₁₈, 2: C₂₂, 3: C₂₆, 4: C₃₀)

2.2 太湖沉积物中长链脂肪酸甲酯的地球化学意义

2.2.1 一般有机结果分析 对太湖表层沉积物的有机碳含量进行了测定,对其有机质进行了抽提,并对饱和烃、芳烃、非烃及沥青质进行了分离(表1)。实验表明太湖沉积物的表层有机碳含量适中,可溶有机质中饱和烃和芳烃含量均较低,而非烃和沥青质含量较高,有机质成熟度低。Pr/Ph 比值为 0.5-1.0,反映中等氧化还原环境。

表1 西太湖(W01-02)、东太湖(E01-02)表层沉积物的有机地球化学主要参数

Tab.1 Inorganic geochemical parameters of the surface sediment in West Taihu Lake (W01-02) and East Taihu Lake (E01-02)

样号	样品	TOC%	饱和烃 ¹⁾	芳烃 ¹⁾	非烃+沥青质 ¹⁾	姥鲛烷(Pr)/植烷(Ph)
W01-02	西太湖	0.66	25.4%	6.94%	67.7%	0.80
E01-02	东太湖	0.51	13.8%	8.21%	77.9%	0.59

1) 饱和烃、芳烃、非烃的沥青质占可溶有机质的百分比。

2.2.2 长链脂肪酸甲酯的地球化学意义 从太湖沉积物芳烃馏分的 M/Z87 质量色谱图可以看出其脂肪酸甲酯化合物有类似正构烷烃的分布型式,碳数分布范围为 C₁₄-C₃₄,主峰碳为 C₁₆,具有明显的偶碳优势。CPI 值为 2.97-3.88(图1、表2)。

沉积物中长链脂肪酸甲酯化合物的来源可能是直接来自于湖中生长的一些水生植物,或者是通过生物化学作用在一定的条件下形成。研究表明生物体中不存在纯粹的长链脂肪酸甲酯化合物^[7]。对现在太湖的主要水生植物,包括西太湖中的蓝藻和东太湖中的沉水、挺水和浮游植物进行了分析,均未检出长链脂肪甲酯化合物。因此,可以认为太湖沉积物中的长链脂肪

酸甲酯化合物是现代沉积早期生物地球化学作用的产物. 此类化合物的存在有其特定的化学环境, 在偏酸性的条件下其易发生酸性水解, 分解成长链脂肪酸和甲醇, 在碱性条件下则易水解成长链脂肪酸盐和甲醇^[8]. 实验表明芳烃馏分中脂肪酸甲酯化合物的相对丰度较高, 说明目前太湖沉积物或水体处于偏中性的环境. 以前研究显示太湖表层沉积物的 pH 变化于 6.90 - 8.09, 平均值 7.62^[4]. 因此, 长链脂肪酸甲酯化合物可能是研究湖泊沉积物酸碱度这一环境指标的重要的有机标记化合物.

表 2 西太湖(W01-02)、东太湖(E01-02)表层沉积物脂肪酸甲酯化合物主要参数

Tab.2 References of long chain fatty acid methy ester of the surface sediment in West Taihu Lake (W01-02) and East Taihu Lake (E01-02)

样号	样品	碳数分布	主峰碳	CPI ¹⁾
W01-02	西太湖	C ₁₄ -C ₃₄	C ₁₆	2.97
E01-02	东太湖	C ₁₄ -C ₃₂	C ₁₆	3.88

$$1) CPI = \frac{1}{2} \left(\frac{\sum \text{偶碳数脂肪酸甲酯 } C_{16}-C_{30}}{\sum \text{奇碳数脂肪酸甲酯 } C_{15}-C_{29}} + \frac{\sum \text{偶碳数脂肪酸甲酯 } C_{16}-C_{30}}{\sum \text{奇碳数脂肪酸甲酯 } C_{17}-C_{31}} \right)$$

致谢 本文在采样、实验过程中得到中科院南京地理与湖泊研究所夏威岚等同志和中科院兰州地质研究所崔明中、丁万仁等同志的大力帮助, 在此一并致谢.

参 考 文 献

- 1 Meyers P A, *et al.* Source, degradation and recycling of organic matter associated with sinking particles in Lake Michigan. *Org Geochem*, 1993, **20**:47 - 56
- 2 Katherine H F, *et al.* Evidence from carbon isotope measurements for diverse origins of sedimentary hydrocarbons. *Nature*, 1992, **343**:254
- 3 Cranll P A, Volman J K. Alkyl and steryl esters in a recent lacustrine sediment. *Chem Geol*, 1981, **32**:29 - 43
- 4 孙顺才, 黄漪平主编. 太湖. 北京: 海洋出版社, 1993
- 5 隋桂荣. 太湖表层沉积物中 OM, TN, TP 的现状与评价. *湖泊科学*, 1996, **8**(4):319 - 324
- 6 William Y B Chang, 许雪珉, 杨景荣等. 从沉积物特征谈太湖的演变. *湖泊科学*, 1994, **6**(3):217 - 226
- 7 徐雁前, 刘生梅, 段毅. 柴达木盆地第四系沉积物中长链脂肪酸乙酯化合物的检出和意义. *沉积学报*, 1994, **12**(3):99 - 105
- 8 徐寿昌. 有机化学, 北京: 高等教育出版社, 1982. 293 - 307

Identification and Significance of Long Chain Fatty Acid Methyl Ester in the Surface Sediment of Taihu Lake

QU Wenchuan¹ WANG Sumin¹ ZHANG Pingzhong² CHEN Jianfa² WU Ruijing¹

(1: Nanjing Institute of Geography & Limnology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008;

2: Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

Abstract

The aromatic hydrocarbon fraction of the surface sediment in the west and east part of Taihu Lake was analyzed by GC-MS. As a result, a series of long chain fatty acid methyl esters was first found. Distribution of the carbon number of fatty acid methyl esters in the samples was from C₁₄ to C₃₄ maximizing at C₁₆ with a strong even to odd carbon preference. Their mass spectrum characteristics are that base peaks were M/Z 74, 87 and characteristic ions were M/Z 143, 199, M⁺, M-43⁺. These ion existence was confirmed by fragmenting analyses of fatty acid methyl esters. The origin of the long chain fatty acid methyl esters in the sediment of Taihu Lake was also studied, which may be related to biochemical process. The result showed that the long chain fatty acid methyl esters was probably an important biological marker to study the acidity of the lake sediment.

Key Words Taihu Lake, fatty acid methyl esters, sediment, acidity

书讯:《中国湖泊志》出版

由中国科学院南京地理与湖泊研究所王苏民和窦鸿身研究员主编的《中国湖泊志》近日由科学出版社出版,全书 580 页。该书是在中国科学院基础研究领域特别支持项目“中国湖泊系统调查与分类系统”研究成果的基础上,广泛吸取以往湖泊科研成就而撰写出来的一部系统性、综合性专著。

全书共分为两篇。第一篇是中国湖泊总论,按学科的研究内容,分章论述了中国湖泊概况,湖泊成因,湖泊沉积,典型湖泊发育演化,湖泊水文、水动力与湖泊物理性质,湖水化学、污染与富营养化,湖泊水生生物与湖泊资源等。第二篇是中国湖泊分论,按照湖泊的地理分布特征,依次以东部平原、蒙新高原、云贵高原、青藏高原和东北平原与山区 5 个区域,以每个湖泊为单元进行扼要记述。最后在附录中列出了我国各省(区、市)面积为 1.0-10.0km² 的湖泊特征表。

《中国湖泊志》系统地展示了我国湖泊研究的最新成果,对推动我国湖泊学研究向更高层次发展具有重要的理论意义,同时对指导我国湖泊资源的开发利用与环境保护也具有较大的实用价值。

本书可供从事湖泊、地理、生态、水产、水利、环保和区域规划等专业的科研、工程技术人员、大专院校师生及有关生产、管理工作读者阅读和参考。

《中国湖泊志》全书定价 118 元,欲订购此书者,请与《湖泊科学》编辑部联系(地址:南京市北京东路 73 号,邮编 210008,联系人:李万春),邮购须另加 10% 邮资费。