

# 影响海洋中脂类化合物应用的相关因素研究进展

## Recent advances on the factors effecting on the implications of oceanic lipids

郑宇, 王江涛

(中国海洋大学 海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 山东 青岛 266100)

中图分类号: S917

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2009)08-0097-04

海洋生物标记物是海洋自生或陆源输入的天然有机化合物,如甾醇、脂肪酸、非芳香烃和多环芳烃等。这些标记物分子由于其化学稳定性和分子结构的多样性,常被用作研究海洋生物地球化学过程的指示物,因而称之为海洋生物标记物。在20世纪70年代,生物标记物就在海洋沉积环境中获得应用<sup>[1,2]</sup>。例如,东太平洋底部的烷烃是在冰川时期强季风带控制下掩埋入沉积物中,此地的气候波动可以由沉积物中高级植物正态烷烃的分布和丰度的变化所反映。

脂类是生物体内的一大类物质,具有酯的结构或可能成为酯,不溶于水而溶于乙醚、石油醚、氯仿等有机溶剂,包括脂肪、蜡、磷脂、糖脂、固醇等。脂类化合物是重要的海洋生物标记物。

脂类化合物可以提供丰富的信息,包括有机物质的来源,早期成岩过程中沉积物的特征和沉积过程中的古环境条件,对于研究海洋历史变迁和海洋地球化学过程有重要意义。但是由于海洋沉积物成岩过程复杂,脂类化合物的合成路径、环境因子等均会影响脂类化合物形态和浓度,从而影响其在示踪分析、环境重建等方面的应用。

### 1 生物体中存在方式

脂类化合物在生物体中存在于细胞膜上还是作为能量储存物质存在细胞内,影响到合理解释C37、C39烯酮的 $U_{37}^K$ 值与温度的相关性。

鞭毛藻分泌的长链C37、C39烯酮,其不饱和度的变化与海洋表层温度的变化有很好的相关性<sup>[3,4]</sup>,可以反映其生长的古海洋温度。营养盐浓度、细胞生长速率等对沉积物中两种物质的存在,没有明显影响<sup>[5~7]</sup>。

两种物质在生物体中不同的存在方式可能会影响它们不饱和度比值 $U_{37}^K$ 的变化。如果作为细胞膜脂类,就可以很好地解释 $U_{37}^K$ 与温度的相关性,因为

低温条件下,不饱和度增加可以降低脂类的沸点,从而提高细胞膜的流动性<sup>[8]</sup>,即生物适应性。

如果作为新陈代谢的储存脂类存在,与温度的关系就不能用生物适应性来解释。有可能是因为沸点、密度等原因导致的。考虑沸点的原因是因为在流动状态脂类更容易被分解代谢。考虑到密度的原因是因为浮游植物要有一定的浮力就必须依靠储存的脂类化合物<sup>[8]</sup>。

已有的实验证明C37烯酮是以能量储存物质的形式存在于鞭毛藻中的,在没有外界能量供应时,生物就要消耗这部分能量,影响到其最终埋藏在沉积物中的量;该藻中的烯酮不饱和度变化很小,不会影响对古环境温度的评价<sup>[9]</sup>。因此在解释实际问题时要考虑其作为能量物质的存在,要考虑密度、沸点等因素的影响。

### 2 生物合成方式

同位素示踪的方法广泛用于研究地球化学中生物标记物的起源<sup>[10,11]</sup>。不同生物合成途径对同位素分馏会产生不同影响,因此影响到对同位素示踪分析的应用。生物合成途径存在两种假设,一种是经典的甲羟戊酸途径<sup>[12]</sup>,一种是新兴的丙酮酸-磷酸甘油醛途径<sup>[13,14]</sup>,分别如图1和图2所示。Hays等<sup>[12]</sup>认为甲羟戊酸途径起作用,类异戊二烯经过此途径生成(图1a),其中,醋酸辅酶A由丙酮酸去羧基形成<sup>[15,16]</sup>,因此,类异戊二烯比起经过长链醋酸辅酶A

收稿日期:2008-06-25;修回日期:2008-09-29

基金项目:中国海洋大学绿卡教授计划项目;国家重点基础研究发展规划(973)项目(2001CB409703);国家高技术发展研究计划(863)项目(2006AA09Z176)

作者简介:郑宇(1983-),男,山东青岛人,研究方向:微藻脂类化合物组成,电话:13793234252,E-mail:121905428@qq.com;王江涛,通信作者,电话:0532-66782506,E-mail:jtwang@ouc.edu.cn

(图 1b)合成的脂肪酸就多富集 1.5‰<sup>13</sup>C。该途径中,醋酸辅酶 A 的羧基比甲基亏损<sup>13</sup>C。脂肪酸中,来自醋酸辅酶 A 的羧基与甲基的碳数比值是 1:1,在最终生成异戊烯焦磷酸的类异戊二烯中是 2:3。结果使生物体中和沉积物中经由该途径产生的类异戊二烯组分比脂肪酸多富集<sup>13</sup>C。

实验发现不仅在原核生物,而且在真核生物及高等植物中,都是丙酮酸/磷酸甘油途径在起作用,但经过该途径推断的结果与经典途径存在差异。经此途径生成的类异戊二烯富集<sup>13</sup>C 的原因是异戊烯

焦磷酸中 5 个碳原子只有 1 个是从羧基得到的,因此造成<sup>13</sup>C 的亏损<sup>[13,14,17]</sup>。但生物体中各部分如何影响异戊烯焦磷酸的同位素组成,异戊烯焦磷酸在生物体中不同的储存地点会产生什么影响,目前还无法确定,仍需要进一步研究。

针对上述两条合成途径,Stefan 等<sup>[18]</sup>对 13 种藻的脂类进行分析,发现以上两个合成途径都是可能存在的。这也意味着在用示踪方法解释生物标记物的来源时要考虑更多因素,解释起来更加复杂。

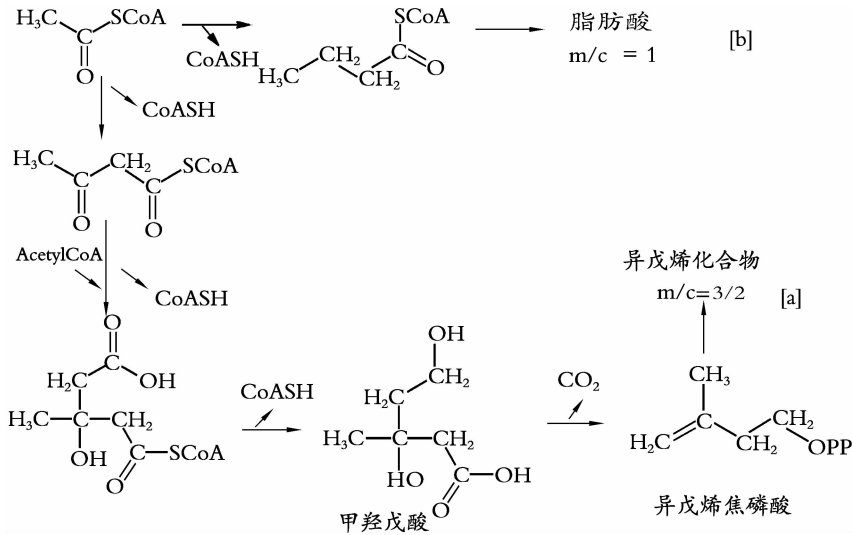


图 1 甲羟戊酸途径

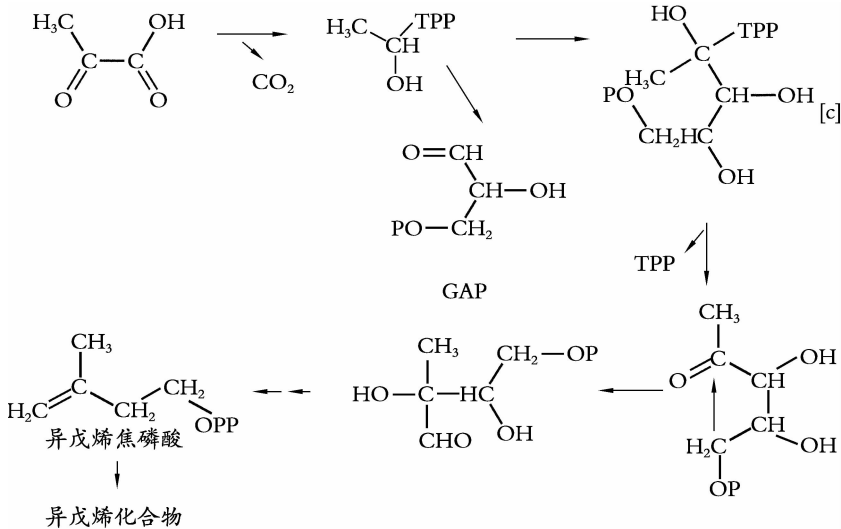


图 2 丙酮酸-磷酸甘油醛途径

### 3 氧化还原环境

有机物的降解过程在全球碳循环中起到非常重要的作用。根据碳循环可以研究有机物来源、模拟古生产环境,但不同的降解过程,对循环过程的认识是不同的。有机物降解都是在富氧或缺氧环境下,

依靠不同的氧化还原条件进行的。目前就氧气在有机物降解过程中的作用仍然存在争议<sup>[19~23]</sup>。其中一个主要的争论就是耗氧降解是不是比厌氧降解慢。Foree 等<sup>[24]</sup>和 Otsuki 等<sup>[25]</sup>的研究表明二者不存在差异。户外培养及实验室培养的数据也显示二者的速率是基本一致的<sup>[26,27]</sup>。但仍有一些研究表明

有机物的氧化降解要快于厌氧降解,并且有机物在氧化环境的暴露时间决定了有机物的保存程度<sup>[28~30]</sup>。

脂类化合物在不同的氧化还原环境下表现出不同的降解行为<sup>[31,32]</sup>。Kristensen 等<sup>[33]</sup>发现,不论富氧还是厌氧环境,从生物体渗出的及开始水解的溶解有机物,它们的降解速率是相似的。生物体的结构物质发生降解时,则是氧化环境下的速率更快,这部分主要是脂类化合物,细胞内起联结作用的脂类化合物在氧化环境下降解更快<sup>[34,35]</sup>;游离的脂类化合物在两种环境下降解速率是相似的<sup>[30]</sup>。Sun 等<sup>[36]</sup>的实验表明,藻类的脂肪酸在氧化环境下降解比厌氧环境要快。氧化环境下,细胞膜上的脂肪酸比胞内的降解要快。但膜上与胞内的脂肪酸在厌氧环境下降解速率相同。也证明了氧气对细胞内脂肪酸降解起到重要作用。

## 4 环境扰动

环境中的扰动过程对有机物的成岩作用有很大影响。不同的成岩作用过程,会影响到对古环境的评价。环境中的扰动过程主要包括生物扰动与物理扰动。生物扰动过程主要是底栖生物的灌溉、捕食、打洞等,是持续的生物扩散过程,扰动过程的频率和周期影响到有机物的降解<sup>[35]</sup>。物理扰动主要是飓风、风暴等,是偶然性发生的,此时,颗粒有机物及氧气都被深埋入沉积物中,改变了环境的氧化还原状态。物理混合会导致沉积物的侵蚀、转移及新生成有机物在深层厌氧沉积物中的埋藏,使得新生成的有机物在厌氧环境下降解。

已有的研究表明,脂类化合物的降解速率在富氧及存在很好的生物扰动条件下比缺氧环境快<sup>[37]</sup>。虽然氧气只渗透进沉积物几毫米<sup>[38]</sup>,但生物混合使降解过程完全暴露在氧气环境下,成为典型的氧化降解。

Hartnett 等<sup>[39]</sup>假设有有机物在沉积物中的保存是受氧气暴露时间控制的。氧气暴露时间可以定义为氧气在沉积过程中的渗透深度。较高的氧气暴露时间会导致较低的有机物保留度。Sun 等<sup>[40]</sup>的研究证明了这个假设,突然的物理扰动可以使有机物通过富氧环境快速进入底层的厌氧环境,从而降解速率减少,而在厌氧层大量保存。而生物扰动则使有机物在富氧和缺氧界面连续循环,延长了有机物质的氧气暴露时间,造成与氧反应的有机物快速降解。

## 5 结语

脂类化合物在生物地球化学中的应用,例如物质来源、同位素示踪和古环境评价等,受到各方面的限制。文中提到的生物合成方式及在生物体内的存在形式影响了脂类化合物在理论领域的应用,使我们对一些生物地球化学问题的解释更加复杂;而氧化还原环境及环境扰动直接影响到物质含量及存在形态,限制了其实际应用。但作为生物标记物,它的

理论和实践意义不容忽视。随着研究的深入,分析手段的完善,完全可以排除各种影响,使其更好地服务于地球化学研究。

### 参考文献:

- [1] Albaiges J, Albrecht P. Fingerprinting marine pollutant hydrocarbons by computerized gas chromatography-mass spectrometry [J]. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, 1979, 6: 171-190.
- [2] Albaiges J, Algaba J, Grimalt J. Extractable and bound neutral lipids in some lacustrine sediments [J]. **Organic Geochemistry**, 1984, 6: 223-236.
- [3] Brassell S C, Eglinton G, Marlowe I T, et al. Molecular stratigraphy: A new tool for climatic assessment [J]. **Nature**, 1986, 320: 129-133.
- [4] Prahll F G, Muehlhausen L A, Zahnle D L. Further evaluation of long-chain alkenones as indicators of paleoceanographic conditions [J]. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 1988, 52: 2 303-2 310.
- [5] Conte M H, Thompson A, Eglinton G, et al. Lipid biomarker diversity in the coccolithophorid *Emiliana huxleyi* (Prymnesiophyceae) and the related species *Gephyrocapsa oceanica* [J]. **Journal of Phycology**, 1995, 31: 272-282.
- [6] Epstein B L, Hondt S, Quinn J G, et al. An effect of dissolved nutrient concentrations on alkenone-based temperature estimates [J]. **Paleoceanography**, 1998, 13: 122-126.
- [7] Popp B N, Kenig F, Wakeham S G, et al. Does growth rate affect ketone unsaturation and intracellular carbon isotopic variability in *Emiliana huxleyi* [J]. **Paleoceanography**, 1998, 13: 35-41.
- [8] Hazel J R. Homeoviscous adaptation in animal cell membranes [A]. Aloia R C, Curtain C C, Gordon L M, et al. Physiological Regulation of Membrane Fluidity [C]. New York: Alan R Liss, 1988. 149-188.
- [9] Epstein B L, Hondt S D, Hargaves P E. The possible metabolitic role of C37 alkenones in *Emiliana huxleyi* [J]. **Organic Geochemistry**, 2001, 32: 867-875.
- [10] Freeman K H, Hayes J M, Trendel J M, et al. Evidence from GC-MS carbon-isotopic measurements for multiple origins of sedimentary hydrocarbons [J]. **Nature**, 1990, 353: 254-256.
- [11] Kohen M E L, Schouter S, Sinninghe Satmste I S, et al. Recognition of palaeobiochemicals by a combined molecular sulfur and isotope geochemical approach [J]. **Science**, 1992, 256: 358-362.
- [12] Hayes J M. Factors controlling the <sup>13</sup>C contents of sedimentary organic compounds: Principles and evidence [J]. **Mar Geol**, 1993, 113: 111-125.
- [13] Rohmer M, Knani M, Simonin P, et al. Isoprenoid biosynthesis in bacteria: A novel pathway for the early steps leading to isopentyl diphosphate [J]. **Biochem**, 1993, 295: 517-524.
- [14] Rohmer M, Seemann M, Horbach S, et al. Glyceraldehyde 3-phosphate and pyruvate as precursors of iso-

- preenic units in an alternative nonmevalonate pathway for terpenoid biosynthesis [J]. **Amer Chem Soc**, 1996, 118; 2 564-2 566.
- [15] Deniro M J, Epstein S. Mechanism of carbon isotope fractionation associated with lipid synthesis [J]. **Science**, 1977, 197; 261-263.
- [16] Monson K D, Brand W A, Hayes J M. Isotope-ratio-monotoring gas chromatography: Methods for isotopic calibration [J]. **Organic Geochem**, 1994, 21; 573-584.
- [17] Licherthaler H K, Schwender J, Disch A, *et al*. Biosyntheses of isoprenoids in higher plants chloroplasts proceeds via a mevalonate pathway [J]. **FEBS Len**, 1997, 400; 271-274.
- [18] Stefan S, Wim C M, Klein B, *et al*. Biosynthetic effects on the stable carbon isotopic compositions of algal lipids: Implications for deciphering the carbon isotopic biomarker record [J]. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 1998, 62; 1 397-1 406.
- [19] Emerson S. Organic carbon preservation in marine sediment [A]. Simdquist E T, Broecker W S. The Carbon Cycle and Atmospheric CO<sub>2</sub>: Natural Variation from Archean to Present [C]. Washington DC: Am Geophys Union, 1985. 78-87.
- [20] Lee C. Control on organic carbon preservation: the use of stratified water bodies to compare intrinsic rates of decomposition in oxic and anoxic systems [J]. **Geochim Cosmochim Acta**, 1992, 56; 3323-3335.
- [21] Canfield D E. Factors influencing organic carbon preservation in marine sediments [J]. **Chem Geol**, 1994, 114; 315-329.
- [22] Harvey H R, Tuttle J H, Bell J T. Kinetics of phytoplankton decay during simulated sedimentation: Changes in biochemical composition and microbial activity under oxic and anoxic conditions [J]. **Geochim Cosmochim Acta**, 1995, 59; 3367-3377.
- [23] Sun M Y, Aller R C, Lee C, *et al*. Effects of oxygen and redox oscillation on degradation of cell-associated lipids in surficial marine sediments [J]. **Geochim Cosmochim Acta**, 2002, 66; 2003-2012.
- [24] Foree E G, McCarty P L. Anaerobic decomposition of algae [J]. **Environ Sci Technol**, 1970, 4; 842-849.
- [25] Otsuki A, Hanya T. Production of dissolved organic matter from dead green algal cells: Aerobic microbial decomposition [J]. **Oceanography**, 1972, 17; 248-264.
- [26] Henrichs S M, Reeburgh W S. Anaerobic mineralization of marine sediment organic matter: Rates and role of anaerobic processes in the oceanic carbon economy [J]. **Geomicrobial Journal**, 1987, 5; 191-237.
- [27] Hansen L S, Blackburn T H. Aerobic and anaerobic mineralization of organic material in marine sediment microcosms [J]. **Mar Ecol Prog Ser**, 1991, 75; 283-291.
- [28] Emerson S, Hedges J I. Processes controlling the organic carbon content of open ocean sediments [J]. **Paleoceanography**, 1988, 3; 621-634.
- [29] Harvey H R, Tuttle J H, Bell J T. Kinetics of phytoplankton decay during simulated sedimentation: Changes in biochemical composition and microbial activity under oxic and anoxic conditions [J]. **Geochim Cosmochim Acta**, 1995, 59; 3 367-3 377.
- [30] Sun M Y, Wakeham S G, Lee C. Rate and mechanism of fatty acid degradation in oxic and anoxic coastal marine sediment of Long Island Sound, New York, USA [J]. **Geochim Cosmochim Acta**, 1997, 61; 341-355.
- [31] Sun M Y, Wakeham S G. Molecular evidence for degradation and preservation of organic matter in the anoxic Black Sea Basin [J]. **Geochim Cosmochim Acta**, 1994, 58; 3 395-3 406.
- [32] Canuel E A, Martens C S. Reactivity of recently deposited organic matter. degradation of lipid compounds near the sediment-water interface [J]. **Geochim Cosmochim Acta**, 1996, 60; 1 793-1 806.
- [33] Kristensen E, Ahmed S I, Devo A H. Aerobic and anaerobic decomposition of organic matter in marine sediment: which is fastest [J]. **Limnol Oceanogr**, 1995, 40; 10-30.
- [34] Harvey H R, Macko S A. Kinetics of phytoplankton decay during simulated sedimentation: changes in lipids under oxic and anoxic conditions [J]. **Org Geochem**, 1997, 27; 129-140.
- [35] Sun M Y, Aller R C, Lee C, *et al*. Effects of oxygen and redox oscillation on degradation of cell-associated lipids in surficial marine sediments [J]. **Geochim Cosmochim Acta**, 2002, 6; 2 003-2 012.
- [36] Ding H B, Sun M Y. Biochemical degradation of algal fatty acids in oxic and anoxic sediment-seawater interface systems: effects of structural association and relative roles of aerobic and anaerobic bacteria [J]. **Marine Chemistry**, 2005, 93; 1-19.
- [37] Sun M Y, Wakeham S G. Diagenesis of planktonic fatty acids and sterols in Long Island Sound sediments: influences of a phytoplankton bloom and bottom water oxygen content [J]. **Mar Res**, 1999, 57; 357-385.
- [38] Aller R C. The sedimentary Mn cycle in Long Island Sound: Its role as intermediate oxidant and the influence of bioturbation, O<sub>2</sub>, and Core flux on diagenetic reaction balances [J]. **Mar Res**, 1994, 52; 259-295.
- [39] Hartnett H E, Keil R G, Hedges J I, *et al*. Influence of oxygen exposure time on organic carbon preservation in continental margin sediments [J]. **Nature**, 1998, 391; 572-574.
- [40] Sun M Y, Cai W J, Samantha B J. Degradation of algal lipids in microcosm sediments with different mixing regimes [J]. **Organic Geochemistry**, 2002, 33; 445-459.