



# 海藻的聚酚化合物与腐植质

纪明侯

(中国科学院海洋研究所)

近海水域中, 溶解有机物 (DOM) 一方面受河流排下的陆源有机物的影响; 另一方面也受到潮间带大量生长的海藻, 特别是大型褐藻分泌的水溶性胞外产物的影响。海藻的胞外分泌量有时多达其总生产量的 37%<sup>[6]</sup>。如果将活的、死的和腐烂分解的海藻都考虑进去, 则进入海水中的 DOM 总量可超过海藻总生产量的 70%<sup>[5, 7]</sup>。

褐藻的胞外分泌物大部分以碳水化合物、含氮化合物和聚酚化合物为主。据 Sieburth 等<sup>[7]</sup>估计, 墨角藻藻床的聚酚生产量为 1 克/天/米<sup>2</sup>, 它们是沿岸海水中总黄色物质 (gelbstoff) 的重要组分。

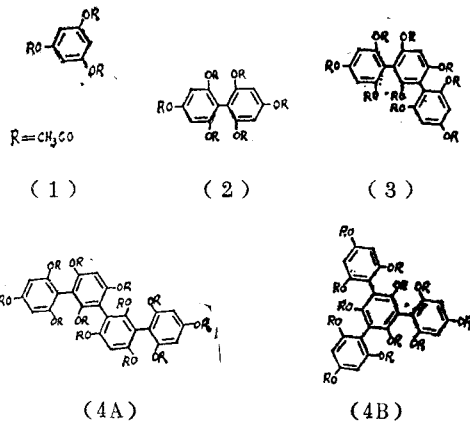
## 1. 海藻聚酚化合物

在海带目、墨角藻目和水云目等褐藻的许多细胞中, 有一种呈强光学折射的胞囊。1892 年, Crato<sup>[2]</sup> 称为藻胞 (physodes), 也有人称为 "fucosan vesicles"。这些藻胞对高渗溶液不稳定, 易胀破。在电镜下可看到藻胞是被膜包起来的。其内容为 "fucosan" (或 phaeophycean tannins, 褐藻单宁), 呈酸性, 可用钨酸 (OsO<sub>4</sub>) 染色, 与香草醛和盐酸反应可染为红色。在活细胞中它能向细胞壁移动, 通过细胞壁将其内容物分泌到体外, 或细胞间空间。Crato 曾指出, 藻胞内容为间苯三酚或其衍生物。其后, 许多学者在不同种褐藻中也发现过, 但认为是碱降解产物。有的褐藻如囊叶藻 (*Cystoseira*), 其间苯三酚含量可达总酚的几乎 50%, 即干藻重的 1—2%。分泌的酚类物质具有强的抗菌性能, 并对其它藻类、附着生物和浮游幼虫有毒性。马尾藻类 *Sargassum natans* 和 *S. fluitans*, 在

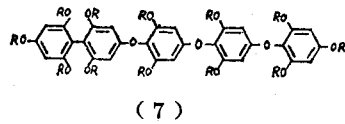
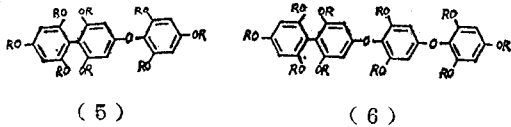
生长时期, 其分枝尖部没有附着生物, 表明具有抗生活性; 尖部提取液具涩味, 带有单宁所特有的性质。这些分泌到海水中类似单宁的酚类物质在有氧条件下, 与氨基酸、肽类、糖类等进行进一步反应、聚合, 形成具有高化学活性的腐植质<sup>[7]</sup>。

褐藻酚类化合物一般用 80% 乙醇提取, 经蒸发浓缩, 可得到粗制品。由于这些酚类化合物很不稳定, 要研究其化学结构, 必须先经甲基化或乙酰化将酚羟基保护后才能处理和分离。从墨角藻乙醇提取物的乙酰化酚类化合物中, 用薄层析法分离得到 14 种乙酰化物。对它们以质谱仪进行了研究。

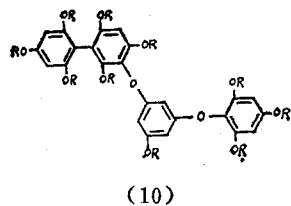
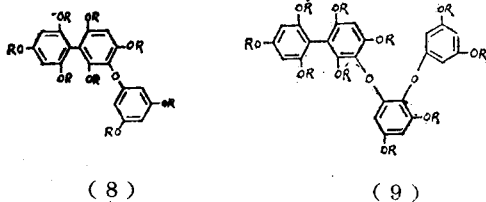
(1) 第一类为 fucols。其中除间苯三酚 (1) 外, 还检出间苯三酚的联苯衍生物 (2)、三联苯 (3) 和四联苯衍生物 (4A, 4B)。



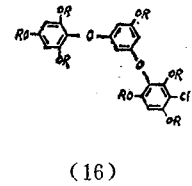
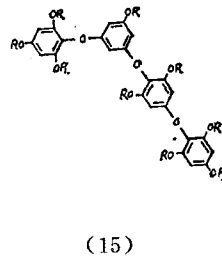
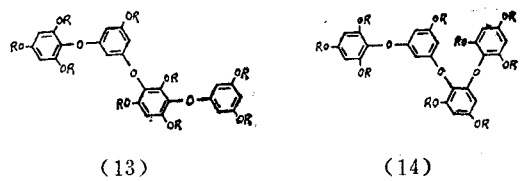
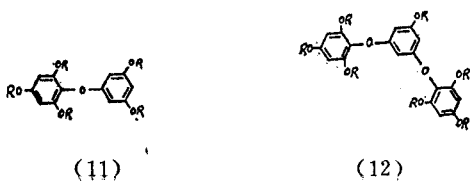
(2) 第二类为 fucophloroethols。即在间苯三酚的多苯环之间, 有一定量氧构成的醚桥。如, 3 个间苯三酚 + 1 个醚桥 (5)、4 个间苯三酚 + 2 个醚桥 (6)、5 个间苯三酚 + 3 个醚桥 (7) 等。



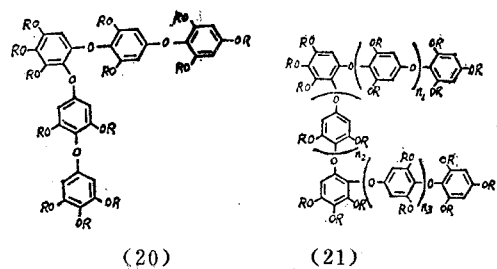
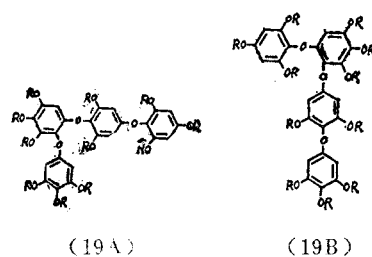
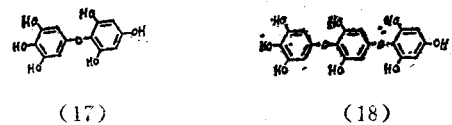
Ragan 等, 从加拿大产墨角藻也证实了 (2) 和 (5) 化合物的存在。从囊叶藻 *Cystoseira baccata* 和海带属的 *Laminaria ochroleuca*, 分离出多种 3—4 个间苯三酚通过醚桥联接起来的带分枝的 fucophlorethols (8), fucodiphlorethol (9, 10) 等。



(3) 第三类为 phlorethols。从囊叶藻 *C. tamariscifolia* 检出含 2 个苯环, 并由 1 个醚桥相联接的化合物, 称为 diphlorethol pentaacetate (11), 后来在网地藻和 *L. ochroleuca* 中也发现。还检出了 triphlorethol-c-acetate (12), 伴随着一系列带 4 个苯环的 oligophenyl ethers (13—15)。从 *L. ochroleuca* 还首次发现每 3 个苯环带有 1 个氯原子的 triphlorethol acetate (16)。

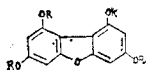


(4) 第四类为 fuhalols。系由 2—5 个或更多的间苯三酚以醚桥联接起来的, 并带邻醚桥分枝的化合物, 与 phlorethol 的不同之处在于含有更多的羟基。至今, fuhalols 只在墨角藻目特别是囊叶藻科褐藻如长角藻 (*Holidrys siliquosa*) 和双叉藻 *Bifurcaria rotunda* 中测出。Glombitza 等, 从长角藻的 80% 乙醇提取物中分离出多种 fuhalols。用  $^{13}\text{C}$ -NMR 以及全合成法已确定结构的有: bifufhalol (17) 和 trifufhalol (18)。tetrafufhalol 有两个异构体 (19A, B)。另外还确定

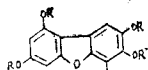


了 pentafuhalol acetate (20) 和 heptafuhalol acetate (21)。后者的  $n_1, n_2, n_3$  的和等于 3。

上述各种酚类化合物, 其中分子量较高的具有单宁性质, 也称为 phlorotannins (间苯三酚单宁类)。这些化合物一般不易水解。Glombitza 等, 用稀碱分解长角藻的含羟基的 fuhalols, 对分离出的降解产物用质谱法和  $^1\text{H-NMR}$  成功地进行了鉴定。除间苯三酚外, 还检出多种氧芴 (dibenzofuranes) 的乙酰化衍生物 (22, 23) 等。



(22)



(23)

## 2. 海藻腐植质的化学表征

1964年, Craigie 等<sup>[1]</sup>观察到生长的墨角藻能分泌黄色物质于海水中, 并有紫外光吸收。他们从 4kg 新鲜墨角藻的培养液中以活性炭-Celite 柱吸附, 然后以 50% 乙醇洗脱, 得到红褐色玻璃状物, 元素分析为: C 48.4%, H 4.5%, N 0.5%, 不含卤、硫化磷。该物溶于水及甲醇, 不溶于苯、乙醇、乙醚和乙酸乙酯。经对各类海藻试验, 唯有含藻胞的褐藻能分泌出这种黄色物质。褐藻培养时的盐度变化对黄色物质的释放影响不大, 但温度变化 (如 13—20°C) 则增加释放量。所释放出的黄色物质的紫外吸收曲线彼此相类似, 都在 200nm 处

有吸收高峰。在红外光谱线  $3400\text{cm}^{-1}$  处有强吸收, 表明有羟基; 在  $1615$  和  $1370\text{cm}^{-1}$  处的吸收表明, 有  $\text{COO}^-$  存在, 未能确定有芳核。用香草醛 (vanillin)-盐酸和 Ehrlich's 试剂试验为正反应, 表明有间苯三酚。分离出的物质经碱分解和层析证明, 是间苯三酚和某些未确定的发荧光物质, 属于黄酮醇 (flavonols) 或儿茶酸 (catechin) 型单宁。Rashid 等<sup>[6]</sup>对于底栖褐藻掌状海带和墨角藻的分泌物及分解物, 用处理腐植质的方法, 得到腐植酸 (HA) 和富里酸 (FA) 两部分, 对所含官能团、元素成分、分子量和光谱性质进行了分析, 同时与河水中腐植质的化学性质作了比较, 结果如表 1 和表 2。

表 1 所示, 官能团中总酸度以 FA 中较大, 而河水 FA 中为最大。酚羟基含量在试验样品中都较小 ( $0-1.0\text{m}\cdot\text{eq/g}$ )。这是海洋环境来源的腐植质的特点。海藻样品中不含木质素, 故酚羟基含量较低, 陆源腐植质由于木质素含量多, 因此, 分解产物中酚羟基含量也高。在所有样品 (除海带 HA 外) 的 FA 中, 羰基都较高。这是由于在缺氧条件下, 有机物转变生成的醇被氧化成羰基 (醛、酮类) 而积累的结果; 但在通气条件下, 所生成的羰基会进一步被氧化成羧基。表 2 表明, 在元素组分上, 两种海藻的 HA C 含量比 FA 者较高, 但比海底沉积物和土壤者要低得多。HA 的 O 比 FA 者低, 但比沉积物和土壤者高。HA 的 N 比 FA 者多,

表 1 海藻 (HA) 和 (FA) 的含氧官能团  
( $\text{m}\cdot\text{eq/g}$ 干品)

样 品	分级产物	总酸度	羧基	羟 基			羰基
				酚	醇	总的	
墨 角 藻	HA	5.6	4.6	1.0	1.2	2.2	4.9
	FA	8.5	8.0	0.5	0.8	1.3	4.6
海 带	HA	4.0	4.0	0.0	1.6	1.6	2.7
	FA	6.6	5.9	0.7	0.8	1.5	4.0
	渗出液	5.6	5.6	0.0	1.3	1.3	9.3
河 水	FA	9.8	9.2	0.6	未测	—	8.9

表2 海藻HA和FA的元素组成与E<sub>4</sub>/E<sub>6</sub>比值

样品	分级产物	% (对无水物计)					E <sub>4</sub> /E <sub>6</sub> 比值 <sup>1)</sup>
		灰分	C	H	N	O	
墨角藻	HA	0.9	50.39	4.65	5.60	39.36	5.97
	FA	5.5	45.28	3.48	2.37	48.87	9.04
海带	HA	1.7	50.77	4.95	6.25	38.03	5.26
	FA	3.7	45.34	4.56	2.55	47.61	8.86
	渗出液	3.0	42.53	3.44	1.10	52.93	12.09
河水	FA	5.2	39.44	3.87	1.02	55.67	9.04
海底沉积物	HA, FA						3.71—5.81

1) E<sub>4</sub>/E<sub>6</sub>比值是在465和665m<sup>μ</sup>时的光密度之比。

表3 海藻及其他来源HA和FA的分子量分布(%)

sephadex 分级	分子量范围	掌状海带 <sup>1)</sup>		墨角藻 <sup>2)</sup>		红树	淡水
		HA	FA	HA	FA	HA	FA
I	<700	22.7	15.6	23.5	18.5	86.4	17.4
II	700—1500	1.5	5.4	7.3	6.2	13.6	20.5
III	1500—5000	8.4	11.9	5.2	8.3	—	62.1
IV	5000—10000	8.4	67.1	29.5	67.0	—	—
V	>10000	59.0	—	34.5	—	—	—

1), 2) 海藻采集后, 放5个月使其腐败分解, 从渣滓中分离出HA和FA部分, 并提纯。

也比沉积物和土壤者稍高。E<sub>4</sub>/E<sub>6</sub>比值用以表示芳核的腐植化度或聚合度的指标, 两者成反比; 其比值降低说明腐植化度或聚合度增大。海带HA比墨角藻者的腐植化度为高。沉积物中腐植质的聚合度比海藻者较高。Prakash等<sup>[4]</sup>, 对海带, 墨角藻, 红树和淡水分离的HA, FA用sephadex凝胶柱过滤, 研究了其分子量的分布, 如表3所示。

表3表明, 海藻的HA分子量多集中在>5000和<700的范围, FA的多在5000—10000范围。红树的HA多数<700, 淡水FA在1500—5000范围。Khailov等<sup>[3]</sup>报道海藻分泌物的分子量为200—5000范围。

### 3. 海藻聚酚化合物的络合性质

正常生长的褐藻向海水中分泌出聚酚化合物。Хайлов<sup>[8]</sup>曾观察到, 泡叶藻(*Ascomphyllum nodosum*)、齿绿墨角藻(*Fucus*

*serratus*)等多种海藻分泌出的黄色有机物质能与海水中的Cu<sup>2+</sup>生成络合物。Ragan等<sup>[7]</sup>, 从泡叶藻和墨角藻(*F. vesiculosus*)提取出的高分子量聚间苯三酚(主要是由苯键和醚键联接起来的间苯三酚)与自然分泌出来的相似。在弱酸溶液中可与Sr<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Be<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>等相络合。长角藻(*Halidrys siliquosa*)和双叉藻(*Bifurcata bifurcata*)等褐藻的聚酚化合物, 在链的末端或分枝点上的间苯三酚单位可能还具有游离的连位-三醇基, 这些酚羟基能络合重金属(间苯三酚无络合作用)。他们根据络合公式( $M_n^{2+} + AM_n^+ \rightleftharpoons AM_n^+ + M_n^{2+}$ , A为聚酚物), 试验了泡叶藻、墨角藻的聚酚物和焦性没食子酸对各种金属离子的络合作用(以M<sub>n</sub><sup>2+</sup>为对照), 并计算了表观选择系数(k):

$$k = \frac{[AM_{II}^+][M_I^{2+}]}{[AM_I^+][M_{II}^{2+}]}$$

k 值 ( $M_I^{2+} = M_{II}^{2+}$ ) 如表 4 所示。

表 4 海藻聚酚物和焦性没食子酸对金属离子络合的表现选择系数 ( $k$ ) ( $M_I^{2+} = M_{II}^{2+}$ )

M <sup>2+</sup>	泡叶藻	墨角藻	焦性没食子酸
Sr	0.719	0.346	0.038
Mg	0.750	0.469	0.308
Ca	0.812	0.617	0.115
Be	8.97	0.148	2.23
Mn	1.00	1.00	1.00
Cd	1.66	2.67	2.77
Co	3.94	3.56	4.50
Zn	2.88	5.50	23.80
Ni	6.06	6.41	6.08
Pb	66.1	81.3	254.0
Cu	173.0	106.0	304.0

泡叶藻和墨角藻的聚酚物对大多数金属离子的络合能力, 都大致相似, 但对  $B_2^{2+}$  的 k 有明显的差异。可以设想, 它们在结构上是有差异的。虽然从这些结果不能推断聚酚物在活海藻的“藻胞”中和海水中的络合状态, 但至少表明它们是主要的天然络合剂, 特别对  $Cu^{2+}$  和  $Pb^{2+}$ 。另外, 海藻 HA 和 FA 中羧基的相对高含量, 能使某些有毒重金属离子络合去毒, 从而有利于生物的生长; 还能提高腐植质在电解质存在下抵制聚集的能力, 从而延长它们在水柱中的停留时间。羧基的角色虽还不清楚, 但它进一步被氧化或腐植化后可以生成和增加羧基的量。由于它们对重金属离子的强络合作用, 能延长  $PO_4^{3-}$  在水中的停留时间, 因而有利于生物的生长。Gran (1931) 认为, 沿岸水的高生产力是由陆地排水带入的富铁腐植质所致。低分子量 (<700) 腐植质, 因活性官能团较多, 比较高分子量部分多结合 2—6 倍的金属离子。

## 参 考 文 献

- [1] Craigie, J. S. and J. McLachlan, 1964. *Can. J. Bot.* 42: 23—33.
- [2] Crato, E., 1892. *Ber. Deutsch. Botan. Ges.* 10: 295—302.
- [3] Khailov, K. M. and Z. P. Burlakova, 1969. *Lim. Oceanogr.* 14: 521—527.
- [4] Prakash, A., M. A. Rashid, A. Jensen and D. V. S. Rao, 1973. *Ibid.* 18: 516—524.
- [5] Ragan, M. A., O. Smidsrd and B. Larsen, 1979. *Mar. Chem.* 7: 265—271.
- [6] Rashid, M. A. and A. Prakash, 1972. *J. Fish. Res. Board Can.* 29: 55—60.
- [7] Sieburth, J. M. and A. Jensen, 1969. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* 3: 275—289.
- [8] Хайлов, К. М., 1964. *ДАН СССР*, 155: 237—239.

## “科学一号”调查船 取得良好地震记录



中国科学院海洋研究所地球物理为主的综合调查船“科学一号”, 在去年工作的基础上, 于今年第一季度又对船上的全套地震系统进行了海上实验, 围绕科研课题进行了系统的剖面测量, 取得了较好的实验结果和地震记录。

该船配备了较为先进的全套地震测量系统, 主要有 48 道漂浮电缆与外围设备 DFS-5 记录系统、声呐浮标与采集系统及卫星导航系统等。经过前段海上实验, 在大约 300 公里的测线上都取得了较好的地震剖面。结果表明, 该船的全套仪器设备的系统工程设计是合理可行的, 从所取得的反射和折射地震记录上 (回放后), 都基本达到了预期的目的。目前, “科学一号”正乘胜前进, 在广阔的海洋里进行比较系统的地震剖面测量 (同步进行地磁测量)。

在整个实验工作中得到了有关生产单位的大力协助和支持。

(杨治家)