

海洋腐植质中碳水化合物组成的研究*

韩丽君 曹文达

(中国科学院海洋研究所, 青岛 266071)

摘要 对海水腐植质和海洋沉积物腐植质中的碳水化合物组成及含量进行了分析测定, 并与陆源腐植质进行了对比实验。结果表明, 在海水腐植质和海洋沉积物腐植质的富里酸 (FA) 和乙醇可溶有机物 (ES) 的酸水解液中单糖种类和含量多于、高于腐植酸 (HA)。总糖含量测定结果与单糖相似。陆源腐植质的碳水化合物含量明显低于海洋来源的腐植质。

在海洋腐植质中, 碳水化合物含量虽然很低, 但由于其具有多个含氧官能团 ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{C}=\text{O}$), 故对腐植质本身的分子结构以及腐植质与其它有机、无机组分的结合、络合等起重要作用。海洋腐植质中有关碳水化合物组成的研究工作国内尚未见报道, 国外研究也甚少。作者对海洋腐植质和海洋沉积物腐植质分别进行了总糖和单糖的测定, 对各分级产物中糖类组成和含量变化进行了探讨, 并与陆源腐植质进行了比较研究。

一、材料与方 法

1. 海水腐植质样品

海水腐植质系用国产 GDX-102 吸附树脂从青岛近岸海水中吸附、洗脱、分级为海水腐植酸 (HA)、富里酸 (FA) 和乙醇可溶有机物 (ES)。各级分分别经过纯化, 减压浓缩和冰冻干燥而获得^[1]。

2. 海洋沉积物腐植质样品

海洋沉积物腐植质系用底泥采样器于胶州湾中部采集表层底泥, 烘干磨细后用 0.1 mol/L $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 和 0.1 mol/L NaOH 混合液萃取, 并对萃取液进行分级和纯化获得^[3]。

3. 吉林草炭 HA 样品

纯的草炭腐植酸由吉林省舒兰县草炭提取、分离和纯化而获得。

4. 巩县风化煤 FA 样品

风化煤富里酸由河南省巩县腐植酸厂提供, 样品经过重新溶解, 提纯获得。

5. 山西风化煤 FA 样品

风化煤富里酸是将中国科学院山西煤炭化学研究所提供的样品重新溶解, 提纯而得。

6. 总糖的测定

精确称取 50 mg 的腐植质样品, 装入水解管中, 加入 7 ml 0.5 mol/L H_2SO_4 , 振荡后封

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第 1698 号。
收稿日期: 1989 年 1 月 3 日。

管,置于沸水浴上加热水解 8—10h。水解液过滤后,用蒸馏水洗涤滤纸并定容,以 Dubois 等法测定^[4],即加入 0.4ml 80% 苯酚溶液和 5ml 浓 H_2SO_4 溶液,显色 20min 后,用 751G 型分光光度计于 485nm 进行比色测定。以葡萄糖作标准曲线,求出总糖含量。

7. 单糖的测定

(1) 样品的前处理 样品的水解方法与测定总糖的操作相同,水解液在 65°C 时用 $BaCO_3$ 中和至 pH 为 6,再经过滤,洗涤,合并滤液和洗涤液,经阳离子交换柱脱盐,流出液盛具塞梨形瓶中,用 7mol/L NH_4OH 中和至中性,减压浓缩至干,在盛有 P_2O_5 的真空干燥器中放置过夜。

(2) HA 单糖的糖脎乙酰化衍生物的制备 将干燥并放置过夜的样品放入具塞试管中,加入 25mg 盐酸羟胺和 25mg 肌醇乙酰酯,注入 0.5ml 吡啶,在 90°C 水浴中加热 30min,取出冷却至室温,然后加入 0.3ml 乙酸酐,继续在 90°C 水浴中加热 30min,冷却至室温后待用^[2]。

(3) 气相色谱测定 用东德产 GDFH 18.3 型气相色谱仪、氢火焰离子化检测。担体使用 Chromosorb W. AW DMCS(80—100 目);固定液为 4% ECNSS-M。载体为 N_2 ,流速为 30ml/min;氢气流速为 25ml/min;空气流速为 200ml/min。柱温为 190°C,检测器温度为 250°C,汽化室温度为 280°C。

二、结果与讨论

1. 海洋腐植质中的总糖

海水和海洋沉积物中腐植质的总糖含量列于表 1。

表 1 各种腐植质的总糖含量

Tab. 1 The contents of total sugar in various humic substances

编 号	腐植质名称	总糖含量($\times 10^{-3}$)
1	海水 HA	19.15
2	海水 FA	29.72
3	海水 ES	41.09
4	海洋沉积物 HA	25.44
5	海洋沉积物 FA	65.90
6	海洋沉积物 ES	58.15
7	吉林草炭 HA	11.61
8	巩县风化煤 FA	1.36
9	山西风化煤 FA	0.96

海水 HA 和 FA 中总糖含量分别为 19.15×10^{-3} 和 29.72×10^{-3} , FA 中的总糖含量大于 HA;海水 ES 的总糖含量为 41.09×10^{-3} ,显著高于海水 HA 和 FA 中的含量,说明这类有机物中的糖类还未经环化、脱羟等过程以形成芳香环。

海洋沉积物的 HA 和 FA 中,其总糖含量分别为 25.44×10^{-3} 和 65.9×10^{-3} ,同样是 FA 中的总糖含量大于 HA 中的,这与 Ishiwatari^[5] 的实验结果相似,他认为沉积物 FA 的较大组成部分为多糖(包括糖醛酸)。沉积物 ES 的总糖量则为 58.15×10^{-3} ,与

FA 中的含量接近。海洋沉积物腐植质中总糖含量较高, 与沉积物的地球化学过程有关, 在细粒沉积物中含有丰富的碳水化合物物质, 它们经过聚合、重排等复杂反应而重新合成到腐植酸中, 因而相应增加了腐植酸中的糖含量。

海洋腐植质中 FA 的含糖量大于 HA, 这与 FA 是 HA 的中间产物的看法是一致的。在海洋中 FA/HA 比值是随着海水的深度增加而减少的, 即 FA 中的一部分糖类随着海水深度增加而逐渐环化成芳香环, 使 FA 逐渐转化为芳香化程度较高的 HA, 所以 FA 中的含糖量一般都高于 HA。

草炭 HA 的含糖量(11.61×10^{-3})虽较巩县风化煤 FA(1.36×10^{-3}) 和山西风化煤 FA(0.96×10^{-3}) 的高, 但仍明显低于海洋来源的腐植质, 这可能是由于陆源腐植质主要由木质素降解形成, 而海洋腐植质主要来源于海洋浮游生物。浮游生物的分泌物及死骸中碳水化合物含量较高, 因此在腐植质中的含糖量也较高。

2. 海洋腐植质中的单糖

各种腐植质的单糖组成及含量列于表 2。

表 2 各种腐植质的单糖种类的含量($\times 10^{-3}$)

Tab. 2 The kinds and contents of sugars in various humic substances

样 品	鼠李糖	未知单糖 1	褐藻糖	未知单糖 2	木 糖	甘露糖	葡萄糖	半乳糖
海洋沉积物 FA	0.36	+	24.6	++	2.24	5.36	7.76	6.94
海水 FA	4.76	—	50.8	++	2.90	5.03	5.59	5.74
海洋沉积 HA	—	—	0.10	+	0.24	0.48	—	—
海水 HA	痕量	++	痕量	—	痕量	—	—	—
海洋沉积 ES	1.96	+++	1.79	+++	4.85	6.38	6.46	4.85
海水 ES	1.79	—	1.20	+	0.92	1.80	2.81	0.69
草炭 HA	0.5	—	0.49	+++	2.26	1.62	3.07	0.43
风化煤 FA	—	—	—	—	0.48	—	—	—

注: 未知糖的含量以+表示。+++ 含量估计在 2mg/g 以上, ++ 为 1mg/g 左右, + < 1mg/g。

在海水 FA 的酸水解液中, 用气相色谱法测出 6 种已知单糖和 1 种未知单糖, 按出峰的先后顺序, 它们是鼠李糖、褐藻糖、未知单糖 2(待定性鉴定)、木糖、甘露糖、葡萄糖和半乳糖。其中褐藻糖、甘露糖、葡萄糖和半乳糖的含量较高, 约在 5×10^{-3} 以上, 总的单糖含量约占 FA 的 3% 左右。在海水 HA 的酸水解液中, 定性测出了 3 种已知单糖, 它们是鼠李糖、褐藻糖和木糖, 但只出现了 3 个小峰, 不能定量, 其余两个峰均为未知单糖。在海水 ES 的酸水解液中, 其单糖的种类与海水 FA 相似, 也能测出与 FA 一样的 6 种已知单糖, 其中也是葡萄糖、甘露糖和鼠李糖含量较高, 但总的单糖含量 (9.21×10^{-3}) 低于 FA 中的含量。

在海洋沉积 FA 和 ES 的水解液中, 均可测出 6 种相同的已知单糖和两种未知单糖, 出峰顺序与种类基本同海水 FA 和 ES 相同, 它们是鼠李糖、未知单糖 1, 褐藻糖, 未知单糖 2、木糖、甘露糖、葡萄糖和半乳糖。其中也是甘露糖、葡萄糖、半乳糖的含量较高, 而褐藻糖含量却很低, 与海水 FA 的单糖组成有一定的差异。

陆源腐植质的单糖种类少、含量低, 其中风化煤 FA 中只能检测出木糖, 而且含量很

低(0.48×10^{-3}), 小于 0.05%。草炭 HA 也能检测出 6 种已知单糖和一种未知单糖; 除了葡萄糖和木糖含量稍高外, 其它的含量较低; 总的单糖含量为 0.8% 左右, 其虽然明显高于风化煤的含量, 但远低于海洋腐植质。

从以上腐植质中糖类的测定结果来看, FA 的单糖种类和含量都较 HA 的多和高, 而与 ES 的较接近。海洋腐植质的糖类与陆源腐植质相比, 不论在单糖种类或含糖量方面都是前者多于后者, 存在着明显的差别。

参 考 文 献

- [1] 纪明侯、曹文达、韩丽君, 1982。海洋腐植质的研究 I. 用 GDX-102 吸附树脂分离海水腐植质。海洋与湖沼 13(4): 370—379。
- [2] 范晓、张燕霞、徐祖洪, 1984。海藻糖类的气相色谱分析 I. 褐藻单糖的测定。海洋与湖沼 15(1): 91—96。
- [3] 曹文达、裘香荃、韩丽君, 1987。海洋腐植质的研究 II. 海洋沉积物中腐植质的分离及其物理和化学性质。海洋与湖沼 18(4): 364—370。
- [4] Dubois M., K.A. Gilles, J.K. Hamilton et al., 1956. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Anal. Chem.* 28:350—356.
- [5] Ishiwatari, R., 1972. Chemical nature of sedimentary humic acids. *Proc. Int. Humic Substances, Nieuwersluis*, pp.87—93.

STUDIES ON THE COMPOSITION OF CARBOHYDRATES IN MARINE HUMIC SUBSTANCES*

Han Lijun and Cao Wenda

(Institute of Oceanology, Academia Sinica, Qingdao 266071)

ABSTRACT

This paper deals with the contents of carbohydrates in humic substances(HS) from seawater and sediments and their comparison with terrestrial humic substances.

1. The contents of sugars in hydrolysate of fulvic acids(FA) and ethanol-soluble organic matters(ES) are higher than those in humic acids(HA) from the same samples of seawater or sediments. Sugars are also found to have a greater variety in FA and ES. 2. The contents of total carbohydrates in FA, ES and HA of the samples from seawater or sediments are in a similar pattern as those of the sugars. 3. The contents of carbohydrates from terrestrial humic substances are notably less than those from marine humic substances.

* Contribution No. 1698 from the Institute of Oceanology, Academia Sinica.