

# 海洋有机化学 译文集

海 洋 出 版 社

062  
18

# 海洋有机化学译文集

钱佐国 孙明昆 译

海洋出版社

1980·北京

## 内 容 简 介

本书共译载16篇近年发表的综述论文。主要介绍海洋环境中有机化合物的来源、分布、作用、迁移、循环和归宿等方面的研究成果和知识现状。有的论文还对今后的研究提出一些有价值的建议。本书可供从事海洋化学、海洋生物学、环境化学、有机地球化学以及海洋各相关学科的科技工作者和大专院校的师生阅读、参考。

海洋有机化学译文集

钱佐国 孙明昆译

海洋出版社出版

(北京东长安街31号)

景山学校印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1980年12月第一版

1980年12月第一次印刷

开本: 787×1092 1/16

印张: 9  $\frac{3}{4}$

字数: 240,000

印数: 1300

统一书号: 13193.0030

定价: 2.00 元

## 目 录

|                                      |     |
|--------------------------------------|-----|
| 未来海洋有机化学的研究课题 .....                  | 1   |
| 大洋、峡湾和缺氧海域的环境有机化学 .....              | 6   |
| 海水中颗粒物的有机化学                          |     |
| ——概念和进展 .....                        | 21  |
| 海洋有机质的总体分析                           |     |
| ——为什么, 怎么样和来自何处 .....                | 29  |
| 有机物质向海洋的输入 .....                     | 37  |
| 陆源海洋有机物质 .....                       | 49  |
| 有机物质向海洋的输入: 空—海相互作用和海表面的有机化学组成 ..... | 59  |
| 海水中的高分子量有机物质 .....                   | 70  |
| 海洋环境中的烃类化合物 .....                    | 79  |
| 海洋环境中的有机气体和挥发性有机物 .....              | 94  |
| 海洋中的非挥发性脂肪酸和烃类的编目 .....              | 102 |
| 海水中溶解有机化合物的分解和变化 .....               | 107 |
| 含碳化合物的循环及其归宿 .....                   | 114 |
| 海洋有机物质的化学过程和相互作用 .....               | 120 |
| 海水中生源化合物的循环和它们的成岩转化产物 .....          | 128 |
| 海洋环境中的蜡酯: 它们的分布、形成、转化和最终归宿 .....     | 145 |

# 未来海洋有机化学的研究课题

[美] R. B. 盖戈赛恩等

## 一、引言

1977年6月,一些海洋科学家参加了“国家科学基金会(NSF)”主办的“国际海洋调查十年规划(IDOE)”的专题讨论会。会议的目的是确定八十年代化学海洋学研究的发展方向。专题会议分为若干小组,其中有一个小组讨论“海洋有机化学及其有关的生物化学问题”。虽然该小组的一些建议已包括在专题会议的总报告中,但似有必要单独对这一课题提出一份更详细的完整的报告。此外,决定把这次NSF/IDOE讨论会以及1976年9月在爱丁堡召开的NATO/ONR(北大西洋公约组织/美国海军研究署)“海洋有机化学概念”讨论会(Mar.Chem., 5, 303—638, 1977)的建议加以综合和补充,以便在确定将来海洋有机化学的重要研究领域时,有更加一致的努力方向。

六十年代期间,海洋有机化学是一个研究不多的比较小的领域。在这些早期的研究中,虽然有许多是相当出色的,但多少有些偏离其它海洋学界所研究的主要问题。在少数几个明显的例外中,只有海洋生物学家致力于探讨有机质在海洋中的作用。七十年代初期出现的一些情况,使这种状态发生了变化,海洋有机化学作为一门有力崛起的学科而发挥新的作用。新型的近代有机分析技术及其在海洋有机化学中的应用,对这一变化起了重要的作用。其它学科的许多科学家,例如有机化学家、分析化学家、生态学家和微生物学家,他们对海洋化学逐渐产生了兴趣,并积极地投入这一研究领域,特别是在污染问题方面。为了较全面地描述海洋中的有机质对生物学、地球化学和物理学过程的影响,目前已经开始出现海洋有机化学家和其它学科的研究者之间开展交叉学科的研究方法。

例如,初级生产力受溶解有机化合物的影响,而有机物质又是水柱中和沉积物—水界面上异养生物的主要能源。海水中的有机化合物,即使在极低浓度下也对许多复杂的生物控制过程(例如海洋生物之间的化学信息)起着重要的作用。

海水中的有机物质改变着海—空界面的性质,促使海水起泡,并使毛细波衰减。有机化合物参予沉积物—水界面过程、颗粒物—水界面过程(如离子交换)、碳酸钙沉淀作用和颗粒物表面电荷的形成;在许多情况下,它们还都是控制因素。有机质的氧化将影响海洋环境的氧化还原电位,而后者又将对生物学过程和化学过程产生深刻影响。在循环受限制的特殊环境下,因有机化合物的氧化而使水团中的氧耗竭,从而形成还原环境。有机物质的氧化还能导致水柱中颗粒物内生成还原性微环境。

影响着有机质的过程、作用和反应,可自然地划分成有机质的生产、输送和转化等碳循环阶段。下面讨论有关海洋有机化学的重要研究课题时,即按这种划分来阐述〔更详细的讨论见“海洋有机化学概念”讨论会的各原始文献,爱丁堡,1976年,Mar.Chem., 5 (1977) 303—638〕。

## 二、生 产

### 水层

浮游植物的大量繁殖及其相关的水层生物群落，是地球上有机物质的主要来源。但对大量繁殖的发生、持续和消散的状况，目前海洋学家尚不能预知。海洋循环、内波、风速、太阳辐射和水柱稳定性等，是控制大量繁殖的物理因素；在化学因素中有营养盐、维生素和有机螯合剂；食植动物的摄食和浮游植物的散播则是重要的生物学因素。但在不同时间和空间以及对不同种类组成来说，这些因素如何相互作用而造成大量繁殖，则尚不了解。以往对大量繁殖所作的研究，存在的主要问题是未能在大量繁殖前的条件下，集中不同学科进行大力协作；又因对大量繁殖不能预测，科学家只得在大量繁殖形成之后才开始进行研究。因此不可能取得有关大量繁殖先兆条件的资料。

最近对上升流系的研究结果，已可克服这一障碍。现在，科学家已利用浮标去追踪岸外上升流区大量繁殖的发生。硅藻的大量繁殖一般在3—4天内发生。若把化学家、物理学家和生物学家集中在同一条大型海洋调查船上工作，则大量繁殖的这三个方面的研究（发生、成熟和衰亡）是能够同时进行合作的。

这种研究将能揭示：（1）有机生产的速率、机制和规律；（2）与各类有机物质转化相关的反应；（3）毒素、激素、抑制剂和其它化学传递剂在控制大量繁殖的发生和衰亡中所起的作用；（4）大量繁殖时生成的有机质向深海输送的机制；（5）这些有机质对深海代谢的影响。

### 水底

目前，对底栖海洋生物的二级代谢物已作了充分的研究，它们显然含有许多结构独特的有机化合物，包括卤代氨基酸、脂肪酸、萜类、变异甾醇和核苷。其中有许多化合物已经证实或者可能对人类产生有益的生理活性，例如抗菌剂、抗真菌剂、抗肿瘤剂和降血压剂。

现在所需要的是一个包括海洋有机化学家、生物学家和生物化学家在内的多学科的合作，以便研究这些化合物在所处环境中的性质、生产及其功能。这种协作还应努力去确定这些化合物在生物周围水体中的浓度，以及它们在防御捕食者方面所起的可能作用。

一种生物所产生的有机物质，可以在另一种生物的消化道中浓缩，通过对这类有机物质的鉴定，有机化学也可能在追踪海底和其它水区的食物链方面发挥重要作用。例如，红藻生产的化合物，已在海兔、海绵和海蛇尾中检出。

## 三、输 送

### 循环

1. 关于海水中有有机化合物分布的控制过程，目前所知无几。有机化合物在海水中存在时间，随其功能和溶解度等这类化学参数而变化极大（从几天到几年）。由于有机化合物的分布可能受生物学过程所控制，它们的逗留时间可能较其所处水团的逗留时间为短。

欲了解有机质在海水中的输送，则须知道平流和扩散过程、颗粒物的垂直输送和现场生物学过程的作用。为定量估算这些输送过程的作用以及有机物质在水柱中作垂直和水平输送



时的转化速率和机制, 还需营养生物学家、微生物学家、物理海洋学家、有机化学家和无机化学家之间的多学科的合作规划。

2. 为估测陆源物质经大气输入海洋的数量所进行的研究, 因存在某些问题而受影响, 问题之一是大气和海洋表面之间的循环输送过程及净输送过程的相对重要性。对这一问题, 无机化学方面的近期研究表明, 有机质对这些机制起着重要作用。

由此看来, 要得知无机物的通量, 需要知道陆源有机物质进入海洋的通量、海生物有多少经空—海界面输入大气、以及在过程中哪些有机化合物起作用最大。目前我们已进入能用有机分析技术对极少量有机物质进行分离和检出阶段。初步的工作虽然还比较零碎, 但已显示出其潜在的效力, 即可利用有机化合物作为示踪剂来追踪它的生物来源(某些陆地植物或海洋细菌)。

把这种研究与气象学家和无机化学家为取得化学通量、降雨和气团资料的研究相结合, 似可直接用以测定各种污染物的输送和降解速率及其机制。

3. 有机质与固相矿物和溶解无机物的相互作用, 将对生物地球化学循环发生重要影响。例如在河流与海洋交界的区域, 微量金属可能与颗粒有机物和溶解有机物发生相互作用。污染物和天然有机质之间的相互作用, 将深深影响着污染物在河口和近岸带的生物地球化学循环。这些相互作用, 多数具有瞬变的复杂性质, 且时空规模较小, 故需作巨大的协同努力, 以便能够在现场进行这类问题的时空研究。

#### **垂直通量和再悬浮作用**

这个领域所涉及的重要问题如下:

1. 有机物质通过沉积-水界面的输入和输出通量有多少?
2. 底栖生物怎样获得自己的有机碳? 向深海流动的大颗粒物相对于小颗粒物的作用是什么?
3. 在控制海水中有有机碳的分布所起的作用方面, 每一营养阶层上不同生物的相对重要性如何?

颗粒物现场过滤、沉积物收集器、间隙水采样器及海底通量室(benthic flow chamber)等新技术的应用, 及其它们与生物学研究和近代化学分析技术的结合, 为定量研究上述问题提供了手段。这些研究工作的重要性可归结如下: 经中层水流向底栖生物的有机质, 将提供能量以推动该生物系统, 并对许多天然或污染化学物质的反应和流动起支配作用。为了更完整地了解古代沉积物中有机化合物的定性和定量分布资料(包括矿物燃料的成因), 需要对当代的沉积环境作更多的研究。显然, 为了从事这种研究和发展所必需的技术, 将需要作大规模的长期的协同努力。

## **四、转 化**

### **环境效应**

海洋中各种有机化合物的转化, 是由于光化学过程、化学过程和生物学过程的结果。环境的差异将影响这些过程的相对重要性。光化学转化只对表层海水有意义, 其它可能有意义的化学过程, 例如水解和氧化, 它们与海水的盐度、含氧量和 pH 值有关。

被生物转化的化合物可以细分为三类: 第 I 类是被生物用以取得能量和构成其结构成份

的不稳定的化合物，包括糖、甾体化合物、氨基酸和脂肪酸。第Ⅱ类是对转化过程相对稳定的化合物，包括天然生物合成的结构聚合物（如甲壳质和木质素）、人工合成或成岩作用生成的聚合物（如腐植质和富里酸类物质）、多核芳烃及一卤化合物。能使这类化合物发生转化的酶，在大多数海洋生物中并不存在，或者活性极低。第Ⅲ类是极耐转化的化合物。天然化合物（如油母质）和由人类活动引入的化合物（如多氯代烃、六氯联苯和六氯苯）都已广泛在深海和深海沉积物中检出。在大多数生物体中，不存在能使这类化合物转化的酶。

在海水中，有机质的生物学转化，主要是浮游生物和微生物作用于第Ⅰ类化合物的结果。在沉积物中，第Ⅰ、Ⅱ和Ⅲ类化合物的生物学转化，主要是由于微生物、微型底栖动物、小型底栖动物和大型底栖动物的代谢过程所致。

将来的若干重要研究课题是：

（1）在海洋的低氧带和缺氧带，有机化合物的转化机制是什么？

（2）能否用典型化合物的转化，来研究不同类有机化合物的相对反应性能？

（3）在沉积中，微型底栖动物、小型底栖动物和大型底栖动物在有机化合物转化中所起的作用是什么？

（4）作用于第Ⅱ类和第Ⅲ类化合物的不同转化过程，其相对重要性如何？

#### 上升流区

在多数海洋环境下，要跟踪海水中有有机质的转化是困难的，因其浓度甚低，且相对于被研究海区物理输送的出入过程来说，其在开阔大洋中的反应速率太慢。克服这些问题的一个最好的体系是上升流区。在上升流区，生物合成了大量有机化合物，它们处于氧化环境和还原环境的作用之下。因而成岩反应的速率很快，以至可以对其作跟踪研究；并且，在不同氧化还原环境下转化和相互作用的差异，可以在一个紧缩的地理区域内进行研究。从这种研究所得到的知识，将直接增进我们对石油成因的初期阶段的了解。

#### 最小含氧层

最小含氧层的存在是海洋的一个重要化学特征。此层的特点是：氧的浓度如此之低，以致鱼类、乌贼和其它需要游离氧的生物都不能在其中生活；另一个特点是脱氮作用，这是一个氮素营养盐转化为气体氮的过程，由于这种过程，使得海洋生物暂时失去了氮的供应。此外，最小含氧层是溶解态和颗粒态有机质经受了强烈生物化学变化的区域。我们知道，最小含氧层是有机质发生氧化和海洋循环比较弱所造成的结果，例如非洲西南陆架区和秘鲁海流带等高生产力区特别明显。但是，至今我们尚不能够预见最小含氧层的范围和程度。

直至最近，科学家尚未能全面地研究最小含氧层，因为这里的海水既无海洋循环，又无代谢活性可供监测。现在，这种情况已有变化。目前已有测量环流的海流计，且可利用酶分析法来研究代谢作用。把这些方法与比较经典的营养化学和水文学方法结合起来，科学家已能对最小含氧层开展任何旨在预见它的发生、持续和衰亡的重要研究工作。

#### 海洋中的有机—金属络合物

虽然已有大量证据指出，海洋中存在着有机—无机相互作用，但没有集中力量对海水中这些络合物的分子性质进行鉴定。可以认为至少存在两种不同类型的络合物：（1）稳定而数量不多的共价结合的金属化合物，例如金属—酶化合物、维生素B<sub>12</sub>、由于人类活动引入的烷基金属化合物等；（2）比较丰富的可逆性螯合型络合物，例如金属—腐植酸化合物。这些不同化合物类别，它们的生态学意义和地球化学意义是什么呢？藻类的某些排泄产物，甚



至处于天然条件下所形成的极低浓度时，都可能和金属形成络合物，因而它们或者能使金属解毒，或者能使金属成为浮游植物细胞本身的微量养份。高生产力海区因此就比开阔大洋（生物学活力较低）能应付大得多的重金属输入吗？这些络合物能否使海洋中的地球化学质量平衡和金属循环的逗留时间发生有意义的变化呢？

#### **有机—矿物相的相互作用**

海洋中的溶解有机质具有较强的表面活性，因而实际上能在海洋中的所有悬浮颗粒上发生吸附。碳酸钙的过饱和作用、这类颗粒物的金属交换性质和沉积物水力学变化均可归属于这一原因。有机化合物在矿物相上吸附所造成的浓度梯度，对化合物的反应活性是否会发生相对应的影响呢？吸附于颗粒物上的有机化合物受到了浓缩，更容易为微生物所利用。溶解有机质的长期生物学反应性，能由海洋中矿物相的表面积来决定吗？

#### **大分子化合物的形成**

海洋环境中各种有机化学物质，通过相互化学作用或酶的催化作用都可能转变为大分子化合物。大部份溶解有机质，虽然其结构尚未确定下来，但我们已知它们是非常稳定的大分子。深海溶解有机质的测定表明，它们具有3000年左右的平均年龄，说明这类物质多数至少能稳定1000年。这些化合物是怎样形成的呢？何以会稳定？其归宿如何？

所有重要的生物内物质，例如碳水化合物、类脂物和蛋白质等，它们都是在酶的作用（通过合成酶、激酶等）下，自简单成份经生物合成而得，并同时结合为细胞物质。另一方面，这些有机化合物又将受酶（蛋白酶、类脂酶、脱羧酶和脱氢酶）的分解代谢基团的作用而分解。在海水中，这些分解代谢过程和合成代谢过程是普遍存在的，但在浮游生物大量繁殖的区域、珊瑚礁、河口区、潮间带及沉积物—海水界面上却具有很高的速率。调节机制、速率控制反应和与这些过程相关的酶动力学研究，也应列入这些研究领域的重要课题中。

〔译自《Marine Chemistry》1978, Vol.6, No.4, P.375—382〕

# 大洋、峡湾和缺氧海域的环境有机化学

〔英〕R.J.莫里斯 F.库尔金

## 一、引言

在水环境中，有机质系来自生物体或存在于生物体内；此外，污染物也有微小而不恒定的影响。在有机质分布的研究中，早期的大多数工作是采用氧化法，这种方法不能得到性质方面的知识。具体的有机化合物以极低的浓度出现，在相对大量的无机物存在下，对其作测定或即使作简单的鉴定都已证明是极为困难的。然而，预期可由生物代谢或分解而得的许多有机化合物（或化合物类别）都已被鉴定出来了。截至 1970 年已发表过一些有价值的总结性著作。

欲完全认识水环境中的有机化学，必须考虑其中存在的许多复杂的相关系统（图 1）。在水和大气、水和沉积物之间的界面上，溶解物和颗粒物发生交换。生物和水之间发生着相互作用（排泄和分解），生物彼此之间、底栖生物和深层水之间以及底栖生物和沉积物之间都发生相互作用。此外，所有这些因素都与水环境的特殊类型（大洋、近岸、缺氧等）有关。

因此在这份报告中，我们将首先讨论有关有机碳和有机化合物的最近的研究情况，这些有机碳和有机化合物，都是自大洋、峡湾、缺氧海域的水、颗粒物和沉积物中测定出来的；然后再讨论两个重要的界面，即水—空气界面和水—沉积物界面。活体生物有机化学的讨论（生物化学）已超出本报告的范围。

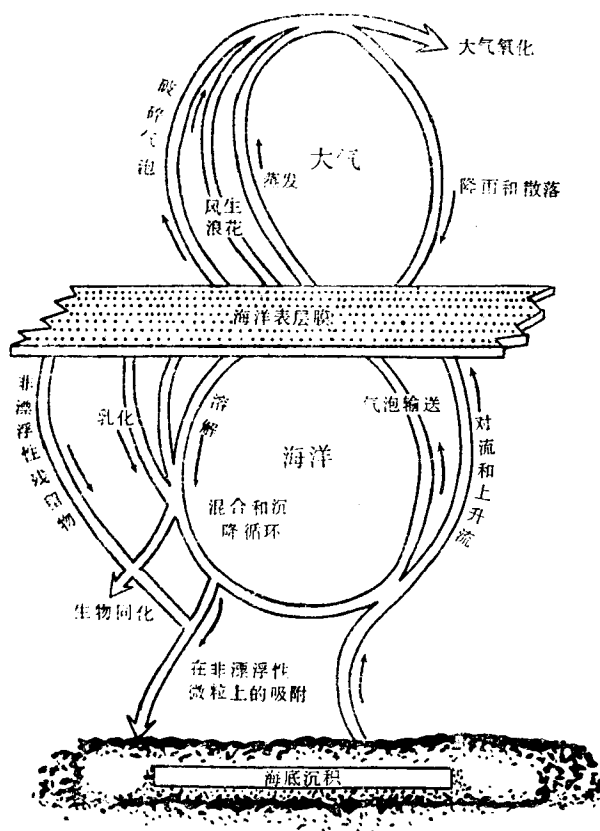


图 1 海洋环境中的相关系统

## 二、水

水中溶解物与颗粒物的区分是带有任意性的。规定凡能通过孔径为0.5—1.0微米的膜过滤器为溶解级份，为同一过滤器所阻留者为颗粒级份，这纯属习惯。溶解有机质（其中包括某

些胶体物质)的浓度通常低于5毫克碳/升,比颗粒级份的浓度高10—20倍。

### 有机碳

关于溶解有机质(DOM)和颗粒有机质(POM)的生产、保持和分布的过程及机制,我们所知甚少。溶解级份为生物排泄和分解的易溶物所组成,而颗粒物主要是分解产物中比较稳定的部份,但对深层水中的这两种级份与上面真光层内进行的活跃生化循环之间的关系,我们的了解是很不够的。

海洋中DOM的浓度,通常是在表层水中最高,有人发现它与初级生产的速率成反比。于是得出结论:水柱中有机质的整个生物化学循环,包括生产、分解和增溶过程,都在上面数百米的水层中进行。在深层水中,DOM的浓度相当恒定,或深度增加时浓度仅微有降低。正如采用碳测年法所指出的,DOM的周转时间约为3400年,已证明溶解有机物和颗粒有机物两者在化学和生物化学上都是稳定的,看来在海洋食物链中不大能被利用。这些研究结果证实了有关海洋中有机质性质的早期的假设。

据报道,在上层沉积的间隙水中,DOM的浓度比深层大洋水中约高10倍之多。在波罗的海的沉积物中,发现这种有机质仍然处于不稳定的状态(即能进一步发生变化),从而支持了这样的观点:水—沉积物界面是许多有机化合物发生成岩作用的一个极为重要的场所。

研究北大西洋西部初级生产期间释放的DOM指出,活体浮游植物的细胞外释放物,在DOM中可占有很大的比例,并对DOM的动力学过程起主要作用。

在英吉利海峡发现,浮游植物在春季大量繁殖之后,DOM、POM和颗粒有机氮(PON)的浓度都有增加,但溶解有机磷(DOP)并无增加,溶解有机氮增加甚微。与此成对照的是,在波罗的海海水中,未发现总有机碳(溶解的和颗粒的)和总有机磷之间的相关性,因此认为这一海区的大多数有机质,并非由初级生产和次级生产而来,而是来自死细胞的矿化作用,或者并不是由海洋而来。

在初级生产量特别低的北冰洋阿梅拉细亚海盆(Amerasian Basin),发现在不同深度DOM的浓度都比大洋中的浓度为高。这可能是因为与其它大洋比较,北冰洋的水团(相对于表层)有比较近期的来源,但也可作这样的推论,即北冰洋中的POM和DOM具有不同的分解速率和迁移机制。

由浮游生物经悬浮物质过渡到沉积物的过程中,有机质的组成将发生根本的变化。比较容易水解的化合物(例如蛋白质和核酸等)自死体生物中失去,死体生物是悬浮物质的主要组份。看来类脂物是原始有机质中相当稳定的成份,但碳水化合物能与其他化合物发生反应而形成腐植物质。

有报告指出,光合带中的生物活动,与一氧化碳和气态烃的垂直分布之间存在直接关系。曾假设DOM可能是海洋有光带中产生这类化合物的一种来源(即海洋可能是一氧化碳的一个来源地)。

### 类脂物

类脂物为动物和植物体系中比较稳定的一类化合物,它们是海洋中DOM的主要组份。它们通常是指能被氯仿—甲醇溶剂体系所萃取的有机化合物,包括像脂肪酸、甘油酯、蜡酯、磷脂、烃、甾醇和甾醇酯等在内的这样一些天然产物。

**脂肪酸** 海洋生物类脂物的一般特征是含有大量(5—20%)长链( $C_{20}$ 和 $C_{22}$ )的多不饱和酸,这在陆源类脂物中是少见的。这些酸的不饱和度很高(直至含六个双键),这使它们对氧化

极为敏感，故尚未见报道其存在于海水中。海水中主要的脂肪酸通常是软脂酸、硬脂酸和油酸（见表1）。

表 1 海洋环境中具有代表性的脂肪酸

|        |                                                                                                                                                                                                                                                                            |                               |
|--------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| 饱和酸    | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CO}_2\text{H}$                                                                                                                                                                                                                         | 正十六(烷)酸(软脂酸)                  |
| 单不饱和酸  | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$                                                                                                                                                                                          | 十八(碳)烯—9—酸(油酸)                |
| 多不饱和酸  | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_4(\text{CH}_2)_5\text{CO}_2\text{H}$                                                                                                                                                                           | 廿(碳)—5,8,11,14—四烯酸<br>(花生四烯酸) |
|        | $\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_5(\text{CH}_2)_5\text{CO}_2\text{H}$                                                                                                                                                                                          | 廿(碳)—5,8,11,14,17—五烯酸         |
|        | $\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_6(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$                                                                                                                                                                                          | 廿二(碳)—4,7,10,13,16,19—六烯酸     |
| 支链酸    | $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_2)_{12}\text{CO}_2\text{H}$                                                                                                                                                                                                                | 14—甲基十五烷酸(异软脂酸)               |
|        | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}_2\text{H} \end{array}$                                                                                                                                                    | 12—甲基十四烷酸(反异构—十三酸)            |
| 类异戊二烯酸 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3(\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_5-\text{CHCO}_2\text{H} \\   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$                                                                    | 2,6,10,14—四甲基十五烷酸(降植烷酸)       |
|        | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3 \\   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{CH}_3(\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_5-\text{CHCH}_2\text{CO}_2\text{H} \\   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$ | 3,7,11,15—四甲基十六烷酸(植烷酸)        |

有人报道，南极水中的溶解有机质，所含类脂物的数量（40—50%）比墨西哥湾水中的（10—20%）高得多。造成这种差别的可能原因在于，南极区的生产力较高，南极浮游生物中有较高的类脂含量，或水柱中的细菌活力较低。发现大多数普通类脂物在墨西哥湾水中都有，并已测出溶解态的饱和酸和不饱和酸（ $\text{C}_{14}$ — $\text{C}_{20}$ ）。

在马萨诸塞州巴则兹湾（Buzzards Bay）海水中，除  $\text{C}_{11}$ — $\text{C}_{19}$  饱和酸和不饱和酸外，还发现  $\text{C}_{12}$ — $\text{C}_{19}$  的异构酸和反异构酸，且主要的支链酸为  $\text{C}_{16}$  和  $\text{C}_{17}$  酸（表2）。这些支链酸是细菌、海洋浮游植物类脂物和沉积物的普通微量组份。发现海水中支链酸对饱和酸的比值高于过去所报道的沉积物中的值，但一般低于海洋类脂物中的比值，这表明海洋异构酸和反异构酸部份来源于细菌。 $\text{C}_{16}$ 、 $\text{C}_{19}$  和  $\text{C}_{20}$  的类异戊二烯酸存在于许多海洋生物中，但在海水中未检出。

表2 在马萨诸塞巴则兹湾一份近岸水样中的正构酸、异构酸和反异构酸（1968年8月24日）。浓度值代表饱和酸和不饱和酸的结合值（以甲酯表示）。总酯：19.7微克/升（浓度：微克/升）

| 碳原子数 | 正构酸<br>(饱和酸和不饱和酸) | 异构酸    | 反异构酸   |
|------|-------------------|--------|--------|
| 11   | 0.058             | —      | —      |
| 12   | 0.84              | 0.0078 | 0.0056 |
| 13   | 0.089             | 0.0088 | 0.027  |
| 14   | 1.79              | 0.042  | —      |
| 15   | 0.79              | 0.10   | 0.027  |
| 16   | 7.28              | 0.069  | —      |
| 17   | 0.52              | 0.012  | 0.19   |
| 18   | 6.23              | 0.012  | —      |
| 19   | 0.077             | <0.02  | 0.067  |
| 20   | 0.52              | —      | —      |
| 22   | 0.15              | —      | —      |

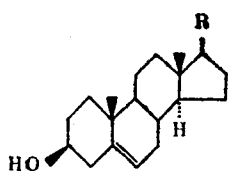
[异构酸]：海水0.49，沉积物1.6—2，海洋脂肪4—8  
[反异构酸]：

[正构酸]：海水22，沉积物3—7，海洋脂肪50—100  
[异构酸+反异构酸]：



表 4 海洋环境中具代表性的甾醇

一般式



| R | 甾醇           |
|---|--------------|
|   | 胆固醇          |
|   | 菜油甾醇         |
|   | 24-甲叉胆固醇     |
|   | $\beta$ -谷甾醇 |
|   | 豆甾醇          |
|   | 豆甾醇的 24-表异构体 |
|   | 岩藻甾醇         |
|   | 异岩藻甾醇        |

### 氨基酸

在海水中已测出形成蛋白质的多数氨基酸。它们通常以肽的形式存在，主要由动物蛋白质和植物蛋白质降解而来。生物的排泄物也可能有某些作用，因为已经证实，在黑暗的条件下，某些浮游植物在呼吸过程中代谢蛋白质比代谢糖或类脂物来得容易。表 5 中列出一些常见的氨基酸。

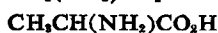
表 5 蛋白质中的普通氨基酸

#### 中性氨基酸

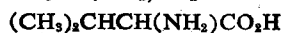
甘氨酸



丙氨酸



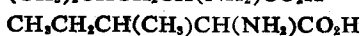
缬氨酸



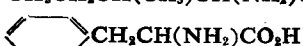
亮氨酸



异亮氨酸



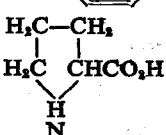
苯丙氨酸



酪氨酸



脯氨酸



是存在的。具代表性的海洋甾醇示于表 4 中。

在生产力很高的墨西哥湾近岸水中，曾报道含有胆固醇（10—17 微克/升）、 $\beta$ -谷甾醇（135 微克/升）和豆甾醇（10—17 微克/升），但这些浓度值可能是不正确的过高测定值，因为样品中的小型生物未被完全滤出。而在墨西哥湾的多数大洋区却未检出甾醇。

在大西洋的近岸水样和开阔海区的水样中，发现甾醇的浓度范围很相似（2—14 微克/升），这可能反映了它们在浮游生物和底栖生物中的浓度。检出的个别甾醇为  $\text{C}_{26}$  甾醇（大致是  $\beta$ -谷甾醇及其 24-表异构体）、 $\text{C}_{27}$  甾醇（胆固醇，其丰度最大）、 $\text{C}_{28}$  甾醇（菜油甾醇）以及双不饱和的甾醇—豆甾醇、岩藻甾醇和异岩藻甾醇。另一种甾醇—初步鉴定为 24-甲叉胆固醇，发现其浓度是不固定的，一般在近岸水中要比开阔大洋的近表层水中丰富一些，而在深层大洋水中的浓度极低。对地中海的水中和日本近岸水的悬浮物中也报道过甾醇的研究结果。

|       |                                                                                                                                                                                       |
|-------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 脯氨酸   | $  \begin{array}{c}  \text{HOCH}-\text{CH}_2 \\    \quad   \\  \text{H}_2\text{C} \quad \text{CHCO}_2\text{H} \\  \diagdown \quad / \\  \text{N} \\    \\  \text{H}  \end{array}  $   |
| 丝氨酸   | $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$                                                                                                                              |
| 苏氨酸   | $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$                                                                                                            |
| 半胱氨酸  | $\text{HSCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$                                                                                                                              |
| 胱氨酸   | $(-\text{SCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H})_2$                                                                                                                          |
| 蛋氨酸   | $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$                                                                                                         |
| 色氨酸   | $  \begin{array}{c}  \text{CCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H} \\    \\  \text{CH} \\    \\  \text{N} \\    \\  \text{H}  \end{array}  $                                  |
| 酸性氨基酸 |                                                                                                                                                                                       |
| 天冬氨酸  | $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$                                                                                                                    |
| 谷氨酸   | $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$                                                                                                         |
| 碱性氨基酸 |                                                                                                                                                                                       |
| 精氨酸   | $\text{H}_2\text{NC}(=\text{NH})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$                                                                         |
| 赖氨酸   | $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$                                                                                    |
| 组氨酸   | $  \begin{array}{c}  \text{CH} \\  // \quad \backslash \\  \text{N} \quad \text{NH} \\    \quad   \\  \text{CH}=\text{CCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}  \end{array}  $ |

溶解氨基酸在整个水柱中都是相当均匀的。最丰富的氨基酸通常是中性氨基酸，特别是那些代谢分解产物，例如甘氨酸、丝氨酸和鸟氨酸。酸性氨基酸和碱性氨基酸通常仅少量存在，或者根本不存在。在爱尔兰海和英吉利海峡，氨基酸在整年中的浓度变化极小。但在北大西洋的表层水中，测得游离氨基酸的比例是不恒定的，从而推测：它们主要是来自混合浮游植物种群的水解产物。在中间层的深度范围内，氨基酸被认为是异养活动的产物。在西地中海的近表层水中，测得氨基酸和葡萄糖的异养周转为每天30—50%，低达300—500米深处的周转尚属可测，但至1800米深时即已测不出。

在底层水中，氨基酸大致是利用过程的残留物，而不是生产过程的残留物，可是在南加利福尼亚外近岸的近底层水中，氨基酸的较高浓度却与沉积间隙水中的颇高浓度的游离氨基酸（这是早期的测定结果）相关，从而促使人们提出：最上面的沉积层可能是海洋环境中氨基酸的一个重要储圈。

海水中的溶解态氨基酸，大部份都是结合氨基酸，即以肽的形式或以能通过膜过滤器的高分子量化合物的形式存在。这类结合氨基酸容易被酸水解，其氨基酸组成类似于游离氨基酸，中性氨基酸占优势。

根据表层水中颗粒物的氨基酸组成，通常可以认为，这些颗粒氨基酸主要系由活体浮游植物所组成，但有不同程度的降解，这可从某些非蛋白质氨基酸的存在来证实。

#### 碳水化合物

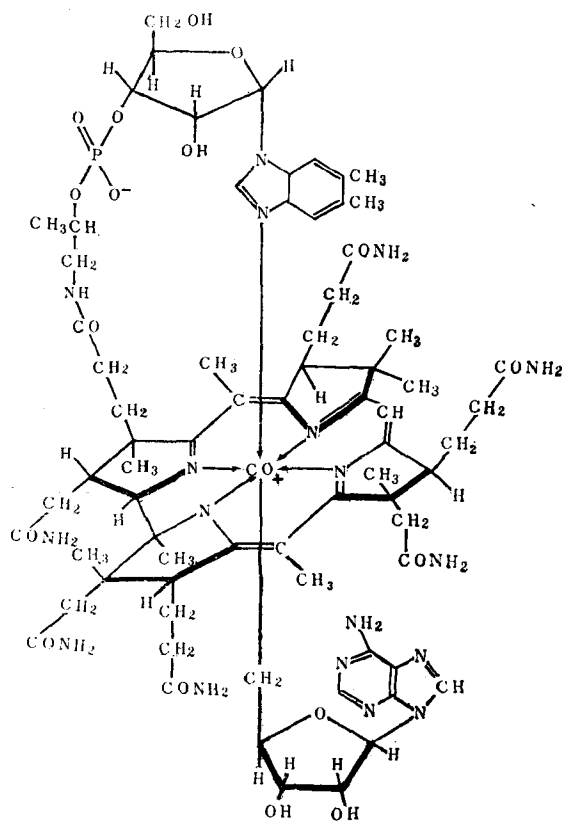
海洋中的溶解态碳水化合物主要来自表层水中的浮游植物。它们多半呈游离糖存在，报道的浓度值为0.09—0.66毫克/升，其在多数海区的分布是相当均匀的。已在海水中检出戊糖类和己糖类，但研究最多的是有关葡萄糖和总糖的测定。



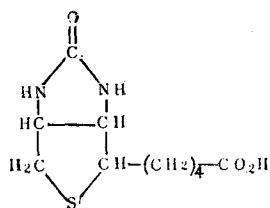
在北大西洋, 葡萄糖的浓度与浮游植物的密度相关, 最大值在百慕大附近和塞内加尔岸外上升流区, 认为微生物种群是葡萄糖的主要利用者。在大型水生植物的排泄物中, 发现碳水化合物对DOM有重要贡献, 后者对潮间带生物群落可能有重要意义。

在日本岸外的海区, 发现溶解态碳水化合物的浓度在上面1000米深的水柱中是相当均匀的, 这与印度洋和西北太平洋中的测定结果相似。据建议, 颗粒态碳水化合物至少由两种组份所构成, 即储备多糖和结构多糖, 前者在真光带的降解比蛋白质或氨基酸为缓慢, 后者颇为稳定, 成为深水颗粒物的主要组份。这种情况为下述研究结果所部份证实: 在秘鲁和智利岸外生产力很高的近岸水中, 悬浮物含高浓度的碳水化合物, 而在离岸近底的水中其值却大大降低。

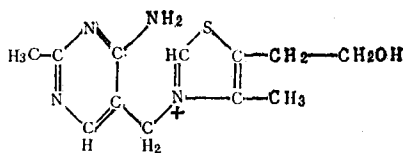
表 6 海洋环境中的维生素



维生素 B<sub>12</sub> 辅酶



生物素



硫胺素

## 维生素

在浮游植物生长所必需的特殊有机化合物中,研究最广泛的大致是维生素  $B_{12}$ 、硫胺素和生物素(表6)。发现它们在海洋中的浓度为每升若干毫微克。据认为它们主要为细菌所产生,但有证据说明尚有其它的可能来源。在日本外近岸表层水中,发现叶绿素  $a$  的浓度与这三种维生素的浓度相关,而大洋中则仅与硫胺素和生物素相关。在实验室条件下,已证实某些藻类生长期间能生产这些维生素,将这种实验与上述调查结果联系起来,表明浮游植物能对颗粒物和水中的维生物含量作出贡献。太平洋表层水中,颗粒硫胺素和生物素的含量相当于溶解态的1%左右;但此比例在近岸海区是不恒定的,有时分别达到溶解态的144%和54%。

曾有报告指出,在亚北极太平洋近岸区上升流中,所含维生素  $B_{12}$  比其它海区丰富。据认为这种高浓度可能来源于维生素  $B_{12}$  浓度最大的深层水,这和过去其它海区所报告过的情况相像。在大洋区,维生素  $B_{12}$  的浓度有随深度的增加而略微减少的趋势,而硫胺素的浓度却略有增加。

## 三、沉 积

沉积物中的有机质为一复杂混合物,其中包括:(i)浮游植物和浮游动物代谢过程、以及碳水化合物和蛋白质受微生物作用产生的类脂物;(ii)原始的和经受变化的蛋白质及其分解产物,包括胺、氨基酸和氨基-络合物等;(iii)主要由浮游植物代谢而得的碳水化合物;(iv)各种色素,包括叶绿素类化合物、类胡萝卜素和叶啉等;(v)腐植物质和残留有机质。要估价海洋和陆地来源对有机质的相对贡献常常是很困难的。然而已经采用过一些标准,这将在本节的适当地方作扼要介绍。

近年来,由于“联合海洋机构地球深层取样”的“深海钻探计划”,促进了古代海洋沉积的有机地球化学的研究。然而,“联合海洋机构地球深层取样”的岩心,大都不包含上面5—6米的沉积物,因此将这些岩心的研究结果与近代海洋沉积(0—5米)的研究结果作比较是困难的。

### 类脂物

多数海洋生物类的脂物,是由脂肪酸(主要是酯类)、醇、链烷烃、链烯烃和甾醇所组成。一般而言,与脂肪酸的含量(为总类脂物的55—80%)相比,烃类和甾醇比较少(为总类脂物的1—5%)。发现在脂肪酸和醇中,碳链存在偶/奇优势,而烃类化合物中则为奇/偶优势。

有机质在进入沉积的过程中和进入沉积之后,都要经受巨大的变化。在海洋生物和沉积物中的类脂物之间,发现有下列的基本差别:

(i)近代沉积提取液中正链烷烃的浓度,比它在海洋生物类脂物中的平均浓度高10倍左右。

(ii)在海洋生物类的脂物中,脂肪酸碳链的偶/奇比值通常较高,但在近代海洋沉积中却大为降低。一种解释是:可能来自海洋生物的正链偶碳脂肪酸,在海洋沉积中转变为奇碳正链烷烃和脂肪酸: