

研究报告(001 ~ 005)

# 杉叶蕨藻挥发性有机物的组成特点

赵利容, 赵子科, 张才学

(广东海洋大学 海洋资源与环境监测中心, 广东 湛江 524088)

**摘要:** 杉叶蕨藻是全球具有较强破坏力的入侵海藻。不同于顶空固相微萃取-GC/MS 测试方法, 研究采用吹扫/捕集-GC/MS, 根据标准化合物图库直接对杉叶蕨藻的挥发性有机物(VOCs)成分进行定性和半定量分析, 共分离鉴定出 65 种 VOCs, 主要是酚类、呋喃类、醛类、醇类、酮类等化合物。其中酚类、呋喃类等具有一定毒性的化合物百分比含量较高, 可能对其它海藻的生长具有抑制作用。对大气环境具有重要影响的卤代烃、苯系物以及含硫有机化合物在杉叶蕨藻挥发性组分中也有大量检出。

**关键词:** 杉叶蕨藻; 挥发性有机物; 吹扫/捕集-GC/MS

中图分类号: O657.32

文献标志码: A

文章编号: 1006-3757(2017)01-0001-05

DOI: 10.16495/j.1006-3757.2017.01.001

## Characteristics of Composition of Volatile Organic Compounds in *Caulerpataxifolia*

ZHAO Li-rong, ZHAO Zi-ke, ZHANG Cai-xue

(Monitoring Center for Marine Resources and Environments, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, Guangdong China)

**Abstract:** *Caulerpataxifolia* is an invasive alga that has caused serious environmental problem in global ocean. Differing from the other studies using HS-SPME/GC-MS method, in this study used a purge-trap method with GC-MS to analysis the components of volatile organic compounds(VOCs) in *Caulerpataxifolia* is used. According to the standard spectrum library, 65 volatile organic compounds were identified and their contents were semi-quantified by the peak area normalization method. The area percentage contents, furan and phenolic compounds with some toxicity were relatively high, which may have adverse effect on the growth of other algae. Halohydrocarbon, organosulfur and benzene compounds which have important effects on atmospheric environment were also detected in *Caulerpataxifolia*.

**Key words:** *Caulerpataxifolia*; VOCs; purge/trap-GC/MS

海洋是大气挥发性有机物(VOCs)重要的天然来源,对大气 VOCs 的源汇平衡起着举足轻重的作用,其中大型海藻是海洋生物成因 VOCs 的主要因素<sup>[1-3]</sup>。杉叶蕨藻(*Caulerpataxifolia*)属于绿藻门蕨藻科蕨藻属的一种藻类,由于其“入侵性”受到广泛关注,被国际自然保护联盟(IUCN)列入全球 100 种

最具破坏力的入侵物种名单,称为生态杀手。杉叶蕨藻在我国分布广泛,如丁兰平等<sup>[4-8]</sup>指出,我国硇州岛、海南岛、流沙湾等海域均有分布。

吹扫/捕集-GC/MS 法是分析测试各种介质中挥发性组分的常用方法之一,目前已作为我国水体、固体废物、沉积物、土壤等挥发性有机组分测试的国

收稿日期: 2016-11-20; 修订日期: 2017-01-17.

基金项目: 海洋公益性行业科研专项经费项目(201505027-1)

作者简介: 赵利容(1977-),女,博士,讲师,主要从事海洋有机污染研究, E-mail: zlrsm@163.com

通信作者: 赵子科,男,硕士,主要从事海洋有机物和重金属研究, E-mail: 932377192@qq.com.

家或行业标准方法。此方法由于捕集效率、灵敏度高,捕集的目标物质种类多等特点,广泛应用于水体、土壤、固体废物、化妆品、食品、植物、动物等挥发性组分的研究<sup>[9-14]</sup>。目前,海藻挥发性组分的测试主要采用顶空固相微萃取(HS-SPME)-GC/MS测试法<sup>[15-19]</sup>,直接采用吹扫/捕集-GC/MS法还鲜有报道。本研究将利用 Tekmar Atomax 吹扫捕集仪的固体样品模式和 GC/MS 直接对海藻 VOCs 进行测试,分析杉叶蕨藻挥发性有机物的组成特征,为探讨杉叶蕨藻的入侵机制和开发利用价值提供一些参考。

## 1 试验部分

### 1.1 仪器

Tekmar Atomax 吹扫捕集仪(美国 TELEDYNE TEKMAR,固体吹扫捕集模式);三重四极杆 GC/MS (TSQ Quantum XLS,美国 Thermo Scientific),色谱柱为 DB-624 (Agilent Technologies,规格:60 m×0.32 mm×1.80 μm)。

### 1.2 样品前处理

2015 年 11 月,在硇洲岛(广东省湛江市)采集约 1 kg 新鲜杉叶蕨藻样品于密封袋中,立即带回实验室保存于冰箱中。测试前,用蒸馏水冲洗海藻,滤纸吸干水,称取约 3 g 海藻样品于 40 mL 的玻璃样品瓶中,取 3 个平行样。

### 1.3 仪器条件

采用吹扫/捕集-GC/MS 方法直接测定。吹扫气为氮气,流量为 40 mL/min,温度为 40 ℃,吹扫时间 10 min,传输温度 200 ℃。GC/MS 进样口温度 200 ℃;EI 源 70 eV;SCAN 扫描模式;程序升温为初始温度 40 ℃,以 6 ℃/min 升温至 200 ℃,保持 10 min。数据处理采用仪器自带的 Xcalibur 软件,未知化合物的定性利用软件自动检索功能,将未知化合物谱图与 NIST 库或 WILEY 库标准谱图比对,选择 SI 和 RSI 高于 600,可信度(Prob)70% 以上的化合物作为目标化合物。定量采用峰面积归一法,计算各组分的相对百分含量。

## 2 结果和讨论

### 2.1 VOCs 的总体特征

杉叶蕨藻 VOCs 测试的总离子色谱图如图 1 所示。由图 1 可见,共分离鉴定出包括醛类、酚类、卤代烃、芳烃(主要指苯系物)等 11 类 65 种化合物(如表 1 所列)。其中,醛类有 15 种,占总数量的 23%;其次为烷烃、烯烃和炔烃类,定性出 10 种;酚类和酮类各定性出 8 种化合物,有机酸类和含硫有机化物检出较少,分别为 2 种。从峰面积的百分比来看,酚类化合物占有绝对优势,百分比为 63.2%;其次为有机酸类和醛类,分别为 11.2% 和 7.8%。相对地,卤代烃和酯类化合物的百分比仅有 0.1%。

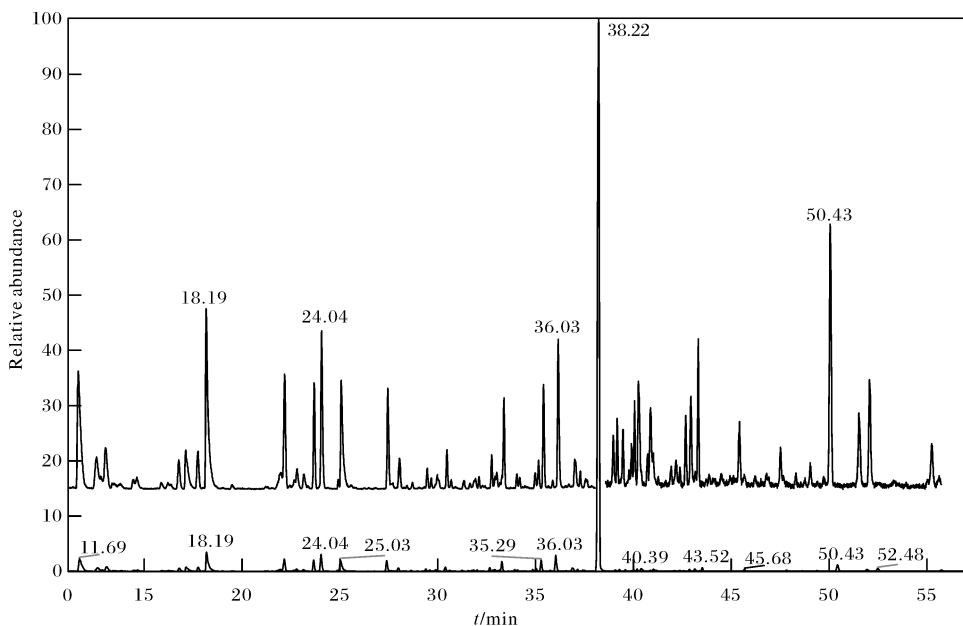


图1 杉叶蕨藻挥发性有机物(VOCs)的总离子色谱图

Fig.1 GC/MS TIC chromatogram of VOCs in *Caulerpataxifolia*

表 1 杉叶蕨藻 VOCs 成分检测结果统计表

Table 1 Statistics on number and area percentages of VOCs in *Caulerpataxifolia*

| 序号 | 类别       | 峰面积<br>百分比/% | 化合物<br>数量 |
|----|----------|--------------|-----------|
| 1  | 酚类       | 63.2         | 8         |
| 2  | 醛类       | 7.8          | 15        |
| 3  | 酮类       | 4.5          | 8         |
| 4  | 呋喃类      | 2.2          | 5         |
| 5  | 烷烃、烯烃和炔烃 | 3.6          | 10        |
| 6  | 卤代烃      | 0.1          | 4         |
| 7  | 芳烃       | 2.3          | 4         |
| 8  | 酯类       | 0.1          | 3         |
| 9  | 醇类       | 1.1          | 4         |
| 10 | 有机酸      | 11.1         | 2         |
| 11 | 含硫有机化合物  | 4.0          | 2         |
| 总量 |          | 100          | 65        |

2.2 酚类和呋喃类化合物

杉叶蕨藻 VOCs 成分中有 8 种酚类化合物和 5

种呋喃类化合物. 陈姣等<sup>[16]</sup>对 9 种海洋硅藻挥发性成分分析中也检测出部分此类化合物. 8 种酚类化合物中包括 5 种二甲基苯酚和 3 种乙基苯酚的同分异构体. 色谱图中分离出 5 个二甲基苯酚的色谱峰,总百分比为 2.23%;3 种乙基苯酚分别是 2-乙基苯酚、3-乙基苯酚和 4-乙基苯酚,总百分比为 60.94%,其中 3-乙基苯酚占总乙基苯酚的 99.9%. 5 种呋喃类化合物分别是 2-甲基呋喃、3-甲基呋喃、2-乙基呋喃、2-丙基呋喃和 2-丁基呋喃,百分比分别为 0.78%、0.73%、0.44%、0.21% 和 0.04%,共 2.19%.

酚类和呋喃类化合物具有一定的毒性,杉叶蕨藻 VOCs 成分中高百分比的此类化合物可能影响其它海藻的生长繁殖.

2.3 醛类、酮类、醇类和酯类化合物

陈姣等<sup>[16-17]</sup>、胡传明等<sup>[18]</sup>对 3 种海洋硅藻不同培养阶段挥发性成分和紫菜挥发性成分的研究指出醛类、酮类等化合物是主要的挥发性成分. 杉叶蕨藻 VOCs 成分中也有多种醛类、酮类、醇类和酯类化合物检出,其中定性的 15 种醛类化合物(如表 2 所列)包括单烯醛、二烯醛、饱和醛类和苯甲醛类化合物,分别占总醛类化合物的 56.7%、15.4%、24.8%

表 2 杉叶蕨藻醛类化合物的百分比

Table 2 Area percentages of aldehyde compounds in *Caulerpataxifolia*

| 序号 | 分子式                               | 化合物名称        | 百分比/% |
|----|-----------------------------------|--------------|-------|
| 1  | C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O   | 甲基丙烯醛        | 28.5  |
| 2  | C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O   | 2-戊烯醛        | 4.1   |
| 3  | C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O   | 异戊烯醛         | 19.6  |
| 4  | C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O  | 2-庚烯醛        | 0.9   |
| 5  | C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O  | 反-2-辛烯醛      | 1.7   |
| 6  | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O | β-环柠檬醛       | 1.9   |
| 7  | C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O  | 2,4-庚二烯醛     | 11.7  |
| 8  | C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O  | 2,4-辛二烯醛     | 1.5   |
| 9  | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O | 反,反-2,4-癸二烯醛 | 1.5   |
| 10 | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O | 2,4-癸二烯醛     | 0.7   |
| 11 | C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O  | 异戊醛          | 1.3   |
| 12 | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O  | 己醛           | 21.2  |
| 13 | C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O  | 庚醛           | 2.3   |
| 14 | C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> NO | 对二甲氨基苯甲醛     | 0.3   |
| 15 | C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O | 对异丙基苯甲醛      | 2.8   |
| 总量 |                                   |              | 100   |

和3.1%,其中甲基丙烯醛、异戊烯醛、己醛和2,4-庚二烯醛的百分比比较高,分别为28.5%、19.6%、21.2%和11.7%,共占醛类化合物的81.0%。

酮类化合物分别是2-丁酮、1-戊烯-3-酮、1-庚烯-3-酮、6-甲基-5-庚烯-2-酮、2,2,6-三甲基环己酮、6-甲基-3,5-庚二烯-2-酮、3,4,4-三甲基-2-环己烯-1-酮和1-(2-甲基-1-环戊烯基)乙酮,其中1-戊烯-3-酮和1-庚烯-3-酮百分比最高,分别占总酮类化合物的57.3%和19.9%。1-戊烯-3-醇、1-己烯-3-醇、1-辛烯-3-醇和2-乙基己醇等4种醇类化合物检出,仅有3种酯类化合物检出,分别是乙酸正戊酯、(Z)-2-戊烯醇乙酸酯和2-乙基己基乙酸酯。

酮、醛、酯类化合物是构成风味成分的重要物质,低级饱和脂肪醛一般具有强烈的刺鼻气味,随着链长的增加其刺激性气味逐渐减弱,但不饱和醛大多有愉快的香气,如2-己烯醛呈现青草气味,而2.4-庚二烯醛被认为具有鱼腥味和金属味<sup>[20-23]</sup>。杉叶蕨藻的复杂气味与各种酮、醛、酯类化合物密切相关。

## 2.4 卤代烃和苯系物

卤代烃和苯系物是大气中重要的挥发性有机物,在杉叶蕨藻的VOCs检测中也有检出。卤代烃主要是氯仿,二溴甲烷、1-氯-3-甲基丁烷和溴仿等卤代烃类化合物,其中氯仿和溴仿百分比分别为0.09%和0.05%,是主要的卤代烃化合物。苯系物对人体具有毒害性,苯、甲苯、对间二甲苯和苯乙烯在本研究中均有检出,其中甲苯占总苯系物的69.04%。

虽然苯系物和卤代烃化合物占总VOCs的含量较少,百分比仅有2.3%和0.1%,但其释放后对大气的作用却十分重要,是城市大气中主要的毒害有机污染物之一,可通过皮肤接触、呼吸或饮水进入人体。卤代烃化合物在大气中通过光化学作用直接造成臭氧减少,通过吸收红外辐射而产生温室效应,对全球气候和大气环境产生重要影响。杉叶蕨藻分布广泛、生产量大,其释放的卤代烃和苯系物化合物对大气的贡献不容忽视。

## 2.5 烷烃、烯烃和炔烃类

2种饱和烷烃、4种烯烃和3种炔烃类化合物也是杉叶蕨藻重要的VOCs组分,各类化合物的百分比分别为0.34%、2.36%和0.89%,包括正戊烷、环己烷、1,3-辛二烯、1,3,5-辛三烯、2,4,6-辛三烯、3,

5,5-三甲基-1-己烯、1-己烯-3-炔、3,5-辛二炔和3,9-十二烷二炔,其中1,3-辛二烯和1,3,5-辛三烯是主要的烷烃类化合物,占总烷烃的28.3%和28.9%。

## 2.6 其它化合物

除上述主要化合物外,本研究还检测出有机酸和含硫有机化合物,前者包括2-氨基丁酸和2-硝基苯乙酸,百分比分别为11.01%和0.13%。含硫化合物为二甲基硫醚(DMS)和乙硫醇,百分比分别为3.98%和0.02%。二甲基硫是海洋中最主要的挥发性有机硫化物,对全球气候变化和环境酸化产生重要影响<sup>[24-25]</sup>。因此,本研究中杉叶蕨藻产高含量的二甲基硫醚值得关注。

## 3 结论

吹扫捕集和顶空固相微萃取是目前液态和固态物质VOCs测试的最常用的2种前处理方法,在海藻VOCs分析中多采用顶空固相微萃取法,如胡传明等<sup>[18]</sup>、陈姣等<sup>[15-17]</sup>、张丽君等<sup>[19]</sup>采用此方法分析了硅藻、螺旋藻、紫菜中挥发性成分特征,杉叶蕨藻VOCs的成分特征与这些研究结果的共同性和差异性表现在:(1)各种海藻VOCs成分均较复杂,醛类、酮类、醇类、酯类、烷烃类、酚类、卤代烃、杂环类等各类挥发性有机化合物均有检出,但VOCs的成分构成和各化合物百分比含量有所不同;(2)不同海藻VOCs的主成份不同,杉叶蕨藻的主成分是酚类化合物,占总VOC的63.2%,硅藻是醛类、其次是烷烃类化合物,紫菜是8-十一烯和十五烷;(3)相对与硅藻和螺旋藻,杉叶蕨藻的酸类、含硫有机化合物和呋喃类化合物的百分含量较高,分别占总VOCs的11.1%、4.0%和2.2%。杉叶蕨藻与硅藻、螺旋藻和紫菜挥发性组分的差异性一方面与海藻自身成分有关,另一方面与测试方法也有密切关系。赵玥等<sup>[26]</sup>在茶叶香气成分测定中指出SPME主要吸附大量的极易挥发性物质,如烯类、醛类、醇类,吹扫捕集方法主要吸附较易挥发以及中等挥发性物质,如酯类、烷烃类、杂环化合物、酚类等。吹扫捕集法和SPME法对VOCs的测试各有侧重点,获得海藻VOCs的组成成分的信息也有所不同,本研究可作为海藻VOCs研究的另一测试方法。

杉叶蕨藻在全球都有广泛分布,且生产力高,其VOCs成分复杂,其复杂的气味与所含挥发性物质的成分、量值相关,可能对其它海藻的生长带来不利



影响. 杉叶蕨藻产生的苯系物、卤代烃、醛类、烷烃等对大气环境具有重要影响的化合物应该得到关注.

## 参考文献:

- [1] Lovelock J E. Natural halocarbons in air and in the sea [J]. *Nature*, 1975, 256: 193-194.
- [2] Gschwend P M, Macfarlane J K, Newman K A. Volatile halogenated organic compounds released to sea water from temperate marine macroalgae [J]. *Science*, 1985, 227: 1033-1036.
- [3] Nightingale P D, Malin G, Liss P S. Production of chloroform and other low-molecular-weight halocarbons by some species of macroalgae [J]. *Limnology and Oceanography*, 1995, 40(4): 680-689.
- [4] 丁兰平, 王展, 黄冰心. 北部湾大型海藻资源研究及应用展望[J]. *广西科学*, 2014, 21(6): 561-568.
- [5] 王红勇, 吴洪流, 姚雪梅, 等. 海南岛常见的大型底栖海藻[J]. *热带生物学报*, 2010, 1(2): 175-178.
- [6] 谢恩义, 申玉春, 叶宁, 等. 流沙湾的底栖大型海藻调查[J]. *广东海洋大学学报*, 2009, 29(4): 30-35.
- [7] 赵素芬, 孙会强, 袁振江, 等. 涠洲岛春季底栖海藻资源[J]. *广东海洋大学学报*, 2006, 15(3): 321-327.
- [8] 夏邦美, 王广策, 王永强. 三沙市南海诸岛底栖海藻区系调查及其与其它相关区系的比较分析. *海洋与湖沼*, 2013, 44(6): 1681-1704.
- [9] Cai M G, Deng H X, Huang P, et al. Simultaneous Determination of Chlorofluorocarbons and Sulfur Hexafluoride in Seawater Based on a Purge and Trap Gas Chromatographic System [J]. *Chin J Anal Chem*, 2016, 44(7): 1003-1008.
- [10] Feng D, Yang H M, Qi D L, et al. Extraction, confirmation, and screening of non-target compounds in silicone rubber teats by purge-and-trap and SPME combined with GC-MS [J]. *Polymer Testing*, 2016, 56: 91-98.
- [11] 招云芳, 陆舍铭, 刘春波, 等. 吹扫捕集气相色谱法分析化妆品中挥发性化合物[J]. *光谱实验室*, 2009, 26(5): 1136-1139.
- [12] 张学, 朱建民, 彭立核, 等. 吹扫捕集-气相色谱-质谱联用法测定白酒中氰化物[J]. *实验技术与方法*. 中国食品卫生杂志, 2016. 28(3): 344-347.
- [13] 和莹, 马文鹏, 周玉海, 等. 吹扫捕集/气相色谱质谱法测定固体废物中挥发性卤代烃[J]. *安徽农学通报*, 2016, 22(05): 75-76.
- [14] 周梦海, 李慷, 张文博, 等. 不同养殖模式下罗非鱼养殖水体异味物质的含量及其变化[J]. *上海海洋大学学报*, 2016, 25(4): 528-533.
- [15] 陈姣. 海洋微藻的挥发性组分研究[D]. 宁波大学硕士学位论文, 2014.
- [16] 陈姣, 徐继林, 李艳, 等. 9种海洋硅藻挥发性成分的比较分析[J]. *生物学杂志*, 2014, 31(2): 35-40.
- [17] 陈姣, 徐继林, 李艳, 等. 3种海洋硅藻不同培养阶段挥发性成分的比较分析[J]. *海洋学报*, 2014, 36(8): 49-64.
- [18] 胡传明, 徐继林, 朱建一, 等. 紫菜特征挥发性物质分析[J]. *海洋科学*, 2011, 35(5): 106-111.
- [19] 张丽君, 许柏球, 王金林, 等. HS-SPME-GC-MS分析螺旋藻挥发性成分[J]. *食品研究与开发*. 2013, 34(3): 72-74.
- [20] 阚建全. 食品化学[M]. 北京: 中国农业大学出版社, 2002: 309-360.
- [21] 赵庆喜, 薛长湖, 徐杰. 微波蒸馏-固相微萃取-气相色谱-质谱-嗅觉检测器联用分析鳙鱼鱼肉中的挥发性成分[J]. *色谱*, 2007, 25(2): 267-271.
- [22] 陈婉珠, 芮汉明, 张玲. 海带腥味物质的 HS-SPME-GC-MS 分析[J]. *食品工业科技*, 2006, 27(12): 71-73.
- [23] Frank D, Poole S, Kirchhoff S, et al. Investigation of sensory and volatile characteristics of farmed and wild Barramundi (Latescalcarifer) using gas chromatography-olfactometry mass spectrometry and descriptive sensory analysis [J]. *J Agric Food Chem*, 2009, 57(21): 10302-10312.
- [24] Andreae M O, Crutzen P J. Atmospheric aerosols: biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry [J]. *Science*, 1997, 276(5315): 1052-1058.
- [25] 邱天雪, 陈进生, 陈衍婷, 等. 厦门近海域大气中挥发性有机硫化物特征研究[J]. *环境科学与技术*, 2015, 38(1): 111-116.
- [26] 赵玥, 肖成杰, 蔡宝国, 等. 气相色谱-质谱法中4种不同捕集方式对茶叶香气成分测定的影响[J]. *食品科学*, 2011, 32(6): 283-289.