
广州地化所建立去除长链烯酮烯酯检测中高含量共溢物的柱色谱分离方法

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/5740.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

广州地化所建立去除长链烯酮烯酯检测中高含量共溢物的柱色谱分离方法。长链不饱和烯酮(alkenones, LCAs)是重建古温度的重要工具，广泛应用于全球的海洋和湖泊沉积物的温度重建。近期的研究表明，长链不饱和烯酯(alkenoates, LCEs)也与水体温度具有一定的相关性，可以作为重建古温度的生物标志物。然而，在使用气相色谱(GC)对这些化合物进行分析时发现，在边缘海和一些湖泊沉积物中普遍存在甾醚、蜡酯以及其它饱和酮/醚等杂质峰与LCAs和LCEs共溢(图1)，这严重影响烯酮-古水温重建的准确性。

以往的研究，多用皂化或者酯交换等方法去除酯类化合物的影响，但是这种方法在去除杂质酯的同时也会去除LCEs，而且该方法无法去除醚和酮类等其它共溢物。另外，由于甾醚和饱和酮与目标化合物的极性和性质相似，很难用传统的硅胶柱将其分离出来。前人的研究多选择用硝酸银硅胶去除，这是由于银离子可以与有机物中的双键形成可逆的配合物。然而，Ag⁺在光照下很容易还原为Ag (Ag金属在色谱中与双键没有任何亲和力)，因此柱色谱分离过程必须进行避光操作。此外，由于银离子与硅烷醇官能团之间的静电相互作用较弱，银离子容易流失，特别是在相对极性的溶剂中，如丙酮和甲醇。最主要的是，Ag⁺还能氧化不饱和化合物，导致化合物回收率较低，并可能改变LCAs和LCEs不饱和度比值。因此，以硝酸银为基础的浸润柱层析法存在显而易见的局限性，难以用于建立可靠的古温度记录。

近期，中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学重点实验室助理研究员王丽和合作者Yongso ng Huang使用巯基硅胶银(AgTCM)填充的柱分离色谱方法，经过多次的实验条件的摸索和优化，建立了一套最优的冲洗方法。AgTCM特征是银离子键合在含硫官能团上，因此克服了传统的硝酸银柱层析方法的缺点，而且该方法具有以下优点：1)不需要皂化、酯交换等水解步骤就可以去除共溢的长链蜡酯、甾醚以及其它酮类等共溢化合物，可以同时保留LCAs和LCEs信息(图2);2)通过对来自于不同地区、含有不同共溢物的样品测试，发现这种方法可以去除海洋和湖泊沉积物中各种不同类型的共溢化合物;3)由于杂质峰的去除，使得以往不容易被检测到的更长链的C38、C39甚至C40的烯酮化合物得到释放，从而可以获得更多的烯酮指标信息，这为尝试建立不同种属专属性的烯酮-温度转化方程提供了可能;4)该柱子还可重复使用(目前一根柱色谱最多可重复分离62个样品)，且分离过程中对目标化合物的损失很小;样品制备流程远远优于最新开发的使用HPLC先去除共溢物，再收集用于GC检测的方法。因此该方法的开发解决了古气候研究中面临的一个问题，同时也为推动温度替代指标的研究提供了技术支撑。2018年AGU分会报告上研究人员对该新方法进行了详细报道，会后古气候学家、有机地球化学家对此反响热烈。

此外，研究人员尝试用该方法获得了更长链的烯酮指标，重建了高纬度地区格陵兰西海域的海洋

水体表层温度。格陵兰西部海域位于北极-北大西洋地区，是全球气候变化响应最为敏感的区域之一，因此一直以来是全球变化研究的重点和热点。然而，由于受到春季冰融水输入的影响，导致边缘海地区海水表层温、盐度发生变化，从而使得产烯酮种属发生改变，该时期产烯酮种属包括Group II和Group III两种，且这两种藻类均可产生C37烯酮，因此基于UK37的温度转换方程并不能如实反映SST的变化。基于在实验室的培养工作发现，C38甲基烯酮可以作为Group III的专属性生标，因此，研究人员尝试使用UK38Me重建了该地区的水体温度，这与该地区淡水湖泊Braya so重建的温度一致(图3)。这一方法的建立，让研究人员有信心解决在全球各个边缘海尤其是高纬度地区使用烯酮重建温度中遇到的各种问题，这也为研究人员在这些地区开展进一步的工作提供了有力的技术支持。

该项研究得到NSF(EAR-1122749, PLR-1503846, EAR-1502455; EAR-1762431)、国家自然科学基金青年基金(41502140)和中科院战略性先导科技专项A(XDA14010103)的联合资助。该研究所用的柱色谱填充材料的专利持有者为Brown University教授Yongsong Huang。该论文的实验在Brown University和有机地球化学国家重点实验室完成。

研究成果已发表在Journal of Chromatography A 杂志上。

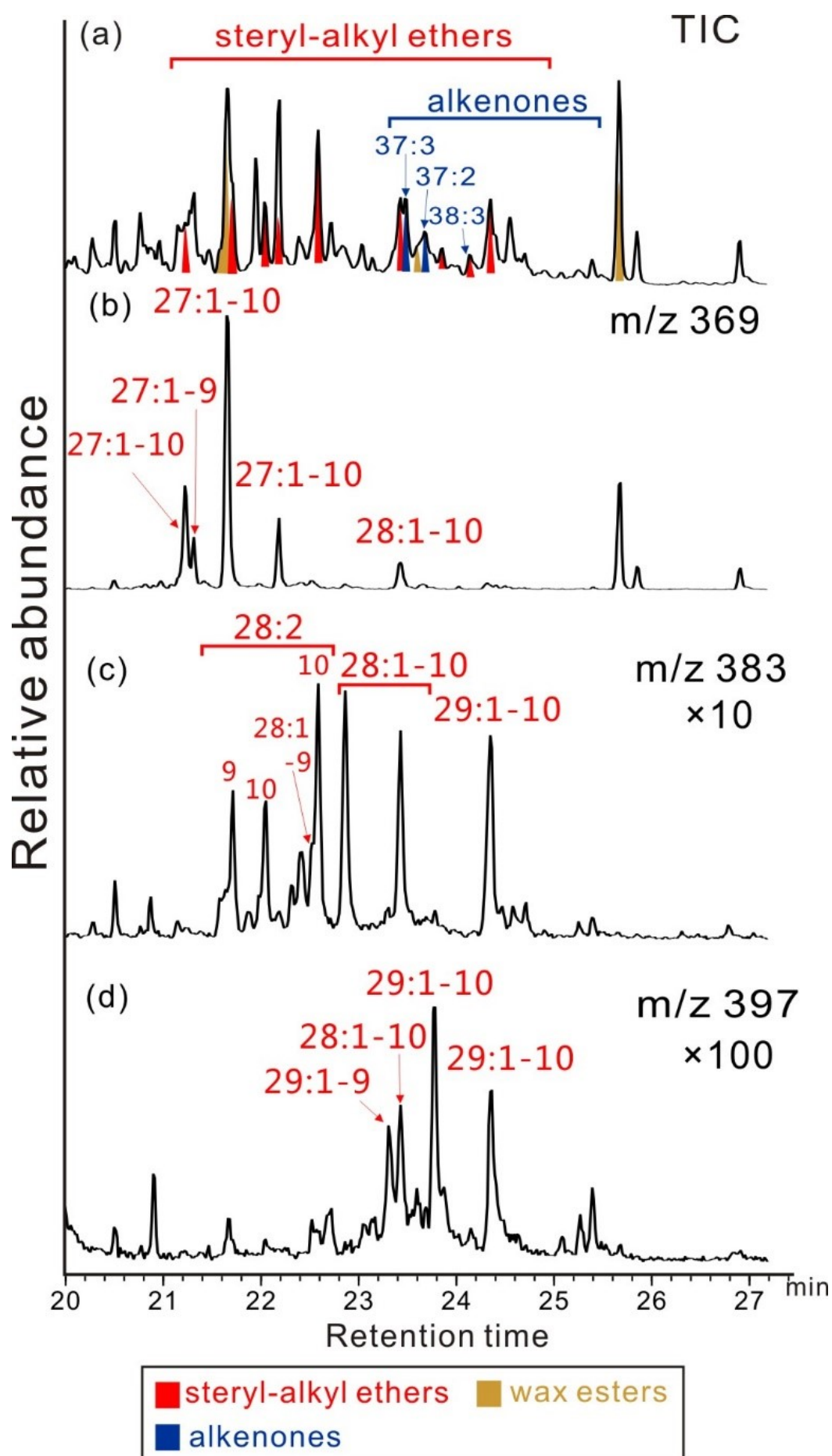
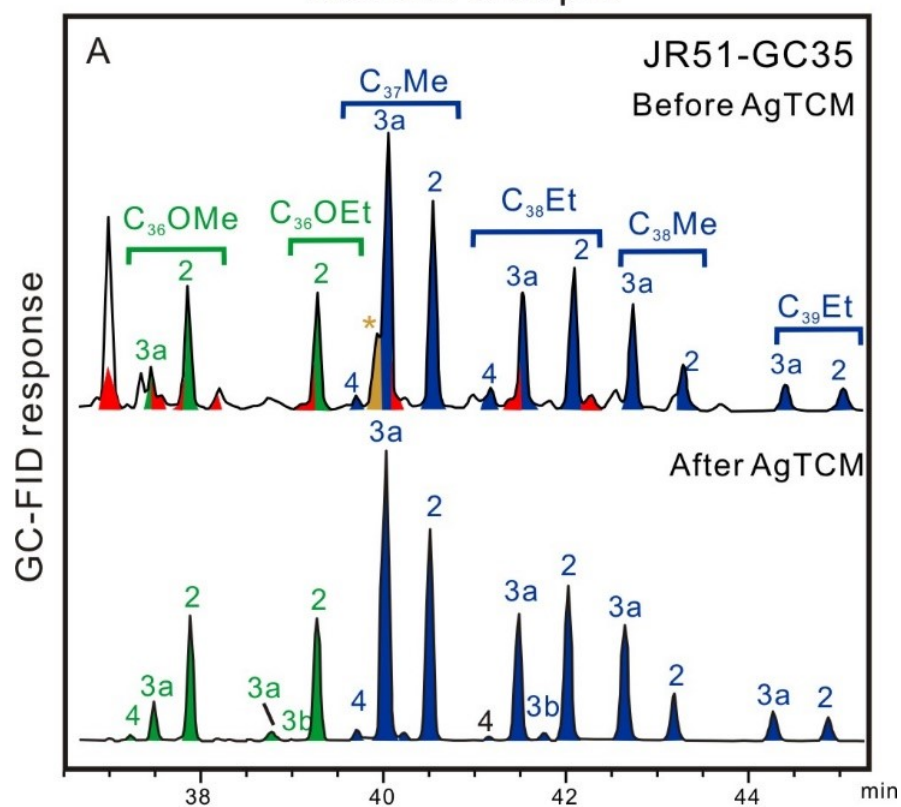


图1 格陵兰海洋沉积物样品中的各种共溢物，红色为甾醚类，黄色为长链蜡酯，蓝色为目标化合物长链不饱和烯酮。

Marine sample



Lake sample

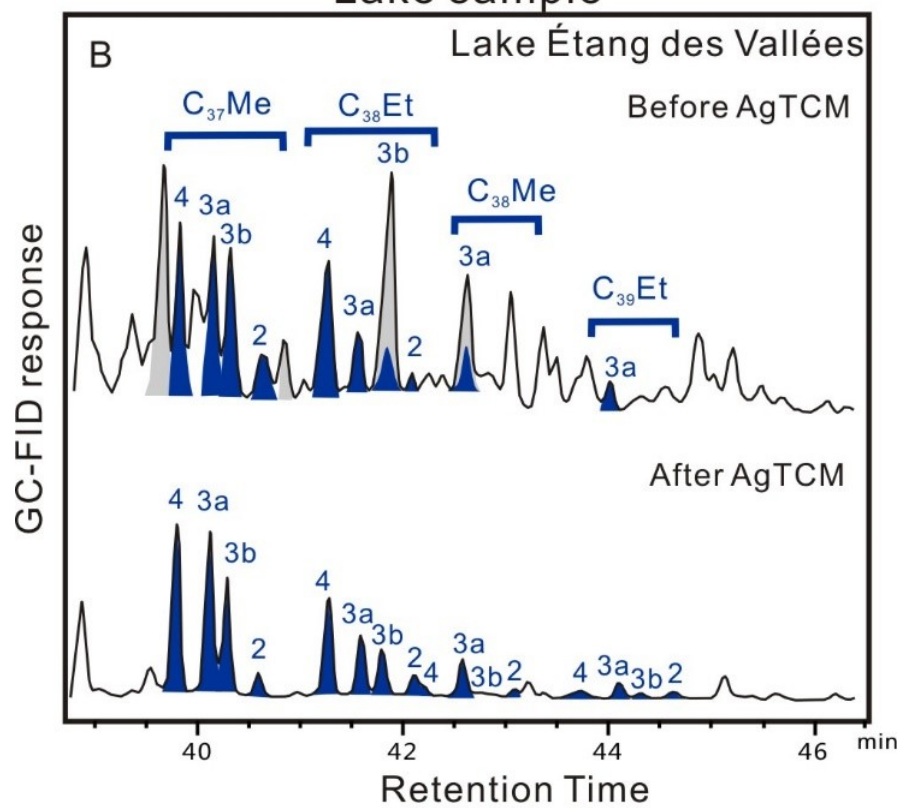


图2 经过本方法处理之后的LCAs和LCEs化合物分布图， 上图为海洋样品， 下图为湖泊样品， 两种样品含有不同类型的共溢物。

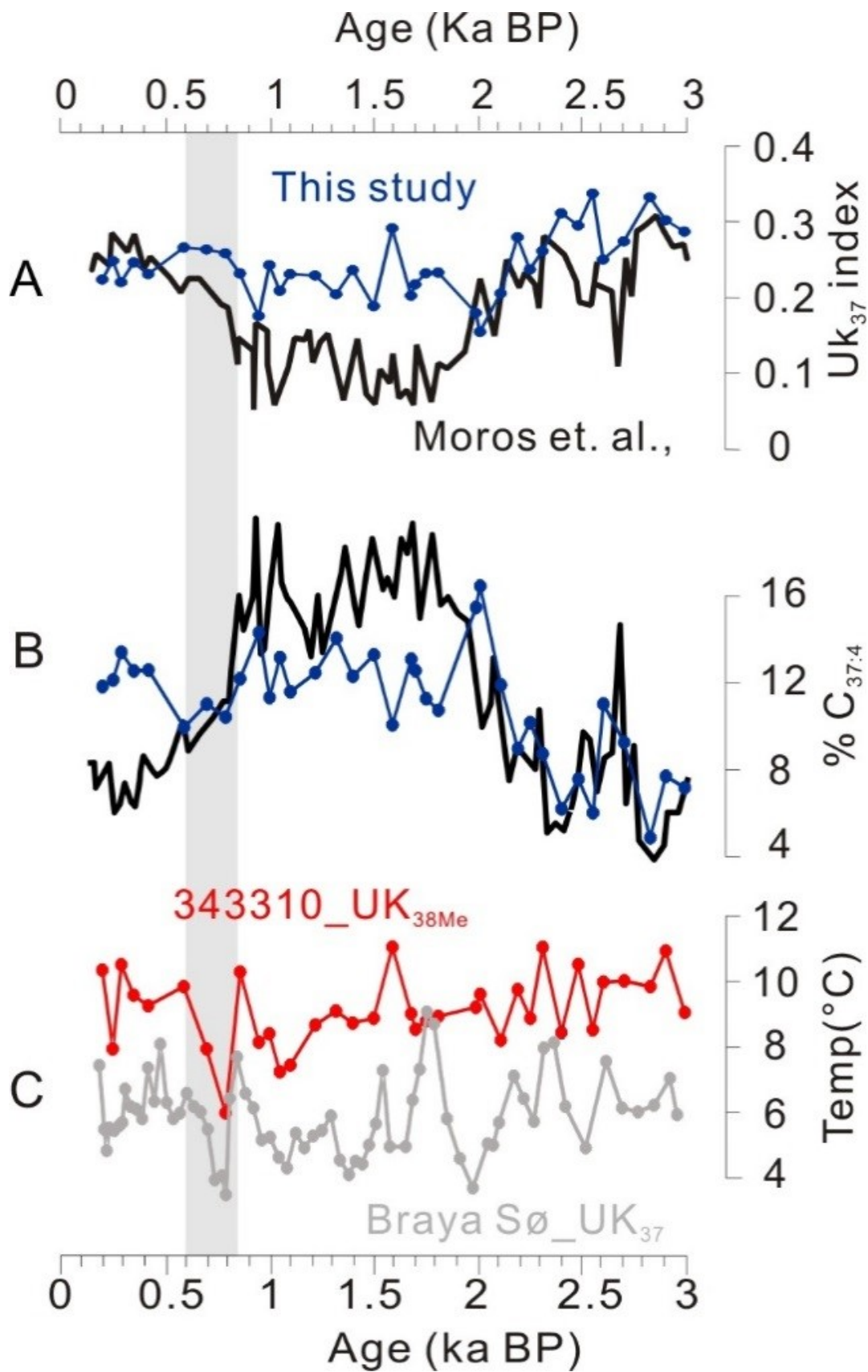


图3 a和b使用本方法重建的UK37、%C37:4与前人结果对比;c为用替用指标UK38Me建立的温度与同一地区Braya So湖泊重建温度的对比。

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发