

# 基于 UPLC-Orbitrap MS 检测海洋沉积物中 C<sub>40</sub> 含氧化合物

杨若宸<sup>1</sup>, 张恩权<sup>2,3</sup>, 何 晨<sup>1</sup>, 吴建勋<sup>1</sup>, 张亚和<sup>1</sup>, 郑 强<sup>2,3</sup>, 史 权<sup>1</sup>

(1. 中国石油大学(北京)重质油全国重点实验室, 北京 102200; 2. 厦门大学海洋与地球学院, 海洋生物地球化学全国重点实验室, 福建 厦门 361005; 3. 碳中和创新研究中心, 福建省海洋碳汇重点实验室(厦门大学), 福建 厦门 361005)

**摘要:** 萜类化合物是一类由生物体代谢合成的天然脂质, 具有类异戊二烯单元结构。生物体死亡后, 这类具有化学稳定性的生物标志物被埋藏于地质沉积物中得以保存。通过识别地质体中萜类化合物的分子组成特征, 可有效反映地质体母源生物群落构成, 为重建古生态系统和生物地球化学循环提供重要依据。本研究采用超高效液相色谱-静电场轨道阱质谱(UPLC-Orbitrap MS)技术, 检测了海洋沉积物中 78 种 C<sub>40</sub> 含氧化合物。基于天然产物化学理论, 并结合二级质谱分析, 推测这类含氧化合物是以叶黄素类为主的四萜类化合物。本研究可为地质环境中萜类化合物的检测提供有效的技术手段。

**关键词:** 超高效液相色谱(UPLC); 高分辨质谱(HRMS); 海洋沉积物; 脂质; 四萜类; 叶黄素类

中图分类号: O657.63 文献标志码: A 文章编号: 1004-2997(2026)01-0080-10

DOI: 10.7538/zpxb.2025.0041

CSTR: 32365.14.zpxb.2025.0041

## Detection of C<sub>40</sub> Oxygenated Compounds in Marine Sediments Based on UPLC-Orbitrap MS

YANG Ruo-chen<sup>1</sup>, ZHANG En-quan<sup>2,3</sup>, HE Chen<sup>1</sup>, WU Jian-xun<sup>1</sup>, ZHANG Ya-he<sup>1</sup>,  
ZHENG Qiang<sup>2,3</sup>, SHI Quan<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Beijing 102200, China; 2. State Key Laboratory for Marine Environmental Science, Institute of Marine Microbes and Ecospheres, College of Ocean and Earth Sciences, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 3. Fujian Key Laboratory of Marine Carbon Sequestration (Xiamen University), Innovation Research Centre for Carbon Neutralization, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** Terpenoids are a class of naturally occurring lipids biosynthesized by organisms, characterized by their isoprenoid unit structure. Following the death of an organism, these chemically stable biomarkers become buried and preserved in geological sediments. The characterization of the molecular composition of terpenoids in geological formations can effectively reflect the composition of the maternal biological communities, thereby providing crucial evidence for the reconstructing of paleoecosystems and biogeochemical cycles. However, the detection of lipids in natural environments is challenged by matrix interference, particularly in marine sediments, where the presence of

inorganic salts significantly hinder lipid detection. This study employed ultra-high performance liquid chromatography coupled with Orbitrap mass spectrometry (UPLC-Orbitrap MS) to detect terpenoids in marine sediments. By utilizing the separation capability of liquid chromatography for compounds with various polarities, the method enabled online desalting and rapid detection of 78 distinct C<sub>40</sub> oxygen-containing compounds in marine sediment samples. Separation was performed using a BEH C18 column (100 mm×2.1 mm, 1.7 μm). The mobile phase consisted of a 0.1% formic acid aqueous solution and a 0.1% formic acid solution in acetonitrile-methanol (1:1, *V/V*) for gradient elution. MS data were acquired under positive ion electrospray ionization (ESI<sup>+</sup>) mode, with targets ionized as [M+H]<sup>+</sup>. Salts and organic matters eluted at different retention times. Under conditions that minimize inorganic salt interference, the molecular compositions of the detected C<sub>40</sub> compounds were deduced by matching their molecular formulas to the primary mass spectrometry data. The ion with the highest relative abundance at *m/z* 599.409 8 was selected for tandem mass spectrometry fragmentation using high-energy collisional dissociation (HCD), and the detected compound was identified as myxoxanthophyll. Based on the principles of natural product chemistry and corroborated by tandem mass spectrometry (MS/MS) analysis, these oxygenated compounds were inferred to predominantly comprise xanthophyll-type tetraterpenoids. Xanthophylls were a major subclass of carotenoid pigments, which themselves represented an important category of tetraterpenoid pigments widely distributed in photosynthetic organisms. This study provides the molecular composition of C<sub>40</sub> oxygen-containing compounds along a gradient extending from estuaries to marginal seas. This composition serves as a reflection of the primary productivity structure dominated by diatoms, green algae, and brown algae in the water body of the East China Sea. This method enables real-time removal of polar salts and achieves online desalting of saline organic matter, providing an effective technical approach for the detection of terpenoid compounds in complex geological environments.

**Key words:** ultra-performance liquid chromatography (UPLC); high-resolution mass spectrometry (HRMS); marine sediments; lipids; tetraterpenoids; xanthophylls

萜类化合物是由类异戊二烯单元(C<sub>5</sub>)聚合形成的烃类化合物及其含氧衍生物,根据碳骨架单元数可划分为单萜(C<sub>10</sub>)、倍半萜(C<sub>15</sub>)、二萜(C<sub>20</sub>)、三萜(C<sub>30</sub>)和四萜(C<sub>40</sub>)等<sup>[1-2]</sup>。作为典型的次生代谢产物,萜类化合物在植物、微生物及海洋生物中通过生物合成途径广泛生成<sup>[3]</sup>,并随生物体死亡后埋藏沉积。海洋沉积物长期处于缺氧环境,能够有效抑制有机质分解,从而保存了生物残骸中的天然有机质<sup>[4]</sup>。这些保存完整的萜类化合物的组成特征和浓度梯度通常被用于反映原位生物群落构成及水体初级生产力<sup>[5-6]</sup>,具有示踪古环境、古气候、古生态的潜力<sup>[7-9]</sup>。

萜类化合物的检测方法需结合其分子特性。受气化温度限制,气相色谱(GC)难以有效分析四萜及以上的高沸点化合物。高效液相色谱(HPLC)法虽可与质谱(MS)联用检测非挥发性组分,但受限于传统质谱的分辨率与电离方式,

相对分子质量较大的萜类可能难以电离或分解成过多碎片,导致分子离子峰不明显,难以鉴定其分子组成。高分辨质谱及软电离技术的发展为大分子萜类化合物分析提供了新的技术手段。基于 HPLC 联用飞行时间质谱(TOF MS)、混合四极杆飞行时间质谱(Q/TOF MS)等技术,已用于在湖泊与海洋沉积物<sup>[10-11]</sup>中检出藻类产生的四萜类胡萝卜素<sup>[12-14]</sup>、微生物代谢产生的含氧二萜类化合物。这些研究为液相色谱-质谱(LC-MS)检测天然地质体中萜类化合物提供了有效参考,现已广泛应用于沉积物、烃源岩、石油等地质体分析中<sup>[15-17]</sup>。

基于此,本工作采用超高效液相色谱联用配备电喷雾电离源的静电场轨道阱高分辨质谱(UPLC-Orbitrap MS)分析海洋沉积物中典型四萜类含氧化合物,以实现在线脱盐的同时快速表征其分子组成,旨在天然复杂环境中四萜类化合物的检测提供有效手段。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与装置

UltiMate3000 超高效液相色谱-四极杆静电场轨道阱高分辨质谱联用仪: 美国 Thermo Fisher 公司产品, 配备光电二极管阵列检测器(PDA)、电喷雾离子源(ESI)及 Xcalibur4.2 数据处理系统; SCIENTZ-50F 真空冷冻干燥机: 宁波新芝生物科技股份有限公司产品; 电子恒温水浴锅: 苏州国飞实验室仪器有限公司产品; 旋转蒸发仪: 郑州长城科工贸有限公司产品。

### 1.2 样品与试剂

实验样品: 取自东海长江三角洲及舟山群岛海域。样品采集由“向阳红 18”号科考船完成, 采样时间为 2023 年 4 月, 采样区域位于 112.70° E-125.90° E、30.00° N, 采集表层 3 cm 沉积物样品, 由近岸到远海依次编号为 S01-1~S01-9。

二氯甲烷、甲醇、乙腈、水、正己烷: 均为 HPLC 级, 美国 Fisher Chemical 公司产品; 甲酸(色谱级): 上海阿拉丁生化科技股份有限公司产品。

### 1.3 样品前处理

采用索氏抽提法提取沉积物中的有机质。将 15 g 冻干研磨后的沉积物样品置于滤纸圆筒中, 放入抽提管。加入二氯甲烷-甲醇(93:7, *V/V*)混合溶剂, 65 °C 恒温水浴中加热回流 48 h。抽提结束后, 使用旋转蒸发仪浓缩提取液, 低温挥发溶剂, 甲醇复溶, 待分析。

### 1.4 实验条件

**1.4.1 色谱条件** Waters ACQUITY UPLC BEH C18 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 1.7 μm, 130 Å), 配有 ACQUITY UPLC BEH C18 保护柱(5 mm×2.1 mm, 1.7 μm, 130 Å); 流动相: A 为 0.1%甲酸水溶液, B 为 0.1%甲酸乙腈-甲醇溶液(1:1, *V/V*); 梯度洗脱程序: 0~2 min(90%~80%A), 2~3 min(80%~70%A), 3~5 min(70%A), 5~8 min(70%~40%A), 8~10 min(40%~30%A), 10~12 min(30%A), 12~14 min(30%~20%A), 14~16 min(20%~0%A), 16~18 min(0%A), 18~24 min(0%~90%A), 24~30 min(90%A); 流速 0.1 mL/min; 柱温 30 °C; 进样体积 15 μL; PDA 扫描范围 190~800 nm。

**1.4.2 质谱条件** ESI 源, 正离子模式; 检测电压 3 600 V; 鞘气、辅助气、扫气流速分别为 0.5、0.4、0.05 mL/min; 离子传输管温度 300 °C; 腔体

蒸发温度 200 °C; 一级质谱扫描范围  $m/z$  150~1 000。为进一步获取结构信息, 选取一级质谱下响应较强的  $m/z$  599.409 8( $[C_{40}H_{54}O_4+H]^+$ )进行串联质谱(MS/MS)分析。采用高能碰撞解离(HCD)模式, 碰撞能量为(30±5)%, 隔离窗口 0.1 u, 二级质谱扫描范围  $m/z$  50~650。使用实验室自制软件进行数据处理。

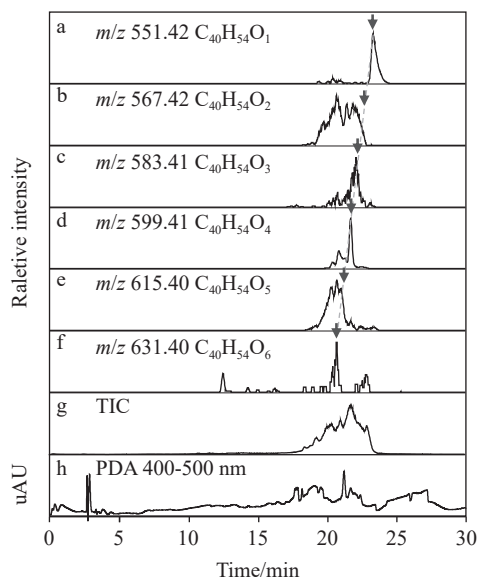
## 2 结果与讨论

### 2.1 沉积物抽提物中 $C_{40}$ 含氧化合物的分离和检测

本研究聚焦于海洋沉积物中典型四萜类化合物的检测, 该类目标物具有  $C_{40}$  碳骨架及低氧原子数的特征。对于海洋沉积物(盐度约为 40‰), 采用有机溶剂抽提法提取沉积物中的有机质, 少量无机盐会被一同带出。由于 ESI 是一种竞争性电离源, 天然环境中盐等杂质的存在会严重抑制有机质电离。采用反相液相色谱柱进行脱盐, 目标化合物四萜类具有较长的碳链与较少的含氧基团, 属于亲脂性组分, 与亲水无机盐组分存在显著不同的分配系数。采用高比例水相作为初始流动相, 首先洗脱亲水无机盐组分, 随后升高有机相比例, 使有机质较无机盐延迟洗脱。含盐基质与有机质流经液相色谱柱时实现分离, 进而完成海洋沉积物中萜类化合物的分析。

本研究采用超高效液相色谱-高分辨质谱(UPLC-HRMS)分析海洋沉积物抽提物, 结果示于图 1。总离子流图(TIC, 图 1g)表明, 17~25 min 的离子流强度较高。另外, 提取了等效双键数(DBE)相同、氧原子数分别为 1~6 的  $C_{40}$  化合物的质量色谱图, 分别示于图 1a~1f。可知,  $C_{40}$  含氧化合物在 18~22 min 集中流出, 且随着氧原子数量增多, 色谱峰对应的保留时间提前, 即高氧数化合物先流出。这是由于在碳骨架变化不大的情况下, 高氧数意味着极性含氧官能团数量多、极性大, 低氧数则相反。在该方法下, 极性相对最大的 O6 类化合物(O6 指分子式中除 C、H 外, 仅含 6 个 O 原子)约从 18 min 开始流出, 而含极性官能团数量最少的 O1 类化合物在色谱柱上的保留延迟至 22 min 流出。本研究采用 PDA 检测器检测含生色团的有机质, 图 1h 显示了各保留时间下, 400~500 nm 波段范围内吸收光谱的累积结果。研究表明, 具备连续共轭双键结构的四萜烯类化合物(如类胡萝卜素等)因其共轭  $\pi$  电子体系允许在可见光区发生  $\pi \rightarrow \pi^*$  电子

跃迁,从而能够在400~500 nm波长区间产生特征吸收<sup>[18-20]</sup>。光谱色图在18~22 min内出现对应强吸收,这一结果有效验证了目标化合物的洗脱时间。



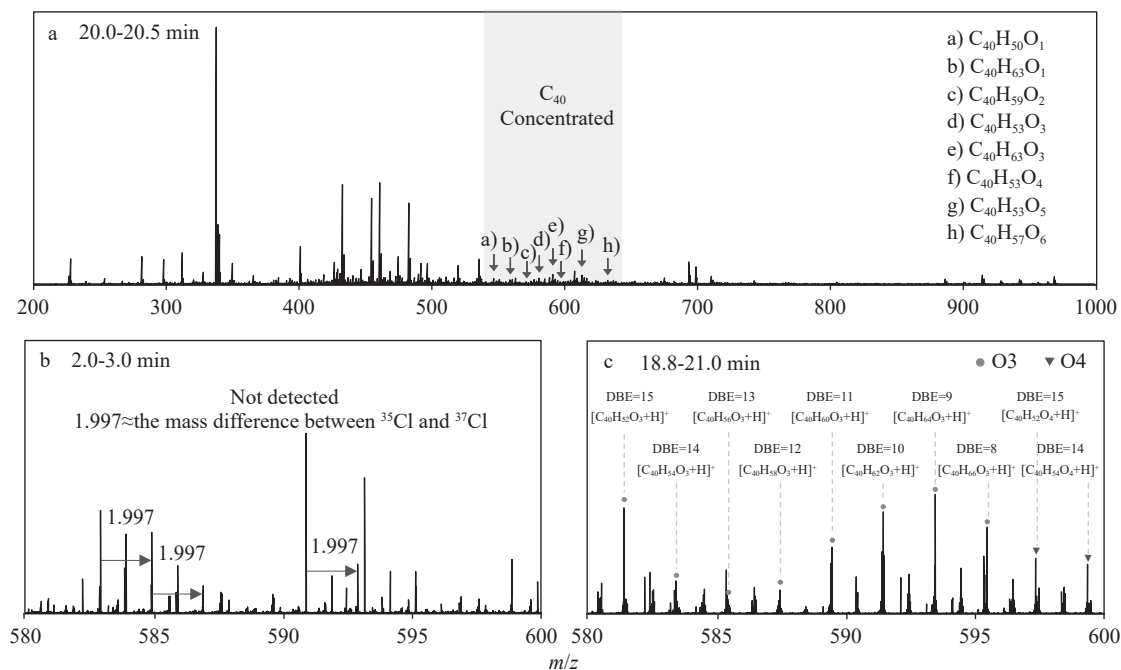
注: a~f. 沉积物抽提物中O1~O6系列C<sub>40</sub>化合物的质量色图; g. 总离子流图; h. 光谱色图

图1 ESI<sup>+</sup>模式下,沉积物抽提物色谱检测结果  
Fig. 1 Chromatographic detection results of sediment extracts under ESI<sup>+</sup> mode

经色谱初步分离后,使用质谱检测器对C<sub>40</sub>含氧化合物的分子组成进行分析。正离子模式下,含氧化合物以[M+H]<sup>+</sup>与[M+Na]<sup>+</sup>2种形式电离。20~20.5 min的平均质谱图示于图2a,箭头指向部分C<sub>40</sub>含氧化合物的[M+H]<sup>+</sup>。可知,这些离子处于m/z 530~670之间,且质谱响应强度相对较低。图2b、2c分别放大展示了2.0~3.0 min及18.8~21.0 min内m/z 580~600处的平均质谱结果。图2b中的质谱峰m/z相差1.997,为<sup>35</sup>Cl与<sup>37</sup>Cl的质量差值,表明这些质谱峰代表的化合物中含有Cl元素,其信号由氯盐电离贡献,即2~3 min内的质谱响应主要是无机盐的电离信号。图2c中未见无机盐的质谱响应,主要为O3类化合物的[M+H]<sup>+</sup>峰(圆形标记所指的质荷比)。在同一质量范围内,不同保留时间的质谱结果表明,该液相色谱法能够实现低极性有机质与无机盐的分离,从而避免两类物质在质谱检测器中竞争电离,使电离强度较低的C<sub>40</sub>含氧化合物能够被检测到。

## 2.2 沉积物中C<sub>40</sub>含氧化合物的分子组成

沉积物由近岸到远海依次编号为S01-1~S01-9,均采集自东海长江三角洲及舟山群岛海域,属于典型的河口-边缘海环境。在该环境下,河口冲淡水携带大量的陆源碎屑与营养盐,使得



注: a. 沉积物抽提物在20.0~20.5 min内的平均质谱图; b. 沉积物抽提物在2.0~3.0 min内m/z 580~600的平均放大质谱图; c. 沉积物抽提物在18.8~21.0 min内m/z 580~600的平均放大质谱图

图2 沉积物抽提物的ESI<sup>+</sup>质谱图  
Fig. 2 ESI<sup>+</sup> mass spectra of the sediment extract

水体中无机氮等营养物质供应充足。此外,水流冲刷导致当地水体交换频繁,水中溶解氧含量较高,为藻类、浮游生物提供了适宜的生长条件。在该环境特征下,采样地生态系统活跃,生物量丰富,样品具备存在天然脂质的可能性。

本实验在沉积物抽提物中检测到氧数为1~6, DBE为6~20的78种C<sub>40</sub>含氧化合物。在ESI<sup>+</sup>下,这些化合物的化学式可通过一级质谱直接确定,所检测到的C<sub>40</sub>含氧化合物的分子式及

准分子离子峰列于表1。

在S01-1~S01-9号沉积物中,上述C<sub>40</sub>含氧化合物的氧原子数-DBE分布情况示于图3,各点均指向唯一确定的分子式,点的大小代表该分子式的质谱响应强度。需要注意的是,同一分子式并非指代唯一确定的化合物。不同采样位点沉积物中的C<sub>40</sub>含氧化合物具有基本相同的分子组成,均为含1~6个氧原子的不饱和化合物。结合生源信息及天然产物化学常识,这

表1 ESI<sup>+</sup>模式下,沉积物抽提物检测到的C<sub>40</sub>含氧化合物

Table 1 C<sub>40</sub> oxygen-containing compounds detected in sediment extracts under ESI<sup>+</sup> mode

分子式 Molecular formula	实测质荷比 Measured <i>m/z</i>		理论质荷比 Calculated <i>m/z</i>	
	[M+H] <sup>+</sup>	[M+Na] <sup>+</sup>	[M+H] <sup>+</sup>	[M+Na] <sup>+</sup>
C <sub>40</sub> H <sub>42</sub> O <sub>1</sub>	539.3315	561.3129	539.3308	561.3129
C <sub>40</sub> H <sub>44</sub> O <sub>1</sub>	541.3455	563.3298	541.3465	563.3284
C <sub>40</sub> H <sub>46</sub> O <sub>1</sub>	543.3626	565.3447	543.3621	565.3441
C <sub>40</sub> H <sub>48</sub> O <sub>1</sub>	545.3782	567.3593	545.3778	567.3597
C <sub>40</sub> H <sub>50</sub> O <sub>1</sub>	547.3935	569.3767	547.3934	569.3754
C <sub>40</sub> H <sub>52</sub> O <sub>1</sub>	549.4093	571.3912	549.4091	571.3910
C <sub>40</sub> H <sub>54</sub> O <sub>1</sub>	551.4249	573.4071	551.4247	573.4067
C <sub>40</sub> H <sub>56</sub> O <sub>1</sub>	553.4406	575.4225	553.4404	575.4223
C <sub>40</sub> H <sub>58</sub> O <sub>1</sub>	555.4564	577.4393	555.4560	577.4380
C <sub>40</sub> H <sub>60</sub> O <sub>1</sub>	557.4718	579.4549	557.4717	579.4536
C <sub>40</sub> H <sub>62</sub> O <sub>1</sub>	559.4874	581.4692	559.4873	581.4693
C <sub>40</sub> H <sub>64</sub> O <sub>1</sub>	561.5031	583.4844	561.5030	583.4849
C <sub>40</sub> H <sub>66</sub> O <sub>1</sub>	563.5184	585.4989	563.5186	585.5006
C <sub>40</sub> H <sub>68</sub> O <sub>1</sub>	565.5347	587.5152	565.5343	587.5162
C <sub>40</sub> H <sub>70</sub> O <sub>1</sub>	567.5488	589.5305	567.5499	589.5319
C <sub>40</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub>	555.3245	577.3080	555.3258	577.3077
C <sub>40</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub>	557.3413	579.3235	557.3414	579.3233
C <sub>40</sub> H <sub>46</sub> O <sub>2</sub>	559.3569	581.3394	559.3571	581.3390
C <sub>40</sub> H <sub>48</sub> O <sub>2</sub>	561.3730	583.3554	561.3727	583.3546
C <sub>40</sub> H <sub>50</sub> O <sub>2</sub>	563.3885	585.3712	563.3884	585.3703
C <sub>40</sub> H <sub>52</sub> O <sub>2</sub>	565.4042	587.3861	565.4040	587.3859
C <sub>40</sub> H <sub>54</sub> O <sub>2</sub>	567.4199	589.4020	567.4197	589.4016
C <sub>40</sub> H <sub>56</sub> O <sub>2</sub>	569.4355	591.4179	569.4353	591.4172
C <sub>40</sub> H <sub>58</sub> O <sub>2</sub>	571.4512	593.4332	571.4510	593.4329
C <sub>40</sub> H <sub>60</sub> O <sub>2</sub>	573.4669	595.4487	573.4666	595.4485
C <sub>40</sub> H <sub>62</sub> O <sub>2</sub>	575.4825	597.4644	575.4823	597.4642
C <sub>40</sub> H <sub>64</sub> O <sub>2</sub>	577.4981	599.4800	577.4979	599.4798
C <sub>40</sub> H <sub>66</sub> O <sub>2</sub>	579.5137	601.4957	579.5136	601.4955
C <sub>40</sub> H <sub>68</sub> O <sub>2</sub>	581.5293	603.5113	581.5292	603.5111
C <sub>40</sub> H <sub>70</sub> O <sub>2</sub>	583.5448	605.5270	583.5449	605.5268
C <sub>40</sub> H <sub>46</sub> O <sub>3</sub>	575.3521	597.3339	575.3520	597.3339
C <sub>40</sub> H <sub>48</sub> O <sub>3</sub>	577.3678	599.3498	577.3676	599.3496
C <sub>40</sub> H <sub>50</sub> O <sub>3</sub>	579.3835	601.3656	579.3833	601.3652

续表

分子式 Molecular formula	实测质荷比 Measured <i>m/z</i>		理论质荷比 Calculated <i>m/z</i>	
	[M+H] <sup>+</sup>	[M+Na] <sup>+</sup>	[M+H] <sup>+</sup>	[M+Na] <sup>+</sup>
C <sub>40</sub> H <sub>52</sub> O <sub>3</sub>	581.3992	603.3812	581.3989	603.3809
C <sub>40</sub> H <sub>54</sub> O <sub>3</sub>	583.4147	605.3969	583.4146	605.3965
C <sub>40</sub> H <sub>56</sub> O <sub>3</sub>	585.4305	607.4125	585.4302	607.4122
C <sub>40</sub> H <sub>58</sub> O <sub>3</sub>	587.4461	609.4277	587.4459	609.4278
C <sub>40</sub> H <sub>60</sub> O <sub>3</sub>	589.4617	611.4435	589.4615	611.4435
C <sub>40</sub> H <sub>62</sub> O <sub>3</sub>	591.4774	613.4591	591.4772	613.4591
C <sub>40</sub> H <sub>64</sub> O <sub>3</sub>	593.4931	615.4749	593.4928	615.4748
C <sub>40</sub> H <sub>66</sub> O <sub>3</sub>	595.5087	617.4905	595.5085	617.4904
C <sub>40</sub> H <sub>68</sub> O <sub>3</sub>	597.5243	619.5062	597.5241	619.5061
C <sub>40</sub> H <sub>70</sub> O <sub>3</sub>	599.5397	621.5217	599.5398	621.5217
C <sub>40</sub> H <sub>44</sub> O <sub>4</sub>	589.3316	611.3125	589.3312	611.3132
C <sub>40</sub> H <sub>46</sub> O <sub>4</sub>	591.3471	613.3292	591.3469	613.3288
C <sub>40</sub> H <sub>48</sub> O <sub>4</sub>	593.3627	615.3445	593.3625	615.3445
C <sub>40</sub> H <sub>50</sub> O <sub>4</sub>	595.3785	617.3603	595.3782	617.3601
C <sub>40</sub> H <sub>52</sub> O <sub>4</sub>	597.3941	619.3759	597.3938	619.3758
C <sub>40</sub> H <sub>54</sub> O <sub>4</sub>	599.4098	621.3917	599.4095	621.3914
C <sub>40</sub> H <sub>56</sub> O <sub>4</sub>	601.4254	623.4072	601.4251	623.4071
C <sub>40</sub> H <sub>58</sub> O <sub>4</sub>	603.4412	625.4229	603.4408	625.4227
C <sub>40</sub> H <sub>60</sub> O <sub>4</sub>	605.4570	627.4385	605.4564	627.4384
C <sub>40</sub> H <sub>62</sub> O <sub>4</sub>	607.4724	629.4541	607.4721	629.4540
C <sub>40</sub> H <sub>64</sub> O <sub>4</sub>	609.4880	631.4698	609.4877	631.4697
C <sub>40</sub> H <sub>66</sub> O <sub>4</sub>	611.5035	633.4854	611.5034	633.4853
C <sub>40</sub> H <sub>68</sub> O <sub>4</sub>	613.5192	635.5011	613.5190	635.5010
C <sub>40</sub> H <sub>70</sub> O <sub>4</sub>	615.5349	637.5167	615.5347	637.5166
C <sub>40</sub> H <sub>46</sub> O <sub>5</sub>	607.3420	629.3241	607.3418	629.3237
C <sub>40</sub> H <sub>48</sub> O <sub>5</sub>	609.3576	631.3396	609.3574	631.3394
C <sub>40</sub> H <sub>50</sub> O <sub>5</sub>	611.3734	633.3552	611.3731	633.3550
C <sub>40</sub> H <sub>52</sub> O <sub>5</sub>	613.3891	635.3709	613.3887	635.3707
C <sub>40</sub> H <sub>54</sub> O <sub>5</sub>	615.4046	637.3866	615.4044	637.3863
C <sub>40</sub> H <sub>56</sub> O <sub>5</sub>	617.4202	639.4021	617.4201	639.4020
C <sub>40</sub> H <sub>58</sub> O <sub>5</sub>	619.4359	641.4178	619.4357	641.4176
C <sub>40</sub> H <sub>60</sub> O <sub>5</sub>	621.4514	643.4334	621.4514	643.4333
C <sub>40</sub> H <sub>62</sub> O <sub>5</sub>	623.4668	645.4491	623.4670	645.4489
C <sub>40</sub> H <sub>64</sub> O <sub>5</sub>	625.4830	647.4648	625.4827	647.4646
C <sub>40</sub> H <sub>66</sub> O <sub>5</sub>	627.4982	649.4803	627.49830	649.4802
C <sub>40</sub> H <sub>46</sub> O <sub>6</sub>	623.3373	645.3195	623.3367	645.3187
C <sub>40</sub> H <sub>48</sub> O <sub>6</sub>	625.3520	647.3345	625.3524	647.3343
C <sub>40</sub> H <sub>50</sub> O <sub>6</sub>	627.3681	649.3502	627.3680	649.3499
C <sub>40</sub> H <sub>52</sub> O <sub>6</sub>	629.3838	651.3658	629.3837	651.3656
C <sub>40</sub> H <sub>54</sub> O <sub>6</sub>	631.3992	653.3813	631.3993	653.3813
C <sub>40</sub> H <sub>56</sub> O <sub>6</sub>	633.4152	655.3971	633.4150	655.3969
C <sub>40</sub> H <sub>58</sub> O <sub>6</sub>	635.4290	657.4126	635.4306	657.4126
C <sub>40</sub> H <sub>60</sub> O <sub>6</sub>	637.4475	659.4284	637.4463	659.4282
C <sub>40</sub> H <sub>62</sub> O <sub>6</sub>	639.4622	661.4438	639.4619	661.4439
C <sub>40</sub> H <sub>64</sub> O <sub>6</sub>	641.4782	663.4598	641.4776	663.4595

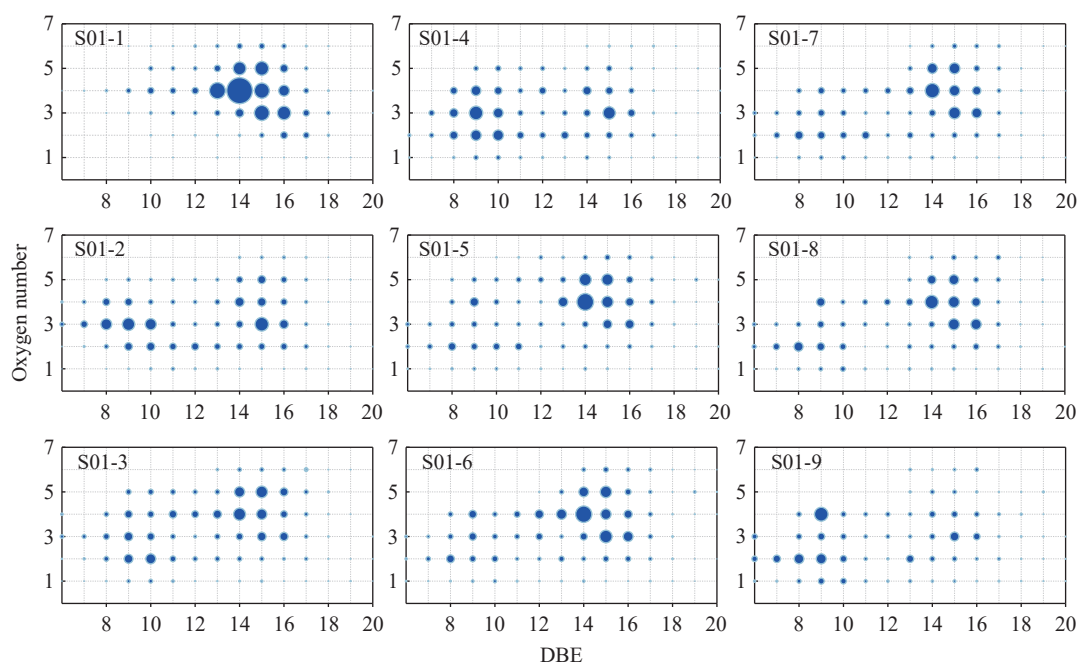


图3 沉积物抽提物中  $C_{40}$  化合物的氧原子数-DBE 分布图

Fig. 3 Relative abundances of DBE versus oxygen number of  $C_{40}$  class species in the sediment extracts

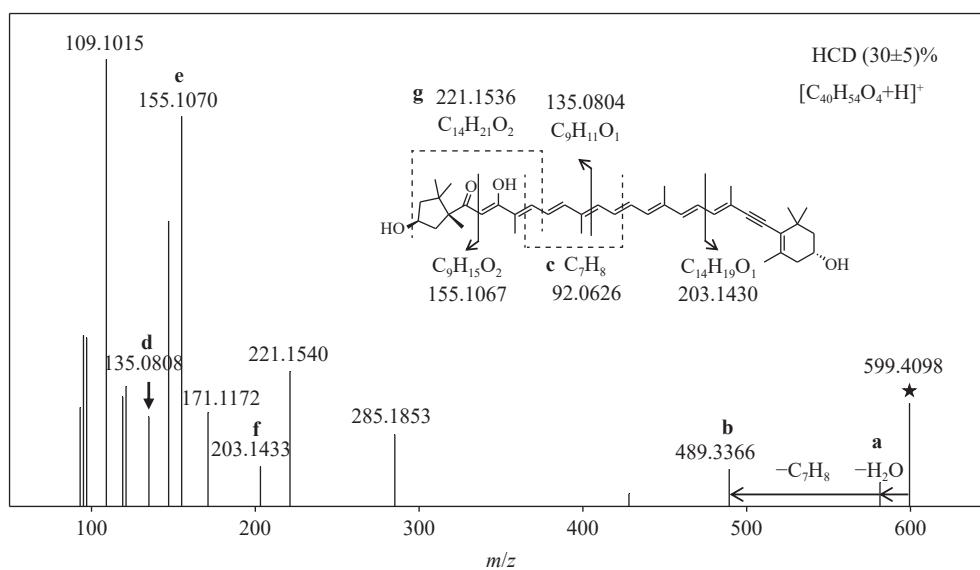
些  $C_{40}$  含氧化合物极可能为含氧四萜烯,即普遍存在于藻类、高等植物中的天然色素。由图3可知,氧原子数为4、DBE为13~16的化合物在各样品中的丰度均较显著。根据分子式推测,这些可能是紫黄质(violaxanthin,  $m/z$  601.425 4,  $[C_{40}H_{56}O_4+H]^+$ )、贻贝黄素(mytiloxanthin,  $m/z$  599.409 8,  $[C_{40}H_{54}O_4+H]^+$ )、虾青素(astaxanthin,  $m/z$  597.394 1,  $[C_{40}H_{52}O_4+H]^+$ )、脱氢虾青素(didehydroastaxanthin,  $m/z$  595.378 5,  $[C_{40}H_{50}O_4+H]^+$ )等四萜烯化合物。氧原子数为5、DBE为13~15的化合物与氧原子数为3、DBE为15、16的化合物有着次高丰度,可能为岩藻黄醇(fucoaxanthol,  $m/z$  617.420 2,  $[C_{40}H_{56}O_5+H]^+$ )、苦杏仁黄质A(amarouciaxanthin A,  $m/z$  615.404 6,  $[C_{40}H_{54}O_5+H]^+$ )、羟基虾青素(hydroxyastaxanthin,  $m/z$  613.389 1,  $[C_{40}H_{52}O_5+H]^+$ )、凤凰黄质(phoenicoxanthin,  $m/z$  581.399 2,  $[C_{40}H_{52}O_3+H]^+$ )以及4-酮别黄质(4-ketoalloxanthin,  $m/z$  579.383 5,  $[C_{40}H_{50}O_3+H]^+$ )。这些  $C_{40}$  化合物均为藻类原生或水生动物代谢产生的天然萜类化合物。

### 2.3 沉积物中 $C_{40}$ 含氧化合物的结构鉴定

为进一步确定所检测到的  $C_{40}$  含氧化合物的结构,在液相色谱分离条件下对  $m/z$  599.409 8  $[C_{40}H_{54}O_4+H]^+$  进行二级质谱分析,HCD (30±5)% 能量下的碎裂质谱图示于图4。在MS/MS碎裂

中,母离子依次丢失1分子  $H_2O$  (18.010 6 u) 和1分子  $C_7H_8$  (92.062 6 u),产生  $m/z$  489.336 6 碎片离子。 $H_2O$  中性丢失表明,化合物中存在羟基官能团; $C_7H_8$  丢失在类胡萝卜素的质谱碎裂中很常见<sup>[21-22]</sup>,是电环化反应所导致的,形成的产物示于图5c。此外, $m/z$  155.1070、203.1433、135.0808可能分别是  $[C_9H_{14}O_2+H]^+$ 、 $[C_{14}H_{18}O_1+H]^+$ 、 $[C_9H_{10}O_1+H]^+$  的碎片离子,其结构示于图5d~5f。在ESI<sup>+</sup>模式下,这些化合物骨架的质子化位点应为酮羰基或碳-碳双键,这些位点在类胡萝卜素电离的相关研究中有报道<sup>[22]</sup>。此外,Crupi等<sup>[23]</sup>在ESI<sup>+</sup>源下对葡萄提取物中的叶黄素类化合物进行碰撞诱导裂解(CID),发现紫黄质(violaxanthin)及金黄质(auroxanthin)的MS/MS结果中均出现  $m/z$  221.153 6 碎片离子。该碎片离子同样出现在本研究中,与文献报道的叶黄素类二级质谱特征峰一致。

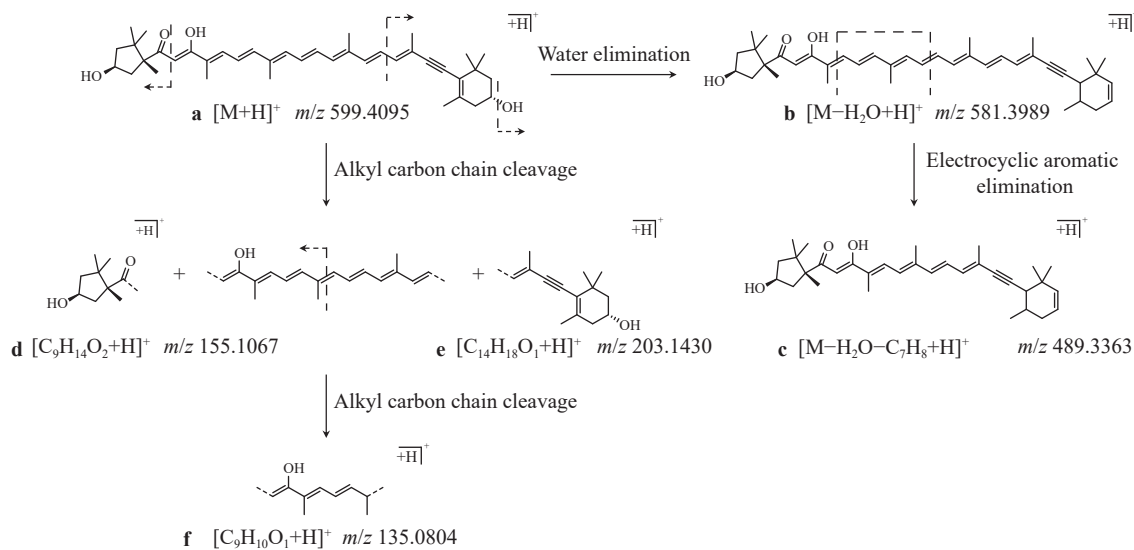
根据一级质谱所匹配分子式以及二级质谱所得到的碎片离子,将  $[C_{40}H_{54}O_4+H]^+$  初步鉴定为叶黄素类化合物,可能为 halocynthiaxanthin、mytiloxanthin、crassostreaxanthin B 或 crassostreaxanthin A。以贻贝黄素为母离子结构的可能碎裂途径示于图5。以上4种化合物互为结构异构体,其结构示于图6。由于这些化合物的碎片离子具有完全相同的  $m/z$ ,因此本实验无法进一步



注: b, d~f 所指的  $m/z$  为实际质谱图中的实测值, c, g 所指的  $m/z$  为结构示意图中的理论值

图 4 ESI<sup>+</sup> 模式, HCD (30±5)% 能量下,  $m/z$  599.409 8 的 MS/MS 碎裂质谱图

Fig. 4 MS/MS fragmentation mass spectrum of  $m/z$  599.409 8 with HCD energy of (30±5)% under ESI<sup>+</sup> mode



注: 图中所有  $m/z$  均为理论值, 虚线表示化学键发生断裂的位置

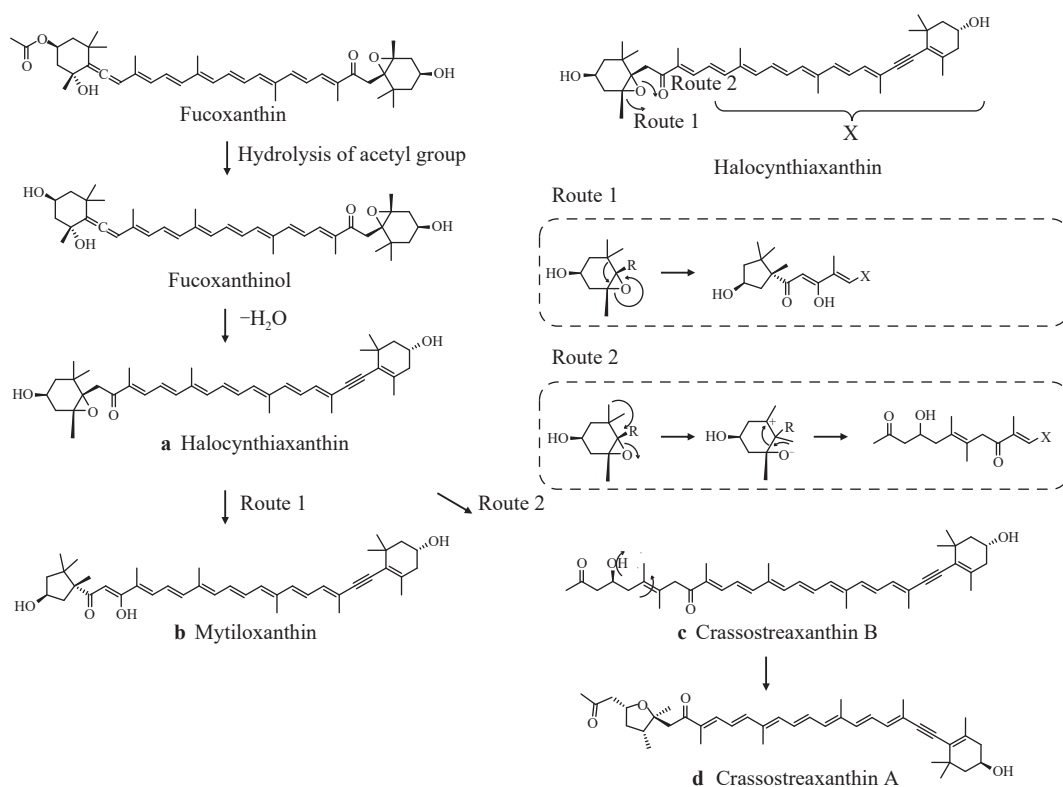
图 5 贻贝黄素 ( $[C_{40}H_{54}O_4+H]^+$ ) 的可能碎裂途径

Fig. 5 Possible fragmentation pathways of mytiloxanthin ( $[C_{40}H_{54}O_4+H]^+$ )

确认化合物的具体结构。这 4 种互为结构异构体的化合物具有相似的来源, 均为双壳纲动物的重要代谢产物, 且可通过生物化学途径转化<sup>[24-25]</sup>, 其前体物为硅藻产生的岩藻黄质 (fucoxanthin), 代谢通路及结构异构体转化路径示于图 6。本研究中, 该通路中化合物的一级质谱峰  $m/z$  659.430 6 (fucoxanthin,  $[C_{42}H_{58}O_6+H]^+$ ) 和  $m/z$  617.420 1 (fucoxanthinol,  $[C_{40}H_{56}O_5+H]^+$ ) 均被检测到, 这进一步辅助证实了存在叶黄素类化合物的

可能性。

结合样品的富营养环境特征, 以及前体物的存在, 将二级质谱结果外推至本研究所检测到的 C<sub>40</sub> 含氧化合物, 推测这些 C<sub>40</sub> 含氧化合物可能是以叶黄素类为主的四萜烯类化合物。根据一级分子式匹配结果, 虾青素、硅藻黄素的检出分别指示了绿藻、褐藻及硅藻的来源, 反映了东海当地的原生藻类构成, 这些藻类可能是东海水体初级生产力的主要贡献者。

图6 产生贻贝黄素等的代谢通路<sup>[26-27]</sup>Fig. 6 Metabolic pathways for the production of mytiloxanthin and related compounds<sup>[26-27]</sup>

### 3 结论

本研究采用 UPLC-Orbitrap MS 技术, 从东海沉积物抽提物中检测到含氧数为 1~6, DBE 为 6~20 的 78 种  $C_{40}$  含氧化合物。根据天然产物化学常识, 并结合高分辨二级质谱分析, 推测这类含氧化合物是以叶黄素类为主的四萜化合物。另外, 本研究建立了基于液相色谱的海洋沉积物在线脱盐方法, 提供了从河口到边缘海梯度下  $C_{40}$  含氧化合物的分子组成, 反映了东海水体中硅藻、绿藻及褐藻的初级生产力构成, 可为含盐体系中天然化合物的检测提供参考依据。

**致谢:** 感谢“向阳红 18”号科考船实施样品采集 (航次编号: NORC2023-02+NORC2023-301)。

### 参考文献:

- [1] ZHANG X, ZHENG M, FU A, LI Q, CHEN C, ZHU H, ZHANG Y. Natural sesquiterpenoids, diterpenoids, sesquiterpenoids, and triterpenoids with intriguing structures from 2017 to 2022[J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2023, 41(22): 3 115-3 132.
- [2] DAS D D, SHARMA N, CHAWLA V, CHAWLA P A. Current trends of analytical techniques for bioactive ter-

penoids: a review[J]. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 2024, 54(8): 2 984-3 000.

- [3] EISENREICH W, SCHWARZ M, CARTAYRADE A, ARIGONI D, ZENK M H, BACHER A. The deoxyxylulose phosphate pathway of terpenoid biosynthesis in plants and microorganisms[J]. *Chemistry & Biology*, 1998, 5(9): R221-R233.
- [4] WANG J, REDFERN J, BULOT L G, TAYLOR K G. Controls on preservation of organic matter during the Cenomanian Ocean Anoxic Event II (OAE2) and Turonian global sea-level rise: Agadir Basin, Morocco[J]. *Journal of African Earth Sciences*, 2023, 207: 105 069.
- [5] ABELE-OESCHGER D. Potential of some carotenoids in two recent sediments of Kiel Bight as biogenic indicators of phytodetritus[J]. *Marine Ecology Progress Series*, 1991, 70: 83-92.
- [6] SINGH A, KRISHNAN K P. The spatial distribution of phytoplankton pigments in the surface sediments of the Kongsfjorden and Krossfjorden ecosystem of Svalbard, Arctic[J]. *Regional Studies in Marine Science*, 2019, 31: 100 815.
- [7] ENGSTROM D R, SWAIN E B, KINGSTON J C. A Palaeolimnological record of human disturbance from Harvey's Lake, Vermont: geochemistry, pigments and diatoms[J]. *Freshwater Biology*, 1985, 15(3): 261-288.

- [8] FLORIAN C R, MILLER G H, FOGEL M L, WOLFE A P, VINEBROOKE R D, GEIRSDÓTTIR Á. Algal pigments in Arctic lake sediments record biogeochemical changes due to Holocene climate variability and anthropogenic global change[J]. *Journal of Paleolimnology*, 2015, 54(1): 53-69.
- [9] XU L, HONG H S, WANG H L, CHEN W Q. The biogeochemistry of photosynthetic pigments in the Jiulong River estuary and Western Xiamen Bay[J]. *Chinese Journal of Oceanology and Limnology*, 2001, 19(2): 164-171.
- [10] KALEEM S, QIN L, YI W, LIAN X Y, ZHANG Z. Bioactive metabolites from the Mariana trench sediment-derived fungus *Penicillium* sp. SY2107[J]. *Marine Drugs*, 2020, 18(5): 258.
- [11] LI X, LI X D, LI X M, XU G M, LIU Y, WANG B G. Wentinoids A-F, six new isopimarane diterpenoids from *Aspergillus wentii* SD-310, a deep-sea sediment derived fungus[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(8): 4 387-4 394.
- [12] FAVOT E J, HADLEY K R, PATERSON A M, MICHELUTTI N, WATSON S B, ZASTEPA A, HUTCHINSON N J, VINEBROOKE R D, SMOL J P. Using visible near-infrared reflectance spectroscopy (VNIRS) of lake sediments to estimate historical changes in cyanobacterial production: potential and challenges[J]. *Journal of Paleolimnology*, 2020, 64(4): 335-345.
- [13] POUTANEN E L, NIKKILÄ K. Carotenoid pigments as tracers of cyanobacterial blooms in recent and post-glacial sediments of the Baltic Sea[J]. *Ambio*, 2001, 30(4/5): 179-183.
- [14] TANI Y, MATSUMOTO G I, SOMA M, SOMA Y, HASHIMOTO S, KAWAI T. Photosynthetic pigments in sediment core HDP-04 from Lake Hovsgol, Mongolia, and their implication for changes in algal productivity and lake environment for the last 1 Ma[J]. *Quaternary International*, 2009, 205(1/2): 74-83.
- [15] LUCIA Ž, MILOVSKÝ R, BECHTEL A, STAREK D, PIPÍK R, JURAJ Š. *N*-Alkane and terpenoid fingerprints of modern biomass producers unveil floral changes recorded in postglacial alpine lake sediments, Tatra Mountains, Slovakia[J]. *Organic Geochemistry*, 2023, 184: 104 672.
- [16] CHEN H, ZHANG M, HE T. Effect of ancient salinity on the distribution and composition of tricyclic terpane in hydrocarbon source rocks in the Mahu depression[J]. *Energies*, 2024, 17(3): 748.
- [17] TEZHEH F, BEIRANVAND B, GHALAVAND H, KAMALI M R, TIRTASHI R B. Geochemical assessment and lateral reservoir continuity of asmari reservoir oils in the cheshmeh-khush oilfield, SW Iran[J]. *Acta Geologica Sinica-English Edition*, 2020, 94(5): 1 562-1 573.
- [18] NGUYEN A V, DEINEKA V I, BURZHINSKAYA T G, BLINOVA I P, DEINEKA L A, VU A T N. Determination of xanthophylls in egg yolk using a combination of spectrophotometric and diol phase high-performance liquid chromatography methods[J]. *Journal of Separation Science*, 2024, 47(16): e2400125.
- [19] AZEVEDO-MELEIRO C H, RODRIGUEZ-AMAYA D B. Confirmation of the identity of the carotenoids of tropical fruits by HPLC-DAD and HPLC-MS[J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2004, 17(3/4): 385-396.
- [20] VICTOR P, CAMARENA-BERNARD C. Lutein, violaxanthin, and zeaxanthin spectrophotometric quantification: a machine learning approach[J]. *Journal of Applied Phycology*, 2023, 35(1): 73-84.
- [21] HAMBLY A J, van DUIJNEVELDT J S, GATES P J. Identification of  $\beta$ -carotene oxidation products produced by bleaching clay using UPLC-ESI-MS/MS[J]. *Food Chemistry*, 2021, 353: 129 455.
- [22] NETO F C, GUARATINI T, COSTA-LOTUFO L, COLEPICCOLO P, GATES P J, LOPES N P. Re-investigation of the fragmentation of protonated carotenoids by electrospray ionization and nanospray tandem mass spectrometry[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2016, 30(13): 1 540-1 548.
- [23] CRUPI P, MILELLA R A, ANTONACCI D. Simultaneous HPLC-DAD-MS (ESI<sup>+</sup>) determination of structural and geometrical isomers of carotenoids in mature grapes[J]. *Journal of Mass Spectrometry*, 2010, 45(9): 971-980.
- [24] TAN K, ZHANG H, ZHENG H. Carotenoid content and composition: a special focus on commercially important fish and shellfish[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2024, 64(2): 544-561.
- [25] MAOKA T. Carotenoid metabolism in aquatic animals[M]//Carotenoids: Biosynthetic and Biofunctional Approaches. Singapore: Springer Singapore, 2021: 29-49.
- [26] MAOKA T. Carotenoids in marine animals[J]. *Marine Drugs*, 2011, 9(2): 278-293.
- [27] TODE C, YAMANO Y, ITO M. Carotenoids and related polyenes. Part 7. Total synthesis of crassostreaxanthin B applying the stereoselective rearrangement of tetrasubstituted epoxides[J]. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions*, 2001(24): 3 338-3 345.

(收稿日期: 2025-04-13; 修回日期: 2025-06-18)