

浙江天台中新世植物化石中生物分子的发现

肖良^{1,2)}, 李相传¹⁾, 杨洪³⁾, 郭俊锋¹⁾, 蔡玥¹⁾

1) 长安大学, 西安, 710054; 2) 现代古生物学和地层学国家重点实验室(中科院南京地质古生物研究所), 南京, 210008; 3) Laboratory of Terrestrial Environments, Department of Science and Technology, College of Arts and Sciences, Bryant University, Smithfield, Rhode Island 02917, U.S.A.

1 前言

研究化石分子的思想始于 20 世纪 30 年代, 化学家首先认识到石油及油页岩中的古代有机分子可与现代有机分子类似。50 年代发现壳体化石中含有古代氨基酸分子, 从而揭开了研究化石体内原生大分子(当时称为“化学化石”)的序幕。古生物分子指明来源于地史时期生物体的有机分子, 包括了从化石体中直接获得的原位古生物分子和从地质体内分离出的游离有机分子(后者在传统地球化学上称为生物标志化合物, 即生标)。目前, 在分子化石的研究中, 对生标(Biomarker)的研究相对较多, 主要应用于石油和环境地质中。但是, 直接从化石中获取的原位古生物分子的研究相对较少。随着生物化学技术的发展, 特别是提取、提纯及鉴定的方法走向常规化, 分子化石的研究由分析围岩中的游离生物分子(即生标)转向揭示化石中的原位生物大分子上来, 从而使分子化石的研究得到了较大的发展(赖旭龙和杨洪, 2003)。

分子化石中的 DNA 曾经吸引了分子古生物学家的目光, 但是由于 DNA 分子的难于保存以及易于污染的问题, 使得古 DNA (ancient DNA) 研究一直处于巨大的争议中 (Schweitzer et al., 2008)。现在, 分子化石的研究对象主要侧重于那些易获取的化石生物分子, 利用它们开展化学分子分类学 (Chemotaxonomy), 鉴定出母体生物, 或者了解化石的成岩过程。虽然化石研究已经开展了数世纪, 但是化石化过程至今仍然未知。保存精美的化石往往能够分析出其中的生物分子 (Yang et

al., 2005), 因而可以从分子水平上了解古生物特征、化石的成岩过程, 进而研究化石的保存机制。

保存状况良好的植物化石为系统学、古生态学研究提供了可靠的材料, 而且化石中的生物分子能够为研究化石的形成过程提供线索。但是形态保存完美的化石是否也能够保存完整的有机分子, 一直是个疑问 (Yang et al., 2005; Witkowski et al., 2012)。浙江天台中新统嵊县组地层中保存有大量精美的压型化石 (Xiao et al., 2013), 本文选取其中数量最丰富的属种之一——枫香属植物 (*Liquidambar*) 作为研究对象, 通过热解-色谱/质谱联用仪 (Py-GC/MS) 研究化石枫香的生物分子组分, 同时与现生枫香的生物分子进行比较, 从分子水平上分析嵊县组化石的保存状态, 了解成岩过程对化石枫香的影响。

2 现生和化石枫香的生物分子特征

通过 Py-GC/MS 分析, 本文获得了现生和化石枫香的总离子色谱图 (图 1), 图中指示了各分子化合物的相对强度, 并指出它们可能的生物大分子来源。各个分子化合物质谱的鉴定过程及结果列于表 1。现生枫香叶片在高温分解后的热解产物包括: 蛋白质、角质、多聚糖和木质素 (图 1a)。其中多聚糖一般分为两大部分, 一部分占据着滞留时间的短期部分, 比如 2-甲基呋喃 (Ps₁)、糠醛 (Ps₂)、苯乙烯 (Ps₄) 等; 另一部分为脱水糖, 一般以左旋葡聚糖的形式出现 (Lv), 位于色谱图中间部分。在多聚糖的化合物中, 只有糠醛 (Ps₂) 可能来自于半纤维素, 而其余的可能都来自于纤维素。在色谱

注: 本文为国家自然科学基金项目 (编号 41202009)、陕西省自然科学基金研究计划资助项目 (编号 2011JQ5012) 和现代古生物学和地层学国家重点实验室 (中科院南京地质古生物研究所) 开放项目 (编号 123112) 的成果。

收稿日期: 2013-03-13; 改回日期: 2013-03-31; 责任编辑: 郝梓国。

作者简介: 肖良, 男, 1980 年生。博士, 讲师。主要从事古生物与地层学的研究和教学。Email:youmu4@sina.com。

图中间部分以木质素（Lignin）为主，比如 2-甲基苯酚（L₁）、2-甲氧基-4-甲基苯酚（L₂）、1,2-苯二醇（L₃）、3,6-二甲氧基-4-丙烯基苯酚等。在色谱图长滞留时间部分主要是 C_{14:0} 和 C_{16:0} 脂肪酸，由于在进行 Py-GC/MS 分析前已进行了脂质抽提，去除了类脂化合物（Lipids），所以这两个脂肪酸化合物来自于角质。此外，在现生枫香色谱图中也发现了含氮化合物，如短滞留时间的嘧啶（Pyr），中间部分的吲哚（I）和甲基吲哚（II），这三个化合物可能来自于氨基酸分子。

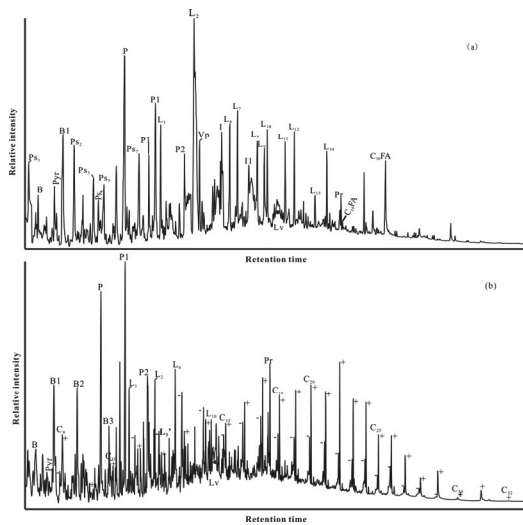


图 1 现生和化石枫香的总离子色谱图。滞留时间为 5~35min

与现生枫香相比，化石枫香的热解产物中仍然含有大量的木质素分子（图 1b），但是多聚糖组分及相对丰度急剧下降，仅检测到微量的左旋葡聚糖（Lv）。化石枫香中的木质素比多聚糖组分丰富得多，但是与现生枫香相比还是少了很多，比如现生枫香包含的主要木质素分子为 L₁—L₁₄，化石仅包含 L₁—L₁₀。苯酚衍生物在化石和现生间没有变化，不过苯衍生物在化石中明显地增多。值得一提的是，在枫香化石中发现了来自于氨基酸分子的嘧啶化合物，虽然相对现生枫香而言相对丰度较低，却指示了枫香化石的保存状态，是枫香化石保存较好的一个指示。在化石色谱图中另外一个重要的特征是，脂肪酸分子的消失以及大量脂肪族化合物，即正构烷烃/烯烃（碳链长度范围从 C₈ 到 C₃₂）的出现。

通过现生和化石枫香生物分子的比较，我们发现，虽然化石形态完好，且碳质薄膜保存精美，但

是从分子水平上获知，在成岩过程中枫香经历了强烈降解。此外，化石枫香中发现了含氮化合物（Pyr），可能由于其跟其它分子交叉连接形成了一个更稳定的有机分子，从而在化石化过程中得以幸存。

表 1 化石和现生枫香热解主峰的鉴别及生物分子的来源

符号	化合物	来源
Ps ₁	2-methylfuran	多聚糖
Pyr	Pyridine	蛋白质
B	Benzene	木质素?
B1	Toluene	木质素?
B2	C2 benzene	木质素?
B3	C3 benzene	木质素?
Ps ₂	furaldehyde	多聚糖
Ps ₃	5,6-Dihydropyran-2,5-dione	多聚糖
Ps ₄	Styrene	多聚糖
Ps ₅	2,3-dihydro-5-methyl furan-2-one	多聚糖
Ps ₆	5-methyl-2-furaldehyde	多聚糖
P	Phenol	木质素
Ps ₇	2-hydroxy-3-methyl-2-cyclopentene-1-one	多聚糖
P1	C1 Phenol	木质素
L ₁	2-methoxy phenol (Guaiacol)	木质素
P2	C2 Phenol	木质素
L ₂	4-methylguaiacol	木质素
L ₃	1,2-Benzenediol	木质素
L ₄	4-ethenyl phenol (4-vinyl phenol)	木质素
L ₅	Syringylethanal	木质素
I	Indole	蛋白质
L ₆	4-vinylguaiacol	木质素
L ₇	2,6-dimethoxyphenol (s)	木质素
II	methylindole	蛋白质
L ₈	3-hydroxybenzaldehyde	木质素
L ₉	2,6-dimethoxy-4-methylphenol	木质素
L ₁₀	3-allyl-6-methoxyphenol (isoeugenol)	木质素
Lv	Levoglucosan	多聚糖
L ₁₁	4-ethyl-2,6-dimethoxyphenol	木质素
L ₁₂	2,6-dimethoxy-4-vinylphenol	木质素
L ₁₃	Dihydroconiferyl alcohol	木质素
L ₁₄	3,6-dimethoxy-4-propenylphenol	木质素
Pr	pristene	植醇?
	C ₁₄ FA	角质
	C ₁₆ FA	角质
C ₈ —C ₃₂	alkanes/alkenes	?

参 考 文 献 / References

- 赖旭龙, 杨洪. 2003. 古代生物分子在第四纪研究中的应用. 第四纪研究, 23(5): 457~470.
- Schweitzer M H, Avci R, Collier T, Goodwin M B. 2008. Microscopic, chemical and molecular methods for examining fossil preservation. *Comptes Rendus Palevol*, 7: 159~184.
- Witkowski C, Gupta N S, Yang H, Leng Q, Williams C J, Briggs D E G, Summons R E. 2012. Molecular preservation of Cenozoic Conifer fossil Lagerstätten from banks island, the Canadian Arctic. *Palaaios*, 27: 279~287.
- Xiao L, Yang H, Sun B N, Li X C, Guo J F. 2013. Stable isotope compositions of recent and fossil sun/shade leaves and implications for palaeoenvironmental reconstruction. *Review of Palaeobotany and Palynology*, 190: 75~84.
- Yang H, Huang Y S, Leng Q, LePage B A, Williams C J. 2005. Biomolecular preservation of Tertiary Metasequoia fossil Lagerstätten revealed by comparative pyrolysis analysis. *Review of Palaeobotany and Palynology*, 134: 237~256.