

中国南海北部湾海洋柱状沉积物中甾烯醇甾烷醇的演化^①

姜善春 贾蓉芬 王 岩 张惠之 余素华

(中国科学院地球化学所广州分部)

栾作峰 孙作庆 江荣华

(中国科学院海洋研究所)

提要 作者从中国南海北部湾海洋柱状(0—465cm)沉积物中,分离和鉴定出10种甾醇有机物,其中C₂₇、C₂₈甾醇是海洋浮游动物和硅藻红藻等的生态示踪剂,C₂₉甾醇是陆源高等植物输入海洋的信息。研究表明,C₂₇、C₂₈和C₂₉甾烷醇和甾烯醇的比值,随着柱状沉积物的深度增加而逐渐增大,反映了甾醇在早期成岩作用中的演化特征。

关键词 甾烯醇 甾烷醇 甾醇 生态示踪剂

第一作者简介 姜善春 男 58 副研究员 有机地球化学

引 言

甾醇广泛地存在于生物体中,它可以作为生态示踪剂,以各种类型的甾醇分布,来研究各种类型的生态环境。甾醇化合物比较稳定,能够抵抗微生物的代谢作用,也可以作为各种类型地质体中的生物标志物。

作者研究了南海北部湾涠洲岛海域内站位L₄-60-柱状(0—465cm)沉积物中甾醇化合物的分布,样品中甾醇有机物经化学试剂抽提,薄层色谱技术分离,气相色谱分析和色谱-质谱-数据处理系统鉴定,初步确认了10种甾醇化合物:△5甾烯醇;5α甾烷醇;甲基甾二烯醇;甲基甾烯醇;亚甲基甾烯醇;甲基甾烷醇;二甲基甾二烯醇;二甲基甾烯醇;乙基甾烯醇;乙基甾烷醇等,其中C₂₇和C₂₈甾醇被看作海洋浮游动物和硅藻红藻的生态示踪剂,C₂₉甾醇被认为是由陆源高等植物输入到海洋的信息。研究表明,C₂₇、C₂₈和C₂₉的甾烷醇与甾烯醇的比值,随着海洋柱状(0—465cm)沉积物的深度增加而逐渐增大,反映了甾烷醇和甾烯醇在早期成岩作用中的演化。

^①国家自然科学基金资助项目

一、样品采集与甾醇抽提分离

南海北部湾海洋柱状沉积物样品是由中国科学院海洋研究所的科学1号远洋考察船在南海北部湾涠洲岛附近海域采集的, 站位为 L₄-60-65, 采集深度 0—465cm, 取样间隔约 100cm, 样品为灰褐色粘土质粉砂, 粘土矿物主要有伊利石、高岭石、绿泥石和蒙脱石, 样品采集以后立即冰冻贮藏。

冷藏样品在进行有机物抽提之前, 先在室温解冻, 湿样品进行冷冻干燥或在 40℃ 低温烘箱中烤干, 将干样粉碎磨细, 称取适量, 用二氯甲烷和甲醇 (2:1) 抽提, 抽提物用 6% 氢氧化钾—甲醇溶液皂化后, 以二氯甲烷萃取溶液中的中性有机物, 该中性有机物里含有烷烃、芳烃、酮、醇等多种化合物 (姜善春等, 1985), 中性有机物进行薄层色谱分离获得甾醇组分, 为了使甾醇能进行气相色谱分析, 需用 Bstfa [bis(trimethylsilyl) trifluoroacetamide] 试剂使甾醇转变成三甲基硅醚衍生物 (wardroper A.M.K. and Maxwell J.R, 1978; 姜善春等, 1989)。

二、气相色谱分析和色谱质谱鉴定

甾醇的三甲基硅醚衍生物 (简称 TMS-醚或 TMS-甾醇) 进行气相色谱分析, 色谱仪

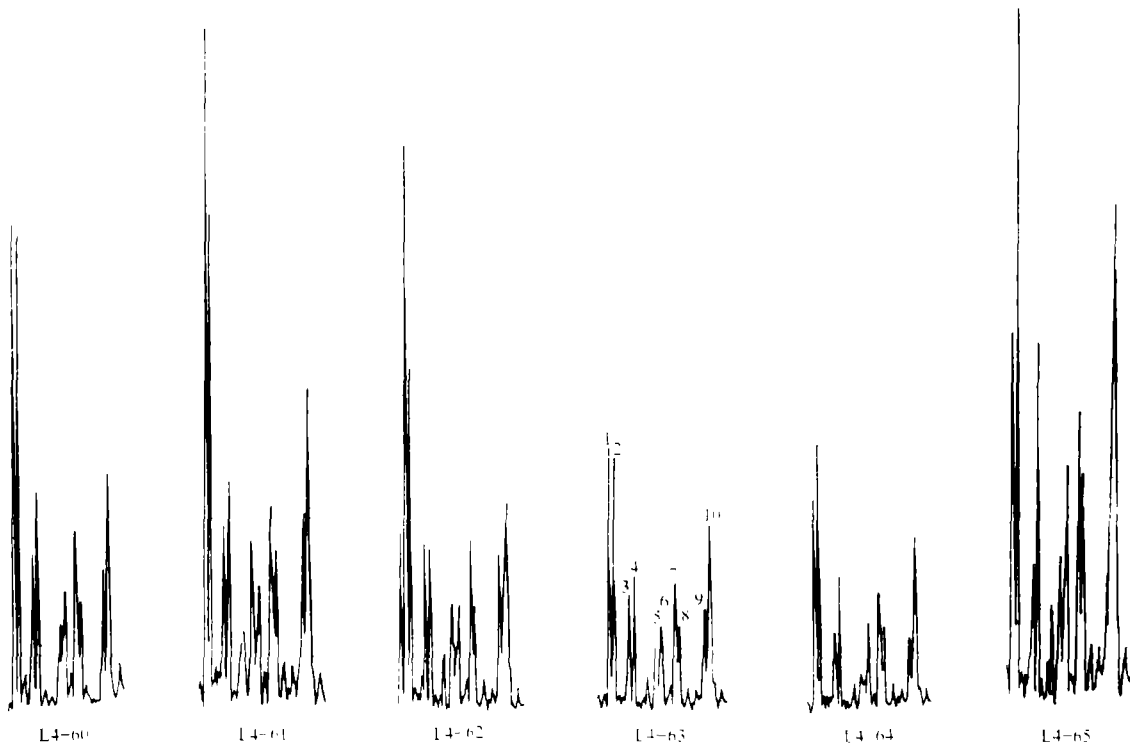


图 1 站位 L₄-60-65 不同深度样品的气相色谱特征

Fig. 1 Gas chromatographic traces of sample No. L₄-60-65 at six sections depth.

型号为 HP5880A, 色谱柱为石英弹性毛细管柱, 柱长 30m, 固定液 SE54, 程序升温 80℃-290℃, 3℃ / min. 6 个不同深度的柱状沉积物样品色谱分析结果见图 1.

表 1 样品中甾醇甾烷醇质谱鉴定结果

Table.1 Identification of the peaks in the GC and RIC by MS

峰号	中文命名	碳数	英文命名	M ⁺	基峰	特征	碎片	离子
1	△5 甾烯醇	C ₂₇	Cholest-5-en-3B-ol	458	129	443	368	329
2	5α 甾烷醇	C ₂₇	5α-Cholest-3B-ol	460	215	445	370	355
3	甲甾二烯醇	C ₂₈	24-Methylcholest-5,22-dien-3B-ol	470	129	445	380	341
4	甲基甾烯醇	C ₂₈	24-Methyl-5α-cholest-22-en-3B-ol	472	275	457	374	345
5	亚甲甾烯醇	C ₂₈	24-Methylcholest-5-en-3B-ol	470	129	455	380	341
6	甲基甾烷醇	C ₂₈	24-Methyl-5α-cholest-3B-ol	474	215	459	384	369
7	二甲甾二烯醇	C ₂₉	23,24-Dimethylcholest-5,22-dien-3B-ol	484	69	372	343	255
8	二甲甾烯醇	C ₂₉	23,24-Dimethyl-5α-cholest-22-en-3B-ol	486	69	471	374	345
9	乙基甾烯醇	C ₂₉	24-Ethylcholest-5-en-3B-ol	486	129	396	357	381
10	乙基甾烷醇	C ₂₉	24-Ethyl-5α-cholest-3B-ol	488	215	473	398	383

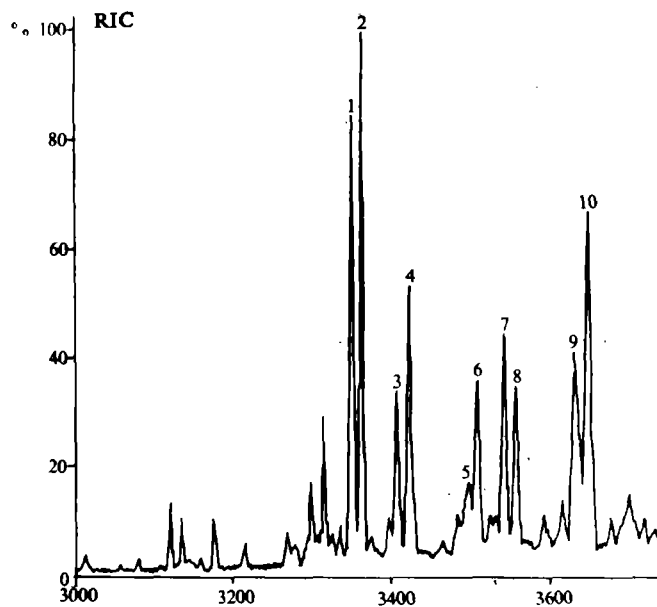


图 2 样品 L₄-63 中 TMS-甾醇的 RIC 图

Fig. 2 The RIC of TMS-sterol of sample No.L₄-63

为了对甾醇硅醚衍生物的气相色谱谱峰进行定性, 对该样品进行了色谱-质谱-数据处理系统联用仪鉴定, 仪器型号为 Finnigan-MAT TSQ-70B, 用电子轰击源(EI), 电离电压 70eV. 图 2 为 L₄-63 样品的重建离子色谱 (RIC), 经鉴定确认为该图中 10 种甾醇化合物

(以中英文命名列于表1)。其中 Δ^5 甾烯醇(胆甾-5-烯醇)的质谱示于图3;从图3中看到, Δ^5 甾烯醇的分子离子峰 $M^+ = 458$;基峰129;特征的碎片离子峰有443($M-15$);368($M-90$);329($M-129$)等,利用质谱法分析TMS-甾醇的方法已有详细报道(Wardroper A.M.K. and Maxwell J. R. 1978; Brassell S.C. and Enlinton G. 1983a)。

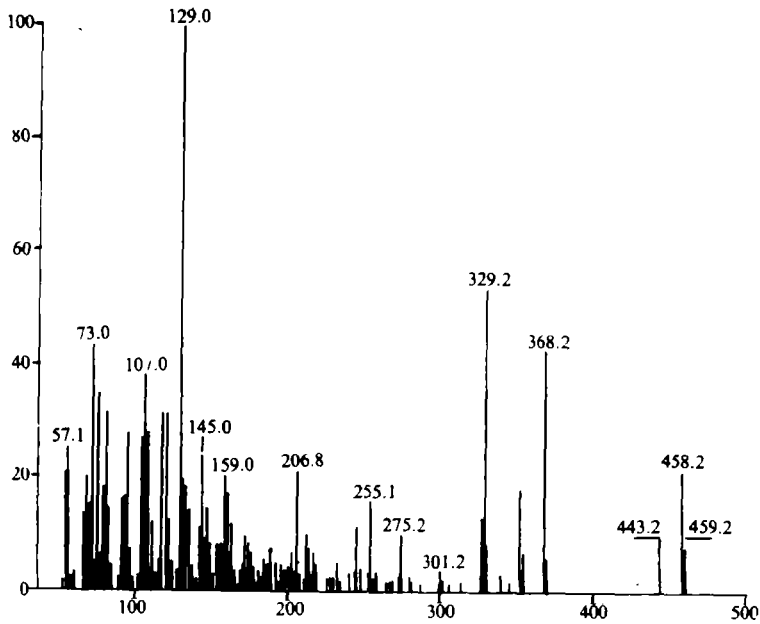


图3 Δ^5 甾烯醇质谱图

Fig. 3 The mass spectrum of Cholest-5-en-3B-ol(TMS-ether)

三、结果讨论

将气相色谱分析结果中甾烷醇和甾烯醇的相对含量进行计算,6个不同深度样品中的 C_{27} 、 C_{28} 和 C_{29} 等三组 5α 甾烷醇/ Δ^5 甾烯醇的比值列于表2。

表2 甾烷醇和甾烯醇的比值

Table.2 The ratio of 5α -stanol/ Δ^5 -sterol in sampoe No.L₄-60-65

样号	深度(cm)	C_{27} $5\alpha\Delta^5$	C_{28} $5\alpha\Delta^5$	C_{29} $5\alpha\Delta^5$
L ₄ -60	表层	0.93	1.66	1.98
L ₄ -61	50-62	0.57	0.62	2.03
L ₄ -62	150-165	0.61	2.63	2.02
L ₄ -63	250-265	0.98	3.33	2.79
L ₄ -64	350-365	1.00	3.50	3.27
L ₄ -65	450-465	1.74	2.80	8.59

由表可知，随着沉积物的深度增加， $C_{27}\alpha/\Delta 5$ 、 $C_{28}\alpha/\Delta 5$ 和 $C_{29}\alpha/\Delta 5$ 随沉积物的深度逐渐增加而相应增大，这可能是在海洋沉积物处于深度还原环境中，甾烯醇受到氢化作用逐渐转变为甾烷醇而引起的；随着深度增加，沉积作用时间加长，加氢作用时间也加长，甾烯醇转变为甾烷醇的比例也增加，因此形成甾烷醇的比值随着沉积物的深度增加而相应地逐渐增大。在L4—60—65样品中，反映了 C_{27} 、 C_{28} 、和 C_{29} 甾烷醇和甾烯醇的早期成岩作用的演化特征，为研究海洋有机地球化学提供了很有意义的科学数据。

图1气相色谱分析的结果显示 $C_{27}\Delta 5$ 甾烯醇和 5α 甾烷醇的相对含量最高（峰号1、2）， C_{27} 甾醇被视为由海洋浮游动物的类脂物提供的（Gagosian, 1979），主要来源于原地海洋浮游动物，硅藻中也含有 C_{27} 甾烯醇，但含量较小。3号峰为亚甲甾烯醇，它们普遍存在于海洋绿藻中，少数硅藻中；4号峰 C_{28} 甲基甾烯醇，5号峰为亚甲甾烯醇，它们普遍存在于海洋绿藻中，少数硅藻种属中也含有这些甾醇，因此 C_{28} 甾醇常视为海洋藻类的生态示踪剂（Volkman 1986）。 C_{29} 乙基甾烯醇（9号峰），首先发现于高等植物中（Goad and Goodwin 1972），大量存在于脉管植物中，所以在海洋沉积物中的 C_{29} 甾醇，常被认为是陆源高等植物输入的，是陆源物质的生物标志物，也有人研究指出，在贫养分的海洋环境中的叶绿藻的内亦含有乙基甾烯醇，但含量较小。在色谱分析结果中看到 C_{29} 甾醇的相对含量也很高，因此样品中 C_{29} 甾醇主要是来源于细菌（Volkman 1990）。总之，南海北部湾海洋柱状沉积物中的 C_{27} 和 C_{28} 甾醇主要来源于海洋浮游动物和硅藻绿藻红藻等海洋浮游植物， C_{29} 甾醇主要来源于陆源高等植物。

结 论

从南海北部湾海洋柱状（0—465cm）沉积物中分离鉴定出 C_{27} 、 C_{28} 、 C_{29} 甾烯醇，甾烷醇，一甲基与二甲基-甾烯醇和甾二烯醇等10种甾醇有机物、 C_{27} 、 C_{28} 和 C_{29} 的甾烷醇/甾烯醇的比值，随沉积物的深度增加而相应逐渐增大，反映了早期成岩作用中甾醇化合物在海洋深处还原环境中的演化。 C_{27} 甾醇主要来源于海洋浮游动物， C_{28} 甾醇主要来源于绿藻硅藻红藻等海洋浮游植物， C_{29} 甾醇主要来源于陆源高等植物。

参 考 文 献

- (1) 姜善春, 傅家谟, 栾作峰, 1985, 海洋湖沼通报, 第4期, 36-39页
- (2) 姜善春, 唐运千, 龚敏, 1989, 南极利文斯顿岛附近海域沉积物中生态标志物—甾醇初步研究, 中国第一届南大洋考察学术讨论会论文集, 101-103页, 上海科学技术出版社。
- (3) Brassell S.C. and Eglinton G., 1983, Sterols and triterpenoids in deep sea sediments as environmental and diagenetic indicators. In *Advances in Organic Geochemistry 1981* (Edited by Bjory M. et al.), p.684-697.
- (4) Goad L.J. and Goodwin T.W., 1972, *Progress in Phytochemistry*, 3, p.113-198.
- (5) Gagosian R.B. and Nigrelli G., 1979, *Limnology and Oceanography*, 24, p.838-849.
- (6) Volkman J.K., 1986, A review of sterol markers marine and terrigenous organic matter, *Org. Geochem.* 9 No.2 p.83-100.
- (7) Volkman J.K., 1990, *Org. Geochem.* V.15, No.5 p.489-497.
- (8) Wardroper A.M.K. and Maxwell J.R., 1978, Sterols of diatomaceous ooze from walvis bay, *Steroids*, V32, No.2

The Evolution of Stenols and Stanols in Marine Sediment Core From Beibuwan Gulf, South China Sea

Jiang Shanchun Jia Rongfen Wang Yan Zhang Huizhi Yu Suhua

(Guangzhou Branch of Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences)

Luan Zuofeng Sun Zuoqing Jiang Ronghua

(Institute of Oceanography, Chinese Academy of Sciences)

Abstract

The distribution of stenols and stanols were examined in leg 4-60-65 (0-465cm) of marine sediment core from Beibuwan gulf of South China sea. Ten sterols named as Cholest-5-en-3 β -ol; 5 α -Cholest-3 β -ol; 24-Methylcholest-5, 22-di-en-3 β -ol; 24-Methyl-5 α -cholest-22-en-3 β -ol; 24-Methylenecholest-5-en-3 β -ol; 24-Methyl-5 α -cholest-3 β -ol; 23, 24-di-methylcholest-5, 22-di-en-3 β -ol; 23, 24-Dimethyl-5 α -cholest-22-en-3 β -ol; 24-Ethylcholest-5-en-3 β -ol; 24-Ethyl-5 α -cholest-3 β -ol have been identified by means of gas chromatography-mass spectrometry-data system. A high concentration of C₂₇ sterols were mainly originated from zooplankton lipids, the C₂₈ sterols were derived from diatom, the C₂₇-C₂₉ sterols were observed in various species of green and red algae, the C₂₉ 24-Ethylcholest-5-en-3 β -ol as a biomarker is thought to indicate input of terrigenous organic matter, the C₂₇-C₂₉ sterols as a ecological indicator to recognize the source of organic matter in marine. These sterols are mainly come from zooplankton in marine environment. The results show that the C₂₇, C₂₈ and C₂₉ 5 α -stanol / Δ 5 stanol ratio increase with sediment depth, that means the evolution of sterols occur in the reducing environment of deeper marine sediments from Beibuwan gulf of South China Sea.