

# 青海湖沉积物中的甾醇及其演化<sup>①</sup>

李景贵 崔明中 李振西 范璞

(中国科学院兰州地质研究所 兰州 730000)

R. P. Philp

(美国俄克拉何马大学地质和地球物理系)

**提 要** C<sub>27</sub>、C<sub>28</sub> 和 C<sub>29</sub> 甾醇( $\Delta^{5,22}$ ,  $\Delta^{22}$ ,  $\Delta^5$  和  $\Delta^{5,24(28)}$  和 5 $\alpha$ -甾烷醇)在青海湖三孔近代沉积物(QH, QE 和 QG)中被检出。其中以 C<sub>29</sub> 甾醇占优势。在 QE 和 QG 孔沉积物中还检出了低浓度的三个 C<sub>30</sub> 甾醇[4 $\alpha$ , 23, 24-三甲基-5 $\alpha$ -胆甾-22E-烯醇(甲藻甾醇), 4 $\alpha$ -甲基-24-乙基-5 $\alpha$ -胆甾-22E-烯醇和 4 $\alpha$ -甲基-24-乙基-5 $\alpha$ -胆甾烷醇]。在 QH 和 QG 孔上部层段沉积物中, C<sub>27</sub>-C<sub>29</sub> 饱和的和不饱和的甾醇的碳数分布的平行性, 甾烷醇/ $\Delta^5$ -甾醇及  $\Delta^{22}$ -/ $\Delta^{5,22}$ -甾醇的比值随沉积物埋深而增加提供了甾醇氢化作用的间接证据。青海湖沉积物中的甾醇主要来自湖区丰富的高等植物和湖中的藻类等。在 QG 孔 80~100cm 和 120~140cm 层段沉积物中, 5 $\alpha$ -胆甾烷醇浓度迅速增加可能反映特殊的生物(介形类)对该二层段沉积物中高浓度的胆甾烷醇的贡献。

**关键词** 甾烯醇 甾烷醇 氢化作用 高等植物 藻类

**第一作者简介** 李景贵 男 51岁 副研究员 有机地球化学

## 1 前言

近代沉积物中甾醇的分布可以提供有机质母源的大量信息。近代沉积物中甾醇的分布也可以提供甾烯醇转变成甾烷醇, 并进一步转变成油源岩和原油中的甾类烃(甾烷和重排甾烷)复杂的成岩作用的途径。

石油地球化学家普遍应用甾烷的分布做为油源岩和原油的母质及成熟度的标志物。C<sub>29</sub> 甾烷的高丰度被认为是较多陆源有机质输入的标志, 因为 C<sub>29</sub> 甾烷的前身物-C<sub>29</sub> 甾醇, 如 24-乙基胆甾-5, 22E-二烯醇和 24-乙基胆甾-5-烯醇在维管束植物中很丰富。然而, 在高等植物中发现的 4-去甲基甾醇也出现于藻类中, 并且有时是藻类的主要成分(Volkman, 1986)。由此得出, 在古代沉积物和原油中 C<sub>29</sub> 甾烷的高比例不一定标志大部分有机质来自维管束植物。

虽然许多甾醇分布广泛, 并且没发现什么甾醇是藻类和高等植物的特征标志物, 但是如果把甾醇的分布作为一个整体来研究, 并且和样品已知的环境信息及样品的其它类脂资料结合起来, 沉积物中甾醇的分布仍然是有机质母质来源的有用标志物(Volkman, 1986)。

Henderson 等(1972)研究了延续到更新世沉积物中甾醇的组成。根据  $\Delta^5$ -甾烯醇和甾烷

<sup>①</sup> 甾醇的分析和鉴定在美国俄克拉何马大学地质和地球物理系 R. P. Philp 实验室完成, 本课题为中科院兰州分院 1994 年择优支持项目

醇的分布,推断了甾醇的氢化作用。但是随着沉积物年龄的增加,没有发现甾烯醇还原作用的规则变化。然而,在日本 Biwa 湖沉积物(Ogura and Hanya, 1973)和 Rostherne 沉积物(Gaskell and Eglinton, 1976)以及德克萨斯州 Biffin 湾沉积物(Huang and Meinschein, 1978)中观察到随沉积物埋深的增加,甾烷醇/ $\Delta^5$ -甾醇的比值也相应的增加了。Gaskell 和 Eglinton (1975)根据放射性标记法(Radio-Labelled techniques)资料报导了近代湖泊沉积物中甾醇氢化作用的直接证据( $\Delta^5$ -甾醇迅速氢化成甾烷醇)。

本文报导了青海湖三孔沉积物中甾醇的分布,讨论了沉积物中甾醇的可能来源及其在成岩作用过程中的演化。

## 2 样品和实验

### 2.1 样品

本文研究的样品于 1989 年和 1990 年采自青海湖三孔沉积物:QH 孔(靠近黑马河口,水深 0.5m,岩心长 30cm)、QG 孔(尕海内,水深 9m,岩心长 230cm,湖水盐度 33‰)和 QE 孔(耳海内,水深 4m,岩心长 30cm,淡水)。

### 2.2 实验

样品冷冻保存,分析前室温干燥,粉碎至 100 目,用氯仿和甲醇(1:1/v/v)抽提 48 小时,用铜棒脱硫。将抽提物在  $Al_2O_3/SiO_2$  柱上分别用正己烷、苯和甲醇分离成脂肪烃、芳烃和非烃。然后对非烃馏分进行皂化,后分离成甾醇和脂肪酸馏分。然后用 BSTFA[N,O-bis(trimethyl)-trifluoroacetamide]把甾醇转变成三甲基硅醚衍生物,用 GC/MS/MS(TSQ 70)进行分析鉴定。GC 为 Varian 3400 型,毛细管为 DB-5(25m, 0.25mm · I · d)。程序升温为  $40^\circ C \xrightarrow{15^\circ C/min^{-1}} 140^\circ C \xrightarrow{1.8^\circ C/min^{-1}} 300^\circ C$ 。

## 3 结果和讨论

青海湖三孔沉积物中甾醇的分布、鉴定和百分组成如图 1、表 1、表 2。甾醇的鉴定是根据发表的质谱图(Brooks et al., 1968; Wardroper and Maxwell, 1978; de Leeuw et al., 1983; Volkman et al., 1990)和色谱保留时间。

### 3.1 青海湖沉积物甾醇的构成

#### 3.1.1 4-去甲基甾醇

青海湖沉积物含有  $C_{27}$ - $C_{29}$  的 4-去甲基甾醇,其中  $C_{29}$  甾醇占优势。在三孔沉积物中  $C_{29}$  甾醇占总甾醇的 46.6~82.3%。24-乙基胆甾-5-烯醇(13 号峰)和 24-乙基胆甾-5,22E-二烯醇(10 号峰)是 QH 和 QG 孔上部层段中最丰富的甾醇(图 1,表 1,2)。

24-乙基胆甾-5-烯醇(植物甾醇)和 24-乙基胆甾-5,22E-二烯醇(植物甾醇)是高等植物中的主要甾醇(Goad and Goodwin, 1972)。24-乙基胆甾-5-烯醇经常用做陆源有机质的标志物,但单细胞的藻类也可能是 24-乙基胆甾-5-烯醇的重要来源。如 24-乙基胆甾-5-烯醇是蓝藻细菌(Cyanobacteria)和一些硅藻中的优势的甾醇(Volkman, 1986; Nichols et al., 1990)。因此,除湖区丰富的高等植物外,青海湖中的硅藻如 *Amphiprora*(茧形硅藻)(与南极洲海-冰硅

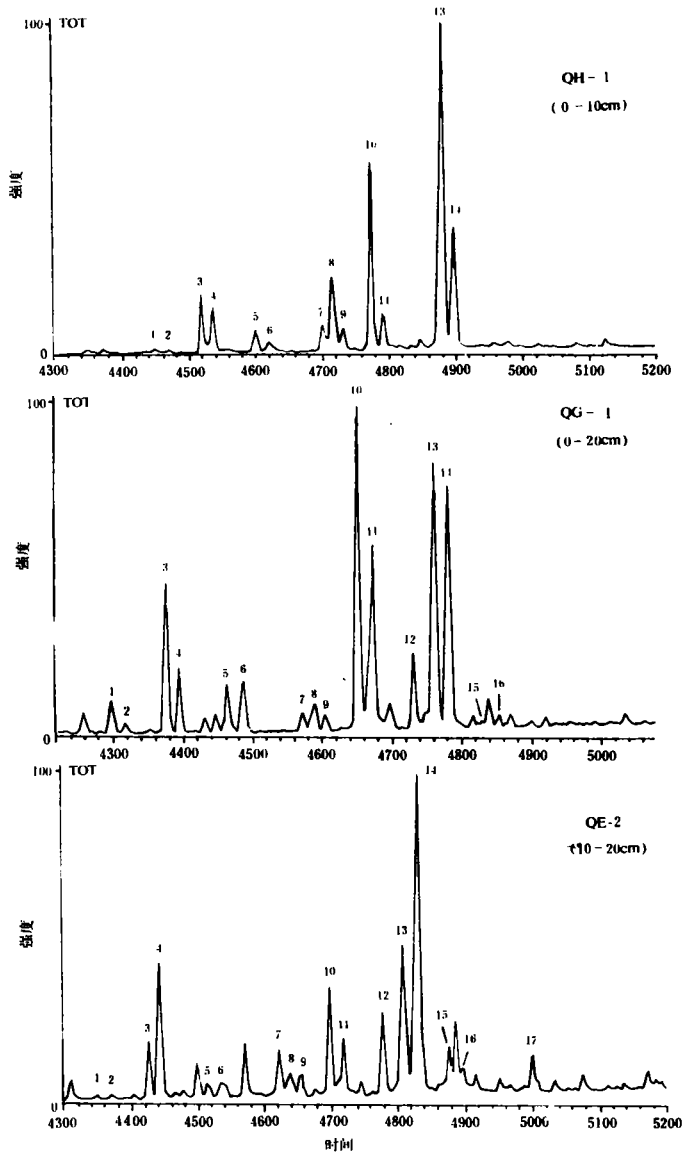


图1 QH、QG和QE孔最上部层段甾醇三甲基硅醚总离子流图(峰的鉴定在表1和表2中)

Fig. 1 Partial reconstructed ion chromatograms of the TMS ethers of sterols for the topmost sections of QH, QE and QG cores. Peak numbers refer to Table 1, 2

藻共有)和湖中的蓝藻细菌类中的 *Spirulina* (螺旋藻) 都可能是 24-乙基胆甾-5-烯醇的贡献者。另一个植物甾醇, 24-乙基胆甾-5, 22E-二烯醇也是一些硅藻如 *Amphora exigua* (简单双眉藻) (Orcutt and Patterson, 1975) 和 *Amphora* sp. (Berenberg and Patterson, 1981) 的一个主要甾醇。该甾醇在金藻纲 (Chrysophyceae) 的 *Ochromonas* (棕鞭藻属) 的种内也是占优势的 (Volkman, 1986)。因此, 除湖区丰富的高等植物外, 湖中的硅藻 *Amphora* (双眉硅藻属) 和金藻

类的 *Ochromonas* (棕鞭藻属) 也都可能是 24-乙基胆甾-5,22E-二烯醇的贡献者。24-乙基胆甾-5,22E-二烯醇在绿藻纲(Chlorophyceae)的许多绿藻中和定鞭金藻纲(Prymnesiophyceae)的藻类中浓度也很高(Volkman, 1986),但在青海湖中没有发现属于定鞭金藻纲的藻类。到目前为止,我们也未见到生活于青海湖中的各种绿藻的甾醇组成分析的报导。

表 1 QH 和 QE 孔甾醇的百分含量

Table 1 Percentage composition of sterols in QH and QE cores

峰号	鉴定	QH 孔		QE 孔
		0~10cm	20~30cm	10~20cm
1	胆甾-5,22E-二烯醇	0.5	0.5	0.4
2	胆甾-22 E-烯醇	0.5	-	0.4
3	胆甾-5-烯醇(胆甾醇)	5.9	2.7	4.9
4	5 $\alpha$ -胆甾烷醇	4.6	5.5	12.3
5	24-甲基胆甾-5,22E-二烯醇(硅藻甾醇)	2.3	1.1	0.8
6	24-甲基胆甾-22E-烯醇	1.4	1.6	1.2
7	24-甲基胆甾-5,24(28)-二烯醇	3.2	0.5	4.1
8	24-甲基胆甾-5-烯醇	7.8	3.3	1.6
9	24-甲基-5 $\alpha$ -胆甾烷醇	2.7	3.8	1.6
10	24-乙基胆甾-5,22E-二烯醇	19.6	7.1	9.8
11	24-乙基胆甾-22E-烯醇	4.1	5.5	4.5
12	24-乙基胆甾-5,24(28)E-二烯醇	-	-	7.8
13	24-乙基胆甾-5-烯醇	34.2	28.6	13.1
14	24-乙基胆甾烷醇	13.2	39.6	29.5
15	4 $\alpha$ ,23,24-三甲基-5 $\alpha$ -胆甾-22E-烯醇(甲藻甾醇)	-	-	3.7
16	4 $\alpha$ -甲基-24-乙基-5 $\alpha$ -胆甾-22E-烯醇	-	-	1.2
17	4 $\alpha$ -甲基-24-乙基-5 $\alpha$ -胆甾烷醇	-	-	2.9
	C <sub>27</sub> 甾醇	11.5	8.7	18.0
	C <sub>28</sub> 甾醇	17.4	10.3	9.3
	C <sub>29</sub> 甾醇	71.1	80.8	64.7
	C <sub>30</sub> 甾醇	-	-	7.8

在本文研究的青海湖各孔各层段沉积物中都含有大量陆源高等植物输入标志占优势 nC<sub>23</sub>-nC<sub>35</sub> 范围的正构烷烃。表明湖区丰富的高等植物是 24-乙基胆甾-5-烯醇和 24-乙基胆甾-5,22E-二烯醇的主要来源。

在 QG 和 QE 孔有一化合物(图 1,12 号峰)丰度比较高。该化合物在 QG 孔的 220~230cm 层段占总甾醇丰度的 30.5%(表 2),在 QE 孔占总甾醇丰度的 7.8%(表 1)。在它的质谱图中该化合物的基峰是 m/z=129,表明了  $\Delta^5$  不饱和。它的分子离子峰是 M<sup>+</sup>=484,表明在侧链上有另一个双链。这个化合物暂被鉴定为 24-乙基胆甾-5,24(28)E-二烯醇(岩藻甾醇)。24-乙基胆甾-5,24(28)-二烯醇可以 24(28)E(岩藻甾醇)和 24(28)Z(异构岩藻甾醇)两种异构体存在。少量的两种异构体发现于几种硅藻中,中等数量的两个异构体发现于蓝藻细菌类的 *Spirulina*(螺旋藻)的两个种内(Volkman, 1986)。青海湖中的 *Spirulina*(螺旋藻)可能是沉积物中该化合物的来源。

C<sub>27</sub> 和 C<sub>28</sub> 甾醇的丰度在青海湖沉积物中是低的。在 QH 孔中 C<sub>28</sub> 甾醇丰度(10.3~17.

4%)略高于C<sub>27</sub>甾醇丰度(8.7~11.5%)(表1);在QE孔中C<sub>27</sub>甾醇丰度(18.0%)高于C<sub>28</sub>甾醇的丰度(9.3%)(表1);在QG孔上部四个层段中,C<sub>27</sub>甾醇丰度(16.8~32.2%)高于C<sub>28</sub>甾醇的丰度(10.8~15.2%)。但在220~230cm层段C<sub>27</sub>甾醇丰度(5.0%)低于C<sub>28</sub>甾醇的丰度(11.4%)(表2)。

表2 QG孔甾醇的百分含量

Table 2 Percentage composition of sterols in QG core

峰号	鉴定	0~20 cm	40~60 cm	80~100 cm	120~140 cm	220~230 cm
1	胆甾-5,22E-二烯醇	2.1	2.4	1.0	2.2	0.4
2	胆甾-22 E-烯醇	0.5	1.4	1.0	1.9	0.4
3	胆甾-5-烯醇(胆甾醇)	10.0	4.8	3.1	4.6	1.5
4	5 $\alpha$ -胆甾烷醇	4.2	10.8	27.1	20.4	2.7
5	24-甲基胆甾-5,22E-二烯醇(硅藻甾醇)	3.2	3.8	3.8	4.6	1.5
6	24-甲基胆甾-22E-烯醇	3.4	5.7	3.8	4.0	2.3
7	24-甲基胆甾-5,24(28)-二烯醇	1.3	1.2	1.0	1.1	4.6
8	24-甲基胆甾-5-烯醇	1.8	1.9	3.4	3.0	1.5
9	24-甲基-5 $\alpha$ -胆甾烷醇	1.1	2.6	2.4	2.2	1.5
10	24-乙基胆甾-5,22E-二烯醇	21.3	16.3	14.4	16.7	9.7
11	24-乙基胆甾-22E-烯醇	12.1	16.5	9.2	8.6	5.0
12	24-乙基胆甾-5,24(28)E-二烯醇	5.0	-	0.7	2.2	30.5
13	24-乙基胆甾-5-烯醇	17.4	10.5	10.3	13.4	27.4
14	24-乙基胆甾烷醇	15.8	18.9	12.0	10.8	9.7
15	4 $\alpha$ ,23,24-三甲基-5 $\alpha$ -胆甾-22E-烯醇(甲藻甾醇)	-	1.2	2.7	1.9	1.2
16	4 $\alpha$ -甲基-24-乙基-5 $\alpha$ -胆甾-22E-烯醇	0.8	1.2	1.4	1.3	-
17	4 $\alpha$ -甲基-24-乙基-5 $\alpha$ -胆甾烷醇	-	0.7	2.7	1.3	-
	C <sub>27</sub> 甾醇	16.8	19.4	32.2	29.1	5.0
	C <sub>28</sub> 甾醇	10.8	15.2	14.4	14.9	11.4
	C <sub>29</sub> 甾醇	71.6	62.2	46.6	51.7	82.3
	C <sub>30</sub> 甾醇	0.8	3.1	6.8	4.5	1.2

在青海湖最顶部层段沉积物中,主要的不饱和的C<sub>27</sub>甾醇是胆甾醇(Cholesterol)(图1,3号峰)。在QH孔的0~10cm层段胆甾醇占总甾醇的5.9%,在QG孔的0~20cm层段占总甾醇的10.0%,在QE孔的10~20cm层段占总甾醇的4.9%。在海洋环境里,高浓度的胆甾醇一般来自浮游动物或其它海洋动物群,因为它是大多数海洋动物的主要甾醇。然而,各种各样的浮游植物如甲藻和大多数蓝藻细菌也含有胆甾醇,并且在它们的许多种内是主要的甾醇(Volkman,1986)。胆甾醇也出现于许多硅藻中,但大多数硅藻不含大量的胆甾醇(Volkman,1986)。小数量的胆甾醇也发现于高等植物的许多种内(Goad and Goodwin,1972)。因此,湖中的硅藻[*Stauroneis*(幅节硅藻)、*Amphora*(双眉硅藻)和*Navicular*(纺锤硅藻)等]、甲藻[*Peridinium*(多甲藻)、*Gymnodinium*(裸甲藻)等]、蓝藻细菌类的[*Spirulina*(螺旋藻)]、浮游动物和

湖区高等植物都可能是湖中沉积物胆甾醇的可能来源。

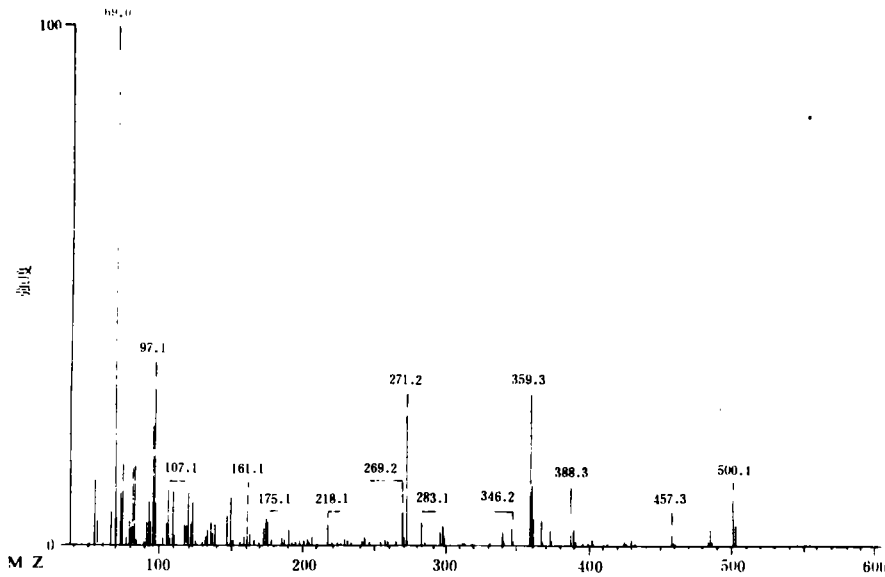


图2 QE和QG孔 $4\alpha,23,24$ -三甲基- $5\alpha$ -胆甾- $22E$ -烯醇  
(甲甾醇)三甲硅醚质谱图

Fig. 2 Mass spectrum of  $4\alpha,23,24$ -trimethyl- $5\alpha$ -choest- $22E$ -en- $3\beta$ -ol  
(dinosterol)(TMS ether)in QE and QG cores

24-甲基胆甾-5-烯醇(图1,8号峰)是QH孔0~10cm层段最丰富的 $C_{28}$ 甾醇(7.8%)。24-甲基胆甾-5,22E-二烯醇(硅藻甾醇)(图1,5号峰)是QG孔上部四个层段中最丰富的 $C_{28}$ 双不饱和甾醇。24-甲基胆甾-5,22E-二烯醇经常用做硅藻类脂的标志物,因为它出现于大多数硅藻的种内,并且常常占总甾醇丰度的90%以上(Volkman,1986;Nichols et al.,1990)。但这个甾醇也发现于许多其它的藻类群中。湖中的硅藻[*Cyclotella*(圆盘硅藻)、*Navicular*(纺锤硅藻)、*Stauroneis*(幅节硅藻)、*Amphora*(双眉硅藻)等]、金藻类[*Ochromonas*(棕鞭藻)]和甲藻[*Gymnodinium*(裸甲藻)]都可能是湖中沉积物硅藻甾醇的贡献者。24-甲基胆甾-5-烯醇远不如胆甾醇分布广泛,很少是藻类的主要甾醇。较大数量的24-甲基胆甾-5-烯醇发现于一些硅藻和甲藻中(Volkman,1986)。该甾醇也是高等植物主要甾醇之一(Goad and Goodwin,1972)。这个甾醇可能来自湖中的硅藻[*Fragilaria*(带列硅藻)等]、甲藻[*Peridinium*(多甲藻)、*Gymnodinium*(裸甲藻)]和湖区高等植物。该甾醇在QH孔0~10cm层段沉积物中的浓度(7.8%)要比QG孔0~20cm层段中的丰度(1.8%)高得多,这可能是因为QH孔位于黑马河口,有较多的高等植物输入的原因。

在三孔所有层段沉积物中,均发现了不同数量的24-甲基胆甾-5,24(28)-二烯醇(图1,7号峰)。这个甾醇可能来自湖中硅藻的一些种。Kates等(1978)发现这个甾醇是硅藻*Nitzschia alba*中唯一的甾醇,但在青海湖水体中尚未证实该硅藻种的存在。

甾烷醇包括饱和的 $5\alpha$ -甾烷醇和 $\Delta^{22}$ - $5\alpha$ -甾烷醇。小数量的饱和的 $5\alpha$ -甾烷醇存在于活的生物体中(Nishimura and Koyama,1977)。具 $\Delta^{22}$ 一个双键的单不饱和的甾醇在活的生物体

中存在不广泛(Gaskell et al., 1976)。从表 1、2 我们可以看出青海湖沉积物中大量的 5 $\alpha$ -甾烷醇,特别是 C<sub>29</sub>5 $\alpha$ -甾烷醇不可能直接来自活的生物体。而是来自沉积物中  $\Delta^5$ -或  $\Delta^{5,22}$ -甾醇的还原作用(Gaskell and Eglinton, 1976)。沉积物中  $\Delta^5$ -和  $\Delta^{5,22}$ -甾醇的还原作用将在后面讨论。

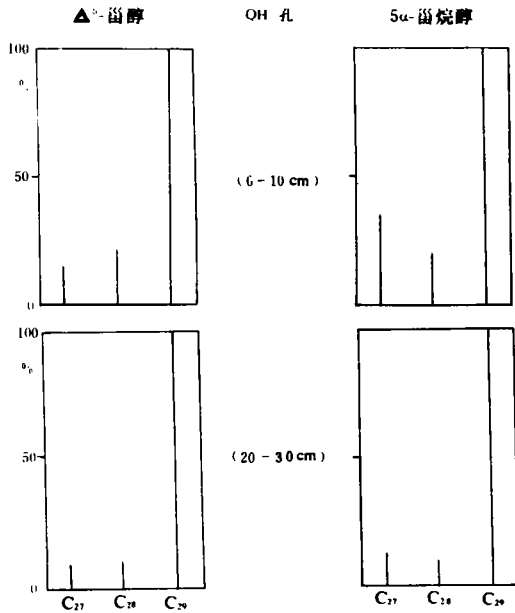


图 3 QH 孔两层段 C<sub>27</sub>-C<sub>29</sub>  $\Delta^5$ -甾醇和 5 $\alpha$ -甾烷醇相对丰度变化比较

Fig. 3 Carbon number distribution of sterol constituents of two sections of QH core

### 3.1.2 4-甲基甾醇

在 QE 和 QG 孔发现了低浓度的三个 C<sub>30</sub> 的 4-甲基甾醇[4 $\alpha$ , 23, 24-三甲基-5 $\alpha$ -胆甾-22E-烯醇(甲藻甾醇)(图 1, 15 号峰), 4 $\alpha$ -甲基-24-乙基-5 $\alpha$ -胆甾-22E-烯醇(16 号峰)和它的饱和对应物[4 $\alpha$ -甲基-24-乙基-5 $\alpha$ -胆甾烷醇(17 号峰)]。青海湖沉积物中甲藻甾醇的质谱图(图 2)和 Volkman 等(1990)的甲藻甾醇标样(三甲基硅醚衍生物)的质谱图完全相同。青海湖沉积物 4-甲基-24-乙基-胆甾-22E-烯醇的质谱图和 *Pavlova Lutheri* 中发现的该化合物的质谱图(Volkman et al., 1990)也基本相同。虽然上面提到许多甾醇分布广泛,没什么甾醇被认为是特殊藻类的特征标志物,但一个可能的例外是尽管一些甲藻不含甲藻甾醇,但甲藻甾醇似乎是甲藻的可靠标志物(Kokke et al., 1981; Goad and Withers, 1982)。甲藻一般被认为是沉积物中 4-甲基甾醇的主要来源(de Leeuw et

al., 1983)。所以青海湖中的甲藻[*Gyrodinium*(裸甲藻)、*Chroomonas*(蓝隐藻)、*Cryptomonas*(隐藻)和 *Peridinium*(多甲藻)]可能是沉积物中甲藻甾醇和另两个 C<sub>30</sub> 4-甲基甾醇的来源。然而, Nichols 等(1990)从显微镜下看不到甲藻存在的南极洲海-冰硅藻(Sea-ice diatom)群中也发现了以上三个 C<sub>30</sub> 4-甲基甾醇。所以,青海湖中的与南极洲海-冰硅藻群共有的硅藻 *Amphiprora*(茧形硅藻)也可能是除甲藻之外的三个 C<sub>30</sub> 4-甲基甾醇的另外的来源。Volkman 等(1990)在定鞭金藻类(Prymnesiophyte)的微体藻类 *Pavlova* 属中也发现了高浓度的后两个 C<sub>30</sub> 4-甲基甾醇,但如前所述在青海湖水体中尚未发现属定鞭金藻类的微体藻。

### 3.2 甾醇组成变化与沉积物埋深的关系

青海湖甾醇相对丰度明显的变化发生在上部层段沉积物(QH 孔的 0~10, 20~30cm; QG 孔的 0~20, 40~60cm)中(表 1, 2)。在这些上部层段沉积物中甾醇组成相对丰度的变化主要表现在 C<sub>27</sub>-C<sub>29</sub> 饱和的甾醇/不饱和的甾醇(5 $\alpha$ -甾烷醇/ $\Delta^5$ -甾醇,  $\Delta^{22}$ -甾醇/ $\Delta^{5,22}$ -甾醇)的比值随沉积物埋深明显增加(表 3, 4)。Gaskell 和 Eglinton(1976)、Nishimura 和 Koyama(1977), 和 Huang 和 Meinchein(1978)也曾指出在顶部层段沉积物中甾烷醇的浓度随沉积物埋深迅速增加。

表 3 QG 和 QH 孔沉积物 5 $\alpha$ -甾烷醇/ $\Delta^5$ -甾醇比值随埋深的变化

Table 3 Changes of 5 $\alpha$ -stanol/ $\Delta^5$ -stenol ratios of C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub> and C<sub>29</sub> sterols with depth for sections of QG and QH sediment cores

QG 孔	C <sub>27</sub> 5 $\alpha$ -甾烷醇/ $\Delta^5$ -甾醇	C <sub>28</sub> 5 $\alpha$ -甾烷醇/ $\Delta^5$ -甾醇	C <sub>29</sub> 5 $\alpha$ -甾烷醇/ $\Delta^5$ -甾醇
0~20cm	0.42	0.61	0.91
40~60cm	2.25	1.37	1.80
80~100cm	8.74	0.71	1.17
120~140cm	4.43	0.73	1.24
220~230cm	1.8	1.00	2.82
QH 孔	C <sub>27</sub> 5 $\alpha$ -甾烷醇/ $\Delta^5$ -甾醇	C <sub>28</sub> 5 $\alpha$ -甾烷醇/ $\Delta^5$ -甾醇	C <sub>29</sub> 5 $\alpha$ -甾烷醇/ $\Delta^5$ -甾醇
0~10cm	0.78	0.35	0.39
20~30cm	2.04	1.15	1.38

表 4 QG 和 QH 孔沉积物  $\Delta^{22}$  甾醇/ $\Delta^{5,22}$  甾醇比值随埋深的变化

Table 4 Changes of  $\Delta^{22}$ / $\Delta^{5,22}$  ratios of C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub> and C<sub>29</sub> sterols with depth for sections of QG and QH sediment cores

QG 孔	C <sub>27</sub> $\Delta^{22}$ 甾醇/ $\Delta^{5,22}$ 甾醇	C <sub>28</sub> $\Delta^{22}$ 甾醇/ $\Delta^{5,22}$ 甾醇	C <sub>29</sub> $\Delta^{22}$ 甾醇/ $\Delta^{5,22}$ 甾醇
0~20cm	0.24	1.06	0.57
40~60cm	0.58	1.50	1.01
80~100cm	1.00	1.00	0.64
120~140cm	0.86	0.87	0.51
220~230cm	1.00	1.53	0.52
QH 孔	C <sub>27</sub> $\Delta^{22}$ -甾醇/ $\Delta^{5,22}$ -甾醇	C <sub>28</sub> $\Delta^{22}$ -甾醇/ $\Delta^{5,22}$ -甾醇	C <sub>29</sub> $\Delta^{22}$ -甾醇/ $\Delta^{5,22}$ -甾醇
0~10cm	1.00	0.61	0.21
20~30cm	-	1.45	0.77

一般认为,类脂组成随沉积物埋深的变化可能是由于母质输入或成岩作用的影响。母质来源对最初结合到沉积物中的甾醇的组成起主要的控制作用(Huang and Meinschein, 1976; Nishimura and Koyama, 1977)。然后在成岩作用期间甾醇发生改变。在成岩作用过程中,沉积物中的微生物活动对甾醇组成具有重要影响,正如 Nishimura(1977)进行的微生物培养研究(incubation study)指出,在微生物存在的情况下甾烯醇在厌氧条件下被氢化,在氧化条件下被优先降解。并且认为这种微生物的氢化作用和氧化作用是导致近代沉积物甾烷醇/甾烯醇比值增加的主要作用。在近表层和上部层段沉积物中因微生物活动比较频繁,故在上部层段沉积物中甾烷醇/甾烯醇的比值增加得就快。青海湖上部层段沉积物甾烷醇/甾烯醇比值随埋深明显增加的事实(表 3, 4)支持了 Nishimura(1977)的意见,即在成岩作用过程中,微生物



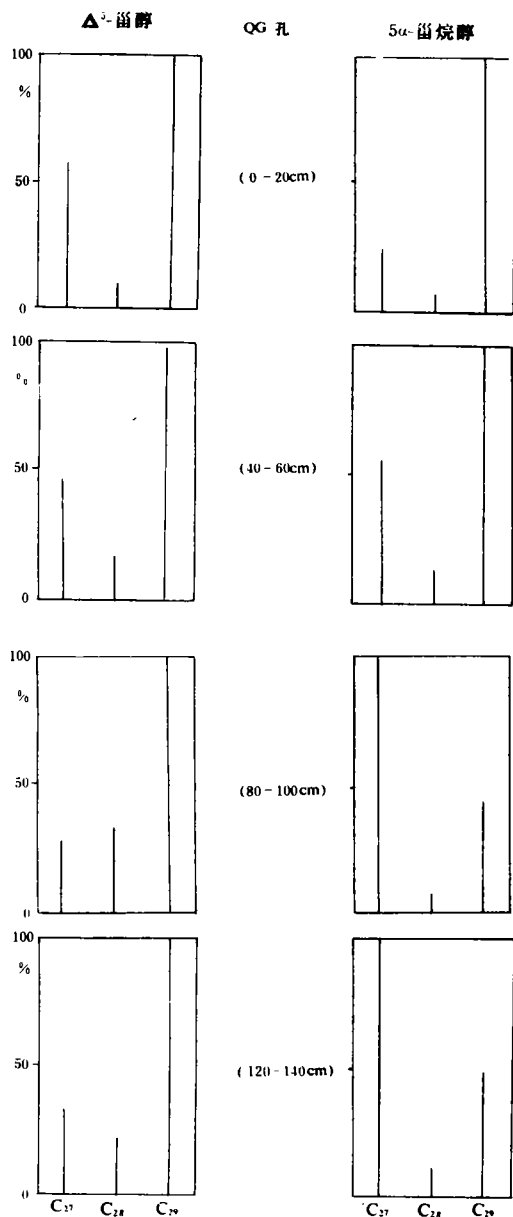


图4 QG孔四层段  $C_{27}$ - $C_{29}$   $\Delta^5$ -甾醇和  
5 $\alpha$ -甾烷醇相对丰度变化比较

Fig. 4 Carbon number distribution of sterol  
constituents of four sections of QG core

很具平行性。这再一次证实了在沉积物甾醇的成岩作用过程中甾醇组成的变化是由微生物对甾烯醇的氢化作用引起的。

在QG孔的80~100, 120~140cm层段  $C_{27}$ - $C_{29}$  的  $\Delta^5$ -甾醇和 5 $\alpha$ -甾烷醇的相对丰度是不对应平行的(图4)。在该二层段中, 甾烯醇以  $C_{29}$   $\Delta^5$ -甾醇占优势, 但在 5 $\alpha$ -甾烷醇中却以胆甾烷醇占优势。这可能是由于如前所述的该二层段中极丰富的介形类贡献了高浓度的胆甾

的氢化作用对上部层段沉积物中的甾醇组成起了主要作用。另外从表1、表2可以看出青海湖沉积物中甾烷醇的丰度大大超过了活的生物体中发现的甾烷醇的丰度, 所以我们认为在成岩作用过程中微生物的氢化作用对青海湖上部层段沉积物中的甾醇组成起了控制作用。如上所述, 沉积物中的甾烷醇主要是通过细菌的生物氢化作用产生的。但也必须考虑生物直接输入的因素。虽然甾烷醇在活的生物体中浓度很低, 但一些例外是存在的。如胆甾烷醇可以是一些生物(如红藻的4个种)的主要甾醇(Chardon-Loria et al., 1976)。在QG孔的80~100cm层段(几乎全部是由介形类壳体组成)和120~140cm层段(含有丰富的介形类壳体), 甾醇组成很大的变化是胆甾烷丰度迅速增加(分别为总甾醇丰度的27.1%和20.4%)(表2)。而  $C_{28}$  和  $C_{29}$  甾烷醇的相对丰度仍保持不变, 结果导致该二层段中胆甾烷醇/胆甾醇比值的显著增加(表3)。该二层段中丰富的介形类有可能贡献丰富的胆甾烷醇到该二层段沉积物中。但这需要介形类甾醇组成的分析加以证实。

湖泊沉积物中甾烷醇和  $\Delta^5$ -甾醇丰度之间的平行性(Parallelism)提供了  $\Delta^5$ -甾醇双键还原的另一个间接证据(Gaskell and Eglinton, 1976)。QH孔和QG孔的  $C_{27}$ - $C_{29}$  的  $\Delta^5$ -甾醇和 5 $\alpha$ -甾烷醇分布的比较在图3、4中。从图3、4可以看出: QG孔的0~20, 40~60cm层段中  $C_{27}$ - $C_{29}$  的  $\Delta^5$ -甾醇和 5 $\alpha$ -甾烷醇的相对丰度具密切的平行性, QH孔的0~10, 20~30cm层段中的  $C_{27}$ - $C_{29}$  的  $\Delta^5$ -甾醇和 5 $\alpha$ -甾烷醇的相对丰度也

烷醇到该二层段沉积物中。

## 4 结论

1)在青海湖三孔沉积物中检出了  $C_{27}$ - $C_{29}$   $\Delta^5$ ,  $\Delta^{22}$ ,  $\Delta^{5,22}$  和  $\Delta^{5,24(28)}$ -甾醇和  $5\alpha$ -甾烷醇。其中  $C_{29}$  甾醇占优势。青海湖沉积物中的甾醇主要来自湖区高等植物和湖中的一些藻类。

2)在 QE 和 QG 孔沉积物中发现了低浓度的三个  $C_{30}$  4-甲基甾醇[ $4\alpha$ , 23, 24-三甲基- $5\alpha$ -胆甾-22E-烯醇(甲藻甾醇),  $4\alpha$ -甲基-24-乙基- $5\alpha$ -胆甾-22E-烯醇和  $4\alpha$ -甲基-24-乙基- $5\alpha$ -胆甾烷醇]。它们可能来自湖中的甲藻或硅藻。

3)在 QH 孔的 0~10, 20~30cm 层段和 QG 孔的 0~20, 40~60cm 层段沉积物中,  $5\alpha$ -甾烷醇/ $\Delta^5$ -甾醇和  $\Delta^{22}$ -/ $\Delta^{5,22}$ -甾醇比值随埋深明显增加。同时  $5\alpha$ -甾烷醇和对应的  $\Delta^5$ -甾醇在碳数分布上具平行性。反映了在成岩作用过程中微生物对甾烯醇还原作用的影响。

4)QG 孔下部的 80~100cm 和 120~140cm 层段沉积物中胆甾烷醇丰度明显增大,可能反映特殊的生物种类(介形类)对胆甾烷醇的直接输入。

收修改稿日期:1994-01-10

## 参 考 文 献

- [1] Berenberg C. J. and Patterson G. W., 1981, The relationship between dietary phytosterols and the sterols of wild and cultivated oysters. *Lipids*, 16, 276~278.
- [2] Brooks C. J. W., Horning E. C. and Young J. S., 1968, Characterisation of sterols by gas chromatography-mass spectrometry of the trimethylsilyl ethers. *Lipids*, 3, 391~402.
- [3] Chardon-Loriaux I., Morisaki M. and Ikekawa N., 1976, *Phytochemistry*, 15, 723.
- [4] Gaskell S. J. and Eglinton G., 1975, Rapid hydrogenation of sterols in a contemporary lacustrine sediments. *Nature*, 254, 209~211.
- [5] Gaskell S. J. and Eglinton G., 1976, Sterols of a contemporary lacustrine sediment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40, 1221~1228.
- [6] Goad L. J. and Goodwin T. W., 1972, The biosynthesis of plant sterols. *Progress in Phytochemistry*, 3, 113~198.
- [7] Goad L. J. and Withers N., 1982, Identification of 27-nor-(24R)-24-methylcholesta-5, 22-dien-3 $\beta$ -ol and brassicasterols as a major sterols of marine dinoflagellate *Gymnodinium simplex*. *Lipids*, 17, 853~858.
- [8] Henderson W., Reed W. E. and Steel G., 1972, The origin and incorporation of organic molecules in sediments as elucidated by studies of the sedimentary sequence from a residual Pleistocene lake. In *Advances in Organic Geochemistry*, 1971 (editors H. R. Von Gaertner and H. Wehner, 335~352, Pergamon Press.
- [9] Huang W. Y. and Meinschein W. G., 1976, Sterols as source indicators of organic materials in sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 40, 323~330.
- [10] Huang W. Y. and Meinschein W. G., 1978, Sterols in sediments from Baffin Bay, Texas, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42, 1391~1396.
- [11] Kates M., Tremblay P., Anderson R. and Volcani B. E., 1978, Identification of the free and conjugated sterol in a non-photosynthetic diatom, *Nitzschia alga* as 24-methylene cholesterol. *Lipids*, 13, 34~41.
- [12] Kokke W. C. M. C., Fencial W. and Djerassi C., 1981, Sterols with unusual nuclear unsaturation from three cultured marine dinoflagellates. *Phytochemistry*, 20, 127~134.
- [13] de Leeuw J. W., Rijpsta W. I. C., Schenck P. A. and Volkman J. K., 1983, Free, esterified and residual bound sterols in Black Sea Unit 1 sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47, 455~465.
- [14] Nichols P. D., Palmisano A. C., Rayner M. S., Smith G. A. and White D. C., 1990, Occurrence of novel  $C_{30}$  sterols in Antarctic sea-ice diatom communities during a spring bloom. *Org. Geochem.* Vol. 15, No. 5, 503~508.
- [15] Nishimura M., 1977, The geochemical significance in early sedimentation of geolipids obtained by saponification of lacustrine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 41, 1817~1823.
- [16] Hishimura M. and Koyama T., 1977, The occurrence of stanols in various living organisms and the behaviour of sterols in

contemporary sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 41, 379~385.

- [17] Ogura K. and Hanya T., 1973, The cholestanol-cholesterol ratio in a 200m core sample of lake Biwa. *Proc. Japan Acad.*, 49, 201~204.
- [18] Orcutt D. M. and Patterson G. W., 1975, Sterol, fatty acid and elemental composition of diatoms growth in chemically defined media. *Comp. Biochem. Physiol.* 50B, 579~583.
- [19] Volkman J. K., 1986, A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter, *Org. Geochem.* Vol. 9, No. 2, 83~99.
- [20] Volkman J. K., Kearney P. and Jeffrey, 1990, A new source of 4-methyl sterols and 5 $\alpha$ -stanols in sediments: prymnesiophyte microalgae of the genus *Pavlova*. *Org. Geochem.* Vol. 15, No. 5, 489~497.
- [21] Wardroper A. M. K. and Maxwell J. R., 1978, Sterols of a diatomaceous ooze from Walvis Bay. *Steroids* Vol. 32, No. 2, 203~221.

## Sterols and their Evolution of Qinghai Lake Sediments

Li Jinggui, Cui Mingzhong, Li Zhenxi, Fan Pu

(Lanzhou Institute of Geology, Academia Sinica, Lanzhou 730000)

R. P. Philp

(School of Geology and Geophysics, University of Oklahoma, Norman, OK., 73019, U. S. A.)

### Abstract

$C_{27}$ ,  $C_{28}$ ,  $C_{29}$  sterols, including  $\Delta^{5,22}$ ,  $\Delta^{22}$ ,  $\Delta^5$  and  $\Delta^{5,24(28)}$ , and 5 $\alpha$ -stanols have been identified in the three recent sediment cores of Qinghai Lake [QH core (near Heima River mouth, water depth: 0.5m, core length: 30cm), QG core (in Gahai, water depth: 9m, core length: 230cm, water salinity: 33‰) and QE core (in Erhai, water depth: 4m, core length: 30cm, fresh water)].  $C_{29}$  sterols, especially 24-ethylcholesta-5, 22E-dien-3 $\beta$ -ol and 24-ethylcholest-5-en-3 $\beta$ -ol, preponderate in all sections of the three sediment cores. Three  $C_{30}$  sterols (4 $\alpha$ , 23, 24-trimethyl-5 $\alpha$ -cholest-22E-en-3 $\beta$ -ol (dinosterol), 4 $\alpha$ -methyl-24-ethyl-5 $\alpha$ -cholest-22E-3 $\beta$ -ol and its saturated analog (4 $\alpha$ -methyl-24-ethyl-5 $\alpha$ -cholestan-3 $\beta$ -ol) are also detected at low concentrations in the QE and QG sediment cores of the lake. The parallelism between the  $C_{27}$ - $C_{29}$   $\Delta^5$ -sterol and 5 $\alpha$ -stanol in sections of 0~10cm and 20~30cm of QH core, and 0~20cm and 40~60cm of QG core provide indirect evidence for a sterol hydrogenation process in the sediment rather than a sediment input of both saturated and unsaturated sterols. The fact that the changes of saturated sterols/unsaturated sterols ratios ( $C_{27}$ - $C_{29}$  5 $\alpha$ -stanol/ $\Delta^5$ -sterol and  $\Delta^{22}$ -/ $\Delta^{5,22}$  ratios) are most pronounced in near-surface and the uppermost sediment layers of QG and QH cores suggests that microorganisms are involved in the hydrogenation process. The sterols initially incorporated into the lake sediments mainly originate from abundant higher plants in the lake area and algae etc. in the lake water. An considerable increase in concentration of 5 $\alpha$ -cholestanol in 80~100cm and 120~140cm sections of QG sediment core may reflect special organism (ostracodes) contribution to the two section sediments.