

青海湖沉积物中的 长链不饱和脂肪酮(长链烯酮)^①

李景贵 范 璞 崔明中
(中国科学院兰州地质研究所 兰州 730000)

R. P. Philp J. Allen
(美国俄克拉何马大学地质和地球物理系)

提 要 在青海湖沉积物中检出了含有 2~4 个双键的长链(C₃₇-C₄₀)甲基和乙基脂肪酮。这是世界沉积于碱性环境和各种不同盐度条件下(耳海,淡水;青海湖,半咸水;尕斯库勒湖,咸水)的近代湖泊沉积物中的长链不饱和脂肪酮的首次详细报导。许多地球化学家广泛用这些化合物经过计算公式来估算海洋沉积物的古温度。如果对这些化合物估算海洋沉积物古温度的计算公式进行适当校正,那么也可用这些化合物来推知湖泊沉积物的古温度。

关键词 长链不饱和脂肪酮(长链烯酮) 青海湖沉积物 湖泊环境 不同盐度

第一作者简介 李景贵 男 52 岁 副研究员 有机地球化学

长链(C₃₇-C₄₀)不饱和的甲基和乙基脂肪酮广泛存在于近代至白垩纪的海洋沉积物中(de Leeuw et al., 1980; Volkman et al., 1980a; Marlowe et al., 1984a, 1990; Madureira et al., 1993)。首先在海洋的球石藻类(coccolithophorid)的 *Emiliania huxleyi* 中检出了这些长链烯酮,后来在定鞭金藻纲(Prymnesiophyceae)的一些藻类中也发现了这些化合物(Marlowe et al., 1984b; Conte et al., 1994)。Cranwell (1985)在近代淡水湖泊沉积物中检出了这些长链烯酮,但湖泊沉积物中这些化合物的母质来源至今尚未清楚确定。

Cranwell (1985)研究指出:这些长链烯酮的分布和浮游植物金藻门(Chrysophyta)藻类的输入有关。据 Cranwell (1985)的研究结果,本文提出青海湖沉积物中这些长链烯酮可能来源于湖中的单鞭

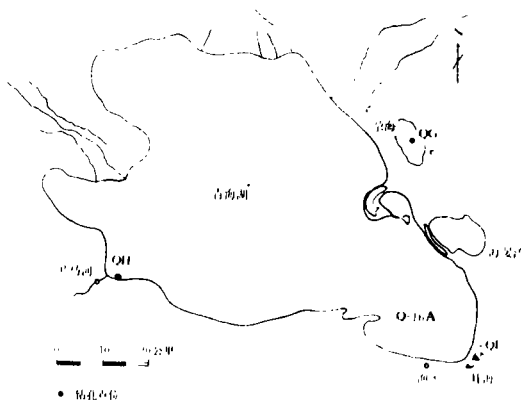


图 1 采样位置图

Fig. 1 Location map of the sediment cores taken in the Qinghai Lake, Gahai and Erhai

① 长链烯酮的分析和鉴定在美国俄克拉何马大学地质和地球物理系 Philp 实验室完成。本课题为中国科学院兰州分院 1994 年择优支持项目。

金藻属(*Chromulina* sp.) (中国科学院兰州地质研究所等, 1979)。

1 样品和实验

1.1 样品

本文研究的样品采自不同盐度的青海湖四孔岩心沉积物(图 1): QH(黑马河口附近, 水深 0.5m, 岩心长 30cm); Q-16A(水深 23.5m, 岩心长 72cm, 水盐度 12‰); QG(水深 9m, 岩心长 230cm, 水盐度 33‰); QE(水深 4m, 岩心长 30cm, 淡水)。

1.2 实验

样品冷冻保存, 分析前室温干燥后粉碎至 100 目。用氯仿和甲醇(1:1, V/V)抽提 48 小时。用铜棒脱硫。去掉沥青质的抽提物在 Al_2O_3/SiO_2 柱上分离, 用正己烷分离脂肪烃, 用苯分离芳烃, 用正己烷和乙酸乙酯(9:1, V/V)分离酮馏分。

对酮馏分首先进行 GC 分析, 后用 Finnigan TSQ 70 系统进行 GC/MS/MS 分析鉴定。GC 和 GC/MS 分析中弹性石英毛细管柱均为 DB-1(25m × 0.25mm 内径, 0.25μm 膜厚)。程序升温为 40℃ → 300℃, 2℃/min, 氮气为载气。GC/MS 分析中离子源温度为 200℃, 电流 200μA, 电离能 70eV。从 m/z 50 到 m/z 650 进行全扫描。化合物的鉴定是根据和以前报导的标样的质谱图资料和 GC 保留时间的比较。长链烯酮的浓度的确定是根据酮馏分的色谱图(氧化的 C_{24} 烷烃为内标)。

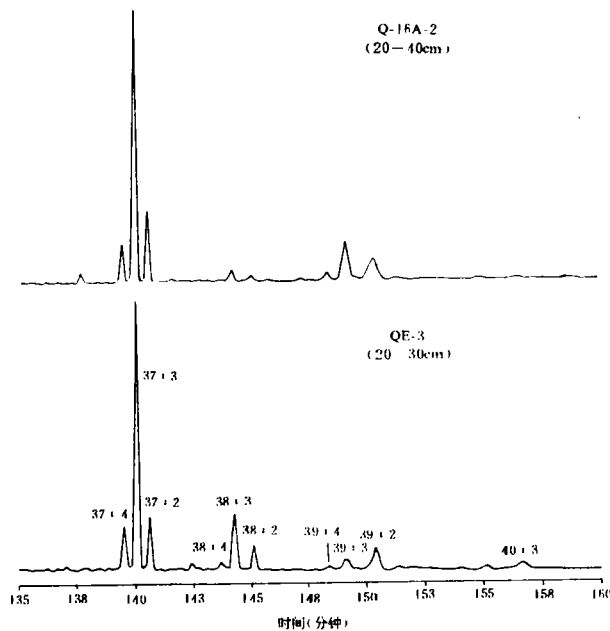


图 2 QE-3(20~30cm)和 Q-16A-2(20~40cm)层段沉积物长链烯酮分布色谱图

Fig. 2 Gas chromatograms showing alkenoe distributions in the selected extracts of cores QE-3 and Q16A-2

2 结果和讨论

在 Q-16A、QE(图 2)和 QG 孔(图 3)三孔沉积物中检出了 C_{37} — C_{40} 长链烯酮。在靠近黑马河口的 QH 孔沉积物中未检出这些化合物。

从图 2 和图 3 可以看出, C_{37} 不饱和酮的混合物是由 $C_{37,4}$ 、 $C_{37,3}$ 和 $C_{37,2}$ 三个异构体组成的; C_{38} 不饱和酮的混合物一般也是由 $C_{38,4}$ 、 $C_{38,3}$ 和 $C_{38,2}$ 异构体组成的; C_{39} 不饱和酮多数情况下以 $C_{39,3}$ 异构体占优势; 有些样品(如 QE 和 QG 孔)还含有低丰度的 $C_{40,3}$ 乙基酮。

根据分子离子、特征碎片离子(M-15, M-18, M-33, M-43 和 M-58)和基峰(甲基酮基峰为 m/z 43, 81 或 95/96), 并且和以前发表的这些烯酮质谱图的比较(Marlowe et al., 1984)该湖沉积物中的 C_{37} 和 C_{39} 烯酮被鉴定为甲基酮。根据特征碎片离子(M-15, M-18, M-29, M-

47, M-57 和 M-72)(de leeuw et al., 1980)和基峰(乙酰基峰为 m/z 57)该湖沉积物中的 C_{38} 烯酮被鉴定为乙酰酮(图 4)。

二烯酮和三烯酮双键位置分别为 ω -15, ω -22; ω -15, ω -22, ω -29(de leeuw et al., 1980)。四烯酮中另一个双键的位置为 ω -8(Marlowe et al., 1984a)。各异构体的不饱和程度(即双键数目)是根据它们的分子离子(M^+)的值确定的。

一系列长链烯酮,主要具二个和三个双键的 C_{37} 、 C_{38} 和 C_{39} 烯酮发现于世界各地海洋沉积物中。在许多文献中利用这些化合物来估算海洋沉积物的古温度(Marlowe, 1984; Prahl et al., 1988; Conte et al., 1992; Madureira et al., 1993)。Brasell(1993)对这方面的工作进行了综述。就我们所知仅有 Cranwell(1985)报导过这些化合物出现于淡水湖泊环境中。本文是这些化合物出现于各种不同盐度的现代碱性湖泊环境的首次详细报导。本文的结果和 Cranwell(1985)的研究结果一个很大的差别是青海湖沉积物以 C_{37} 烯酮占优势,而在 Cranwell 研究的许多样品中却以 C_{38} 烯酮占优势。这是否因为母源生物的差异所引起需进一步研究。Cranwell(1985)指出湖泊沉积物中长链烯酮的丰度和不饱和类型与沉积物中金藻类的相对含量和种类组成有关,并进一步指出在含单鞭

金藻目(Chromulinales)的金藻类(*Chrysococcus* 和 *Pseudopedinella* 属)的湖泊沉积物(Croze Mere)中发现了长链烯酮,在只含有棕鞭藻目(Ochromonadales)的金藻类湖泊沉积物中不含这些长链烯酮。并且在属棕鞭藻目的两个金藻属(*Dinobryon divergens* 和 *Mallomonas caudata*)的培养物中也未发现这些化合物。在青海湖三个采样点(Q-16A, QG 和 QE)的水体中因都含有单鞭金藻目的单鞭金藻属(*Chromulina* sp),故在该三孔沉积物中都发现了这些长链烯酮。相反,位于黑马河口附近的 QH 孔因不含任何的金藻类,所以在 QH 孔沉积物中也未能检出这些化合物。根据以上 Cranwell(1985)的研究结果,我们认为青海湖水体中的单鞭金藻目的单鞭金藻属(*Chromulina* sp)可能是青海湖沉积物这些长链烯酮的母质来源。但这需要对湖中单鞭金藻属进行培养实验、酮类分析加以证实。

Q-16A [Q-16A-1(0~20cm), Q-16A-2(20~40cm), Q-16A-3(60~72cm)]和 QE [QE-1(0~10cm), QE-3(20~30cm)]孔各层段沉积物 C_{37} - C_{40} 烯酮的分布是类似的,

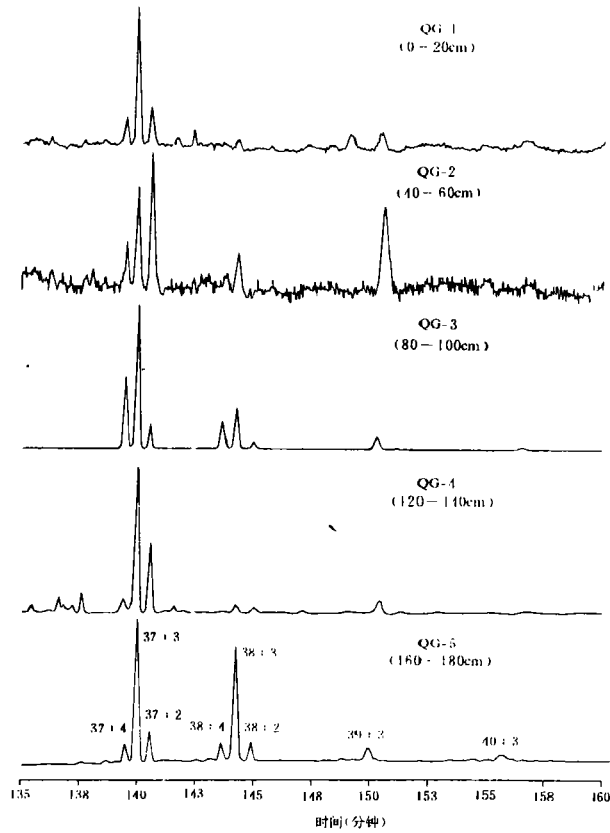


图 3 QG 孔五层段沉积物长链烯酮分布色谱图

Fig. 3 Alkenone distributions in the extracts from five samples of the QG core and determined by gas chromatography

均以 C_{37} 甲基酮占优势, C_{38} 乙基酮丰度次之。 $C_{37}-C_{40}$ 烯酮丰度变化顺序为 $C_{37} > C_{38} > C_{39} > C_{40}$ 。在 C_{37} 甲基酮内, $C_{37.3}$ 异构体丰度最高, 其次是 $C_{37.2}$, $C_{37.4}$ 丰度最低(在 C_{37} 甲基酮内, 各异构体丰度变化顺序为 $C_{37.3} > C_{37.2} > C_{37.4}$)。在 C_{38} 乙基酮内丰度变化顺序也是 $C_{38.3} > C_{38.2} > C_{38.4}$, $C_{38.4}$ 一般丰度很低或缺乏(图 2)。以上 Q-16A 和 QE 孔各样品甲基酮和乙基酮相对丰度和分子组成变化的类似可能是因为在主湖和耳海中都存在着同一母源生物(单鞭金藻属)的原因。Cranwell(1985)也曾指出在比较年青的湖泊沉积物中母质输入的变化可能是长链烯酮丰度变化的最好解释。

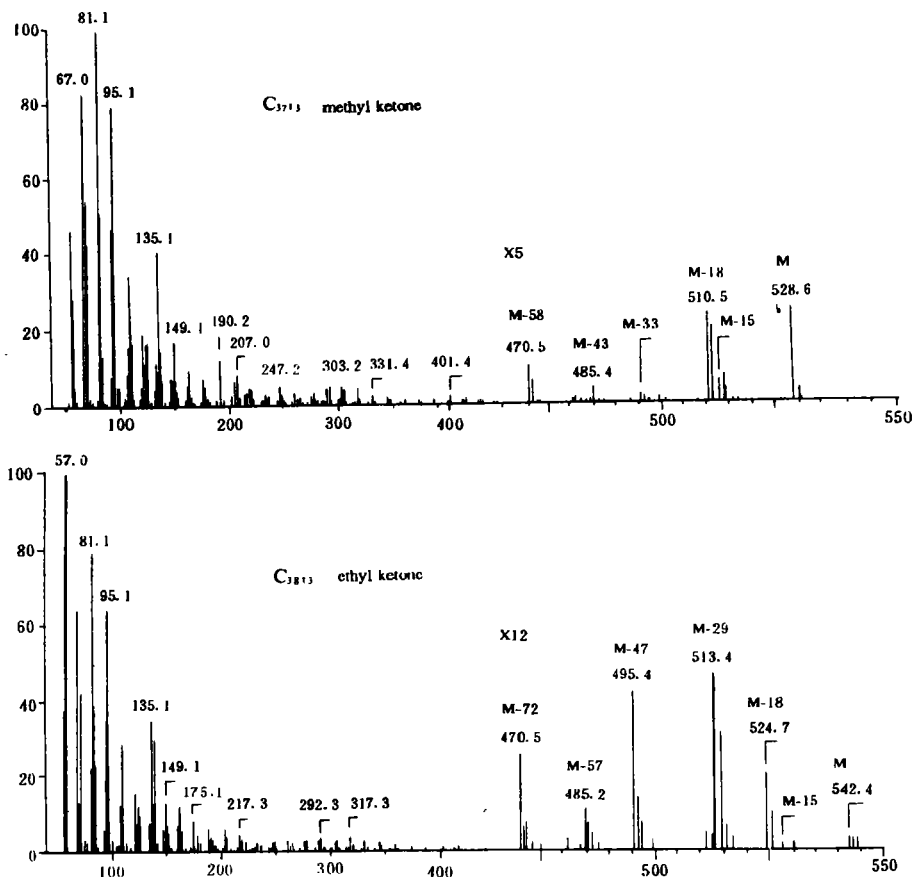


图 4 $C_{37.3}$ 甲基酮和 $C_{38.3}$ 乙基酮质谱图

Fig. 4 Mass spectra of $C_{37.3}$ methyl ketone and $C_{38.3}$ ethyl ketone

尕海长链烯酮的定量分析和总离子流图(图 3)表明尕海最上部两个层段[QG-1(0~20cm), QG-2(40~60cm)]长链烯酮浓度很低。根据沉积速率估算尕海最上部两层段样品相当于尕海与主湖分离后沉积的样品, 由于分离后的尕海缺乏河流注入, 使得现代尕海水体盐度大大增高(33‰), 高的咸水环境可能不利于含长链烯酮的单鞭金藻目的单鞭金藻属的生长和繁殖, 结果导致在尕海现代水体中单鞭金藻属为数甚少以致缺失(青海湖综合考察报告, 1979), 造成最上部两层段长链烯酮浓度很低。QG-3(80~100cm)、QG-4(120~140cm)

和 QG-5(160~180cm)层段沉积物可能为尕海和主湖属同一水体时沉积的样品,在这些层段中长链烯酮的丰度都比较高,并且这些层段的长链烯酮的分布和分子组成变化均类似于 QE 和 Q-16A 孔的沉积物[均以 C₃₇ 甲基酮占优势, C₃₇-C₄₀ 丰度变化顺序均为 C₃₇>C₃₈>C₃₉>C₄₀;在 C₃₇ 甲基酮内, C_{37,3}>C_{37,2}>C_{37,4};在 C₃₈ 乙基酮内, C_{38,3}>C_{38,2}>C_{38,4}]。表明它们具有共同的母质来源(单鞭金藻属)。但应当指出的是在 QG-3 层段中 C_{37,4} 和 C_{38,4} 二异构体的相对丰度显然要比 Q-16A 和 QE 孔以及 QG 孔其它层段高得多(QG-3 层段的 C₃₇ 甲基酮三个异构体丰度变化顺序为 C_{37,3}>C_{37,4}>C_{37,2}; C₃₈ 乙基酮三个异构体丰度变化顺序为 C_{38,3}>C_{38,4}>C_{38,2})。沉积物中每个碳数甲基酮和乙基酮在分子组成上的变化除与生物来源有关外,还可能与温度有关。在海洋藻类中,长链烯酮的不饱和程度随培养温度的增高而减少(Marlowe, 1984; Prahl and Wakeham, 1987; Prahl et al., 1988),这种趋势与当代不同气候条件下的近代海洋沉积物中看到的这些烯酮不饱和程度变化趋势是一致的。如果这种趋势可以被推断到湖泊环境中,那么我们可以认为 QG-3 层段中的 C_{37,4} 和 C_{38,4} 二异构体较高的比例可能反映在沉积 QG-3 层段时期的气候是比较冷的。

结 论

- 1) 青海湖沉积物中的 C₃₇-C₄₀ 长链烯酮可能来源于湖中的单鞭金藻属(*Chromulina* sp)。
- 2) C₃₇-C₄₀ 烯酮的丰度变化和饱和类型可能反映原始藻类输入的组成变化,还可能反映沉积时期湖水盐度变化。
- 3) 长链烯酮的不饱和类型还与温度有关。随着今后对现代湖泊环境长链烯酮的深入研究,像海洋沉积物中的长链烯酮一样,湖泊环境中的这些长链烯酮也可用于湖泊环境古气候的研究。

收修改稿日期:1994-4-30

参 考 文 献

- [1] Brassell S. C., 1993, Applications of biomarkers for delineating marine paleoclimate fluctuations during the Pleistocene. In: *Organic Geochemistry—Principles and Applications* (eds. M. H. Engel and S. A. Macko) Plenum press, New York, 699~738.
- [2] Conte, M. H., Eglinton, G., and Madureira, L. A. S., 1992, Long chain alkenones and alkenoates as palaeotemperature indicators; their production, flux, and early sedimentary diagenesis in the eastern North Atlantic. *Org. Geochem.*, 19, 287~298.
- [3] Conte, M. H., Volkman, J. K., Eglinton, G., 1994, Lipid biomarkers of the Prymnesiophyceae. In: *The Haptophyte Algae* (eds. B. S. C. Leadbeater and J. C. Green) Oxford University Press, Oxford. (In press).
- [4] Cranwell P. A., 1985, Long-chain unsaturated ketones in recent lacustrine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49, 1545~1551.
- [5] de Leeuw J. W., van der Meer F. W., Rijpstra W. I. C. and Schenck P. A., 1980, On the occurrence and structural identification of long chain unsaturated ketones and hydrocarbons in sediments. In: *Advances in Organic Geochemistry*, 1979, (Edited by Douglas A. C. and Maxwell J. R.), 211~217, Pergamon Press, Oxford.
- [6] Madureira, L. A. S., Conte, M. H. and Eglinton, G., 1993, Marine and terrestrial biomarker compounds in surface sediments along the JGOFS 20°W transect in the Eastern North Atlantic. In "Organic Geochemistry Poster Sessions" (ed. K. Qygaard), Falch Hurtigtrykk, Oslo, Norway, 1993, 719~723.
- [7] Marlowe I. T., 1984, *Lipids as paleoclimatic indicators*. Ph. D. Thesis, University of Bristol, 273.
- [8] Marlowe I. T., Brassell S. C., Eglinton G. and Green J. C., 1984a, Long chain unsaturated ketones and esters in living algae and marine sediments. In: *Advances in Organic Geochemistry 1983* (Edited by Schenck P. A., de Leeuw J. W. and Lijmbach G. W. M.), 135~141, Pergamon Press, Oxford.
- [9] Marlowe I. T., Green J. C., Neal A. C., Brassell S. C., Eglinton G. and Course P. A., 1984b, Long chain (n-C₃₇-C₃₉) alkenones in the Prymnesiophyceae. Distribution of alkenones and other lipids and their taxonomic significance. *Br. Phycol.*, J. 19, 203~216.
- [10] Marlowe I. T., Brassell S. C., Eglinton G. and Green J. C., 1990, Long chain alkenones and alkyl alkenoates and the fossil

coccolith record of marine sediments. *Chem. Geol.*, 88, 349~375.

- [11] Prahl F. G. and Wakeham S. G., 1987, Calibration of unsaturation patterns in long-chain ketone compositions for palaeotemperature assessment *Nature*, 330(6146), 367~369.
- [12] Prahl F. G., Muelhausen L. A. and Zahnle D. A., 1988, Further evaluation of long chain alkenones as indicators of paleoceanographic conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52, 2303~2310.
- [13] Volkman J. K., Eglinton G., Corner E. D. S. and Sargent J. R., 1980a, Novel unsaturated straight-chain C_{37} - C_{39} methyl and ethyl ketones in marine sediments and a coccolithophore *Emiliana huxleyi*. In: *Advances in Organic Geochemistry 1979* (Edited by Douglas A. G. and Maxwell J. R.), 219~227, Pergamon Press, Oxford.
- [14] Volkman J. K., Eglinton G., Corner E. D. S. and Forsberg T. E. V., 1980b, Long-chain alkenes and alkenones in the marine coccolithophorid *Emiliana huxleyi*. *Phytochemistry*, 19, 2619~2622.
- [15] 青海湖综合考察报告, 1979, 中国科学院兰州地质研究所等, 北京: 科学出版社。

Long-Chain Unsaturated Ketones In Qinghai Lake Sediments

Li Jinggui, Fan Pu, Cui Mingzhong

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

R. P. Philp, J. Allen

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

Abstract

Long-chain methyl and ethyl alkenones (C_{37} - C_{40}) containing 2~4 double bonds have been detected in sediments from Qinghai lake cores (QE, Q-16A and QG). This is the first report of the long-chain ketones in lake sediments deposited under a variety of salinity conditions (Erhai, fresh water; Qinghai lake, brackish; Gahai, saline). The C_{37} unsaturated ketone mixture consisted of the $C_{37,4}$, $C_{37,3}$ and $C_{37,2}$ isomers; The C_{38} unsaturated ketone mixture generally composed the $C_{38,4}$, $C_{38,3}$ and $C_{38,2}$ isomers, whereas the C_{39} unsaturated ketones were dominated in most cases by a single $C_{39,3}$ isomer. A small number of samples in all the cores also contained low concentrations of the $C_{40,3}$ isomer. C_{37} and C_{39} ketones were recognized as methyl alkenones on the basis of their molecular ions, characteristic fragment ions at M-15, M-18, M-33, M-44 and M-58, and base peak at either m/z 43, 81 or 95/96. The C_{38} and C_{40} isomers were recognized as ethyl alkenones from the diagnostic fragment ions at M-15, M-18, M-29, M-47, M-57 and M-72, and base peak at m/z 57.

The C_{37} - C_{40} alkenones are tentatively suggested to be derived from *Chromulina* sp in the lake. Differences in the abundance and unsaturated patterns of these alkenones in the sediments probably reflect compositional variations in the original algal input, and also reflect variations in salinity and temperature at time of deposition. With additional study, the alkenones in lacustrine environments may ultimately be useful for paleoclimate studies in manner analogous to that used in marine environments after additional calibration is made.