

# 地质体中藿烷类新化合物研究进展

盛国英\*, 卢 鸿, 廖 晶, 彭平安

(中国科学院 广州地球化学研究所 有机地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640)

**摘 要:** 藿烷类化合物是分子有机地球化学中最常用的五环三萜类化合物, 它是地质体中普遍存在、种类最多和最丰富的一类生物标志物, 它的前身物是特殊细菌来源烃类骨架的“生物藿烷类”。由于生物藿烷类骨架的侧链上富含极性官能团, 很容易在成岩作用和后生作用中发生异构化, 转变为种类繁多的“地质藿烷”新化合物, 成为追索与判识地球化学来源、过程和机制的有效生物标志物。藿烷类化合物及其相关参数最早被成功应用于石油地球化学勘探中, 是油-油、油-源对比、有机质成熟度和油气运移等判识的有效生物标志物, 现已被扩展应用于微生物多样性、气候变化和早期生命演化等许多研究领域。为便于读者和各类研究人员熟悉和掌握结构/官能团复杂、变化多样的藿烷类化合物, 本文主要梳理和回顾了 21 世纪以来文献报道的、在地质体中发现、鉴定的部分藿烷类新化合物的结构及其质谱图, 包括不同碳位的藿烯类、异藿烷、侧链延长的藿烷类、重排藿烷、芳构化藿烷、含硫和含氮藿烷等新化合物。

**关键词:** 生物标志物; 藿烷类; 分子结构; 质谱图

中图分类号: P593 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2019)05-0421-26

DOI: 10.19700/j.0379-1726.2019.05.001

## Advances on novel hopanoids present in geological bodies

SHENG Guo-ying\*, LU Hong, LIAO Jing and PENG Ping-an

(State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** Hopanoids are the most commonly used pentacyclic triterpenoids in molecular organic geochemistry that are widely detected and used as biomarkers in geological bodies. Their precursors are “biohopanoids”, which generally of comprising compounds with hydrocarbon skeletons derived from some special bacteria. Due to the presence of different polar groups rich in their molecular skeletons, biohopanoids are easily isomerized under diagenetic and metagenetic environments and processes. Hopanoids have been reported to be useful biomarkers for tracing and determining diverse processes and mechanisms of geochemistry by their transformation into a wide variety of new compounds called “geohopanoids”. Hopanoids and their related parameters have been successfully applied to petroleum geochemical exploration, where they were used as a type of effective biomarker to trace oil/oil, oil/source correlation, organic matter maturity, and oil and gas migration. They have extensively been used to study microbial diversity, climate change, early life evolution, and other areas. In this study, we investigated the structure and mass spectra of some novel hopanoids reported in geological bodies since the 21<sup>st</sup> century, including hopenes that have different carbon sites; isohopanes, whose side-chain are more extended than hopenes; rearranged hopenes; aromatized hopenes; sulfur-containing and nitrogen-containing hopenes; and precursors of hopanoids.

**Key words:** hopanoids; biomarker; molecular structure; mass spectrum

收稿日期(Received): 2019-06-18; 改回日期(Revised): 2019-07-15; 接受日期(Accepted): 2019-07-18

基金项目: 中国科学院广州地球化学研究所 135 项目(135TP201602); 国家自然科学基金(41973069, 41903064, 41673045)

作者简介: 盛国英(1935-), 女, 研究员, 有机地球化学专业。

\* 通讯作者(Corresponding author): SHENG Guo-ying, E-mail: shenggy@gig.ac.cn; Tel: +86-20-85290196

## 0 引言

藿烷类化合物被认为是地质体中普遍存在、种类最多和最丰富的五环三萜类化合物,是指示特殊生物来源的生物标志物。分子有机地球化学中,藿烷类化合物及其相关参数不仅被成功应用于石油地球化学勘探中,成为油-油对比、油-源对比、有机质成熟度和油气运移等判识的有效指标,而且广泛应用于环境科学、第四纪地球化学、考古学、海洋地球化学和生物地球化学等相邻学科研究。

藿烷的名称来源于缅甸的 *Hopea* 树,这种树富含大量用于生产清漆的树脂(达玛树脂, dammar)。树的命名是为纪念英国植物学家 John Hope<sup>[1]</sup>。1955年在英国博物馆的作坊里由 Mills 和 Werner 从 *Hopea* 的达玛树脂中分离出羟基酮化合物,被称为羟基藿烷酮。此后,藿烷的 C<sub>30</sub> 或 C<sub>29</sub> 衍生物也陆续发现于高等植物中,那时发现的化合物在其分子 C-3 位上总是带有含氧官能团(当然也有一些带不含氧官能团的化合物)。由于这类化合物经常以不饱和化合物(里白烯)出现在高等植物、地衣、蕨类植物和真菌中(少数出现在甲烷氧化菌中),因此被叫做“植物藿烷类”化合物(phytohopanoids)<sup>[2]</sup>。20世纪70年代初,英国石油公司的 Whitehead 在原油和几个沉积物中<sup>[3-4]</sup>发现了藿烷及其衍生物,由此,藿烷类化合物的植物前身物及其在地质体中的各种分子化石被统称为“地质藿烷类”(geohopanoids)。地质藿烷类的前身物是“生物藿烷类”,生物藿烷类是一类更广泛的植物细菌类脂物,到1992年时已经在地质体中发现藿烷类化合物200多种。据地球化学先驱 Ourisson 教授当时估计,地质藿烷类在地质体中的总含量约 10<sup>12</sup> t<sup>[2]</sup>。可见,从化合物数量和质量上,都说明地质体中藿烷类化合物的检出是一个重大的发现。

然而,在高等植物中发现的 C<sub>30</sub>/C<sub>29</sub> 前身物,无法解释古老沉积有机质中发现的、具有侧链延长的地质藿烷类骨架。直到1973年,法国科学家 Forster 等从一种能产纤维素的细菌 *Acetobacter xylinum* 中分离出细菌藿四醇,这个问题才得以澄清。因为,在细菌中含有大量丰富多样的生物藿烷类化合物,它们是生命的基础、细胞膜的成分、细胞双层的粘合剂、细菌合成细胞膜的稳定成分及高等生物膜胆固醇的替代物<sup>[2,5]</sup>。藿烷类化合物在细菌中的发现,进一步强化了其在生物和地质科学中的重要性。

至今,地质藿烷类化合物的前身物——细菌藿四醇及其衍生物,已经检出于各类细菌中,在地质历史过程中,这些化合物会发生分子结构变化和立体化学变化,如甲基化/脱甲基、甲基位移/重排、开环、芳构化和杂原子的加入等等,产生了许多新的化合物。丹麦学者 Nytoft<sup>[6]</sup>对藿烷类化合物的结构变化提出了结构示意及其命名建议(图1),充分展示了藿烷类结构的多样性和复杂性。鉴于新的地质藿烷类化合物的发现时有报道,其结构、来源和意义变化多样,本文主要梳理和回顾21世纪以来在地质体中发现、鉴定的一些藿烷类新化合物及其质谱特征,以飨读者。

## 1 藿烯类

一般认为藿烯类化合物是指示未成熟有机质的有效生物标志物,是成岩作用过程中有机质演化的中间产物。藿烯类除了正常藿烷结构中含有双键外,还有降藿烯、重排藿烯等。藿烯的双键位置可在侧链碳上,也可在 A、B、C、D 和 E 环上,双键位于 A、B 环上的都是天然产物。现代沉积物中存在丰富的 C<sub>30</sub> 生物藿-22(29)-烯(里白烯)和藿-20-醇(里白醇),前者通过酸性催化很容易转化成更为稳定的异构体,如藿-21(22)-烯和藿-17(21)-烯;在更强的酸性条件下,则会生成新藿-13(18)-烯和藿烯(fernenes)<sup>[7]</sup>,其中藿-17(21)-烯和新藿-13(18)-烯常常检出于未成熟的煤和沉积物中。通常 C<sub>30-35</sub> 藿烯类可以降解成完整系列的 C<sub>27-35</sub> 藿-17(21)-烯,但 C<sub>30</sub> 以上的新藿烯很少见;而在蕨类植物和/或沉积物中很少出现藿-16-烯和新藿-12-烯<sup>[8]</sup>。

### 1.1 天然样品中的 C<sub>30</sub>17β(H)-藿-20(21)-烯

Meredith *et al.*<sup>[9]</sup>从西非油母沥青质的热解产物中发现3个未知化合物,经高效液相色谱(HPLC)分离纯化、并进行加氢和异构化实验,首次在天然样品中定性鉴定出2个 C<sub>30</sub>17β(H)-藿-20(21)-烯,同时还定性鉴定出 C<sub>27</sub>-藿烯,如22, 29, 30-三降藿-16(17)-烯等<sup>[9]</sup>。由图2可见,新化合物质谱图的主峰均为 *m/z* 191, 具有较高的 M-CH<sub>3</sub> 峰(分别为353和395),而常见的 C<sub>27</sub>-22, 29, 30-三降藿烯(图2a)中 *m/z* 353 峰较低,往往缺乏 *m/z* 221 碎片峰, C<sub>30</sub>17β(H)-藿-20(21)-烯的 *m/z* 189/190 峰比 C<sub>30</sub>17α(H)-藿-20(21)-烯高。

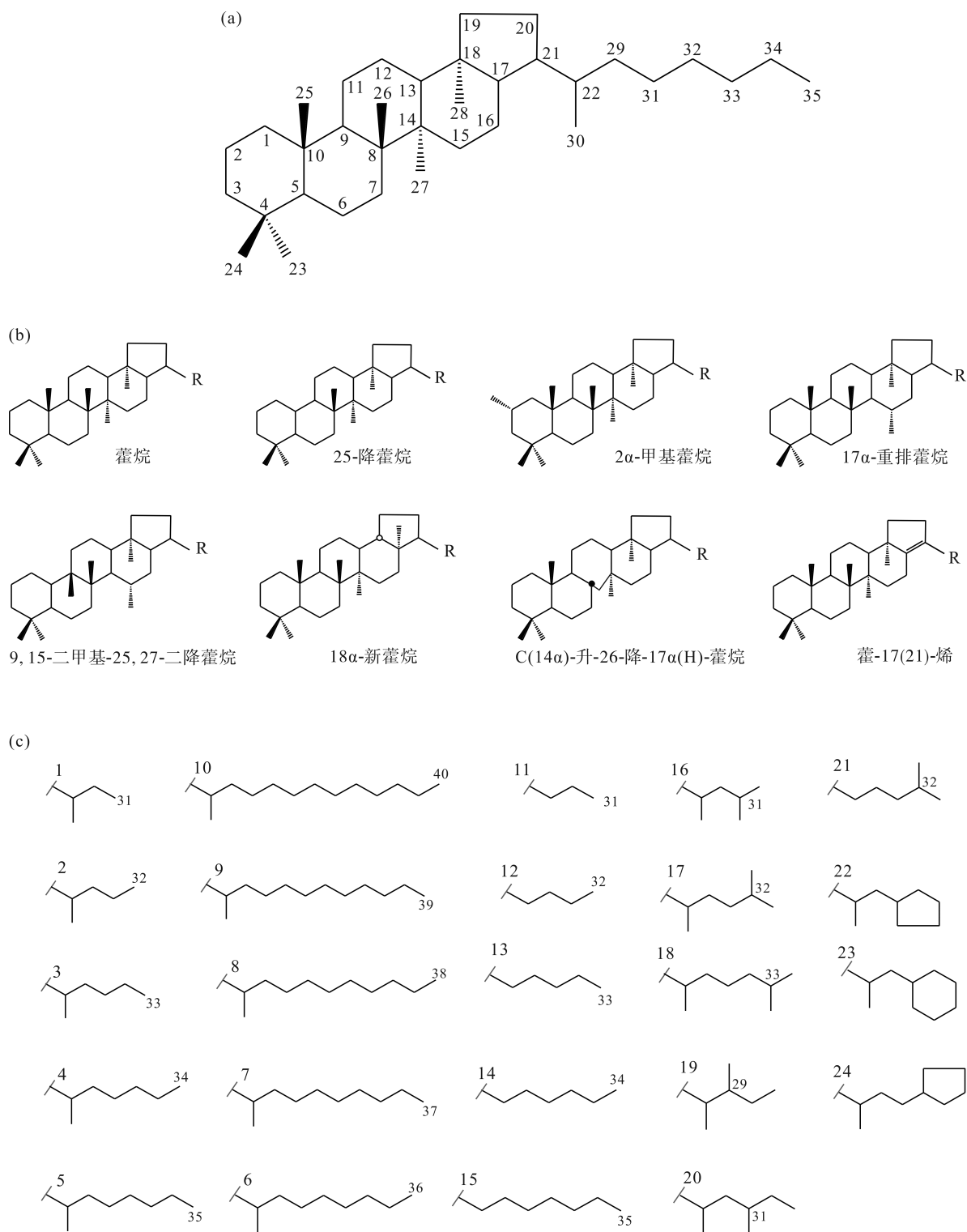


图 1 藿烷类基本骨架及其结构变化和命名(引自文献[6])

Fig.1 Basic skeletons, structural varieties, and names of hopanoids (from reference [6])

a-藿烷的基本骨架及其碳数编号; b-藿烷类的骨架变化; c-藿烷的侧链变化。1~10: C<sub>31-40</sub> 规则藿烷; 11~15: 30-降藿烷; 16~20: C<sub>33-35</sub> 异藿烷; 21: C<sub>33-30</sub>-降异藿烷; 22~24: C<sub>35-36</sub> 环侧链藿烷

a-basic skeleton and carbon numbering of the hopanes; b-structure varieties and names of hopanoids, c-side chain varieties of the hopanoids. 1~10: C<sub>31-40</sub> regular hopanes, 11~15: 30-norhopanes, 16~20: C<sub>33-35</sub> isohopanes, 21: C<sub>33-30</sub>-norisohopanes and 22~24: C<sub>35-36</sub> cyclic chain hopanes

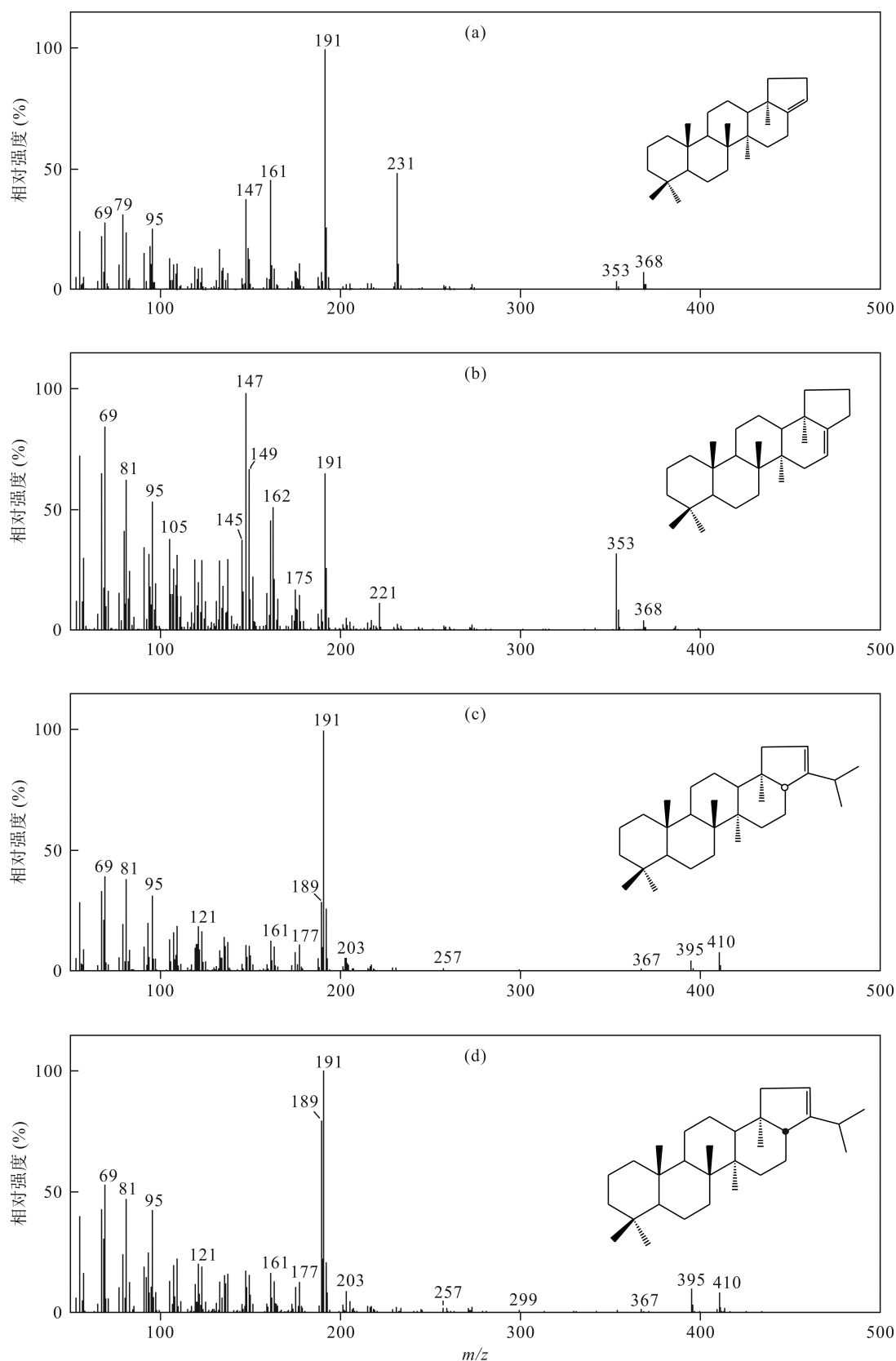


图2 西非油苗加氢裂解产物中藿烯(a~d)的质谱图(因源自整个裂解产物馏物,不一定是纯化合物)

Fig.2 Mass spectra of hopenes from hydrolysis of an oil seep from West Africa. The spectra were generated following the fractionation of bulk hydrolysis, therefore, they may not be entirely pure compounds

a-22, 29, 30-三降藿-17(21)-烯; b-22, 29, 30-三降藿-16(17)-烯; c-17 $\alpha$ (H)-藿-20(21)-烯; d-17 $\beta$ (H)-藿-20(21)-烯  
a-22, 29, 30-trisnorhop-17(21)-ene; b-22, 29, 30-trisnorhop-16(17)-ene; c-17 $\alpha$ (H)-hop-20(21)-ene; d-17 $\beta$ (H)-hop-20(21)-ene



## 1.2 发现于沉积物中一类新的 C<sub>27-30</sub> 新藿-13(18)-烯

一般认为新藿-13(18)-烯(基本骨架见图 3)是里白烯/藿烷类在成岩作用下, 经藿-17(22)-烯、藿-17(21)-烯加氢和异构化转变而成, 其分子结构特点是 C-18 位上的甲基被重排到 C-17 位上。Sinninghe Damsté *et al.*<sup>[10]</sup>从未成熟现代沉积物、古代海洋和陆相沉积物中发现了一类新的新藿-13(18)-烯, C<sub>28-28</sub>, 30-二降藿-13(18)-烯, 化合物的鉴定是基于气相色谱-质谱联用仪(GC/MS)图谱的对比与解析。在研究其单体化合物的碳同位素时发现, 蒙特利建造的阿拉伯海海底表层沉积物和未成熟 Cenomanian 黑色页岩中藿-17(21)-烯和新藿-13(18)-烯碳同位素值相差 2‰~3‰, 表明这 2 个化合物不是同源, 由此发现了新的前身物——C<sub>28-28</sub>, 30-二降藿-13(18)-烯, 即该化合物在 C-21 位上有 1 个乙基。Sinninghe Damsté *et al.*<sup>[10]</sup>还在 1 个黑色页岩样品中检测出 28, 30-二降藿-13(18), 16-二烯, 即在 D 环上有 2 个双键化合物, 同时检出了结构相对应的单芳、二芳和三芳-28, 30 二降芳构化藿烷。进一步通过人工热模拟研究, 揭示了从 28, 30-

二降新藿-13(18)-烯到 28, 30-二降藿-13(18), 16-二烯, 再从 D 环芳构化开始生成二芳、三芳和四芳芳构化的演化新途径。根据样品中指示厌氧环境生物标志物 isorenieratene 衍生物的检出与分布特征, 提出 C<sub>28-28</sub>, 30-二降藿-13(18)-烯的样品源自于一个分层的古水体柱, 类脂化合物来源于细菌栖息地的化变层或化变层以下细菌, 这些细菌生长在好氧/厌氧界面的低氧海洋沉积环境中, 因此, 该化合物可以作为过去水体分层的指示物<sup>[10]</sup>。新化合物的质谱图及其特征离子见图 4 和表 1。

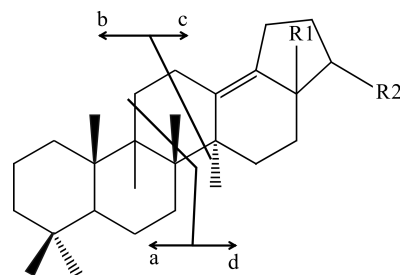


图 3 新藿-13(18)-烯的基本骨架

Fig.3 Basic skeleton of neohop-13(18)-ene

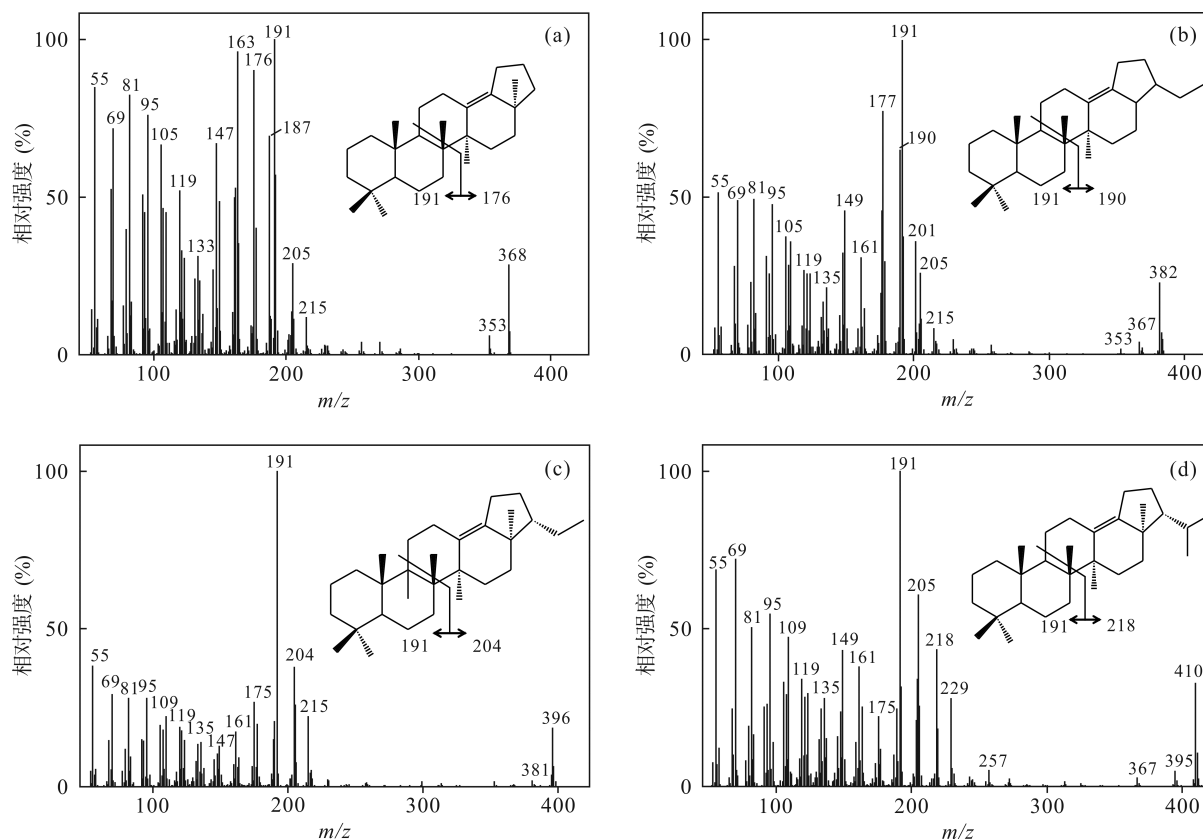


图 4 4 个新藿烯的质谱图(已扣除本底)

Fig.4 Mass spectra of four neohopenes (background subtracted)

a-22, 29, 30-trisnorneohop-13(18)-ene; b-28, 30-dinorneohop-13(18)-ene; c-30-norneohop-13(18)-ene; d-neohop-13(18)-ene

表1 C<sub>27-30</sub>新藿-13(18)-烯的质谱碎片特征  
Table 1 Characteristic mass spectral fragment ions of C<sub>27-30</sub> neohop-13 (18)-enes

新藿烯	质谱特征离子 ( $m/z$ )					
	M <sup>+</sup>	碎片 a	碎片 b	碎片 c (C <sub>12+n</sub> H <sub>19+2n</sub> )	碎片 d (C <sub>13+n</sub> H <sub>20+2n</sub> )	碎片 e (C <sub>14+n</sub> H <sub>21+2n</sub> )
C <sub>27</sub> (III; n=0)	368	191	205	163	176	187
C <sub>28</sub> (IV; n=1)	382	191	205	177	190	201
C <sub>29</sub> (II; n=2)	396	191	205	191	204	215
C <sub>30</sub> (I; n=3)	410	191	205	205	218	229

注: "M<sup>+</sup>"表示分子离子峰

## 2 侧链延长的藿烷/藿烯类新化合物

藿烷类化合物侧链碳数取决于其前身物的侧链碳数。最早发现的地质藿烷类前身物——里白烯,其侧链长为3个碳,即藿烷结构,后来地质藿烷类化合物的主要前身物——细菌藿四醇,其发现合理地解释了五升藿烷的结构。我国学者 Wang *et al.*<sup>[11]</sup>在辽河盆地西部凹陷高升油田沙河街组沙三、沙四段原油和沙四段生油岩中,发现了碳数高达 C<sub>40-44</sub>的 17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)-藿烷和 17 $\beta$ (H), 21 $\alpha$ (H)-莫烷。这类化合物的成因尚不清楚,他们推测可能是细菌藿四醇的微生物合成,即机制上是细菌将1个糖(1种D核糖)接在 C<sub>30</sub>的藿烷类侧链上<sup>[11]</sup>。其实,藿烷侧链结构的变化多样,还存在以下几种新结构的衍生物。

### 2.1 异藿烷

Nytoft<sup>[6]</sup>在世界各地的煤和原油样品中鉴定出一类新藿烷类化合物,经合成标样证实藿烷分子侧链位上多加了1个甲基,成为延长藿烷(>C<sub>32</sub>),被称为异藿烷(isohopanes),其主要组成是 C<sub>33-35</sub>异藿烷,即31-甲基二升藿烷,32-甲基三升藿烷和33-甲基四升藿烷(图5和图6),但没有检测到C-29位上的甲基侧链延长藿烷。合成标样的质谱特征离子基峰为  $m/z$  191,特征碎片为  $m/z$  369和  $m/z$  397(藿烷 M-15峰)。该作者还在干酪根含水水解和加氢热解产物中鉴定出了异藿烷。研究进一步发现,地质样品中,31-甲基二升藿烷和其他异藿烷 22S/(22S+22R)的比值是0.6左右,达到了平衡值。如中国山东兖州二叠系煤样抽提物的异藿烷 C<sub>33</sub>+C<sub>34</sub>占延长藿烷类的7.5%,异藿烷 22S/(22S+22R)的比值为0.59,它们的异构化程度比规则的 C<sub>33</sub>-藿烷稍慢一些。异藿烷会被生物降解为25-降藿烷,未降解的异藿烷比规则藿烷更能抵抗生物降解作用。在希腊的生物降解油苗中,还定性鉴定出30-降异藿烷。未成熟样品中还定性鉴定

出了异藿-17(21)-烯,2 $\alpha$ -甲基异藿烷和2个系列的重排异藿烷。异藿烷在煤和煤成油中的丰度可占延长藿烷类的5%,在缺氧条件沉积的生油岩和原油中丰度很低。

### 2.2 侧链上具有1个五元环的藿烷

Nytoft<sup>[6]</sup>还在煤和原油抽提物中检出了低浓度、具有35个碳或更多碳的新六环藿烷,该类化合物被鉴定为29-环戊基藿烷和31-环戊基藿烷。图7给出了检出于丹麦北海Mona-1井原油样品中这类化合物以及合成标样的质谱图<sup>[6]</sup>。由图可见,除了藿烷基峰  $m/z$  191和  $m/z$  369特征碎片外,C环断裂的特征碎片还有  $m/z$  259(C<sub>35</sub>)、 $m/z$  273(C<sub>36</sub>),文中还给出了各类化合物的气相色谱(GC)分布图。Nytoft *et al.*<sup>[12]</sup>随后又在越南北部巴赫隆维岛宋红盆地近海钻探500m深的ENRECA-3并未成熟泥岩中发现了侧链上具有1个五元环的C<sub>34</sub>和C<sub>35</sub>六环藿-17(21)-烯,并给出了合成标样质谱图(图8)。

### 2.3 侧链上具有饱和六元环的六环藿烷

Nytoft<sup>[6]</sup>报道了藿烷侧链上带有环戊基的藿烷后,2015年又在越南等湖相原油和生油岩中发现了藿烷侧链的C-22位上具有1个六元环的C<sub>34</sub>和C<sub>35</sub>藿烷新化合物,而且含量丰富,但海相原油中几乎没有<sup>[12]</sup>。新的C-22位上具有1个六元环的C<sub>34</sub>和C<sub>35</sub>藿烷的GC保留时间比相应碳位上具五元环的藿烷长得多,质谱特征基峰为  $m/z$  191,主峰碎片为  $m/z$  369,相应M<sup>+</sup>分别为  $m/z$  466或  $m/z$  480,而C<sub>34</sub>和C<sub>35</sub>正常藿烷的M<sup>+</sup>分别为  $m/z$  468和  $m/z$  482,另一个特征是碎片峰由正常藿烷的  $m/z$  247和  $m/z$  261移到  $m/z$  245和  $m/z$  259(图9)。这个谱图指示分子侧链上有1个额外的环,而不是像苯并藿烷和六氢苯并藿烷那样与藿烷缩合在一起。化合物是通过合成标样并用气相色谱-串联质谱(GC-MS-MS)鉴定证实的,同时还在泰国湖相原油中检测出侧链上有1个七元环的藿烷(图10)。

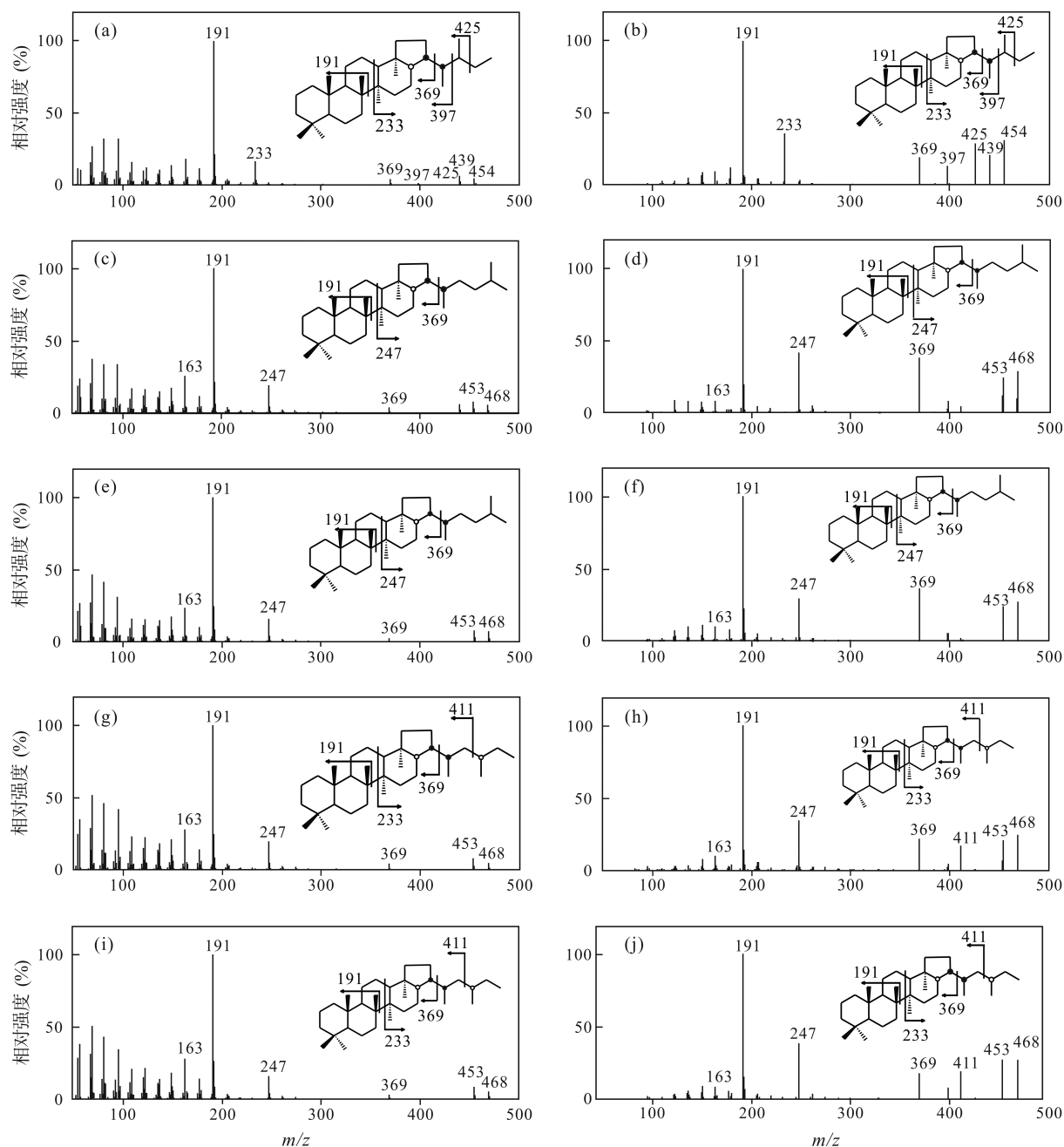


图5 异藿烷类的常规质谱和子离子扫描质谱图

Fig.5 Normal mass spectra and MS-MS daughter scan of isohopanes

a, b-17 $\alpha$ , 21 $\beta$ -29-甲基三升藿烷(合成); c, d-17 $\alpha$ , 21 $\beta$ -22R-32-甲基三升藿烷(天然); e, f-17 $\alpha$ , 21 $\beta$ -22R-32-甲基三升藿烷(合成); g, h-17 $\alpha$ , 21 $\beta$ -22R, 31S-31-甲基三升藿烷(天然); i, j-17 $\alpha$ , 21 $\beta$ -22R, 31S-31-甲基三升藿烷(合成)。b 是 454.4 裂解的子离子, d, f, h 和 j 是 468.4 裂解的子离子

a, b-17 $\alpha$ , 21 $\beta$ -29-methylbishomohopane (synthetic); c, d-17 $\alpha$ , 21 $\beta$ -22R-32 methyltrishomohopane (natural); e, f-17 $\alpha$ , 21 $\beta$ -22R-32 methyltrishomohopane (synthetic); g, h-17 $\alpha$ , 21 $\beta$ -22R-31S-31-methyltrishomohopane (natural); i, j-17 $\alpha$ , 21 $\beta$ -22R, 31S-31-methyltrishomohopane (synthetic). b is the MS-MS daughter scan of 454.4; d, f, h and j are the MS-MS daughter scan of 468.4

侧链上具六元环的藿烷在 C-22 位上的异构化速度比相应的五元环藿烷快得多, 并且它们的 22S/(22S+22R)比值的平衡值很高, 如 C<sub>34</sub> 的平衡值高达 0.8。Nytoft *et al.*<sup>[12]</sup>也在越南北部巴赫隆维岛宋红盆地近海钻探 500 m 深的 ENRECA-3 并未成熟泥岩中检出了 C<sub>34</sub> 和 C<sub>35</sub> 六元环的藿-17(21)-烯。

侧链上带五元环和六元环藿烷类的前身物可能

是蓝藻和甲烷氧化菌。文中还给出了蓝藻和甲烷氧化菌前身物可能的成岩转化反应途径。

### 3 新的重排藿烷: 28-降-spergulane (21-甲基-28-降藿烷)

大部分藿烷分子化石来源于原核生物的正极性成

分,在其成岩过程中,大部分被转变为规则藿烷,其中主要的立体化学结构变化发生在 C-17、C-21 和 C-22 位。同时,生物转化和成岩作用也会改变藿烷的结构,包括芳构化、开环和环的碳数增加(尤其是 C 环)、脱甲基或甲基重排(重排藿烷)。自从 18 $\alpha$ -新藿烷、17 $\alpha$ -藿烷和重排藿烷被鉴定出后<sup>[13-14]</sup>,至今在地质体中发现的重排藿烷有 4 种类型。

(1) 18 $\alpha$ (H)-17 $\alpha$ (H)-甲基-22, 29, 30-三降新藿烷(Ts)。是在 C-17 位上有 1 个重排甲基,相当于 C-18 位上的甲基移到了 C-17 位上使得 C-17 位碳成了特征碳原子(X),并且这个化合物的分子上含有 2 个 X 即 C-5 位和 C-17 位。18 $\alpha$ (H)-17 $\alpha$ (H)-甲基-30-三降新藿烷(C<sub>29</sub>-XXTs)是其中 1 个重要化合物;

(2) 17 $\alpha$ (H)-15 $\alpha$ -甲基重排藿烷(C<sub>30</sub>\*)。从结构上看可能是 C-27 位上的甲基移至 C-15 位上,最先被

报道的是在 C<sub>29</sub> 和 C<sub>30</sub> 规则藿烷之前发现的 C<sub>30</sub> 藿烷,也被称为 X 化合物<sup>[15]</sup>。Moldowan *et al.*<sup>[13]</sup>在阿拉斯加 Prudhoe 湾原油中检出并做结构鉴定,发现这类化合物的碳数范围为 27~35,其中 C<sub>27</sub> 及 C<sub>28</sub> 化合物少见,C<sub>30</sub> 以上的化合物有 S 和 R 异构体,这类化合物就是重排藿烷(diahopanes);

(3) 早洗脱的重排藿烷。Farrimond *et al.*<sup>[14]</sup>报道了碳数从 29 到 35 未知结构的重排藿烷系列化合物,其 C<sub>30</sub> 以上的每个碳数有 2 个峰,可能有 1 对异构体,C<sub>27</sub> 及 C<sub>28</sub> 同系物的丰度相当低或没有。由于该类化合物在色谱图中出峰要比正常藿烷早约 2 个碳数,因而被称为早洗脱的重排藿烷。朱扬明等<sup>[16]</sup>在川中石龙场油田侏罗系湖相原油中也发现了这类早洗脱的重排藿烷,提出其形成过程与富含黏土的氧化性沉积环境性质有密切联系,高成熟度条件下有利于它们的相对富集;

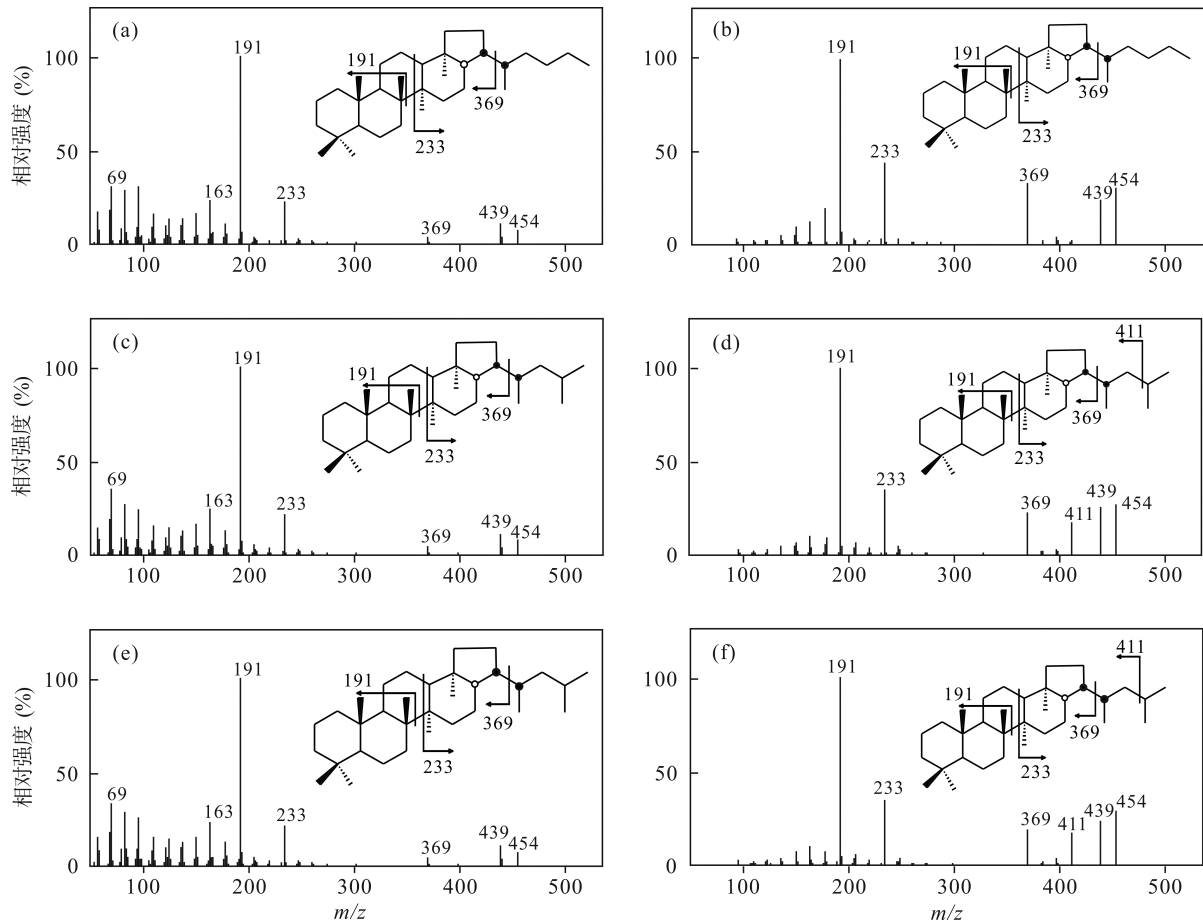


图 6 异藿烷类的常规质谱和子离子扫描质谱图

Fig.6 Normal mass spectra and MS-MS daughter scan of isohopanes

a, b-17 $\alpha$ , 21 $\beta$ -22R-三升藿烷(天然); c, d-17 $\alpha$ , 21 $\beta$ -31-22R-甲基二升藿烷(天然); e, f-17 $\alpha$ , 21 $\beta$ -31-22R-甲基二升藿烷(合成)。b、d 和 f 为 454.4 裂解的子离子

a, b-17 $\alpha$ , 21 $\beta$ -22R-trishomohopane (natural); c, d-17 $\alpha$ , 21 $\beta$ -31-22R-methylbishomohopane (natural); e, f-17 $\alpha$ , 21 $\beta$ -31-22R-methylbishomohopane (synthetic). b, d and f are the MS-MS daughter scan of 454.4

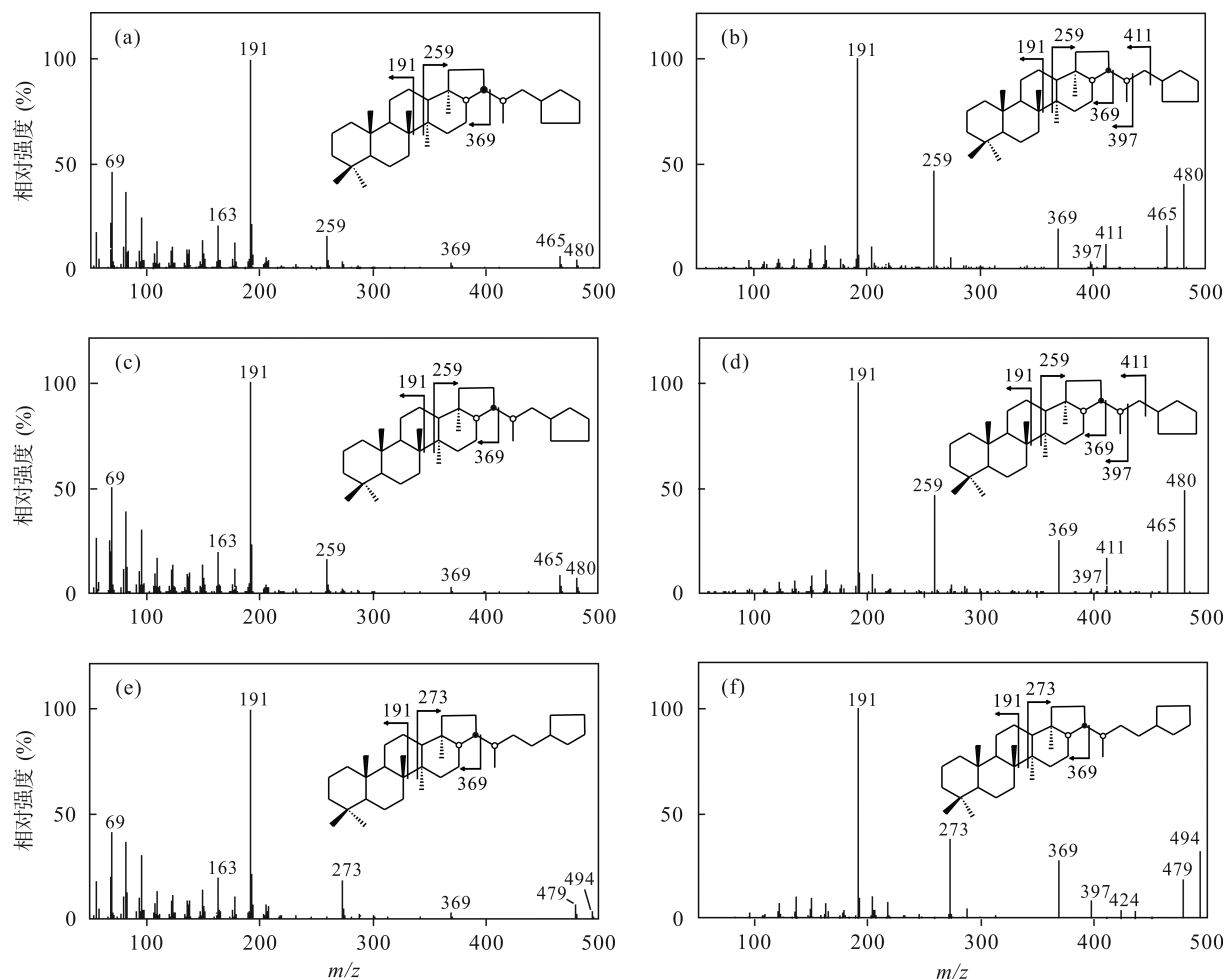


图 7 环戊基藿烷的常规质谱和子离子扫描质谱图

Fig.7 Normal mass spectra and MS-MS daughter scan of cyclopentylhopanes

a, b—自然环境(丹麦北海 Mona-1 井原油); c, d—人工合成的 17 $\alpha$ , 21 $\beta$ -22S-29-环戊基藿烷; e, f—原油中主要的 C<sub>36</sub> 藿烷质谱图, 定性鉴定为 17 $\alpha$ , 21 $\alpha$ , 22S-29-环戊基藿烷(天然)。b 和 d 为 480.4 裂解的子离子; e 为 494.5 裂解的子离子

a, b—natural 17 $\alpha$ , 21 $\beta$ -22S-29-cyclopentylhopane (Crude oil, Mona-1 well, Danish North Sea); c, d—synthetic 17 $\alpha$ , 21 $\beta$ -22S-29-cyclopentylhopane; e, f—the major hexacyclic C<sub>36</sub> hopane in oil tentatively assigned as 17 $\alpha$ , 21 $\beta$ -22S-31-cyclopentylbishomohopane (natural). b and d are the MS-MS daughter scan of 480.4, e is the MS-MS daughter scan of 494.5

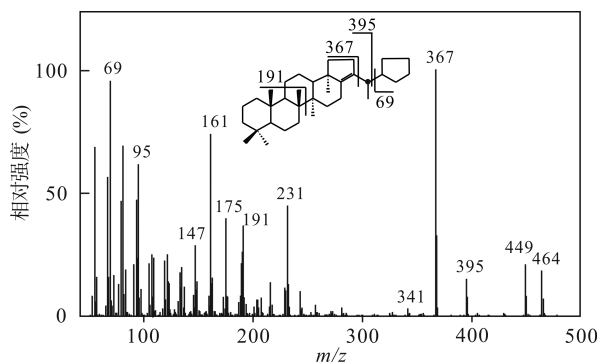


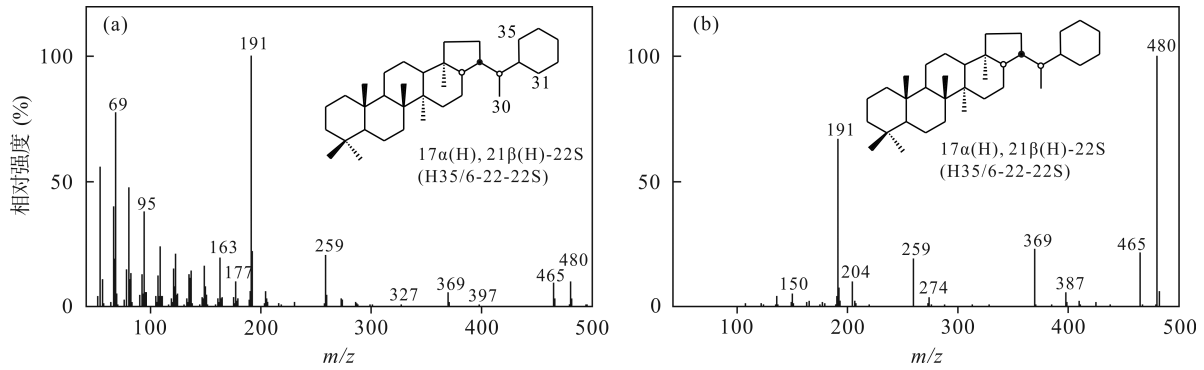
图 8 合成的带五元环的六环藿-17(21)-烯质谱图

Fig.8 Mass spectrum of synthetic hexacyclic hop-17(21)-ene with a pentacyclic

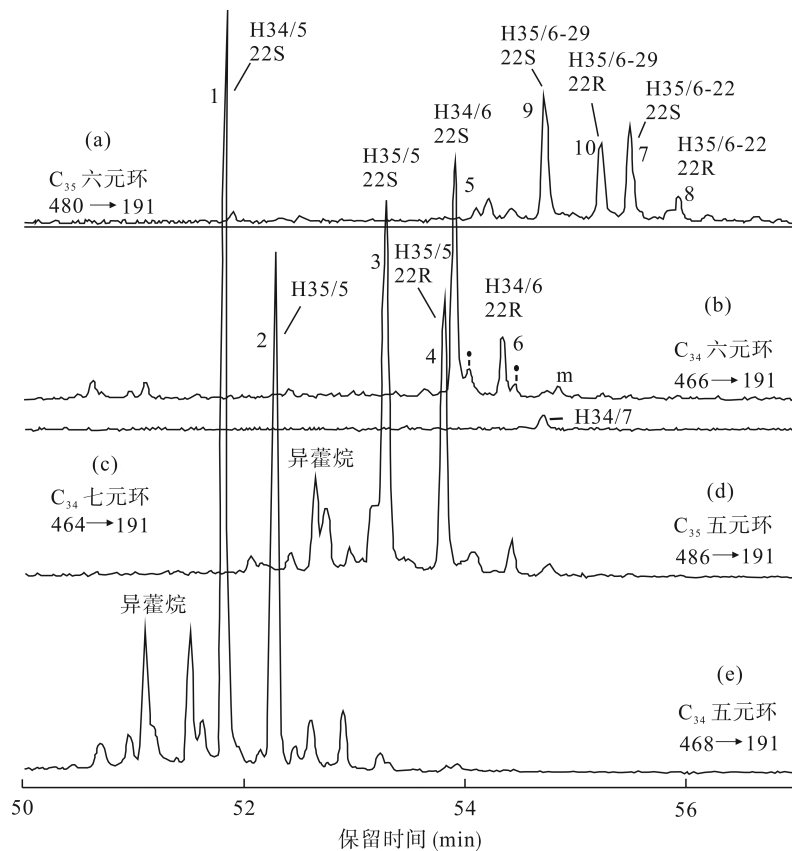
#### (4) 28-降-spergulanes(21-甲基-28-降藿烷)。

Nytoft *et al.*<sup>[17]</sup>研究了世界各地石油和烃源岩样品, 特别是越南和泰国的第三系原油, 还有北海侏罗系原油和烃源岩抽提物中均发现了该类新的重排藿烷

系列化合物, 从 C<sub>29</sub> 到至少碳数为 34 的 21-甲基-28-降藿烷(28-nor-spergulanes)。用合成标样并经核磁共振(NMR)鉴定确认, 其中 C<sub>29</sub> 化合物被明确鉴定为 17 $\alpha$ , 18 $\alpha$ -28-nor-spergulane (简称为 C<sub>29</sub>Nsp)。这个系列的化合物具有典型的藿烷质谱基峰  $m/z$  191, 另一重要特征是碎片峰  $m/z$  369 异常强(70%~90%), 正常藿烷的  $m/z$  369 一般小于 10%, 表明 C-21 位碳是季碳。此外, E 环断裂时还有  $m/z$  313 小碎片, 如 A 环上有甲基时有  $m/z$  327 碎片, 在 A-D 环上有甲基时, 碎片  $m/z$  231 指示 C-18 上失去了甲基(图 11)。C<sub>29</sub>Nsp 常常是这个系列的主要成员, 这个化合物在东南亚湖相生油岩和原油中特别丰富, C<sub>29</sub>Nsp 的含量常常与其他重排 C<sub>29</sub> 藿烷呈正相关关系。研究结果认为, 21-甲基-28-降藿烷的前身物是藿-17(21)-烯被氧化生成的藿二烯, 重排生成 28-降-spergula-12, 17-二烯,

图9 天然来源的C<sub>35</sub>六环藿烷Fig.9 Mass spectra of natural C<sub>35</sub> hexacyclic hopanes

a—EI, 70 eV, 全扫描; b—m/z 480 和 m/z 480 子离子扫描, 为 480.5 裂解的子离子  
a—electron impact (EI), 70 eV, full scan; b—m/z 480 and m/z 480 daughter ion scanned, it is the MS-MS daughter scan of 480.5

图10 泰国湖相原油中C<sub>34-35</sub>侧链上带五元环、六元环和七元环藿烷的质谱图, 所有的色谱图都选取相同范围Fig.10 C<sub>34-35</sub> penta-, hexa- and heptacyclic hopanes observed in lacustrine oil from Thailand. The same scale is used in all chromatograms

最终被还原生成 28-降-spergulanes。图 12 是检出于丹麦煤抽提物中各种重排藿烷的质谱图<sup>[17]</sup>。我国学者在松辽盆地梨树断陷 21 个陆相原油的 2 个样品中也检出了 21-甲基-28-降藿烷<sup>[18]</sup>。

#### 4 芳构化藿烷

芳构化藿烷被认为是由前身物的侧链环化芳构化形成。细菌藿四醇可以在 C-20 或 C-16 位上环化, Hussler *et al.*<sup>[19]</sup>报道了 C-20 位侧链环化形成苯并藿

烷。1983 年, 第 1 个系列的芳构化藿烷类——苯并 [20, 21] 藿烷, 检出于 Oszaškovichy 原油中, 后来很快被 NMR 所证实, 这类苯并藿烷普遍存在于沉积物与原油中。第 2 个系列是 C-16 位环化, 由 Schaeffer *et al.*<sup>[20]</sup>最早报道出来, 这类苯并藿烷普遍存在于未成熟沉积物中<sup>[21-22]</sup>。第 3 个系列是细菌藿多醇 C-30 位环化的新类型苯并藿烷<sup>[22]</sup>。Zheng *et al.*<sup>[23]</sup>在我国大九湖全新世泥炭地层中检出了 A、B、C 和 D 环芳构化的 C<sub>25</sub> 四芳藿烷, 芳香藿烷在泥炭沉积物

中的检出过去没有报道。有意思的是, 样品的沉积系列中  $C_{25}$ -四芳藿烷/藿烷和里白烯/ $C_{31}$  藿烷正相关, 认为里白烯很可能是四芳藿烷的前身物, 同时指出潮湿气候和 pH 值大于 6 等环境是  $C_{25}$  四芳藿烷的富集条件。

#### 4.1 新的萘嵌戊烷藿烷类系列化合物

Carrillo-Hernández *et al.*<sup>[24]</sup> 在研究墨西哥原油时发现了 5 个微生物来源的四芳藿烷化合物(见下文 1a~1e), 经进一步分离、纯化和 NMR 谱鉴定, 确定了其结构为二芳-8, 14-断藿烷, 其中的二芳是萘嵌戊烷结构。这 5 个化合物的质谱特征为:

1a: 402( $M^+$ , 78%)、209(3)、196(18)、195(100)、180(11)、165(14)、123(3)、69(3);

1b: 416( $M^+$ , 100%)、209(98)、194(12)、179(17);

1c: 430( $M^+$ , 100%)、415(3)、223(80)、208(8)、193(10)、179(8);

1d: 444( $M^+$ , 100%)、415(10)、237(65)、208(12)、193(10);

1e: 458( $M^+$ , 100%)、415(11)、251(60)、225(8)、193(8)。

由于同一样品中检测出各种类型的苯并藿烷时发现缺乏 C-16 位苯并藿烷, 而代之以新的萘嵌戊烷

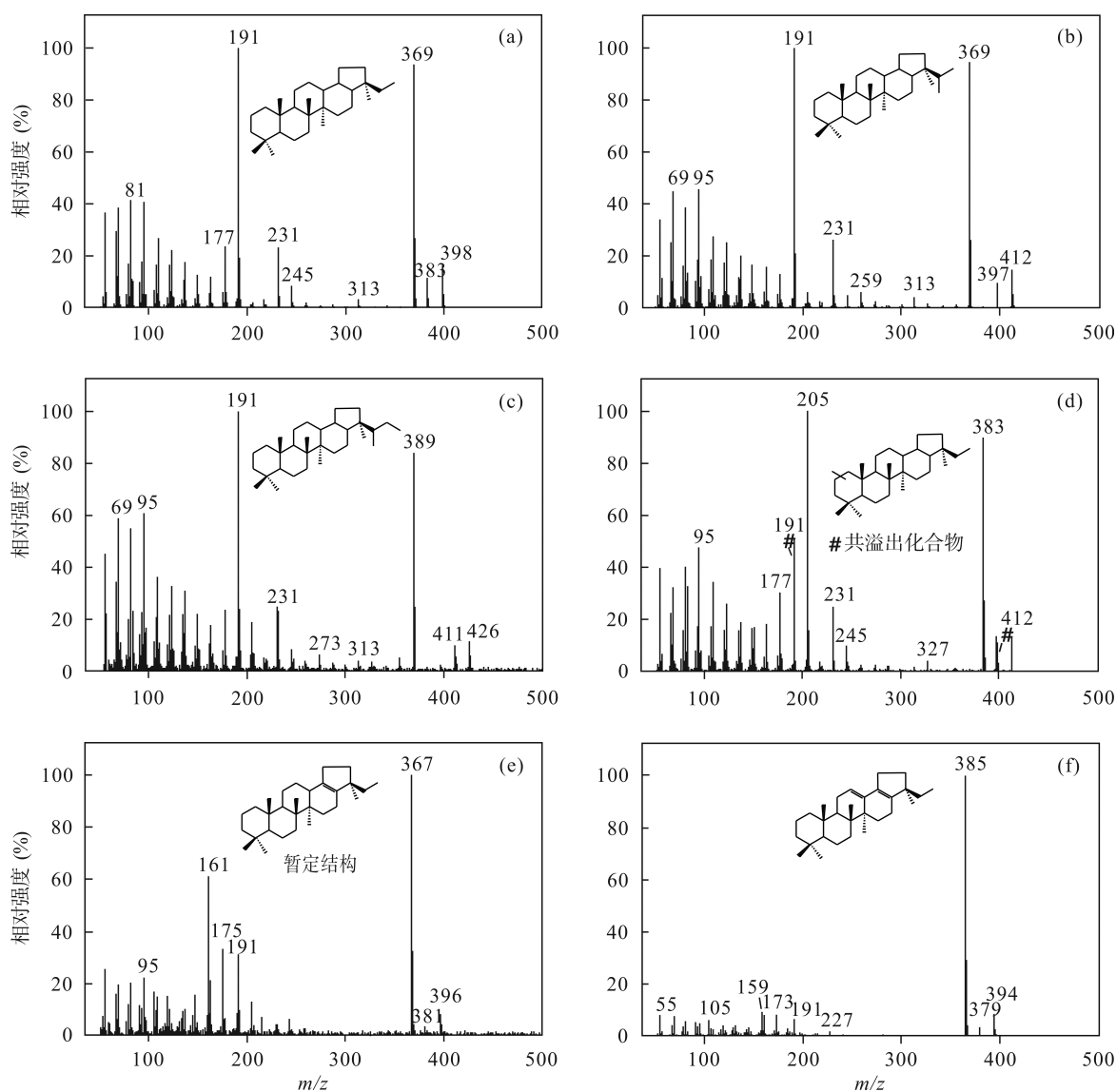


图 11 28-降-spergulane 类化合物的质谱图

Fig.11 Mass spectra of 28-nor-spergulanes

a, b, c- $C_{29-31}$  28-降-spergulanes; d- $C_{30}$ -A 环甲基化的 28-降-spergulane, 包含 1 个  $C_{29}$  的未鉴定化合物; e, f-2 个 28-降-spergulane 的不饱和前身物。a-丹麦属北海 Mona-1 井原油; b-越南 GK 63 井原油; c-越南 B10-STB-1X 井原油; d-越南 GK 63 井原油; e-f 的氢化产物或人工合成标样

a, b, c- $C_{29-C_{31}}$  28-nor-spergulanes; d- $C_{30}$  ring A methylated 28-nor-spergulane, an unidentified  $C_{29}$  compound contributes to the mass spectrum of the ring A methylated 28-nor-spergulane; e, f-two unsaturated precursors of 28-nor-spergulane. a-crude oil Mona-1 well Danish North Sea; b-crude oil GK 63 Vietnam; c-crude oil B10-STB-1X Vietnam; d-crude oil GK 63 Vietnam; e-hydrogenation product of f and it is synthetic

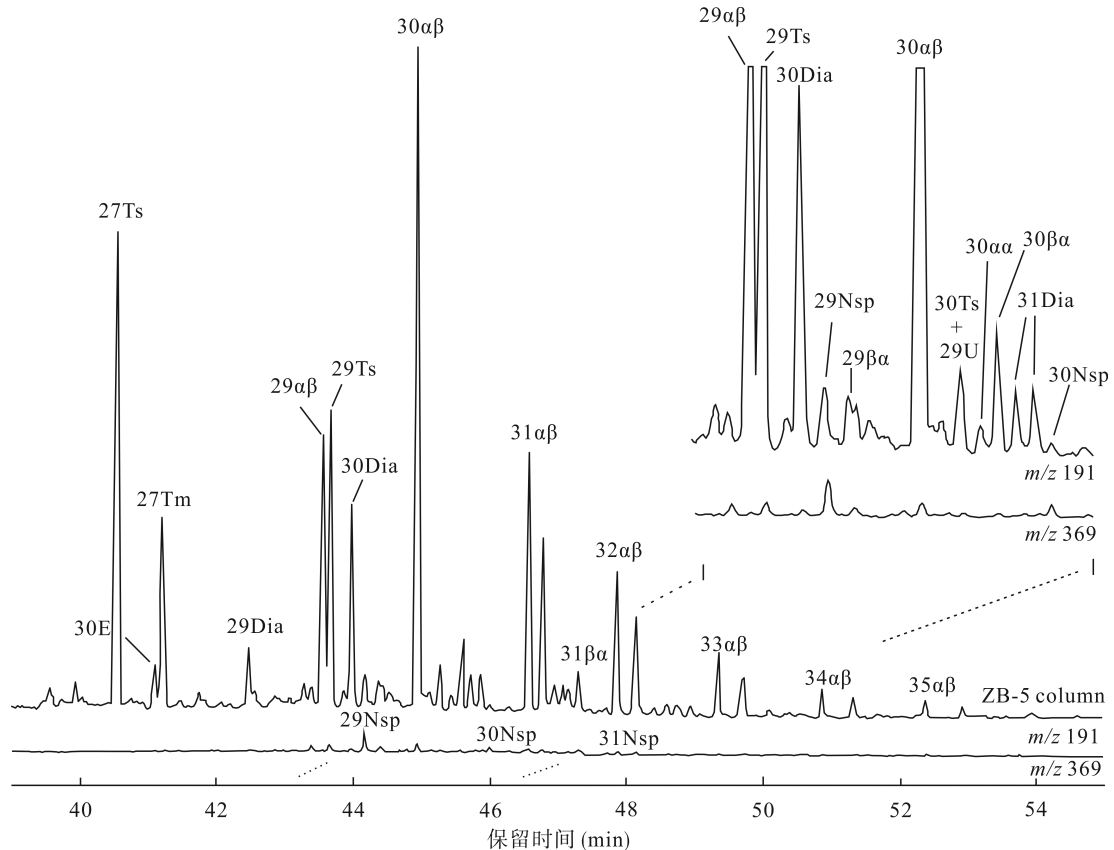


图 12 丹麦北海煤抽提物(来自 W-Lulu-2 井)中高含量重排藿烷的  $m/z$  191 和  $m/z$  369 质量色谱图

Fig.12 Chromatograms of  $m/z$  191 and  $m/z$  369 from coal extract with a high content of rearranged hopanes (W-Lulu-2 well, Danish North Sea) E-早洗脱系列; Dia-17 $\alpha$ -重排藿烷; Ts-18 $\alpha$ -新藿烷; Nsp-28-降-spergularanes;  $\alpha\beta$ -17 $\alpha$ , 21 $\beta$ -藿烷;  $\alpha\alpha$ -17 $\alpha$ , 21 $\alpha$ -藿烷;  $\beta\alpha$ -17 $\beta$ , 21 $\alpha$ -藿烷 E-early eluting series; Dia-17 $\alpha$ -diahopanes; Ts-18 $\alpha$ -neohopanes; Nsp-28-nor-spergularanes;  $\alpha\beta$ -17 $\alpha$ , 21 $\beta$ -hopanes;  $\alpha\alpha$ -17 $\alpha$ , 21 $\alpha$ -hopanes;  $\beta\alpha$ -17 $\beta$ , 21 $\alpha$ -hopanes

藿烷类系列化合物, 由此提出这些新化合物是 C-16 位苯并藿烷转变成更加稳定的 C<sub>30-34</sub> 萘嵌戊烷藿烷, 转变过程包含了 8, 14-键的断裂。图 13 为萘嵌戊烷藿烷系列的结构。

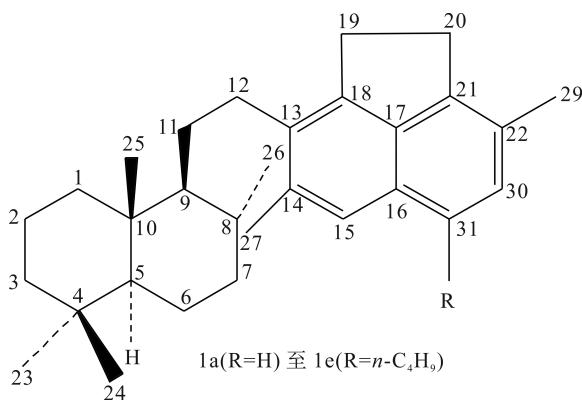


图 13 萘嵌戊烷藿烷系列的结构  
Fig.13 Structure of acenaphthenic hopanes

#### 4.2 2 个新的苯基藿烷

Cong *et al.*<sup>[25]</sup>采用无损精细分离法(finely sepa-

table and non-destructive method, FSND)在中国内蒙古胜利褐煤中定性鉴定出苯基位于侧链上的 2 个苯基藿烷新化合物, 即 C<sub>35</sub>-22-苯基-30-降藿烷, C<sub>36</sub>-22-(邻-甲苯基)-30-降藿烷。这 2 个化合物的质谱特征峰除了藿烷特征峰  $m/z$  191 和  $m/z$  369, 还有侧链苯基和甲苯基的特征峰  $m/z$  105 和  $m/z$  119, 以及 C-8, 14 位断裂的  $m/z$  253 和  $m/z$  267。该文还报道了 2 个化合物可能的成因途径, 并提出自然界中应该存在含有 36 个碳原子的细菌藿醇类(图 14, 见文献[25])。

#### 4.3 重排苯并藿烷: 新的 C-16 或 C-20 位环化苯并藿烷

##### 4.3.1 新的 C-16 位六环苯并藿烷

Cong *et al.*<sup>[26]</sup>采用 FSND 从胜利褐煤中检出了 14 个侧链环化藿烷类化合物, 其中 5 个为新发现, 包括 3 个 C-16 位苯并藿烷(2 个 C<sub>31</sub>-重排苯并[16]藿烷, 1 个 C<sub>32</sub>-重排苯并[16]藿烷)、C<sub>32</sub>-苯并[20, 21]新藿烷和 C<sub>32</sub>-苯并[20, 21]藿烷。图 15 列出了 3 个 C-16



位苯并藿烷的质谱图, 其中 2 个 C<sub>31</sub>-重排苯并[16]藿烷的主峰为  $m/z$  197, 具有  $m/z$  197 >  $m/z$  191, M<sup>+</sup>较高等特征; C<sub>32</sub>-重排苯并[16]藿烷, 主峰为  $m/z$  211, 具有  $m/z$  211 >  $m/z$  191 >  $m/z$  226, M<sup>+</sup>  $m/z$  432 较高等特征(图 15, 见文献[26])。图 16 是 2 个 C-20 位环化的苯并藿烷质谱图。

#### 4.3.2 3 个新的 C-20 位六环苯并藿烷

Nytoft *et al.*<sup>[22]</sup>研究了世界范围不同时代的 39 个煤抽提物(包括中国山东省的 1 个二叠系煤样)和

39 个原油样, 在所有样品芳烃馏分中检出了一类新的 C-20 位环化六环苯并藿烷(C<sub>33-35</sub>)。这类化合物与常规 C-20 位苯并藿烷的区别在于苯环上的烷基取代基和取代位不同, 他们将常规的称为 a-型(C<sub>33a-35a</sub>), 新的称为 b-型化合物(C<sub>33b-35b</sub>)。b-型与 a-型具有相同的相对分子质量和分子式, 相同碳数 b-型的出峰时间稍后于 a-型, a-型主峰为  $m/z$  191, b-型的主峰或次主峰为  $m/z$  191, 2 个系列质谱的分辨特征在于  $m/z$  158/191、 $m/z$  172/191 和  $m/z$  186/191 的比值(图 17)。这类

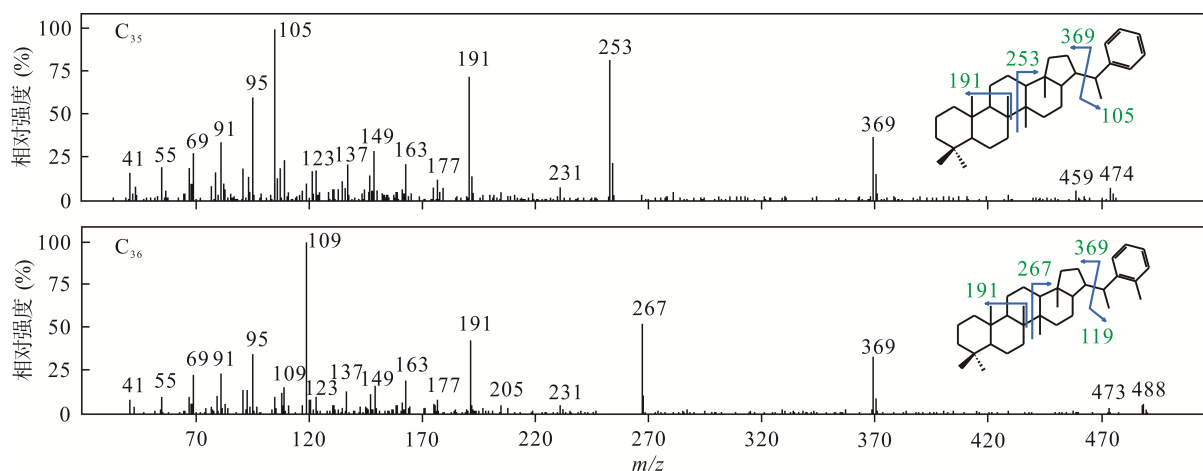


图 14 2 个 C-22 位芳基藿烷的质谱图

Fig.14 Mass spectra of two arylhopanes

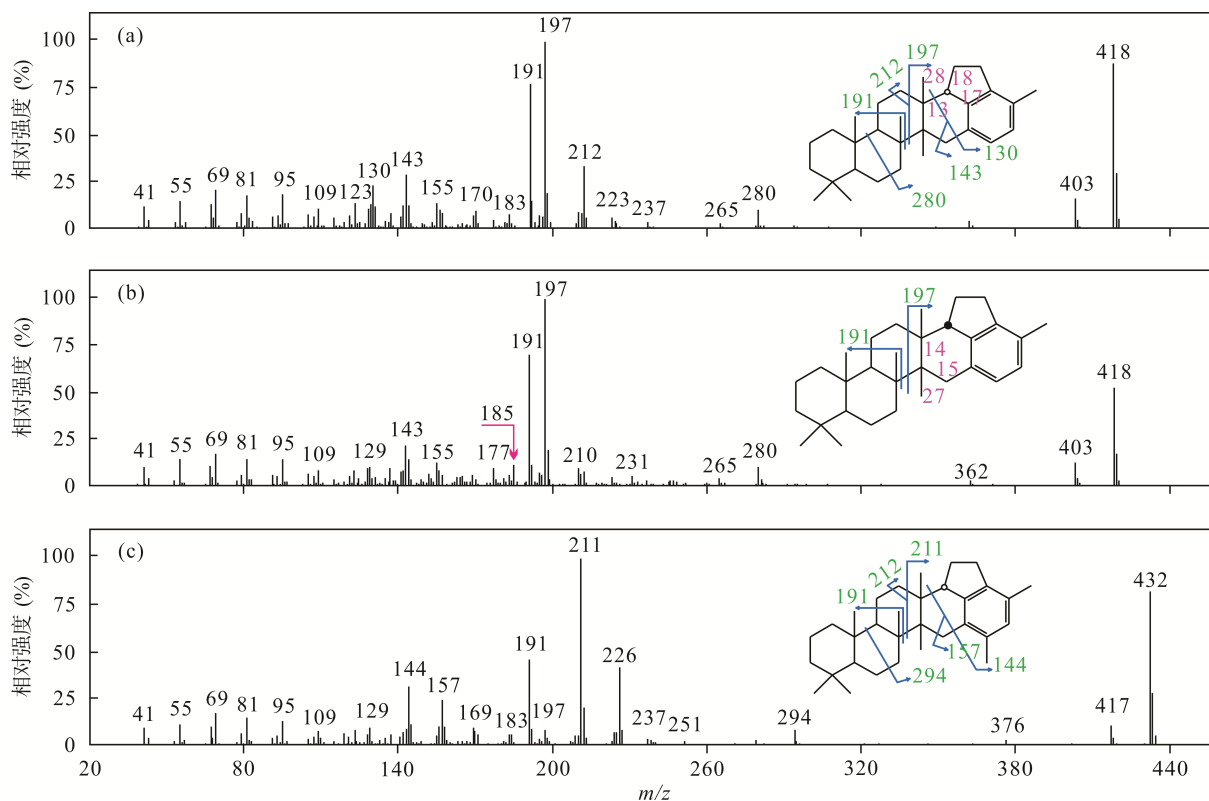


图 15 C-16 位环化的藿烷类质谱图

Fig.15 Mass spectra of hopanoids cyclized at C-16 position

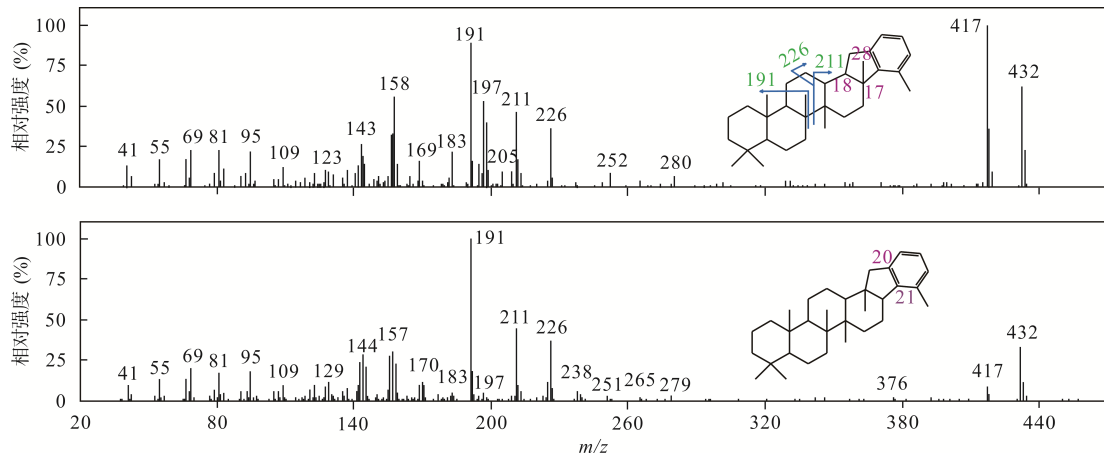


图 16 C-20 位环化的藿烷类质谱图

Fig.16 Mass spectra of hopanoids cyclized at C-20 position

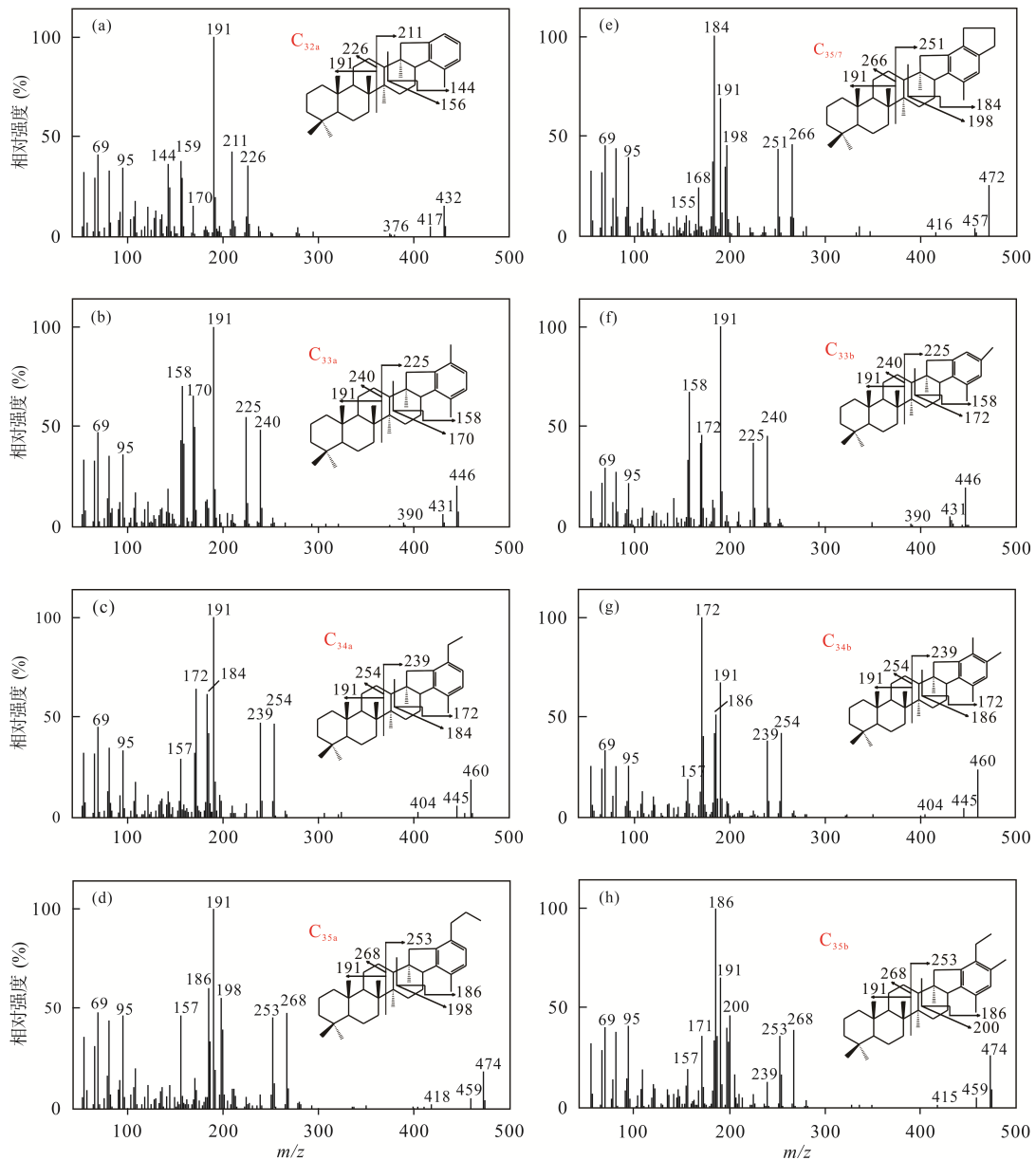


图 17 常规(a~d)和新(e~h)苯并藿烷质谱图

Fig.17 Mass spectra of regular (a~d) and novel (e~h) benzohopanes

化合物的成因被认为是其前身物结构侧链上多加了 1 个支链。b-型六环苯并藿烷在镜质体反射率  $R_0 < 0.8\%$  范围内都是稳定的, 样品的成熟度不同, 其分布特征和相对丰度也不同。该文还定性鉴定出 1 个具有外加 1 个环戊烷的  $C_{35}$  七环苯并藿烷新化合物(图 17e), 它具有苯并藿烷的特征峰, 主峰为  $m/z$  184。

#### 4.3.3 新 C-16 位环化的二、三和四芳芳构化苯并藿烷 Rybicki *et al.*<sup>[27]</sup>在波兰南部一个高地废弃的黏

土坑和离黏土坑以北 10 km 处的钻孔中, 采集到次烟煤样以及富含有机质的砂岩样, 所有样品都产生于下侏罗系。在样品中鉴定出 17 个新的二、三和四芳芳构化、环化位置在 C-16 位和 C-20 位的苯并藿烷系列衍生物, 以及 4 个二芳芳构化 23-和 24-降苯并藿烷。这些化合物在 GC 和 GC/MS 条件下, 出峰保留时间较长, 如采用 J&W HP5-MS 柱时其出峰时间可长达 120 min, 其质谱特征和芳烃化合物相似(图 18), 主峰都是  $M^+$  或  $M^+ - 15$  峰。基于其质谱图和

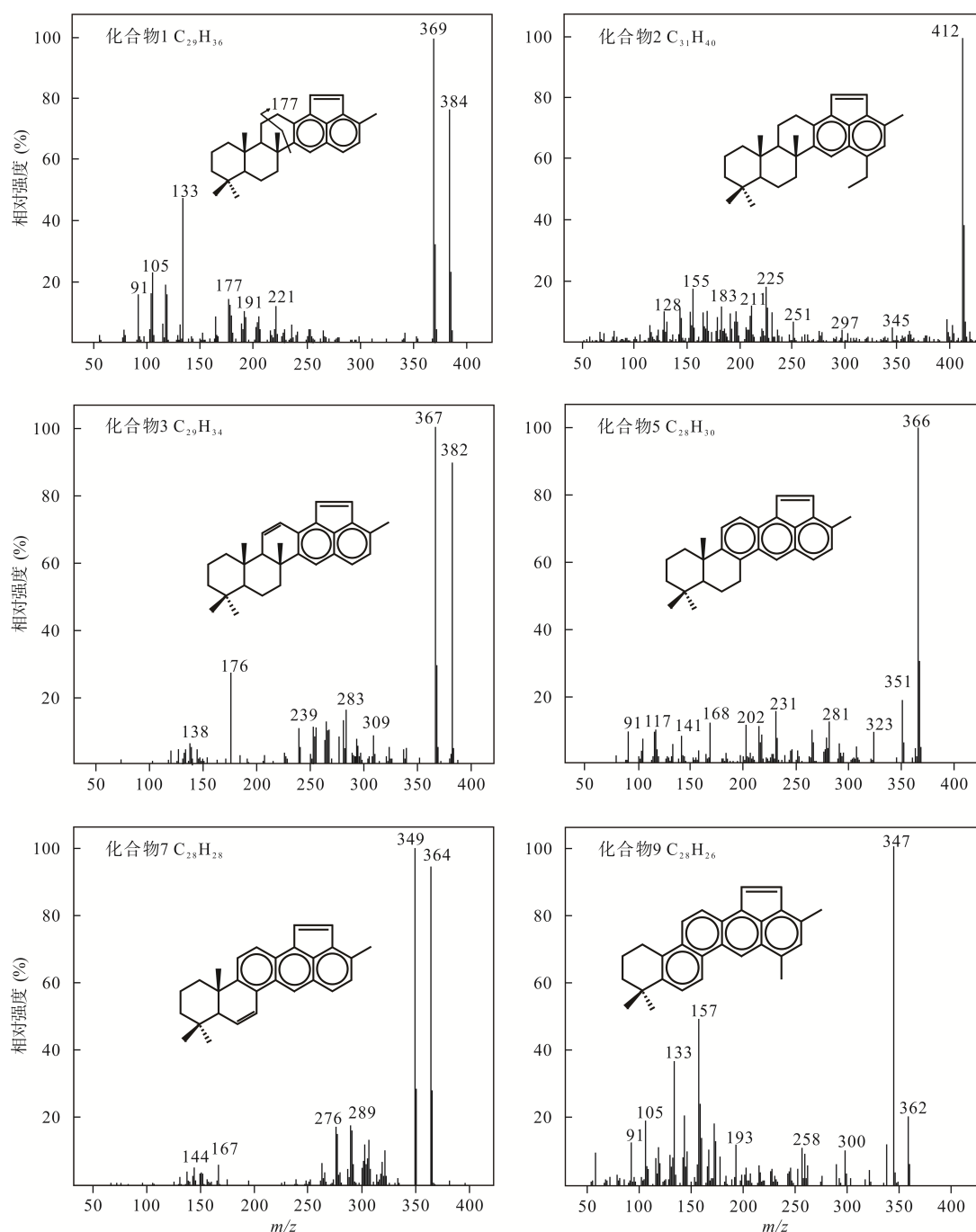


图 18 C-16 位环化的二、三和四芳芳构化苯并藿烷衍生物质谱图

Fig.18 Mass spectra of di-, tri-, and tetra-aromatic derivatives of benzohopanes cyclized at C-16

保留时间, 不仅提出了这些化合物的结构和可能的形成途径, 还提出所研究样品中苯并藿烷衍生物的不同分布反映了生物降解程度的差异, C-16位环化苯并藿烷的抗生物降解能力要比正常苯并藿烷强。在样品中检出不饱和苯并藿烷新化合物, 说明所研究的是具有褐煤特征的低阶煤。该文给出了典型样品的GC/MS总离子图和每个新化合物的质谱图。

#### 4.3.4 完整系列的芳构化藿烷

Liao *et al.*<sup>[21]</sup>在爱沙尼亚奥陶纪 Kukersite 油页岩中鉴定出异常丰富的藿烷类化合物, 样品中藿烷类相对丰度甚至超过了正构烷烃, 富含 D-A 环芳构化的完整系列芳香藿烷。认为芳香藿烷是早期成岩作用阶段藿烷类微生物芳构化产物, 同一样品中还检测出里白烯、里白醇和丰富的甲基藿烷, 有力地证明了蓝细菌是其前生物, 而且这里的蓝藻可能是与粘球形藻 *Gloeocapsomorpha Prisca* 共生, 文中给出了芳构化藿烷的质谱图。

## 5 32, 35-细菌藿烷四醇酐(32, 35-Anhydrobacteriohopanetetrol)

Bednarczyk *et al.*<sup>[28]</sup>在现代沉积至侏罗系沉积有机质中检出了一系列新的 C<sub>35</sub> 藿二醇和 C<sub>35</sub> 藿三醇, 这是一类藿烷侧链上含有 1 个戊糖基或者含有 1 个脱氧戊糖基的新化合物。他们从侏罗系沉积物中分离纯化和乙酰化其中最主要的 1 个二醇化合物, 经 1D 和 2D 核磁共振氢谱解析了化合物结构中的侧链, 证实该化合物为 32, 35-细菌藿四醇酐, 图 19 为其结构示意图, 图 20 为其质谱图。所研究样品分析表明, 含有 32, 35-细菌藿四醇酐的样品中也有细菌藿四

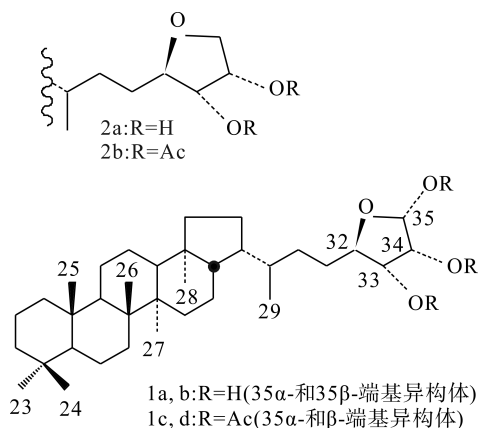


图 19 32, 35-细菌藿烷四醇酐结构示意图

Fig. 19 Structures of 32, 35-bacteriohopanetetrol

醇。其中 1 个化合物近期在加勒比海海绵 *Plakortis Simlex* 中被鉴定出。这类化合物广泛存在于不同环境沉积记录中, 被认为可能是源于微生物的一类新的藿多醇类化合物。

法国学者 Schaeffer *et al.*<sup>[31]</sup>报道了 32, 35-细菌藿四醇酐(32, 35-anhydrobacteriohopanetetrol, 简称 anhydroBHTs)的非生物转化研究结果, 用酸性矿物蒙脱石和碳酸钙, 在水介质中处理死亡的运动发酵单胞菌(*Zymomonas mobilis*)的细菌细胞, 结果生成了 32, 35-细菌藿四醇酐, 证实广泛存在于地质记录中的这些化合物有可能是成岩作用的产物。该研究确定 32, 35-细菌藿四醇酐不仅是细菌藿四醇的酸性催化产物, 也是混合的生物藿烷类, 如细菌藿四醇酐和细菌藿环多醇醚的催化产物。

## 6 含硫、含氮藿烷

1984 年法国斯特拉斯堡大学 Valisolalao *et al.*在白垩系黑色页岩中首次用合成标样正确鉴定出地质来源的 C<sub>35</sub> 含硫藿烷<sup>[32]</sup>。这一发现为硫加入到非生物成岩过程提供了明确的证据。近 30 年来, 许多学者已经阐明了硫和碳循环之间的内在联系, 由这种循环形成了化石有机质中低相对分子质量和高相对分子质量的含硫化合物。前人研究已经表明, 在成岩作用早期, 细菌作用形成的无机还原硫与腐败生物有机质中的多官能团类脂物相互作用<sup>[32-43]</sup>。这种硫化过程在贫氧的碳酸盐/蒸发岩环境中更容易发生, 因为那里铁的利用率很低, 造成了富硫和富有机质沉积物的聚集<sup>[44]</sup>。根据已有报道、鉴定出的各种低分子量有机硫化物结构, 硫化过程几乎发生在所有类型的烃类骨架上, 它们主要由直链的噻吩、苯并噻吩、四氢噻吩<sup>[45-47]</sup>、无环类异戊二烯类<sup>[48-52]</sup>、甾类硫化物和噻吩类<sup>[53-55]</sup>、规则环化的多异戊二烯类<sup>[56-57]</sup>、高等植物三萜类<sup>[58-59]</sup>、类胡萝卜生物类<sup>[20,60]</sup>、1 个与双环的角鲨烯衍生物有关的含硫化合物<sup>[61-62]</sup>或藿烷类等<sup>[32,63]</sup>组成。在这些有机硫化物中, 藿烷侧链上具有 1 个噻吩的含硫藿烷最早检出于未成熟的白垩系黑色页岩, 是第一个经合成标样鉴定出结构的地质来源含硫藿烷<sup>[32]</sup>。这一发现提供了一个明确的证据, 即硫的掺入是一个非生物成岩过程而不是生物催化转化而来(尽管硫来源自生物产物, 起着中间介导作用)。含硫藿烷的结构鉴定主要采用合成标样、质谱解析或者通过化学降解/改性等方法完成。

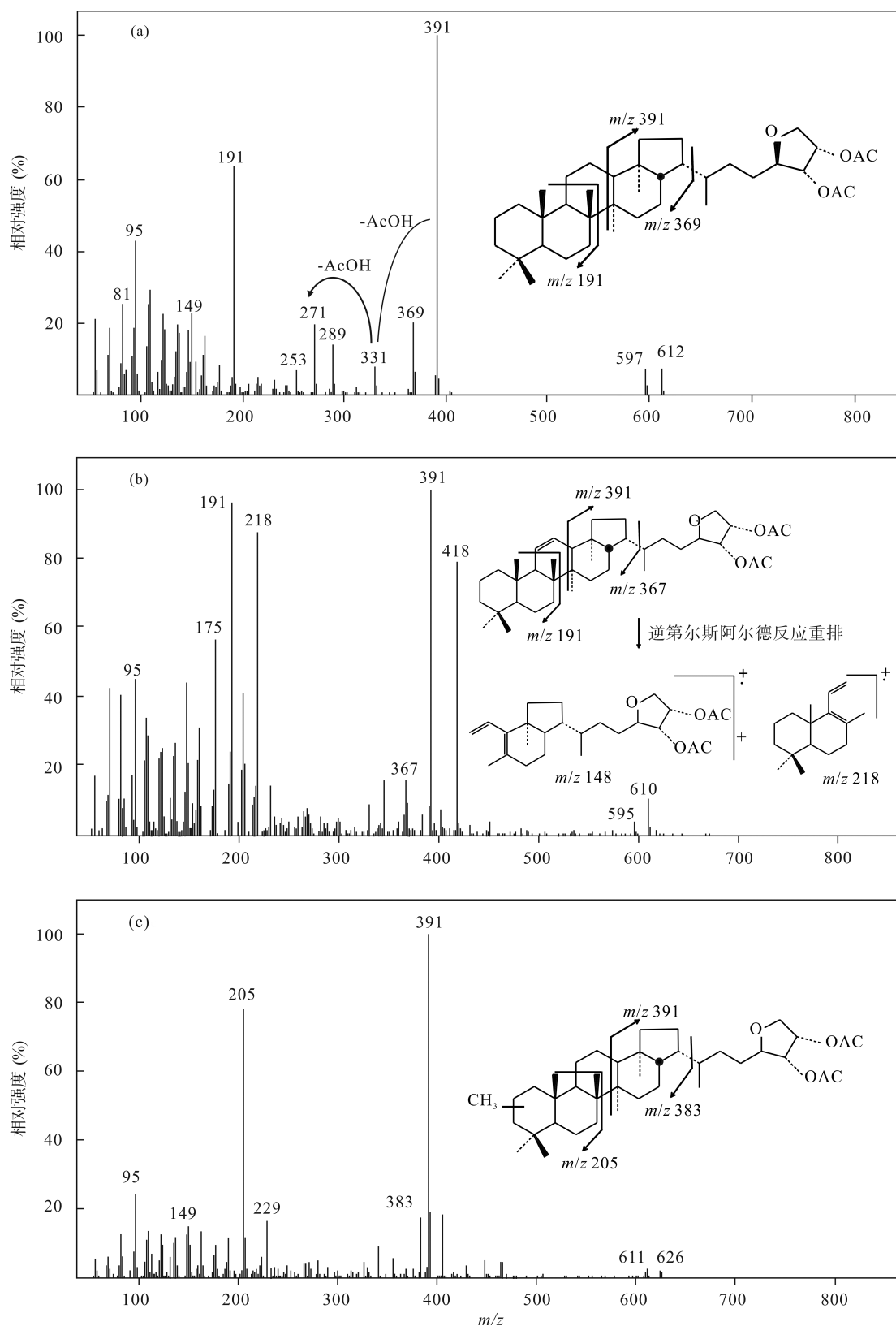


图 20 乙酰化衍生物质谱图

Fig.20 Mass spectra (EI, 70 eV) of the peracetylated derivatives

a-32, 35-细菌藜烷四醇酐 2b (见图 19); b-化合物 2b(见图 19)的 1 个 D 糖衍生物。注意: 碎片  $m/z$  418 和  $m/z$  218 分别由  $\Delta^{11}$  位双键移位到  $\Delta^9$  位和  $\Delta^{12}$  位而产生<sup>[29]</sup>; c-化合物 2b(见图 19)的 1 个 A 环甲基化同系物。b 和 c 中的结构属于暂定结构(根据文献[30]确定)

a-32, 35-anhydrobacteriohopanetetrol 2b (see Fig.19); b-a  $\Delta^{11}$  derivative of compound 2b (see Fig.19), Note that the fragments at  $m/z$  418 and 218 are induced after migration of the  $\Delta^{11}$  double bond to the  $\Delta^9$  and  $\Delta^{12}$  position, respectively<sup>[29]</sup>; c-a ring A methylated homologue of compound 2b (see Fig.19). The structures represented in b and c are tentative (based on reference [30])

最早发现地质体中含氮藿烷的是英国科学家 Oldenburg *et al.*<sup>[64]</sup>, 他们在中国辽河盆地的生物降解原油中发现了吡啶并藿烷、喹啉并藿烷、吡啶并藿烷或苯并喹啉并藿烷和萘并喹啉并藿烷。法国科学家 Adam *et al.*<sup>[65]</sup>在古墓土壤中还发现了藿烷腈。

### 6.1 含硫藿烷

Schaeffer *et al.*<sup>[43]</sup>报道了几种含硫藿烷的结构鉴定, 证明地质体中含硫藿烷的结构具有多样性。4种新的含有1个四氢硫代咪唑环或1个四氢噻吩环稠合到藿烷骨架D环或E环上的含硫藿烷类化合物被鉴定, 依据含硫环在藿烷结构中的结合方式可分为6个系列。这些新化合物分别检出于意大利西西里岛的叶片状泥灰岩露头样、法国渐新世泥灰岩和蒸发岩相高硫重油, 以及意大利浅碳酸盐台地的三叠系黑色页岩中。螺旋(Spiro)硫环型含硫藿烷(图21f)主要存在于富硫的未成熟沉积物和原油中。对每个系列新化合物的结构鉴定采用的方法是从样品每个系列中选择1个化合物, 用NMR、合成标样或用重氢标记法进行结构鉴定。图21展示了各系列A-G新化合物的结构及其质谱碎片特征。

A系列(C<sub>31-35</sub>)具有很强的M<sup>+</sup>, 如图21a中C<sub>31</sub>同系物M<sup>+</sup>456, 基峰位于m/z 191, 是五环三萜烃类C环断裂的特征峰。A系列和B系列含硫藿烷的典型特征是具有m/z 167/169+14n (A系列, 0<n<4)。

B系列与A系列的主要区别在于B系列的M<sup>+</sup>相对强度较低, 如图21b中C<sub>31</sub>化合物, 具有较强的偶数碎片m/z 168+14n (0<n<5)。此外, 几乎所有A系列中存在的碎片也存在于B系列中, 包括m/z 153/155+14n (B系列, 0<n<5)。A系列四氢噻吩环上的硫原子加在C-17位上, B系列硫代咪唑环上的硫原子也加在C-17位上。

C系列的质谱特征以其1个同系物C<sub>31</sub>为代表(图21c), 基峰为m/z 191, 具有C环断裂的成对碎片离子m/z 221/236(C<sub>30</sub>同系物)+14n峰。这些碎片也存在于F系列和G系列中。

D系列和E系列的C<sub>31</sub>同系物(图21d, 21e)的质谱非常相似, 以致难以区分, 可以注意到的是D系列比E系列的碎片m/z 122强度较高。

F系列1对特征碎片是m/z 127/128(C<sub>30</sub>同系物)+14n(0<n<4)和1个偶数碎片m/z 428, 可能对应于四氢噻吩环的硫原子在α位或β位的断裂碎片。和其他系列相比, F系列的m/z 191只是中等强度(约

60%)。

G系列C<sub>35</sub>同系物的质谱图(图21g), 该系列化合物侧链上有1个四氢噻吩环, 特征碎片m/z 369符合失去侧链的碎片, 可看到另一诊断碎片是m/z 87+14n(0<n<2), 符合噻吩环断裂。

该文报道的新化合物证明了地质体中含硫藿烷的多样性, 同时还详细地讨论了从前身物藿-17(21)-烯成岩转化为新含硫藿烷可能的途径。

### 6.2 含氮藿烷

迄今, 发现于地质体中的含氮藿烷主要有两类: 一类是含有芳构化氮的高相对分子质量含氮藿烷<sup>[64]</sup>; 另一类是藿烷类腈化合物<sup>[65]</sup>。

#### 6.2.1 含有芳构化氮的高相对分子质量含氮藿烷

地质体中含氮藿烷发现于21世纪。Oldenburg *et al.*<sup>[64]</sup>在中国辽河盆地淡水湖相高氮(含氮高达0.7%~1.5%)生物降解原油的碱性馏分中发现了含有芳构化氮的高分子量含氮藿烷, 包括吡啶并藿烷、喹啉并藿烷和吡啶并藿烷, 或者苯并喹啉并藿烷和萘并喹啉并藿烷类。这类化合物在样品中的含量高, 如吡啶并藿烷和喹啉并藿烷单个化合物的含量约为14 μg/g。所检出的含氮藿烷有3组: (1) C<sub>33</sub>H<sub>51</sub>N, C<sub>33-36</sub>(可能的结构见图22中的吡啶并藿烷); (2) C<sub>37</sub>H<sub>53</sub>N, C<sub>37-40</sub>(可能的结构为图22中的喹啉并藿烷); (3) 定性鉴定的化合物为C<sub>41-43</sub>, 以C<sub>41</sub>H<sub>55</sub>N为代表。

吡啶并藿烷和喹啉并藿烷的质谱特征: 3组都有藿烷的基本特征碎片m/z 191(A+B环的碎片, 图22)。

其中第1组的质谱很像苯并藿烷, 只有M<sup>+</sup>, M<sup>+</sup>-15和C环上断裂的碎片(除了A+B环碎片外)多了1个质量数(u), 反映芳环(F环)上的CH(13 u)被N(14 u)取代, 认为这组化合物可能是吡啶藿烷; 第2组(可能是结构D), 它的质谱与吡啶藿烷相似, 两者比较, 吡啶藿烷类比第2组的M<sup>+</sup>减6(M<sup>+</sup>-6), 也就是侧链上的m/z 50, 是稠环芳香环(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>-2H)替代m/z 56(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 这组化合物也检出于碱性组分。

这2组含氮藿烷另一个特征是每组化合物中的低碳数, 即吡啶藿烷C<sub>33</sub>, 喹啉藿烷C<sub>37</sub>, 在分子结构中吡啶环上都有1个乙基或2个甲基取代基, 而不是在未取代的芳环上(除了C-29位甲基外)。关于吡啶并藿烷和喹啉并藿烷的可能来源问题, 因为没有对这些化合物进行NMR结构证实, 它们的来源尚不清楚。据Oldenburg *et al.*<sup>[64]</sup>推测, 这类化合物的前身物有可能是甲烷氧化菌中存在的氨基细菌藿多

醇, 但目前发现的多为 C<sub>35</sub>-氨基细菌藿多醇, C-31 上有氨基的细菌藿多醇尚未发现。他们认为含氮藿烷类的检出也许提示我们应该在生物体中寻找更高分

子量的藿烷类。另外, 油田水中由矿物和水反应生成的无机氮(铵离子), 加入到生物藿烷类也可能是它们的成岩转化途径。

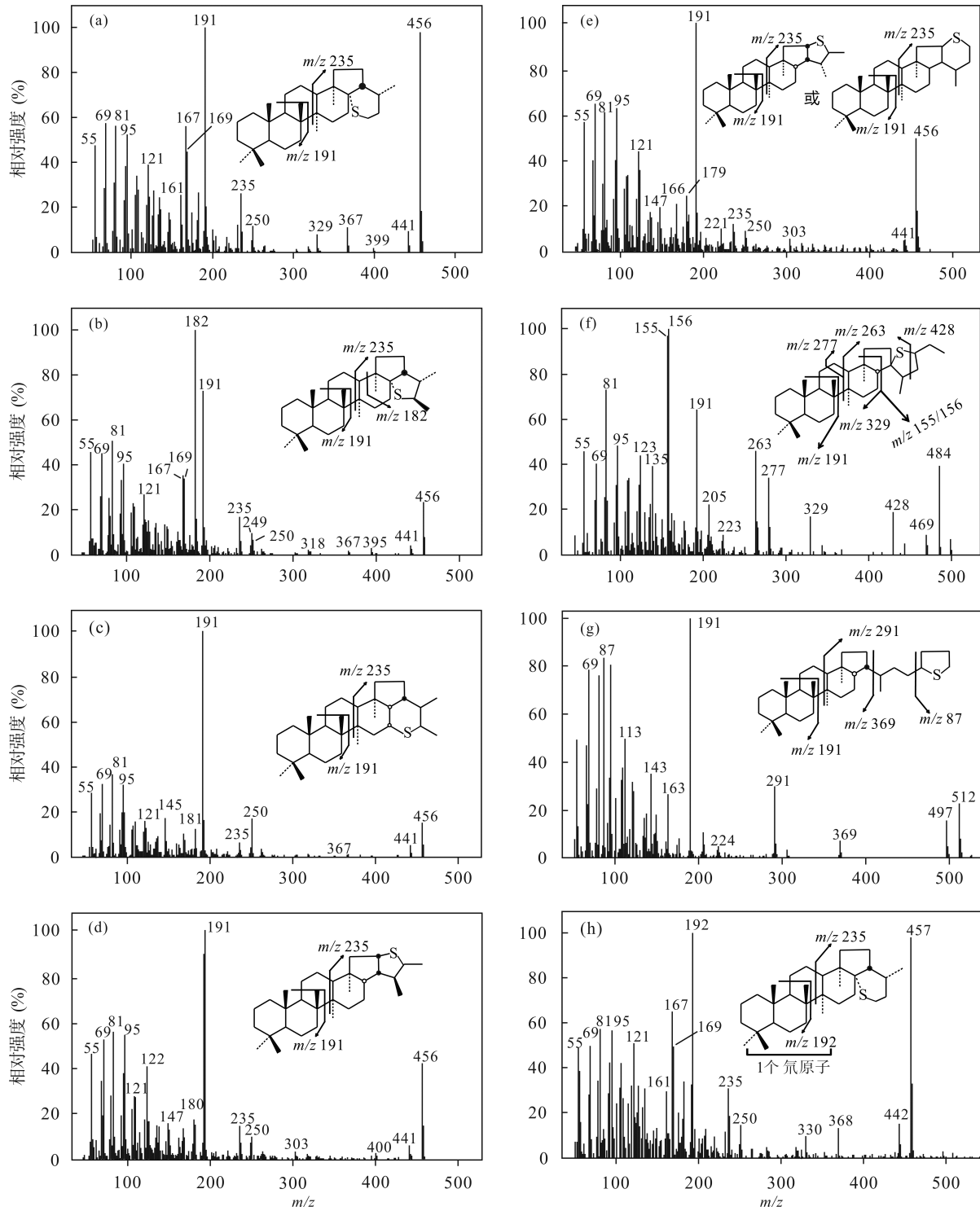


图 21 质谱(EI, 70 eV): C<sub>31</sub> 藿烷类硫化物

Fig.21 Mass spectra (EI, 70 eV) of C<sub>31</sub> hopanoid sulfides

a-A 系列; b-B 系列; c-C 系列; d-D 系列; e-E 系列; f-C<sub>33</sub> 藿烷类硫化物, F 系列; g-C<sub>35</sub> 藿烷类硫化物, G 系列; h-意大利西西里岛梅西(Messinian)富硫大分子硼氢化镍脱硫释放的 A 系列-C<sub>31</sub> 藿烷类硫化物重氢标记物  
 a-series A; b-series B; c-series C; d-series D; e-series E; f-series F, C<sub>33</sub> hopanoid sulfide ; g-series G, C<sub>35</sub> hopanoid sulfide; h-D-labelled C<sub>31</sub> hopanoid sulfide from series A released upon nickel boride desulfurization of S-rich macromolecules (Messinian of Sicily, Italy)

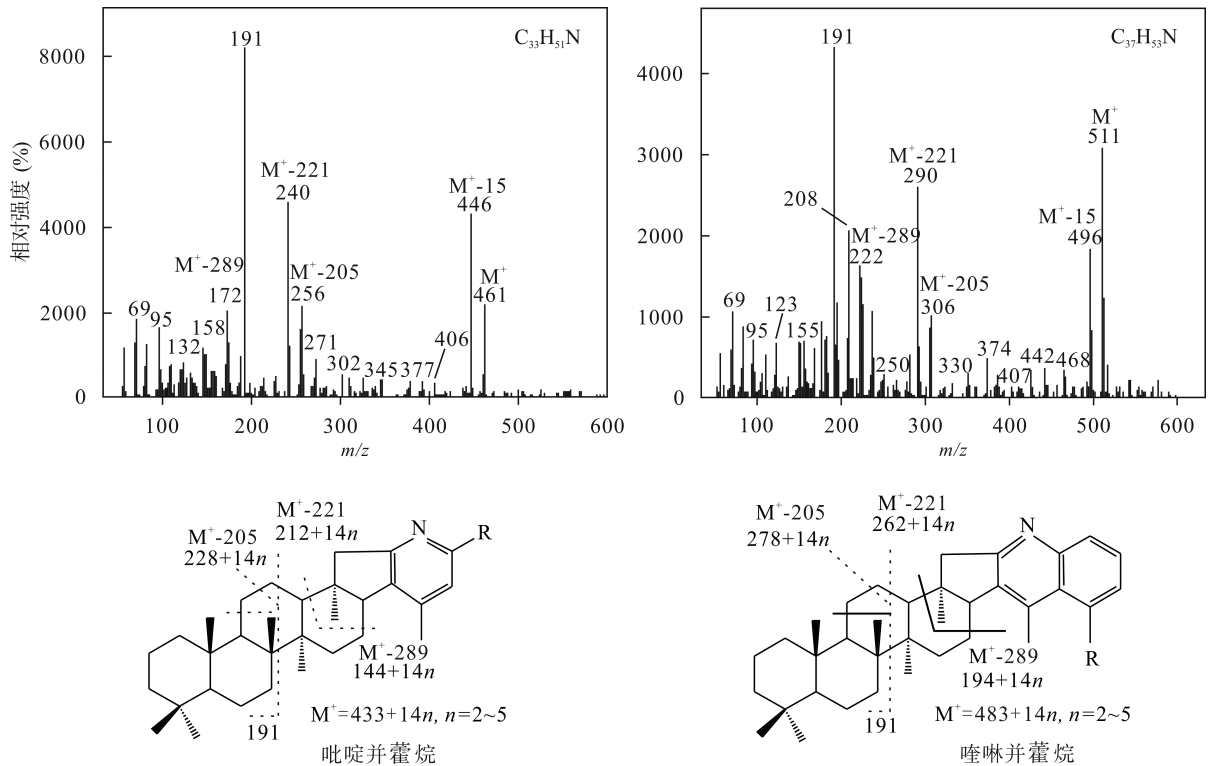


图 22 新含氮藿烷(吡啶并藿烷和喹啉并藿烷)的质谱图及其结构和特征碎片

Fig.22 Mass spectra of novel nitrogen-containing hopanoids (pyridino- and quinolinohopanoids) and structures illustrating the key fragments of these components

### 6.2.2 藿烷类腈化物

法国科学家 Adam *et al.*<sup>[65]</sup>发现了一系列新的  $C_{31-33}$  含氮藿烷, 这些化合物检出于法国农业区 2 个 Merovingian 坟墓(Ichtratzheim, 7 世纪)的考古土壤类脂抽提物中。经  $C_{32}$  同系物合成标样对比研究, 证实新化合物侧链上带有末端腈基藿烷类。藿烷腈的质谱特征除具有正常藿烷的质谱碎片  $m/z$  191 和  $m/z$  369 外, 还有很强的偶数碎片  $m/z$  216+14n, 也可以检出到奇数  $M^+(m/z$  437+14n,  $n=0\sim 2$ , 图 23)。该文还报道了藿烷腈可由氮(由  $NH_3$  释放)加入到细菌/微生物普遍存在的  $C_{35}$ -细菌藿多醇及其转化产物中<sup>[2,66-71]</sup>, 在氧化剂及氮的存在下可转化为藿烷腈。在所研究样品中可找到各种氧化剂(如  $O_2$  和  $H_2O_2$ ), 土壤中的氮可来源于坟墓尸体和改良土壤用的肥料和化肥。

## 7 藿烷类化合物的前身物

这方面工作主要来自于法国斯特拉斯堡大学的 Ourisson G、Albrecht P 和 Rohmer M 等教授领导的研究小组, 1992 年在国际刊物 Account of Chemical Research 上连载的 2 篇关于藿烷类的评论(见文献[2, 5]),

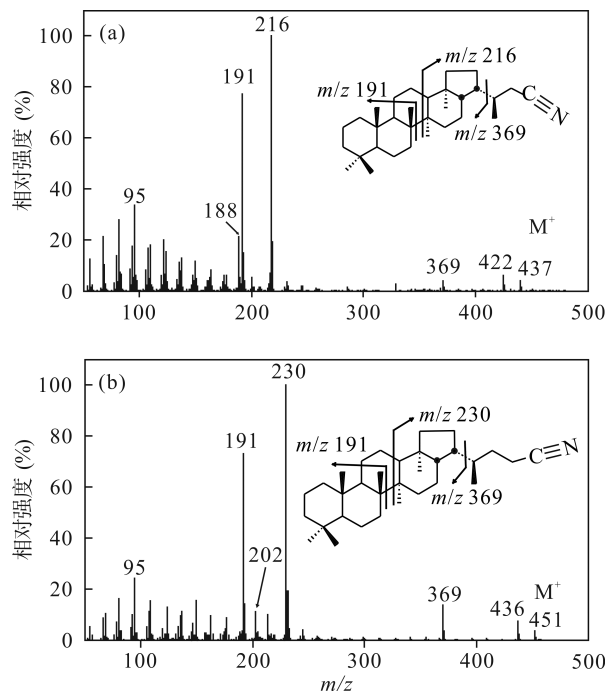


图 23  $C_{31}$  藿烷腈(a)和  $C_{32}$  藿烷腈(b)的质谱图

Fig.23 Mass spectra (EI, 70 eV) of  $C_{31}$  (a) and  $C_{32}$  (b) hopanoid nitriles

首次提出“地质藿烷类”和“生物藿烷类”新概念, 发现了一类新的细菌类脂, 并证实分子化石与细菌类脂物的生源关系。前人业已证实地质体中藿烷类化



合物的前身物存在于植物类和微生物细菌中, 如高等植物、地衣、真菌和微生物等的里白烯和里白醇, 但这不能解释地质体中检出碳数大于 30 的藿烷类, 新细菌类脂物——细菌藿四醇, 其发现合理地解决了地质体中侧链延长至碳数为 35 的藿烷类前身物的难题。后来又在细菌中鉴定出细菌藿五醇和细菌藿六醇(图 24)。但是, 地质体中又出现了碳数高于 35、甚至 40 的藿烷。实际上, 所有主要原核细胞的藿烷三萜类化合物都有 1 个 C<sub>5</sub> 多羟基基团, 在其 32R、33R 和 34S 碳位上连上 1 个 D-核糖(in D-risobe)。因此, D-核糖被假定为细菌藿烷侧链上外加 5 个碳原子的前身物(图 24, 见文献[72-73])。

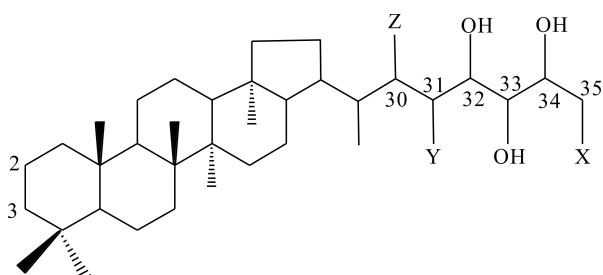


图 24 生物藿烷类的化学结构(侧链位 C-30、C-31 和 C-35 的化学结构变化产生了大量生物藿烷)

Fig.24 Chemical structure of the biohopanoids with select carbon atoms numbered on the skeleton. Variation in the chemical structure of the side chain (positions C-30, C-31 and C-35) results in a large range of biohopanoid structures

C-32, 33, 34, 35-四官能团化的生物藿烷类(Y=H, Z=H)。X=OH(细菌藿四醇); X=NH<sub>2</sub>(氨基细菌藿三醇); X=生物化学基团(生物藿烷类的混合物: 氨基酸/糖类衍生物)

C-31, 32, 33, 34, 35-五官能团化的生物藿烷类(Y=OH, Z=H, X=OH/NH<sub>2</sub>/醚基团)

C-30, 31, 32, 33, 34, 35-六官能团化的生物藿烷类(Y=OH, Z=OH, X=NH<sub>2</sub>)

最初发现藿烷类的前身物——细菌藿四醇, 只存在于好氧细菌中(如甲烷氧化菌、异氧菌和蓝藻等), 后来也陆续发现于贫氧和厌氧细菌中, 包括以下 4 类。

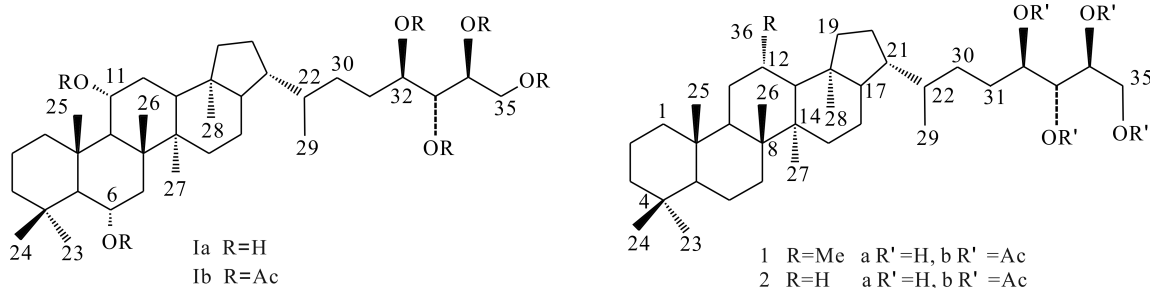


图 25 细菌藿多醇的化学结构(图中 a 代表细菌藿六醇; 图中 b 代表 12-甲基藿四醇)

Fig.25 Chemical structures of bacteriopolyhopanols (a represents bacteriohopanehexol; b represents 12-Methylbacteriohopanetetrol)

## 7.1 在浮霉菌门(*planctomycetes*)中鉴定出的细菌藿四醇

Sinninghe Damsté *et al.*<sup>[74]</sup>在培养荷兰、英国和澳大利亚等种源的 *planctomycetes* 厌氧氨氧化细菌后, 分别在这些细菌中检测出了痕量不同的细菌藿四醇、里白醇、里白烯和 C<sub>27</sub> 藿烷酮。研究证实这些化合物也检出于能够进行厌氧氧化的严格厌氧细菌中。因为 *planctomycetes* 在自然界中普遍存在, 被认为这些细菌可能是沉积物藿烷类的另一个来源。此外, 近期 DNA 研究发现, *planctomycetes* 在地球生命发育的早期就进化了, 因此, 也有可能是元古宇岩石和原油中藿烷类的重要贡献者。

## 7.2 海洋海绵中鉴定出的细菌藿六醇、甲基细菌藿六醇和细菌藿醇酐

Shatz *et al.*<sup>[75]</sup>从海洋海绵 *Petrosia sp.* 中分离纯化、并经 NMR 结构鉴定出一种新的细菌藿六醇(图 25 中的 Ia), 又将 Ia 乙酰化生成细菌藿六-乙酰基化合物, 证实其结构(图 25 中的 Ia)。由于海绵是著名的微生物共生体, 在许多情况下它是次生代谢物的源, 因此认为结构 Ia 化合物的真正来源也可能是生活在海绵中的细菌或蓝细菌(图 25)。

Costantino *et al.*<sup>[76]</sup>从海洋海绵 *Plakortis simplex* 中发现并用 NMR 证实其结构是一种新的 12-甲基藿四醇(图 25b)。认为这个新化合物可能是海绵摄入的外源物, 也有可能化合物中 C-12 位上的甲基化是由海绵转化的。Costantino *et al.*<sup>[77]</sup>又从巴厘岛(Berry Island, Bahamas) 40 g 干重的海绵 *Plakortis simplex* 抽提物中分离纯化并用 NMR 鉴定出(32R, 33S, 34S)-32, 35-细菌藿四醇酐。

## 7.3 硫酸盐还原菌产生藿烷类的新发现

以往认为细菌藿烷类产生于好氧细菌,

Blumenberg *et al.*<sup>[78]</sup>研究表明, 细菌藿烷类也可由特定的厌氧细菌产生, 其中包括  $\delta$ -变形杆菌异化硫酸盐菌 (dissimilatory sulfate reducers of the deltaproteobacterial genus *Desulfovibrio*)。Blumenberg *et al.*<sup>[78]</sup>在实验室培养的 2 株海洋脱硫弧菌 (*Desulfovibrio*) 硫酸盐还原菌 (*D. zosteriae* 和 *D. salexigens*) 中发现了藿烷类化合物, GC/MS 和液相色谱-质谱联用仪 (LC/MS) 分析表明, 这 2 种菌株中含量最丰富的都是细菌藿四醇, 还和少量 35-氨基藿三醇、35-氨基藿四醇共存 (表 2, 图 26), 因此揭示这 2 个硫酸盐还原菌是富含藿烷类的生物源。此外, Blumenberg *et al.*<sup>[78]</sup>在 *D. salexigens* 和未经培养的硫酸盐还原菌中找到了角鲨烯转化为藿烯的环化酶, 证明了硫酸盐还原菌 (SRB) 也是藿烷类的生产者。这一重要发现的亮点在于找到了这种富含藿烷类的特殊类群, 证实了 SRB 对沉积物、岩石和原油中藿烷类的重要贡献。

#### 7.4 检出于 5 种菌种属兼性厌氧的光养菌 (*Rhodoplanes spp.*) 中的藿烷类

Lodha *et al.*<sup>[79]</sup>为了进一步研究作为真菌生物标志物的藿烷类生物多样性及其在细菌分类学上的应用, 在实验室培养出 5 种 *Rhodoplanes spp.* 菌, 用 GC/MS 和 GC/MS 数据统计分析了类脂抽提物中的藿烷类化合物。揭示了 *Rhodoplanes spp.* 菌中藿烷类

的丰富多样性, 主要含有 C<sub>30</sub>/C<sub>31</sub> 和 C<sub>35</sub> 的藿-22(29)-烯、里白醇、四膜虫醇、2-甲基里白醇、2-甲基四膜虫醇、细菌藿四醇、氨基细菌藿四膜虫醇和细菌藿多醇等, 所检出的藿烷类化合物及其质谱特征详见表 3, 该研究补充了古细菌中藿烷类化合物的报道。

## 8 结 语

虽然地质体中藿烷类化合物的检出自 20 世纪 70 年代至今已将近 50 年, 但新的“地质藿烷类”及“生物藿烷类”仍不断被发现, 从所发现的新化合物结构不难推测, 生物藿烷或地质藿烷类分子结构在各种地质环境条件的影响下, 会演变出众多新的痕量化合物, 这尚待人们发现, 也许地质体仍正在不断产生着这类化合物的新衍生物。新的化合物一旦被发现, 可能又会成为具有指示特征性意义的新标志物及其相关参数, 服务于科学研究和应用。

随着先进技术的发展, 种类繁多的化学物质的使用及其在环境中的残留, 成为环境污染物, 它们一旦进入水体沉积物和土壤等复杂基质体系乃至大气环境中, 在这些环境中与普遍存在的藿烷类化合物相遇, 就有可能使藿烷类化合物的分子受到地质作用、化学作用和微生物作用的改造, 产生难以预测的新型化合物。例如有机污染物中常含有的 F、

表 2 检出于硫酸盐还原菌 (*D. zosteriae* 和 *D. salexigens*) 中的藿烷类分布与浓度 ( $\mu\text{g/g}$  干重) (结构见图 26)  
Table 2 Distribution and concentrations of hopanoids detected in the sulfate reducing bacteria (*D. zosteriae* and *D. salexigens*)

	Diploptene (里白烯)	Diplopterol (里白醇)	BHT (细菌藿四醇)	35-Aminotriol (氨基藿三醇)	35-Aminoterol (氨基藿四醇)	35-Aminopentol (氨基藿五醇)
<i>D. salexigens</i>	38.0	-	200.3	135.2	1.6	0.1
<i>D. zosteriae</i>	0.4	1.4	620.8	68.2	-	-

注: “-”代表未检测出

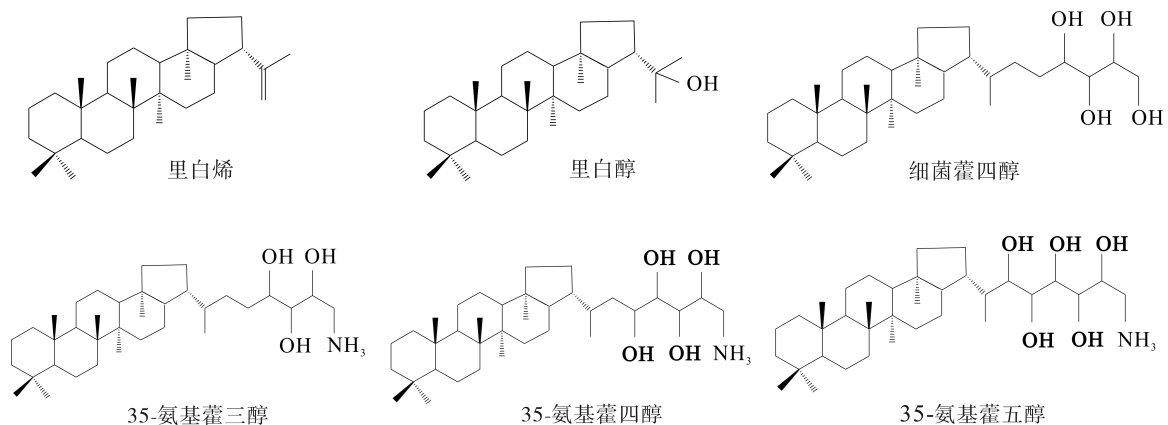


图 26 检出于硫酸盐还原菌 (*D. zosteriae* 和 *D. salexigens*) 的藿烷类化合物结构

Fig.26 Hopanoids species detected in the sulfate reduced bacteria (*D. zosteriae* and *D. salexigens*)

表 3 检出于 5 种 *Rhodoplanes spp.* 菌中的藿烷类化合物及其质谱碎片特征  
Table 3 Mass fragment characteristics of hopanoids detected in five bacteria of the *Rhodoplanes spp.*

藿烷类化合物	质谱碎片 ( $m/z$ )	<i>Rhodoplanes spp.</i>				
		1	2	3	4	5
2-甲基里白四醇	189 205 220 213 249 343 369 389 410 424 470 484	+	+	+	+	+
2-甲基藿-21-烯	161 189 191 205 231 285 355 381 410 424	-	+	-	-	-
2-甲基藿-22(29)-烯	191 205 218 245 313 368 381 424	+	-	-	-	-
2-甲基四膜虫醇	189 205 220 249 339 368 381 410 424 484	+	-	+	+	+
藿-22(29)-烯	191 203 218 231 255 299 341 367 410	+	-	+	+	+
细菌藿四醇酐	191 213 287 369 391 534 612	+	-	-	-	-
细菌氨基藿三醇	191 219 229 231 253 317 369 403 413 492 558 639 713	-	-	+	-	-
细菌藿四醇	191 208 282 317 369 397 414 433 461 493 562 620 714	+	-	-	-	-
细菌藿四醇-492 <sup>#</sup>	191 211 239 271 328 356 381 407 467 492	-	-	+	+	+
细菌藿四醇-508 <sup>#</sup>	191 213 229 269 287 343 269 453 508	-	-	-	+	+
细菌藿四醇-550 <sup>#</sup>	153 191 213 287 329 369 493 508 550	+	-	-	+	+
里白四醇	191 207 249 279 347 367 449 470	+	+	+	+	+
藿-17(21)-烯	161 191 203 217 231 367 395 410	-	-	+	+	+
Tetrahymanol 四膜虫醇	191 206 231 249 369 410 455 470	+	+	+	+	+
UH1*	191 207 217 231 353 384 396 413 428	-	+	-	-	-
UH2*	151 177 189 205 219 329 442	-	+	-	-	-
UH3*	136 191 275 314 350 400 434 486 517 556 596 640 671	-	+	-	-	-
UH4*	147 191 217 249 381 410	+	-	-	-	-
UH5*	191 217 225 263 304 347 442 607 669 732	+	-	-	-	-
UH6*	133 191 271 313 369 402 669 852	-	+	-	-	-
UH7*	191 209 281 391 490 537 606 665	-	-	-	+	-
UH8*	192 207 241 281 305 361 397 431 466	-	-	-	+	-
UH9*	191 208 251 295 369 396 433 452 466 545 697 788	-	-	-	+	+
UH10*	191 222 257 269 369 415 506 690	+	-	-	-	-

注: \*-UH1-10 为未鉴定出的藿烷类化合物; <sup>#</sup>-BHP 为相对分子质量为 492、508 或 550 的细菌藿多醇乙酰化后获得的质谱图。“+”表示含有该化合物,“-”表示不含该化合物。1. *R. oryzae* JA793<sup>T</sup>; 2. *R. elegans* DSM11907<sup>T</sup>; 3. *R. piscinae* JA266<sup>T</sup>; 4. *R. pokkaliisoli* JA415<sup>T</sup>; 5. *R. roseus* DSM5909<sup>T</sup>

Cl、Br 和 I 类元素, 重金属元素等会不会参与到藿烷类的结构中仍需论证。

随着精密仪器制造业的不断发展, 各种新颖高端分析测试仪器的出现, 新型分析、分离和鉴定技术的不断更新, 将会加速从复杂基质中发现和鉴定出更多新藿烷类标志物。

#### 参考文献(References):

- [1] Falk H, Wolkenstein K. Natural Product Molecular Fossils[M]. Heidelberg: Springer, 2017: 1-126.
- [2] Ourisson G, Albrecht P. Hopanoids 1. Geohopanoids: The most abundant natural products on earth?[J]. Acc Chem Res, 1992, 25(9): 398-402.
- [3] Whitehead E V. Chemical clues to petroleum origin[J]. Chem Ind, 1971, 27: 1116-1118.
- [4] Ensminger A, Albrecht P, Ourisson G, Kimble B J, Maxwell J R, Eglinton. Homohopane in messel oil shale: First identification of a C<sub>31</sub> pentacyclic triterpane in nature bacterial origin of some triterpanes in ancient sediments?[J]. Tetrahedr Lett, 1972, 13(36): 3861-3864.
- [5] Ourisson G, Rohmer M. Hopanoids 2. Biohopanoids: A novel class of bacterial lipids[J]. Acc Chem Res, 1992, 25(9): 403-408.
- [6] Nytoft H P. Novel side chain methylated and hexacyclic hopanes: Identification by synthesis, distribution in a worldwide set of coals and crude oils and use as markers for oxic depositional environments[J]. Org Geochem, 2011, 42(5): 520-539.
- [7] Ageta H, Shiojima K, Arai Y. Acid-induced rearrangement of triterpenoid hydrocarbons belonging to the hopane and migrated hopane series[J]. Chem Pharm Bull, 1987, 35(7): 2705-2716.
- [8] Shiojima K, Ageta H. Fern constituents: Two new triterpenoid hydrocarbons, hop-16-ene and isohop-22(29)-ene, isolated from Davallia mariesii[J]. Chem Pharm Bull, 1990, 38(2): 347-349.
- [9] Meredith W, Snape C E, Carr A D, Nytoft H P, Gordon D,

- Love G D. The occurrence of unusual hopenes in hydropyrolysates generated from severely biodegraded oil seep asphaltenes[J]. *Org Geochem*, 2008, 39(8): 1243–1248.
- [10] Sinninghe Damsté J S, Schouten S, Volkman J K. C<sub>27</sub>-C<sub>30</sub> neohop-13(18)-enes and their saturated and aromatic derivatives in sediments: Indicators for diagenesis and water column stratification[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2014, 133: 402–421.
- [11] Wang P R, Li M W, Larter S R. Extended hopanes beyond C<sub>40</sub> in crude oils and source rock extracts from the Liaohé Basin, N.E. China[J]. *Org Geochem*, 1996, 24(5): 547–551.
- [12] Nytoft H P, Petersen H I, Fyhn M B W, Nielsen L H, Hovikosk J, Abatzis L. Novel saturated hexacyclic C<sub>34</sub> and C<sub>35</sub> hopanes in lacustrine oils and source rocks[J]. *Org Geochem*, 2015, 87: 107–118.
- [13] Moldowan J M, Fago F J, Carlson R M K, Young D C, Duyné G A, Clardy J, Schoell M, Pillinger C T, Watt D S. Rearranged hopanes in sediments and petroleum[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1991, 55(11): 3333–3353.
- [14] Farrimond P, Telnæs N. Three series of rearranged hopanes in Toarcian sediments (Northern Italy)[J]. *Org Geochem*, 1996, 25(3/4): 165–177.
- [15] Philp R P, Gilbert T D. Biomarker distributions in Australian oils predominantly derived from terrigenous source material[J]. *Org Geochem*, 1986, 10(1–3): 73–84.
- [16] 朱扬明, 钟荣春, 蔡勋育, 罗毅. 川中侏罗系原油重排藿烷类化合物的组成及成因探讨[J]. *地球化学*, 2007, 36(3): 253–260.  
Zhu Yang-ming, Zhong Rong-chun, Cai Xun-yu, Luo Yi. Composition and origin approach of rearranged hopanes in Jurassic oils of central Sichuan basin[J]. *Geochimica*, 2007, 36(3): 253–260 (in Chinese with English abstract).
- [17] Nytoft H P, Lutnæs B F, Johansen J E. 28-Nor-spergulanes, a novel series of rearranged hopanes[J]. *Org Geochem*, 2006, 37(7): 772–786.
- [18] Jiang L, George S C, Zhang M. The occurrence and distribution of rearranged hopanes in crude oils from the Lishu Depression, Songliao Basin, China[J]. *Org Geochem*, 2018, 115: 205–219.
- [19] Hussler G, Connan J, Albrecht P. Novel families of tetra- and hexacyclic aromatic hopanoids predominant in carbonate rocks and crude oils[J]. *Org Geochem*, 1984, 6: 39–49.
- [20] Schaeffer P, Reiss C, Albrecht P. Geochemical study of macromolecular organic matter from sulfur-rich sediments of evaporitic origin (Messinian of Sicily) by chemical degradations[J]. *Org Geochem*, 1995, 23(6): 567–581.
- [21] Liao J, Lu H, Sheng G Y, Peng P A, Hsu S C. Monoaromatic, diaromatic, triaromatic, and tetraaromatic hopanes in Kukersite Shale and their stable carbon isotopic composition[J]. *Energ Fuel*, 2015, 29(6): 3573–3583.
- [22] Nytoft H P, Vuković N S, Kildahl-Andersen G, Rise F, Životić D R, Stojanović K A. Identification of a novel series of benzohopanes and their geochemical significance[J]. *Energ Fuel*, 2016, 30(7): 5563–5575.
- [23] Zheng L D, Huang X Y. Occurrence of a tetraaromatic hopane in the late Holocene peat deposit, central China[J]. *Org Geochem*, 2017, 106: 25–29.
- [24] Carrillo-Hernández T, Schaeffer P, Albrecht P. Acenaphthenic hopanoids, a novel series of aromatised triterpenoids occurring in crude oil[J]. *Chem Commun*, 2001: 1976–1977.
- [25] Cong X S, Zong Z M, Wei Z H, Li Y, Fan X, Zhou Y, Li M, Zhao Y P, Wei X Y. Enrichment and identification of arylhopanes from Shengli lignite[J]. *Energ Fuel*, 2014, 28(11): 6745–6748.
- [26] Cong X S, Zong Z M, Li M, Gao L, Wei Z H, Li Y, Fan X, Zhou Y, Wei X Y. Enrichment and identification of cyclized hopanoids from Shengli lignite[J]. *Fuel Process Technol*, 2015, 134: 399–403.
- [27] Rybicki M, Marynowski L, Simoneit B R T. Benzohopane series, their novel di-, tri-, and tetraaromatic derivatives, and diaromatic 23- and 24-nor benzohopanes from the Lower Jurassic Blonowice Formation, Southern Poland[J]. *Energ Fuel*, 2017, 31(3): 2617–2624.
- [28] Bednarczyk A, Hernandez T C, Schaeffer P, Adam P, Talbot H M, Farrimond P, Riboulleau A, Largeau C, Derenne S, Rohmer M, Albrecht P. 32, 35-Anhydrobacteriohopanetetrol: An unusual bacteriohopanepolyol widespread in recent and past environments[J]. *Org Geochem*, 2005, 36(4): 673–677.
- [29] Rohmer M, Ourisson G. Unsaturated bacteriohopanepolyols from acetobacter aceti *ssp.* xylinum[J]. *J Chem Res (S)*, 1986 (10): 356–357.
- [30] Carrillo Hernandez T de J. Caractérisation moléculaire et isotopique de biomarqueurs de milieux de dépôt anciens très immatures (Jurassique supérieur de la plate-forme russe)[D]. Strasbourg: Université Louis Pasteur, 2004.
- [31] Schaeffer P, Schmitt G, Adam P, Rohmer M. Abiotic formation of 32, 35-anhydrobacteriohopanetetrol: A geomimetic approach[J]. *Org Geochem*, 2010, 41(9): 1005–1008.
- [32] Valisolalao J, Perakis N, Chappe B, Albrecht P. A novel sulfur containing C<sub>35</sub> hopanoid in sediments[J]. *Tetrahedr Lett*, 1984, 25(11): 1183–1186.
- [33] Volkman J K, Allen D I, Stevenson P L, Burton H R. Bacterial and algal hydrocarbons in sediments from a saline Antarctic lake, Ice Lake[J]. *Org Geochem*, 1986, 10(4–6): 671–681.
- [34] Sinninghe Damsté J S, Rijpstra W I C, Kock-van Dalen A C, de Leeuw J W, Schenck P A. Quenching of labile functionalised lipids by inorganic sulphur species: Evidence for the formation of sedimentary organic sulphur compounds at the early stages of diagenesis[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1989, 53(6): 1343–1355.
- [35] Kohnen M E L, Sinninghe Damsté J S, ten Haven H L, de Leeuw J W. Early incorporation of polysulphides in sedimentary organic matter[J]. *Nature*, 1989, 341(6243): 640–641.
- [36] Kenig F, Huc A Y. Incorporation of sulfur in recent organic matter in a carbonate environment (Abu Dhabi, United Arab Emirates)[J]. *Am Chem Soc*, 1990, 429: 170–185.
- [37] Wakeham S G, Sinninghe Damsté J S, Kohnen M E L, de Leeuw J W. Organic sulphur compounds formed during early

- diagenesis in Black Sea sediments[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, 59(3): 521–533.
- [38] Hartgers W A, Lopez J F, de las Heras F X C, Grimalt J O. Sulphur binding in recent environments. 1. Lipid byproducts from Ni<sub>2</sub>B desulphurization[J]. *Org Geochem*, 1996, 25(5–7): 353–366.
- [39] Adam P, Schmid J C, Mycke B, Strazielle C, Connan J, Huc A, Riva A, Albrecht P. Structural investigation of non-polar sulfur cross-linked macromolecules in petroleum[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1993, 57(14): 3395–3419.
- [40] Adam P, Schneckeburger P, Schaeffer P, Albrecht P. Clues to diagenetic sulfurization processes from mild chemical cleavage of labile sulfur-rich geomacromolecules[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2000, 64(20): 3485–3503.
- [41] Kok M D, Rijpstra W I C, Robertson L, Volkman J K, Sinninghe Damsté J S. Early steroid sulfurization in surface sediments of a permanently stratified lake (Ace Lake, Antarctica) [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2000, 64(8): 1425–1436.
- [42] Filley T R, Freeman K H, Wilkin R T, Hatcher P G. Biogeochemical controls on reaction of sedimentary organic matter and aqueous sulfides in Holocene sediments of Mud Lake, Florida[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2002, 66(6): 937–954.
- [43] Schaeffer P, Adam P, Philippe E, Trendel J M, Schmid J C, Behrens A, Connan J, Albrecht P. The wide diversity of hopanoid sulfides evidenced by the structural identification of several novel hopanoid series[J]. *Org Geochem*, 2006, 37(11): 1590–1616.
- [44] Cyr T D, Payzant J D, Montgomery D S, Strausz O P. A homologous series of novel hopane sulfides in petroleum[J]. *Org Geochem*, 1986, 9(3): 139–143.
- [45] Schmid J C, Connan J, Albrecht P. Occurrence and geochemical significance of long-chain dialkylthiacyclopentanes[J]. *Nature*, 1987, 329: 54–56.
- [46] Sinninghe Damsté J S, de Leeuw J W. Analysis, structure and geochemical significance of organically-bound sulfur in the geosphere: State of the art and future research[J]. *Org Geochem*, 1989, 16(4–6): 1077–1101.
- [47] Kohnen M E L, Sinninghe Damsté J S, Rijpstra W I C, de Leeuw J W. Alkylthiophenes as sensitive indicators of palaeoenvironmental changes[M]//Orr W L, White C M. *Geochemistry of Sulfur in Fossil Fuels*. Washington: An American Chemical Society Publication, 1990: 444–485.
- [48] Brassell S C, Lewis C A, de Leeuw J W, de Lange F, Sinninghe Damsté J S. Isoprenoid thiophenes: A novel product of sediment diagenesis?[J]. *Nature*, 1986, 320(6058): 160–162.
- [49] Sinninghe Damsté J S, ten Haven H L, de Leeuw J W, Schenk P A. Organic geochemical studies of a Messinian evaporitic basin, northern Apennines (Italy)-II. Isoprenoid and *n*-alkyl thiophenes and thiolanes[J]. *Org Geochem*, 1986, 10(4–6): 791–805.
- [50] Sinninghe Damsté J S, Kock-van Dalen A C, de Leeuw J W, Schenck P A. The identification of 2, 3-dimethyl-5-(2, 6, 10-trimethylundecyl)thiophene, a novel sulfur containing biological marker[J]. *Tetrahedr Lett*, 1987, 28(9): 957–960.
- [51] Sinninghe Damsté J S, van Koert E R, Kock-van-Dalen A C, de Leeuw J W, Schenck P A. Characterisation of highly branched isoprenoid thiophenes occurring in sediments and immature crude oils[J]. *Org Geochem*, 1989, 14(5): 555–567.
- [52] Sinninghe Damsté J S, Rijpstra W I C. Identification of a novel C<sub>25</sub> highly branched isoprenoid thiophene in sediments[J]. *Org Geochem*, 1993, 20(3): 327–331.
- [53] Schmid J C. *Marqueurs biologiques soufrés dans les pétroles*[D]. Strasbourg: Université Louis Pasteur, 1986.
- [54] Behrens A, Schaeffer P, Albrecht P. 14β, 22R-epithosteranes, a novel series of fossil steroids widespread in sediments[J]. *Tetrahedr Lett*, 1997, 38(27): 4921–4924.
- [55] Sinninghe Damsté J S, Schouten S, de Leeuw J W, van Duin A C T, Geenevasen J A J. Identification of novel sulfur-containing steroids in sediments and petroleum: probable incorporation of sulfur into D<sub>5</sub>, 7-sterols during early diagenesis[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1999, 63(1): 31–38.
- [56] Poinot J, Schneckeburger P, Trendel J. Novel polycyclic polyprenoid sulfides in sediments[J]. *Chem Commun*, 1997: 2191–2192.
- [57] Poinot J, Schneckeburger P, Adam P, Schaeffer P, Trendel J M, Riva A, Albrecht P. Novel polycyclic sulfides derived from regular polyprenoids in sediments: Characterisation, distribution and geochemical significance[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1998, 62(5): 805–814.
- [58] Adam P, Trendel J M, Albrecht P, Connan J. Novel thiophene derived from higher plant triterpenes in sediments[J]. *Tetrahedr Lett*, 1991, 32(33): 4179–4182.
- [59] Poinot J, Adam P, Trendel J M, Connan J, Albrecht P. Diagenesis of higher plant triterpenes in evaporitic sediments[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, 59(22): 4653–4661.
- [60] Trifiliev S. *Etude de la structure des fractions polaires de pétroles (résines et asphaltènes) par dégradations chimiques sélectives*[D]. Strasbourg: Université Louis Pasteur, 1987.
- [61] Schouten S, Sinninghe Damsté J S, de Leeuw J W. A novel triterpenoid carbon skeleton in immature sulfur-rich sediments[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, 59(5): 953–958.
- [62] Behrens A, Schaeffer P, Bernasconi S, Albrecht P. Mono- and bicyclic squalene derivatives as potential proxies for anaerobic photosynthesis in lacustrine sulfur-rich sediments[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2000, 64(19): 3327–3336.
- [63] van Kaam-Peters H M E, Köster J, de Leeuw J W, Sinninghe Damsté J S. Occurrence of two novel benzothiophene hopanoid families in sediments[J]. *Org Geochem*, 1995, 23(7): 607–616.
- [64] Oldenburg T B P, Huang H, Donohoe P, Willsch H, Larter S R. High molecular weight aromatic nitrogen and other novel hopanoid-related compounds in crude oils[J]. *Org Geochem*, 2004, 35(6): 665–678.
- [65] Adam P, Schaeffer P, Schmitt G, Bailly L, Courel B, Fresnais M, Fossurier C, Rohmer M. Identification and mode of

- formation of hopanoid nitriles in archaeological soils[J]. *Org Geochem*, 2016, 91: 100–108.
- [66] Neunlist S, Rohmer M. Novel hopanoids from the methylotrophic bacteria *Methylococcus capsulatus* and *Methylomonas methanica*. (22S)-35-aminobacteriohopane-30, 31, 32, 33, 34-pentol and (22S)-35-amino-3 $\beta$ -methylbacteriaohopane-30, 31, 32, 33, 34-pentol[J]. *Biochem J*, 1985, 231(3): 635–639.
- [67] Neunlist S, Rohmer M. The hopanoids of *Methylosinus trichosporium*: Aminobacteriohopanetriol and aminobacteriohopanetetrol[J]. *Microbiology*, 1985, 131: 1363–1367.
- [68] Neunlist S, Rohmer M. A convenient route to an acetylenic C<sub>35</sub> hopanoid and the absolute configuration of the side-chain of aminobacteriohopanetriol[J]. *J Chem Soc Chem Commun*, 1988, 12: 830–832.
- [69] Bisseret P, Rohmer M. From biohopanoids to geohopanoids: An efficient abiotic passage promoted by oxygen in the presence of cuprous chloride[J]. *Tetrahedr Lett*, 1995, 36(39): 7077–7080.
- [70] Bisseret P, Baron A, Rodier C, Neunlist S, Rohmer M. Geomimetic autoxidation of biohopanoids: A route to bis-hopanoids, potential new sedimentary molecular fossils[J]. *Tetrahedr Lett*, 1997, 38(22): 3905–3908.
- [71] Talbot H M, Watson D F, Murrell J C, Carter J F, Farrimond P. Analysis of intact bacteriohopanepolyols from methanotrophic bacteria by reversed-phase high performance liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry[J]. *J Chromatogr A*, 2001, 921(2): 175–185.
- [72] Bisseret P, Rohmer M. Bacterial sterol surrogates. Determination of the absolute configuration of bacteriohopanetetrol side chain by hemisynthesis of its diastereoisomers[J]. *J Org Chem*, 1989, 54(12): 2958–2964.
- [73] Rohmer M, Knani M, Simonin P, Sutter B, Sahn H. Isoprenoid biosynthesis in bacteria: A novel pathway for the early steps leading to isopentenyl diphosphate[J]. *Biochem J*, 1993, 295(2): 517–524.
- [74] Sinninghe Damsté J S, Rijpstra W I C, Schouten S, Furst J A, Jetten M S M, Strous M. The occurrence of hopanoids in planctomycetes: Implications for the sedimentary biomarker record[J]. *Org Geochem*, 2004, 35(5): 561–566.
- [75] Shatz M, Yosief T, Kashman Y. Bacteriohopanehexol, a new triterpene from the marine sponge *Petrosia* species[J]. *J Nat Prod*, 2000, 63(11): 1554–1556.
- [76] Costantino V, Fattorusso E, Imperatore C, Mangoni A. The First 12-Methylhopanoid: 12-Methylbacteriohopanetetrol from the marine sponge *Plakortis simplex*[J]. *Tetrahedr*, 2000, 56(23): 3781–3784.
- [77] Costantino V, Fattorusso E, Imperatore C, Mangoni A. A biosynthetically significant new bacteriohopanoid present in large amounts in the Caribbean sponge *Plakortis simplex*[J]. *Tetrahedron*, 2001, 57(18): 4045–4048.
- [78] Blumenberg M, Hoppert M, Krüger M, Dreier A, Thiel V. Novel findings on hopanoid occurrences among sulfate reducing bacteria: Is there a direct link to nitrogen fixation?[J]. *Org Geochem*, 2012, 49: 1–5.
- [79] Lodha T D, Srinivas A, Sasikala C, Ramana C V. Hopanoid inventory of *Rhodoplanes spp*[J]. *Arch Microbiol*, 2015, 197(6): 861–867.