

海黍子马尾藻(*Sargassum muticum*)中 甾醇类化合物的研究

王培荣 徐冠军 边立曾 张水昌 宋孚庆

(中国石油勘探开发研究院油气地球化学重点实验室, 北京 100083; 长江大学有机地球化学系, 荆州 434023;
南京大学地球科学系, 南京 210093. E-mail: prwang@petrochina.com.cn)

摘要 从褐藻门马尾藻属海黍子种(*Sargassum muticum*)抽提物中检出众多的 Δ^5 -3 β -甾烯醇类化合物, 碳数分布范围, 从 C_{19} ~ C_{23} 和 C_{26} ~ C_{30} , 且同一化合物的立体异构体多, 最多的可达 6 个, 这意味着低碳数甾烷可能均有各自的生源, 且早在生物体内有的甾醇已存在多种的立体异构体, 这对传统的甾醇类化合物在沉积成岩作用时, 立体异构体转化过程的解释, 提供了某些需修正或补充的实验依据。

关键词 有机地球化学 生物化学 褐藻 甾醇

甾醇类化合物在研究地质体和石油、煤炭等化石燃料中生物标志物的生物先质^[1]、演化和应用方面具有十分重要的意义, 故在 20 世纪 70, 80 年代形成研究的热潮, 发表了大量的研究文章如^[1~12], Volkman 于 1986 年发表了海洋和陆源有机质中甾醇研究的文献综述^[7], 1998 年报道了微生物中甾醇的最近研究进展的文献综述^[8], Johns 于 1986 年主编了沉积记录中的生物标志物^[9], 自 90 年代以后, 国外对甾醇的研究工作已大量减少, 但远非所有藻类的属、种都作了研究, 本样品即是其中之一, 这就使综述中的结论带有不确定性^[8], 并存在低碳数甾烷的成因未获彻底解决等遗留问题。国内汤海峰等概述了 1993~2000 年间报道的新的褐藻化学成分^[13], 对生物标志物的研究在 80 年代才开始起步, 对甾醇的分析研究在 90 年代之后才开始见有报道(王培荣等^[14,15]、王占生等^[16]、段毅等^[17]、张干等^[18]、汪双清等^[19])。

本文特点是从褐藻门马尾藻属海黍子种(*Sargassum muticum*)抽提物中检出 67 个 Δ^5 -3 β -甾烯醇类化合物, 碳数分布范围, 从 C_{19} ~ C_{23} 和 C_{26} ~ C_{30} , 绝大部分含有 2 个稀键, 且同一化合物的立体异构体多, 最多的可达 6 个。这意味着, 低碳数甾烷可能均有各自的生源, 且早在生物体内某些甾醇已存在多种的立体异构体, 这对传统的甾醇类化合物在沉积、成岩作用时, 立体异构体转化过程的解释, 提供了某些需修正或补充的实验依据。

1 样品和实验

褐藻门马尾藻属的海黍子种(*Sargassum muticum*)属于海生藻类, 于 2004 年 6 月取自山东省青岛太平

角及汇泉处。

样品先用自来水清洗, 去泥、去除杂藻等附着物, 然后用蒸馏水洗 3 次, 置于通风处晾干。将晾干的海藻置于索氏抽提器内, 用 1:1 的 CH_3OH 和 CH_2Cl_2 混合溶液抽提 24 h(3 × 8 h); 抽提物经皂化分离出酸性组分, 再通过装有 Al_2O_3 和硅胶的层析柱分离出中性非烃, 色谱、色质分析前样品用 BSTFA + 1% TMCS 作硅烷化处理。

GC 分析在 HP6890N 上完成, 色谱柱为 30 m × 0.25 mm, DB-5 石英熔融弹性毛细管柱, 液膜厚 0.25 μm ; GC-MS 分析在 Agilent 5973N 气相色谱-质谱仪上完成, 色谱柱为 60 m × 0.25 mm, DB-1 石英熔融弹性毛细管柱, 液膜厚 0.25 μm , 初始柱温 100 $^{\circ}C$, 恒温 5 min, 4 $^{\circ}C/min$ 升至 220 $^{\circ}C$, 2 $^{\circ}C/min$ 升至 320 $^{\circ}C$ 恒温 25 min。He 作载气。

2 结果与讨论

属褐藻门马尾藻属的海黍子种生长于浅水的海洋环境, 对温度等环境条件的适应能力很强, 南、北方都有分布。本研究样品抽提物含量为 28.38 mg/g 藻, 抽提物中非烃和沥青质为主要成分, 占 99%以上。非烃和沥青质分别占 22.9%, 76.72%, 而烃类仅占有不到 0.5%, 饱和烃分布以 C_{17} 正构烷烃为主。

2.1 甾醇类化合物的定性

马尾藻属海黍子种(*Sargassum muticum*)抽提物的中性非烃经衍生化后的色谱图见图 1, GC/MS 加大进样量后, 得到的 m/z 129 质量色谱图如图 1(a), (b) 所示, 定性结果详见表 1。

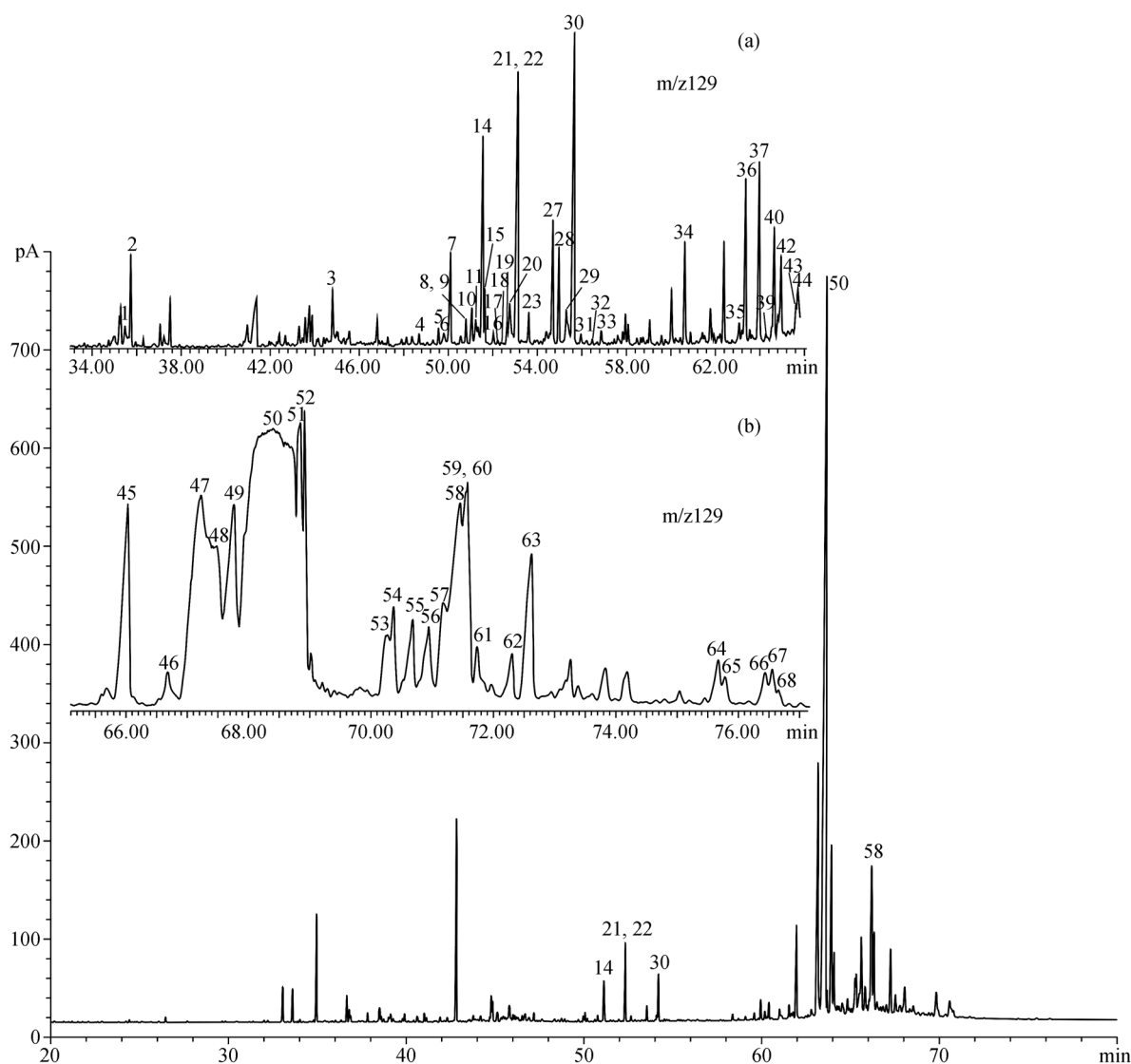


图 1 海葵子种(*Moutan officinalis*)提取物中性非挥发性化合物的色谱和 m/z 129 质量色谱图

由于没有标样, 定性主要依据质谱图、Wiley 275、JH 生物标志物谱库和文献[6~8,10~13,15,20]。由表 1 可见, 所有甾醇类化合物质谱图中, 都有 m/z 129 碎片峰, 且多数为基峰, 它们均存在 m/z 73、M-15、M-90、M-105、M-129、M-90-SC 等关键离子碎片峰, 说明它们均属在 C-5 碳位有一个烯键的甾醇类化合物, 现仅将目前尚未见报道或报道较少的异构体简述于下, 不少目前尚不能定性的异构体或混合的弱峰未被列入:

C₁₆ 三环烯醇(编号 1, 2)

质谱图见图 2(a), 分子离子为 m/z 304, m/z 129 为基峰, 具 m/z 73、M-15、M-90、M-105、M-129 关键离子碎片峰, 说明它可能有与 Δ^5 -3 β -甾醇类化合物相似

的左半部的 A、B 环结构, 由于它比 C₂₁ Δ^5 -3 β -孕甾醇的分子量少 70 amu, 也就是说少 5 个碳, 只能是 3 个环具 16 个碳的化合物, 故推测为 C₁₆ 三环烯醇, 在本样品中检测到 2 个分子量为 304 amu 的化合物, 推测它们互为立体异构体。它是饱和烃或芳烃中那个化合物的先质尚不清楚。

C₁₉~C₂₃ 甾醇类

在本样品中共检出 34 个 C₁₉~C₂₃ 甾醇类化合物, 其中 C₁₉ 的 1 个, C₂₀ 未检出, C₂₁~C₂₃ 分别检出 6、14 和 11 个化合物(见图 3), 大都含 1~2 个烯键, C₂₂ 的尚检出一个分子量为 384 amu, 可能含 3 个烯键的升孕甾醇(编号 32), 它们的分布见图 3。

表1 马尾藻属海黍子种(*Sargassum muticum*)抽提物中甾醇类化合物的定性表^{a)}

序号	RRT	名称	分子量	基峰	侧链(SC)	特征碎片峰 (除 M-15, M-90, M-105, M-129, M-90-SC 外)	定性 依据	占 TIC%
1	0.555	C ₁₆ 三环烯醇 TMS ^s	304	129		73	*, [10, 20]	0.08
2	0.559	C ₁₆ 三环烯醇 TMS ^s	304	129		73	*, [10, 20]	0.15
3	0.700	C ₁₉ Δ^5 3 β 甾烯醇 TMS	346	217	0	129	*, [10, 20]	0.23
4	0.761	C ₂₁ Δ^5 3 β 孕甾烯醇 TMS ^s	374	245	29	73, 129	*, [10, 20]	0.07
5	0.775	C ₂₁ $\Delta^{5,7}$ 3 β 孕甾二烯醇 TMS ^s	372	129	29	73, 213	*, [10, 20]	0.04
6	0.778	C ₂₁ $\Delta^{5,7}$ 3 β 孕甾二烯醇 TMS ^s	372	129	29	73, 213	*, [10, 20]	0.05
7	0.783	C ₂₁ $\Delta^{5,7}$ 3 β 孕甾二烯醇 TMS ^s	372	129	29	73, 343	*, [10, 20]	0.26
8	0.794	C ₂₁ $\Delta^{5,7}$ 3 β 孕甾二烯醇 TMS ^{s, m}	372	129	29	73	*, [10, 20]	0.08
9	0.794	C ₂₂ $\Delta^{5,7}$ 3 β 孕甾二烯醇 TMS ^{s, m}	386	129	43	73	*, [10, 20]	
10	0.797	C ₂₂ $\Delta^{5,20}$ 3 β 孕甾二烯醇 TMS ^s	386	129	41	73, 213, 304	*, [10, 20]	0.15
11	0.801	C ₂₂ $\Delta^{5,20}$ 3 β 孕甾二烯醇 TMS ^s	386	129	41	73, 213, 304	*, [10, 20]	0.09
12	0.803	C ₂₂ $\Delta^{5,7}$ 3 β 孕甾二烯醇 TMS ^{s, m}	386	129	43	73	*, [10, 20]	0.06
13	0.802	C ₂₁ Δ^5 3 β 孕甾烯醇 TMS ^{s, m}	374		29	73, 129	*, [10, 20]	
14	0.805	C ₂₂ $\Delta^{5,20}$ 3 β 孕甾二烯醇 TMS ^s	386	129	41	73, 213, 304	*, [10, 20]	0.46
15	0.807	C ₂₂ $\Delta^{5,20}$ 3 β 孕甾二烯醇 TMS ^s	386	129	41	73, 213, 304	*, [10, 20]	0.11
16	0.813	C ₂₂ $\Delta^{5,7}$ 3 β 孕甾二烯醇 TMS ^s	386	267	43	73, 129, 357	*, [10, 20]	0.05
17	0.816	C ₂₂ $\Delta^{5,7}$ 3 β 孕甾二烯醇 TMS ^s	386	239	43	73, 129, 329	*, [10, 20]	0.03
18	0.823	C ₂₂ Δ^5 3 β 孕甾烯醇 TMS ^{s, m}	388	129	43	73, 177	*, [10, 20]	0.05
19	0.823	C ₂₂ $\Delta^{5,7}$ 3 β 孕甾二烯醇 TMS ^{s, m}	386	129	43	73	*, [10, 20]	
20	0.825	C ₂₂ $\Delta^{5,20}$ 3 β 孕甾二烯醇 TMS ^s	386	129	41	73, 213, 304	*, [10, 20]	0.19
21	0.830	C ₂₂ $\Delta^{5,20}$ 3 β 孕甾二烯醇 TMS ^s	386	281	41	73, 129, 213, 304	*, [10, 20]	0.87
22	0.831	C ₂₃ $\Delta^{5,7}$ 3 β 甾二烯醇 TMS ^s	400	129	57	73, 343	*, [20]	0.02
23	0.838	C ₂₃ $\Delta^{5,7}$ 3 β 甾二烯醇 TMS ^s	400	253	57	73, 129	*, [20]	0.12
24	0.846	C ₂₃ $\Delta^{5,7}$ 3 β 甾二烯醇 TMS ^s	400	129	57	73	*, [20]	0.02
25	0.849	C ₂₃ $\Delta^{5,7}$ 3 β 甾二烯醇 TMS ^s	400	129	57	73	*, [20]	0.02
26	0.850	C ₂₃ $\Delta^{5,7}$ 3 β 甾二烯醇 TMS ^s	400	129	57	73	*, [20]	0.06
27	0.855	C ₂₃ $\Delta^{5,22}$ 3 β 甾二烯醇 TMS ^{s, m}	400	129	55	73, 345	[10], *	0.22
28	0.858	C ₂₁ Δ^5 3 β 孕甾烯醇-酮 TMS ^{s, m?}	388	129	43	73, 241	*, [20]	
29	0.865	C ₂₃ Δ^5 3 β 甾烯醇 TMS ^s	402	129	57	73	[10, 15]	0.18
30	0.870	C ₂₃ Δ^5 3 β 甾烯醇 TMS ^s	402	273	57	73, 129	[10, 15]	0.65
31	0.875	C ₂₃ $\Delta^{5,7}$ 3 β 甾二烯醇 TMS ^s	400	129	57	73, 213, 343	*, [10, 15]	0.05
32	0.882	C ₂₂ $\Delta^{5,7,7'}$ 3 β 孕甾三烯醇 TMS ^m	384	129		73, 269	*, [20]	0.03
33	0.883	C ₂₃ $\Delta^{5,7}$ 3 β 甾二烯醇 TMS ^{s, m}	400	129	57	73, 269	*, [10, 15]	
34	0.948	C ₂₁ $\Delta^{5,7}$ 3 β 孕甾二烯醇-酯, TMS	416	129		73, 385, 243	*, [10, 15]	0.15
35	0.986	C ₂₇ $\Delta^{5,22}$ 3 β 甾二烯醇 TMS	456	129	111	73, 111	[7, 10]	0.10
36	0.991	C ₂₃ Δ^5 3 β , 二羟基甾烯醇, 二 TMS	490	129		73, 271	*, [20]	0.37
37	1.000	C ₂₇ Δ^5 3 β 甾烯醇 TMS ^s	458	129	113	73	[10, 15]	0.43
38	1.003	C ₂₇ 3 β 甾醇 TMS	460	215	113	75	[10, 12]	0.05

续表 1

序号	RRT	名称	分子量	基峰	侧链(SC)	特征碎片峰 (除 M-15, M-90, M-105, M-129, M-90-SC 外)	定性 依据	占 TIC%
39	1.005	正二十八醇 TMS	482	467		75, 57	#, [15]	0.18
40	1.011	C ₂₇ Δ ^{5,7} 3β甾二烯醇 TMS	456	129	113	73, 343, 372	[7, 10], *	0.37
41	1.013	C ₂₈ Δ ^{5,22} 3β甾二烯醇 TMS ^m	470	129	125	73, 428	[7, 10]	0.02
42	1.015	C ₂₆ Δ ⁵ 3β甾烯醇 TMS	444	129	99	73, 388	[7, 10], *	0.31
43	1.026	C ₂₈ Δ ^{5,24(28)} 3β甾二烯醇 TMS ^s	470	129	125	73, 296, 386	[7, 10, 12]	0.30
44	1.027	C ₂₈ Δ ^{5,24(28)} 3β甾二烯醇 TMS ^s	470	129	125	73, 296, 386	[7, 10, 12]	0.33
45	1.033	C ₂₈ Δ ^{5,24(28)} 3β甾二烯醇 TMS ^s	470	129	125	73, 296, 386	[7, 10, 12]	2.13
46	1.043	C ₂₆ Δ ^{5,7} 3β甾二烯醇-酮 TMS ^{s?}	456	129	113	73, 343, 400	*, [20]	0.56
47	1.051	C ₂₆ Δ ^{5,7} 3β甾二烯醇-酮 TMS ^{s?}	456	343	113	73, 129, 309, 400	*, [20]	4.73
48	1.055	C ₂₆ Δ ^{5,7} 3β甾二烯醇-酮 TMS ^{s?}	456	343	113	73, 129, 309, 400	*, [20]	1.60
49	1.060	C ₂₉ Δ ^{5,24(28)E} 3β甾二烯醇 TMS	484	386	139	73, 129, 296, 281	[6~8, 10]	3.42
50	1.068	C ₂₉ Δ ^{5,24(28)Z} 3β甾二烯醇 TMS	484	386	139	73, 129, 296, 281	[6~8, 15]	21.55
51	1.076	C ₂₇ Δ ⁵ 3β甾烯醇-酮 TMS?	472	382	127	73, 129, 416	[13], *	2.54
52	1.078	C ₂₇ Δ ^{5,7} 3β甾二烯醇-酮 TMS?	470	129	111	73, 414	[13], *	2.19
53	1.099	C ₃₀ 24 丙基- Δ ^{5,22} 3β甾二烯醇 TMS ^s	498	129	153	73, 365, 455	[10, 11, 15]	1.16
54	1.100	C ₃₀ 24 丙基- Δ ^{5,22} 3β甾二烯醇 TMS ^s	498	365	153	73, 129, 455	[10, 11, 15]	0.99
55	1.105	C ₃₀ 24 丙基- Δ ^{5,24(28)E} 3β甾二烯醇 TMS ^s	498	129	153	73, 386	[10, 11, 15]	1.10
56	1.109	C ₃₀ 24 丙基- Δ ^{5,24(28)E} 3β甾二烯醇 TMS ^s	498	129	153	73, 386	[10, 11, 15]	1.42
57	1.113	C ₃₀ Δ ⁵ 3β甾烯醇, TMS ^{s, m}	500	129	155	73, 129, 444	[7, 10]	1.84
58	1.117	C ₃₀ Δ ⁵ 3β甾烯醇, TMS ^{s, m}	500	129	155	73, 444	[7, 10]	3.28
59	1.119	C ₃₀ Δ ⁵ 3β甾烯醇, TMS ^s	500	129	155	73, 444, 457	[7, 10]	2.75
60	1.120	C ₃₀ 24 丙基- Δ ^{5,24(28)Z} 3β甾二烯醇 TMS ^s	498	129	153	73, 386	[10, 11, 15]	0.00
61	1.122	C ₃₀ 24 丙基- Δ ^{5,24(28)Z} 3β甾二烯醇 TMS ^s	498	129	153	73, 386	[10, 11, 15]	1.08
62	1.131	C ₃₀ Δ ⁵ 3β甾烯醇, TMS ^s	500	129	155	73, 444	[11]	0.81
63	1.136	C ₃₀ Δ ⁵ 3β甾烯醇, TMS ^s	500	129	155	73, 444	[11]	1.86
64	1.183	C ₃₀ Δ ^{5,7} 3β甾二烯醇-酮 TMS ^{s?}	498	129	155	73, 296, 343, 386	*, [20]	0.57
65	1.185	C ₃₀ Δ ^{5,7} 3β甾二烯醇-酮 TMS ^{s?}	498	129	155	73, 343	*, [20]	0.28
66	1.195	C ₃₀ Δ ^{5,7} 3β甾二烯醇-酮 TMS ^{s?}	498	215	155	73, 129, 343, 386	*, [20]	0.41
67	1.197	C ₃₀ Δ ^{5,7} 3β甾二烯醇-酮 TMS ^{s?}	498	129	155	73, 296, 343, 386	*, [20]	0.34
68	1.199	C ₃₀ Δ ^{5,7} 3β甾二烯醇-酮 TMS ^{s?}	498	129	155	73, 296, 343, 386	*, [20]	0.16

a) s 为互为立体异构体或同分异构体; m 为混合峰; TMS 样品用 BSTFA+1% TMCS 作硅烷化处理后得到的三甲基硅醚化合物(简称 TMS); * 为质谱定性; 7, 10 等为定性用参考文献号; # 为谱库检索定性

C₁₉ 5-烯-3β-甾醇 TMS(编号 3)的质谱见图 2(b), 它的分子量为 346 amu, 具 m/z 73, 129, M-90, M-105, M-129 碎片峰, 说明它是 C-5 位有一烯键的甾醇, 可能是 C₁₉ 甾烷的生物先质。

6 个 C₂₁ 孕甾烯醇中有 2 个分子量为 374 amu 的 C₂₁Δ⁵-3β-甾烯醇 TMS(编号 4, 13), 它们主要区别是 1 个基峰为 m/z 245, 另一为 m/z 129, 互为立体异构体。

其他 4 个化合物峰(编号 5~8)的分子量为 372 amu, 说明含有 2 个烯键, 一个应在 C-5 位, 另一个尚不能肯定, 故推测定名为 C₂₁Δ^{5,7}-3β-孕甾二烯醇, 它们互为同分异构体或立体异构体。

分子量是 384, 386 和 388 amu 的有 14 个峰, 18 号峰是分子量为 388 amu 的 C₂₂Δ⁵-3β-孕甾烯醇, 编号 10, 11, 14, 15, 20 和 21 六个峰的质谱相似, 分子量

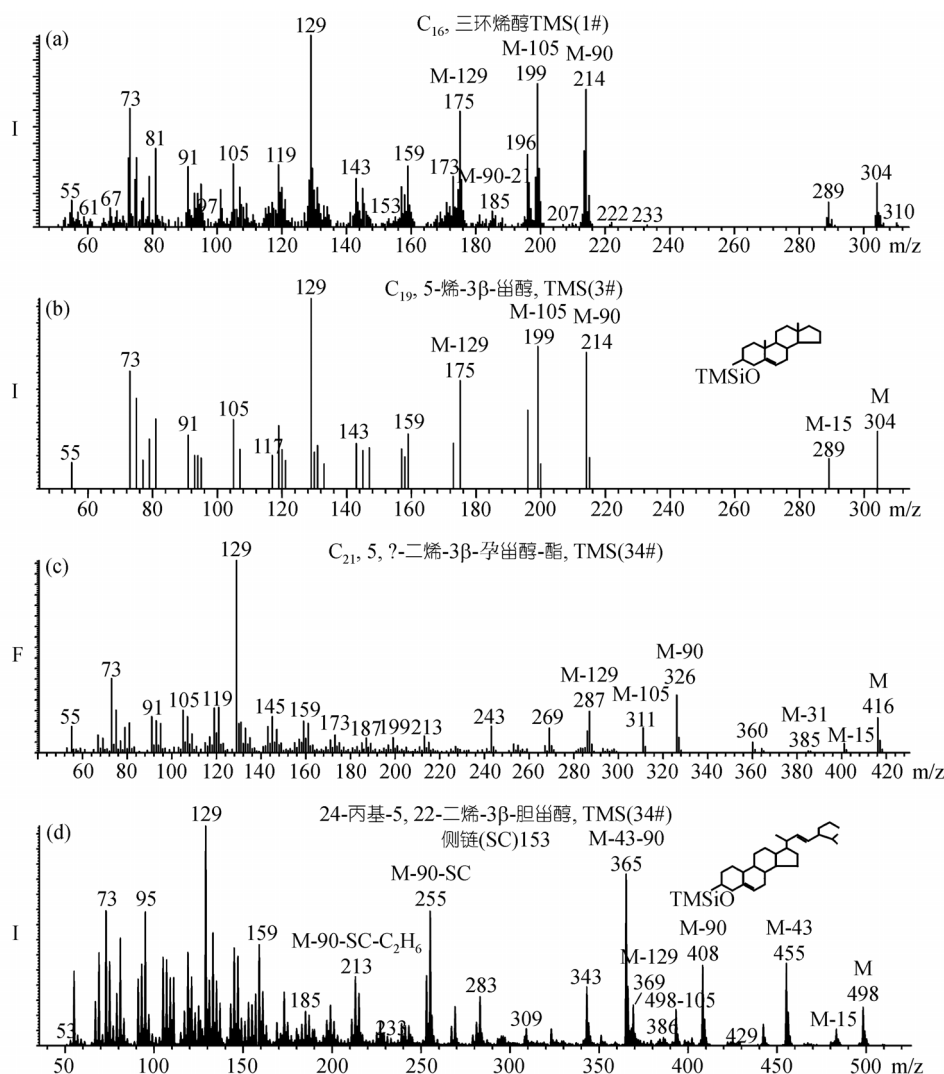


图2 表1中1, 3, 34和54号峰的质谱图

均为 386 amu, 除 Δ^5 -3 β -甾烯醇具有的 m/z129 等特征碎片外, 具丰度较高的 m/z211, 213 碎片峰和 m/z304, 推测它们可能是 $C_{22}\Delta^{5,20}$ -3 β -孕甾二烯醇, 互为立体异构体。编号 9, 12, 16, 17 和 19 五个峰, 分子量也为 386 amu, 基峰除 m/z129 外, 尚分别有 m/z239, 267 的, 它们分别具有 m/z329(M-57)和 m/z357(M-29)特征碎片, 推测它们是 $\Delta^{5,7}$ -3 β -孕甾二烯醇, 互为同分异构体或立体异构体。此外, 保留时间偏长, 已在 C_{23} 甾烯醇之后的 28 号峰, 分子量也为 388 amu, 推测其可能是 $C_{21}\Delta^5$ -3 β -孕甾烯醇-酮。编号 32 峰分子量为 384 amu, 按分子量推测其可能是 $C_{22}\Delta^{5,7,?}$ -3 β -孕甾三烯醇。

分子量是 400 amu 的有 8 个峰, 其中 27 号推测可

能为 $C_{23}\Delta^{5,22}$ -3 β -甾二烯醇, 其他 21~26, 31 和 33 号均推测为 $C_{23}\Delta^{5,7}$ -3 β -甾二烯醇, 它们互为同分异构体或立体异构体。

34 号峰的分子量为 416 amu, 质谱见图 2(c), m/z129 为基峰, 除具 Δ^5 -甾烯醇的特征碎片外, 有羧酸甲酯的 M-31 特征峰, 按分子量推算, 并考虑其保留时间较长, 它可能具二个烯键, 因羧酸甲酯的位置不能肯定, 推测为 $C_{21}\Delta^{5,7}$ -3 β -孕甾二烯醇-酯。

36 号峰的分子量高达 490 amu, 除具 Δ^5 -甾烯醇的特征碎片外, M-129-90 的 m/z271 特征峰很强, 说明它有 2 个羟基, 衍生化后存在 2 个 TMS, 其保留时间较长已在 C_{27} 甾烯醇类处, 按分子量推算, 推测定性为 $C_{23}\Delta^5$ -3 β , 二羟基-甾烯醇。

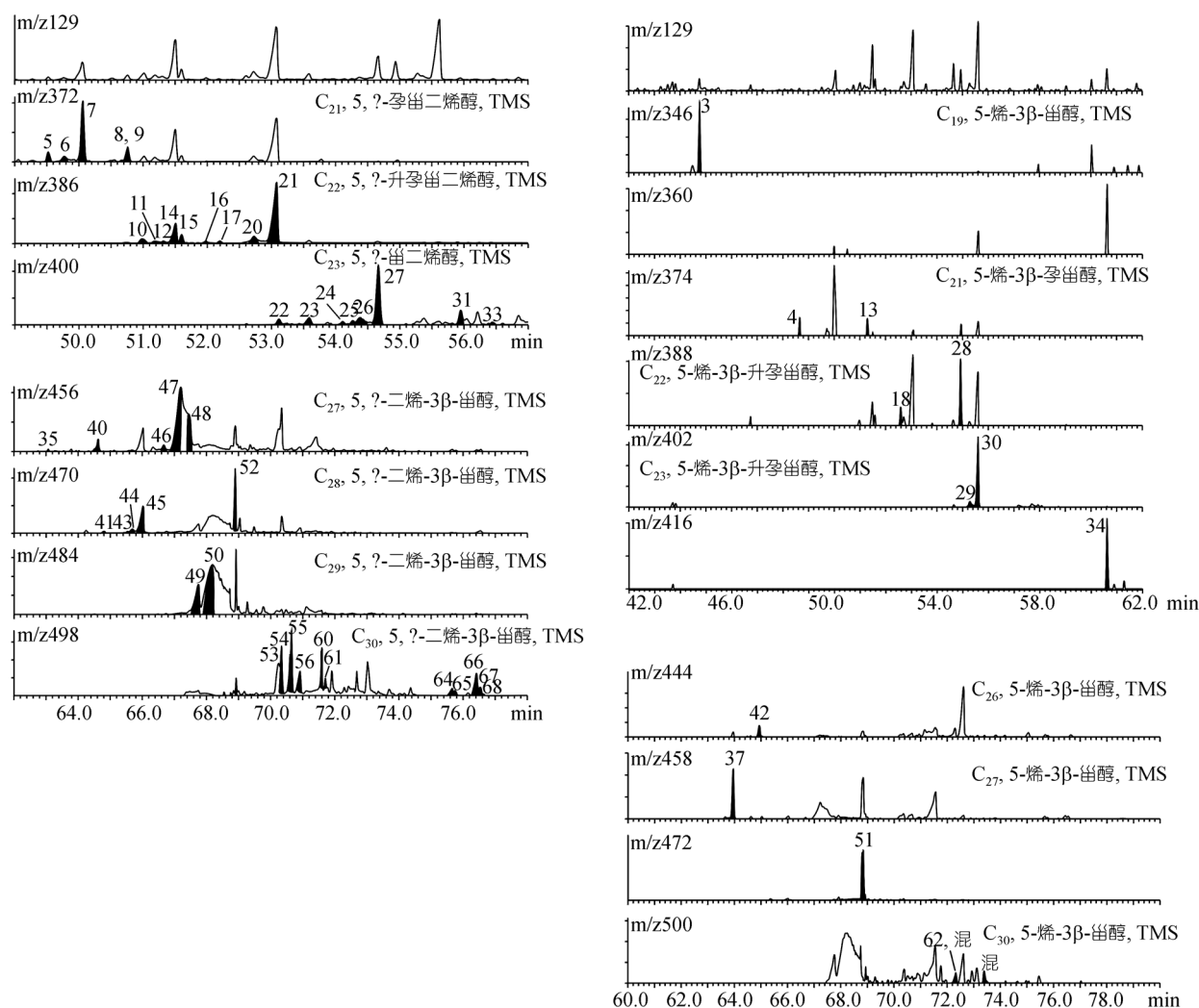


图 3 各甾烯醇系列的质量色谱图

C₂₆~C₃₀ 甾烯醇类

在分子量较大的区段能作出不同程度定性的化合物有 33 个, 其中 1 个是正二十八醇(编号 39), 其他大都为 m/z 129 很强或是基峰的 3β - Δ^5 -甾烯醇类化合物, 详见表 1, 图 3.

C₂₆ 的只检出 1 个 C₂₆ Δ^5 -3 β -甾烯醇, 编号为 42, 分子量是 444 amu.

C₂₇ 的共检出 4 个, 38 号峰是分子量为 460 amu 的 3 β -胆甾醇; 有 1 个烯键的 37 号峰, 为分子量 458 amu 的 Δ^5 -3 β -胆甾烯醇; 有 2 个烯键的检出 5 个, 35 和 40 号分别是分子量为 456 amu 的 $\Delta^{5,22}$ -3 β -胆甾二烯醇和 $\Delta^{5,7}$ -3 β -胆甾二烯醇. 另有编号为 46, 47 和 48 三

个分子量也为 456 amu 的峰, 它们的保留时间较晚, 在 2 个烯键的 C₂₈ 24-甲基- $\Delta^{5,24(28)}$ -3 β -胆甾二烯醇之后, 它们除具 Δ^5 -3 β -胆甾烯醇类的特征碎片峰外, 脱去侧链的 m/z 343 强度很大或为基峰, 推测它们可能有一羰基, 但位置不能确定, 为 C₂₆ $\Delta^{5,7}$ -3 β -胆甾二烯醇-酮, 3 个化合物互为立体异构体或同分异构体.

C₂₈ 的检出四个: 41 号是 C₂₈ 24-甲基- $\Delta^{5,22}$ -3 β -胆甾二烯醇; 43, 44 和 45 号是 C₂₈ 24-甲基- $\Delta^{5,24(28)}$ -3 β -胆甾二烯醇, 它们都有 m/z 386 的特征峰, 互为立体异构体; 51 和 52 号峰分子量分别为 472 和 470 amu, 它们的保留时间较长, 出峰位置已在 C₂₉ 24-乙基- $\Delta^{5,24(28)}$ -3 β -胆甾二烯醇之后, 它们均有 Δ^5 -3 β -胆甾烯

醇的特征碎片,参考汤海峰的报道^[11],推测它们可能分别为 Δ^5 -3 β -胆甾烯醇-酮和 $\Delta^{5,7}$ -3 β -胆甾二烯醇-酮,有待进一步验证.

C₂₉的检出 2 个,编号 49 和 50,参考Volkman和Kondo等报道的质谱图和相对保留时间^[6-8,10],分别推测为 24-乙基- $\Delta^{5,24(28)}$ E-3 β -胆甾二烯醇和 24-乙基- $\Delta^{5,24(28)}$ Z-3 β -胆甾二烯醇,其中 50 号峰是TIC图上的主峰,占TIC总峰面积的 21.55%.

C₃₀的检出 16 个,其中 53 和 54 号峰的分子量为 498 amu,它们除具 Δ^5 -胆甾烯醇的特征碎片峰m/z129 等外,均具较强的M-43,且m/z365(M-43-90)很强(见图 2(d),表 1),参考Giner等报道的 24-Propylcholesterol质谱数据^[11],推测它们为C₂₉ 24-丙基- $\Delta^{5,22}$ -3 β -胆甾二烯醇,互为立体异构体,可能分别为 24S 和 24R.

编号 55, 56, 60 和 61 号峰,分子量均为 498 amu,除具 Δ^5 -胆甾烯醇的碎片峰m/z129 等外,均具 $\Delta^{5,24(28)}$ -胆甾二烯醇所特有的m/z386 特征峰,参考Kondo等报道的保留位置^[10],推测前 2 个是 24-丙基- $\Delta^{5,24(28)}$ E-3 β -胆甾二烯醇,后 2 个可能是 24-丙基- $\Delta^{5,24(28)}$ Z-3 β -胆甾二烯醇,它们互为立体异构体,可能分别为 24S 和 24R构型. 64~68 号是 5 个分子量也为 498 amu的化合物,它们均具 Δ^5 -胆甾烯醇的特征碎片峰m/z129 等(详见表 1),由于它们保留时间较长,推测它们可能是C₃₀ 3 β - $\Delta^{5,7}$ -胆甾二烯醇-酮类,它们互为同分异构体或立体异构体.

编号 57~59 和 62, 63 是 5 个分子量均为 500 amu 的化合物,它们均具 m/z129, M-90, M-129...等特征峰,其侧链的结构尚不清楚,推测为 C₃₀ 3 β - Δ^5 -胆甾烯醇,互为同分异构体或立体异构体.

2.2 讨论

() 本研究从海葵子种海藻抽提物中性非烃中检出 Δ^5 -胆甾烯醇类占TIC总峰面积的 58.11%,其中C₂₉ 胆甾醇类为主占 24.98%,其次为C₃₀ 胆甾醇类占 18.03%,不同碳数的 Δ^5 -胆甾烯醇类占TIC总峰面积的百分数见表 2. 某些海藻中含丰富的C₂₉ 胆甾醇早已有报道^[6,7],本文仅是补充一个实例,马尾藻属海葵子种(*Sargassum muticum*)是墨角藻目的常见分子,广泛生长于中国南、北方的浅海中. 马尾藻类海藻具有气囊,可以形成马尾藻海,分布面广,生产力高. 本样品有机碳 36.30%、

氢指数为 128 mg烃/gTOC,具有较强的生烃能力. 边立曾等在山东石炭系发现了似墨角藻化石^[21],近年来边立曾等在贵州晚二叠世地层中又发现了墨角藻的生殖器官(未刊稿),以上说明墨角藻目在海相地层中是褐藻门的常见类型. 中国东部第三系可能存在海泛的层位,如南阳盆地的沙河街组等,在西部地区如塔里木盆地库车坳陷三叠-侏罗系湖相烃源岩中也发现了大量的各类底栖宏观藻类化石,说明可能有海泛的存在. 本次研究提出这样的初步看法:在湖相烃源岩中若有海泛的存在,又缺乏合适的均质镜质体用来进行R₀的测定(存在所谓的R₀测不准现象),那么C₂₉ 胆甾醇的生源就不一定都是高等植物,有可能存在墨角藻目的分子参与烃源岩的生物构成.

() 本样品中检出的胆甾醇类化合物,碳数分布范围从C₁₉~C₂₃ 和C₂₆~C₃₀,胆甾醇是胆甾烷的前驱物^[11],过去低碳数C₁₉~C₂₃ 胆甾醇的报道甚少,Volkman的两篇文献综述中均未提及,Leeuw报道^[9]海藻胆甾醇的侧链可以从C₂~C₁₁(即胆甾醇C₂₁~C₃₀),低碳数胆甾烷的成因存有争议,一种观点认为低碳数胆甾烷由高碳数胆甾类化合物,在成岩热演化过程中,侧链发生断裂而形成,另一则认为源自低碳数的胆甾醇. 本研究为低碳数胆甾烷(包括C₁₉ 胆甾烷)可能均有各自的生源提供了实验依据,当然,这并不能否定另一种可能性的存在.

() 本样品中检出的化合物有众多的立体异构体,如C₂₂ $\Delta^{5,20}$ -升孕胆甾二烯醇有 6 个,C₂₈ 24 甲基- $\Delta^{5,24(28)}$ -3 β -胆甾二烯醇有 3 个,C₃₀ 24-丙基- $\Delta^{5,24(28)}$ -胆甾二烯醇有 4 个等. 由于没有标样,仅根据质谱图无法确定其立体异构体的确切构型. 虽然胆甾醇中具有大量的“手性中心”,可能存在大量的立体异构体,如胆甾醇有 8 个“手性中心”,因此可能有多达 256 个立体异构体. 然而,由于胆甾醇类化合物的生物合成十分特殊,生物中存在的立体异构体数是有限的^[22],Leeuw报道^[9]胆甾醇类在生物化学改造作用中,只列出了5 α (H), 5 β (H)两种立体异构体,要到化学改造作用时,才出现众多的立体异构体. 现在海葵子藻的生物体内,在生物合成和生物代谢作用下,似乎已可能存在较多的立体异构体,这对传统的胆甾醇类化合物在沉积成岩作用时,立体异构体转化过程的解释,提供了某些需修正或补充的实验依据.

表 2 不同碳数的胆甾醇类化合物占 TIC 总峰面积的百分数

碳数	16	19	21	22	23	26	27	28	29	30
占 TIC %	0.23	0.23	0.50	2.08	1.34	0.31	2.55	7.48	24.98	18.03

3 结论

() 褐藻门马尾藻属的海黍子种(*Sargassum muticum*)中含有丰富的甾醇类化合物, 以 24-乙基- $\Delta^{5,24(28)}$ -Z-二烯-3 β -胆甾醇为主, C_{29} 的甾醇共占 TIC 总峰面积的 24.98%.

() 低碳数甾烷 $C_{19}\sim C_{23}$ 可能均有各自的生源.

() 海黍子藻生物体内的某些甾醇已存在多种的立体异构体, 这对传统的甾醇类化合物在沉积、成岩作用时, 立体异构体转化过程的解释, 提供了某些需修正或补充的实验依据.

致谢 中国科学院海洋研究所丁兰平研究员鉴定并提供了实验样品海黍子, 张大江、蒋助生教授阅读全文, 并提出宝贵的意见, 在此一并表示感谢. 本研究受国家重点基础研究项目(批准号: 2001CB209100)资助.

参 考 文 献

- Mackenzie A S, Brassell S C, Eglinton G, et al. Chemical fossils: the geological fate of steroids. *Science*, 1982, 217: 491—504
- Stenhagen E, et al. eds. Registry of Mass Spectral Data. John Wiley & Sons, 1974
- Morisaki M, Kidooka S, Ikekawa N. Studies on steroids. XXXIX. Sterol profiles of red algae(2). *Chem Pharm Bull*, 1976, 24(12): 3214—3216
- Chardon-loriaux I, Morisaki M, Ikekawa N. Sterol profiles of red algae. *Phytochemistry*, 1976, 15: 723—725
- Mahendran M, Sirisena D M, Morisaki M, et al. Sterols of some Sri Lankan Marine Algae. *J Natn Sei Coun Sri Lanka*, 1980, 8(1): 69—74
- Chaffee A L. The Organic Geochemistry of Australian Coals. Ph. D. Dissertation, The University of Melbourne, 1981
- Volkman J K. A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. *Org Geochem*, 1986, 9(2): 83—99[DOI]

- Volkman J K, Barrett S M, Blackburn S I, et al. Microalgal biomarkers: A review of recent research developments. *Org Geochem*, 1998, 29(5-7): 1163—1179[DOI]
- 约翰斯 R B 主编. 王铁冠, 黄第藩, 徐丽娜, 等译. 沉积记录中的生物标志物. 北京: 科学出版社, 1991
- Kondo H, Ishiwatari R, Yamamoto S. Sterols in recent marine sediments : GC/MS Analysis of 4-demethyl Sterols. *Nogasaki Daigaku Kyoikagakubu Shizen Kankyu Hokoku*, 1991, (45): 27—47
- Giner J L, Li X Y. Stereospecific Synthesis of 24-Propylcholesterol Isolated from the Texas Brown Tide. *Org Geochem*, 2000, 56: 9575—9580
- Wang R L, Brassell S C, Scarpitta S C, et al. Steroids in sediments from Zabuye Salt Lake, western Tibet: diagenetic, ecological or climatic signals? *Org Geochem*, 2004, 35: 157—168[DOI]
- 汤海峰, 易杨华, 姚新生. 褐藻某些化学组分研究新进展. *中国海洋药物*, 2001, 6: 34—42
- 王培荣, 姚焕新, 陈奇, 等. 伊敏湖底褐煤抽提物中有机氧化物的组成特征. *江汉石油学报*, 1995, 17(2): 33—37
- 王培荣主编. 非烃地球化学和应用. 北京: 石油工业出版社, 2002
- 王占生, 王培荣, 林壬子, 等. 在陆相咸水沉积物中检出 Δ^5 -甾醇化合物及其生源意义探索. *地球化学*, 2002, 31(2): 206—210
- 段毅, 崔明中, 马兰华. 南沙海域中大陆坡沉积物中甾醇的地球化学研究. *地球化学*, 1995, (2): 74—80
- 张干, 盛国英, 彭平安, 等. 南极乔治王岛菲尔德斯半岛湖相沉积物的分子有机地球化学特征. *科学通报*, 2000, 45(增刊): 2758—2762
- 汪双清, 林壬子, 梅博文. 辽河稠油中非烃化合物类型的初步研究. *石油学报*, 2001, (5): 36—41
- 麦克拉弗蒂 F W 著, 王光辉, 姜龙飞, 汪聪慧译. 质谱解析(第三版). 北京: 化学工业出版社, 1990
- 边立曾, 张永铭. 山东石炭系一块墨角藻科化石的初步研究. 第一届全国化石藻类学术会议论文选集. 北京: 地质出版社, 1985. 79—81
- Peters K E, Moldowan J M, 姜乃煌, 等译. 生物标志化合物指南. 北京: 石油工业出版社, 1995

(2005-11-22 收稿, 2006-03-21 接受)