

冲绳海槽沉积物中藿烷酸 藿烯酸色谱—质谱分析

姜 善 春

(中国科学院地球化学研究所)

〔摘要〕 作者使用色谱—质谱法从冲绳海槽沉积物中鉴定出五种藿酸类有机物, 这些化合物是: 17α (H), 21β (H) 一升藿烷酸; 17α (H), 21β (H) 一双升藿烷酸; 17β (H), 21β (H) 一升藿烯酸; 17β (H), 21β (H) 一双升藿烯酸; 17α (H), 21β (H) 一双升藿烯酸等。

引 言

目前在石油有机地球化学勘探中, 关于原油与生油岩中藿烷类有机质的研究, 已普遍地被应用于讨论生油岩和原油的成熟度标志。作者从冲绳海槽沉积物中分离分析出五种藿酸类有机物, 对研究现代沉积物中有机质的早期成岩变化有重要意义。

实 验

样品为冲绳海槽海底表层软泥, 采集后冰冻贮藏。样品在实验室中抽提其中有机质之前, 先使用离心机加试剂甲醇洗涤除去水分^[1], 然后采用索氏法抽提样品中有机质, 抽提试剂为氯仿甲醇混合试剂, 获得的可溶性有机质使用旋转蒸发器蒸去溶剂之后, 往抽提物中加甲醇氢氧化钾溶液 (1N), 进行迴流皂化, 皂化后溶液冷却, 往该碱性溶液中加入二氯甲烷进行萃取, 萃取分离非脂肪酸组分, 作者曾从该非脂肪酸组分中鉴定出单萜烯^[2]、晕苯花苯并芘等多核芳烃^[3,4]、甾醇^[5]、酚类有机物^[6]等。在经过二氯甲烷萃取后的碱性溶液中加入盐酸 (1:1) 酸化, 使溶液 pH 调至 1, 再往该酸性溶液中加入正己烷或二氯甲烷试剂进行萃取, 萃取全部脂肪酸和藿酸类有机质组分, 蒸去溶剂, 加入氯化乙酰甲醇溶液进行酯化, 使脂肪酸与藿酸类有机物转变为甲酯衍生物, 便于进行色谱与质谱分析。经酯化后获得的脂肪酸甲酯和藿酸类甲酯衍生物进行薄层色谱分离, 在薄层板上取 R_f 值为 0.77 左右的部分, 其中即为含有一元脂肪酸甲酯和藿酸类甲酯的部分, 将该组分进行色谱分析, 使用日本岛津 GC-7A 型气相色谱仪。从气相色谱分析的结果中初步辨认为是一元脂肪酸甲酯和藿酸类甲酯以后, 进行色谱—质谱法分析, 对各个色谱峰进行定性鉴定, 确定各个有机物的名称, 本文使用的色谱—质谱联用仪的型号为菲尼根 4515。样品经色谱—质谱—数据系统 (GC-MS-DS) 联用仪分析后, 首先获得样品分析的再现离子色谱 (RIC), 见图 1。

1986年7月19日收

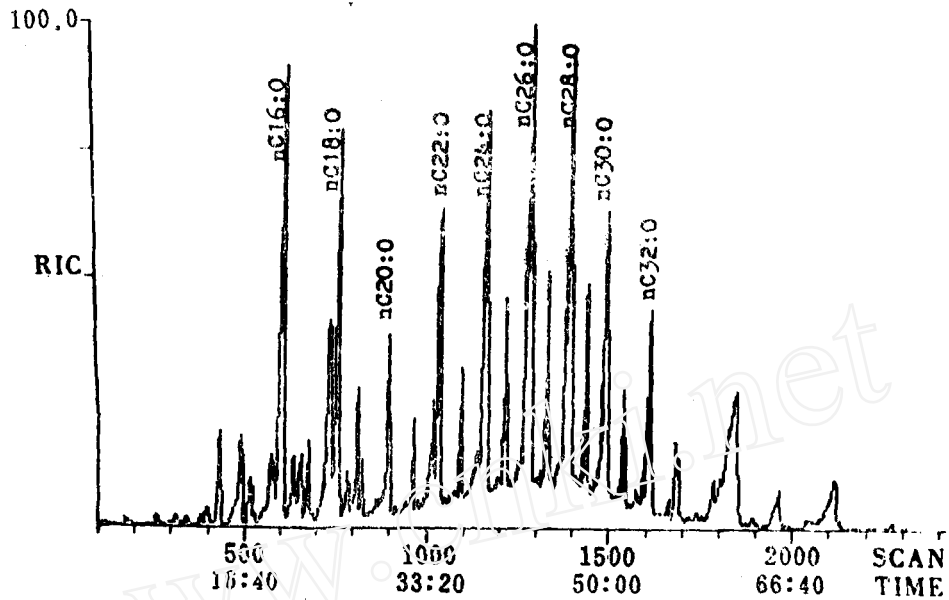


图1 8223号样品分析再现离子色谱 (RIC)

关于碳30以前的一元脂肪酸甲酯,其中包括正构、异构、单烯不饱和脂肪酸甲酯的鉴定,作者曾在1983年全国有机质谱年会上介绍过,并发表在质谱学杂志上^[7],作者在8223号样品中进一步鉴定,确认有五种藿烷类有机物,这些藿烷类甲酯的质谱定性是对照文献资料^[8]确认的,将这些藿烷类甲酯和 $nC_{31:0}$; $nC_{32:0}$; $nC_{33:0}$ 的一元正构脂肪酸甲酯及 m/e 为191的质量色谱列于图2,并将所鉴定的四种藿烷酸甲酯和一种藿烯酸甲酯结果标注在图2上,所鉴定的五种藿烷类有机物是: $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ 一升藿烷酸(简称 $\alpha, \beta-C_{31}H_{52}O_2$); $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ 一双升藿烷酸(简称 $\alpha, \beta-C_{32}H_{54}O_2$); $17\beta(H)$,

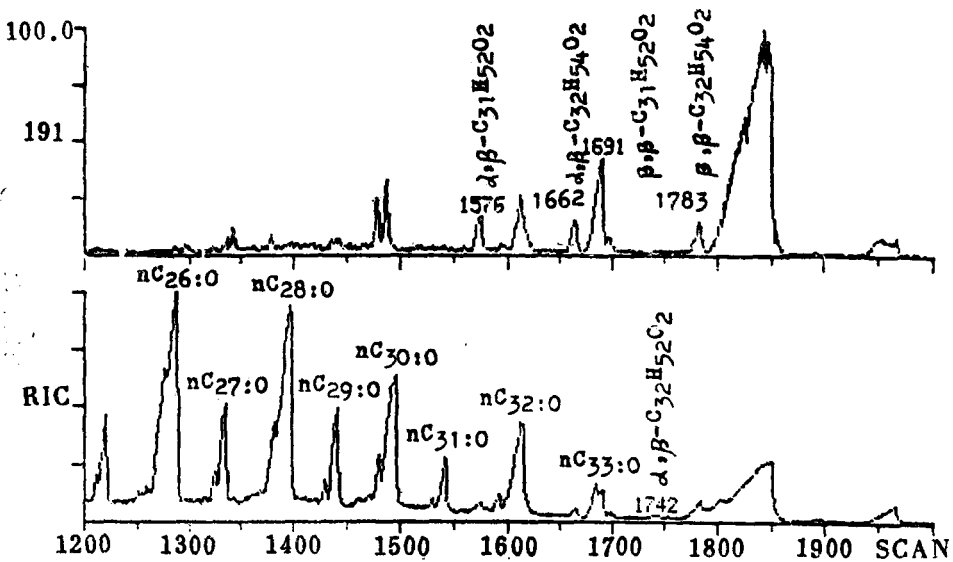


图2 8223号样品部分再现离子色谱 (RIC) 和 m/e 191 质量色谱

21 β (H) — 升藿烷酸 (简称 β , β -C₃₁H₅₂O₂) ; 17 β (H) , 21 β (H) — 双升藿烷酸 (简称 β , β -C₃₂H₅₄O₂) ; 17 α (H) , 21 β (H) — 双升藿烯酸 (简称 α , β -C₃₂H₅₂O₂) 。

结果讨论

现将 8223 号样品中所鉴定的 17 α (H) , 21 β (H) — 升藿烷酸甲酯 (部分再现离子色谱中的扫描数为 1576 见图 2) 和 17 β (H) , 21 β (H) — 升藿烷酸甲酯 (部分再现离子色谱中的扫描数为 1691 见图 2) 的质谱列于图 3 和图 4 。

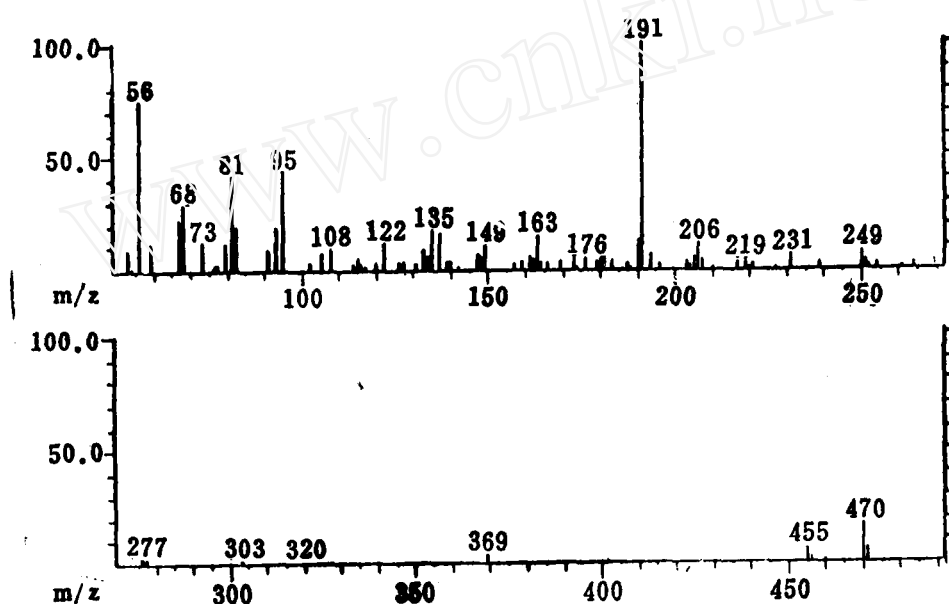


图 3 17 α (H) , 21 β (H) — 升藿烷酸甲酯质谱

从图 3 中看到, 基峰 m/e 为 191, 特征碎片离子为 m/e 249, 369 等; 又从图 4 中看到, 基峰 m/e 为 249, 特征碎片离子为 m/e 191, 369 等, 经文献资料^[8] 对照鉴定, 图 3 中的质谱命名为 17 α (H) , 21 β (H) — 升藿烷酸甲酯; 图 4 中的质谱命名为 17 β (H) , 21 β (H) — 升藿烷酸甲酯; 现将该化合物的分子构型和质谱分析形成的碎片离子机制画在图 4 上, 该化合物由四个环己烷和一个环戊烷组成骨架, 在四个环己烷环上 (以 ABCD 标注环己烷环的顺序) 取代甲基, 在环戊烷 (标注为 E) 环上取代异丁烷甲酯 ($-C_3H_6COOCH_3$), 在环戊烷环上有第 17 位和第 21 位碳, 这二个碳位取代的氢原子处于立体化学空间构型 α 位或 β 位, 形成二种立体化学空间异构体, 即为二种有机物, 这二种升藿烷酸甲酯经质谱分析, 样品受到慢电子轰击以后, 若在 C 环断裂, 生成二个主要的碎片离子, 一个以 AB 环为基体的碎片离子 m/e 为 191; 另一个以 DE 环和侧链异丁烷甲酯为基体的碎片离子 m/e 为 249; 若在 E 环断裂, 则生成 ABCD 环为基体的碎片离子 m/e 为 369; 若样品分子受到慢电子轰击只失去一个电子, 则形成分子离子 M^+ 为 470。从图 3 和图 4 二张质谱图的对比中看到, 17 α (H) , 21 β (H) — 升藿烷酸甲酯的质谱特征为: 基峰 m/e 191, 主要碎片离子 m/e 249 与 369; 17 β (H) , 21 β

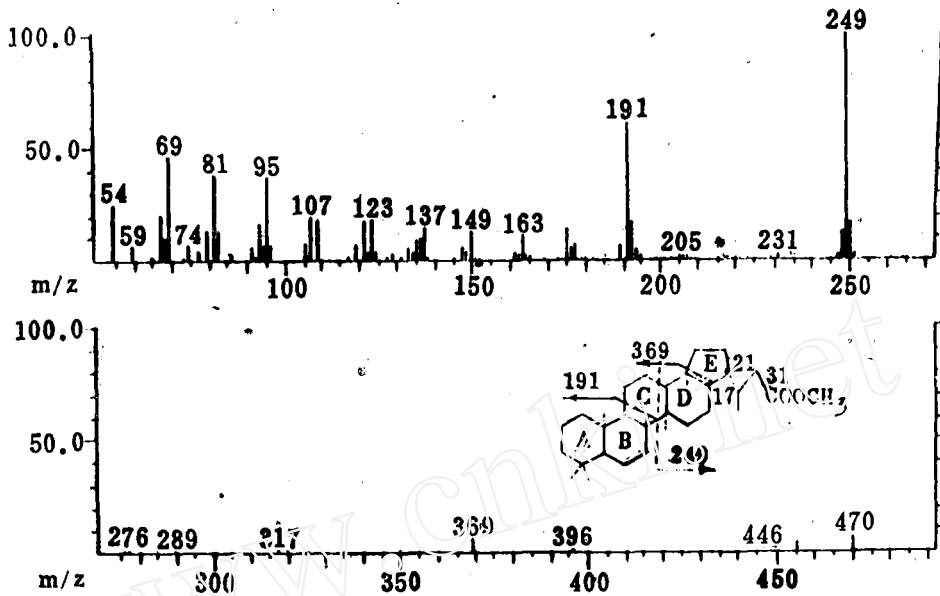


图4 17β(H), 21β(H) -升降萘酸甲酯质谱

(H) -升降萘酸甲酯的质谱特征为：基峰 m/e 249，主要碎片离子 m/e 191与369。

再将图2中扫描数为1662和1783的质谱列在图5和图6。

图5与图6的质谱命名也是对文献资料^[8]确定的。从这二张谱图的对比中看到，17α(H), 21β(H) -双升降萘酸甲酯的质谱特征为：基峰 m/e 191，主要碎片离子 m/e 263与369；17β(H), 21β(H) -双升降萘酸甲酯的质谱特征为：基峰 m/e 263，主要碎片离子 m/e 191与369；二个化合物的分子峰都是 M^+ 484。其分子构型和质谱分析所形成的碎片机制也画在图6上。

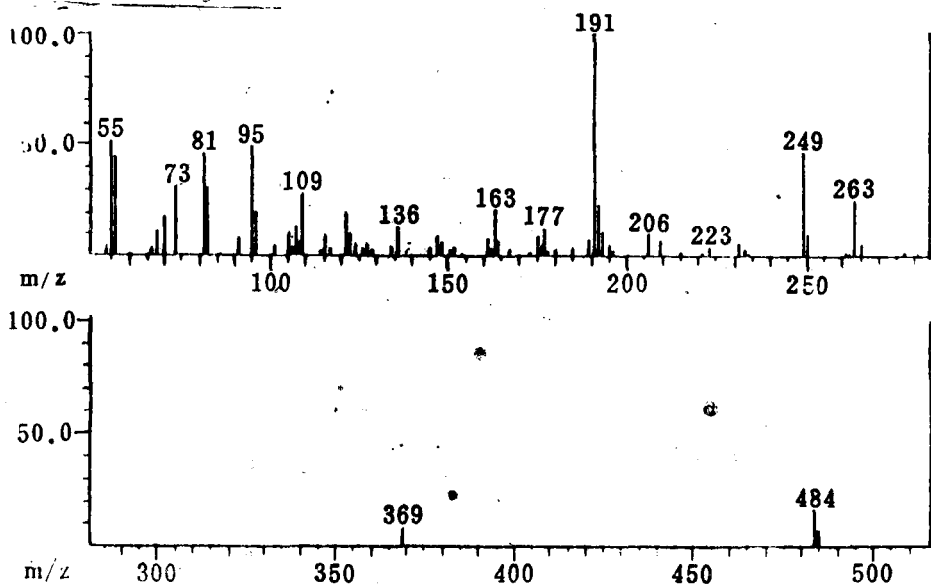
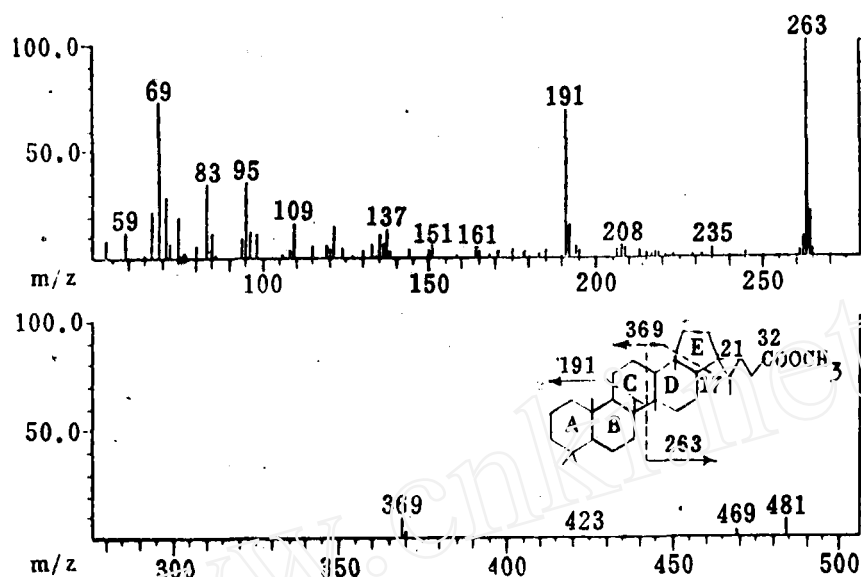
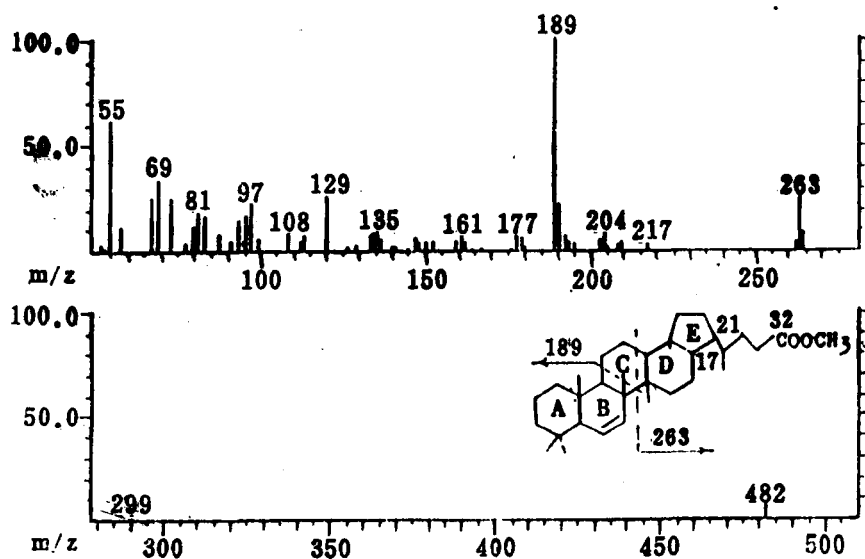


图5 17α(H), 21β(H) -双升降萘酸甲酯质谱

图6 17 β (H), 21 β (H) 一双升藿烷酸甲酯质谱

从图2中的再现离子色谱(RIC)中看到,扫描数为1742的质谱,列于图7.

图7 17 α (H), 21 β (H) 一双升藿烯酸甲酯质谱

从图7中看到,基峰为 m/e 189,主要碎片离子 m/e 263,分子峰 M^+ 482.将图7与图5对比,可以清楚地看到,图5中基峰 m/e 191,图7中基峰 m/e 189,则表明以AB环为基体的碎片离子 m/e 189上有双键存在,双键存在于A环或B环上,另外DE环和侧链异戊烷甲酯的碎片离子 m/e 263是一样的,所以图7质谱可以判断为在A环或B环上存在着双键的17 α (H), 21 β (H) 一双升藿烯酸甲酯.其分子构型和质谱分析碎片形成机制示意地画在图7中,以供参考.

总之,从冲绳海槽沉积物中分离鉴定出五种藿酸类有机物.对于研究海洋科学和海洋有

机地球化学, 以及研究早期成岩作用中的物质组成与演化特征提供了有用的科学资料。

这项工作得到傅家谟教授的热情支持, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] 姜善春、傅家谟、栾作峰, 冲绳海槽中细菌标志物饱和和脂肪酸的分布特征, 有机地球化学论文集, 科学出版社 (1986)
- [2] Jiang Shan Chun, Fu Jia Mo, Monoterpenenes as Terrigenous Markers in Okinawa Trough Sediments. *Geochemistry* Vol.3 No.4 342-345 (1984)
- [3] 姜善春、傅家谟、唐运千, 对长江口以东海洋沉积物中晕苯等多核芳烃物的探讨, 东海海洋, 第3卷, 第2期, 70-74 (1985)
- [4] 姜善春、傅家谟、栾作峰, 冲绳海槽沉积物中陆源标志物——萘、苯并萘、菲、晕苯, 海洋湖沼通报, 第4期, 36-39 (1985)
- [5] 姜善春、傅家谟、栾作峰, 海洋沉积物中甾醇初步研究, 地质地球化学, 第6期, 70-71 (1985)
- [6] 姜善春, 冲绳海槽沉积物中酚类有机物色谱——质谱鉴定, 地球化学, 第1期, 85-87 (1986)
- [7] 姜善春、项志鹏, 海洋沉积物中正构异构饱和一元脂肪酸的色谱——质谱鉴定, 质谱学杂志, 第5卷, 第2期, 23-31 (1984)
- [8] Boon, J. J. et al., Organic Geochemistry of Walvis Bay Diatomaceous Ooze-III. Structural Analysis of the Monoenoic and Polycyclic Fatty Acids. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42, 631-644 (1978)

Structural Analysis of Hopanic and Hopenic Acid by GC-MS-DS in OKINAWA TROUGH Sediment

Jiang Shanchun

(Institute of Geochemistry, Academia Sinica)

Received 19, July 1986

Abstract

Four hopanic acids and one hopenic acid were identified in total fatty acid mixtures, the total fatty acids were extracted from sea floor OKINAWA TROUGH sediment, the total fatty acid mixtures were derivatized as fatty acid methyl esters (FAME) using $\text{CH}_3\text{COCl}-\text{CH}_3\text{OH}$ solution, these FAME mixtures were separated with thin layer chromatography (TLC) to get mono-fatty acid methyl esters and hopanoid acid methyl esters which were identified by GC-MS-DS, main fragment ions m/e 191, 249, 263, 369 with relative intensities and M^+ were used for indicating hopanoid acid methyl esters; mass spectrum of $17\alpha(\text{H})$, $21\beta(\text{H})$ -homohopanic acid (α , β - $\text{C}_{31}\text{H}_{52}\text{O}_2$) methyl ester whose base peak is m/e 191 and fragment ions are 249, 369 and M^+ 470; mass spectrum of $17\beta(\text{H})$, $21\beta(\text{H})$ -homohopanic acid (β , β - $\text{C}_{31}\text{H}_{52}\text{O}_2$) methyl ester whose base peak is m/e 249 and fragment ions are m/e 191, 369 and M^+ 470; mass spectrum of $17\alpha(\text{H})$, $21\beta(\text{H})$ -bishomohopanic acid (α , β - $\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{O}_2$) methyl ester whose base peak is m/e 191 and fragment ions are 263, 369 and M^+ 484; mass spectrum of $17\beta(\text{H})$, $21\beta(\text{H})$ -bishomohopanic acid (β , β - $\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{O}_2$) methyl ester whose base peak is m/e 263 and fragment ions are m/e 191, 369 and M^+ 484. In another mass spectrum, base peak is m/e 189 and fragment ion m/e 263 and M^+ 482 which was examined for α , β -bishomohopanic acid (α , β - $\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{O}_2$) methyl ester, fragment ion m/e 189 points to a double bond in ring A or B. The analytical results are very useful to research the consisting of material in the early diagenesis.