

生物标志物的色/质数据处理^{*}

向同寿

(中国科学院广州地质新技术研究所, 510640)

〔摘要〕本文叙述了生物标志化合物在经过色质联用仪分析后的数据处理方法。化合物在电子能量的轰击下,产生不同的碎片,通过对特征碎片离子和分子离子的研究推断,确定该生物标志物的结构,达到进行有机地化研究的目的。

关键词:特征碎片离子 生物标志物 质谱

色质联用仪具有气相色谱分离化合物的本领,又具有质谱鉴定化合物的能力。利用色质联用仪对地质体中原油和生油岩抽提物,可检测那些在样品中分布量极少,有时甚至隐藏在复杂混合物色谱图基线内的生物标志物。因分析样品温度要求高,组成的化合物种类复杂,仪器所配谱库只有为数不多的生物标志物谱图,故数据处理时工作强度大,十分麻烦。我们在精心分析样品的同时,还对样品的地质条件和历史等有所了解,这样,对样品数据处理有很大帮助。当然,最好是让科研人员亲自参与测定,由于他们对被测样品有较透彻的了解,故可使提取数据既快又好。

应用质谱检测生物标志化合物,不同类型的生物标志物具有不同的质谱特征。在质谱的离子源中,受到电子能量轰击的不同类型的生物标志物的质谱是不相同的,其质谱碎片是以一种系统的和往往是可以预测的方式产生一个或一组特征离子和分子离子,根据它们来确定、推断、鉴定该生物标志物的种类和结构。在有机地球化学研究工作中,广泛应用五环三萜甾烷系列、甾烷系列作为母源指标、油、油和油岩对比指标以及成熟度标志、生物降解的参数。甾烷骨架在离子源中被电子能量轰击产生两个主要的质谱碎片离子,一个是AB环断裂的碎片构成 m/z 191,另一主要为DE环碎片构成 m/z $148+R$ (R 为 C_{21} 位上的取代基),两碎片离子的相对强度取决于C-17和C-21位上H的立体化学结构。随着成熟度的变化,这些化合物发生了特定的立体化学变化。 $17\beta(H)21\beta(H)$ 异构体的特点是 m/z $148+R$ 的碎片 $\gg m/z$ 191 碎片,而对 $17\alpha(H)21\beta(H)$ 立体构型来说,情况正好相反,见图1。

1992年9月18日收

• 第五届全国F四级质谱学术会议论文

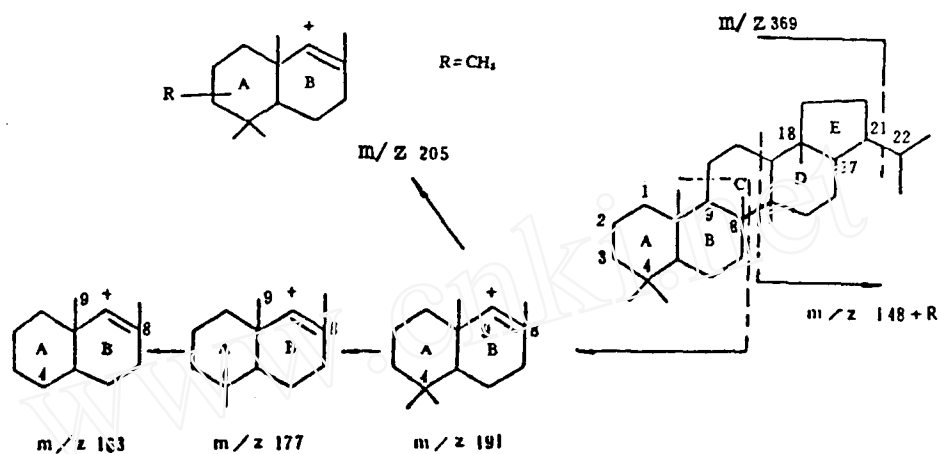


图1 甾烷系列断裂方式

对奥利烷、伽马蜡烷、羽扇烷-I、蒲公英烷等非甾烷系列类五环三萜烷其质谱图与甾烷的质谱图基本相似,只是缺少 m/z 369 质量数,其余 γ -羽扇烷只能根据保留时间来决定。甾烷酸的质谱特征碎片离子与甾烷一样是 m/z 191 和 m/z 148 + R, $R = (CH_2)_nCOOH, n=0,1,2,3$ 。规则甾烷,其基峰 m/z 217 或 218, C_{14} 位上 β 构型 218 比 217 高, α 构型则 217 高; C_5 位上 α 构型 149 高, β 构型 151 高,其断裂方式如图 2。

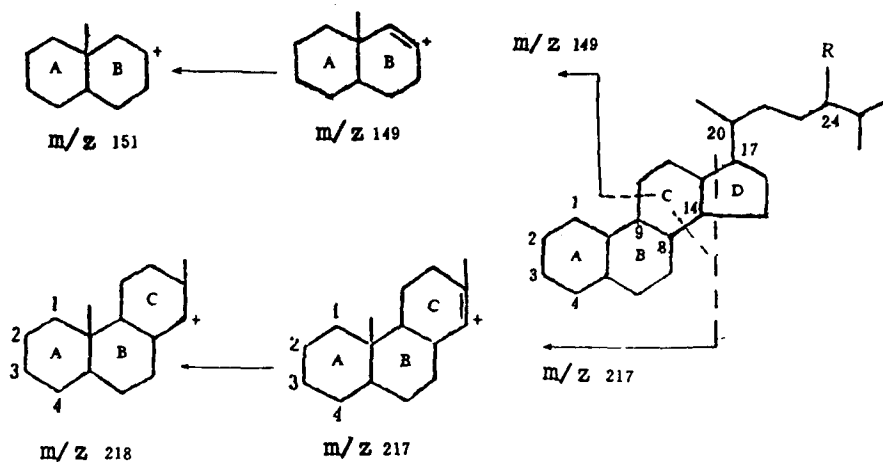


图2 规则甾烷断裂方式

四甲基甾烷基峰碎片 m/z 231 或 232,特征峰碎片为 m/z 163 和 165,羊毛甾烷特征峰为 m/z 190,231,259,274 等,其断裂碎片如图 3。

表 1 常见生物标志化合物的分子量及特征离子表

分子 名称		碳数		不 同 碳 数 及 其 分 子 量																																化合物特征离子碎片(m/z)			
链烷	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16	C17	C18	C19	C20	C21	C22	C23	C24	C25	C26	C27	C28	C29	C30	C31	C32	C33	C34	C35	C36	C37	C38	C39	C40	71, 85, 99							
	142	156	170	184	198	212	226	240	254	268	282	296	310	324	338	352	366	380	394	408	422	436	450	464	478	492	506	520	534	548	562								
链烯	140	154	168	182	196	210	224	238	252	266	280	294	308	322	336	350	364	378	392	406	420	434	448	462	476	490	504	518	532	546	560	97							
二-环烷	138	152	166	180	194	208	222	236	250	264	278	292	306	320	334	348	362	376	390	404	418	432	446	460	474	488	502	516	530	544	558	109, 123, 163, 191, 196							
三-环烷		178	192	206	220	234	248	262	276	290	304	318	332	346	360	374	388	402	416	430	444	458	472	486	500	514	528	542	556		123, 163, 191								
四-环烷						232	246	260	274	288	302	316	330	344	358	372	386	400	414	428	442	456	470	484	498	512	526	540	554		123, 163, 191								
芒柄花根																				414											123, 191, 193								
8,14 开盖																		372	386	400	414	428									123, 371								
甾烷						232	246	260	274	288	302	316	330	344	358	372	386	400	414	428	442	456	470	484	498	512	526	540	554		217, 218								
4-Me-甾烷																			386	400	414										217, 231								
五-环三萜																		370	384	398	412	426	440	454	468	482	496	510	524	538	552	149, 153, 177, 191, 205, 219, 233							
羊毛甾烷																					414	428	442	456							190, 259, 274, 231								
β -胡																															125								
γ -胡																															550	125							
苯并甾烷																																191, 225, 211							
脂肪酸	186	200	214	228	242	256	270	284	298	312	326	340	354	368	382	396	410	424	438	452	466	480	494	508	522	536	550	564	578	592	606	74, 143(甲酯化)							
羧烷酸																		400	414	428	442	456	470	484	498	512	526					191, 359, 277, 263							
酮																		366	380	394	408	422	436	450	464	478	492	506	520	534	548	562	576	58(甲基酮), 72(乙基酮)					
烷基苯		162	176	190	204	218	232	246	260	274	288	302	316	330	344	358	372	386	400	414	428	442	456	470	484	498	512	526	540				91, 92, 105, 106, 119, 120						
脂肪醇				271	285	299	313	327	341	355	369	383	397	411	425	439	453	467	481	495	509	523	537	551	565	579							75(硅醚化)						
环己烷					196	210	224	238	252	266	280	294	308	322	336	350	364	378	392														82, 83						
类异戊二烯	142	156	170	184	198	212	226	240	254	268	282	296	310	324	338	352	366	380	394	408	422	436	450	464	478	492	506	520	534	548	562	576	113, 183, 197						

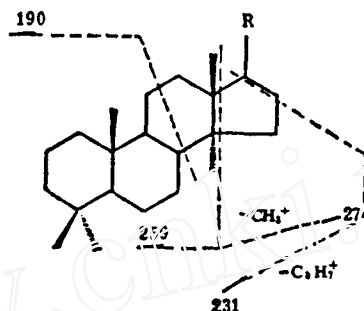


图3 羊毛甾烷结构断裂方式

根据化合物断裂的碎片,为鉴定该生物标志化合物提供了重要依据。长期以来,我们和研究人员一道,根据某些生物标志物在离子源中被电子能量轰击产生的特征碎片离子,综合提取数据的具体情况,编制了这张某些生物标志物特征碎片和分子量表(见表1),表中提供了一些生物标志物的特征碎片和碳数分子量,经过实际使用,效果良好。

在数据处理过程中,针对生物标志物在仪器现有谱库收入很少谱图的情况下,收入各种文献上的标准数据以及样品分析过程中发现的新化合物,如藿烷酸,苯并藿烷,羊毛甾烷等系列生物标志物充实谱库,使研究人员对比更为方便和实用。

参 考 文 献

- 1 Philp R P 著,付家谟,盛国英译.《化石燃料生物标志物—应用与谱图》,北京:科学出版社,1987
- 2 张丽洁,汪善本,邢福健等. identification of anostanes and their possibly geochemical significance in biyang depression. 中国科学 B,1990,33(10):1260—1265
- 3 中国科学院地球化学研究所有机地球化学开放实验室编. 1986 年研究年报,贵阳:贵州人民出版社,1986
- 4 中国科学院地球化学研究所有机地球化学开放实验室编. 1987 年研究年报,北京:科学出版社,1988
- 5 中国科学院地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室编. 1989—1990 年研究年报,北京:科学出版社,1992

A Data Processing of Biomarkers by GC/MS

Xiang Tongshou

(Institute of Geology and New Technology, Academia Sinica,
Guangzhou 510640, PRC)

Received 1992 09 18

Abstract

In this paper a data processing method of the biomarkers by GC/MS was described. By using the electron energy bombard it has been found that the different compounds can produce different scrapes. After having been studied the characteristic scrape ions and molecule ions we can recognize the structures of biomarkers, and achieve the goal for biogeochemistry research.

Keywords: characteristic scrap ion, biomarker, mass spectrometry