

地质体中生物标志物的分离鉴定*

向同寿

(中国科学院广州地球化学研究所 510640)

[摘要] 本文介绍地质体中可溶有机质的化学处理、分离和色质联用分析及进行有机地化研究工作中必须提取的部分生物标志化合物的数据资料。

关键词: 生物标志物 有机分析 色质联用仪

有机地球化学研究的可溶有机质在地质体中除天然气、石油、煤及油页岩外,多呈分散状态分布,含量少,组成结构复杂,样品在采集和储存过程中易受污染和变质。分离分析、鉴定这些有机质需要借助有机化学、生物化学、植物化学各领域中常用的各种有机分离分析技术,再利用色质联用技术,确定各类生物标志物的分布以及鉴定其化合物结构。

1 样品前处理及 GC/MS 条件

地质体中可溶有机质在进行色质分析前必须进行前处理,处理步骤见图 1。样品前处理的一般步骤是:先将岩石除去表面污染物和泥土灰尘,再把岩样粉碎,达到粒度为 80~200 目。同时在制样粉碎过程中应防止过热,以免使样品中有机质损失、变质。粉碎后的岩样通过有机溶剂进行富集(抽提),常用来富集有机质的抽提方法有冷浸泡抽提、索氏抽提

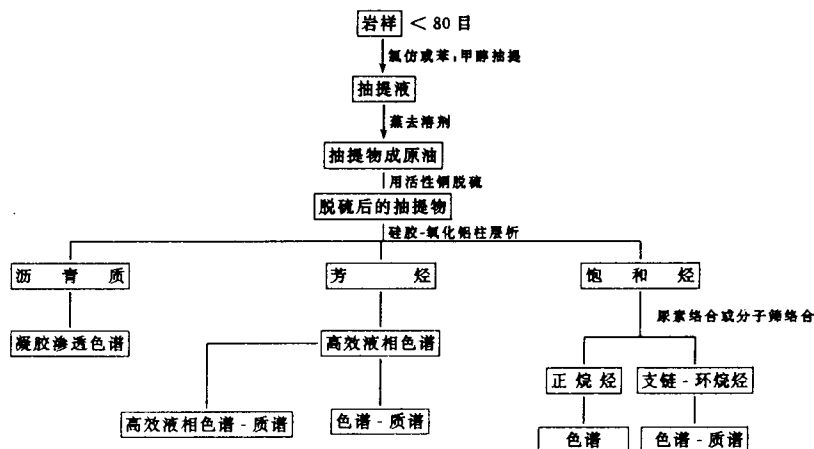


图 1 色谱和色谱-质谱分析前分离各种烃类常用的 1 种分离流程图

1994 年 7 月 20 日收

* 第 6 届全国 F 四极质谱学术会议论文

和超声抽提等。抽提用的有机溶剂有单一的或混合的。岩样中可抽提出来的有机质随溶剂性质的不同,抽提的质和量也可能不同。原则上采用极性相同、结构相似的溶剂去分离提取相应的化合物。有机地化研究中抽提常用混合溶剂为苯:甲醇,混合比最好为 58:42(V/V)或 2:5(V/V)。被抽提出来的有机混合物须先进行脱硫,再进一步分离纯化。纯化和分离的方法主要采用柱色谱法、薄层色谱法、络合加成物法等,也可采用高效液相色谱、胶渗透色谱等快速简便准确的方法。为了便于分析鉴定某些化合物的未知结构,在进行分析脂肪酸、氨基酸等带羧基的化合物时,还必须用化学处理的方法,将非挥发性的、易分解的变为挥发性的化合物,变高沸点的为低沸点的化合物。如把脂肪酸转化为脂肪酸甲酯,氨基酸转化为 N-三氟乙酰基正丁酯。

GC/M 分析样品条件:离子源温度 150℃,传输线温度 290℃,进样口温度 290℃,电子轰击能量 70eV,灯丝发射电流 0.25mA。色谱柱选用 50m×0.25mm×0.22μm 弹性毛细柱,烷烃用 DB1 或相似型,芳烃用 DB5 或相似型,芳烃用 DB5 或相似型。

GC 升温条件:烷烃每分钟 3℃,芳烃每分钟 2℃。

2 烷烃主要生物标志物特征及其地化意义

在有机地化领域中,生物标志物得到了广泛的应用,深入系统地研究原油和生油岩中的生物标志物,探讨其生源及在地质历史中的演化规律和分布特征,提供原油的沉积环境、沉积年代、源岩中有机质自然赋存、成熟度及生物降解的趋势。通过 GC/MS 可以检测的大量生物标志物,广泛应用于石油勘探工作,其中如藿烷、甾烷、类异戊二烯类化合物,这些常见的标志物用质量色谱图(单离子检测图)就可以准确地定出化合物的名称,对特殊的可给出少量的质谱棒图。下面仅就烷烃部分的数据处理进行讨论。

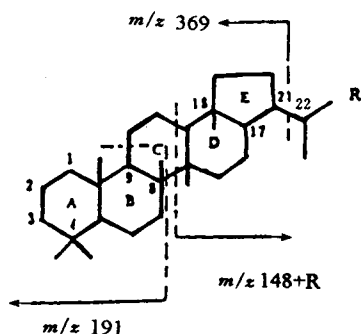


图 2 藿烷系列断裂方式

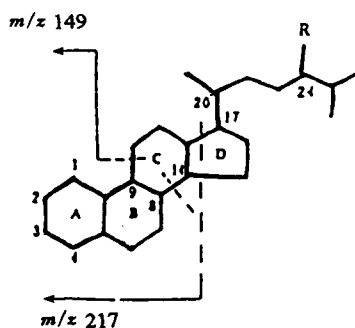


图 3 规则甾烷断裂方式



图 4 异二十烷(植烷)

具有甾烷骨架的五环三萜类(图2)是有机地化研究中最广泛使用的生物标志物,被用作母源指标、油/油和油/岩对比指标及成熟度指标。随着成熟度的变化,发生特定的立体化学变化,低成熟度以 17β 为主,在较高的成熟阶段, 17β 浓度减少, 17α 浓度增加, 17β 型质谱碎片特征: $m/z148+R>m/z191$, 17α 型质谱碎片特征: $m/z148+R<m/z191$ 。提取图谱 $m/z191$; $m/z191, 205, 177$; $m/z191, 370, 398, 412, 426$ 等分子离子碎片供研究。

甾烷化合物已广泛应用于有机地化研究,在热历史推断、油源对比、古沉积环境识别等方面提供了丰富的信息。

甾烷(图3)化合物及其断裂碎片: $m/z217>m/z218$ $\alpha\alpha\alpha$ 型; $m/z217<m/z218$ $\alpha\beta\beta$ 型; $m/z217, m/z231$ 四甲基甾烷; $m/z217, m/z259$ 重排甾烷。

提取图谱 $m/z217, 218$ 及 $m/z372, 386, 400$ 等分子离子碎片并对甾烷、甾烷的质量色谱图 $m/z191, 217$ 进行定量供研究人员应用。

无环类异二烯化合物分布复杂,结构中具有大量的甲基支链,为对比研究提供有用的指纹,基中植烷(iC_{20})(图4),姥鲛烷(iC_{19})等广泛应用于获取有关沉积环境的信息,用其断裂特征碎片 $m/z113, 183$ 来提取数据。

倍半萜类生物标志化合物可用于指示母质来源、源岩对比,在地化样品中存在着大量的异构体,可用立体化学的相互转化来判断成岩作用和成熟度,用离子碎片 $m/z109, 123$ 来提取。

三环萜的同系物及其分布在 $C_{19}\sim C_{45}$,这类化合物来源于微生物或藻类。二萜类碳数范围为 $C_{18}\sim C_{20}$,其母质为裸子植物,均可用 $m/z123, 191$ 等特征离子碎片配合分子碎片提取。

另外,还需要和研究人员共同寻找隐藏在复杂混合物色谱基线内的新生物标志物,为有机地化的发展及其在石油勘探中发挥更大的作用。

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-应用和谱图, 北京: 科学出版社, 1987
- 2 盛国英. 沉积学报, 1991; 9(增刊): 21-25
- 3 向同寿. 质谱学报, 1993; 14(3): 74-78
- 4 中国科学院地球化学研究所有机地球化学与沉积学研究室著. 有机地球化学, 北京: 科学出版社, 1982

Separation and Identification of Biomarkers in Geological Body by GC/MS

Xiang Tongshou

(Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy
of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Received 1994-07-20

Abstract

In the area of organic geochemical research, GC/MS has been more widely employed to analyse and to identify biomarkers in geological body due to its advantages both in the excellent separation ability of GC and in the precision in identifying organic compounds by MS. The present paper introduces the chemical preparation procedure and GC/MS operation applied to the analysis of dissolved organic compounds in geological body, and also gives the essential data of some important biomarkers in organic geochemical research.

Keywords: biomarker, organic analysis, GC/MS