

不同生长时间丛粒藻的正构烷烃、 烯烃和双环萜烷的 GC/MS 研究*

宋一涛 李树峰

(胜利石油管理局地质科学研究院 山东 东营 257015)

[摘要] 采用 GC/MS 研究了两种分别产于美国和法国不同生长时间的丛粒藻氯仿抽提物,发现同一生长时间的两种丛粒藻具有相同的正构烷烃、直链烯烃和双环萜烷组成,并首次检测出 C_{14} 、 C_{15} 、 C_{16} 双环萜烷及 10 种罕见的 C_{20} 双环萜烷,这些双环萜烷的检出表明丛粒藻是地质体中某些双环萜烷的生源之一。在丛粒藻的生长过程中,随生长时间增加,直链烯烃逐渐向饱和烷转化,烯烃含量降低,低碳数正构烷烃含量增加,双环萜烷构型也发生变化。丛粒藻这种自身的成熟转化作用使丛粒藻的烃类组成更接近石油烃类。

关键词: 丛粒藻 生长时间 正构烷烃 直链烯烃 双环萜烷 色质研究

1 引言

丛粒藻 (*Botryococcus braunii*, 又译葡萄藻) 属绿藻门, 由于这种藻富含烃类, 并可能在某种石油的形成过程中起重要作用, 自 50 年代起国外学者便对它所产生的烃类进行了研究。国内近年来也开始了对丛粒藻烃类的研究。1991 年笔者曾对原产于美国得克萨斯淡水环境的丛粒藻氯仿抽提物和加热分解产物的烃类进行了色谱-质谱分析, 检测出多种直链烯烃、正构烷烃、类异戊二烯烷烃、甾烷、三环二萜烷、五环三萜烷等生物标志物^[1], 并发现这些甾、萜烷类生物标志物特征与某油田含丛粒藻泥岩氯仿抽提物相似。因此进一步研究丛粒藻在生长过程中烃类所发生的变化, 将为研究藻类在油气形成过程中的机理提供重要信息。除已有的美国丛粒藻外, 又取了产于法国某地种属相同的丛粒藻, 进行了不同生长时间丛粒藻生成烃类的分析。由于丛粒藻中甾烷、三环二萜、五环三萜烷含量很低, 本文仅研究正构烷烃、直链烯烃及双环萜烷组成特征, 并探讨在生长过程中这些烃类的变化。

2 实验

2.1 烃类的提取和分离

1994 年 7 月 20 日收

* 第 6 届全国 F 四级质谱学术会议论文

两种种属相同而产地不同的丛粒藻(产于美国得克萨斯的简称 U 藻,产于法国某地的简称 F 藻)分别于室内培养 25 天、80 天后 50℃ 下干燥,称取一定量样品加入重蒸氯仿抽提 12 小时,抽提液浓缩后加入正己烷,放置 12 小时后除去正己烷不溶物,再用硅胶-氧化铝层析柱将样品浓缩液分离出烷烃与烯烃组份,作色谱-质谱分析。

2.2 色谱-质谱分析

采用 Finnigan MAT 4021C 型色谱-质谱分析仪,色谱柱为涂 DB-5, 30m×0.25mm 熔融石英毛细管柱,柱温 130℃—330℃,以 4℃/分速率程序升温至 330℃ 后恒温。质谱操作条件是 EI 源,离化电压 70eV,发射电流 250μA,离子源温度 250℃。化合物的定性是根据色谱保留时间和质谱图与文献资料对照。

3 结果与讨论

3.1 正构烷烃和直链烯烃

对两种丛粒藻培养 25 天和 80 天后干燥藻样品的氯仿抽提物烷烃和烯烃组份进行了色谱-质谱分析,分析结果见图 1、图 2、表 1。目前对丛粒藻烃类的研究表明,种属相同的丛

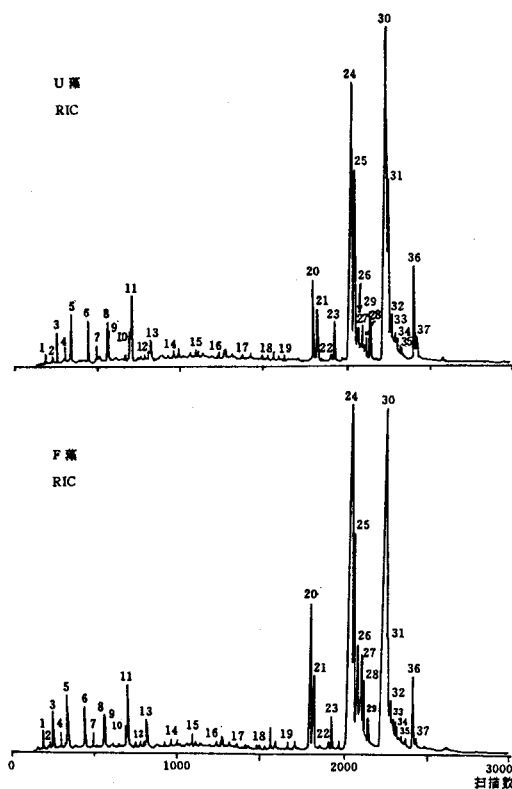


图 1 U、F 丛粒藻(25 天)氯仿抽提物的烷烃和烯烃

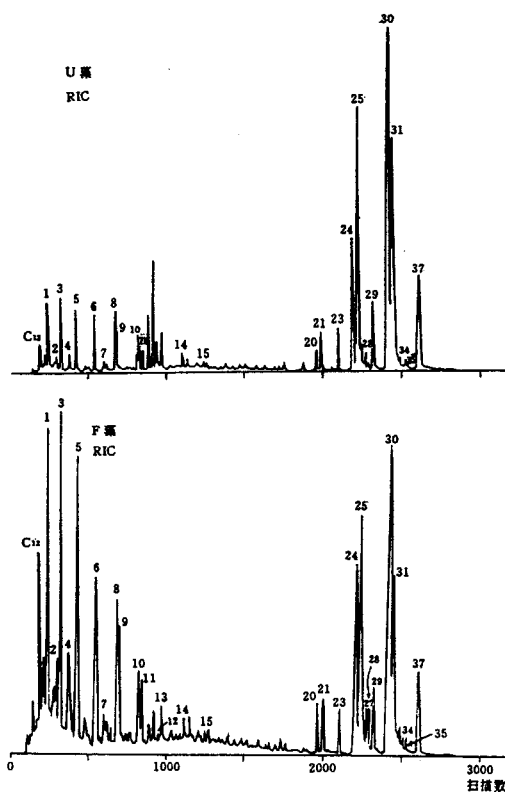
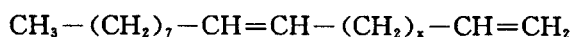


图 2 U、F 丛粒藻(80 天)氯仿抽提物的烷烃和烯烃

表 1 丛粒藻氯仿抽提物的烷烃和烯烃化合物

峰号	分子式	分子量	化 合 物	峰号	分子式	分子量	化 合 物
1	C ₁₃ H ₂₈	184	正十三烷	20	C ₂₇ H ₅₂	376	二十七碳二烯
2	C ₁₅ H ₃₂	212	2,6,10-三甲基十二烷	21	C ₂₇ H ₅₄	378	二十七碳烯
3	C ₁₄ H ₃₀	198	正十四烷	22	C ₂₈ H ₅₄	390	二十八碳二烯
4	C ₁₆ H ₃₄	226	2,6,10-三甲基十三烷	23	C ₂₈ H ₅₆	392	二十八碳烯
5	C ₁₅ H ₃₂	212	正十五烷	24	C ₂₉ H ₅₆	404	二十九碳二烯
6	C ₁₆ H ₃₄	226	正十六烷	25	C ₂₉ H ₅₈	406	二十九碳烯
7	C ₁₈ H ₃₈	254	2,6,10-三甲基十五烷	26	C ₂₉ H ₅₄	402	二十九碳三烯
8	C ₁₇ H ₃₆	240	正十七烷	27	C ₂₉ H ₅₄	402	二十九碳三烯
9	C ₁₉ H ₄₀	268	2,6,10,14-四甲基十五烷	28	C ₃₀ H ₅₈	418	三十碳二烯
10	C ₁₈ H ₃₈	254	正十八烷	29	C ₃₀ H ₆₀	420	三十碳烯
11	C ₂₀ H ₄₂	282	2,6,10,14-四甲基十六烷	30	C ₃₁ H ₆₀	432	三十一碳二烯
12	C ₂₁ H ₄₄	296	2,6,10,14-四甲基十七烷	31	C ₃₁ H ₆₂	434	三十一碳烯
13	C ₁₉ H ₄₀	268	正十九烷	32	C ₃₁ H ₅₈	430	三十一碳三烯
14	C ₂₀ H ₄₂	282	正二十烷	33	C ₃₁ H ₅₈	430	三十一碳三烯
15	C ₂₁ H ₄₄	296	正二十一烷	34	C ₃₂ H ₆₂	446	三十二碳二烯
16	C ₂₂ H ₄₆	310	正二十二烷	35	C ₃₂ H ₆₄	448	三十二碳烯
17	C ₂₃ H ₄₈	324	正二十三烷	36	C ₃₃ H ₆₄	460	三十三碳二烯
18	C ₂₄ H ₅₀	338	正二十四烷	37	C ₃₃ H ₆₆	462	三十三碳烯
19	C ₂₅ H ₅₂	352	正二十五烷				

粒藻可以产生不同的烃类,根据烃类的组成特征分为两类,一类主要生成丛粒藻烯,如澳大利亚达尔文水库湖等地的丛粒藻;另一类则生成少量正构烷烃、类异戊二烯烷烃、环烷烃和丰富的直链烯烃,如美国得克萨斯的丛粒藻。从图 1、图 2 看出,同一培养时间的 U 藻和 F 藻有相同的正构烷烃、直链烯烃和类异戊二烯烷烃组成,不含丛粒藻烯,它们都属于第二类丛粒藻。然而随生长时间增加,两种丛粒藻的直链烯烃和正构烷烃都发生了较大变化,生长 25 天的丛粒藻含有 C₂₉、C₃₁三烯烃, C₂₇和 C₂₉二烯烃的含量大于 C₂₇和 C₂₉烯烃,以 C₃₁二烯烃为主峰。生长 80 天的丛粒藻三烯烃几乎消失,虽然仍以 C₃₁二烯烃为主峰,但 C₃₁二烯烃的含量大大减少, C₂₇和 C₂₉二烯烃的含量已小于 C₂₇和 C₂₉烯烃。此外,生长 80 天的丛粒藻正构烷烃明显增加,尤其是 F 藻的 C₁₂~C₁₈正构烷烃大量增加。这说明 U、F 藻在生长过程中发生了加氢作用,由三烯—二烯—烯烃。Bailliez 等(1985)提出丛粒藻中的二烯烃通式为:



对于 C₂₇、C₂₉、C₃₁二烯, X=15、17、19^[2]。因此二烯烃还可能发生降解和加氢作用,由高碳数烯烃变为低碳数正构烷烃。所以丛粒藻随生长时间增加,烯烃含量减少,正构烷烃含量增加,使其烃类组成更接近石油烃类。

3.2 双环萜烷

从生长 25 天和 80 天的 U 藻和 F 藻中共检测出 19 种双环萜烷:即 C_{14} 、 C_{15} 、 C_{16} 、 C_{20} 双环萜烷和 C_{15} 、 C_{16} 、 C_{20} -8 β (H)-补身烷,这些双环萜烷在丛粒藻中的检出至今尚未见有报道。

表 2 U、F 丛粒藻(25 天)氯仿提取物烷烃中的双环萜烷

序号	化合物名称	分子式	分子量	质谱基峰
1	C_{14} 双环萜烷	$C_{14}H_{26}$	194	81
2	C_{15} 双环萜烷	$C_{15}H_{28}$	208	193
3	C_{15} 补身烷	$C_{15}H_{28}$	208	123
4	C_{15} 双环萜烷	$C_{15}H_{28}$	208	123
5	C_{15} 双环萜烷	$C_{15}H_{28}$	208	69
6	C_{16} 升补身烷	$C_{16}H_{30}$	222	123
7	C_{20} 双环萜烷	$C_{20}H_{38}$	278	68
8	C_{20} 升补身烷(半日花烷)	$C_{20}H_{38}$	278	123
9	C_{20} 双环萜烷	$C_{20}H_{38}$	278	81
10	C_{20} 双环萜烷	$C_{20}H_{38}$	278	82
11	C_{20} 双环萜烷	$C_{20}H_{38}$	278	82

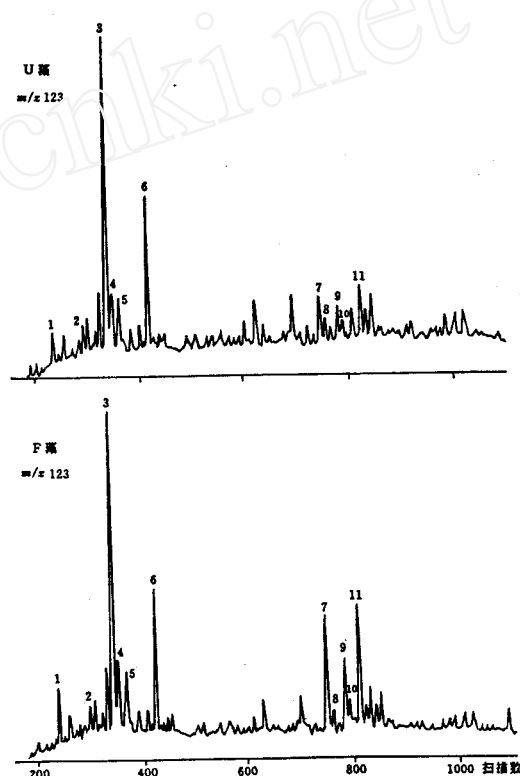
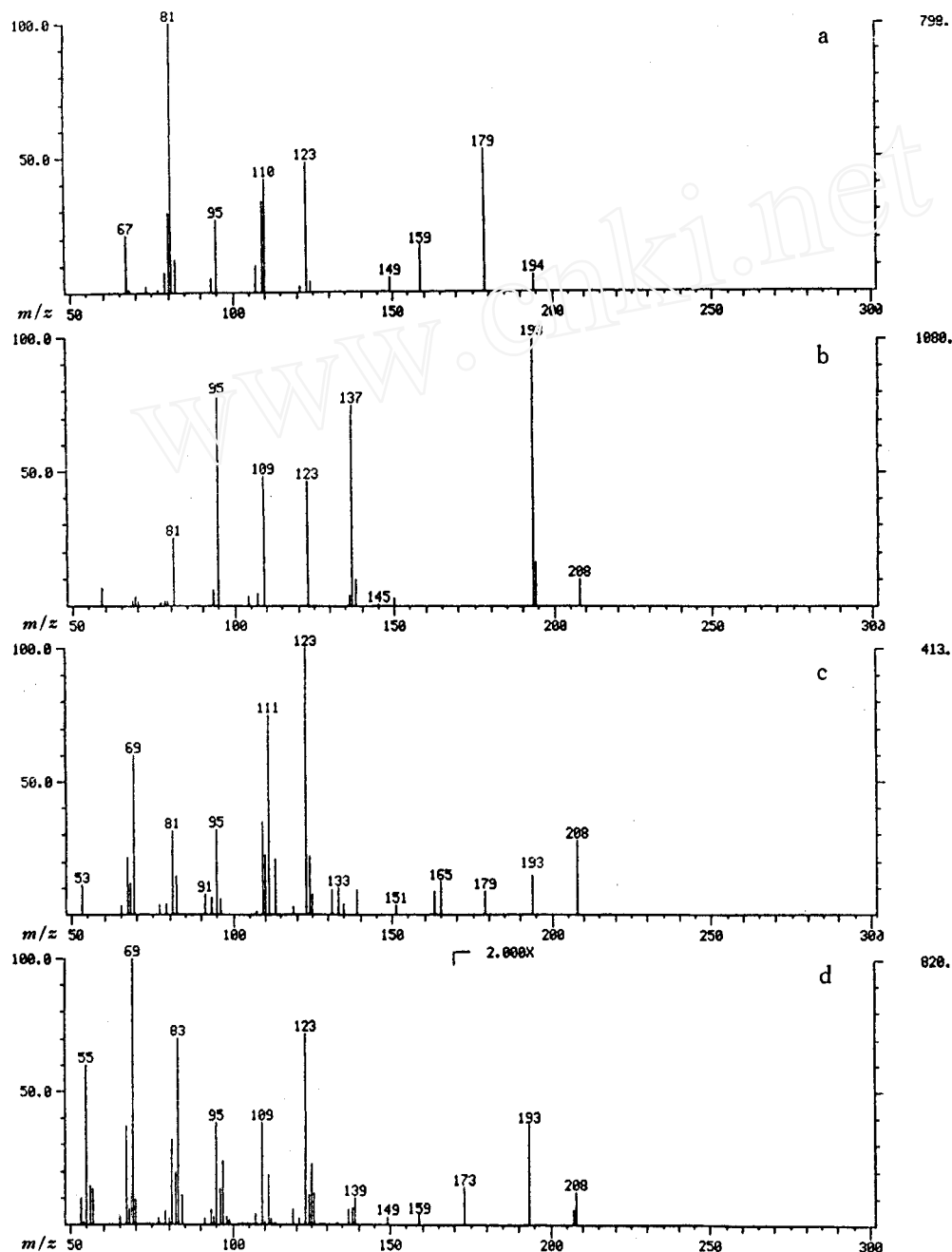


图 3 U、F 丛粒藻(25 天)氯仿抽取物的双环萜烷

生长 25 天 U 藻的 11 种双环萜烷与 F 藻完全相同,只是含量有所差别,F 藻的 C_{20} 双环萜烷含量比 U 藻高(图 3、表 2),图 3 中 1、2、4、5 号峰各为 1 个 C_{14} 和 3 个 C_{15} 双环萜烷,其质谱图特征见图 4^[3]。3、6、8 号峰为具有 8 β (H)-构型的 C_{15} 补身烷、 C_{16} 补身烷和 C_{20} 升补身烷(半日花烷)^{[4]、[5]},它们的质谱特征是基峰为 m/z 123(图 5)。7、9、10、11 号峰是 C_{20} 双环萜烷,其中 10 号峰和 11 号峰质谱特征相同,基峰为 m/z 82(图 6)。

生长 80 天的 U 藻和 F 藻也检测出 11 种双环萜烷(图 7、表 3),但生长 80 天的藻双环萜烷含量及构型都变化很大。生长 25 天的藻以 C_{15} 补身烷为主峰,生长 80 天的藻以 C_{20} 双环萜烷为主峰,而且 U 藻的 C_{20} 双环萜烷含量比 F 藻高。在生长 80 天的藻中只检测出 3 种与生长 25 天藻相同的双环萜烷,即 C_{14} 双环萜烷、 C_{15} 补身烷和 C_{16} 升补身烷,其余 8 种双环萜烷虽然分子量与生长 25 天的藻相同,但质谱图特征不同。生长 80 天的藻 3 种 C_{15} 双环萜烷(2、3、4 号峰)基峰都是 m/z 193(图 8),而 3 种 C_{20} 双环萜烷(7、8、9 号峰)虽然基峰为 m/z 123,但质谱图特征又与 8 β (H)- C_{20} 升补身烷不完全相同(图 9),它们可能是 C_{20} 升补身烷的某种异构体。还有两种 C_{20} 双环萜烷(10、11 号峰)基峰也是 m/z 82,但其它质谱特征仍与生长 25 天藻的两种 C_{20} 双环萜烷(10、11 号峰)不同(图 9)。

图 4 U、F 丛粒藻(25 天)的 C_{14} 、 C_{15} 双环萜烷质谱图

a. 1 号峰; b. 2 号峰; c. 4 号峰; d. 5 号峰

由此可见,随生长时间的增加,双环萜烷不仅含量增加,其构型也会发生转化。 C_{14} 、 C_{15} 双环萜烷和 C_{15} 补身烷、 C_{16} 升补身烷是生油岩中常见的双环萜烷,因此在含丛粒藻地层中,丛粒藻可能是这些双环萜烷的物源之一。 C_{20} 双环萜烷在地质体中较为罕见,王铁冠

(1990)曾在某卢龙藻煤中发现了 $8\beta(\text{H})\text{-C}_{20}$ 升补身烷(半日花烷), 并认为长侧链 $8\beta(\text{H})\text{-}$ 补身烷系列可能具有多重前身物, 如藻类和细菌的生源输入, 或者是长侧链三环萜烷、8, 14-断萜烷和萜烷系列的降解、开环衍生物等^[6]。丛粒藻中未检测出 8, 14-断萜烷, 长侧链三环萜烷和萜烷含量也极低, 而且 C_{20} 双环萜烷随生长时间增加含量增加, 构型发生变化, 在生长 80 天的丛粒藻中含有如此丰富的 5 种 C_{20} 双环萜烷实属罕见, 说明丛粒藻中的 $8\beta(\text{H})\text{-C}_{20}$ 升补身烷和其它 C_{20} 双环萜烷主要是丛粒藻自身生长过程的产物。丛粒藻也可能是某些地质体中 C_{20} 双环萜烷的一种生源。

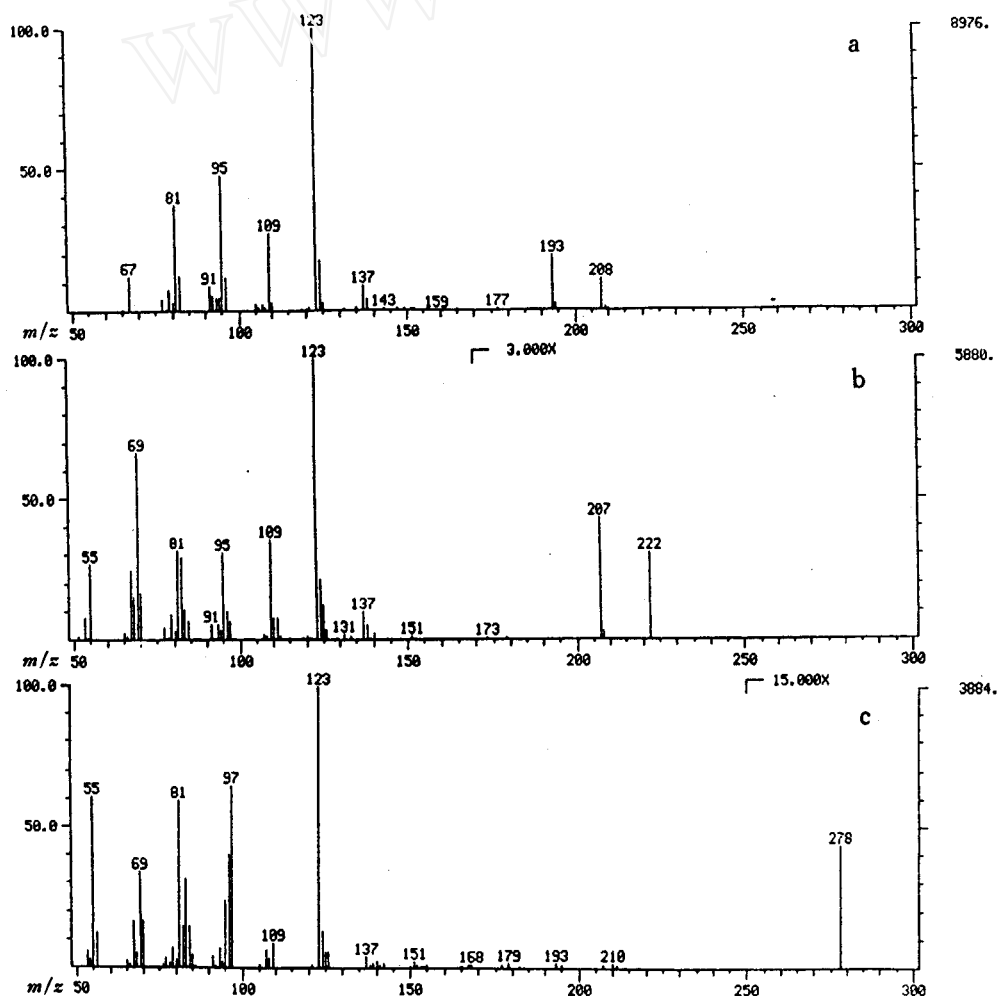


图5 U、F丛粒藻(25天)的 $8\beta(\text{H})\text{-}$ 补身烷系列质谱图

a. C_{15} 补身烷(3号峰); b. C_{16} 升补身烷(6号峰); c. C_{20} 升补身烷(半日花烷, 8号峰)

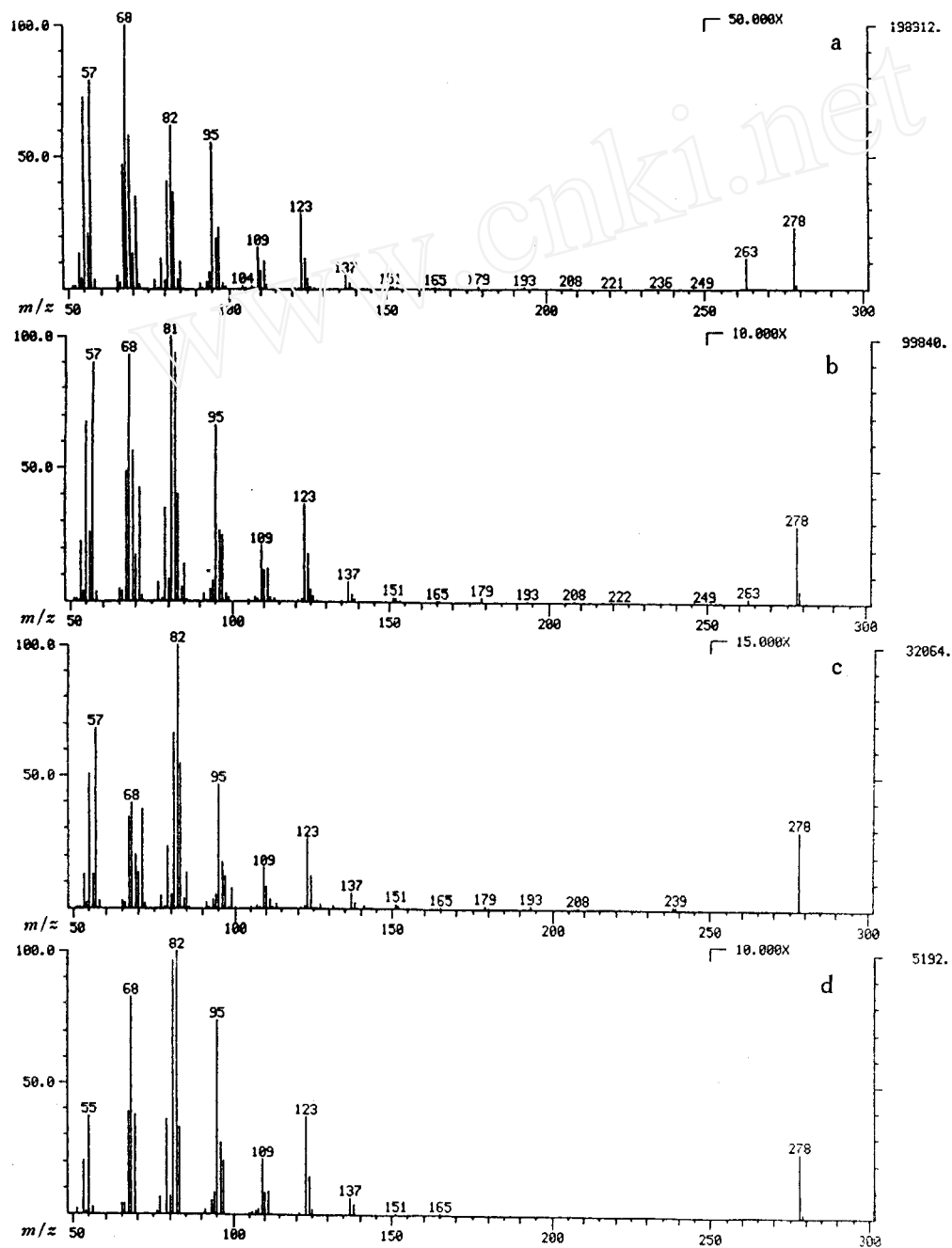


图 6 U、F 丛粒藻(25 天)的 C_{20} 双环萜烷质谱图

a. 7 号峰; b. 9 号峰; c. 10 号峰; d. 11 号峰

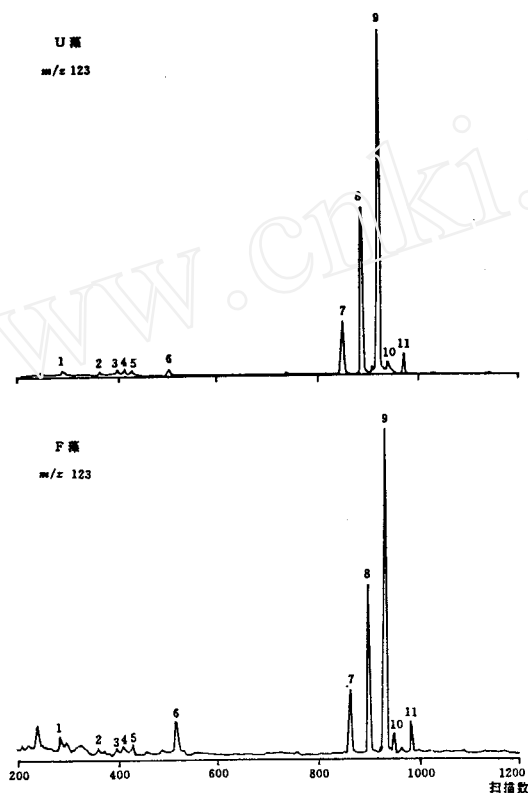


图 7 U、F 丛粒藻(80 天)氯仿抽提物的双环萜烷

表 3 U、F 丛粒藻(80 天)氯仿抽提物烷烃中的双环萜烷

序号	化合物名称	分子式	分子量	质谱基峰
1	C ₁₄ 双环萜烷	C ₁₄ H ₂₆	194	81
2	C ₁₅ 双环萜烷	C ₁₅ H ₂₈	208	193
3	C ₁₅ 双环萜烷	C ₁₅ H ₂₈	208	193
4	C ₁₅ 双环萜烷	C ₁₅ H ₂₈	208	193
5	C ₁₅ 补身烷	C ₁₅ H ₂₈	208	123
6	C ₁₆ 升补身烷	C ₁₆ H ₃₀	222	123
7	C ₂₀ 双环萜烷	C ₂₀ H ₃₈	278	123
8	C ₂₀ 双环萜烷	C ₂₀ H ₃₈	278	123
9	C ₂₀ 双环萜烷	C ₂₀ H ₃₈	278	123
10	C ₂₀ 双环萜烷	C ₂₀ H ₃₈	278	82
11	C ₂₀ 双环萜烷	C ₂₀ H ₃₈	278	82

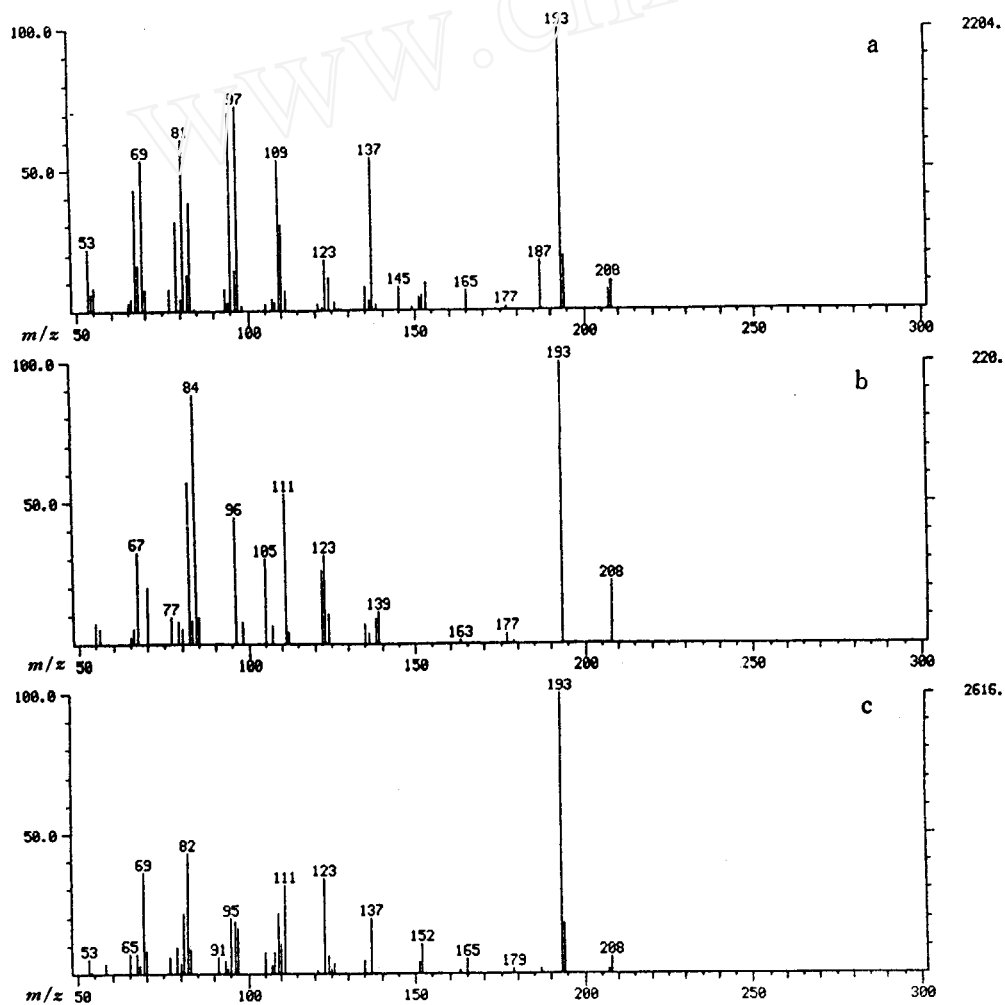


图 8 U、F 丛粒藻(80 天)的 C_{15} 双环萜烷质谱图

a. 2 号峰; b. 3 号峰; c. 4 号峰

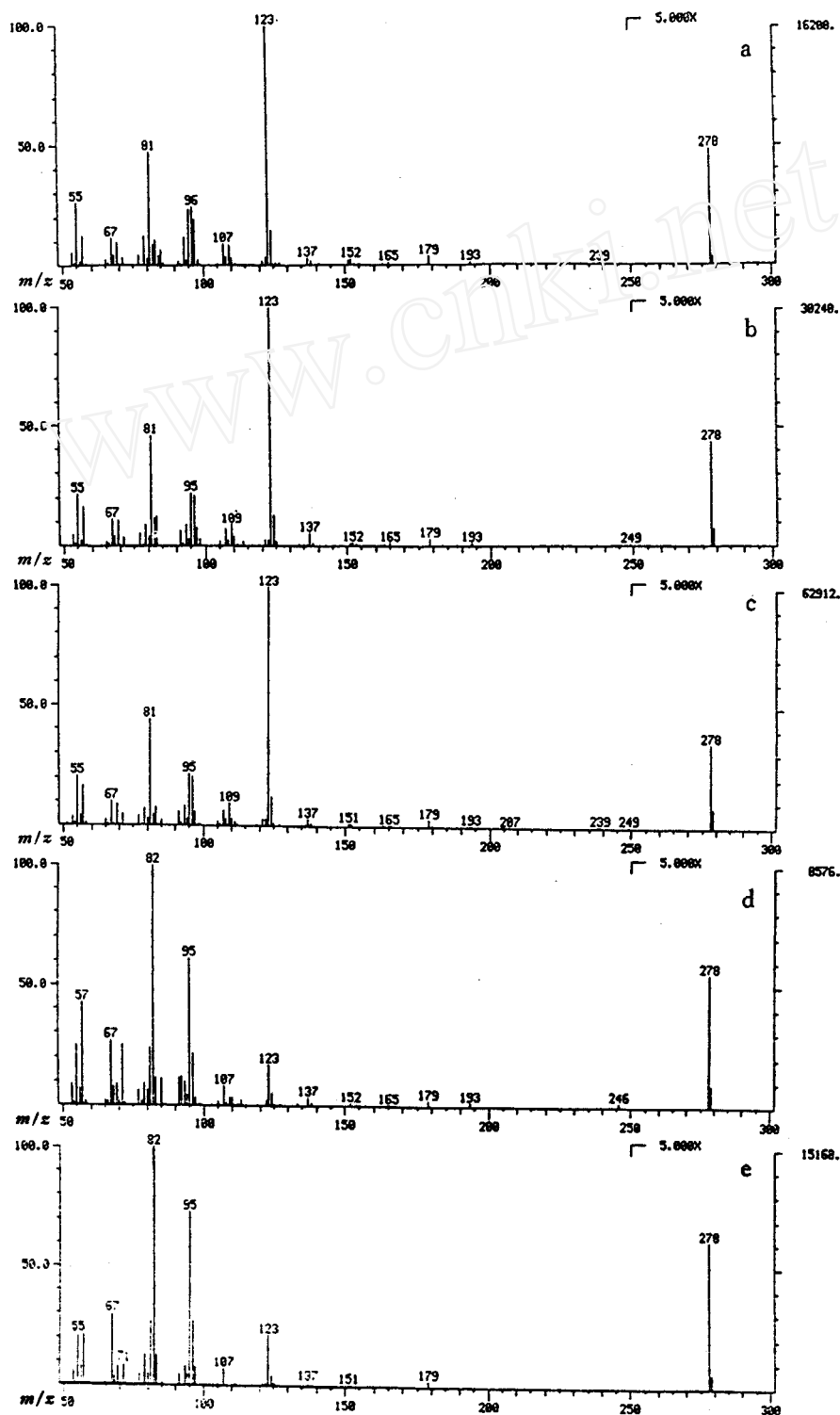


图9 U、F丛粒藻(80天)的 C_{20} 双环萜烷质谱图
a. 7号峰; b. 8号峰; c. 9号峰; d. 10号峰; e. 11号峰

4 结论

- 4.1 对生长 25 天和 80 天的两种丛粒藻正构烷烃和直链烯烃的研究表明,随生长时间增加,烯烃含量减少,直链烯烃由三烯烃向二烯烃、烯烃、饱和烃转化,而正构烷烃则含量增加,使丛粒藻的直链烃类组成更接近石油烃类。
- 4.2 从不同生长时间的两种丛粒藻中首次检测出 1 种 C_{14} 、7 种 C_{15} 、1 种 C_{16} 、10 种 C_{20} 双环萜烷,其中 3 种为长侧链 $8\beta(H)$ -补身烷。
- 4.3 在丛粒藻的生长过程中,不仅发生了直链烯烃和正构烷烃的成熟转化,同时发生了双环萜烷的含量和构型的变化。随生长时间增加, C_{20} 双环萜烷含量增加,大部分 C_{15} 和 C_{20} 双环萜烷构型也发生变化。说明这些双环萜烷是丛粒藻自身生长过程的产物,丛粒藻可能是某些地质体中双环萜烷的生源之一。

参 考 文 献

- 1 宋一涛. 丛粒藻烃类的研究. 石油与天然气地质, 1991, 12(1): 22—23
- 2 Bailliez C *et al.* Appl Microbiol Biotechnol, 1985, 23: 99—105
- 3 R P 菲尔普. 化石燃料生物标志物, 北京: 科学出版社, 1987, 100—104
- 4 Alexander R *et al.* Advances in Organic Geochemistry, 1983, 63—70
- 5 Dimmler A *et al.* Org Geochem, 1984, 7: 231—238
- 6 王铁冠等. 生物标志物地球化学研究, 中国地质大学出版社, 1990, 33—34

GC/MS Study on N-Alkanes, Alkenes and Bicyclic Terpanes of *Botryococcus braunii* with Different Growing Periods

Song Yitao Li Shuqing

(Institute of Geoscience of Shengli Petroleum Administration, Dongying 257015, Shangdong, China)

Received 1994—07—20

Abstract

Having studied the chloroform extracts of *Botryococcus braunii* which produced in America and France with different growing periods, the authors find two kinds of *Botryococcus braunii*, which had the same growing periods, had same N-alkanes, alkenes and

bicyclic terpanes, and for the first time have determined C_{14} , C_{15} , C_{16} bicyclic terpene. This shows *Botryococcus braunii* is one of the original matter source of some bicyclic terpanes in the geologic body. In the growing process of *Botryococcus braunii*, with the increase of growing time the alkenes were gradually changed into the alkanes, the content of alkenes was decreased, the content of N-alkanes with low carbon numbers was increased, and the structures of bicyclic terpanes were changed too. This kind of self-mature and change of *Botryococcus braunii* makes its hydrocarbon component more near to that of petroleum.

Key Words: *Botryococcus braunii*, growing period, N-alkane, alkene, bicyclic terpene, GC/MS