

四环三萜烷的一个新系列生物标志物 ——羊毛甾烷 (C_{30} — C_{32})*

陈军红 傅家谟 盛国英

(中国科学院地球化学研究所广州分部, 广州 510640)

R. P. Philp

(美国俄克拉何马大学地质与地球物理系)

马 万 怡

(河南省油田勘探开发研究院, 南阳 467021)

摘 要

一个新系列四环三萜烷 C_{30} — C_{32} 羊毛甾烷, 于中国中部泌阳凹陷的第三系地层中检出. 这些化合物通过 GC, GC—MS 以及与合成标样共标共注, 确定为 $8\beta(H)$, $9\alpha(H)$ -羊毛甾烷 (C_{30}), 24-甲基羊毛甾烷 (C_{31}) 和 24-乙基羊毛甾烷 (C_{32}). 本文讨论了这些生物标志物的可能形成机制以及地质命运.

关键词: 生物标志物, 羊毛甾烷

在生物体中, 角鲨烯 (Squalene, C_{30} , I) 通过氧化和环化作用转化为羊毛甾醇 (Lanosterol, C_{30} ; II). 后者又通过在 C-4 和 C-14 位上的脱甲基作用, 以及在 C-24 位的加氢还原或烷基化作用, 形成甾醇 (Sterols, C_{27} — C_{29} ; III; 参见图 6). 羊毛甾醇, 即一种 C_{30} 四环三萜醇——是生物体中甾醇形成过程的中间产物^[1,2]. 24-甲基羊毛甾醇也检出于生物体中^[3]. Chaffee 等人^[3]总结了以羊毛甾烷为基本骨架的三萜类化合物在生物体中的分布. 尽管许多甾烷和五环三萜烷广泛分布于地质体中, 而来源于羊毛甾醇的羊毛甾烷 (IV) 并未确证存在于地质样品中.

本文报道了 C_{30} — C_{32} 羊毛甾烷的检出与确认, 并初步讨论了这些新生物标志物的分布及地质命运. 羊毛甾烷 (C_{30}) 的鉴定是通过 GC—MS 以及合成标样共注完成的, C_{31} 和 C_{32} 羊毛甾烷是通过质谱资料和色谱相对保留时间确定的.

一、地 质 背 景

泌阳凹陷位于我国河南省南部地区, 是南阳盆地中一个富含石油的凹陷, 南阳盆地是在第

本文 1989 年 12 月 12 日收到, 1990 年 1 月 30 日收到修改稿.

* 国家自然科学基金资助项目, 中国科学院有机地球化学开放实验室课题.

三纪发展起来的断陷山间盆地^[4]。虽然泌阳凹陷仅有面积约 1000 km², 但由于凹陷中沉积有巨厚的生油岩并具备良好的生油与储集条件, 它已成为我国重要油气勘探开发区之一, 并以“小而肥”之特征而闻名。凹陷中的主要生油岩是核桃园三段 (Eh_3) 的泥质岩。核桃园二段 (Eh_2) 沉积于比核三段具盐度较高的环境中, 且 Eh_2 的成熟度低于 Eh_3 。在凹陷南部沉积中心有一套白云质地层 (Eh_1), 两个井心样品 (Y_1 井) 取自此套地层。另外一些可能的生油岩样品 ($B118$ 井) 和原油样品, 以及两个油砂样品 (BQ_2 和 BQ_4) 也用于此项研究。

二、实验条件

Y_{2-1} 样品的饱和烃生物标志物的分布首先是在中国科学院地球化学研究所 Finnigan-MAT4515 型 C-GC-MS 仪上全扫描方式获得的。随后, 在美国俄克拉 Norman 大学地质与地球物理系的 Finnigan-MAT TSQ70 GC-MS-MS 仪上进一步以 MID 和全扫描以及 MS-MS 鉴定。与 TSQ 70 系统配用的色谱仪为 Varian 3400。色谱柱为毛细管 BD-5, 30m×0.32 mm, 程序升温 80—290℃, 4℃/min, 终温恒温 20 min。质谱离子源电压为 70 eV, 温度为 200℃。MS-MS 分析过程中, 氦为碰撞气体, 碰撞气压约为 133.322 Pa, 碰撞能量为 10 eV。

三、结果与讨论

在常规 GC/MS 全扫描分析中, 在 Y_{2-1} (1992m, Y_2 井) 的饱和烃组份中发现一组未知化合物 (见图 2 中 A, B, C 峰), 其碳数范围为 C_{30} — C_{32} , 具基峰离子 m/z 259。众所周知 m/z 259 基峰离子是用于鉴别 C_{27} — C_{29} 重排甾烷 (Diasteranes) 的特征离子。新化合物在

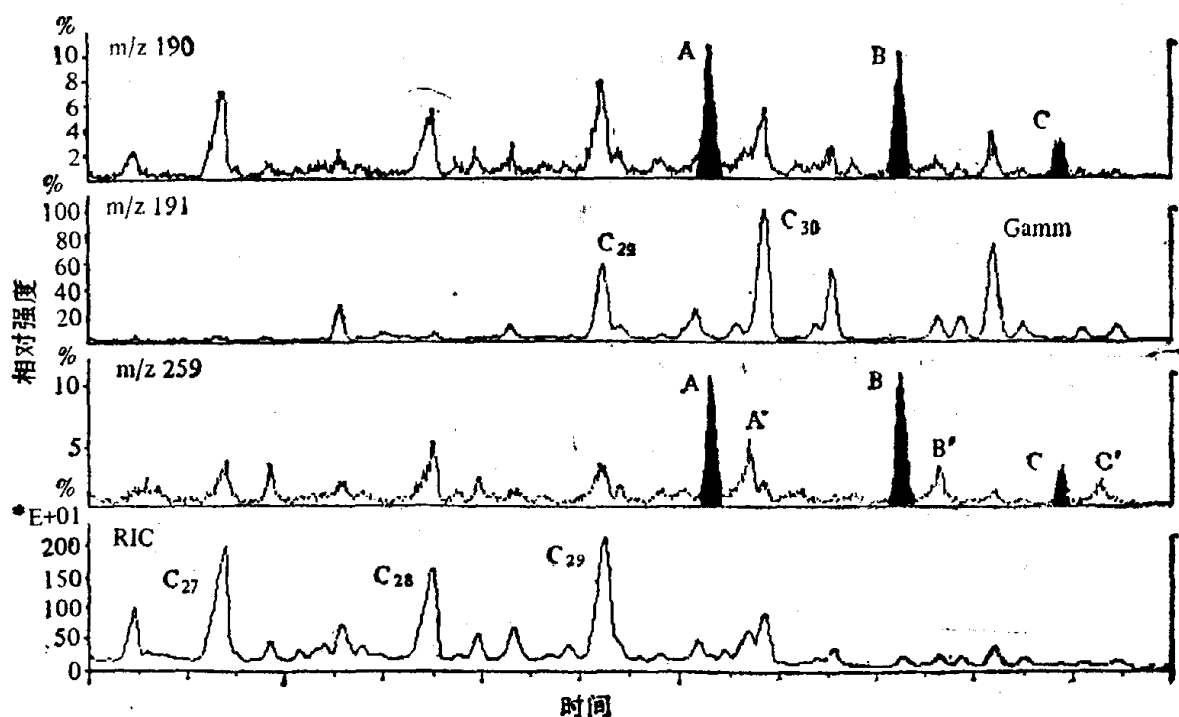


图1 Y_{2-1} 支链环烷烃的 GC/MS 全扫描重建离子图

(m/z 190 和 m/z 259 中: A, B 和 C 分别为 C_{30} , C_{31} 和 C_{32} 羊毛甾烷; m/z 191 中: C_{28} , C_{30} 和 Gamm 分别为 C_{28} , C_{30} 甾烷和伽玛甾烷; RIC 中: C_{27} , C_{28} 和 C_{29} 分别代表 C_{27} — C_{29} 规则甾烷; A', B', C' 为另一组未知化合物)

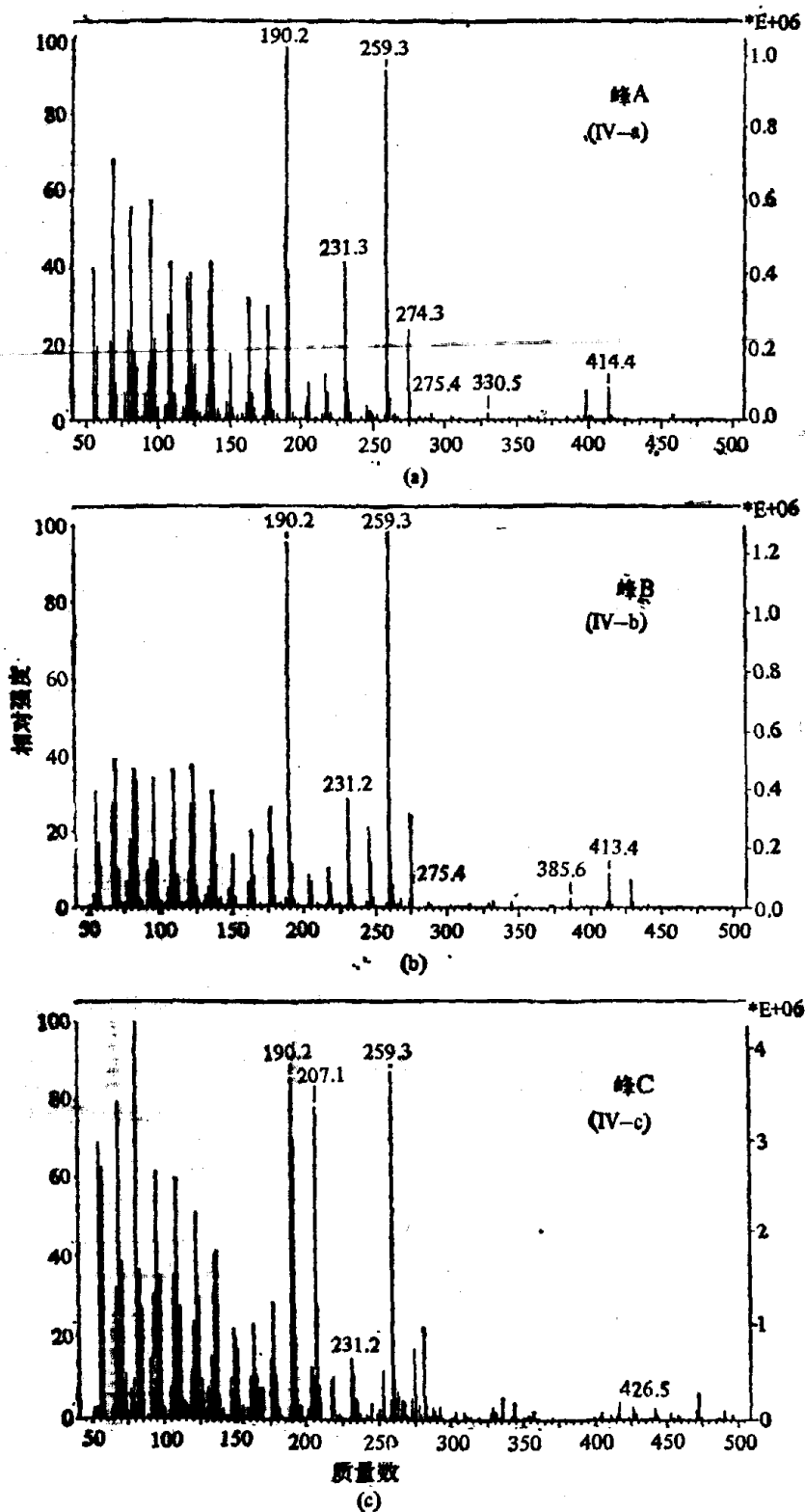
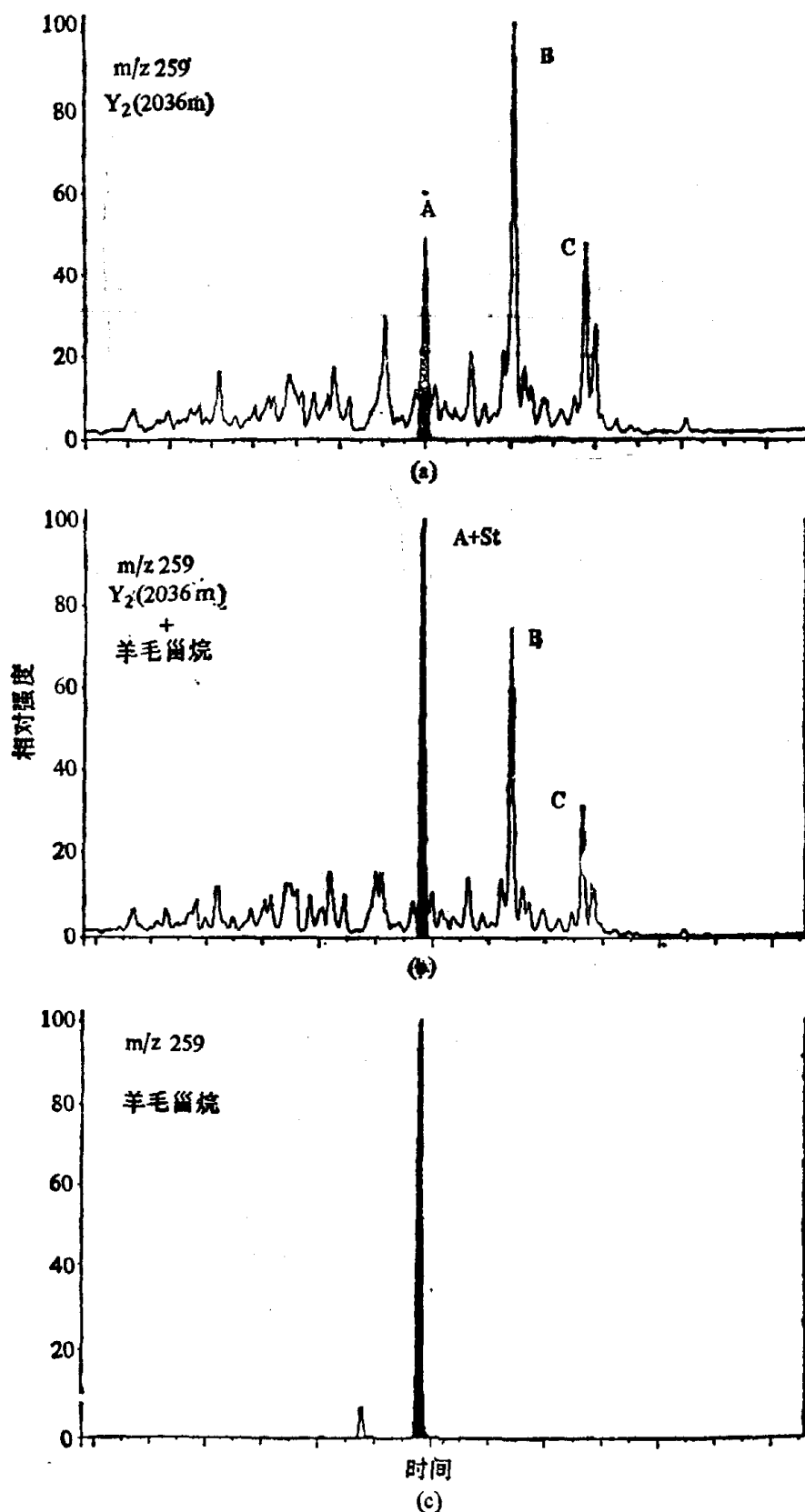


图2 相应于图1中峰A、B和C的电子电离(EI)质谱图
(分子结构见图5)

碳数范围及色谱相对保留时间方面均不同于重排甾烷(图1), 这些化合物的质谱图特点是具有一强离子碎片 m/z 190 (图1, 2), 而 m/z 190 离子在重排甾烷中含量极低。峰A化合物的质谱图(图2(a))与文献合成标样质谱图^[9]对比结果初步鉴定为羊毛甾烷(C_{30})。

在 Y_2 样品(2036 m, Y2 井)中也检测到了同一系列化合物(图3(a))。为证实初步的

图 3 羊毛甾烷的质量色谱图 (m/z 259)((a) 样品 Y_2 ; (b) Y_2 与羊毛甾烷标样共注; (c) $8\beta(H)$, $9\alpha(H)$ 羊毛甾烷标样)

鉴定, 采用合成标样 $8\beta(H)$ 和 $9\alpha(H)$ -羊毛甾烷(纯度 95% CHIRON) 与样品共注. 共注结果证明化合物 A 实际为 $8\beta(H)$ 和 $9\alpha(H)$ -羊毛甾烷 (C_{30} , IV-a; 图 3). 在没有标样可用于

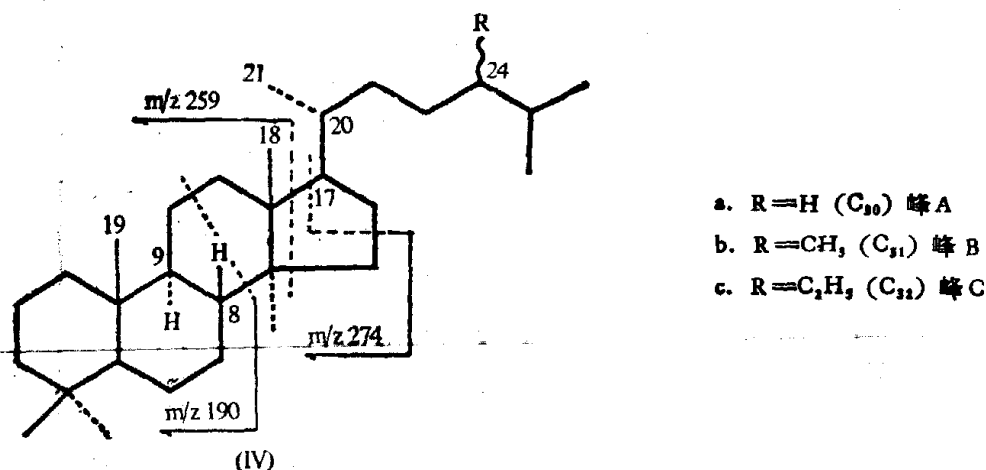


图 4 羊毛甾烷结构式及其质谱中几个主要离子形成方式

化合物 B 及 C 鉴定的情况下,对比化合物 A, B 和 C 的质谱图以及羊毛甾烷的离子碎片形成方式(图 4)。化合物 B 和 C 分别被鉴定为 24-甲基羊毛甾烷 (C_{31} , IV-b) 和 24-乙基羊毛甾烷 (C_{32} , IV-c)。

在 GC-MS 分析中,我们在 $m/z 259$ 质量色谱图中观察到另 3 个未知化合物,即在 A, B 和 C 化合物峰的后面各有一个小峰,分别标注为 A', B' 和 C' (图 1)。由于含量低并受到其它化合物,特别是五环三萜烷的影响,在常规 GC-MS 分析中没有得到可供结构鉴定的质谱图。但在 GC-MS-MS 母离子扫描 (Parent mode) 分析中,证实这 3 个未知化合物的分子量分别为 414, 428 和 442,分别与 C_{30} , C_{31} 和 C_{32} 羊毛甾烷的分子量相同(图 5)。这说明化合物 A', B', C' 与 C_{30} — C_{32} 羊毛甾烷一样,也是四环化合物。关于这 3 个化合物的确切结构鉴定

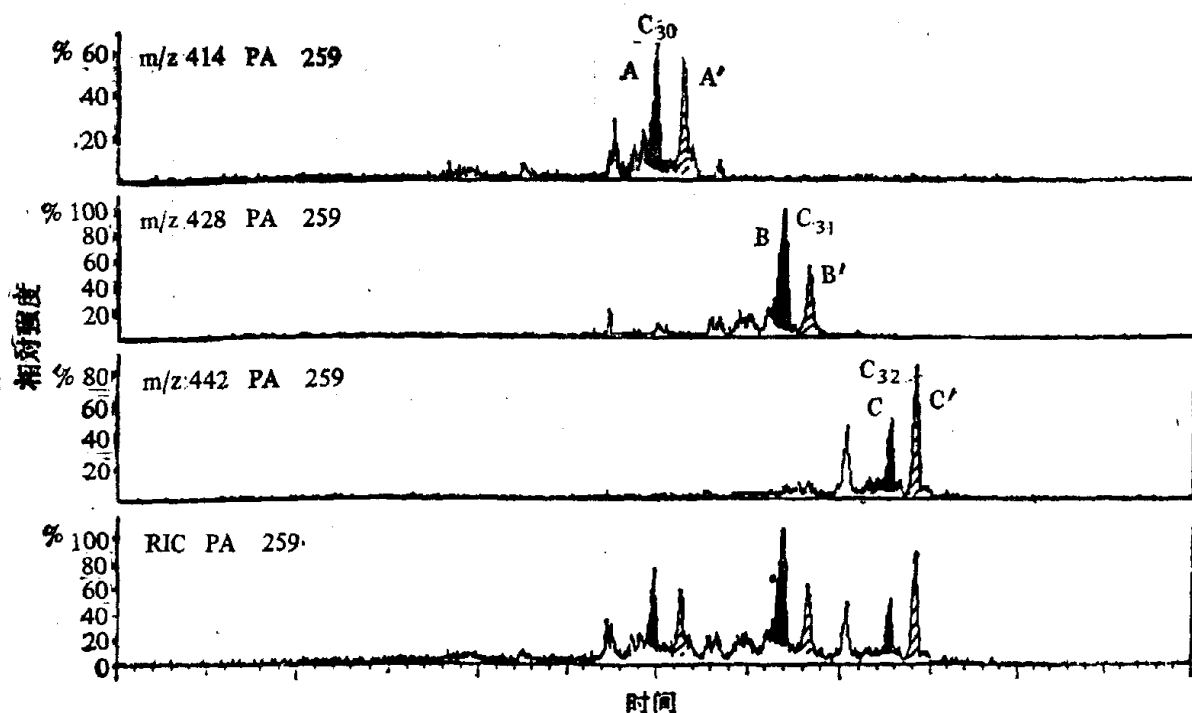


图 5 Y₁ 样品支链环烷烃的 GC-MS-MS 分析,由母离子 $m/z 414$, 428 和 442 产生的 $m/z 259$ 质量色谱图

尚待进一步研究。

有文献报道,可做为 24-甲基羊毛甾烷 (C_{31}) 生物前身物的 24-甲基羊毛甾醇也存在于生物体中^[1]。尽管至今还没有发现 24-乙基羊毛甾醇 (C_{32}) 存在于生物体中的报道,但根据 24-甲基羊毛甾醇及 24-乙基羊毛甾醇的形成机理^[1], 24-乙基羊毛甾醇在生物体中的存在也是可能的。和 C_{27} — C_{29} 甾烷的形成一样,羊毛甾烷 (C_{30} , IV-a) 可能是羊毛甾醇 (C_{30} , II) 在成岩作用中通过还原作用而形成的(图 6)。 C_{31} — C_{32} 羊毛甾烷可能是以类似的途径从 C_{31} — C_{32} 羊毛甾醇演化而来,但这两个化合物的确切成因还值得进一步研究证实。

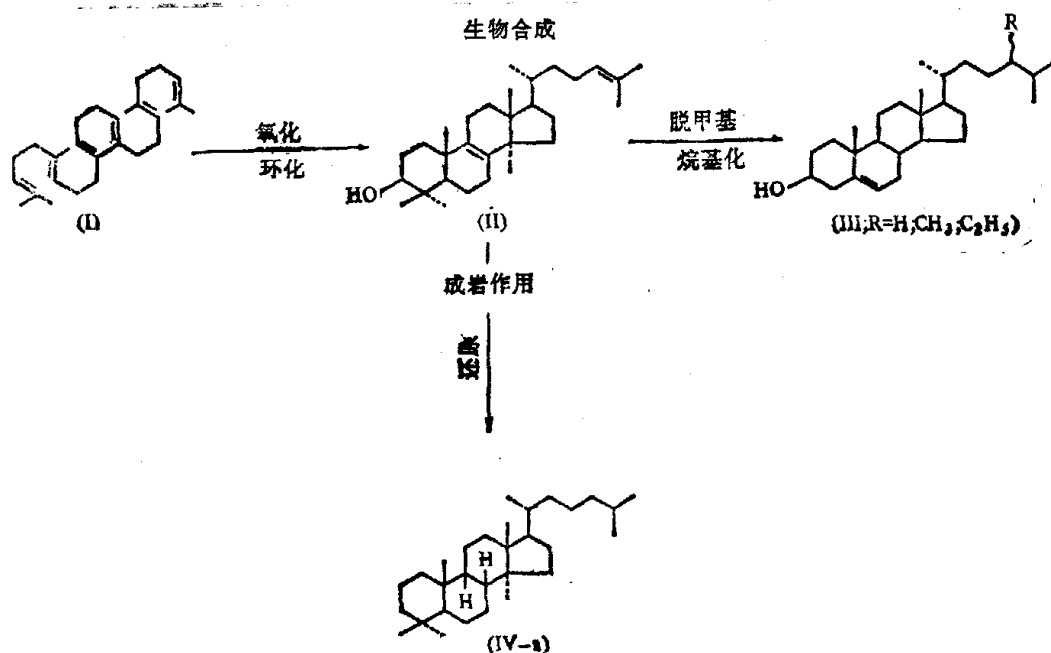


图 6 羊毛甾烷形成的可能途径

一般认为,羊毛甾醇主要存在于营非光合作用的生物体中。Chaffee 等^[3]曾报道羊毛甾醇存在于一些海相及淡水海绵,以及其他非光合作用的有机体中。另外也有人从高等植物中分离出了由环化羊毛甾醇 (Cycloartenol) 而非直接从角鲨烯转化而来的羊毛甾烷^[1,2]。这说明羊毛甾醇有较广泛的生物来源,尽管在高等植物中它的含量不高。

通过 GC-MS 以及 MID 扫描分析,在原油及非白云质地层样品中没有检测到羊毛甾烷。但在两个生物降解油砂, BQ_2 (196m) 和 BQ_{14} (502m) 中检测到了。图 7 为 BQ_{14} 与 Y_2 样品的 m/z 190 质量色谱对比图。对于盆地中重油(包括 BQ_2 , BQ_{14}) 的来源是泌阳地区石油勘探开发中较为关心的问题之一。现在的问题是为什么羊毛甾烷检测于低成熟度的白云质地层 (Y_{2-1} , Y_2) 以及生物降解油砂 (BQ_2 , BQ_{14}),而没有在该处成熟生油岩以及原油样品中检测到? (1) 一种可能的解释是,羊毛甾烷实际上存在于所有的样品中,只是由于某些样品中含量很低而未被检测出。而在生物降解样品中,羊毛甾烷含量增高是由于其它化合物被微生物优先降解所致。如果上述解释成立,则可说明羊毛甾烷比其它化合物(如甾烷和藿烷等)更能抵抗细菌进攻;(2) 另一种解释是,可能存在一种至今尚未发现的含有羊毛甾烷并具有与 Y_2 , Y_{2-1} 类似盐度环境的,但较之成熟的生油岩,含有羊毛甾烷的原油就可能来源于此生油岩,并在生物降解过程中羊毛甾烷含量有所增加;(3) 第三种可能性是,这些降解原油实际上原先是所谓的“未成熟”原油,它们来源于“未成熟”的白云质地层,而在运移和聚集以及生物降

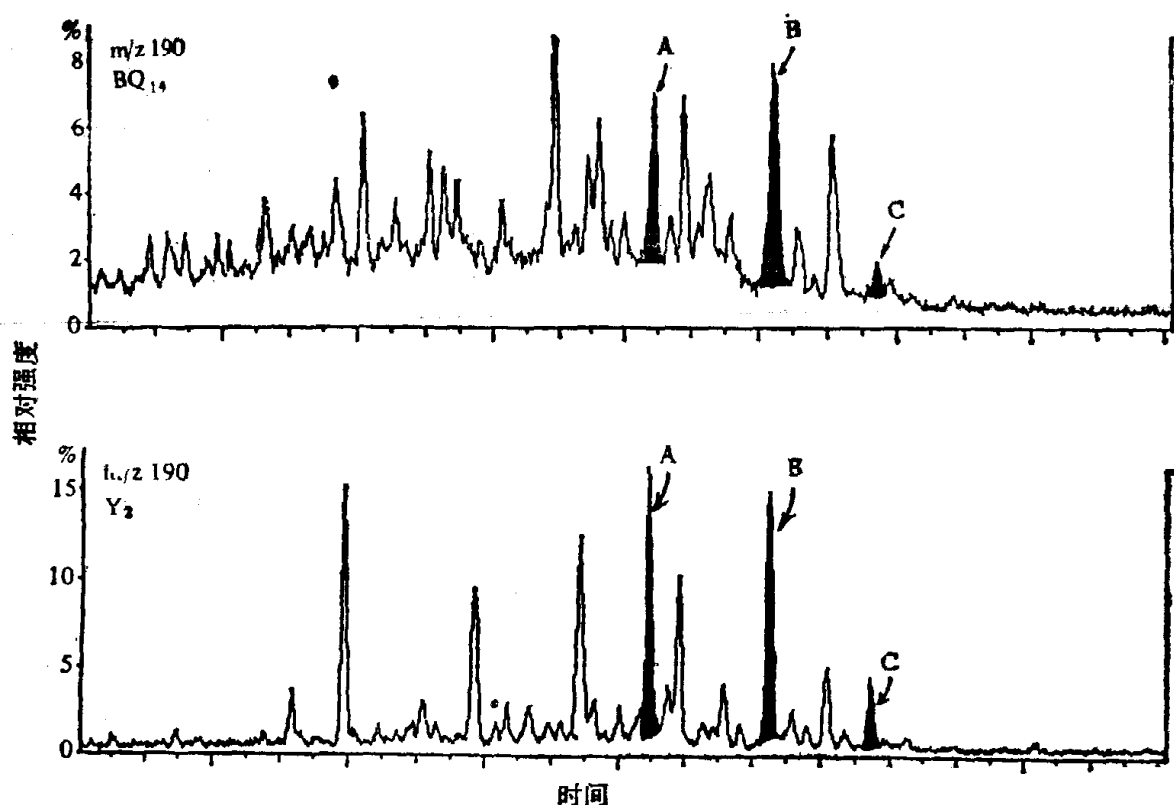


图 7 BQ₁₄ 和 Y₂m/z 190 质量色谱图

解过程中羊毛甾烷仍保持了较高的含量。

四、结 论

1. 一个新的四环三萜烷系列——C₃₀—C₃₂ 羊毛甾烷首次检出于地质样品中。这 3 个新化合物分别为 8 β (H), 9 α (H)-羊毛甾烷 (C₃₀) 和 24-甲基羊毛甾烷以及 24-乙基羊毛甾烷;
2. 地质样品中的羊毛甾烷 (C₃₀—C₃₂) 可能是生物体中羊毛甾醇的成岩作用产物。具羊毛甾烷骨架的三萜类分布于真菌、动物、海绵以及植物中,但不存在于细菌和蓝绿藻中;
3. 羊毛甾烷的分布可能与沉积环境的盐度有关,但这一问题还需进一步证实。因为羊毛甾烷的相对含量可能因其它因素,如生物降解作用而增加;
4. 对于另一系列四环化合物的结构有待进一步研究。

本工作得到刘智春、向同寿的帮助,谨此致谢。本研究获中国科学院重大油气课题项目资助。

参 考 文 献

- [1] Weete, J. D., *Lipid Biochemistry of Fungi and other Organisms*, Plenum Press, New York, 1980.
- [2] Kerr, R. G. et al., *Tetrahedron*, 45(1989), 7: 1893—1904.
- [3] Chaffee, A. L. et al., in *Biological Markers in the Sedimentary Record* (Ed. Johns, R. B.), Elsevier, Amsterdam, 1986, 311—346.
- [4] 朱水安等,石油学报,2(1981),2: 22—28.
- [5] Philp, R. P., *Fossil Fuel Biomarkers: Application and Spectra*, Elsevier, Amsterdam, 1985, 294.