

丛粒藻烃类的研究

宋一涛

(胜利油田地质科学研究院, 山东东营)

丛粒藻的游离烃类以 C_{27} — C_{33} 烯烃为主, 还含有 C_{13} — C_{25} 正构烷烃、类异戊二烯烷烃(C_{15} 、 C_{16} 、 C_{18} — C_{21})及微量甾烷、萜烷。丛粒藻真空热解烃类为 C_{13} — C_{36} 正构烷烃、类异戊二烯烷烃(C_{15} 、 C_{16} 、 C_{18} — C_{21})及甾烷、萜烷。这些热解烃类的组成特征与胜利油田孤东地区上第三系含丛粒藻化石泥岩的烃类相似, 从而首次证实了这些泥岩中的烃类主要是丛粒藻产生的。

关键词 丛粒藻 游离烃类 真空热解法 热解烃类

作者简介 宋一涛 女 46岁 工程师 有机地球化学

丛粒藻(*Botryococcus*, 又译葡萄藻)广泛分布于内陆水域中(如淡水湖泊、水库等), 是世界性浮游藻类。我国云南抚仙湖有现代丛粒藻, 我国北部湾沿岸地区及胜利油田孤东地区第三系沉积物中有丛粒藻化石^{*}。据美国和澳大利亚科学家研究, 丛粒藻富含石油烃类。因此, 研究丛粒藻烃类组成, 对研究石油的生成有重要意义。我们采用色谱-质谱法分析了丛粒藻氯仿抽提物中的游离烃类, 又采用真空热解法和色谱-质谱法分析了丛粒藻的热解烃类, 然后与胜利油田孤东地区上第三系馆陶组含丛粒藻化石泥岩中的烃类相比较, 试图查明沉积物中丛粒藻所生烃类的特征。

一、实 验

1. 游离烃类的分离

样品为干燥的绿色丛粒藻(原产于美国淡水环境, 室内培养25天)。加入重蒸氯仿, 抽提8小时, 浓缩后除去氯仿不溶物; 再加入正己烷, 放置12小时后, 除去正己烷不溶物。采用硅胶-氧化铝层析柱将样品液分离出烷烃和烯烃、芳烃、非烃组分, 取烯烃和烷烃组分作色谱-质谱分析。

2. 真空热解和热解烃类的分离

将干燥的丛粒藻样品置于特硬质玻璃管内, 抽至真空度达10Pa后封管, 放进热解炉内恒温(300℃)加热60小时。取出后将热解产物分离出氯仿可溶物, 再将氯仿可溶物分离出正己烷不溶物、烷烃、芳烃及非烃组分(操作同游离烃类分离), 取烷烃组分作色谱-质谱分析。

3. 色谱-质谱分析

采用美国Finnigan MAT 4021C型色谱-质谱分析仪。色谱柱为涂DB-5的30 m×0.25 mm

本文1990年3月6日收到。

* 周光甲等, 1986, 胜利油田勘探开发研究报告集(石油地球化学专刊), P. 177—190。

(内径)熔融硅毛细管柱,柱温 130—330℃,以 4℃/min 速率程序升温至 330℃后保持恒温。质谱操作条件是 EI 源、离化能量 70 eV,发射电流 250 μ A,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)^[1,2]。

二、结果与讨论

1. 丛粒藻及其热解产物氯仿抽提物的组成

丛粒藻中氯仿抽提物十分丰富,高达 36.14% (占细胞干重),这在一般藻类中是少见的,但其组成以非烃为主(表 1)。丛粒藻氯仿抽提物中的烷烃、烯烃、芳烃为游离烃类,它们只

表 1 氯仿抽提物的含量和组成

氯仿抽提物名称	占细胞干重 (%)	组 分 (%)			
		烷烃+烯	芳 烃	非 烃	正己烷不溶物
丛粒藻氯仿抽提物	36.14	14.29	8.10	72.38	5.24
丛粒藻热解产物氯仿抽提物	47.00	(不含烯烃) 57.08	11.01	27.70	4.21

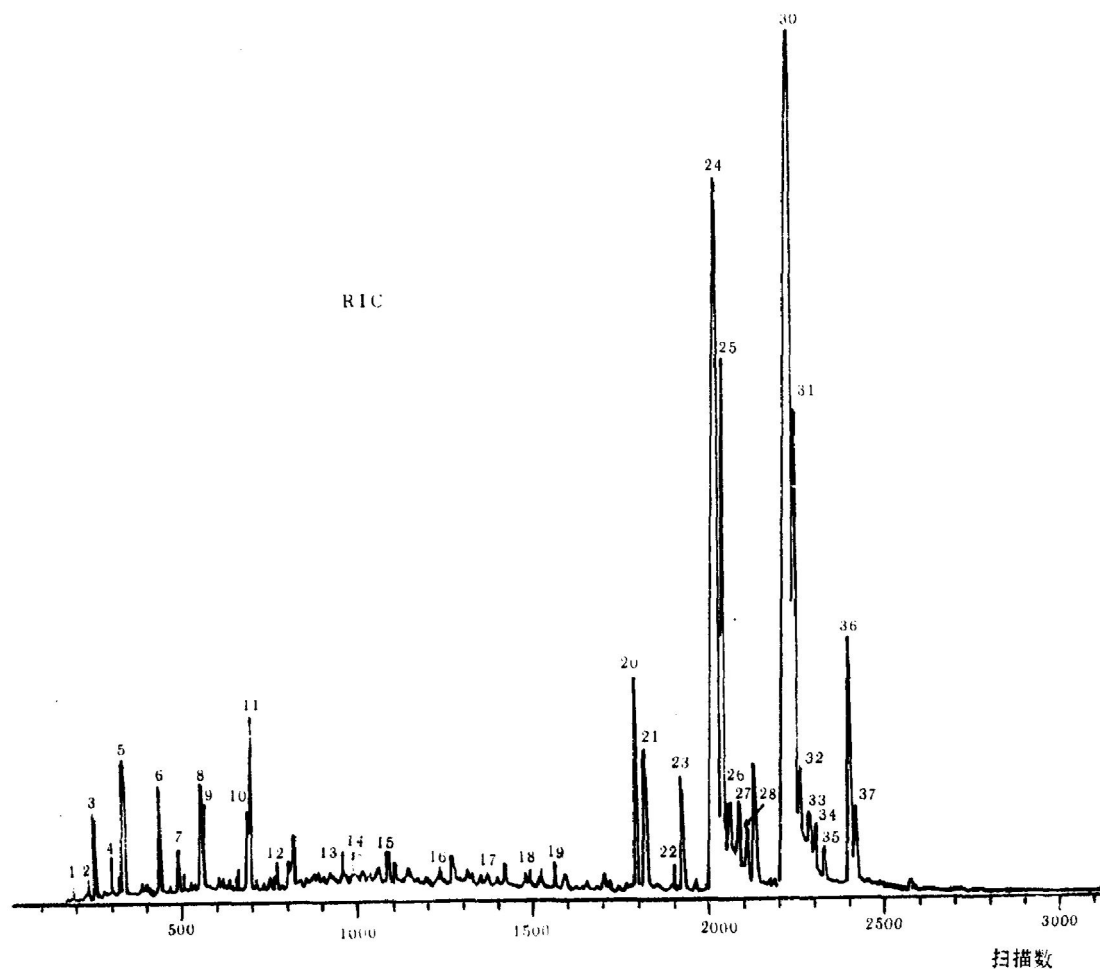


图 1 丛粒藻氯仿抽提物的正构烷烃、类异戊二烯烷烃和烯烃

占氯仿抽提物的 22.39%。丛粒藻经真空热解后氯仿抽提物增加,而且抽提物中烷烃百分含量也增加,非烃百分含量大大减少(表1)。这说明非烃中的类脂物可能经过热解而转化为烷烃。

2. 丛粒藻游离烯烃和烷烃的特征

丛粒藻游离烯烃和烷烃的色谱-质谱分析结果如图1、2、3、4和表2、3、4所示。从图1可看出,这些烃类以烯烃为主(约占90%),包括3个烯烃系列化合物: C_nH_{2n} ($n=27, 28, 29, 30, 31, 32, 33$), C_nH_{2n-2} ($n=27, 28, 29, 30, 31, 32, 33$), C_nH_{2n-4} ($n=29, 31$)。这3个系列以 C_nH_{2n-2} 二烯烃系列为主, C_{31} 二烯烃为主峰。此外还含有 C_{13} — C_{25} 正构烷烃和 C_{15} 、 C_{16} 、 C_{18} — C_{21} 类异戊二烯烷烃。

游离烷烃中甾烷、萜烷类生物标志物含量很低,采用多离子扫描技术才能检测出。共检测出正常甾烷12种、三环二萜烷8种、五环三萜烷11种。五环三萜烷包括藿烷系列和伽马蜡烷。甾烷中明显地以生物构型的 5α , 14α , 17α , 20R-胆甾烷(C_{27} 甾烷)和24-乙基- 5α , 14α , 17α , 20R-胆甾烷(C_{29} 甾烷)为主,其他甾烷含量较低,而上述两种甾烷中又以24-乙基- 5α , 14α , 17α , 20R-胆甾烷略占优势。

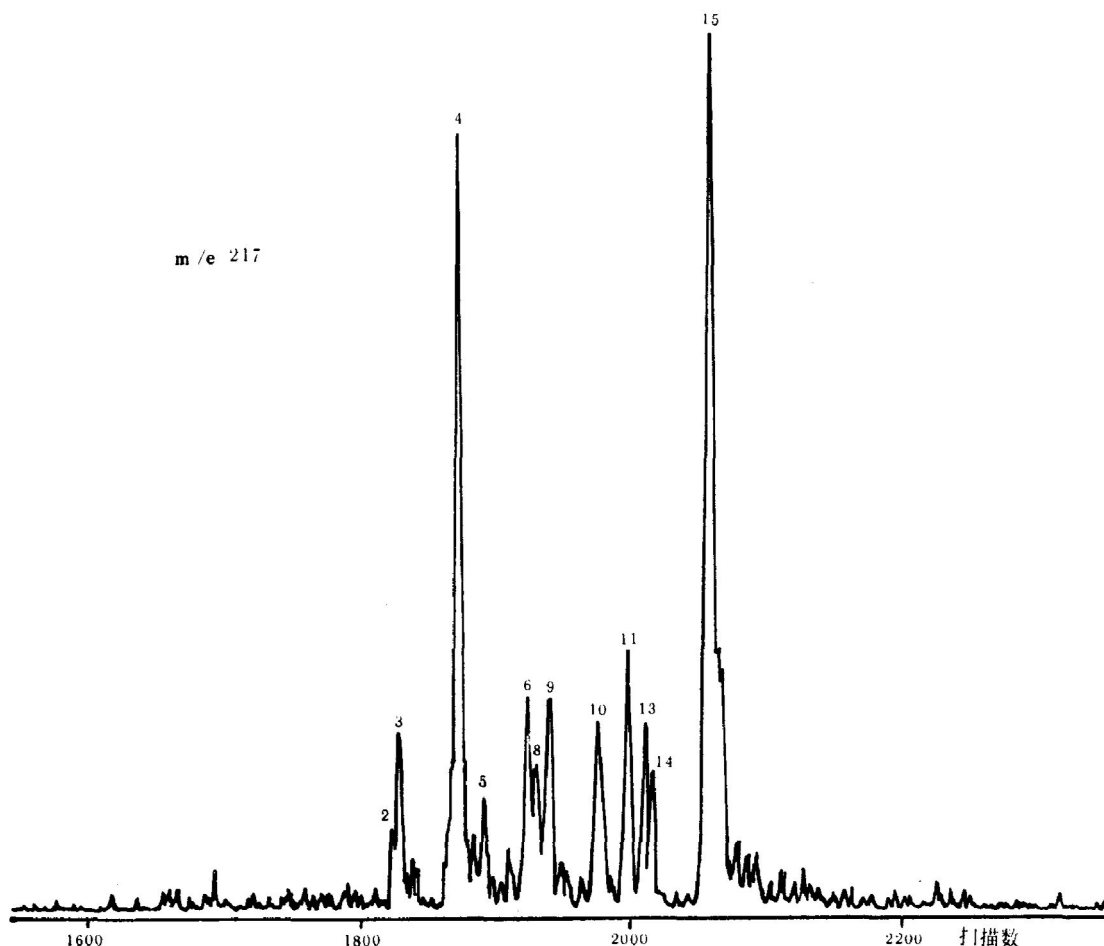


图2 丛粒藻氯仿抽提物的甾烷生物标志物

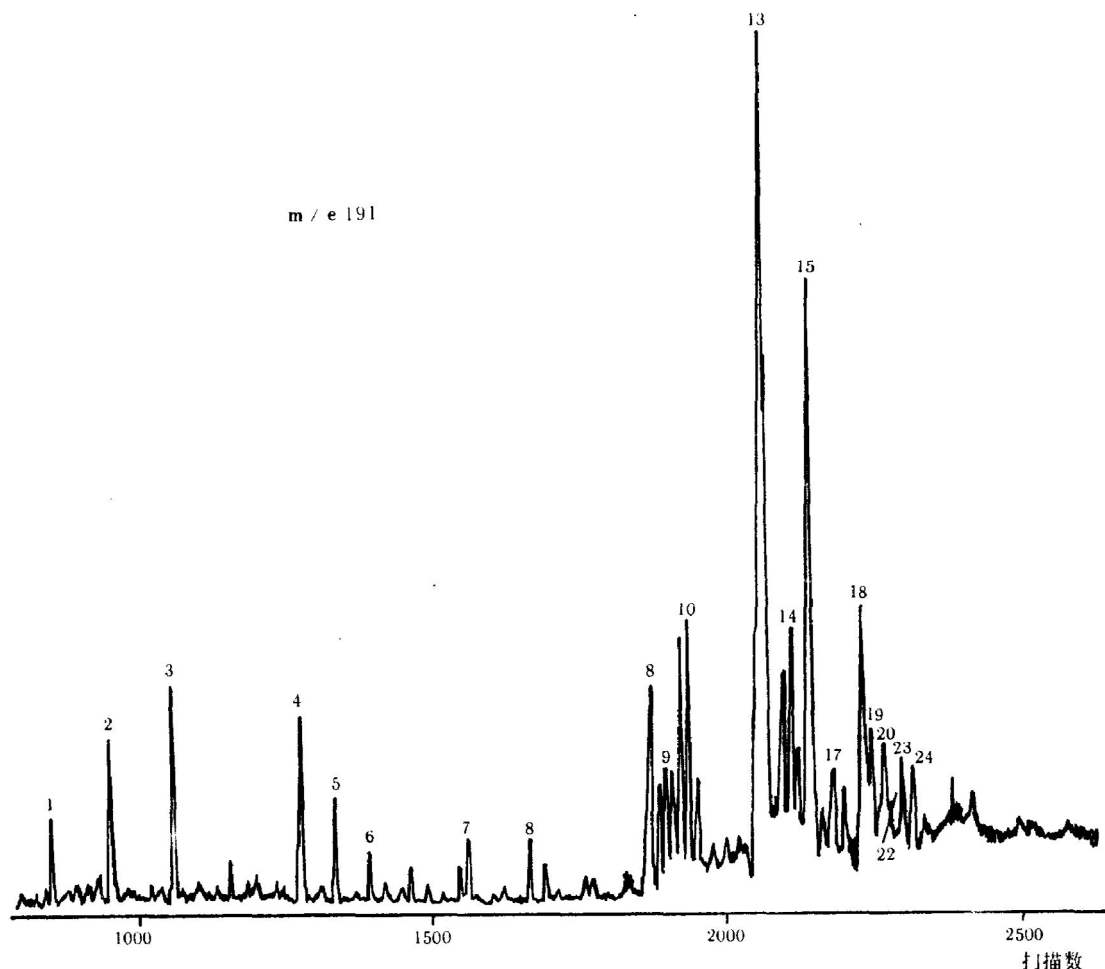


图3 丛粒藻氯仿抽提物的萜烷生物标志物

自从 J. R. Maxwell 等 (1968) 首次从丛粒藻中分离出丛粒藻烯 (Botryococcene) 和异丛粒藻烯 (Isobotryococcene) 后^[3], 世界上对丛粒藻游离烃类的分析结果表明, 一类丛粒藻主要含丛粒藻烯和异丛粒藻烯, 另一类丛粒藻主要含 C_nH_{2n-2} 和 C_nH_{2n-4} 的烯基直链烃。杨廉婉等 (1989) 对我们用的这种美国丛粒藻进行氯仿-甲醇抽提, 然后用气相色谱仪检测出了 C_nH_{2n-2} ($n=25, 27, 29, 31$) 和 C_nH_{2n-4} ($n=29, 31$) 两个烯基直链烃系列^[4]。因此这种美国丛粒藻属于后一类。我们采用与杨廉婉等不同的样品处理方法和分析鉴定手段, 获得了与他们不完全相同的分析结果。所检测出的 C_nH_{2n} 烷烃系列, C_{28} 、 C_{30} 和 C_{32} 偶数碳烷烃, C_{13} — C_{25} 正构烷烃, 类异戊二烯烷烃系列及多种甾、萜烷类生物标志物, 至今国内外尚未见有报道。

3. 丛粒藻热解烃类的烷烃特征

丛粒藻热解烃类的烷烃色谱-质谱分析结果如图 5、6、7 和表 5、3、4 所示。丛粒藻热解产物烃类的组成与游离烃类差别较大, 其烷烃以正构烷烃为主, 含较多的类异戊二烯烷烃和甾、萜类生物标志物。丛粒藻热解烷烃为 C_{12} — C_{36} 正构烷烃, 碳数分布略呈双峰形, C_{22} 以前以 C_{17} 烷烃为主峰, C_{22} 以后以 C_{27} 、 C_{29} 为主峰。类异戊二烯烷烃碳数与游离烃类相同。甾烷类生物

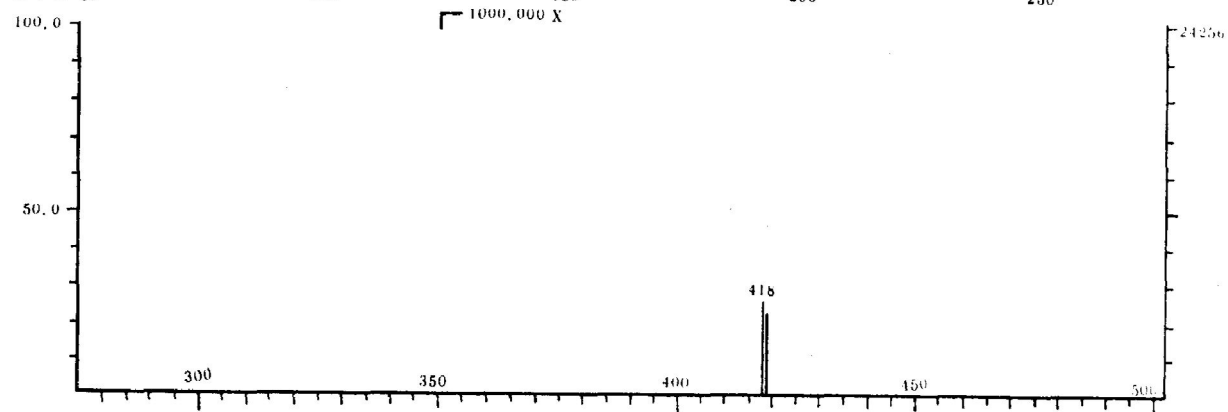
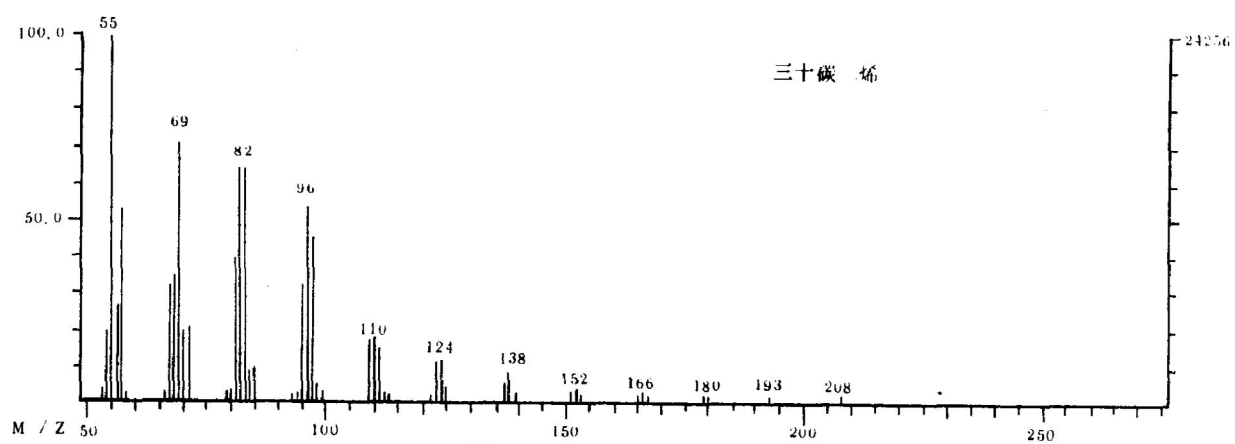
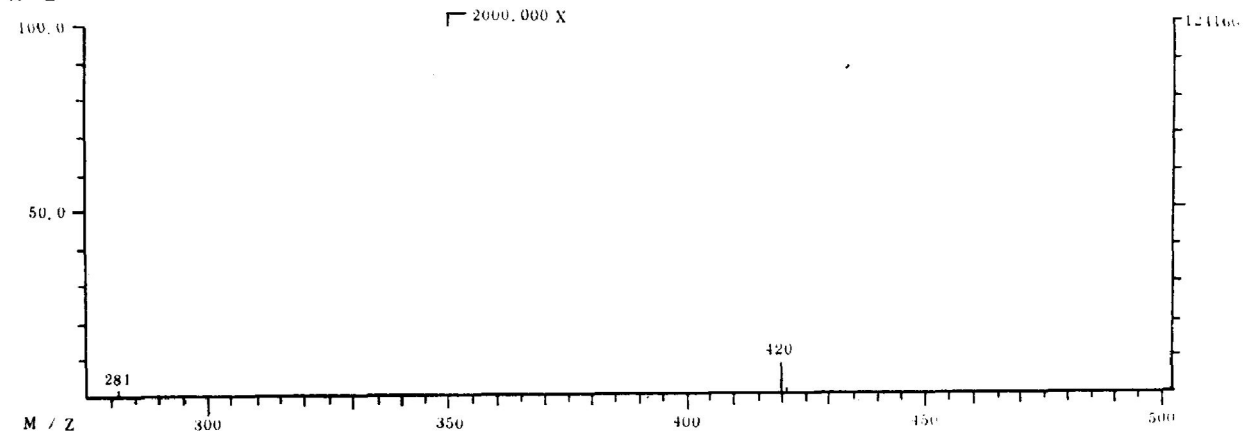
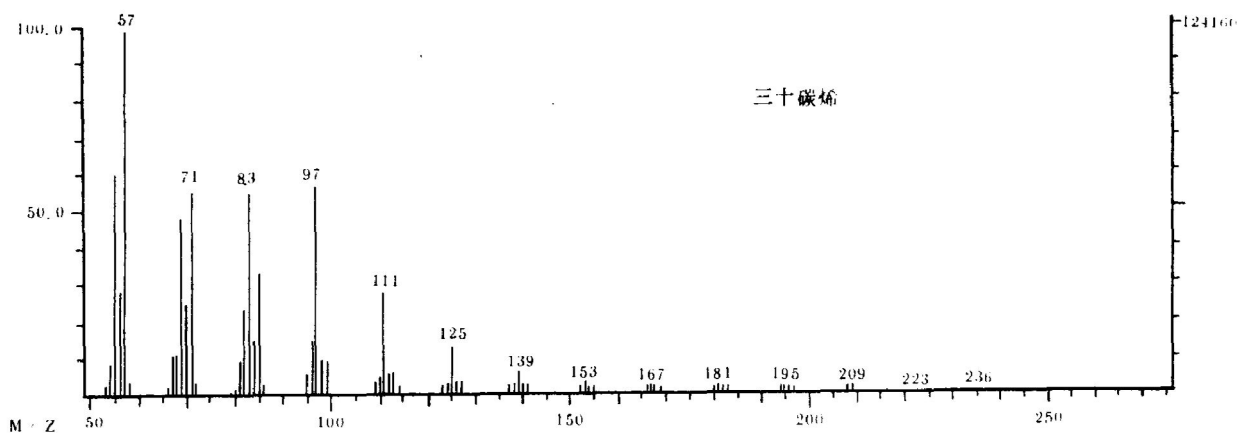


图 4 三十碳烯 ($C_{30}H_{60}$) 和三十碳二烯 ($C_{30}H_{58}$) 质谱图

表2 丛粒藻氯仿抽提物的烷烃和烯烃

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

表3 丛粒藻属仿抽提物和热解产物的甾烷生物标志物

峰号	分子式	分子量	化合物
1	C ₂₇ H ₄₈	372	5 β -胆甾烷
2	C ₂₇ H ₄₈	372	5 α , 14 α , 17 α , 20S-胆甾烷
3	C ₂₇ H ₄₈	372	5 α , 14 β , 17 β , 20R-胆甾烷
4	C ₂₇ H ₄₈	372	5 α , 14 β , 17 β , 20S-胆甾烷
5	C ₂₇ H ₄₈	372	5 α , 14 α , 17 α , 20R-胆甾烷
6	C ₂₈ H ₅₀	386	24-甲基-5 α , 14 α , 17 α , 20S-胆甾烷
7	C ₂₈ H ₅₀	386	24-甲基-5 β -胆甾烷
8	C ₂₈ H ₅₀	386	24-甲基-5 α , 14 β , 17 β , 20R-胆甾烷
9	C ₂₈ H ₅₀	386	24-甲基-5 α , 14 β , 17 β , 20S-胆甾烷
10	C ₂₈ H ₅₀	386	24-甲基-5 α , 14 α , 17 α , 20R-胆甾烷
11	C ₂₉ H ₅₂	400	24-乙基-5 α , 14 α , 17 α , 20S-胆甾烷
12	C ₂₉ H ₅₂	400	24-乙基-5 β -胆甾烷
13	C ₂₉ H ₅₂	400	24-乙基-5 α , 14 β , 17 β , 20R-胆甾烷
14	C ₂₉ H ₅₂	400	24-乙基-5 α , 14 β , 17 β , 20S-胆甾烷
15	C ₂₉ H ₅₂	400	24-乙基-5 α , 14 α , 17 α , 20R-胆甾烷

表4 丛粒藻属仿抽提物和热解产物的萜烷生物标志物

峰号	分子式	分子量	化合物
1	C ₁₉ H ₃₄	262	三环二萜
2	C ₂₀ H ₃₆	276	三环二萜
3	C ₂₁ H ₃₈	290	三环二萜
4	C ₂₂ H ₄₀	304	三环二萜
5	C ₂₃ H ₄₂	318	三环二萜
6	C ₂₄ H ₄₄	332	三环二萜
7	C ₂₅ H ₄₆	346	三环二萜
8	C ₂₆ H ₄₈	360	三环二萜
9	C ₂₇ H ₄₆	370	18 α -22, 29, 30-三降萜烷 (T _a)
10	C ₂₇ H ₄₆	370	17 α -22, 29, 30-三降萜烷 (T _m)
11	C ₂₇ H ₄₆	370	17 β -22, 29, 30-三降萜烷
12			藿烯+17 α , 21 β -30-降萜烷
13	C ₂₉ H ₅₀	398	17 α , 21 β -30-降萜烷
14	C ₂₉ H ₅₀	398	17 β , 21 α -30-降萜烷
15	C ₃₀ H ₅₂	412	17 α , 21 β -萜烷
16			17 β , 21 α -萜烷+17 β , 21 β -30-降萜烷
17	C ₃₀ H ₅₂	412	17 β , 21 α -萜烷
18	C ₃₁ H ₅₄	426	17 α , 21 β -30-升萜烷 (22S)
19	C ₃₁ H ₅₄	426	17 α , 21 β -30-升萜烷 (22R)
20	C ₃₀ H ₅₂	412	伽玛蜡烷
21			17 β , 21 α -30-升萜烷+17 β , 21 β -萜烷
22	C ₃₁ H ₅₄	426	17 β , 21 α -30-升萜烷 (22R)
23	C ₃₂ H ₅₆	440	17 α , 21 β -30, 31-二升萜烷 (22S)
24	C ₃₂ H ₅₆	440	17 α , 21 β -30, 31-二升萜烷 (22R)
25	C ₃₁ H ₅₄	426	17 β , 21 β -30-升萜烷
26	C ₃₂ H ₅₆	440	17 β , 21 β -30, 31-二升萜烷

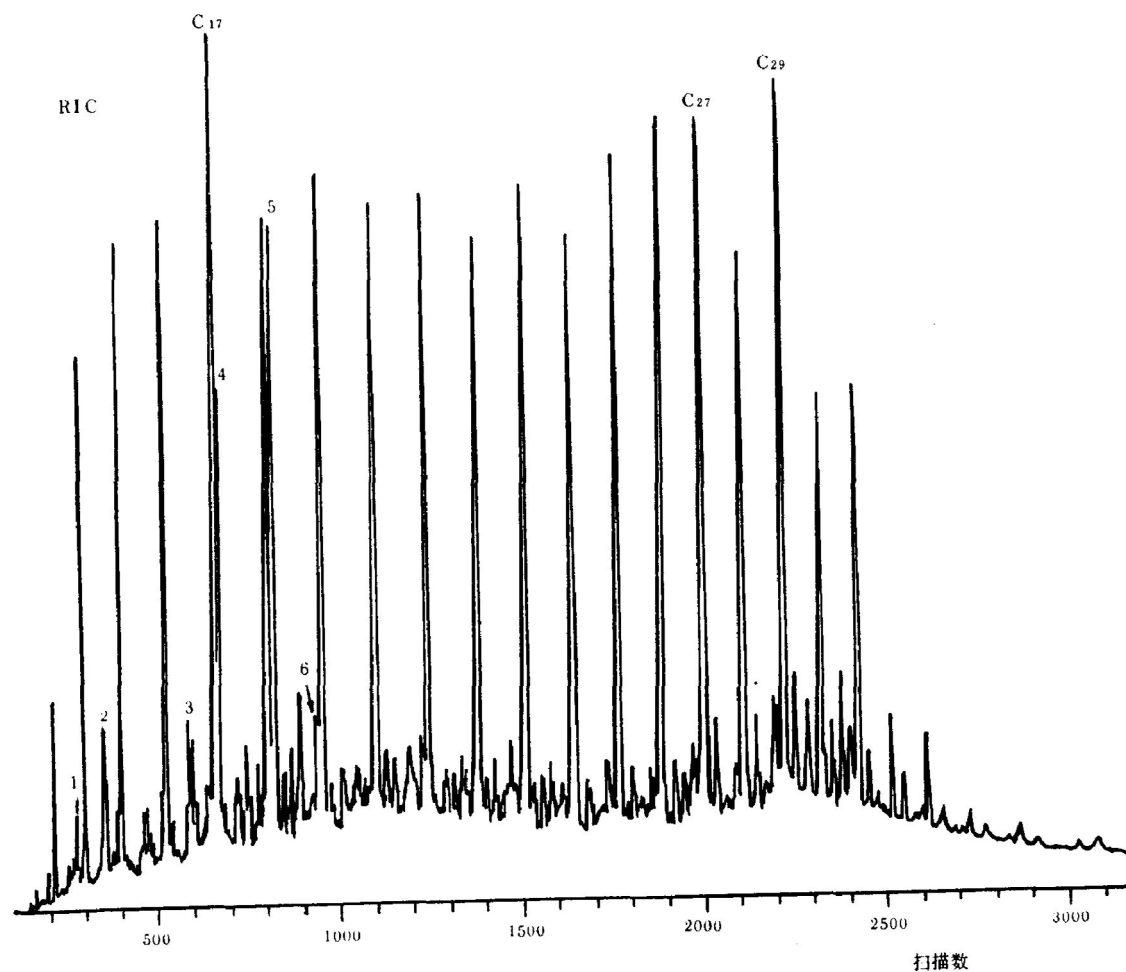


图5 丛粒藻热解产物的正构烷烃和类异戊二烯烷烃

表5 丛粒藻热解产物的类异戊二烯烷烃

峰号	分子式	分子量	化合物
1	$C_{15}H_{32}$	212	2, 6, 10-三甲基十二烷
2	$C_{16}H_{34}$	226	2, 6, 10-三甲基十三烷
3	$C_{18}H_{38}$	254	2, 6, 10-三甲基十五烷
4	$C_{19}H_{40}$	268	2, 6, 10, 14-四甲基十五烷
5	$C_{20}H_{42}$	282	2, 6, 10, 14-四甲基十六烷
6	$C_{21}H_{44}$	296	2, 6, 10, 14-四甲基十七烷

标志物与游离烃类甾烷不同, 甾烷组成以生物构型的 24-乙基和 24-甲基-5 α , 14 α , 17 α , 20R-胆甾烷为主, 其中 24-乙基-5 α , 14 α , 17 α , 20R-胆甾烷占优势, 而 5 α , 14 α , 17 α , 20R-胆甾烷含量很少。萜烷类生物标志物与游离烃类差别较小, 也检测出 C_{19} — C_{26} 8 种三环二萜、 C_{27} —三降藿烷、 C_{29} — C_{32} 藿烷系列及伽马蜡烷。

4. 含丛粒藻化石泥岩中烷烃的特征和来源探讨

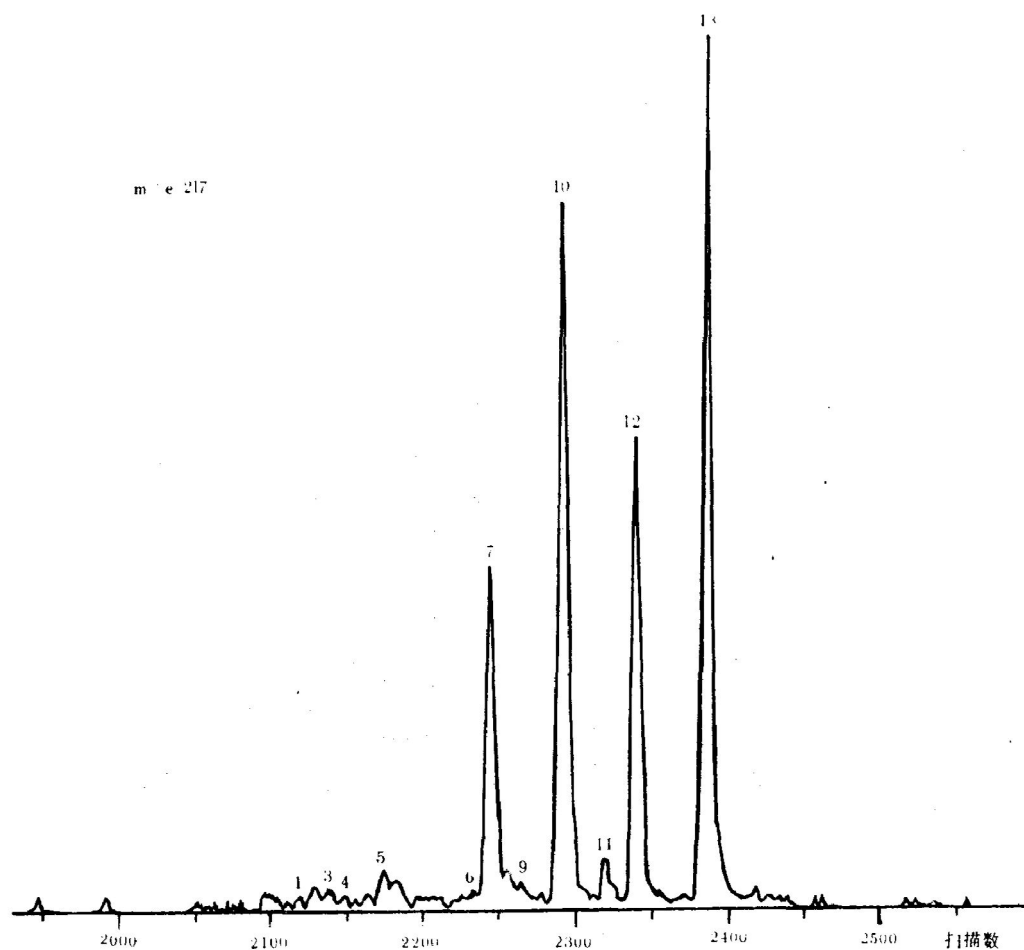


图6 丛粒藻热解产物的甾烷生物标志物

实验结果表明,丛粒藻烃类一部分是以游离烃类形式存在的,而另一部分则是以类脂物或似类脂物的形式存在藻体中。采用氯仿或其他有机溶剂抽提只能得到游离的烃类,这些游离烃类的烷烃组成与胜利油田孤东地区含丛粒藻化石泥岩的烃类差别较大,因此仅根据游离烃类的烷烃分析结果,无法确定含丛粒藻化石泥岩中的烃类是否来自丛粒藻。采用真空热解法可以模拟生物体中类脂物向石油烃类的转化,使脂肪、蜡、甾醇、叶绿素等类脂物或似类脂物转化为正构烷烃、类异戊二烯烷烃及甾、萜类生物标志物。热解烃类中完整的正构烷烃系列可能来源于蜡、脂肪、脂肪酸的裂解和脱羧加氢作用,烯烃系列化合物的加氢作用也产生烷烃。甾烷中丰富的24-乙基-5 α ,14 α ,17 α ,20R-胆甾烷可以来源于相同碳原子数的甾醇^[5]。

将丛粒藻真空热解烃类烷烃分析结果与孤东地区上第三系馆陶组含丛粒藻化石泥岩氯仿抽提物的烷烃比较,发现它们的烷烃特征大致相同。图8为孤东10-1、孤东54含丛粒藻化石泥岩氯仿抽提物烷烃的色谱-质谱分析结果。正构烷烃也略呈双峰形,C₂₂以后的正构烷烃以C₂₇、C₂₉为主峰。含有与丛粒藻热解烷烃相同碳数的类异戊二烯烷烃。甾烷组成也以24-乙基-5 α ,14 α ,17 α ,20R-胆甾烷为主,所不同的是5 α ,14 α ,17 α ,20R-胆甾烷含量比热解烷烃高,

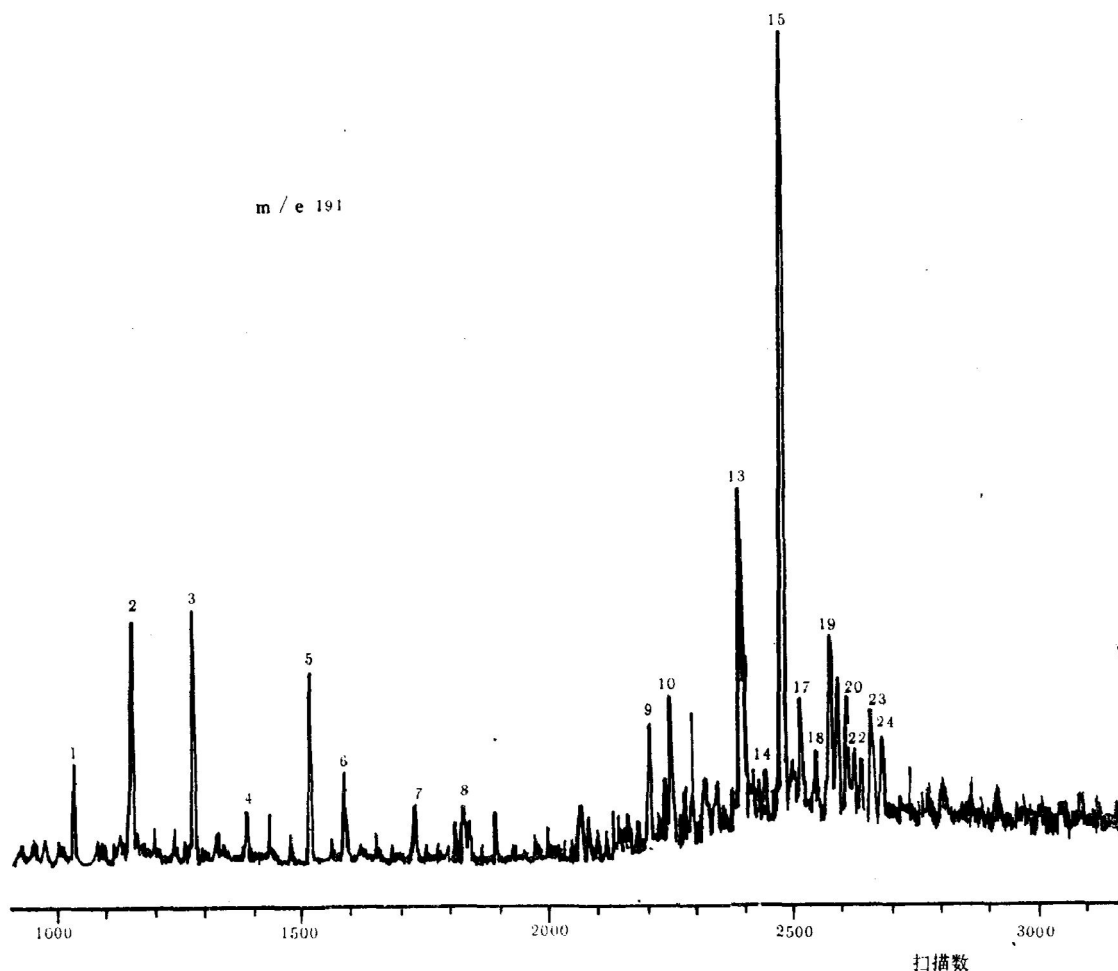


图7 丛粒藻热解产物的萜烷生物标志物

这可能是由于含丛粒藻化石泥岩中有机质虽以丛粒藻为主，但仍含有少量其他生物碎屑，它们提供了一定量的 5α ， 14α ， 17α ， $20R$ -胆甾烷。

含丛粒藻化石泥岩样品的萜烷中含有与热解烷烃相同的三环二萜， 17α (H)， 21β (H) - 藿烷和 17β (H)， 21α (H) - 莫烷，此外还含有 17β (H) - 三降藿烷和 17β (H)， 21β (H) - 藿烷。这类 17β (H)， 21β (H) - 藿烷是沉积物中有机质成熟度低的标志，一般在埋藏深度加深、地温再增加约 20°C 时就会消失。因此泥岩中 17β (H)， 21β (H) - 藿烷的存在，可能是由于藿烷在地质体中的热演化作用与真空加热转化作用不完全一样造成的。位于孤东地区北部的孤东 13-1、孤东 12-3 等井的馆陶组含丛粒藻化石泥岩烷烃特征与孤东 10-1、孤东 54 井相同。因此，丛粒藻热解烃类的分析结果首次证实了孤东地区含丛粒藻化石泥岩中的烃类主要是丛粒藻产生的。然而这些孤东含丛粒藻化石泥岩的总有机质含量较低(有机碳含量平均 0.73%，氯仿抽提物含量平均 0.02%)，因此能否提供大量油气而形成工业油流，尚待进一步研究。

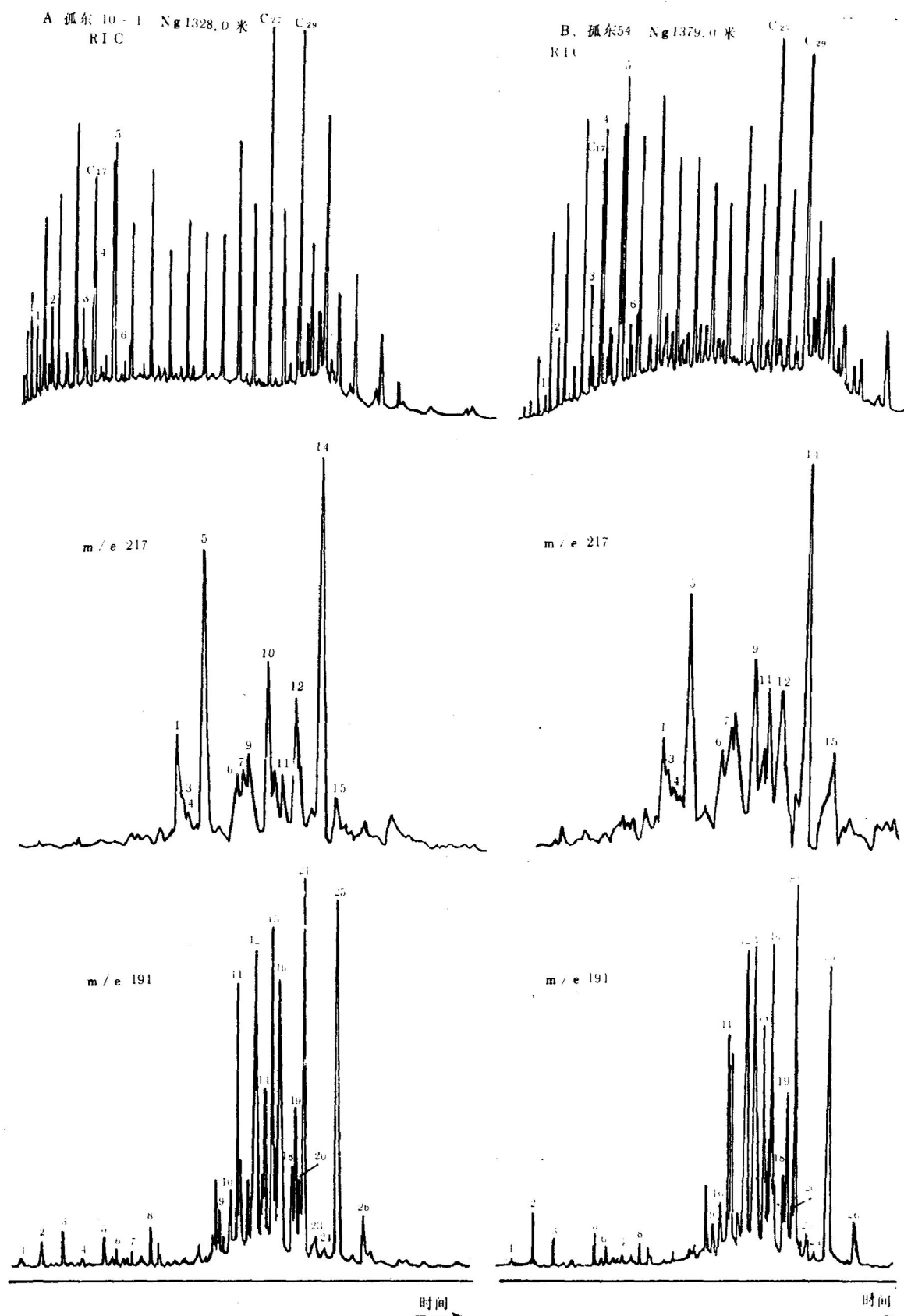


图 8 孤东地区馆陶组含丛粒藻化石泥岩的烷烃和生物标志物特征
图中 RIC、m/e 217、m/e 191 的峰号所代表的化合物，分别与表 5、3、4 相同

所用丛粒藻样品由中国科学院微生物研究所杨廉婉、王修垣同志提供，在此致以感谢。

参 考 文 献

- [1] R. P. 菲尔普, 化石燃料生物标志物, 傅家谟、盛国英译, 1987, 科学出版社。
- [2] 汪 汎, 有机化合物的命名, 高等教育出版社, 1982, 8—14。
- [3] Maxwell J. R. et al., *Phytochemistry*, 1968; 7: 2157—2171.
- [4] 杨廉婉等, 微生物学报, 1989; 29 (6): 427—431。
- [5] B. P. 蒂索, D. H. 威尔特, 石油的形成与分布, 石油工业出版社, 1982, 32。

STUDY ON HYDROCARBON OF *BOTRYOCOCCUS*

Song Yitao

(Geological Research Institute, Shengli Oilfield)

Abstract

The free hydrocarbon and vacuum pyrolyzed hydrocarbon of *Botryococcus* are analyzed by GC-MS system. The free hydrocarbon is mainly composed of C_{27} - C_{33} alkenes, and also contains C_{13} - C_{25} n-alkane, C_{15} - C_{21} isoprenoid alkanes and trace sterane and terpane as well. The pyrolyzed hydrocarbon is C_{13} - C_{36} n-alkanes, C_{15} - C_{21} isoprenoid alkanes, sterane and terpane. The author considers that the hydrocarbon of *Botryococcus* bearing Neogene mudstones in Gudong Region, Shengli Oilfield in Shandong, are generated by *Botryococcus*.