

石油高等学校试用教材

石油地球化学

石毓理 徐梦虹 编

华东石油学院

7914

T
012

200365194

前 言



00262729

本教材是根据1978年石油工业部石油院校教材会议上决定编写石油地球化学教材的任务，由我院承担编写的。本教材从1977年就开始编写了，1978年石油部石油院校教材会议以后，我们将“石油地球化学”编写大纲又与兄弟石油院校讨论过并作了认真地修改。由于首次编写故定为高等学校试用教材。

石油地球化学是石油地质专业新开设的一门课程。开设的原因大家都很清楚：石油地球化学的研究工作在最近二十年来有很大进展，某些理论和技术有所突破并在石油地质及勘探各阶段得到广泛地应用。如在油气生成和油气成矿理论上是不可缺少的研究项目；对估价沉积盆地含油远景、指出勘探方向及对比油源等方面都是重要的依据。因此，高等石油院校的石油地质专业的学生必须具备这个领域的基本理论和基本技能。

“石油地球化学”作为一门课程，它包括广泛的内容，如有机地球化学的大部分、生油地球化学、石油勘探地球化学和油矿地球化学。这些内容都是石油地质及勘探实践中所提出的地球化学课题。近十年来，我国有关单位积极地引进了有机地球化学并在此基础上作了大量的实践，因此为我们编写反映国内外先进水平的教材，提供了一些有利条件。另一方面，石油地球化学正处于发展的初期，随着科学技术的发展将有很大的发展前途，在这种情况下，本教材尽量编写该学科中的基础东西，以使使学生掌握学科的基本知识、基本理论和基本技能。

本教材的体系是根据石油地质及勘探中所提出的地球化学课题并根据石油地球化学理论加以系统化，由于不同内容其理论基础不同，故在有机地球化学、生油地球化学、勘探地球化学三个方面分别建立体系（油矿地球化学因资料少暂未编入）。内容安排本着人们认识事物循序渐进的规律，由浅入深，如在第一章中介绍生物化学的基本知识，第二章中介绍有机化合物的地球化学，第三章中介绍不同沉积相的现代及古代沉积中有机质的特征，第四章到第九章中介绍深层有机质演化、生油地球化学及油源对比等，第十章介绍天然气的地球化学，第十一章介绍油田水的地球化学，第十二章介绍勘探地球化学，第十三章介绍石油地球化学常用实验手段。总之，课程内容力求使学生对石油地球化学有个完整的、系统的概念。

本教材在编写过程中得到许多同志的热情支持和帮助，特别提出的是石油工业部科技情报所的李昭仁、于秀琳二同志热情地为我们提供国外书籍和资料，曾国寿、田崇鲁、张长根、张厚福、张万选、元永荣等同志为教材提供了部分资料或翻译材料。同时在教材中还引用了石油部、地质部和中国科学院所属有关单位以及兄弟院校的资料，在此一并表示感谢。

教材中的图件是我院和系绘图室的胡象义、梁惠平等同志描绘的。曾国寿、王大志、王林、支成兰等同志帮助清抄和校对工作，在此表示谢意！

本教材由石毓瑾编写了绪言、第一、二、三、五、十、十二、十三章；由徐梦虹编写了第四、六、七、八、九、十一章，最后由石毓瑾统一定稿。本教材的审阅有黄醒议、张一伟、熊继辉、曾国寿和周天驹等同志参加，提出了许多宝贵意见并对重要的问题共同进行了认真地讨论。

本教材是第一次编写，缺少国内外石油地球化学教材的鉴借，由于编写人的科学技术水

平有限，可能在学术观点、术语概念、资料引证，成果论述，结构体系、图表选择以及文理层次等方面存在欠妥或错误，我们诚恳地希望师生和读者批评指正，以帮助我们编出适合于石油高等院校的石油地球化学教材。

编写人 石毓瑾 徐梦虹
一九八〇年二月

目 录

| | |
|------------------------------|-----|
| 绪论 | 1 |
| 第一章 生物化学基本知识 | 5 |
| 第一节 蛋白质 | 5 |
| 第二节 氨基酸 | 7 |
| 第三节 碳水化合物 | 11 |
| 第四节 脂类 | 15 |
| 第五节 色素 | 17 |
| 第六节 其它组成 | 21 |
| 第二章 有机化合物的地球化学 | 22 |
| 第一节 蛋白质与氨基酸的地球化学 | 23 |
| 第二节 碳水化合物的地球化学 | 29 |
| 第三节 脂类的地球化学 | 31 |
| 第四节 色素的地球化学 | 34 |
| 第五节 腐殖质的地球化学 | 39 |
| 第六节 干洛根 | 43 |
| 第三章 不同沉积相的现代及古代沉积中有机质的特征 | 47 |
| 第一节 不同沉积相的现代沉积中有机质的特征 | 47 |
| 第二节 不同沉积相的古代沉积中分散有机质的特征 | 60 |
| 第三节 沉积岩中分散沥青和分散烃—可溶有机质 | 64 |
| 第四节 沉积岩中富集状态的有机质的地球化学 | 71 |
| 第四章 有机质成熟度的研究 | 74 |
| 第一节 有机质成熟作用的机理 | 74 |
| 第二节 有机质成熟作用的地球化学特征(1)—烃类的演化 | 81 |
| 第三节 有机质成熟作用的地球化学特征(2)—干洛根的演化 | 91 |
| 第四节 有机质成熟作用和成岩作用的关系 | 95 |
| 第五节 有机质成熟程度与油气形成的主要阶段 | 103 |
| 第五章 石油地球化学中的化学动力学 | 111 |
| 第一节 化学动力学的基本知识 | 111 |
| 第二节 温度对反应速度的影响 | 115 |
| 第三节 时间对反应速度的影响 | 117 |
| 第四节 时间与温度之间的关系 | 119 |
| 第五节 干洛根降解流程及动力学模型 | 121 |
| 第六章 石油的化学组成 | 127 |
| 第一节 石油的元素组成 | 127 |
| 第二节 石油的烃类组成 | 134 |

| | | |
|------|-----------------------|-----|
| 第三节 | 石油的非烃组成 | 146 |
| 第四节 | 石油中的特征化合物 | 155 |
| 第七章 | 石油的地球化学转化 | 166 |
| 第一节 | 石油成分变化的地球化学规律 | 166 |
| 第二节 | 石油的地球化学转化作用 | 176 |
| 第三节 | 石油地球化学转化过程的热力学性质 | 186 |
| 第四节 | 石油成分的地球化学特征及应用 | 190 |
| 第八章 | 石油的地球化学分类对比 | 197 |
| 第一节 | 分类对比的原理与指标选择 | 197 |
| 第二节 | 石油地球化学分类对比方法和指标 | 199 |
| 第三节 | 石油的地球化学分类对比在石油勘探中的应用 | 210 |
| 第九章 | 中国陆相生油的石油地球化学特征 | 225 |
| 第一节 | 陆相生油岩的形成 | 225 |
| 第二节 | 有机质的来源及丰度 | 227 |
| 第三节 | 有机质的特征 | 231 |
| 第四节 | 有机质的热演化(成熟)特征 | 237 |
| 第十章 | 天然气的地球化学 | 245 |
| 第一节 | 天然气的概念和分类 | 245 |
| 第二节 | 沉积岩中天然气的化学组成 | 247 |
| 第三节 | 成岩作用不同阶段烃气的分布特征 | 249 |
| 第四节 | 烃类气体的地球化学 | 256 |
| 第五节 | 非烃气体的地球化学 | 257 |
| 第六节 | 稀有气体的地球化学 | 259 |
| 第七节 | 吸附气和溶解气的地球化学 | 265 |
| 第八节 | 天然气消失(破坏)的地球化学 | 269 |
| 第十一章 | 油田水的地球化学 | 272 |
| 第一节 | 油田水及其性质 | 272 |
| 第二节 | 油田水的地球化学分类 | 276 |
| 第三节 | 油田水的地球化学作用 | 288 |
| 第四节 | 油田水的地球化学指标及其在石油勘探中的应用 | 291 |
| 第十二章 | 地球化学测量与地球化学测井 | 301 |
| 第一节 | 地球化学测量 | 301 |
| 第二节 | 地球化学测井 | 304 |
| 第三节 | 有机地球化学测井 | 318 |
| 第十三章 | 石油地球化学实验 | 325 |
| 第一节 | 岩石中有机质的抽提和分离 | 325 |
| 第二节 | 石油有机地球化学实验的分析流程 | 331 |
| 第三节 | 岩石中可溶性有机质的萃取 | 335 |
| 第四节 | 石油地球化学常用实验简介 | 339 |
| 结束语 | | 349 |

绪 论

一、石油地球化学的研究对象和内容

石油地球化学是地球化学学科的重要分支。它是化学类科学（无机和有机化学，物理化学和化学热力学等）、生物学（动植物，微生物，古生物和古微体生物）与地质学之间的一门边缘科学。它主要研究地壳中的生物遗体（天然有机质）的化学组成、结构和性质，天然有机质在地质体中时间和空间上的分布、演化和转化的规律，以及有机质（包括干洛根，石油和天然气等）在各种地质环境中与无机相之间的化学作用及其产物的研究。

石油地球化学最初是从研究生油问题开始的，当然现在还是以研究生油问题为主。随着科学技术的发展石油地球化学研究的内容越来越广泛，目前除研究生油之外，对生物遗体初埋时的地球化学变化，浅层有机质（未成油的）的地球化学，深层有机质的地球化学，干洛根的研究，石油与天然气的转化，天然气的地球化学，生物地球化学，有机质与无机质之间的地球化学作用，放射性物质与有机质的地球化学作用，有机元素同位素地球化学，油气运移过程中的地球化学，油气扩散和渗滤的地球化学以及油气田开发过程中的地球化学等等都纳入了石油地球化学研究的范围。如归纳上述内容可分为有机质地球化学，生油地球化学，勘探地球化学和油矿地球化学等四个方面。

石油地球化学与有机地球化学有区别。有机地球化学研究对象包括石油、天然气、煤以及其它矿产，还涉及生命起源、环境地质等等。由此看来石油地球化学仅是有机地球化学的一部分或者说重要的一部分。另一方面石油地球化学还包括无机地球化学的一部分，例如有机质与无机质之间的地球化学，地下水与有机质（包括油和气）的地球化学作用等等。本教材取名石油地球化学就是因为其内容中包括有机地球化学和无机地球化学两个部分。

石油地球化学如按地质环境来划分又可分为：海相石油地球化学、陆相石油地球化学和三角洲相石油地球化学。

二、石油地球化学的研究现状

这里，我们介绍有机生油地球化学、石油勘探地球化学和油矿地球化学三种，其中研究较多者是生油地球化学，其次是勘探地球化学，才刚刚开始研究的是油矿地球化学。

1. 生油地球化学

关于生油地球化学应该包括有机起源与无机起源二种观点的地球化学，由于目前无机起源说处于低潮，无机说的基本理论还没有显著的突破，所以一般谈生油问题都指有机生油的地球化学。本教材主要介绍有机生油地球化学。

有机生油说又分为早期生油说（一次生油）和晚期生油说（二次生油），早期生油说在60年代以前比较盛行，随着引进了有机化学近代理论和精密仪器以后，经大量研究工作认为有机质埋藏初期或浅层不能生成大量石油。只有在一定深度、一定温度下有机质的演化产物才能大量生成石油，这就是晚期生油说，也称深层热化学分解生油说，简称深层热解生油。

深层热解生油又分为两种观点。一种认为脂肪酸热解生油；一种认为干洛根热解生油。库珀和布雷(1963)提出脂肪酸热解生油，他们认为脂肪酸脱羧基成油；贾格和艾斯玛(1964

年)用二十二烷酸在膨润土参与下加热到200℃,获得了一系列烷烃衍生物(以 nC_{21})为主,并含有少量高碳烷烃。

主张干洛根生油有亨特(1962),阿贝尔森(1963),麦基弗(1967)、蒂索(1969)和瓦萨那维奇(1966)等人。亨特在隔氧条件下加热干洛根得到了烃类。麦基弗加热不同成熟度的干洛根得到轻烃。蒂索等人对干洛根热降解生油进行了实验室模拟和数学模拟,使干洛根热解生油说向前发展了一步。因此,蒂索的研究目前处于领先的地位。瓦萨那维奇在干洛根生油研究方面也取得很大进展,他提出有机颗粒光学与化学热解的指标对比,项目较多研究开始时间也较早,他提出的油气生成的主要阶段的划分,为各国石油地球化学家所接受。生成液态烃和气态烃与温度和埋藏深度的示意图解是B·A·索柯洛夫第一个绘制成的,这张图(或修改和放大)为以后许多石油地球化学家所引用。我国研究生油的单位(石油工业部、中国科学院、地质部和大专院校)有不少人也从事干洛根生油研究,因我国尚处于引进学习阶段,真正的创新还有待于今后。

生油地球化学的发展与引进化学学科的近代理论和精密分析仪器有关。在引进这些新技术和新仪器以前,生油地球化学长期处于技术落后和停滞不前的状态,所以要发展生油地球化学应该注意学术交流和新技术的引进工作。

生油地球化学研究常用的仪器有色谱-质谱联机,用来分离和鉴定单体有机化合物。研究沉积有机质的结构常用红外光谱、紫外光谱、顺磁共振等等。研究沉积岩碳质颗粒的光学性质常用显微光度计和萤光显微镜。研究有机质(包括石油)的元素组成常用有机元素分析仪和碳氢自动分析仪。另外还有氨基酸分析仪,热解色谱也广泛应用于生油地球化学的研究中。

由于使用近代分析仪器,使生油地球化学进入了研究单体有机化合物的阶段,目前利用一些化合物(如卞啉等)研究石油有机起源,利用“指纹化合物”进行油源对比,利用正烷烃的奇偶优势研究石油的演化,利用芳香烃结构分布指数可能从演化程度上判别生油层,利用热解色谱法研究干洛根的热降解过程。目前利用干洛根热解机理和数学模拟计算生油量是生油理论发展的高峰。应该指出,尽管生油地球化学领域中有许多发展和突破,但从学科的成熟来说还处于发展的初期,很多问题有待深入研究解决。

2. 勘探地球化学

石油勘探地球化学是指油气藏形成后,由于物理的、物理化学的和化学作用在地表或地下某种深度上出现油气藏的信息。石油勘探地球化学是研究这些信息的一种科学。

蒂索和威尔特将生油有机地球化学与油气运移结合进行区域石油勘探,是生油地球化学在勘探地球化学中的重要应用。

我们这里主要介绍第一种情况。

勘探地球化学应用的最早。例如我国最早开发的油气藏差不多都是根据油气苗发现的。油气苗是地下油气藏中的油气通过地层的裂隙和断裂运移到达地表的一种物理化学现象,人们把油气苗与油气藏联系起来这就是勘探地球化学的基本原理。后来,科学家根据油气苗与油气藏关系的原理发展成为勘探地球化学理论。即在地表或一定深度上寻找微油气苗或油气与周围介质发生反应的产物,据此寻找地下油气藏。这种方法在五十年代曾风行一时,当60年代初期总结化探工作时,某些化探方法受到了怀疑,一时又处于低潮。从60年以后苏联的全苏地球物理和地球化学科学研究所重新进行了研究。应用的方法有:气体法,水化学法,生物化学法,地沥青法和岩石化学法,目前开展的岩石有机质综合研究(核子谐振和电子谱

振)就是新方法之一。苏联在西-西伯利亚的详查细测中,很重视水化学的研究,在二级构造上水化学测量的成功率达87%。使用的直接指标有水中烃气,水溶氯仿沥青,水中有有机质。间接指标有:水型、水温、水压异常、水中含碘、溴、硫化氢、铵以及微量元素等。

海上石油勘探地球化学研究是近十年的事情。苏联把海上地球化学勘探分三个阶段:第一阶段称予测-侦察阶段,进行自然水试验,用气测,生物化学和沥青法进行研究;第二阶段称调查-评价阶段,进行水底沉积岩取样,用气测,生物化学,沥青及岩石化学法进行研究;第三阶段称详测阶段,进行浅井沉积岩取样(30~300米),用气测、生物化学,岩石化学及沥青法进行研究。欧美海上油气田地球化学勘探是用一种称“斯尼福”的仪器与地震勘探同时进行工作,连续地对海底水中所含微量烃类进行分析,查明海底渗出的微量油气,以确定最有利的钻探区域。

地球化学测井也是石油勘探地球化学方法之一,尤其是气测井得到很快地发展和广泛地应用。目前应用色谱气测井比过去的半自动气测井测试的项目多5—6项,同时,利用物理化学原理还能计算油、气层的产能。

3. 油矿地球化学

油矿地球化学就是油气田开采过程中的地球化学研究工作,油矿地球化学是石油地球化学的分支,目前处于萌芽阶段。

油矿地球化学的内容就是油气田开采过程中涌现出来的地球化学问题,如油气田开发前期油气组成及其变化原因,油气田开发后期油气水组成及其变化,注水注气与油层中油、气、水、岩石间的化学作用等等。油矿地球化学随着科学技术的发展,将不断发展和完整起来。由于目前资料不足,在教材中没有建立章节。

三、石油地球化学的研究方法

石油与天然气是流体,它的生成与聚集一般不在同一个地方,因此石油地球化学的研究方法与金属和煤田地球化学研究方法有某些不同之处,但也有某些相似之处。现将石油地球化学一般研究方法略述如下:

1. 全面系统地研究地质条件

研究石油地球化学不能脱离周围的地质条件,沉积有机质都是处在一定的地质条件下进行氧化或保存、演化和转化。所以在进行石油地球化学研究以前要进行全面的野外地质观察,包括收集前人研究成果、观察钻井岩心或岩屑等等,以便了解区域构造发展史、沉积相、沉积环境、地层层序和接触关系、岩性、油气在空间和时间上的分布以及地下水的资料等等。收集或掌握这些资料对解释石油地球化学分析结果将起重要作用。

2. 取样和分析

应用精密灵敏的化学分析和仪器分析方法是取得石油地球化学资料的重要手段。

进行科学实验的常规仪器分析有:气相色谱分析、液相色谱分析、化学质谱和同位素质谱分析、红外光谱和紫外光谱分析、有机元素分析、原子吸收光谱分析、显微光度分析和荧光显微分析等等。

地质取样工作与仪器分析有同等的重要性,取样必须由研究者亲自动手,尽量系统取样,选层要正确,样品具代表性且分布均匀,否则,分析仪器再精密也得不出正确的结果。

3. “将今论古”的研究方法

地质现象和地球化学现象都是地质历史上发生的事情,我们无法重现地质历史上的地球

化学现象，但实践证明：尽管现代与古代的地球化学作用有许多不同之处，但也有许多相同之处。在相似的地质条件下，可以根据现代沉积物地球化学特征类比古代沉积物地球化学特征。这也是地质学家经常应用的方法。

根据现代生物的有机化合物数量和特征与沉积物或化石中的有机化合物的数量和特征，可以推断有机质的地球化学演化机理。这也是地球化学家经常使用的研究方法。

这方面的例子很多，例如根据现代较大型湖泊（青海湖、洞庭湖）沉积的暗色淤泥的有机碳含量（达2.29%）、氯仿抽提物（达0.12%）和烃含量（达0.014%），可以论证我国古代陆相沉积中具有丰富的有机质，如果生油，足以形成特大油田。又如布雷和伊文思发现近代沉积物中正烷烃具奇偶优势，而古代沉积物正烷烃这种优势变小，在生油岩中这种优势消失，据此，他们推断有机质演变成油的中间可能发生热解反应。

4. 模拟地球化学过程的方法

在实验室模拟地质条件而进行物理化学实验是了解地球化学作用的物理、化学条件和化学反应机理的重要途径，实验室模拟包括代表不同地层深度的高温高压和常温常压的各种专门实验。测得化合物的化学热力学和物理化学的性质和参数。模拟实验在地质学的许多领域都应用了，一般也获得较好的效果。在石油地球化学方面比较有名的例子是法国蒂素等人进行的干洛根热解模拟试验。这方面的内容将在以后讲到，故不赘述。

第一章 生物化学基本知识

生物包括动物和植物，生物体是由一定的物质所组成，生物体的组成除水之外主要由五种有机成分所构成，即(1)蛋白质；(2)碳水化合物；(3)脂类；(4)木质素；(5)色素。另外还含有数量虽不大但有实际意义的物质如维生素、胶质等等。

不同生物体内，各种有机质组成的比例有所不同，如藻类中富含蛋白质，树木中富含碳水化合物和木质素。此外，蛋白质、碳水化合物和脂的类型在各种生物中也是不同的。但它们的基本构形相似，它们的性质也相近。

沉积岩内和天然水内大多数有机化合物在一定程度上反映了原来生物体的化学和结构组成，因此认为：石油地球化学中关于有机质的分类应跟现代生物化学相差不会太远，这就是我们要介绍生物化学的原因。

第一节 蛋白质

蛋白质又称胨，由多种氨基酸结合而成的高分子化合物，是生物体的一种主要组成物质，也是生命活动所依赖的主要物质基础。

一、蛋白质在生物体中存在的状态

蛋白质在生物界中分布不均，植物组织的蛋白质含量低于动物组织。

在生物体的组织和器官的内外各部都分布有蛋白质，它与水及其它许多化学成分构成复杂的胶态体系。在动物体内，蛋白质多以凝胶状态存在，使生物组织和器官具有一定的形状、弹性及其它特性。有些蛋白质的凝胶含水特少，接近于固体状态，使某些组织坚韧或作为体外保护层。例如，骨、毛、发、角、贝壳的蛋白质。在动物体内，蛋白质也可呈溶解状态存于各种体液中，如血液、消化液中。蛋白质也可呈凝胶与溶胶的混合体系存于体内，如肌肉等。

二、蛋白质的分子组成

1. 蛋白质的元素组成

从各种动植物组织中分离出来的蛋白质，经过元素分析，其中均含有碳、氢、氧、氮四种元素。大多数的蛋白质还含有少量的硫，有些含磷，少数含铁、铜、锰、锌等金属元素，个别蛋白质含碘。

蛋白质与醣及脂肪相同，都含有碳、氢、氧三种元素，但所有蛋白质都含氮，而醣和脂肪则几乎不含氮。大多数蛋白质的含氮量接近15.0—17.6%，平均约为16%。故在任何含蛋白质的样品中，每克氮的存在大约表示该样品含100/16即6.25克的蛋白质。

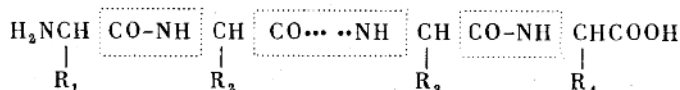
2. 蛋白质的水解

蛋白质是大分子的化合物，可以受酸、碱或酶的作用而水解成为小分子的化合物。将蛋白质放在稀盐酸或硫酸中加热，则可水解成为氨基酸，此时氨基酸分子大部分完整，很少受

到破坏。因此酸是常用的蛋白质水解剂。强碱的溶液也能使蛋白质水解，但用碱水解时，有几种氨基酸遭到严重破坏，并且碱能使各种氨基酸发生消旋作用，因而改变了他们原有旋光异构体的构型。有关氨基酸的知识将在第二节中介绍。

3. 蛋白质的分子结构

德国的费齐尔 (E. Fischer) 提出蛋白质结构的多肽链学说。根据这个学说，蛋白质分子是由许多氨基酸分子借肽链缩合而成的多肽链。近年来其它研究结果仍证明肽链是蛋白质分子氨基酸的主要连接方式，多肽链是蛋白质分子的基本结构。蛋白质分子的基本结构如下



蛋白质分子中还存在其它结合键，如氢键、二硫键、盐键、脂键及酰胺键等。前四种键都能使两个肽链连接起来，所以蛋白质分子可能含有几个多肽链，由上述的结合键连接而成为复杂的分子。

各种蛋白质分子的形状不同，可以分为纤维状蛋白质与球状蛋白质两类。纤维状蛋白质分子具有延长的细丝状态；球状蛋白质分子则呈圆形或椭圆形。蚕丝蛋白、角蛋白、肌原纤维中的肌球蛋白都是纤维蛋白。血清的清蛋白是球状蛋白质。

4. 蛋白质的性质

(1) 蛋白质的分子量

蛋白质是由许多氨基酸分子组成的复杂化合物，分子量很大，而且各种蛋白质分子量差别很大，现将几种蛋白质分子量列于表1-1。

表1-1 蛋白质的分子量

| 蛋 白 质 | 分 子 量 | 蛋 白 质 | 分 子 量 |
|-------|--------|----------|-----------|
| 细胞色素C | 15,600 | 血清清蛋白 | 70,000 |
| 乳清蛋白 | 17,400 | 血清球蛋白 | 140,000 |
| 麦胶蛋白 | 27,500 | 胰 酶 | 480,000 |
| 胰 岛 素 | 41,000 | 甲状腺球蛋白 | 650,000 |
| 卵清蛋白 | 44,000 | 矮枝病素(蕃茄) | 7,600,000 |

从上表可以看出：蛋白质的分子量很大，小者在一万以上，大者可达数千万。

(2) 蛋白质的胶态性质

蛋白质是大分子化合物，对水的亲和力很大，故多在水溶液中形成亲水胶体。在适当的情况下，蛋白质也可从胶态溶液中析出，成为结晶体。结晶的物质几乎不含杂质，故近年来多用结晶法纯炼活性蛋白质。

(2) 蛋白质由氨基酸组成的，因此，也具有许多与氨基酸相似的化学性质，如两性游离与等电点、成盐反应、甲醛反应。这些反应将在氨基酸一节中介绍。

5. 蛋白质的分类

蛋白质的化学构造复杂，目前尚不能完全按照化学结构及反应基团将其分类。现仅根据化学成分复杂程度或物理性质将其分类：

(1) 按组成可分为简单蛋白（这类蛋白水解后，除含氨基酸外，不含其它物质。如卵蛋白、角蛋白和丝蛋白等），复合蛋白（这类蛋白水解后除含氨基酸外，还含其它物质。如脂蛋白、色素蛋白、磷蛋白、核酸蛋白等）。

(2) 按溶解度可分为：溶解的白蛋白、球蛋白、醇溶蛋白和不溶解的硬蛋白。

(3) 按营养成分可分为：完全蛋白质（含有全部必需的氨基酸，如酪蛋白、卵白蛋白、大豆球蛋白）；不完全蛋白质（缺少一种或几种必需的氨基酸）。

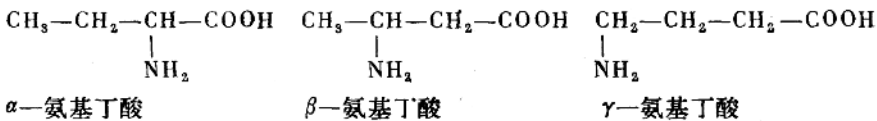
第二节 氨基酸

氨基酸是组成蛋白质的基本单位，它是羧酸分子中烃基上的氢原子被氨基（-NH₂）取代后的产物，其化学通式为 NH₂-CH-COOH。



一、氨基酸的命名和分类

根据氨基取代烃原子上氢的位置可分为 α 、 β 、 γ ……氨基酸，例如

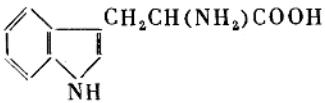
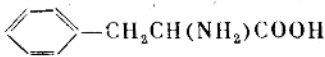
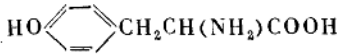
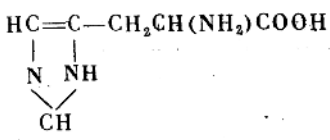


氨基酸可以按照系统命名法命名，命名时将氨基当作取代基，以羧基骨架当作母体来命名。取代羧酸最邻近的那个氢的氨基酸称为 α -氨基酸；NH₂ 取代羧酸相隔的那个氢称为 β -氨基酸；NH₂ 取代羧酸相隔的第 3 个氢称为 γ -氨基酸。但 α -氨基酸都有简单的俗名。这些俗名已被人们广泛地使用着，它们的俗名列于表 1-2。

表 1-2 沉积岩中的氨基酸

| 氨基酸 | 构造式 | 旋光性 ^① | 溶解度 ^② | 等电点 |
|----------------|--|------------------|--------------------|------|
| A 中性氨基酸 | | | | |
| α -丙氨酸 | CH ₃ CH(NH ₂)COOH | + | 16.51 | 6.00 |
| β -丙氨酸 | CH ₂ (NH ₂)CH ₂ COOH | | | |
| γ -氨基丁酸 | CH ₂ (NH ₂)(CH ₂) ₂ COOH | | | |
| 甘氨酸 | CH ₂ (NH ₂)COOH | | 24.99 | 5.97 |
| 亮氨酸 | CH ₃ CHCH ₂ CH ₂ CH(NH ₂)COOH | - | 2.19 | 5.98 |
| 异亮氨酸 | CH ₃ CH ₂ CHCH ₂ CH(NH ₂)COOH | + | 4.12 | 6.02 |
| 缬氨酸 | CH ₃ CHCH ₂ CH(NH ₂)COOH | + | 8.85 | 5.96 |
| 丝氨酸 | HOCH ₂ CH(NH ₂)COOH | - | 5.02 ^③ | 5.68 |
| 苏氨酸 | CH ₃ CH(OH)CH(NH ₂)COOH | | 1.59 ^③ | — |
| 脯氨酸 | $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CHCOOH} \\ \diagdown \quad / \\ \text{NH} \end{array}$ | - | 162.3 ^④ | 6.30 |

续表 1—2

| 氨基酸 | 构造式 | 旋光性① | 溶解度② | 等电点 |
|---------|---|------|-------|---------|
| 羟脯氨酸 | $\begin{array}{c} \text{HOHC}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CHCOOH} \\ \\ \text{NH} \end{array}$ | - | 36.11 | 5.83 |
| 色氨酸 |  | - | 1.13 | 5.89 |
| 苯基丙氨酸 |  | - | 2.96 | 5.48 |
| 酪氨酸 |  | - | 0.045 | 5.66 |
| 胱氨酸 | $\text{HOOCCH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{S}-\text{SCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ | - | 0.011 | 4.6—5.0 |
| 蛋氨酸 | $\text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ | - | 3.38③ | 5.74 |
| B 酸性氨基酸 | | | | |
| 天门冬氨酸 | $\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ | - | 0.50 | 2.77 |
| 谷氨酸 | $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ | + | 0.84 | 3.22 |
| C 碱性氨基酸 | | | | |
| 精氨酸 | $\begin{array}{c} (\text{H}_2\text{N})\text{C}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH} \\ \\ \text{NH} \end{array}$ | + | 极大 | 10.76 |
| 组氨酸 |  | - | 4.29 | 7.59 |
| 赖氨酸 | $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ | + | 极大 | 9.74 |
| δ-羟-赖氨酸 | $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{NCH}_2-\text{C}-(\text{CH}_2)_2-\text{CHCOOH} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{NH}_2 \end{array}$ | | | |
| 鸟氨酸 | $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ | | | |

注：①旋光性：+为右旋；-为左旋。

②溶解度：为每100克溶剂在25℃溶解氨基酸的克数。除注者外，均为L-氨基酸在水中的溶解度。

③DL氨基酸的溶解度。

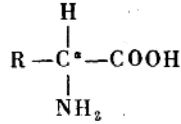
④L氨基酸在乙醇中的溶解度。

在氨基酸分子中，氨基和羧基的数目并不都限于一个，而且两种基的数目也不一定相等，氨基和羧基数目相等的氨基酸，它们近于中性，叫做中性氨基酸。当氨基的数目多于羧基时，这样的氨基酸呈碱性，叫做碱性氨基酸。当氨基的数目少于羧基时，这样的氨基酸呈

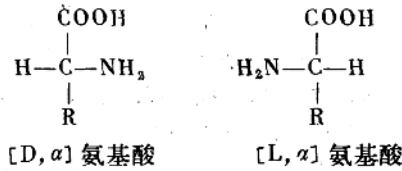
酸性，叫做酸性氨基酸。

1. 氨基酸的一般构造式

蛋白质水解生成的天然氨基酸虽然有30种，但其化学构造式都有一个共同特点，既在其羧基相邻近的碳原子（ α 碳原子）上有一个氨基，故称之为 α -氨基酸。 α -氨基酸的一般构造式可以表示如下



从上式可以看出， α 碳原子为一个手征性的碳原子。因此， α 氨基酸有D系与L系两种旋光异构体的可能，如下式



组成原生质中蛋白质的氨基酸，除甘氨酸外，都属于L系，具有旋光性。因为D和L系只表示化学构造的类型，而不表示旋光性，所以[L, α]氨基酸未必都是左旋化合物，也可能有右旋化合物（表1-2）。

2. 氨基酸的分类

自然界已发现40多种氨基酸，在沉积岩中只有23种，现依它们的化学构造式分类如下：

(1) 中性氨基酸：即有 α -丙氨酸、 β -丙氨酸、 α -氨基丁酸、甘氨酸、亮氨酸、异亮氨酸、缬氨酸、丝氨酸、苏氨酸、脯氨酸、羟脯氨酸、胱氨酸、蛋氨酸、苯基丙氨酸、酪氨酸和色氨酸。

(2) 酸性氨基酸：即有门冬氨酸、谷氨酸。

(3) 碱性氨基酸：即有精氨酸、组氨酸、赖氨酸、 δ -羟赖氨酸、鸟氨酸。

除以上分类法外，还有按族组成分类的方法，如脂肪族氨基酸、芳香族氨基酸、杂环氨基酸。

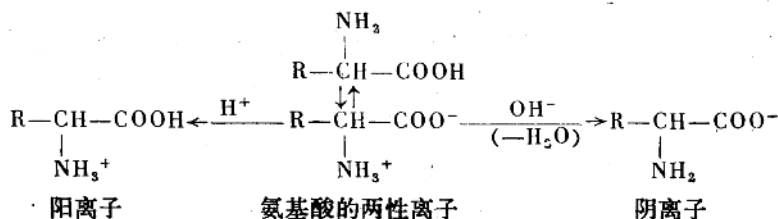
二、氨基酸的理化性质

1. 一般物理性质 α -氨基酸都是白色结晶体，熔点很高，并在融化时分解， α -氨基酸都能溶于强酸及强碱溶液中，其在纯水中溶解度则大小不同（见表1-2），精氨酸与赖氨酸的溶解度最大，胱氨酸与酪氨酸的溶解度最小，脯氨酸与羟脯氨酸能溶于乙醇中。在乙醚中一切氨基酸都不能溶解。

除甘氨酸外，组成蛋白质的天然氨基酸都属L系，具有旋光性（表1-2）。L系 α -氨基酸无味或具苦味。

2. 两性游离与等电点 氨基酸既含碱性的氨基又含酸性的羧基，所以能在酸性溶液（对氨基酸的中性分子而言，不是水的中性）中取得质子（ H^+ ），与氨基结合而成的阳离子。也能在碱性溶液中失去质子，与 OH^- 离子结合而本身成为阴离子，就是说，氨基酸既能像有机

碱一样游离，也能像有机酸一样游离，所以是两性电解质。

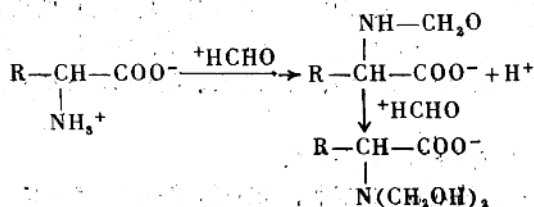


假如将氨基酸的酸性溶液置于电场中，它的阳离子移向负极。将碱性溶液置于电场中，它的阴离子移向正极。就每一氨基酸而言，当溶液的酸碱度达到某pH值时，氨基酸游离成阳离子的程度和游离成阴离子的程度可以相等，此时氨基酸既不向负极也不向正极移动，这时的pH值称为氨基酸的等电点。换句话说，氨基酸的等电点是它呈电中性时溶液的pH值。氨基酸的等电点也是它成为兼性离子时的pH值。

虽然氨基酸的 α 碳原子上同时含有一个酸性的羧基与一个碱性的氨基，但这两个酸碱性质相反的基团在水溶液中的游离程度不等，羧基游离的程度大于氨基，所以在pH=7.0的纯水中，一羧基一氨基的氨基酸呈酸性，只有在略小于pH为7.0的酸性溶液中它才呈中性状态。因此，大多数氨基酸的等电点小于7.0。

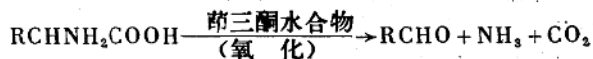
氨基酸成为兼性离子时，又称为内盐，因为可以看作是它分子内氨基和羧基自相中和的结果，氨基酸所以具有较高的熔点，不易挥发而易溶于水，不溶于无水乙醇及乙醇等性质都是由于这种内盐的性质所引起的。

3. 甲醛反应 氨基酸的氨基能与甲醛化合成为羟甲基衍生物。



氨基酸在同一分子上含有酸性的羧基及碱性的氨基，此二基互相中和，形成兼性离子，故不能用碱或酸滴定其含量。但氨基酸与甲醛化合后，因碱性的氨基酸被遮盖，失去了形成兼性离子的可能，其所含的酸性羧基即可用强碱进行滴定，这种反应是测定氨基酸的一种方法。

4. 茚三酮反应 α -氨基酸与茚三酮水合物在水溶液中加热，则被氧化分解，生成醛、氨及二氧化碳。



此时茚三酮水合物被还原，在弱酸性(pH>4.0)溶液中，茚三酮的还原产物即和 NH_3 及另一分子的茚三酮缩合成为深兰色的化合物，此反应中的 CO_2 产量或兰色的深度可作为 α 氨基酸定量分析的依据。

第三节 碳水化合物

碳水化合物也叫做糖，它是自然界分布甚广的有机物质，也是一切生物体的重要成分之一。植物含糖最多，例如植物根茎中的纤维素，种子及根块中的淀粉，甘蔗及甜菜中的蔗糖及水果中的葡萄糖及果糖均为常见的糖。

碳水化合物是碳、氢和氧三元素所组成的多羟醛或多羟酮（如简单糖类）以及由它们所聚合而成的高分子化合物（如多糖类）。除少数外，它的氢与氧原子数的比都是2:1，和水的比例相同，这就是碳水化合物名称的由来，它的通式可用 $(CH_2O)_n$ 表示之，虽然有此通式，但它与碳的水化物有本质的不同。因此，碳水化合物这个词不能代表它的性质，故有些有机化学研究者建议用糖这个词，本教材照顾到惯用了这个词，还照用了碳水化合物这个词。

一、碳水化合物的分类

碳水化合物根据所含基本单位数目不同，可分为单糖、二糖、三糖和多糖以及糖的衍生物。单糖是构成各种糖分子的基本单位，不能再水解成为更简单的糖，单糖的主要代表为戊糖和己糖。二糖（如蔗糖）是由两个单糖，三糖（如棉子糖）是由三个分子单糖，四糖（如野芝麻糖）是由四个分子单糖缩合而成，完全水解后又分别产生两个、三个或四个单糖分子，这些糖也可以称为低级多糖。

高级多糖（简称多糖）包括均一与不均一的两种糖胶。均一糖胶乃若干个相同的单糖分子缩合而成，完全水解后可产生若干个相同的单糖分子如纤维素、淀粉等。混合糖胶乃由若干不同的单糖或糖的衍生物缩合而成，完全水解后产生若干个不同的单糖和糖的衍生物，如果胶，半纤维素及粘多糖等。

糖的衍生物包括糖的氧化还原产物、氨基糖、磷酸糖（即糖的磷酸酯）和糖苷等。

二、单糖

1. 单糖的结构

单糖中以己糖为最重要，下面以己糖为例说明单糖的化学结构。

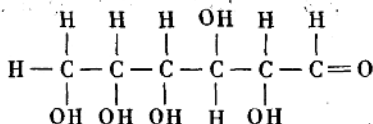
(1) 己醛糖和己酮糖的开链式，己醛糖中最重要的是葡萄糖，己酮糖中最重要的是果糖。现以两者为代表推导其结构式。

a. 葡萄糖可与硝酸银的氨溶液作用生成银镜，与菲林试剂作用生成红色氧化亚铜沉淀，由此可知，在葡萄糖中含有醛基。

b. 葡萄糖与氢氰酸加成后再水解，即得到含有七个碳原子的羟基酸。

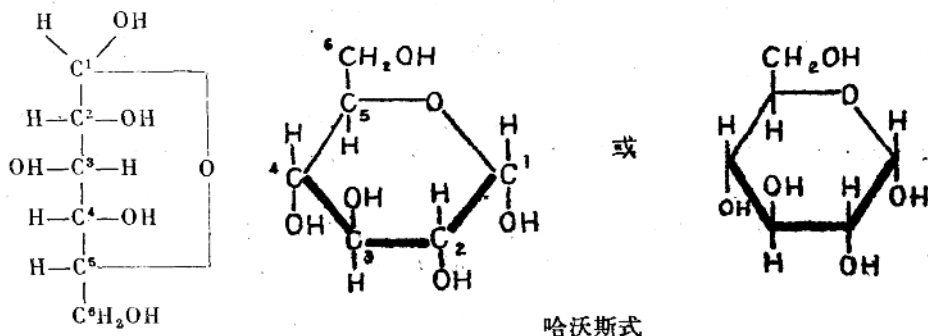
c. 用乙酰处理时，它可引入五个乙酰基。证明了在葡萄糖分子中有五个羟基。

综合以上反应，根据每个碳原子上不能连有两个羟基的原则，故葡萄糖的结构式如下。

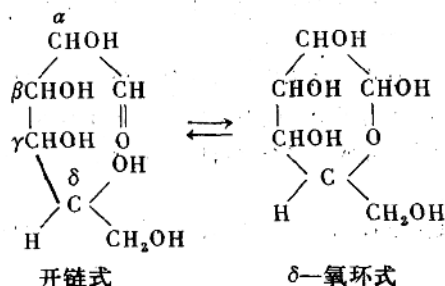


(2) 己醛糖的氧环式

由于开链式有缺点，不能解释一些反应和现象，所以英国化学家哈沃斯建设用氧环式，称哈沃斯式，在哈沃斯式中氧环式的六节环用环状式写出，把氢原子和羟基在环上面和下面排列起来，例如 α -D葡萄糖用哈沃斯式表示如下。



当一个化合物中含有两个官能团，而且处于适当的位置时，就很可能通过两个官能团的相互作用，而生成环状化合物，那末葡萄糖也就很可能以环状半缩醛的形式存在，从各方面研究证明，葡萄糖确实具有环状结构，由于环中含有氧原子，这种环状半缩醛的结构便称为氧环式。



由开链式转变成氧环式，与由醛和醇生成半缩醛的作用相似，不过这里发生在分子内部而已。上述氧环式是由 δ -碳原子上的羟基加到醛基上面而构成的六节环，这种氧环式称为 δ -氧环式。

氧环式中与氧相连的第一个碳原子上的羟基是半缩醛羟基，它易于被烷基化而生成苷。苷在化学结构上相当于缩醛，所以苷具有缩醛的性质。

2. 单糖的重要衍生物

(1) 葡萄糖 葡萄糖是自然界中分布最广的单糖，葡萄糖含在葡萄汁和其它带甜味的水果中，在植物的根、茎、叶、花中都含有葡萄糖，常常以苷的形式存在，在蜂蜜中也含葡萄糖，在动物的血液中和淋巴液中也含有少量的葡萄糖。

(2) 果糖 果糖在自然界中的分布也很广，如蜂蜜中也含果糖。

(3) 木质糖。

三、贰糖

能够水解成为两个单糖的糖称为贰糖，在理论上贰糖可以由二个分子的各种单糖构成，