

沉积岩中金属卟啉的质谱 鉴定及其石油地球化学意义

徐 濂 史 瑾

(地质矿产部石油地质中心实验室 无锡)

地质体中存在的卟啉是一个非常复杂的混合物,随着质谱-电算联用技术的出现和发展,有可能对卟啉的结构和组成进行鉴定和研究。

本文应用质谱-电算技术对不同地质样品的金属卟啉进行鉴定,我们以质谱分析获得的质量数和强度为依据,计算了镍和钒脱氧叶红初卟啉系列(DPEP)和镍钒初卟啉系列(ETIO)的系列比例、平均分子量大小、分子量分布和宽度、歪度和碳数范围等指标,并根据这些参数对石油地质应用作了初步探讨。

一、实验部分

1. 金属卟啉的萃取 沉积岩中的金属卟啉,由于其卟啉核周围侧链上连接有各种基团,容易被有机溶剂所提取。本法是把岩样粉碎至80—100目,装于索氏抽提器中,用苯-甲醇(9:1)二元混合溶剂抽提净尽,根据我们的实验,一般三天左右,金属卟啉即可抽提完毕。

2. 金属卟啉的分离 为了分离萃取获得的金属卟啉,将苯-甲醇抽提液蒸馏浓缩,用正己烷脱沥青质,过滤,然后反复用正己烷洗涤沥青质,把正己烷溶液浓缩至适当体积(0.5—1.0毫升)。然后用硅胶柱层析法(图1)进行分离。

3. 金属卟啉的纯化 卟啉含在苯冲洗馏分中,浓缩至适当体积,就可用硅胶G薄板进行纯化,用氯仿和异辛烷(2:3 V/V)作展开剂,玫瑰红色的金属卟啉带与溶剂一起上升,由于不同金属卟啉的 R_f 值不同(钒卟啉 R_f 值为0.15,镍卟啉的 R_f 值为0.32),而得到分离,获得较纯的供质谱鉴定的金属卟啉。

4. 分析仪器 金属卟啉的质谱分析是在一台JMS-D300质谱计和JMA-2000质谱数据分析系统上进行的。吸收光谱是在Cφ-16紫外-可见分光光度计上获得的。

5. 分析条件 金属卟啉的质谱图是直接采用固体进样探头而获得的。镍卟啉进样温度从150℃开始程序升温到360℃恒温。钒卟啉升温到397℃。电子束能量钒卟啉采用12电子伏特,钒卟啉是16电子伏特。选择这些条件的依据是使金属卟啉不发生热重排和受热使卟啉破坏分解。实质上仅是记录分子离子峰而没有复杂的碎片离子。

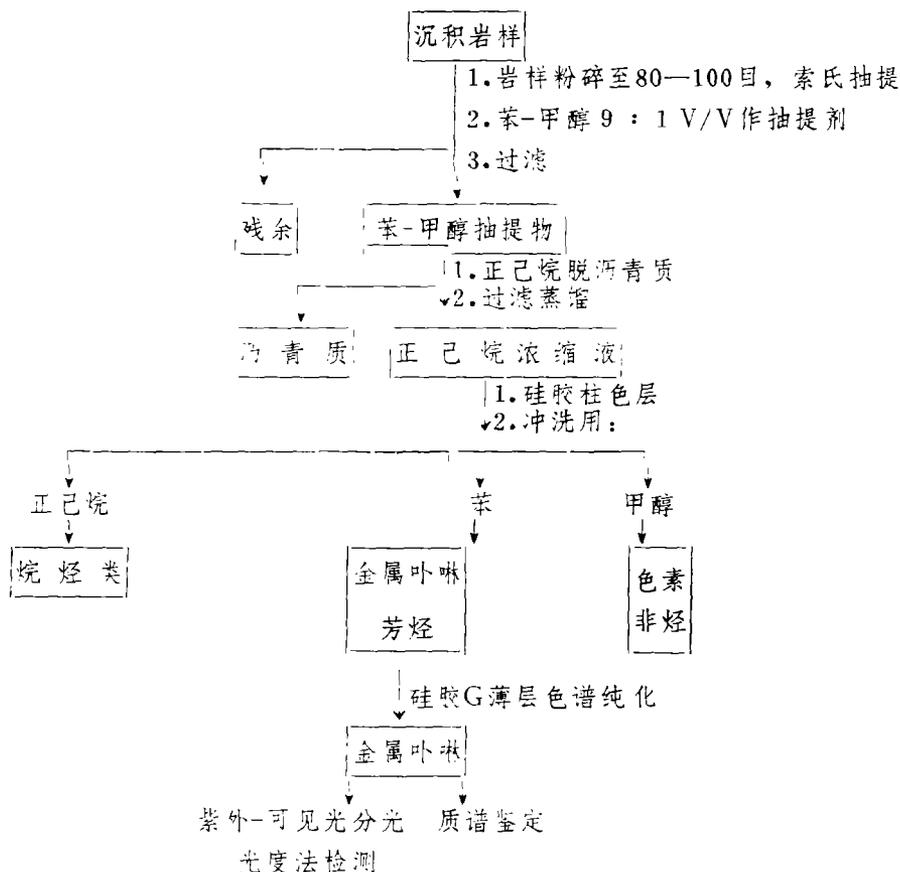


图1 金属卟啉抽提纯化流程图

Fig. 1 Flow sheet for separation and purification of metalloporphyrin from sedimentary rock

二、分析结果

1. 紫外-可见光吸收光谱 经薄层色谱纯化后的金属卟啉，首先经吸收光谱法测定。因为金属卟啉具有典型的吸收光谱，它们在近紫外区和可见光区域内都有强的吸收带。镍卟啉和钒卟啉除在400毫微米左右都有一个强的吸收带（Soret带）外，镍卟啉在515和555毫微米左右还有特征吸收。而钒卟啉的特征吸收波长为530和570毫微米左右。因此，根据吸收波长的位置，可以确定是金属镍卟啉还是钒卟啉。图2、3是镍卟啉和钒卟啉的吸收光谱图。

2. 卟啉的质谱鉴定 图4、5、6分别是海相沉积的四川大隆层二叠系黑色薄层硅质灰岩。辽宁抚顺油页岩和胜利油田东营凹陷有机质已成熟的灰色泥岩中抽提出来的金属卟啉的部分质谱图。选择这些图谱是为了说明沉积岩中的金属卟啉在类型和分布上都有差异。这些图谱具有代表性，图4是钒卟啉，图5、6是镍卟啉。

表1列出了六个金属卟啉的质量数及其规范化的强度。从质谱分析获得的质量数与

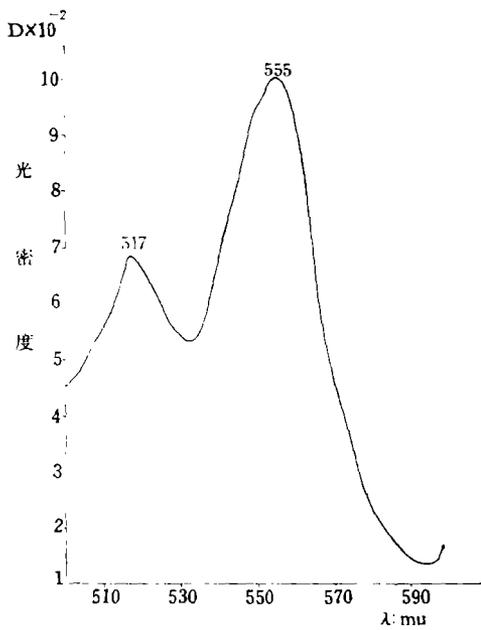


图 2 镍卟啉的吸收光谱图
Fig. 2 Visible absorption spectrum of the nickel porphyrin.

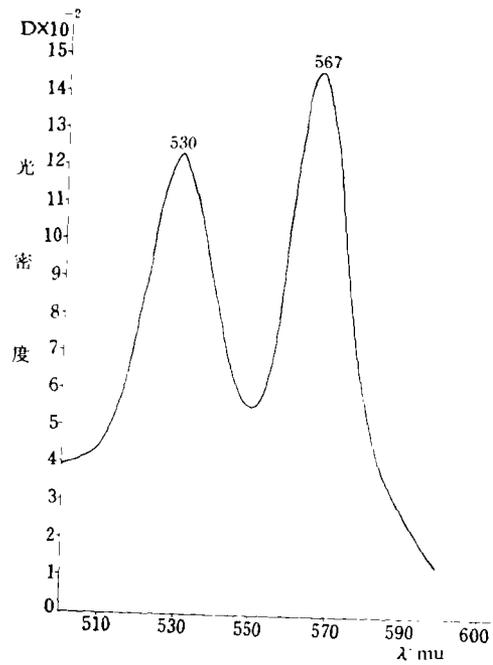


图 3 钒卟啉的吸收光谱图
Fig. 3 Visible absorption spectrum of the vanadyl porphyrin

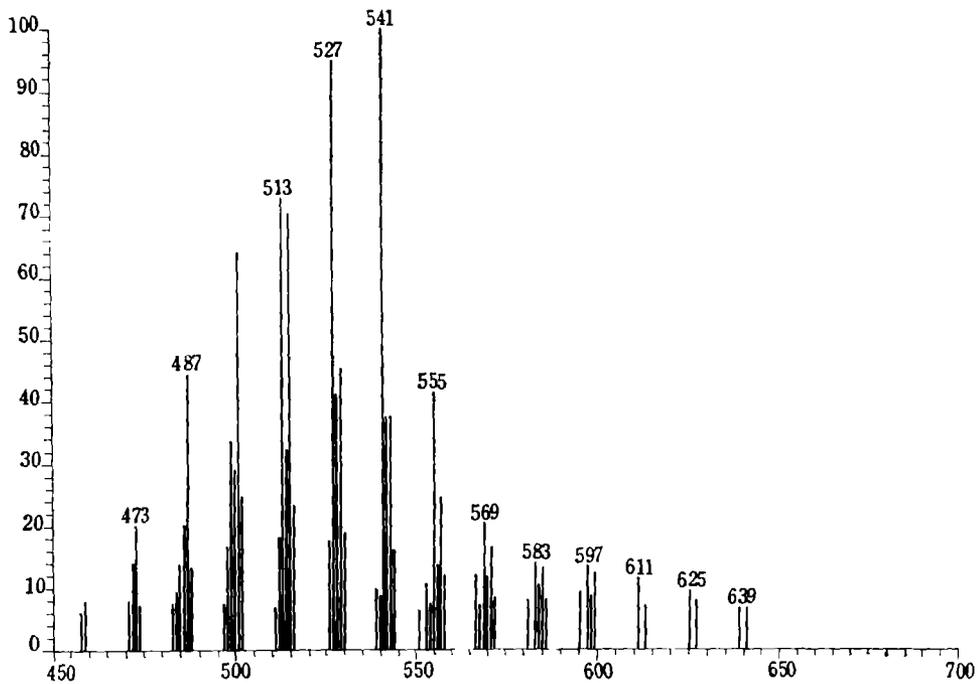


图 4 钒卟啉的质谱图(黑色薄层硅质灰岩)
Fig. 4 Low-voltage mass spectra of vanadyl porphyrin (black thin layer siliceous limestone).

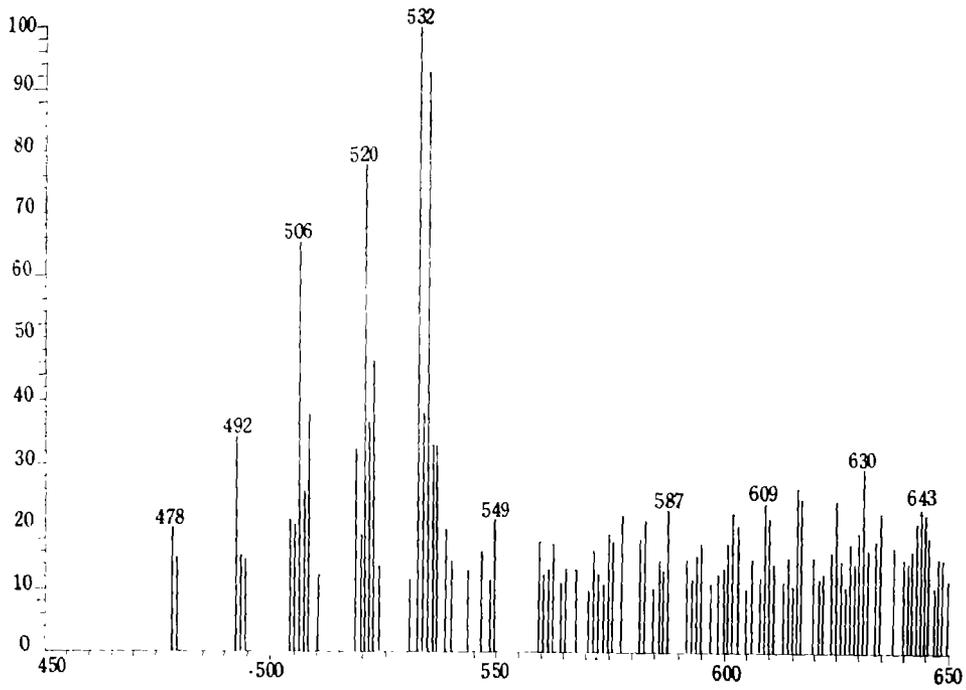


图5 镍卟啉的质谱图(抚顺油页岩)

Fig. 5 Low-voltage mass spectra of nickel porphyrin. (Fu Shun Oil shale)

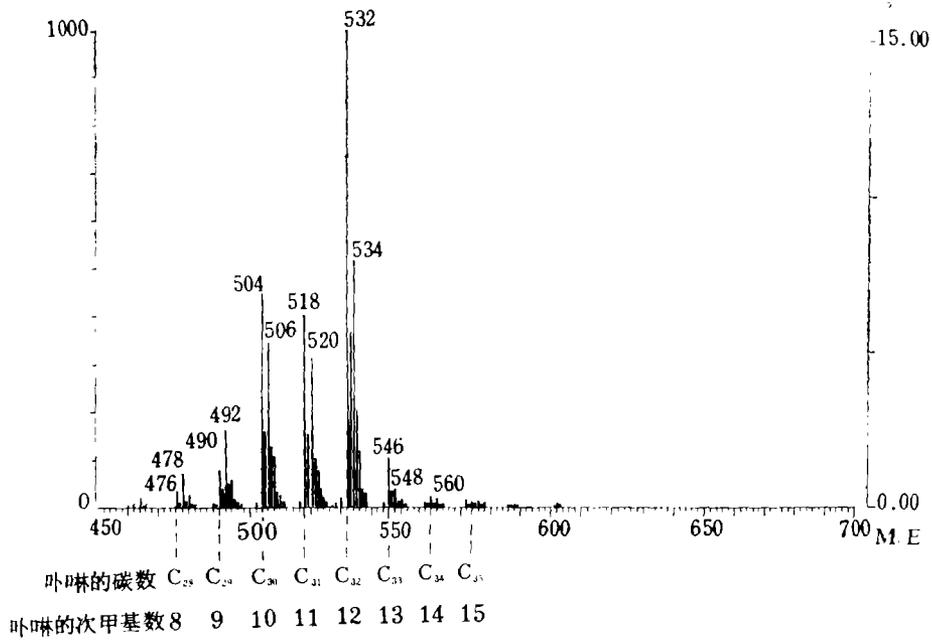


图6 镍卟啉的质谱图(深灰色泥岩)

Fig. 6 Low-voltage mass spectra of the nickel porphyrin from source rock (dark grey mudstone).

表2 金属卟啉的质谱参数

Table 2 Massspectrometric parameters for metalloporphyrin

样品编号	质谱参数	加权平均	带宽	偏差	ΣV_o -DPEP	ΣNi -DPEP
	卟啉系列	质量数			ΣV_o -ETIO	ΣNi -ETIO
1	V _o -DPEP	530	32.68	-0.33	1.21	
	V _o -ETIO	523	31.58	0.23		
	总的卟啉	527				
2	V _o -DPEP	531	24	-0.12	3.09	
	V _o -ETIO	522	23	0.29		
	总的卟啉	529				
3	Ni-DPEP	526	12.86	-0.17		9.06
	Ni-ETIO	523	15.31	-0.72		
	总的卟啉	525				
4	Ni-DPEP	522	16.52	-0.61		3.96
	Ni-ETIO	513	21.51	0.33		
	总的卟啉	520				
5	Ni-DPEP	529	13.68	-0.22		1.28
	Ni-ETIO	523	15.37	0.21		
	总的卟啉	527				
6	Ni-DPEP	558	42.51	-0.05		1.15
	Ni-ETIO	516	39.32	1.02		
	总的卟啉	533				

根据金属卟啉的结构进行计算获得的质量数相一致。例如，最基本的卟啉结构（图 7（1））其分子量为 310，如果吡咯上的 β 氢原子（或桥键上）被甲基（或乙基等）取代则增加分子量 14，有 n 个甲基则卟啉的分子量应为 $310 + 14n$ ，再加上螯合金属后的相应原子量，这样就可以得到某种金属卟啉的分子量。很明显，如果是脱氧叶红初卟啉，则卟啉的分子量应为 $308 + 14m$ （其中 m 等于或大于 2，参看图 7（2）），再加金属的原子量，即得脱氧叶红金属初卟啉的分子量。图 4 的质量数 457、471、485、499、513、527、541、555、569、583、597、625、639 等符合钒脱氧叶红初卟啉（VO-DPEP），依次相应大 2 个质量数的符合钒初卟啉（VO-ETIO）。图 8 实线表示 VO-DPEP 系列，虚线表示 VO-ETIO 系列。同样，图 5、6 标出了相应于 Ni-DPEP 和 Ni-ETIO 二个系列的质量数。图 9 上虚线表示 Ni-ETIO 系列，实线表示 Ni-DPEP 系列。

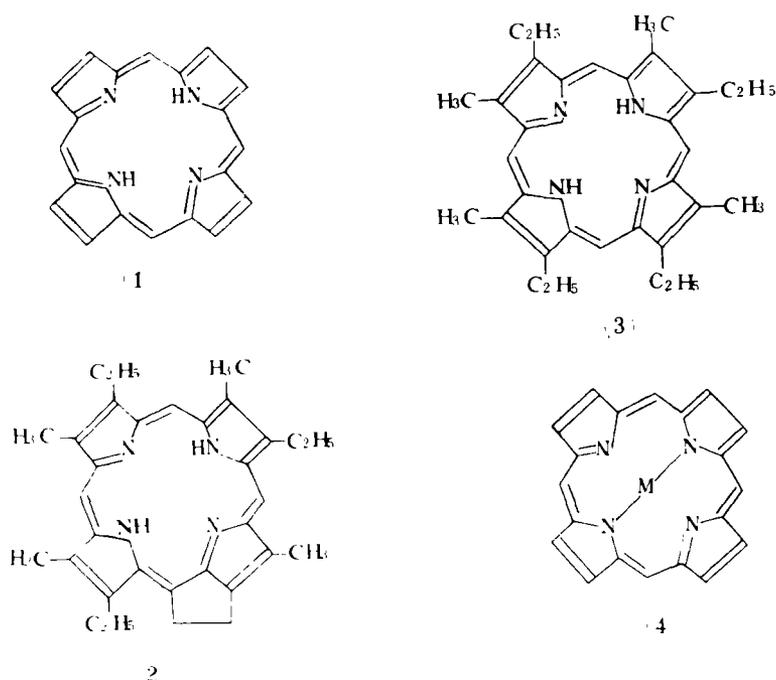


图 7 卟啉的几种结构

(1) 卟吩 (2) 脱氧叶红初卟啉 (3) 初卟啉 (4) 金属卟啉

Fig. 7 Some structure of porphyrin. (1) porphin (2) DPEP

(3) ETIO (4) metalloporphyrin.

3.1 卟啉质谱分析数据的计算 我们根据 E.W. Baker 的方法，按质谱图上的质量数和各个质量数规范化的强度计算了下列参数：

(1) 加权平均质量数：每一种系列的卟啉是根据 $\Sigma IM / \Sigma I$ 计算其平均质量数的。其中 M 是质量数， I 是强度，表 3 中的 1、2、3 项是计算获得的平均质量数。

(2) 带宽 σ ：是以质量数为单位，用标准偏差的公式来表示的，即：

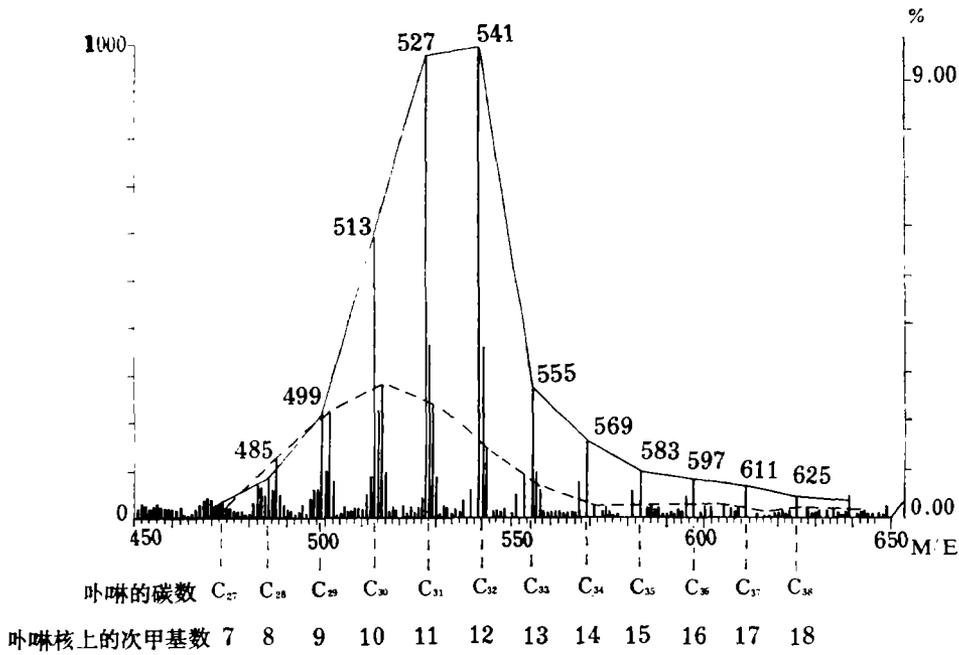


图8 钒卟啉的DPEP系列(实线)和ETIO系列(虚线)

Fig. 8 DPEP and ETIO type series of vanadyl porphyrin (DPEP series—solid line) (ETIO series—dashed line)

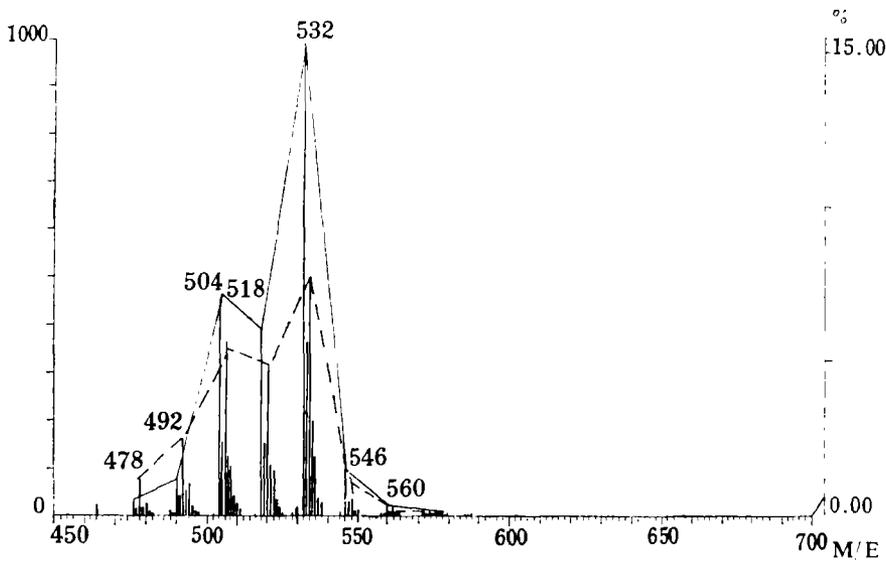


图9 镍卟啉的DPEP系列(实线)和ETIO系列(虚线)

Fig. 9 DPEP and ETIO type series of nickel porphyrin (DPEP Series—solid line), (ETIO series—dashed line)

$$\sigma = \sqrt{\sum (IM^2) / \sum I - (\sum IM / \sum I)^2}$$

(3) 歪度S: 把同一系列卟啉的峰顶连接而成的一个包峰, 以最大强度的峰为中心, 要量度包峰的对称情况, 用歪度来表示, 其计算公式是:

$$S = (\bar{x} - M_0) / \sigma$$

式中: S……歪度 \bar{x} ……平均质量数

M_0 ……质谱图上最大强度的质量数

σ ……带宽

(4) 系列比例R: 系列比例是DPEP系列各个质量峰强度的总和(即 $\sum I_{DPEP}$)与ETIO系列各个质量峰强度的总和(即 $\sum I_{ETIO}$)的比值, 用公式表示为:

$$R = \frac{\sum I_{DPEP}}{\sum I_{ETIO}}$$

分析样品的参数计算结果列于表3中, 表4为质谱分析获得的钒镍卟啉同系列的分子量分布及卟啉核周围侧链上的次甲基数和金属卟啉分子所含的碳数。

表3 金属卟啉的分子量分布

Table 3. Molecular weight distribution of metalloporphyrin

卟啉核上甲基基团的数目 卟啉分子含碳数 分子量 卟啉系列		5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
		25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39
1	VO-DPEP	457	471	485	499	513	527	541	555	569	583	597	611	625	639	
	VO-ETIO	459	473	487	501	515	529	543	557	571	585	599	613	627	641	
2	VO-DPEP			471	485	499	513	527	541	555	569	583	597	611	625	
	VO-ETIO			473	487	501	515	529	543	557	571	585	599	613	627	
3	Ni-DPEP					490	504	518	532	546	560					
	Ni-ETIO					492	506	520	534	548	562					
4	Ni-DPEP				476	490	504	518	532	546	560					
	Ni-ETIO				478	492	506	520	534	548	562					
5	Ni-DPEP						504	518	532	546	560					
	Ni-ETIO						506	520	534	548	562					
6	Ni-DPEP				476	490	504	518	532	546	560	574	588	602	616	
	Ni-ETIO				478	492	506	520	534	548	562	576	590	604	618	

注: 质谱分析获得的质量数与用 $308 + 14m$ (DPEP系列) 和 $310 + 14n$ (ETIO系列) 加相应的金属质量数计算得到的质量数相一致

表4 钒卟啉的分子量分布
Table 4 Molecular weight distribution of vanadyl porphyrin

卟啉核上次 甲基基团 的数目	卟啉分子所 含的碳原子 数 目	一 号 样		二 号 样	
		VO-DPEP 系列分子量	VO-ETIO 系列分子量	VO-DPEP 系列分子量	VO-ETIO 系列分子量
6	26	457	459		
7	27	471	473	471	473
8	28	485	487	485	487
9	29	499	501	499	501
10	30	513	515	513	515
11	31	527	529	527	529
12	32	541	543	541	543
13	33	555	557	555	557
14	34	569	571	569	571
15	35	583	585	583	585
16	36	597	599	597	599
17	37	611	613	611	613
18	38	625	627	625	627
19	39	639	641		

三、卟啉质谱鉴定参数的石油地球化学意义

本文研究的样品1、2号样取自海相沉积岩，1号样为四川二叠系(P₂³)，大隆层黑色薄层硅质灰岩，2号样取自阿尔巴尼亚白垩系的灰黑色灰岩。3号样取自东营凹陷1675—1686米(青东一井)，未进入成油门限(成油门限深度2100米左右)，4号样品取自相当于烃类成熟门限以下，大约2200米。5号样为抚顺油页岩，6号样为抚顺西露天煤样。根据以上样品的分析鉴定资料，我们认为有下列石油地球化学意义。

1. 钒镍卟啉的指相意义 1、2号样取自海相地层，分析结果是钒卟啉，未发现镍卟啉。3、4号样及5号油页岩和6号煤样都属陆相环境，均为镍卟啉，未发现钒卟啉。因此，卟啉类型具有指相意义。从表3钒卟啉和镍卟啉的带宽来看，Ni-DPEP的带宽比钒-DPEP的要小二倍，钒-ETIO的带宽要比镍-ETIO的宽1.65倍(除6号煤样外的平均值)。

从表1、2、4、5和质谱图6、7、8也可以看到，陆相的样品(6号煤样除外)不管是DPEP还是ETIO都具有狭窄的分子量带分布，如3号样分子量分布范围从490—650，碳数范围C₂₉—C₃₄。而海相的钒卟啉分子量分布要比陆相的镍卟啉宽得多。如1号样分子量范围为457—639，含碳数范围C₂₆—C₃₉。可以认为分子量分布狭窄的卟啉与陆相环境有关，分子量分布宽阔的卟啉来自海相。

表 5 镍卟啉的分子量分布

Table 5 Molecular weight distribution of nickel porphyrin

卟啉核上 次甲基基 团的数目	卟啉分子 所含的碳 原子数	三号样		四号样		五号样		六号样	
		Ni-DPEP	Ni-ETIO	Ni-DPEP	Ni-ETIO	Ni-DPEP	Ni-ETIO	Ni-DPEP	Ni-ETIO
		系列分子量							
8	28			476	478			476	478
9	29	490	492	490	492			490	492
10	30	504	506	504	506	504	506	504	506
11	31	518	520	518	520	518	520	518	520
12	32	532	534	532	534	532	534	532	534
13	33	546	548	546	548	546	548	546	548
14	34	560	562	560	562	560	562	560	562
15	35			574	576			574	576
16	36							588	590
17	37							602	604
18	38							616	618

注：质谱分析获得的质量数与用 $310 + 14n$ (ETIO系列) 或 $308 + 14n$ (DPEP系列) 加相应的金属原子量计算获得的质量数相一致

2. 有机质成熟度的演化指标 地质体中的卟啉，是由DPEP向ETIO转化的，其转化的程度和快慢与受热历史、温度和时间成正比。一般说来，随着温度、压力和时间等因素的增加，地下的有机质向两极分化，一是向分子量愈来愈小的方向演化，直至最简单的烷烃——甲烷；一是随着温度的增加，岩石变质程度的提高，碳数含量不断增加，分子量愈来愈大，直至变成石墨。卟啉是一个具有高分子量的有机化合物，由于温度、压力等作用，在卟啉核周围的基团受热解离，使卟啉碳数降低而分子量变小。另一种情况是由于热的作用，使卟啉各个吡咯环上和桥键上的烷基基团发生缩聚作用，生成较高分子量的和芳香化的卟啉化合物。因此，卟啉核周围基团的变化情况反映着受热历史和演化程度。我们分析的结果表明：卟啉的分子量分布范围和带宽及系列比例可以反映有机质的成熟度和演化程度。例如，从海相沉积岩来看，一号样年代为二叠系，其系列比例为1.24，它比取自白垩纪的二号样的系列比例为3.09的小，其带宽不论是DPEP还是ETIO，一号样都比二号样宽（表3），二号样的平均质量数也大些。4号样比3号样具有较高的受热历史，两个样品纵向上相差500多米。按地温梯度每公里为 35°C 计算，则两块样品温差约为 18°C 。可以看出，4号样受的温度较高，受热时间长，ETIO的含量高，其系列比例为3.96比3号样9.06为小。

从带宽来看，DPEP系列3号样为12.86，4号样为16.32；ETIO系列3号样为15.34，4号样为21.51；不论是DPEP还是ETIO系列，4号样都比3号样宽。

除6号煤样外，其余样品都是以 C_{32} 的卟啉含量为最大（表1），随着受热作用的

增大,卟啉向低碳数方向演化的趋势大于高碳数(图4、5、6)。表6列出了每种卟啉的总强度与 C_{32} 前后的总强度比值,可见 C_{32} 以前每种卟啉的总强度占这种系列总强度的绝对优势,即每种系列的卟啉其低碳数的高于高碳数。这也可以说明有机质在一定的温度条件下,首先是发生热裂解作用,而缩聚作用是次要的。

6号煤样,其ETIO系列向高碳数方向演化要大于低碳数, C_{32} 以后 $\Sigma I_{ETIO}/\Sigma ETIO$ 的比值为60.72%。因此,是否可以认为煤中卟啉是向高碳数方向演化。6号煤样其DPEP系列的基峰为560,它与3、4、5号基峰为532不一样(表1),它向高碳数方向上移了二个次甲基。这也就是煤中卟啉与其它沉积岩中的卟啉不同之处。根据卟啉的演化趋势是否可获得有机质向煤还是向油演化的讯息,有待于今后进一步的研究。

表6 卟啉总强度与 C_{32} 前后的总强度比值

Table 6 The intensity ratio of the porphyrin lighter and heavier than C_{32} to the overall porphyrin

样品编号	$\frac{C_{32} \text{以前 } \Sigma I_{DPEP}}{\Sigma I_{DPEP}} \%$	$\frac{C_{32} \text{以后 } \Sigma I_{DPEP}}{\Sigma I_{DPEP}} \%$	$\frac{C_{32} \text{以前 } \Sigma I_{ETIO}}{\Sigma I_{ETIO}} \%$	$\frac{C_{32} \text{以后 } \Sigma I_{ETIO}}{\Sigma I_{ETIO}} \%$
1	71.09	28.91	70.83	29.17
2	87.55	12.45	69.13	30.87
3	86.49	13.51	49.73	50.27
4	87.45	12.55	73.64	26.36
5	66.09	33.91	62.74	37.26
6	51.46	48.54	39.28	60.72

3. 卟啉的歪度 歪度既可以是正值,也可以是负值,当平均质量数超过质谱图上强度最大的质量数时,歪度就是正值。当平均质量数小于质谱图上强度最大的质量数时,歪度就是负值。从表1、6和图4、5、6可以看出,随着时代变老,深度增加和温度的增加,质谱图上卟啉的质量数以 C_{32} 的质量数为中心,向低碳数方向移动,不管是DPEP还是ETIO,其低分子量的卟啉占绝对优势。表3表明,3号样代表未成熟的样品,其ETIO系列的歪度是负值外,其它样品的ETIO系列的歪度都是正值,而DPEP系列的歪度都是负值。因此,歪度的方向和数值有可能作为演化和成熟度指标来应用,并可看出演化的趋势。

4. 卟啉来源 卟啉的质谱分析进一步的证明卟啉来源于叶绿素-a。因为叶绿素-a转变成脱氧叶红初卟啉的碳数刚好是 C_{32} (图10)。从分析的样品来看都是 C_{32} 占主要组分,然后向低碳数的低分子量和高分子量方向演化。看来其它类型的卟啉都是由它衍生而来。这样就可以为卟啉的前身物——叶绿素提出更有证据的资料。

四、结果和讨论

1.我国目前对金属卟啉的定量,一般是用紫外-可见分光光度法,采用卟啉的平均分子量为600,而我们用质谱分析后获得的平均分子量都不超过530。因此,采用600分

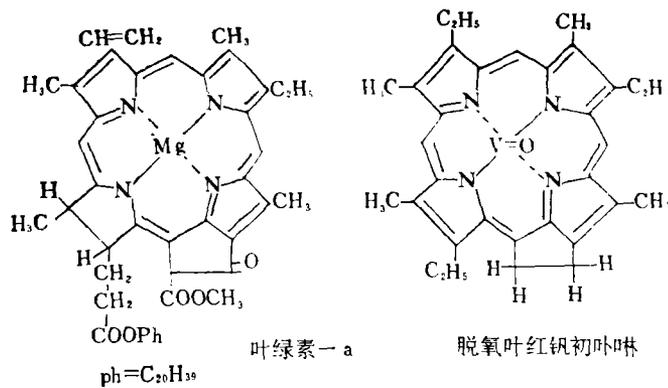


图10 叶绿素-a和脱氧叶红初卟啉的结构

Fig.10 Structure of chlorophylla and deoxyerythroetiopyrin

子量计算获得的卟啉含量就偏高，例如一个样品采用600分子量计算，获得的卟啉含量为37.15ppm，而采用530分子量计算则为32.82ppm，二者相差4.33ppm，含量高的误差还要大。因此，我们认为对金属卟啉的定量计算应提供正确的平均质量数，在用光度法测量卟啉的含量时，要测定其平均分子量，然后进行计算，这样使结果更符合实际。

2. 薄层色谱分离纯化金属卟啉获得的纯度可供质谱直接进样分析，不影响金属卟啉化合物的质谱鉴定。

沉积岩中金属卟啉的质谱鉴定结果，表明沉积岩中存在着镍和钒二种系列的卟啉，即金属DPEP和金属ETIO，不同样品其平均分子量、带宽、歪度和系列比列都不同。这些参数各有其石油地球化学意义。

3. 本文提供的沉积岩中金属卟啉的质谱鉴定方法，也可适用于其它地质样品，如沥青、陨石等等。

金属卟啉的质谱分析没有解决卟啉核周围吡咯β位置上和桥链上烷基取代作用的构型。从质谱分析资料来看，卟啉外围可以有十八个甲基数（6号样），而卟啉四个吡咯有八个β位置，还有四个桥链α、β、γ和δ位，相加共十二个位置，那末十八个甲基数是以怎样的结合方式连接在卟啉核上，这就需要用其它的方法测试，如核磁共振波谱仪或用氧化的方法，使卟啉核打开，生成烷基马来酰亚胺，然后用气相色谱分析。只有弄清楚烷基取代构型，才能弄清成岩作用时期卟啉的地球化学变化，这是我们下一步要开展的工作。

（收稿日期：1983年2月17日）

参 考 文 献

1. 徐 濂，1973，卟啉化合物和有机色素的分析方法及其在地质上应用的初步探讨，《地球化学》第1期。
2. 徐 濂、邵文兰，1978，吉林陨石中有机色素和卟啉化合物的初步研究，《地球化学》，第1期。

Baker, E.W., T.F.Yen., J.P.Dickie., R.E.Rhodes.and I. F. Clark, 1967, Mass Spectrometry of Porphyrins. II. Characterization of Petroporphyrins, J.Am. Chem. Soc.89:

Baker, E.W., 1966, Mass Spectrometric Characterization of Petroporphyrins, J. Am.Chem.Soc.88:

Didyk, B.M.Alturki.Y.I.A., Pillinger, C.T.and Eglinton.G., 1975, Petroporphyrins as Indicators of Geothermal Maturation Nature, Vol.256.

Baker, E.W., 1969, *Porphyrins. in Organic Geochemistry, Methods and Results.* edited by G. Eglinton and M. T. J. Murphy. Chap.19, New York,

Hodgson, G.W., Baker, B. L., and Peake, E., 1967a, Geochemistry of Porphyrins. In *Fundamental Aspects of Petroleum Geochemistry*, editors B.Nagy. and U. Colombo. Chap. 5 , Elsevier.

MASS SPECTROMETRIC IDENTIFICATION OF METALLOPORPHYRINS IN SEDIMENTS AND ITS SIGNIFICANCE IN PETROLEUM GEOCHEMISTRY

Xu Lian

Shi Jin

(Central Laboratory of Petroleum Geology, Ministry of Geology and Mineral Resources)

Abstract

This paper describes a process including: extraction of metalloporphyrins from sediments with 9 : 1 (v/v) benzene and methanol mixture, separation using column chromatography, and purification using Thin Layer chromatography. The metalloporphyrins were identified by means of MS/computer system. The results of this study indicate the presence of two series of metalloporphyrins, i. e. Ni-ETIO (or vo ETIO) and Ni-DPEP (or vo-DPEP) in geologic samples. Average molecular weight and ranges of the two series of metalloporphyrins, homologous compound ratios, skewness and band width of MS spectrum peaks for each of the series were calculated. The significance of these parameters in petroleum geochemistry is also discussed in detail. This paper also presents a useful method for mass spectrometric identification of metalloporphyrins.

The authors believe that the geochemical significance of these parameters is as follows:

(1) The significance of nickel and vanadyl porphyrins on sedimentary facies: According to the analytical result, the porphyrins from the marine carbonate source rocks of southern China are mainly composed of vanadyl porphyrin, and no nickel

porphyrin is detected. While the samples recognized geologically as continental facies are mainly composed of nickel porphyrin, and no vanadyl porphyrin is detected. In addition, vanadyl porphyrin has a much broader range of molecular weight than nickel porphyrin. Thus, different porphyrins can be used as indicators of sedimentary facies.

(2) The maturity and evolution of organic matter: In geological body, the degree of transformation of the porphyrins from deoxophylloerythroetioporphyrin (DPEP) to etioporphyrin (ETIO) is proportional to heat history, temperature, pressure and time. Therefore, we can use series ratio, i. e. $\Sigma \text{DPEP} / \Sigma \text{ETIO}$ ratio, to reflect the maturity of organic matter. For example, the series ratio for sample 1 is 1.24, that for sample 2 is 3.09. Sample 3 comes from the depth interval of 1675-1686m with immature hydrocarbons, while Sample 4 comes from the depth of 2200m with mature hydrocarbons. Their series ratios are 9.06 and 3.96 respectively. Furthermore, the molecular weight of the porphyrin and the relative content of low carbon number porphyrin also show a tendency relating to the heat evolution regularity of organic matter.

(3) Skewness of metalloporphyrins: Table 3 shows that sample 3 is an immature source rock, its skewness of ETIO series is negative, other samples are all positive for the ETIO series, and the skewness of DPEP series is all negative. Therefore, the polarity and value of skewness can be used as evolution and maturity indicators to point out the evolutionary tendency.

(4) Mass spectrometry of metalloporphyrin shows that the peak on the mass spectrogram is carbon number C_{32} and that the chlorophylla being converted into DPEP is also carbon C_{32} . It is suggested that chlorophylla may be postulated as petroporphyrin precursor.

(5) Quantitative mass spectrometric analysis of metalloporphyrins can precisely provide the average molecular weight of porphyrins. Thus when porphyrin is quantified with UV-VIS spectrophotometer, the content of porphyrin can be calculated more correctly, if the data obtained from mass spectrometry are used.