黄县褐煤抽提物的多环芳香烃

王培荣　侯读杰　林壬子

（江汉石油学院，湖北沙市 434102）

关键词　多环芳香烃、褐煤、色谱/质谱

笔者以黄县褐煤为例，采用 GC/MS 技术研究其多环芳香烃组成，主要在两环至五环范围内检测出 11 类 56 个芳香烃化合物，其中芳构化萜烷类化合物占总组成的 94%，它们大多与生物先质有密切的亲缘关系。本文样品取自山东黄县煤田北皂矿井下第三系黄县组，R_0=0.46%，其显微组分以腐植组为主占 91.6%，其中密屑体 68%；细屑体 10.4%；壳质组和惰性组含量较低，分别为 5.8% 和2.5%。

一、实　验

样品粉碎至 100 目，在索氏抽提器中用苯：甲醇=9:1 的混合溶剂抽提 48h，所得抽提物浓缩后，用石油醚（30—60℃）沉淀沥青质，再用硅胶一氧化铝柱（SiO_2:Al_2O_3 = 4:1）作色层分离，依次用正己烷、苯冲洗得饱和烃和芳香烃馏分。

GC/MS 分析用 Finnigan-Mat 公司产品 TSQ-45 型 GC/MS/MS/DS 联用仪，采用 SE-54 弹性毛细柱，长 30m，内径 0.25mm，液膜厚 0.25μm。升温程序：始温 100℃，恒 1min，再以 3℃/min 的速率升至 300℃，恒 30min。载气 He。质谱条件：Q1/MS，EI，70eV，离子源显示温度 180℃。

二、结果与讨论

黄县褐煤抽提物中多环芳香烃总离子色谱（RIC）如图 1 所示。图上共有 174 个峰，经逐一鉴定后，能作出不同详细程度初步定性者占总峰面积的 88.3%，未知物或多种化合物混杂而无法辨认者占 10.7%，另有邻苯二甲酸酯类污染约占 1 %。

笔者主要依据文献发表的质谱图和保留时间[1—8]对 RIC 图中 56 个较强的峰定性，部分根据质谱图推测如图 2 所示，其中 45 个芳构化萜烷类的结构及其命名如图 3 和表 1 所示。鉴于缺少标样共注定性，故表 1 中较多化合物仅确定其基本构型，如峰 30、32 表中命名为 A、B 环-双芳-五环三萜烷，但结构图上则以 A、B 环-双芳乌散烷表示，此乃笔者之推测。在定性化合物中，具有奥利烷、乌散烷、羽扇烷、松香烷、异海松烷和卡达烯等碳架的芳香烃（包括 B、C、D、E 四类）均来自陆源高等植物，指相意义较为明确[1,3]。而烷基苯、萘、菲等系列化合物（A 类），其生物先质多半尚未瞭然，但其组成变化往往与烃源岩的物源和成熟程度有关[1]。芳香藿烷系列（F 类）通常与沉积成岩阶段的细菌活动有关[9]。

笔者根据化合物的类型和芳构化程度，研究黄县褐煤抽提物中多环芳香烃的组成特征，结果如图 4、表 2 所示。其中，具奥利烷、乌散烷和羽扇烷碳架的化合物占芳烃总组成 65.14%，构成了黄县褐煤芳香烃的主要成分，其间的主要差别仅在于芳构化程度，8、14 键断裂或脱

本文 1991 年 1 月 9 日收到．1991 年 6 月 15 日收到修改稿．

1）王培荣、林壬子等，有机地球化学测试新方法，江汉石油学院，1987．

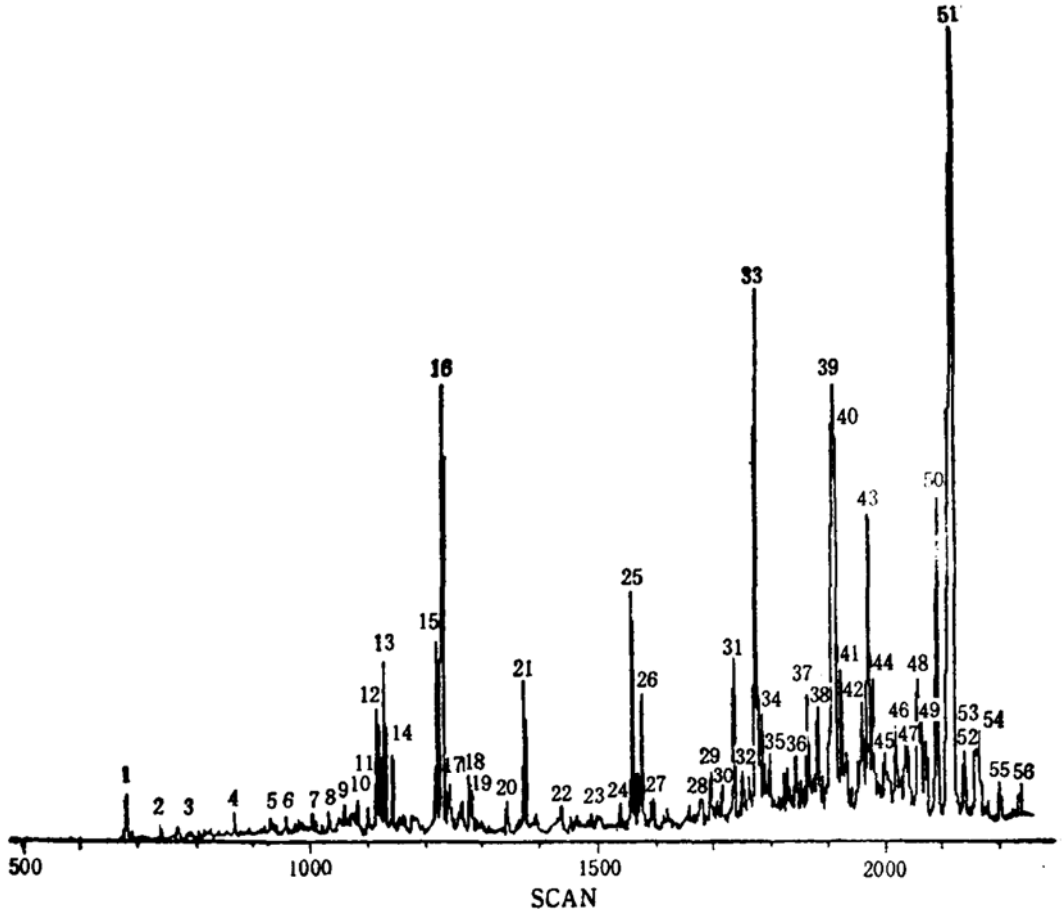


图 1　黄县褐煤抽提物中多环芳香烃总离子色谱

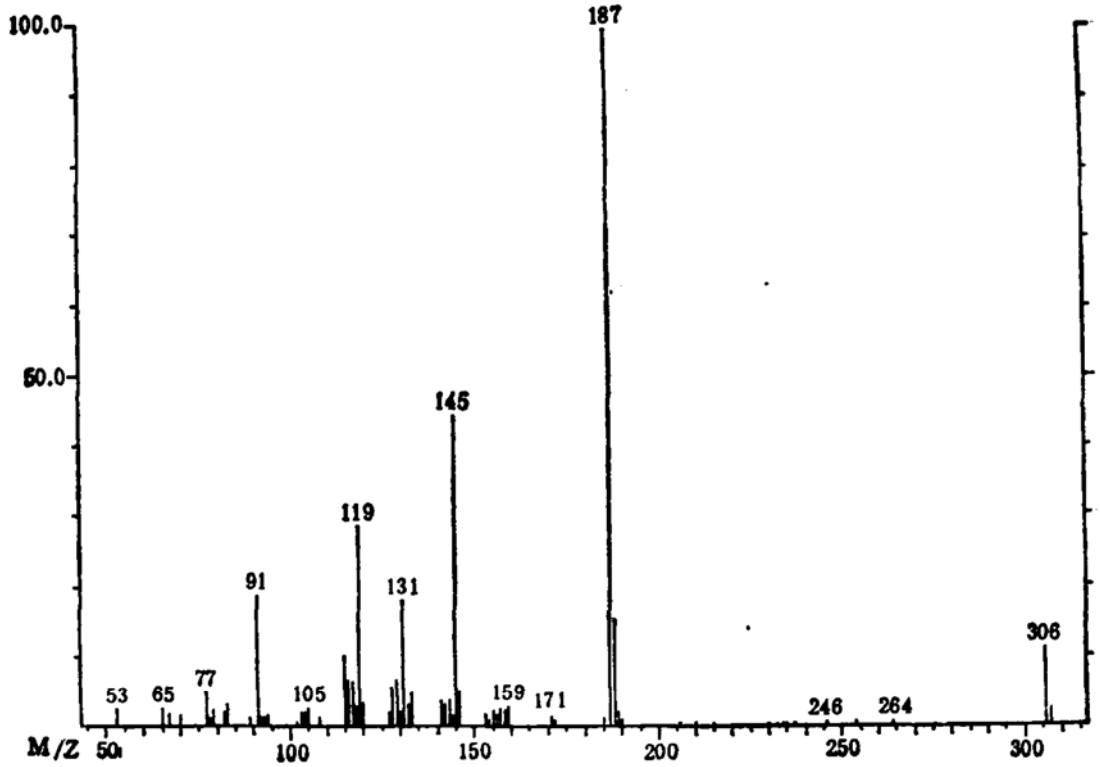


图 2　20 号峰质谱图

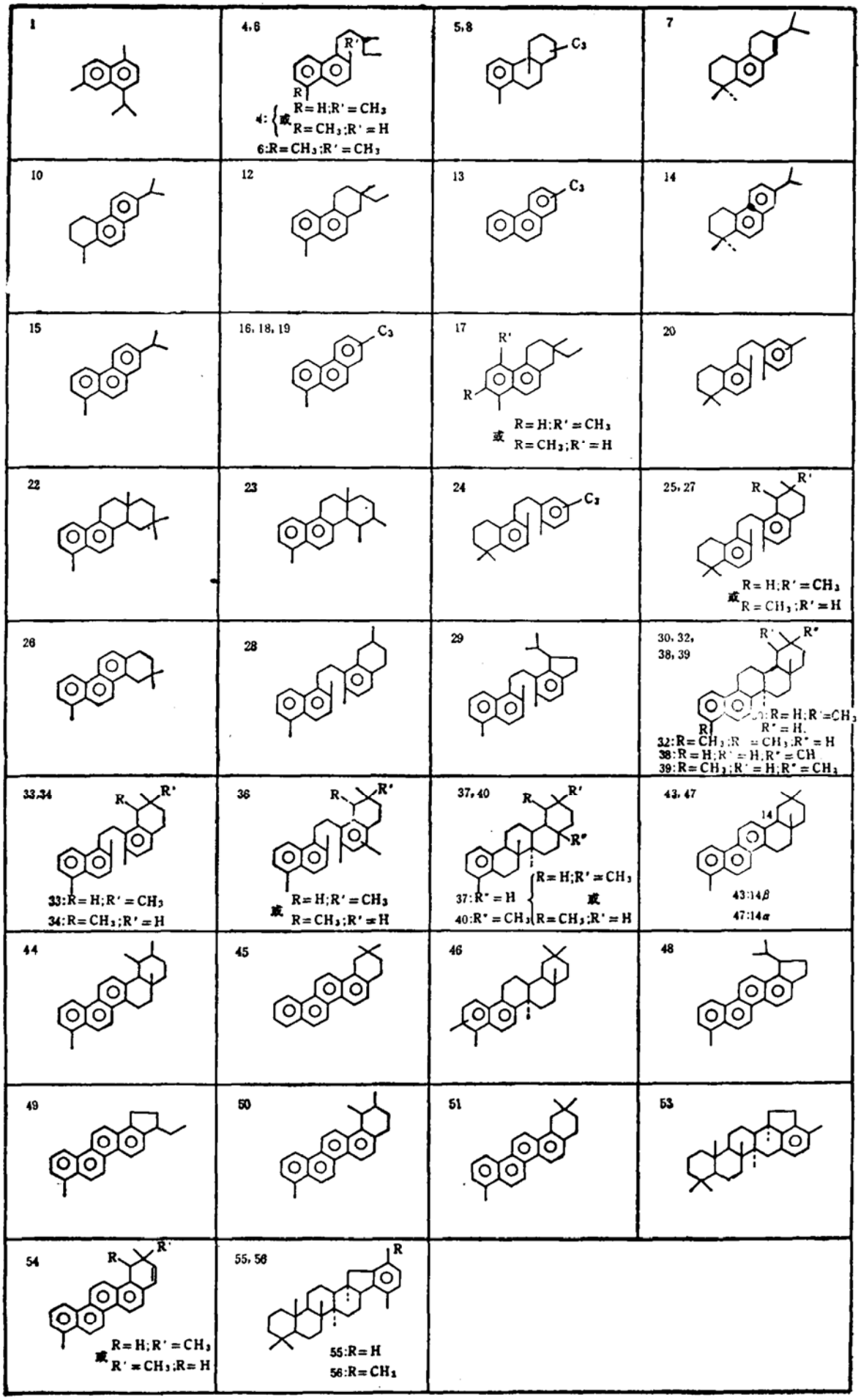


图 3　黄县褐煤抽提物中部分芳构化萜烷结构图

A环。此外，样品中还含有12.5%芳构化倍半萜烷和二萜烷类化合物，进一步说明黄县褐煤可溶有机质源自陆生高等植物。芳香藿烷含量高达5.6%则说明沉积-成岩阶段细菌大量繁殖。烷基苯、萘、菲等A类化合物内组成特征和苯并藿烷的存在，是黄县褐煤低成熟又一佐证。

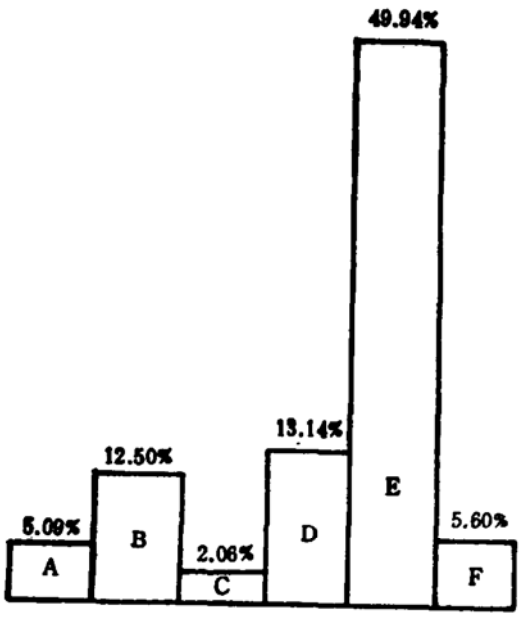


图4 黄县褐煤抽提物中多环芳烃的组成特征

A. 包括烷基苯、萘、菲、蒽、萤蒽和芘等系列； B. 芳构化倍半萜烷和二萜烷类； C. 芳构化脱A环奥利烷、鸟散烷和羽扇烷类； D. 芳构化8，14断奥利烷、鸟散烷和羽扇烷类； E. 芳构化奥利烷、鸟散烷和羽扇烷类； F. 芳香藿烷类

表1 黄县褐煤抽提物中部分芳构化萜烷的定性表

峰号	名称	基峰	分子量	分子式	备注
1	卡达烯	183	198	$C_{15}H_{18}$	MI; RT
4	C_{17}, 双芳二环萜烷	155	226	$C_{17}H_{22}$	MI
6	C_{18}, 双芳二环萜烷	169	240	$C_{18}H_{24}$	MI
7	C_{19}, B 环-单芳-二萜	239	254	$C_{19}H_{16}$	据 Li Maowen et al.
8	C_{19}, A 环-单芳-三环萜烷	131	256	$C_{19}H_{28}$	MI
10	降西蒙内莉烯	223	238	$C_{18}H_{22}$	据 Simoneit, R. B. T. et al.
12	A, B 环-双芳-异海松烷	168	238	$C_{18}H_{22}$	据 Li Maowen, et al.
13	C_{17}, A, B, C 环-三芳-三环萜烷	205	220	$C_{17}H_{16}$	MI
14	西蒙内莉烯	237	252	$C_{19}H_{24}$	据 Simoneit, R. B. T. et al.
15	蒽烯	219	234	$C_{18}H_{18}$	据 Simoneit, R. B. T. et al.
16	C_{18}, A, B, C 环-三芳-三环萜烷	219	234	$C_{18}H_{18}$	MI
17	C_{19}, A, B 环-双芳-二萜烷	182	252	$C_{19}H_{24}$	据 Li Maowen, et al.
18	C_{18}, A, B, C 环-三芳-三环萜烷	219	234	$C_{18}H_{18}$	MI
20	C_{23}, 双芳-8, 14 断-四环萜烷	187	306	$C_{23}H_{30}$	MI
22	C_{22}, 双芳-脱A环-五环三萜烷	207	292	$C_{22}H_{28}$	MI
23	C_{22}, 双芳-脱A环-五环三萜烷	277	292	$C_{22}H_{28}$	MI
24	C_{26}, 双芳-8, 14 断-四环萜烷	187	348	$C_{26}H_{36}$	MI
25	C_{28}, 双芳-8, 14 断-五环三萜烷	187	374	$C_{28}H_{38}$	MI
26	C_{21}, 三芳-脱A环-五环三萜烷	218	274	$C_{21}H_{22}$	据 Spyckerella, C.
28	C_{26}, 三芳-8, 14 断-五环三萜烷	169	342	$C_{26}H_{30}$	据 Chaffee, A. L. et al.
29	C_{27}, 三芳-8, 14 断-羽扇烷	169	356	$C_{27}H_{32}$	据 Chaffee, A. L. et al.
30	C_{26}, A, B 环-双芳-五环三萜烷	181	346	$C_{26}H_{34}$	MI

有关黄县褐煤抽提物多环芳香烃组成特征的研究表明：矿物燃料中的多环芳香烃蕴藏着丰富的石油地球化学信息，它必将成为深入研究烃类成因机制和演化阶段的重要标志。

续表 1

峰号	名　　称	基峰	分子量	分子式	备　　注
32	C_{27}, A, B 环-双芳-五环三萜烷	195	360	$C_{27}H_{36}$	MI
33	C_{27}, 三芳-8, 14 断-五环三萜烷	169	356	$C_{27}H_{32}$	据 Chaffee, A. L. et al.
34	C_{27}, 三芳-8, 14 断-五环三萜烷	169	356	$C_{27}H_{32}$	据 Chaffee, A. L. et al.
36	C_{28}, 三芳-8, 14 断-五环三萜烷	201	370	$C_{28}H_{34}$	MI
37	C_{27}, A 环-单芳-降奥利或鸟散烷	145	364	$C_{27}H_{40}$	MI
	C_{28}, A 环-单芳-五环三萜	145	376	$C_{28}H_{40}$	据 Hazai, I. et al.
38	C_{26}, A, B 环-双芳-降奥利烷	181	346	$C_{26}H_{34}$	MI
39	C_{27}, A, B 环-双芳-奥利烷	195	360	$C_{27}H_{36}$	据 Huly-Ching, K. et al.
40	C_{28}, A 环-单芳-奥利烷或鸟散烷	145	378	$C_{28}H_{42}$	据 Li Maowen.
41	C_{26}, A, B, C 环-三芳-五环三萜烷	257	342	$C_{26}H_{30}$	MI
42	C_{26}, A, B, C 环-三芳-五环三萜烷	257	342	$C_{26}H_{30}$	MI
43	A, B, C 环-三芳-奥利烷 (18β)	342	342	$C_{26}H_{30}$	据 Chaffee, A. L. et al.
44	C_{26}, A, B, C 环-三芳-鸟散烷	257	342	$C_{26}H_{30}$	据 Wakeham, S. G. et al.
45	A, B, C, D 环-四芳-降奥利烷	254	310	$C_{24}H_{22}$	据 Chaffee, A. L. et al.
46	C_{28}, A, B 环-双芳-五环三萜烷	209	374	$C_{28}H_{38}$	据 Li Maowen.
47	A, B, C 环-三芳-奥利烷 (18α)	342	342	$C_{26}H_{30}$	据 Chaffee, A. L. et al.
48	A, B, C, D 环-四芳-羽扇烷	281	324	$C_{25}H_{24}$	据 Chaffee. A. L. et al.
49	A, B, C, D 环-四芳-降藿烷	281	310	$C_{24}H_{22}$	据 Greiner; Chaffee, A. L.
50	A, B, C, D 环-四芳-鸟散烷	324	324	$C_{25}H_{24}$	据 Chaffee, A. L. et al.
51	A, B, C, D 环-四芳-奥利烷	324	324	$C_{25}H_{24}$	据 Chaffee, A. L. et al.
53	C_{31}, 苯并藿烷	197	418	$C_{31}H_{46}$	MI
54	A, B, C, D 环-四芳-五环三萜	322	322	$C_{25}H_{22}$	据 Chaffee, A. L. et al.
55	C_{32}, 苯并藿烷	191	432	$C_{32}H_{48}$	据 Hussler, G. et al.

表 2　黄县褐煤抽提物中各类型芳烃的相对百分含量表

类型	芳构化倍半萜烷类	芳构化二萜烷类			芳构化脱A环五环三萜烷类		芳构化 8,14 断奥利烷鸟散烷,羽扇烷类			
芳核数	双	单	双	叁	双	叁	单	双	叁	肆
相对丰度%	0.33	1.62	3.36	7.19	0.38	1.68	0.28	3.33	9.53	微
合计%	0.33	12.17			2.06		15.14			

类型	芳构化奥利烷、鸟藿烷、羽扇烷类				芳构化藿烷类		烷基苯	烷基萘	烷基菲	烷基蒽	烷基荧蒽、芘	苝
芳核数	单	双	叁	肆	肆	苯并	单	双	叁	肆	肆	伍
相对丰度%	7.36	6.51	9.09	27.44	1.80	3.80	0.06	1.21	2.57	0.05	1.20	0.10
合计%	50.40				5.60		5.19					

参　考　文　献

[1] Chaffee, A.L., Johns, R.B., *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **47**(1983), 2141—2155; **48**(1984), 2037—2043.

[2] Chaffee, A. L. et al., *Org. Geochem.*, **12**(1988), 3: 261 - 271.

[3] Simoneit, R. B. T. et al., *Atmospheric Environment*, **16**(1982), 9:2139—2159.

[4] Li Maowen, Johns, R. B., *Org. Geochem.*, **15**(1990), 1:109—121.

[5] Husler, G. et al., *Org. Geochem.*, 6(1984), 39—49.

[6] Hazzi, I. et al., *Journal of Chromatography*, 1986, 367:117—133.

[7] Huey-Ching, K. et al., *Fuel*, 67(1988), 45—47.

[8] Wakeham, S. G. et al., *Geochim et Cosmochim. Acta*, **44**(1980), 415—429.

[9] Loureiro, M. R. B. et al., *Org. Geochem.*, **15**(1990), 4:351—360.