

广西百色盆地州景矿第三系褐煤 有机地球化学与煤岩学研究

III.多环芳烃的组成特征^①

王铁冠

(江汉石油学院)

B.R.T.Simoneit

(美国俄勒冈州立大学)

提要 本文详细总结了第三系州景矿褐煤的多环芳烃特征, 主要包括芳香倍半萜、二萜、二倍半萜和三萜烃类, 其中以蒽烯和西蒙内莉烯居优势, 由陆源奥利烷、乌散烷和羽扇烷前生物衍生而来的单芳至五芳三萜烃类次之, 此外, 作为次要成分, 还检测出一个四芳降藿烷、十一烷基甲苯和₁₁等, 但大多数常规的多环芳烃仅以微量形式存在。

主题词 蒽烯 西蒙内莉烯 芳香三萜烃类

第一作者简介 王铁冠 男 53岁 副教授 有机地球化学与石油地质学

引言

通常在煤的抽提物中, 芳烃作为一种重要的馏分, 比饱和烃更为富集, 并且能提供有关成烃母质、沉积环境和有机质成熟演化的信息, 特别是褐煤芳烃馏分, 其信息量尤为丰富。60年代以来, 对煤及其产物中常规多环芳烃的检测与鉴定, 前人已进行过很多工作。但是, 对褐煤中芳香萜类生物标志物分布与意义的研究, 大都是近十年期间开展的。一般在次烟煤和烟煤中, 常规多环芳烃由萘、联苯、菲、芴、荧蒹、芘、蒽、₁₁和₁₂以及其可能存在的C₁—C₃烷基同系物所组成(林壬子等, 1987)。褐煤的芳烃馏分则以富含多环的芳香萜类生物标志物为特征, 其中包括一系列逐步芳构化的倍半萜类、二萜类、三萜类等(Hayatsu等, 1987; Caffee等, 1983; 1984; Hazai等, 1983; 1989; 傅家谟等, 1987; Villar等, 1988)。

本文将报道广西百色盆地州景矿4煤层第三系褐煤的芳烃馏分组成特征。作为一个系列报道, 该褐煤的地质背景、样品描述, 煤岩显微组分和饱和烃生物标志物组合前文中已有论述(王铁冠等, 1990)。

一、实验

1. 样品制备

^① 本项研究分别得到国家自然科学基金和中国科学院地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室第9008号项目基金资助; 本课题的第I、II部分见王铁冠等著(1990)《生物标志物地球化学研究》, 87—113页; 中国地质大学出版社, 武汉。

煤样粉碎至120目,缩分后用二氯甲烷抽提72小时。抽提物脱汤青质后,以柱色谱法分离出芳烃馏分。

2.气相色谱法(GC)

在岛津GC—9A型(配置SE—54熔硅毛细柱 $30\text{m} \times 0.25\text{mm i.d.}$)和惠普5840A型(采用同规格DB—5毛细柱)气相色谱仪上,分别进行芳烃分析。升温程序:前者100至 300°C , $3^\circ\text{C}/\text{min}$;后者65至 135°C , $25^\circ\text{C}/\text{min}$,然后135至 300°C , $4^\circ\text{C}/\text{min}$ 。氮载气。

3.气相色谱/质谱法(GC/MS)

芳烃馏分分别在菲尼根TSQ—45GC/MS/MS/DS系统(配置SE—54熔硅毛细柱 $30\text{m} \times 0.25\text{mm i.d.}$)和4000型四极色质仪(配备同规格DB—5毛细柱)上作GC/MS分析。升温程序:前者100— 300°C , $3^\circ\text{C}/\text{min}$;后者65— 135°C , $25^\circ\text{C}/\text{min}$,然后135— 300°C , $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

4.化合物鉴定

萜烯、西蒙内莉烯和卡达烯据质谱特征鉴定后,再用GC标样共注确认。其它芳香萜类则依据文献发表的质谱和保留指数鉴定,少部分根据质谱解释初步推测其分子结构。绝大多数常规多环芳烃系由联机GC/MS系统的PAM自动检索程序检测鉴定的,该程序是据文献保留值(Lee等,1979)和29个人工合成标样共注设计的,已经数百个样品分析验证。

5.相对定量法

通过与GC/MS联机的计算机自动定量软件,在总离子流图定量每个化合物峰的百分含量,从而构成生物标志物组合。参照每种生物标志物的生源意义,归纳计算生源构成的百分比。

二、结 果

1.宏观组成

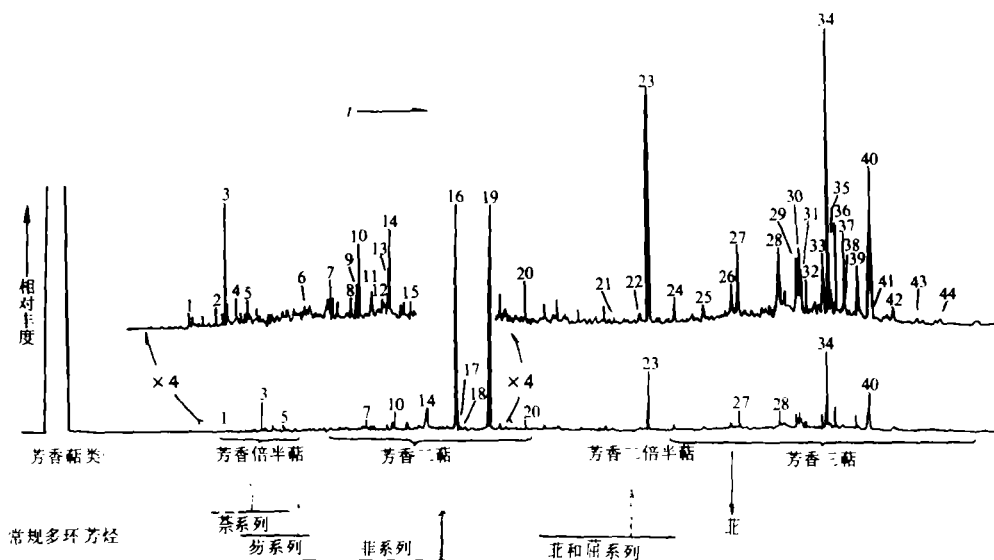
州景矿4煤层褐煤抽提物芳烃馏分占20.7%,饱芳比约为0.36。由于具未成熟性(R^0 0.36—0.40%),芳烃中以芳香萜类为主,总含量占全馏分的94%以上,成分与饱和烃生物标志物密切相关,包括芳香倍半萜、二萜、二倍半萜和三萜类,其中尤以树脂生源的芳香二萜类占绝对优势,次要部分为常规多环芳烃化合物。其中大多呈微量形式存在。图1和表1、2列出了芳烃馏分的组成。

2.芳香倍半萜类

只检出4个化合物,即5.6.7.8—四氢卡达烯(结构I,见附录,下同)、去氢白菖烯(II)、卡达烯(III)和 $\text{C}_{15}\text{H}_{16}$ 未知物(表2、图1和2中和5号峰),总计占全馏分的6.3%。前3个化合物也见于饱和烃馏分中,但相对含量比芳烃馏分中更高。正如笔者前文(王铁冠等,1990)所论证那样,这些倍半萜类源于树脂或琥珀中的香精油成分。

3.芳香二萜类

共检出18个芳香二萜烃类,均具松香烷型骨架。看来这些烃类是由不饱和的二萜烯(如,松香—7.13—二烯(VIII))、单芳二萜烷(如,脱氢松香烷(IV))或与之相应的二萜酸类,经逐步降解和芳构化作用而形成的。这些二萜烃类由不同程度芳构化的二萜类组成,其中单芳烃类有:1—3, 13—二甲基罗汉松—8, 11, 13—三烯(V)及其异构体、19—降松香



图中峰编号同于表 2 和图 2-5; 大多数微量常规多环芳烃在图中未标注出峰位置

图 1 州景矿第三系百岗组褐煤芳烃馏分气相色谱图

Fig. 1 Gas chromatogram of the aromatic hydrocarbon fraction from the extract of the tertiary brown coal of the Baigong Formation in the Zhoujing mine.

表 1 州景矿第三系褐煤芳烃馏分中生物标志物的分类、丰度与生源构成

Table 1 Classification, abundance and source input of biomarkers in the aromatic hydrocarbon fraction of Tertiary brown coal from Zhoujing mine.

分 类		丰 度 (%)		生源构成(%)		
				高等植物	细菌	不明点源
芳香萜类	倍半萜类	94.3	6.3	3.5	—	2.8
	二萜类		63.8	63.8	—	—
	二倍半萜类		3.5	3.5	—	—
	三萜类	藿烷型	20.7	—	4.5	—
		非藿烷型		16.2	—	—
常规多环芳烃		5.4		0.8	—	4.6
烷基甲苯		0.2		—	—	0.2
未知物		0.1		—	—	0.1
总 计		100.0		87.8	4.5	7.7

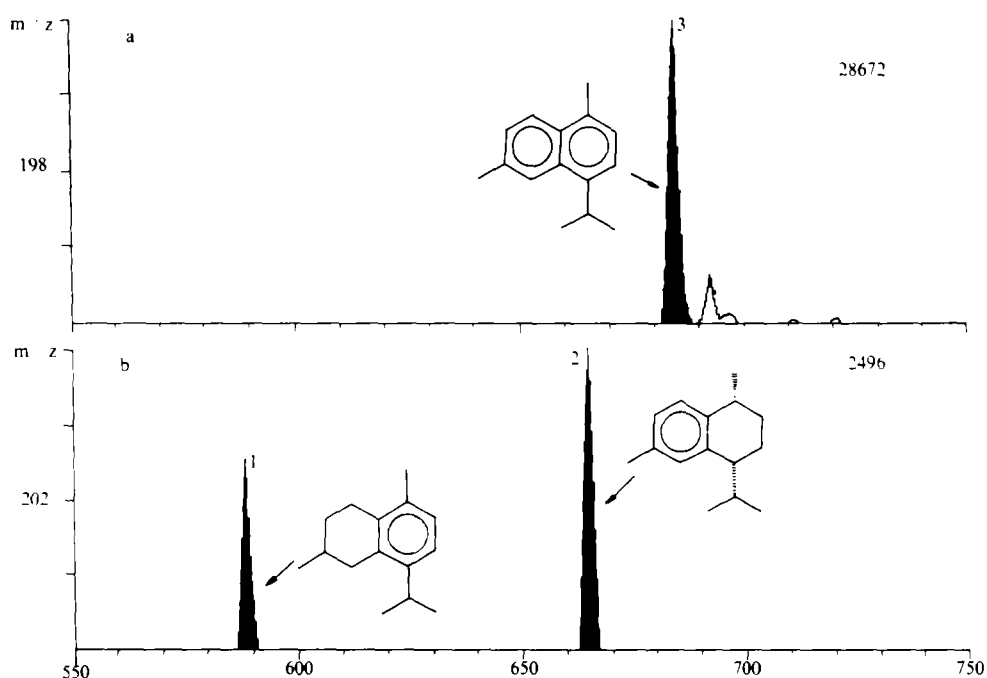


图2 芳香倍半萜烃类质量色谱图(图中峰编号与表2、图1相同)

Fig. 2 Mass fragmentograms of aromatic sesquiterpenoid hydrocarbons. Peak numbering as in Table 2 and Figure 1

-8, 11, 13-三烯(VII)、降松香四烯(VIII)、脱氢松香亭(IX)、脱氢松香烷(X)与1个未知单芳二萜;二芳烃类有:西蒙内莉烯(VI)、3,4-二氢蒎烯及2个二芳未知物(如XVI);三芳烃类有:蒎烯(XV)、三甲基菲和海松烯(X)(表2、图1和3)。在饱和烃馏分中,也有与上述芳香二萜烃类对应的成分,包括从朽松木烷至西蒙内莉烯,但是其含量甚低,只占饱和烃的17%。然而,芳烃馏分中二萜类含量高达63.8%(表1)。蒎烯(含量29%)和西蒙内莉烯(24%)不仅在芳香二萜烃类中(图3),而且也在整个馏分中(图1)占显著的优势。众所周知,这些二萜类主要是树脂生源的标志物(Simoneit等,1986)。

4. 芳香二倍半萜类

共检出2个三甲基四氢萜(XVII和XIX分别称为三芳脱A-乌散烷和脱A-奥利烷)以及1个烷基环戊并菲(XVIII亦称三芳脱A-羽扇烷),均具 $C_{21}H_{22}$ 成分(表2,图1和4e)。这些化合物是早期成岩作用期间,C-3位含氧基团的五环三萜类(如, α -或 β -香树脂素)经生物或地质降解过程,A环脱落而形成的(Wakeham等,1980),因此应属于陆源标志物。

5. 芳香三萜类

是芳烃馏分中第二位最重要的类别,具有20个化合物(图1、表1和2)。正如图4和5所示,全部芳香三萜类均由具奥利烷型、乌散烷型和羽扇烷型骨架的高等植物(双子叶被子植物)生源的前身物,从A环至D环逐步芳构化所形成的四和五环烃类所组成,其中包

括三芳 8.14—断三萜烷 (XX、XX I)、单芳三萜烷 (XX II、XX III、XX V)、二芳三萜烷 (XX IV、XX I X)、三芳三萜烷 (XX VI至XX VIII) 和四芳与五芳三萜烷 (XX X至XX X VI)。此外, 还有若干未知结构的芳香三萜烷 (图 1 和表 2 中 24、30、32、33 和 37 号峰)。这些烃类均属于非藿烷型三萜烷类, 占总馏分的 16.2%, 与饱和烃中对应的非藿烷型三萜类都来源于相同的前身物。

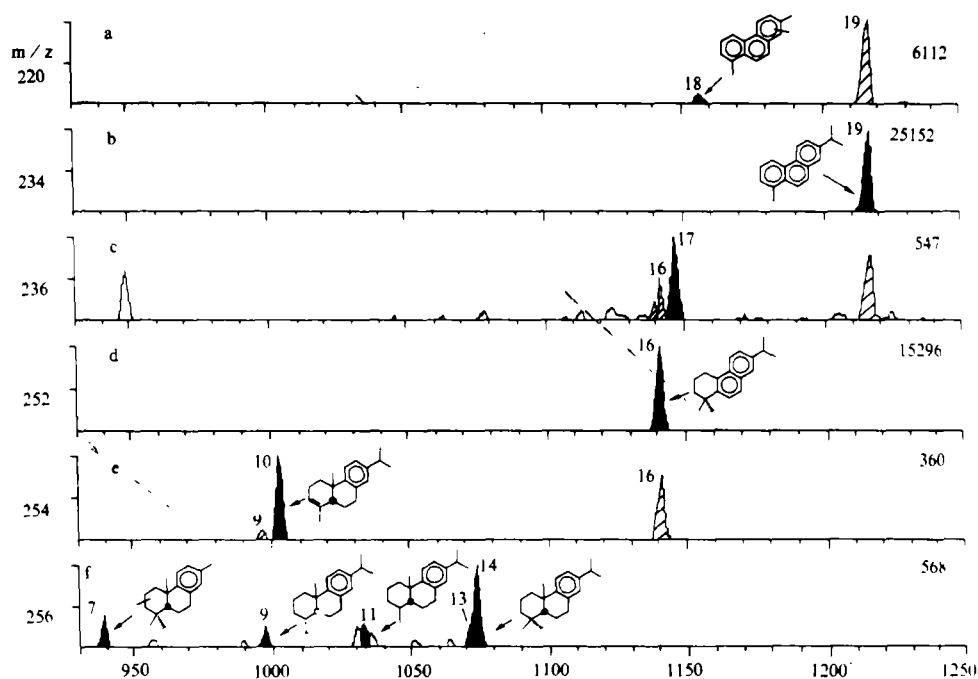


图 3 芳香二萜烃类质量色谱图 (图中峰编号与表 2、图 1 相同)

Fig. 3 Mass fragmentograms of aromatic diterpenoid hydrocarbons. Peak numbering as in Table 2 and Figure 1.

唯一具藿烷型骨架的芳香三萜类是 C_{29} 四芳降藿烷 (XXX I, 表 2 和图 1、5 中 40 号峰), 含量占全馏分的 4.5%; 但未发现 C_{30} 长侧链芳香藿烷。与之相应的饱和和馏分中, 检测到 C_{29} 和 C_{30} 藿烯, 这些藿烯应源于 C_{30} 前身物 (如里白醇), 而非 C_{35} 细菌藿烷多醇 (王铁冠等, 1990)。据此, 这个 C_{29} 四芳降藿烷也可能由里白醇演化而来, 系微生物生源标志物。

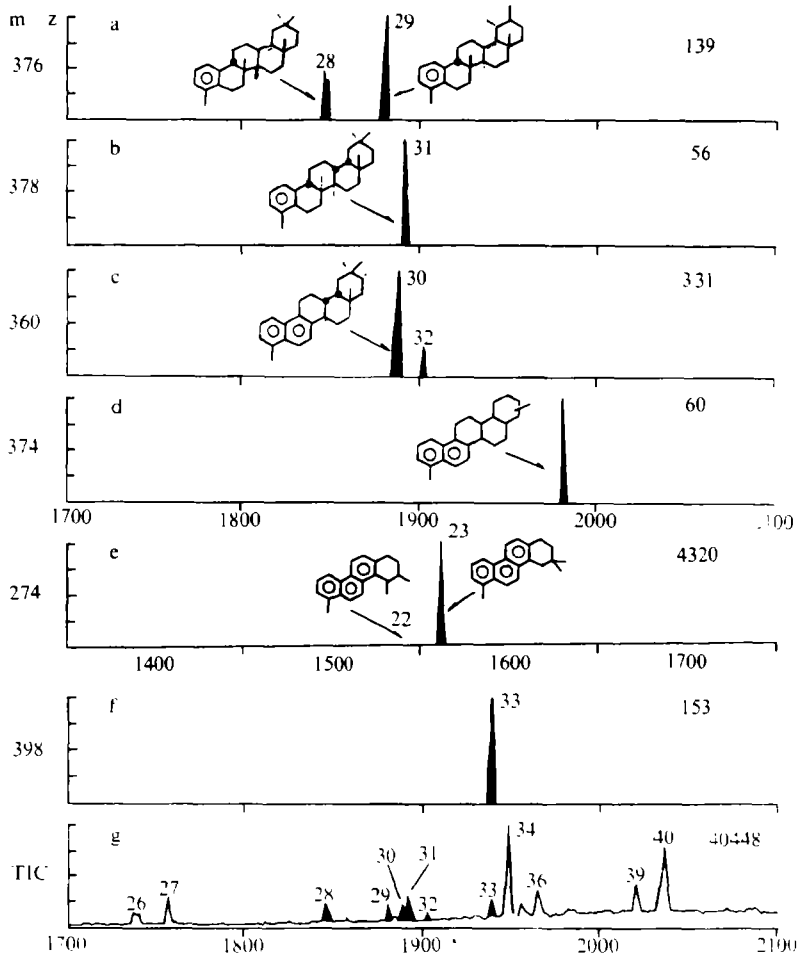
6. 常规多环芳烃类

已检测出萘、菲、芘、 䟽 、 苝 等系列和苯并芘、荧蒽等单体多环芳烃化合物。其中除了 䟽 (XXX VII, 表 2 和图 1) 和 1-甲基苝 (XXX VII) 含量稍高, 图 2 中可清晰分辨外, 绝大多数常规多环芳烃仅呈微量分布, 并且确切的生源意义不明。

7. 其它化合物

尽管在饱和烃馏分中有 1.6% 的 3 个 C_{28} — C_{29} 重排甾烯, 芳烃馏分中仅见一个微量的环戊并非, 在结构上与甾核有关。此外, 还发现十一烷基甲苯 (XXX IX), 可能系由细菌

生源的环己基萘烷酸芳构化形，或来源于胡萝卜素前身物。



图中峰编号与表2、图1相同

图4 单、二和三芳三萜烃类质量色谱图

Fig. 4 Mass fragmentograms of mono-, di- and tri-aromatic triterpenoid hydrocarbon.

Peak numbering as in Table 2 and Figure 1

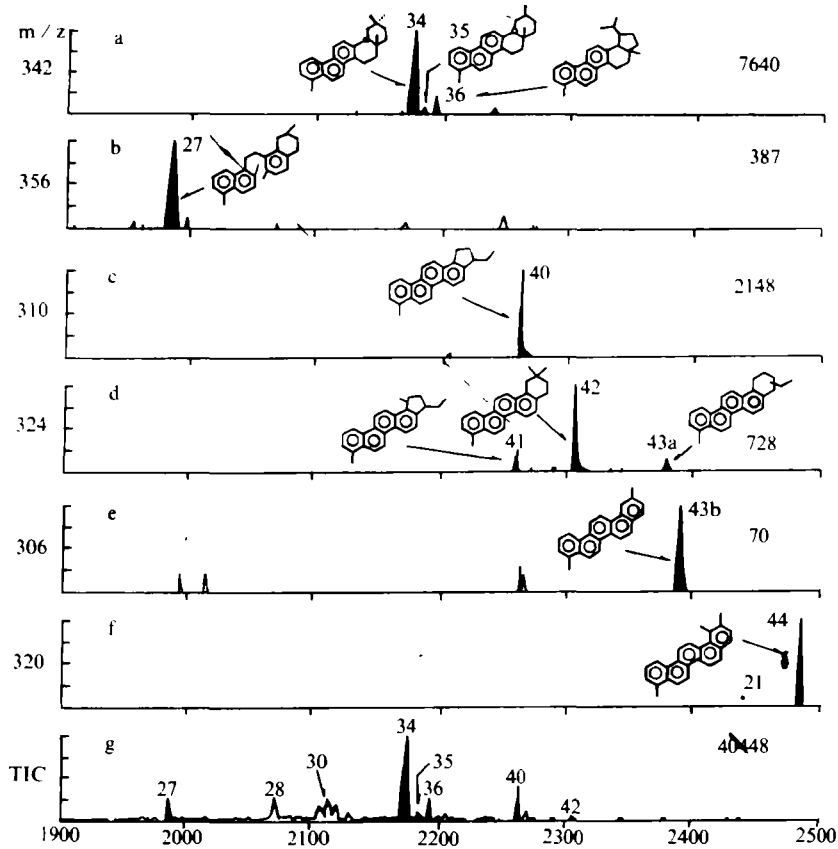
三、讨论

1. 烃类的生源构成

州景矿褐煤饱和烃馏分生物标志物组合表明，其生源构成中陆源物质占 68.9%，而微生物的生源贡献占 15.9%（王铁冠等，1990）。芳烃馏分的生源构成也具相似性。

芳烃馏分以芳香二萜类，特别是萜烯和西蒙内莉烯的优势为特征。已经充分证明，这些成分是裸子植物针叶树脂的典型成分（Simoneit 等，1986）。芳香二萜类占全馏分的 68.3%（表 1）。而且，该馏分中主要的芳香倍半萜类也来源于树脂或香精油。大多数芳香

三萜类具有奥利烷型、乌散烷型和羽扇烷型骨架,属于典型的双子叶被子植物生源(Chaffee等, 1983;1984),占芳烃馏分的16.2%(表1)。再加上其它高等植物生源的成分,州景褐煤芳烃馏分中,陆源物质总计占87.8%,而微生物来源的成分只有4.5%(表1)。



图中峰编号与表2、图1相同

图5 三、四和五芳三萜烃类质量色谱图

Fig. 5 Mass fragmentograms of tri-, tetra- and penta-aromatic triterpenoid hydrocarbon.

Peak numbering as in Table 2 and Figure 1

2. 生物标志物组合的意义

尽管上述生源构成百分比具有相似性,州景褐煤的饱和烃和芳烃馏分的生物标志物组合,仍存在着重要的差异。显然,生物标志物组合中,特定成分的相对丰度和相互比率,对于指示烃类的生源构成和生物成因是有益的。就州景褐煤而论,饱和烃馏分中 C_{22}^+ 甾烷烃几乎全部由高等植物上表皮蜡质所贡献(表3)。两个馏分中的环状萜类分别为环烷烃和芳香烃,但是大部分赋存于芳烃馏分中(表3)。饱和烃馏分中,树脂生源倍半萜和二萜类与维管植物生源的三萜类的比率,在饱和烃馏分中为2.3:1,芳烃馏分中是3.4:1,而在总烃中是3.2:1(表3)。换言之,考虑到该褐煤抽提物的饱芳比0.36,芳烃馏分中的树脂生源化合物丰度将比饱和烃馏分高7.8倍。这意味着,大部分树脂生源产物被保存于州景褐煤的芳烃馏

分中。如果作为一种未成熟油的源岩,这种褐煤可能产生芳香基原油,而不是石蜡基原油。

3. 萜类的芳构化进程

在成岩作用阶段伴随着褐煤的成熟作用(或煤化作用),二萜和三萜烃类都会发生逐步芳构化的演化过程。虽然州景褐煤仍处于未成熟阶段(R^o 0.36—0.40%),它的环状萜类已演化到使大部分二萜类和相当多的三萜类遭受到不同程度的芳构化作用影响。显然,以松香烷骨架的三环二萜类芳构化进程是从C环向A环发展,而以奥得烷、乌散烷骨架为基础的五环三萜类芳构化进程则是从A环向D环过渡,两者环系芳构化方向相反。相对而言,树脂生源二萜类的芳构化程度较高,完全芳构化的萜烯丰度高于西蒙内莉烯;但是,完全芳构化的三萜类仅呈微量出现,三芳萜类比四芳萜类要丰富得多。然而,以环系中芳构化的环数而言,无论二萜类还是三萜类均以三芳成分占优势。从芳构化的绝对进程来看,芳香二萜类与芳香三萜类的芳构化“速度”似乎是相近的;但是,从芳构化相对程度来看,好像二萜类的相对芳构化程度高于三萜类。

表3 州景褐煤总烃、饱和烃和芳烃馏分中生物标志物组合的差异

Table 3 The distribution of biomarkers in total hydrocarbon, saturated hydrocarbon and PAH from the brown coal, zhoujing

特定生物标志物	相对丰度(%) (比率)		
	C ₂₂ ⁺ 正烷烃	树脂生源 倍半萜和二萜类	陆源 三萜类 ¹
总 烃	9.6 (0.5)	61.4 3.2	18.9 1)
饱 和 烃	32.9 (3.2)	24.0 2.3	10.4 1)
芳 烃	0 (0)	67.3 3.4	19.7 1)
生物起源	高等植物 上表皮蜡质	裸子植物 针叶树	双子叶 被子植物

¹ 奥利烷型、乌散烷型和羽扇烷型骨架的三萜类

结 论

1. 州景矿第三系褐煤抽提物中,芳烃馏分更为富集,饱芳比为0.36。该馏分几乎完全由两类多环芳烃组成:芳香萜类为主(包括倍半萜、二萜、二倍半萜和三萜烃类),常规多环芳烃(主要是芘和1-甲基芘)含量甚少。

2. 松香烷型骨架的树脂生源芳香二萜烃类占全馏分的63.8%,其中以萜烯和西蒙内莉烯占优势。而奥利烷型、乌散烷型和羽扇烷型骨架的芳香三萜烃类占全馏分16.2%,居次要地位,标志被子植物生源。作为微生物标志的芳香藿烷在馏分中只占4.5%,不具重要意义。

3. 州景矿褐煤的芳烃与饱和烃馏分之间,树脂生源的丰度比值高达7.8。这表明,该褐

煤的绝大部分树脂生源物质存在于芳烃馏分中。作为未成熟油源岩, 其具有生成树脂生源芳香基油的潜力。

参 考 文 献

- [1] 林壬子、王培荣、戴允健、张泽波、黄光辉、包建平 1987, 有机地球化学论文集, 地质出版社, 129—140页。
- [2] 傅家谟、盛国英、陈德玉、刘德汉 1987, 地球化学, 第1期, 1—9页。
- [3] Cnafee, A.L. and Johns, R.B. 1983, *Geochim Cosmochim. Acta*, Vol. 47, p. 2141—2155.
- [4] Chang, H.-C.K., Nishioka, M., Bartle, K.D. et al. 1988, *Fuel*, Vol. 64, p. 45—57.
- [5] Hazai, L., Alexander, G. and Sze'kely, T.J. 1986, *J. Chromatogr.*, Vol. 367, p. 117—133.
- [6] Hazai, L., Alexander, G. and Sze'kely, T.J. 1989, *Fuel*, Vol. 68, p. 49—51.
- [7] Simoneit, B.R.T., Grimalt, J.O., 王铁冠 et al. 1986, *Org. Geochem.*, Vol. 10, p. 877—889.

Organic Geochemistry and Coal Petrology of Tertiary Brown Coal in the Zhoujing Mine, Baise Basin

3. Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

Wang Tieguan

(Jiangnan Petroleum Institute)

B.R.T. Simoneit

(Oregon State University, USA)

Abstract

The polycyclic aromatic hydrocarbons of the Tertiary brown coal from Zhoujing Mine have been characterized in detail. They are composed mainly of aromatic sesqui-, di-, sesqui- and triterpenoid hydrocarbons, with retene and simonellite as the predominant species. Secondary in abundance are mono- to penta-aromatic triterpenoid hydrocarbons, derived from oleanane, ursane and lupane precursors, indicators of terrestrial sources. Minor species present are a tetra-aromatic norhopane, undecyltoluene and perylene, and most of the regular PAH are found at trace levels only.

表2 州景矿褐煤芳烃组分中检测出的生物标志物和常规多环芳烃

Table 2 Biomarkers and regular PAHS detected in the aromatic hydrocarbon fraction of brown coal from Zhoujing mine.

峰号 ¹	化合物名称	分子式	分子量	质谱基峰	结构式 ²	相对丰度 %	鉴定依据或参考文献
芳香倍半萜类:							
1	5,6,7,8-四氢卡达烯	C ₁₅ H ₂₂	202	187	I	0.4	Simoneit 和 Mazurek.1982
2 _a	去氢白菖烯	C ₁₅ H ₂₂	202	159	II	0.2	Simoneit 和 Mazurek.1982
3	卡达烯	C ₁₅ H ₁₈	198	183	III	2.9	标样共注
5	未知物	C ₁₅ H ₁₆	196	196	-	0.3	
芳香二萜类:							
2 _b	单芳萜类	C ₁₆ H ₂₀	212	197	-	0.1	质谱解释
6	3,4-二氢蒎烯	C ₁₈ H ₂₀	236	221	IV	0.4	质谱解释
7	1-3,13-二甲基罗汉松-8,11,13-三烯	C ₁₉ H ₂₈	256	131,241	V	0.9	质谱解释
8	二降西蒙内莉烯	C ₁₇ H ₂₀	224	209	VI	0.3	Simoneit.1975
9	19-降松香-8,11,13-三烯	C ₁₉ H ₂₈	256	159	VII	0.5	Simoneit.1977
10	降松香-3,8,11,13-四烯	C ₁₉ H ₂₆	254	239	VIII	1.4	Simoneit 和 Mazurek.1982
11	18-降松香-8,11,13-三烯(脱氢松香亭)	C ₁₉ H ₂₈	256	131	IX	1.1	Simoneit.1977
12	海松烯	C ₁₉ H ₁₄	206	206	X	0.9	标样共注
13	脱氢松香烷	C ₂₀ H ₃₀	270	255	XI	0.5	标样共注
14	7号峰的异构体	C ₁₉ H ₂₈	256	131	V	2.0	质谱解释
*	四氢蒎烯	C ₁₈ H ₂₂	238	223	XII	微量	Simoneit.1975
*	松香-7,13-二烯	C ₂₀ H ₃₂	272	237	XIII	微量	Simoneit 和 Mazurek.1982

续表 2

峰号 ^①	化合物名称	分子式	分子量	质谱基峰	结构式 ^⑤	相对丰度 %	鉴定依据或参考文献
16	西蒙内萜烯	C ₁₉ H ₂₄	252	237	XIV	24.0	标样共注
17	二芳二萜类	C ₁₉ H ₂₀	236	221	-	0.8	质谱解释
18	三甲基菲	C ₁₇ H ₁₆	220	220	-	0.6	Simoneit, 1977
19	萜烯	C ₁₈ H ₁₈	234	219	XV	29.3	标样共注
20	二芳二萜类	C ₁₉ H ₂₄	252	252	XVI	0.3	质谱解释

芳香二倍半萜类:

21	1-甲基-6,7-(异丙基环戊并)菲(三芳脱 A-羽扇萜)	C ₂₁ H ₂₂	274	231	XVII	微量	SpycckereNe 等, 1977
22	3,4,7-三甲基-1,2,3,4-四氢 (三芳脱 A-乌散萜)	C ₂₁ H ₂₂	274	259	XVIII	微量	SpycckereNe 等, 1977
23	3,3,7-三甲基-1,2,3,4-四氢 (三芳脱 A-奥利萜)	C ₂₁ H ₂₂	274	218	XIX	3.5	SpycckereNe 等, 1977

芳香三萜类:

24	芳香三萜类	C ₂₇ H ₄₀	364	199	-	微量	质谱解释
25	三芳 8,14-斯羽扇萜	C ₂₇ H ₃₂	356	169	XX	微量	Chaffee 等, 1984
27	三芳 8,14-斯奥利萜	C ₂₇ H ₃₂	356	169	XXI	1.4	Chaffee 等, 1984
28	二降奥利-1,3,5(10),13(18)-四烯	C ₂₈ H ₄₀	376	145	XXII	1.3	Hazai 等, 1986
29	二降乌散-1,3,5(10),13(18)-四烯	C ₂₈ H ₄₀	376	145	XXIII	1.1	Hazai 等, 1986
30	二芳奥利萜	C ₂₇ H ₃₆	360	195	XXIV	1.1	Chang 等, 1988
31	二降奥利-1,3,5(10)-三烯	C ₂₈ H ₄₂	378	145	XXV	1.5	Hazai 等, 1989
32	芳香三萜类	C ₂₇ H ₃₆	360	145	-	0.3	质谱解释
33	芳香三萜类	C ₂₉ H ₅₀	398	200	-	1.0	质谱解释

续表 2

峰号 ^①	化合物名称	分子式	分子量	质谱基峰	结构式 ^②	相对丰度 %	鉴定依据或参考文献
34	2,2,4a,9-四甲基-1,1a,2,3,4,4a,5,6-八氢蒽(三芳奥利烷)	C ₂₆ H ₃₀	342	257	XXVIII	4.9	Chattee等,1983
35	2,2,4a,9-四甲基-1,1a,2,3,4,4a,5,6-八氢蒽(三芳乌散烷)	C ₂₆ H ₃₀	342	257	XXVII	0.6	Chattee等,1983
36	2,7-二甲基-1,2-(异丙基环戊并)-1,2,3,4-四氧蒽(三芳羽扇烷)	C ₂₆ H ₃₀	342	342	XXVI	1.3	Chattee等,1984
37	二芳五环三萜类	C ₂₈ H ₃₈	374	195	XXIX	0.3	Chattee等,1988
38	2,2-二四甲基-1,2,3,4-四氢(四芳奥利烷)	C ₂₄ H ₂₂	310	254	XXX	0.3	Chattee等,1984
39	35号峰的异构体	C ₂₆ H ₃₀	342	342	XXVII	1.3	Chattee等,1983
40	1-甲基-7,8-(乙基环戊并)(四芳降萘烷)	C ₂₄ H ₂₂	310	281	XXXI	4.5	Wakeham等,1980
41	1-甲基-7,8-(甲基乙基环戊并)(四芳三萜烷)	C ₂₅ H ₂₄	324	295	XXXII	微量	质谱解释
42	2,2,9-三甲基-1,2,3,4-四氢蒽(四芳奥利烷)	C ₂₅ H ₂₄	324	324	XXXIII	0.5	Wakeham等,1980
43a	四芳三萜类	C ₂₅ H ₂₄	324	295	XXXIV	微量	质谱解释
43b	2,9-二四甲基(五芳奥利烷)	C ₂₄ H ₁₈	306	306	XXXV	微量	Wakeham等,1980
44	1,2,9-三四甲基(五芳乌散烷)	C ₂₅ H ₂₀	320	320	XXXVI	微量	质谱解释
常规多环芳烃 ^③							
4	1-甲基芘	C ₁₄ H ₁₂	180	165	XXXVII	0.7	Lee等,1979
15	苊	C ₁₆ H ₁₀	202	202	—	0.6	Lee等,1979
26	菲	C ₂₀ H ₁₂	252	252	XXXVIII	0.8	Lee等,1979,Aizenshtat,1973
烷基芳烃类 ^④							
*	十一烷基甲苯	C ₁₈ H ₃₀	246	106	XXXIX	微量	质谱解释

注: ①化合物峰号与图1—5相同; ②结构式参见附录; ③大多数常规多环芳烃以微量形式存在, 只能从质量色谱图上检测出来, 在气相色谱与质谱总离子流图上无法标注; ④在5号峰后面冲洗出来。* 微量化合物, 图1中未作编号。