

## 不同生长期油松针叶中倍半萜类化合物分布特征研究

何大祥<sup>1,2</sup>, 王永莉<sup>1</sup>, 李元茂<sup>1,2</sup>, 吴应琴<sup>1</sup>,  
文启彬<sup>1</sup>, 杨 辉<sup>1</sup>, 张 虹<sup>1</sup>, 王有孝<sup>1</sup>

(1. 中国科学院油气资源研究重点实验室, 甘肃 兰州 730000; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

**摘要:**利用气相色谱-质谱联用技术对现代活体不同生长期(2 个月、14 个月、26 个月)油松松针中提取的有机组分及其分布特征进行了系统分析和研究, 检测出丰富的生物标志化合物分子, 包括正构烷烃、倍半萜类系列化合物等。通过特征离子碎片和文献对比鉴定, 从松针叶片中检测出 15 种倍半萜类化合物。从生长期(2 个月)至枯萎过程中(14 个月、26 个月)倍半萜类化合物均有检出并且化合物的种类没有发生变化来看, 该类化合物的形成主要是松针叶片在生长过程中的自身产物。随着生长期的增加, 松针倍半萜类化合物相对于正构烷烃丰度有明显减少的趋势, 而且结果显示, 单环芳构化的倍半萜烯类化合物较不饱和二环烯倍半萜更易于降解。实验还记录了植物叶子生长过程中环境条件变化的相关信息。

**关键词:**油松松针; 时间梯度; 生物标志化合物; 倍半萜类化合物; 气相色谱-质谱(GC/MS)

**中图分类号:**O 657. 63 **文献标识码:**A **文章编号:**1004-2997(2011)05-0307-07

## The Distribution of Sesquiterpenes in Pine Needles During Different Growing Periods

HE Da-xiang<sup>1,2</sup>, WANG Yong-li<sup>1</sup>, LI Yuan-mao<sup>1,2</sup>, WU Ying-qin<sup>1</sup>, WEN Qi-bin<sup>1</sup>,  
YANG Hui<sup>1</sup>, ZHANG Hong<sup>1</sup>, WANG You-xiao<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Petroleum Resources Research,

Institute of Geology and Geophysics, CAS, Lanzhou 730000, China;

2. Graduate University of the Chinese Academy of Science, Beijing 100049, China)

**Abstract:** The characteristics of biomarkers extracted from needles of the modern living pine with different growing periods were systematically analyzed by GC/MS. Abundant biomarkers were recognized, such as *n*-alkanes, sesquiterpenes. 15 sesquiterpenes were detected in the pine needles through the characteristic ion fragmentations. From the initial growth (2 months) to wilting (14 months, 26 months), all the sesquiterpenes were detected, and the category did not make any change. The result shows that this kind of compounds are formed mainly in the growth of pine needle leaves. With the increase of growing periods, the relative abundance with the *n*-alkanes clearly decreased. And the result shows that sesquiterpenes with one ring aromatized are much more easily degraded than the unsatur-

收稿日期: 2010-12-06; 修回日期: 2011-04-02

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项课题(XDA05120204), 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-EW-104, KZCX2-YW-Q05-05, KZCX2-YW-104-02), 国家重点基础研究发展计划(编号: 2005CB422001), 国家自然科学基金面上项目(40672123)资助

作者简介: 何大祥(1986~), 男(汉族), 江苏淮安人, 硕士研究生, 从事有机地球化学研究。E-mail: hedaxiang127@163.com

通信作者: 王永莉(1969~), 女(汉族), 甘肃兰州人, 研究员, 从事有机地球化学研究。E-mail: wyl6800@lzb.ac.cn

rated two-ring compounds, these detects are excellent records of the related climate information.

**Key words:** pine needles; different growing periods; biomarkers; sesquiterpenes; GC/MS

生物标志化合物是保存在古生物化石或沉积物中的、源于生物体的一系列有机分子<sup>[1]</sup>,记录着丰富的与气候、环境、生态和植被相关的重要信息,在古生态、古环境、古气候及沉积记录的历史事件研究中有广泛应用<sup>[2]</sup>。

植物叶中的有机物是研究气候变化的重要载体<sup>[3]</sup>,其有机质组成和分布特征与所处地表生态环境和气候密切相关,许多成分已经成为机理清晰、灵敏的指示特定气候、生态环境的生物标志化合物,是可靠的气候生态环境变化研究的新的替代性指标,记录了短期内气候、生态、环境变化相关信息,并在现代分子有机地球化学研究中得到了前所未有的重视和发展。而不同时期、不同生长环境的植物叶片则具有各自的生物标志化合物组成和分布特征,可从中获取反应环境变化的生物地球化学信息,这对了解短时期气候变化具有重要作用。而且有机分子变化往往是几个系列组分特征的整体变化,它们之间可以相互验证,所揭示的环境与气候信息更为详尽,从而具有较高的可靠性<sup>[4-7]</sup>。

油松广泛分布于东北、华北及西北地区,油松松针为松科植物油松的叶,是松树类植物的主要副产物之一,是一种再生速度快、可一年四季采收、分布广泛、天然蓄积量大、可持续利用的天然再生资源<sup>[8-10]</sup>。我国有丰富的松针资源,品种多、分布广而集中,现有松林面积约为 6 100~6 700 万公顷,仅松针的蕴藏量就在 1 亿吨以上<sup>[11-13]</sup>。松针中包含种类繁多的有机组分,目前对松针有机组分的研究主要集中在烷烃、烯烃、不饱和酯以及萜类化合物,研究内容涉及化合物种类、含量及丰度等方面<sup>[14]</sup>。

有关地圈中倍半萜类化合物的最早报道是石油中发现的卡达烯和其他 C<sub>14</sub> 与 C<sub>15</sub> 二环烷烃,随后,在树脂、沉积物和石油中鉴定出了各种各样其它的倍半萜类化合物,大多数此类化合物具有陆源高等植物和藻类两种来源<sup>[15-17]</sup>。

本工作利用气相色谱-质谱(GC/MS)联用技术对现代不同生长期油松松针提取物中的倍半萜类化合物组成和分布特征进行研究,并探讨不同生长期针叶中所记录的有机族组分分布特

征变化信息。

## 1 实验部分

### 1.1 样品采集及分析

油松(*Pinus tabulaeformis* Carr.)为多年生植物,在同一树枝上可同时采摘不同生长期的针叶样品。实验用样品采自西北地区甘肃省兰州市市区,从同一棵油松的树枝上分别采摘了生长期 2 个月、14 个月、26 个月的 3 个样品 S<sub>1</sub>、S<sub>2</sub>、S<sub>3</sub>。分别称取 4.5、5.0、4.4 g 3 个松针样品,用氯仿浸泡 72 h,在低温下进行浸提,可将样品中不稳定的挥发性组分充分提取出来。将萃取物浓缩衡重,其可溶有机质收率分别为 3.67%、3.58%、3.98%。萃取物经硅胶-氧化铝色谱柱分离,获得正己烷、苯和甲醇馏分。样品自然风干,用氯仿稀释后进行 GC/MS 分析。

### 1.2 实验条件

有机组分分析在中国科学院地质与地球物理研究所油气资源研究重点实验室完成。HP6890/HP5973N GC/MS 联用仪:美国惠普公司产品。

色谱条件:DB-5 毛细管柱(50 m×0.25 mm×0.25 μm);柱始温 80 °C,以 3 °C/min 升至 300 °C,终温恒定 20 min;进样口温度 300 °C;载气为氦气。

质谱条件:电离方式 EI,电离能量 70 eV,离子源温度 230 °C,GC/MS 接口温度 280 °C。

数据处理使用 INCOS 系统,分离成分首先通过 NIST 计算机谱库进行检索,并参照有关文献对质谱图进行解析。

## 2 结果与讨论

倍半萜类化合物是由 3 个异戊二烯单元组成的具有 15 个碳原子的一类化合物及其衍生物,广泛分布于植物、海洋生物、微生物及昆虫的组织中<sup>[18]</sup>。

倍半萜类化合物的研究一直是天然产物化学非常重要和活跃的研究领域,到目前为止已发现几千种倍半萜类化合物,并且新的化合物仍在不断地被发现和合成<sup>[19]</sup>。对自然界中倍半萜类

化合物的研究始于 19 世纪,并于 19 世纪 70 年代首次在石油中发现,后来 Simoneit 等<sup>[20]</sup>在各种深海及湖相沉积物中均发现有该类化合物的存在。倍半萜类化合物在树脂和香精油中也普遍存在,可作为指示陆源输入的生物标记物,当然也有人指出某类海藻有可能是倍半萜类化合物的母质,研究表明倍半萜类化合物在油砂、石油、树脂、煤、琥珀、近代河口沉积物及大气中大量赋存<sup>[20-21]</sup>。

倍半萜类化合物最常见的有没药烷、杜松烷、花侧柏烷、月桂烷及蛇床烷等,其中杜松烷最为常见<sup>[21]</sup>。倍半萜类化合物是由自然产物演化而来,通常含有一个或多个双键。例如,5,6,7,8-四氢化卡达烯和卡达烯分别是杜松烯类化合物在降解过程中出现的中间及最终产物,因此在石油和沉积物中最为常见<sup>[22-23]</sup>。

2.1 倍半萜类化合物的鉴定

样品 S<sub>1</sub> 倍半萜类化合物的总离子流色谱图和分子离子质量色谱图示于图 1。从图中可见,不同生长阶段 3 个松针样品萃取物的总离子流色谱图上,保留时间在 20~29 min 区间,均显示一组丰度较高的谱峰。经质谱检测,从松针叶片中检测出 15 种倍半萜类化合物,为含 15 个碳原子的不饱和二环烯烃或三环烯烃以及单环或二环芳构化的化合物。该类化合物由于双键或甲基位置的不同,在分子离子质量色谱图上反映出同分异构体的分布特征<sup>[20]</sup>。对图中各类化合物根据特征离子碎片的不同质荷比,可将倍半萜类化合物分为不饱和二环烯烃倍半萜(MW204, C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>),单环芳构化(MW202, C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>)以及二环芳构化(MW198, C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>)的倍半萜类化合物。根据化合物质谱图离子碎片特征并结合文献<sup>[20]</sup>对比鉴定,检出杜松烯、香木兰烯、桉叶二烯、卡拉烯、二氢化卡达烯、四氢化卡达烯及卡达烯等化合物。针叶萃取物中倍半萜类化合物鉴定结果列于表 1。样品中杜松烯及 3,4-二氢化卡达烯离子碎片特征及标准质谱图,分别示于图 2,图 3。

从叶片开始生长至枯萎过程中倍半萜类化合物均有检出并且化合物的种类没有发生变化,由此可以推断该类化合物的形成主要是松针叶片在生长过程中的自身产物。

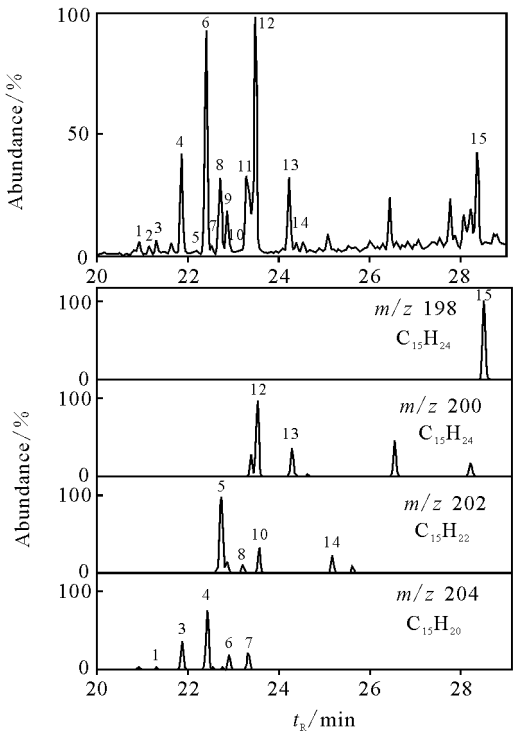


图 1 样品 S<sub>1</sub> 倍半萜类化合物的  
TIC 和分子离子质量色谱图  
Fig. 1 Sample S<sub>1</sub> of TIC and the salient features  
of the GC/MS data for sesquiterpenes

2.2 不同生长期 3 个松针样品中倍半萜类化合物相对丰度变化特征

从总离子流色谱图(图 4)来看,正构烷烃的 CPI 值(碳优势指数)随着生长期的增加,表现出明显的规律性变化。生长 2 个月(S<sub>1</sub>)、14 个月(S<sub>2</sub>)到 26 个月(S<sub>3</sub>)的松针,即从开始生长到最后接近枯萎,其 CPI 值逐渐降低,分别为 3.30、2.48 和 2.45(表 2),S<sub>1</sub> 与 S<sub>2</sub> 比值相差 0.82,变化明显;S<sub>2</sub> 与 S<sub>3</sub> 比值相差 0.03,变化较小。可见,在植物生长期叶片枯萎过程中,正构烷烃奇碳优势明显减弱,在枯萎后期逐渐趋于稳定,变化缓慢。根据总离子流图的相对丰度值,应用  $\sum(\text{峰 } 1 \sim 15) / \sum(nC_{21} \sim nC_{35})$  公式,计算样品倍半萜类化合物(峰 1~15)峰面积加和与正构烷烃(nC<sub>21</sub>~nC<sub>35</sub>)峰面积加和的比值,样品 S<sub>1</sub>、S<sub>2</sub>、S<sub>3</sub> 的该比值分别为 0.64、0.28、0.09。可见在植物生长期至叶片枯萎过程中,随着生长期的增加,生长 2 个月、14 个月到 26 个月的松针,倍半萜类化合物相对于样品中正构烷烃丰度有明显减少的趋势。

表 1 油松针叶萃取物中倍半萜类化合物鉴定表  
Table 1 Identifications of sesquiterpenes in all samples

| 峰号     | 名称                                            | 分子式                             | 相对分子质量 | 基峰  | 保留时间/min      | 结构式                                                                                 |
|--------|-----------------------------------------------|---------------------------------|--------|-----|---------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| 1,6*   | 杜松烯 Cadinene                                  | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> | 204    | 161 | 20.933/22.414 |  |
| 2,5*   | 香木兰烯<br>Aromadendrene dehydrocadalene         | C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> | 202    | 145 | 21.145/22.185 |  |
| 3*     | 桉叶-4(14),11-二烯<br>Eudesma-4(14),11-dieme      | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> | 204    | 105 | 21.328        |  |
| 4,11*  | 衣兰油烯 α-Murolene                               | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> | 204    | 105 | 21.859/23.294 |  |
| 7,9*   | 杜松-1,4-二烯 Cedima-1,4-dieme                    | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> | 204    | 93  | 22.528/22.871 |  |
| 8,10*  | 卡拉烯 Calamenene                                | C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> | 202    | 159 | 22.717/23.162 |  |
| 12,13* | 3,4-二氢化卡达烯<br>3,4-Dihydrocadalene             | C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> | 200    | 157 | 23.494/24.237 |  |
| 14*    | 5,6,7,8-四氢化卡达烯<br>5,6,7,8-Tetrahy drocadalene | C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> | 202    | 187 | 24.391        |  |
| 15*    | 卡达烯 Cadalene                                  | C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> | 198    | 183 | 28.375        |  |

注：\* 为同分异构体

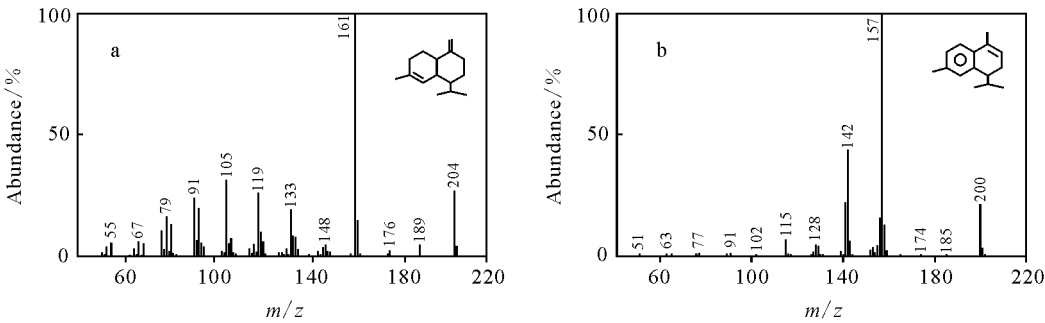


图 2 样品中杜松烯(a)和 3,4-二氢化卡达烯(b)质谱图  
Fig. 2 Mass spectrum of cadinene(a) and 3,4-dihydrocadalene(b)

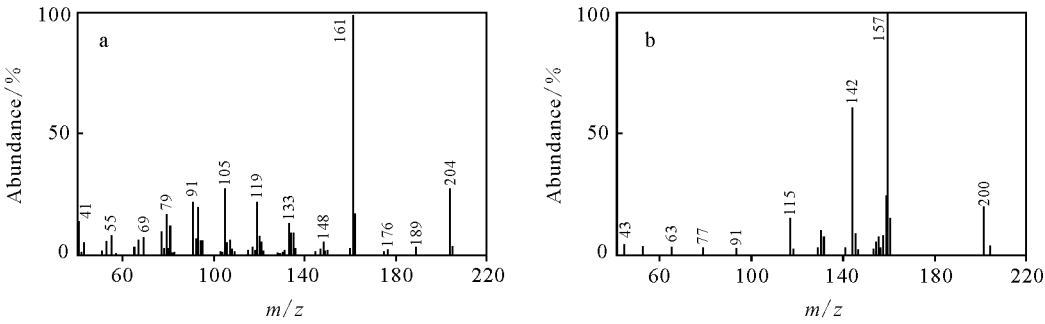


图 3 杜松烯(a)和 3,4-二氢化卡达烯(b)标准质谱图  
Fig. 3 Standard mass spectrum of cadinene(a) and 3,4-dihydrocadalene(b)

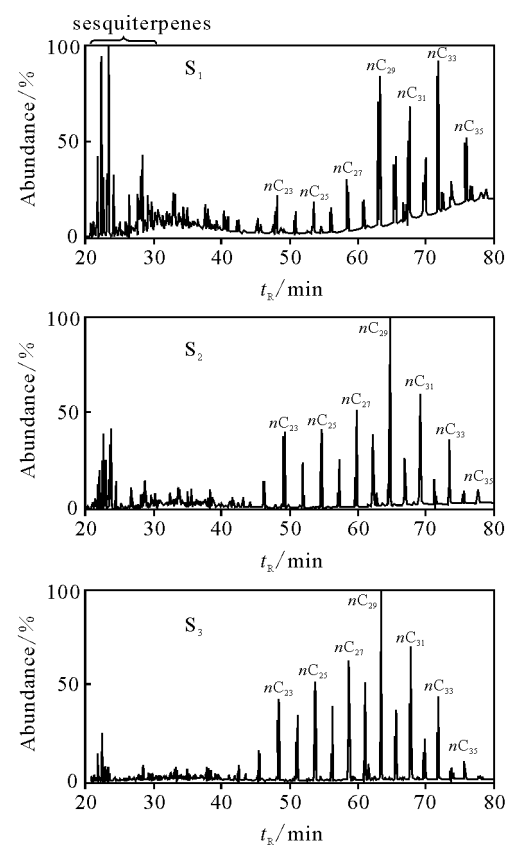


图 4 S<sub>1</sub>、S<sub>2</sub>、S<sub>3</sub> 萃取物的总离子流色谱图  
Fig. 4 TIC of extracts of S<sub>1</sub>、S<sub>2</sub> and S<sub>3</sub> extracts

表 2 样品 CPI 及倍半萜类化合物与正构烷烃相对丰度 (%)

| Table 2 CPI & relative abundance of sesquiterpene and <i>n</i> -alkanes in all samples |      |         |         |      |
|----------------------------------------------------------------------------------------|------|---------|---------|------|
| 样号                                                                                     | CPI  | A/(A+B) | B/(A+B) | A/B  |
| S <sub>1</sub>                                                                         | 3.30 | 0.39    | 0.61    | 0.64 |
| S <sub>2</sub>                                                                         | 2.48 | 0.22    | 0.78    | 0.28 |
| S <sub>3</sub>                                                                         | 2.45 | 0.08    | 0.92    | 0.09 |

注: A 为倍半萜类(峰 1~15)峰面积加和;  
B 为正构烷烃(*n*C<sub>21</sub>~*n*C<sub>35</sub>)峰面积加和

2.3 倍半萜类化合物不同种类单体相对丰度变化特征

松针生长过程中倍半萜类化合物的变化除了表现在相对于样品中正构烷烃丰度减少外,其不同种类的倍半萜及同种化合物不同同分异构体含量相对丰度的变化也具有明显的特征,列于表 3。

在不同时期样品中检测出的各种倍半萜类化合物的相对含量指示出,在植物生长过程中各化合物在氧化还原反应下发生了转化。质谱图

中 1 和 6 号峰、4 和 11 号峰、7 和 9 号峰均代表杜松烯,为 3 种同分异构体;8 和 10 号峰、14 号峰代表卡拉烯的 2 种同分异构体;12、13 号峰代表二氢化卡拉烯;15 号峰为卡拉烯,示于图 5。Elias 等<sup>[20]</sup>在对亚马逊陆架海洋沉积物中的倍半萜类研究过程中发现,在植物生长过程中杜松烯逐渐脱氢演化成卡拉烯,首先在初期,杜松烯脱氢转变为四氢化卡拉烯,四氢化卡拉烯进一步脱氢转变为二氢化卡拉烯,最后由二氢化卡拉烯脱氢生成卡拉烯。由此对谱图中各类化合物的相对含量进行比较,例如,计算卡拉烯和杜松烯,卡拉烯和二氢化卡拉烯的含量比值,从而得出在针叶生长过程中各类倍半萜类化合物的具体变化过程。

表 3 倍半萜类化合物不同种类单体相对丰度

| Table 3 Relative abundance of<br>sesquiterpene monomers in all samples |                |                |                |      |                |                |                |
|------------------------------------------------------------------------|----------------|----------------|----------------|------|----------------|----------------|----------------|
| 峰号                                                                     | 相对丰度/%         |                |                | 峰号   | 相对丰度/%         |                |                |
|                                                                        | S <sub>1</sub> | S <sub>2</sub> | S <sub>3</sub> |      | S <sub>3</sub> | S <sub>1</sub> | S <sub>2</sub> |
| 峰 1                                                                    | 1.11           | 1.54           | 1.94           | 峰 9  | 3.81           | 3.19           | 10.28          |
| 峰 2                                                                    | 0.76           | 0.56           | 0.28           | 峰 10 | 0.21           | 0.42           | 0.43           |
| 峰 3                                                                    | 1.28           | 1.86           | 3.70           | 峰 11 | 7.30           | 7.82           | 10.05          |
| 峰 4                                                                    | 10.48          | 10.38          | 19.62          | 峰 12 | 24.40          | 22.30          | 4.88           |
| 峰 5                                                                    | 0.28           | 0.35           | 0.33           | 峰 13 | 7.61           | 7.22           | 1.90           |
| 峰 6                                                                    | 24.29          | 21.46          | 33.51          | 峰 14 | 0.66           | 0.42           | 0.43           |
| 峰 7                                                                    | 0.42           | 0.60           | 1.80           | 峰 15 | 9.69           | 7.57           | 5.69           |
| 峰 8                                                                    | 7.72           | 14.31          | 5.17           |      |                |                |                |

注: 单体相对丰度=单体峰面积/倍半萜类峰面积加和

由图 4 可见,杜松烯(6 号峰)在各样品中的相对含量一直较高,可见,杜松烯在针叶生长过程中相对稳定,而未大量转化生成其它产物。

由表 3 可以看出,松针在 2 个月(S<sub>1</sub>)至 14 个月(S<sub>2</sub>)的生长期间,卡拉烯与杜松烯的总量比值由 0.36 升至 0.67,而卡拉烯与二氢化卡拉烯的比值由 0.30 降至 0.26,列于表 4。说明在这段时期植物体内杜松烯大量脱氢转化成卡拉烯,卡拉烯进一步脱氢形成二氢化卡拉烯。在 14 个月(S<sub>2</sub>)至 26 个月(S<sub>3</sub>)的生长期间,卡拉烯与杜松烯的总量比值由 0.67 降至 0.13,而卡拉烯与二氢化卡拉烯的比值由 0.26 升至 0.84。说明在这段时期植物体内卡拉烯因脱氢转化成二氢化卡拉烯而大量减少,大量二氢化卡拉烯再次脱

氢产生卡达烯,示于图 6,该过程也就是单环芳构化的倍半萜烯类大量降解的过程。可见,在植物生长过程中,单环芳构化的倍半萜烯类化合物较不饱和二环烯倍半萜更易于降解,这可能是由于环境条件的变化引起的。

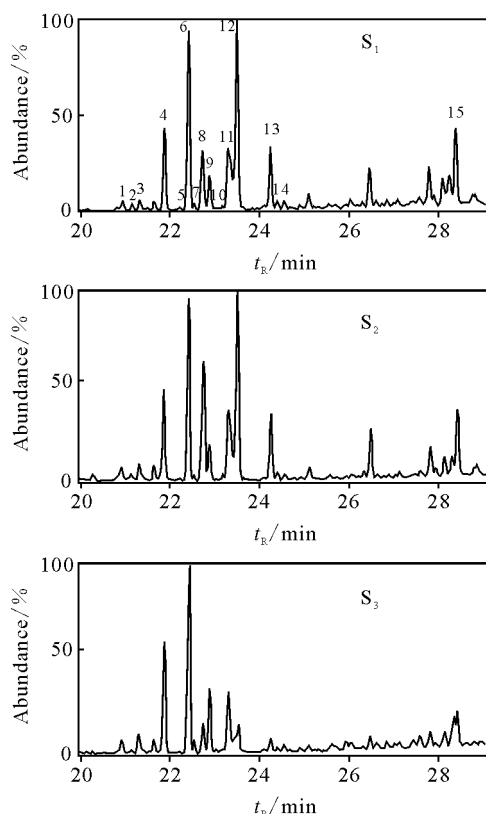


图 5 S<sub>1</sub>、S<sub>2</sub>、S<sub>3</sub> 倍半萜类化合物总离子流色谱图  
Fig. 5 GC/MS spectrum of sesquiterpenes in S<sub>1</sub>、S<sub>2</sub>、S<sub>3</sub>

表 4 单体倍半萜烯化合物相对丰度变化特征  
Table 4 Relative abundance changes of sesquiterpene monomers in all samples

| 样号             | 相对丰度/% |       |       |      |      |      |
|----------------|--------|-------|-------|------|------|------|
|                | A      | B     | C     | D    | B/A  | D/C  |
| S <sub>1</sub> | 22.01  | 7.93  | 32.01 | 9.69 | 0.36 | 0.30 |
| S <sub>2</sub> | 21.99  | 14.73 | 29.52 | 7.57 | 0.67 | 0.26 |
| S <sub>3</sub> | 41.75  | 5.60  | 6.78  | 5.69 | 0.13 | 0.84 |

注:1)A 为峰 4、7、9、11 峰面积加和,B 为峰 8、10 峰面积加和,C 为峰 12、13 峰面积加和,D 为 15 号峰面积;  
2)B/A 为卡拉烯/杜松烯,D/C 为卡达烯/3,4-二氢卡达烯

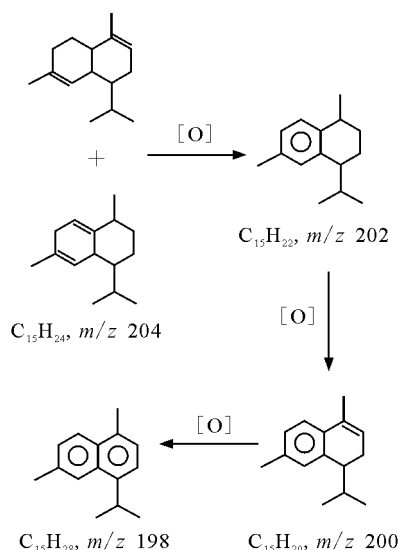


图 6 杜松烯演化过程示意图  
Fig. 6 Scheme of proposed pathway of alteration of cadinane sesquiterpenes

### 3 结论

对现代活体不同生长期(2 个月、14 个月、26 个月)油松松针中提取的有机组分及其分布特征进行了系统分析和研究,通过特征离子碎片和文献对比鉴定,从松针叶片中检测出 15 种倍半萜类化合物。

从叶片开始生长至枯萎过程中,倍半萜类化合物均有检出并且化合物的种类没有发生变化来看,该类化合物的形成主要是松针叶片在生长过程中的自身产物。

通过样品倍半萜类化合物(峰 1~15)与正构烷烃( $nC_{21} \sim nC_{35}$ )峰面积比值计算,显示在植物生长期至叶片枯萎过程中,倍半萜类化合物相对于正构烷烃丰度有明显减少的趋势。

杜松烯在针叶生长过程中相对稳定,但单环芳构化的倍半萜烯类大量降解,这主要是由于针叶在生长过程中自身发生脱氢反应,从而导致杜松烯、卡拉烯、卡达烯等不同化合物的组成发生变化。可见在植物生长过程中由于环境条件的变化,单环芳构化的倍半萜烯类化合物较不饱和二环烯倍半萜更易于降解。

## 参考文献:

- [1] 傅家漠,盛国英. 分子有机地球化学与古气候、古环境研究[J]. 第四纪研究,1992,(4):306-320.
- [2] 王永莉,方小敏,白 艳,等. 中国气候(水热)连续变化区域现代土壤中类脂物分子分布特征及其气候意义[J]. 中国科学 D 辑:地球科学,2007,37(3):386-396.
- [3] 王锦亮,丁靖垲,程治英,等. 两种云南龙脑香属植物树脂精油的倍半萜成分及其季节性变化[J]. 云南植物研究,1992,14(3):337-342.
- [4] 李铁纯,侯冬岩,张维华. 油松幼枝(松笔头)挥发性成分的分析[J]. 林产化学与工业,2000,20(4):73-76.
- [5] 朱晓华,戴有天,孟 伟,等. 北京市昌平区松针中 HCHs 与 DDTs 的污染特征[J]. 中国环境科学,2008,28(7):582-58.
- [6] 程永现,雷茂林,周 俊. 壮丽含笑中的倍半萜成分及其化学分类学意义[J]. 云南植物研究,2002,24(1):129-132.
- [7] 李祥光,孙芳芳,吴 敏,等. 广州城郊环境梯度下马尾松针叶元素质量分数变化特征[J]. 生态环境,2007,16(6):1 602-1 607.
- [8] 曹华茹,毛 燕,王学利. GC-MS 法测定六月霜的挥发油成分[J]. 浙江林学院学报,2006,23(5):538-541.
- [9] 张福维,侯冬岩,李学成,等. 不同季节油松松针挥发性化学成分的 GC/MS 分析[J]. 质谱学报,2009,30(2):118-123.
- [10] 栗本超,谢济运,陈小鹏,等. 广西柳州产马尾松和湿地松松针挥发油的 GC/MS 分析[J]. 质谱学报,2008,29(2):70-75.
- [11] 金幼菊,柳维波,吴京科,等. 油松针叶萜烯组成的研究(Ⅱ)[J]. 北京林业大学学报,1995,17(4):50-55.
- [12] 颜备战,贾蓉芬,胡 凯. 陕西渭南黄土剖面系列链烃化合物的分布与古气候意义[J]. 地球化学,1998,27(2):180-186.
- [13] 崔景伟,黄俊华,谢树成. 湖北清江现代植物叶片正构烷烃和烯烃的季节性变化[J]. 科学通报,2008,53(11):1 318-1 323.
- [14] 李元茂,王永莉,何大祥,等. 时间梯度下油松松针中生物标志化合物分布特征研究[J]. 质谱学报,2010,31(5):249-256.
- [15] GRANTHAM P J, DOUGLAS A G. The nature and origin of sesquiterpenoids in some Tertiary fossil resins [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1980, 44:1 801-1 810.
- [16] DIMMLER A, CYR T D, STRAUSS O P. Identification of bicyclic terpenoid hydrocarbons in the saturate fraction of Athabasca oil sand bitumen [J]. *Organic Geochemistry*, 1984, 7:231-238.
- [17] MONACHE G D, D'ALBUQUERQUE I L, MONACHE F D, et al.  $\alpha$ -Multijugenol, a new sesquiterpenic alcohol with caryophyllane carbon skeleton [J]. *Tetrahedron Letters*, 1971, 8:659-660.
- [18] WANG Y L, FANG X M, BAI Y, et al. Macrocyclic alkanes in modern soils of China[J]. *Organic Geochemistry*, 2006, 37:146-151.
- [19] 王明安,刘 军,陈馥衡. 刺南蛇藤倍半萜的研究[J]. 药学报,1997,32(5):368-372.
- [20] ELIAS V O, CARDOSO J N, SIMONEIT B R T. Sesquiterpenoids in Amazon shelf waters[J]. *Organic Geochemistry*, 1996, 25:241-250.
- [21] JAFFÉ R, WOLFF G A, CABRERA A C, et al. The biogeochemistry of lipids in rivers from the Orinoco Basin[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59:4 507-4 522.
- [22] SIMONEIT B R T, COX R E, STANDLEY L J. Organic matter of the troposphere-Lipids in harmattan aerosols of Nigeria[J]. *Atmospheric Environment*, 1998, 22(5):983-1 004.
- [23] HERNANDEZ M E, MEND R, PERALBA M C, et al. Origin and transport of n-alkan-2-ones in a subtropical estuary: Potential biomarkers for seagrass-derived organic matter[J]. *Organic Geochemistry*, 2001, 32:21-32.