中国科学: 地球科学 2010 年 第 40 卷 第 3 期: 319 ~ 326
www.scichina.com earth.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

论 文

香精油和原油中单萜类单体化合物稳定碳同位素组成

张大江[①②*], 王培荣[①②③], 毛治超[③], 徐冠军[①②]

① 中国石油勘探开发研究院, 北京 100083;
② 中国石油油气地球化学重点实验室, 北京 100083;
③ 长江大学地球化学系, 荆州 434023
* E-mail: djzhang@petrochina.com.cn

收稿日期: 2009-01-09; 接受日期: 2009-08-13
国家自然科学基金(批准号: 40573030)和国家高技术研究发展计划(编号: 2007AA06Z211)资助

摘要 检测了 6 种香精油和加氢松节油中共 25 个单萜类单体化合物的稳定碳同位素组成, 取得了一些有启示意义的结果: (1) 由陆生高等植物制取的香精油中各种单萜类的单体化合物的δ^{13}C 值均在–34‰~–26‰之间, 多数化合物的δ^{13}C 值为–29‰~–27‰, 数据相当集中; 并且不同香精油中同一萜类化合物的δ^{13}C 值相当接近. 这些数据特征为油气源对比应用研究提供可能. (2) 链状单萜的δ^{13}C 值较集中, 分布在–28.6‰~–26.2‰之间, δ^{13}C 的算术平均值为–27.7‰; 环状的相对分散, 平均值为–28.6‰, 但多数的接近这个平均值. (3) 单萜类生源化合物还原为单萜烃时, 无论是人工过程还是地质过程, 都会发生富集 ^{13}C 的同位素分馏效应, 其中链状单萜化合物的分馏效应较强. 石油中的链状单萜 2, 6-二甲基辛烷来源复杂, 除高等植物外还有其他来源.

关键词
单萜类化合物
稳定碳同位素
香精油
原油

原油的生源构成是石油地球化学和石油地质工作者十分关心的问题之一. 通过原油生源的研究, 可以大致推测了解烃源岩的沉积环境和有机质类型, 进而可以在多套烃源岩盆地勘探中帮助推测烃源岩的时代或层位. 在原油生源研究中, 原油的主体正构烷烃的分布和稳定碳同位素组成无疑非常重要, 但生物标志化合物的组成和稳定碳同位素组成研究对于准确认定烃源岩和精细油源对比也无疑是十分重要和关键的[1]. 以往对原油中生物标志化合物的研究大多限于 C^{15} 以上甾、萜类化合物的研究[2], 近来由于对轻烃中 C_7~C_{13} 馏分分析技术的研究开发取得了突破性进展[3], 使我们有可能对其中单萜类化合物开展相应的研究. 因为石油地球化学工作者关心的单萜类的资料特别是碳同位素的资料很少, 所以作为开拓性的基础研究, 我们收集了一些工业纯的富集单萜类的天然产物香精油, 检测了其中主要的单萜类化合物的稳定碳同位素组成, 同时还检测了加氢松节油和部分原油的单萜类稳定碳同位素组成, 取得了一些有启示意义的结果, 不但有助于原油的生源研究, 而且要求研究工作者在应用研究中重视萜类化合物演化过程的碳同位素分馏效应.

引用格式: Zhang D J, Wang P R, Mao Z C, et al. Stable carbon isotope composition of monoterpanes in essential oils and crude oils. Sci China Earth Sci, 2010, doi: 10.1007/s11430-010-0038-7

1 样品与实验

1.1 样品

精油 6 个: 薄荷油、橘子油、杂樟油、香柏油、牡丹油为工业纯, 松节油是分析纯. 原油样品取自 CNPC 油气地球化学重点实验室原油样品库, 样品库集中了中国石油天然气集团公司、中国石油化工股份有限公司和中国海洋石油总公司三大石油公司国内各油田有代表性的原油样品.

1.2 实验

(1) 单体化合物稳定碳同位素组成 GC-IRMS 分析测定. 英国 GV 公司产品 IsoPrime 同位素质谱仪, 氧化炉接口温度 350℃、炉温 850℃. 色谱为 Agilent6890N 型, 采用 HP PONA 柱, 色谱柱 50 m×0.2 mm×0.5 μm, 初始炉温 35℃恒温 3 min 后, 以 10℃/min 升至 45℃恒温 10 min, 再以 1℃/min 升至 60℃恒温 15 min, 然后以 1.9℃/min 升温至 160℃, 最后用 6℃/min 升至 300℃. 全油进样, 汽化室为 220℃. 分析精度控制在 0.2‰以内; 购自 GV 公司 4 种标样 (decane(−28.61‰); undecane(−26.70‰); dodecane (−28.63‰); methyl-deaconate(−30.47‰))5 次分析的记录, 4 种标样的标准偏差为 0.05‰~0.13‰.

(2) 松节油加氢实验. 松节油分析纯, 采用雷尼镍作催化剂, 在釜温 120℃, 釜压 40 atm 条件下, 加氢 1 h. 加氢后的松节油中加入 HP 公司的 Low Boiling Point Calib. Sample No.2(nC_5~nC_{16}) 后作 GC/MS 分析.

(3) GC/MS 分析. Agilent5975MSD, 所用色谱仪与稳定碳同位素测定相同, 为 Agilent6890N 型, 也采用 HP PONA 柱, 色谱柱 50 m×0.2 mm×0.5 μm, 配有“PTV”进样器、“反吹”、G3180B“微流控”装置和“FID”检测器. 采用“PTV-反吹”法[4], 全油一次进样, 用“微流控”装置控制在分析柱的末端分流, 按一定的分流比, 一部分进入 FID 检测器, 另一部分进入 MSD 检测器, 同时获得保留时间几乎相同的色谱和色质全扫描检测结果[3]. 5975MSD 配有 Nist 0.5 谱库 (有 190825 张谱图).

2 实验结果

由于精油比原油的馏程窄, 化合物个数较少, 所以在 GC, GC-MS 和 GC-IRMS 分析时使用了相同的色谱仪和色谱柱, 因而获得的 TIC, GC 和单体化合物稳定碳同位素分析气相色谱图中化合物谱峰的分布就是相似的. 图 1 是薄荷油、橘子油、杂樟油和松节油的单体化合物稳定碳同位素组成分析的重建离子流图, 峰号是同位素分析峰的编号. 表 1 是 6 种精油中单萜类化合物的推测定性和稳定碳同位素组成值表. 图 2 列出了所鉴定化合物的结构示意图. 化合物推测定性主要依据 Nist05 质谱库, 同时也参考了文献[3, 5, 6], 化合物名称尽可能采用俗名. 分析中对每个精油中化合物的稳定碳同位素值均测定两次, 表 1 所列数值是两次测定的平均值. 松节油中α-蒎烯的含量高达约 77%, 为准确测定其同位素组成分析时减少了进样量, 图 1(d)中的小图是大量减少进样浓度后, 测定可靠的α-蒎烯稳定碳同位素值时的色谱图, 也同样重复分析一次. 杂樟油中β-芳樟醇(3 号峰)含量高达约 65%, 谱图中为溢出峰, 测定值不可靠而未列入表 1 中. 加氢松节油中单萜烃类化合物的稳定碳同位素值列于表 2, 它们的化合物结构示意图等见文献[7].

3 讨论

从它们的名字就可知道, 这些香精油的生源都是陆生高等植物. 经分析, 其中薄荷油和橘子油主要由单萜类化合物组成, 另 4 种香精油主要由单萜类和倍半萜类化合物组成(表 1). 从它们的稳定碳同位素组成的分析数据看, 各种香精油无论其组成中的主要化合物是什么, 各种单萜类的单体化合物的$\delta^{13}C$值均分布在−34‰~−26‰之间, 多数化合物的$\delta^{13}C$ 值为−29‰~−27‰, 数据相当集中. 同时, 不同香精油中的同一种单萜化合物也具有相近的稳定碳同位素组成, 例如 D-柠檬烯的$\delta^{13}C$ 值在薄荷油中的为−28.2‰, 在橘子油中的为−28.2‰, 香柏油中的为−27.9‰, 彼此之间相差不超过 0.3‰; 又如, α-松油醇的$\delta^{13}C$ 值, 在薄荷油中的为−28.6‰, 在杂樟油中的为−27.1‰, 香柏油中的为−28.2‰, 牡丹油中的为−26.9‰, 差值稍大些也仅为 1.7‰; 再如β-香叶烯的$\delta^{13}C$ 值, 在橘子油中的为−26.6‰, 在松节油中的为−27.5‰, 相差不足 1‰, 等等. 香精油中单萜类化合物的稳定碳同位素组成上的这些特征, 对石油地质和油气地球化学研究应有十分重要的意义. (1) 香精

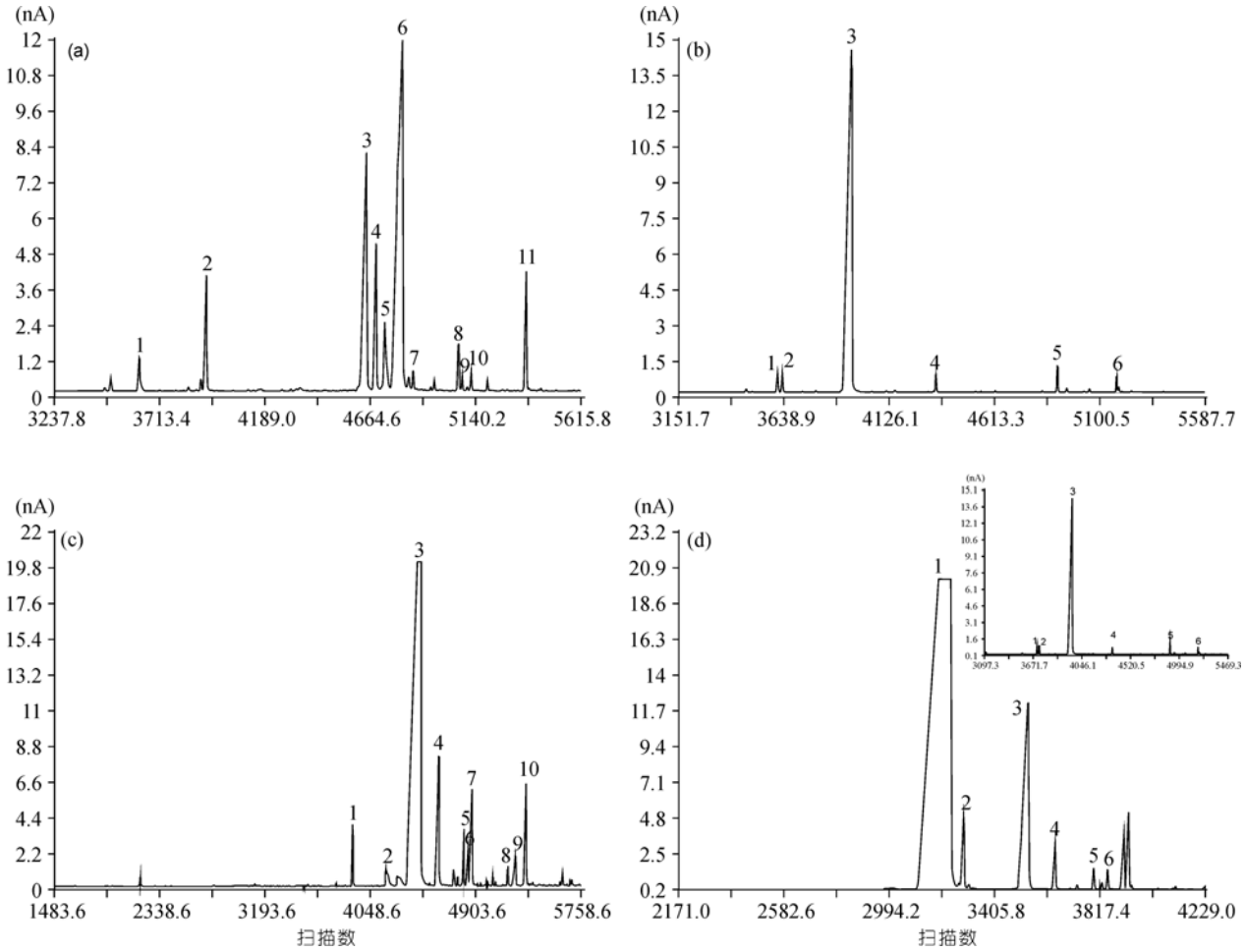

图 1　四种精油中单萜类化合物稳定碳同位素组成分析的重建离子流图

(a) 薄荷油; (b) 橘子油; (c) 杂樟油; (d) 松节油

油中主要单萜类化合物的稳定碳同位素组成数据与石油的(−33‰~−22‰)相互叠合, 特别与非海相石油的数据相叠合, 说明陆生高等植物的类脂化合物确实是石油的重要生源物质, 从而为石油的有机成因说又提供了一个有力的实验证据. (2) Simoneit[10]在讨论各种生物标志化合物生源时, 总结认为单萜类主要发现于大多数芳香型高等植物中, 在毗邻森林地区的大气飘尘中也鉴定出不同浓度的单萜烯. 虽然有研究和报道称环状单萜类是海藻的挥发性成分[10,11], 但是这种海藻其实是海草(seaweed), 而非低等浮游藻类(algae). Peters 等[2]认为原核生物通过细菌叶绿素生成大的萜类, 而真核生物会通过新的生物合成路线生成较小的类异戊二烯化合物, 例如高等陆生植物会生成各种各样的无环的、单环的、双环的单萜类、倍半萜类和二萜类化合物. 他们给出的以二磷酸酯形式存在的醇类前驱化合物是牻牛儿醇或橙花醇. 似乎他们也认为单萜类化合物的生源主要是高等陆生植物. 不过, 他们都没有给出单萜类化合物的碳同位素组成. 我们这次测得的多种香精油中单萜类化合物的δ^{13}C 值分布在 −34‰~−26‰之间, 多数化合物的δ^{13}C 值为−29‰~ −27‰, 可以作为高等陆生植物成因的单萜类化合物稳定碳同位素组成的重要参考值. (3) 源于陆生高等植物的香精油中单萜类的稳定碳同位素组成数据的集中性和不同香精油中同一单萜化合物的δ^{13}C 值相近性, 除说明它们的生成具有相同或相似的生物化学过程外, 也为石油地质和地球化学应用研究提供了可能, 经过进一步的研究和更多数据资料的积累, 单萜化合物有望作为一种新的生物标志化合物用于油源对比以及油源和生源的判识研究.

表 1　六种精油中单萜类化合物的推测定性和稳定碳同位素值表

油样名称	GC/MC 保留时间(min)	对应同位素分析峰号	对应结构示意图编号	化合物名称	$\delta^{13}C$ (‰)[a)]	定性依据
薄荷油	80.228		A	1R-α-Pinene α-蒎稀		945,948
	85.286		C	Sabinene 桧烯		886,947
	85.858		B	β-Pinene β-蒎稀		922,924
	92.306	2	D	Limonene 柠檬烯	−28.22	928,929
	104.268	3	I	Menthone 薄荷酮或 trans-Menthone 反式薄荷酮	−28.00	938,953
	105.011	4	I	Menthone 薄荷酮或 trans-Menthone 反式薄荷酮	−30.01	940,941
	105.588	5	N	Menthol 薄荷醇或 Isomenthol 异薄荷醇	−28.84	934,937
	106.834	6	O	Menthan-1-ol 薄荷烷-1-醇或 trans-menthan-1-ol 反式薄荷烷-1-醇	−29.70	955,959
	107.463		N	Menthol 薄荷醇或 Isomenthol 异薄荷醇	−28.84	912,917
	107.707	7	Q	α-Terpineol α-松油醇	−28.58	843,852
	110.967	8		Unknown	−25.95	
	111.318	9	J	Pulegone 番薄荷酮	−34.08	817,846
	112.336	10	K	Perperitone 辣薄荷酮	−28.43	925,927
	113.161		X	cis or trans-Citral 顺或反-柠檬醛		901,937
	116.227	11	R	Isomenthol-acetate	−30.07	960,965
橘子油	80.236		A	1R-à-Pinene α-蒎稀		941,945
	85.298		E	β-Phellandrene β-水芹烯		822,903
	85.869		B	β-Pinene β-蒎稀		906,931
	87.185	1		Octanal 辛醛	−29.55	942,959
	87.475	2	V	β-Myrcene β-香叶烯	−26.56	906,906
	92.749	3	D	Limonene 柠檬烯	−28.18	926,926
	98.785	4	Z	β-Linalool β-芳樟醇	−27.34	867,868
	108.152	5	W	Decanal 癸醛	−30.10	924,934
	108.647		AD	Acetic acid octyl ester		893,910
	110.877	6	X	cis or trans-Citral 顺或反-柠檬醛	−27.48	834,840
杂樟油	92.107	1	M	1,8-Cineole 1,8-桉油精	−27.06	952,954
	96.312	2		α-Methyl-α-[4-methyl-3-pentenyl]-oxiranemethanol	−28.67	905,905
	99.825	3	Z	β-Linalool β-芳樟醇		898,898
	103.297	4	H	Camphor 樟脑	−26.64	979,980
	106.563	5	AB	2,6-dimethyl-3,7-Octadiene-2,6-diol	−28.62	873,893
	106.69	6	P	Terpinen-4-ol; 松油烯-4-醇	−29.42	901,920
	107.678	7	Q	α-Terpineol α-松油醇	−27.07	935,937
	112.298	8	Y	3,7-dimethyl-2,6-Octadien-1-ol	−27.95	873,875
	113.284	9	AC	2,6-dimethyl-1,7-Octadiene-3,6-diol	−28.01	881,952
	115.318	10	U	5-(2-propenyl)-1,3-Benzodioxole	−26.26	958,958
香柏油	80.316	1	A	1R-à-Pinene α-蒎稀	−27.36	939,940
	92.169	2	D	Limonene 柠檬烯	−27.92	909,913
	107.421	3	Q	α-Terpineol α-松油醇	−28.22	932,941
松节油	81.47	1	A	1R-à-Pinene α-蒎稀	−28.16	951,953
	82.505	2	F	Camphene 莰烯	−27.32	941,954
	86.313	3	B	β-Pinene β-蒎稀	−30.09	932,933
	87.566	4	V	β-Myrcene 香叶烯	−27.51	917,917
	90.236	5	L	1,4-Cineol 1,4-桉树脑	−30.94	913,930
	91.092	6	S	m or o-Cymene 百里香素	−28.26	926,932
	98.494	7	G	Terpinolene 异松油烯		931,931
牡丹油	99.088	10	Z	β-Linalool β-芳樟醇		896,896
	103.746	11	T	Benzyl acetate 苯基乙酸酯	−28.39	964,964
	107.555	13	Q	à-Terpineol α-松油醇	−26.88	925,932
	110.234	15	AA	Citronellol 香茅醇	−28.37	936,937

a) 为样品两次分析的平均值; 定性依据数值是用 Nist05 质谱库检索的 Mat 和 Rmat 值, 数值达到 1000 时代表质谱库中谱库与被检索的质谱图百分之百吻合

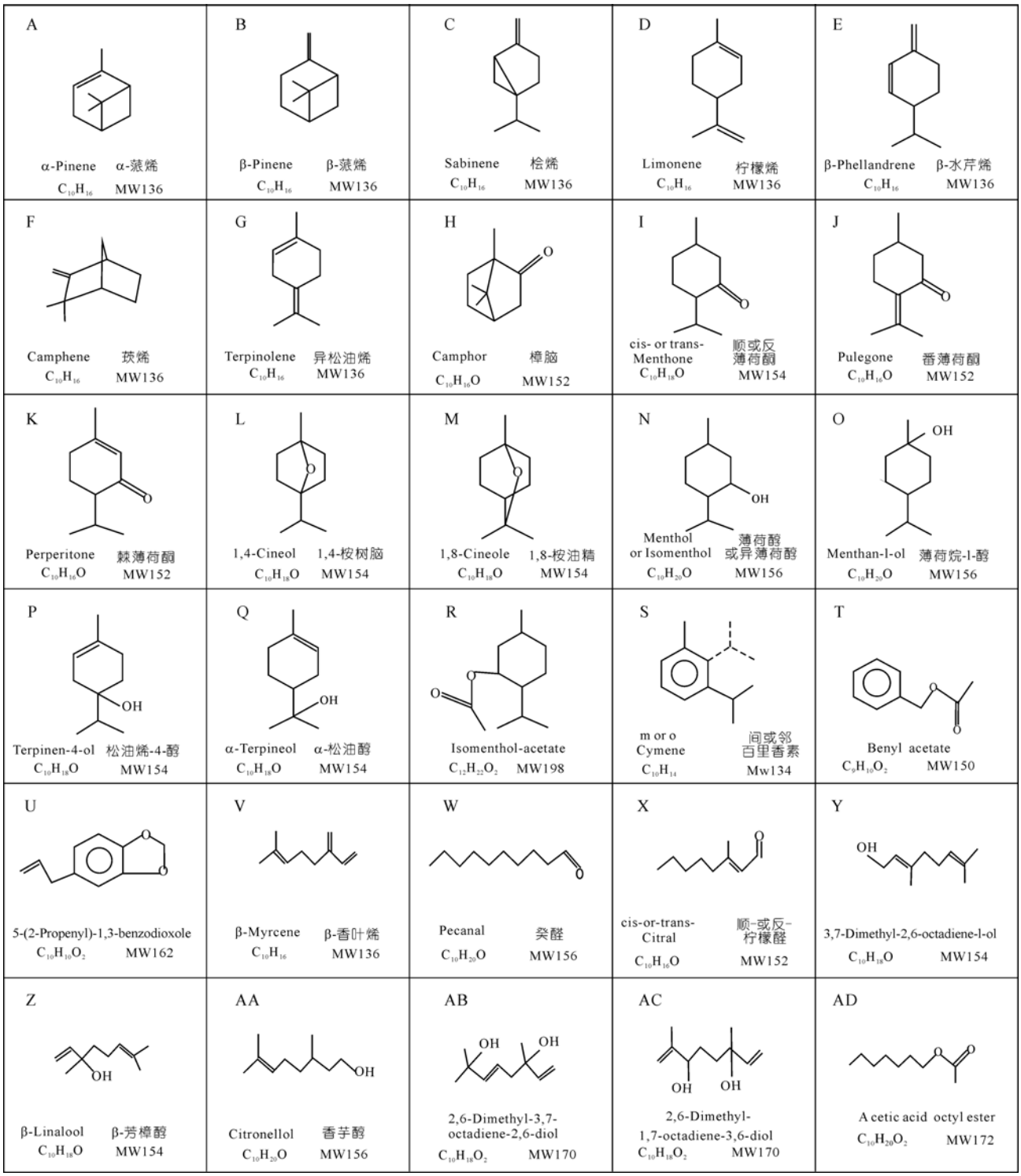

图 2　图 1 和表 1 中推测定性单萜类化合物的结构示意图

表 2　加氢松节油中单萜烃类化合物的稳定碳同位素值 [a)]

GC/MS 保留时间(min)	对应的同位素峰号	化合物名称	$\delta^{13}C$(‰)	定性依据
74.817	1	Nonane (正壬烷)	–35.97	*956, 标样
77.791		Tricyclene(三环烯)1,7,7-Trimethyltricyclo[2.2.1.0(2,6)]heptane		*901
79.256		trans-1,1,3,5-Tetramethylcyclohexane		*830
80.544	2	2,6-Dimethyl-Octane(2,6-二甲基辛烷)	–22.03	*916
81.013		cis-1,1,3,5-Tetramethylcyclohexane		*761
81.382		Camphane=Bornane(莰烷) 1,7,7-Trimethylbicyclo[2.2.1]heptane		*876
83.172		1,1,2,3-Tetramethylcyclohexane		*729
84.954	3	t-Pinane(反蒎烷)	–27.43	*947, #
85.935		Isocamphane(异莰烷)		*944
87.093	4	c-Pinane(顺蒎烷)	–26.99	*960, #
88.003	5	trans-1-Methyl-4-isopropylcyclohexane	–26.55	*960
89.383	6	Decane(正葵烷)	–32.69	*962
90.787		1-Isopropyl-4-methylbenzene		*920, 标样

a) *为 Nist0.5 谱库检索定性, 后数字为 Mat 值; #为参考文献[3]定性; $\delta^{13}C$ 值至少为两次分析结果的平均值

从这些香精油中共鉴定出单萜类化合物 25 个, 但从它们的分子碳骨架分类却比较简单, 只有两类. 一类其还原的烃类产物为链状的 2, 6-二甲基辛烷, 是规则的头对尾相连的类异戊二烯单萜类, 如柠檬醛、芳樟醇等; 另一类还原的烃类产物为环状的 1-甲基-4-异丙基环己烷, 如柠檬烯、薄荷醇(酮)、松油烯(醇)等等, 化合物种类多, 也包括分子中六元环中又含桥连的蒎烯、桉烯、樟脑等, 其实这些张力很大的不稳定桥连在(地史)不很强的还原条件下很容易打开, 而使该单萜化合物还原为 1-甲基-4-异丙基环己烷. 有意思的是, 第一类结构(简称链结构)的单萜类稳定碳同位素组成分布在–28.6‰~–26.2‰之间, 比较集中, $\delta^{13}C$ 的算术平均值为–27.7‰; 第二类结构(简称环状结构)的单萜类 $\delta^{13}C$ 值分布在–34‰~–26.5‰之间, 范围较宽, 平均–28.6‰, 检出的大多数单萜化合物 $\delta^{13}C$ 值也在这个平均值上下, 相差不到 1‰, 多数甚至相差不到 0.5‰, 所以这平均值还是有代表性的. 与链结构单萜的稳定碳同位素组成相比, 环结构单萜类似乎更富集 ^{12}C, 这与它们在植物中合成时的生物化学过程似有一定关系. 香精油中检出的倍半萜类化合物大致也分链状和环状两种结构, 稳定碳同位素组成上似乎也有上述规律.

萜类化合物生源途径研究中, 认为(R)-3-甲基-3, 5-二羟基戊酸(甲瓦龙酸)是萜类生物合成的重要中间产物, 经同位素标记等越来越多的实验证明, 焦磷酸异戊酯(IPP)和焦磷酸γ, γ-二甲基烯丙酯(DMAPP)被称为“活性异戊二烯”, 它们是萜类成分在生物体形成的真正前驱化合物, 它们不断聚合从而形成萜类[2,12,13]. 在 IPP 与 DMAPP 聚合生成单萜时, 都是先生成无环的链状化合物, 然后链状化合物再经异构化和环化反应才进一步形成环状单萜类化合物. 显然, 无环单萜化合物进一步异构化和环化反应过程中, 因反应途径不同就会产生程度不同的碳同位素分馏作用. 从我们获得的以上香精油中不同结构萜类稳定碳同位素组成数据看, 链状单萜化合物生成环状化合物似乎是一个富集 ^{12}C 的同位素分馏过程, 因反应途径不同生成不同环状萜类时富集 ^{12}C 的程度确也不同, 所以链状单萜化合物的 $\delta^{13}C$ 值相对较集中, 而环状的则相对不那么集中. 倍半萜类的情况似乎更是如此.

在我们已分析过的我国不同含油气盆地中近 200 个原油样品的轻烃 C_6~C_{13} 馏分中, 确实都检出了单萜类化合物的还原性烃类产物, 它们也确实就分为两类. 一类是链状的 2, 6-二甲基辛烷; 另一类是 1-甲基-4-异丙基环己烷以及它的不完全还原产物或芳构化产物 1-甲基-4-异丙基苯(对伞花烃). 尽管它们在石油中含量都不多, 但均能检出(其实它们的相对含量并不比甾、藿烷的低), 例如, 图 3 为焉耆盆地宝 1 井产层井深 2192~2272 m 源于侏罗系的原油, 和南襄盆地安棚地区安 1201 井产层 $E_{2H3VII}1$ 井深 3046.0~3054.4 m 源于第三系核桃园组的原油中 nC_9-

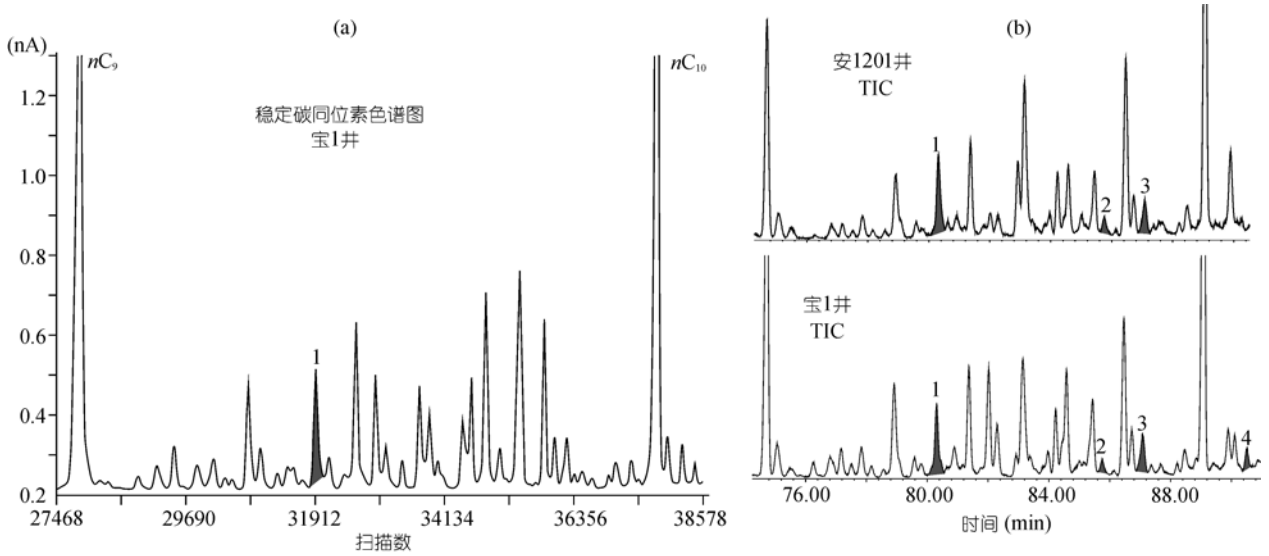

图 3　宝 1 井原油 nC_9-nC_{10} 的稳定碳同位素色谱图(a)和安 1201 井和宝 1 井原油 nC_9-nC_{10} 的 TIC 图(b)

1 为 2,6-二甲基辛烷; 2 为 t-1-甲基 4-异丙基环己烷; 3 为 c-1-甲基 4-异丙基环己烷; 4 为 1-甲基 4-异丙基苯

nC_{10}段(即单萜烷类出峰区间)的稳定碳同位素分析色谱图和 TIC 图, 其中链状的 2, 6-二甲基辛烷(1 号峰)的丰度相对较高, 因而也能测定其单体烃的稳定碳同位素组成. 宝 1 井中 2, 6-二甲基辛烷的δ^{13}C 值为–21.19‰, 安 1201 井中该化合物的δ^{13}C 值为–21.72‰. 可见原油中链状单萜化合物 2, 6-二甲基辛烷的稳定碳同位素组成比香精油中各种链状单萜化合物的要重得多. 如果这些原油中的 2, 6-二甲基辛烷确实主要由高等陆生植物中的链状单萜化合物经地质还原作用而生成, 那么这个地质还原作用就造成了较大幅度的富集 ^{13}C 的同位素分馏效应. 事实上, 我们对松节油的人工加氢还原实验也证实了会发生显著的碳同位素分馏现象. 就在用该松节油进行加氢实验而获得的加氢松节油中鉴定出的唯一链状单萜化合物是 2, 6-二甲基辛烷, 并且其δ^{13}C 实测值为–22.03‰, 比原始松节油中链状单萜β-香叶烯的δ^{13}C 值–27.51‰要重达 5‰以上. 链状单萜化合物加氢还原作用会产生较大的富集 ^{13}C 的同位素分馏效应可能是一个重要的概念, 会不会也发生在其他萜类化合物身上, 还需要更多的进一步研究. 同时, 原油中的单萜烃类化合物是不是全部都由高等植物类脂化合物还原生成也须慎重对待, 更需要做深入的研究. 事实上, 我们在源于下古生界生油岩的塔里木盆地塔中 10 井和沙 96 井的原油中都检测出了 2, 6-二甲基辛烷, 它们的δ^{13}C 值分别为–27.97‰和–25.48‰. 先不论它们的生成似乎没有什么同位素分馏效应, 最根本的问题是它们本就不可能来源于陆生高等植物, 这也就意味着石油中的 2, 6-二甲基辛烷除高等植物外还有其他的来源, 至少古老的海相原油应该如此. 类似的现象还有, 有人曾在源于下古生界生油岩中还检测出过普遍认同为高等陆生植物输入的标志化合物惹烯[14]. 所以, 对石油中的单萜烃类化合物的生源问题还需要进行更深入更广泛的研究, 尽管 Simoneit[10]引述 Mair 等[15]的成果认为, 石油汽油馏分中的 2, 6-二甲基辛烷和 2-甲基-3-乙基庚烷可能由单萜类化合物衍生而来.

萜类化合物加氢还原作用富集 ^{13}C 的情况似乎也发生在环状单萜类上. 例如我们在加氢松节油中鉴定出的反蒎烷的δ^{13}C 实测值为–27.43‰, 比原始松节油中的α-蒎烯(δ^{13}C=–28.16‰)、β-蒎烯(δ^{13}C=–30.09‰)都要略富碳重同位素(^{13}C)(尽管分馏效应不如链状的明显); 加氢松节油中的 1-甲基-4-异丙基环己烷(薄荷烷)的δ^{13}C 实测值为–26.55‰, 比原始松节油中的可能前驱化合物 1, 4-桉树脑(δ^{13}C=–30.94‰)、百里香素(δ^{13}C=–28.26‰)都要略富重碳同位素, 但比另一个可能前身化合物异松油烯(δ^{13}C =–24.90‰)却要略富轻碳同位素(^{12}C), 原因不清. 不过遗憾的是, 我们虽然在一些石油样品中检定出环状单萜 1-甲基-4-异丙基环己烷(薄荷烷)和 1-甲基-4-异丙基苯, 但因它们的相对丰度较低而未能测获其稳定碳同位素组成.

4 结论

(1) 由陆生高等植物制取的香精油中各种单萜类的单体化合物的δ^{13}C 值均在–34‰~–26‰之间, 多数化合物的δ^{13}C 值为–29‰~–27‰, 数据相当集中; 同时, 所测不同香精油中同一种单萜化合物的δ^{13}C 值相当接近. 这些数据特征为油气源对比应用研究提供了可能.

(2) 香精油中链状单萜的δ^{13}C 值较集中, 分布在–28.6‰~–26.2‰之间, δ^{13}C 的算术平均值为–27.7‰; 环状单萜的δ^{13}C 值相对分散, 分布在–34‰~–26.5‰之间, 范围较宽, 平均–28.6‰, 但多数的接近这个平均值.

(3) 对照石油和香精油中单萜化合物δ^{13}C 值, 对照加氢反应前后松节油中单萜类化合物的δ^{13}C 值发现, 单萜类生源化合物还原为单萜烃类时, 无论是人工过程还是地质过程, 都会发生富集 ^{13}C 的同位素分馏效应, 其中链状单萜化合物的分馏效应较强. 石油中的链状单萜 2, 6-二甲基辛烷来源复杂, 除高等植物外还有其他成因, 需做更深入的研究.

致谢 中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院张晓昕博士帮助完成松节油加氢实验工作, 审稿专家提出建设性意见, 在此一并表示感谢.

参考文献

1 Tissot B P, Welte D H. Petroleum Formation and Occurrence. New York: Springer-Verlag, 1984
2 Peters K E, Walters C C, Moldowan J M. The Biomarker Guide (Volume 1, 2), Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2005
3 Wang P R, Zhao H, Xu G J, et al. An application of backflush and micro-flow techniques to the analysis of C_5-C_{13} hydrocarbons in crude oils and its geochemical significance. Prog Nat Sci, 2007, 17: 1382—1387
4 肖廷荣, 蔡冰, 孟建华, 等. 两种轻烃分析方法的对比研究. 色谱, 2001, 19: 304—308
5 龙康候, 苏镜娱, 曾陇梅, 等. 萜类化学. 北京: 高等教育出版社, 1984. 1—392
6 丛浦珠, 李笋玉. 天然有机质谱学. 北京: 中国医药科技出版社, 2003. 1—1478
7 王培荣, 徐冠军, 赵红, 等. 松节油加氢热解产物中单萜烷类化合物的初步研究. 地球化学, 2007, 36: 535—538
8 Sukumar R, Ramesh R, Pant R K, et al. A ^{13}C record of late Quaternary climate change from tropical peats in southern India. Nature, 1993, 364: 703—705
9 段毅, 张辉, 郑朝阳, 等. 沼泽沉积环境中植物和沉积脂类单体碳同位素组成特征及其成因关系研究. 中国科学 D 辑: 地球科学, 2004, 34 : 1151—1156
10 Simoneit B R T. 地质体中的环状萜类. 见: Johns R B, 主编. 王铁冠, 黄第藩, 徐丽娜, 等, 译. 沉积记录中的生物标志物. 北京: 科学出版社, 1991
11 Katayama T. The volatile constituents of seaweed, III-IV, *Ulva pertusa, Enteromorpha* species and *Sargassum* species. Bull Jpn Soc Sci Fish, 1956, 21: 412—428
12 邢其毅, 裴伟伟, 徐瑞秋, 等. 基础有机化学(下册). 第 3 版. 北京: 高等教育出版社, 2005
13 胡宏纹. 有机化学. 第 2 版. 北京: 高等教育出版社, 1990
14 Jiang N H, Tong Z Y, Ren D L, et al. The discovery of retene in Precambrian and Lower Palaeozoic marine Formation. Chin J Geochem, 1995, 14: 41—51
15 Mair B J, Ronen Z, Eisenbraun E J. Terpenoid precursors of hydrocarbons from the gasoline range of petroleum. Science, 1966, 154: 1339—1341