

蒙旦树脂醇类生物活性物质的研究*



李宝才^{1,3}, 张惠芬¹, 毕 莉¹, 辛晓燕¹, 卜 贻孙²

(1. 昆明理工大学 生物与化学工程学院, 云南 昆明 650224; 2. 煤炭科学
研究总院环境保护研究所, 浙江 萧山 311201; 3. 中国科学院
广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640)

LI B C

摘 要: 对云南潦浒、寻甸及吉林舒兰蒙旦树脂中醇类化学成分进行了 GC-MS 研究, 探索蒙旦树脂醇类作为药用资源的可能性。实验结果表明, 树脂醇由正构烷醇、正构酮(甲基酮)、甾醇类、五环三萜醇及五环三萜酮所组成。潦浒、寻甸树脂醇中均存在 24-甲基-5 β (H)-胆甾烷-3 β -醇(C₂₈H₅₀O, 分子质量 402)、24-乙基胆甾-5, 22-二烯-3 β -醇(C₂₉H₄₈O, 分子质量 412)、24-乙基-5 α (H)-胆甾烷-3 β -醇(C₂₉H₅₂O, 分子质量 416)、23, 24-二甲基胆甾-5-烯-3 β -醇(C₂₉H₅₀O, 分子质量 414)、C₂₉-5 β (H), 3 β (OH)-甾醇(C₂₉H₅₂O, 分子质量 416)、24-异丙基胆甾-5, 24(28)-E-二烯-3 β -醇(C₃₀H₅₀O, 分子质量 426)等甾体类物质。舒兰树脂醇中正构烷醇、正构烷酮含量甚低, 甾醇类几乎没有分布, 主要是由五环三萜氧化物组成。化学组成表明潦浒、寻甸蒙旦树脂作为药用资源是可能的。

关键词: 蒙旦树脂; 树脂醇; 生物活性物质; 药用资源

中图分类号: TQ351.473 文献标识码: A 文章编号: 0253-2417(2004)03-0073-05

STUDY ON BIOACTIVE CONSTITUENTS IN ALCOHOLIC FRACTIONS OF MONTAN RESINS FROM BROWN COAL WAXES

LI Baocai^{1,3}, ZHANG Huifen¹, BI Li¹, XIN Xiaoyan¹, BU Yisun²

(1. The Faculty of Biological and Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650224, China; 2. Hangzhou Institute of Environmental Protection, Chinese Academy of Coal Science, Xiaoshan 311201, China; 3. State Key Lab. of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: To explore the possibilities of utilizing montan resins as a Chinese medicine, the alcoholic fractions of montan resins isolated from brown coal waxes which were extracted from Liaohu, Xundian (Yunnan) and Shulan (Jilin) brown coals were studied by gas chromatography-spectrometry. The experimental results show that alcoholic fractions in montan resins mainly consist of normal long chain alcohols of carbon number C₁₅-C₃₀ (C₂₂, C₂₄, C₂₆ as major constituents for the series), long chain ketones of carbon number C₁₈, C₂₃, C₂₅, C₂₇, C₂₉ and 15-hentriacotaneone, sterols, pentacyclic triterpene alcohols and pentacyclic triterpene ketones. Alcoholic fractions from Xundian and Liaohu contain 24-methyl-5 β (H)-cholestane-3 β -ol (C₂₈H₅₀O, M_w 402), 24-ethyl-cholest-5, 22-dien-3 β -ol (C₂₉H₄₈O, M_w 412), 24-ethyl-5 α (H)-cholestane-3 β -ol (C₂₉H₅₂O, M_w 416), 23, 24-dimethyl-cholest-5-en-3 β -ol (C₂₉H₅₀O, M_w 414), C₂₉-5 β (H), 3 β (OH)-sterol (C₂₉H₅₂O, M_w 416), 24-isopropyl-cholest-5, 24(28)-E-dien-3 β -ol (C₃₀H₅₀O, M_w 426), etc., at a

* 收稿日期: 2003-08-22

基金项目: 煤炭科学基金资助项目(97加12724); 云南省应用基础基金资助项目(95E051M)

作者简介: 李宝才(1957-), 男, 云南陆良人, 教授, 博士, 从事天然药物化学及年青煤利用化学教学科研工作。

relatively abundant amount. However sterols are almost absent or in very trace amount in Shulan montan resin. Based on their chemical constituents Xundian and Liaohu brown coal resins would be probably a resource as Chinese medicine.

Key words: montan resin; alcoholic resin; bioactive substance; medicine resource

蒙旦树脂是粗褐煤蜡的一个重要成分, 约占 25% ~ 30%^[1]。蒙旦树脂的存在, 严重影响蒙旦蜡应用性能及浅色蜡的生产^[2], 需将其脱出。褐煤树脂源于植物, 由烃类^[3]、游离酸类^[4]、结合酸类^[5]及醇类^[6]组成。近年姚龙奎等对舒兰树脂中单一化合物分离, 给出了 7 个已知化合物的 GC-MS 鉴定结果^[7], 卢冰等^[8-9]对多环芳烃进行了研究, 提及褐煤树脂可作为药用资源, 认为具有高含量 C₂₈-A, B, C, D 环-四芳乌散烷和 C₂₅-A, B, C, D 环-四芳奥利烷的舒兰树脂可作为抑制皮肤癌的理想医药制剂。作者认为, 褐煤树脂作为药物利用, 应该是树脂醇部分。首先树脂醇在蒙旦树脂中含量高(寻甸为 45.99%, 濠浒 45.99%, 昭通 46.56%, 舒兰 36.22%), 其次或更重要的是具有的生物活性物质集中在这一馏分, 如甾醇类、甾酮类、二十八醇以及五环三萜氧化物等。因此, 为探索作为药物的化学物质基础, 有必要对树脂醇化学组成和分布进行研究。

1 实验部分

1.1 树脂醇的分离

将一定量的寻甸、濠浒、舒兰树脂溶于二氯甲烷-异丙醇(体积比 2:1, 下同)中, 分别通过 Cartridge(-NH₂)柱, 用二氯甲烷-异丙醇淋洗 Cartridge(-NH₂)柱, 流出物真空旋转浓缩, 浓缩物氮气吹干, 为中性物; 用 CHCl₃ 将其转移至具螺旋盖 20 mL 小瓶中, 氮气吹干, 加入用 CHCl₃ 萃取过的含 5% KOH 的甲醇-水(4)溶液 10 mL, 置超声波中水浴 1 min, 调 pH 值至 12~14。用氮气冲满小瓶, 扭紧瓶盖, 于 80 °C 恒温加热 2 h。皂化后, 加入 3 mL H₂O, 用正己烷-氯仿(4)萃取 4 次(每次 3 mL)。每次加入溶剂后, 振荡、离心, 然后用吸管取上层溶液, 合并所有萃取液, 氮气吹干, 得到非皂化部分(树脂烃和醇); 将非皂化物用正己烷全部转移至已填充快冲硅胶(Flush silicagel)的色谱柱上, 氮气加压, 依序用正己烷、正己烷-二氯甲烷(6)、二氯甲烷-甲醇(1)快速淋洗, 分别得到“烷烃”、“芳烃”、“醇”3 部分。

1.2 树脂醇的衍生化

取约 2 mg 树脂醇, 加入 100 μL 的 2 mg/mL 正三十六烷烃标准溶液, 以 0.5 mL 吡啶溶解, 加入 40 μL 的 N, N-二(三甲基硅基)-三氟乙酰胺(BSTFA, N, N-bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide)进行反应, 生成物为醇的三甲基硅醚(RO-TMS), 氮气吹干, 正己烷溶解, 供 GC-MS 分析。

1.3 GC-MS 分析

树脂醇三甲基硅醚的 GC-MS 分析是在 Bristol 大学化学学院完成的。色谱: Carlo Erba Mega 气相色谱仪, 柱上进样, 熔融毛细管柱, CHROMPACK, Cpsi-5CB, 50 m × 0.32 mm(i. d.), 程温为: 60 °C(恒温 1 min) → 180 °C(升温速度 10 °C/min) → 300 °C(升温速度 4 °C/min, 恒温 25 min)。质谱条件: 质谱仪 Finnigan 4500, 载气为氮气, 离子源温度 250 °C, 加速电压 2.4 kV, 灯丝电流 350 μA。

化合物鉴定: 按 PBM 法与 NIST 谱库化合物质谱图进行计算机检索, 依据置信度或相似度决定化合物的结构^[10]。部分依据 Katherin F(英国 Swansea 大学)收集的有关醇、甾醇衍生物 RO-TMS 等质谱数据和质谱特征离子资料与样品质谱图对照。

2 结果与讨论

图 1 出示了濠浒树脂醇、寻甸树脂醇、舒兰树脂醇衍生物(RO-TMS)的总离子质量色谱图。

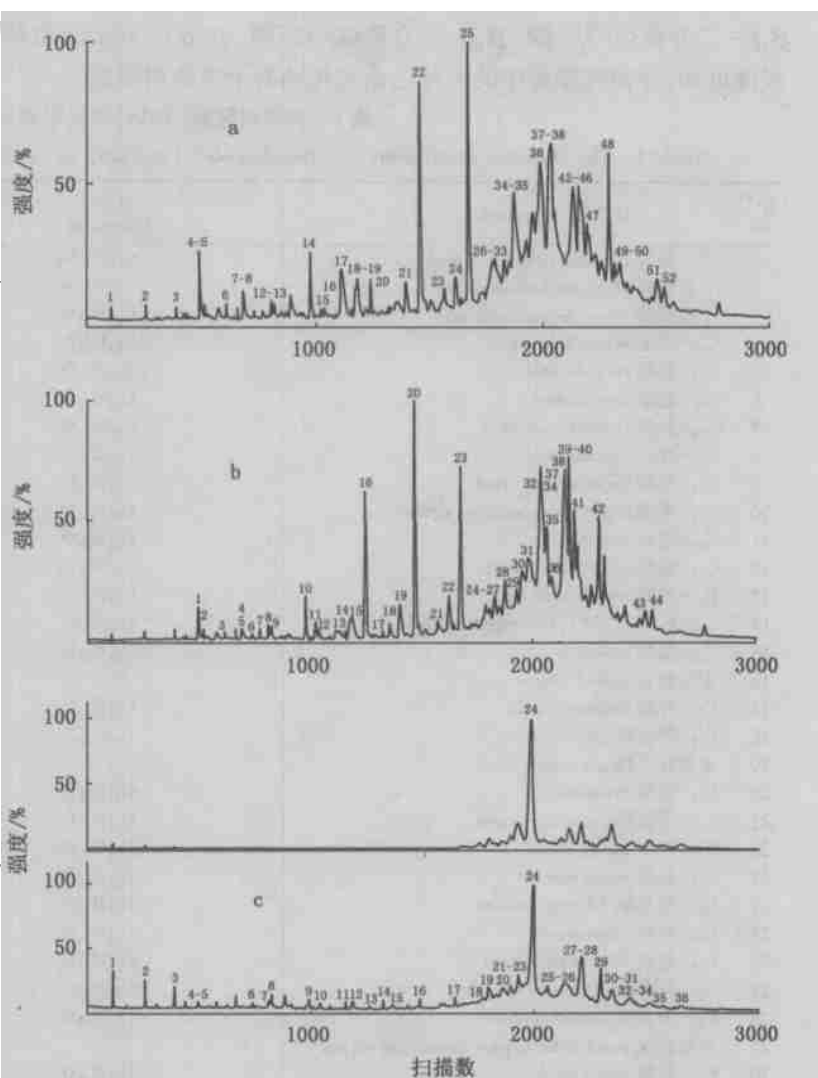
表 1 则给出了濠浒树脂醇中检测出来的化合物。分子式为去衍生基团后的分子, 分子质量则为测定态化合物, 即醇的衍生物为 RO-Si(CH₃)₃, 酸性物质为 RCOOSi(CH₃)₃。在正构醇衍生物(RO-TMS)的质谱图中, 分子离子峰 M/Z 是很弱的, M-CH₃ 离子峰则非常强, M/Z 75 为基峰, 其次 M/Z 103。对于正构烷烃衍生物, 分子离子峰 M/Z 始终出现, 其特征离子峰为 M/Z 73、117、129、132、145、M-CH₃、M, 其中 M/Z 73 为基峰。甲基酮的特征离子峰为 M/Z 58, 其它碎片离子的分布类似于正构烷烃。甾醇类(RO-

TMS)的质谱图,展现一定丰度的 M^+ , $[M-CH_3]^+$, $[M-90]^+$ (三甲硅醇 1,2-消除产物)以及 M/Z 129(TMS 基团与 A 环 C_{-1} 、 C_{-2} 和 C_{-3} 的碎片离子), $M-129$ (为 Δ^5 甾醇的特征离子), $M-131$ ($\Delta^{5,7}$ 甾醇的特征离子), $[M-CH_3-TMSOH]^+$, $[M-CH_3]^+$ 。根据其它碎片离子和相对丰度,可确定化合物的基本结构和类型。

由图 1 和表 1 可知,遼浒树脂醇生物(RO-TMS)具有下列分布和结构特征:正构烷醇从十五到三十碳烷醇都存在,且二十六碳烷醇和二十四碳烷醇是该系列的主要成分,在整个树脂醇中其含量也比较高,如此高含量的 C_{24} 、 C_{26} 醇在树脂醇中出现,说明这些醇与低分子酸或萜类酸性物质结合,在丙酮中溶解度相对增大,脱树脂时进入褐煤树脂中所致^[6]。其次,树脂醇中存在 C_{18} 、 C_{23} 、 C_{25} 、 C_{27} 和 C_{29} -甲基酮、羽扇-3-酮(lupanol-3-one)、桦木-3-酮(Friedelan-3-one)、 β -二升藿烷-33-酮等酮类化合物。由于分离方法的原因,一部分饱和酸、不饱和酸从皂化液中萃取出来,混入树脂醇中,说明皂化萃取的方法分离酸性物和非皂化物不是最好的方法,应该用阴离子

交换树脂法除去结合酸^[1,6]。在遼浒树脂醇中最显著的特点是:从扫描数 1 850 后,存在总量可观的各种甾醇和萜类含氧化合物(五环三萜酮和五环三萜醇)。这一区域的化合物未能很好地分开,形成肩并峰,难以确定每一个化合物的精细结构,但依据分子质量、特征离子及其相对丰度,可认定存在下列物质:24-甲基-5 β (H)-胆甾烷-3 β -醇;24-乙基胆甾-5,22-二烯-3 β -醇、24-乙基-5 α (H)-胆甾烷-3 β -醇、23,24-二甲基胆甾-5 烯-3 β -醇、胆甾-5 烯-3 β -醇、 C_{29} -5 β (H),3 β (OH)-甾醇。扫描数为 2 000 以后,则分布着各种各样的五环三萜氧化物,据特征离子峰 M/Z 218,191 等分析,推测还存在香树脂烷和藿烷类氧化物。在扫描数为 1 992~2 013 之间,存在着分子质量为 490,480,440,424,410,450 的含氧化合物。分子质量为 450 的被鉴定为 15-三十一烷酮,其它为五环三萜类。

在寻甸树脂醇中(图 1 b),化合物的分布与遼浒树脂醇基本相似。正构烷醇从 C_{15} ~ C_{30} 均有分布,但 C_{22} -烷醇(峰 16)的峰也非常强, C_{24} -烷醇(峰 20)含量最高, C_{22} 、 C_{24} 、 C_{26} 构成了该同系物的特征分布。由 C_{18} 、 C_{23} 、 C_{25} 、 C_{27} 、 C_{29} 和 C_{31} 构成的甲基酮系列,与正构烷醇比较,其含量较低。 C_{16} ~ C_{30} 烷酸及不饱和酸也被检出。甾醇类,主要检出:24-甲基-5 β (H)-胆甾烷-3 β -醇、24-乙基-5 α (H)-胆甾烷-3 β -醇、24-乙基胆甾-5 烯-3 β -醇、24-异丙基胆甾-5,24(28) E -二烯-3 β -醇。此外,一些五环三萜烷醇、



a. 遼浒树脂醇 from Liaohu; b. 寻甸树脂醇 from Xundian; c. 舒兰树脂醇 from Shulan

图 1 树脂醇(TMS)GC-MS总离子质量色谱图

Fig. 1 TIC spectra of "the alcohols" (as TMS) separated from montan resins of brown coal wax

β , β -二升藿烷-33-酮、 β , β -二升藿烷-32-醇、 β (α)-Amyrin 也都存在于该组成中。从色谱峰的相对强度可知, 寻甸树脂醇中的五环三萜氧化物高于潯浒树脂醇。

表1 潯浒树脂醇(TMS)的化学成分

Table 1 The chemical constituents of "the alcohols" (as TMS) in montan resin from Liaohu brown coal wax

序号 No.	化合物 compounds	分子式 formulas	分子质量 M_w	主要离子峰 main ion peaks
1	十六酮酸 15-oxohexadecanoic acid	$C_{16}H_{30}O_3$	342	342, 117, 73, 58
2	十七酮酸 16-oxoheptadecanoic acid	$C_{17}H_{32}O_3$	356	356, 117, 73, 58
3	十八酮酸 17-oxooctadecanoic acid	$C_{18}H_{34}O_3$	370	370, 355, 117, 73, 58
4	C_{18} -甲基酮 2-octadecanone	$C_{18}H_{36}O$	268	268, 253, 85, 71, 58
5	C_{15} -烷醇 pentadecanol	$C_{15}H_{32}O$	300	300, 285, 75
6	C_{16} -烷醇 hexadecanol	$C_{16}H_{34}O$	314	314, 299, 75
7	C_{16} -烷酸 hexadecanoic acid	$C_{16}H_{32}O_2$	328	328, 313, 132, 117, 73
8	C_{17} -烷醇 heptadecanol	$C_{17}H_{36}O$	328	328, 313, 75
9	C_{17} -烷酸 heptadecanoic acid	$C_{17}H_{34}O_2$	342	342, 327, 117, 73
10	C_{17} -不饱和醇 C_{17} unsaturated alcohol	$C_{17}H_{34}O$	326	326, 311, 269, 75, 69
11	C_{18} -烷醇 octadecanol	$C_{18}H_{38}O$	342	342, 327, 75
12	C_{18} -烷酸 octadecanoic acid	$C_{18}H_{36}O_2$	356	356, 343, 327, 132, 117, 73
13	C_{19} -烷醇 nonadecanol	$C_{19}H_{40}O$	356	356, 341, 75
14	C_{16} -1, 15-二醇 1, 15-hexadecanediol	$C_{16}H_{34}O_2$	402	402, 387, 371, 103, 75
15	C_{20} -烷醇 eicosanol	$C_{20}H_{42}O$	370	370, 355, 103, 75
16	支链烃 branched alkane			85, 71, 57
17	C_{20} -烷酸 eicosanoic acid	$C_{20}H_{40}O_2$	384	384, 369, 145, 132, 117, 73
18	C_{23} -甲基酮 2-tricosanone	$C_{23}H_{46}O$	338	338, 323, 85, 71, 58
19	未知化合物 unknown			328, 279, 167, 149, 70, 57
20	C_{22} -烷醇 docosanol	$C_{22}H_{46}O$	398	398, 383, 103, 75
21	C_{25} -甲基酮 2-pentacosanone	$C_{25}H_{50}O$	366	366, 351, 308, 306, 85, 71, 58
22	C_{24} -烷醇 tetracosanol	$C_{24}H_{50}O$	426	426, 411, 395, 103, 75, 57
23	C_{25} -烷醇 pentacosanol	$C_{25}H_{52}O$	440	440, 425, 103, 75, 57
24	C_{27} -甲基酮 2-heptacosanone	$C_{27}H_{54}O$	394	394, 379, 85, 71, 58
25	C_{26} -烷醇 hexacosanol	$C_{26}H_{54}O$	454	454, 439, 103, 75, 57
26	C_{26} -烷酸 hexacosanoic acid	$C_{26}H_{52}O_2$	468	468, 453, 145, 132, 117, 73
27	C_{27} -烷醇 heptacosanol	$C_{27}H_{56}O$	468	468, 453, 103, 75
28	C_{29} -甲基酮 2-nonacosanone	$C_{29}H_{58}O$	422	422, 407, 85, 71, 58
29	含氧萜烷 pentacyclic terpane containing oxygen			502, 487, 277, 237, 73
30	C_{28} -烷醇 octacosanol	$C_{28}H_{58}O$	482	482, 467, 103, 75
31	24-甲基-5 β -胆甾烷-3 β -醇 24-methyl-5 β -cholestane-3 β -ol	$C_{28}H_{50}O$	474	474, 384, 369, 225, 215, 75
32	蒲公英-12-烯-2-酮 taraxacum-12-en-2-one	$C_{30}H_{48}O$	424	424, 409, 218(100), 203, 189
33	C_{29} -烷醇 nonacosanol	$C_{29}H_{60}O$	496	496, 481, 103, 75
34	24-乙基胆甾-5, 22-二烯-3 β -醇 24-ethyl-cholest-5, 22-dien-3 β -ol	$C_{29}H_{48}O$	484	484, 355, 255, 213, 129, 69
35	C_{28} - Δ^5 -甾醇 C_{28} - Δ^5 -sterol	$C_{28}H_{48}O$	472	472, 382, 343, 255, 129, 73
36	15-三十一烷酮, 萜氧化物等 15-hentriacontanone, pentacyclic terpane containing oxygen			490, 450, 424, 97, 83, 71, 57
37	24-乙基-5 α -胆甾烷-3 β -醇 24-ethyl-5 α -cholestane-3 β -ol	$C_{29}H_{52}O$	488	488, 431, 473, 398, 383, 305, 215
38	23, 24-二甲基胆甾-5-烯-3 β -醇 23, 24-dimethyl-cholest-5-en-3 β -ol	$C_{29}H_{50}O$	486	486, 396, 357, 255, 129, 57
39	C_{29} -5 β (H), 3 β (OH)-甾醇 C_{29} -5 β (H), 3 β (OH)-cholestanol	$C_{29}H_{52}O$	488	488, 473, 431, 398, 383, 215, 75
40	C_{30} -烷醇 triacontanol	$C_{30}H_{62}O$	510	510, 495, 103, 75
41	乌散-12-烯 urs-12-ene	$C_{30}H_{50}$	410	410, 218
42	羽扇豆烷-3-酮 lupan-3-one	$C_{30}H_{50}O$	426	426, 411, 381, 274, 259, 205
43	木栓烷-3-酮 friedelan-3-one	$C_{30}H_{50}O$	426	426, 411, 302, 273, 246, 218, 205
44	C_{27} -不饱和酸 C_{27} unsaturated fatty acid	$C_{27}H_{52}O_2$	480	480, 130, 73
45	C_{29} -烷酸 nonacosanoic acid	$C_{29}H_{58}O_2$	510	510, 495, 132, 130, 117
46	不饱和直链酸 unsaturated straight chain fatty acid			145, 132, 130, 117
47	C_{28} -不饱和酸 C_{28} unsaturated fatty acid	$C_{28}H_{54}O_2$	494	494, 132, 130, 145, 117
48	三十六烷(外加标样) hexatriacontane(standard sample)	$C_{36}H_{74}O_2$	506	506, 85, 71, 57
49	不饱和直链酸 unsaturated straight chain fatty acid			132, 130, 117, 85, 71, 57
50	直链多烯烃(?) straight poly-ene-hydrocarbon			494, 97, 83, 69, 54
51	β , β -二升藿烷-33-酮 β , β -bishomohopane-33-one	$C_{33}H_{56}O$	468	468, 453, 384, 369, 247, 229, 205, 191
52	β , β -二升藿烷-32-醇 β , β -bishomohopane-32-ol	$C_{32}H_{56}O$	528	528, 513, 423, 383, 369, 191, 163, 73

与潦浒树脂醇和寻甸树脂醇对照,舒兰树脂醇在化合物分布与组成上有很大差异(图 1c),分析结果表明,虽然正构烷醇、甲基酮、正构烷酸有分布,但含量甚低;其二,甾醇类化合物未被检测出来,说明这类化合物存在量极低或几乎没有;其三,该组成中存在着大量五环三萜酮类物质及其它非醇含氧化合物,有 M/Z 191、369 以及代表其分子质量的分子离子峰,而没有代表衍生物 TMS 的 M/Z 73 和 75,有力地证明了这一点。值得指出的是扫描数为 1 997(峰 20)的特大峰是一个混合峰,由 15-三十一烷酮、乌散烷、齐墩果烷、熊果烷、藿烷类型的含氧化合物组成。

褐煤树脂药理学方面的研究,仍是一片空白。萜类、甾体类化合物广泛地存在于植物中,所有中草药中均含上述成分。甾体类和萜类化合物数目繁多,结构复杂^[11-12],有些是构效关系明确的“有效成分”,有些则是“指标成分”,五环三萜类型至少有 15 种以上,如齐墩果烷型或 β -香树烷型;乌苏烷型或 α -香树烷型;何伯烷和异何伯烷型;羽扇豆烷型;其它类型主要是上述 5 种的立体异构体、甲基移位异构体、扩环衍生物、降解衍生物或裂环衍生物等。甾体类化合物属于四环三萜,主要类型为羊毛甾烷型、达玛甾烷型、原萜烷型、葫芦烷型,其它类型有苦楝素类和苦木苦素类。三萜及其苷类的生物活性极为广泛,各种成分相互协同作用,构成治疗不同疾病的物质基础。相比之下褐煤树脂的甾醇类和萜类(包括三环二萜和五环三萜)含量较高(高度富集),但结构比较复杂。如五环三萜主要是何伯烷型和齐墩果烷型,是否有三萜皂苷化合物,至今尚不清楚。故是否具有某些药理作用,需进行药效学实验。据文献[8]提及,一些芳构的二萜、三萜类化合物可用于治疗皮肤癌。按药物的筛选规律,应对褐煤树脂总提取物进行荷瘤动物模型实验,若有活性,则进一步对树脂中的游离酸、结合酸、树脂醇、树脂烃进行实验,筛选出“有效成分”,是否具有抗炎、抗菌、抗病毒、抗癌作用或其它药理作用,必须建立动物模型实验以确定。

3 结论

3.1 树脂醇是由正构烷醇、甲基酮系列、胆甾醇类系列物质、五环三萜醇及五环三萜酮所组成,具体的样品存在不同程度或很大的差别。显而易见,除了已检测到的化合物以外,一些极性更强、分子质量高的化合物的存在是肯定的,但其结构和特征,还需进一步的研究。

3.2 从树脂的化学组成考虑,作者认为舒兰树脂的药用资源价值不高。而将潦浒、寻甸蒙旦树脂作为一种潜在药用资源进行研究值得引起注意。

致谢:英国 Bristol 大学教授,英国皇家学会会员 Geoffrey Eglinton, Swansea 大学 Katherine Ficken 博士在树脂醇 GC-MS 测试及谱图解析等方面提供的帮助表示致谢。

参考文献:

- [1] 李宝才,孙淑和,吴奇虎,等. 阴离子交换色谱和硅胶柱色谱用于褐煤蜡族组成的分离[J]. 燃料化学学报, 1988, 16(1): 30-34.
- [2] 李宝才,张惠芬. 云南褐煤蜡氧化精制的研究[J]. 燃料化学学报, 1999, 27(3): 277-281.
- [3] 李宝才, KATHERINE F, GEOFFERY E, 等. 蒙旦树脂烃化学组成及结构特征[J]. 燃料化学学报, 1999, 27(1): 80-90.
- [4] 李宝才,卜贻孙,张惠芬,等. 褐煤树脂中游离酸的化学组成与结构特征[J]. 燃料化学学报, 2000, 28(2): 162-169.
- [5] 李宝才,卜贻孙,傅家谟,等. 褐煤树脂中结合酸的化学组成与结构特征[J]. 煤炭学报, 2001, 26(2): 213-219.
- [6] 李宝才,孙淑和,吴奇虎,等. 蒙旦树脂化学组成的研究[J]. 燃料化学学报, 1995, 23(4): 429-434.
- [7] 姚龙奎,唐运千. 舒兰褐煤树脂组分中某些分离物化学研究[J]. 燃料化学学报, 2002, 30(1): 86-88.
- [8] 卢冰,唐运千,姚龙奎,等. 褐煤蜡树脂中多环芳烃组成的研究[J]. 燃料化学学报, 1999, 27(2): 170-175.
- [9] 卢冰,唐运千. 褐煤蜡中树脂组分的化学研究——生物标志物[J]. 燃料化学学报, 1999, 27(3): 262-267.
- [10] HAMILTON R J, HAMILTON S. Lipid Analysis, A Practical Approach[M]. Oxford University Press, 1992. 293-298.
- [11] 林启寿. 中草药成分化学[M]. 北京: 科学出版社, 1977. 56-65, 396-454.
- [12] 姚新生. 天然药物化学(3版)[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2000. 276-346, 373-420.