

同时蒸馏萃取 - 气相色谱 - 质谱联用分析 汉麻叶挥发性成分

蒋 勇¹, 李靖宇^{1,2}, 杜军强^{1,3,4}, 何锦风³, 何聪芬¹, 祝 钧^{1,*}

(1.北京工商大学食品学院, 植物资源研究开发北京市重点实验室, 北京 100048; 2.首都师范大学生命科学学院, 北京 100048; 3.中国人民解放军总后勤部军需装备研究所军用汉麻材料研究中心, 北京 100082; 4.四川农业大学食品学院, 四川 雅安 625014)

摘 要:采用同时蒸馏萃取法结合气相色谱-质谱联用对汉麻叶的挥发性成分进行分析, 考察以二氯甲烷为萃取溶剂, 不同萃取时间对分析结果的影响。结果表明: 最佳萃取时间为 4h, 从汉麻叶中鉴定出 44 种挥发性成分, 占挥发油总组分的 86.04%, 其中酮类 7 种(4.67%)、酚类 2 种(6.13%)、醛类 4 种(3.88%)、醇类 8 种(15.35%)、烃类 13 种(29.40%)、杂环化合物类 2 种(0.97%)、其他 8 种(25.64%)。在鉴定出的成分中含量较多的是石竹烯氧化物(14.36%)、石竹烯(8.08%)和 α -石竹烯(7.05%)等。

关键词:汉麻; 同时蒸馏萃取; 气相色谱-质谱; 挥发性成分

Simultaneous Distillation Extraction and GC-MS Analysis of Volatile Components from China-Hemp Leaves

JIANG Yong¹, LI Jing-yu^{1,2}, DU Jun-qiang^{1,3,4}, HE Jin-feng³, HE Cong-fen¹, ZHU Jun^{1,*}

(1. Beijing Key Laboratory of Plant Resources and Development, School of Food and Chemical Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China; 2. College of Life Sciences, Capital Normal University, Beijing 100048, China; 3. Research Center of China-Hemp Materials, Quartermaster Research Institute, General Logistic Department of Chinese People's Liberation Army, Beijing 100082, China; 4. College of Food Science and Technology, Sichuan Agricultural University, Ya'an 625014, China)

Abstract: The volatile components of China-Hemp leaves were analyzed by simultaneous distillation extraction (SDE) coupled to gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The effect of extraction time on extraction efficiency using dichloromethane as the extraction solvent was examined. The results indicated an operating time of 4 h proved optimal for SDE. A total of 44 compounds were identified from China-Hemp leaves, accounting for 86.04%, including 7 ketones (4.67%), 2 hydroxybenzenes (6.13%), 4 aldehydes (3.88%), 8 alcohols (15.35%), 13 hydrocarbons (29.40%) and 8 other compounds (25.64%). The prevailing compounds were caryophyllene oxide (14.36%), caryophyllene (8.08%) and α -caryophyllene (7.05%).

Key words: China-hemp; simultaneous distillation and extraction (SDE); gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); volatile components

中图分类号: TS207.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2011)20-0226-04

汉麻(China-hemp), 为木兰纲(Magnoliopsida)、荨麻目(Urticales)、大麻科(Cannabaceae)、大麻属(*Cannabis*)、大麻种(*Cannabis sativa* L.), 四氢大麻酚(tetrahydrocannabinol, THC)含量低于 0.3% 的一年生草本植物, 通常为雌雄异株, 雄株开花不结籽, 俗称“花麻”; 雌株授粉后能结籽, 故俗称“籽麻”。一般雌株稍多于雄株, 经过选育也有雌雄同株的^[1]。汉麻药

用历史悠久, 麻叶、麻花、麻根可提取药物, 有止血、散淤、解毒、安胎、利尿、镇静、麻醉等功效。医用汉麻发展始于约公元前 2737 年, 大大滞后于汉麻作为纤维的历史^[2]。到 20 世纪初, 汉麻已经被广泛应用, 汉麻药品已被作为止痉挛、镇静、止痛、催眠的药物^[3-6]。近年来还发现大麻具有抗氧化^[7]、调节肌体免疫力^[8]、预防妇女绝经后发生骨质疏松的作用^[9]。

收稿日期: 2011-06-30

基金项目: 北京市优秀人才培养项目(20061B0500300142); 北京工商大学研究生科研学术创新基金项目

作者简介: 蒋勇(1985—), 男, 硕士研究生, 研究方向为化妆品植物添加剂。E-mail: jyong410@163.com

* 通信作者: 祝钧(1966—), 男, 教授, 硕士, 研究方向为有机合成及化妆品生物技术。E-mail: zhujun@butbu.edu.cn

目前,国内外对大麻类植物作为精神类药物的研究较多^[10-11],但对汉麻叶挥发油主要成分的研究尚未见报道。同时蒸馏萃取(simultaneous distillation extraction, SDE)技术于40年前创立,随后进行了相关修改,现今已经是分离食品基质或芳香植物中挥发性成分的常用技术^[12-13]。本实验采用同时蒸馏萃取-气相色谱-质谱联用(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)技术分析汉麻叶的挥发性成分^[14-16],为进一步开发利用、研究汉麻叶提供基础数据和理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

“云南一号”汉麻叶 中国人民解放军总后勤部军需装备研究所军用汉麻材料研究中心。

二氯甲烷、无水硫酸钠、氯化钠(均为分析纯) 北京化学试剂公司。

RE-52AA 旋转蒸发仪 上海亚荣生化仪器厂; N-Evap 氮吹仪 上海思伯明仪器设备有限公司; JA-5300 电子分析天平 上海精密科学仪器有限公司; DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器 河南省予华仪器有限公司; 同时蒸馏萃取装置 北京肯堡博美实验器皿有限公司; 6890N-5973i 气相色谱-质谱联用仪 美国 Agilent 公司。

1.2 方法

1.2.1 同时蒸馏萃取样品制备

将汉麻叶粉碎,称取50g,放入500mL圆底烧瓶中,加入250g去离子水和5g氯化钠,置于同时蒸馏装置的轻相一端,油浴加热,温度控制在120℃。同时蒸馏装置的另一端为盛有50mL重蒸二氯甲烷的100mL圆底烧瓶,恒温水浴加热,温度控制在45℃。萃取4次,萃取时间分别为2、3、4、5h,将萃取液分别用无水硫酸钠干燥至无水状态,过滤后将滤液用旋转蒸发器空转浓缩至0.5mL,然后使用氮气吹扫浓缩至0.2mL,装入小瓶密封冷藏,待分析。

1.2.2 气相色谱、质谱分析条件

气相色谱条件:色谱柱为DB-WAX(30.0m×250μm, 0.25μm);载气He(99.995%);恒流,柱流速1.0mL/min;分流比80:1,进样量1.4μL,进样口温度为250℃;起始温度35℃(保持3min),以5℃/min的速度升至230℃(保持10min)。

质谱条件:EI源,电子能量70eV,离子源230℃,四极杆150℃,溶剂延迟为5min,扫描模式Scan,扫描质量范围33~300u,电子倍增管电压1.4kV。

1.2.3 定性定量分析

定性分析:对检测结果的分析以计算机Nist 08 谱库检索为主,结合保留指数进行人工谱图解析,确定汉麻叶的挥发性成分。

恒温保留指数的计算公式为:

$$I = 100 \times \{n + [\lg t(i) - \lg t(n)] \div [(\lg t(n+1) - \lg t(n))]\}$$

式中: $t(i)$ 为待测组分的调整保留时间; $t(n)$ 为具有 n 个碳原子的正构烷烃的调整保留时间; $t(n+1)$ 为具有 $(n+1)$ 个碳原子的正构烷烃的保留时间。

当为线性程序升温时,可直接用保留时间计算保留指数,计算公式为:

$$I = 100 \times \{n + [(t(i) - t(n)) \div (t(n+1) - t(n))]\}$$

定量分析:采用面积归一化法进行定量分析,求得汉麻叶各挥发性成分的相对含量。

2 结果与分析

采用同时蒸馏法,用二氯甲烷作为溶剂对汉麻叶粉末萃取4次,萃取时间分别用2、3、4、5h,所得萃取液经去水和浓缩后,分别取1.4μL进行GC-MS实验,所得结果如表1所示。

表1 不同萃取时间所得汉麻叶萃取产物比较
Table 1 Comparison of China-Hemp leaf extracts at different extraction time points

考察指标	萃取时间/h			
	2	3	4	5
萃取产物颜色	淡黄色油状液体	淡黄色油状液体	黄色油状液体	黄色油状液体
萃取产物气味	浓郁的刺鼻味	浓郁的刺鼻味	浓郁的刺鼻味	浓郁的刺鼻味
鉴定出挥发性成分种数	31	36	44	40
鉴定出的挥发性成分峰面积占 总色谱峰面积的分率/%	80.99	83.97	86.04	85.34

从表1可知,不同萃取时间所得汉麻叶萃取产物均为淡黄色油状液体且带有浓郁的刺鼻味,随萃取时间的延长,鉴定出的挥发性成分也随之增加,萃取时间为4h时,可鉴定出44种挥发性成分,相比其他产物要多,且气味更浓郁更刺鼻,故4h为最佳萃取时间。综合以上结果考虑,需要对4h萃取产物进行更深入的分析。

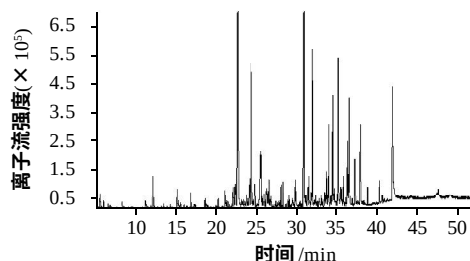


图1 汉麻叶同时蒸馏萃取4h挥发性成分总离子流图
Fig.1 Total ion current chromatogram of China-Hemp leaf extract derived from 4 h SDE extraction

表2 同时蒸馏萃取法结合气质联用分析汉麻叶挥发性成分的结果
Table 2 GC-MS identification of volatile components from China-Hemp leaves

种类	保留时间/min	化合物名称	相对含量/%	匹配度/%	保留指数	定性方法
酮类	5.550	2,3-丁二酮 2,3-butanedione	0.52	72	955	MS、IR、S
	11.931	2-庚酮 2-heptanone	0.16	91	1180	MS、IR、S
	21.042	4-甲基-3-戊烯-2-酮 4-methyl-3-penten-2-one	0.52	80	1512	MS、IR
	28.062	(Z)-6,10-二甲基-5,9-十一双烯-2-酮 (Z)-6,10-dimethyl-5,9-undecadien-2-one	0.62	86	1817	MS、IR
	29.805	(E)-4-(2,6,6-三甲基-1-环己烯-1-基)-3-丁烯-2-酮 (E)-4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-3-buten-2-one	0.81	97	1900	MS、IR
	33.662	6,10,14-三甲基-2-十五烷酮 6,10,14-trimethyl-2-pentadecanone	1.44	90	2095	MS、IR
	40.268	圆柚酮 4,4 α ,5,6,7,8-hexahydro-4,4 α -dimethyl-6-(1-methylethenyl)-[4R-(4 α ,4 α ,6 β)]-2(3H)-naphthalenone	0.6	97	2470	MS、IR
	小计		4.67			
	33.971	丁香酚 eugenol	2.02	98	2290	MS、IR、S
	34.471	2-甲氧基-4-乙烯基苯酚 2-methoxy-4-vinylphenol	4.11	93	2138	MS、IR
酚类	小计		6.13			
醛类	12.139	2-己烯醛 2-hexenal	1.17	93	1196	MS、IR、S
	20.249	苯甲醛 benzaldehyde	0.31	94	1496	MS、IR、S
	35.538	2-甲基-3-亚甲基环戊烷甲醛 2-methyl-3-methylene-cyclopentanecarboxaldehyde	0.38	91	2195	MS、IR
	36.301	3,4-二甲基-3-环己烯-1-甲醛 3,4-dimethyl-3-cyclohexen-1-carboxaldehyde	2.02	91	2238	MS、IR
	小计		3.88			
醇类	16.802	3-己烯醇 3-hexen-1-ol	0.4	93	1367	MS、IR、S
	18.576	1-辛烯-3-醇 1-octen-3-ol	0.2	78	1394	MS、IR、S
	22.281	2,6-二甲基环己醇 2,6-dimethyl-cyclohexanol	0.52	72	1563	MS、IR
	29.032	苯乙醇 phenylethyl alcohol	0.27	97	1863	MS、IR
	31.779	2-橙花叔醇 2-nerolidol	0.52	86	1998	MS、IR
	35.112	α -没药醇 α -bisabolol	4.94	94	2172	MS、IR
	36.508	10,10-二甲基-2,6-二亚甲基双环[7.2.0]十一碳-5- β -醇 10,10-dimethyl-2,6-dimethylenebicyclo[7.2.0]undecan-5- β -ol	3.25	91	2250	MS、IR
	41.87	叶绿醇 phytol	5.25	90	2646	MS、IR、S
	小计		15.35			
烃类	22.07	[1R-(1R*,4Z,9S*)]-4,11,11-三甲基-8-亚甲基-二环[7.2.0]4-十一烯 [1R-(1R*,4Z,9S*)]-4,11,11-trimethyl-8-methylene-bicyclo[7.2.0]undec-4-ene	0.89	95	1554	MS、IR
	22.371	(E)- α -佛手柑油烯 (E)- α -bergamotene	0.95	91	1566	MS、IR
	22.645	石竹烯 caryophyllene	8.08	99	1592	MS、IR、S
	22.711	4,11,11-三甲基-8-亚甲基双环[7.2.0]十一碳-4-烯 4,11,11-trimethyl-8-methylene-bicyclo[7.2.0]undec-4-ene	6.02	93	1580	MS、IR
	23.77	香橙烯 aromadendrene	0.44	97	1607	MS、IR、S
	24.095	(E)-7,11-二甲基-3-亚甲基-1,6,10-十二碳三烯 (E)-7,11-dimethyl-3-methylene-1,6,10-dodecatriene	0.83	96	1639	MS、IR
	24.306	α -石竹烯 α -caryophyllene	7.05	99	1667	MS、IR、S
	25.553	1R,3Z,9S-4,11,11-三甲基-8-亚甲基双环[7.2.0]十一碳-3-烯 1R,3Z,9S-4,11,11-trimethyl-8-methylenebicyclo[7.2.0]undec-3-ene	2.4	90	1702	MS、IR
	26.459	(Z)-7,11-二甲基-3-亚甲基-1,6,10-十二碳三烯 (Z)-7,11-dimethyl-3-methylene-1,6,10-dodecatriene	0.51	95	1743	MS、IR
	26.545	(Z)- α -没药烯 (Z)- α -bisabolene	1.09	87	1747	MS、IR
	29.206	1,7,7-三甲基-2-亚甲基双环[2.2.1]庚烷 2-methylenebornane	0.38	89	1881	MS、IR
	31.126	1,2-二甲氧基-4-(2-丙基)-苯 1,2-dimethoxy-4-(2-propenyl)-benzene	0.22	97	1965	MS、IR
	31.298	4-甲氧基苯甲醛 4-methoxy-benzaldehyde	0.54	93	1974	M S、IR
	小计		29.40			
杂环化合物类	15.125	2,5-二甲基吡嗪 2,5-dimethyl-pyrazine	0.52	95	1263	M S、IR、S
	38.755	吲哚 indole	0.45	96	2435	MS、IR、S
	小计		0.97			
其他	24.732	4-异丙基-1,6-二甲基-1,2,3,7,8,8 α -六氢化萘 epizonarene	1.24	97	1648	MS、IR
	25.431	4 α ,8-二甲基-2-(1-甲基乙基)-1,2,3,4,4 α ,5,6,8 α -八氢化萘 1,2,3,4,4 α ,5,6,8 α -octahydro-4,8-dimethyl-2-(1-methylethenyl)-naphthalene	2.35	99	1696	MS、IR
	26.244	(1S-cis)-4,7-二甲基-1-(1-甲基乙基)-1,2,3,5,6,8 α -六氢化萘 (1S-cis)-1,2,3,5,6,8 α -hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-naphthalene	1.06	96	1733	MS、IR
	26.749	(4 α R-trans)-4 α ,8-二甲基-2-(1-亚甲基)-1,2,3,4,4 α ,5,6,8 α -八氢化萘 (4 α R-trans)-(1,2,3,4,4 α ,5,6,8 α -octahydro-4 α ,8-dimethyl-2-(1-methylethylidene)-naphthalene	0.43	94	1757	MS、IR
	29.914	7-甲基-4-亚甲基-1-(1-甲基乙基)-1,2,3,4,4 α ,5,6,8 α -八氢化萘 (1 α ,4 α ,8 α)-1,2,3,4,4 α ,5,6,8 α -octahydro-7-methyl-4-methylene-1-(1-methylethyl)-naphthalene	0.35	93	1905	MS、IR
	30.864	石竹烯氧化物 caryophyllene oxide	14.36	91	1982	MS、IR、S
	31.932	蛇麻烯氧化物 II 1R-(1R*,3E,7E,11R*)-1,5,5,8-tetramethyl-12-oxabicyclo[9.1.0]dodeca-3,7-diene	4.99	87	2005	MS、IR
	35.789	7-溴-2,2-二甲基-3-庚炔 7-bromo-2,2-dimethyl-3-heptyne	0.86	93	2209	MS、IR
	小计		25.64			

注：“定性方法”中，“S”表示标准品、“MS”表示质谱鉴定、“IR”表示保留指数鉴定。

由表2可知,以二氯甲烷作为萃取溶剂,采用同时蒸馏萃取法萃取4h,从汉麻叶中提取挥发性成分,经GC-MS分析,共鉴定出44种挥发性成分(相对含量为86.04%):酮类7种(8.74%)、酚类2种(6.13%)、醛类4种(3.88%)、醇类8种(15.35%)、烃类13种(29.40%)、杂环化合物类2种(0.97%)、其他化合物8种(25.64%)。其中相对含量较大的组分有石竹烯氧化物(14.36%)、石竹烯(8.08%)、 α -石竹烯(7.05%)、叶绿醇(5.25%)、蛇麻烯氧化物II(4.99%)、 α -没药醇(4.94%)、2-甲氧基-4-乙烯基苯酚(4.11%)等。

从鉴定出成分可以推测,对汉麻叶气味有贡献的有酮类[如6,10,14-三甲基-2-十五烷酮、圆柚酮、(E)-6,10-二甲基-5,9-十一双烯-2-酮等]、酚类(如丁香酚、2-甲氧基-4-乙烯基苯酚等)、醛类(如2-己烯醛、苯甲醛、3,4-二甲基-3-环己烯-1-甲醛等)、醇类(如3-己烯醇、苯乙醇、 α -没药醇等)以及其他一些化合物(如石竹烯氧化物、蛇麻烯氧化物II、吲哚等)。

汉麻叶挥发油中主要成分有石竹烯、 α -石竹烯及其石竹烯氧化物,这些物质的总相对含量达到29.49%。石竹烯是一类双环倍半萜类化合物,有“ α -、 β -、 γ -”3种异构体,它是我国GB 2760—1996《食品添加剂使用卫生标准》批准允许使用的食品香料,一般用于调配丁香、胡椒、肉豆蔻、柑橘、药草等食用香精;也可用于合成其他香料,如用来合成乙酰基石竹烯等更有价值的香料。除此之外,石竹烯具有一定的平喘作用,对老年慢性支气管炎有显著疗效^[17]。香料界所说的石竹烯主要是指 α -石竹烯,其也可称为律草烯。通过研究发现, α -石竹烯对小鼠肝和小肠中解毒酶谷胱甘肽S-转移酶呈强诱导活性,而此酶能使致癌剂失活,因此 α -石竹烯具有防癌作用。石竹烯氧化物可治疗皮肤霉菌病,尤其适用于短期治疗甲霉菌病:同时还具有镇痛、清热解毒、利尿消肿的功效^[18]。Lim等^[19]在研究致命细菌诱导小鼠的保护性免疫反应的疗效评估中发现,叶绿醇(phytol)做为佐剂添加到疫苗配方中,能有效率唤起相应的抗体反应。反式和顺式没药烯(bisabolene)是斯洛文尼亚稻绿蝻(*Nezara viridula*)的雄性信息素的主要成分^[20]。1-辛烯-3-醇可应用于调配蘑菇等草类调味香精、精油或重组精油,是GB 2760—1996《食品添加剂使用卫生标准》批准允许使用的食用香料;也作为化学合成原料,可应用于制药领域;还作为蚊虫引诱剂,可应用于杀蚊制品^[18]。

3 结 论

采用GC-MS对SDE方法提取到的汉麻叶挥发油进行定性定量分析,结果共鉴定出44种挥发性成分,占挥发油总组分的86.04%。其中含量较大的有石竹烯氧化物、石竹烯、 α -石竹烯等。

通过对汉麻叶挥发油成分的初步分析,结果表明,汉麻叶中含有多具有食用或药用价值的活性成分,为

汉麻开发成为具有医药、保健功能的化妆品、药品或营养食品提供基础数据和理论依据。

同时蒸馏萃取操作简单,且得到的挥发油不需要进行复杂预处理就能直接进行相关分析,除此之外,所得到的提取物气味浓郁、微量成分得率较高、生产成本较低。但由于经长时间高温蒸煮,沸点低的化合物检出较少^[21],且植物中一些活性成分可能发生变化,因此,还需与其他方法(如超临界CO₂萃取)结合分析汉麻叶中的挥发性成分。

参考文献:

- [1] EMEST S, DANID M. Trends in new crops and new uses[M]. Alexandria, VA: ASHS Press, 2002: 284-326.
- [2] ROSS I A. Medicinal plants of the world[M]. Totowa, NJ: Humana Press Inc, 2005: 29-116.
- [3] ABIR T E, KELLY I, KEISHA R, et al. Antidepressant-like effect of Δ 9-tetrahydrocannabinol and other cannabinoids isolated from *Cannabis sativa* L.[J]. Pharmacol Biochem Behav, 2010, 95(4): 434-442.
- [4] SOFIA T. A combined preclinical therapy of cannabinoids and temozolomide against glioma[J]. Molecular Cancer Therapeutics, 2011, 10(1): 90-103.
- [5] ROCK E M. Interaction between non-psychoactive cannabinoids in marihuana: effect of cannabigerol (CBG) on the anti-nausea or anti-emetic effects of cannabidiol (CBD) in rats and shrews[J]. Psychopharmacology (Berl), 2011, 215(3): 505-512.
- [6] GIOVANNI A. Antibacterial cannabinoids from *Cannabis sativa*: a structure-activity study[J]. Journal of Natural Products, 2008, 71(8): 1427-1430.
- [7] 刘清, 姚惠源. 油料种子中的抗氧化活性成分[J]. 中国食品添加剂, 2005, 5(4): 95-99.
- [8] 曹忠春, 张力, 周晓刚, 等. γ -亚麻酸膳食干预对免疫系统疾病的调节作用[J]. 中国油脂, 2000, 25(6): 189-191.
- [9] PAOLAA A, KEITHB C. Polyunsaturated fatty acids is there a role in postmenopausal osteoporosis prevention[J]. Maturitas, 2002, 42(1): 13-22.
- [10] RAPHAEL M. Plant cannabinoids: a neglected pharmacological treasure trove[J]. British Journal of Pharmacology, 2005, 146(7): 913-915.
- [11] TRI J, RAHARJO I, WIDJAJA S R, et al. Comparative proteomics of *Cannabis sativa* plant tissues[J]. Journal of Biomolecular Techniques, 2004, 15(2): 97-106.
- [12] FERHAT M A, TIGRINE-KORDJANI N, CHEMAT S, et al. Chemat rapid extraction of volatile compounds using a new simultaneous microwave distillation: solvent extraction device[J]. Chromatographia, 2007, 65(3/4): 217-222.
- [13] MARCEL Z, ERIC L, HERMAN H. Determination of volatile chemical constituents in tea by simultaneous distillation extraction, vacuum hydrodistillation and thermal desorption[J]. Chromatographia, 2008, 68(7/8): 603-610.
- [14] MORONKOLA D O, OGUNWANDE L A, BASER K H C. Essential oil composition of *Gmelina arborea* Roxb Verbenaceae from Nigeria[J]. Journal of Essential oil Research, 2009, 21(3): 264-266.
- [15] CHANOTIYA C S, YADAV A K, SINGH A K. Leaf oil composition of *Premna barbata* Wall. ex. Sch from Kumaon region of Uttarakhand[J]. Journal of Essential oil Research, 2009, 21(1): 76-77.
- [16] 彭秧锡. 同时蒸馏萃取器及其使用方法[J]. 理化检验: 化学分册, 2004, 40(5): 296.
- [17] 张军, 李润美, 卫翌, 等. 隔山香挥发油化学成分的研究[J]. 中草药, 2009, 40(8): 1221-1222.
- [18] 范超敏, 卢秀彬, 钟耕, 等. 臭黄荆叶理化组成及挥发油成分分析[J]. 食品科学, 2011, 32(8): 248-251.
- [19] LIM S Y, ADAM B, RICHARD A K, et al. Phytol-based novel adjuvants in vaccine formulation: 2. Assessment of efficacy in the induction of protective immune responses to lethal bacterial infections in mice[J]. Journal of Immune Based Therapies and Vaccines, 2006, 4(5): 1-10.
- [20] PATRICK B, CHRISTIAN M, KENJI M, et al. Bisabolene epoxides in sex pheromone in *Nezara viridula* (L.) (Heteroptera: Pentatomidae): Role of cis isomer and relation to specificity of pheromone[J]. Journal of Chemical Ecology, 1994, 20(12): 3133-3147.
- [21] LONG Zelin, LU Shengmin, HARNLY J M. Detection and quantification of glycosylated flavonoid malonates in celery, Chinese celery, and celery seed by LC-DAD-ESI/MS[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2007, 55(4): 1321-1326.