

降香挥发油 GC 指纹图谱的研究

赵祥升¹, 魏建和², 甘炳春¹, 孟慧¹, 冯锦东^{1*} (1.中国医学科学院药用植物研究所海南分所, 海南 万宁 571533; 2.中国医学科学院药用植物研究所, 北京 100193)

摘要: 目的 建立降香挥发油指纹图谱分析方法, 比较不同地区商品降香药材的质量。方法 GC-FID 建立指纹图谱, 图谱采用“中药色谱指纹图谱相似度评价系统”软件进行分析和相似度计算, 利用 GC-MS 和文献对照检视共有峰的成分。结果 指纹图谱的分离度较好, 指认了 21 个共有峰, 根据相似度计算结果对不同地区的 30 批商品降香进行了评价, 将降香药材分成三类, 降香质量差异较大。结论 降香挥发油指纹图谱特征性强, 方法重复性好, 可定性用于全面控制降香的质量。

关键词: 降香; 挥发油; 指纹图谱; 气相色谱法

中图分类号: R284.1; R917.101

文献标志码: A

文章编号: 1007-7693(2011)11-0995-05

Study on the GC Fingerprint of Volatile oil of *Dalbergia odorifera*

ZHAO Xiangsheng¹, WEI Jianhe², GAN Bingchun¹, MENG Hui¹, FENG Jindong^{1*} (1.Hainan Branch Institute of Medicinal Plant Development, Chinese Academy of Medicinal Sciences, Wanning 571533, China; 2. Institute of Medicinal Plant Development, Chinese Academy of Medical Sciences, Beijing 100093, China)

ABSTRACT: OBJECTIVE To establish chromatographic fingerprint of volatile oil and investigate the variance of *Dalbergia odorifera* collected from different palces. **METHODS** The fingerprint was established by GC-FID, and evaluated by “Computer Aided Similarity Calculation”. The characteristic peaks in chromatograms were identified by GC-MS and literatures. **RESULTS** The fingerprint of *Dalbergia odorifera* was obtained, 21 common peaks were identified. The 30 batches of *Dalbergia odorifera* from different palces were classified into three types based on the results of similarity analysis. The quality of *Dalbergia odorifera* samples were quite different. **CONCLUSION** The convenient and high specific method can be used to identify and evaluate the quality of the *Dalbergia odorifera*.

KEY WORDS: *Dalbergia odorifera*; volatile oil; fingerprint; GC

中药降香为豆科植物降香黄檀(*Dalbergia odorifera* T. Chen)树干和根的干燥心材, 主要分布在海南、广东、福建、广西等省。降香为传统中药, 具有行气活血、止痛、止血之功效, 多用于脘腹疼痛, 肝郁胁痛, 胸痹刺痛, 跌扑损伤, 外伤出血^[1]。降香有效成分主要为挥发油和黄酮类化合物, 现代药理研究表明, 降香能抑制血栓形成, 其抗凝作用的成分可能为挥发油^[2]。

指纹图谱技术作为一种多组分化学成分复杂样品的有效质量控制方法, 能全面反映药用植物化学成分及其相对比例和内在质量, 相对于以前用单个或少数主要成分作为指标来控制中药质量

的方法, 指纹图谱具有系统性、整体性和稳定性的特点^[3-4]。指纹图谱能够系统地、全面地反映中药的整体特征, 在鉴别中药材方面具有明显优势^[5-6]。近年来该技术已被国际公认为控制中药或天然药物质量的有效方法, 目前已被广泛用于中草药及其各种制剂的质量控制。GC-MS 联用技术在挥发油指纹图谱建立和化学成分辨认上得到广泛的应用^[7]。

降香黄檀野生资源面临枯竭, 又受其自身生态因素的影响, 越来越多的降香替代品或类似品流入药材市场。建立全面、系统地控制降香质量的分析方法十分必要。周欣^[8] 和赵陆华^[9]以橙花

基金项目: 国家“十一五”科技支撑计划(NO. 2007BAI27B01)

作者简介: 赵祥升, 男, 实习研究员 Tel: (0898) 62553667
Tel: (0898)62552046 E-mail: fengjing_dong@163.com

E-mail: xiangsheng437@163.com *通信作者: 冯锦东, 男, 副研究员

叔醇为参照建立了 10 批降香挥发油指纹图谱, 结果其相似性很好, 但未辨别其中的化学成分, 此外挥发油指纹图谱在降香药材质量评价上的应用还未见报道。本文采用 GC-FID-MS 方法, 建立了降香挥发油气相色谱指纹图谱并对其中的化学成分进行了辨认。不同地区降香样品的成分都得到较好的分离, 确定了指纹图谱共有峰中 21 个峰的化学成分, 采用国家药典委员会颁布的“中药色谱指纹图谱相似度评价系统”(2004 版 A)软件, 对不同地区降香药材质量进行评价, 为降香的质量控制, 真伪辨别提供了参考。

1 材料与方 法

1.1 仪器、试剂和样品

Agilent 7890A 气相色谱仪(FID 检测器), 5973i 质谱检测器(美国安捷伦科技有限公司); Mili-Q 纯水仪(美国 Millipore 公司); 国家药典委员会“中药色谱指纹图谱相似度评价系统”(2004 版)软件。甲醇, 乙酸乙酯为分析纯; 反式- β -金合欢烯(trans- β -farnesene), β -没药烯(β -bisabolene), 反式-橙花叔醇(trans-nerolidol), 金合欢醇(farnesylalcohol)对照品均购自 sigma 公司(纯度 > 96%)。30 批样品购自不同省份的药材市场或药店, 见表 1, 其中 NO.2、4、5、6、7、12、13、21、23、24、29 等 11 批药材经中国医学科学院药用植物研究所海南分所冯锦东副研究员鉴定为降香黄檀(*Dalbergia odorifera* T. Chen)干燥心材。

1.2 色谱、质谱条件

Agilent HP-5 MS 毛细管柱(0.25 mm \times 30 m \times 0.25 μ m); 程序升温: 柱初始温度 60 $^{\circ}$ C, 保持 2 min, 以 6 $^{\circ}$ C \cdot min $^{-1}$ 升高到 90 $^{\circ}$ C 保持 1 min, 在以 10 $^{\circ}$ C \cdot min $^{-1}$ 升至 150 $^{\circ}$ C 保持 2 min, 然后以 2 $^{\circ}$ C \cdot min $^{-1}$ 升至 180 $^{\circ}$ C 保持 2 min, 再以 5 $^{\circ}$ C \cdot min $^{-1}$ 升高到 200 保持 2 min, 最后以 2 $^{\circ}$ C \cdot min $^{-1}$ 升至 250 $^{\circ}$ C 保持 2 min; 进样口温度为 230 $^{\circ}$ C, 分流比为 10 : 1, 流速 1 mL \cdot min $^{-1}$, 载气为氮气(99.999%); 检测器为 FID, 检测温度为 250 $^{\circ}$ C。质谱条件: EI 离子源; 四极杆温度 150 $^{\circ}$ C; EM 电压 2 350 V; 接口温度 280 $^{\circ}$ C; 溶剂延迟 3 min; m/z:50~500。

1.3 对照品溶液的制备

精密称取反式- β -金合欢烯, β -没药烯, 反式-橙花叔醇, 金合欢醇适量, 用乙酸乙酯溶解定容到 10 mL 的量瓶中, 0.45 μ m 滤膜过滤后, 密封,

4 $^{\circ}$ C 保存, 备用。

1.4 样品溶液的制备

称取样品粉末约 0.5 g, 置于 20 mL 的具塞试管中, 加甲醇 10 mL, 超声 1 h, 过滤, 每次用 2 mL 甲醇冲洗残渣, 重复两次, 合并滤液, 减压回收甲醇, 用 1 mL 的乙酸乙酯冲洗残留物(两次), 合并乙酸乙酯, 定容至 2 mL, 取适量用 0.45 μ m 滤膜过滤, 取续滤液备用。

表 1 降香材料收集地点

Tab 1 Origins of collected *D. odorifera* samples

NO.	地点	NO.	地点	NO.	地点
1	海南尖峰岭	11	海南乐东	21	广西玉林
2	海南万宁	12	海南海口	22	广西南宁
3	海南万宁	13	海南海口	23	广东中山
4	海南东方	14	海南五指山	24	广东深圳
5	海南白沙	15	海南儋州	25	湖南长沙
6	海南南药园	16	北京同仁堂	26	贵州贵阳
7	海南霸王岭	17	重庆市	27	福建莆田
8	海南三亚	18	浙江瑞安	28	河北安国
9	海南三亚	19	浙江杭州	29	安徽亳州
10	海南昌江	20	江苏南京	30	江西南昌

2 结果与分析

2.1 仪器适应性试验

取 NO.2 的供试品溶液, 连续进样 6 次, 每次进样 1 μ L, 降香挥发油中 21 个共有色谱峰的保留时间和峰面积的 RSD 平均值分别为 1.23% 和 1.89%, 精密度良好。

2.2 精密度试验

取 NO.2 降香粉末 6 份, 按“1.4”项下制备供试溶液, 分别进样 1 μ L, 21 个共有成分色谱峰的保留时间和峰面积的 RSD 平均值分别为 1.94% 和 2.64%, 方法的重现性好。

2.3 方法的专属性试验

按“1.2”项下色谱条件, 取对照品溶液, 按“1.4”项下的样品溶液和空白溶液分别进样 1 μ L, 记录色谱图, 空白溶液对对照品和指纹图谱无干扰, 说明方法的专属性强。

2.4 样品稳定性考察

将 NO.2 供试品溶液分别在 0, 2, 4, 8, 12, 24 h 进样, 计算 21 个共有峰的峰面积与相对保留时间, 结果共有峰的峰面积与保留时间的 RSD 平均值分别为: 2.01%, 2.82%, 说明样品在 24 h 内稳定。

2.5 耐受性试验

取 NO.2 材料, 按“1.4”项下方法制备样品溶液, 进样测定, 分别考察了 Agilent HP-5 MS(0.25 mm×30 m×0.25 μm) 和 Agilent DB-5(0.25 mm×30 m×0.25 μm)毛细管柱, 柱温和流速的微小变化, 共有峰峰面积的 RSD 在 2.6%~4.4%之间, 峰基线分离, 分离度较好, 降香指纹图谱色谱条件相对较宽, 耐受性较好。

2.6 指纹图谱的建立

将 11 批已鉴定降香挥发油的色谱数据图 1 导入“中药色谱指纹图谱相似度评价系统”软件进行数据处理, 生成对照色谱图, 见图 2。11 批药材与对照谱图的相似度分别为: 0.971, 0.954, 0.977, 0.929, 0.944, 0.978, 0.979, 0.977, 0.949, 0.959, 0.908, 相似度均大于 0.900, 说明 11 批药材的一致性较好。

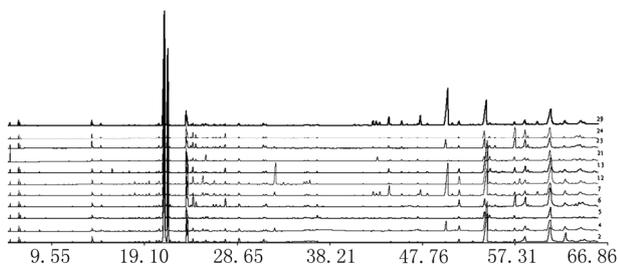


图 1 11 份不同地区降香材料 GC 指纹图谱

Fig 1 GC fingerprint graphics of 11 *D. odorifera* samples from different places

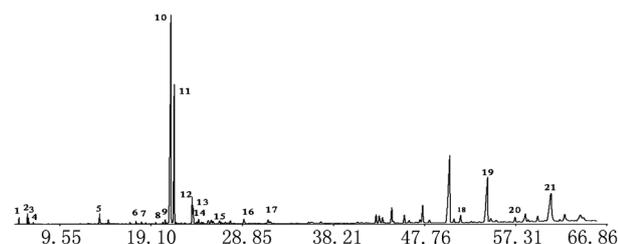


图 2 对照色谱图

Fig 2 Standard chromatographic project(SCP)

2.7 主要成分的检识

从已鉴定的降香中共分离出典型峰 48 个, 其中共有峰 30 个, 通过化学工作站检索质谱图库、标准品比对, 和文献查阅^[2,10-11]对共有峰进行核对, 确定了 21 个峰的化学成分, 21 个共有峰的保留时间, 名称、相对峰面积见表 2。由结果可知降香挥发油中的主要成分为反式-橙花叔醇

(trans-nerolidol)、2,4- Heptadienal -2,4-dimethyl-, 1-fluoro-4-(4-fluorophenethyl)benzene, 峰面积的相对含量都在 10%以上, 其中反式-橙花叔醇的相对峰面积最高, 达到 34.92%, 与刘心纯^[12], 梁汉明等^[13]研究的结果: 橙花叔醇为降香挥发油的主要成分之一基本相同。共有峰中包含了香叶基丙酮 (geranylacetone), 反式-β-金合欢烯 (trans-β-farnesene), β-没药烯(β-bisabolene), α-白檀油醇(α-santalol), 反式-橙花叔醇(trans-nerolidol)和金合欢醇(farnesylalcohol)等降香挥发油中常见活性成分。

表 2 降香共有峰中主要成分

Tab 2 The components of principal components in *D. odorifera*.

峰号	保留时间/min	成分	分子量	分子式
1	5.250	3-methoxy phenol	124	C ₇ H ₈ O ₂
2	6.132	vanillin	152	C ₈ H ₈ O ₃
3	6.272	5-amino-pyrazole-4-carboxylic acid	127	C ₄ H ₅ N ₃ O ₂
4	6.747	3,4-dimethoxy phenol	154	C ₈ H ₁₀ O ₃
5	13.695	geranylacetone	194	C ₁₃ H ₂₂ O
6	18.076	trans-β-farnesene	204	C ₁₅ H ₂₄
7	18.540	α-santalol	220	C ₁₅ H ₂₄ O
8	20.324	α-farnesene	204	C ₁₅ H ₂₄
9	20.583	β-bisabolene	204	C ₁₅ H ₂₄
10	21.189	trans-nerolidol	222	C ₁₅ H ₂₆ O
11	21.542	2,4-heptadienal, 2,4-dimethyl	138	C ₉ H ₁₄ O
12	23.410	2,6-heptadienal, 2,4-dimethyl	138	C ₉ H ₁₄ O
13	23.527	2-cyclohexen-1-ol, 2-methyl-5-(1-methylethenyl)-, acetate, cis-	194	C ₁₂ H ₁₈ O ₂
14	24.066	β-selinenol	222	C ₁₅ H ₂₆ O
15	26.259	farnesylalcohol	222	C ₁₅ H ₂₆ O
16	28.799	α-cyclocitral	152	C ₁₀ H ₁₆ O
17	31.369	(Z)-3-tetradecyne	196	C ₁₄ H ₂₈
18	51.606	6-isopropenyl-4,8a-dimethyl-1,2,3,5,6,7,8,8a-octahydro-naphthalen-2-ol	220	C ₁₅ H ₂₄ O
19	54.513	1-fluoro-4-(4-fluorophenethyl)benzene	203	C ₈ H ₈ BrF
20	57.329	6-tert-Butyl-2,4-dimethylphenol	178	C ₁₂ H ₁₈ O
21	61.035	6H-Benzofuro[3,2-c][1]benzopyran-3-ol,6a,11a-dihydro-9-methoxy-8-(3-methyl-2-buten-1-yl)-(6aR,11aR)-	322	C ₂₁ H ₂₂ O ₄

2.8 不同地区降香指纹图谱的相似度评价

将 30 批降香药材的供试品溶液进行色谱分析, 记录色谱图, 采用“中药色谱指纹图谱相似

度评价系统(2004A) ”软件进行数据处理:以经过专家鉴定的 11 批药材(NO.2、4、5、6、7、12、13、21、23、24 和 29)的色谱指纹图谱经软件系统生成可反映药材质量的对照图谱为基准,计算不同的样品图谱与对照图谱的相似度,对药材质量进行评价。根据相似度计算的结果可将药材分为三类:相似度在 0.85~0.99 范围内的为 Type I (NO.1、2、3、4、5、6、7、8、9、12、13、16、21、23、24 和 29),认为是质量较好的药材;相似度在 0.45~0.75 范围内的为 Type II (NO.15、19、20、22、25 和 27);相似度在 0.045~0.45 范围内的为 Type III (NO.10、11、14、17、18、26、28 和 30)。Type II 和 Type III 的相似度均低于 0.75,最小的只有 0.045,说明与降香药材的质量相差较大,能否作为“降香”药材使用,仅靠指纹图谱相似度的分析不能做出正确判断,还要利用药效成分分析等方法进行判别。在对 Type II 和 Type III 分别导入相似度评价系统发现,组内各药材与对照指纹的相似度差异较小(相似度>0.80)。

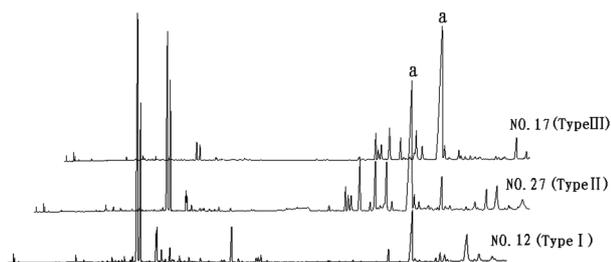


图3 不同地区典型降香样品的色谱图

Fig 3 The typical fingerprint chromatograms of *D. odorifera*. Samples

三类药材中 Type I 在本试验样品中(30 批),仅占 53.3%,明确其与 Type II 和 Type III 差别的原因,对其质量控制有重要的意义。通过对三类药材中最具代表性的 NO.21(Type I)、NO.27(Type II)、NO.17(Type III)的气相色谱图和离子流图分析发现,化学成分呈现不同程度的差异,见图 3。在已鉴定的 21 个共有峰中,Type II 和 Type I 化学成分相近(Type II 无 peak 13),但是含量却有明显的差异,例如:Type I 橙花叔醇平均峰面积为 Type II 的 2.5 倍,同时在 40 min 后有大量的峰出现,如在图 3 中标识为 a 的一主要成分(未确定化学成分)在 Type I 中并未出现,但橙花

叔醇和 peak 11(2,4-Heptadienal, 2,4-dimethyl-)的相对含量仍较高,由此可见 Type II 相似度的差异主要是由各成分的相对含量的差异性引起。Type III 的化学成分和 Type I 的差异较大,21 个共有峰中仅有 12 个(无 peak 6、8、9、14、15、16 和 17),同时各峰的相对含量差异明显,如:Type I 橙花叔醇的平均峰面积为 Type III 的 16 倍,该类药材含量相对较高的成分均在 40 min 后出现,含量最高的为峰 a,峰面积相对含量达到 51.15%,说明 Type III 的化学成分与降香的差异明显。通过对不同降香药材收集的地点可以发现,海南,广东商品药材中指纹的相似度均较高,海南收集 15 个地点中 7 个点的相似度大于 0.90,4 个点的相似度大于 0.86,只有昌江,乐东,五指山和儋州四个点的相似度较低分别为:0.393,0.366,0.081,0.653;广东的两个点相似度均大于 0.97。降香为海南的特有树种,在广东、广西也有引种栽培,这也可能是海南、广东两地药材相似度相对较高的原因之一。

3 讨论

降香黄檀的心材不仅是药材,还是上好的红木,由于心材形成时间较长,市场需求量大等因素影响,野生资源已面临着枯竭。中国药典 2005 年版一部规定降香的唯一来源为降香黄檀干燥心材,但在民间和历代本草的记载中“降香”的来源还有同科的印度黄檀、印度紫檀,海南黄檀、芸香科的山油柑和国外进口降香商品^[14-15]等,这类树种也富含挥发油和黄酮类活性成分。林励^[16]等研究发现印度黄檀、印度紫檀和进口降香挥发油的主要成分为橙花叔醇,与降香黄檀相似,但黄酮含量明显低于降香黄檀,同时确定了进口降香的来源不是降香黄檀,山油柑挥发油中不含橙花叔醇。Type II 和 Type III 可能为上述的混淆品种,但要确定来源还要与其相应的对照样品进行研究,现在还无法确认其来源。

降香挥发油的提取在预实验中比较了水蒸气蒸馏法,超临界萃取,超声波,有机溶剂加热回流提取等方法,比较提取的效果,结果发现水蒸气蒸馏与超声波提取的方法结果相同,与超临界萃取的差异较大,超临界提取的峰较其他方法的少。前人^[8-9]在对降香挥发油指纹图谱的研究中使用都是水蒸汽蒸馏法,但超声波法简便,快速,

提取时间短适合作为降香挥发油指纹图谱和成分分析的提取方法。在对色谱条件的优化中比较了色谱柱、温度、流速等条件对峰个数、分离度的影响,上述色谱条件下色谱峰的个数较多,分离度较好,适合降香指纹图谱分析的色谱条件。

刘洪玲^[10]、郭济贤^[11]、郭丽冰^[17]对降香挥发油的化学成分进行了辨别,但对挥发油指纹图谱中化学成分的识别还未见报道,本文对挥发油指纹图谱共有峰进行识别,与前人研究的化学成分多有相同之处,刘洪玲利用 GC-MS 辨别了 13 种成分,其中 5 种成分(vanillin, trans- β -farnesene, β -bisabolene, trans-nerolidol, farnesylalcohol)与本文结果相同,郭济贤^[11]辨别了其中 8 种成分,其中 5 种(geranylacetone, trans- β -farnesene, β -bisabolene, α -santalol, trans-nerolidol)与本文结果相同;郭丽冰等采用超临界萃取提取挥发油,GC-MS 识别了其中 5 种成分,其中橙花叔醇和 2,4-二甲基-2,4-庚二烯醛(2,4-Heptadienal, 2,4-dimethyl-),在其中的含量最高,与本文结果相似。不同研究结果的差异性可能是由提取方法引起的,但比较发现水蒸汽与有机溶剂提取方法相似,但与超临界萃取的结果差异较大。毕和平^[18]等利用 GC-MS 研究了降香黄檀叶挥发油中化学成分,确认了 21 种化学成分,主要成分为 2-甲氧基-4-乙烯基苯酚、棕榈酸等,与心材的挥发油所含化学成分完全不同,说明降香叶与心材的成分差别较大,药理、药效可能存在差别。

本文采用 GC-FID-MS 的方法分析确定了降香挥发油的特征性成分,建立了降香挥发油的特征指纹图谱,并比较了不同地区商品降香的质量状况,反映降香市场药材的基本情况。本文建立的指纹图谱的方法为降香质量控制和评价及与混淆品的区别提供了依据。

REFERENCES

- [1] Ch.P(2005)Vol I (中国药典 2005 年版.一部)[S]. 2005: 158-159.
- [2] ZHAO Q, GUO J X, ZHAN Y Y. Chemical and pharmacological research progress of chinese drug "Jiang Xiang"[J]. J Chin Pharm Sci(中国药学 英文版), 2000, 9(1): 1-5.

- [3] NIE L, LUO G A, CAO J, et al. Pattern recognition applied to the fingerprint of traditional Chinese medicine characterized by two- dimension information data [J]. Acta Pharm Sin (药学报), 2004, 39: 136-139.
- [4] LIU Y F, YANG X W. HPLC fingerprint of chemical constituents of Flos Farfarae [J]. Acta Pharm Sin (药学报), 2009, 44 (5): 510-514.
- [5] YU S H, YAO Q, CHEN X H, et al. Quality assessment and identification by GC fingerprint for litsae fructus [J]. Chin J Mod Appl Pharm(中国现代应用药学), 2011, 28 (8): 721-724.
- [6] WANG Q S, XIAO G S, YANG Y, et al. Chemometric analysis on the GC fingerprint data of the root of bupleurum chinense DC [J]. Chin J Mod Appl Pharm(中国现代应用药学), 2010, 27 (12): 1097-1102.
- [7] JIANG M, KELVIN SYL, ZHI H, et al. Establishment of GC-MS fingerprint of fresh *Houttonia cordata*[J]. Chem Pharm Bull, 2005, 53(11): 1484-1489.
- [8] ZHAO L H, LIU Y H, ZHANG T, et al. GC fingerprinting of lignum *Dalbergia odoriferae* [J]. Chin Tradit Pat Med(中成药), 2002, 24(11): 825-827.
- [9] ZHOU X, WANG D P, LIANG G X, et al. Study on the fingerprint of volatile of *Dalbergia odorifera* [J]. Chin Tradit Herb Drugs(中草药), 2006, 37(6): 864-865.
- [10] LIU H L. Analysis of volatile of *Dalbergia odorifera* by GC-MS [J]. Chin Tradit Pat Med(中成药), 2009, 31(6): 915-917.
- [11] GUO J X, TIAN Z, LOU Z C. Identification of chemical constituents of the volatile from *Dalbergia odorifera*[J]. Chin J Pharm Anal(药物分析杂志), 1983, 3(1): 4-6.
- [12] LIU X C, LAI X P, LAI X Z. A Study on the histological identification and volatile oil component in lignum *dalbergiae odoriferae*[J]. Cuang zhou Coll Tradit Chin Med (广州中医药大学学报), 1992, 9(2): 102-106.
- [13] LIANG H M, GUO X L, FENG Y F, et al. HPLC determination of nerolidol in *Dalbergia odorifera* T. Chen from different areas [J]. Chin J Pharm Anal(药物分析杂志), 2007, 27(3): 361-363.
- [14] XIAO X E, LIN L. Determination of total flavone content of lignum *Dalbergiae odoriferae* of various origins [J]. Chin J Pri Mater Med(基层中药杂志), 2000, 14 (6): 12-13.
- [15] LIU R X, WANG Q, BI K S, et al. Chromatographic fingerprint of *Dalbergia odorifera* and its application in the identification of the crude drugs of different origins [J]. Acta Pharm Sin (药学报), 2005, 40(11): 1008-1012.
- [16] LIN L, XU H H, XIAO X E, et al. A study on the quality of various species of *Dalbergia odoriferae* [J]. Chin Med Mat(中药材), 1997, 20(7): 366-369.
- [17] GUO L B, WANG L, LIAO H W. GC-MS analysis of supercritical extraction products from *Dalbergiae odoriferae* [J]. J Guangdong Coll Pharm(广东药学院学报), 2007, 23(1): 12-13.
- [18] BI H P, SONG X P, HAN C R, et al. Studies on the chemical constituents of the essential oil from the leaves of *Dalbergia odorifera* T. Chen [J]. Chin Med Mat(中药材), 2004, 27(10): 733-734.

收稿日期: 2011-03-31