

HS-SPME-GC-MS 联用分析急性子生品和炒制品挥发性成分

曹利, 卢金清*, 叶欣, 王子禹

(湖北中医药大学 湖北省药用植物研发中心, 武汉 430065)

[摘要] **目的:**分析比较急性子生品与炒制品的挥发性成分,为后续药理活性研究奠定基础。同时,考察炮制对急性子中挥发性成分的组成和含量的影响,以期急性子药材的临床应用提供科学依据。**方法:**采用顶空固相微萃取-气相色谱质谱联用(HS-SPME-GC-MS)技术分别对急性子生品和炒制品中挥发性化学成分进行提取和分析鉴定,并利用面积归一化法计算各成分的含量。**结果:**共鉴定出49种化学成分,主要为醛类、醇类、萜类化合物。从急性子生品挥发性物质中分离出37个色谱峰,鉴定出30种化学成分,占挥发性成分总量的85.5%;从急性子炒制品挥发性物质中分离出30个色谱峰,鉴定出24种化学成分,占挥发性成分总量的90.57%。**结论:**急性子炒制前后其挥发性成分的组成和含量变化较大,炒制后急性子在香料香精和食品工业中应用价值较高,然而炒制前后急性子的药理作用变化不大。该研究为急性子炒制前后各成分的药理作用及其作用机制的进一步研究提供物质基础,为急性子的临床应用提供参考。

[关键词] 急性子; 顶空固相微萃取; 气相色谱-质谱法; 挥发性成分

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2017)02-0069-06

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2017020069

[网络出版地址] <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20161107.1451.010.html>

[网络出版时间] 2016-11-07 14:51

HS-SPME-GC-MS Analysis on Volatile Components in Crude and Stir-fried Products of Garden Balsam Seed

CAO Li, LU Jin-qing*, YE Xin, WANG Zi-yu

(Research and Development Center of Medicinal Plant in Hubei Province,
Hubei University of Chinese Medicine, Wuhan 430065, China)

[Abstract] **Objective:** To analyze and compare the volatile components in crude and stir-fried products of Garden Balsam Seed, lay foundation for further study of pharmacological activity, investigate the effects of processing on the composition and relative content of volatile components in Garden Balsam Seed, and provide scientific basis for the clinical application of this herb. **Method:** Headspace solid phase microextraction (HS-SPME) combined with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) (HS-SPME-GC-MS) was used to extract, analyze and identify the volatile components in crude and stir-fried products of Garden Balsam Seed. The mass fraction of each component was calculated by area normalization method. **Result:** A total of 49 chemical components were identified, mainly including aldehyde compounds, alcohol compounds and terpene compounds. 37 chromatographic peaks were isolated from the volatile compounds of crude Garden Balsam Seed, among which 30 chemical components were identified, accounting for 85.5% of the total volatile components; 30 chromatographic peaks were isolated from the volatile compounds of processed products, among which 24 chemical components were

[收稿日期] 20160611(009)

[基金项目] 湖北省自然科学基金项目(2004AB242)

[第一作者] 曹利, 硕士, 从事中药及其天然产物活性成分的研究, Tel:15377575302, E-mail:15377575302@163.com

[通讯作者] * 卢金清, 教授, 从事中药及其天然产物活性成分的研究, Tel:027-68890101, E-mail:ljq59169@sohu.com

identified, accounting for 90.57% of the total volatile components. **Conclusion:** The compositions and contents of volatile compounds have great changes after the stir-frying of Garden Balsam Seed, and after stir-frying, the Garden Balsam Seed has higher application values in flavor and food industry. However, there is little change in pharmacological effects after stir-frying of Garden Balsam Seed. This study provides a material basis for the further study of pharmacological action and mechanism before and after stir-frying of Garden Balsam Seed, and provide reference for its clinical application.

[**Key words**] Garden Balsam Seed; HS-SPME; GC-MS; volatile components

急性子性温味微苦,归肺、肝经,具有破血、软坚、消积的功效,临床用于治疗癥瘕痞块、经闭、噎膈等^[1]。现代药理学研究表明,急性子具有抗肿瘤、促透皮、抗氧化、兴奋子宫平滑肌、抗炎镇痛、抗菌等多种药理活性^[2-7]。目前国内外在急性子化学成分方面的研究主要集中于黄酮类、萜醌类、皂苷类等成分,而对其挥发性成分的分析及鉴定涉及较少,尚不明确挥发性成分的药理作用,且未见急性子生品和炒制品中挥发性成分的对比研究。因此,深入对急性子中挥发性成分的研究具有一定的理论意义和学术价值。药材中挥发性成分是构成其挥发油的主要成分,而挥发油是中药材中一类重要的活性成分,多具有祛痰、止咳、平喘、解热、镇痛、抗菌、消炎等药理作用^[8-11]。前期有学者陈明霞等^[12]采用超临界二氧化碳萃取技术结合 GC-MS 分析急性子油类成分,但超临界二氧化碳萃取法设备投资大,成较高;而本实验采用的顶空固相微萃取法(HS-SPME)是一项新型的样品前处理与富集技术,该方法无需溶剂,集取样、萃取、浓缩、进样于一体,具有操作简便、萃取速度快、使用成本低、富集效率高、对环境友好、适用范围广泛等特点。本研究采用顶空固相微萃取方法结合气质联用技术对急性子中的挥发性成分进行分析鉴定,为后续药理活性研究奠定基础。同时,考察炮制对急性子中挥发性成分的组成和相对含量的影响,以期对急性子药材的临床应用提供科学依据。

1 材料

Agilent6890/5973 型气相色谱-质谱-计算机联用仪(美国 Hewlett-Packard 公司),手动固相微萃取(SPME)进样装置(德国 IKA 公司),65 μm 聚二甲基硅氧烷-二乙烯基苯(PDMS/DVB)萃取纤维头及 100 μm 聚二甲基硅氧烷(PDMS)萃取纤维头(美国 Supelco 公司),顶空瓶(15 mL),ALC-210.2 型电子天平(北京赛多利斯天平有限公司)。

急性子生品购于湖北聚瑞中药饮片有限公司,炒急性子购于亳州中药材花草堂,经湖北中医药大

学生药教研室张秀桥老师鉴定为凤仙花科植物凤仙花 *Impatiens balsamina* 的干燥成熟种子。

2 方法

2.1 GC-MS 色谱与质谱条件 GC 条件: HP-5MS 石英毛细管柱(0.25 mm \times 30 m, 0.25 μm), 进样口温度 250 $^{\circ}\text{C}$, 载气高纯氦气, 流速 1.0 mL \cdot min⁻¹, 经反复摸索最终确定程序升温(初始温度 40 $^{\circ}\text{C}$, 以 2 $^{\circ}\text{C} \cdot$ min⁻¹ 升温至 55 $^{\circ}\text{C}$, 再以 5 $^{\circ}\text{C} \cdot$ min⁻¹ 升温至 90 $^{\circ}\text{C}$, 最后以 15 $^{\circ}\text{C} \cdot$ min⁻¹ 升温至 180 $^{\circ}\text{C}$)。

MS 条件: 离子源 EI 源, 离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$, 四级杆温度 150 $^{\circ}\text{C}$, 接口温度 280 $^{\circ}\text{C}$, 电子能量 70 eV, 倍增管电压 1.2 kV, 质量范围 m/z 35 ~ 550。

2.2 顶空固相微萃取条件的优化

2.2.1 样品量的优化 精密称取急性子生品粗粉 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 g, 按 2.1 项下色谱条件进样, 得出样品量与萃取吸附量之间的关系见图 1。由图 1 可知, 当样品量为 0.3 g 时, 萃取吸附量最高, 故选择 0.3 g 为最佳取样品。

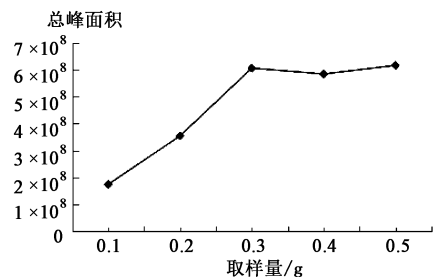


图 1 取样量-总峰面积关系

Fig.1 Relationship of sampling volume and total peak area

2.2.2 萃取纤维头的选择 将 65 μm 聚二甲基硅氧烷-二乙烯基苯(PDMS-DVB)和 100 μm 聚二甲基硅氧烷(PDMS)2 种萃取头分别对急性子样品进行萃取, 按 2.1 项下色谱条件进行分析, 结果显示, 65 μm PDMS-DVB 萃取头具有较好的选择能力。

2.2.3 萃取温度的优化 分别在 80, 90, 100, 110, 120 $^{\circ}\text{C}$ 条件下对急性子样品进行萃取, 得出萃取温度与萃取吸附量之间的关系见图 2。由图 2 可知, 温度为 100 $^{\circ}\text{C}$ 时, 能达到最佳萃取效果。

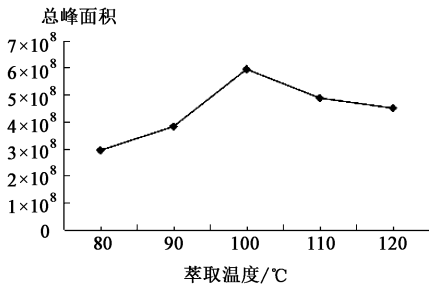


图 2 萃取温度-总峰面积关系
Fig. 2 Relationship of extraction temperature and total peak area

2.2.4 萃取时间的优化 取急性子粗粉 0.3 g 于 100 °C 下加热平衡 20 min, 缓缓伸出萃取头, 分别萃取 5, 10, 15, 20, 25, 30 min, 按 2.1 项下色谱条件进行分析, 得出萃取时间与萃取吸附量之间的关系见图 3。由图 3 可知, 当萃取时间为 15 min 时吸附量趋于平衡。

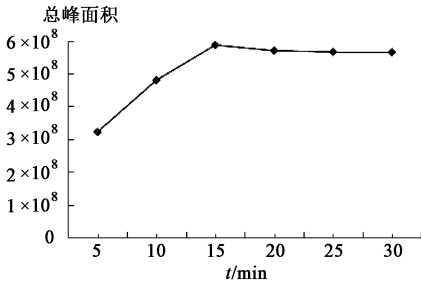


图 3 萃取时间-总峰面积关系
Fig. 3 Relationship between extraction time and total peak area

2.2.5 解析时间的优化 取急性子粗粉 0.3 g 于 100 °C 下加热平衡 20 min, 伸出萃取头萃取 15 min, 取出, 立即插入色谱仪进样口, 分别解析 1, 2, 3, 4, 5 min, 按 2.1 项下色谱条件进行分析, 结果见图 4, 当解析时间为 3 min 时, 总峰面积趋于最大, 故确定 3 min 为最佳解析时间。

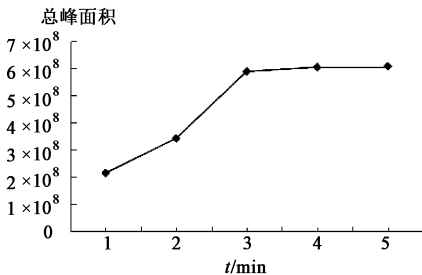


图 4 解析时间-总峰面积关系
Fig. 4 Analysis of relationship between time and total peak area

2.2.6 顶空固相微萃取条件 综合 2.2.1 ~ 2.2.5 项下考察结果, 最终确定出顶空固相微萃取的最佳条件为: 取急性子生品粗粉 0.3 g, 置于 15 mL 顶空瓶中, 插入装有 65 μm PDMS/DVB 萃取纤维头的手

动进样器, 在 100 °C 下平衡 20 min 后, 再压缩手柄伸出萃取头萃取 15 min, 取出, 立即插入气相色谱仪进样口 (温度 230 °C) 解析 3 min, 不分流进样。急性子炒制品实验条件同上。

3 结果

按照上述条件, 采用 HS-SPME-GC-MS 法对急性子炮制前后的挥发性成分进行检测分析, 急性子生品共分离出 37 个色谱峰, 急性子炒制品共分离出 30 个色谱峰。经化学工作站数据处理及面积归一化法从各总离子流图中计算了各组分的含量, 按各峰的质谱图经 NIST05 质谱数据库检索, 并结合相对保留时间, 共鉴定出 49 种化学成分, 主要为萜类、醛类、醇类化合物。从急性子生品挥发性物质中鉴定出 30 种化学成分, 占总挥发性成分的 85.5%, 其中质量分数较高的有正己醛 (11.15%), β-石竹烯 (10.89%), (1S)-(+) -3-萜烯 (5.78%) 等; 从急性子炒制品挥发性物质中鉴定出 24 种化学成分, 占总挥发性成分的 90.57%, 其中质量分数较高的有 D-柠檬烯 (15.65%), 2,5-二甲基吡嗪 (9.46%), 正己醛 (8.89%) 等。经对比发现, 急性子生品和炒制品挥发性成分有较大差异。总离子流结果见图 5 ~ 6, 成分分析结果见表 1。

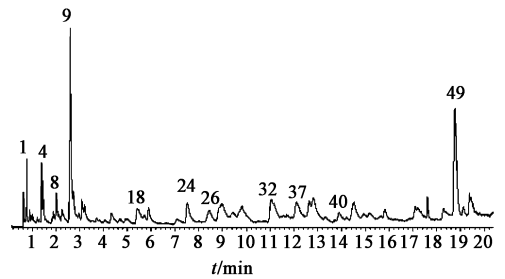


图 5 急性子生品挥发性成分总离子流
Fig. 5 Total ion current of volatile components of emergency

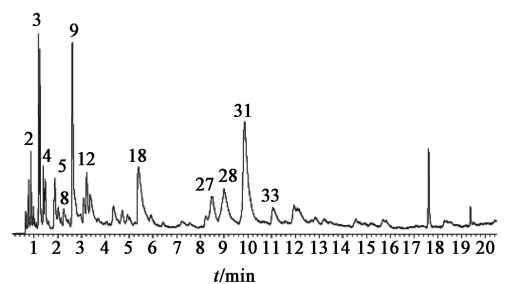


图 6 急性子炒制品挥发性成分总离子流
Fig. 6 Total ion current of volatile components in rapid fire

4 讨论

4.1 前处理方式分析 顶空固相微萃取法加热时

表 1 急性子生品和炒制品挥发性成分

Table 1 Volatile components of acute seed and fried products

峰号	t_R /min	化合物	分子式	质量分数/%	
				生品	炒制品
1	0.77	丙醛 propanal	C_3H_6O	2.11	-
2	0.88	异丁醛 2-methylpropanal	C_4H_8O	-	2.89
3	1.20	异戊醛 3-methylbutyraldehyde	$C_5H_{10}O$	-	5.35
4	1.40	1-戊烯-3-醇 1-penten-3-ol	$C_5H_{10}O$	3.51	4.17
5	1.87	3-甲基-2-丁烯醛 3-methyl-2-butenal	C_5H_8O	2.01	2.42
6	1.90	3,4-二氢-2H-吡喃 3,4-dihydro-2H-pyran	C_5H_8O	0.87	-
7	2.03	反式-2-戊烯醛 <i>trans</i> -2-pentenal	C_5H_8O	-	1.98
8	2.27	1-戊醇 1-pentanol	$C_5H_{12}O$	1.32	2.30
9	2.61	正己醛 hexanal	$C_6H_{12}O$	11.15	8.89
10	2.96	3-甲氧基-1,2-丙二醇 3-methoxy-1,2-propanediol	$C_4H_{10}O_3$	-	1.58
11	3.10	2-甲基吡嗪 methyl-pyrazine	$C_5H_6N_2$	2.56	-
12	3.23	2-甲基-2-戊烯醛 2-methyl-2-pentenal	$C_6H_{10}O$	-	4.46
13	3.38	糠醛 furfural	$C_5H_4O_2$	-	4.18
14	4.34	正丁醇 1-butanol	$C_4H_{10}O$	1.14	-
15	4.35	1-己烯 1-hexene	C_6H_{12}	-	2.90
16	4.72	植酮 2-pentadecanone,6,10,14-trimethyl-	$C_{18}H_{36}O$	-	1.64
17	4.94	异丁醛 2-methylpropanal	C_4H_8O	-	1.90
18	5.41	2,5-二甲基吡嗪 2,5-dimethyl pyrazine	$C_6H_8N_2$	2.17	9.46
19	5.90	α -蒎烯 α -pinene	$C_{10}H_{16}$	1.63	-
20	5.92	(<i>E,E,E</i>)-2,4,6-辛三烯 (<i>E,E,E</i>)-2,4,6-octatriene	C_8H_{12}	-	1.92
21	6.43	2-蒎烯 bicyclo[2.2.1]hept-2-ene,1,7,7-trimethyl-	$C_{10}H_{16}$	-	0.74
22	7.09	环己烷基甲醛 cyclohexanecarboxaldehyde	$C_7H_{12}O$	0.90	-
23	7.25	苯甲醛 benzaldehyde	C_7H_6O	-	1.16
24	7.52	β -水芹烯 β -phellandrene	$C_{10}H_{16}$	3.01	-
25	8.24	2,2,4,6,6-五甲基庚烷 2,2,4,6,6-pentamethyl-heptane	$C_{12}H_{26}$	-	0.69
26	8.44	月桂烯 myrcene	$C_{10}H_{16}$	2.68	-
27	8.49	2-正戊基呋喃 2-pentylfuran	$C_9H_{14}O$	-	4.35
28	9.01	双环[3.3.1]壬-2-醇 bicyclo[3.3.1]nonan-2-ol	$C_9H_{16}O$	-	7.28
29	9.44	(<i>E,E</i>)-2,4-庚二烯醛 <i>trans,trans</i> -2,4-heptadienal	$C_7H_{10}O$	2.14	-
30	9.82	7,7-二甲基-2-亚甲基二环[2.2.1]庚烷 bicyclo[2.2.1]heptane,7,7-dimethyl-2-methylene-	$C_{10}H_{16}$	4.35	-
31	9.87	<i>D</i> -柠檬烯 <i>D</i> -limonene	$C_{10}H_{16}$	-	15.65
32	11.05	(1 <i>S</i>)-(+) -3-蒎烯 (1 <i>S</i>)-3,7,7-trimethylbicyclo[4.1.0]hept-3-ene	$C_{10}H_{16}$	5.78	-
33	11.07	左旋- α -蒎烯 (1 <i>S</i>)-(-)- α -pinene	$C_{10}H_{16}$	-	1.96
34	11.57	皮蝇磷 cyclohexene,4-methylene-1-(1-methylethyl)-	$C_{10}H_{16}$	0.79	-
35	11.70	3,5-辛二烯-2-酮 3,5-octadien-2-one	$C_8H_{12}O$	0.98	-
36	11.96	2,5-二甲基-3-乙基吡嗪 pyrazine,3-ethyl-2,5-dimethyl-	$C_8H_{12}N_2$	-	1.35
37	12.12	4-蒎烯 4-carene	$C_{10}H_{16}$	4.75	-
38	12.66	[1 <i>S</i> -(1 α ,4 α ,5 α)]-4-甲基-1-(1-甲基乙基)二环[3.1.0]己烷-3-酮 thujone	$C_{10}H_{16}O$	2.44	-
39	12.83	壬醛 nonanal	$C_9H_{18}O$	4.54	-

续表 1

峰号	t_R /min	化合物	分子式	质量分数/%	
				生品	炒制品
40	13.90	樟脑 (1 <i>R</i>)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-one	C ₁₀ H ₁₆ O	1.51	-
41	14.52	2-甲基-1,3,5-己三烯 2-methyl-1,3,5-hexatriene	C ₇ H ₁₀	3.25	-
42	14.94	龙脑 bicyclo[2.2.1]heptan-2-ol,1,7,7-trimethyl-	C ₁₀ H ₁₈ O	1.09	-
43	15.21	3-甲基-7-硫杂双环[4.1.0]庚烷 3-methyl-7-thiabicyclo[4.1.0]heptane	C ₇ H ₁₂ S	1.4	-
44	15.71	草蒿脑 estragole	C ₁₀ H ₁₂ O	-	1.35
45	15.83	2,5-二甲基环己醇 2,5-dimethylcyclohexanol	C ₈ H ₁₆ O	1.27	-
46	17.10	1-亚甲基-2-甲基-3-(1-甲基乙基)环戊烷 1-methylene-2-methyl-3-(1-methylethyl)cyclopentane	C ₁₀ H ₁₆	1.36	-
47	17.20	(1 <i>R</i>)-(+) -反式-异柠檬烯 cyclohexene, 3-methyl-6-(1-methylethyl)-, (3 <i>R</i> , 6 <i>R</i>)-	C ₁₀ H ₁₆	2.15	-
48	18.29	(-)- α -可巴烯 α -copaene	C ₁₅ H ₂₄	1.75	-
49	18.77	β -石竹烯 β -caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	10.89	-

间短,所需样品量小,无需用到有机溶剂,操作简便,效率高,尤其适合于微量挥发性成分的提取。在顶空固相微萃取条件中,萃取温度和时间是影响萃取效果的重要因素,如图 2 所示,最初萃取温度的升高加速了分析物的扩散,有利于提高分析速度,但当温度超过 100 °C 时,吸附量呈下降趋势,可能是由于达到一定的温度之后,分析物的分配系数 K 减小,使其固相吸附量减少,造成某些挥发性成分的损失,故温度为 100 °C 时能达到最佳萃取效果。如图 3 所示,随着萃取时间的延长,总峰面积有所增大,于 15 min 处达到吸附平衡,此后总峰面积基本不变,故为节省分析时间,萃取时间定为 15 min 即可。本实验结果与陈明霞等^[12]采用超临界流体萃取技术结合 GC-MS 分析急性子油类成分所得结果有较大差异,考虑可能是由于前处理方式、数据处理系统或药材产地不同。

4.2 急性子生品与炒制品总挥发性成分分析 急性子中所含挥发性成分较丰富,根据分析结果并检索相关文献,发现仅存在于急性子生品中的 β -石竹烯 (10.85%) 具有抗氧化、抗菌、抗炎、抗焦虑、抗肿瘤等药理活性^[13-14]; β -水芹烯 (3.01%) 具有抗菌、杀菌、杀虫等生物活性,可抑制曲霉菌寄生生长及其毒素生产,还具有一定的抗肿瘤作用^[15-16]; 樟脑 (1.51%) 具有兴奋心肌、消炎、镇痛、抗菌、促渗、杀螨等药理作用^[17-19]。另外,仅存在于急性子炒制品中的 *D*-柠檬烯 (15.65%) 具有抗肿瘤、抑菌、溶解胆结石、消炎、抗氧化^[20-22]的作用,其抗癌机制主要有化学预防作用、抑制细胞周期与诱导细胞凋亡、以及抑制肿瘤的侵袭与转移等^[23]。同时存在于生品和

炒制品中的正己醛具有解热抗炎的药理作用^[24]。故推测急性子的抗肿瘤、促透皮、抗氧化、兴奋子宫平滑肌、抗生育、抗炎镇痛、抗菌等药理活性与其挥发性成分有关,为深入探讨急性子的药理作用机制提供了参考依据。除临床应用外,急性子中许多成分也可以用于工业生产,例如生品中的月桂烯 (2.68%) 是香料产业中的重要原料和中间体,可用于合成薄荷、柠檬醛、香叶醇、橙花醇等^[25]。炒制品中的 *D*-柠檬烯被广泛应用于香料和食品工业中,可作为配制人造橙花、柠檬、香柠檬油的原料,或用于化妆品、皂用及日用化学品香精中,亦可以添加到抗氧化剂和防腐剂中作为食品添加剂^[20,26]; 异戊醛 (5.35%) 是一种广泛应用于食品、饮料、烟草、保健品中的食用香料化合物,也是制备异戊酸的原料^[27]。共有成分正己醛也是食品工业和制药工业的重要原料,可以用于制备苹果和番茄香精^[28]。

4.3 急性子炒制前后挥发性成分的比较 采用 HS-SPME-GC-MS 法对急性子生品和炒制品挥发性成分进行分析,分别鉴定出 30 和 24 种化合物,占各自总挥发性成分的 85.5%, 90.57%。其中,有 5 种成分为生品和炒制品所共有,分别是 1-戊烯-3-醇, 3-甲基-2-丁烯醛, 1-戊醇, 正己醛, 2,5-二甲基吡嗪。对比急性子炒制前后的挥发性成分可知,在急性子具有药理活性的几种挥发性成分中,除正己醛为共有成分外,仅 *D*-柠檬烯是炒制后新产生的成分,且相对含量最高;而 β -石竹烯, β -水芹烯等其他活性成分均未在炒制品中检出,且 β -石竹烯是急性子生品中相对含量较高的成分。

综上所述,急性子炒制前后其挥发性成分的组成和含量变化较大,炒制后急性子在香料香精和食品工业中应用价值较高,然而炒制前后急性子的药理作用变化不大。本研究为急性子炒制前后各成分的药理作用及其作用机制的进一步研究提供物质基础,为急性子的临床应用提供参考。

[参考文献]

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[M]. 北京:中国医药科技出版社,2015:263.

[2] 裴慧,钱士辉. 急性子中 balsaminone A 和 balsaminone B 对人肺癌 A549 细胞生长及周期的影响[J]. 植物资源与环境学报,2011,20(2):15-18.

[3] 郝勇,刘景东,宋国龙. 急性子提取液促对乙酰氨基酚透皮作用[J]. 中国医院药学杂志,2005,25(7):612-614.

[4] 徐艳,张立军. 急性子提取物抗氧化活性的体外研究[J]. 时珍国医国药,2009,20(10):2598-2599.

[5] 谭丽娜. 急性子皂苷类成分的研究[D]. 长春:吉林大学,2008:26-30.

[6] 丁玉峰,胡敦梅,彭金兰,等. 急性子提取物抗炎镇痛作用的实验研究[J]. 医药导报,2015,34(3):298-301.

[7] Thevissen K, Francosie J A, Sijtsma L. Antifungal activity of synthetic peptides derived from *Impatiens balsamina* antimicrobial peptides Ib-AMP1 and Ib-AMP4[J]. Peptides,2005,26(7):1113-1119.

[8] 赵秀玲. 陈皮生理活性成分研究进展[J]. 食品工业科技,2013,34(12):376-381.

[9] 袁娟丽. 花椒挥发油的抗炎、镇痛作用[J]. 中药材,2010,33(5):794-797.

[10] 谢东浩,贾晓斌,蔡宝昌,等. 北柴胡及春柴胡挥发油的解热作用比较[J]. 中国医院药学杂志,2007,27(4):502-504.

[11] 郭群群,杜桂彩,李荣贵,等. 紫苏叶挥发油抗菌活性研究[J]. 食品工业科技,2003,24(9):25-27.

[12] 陈明霞,王相立,张玉杰,等. 中药急性子油类成分分析及毒性考察[J]. 中国中药杂志,2006,31(11):928-929.

[13] Miguel A C, Jose M V, Trinidad M M, et al. The antioxidant effect of *b*-caryophyllene protects rat liver from carbon tetrachloride-induced fibrosis by inhibiting hepatic stellate cell activation[J]. Brit J Nutr,2013,

109(3):394-401.

[14] 曹光秀,李然然,刘洁,等. β -石竹烯通过抗氧化作用减轻局灶性脑缺血再灌注大鼠大脑皮质损伤[J]. 中药药理与临床,2016,32(1):56-60.

[15] 焦燕,朱岳麟,冯利利,等. 水芹烯的来源与精细化学应用[J]. 生物质化学工程,2008,42(3):59-63.

[16] 张贵源,龚莉莉,党荣敏. 独山瓜馥木叶挥发油的主要成分及其抗肿瘤活性分析[J]. 贵州农业科学,2012,40(9):67-69.

[17] 熊颖,吴雪茹,涂兴明,等. 樟脑的药学研究进展[J]. 检验医学与临床,2009,6(12):999-1001.

[18] 朱静,贾晓斌,郑智音,等. 挥发性成分在橡胶膏剂处方中的作用及如何提高其稳定性[J]. 中华中医药杂志,2012,27(5):1360-1364.

[19] 丁元刚,马红梅,张伯礼. 樟脑药理毒理研究回顾及安全性研究展望[J]. 中国药物警戒,2012,9(1):38-42.

[20] 王伟江. 天然活性单萜--柠檬烯的研究进展[J]. 中国食品添加剂,2005(1):33-37.

[21] d'Alessio P A, Ostan R, Bosson J F, et al. Oral administration of *d*-limonene controls inflammation in rat colitis and displays anti-inflammatory properties as diet supplementation in humans[J]. Life Sci,2013,92(24/26):1151-1156.

[22] Jimenez M, Guzman A P, Azuara E, et al. Volatile compounds and antioxidative activity of *Porophyllum tagetoides* extracts[J]. Plant Food Hum Nutr,2012,67(1):57-63.

[23] 黄巧娟,孙志高,龙勇,等. *D*-柠檬烯抗癌机制的研究进展[J]. 食品科学,2015,36(7):240-244.

[24] 李秀琴. 柴胡质量评价方法与其相关成分的药理学研究[D]. 沈阳:沈阳药科大学,2006:80-88.

[25] 王金娥,朱岳麟,熊常健,等. 月桂烯的来源及其在香料化学中的应用[J]. 山东化工,2011,40(3):47-50.

[26] 丁亚明. 柠檬烯的应用及橙皮中柠檬烯的实验室提取[J]. 职业技术(下半月),2007(8):64.

[27] 张洁. Maillard 反应制备两种天然食用香料化合物的研究[D]. 北京:北京工商大学,2008.

[28] 雷涛. 正己醇催化脱氢制备正己醛研究[D]. 西安:西北大学,2010.

[责任编辑 顾雪竹]