

· 药剂与炮制 ·

气相色谱-质谱联用技术分析炮制对蔓荆子挥发性成分的影响

王婷, 吴宏伟, 郭日新, 许梦莹, 于现阔, 唐力英*, 王祝举*
(中国中医科学院 中药研究所, 北京 100700)

[摘要] 目的:研究蔓荆子生品及炮制品中挥发性成分的差异,探讨该药材的炮制机制。方法:以索氏提取器提取21批蔓荆子生品及炮制品中的挥发性成分,采用GC-MS对其挥发性成分进行分析与鉴定,使用相似度评价软件分别对生品及炮制品组内相似度进行分析;在此基础上,选取相似度>0.922的生品及其炮制品进行组间比较,通过主成分分析(PCA)等化学计量学方法分析炮制对蔓荆子中挥发性成分的影响,并确定组间主要的差异化合物。结果:蔓荆子生品和炮制品中挥发性成分的种类基本一致,初步鉴定了60个化合物;基于所鉴定的成分,进行无监督的PCA,得分图显示生品、炮制品挥发性成分整体表达上具有一定差异;进一步通过有监督的偏最小二乘判别分析对二者进行建模区分,通过模型判别贡献值及*t*检验确定了12个炮制前后具有显著差异的化合物。结论:炮制会影响蔓荆子中挥发性成分的含量,但对成分的种类无影响,这将为蔓荆子饮片及其炮制工艺考察的质控指标选择提供参考。

[关键词] 蔓荆子; 炮制; 挥发性成分; 化学计量学; 8-丙氧基柏木烷; 气相色谱-质谱联用技术

[中图分类号] R283;R943.1;R284.1;O657.6 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2017)19-0034-06

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2017190034

[网络出版地址] <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20170526.1110.080.html>

[网络出版时间] 2017-05-26 11:10

Influence of Processing on Volatile Components in *Viticis Fructus* by GC-MS

WANG Ting, WU Hong-wei, GUO Ri-xin, XU Meng-ying, YU Xian-kuo, TANG Li-ying*, WANG Zhu-ju*
(*Institute of Chinese Materia Medica, China Academy of Chinese Medical Sciences, Beijing 100700, China*)

[Abstract] **Objective:** To investigate the differences of volatile constituents between the raw and processed products of *Viticis Fructus*, and discuss processing mechanism of this herb. **Method:** The comparative analysis was performed with GC-MS on the composition of volatile compounds from 21 batches of *Viticis Fructus* before and after processing. The similarity evaluation software was applied to evaluate the similarities of raw and processed samples within each group. Samples of crude *Viticis Fructus* and their corresponding processed samples with similarities >0.922 were chosen to conduct the group comparison. Principal component analysis (PCA) and other chemometric methods were applied to study on the chemical recognition, and find the main difference compounds between the two groups. **Result:** There were no significant differences on chemical composition in raw and processed samples, and 60 compounds among them were identified. PCA showed that there were a certain difference between the raw and processed samples of *Viticis Fructus*, and 12 compounds had significant changes, which were found between them with the help of partial least squares discriminant analysis (PLS-DA). **Conclusion:** Processing can affect the content of volatile compounds in *Viticis Fructus*, but it has no effect on the type of ingredients, which will provide reference for the quality control of *Viticis Fructus*.

[Key words] *Viticis Fructus*; processing; volatile components; chemometrics; 8-propoxy cedrane; GC-MS

[收稿日期] 20170313(011)

[基金项目] 国家自然科学基金面上项目(81673602)

[第一作者] 王婷,在读硕士,从事饮片化学成分及炮制原理研究,Tel:010-64087609,E-mail:1094312792@qq.com

[通讯作者] *唐力英,助理研究员,从事饮片化学成分及炮制原理研究,Tel:010-64087609,E-mail:bjtangliying@163.com;

*王祝举,研究员,从事饮片化学成分及炮制原理研究,Tel:010-64087609,E-mail:wangzhuju@sina.com

蔓荆子始载于《神农本草经》，列为上品。在我国主要分布于山东、浙江、福建、广东、台湾等沿海沙地，在国外则主要分布于日本、印度、缅甸、泰国、越南、马来西亚、澳大利亚、新西兰等地^[1-2]。中医理论认为其性微寒，味辛、苦，能疏散风热、清利头目，临床用于治疗风热感冒、头昏头痛、目赤肿痛、耳鸣耳聋^[3]。此外，其用于治疗三叉神经痛、不寐、老年性白内障、习惯性便秘等也有较好的效果^[4]。

蔓荆子临床上主要有生品和炮制品 2 种，生品常用于风热感冒头痛、目赤肿痛等，而炒蔓荆子辛散之性较为缓和，长于升清阳之气，多用于耳目失聪、风湿痹痛及偏正头痛^[5]。提示在炮制过程中，其化学成分可能发生了相应的变化，而分析两者之间的差异将在一定程度上有助于阐明其炮制机制。

蔓荆子中除了含有黄酮类、二萜类、甾体类^[6-7]等化学成分之外，还含有较多的挥发油成分。挥发油多具有祛痰、镇痛、消炎等药理作用^[8]。有报道蔓荆子中挥发油成分具有缓解哮喘^[6]、抗氧化^[9]等作用。但目前对蔓荆子挥发油成分的报道，主要为定性比较不同产地^[10]、不同采收期^[11]、不同炮制品种^[12]样品中的化学成分差异，定量比较蔓荆子炮制前后挥发性成分的变化尚未见报道。因此，本实验以蔓荆子生品及其炮制品为样本，采用气相色谱-质谱联用技术进行分析，对获得的原始数据运用模式识别方法进行统计学分析，以期发现蔓荆子生品和炮制品之间的挥发性成分差异，为阐明该药材炮制前后的化学成分变化规律提供参考。

1 材料

GCMS-QP2010 Plus 型气相色谱-质谱仪(日本岛津公司)，BSA124S-CW 型 1/1 万电子天平(北京赛多利斯仪器有限公司)。21 批蔓荆子生品(S1 ~ S21)于 2015 年购自河北安国药材市场，经河南中医药大学陈随清教授鉴定为马鞭草科植物单叶蔓荆 *Vitex trifolia* var. *simplicifolia* 的干燥成熟果实；石油醚(沸点 60 ~ 90 °C，国药集团化学试剂有限公司)，所用试剂均为分析纯。

2 方法

2.1 蔓荆子炮制品的制备 取净蔓荆子，照 2015 年版《中国药典》(四部)清炒法(通则 0213)炮制。共制备了 21 批样品。

2.2 蔓荆子挥发性成分的提取 取蔓荆子生品及其炮制品适量(生品和炮制品各 21 份)，粉碎，过 20 目筛，各取粉末 5 g，精密称定，置于索氏提取器中，加入石油醚 50 mL，连续回流提取 6 h，将提取液

移入 50 mL 量瓶中，用石油醚定容至刻度，得蔓荆子生品及炮制品挥发油检测样品，分别用 0.45 μm 微孔滤膜过滤，备用。

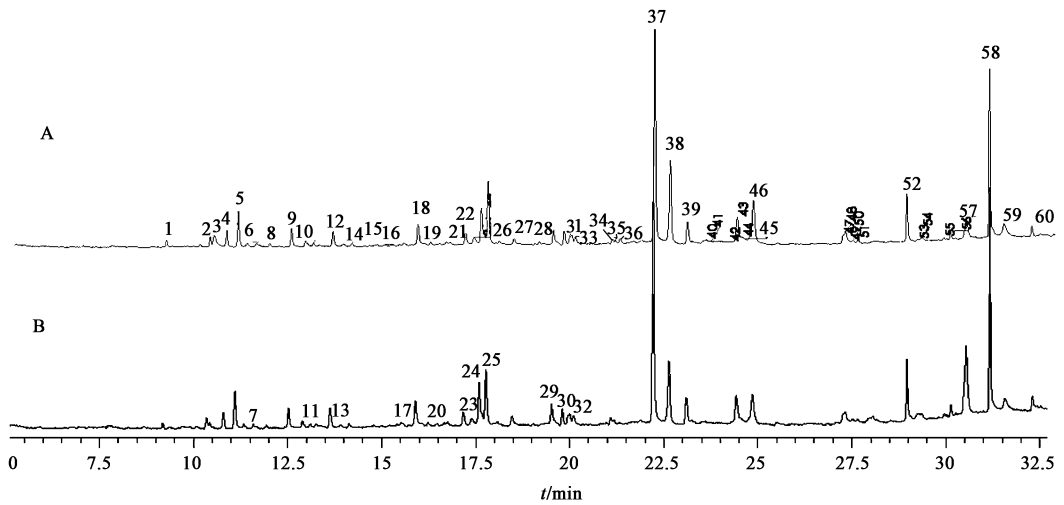
2.3 GC-MS 色谱条件 Rtx-5MS 毛细管色谱柱(0.25 mm × 30 m, 0.25 μm)，程序升温(初始温度 160 °C，以 4 °C · min⁻¹ 升至 250 °C，保持 3 min；以 10 °C · min⁻¹ 升至 300 °C，保持 3 min)，载气高纯度氦气，进样口温度 260 °C，气流模式为恒流流速 1 mL · min⁻¹，进样量 1 μL，分流比 1 : 5，溶剂延迟 5 min，离子源温度 200 °C，扫描范围 *m/z* 20 ~ 800，电子轰击离子源(EI)，扫描速度 3 333 amu · s⁻¹。

2.4 数据处理 色谱图中各化合物通过工作站 GC-MS solution 2.5 自带的 NIST 08 质谱数据库结合人工分析进行鉴定，原始图谱经处理后，导入“中药色谱指纹图谱相似度评价系统”(2004A 版)，采用多点校正后进行匹配对齐。分别计算生品及炮制品组内相似度，根据相似度结果对生品及炮制品组内偏差进行评价。为了考察炮制对化学成分的影响，减少样品本身批次差异的干扰，选择生品组内相似度 > 0.922 的样品及其炮制品进行组间差异性分析，将峰匹配数据(*.xlsx)导入 SIMCA 13.0 软件进行分析，采用无监督的主成分分析(PCA)整体上比较炮制品和生品间的挥发性化学成分表达差异，在此基础上采用有监督的偏最小二乘判别分析(PLS-DA)对二者进行建模区分，通过变量重要性投影值(VIP，一般认为 VIP > 1 对模型区分具有显著影响)及 *t* 检验(*P* < 0.05)确定炮制前后具有显著差异的挥发性化学成分。

3 结果

3.1 蔓荆子生品及炮制品的 GC-MS 分析及化合物鉴定 将蔓荆子石油醚提取物按 2.3 项下条件进行分析，得 GC-MS 总离子流图，见图 1，其质谱图经 NIST 08 质谱数据库匹配结合人工解谱，鉴定出了 60 个化合物，其可能的结构信息见表 1。

3.2 相似度评价 将 21 批蔓荆子生品的 GC-MS 数据调整格式后导入“中药色谱指纹图谱相似度评价系统”，采用多点校正，生成对照指纹图谱，得各样品与对照指纹图谱的相似度。结果发现与对照指纹图谱相似度 > 0.922 的样品共有 13 个，相似度处于 0.8 ~ 0.9 的样品有 2 个，< 0.8 的样品有 3 个，说明蔓荆子生品本身之间还是存在较大差异的。将炮制品组数据导入系统，同样操作得到炮制品组相似度 > 0.9 的样品共有 16 个，处于 0.8 ~ 0.9 的有 1 个，< 0.8 的有 4 个。与生品相似，其炮制品组内



A. 生品; B. 炮制品

图 1 不同蔓荆子样品中挥发性成分的 GC-MS 总离子流

Fig. 1 Total ion chromatograms of volatile compounds in Vitis Fructus samples

表 1 基于 GC-MS 的蔓荆子石油醚提取物中化学成分鉴定

Table 1 Identification of volatile compounds in Vitis Fructus based on GC-MS

No.	t_R /min	化合物	分子式	相对分子质量/Da
1	9.197	1-乙烯基-1-甲基-4-亚甲基-2-(2-甲基-1-丙烯-1-基)环庚烷	$C_{15}H_{24}$	204
2	10.364	1,3,3-三甲基-2-(1-甲基丁烯-1-烯-3-羰基)环己烯	$C_{14}H_{22}O$	206
3	10.478	邻苯二甲酸二异丁酯	$C_{16}H_{22}O_4$	278
4	10.811	香紫苏醇	$C_{20}H_{36}O_2$	308
5	11.118	(7 α -异丙烯基-4,5-二甲基-八氢-茛-4-基)甲醇	$C_{15}H_{26}O$	222
6	11.354	石竹素	$C_{15}H_{24}O$	306
7	11.605	2,6-二甲基-3-香茅基吡嗪	$C_{16}H_{26}N_2$	246
8	11.954	4-(2,7,7-三甲基环[3.2.0]庚-2-烯-1-基)并3-烯-2-酮	$C_{14}H_{20}O$	204
9	12.538	7-异丙基-1,1,4 α -三甲基-1,2,3,4,4 α ,9,10,10 α -八氢化菲	$C_{20}H_{30}$	270
10	12.907	2,4 α ,8,8-四甲基-十氢环丙烷[d]-萜	$C_{15}H_{26}$	206
11	13.121	松香酸甲酯	$C_{21}H_{32}O_2$	316
12	13.645	9,19-cycloergost-24(28)-en-3-ol,4,14-dimethyl-, acetate, (3 α ,4 α ,5 α)	$C_{32}H_{52}O_2$	468
13	13.949	柏木烷酮	$C_{15}H_{24}O$	220
14	14.152	3 α ,9 β -二羟基-3,5 α ,8-三甲基-三环[6.3.1.0(1,5)]十二烷	$C_{15}H_{26}O_2$	238
15	14.615	13-十七炔-1-醇	$C_{17}H_{32}O$	252
16	15.032	α -红没药烯	$C_{15}H_{24}$	204
17	15.540	十二烯基丁二酸酐	$C_{16}H_{26}O_3$	266
18	15.916	(-)-蓝桉醇	$C_{15}H_{26}O$	222
19	16.246	香紫苏醚	$C_{18}H_{30}O$	262
20	16.678	(1S,2E,4S,5R,7E,11E)-2,7,11-西柏三烯	$C_{20}H_{34}O_2$	306
21	16.775	羽扇豆醇	$C_{30}H_{50}O$	426
22	17.184	3,7-二甲基-1-乙酰氧基-6,11-十一二烯	$C_{16}H_{28}O_2$	252
23	17.413	3,3 α -epoxydicyclopenta[a,d]cyclooctan-4 β -ol,9,10 α -dimethyl-6-methylene-3 β -isopropyl	$C_{20}H_{32}O_2$	304

续表 1

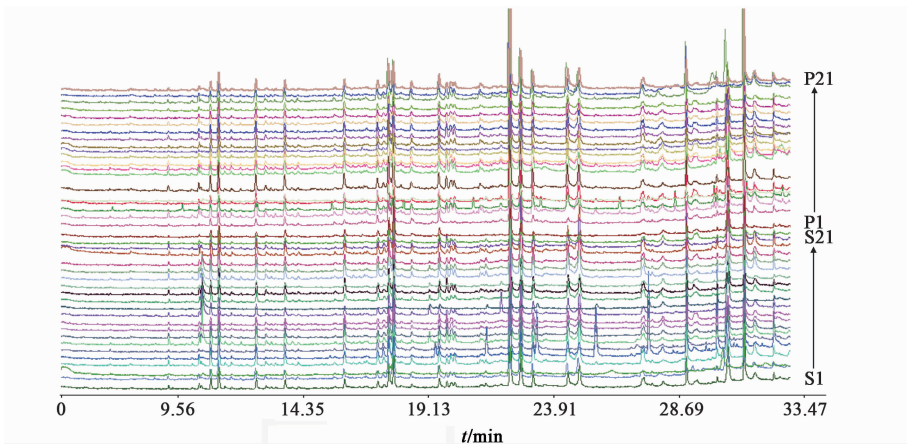
No.	t_R /min	化合物	分子式	相对分子质量/Da
24	17.606	1-(2,8,8-三甲基-5,6,7,8-四氢-4H-环庚三烯并[b]呋喃-5-基)乙酮	C ₁₄ H ₂₀ O ₂	220
25	17.675	4-(2,6,6-三甲基-环己烯-1-烯基)-丁烷-2-醇	C ₁₃ H ₂₄ O	196
26	17.789	2,5,5,8 α -四甲基八氢-2H-苯并吡喃	C ₁₃ H ₂₄ O	196
27	18.480	acetic acid, 1-[2-(2,2,6-trimethyl-bicyclo[4.1.0]hept-1-yl)-ethyl]-vinyl ester	C ₁₆ H ₂₆ O ₂	250
28	19.155	己二酸二(2-乙基己基)酯	C ₂₂ H ₄₂ O ₄	370
29	19.532	9,11-dedihydrotestosterone, acetate	C ₂₁ H ₂₈ O ₃	328
30	19.819	(-)-异雪松醇	C ₁₅ H ₂₆ O	222
31	19.974	17-羟基雄甾烷-3,11-二酮	C ₁₉ H ₂₈ O ₃	304
32	20.025	雪松醇	C ₁₅ H ₂₆ O	222
33	20.118	2,2,4-trimethyl-3-(3,8,12,16-tetramethyl-heptadeca-3,7,11,15-tetraenyl)-cyclohexanol	C ₃₀ H ₅₂ O	428
34	21.101	cyclodecacyclotradecene, 1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17,18,19,20-eicosahydro	C ₂₂ H ₄₀	304
35	21.188	1,4-methanoazulen-9-one, decahydro-1,5,5,8 α -tetramethyl-, [1R-(1 α ,3 α β ,4 α ,8 α β)]	C ₁₅ H ₂₄ O	220
36	21.314	oxalic acid, 2-ethylhexyl octadecyl ester	C ₂₈ H ₅₄ O ₄	454
37	22.242	8-丙氧基柏木烷	C ₁₈ H ₃₂ O	264
38	22.656	喇叭花醇	C ₁₅ H ₂₆ O	222
39	23.110	4-(2,2,6-trimethyl-bicyclo[4.1.0]hept-1-yl)-butan-2-one	C ₁₄ H ₂₄ O	208
40	23.619	顺式-2,3,4,4 α ,5,6,7,8-八氢-1,1,4 α ,7-四甲基-1H-苯并环庚烯-7-醇	C ₁₅ H ₂₆ O	222
41	23.755	N-(N-methylformamidyl)-semithiocarbazide	C ₃ H ₈ N ₄ OS	148
42	24.230	iron, tetracarbonyl[(6,7-eta.)-3-oxabicyclo[3.2.0]hept-6-ene-2,4-dione]	C ₁₀ H ₄ FeO ₇	292
43	24.438	spiro[2.5]octane, 5,5-dimethyl-4-(3-oxobutyl)	C ₁₄ H ₂₄ O	208
44	24.580	1 β ,4 α -epoxy-2H-cyclopenta[3,4]cyclopropa[8,9]cycloundec[1,2-b]oxiren-5(6H)-one, 7-(acetyloxy) decahydro-2,9,10-trihydroxy-3,6,8,8,10a-pentamethyl	C ₂₂ H ₃₂ O ₈	424
45	24.640	valeric acid, 2,6-dimethylnon-1-en-3-yn-5-yl ester	C ₁₆ H ₂₆ O ₂	250
46	24.875	thunbergol	C ₂₀ H ₃₄ O	290
47	27.270	4,8,13-杜法三烯-1,3-二醇	C ₂₀ H ₃₄ O	306
48	27.331	cholestan-3,5-diol-6-one, 3-acetate	C ₂₉ H ₄₈ O ₄	460
49	27.455	D-homo-24-nor-17-oxachola-20,22-diene-3,7,16-trione, 14,15;21,23-diepoxy-4,4,8-trimethyl-, (5 α ,13 α ,14 β ,15 β ,17 α)	C ₂₆ H ₃₂ O ₆	440
50	27.528	8-己基十五烷	C ₂₁ H ₄₄	296
51	27.669	角鲨烯	C ₃₀ H ₅₀	410
52	28.971	二十一烷	C ₂₁ H ₄₄	296
53	29.265	3-keto-N-acetyl-dihydro-pseudotomatidine	C ₂₉ H ₄₇ NO ₃	457
54	29.374	二十五烷	C ₂₅ H ₅₂	352
55	29.956	tetrahydroactinidiolide	C ₁₁ H ₁₈ O ₂	182
56	30.139	三十一碳烷	C ₃₁ H ₆₄	436
57	30.552	三十六烷	C ₃₆ H ₇₄	506
58	31.179	四十烷	C ₄₀ H ₈₂	562
59	31.567	(1S,2E,4S,6R,7E)-2,7,11-西柏三烯	C ₂₀ H ₃₄ O ₂	306
60	32.308	四十四烷	C ₄₄ H ₉₀	618

差异一方面是炮制过程中操作产生的,另一方面是炮制前生品本身误差所导致的,21批蔓荆子生品及炮制品的叠加色谱图见图2。为了进一步考察炮制对成分的影响,选取生品相似度>0.922的样品及相应的炮制品进行分析比较,以保证样品的代表性,同时降低生品本身差异的影响,突出炮制对药材中化学成分的影响。

3.3 PCA及PLS-DA评价 PCA是从多个数值变量(指标)之间的相互关系入手,利用降维的思想,

将多个变量(指标)化为少数几个互不相关的综合变量(指标)的统计方法,可以从整体上直观表现样品间的差异情况^[13]。PCA得到的得分散点图能够直观地反映各个样品的凝集、离散情况。将选择的蔓荆子生品和炮制品各12批的数据导入SIMCA 13.0软件进行分析,见图3。结果发现蔓荆子生品及炮制品具有一定的分离趋势,说明炮制对蔓荆子挥发性成分的整体表达具有一定影响。

为了进一步区分生品和炮制品组间差异,筛选



S1 ~ S21. 生品; P1 ~ P21. 炮制品

图 2 21 批蔓荆子生品及炮制品的 GC-MS 叠加色谱

Fig. 2 Overlapping plot of GC-MS chromatograms of 21 batches raw *Vitis Fructus* and their processed samples

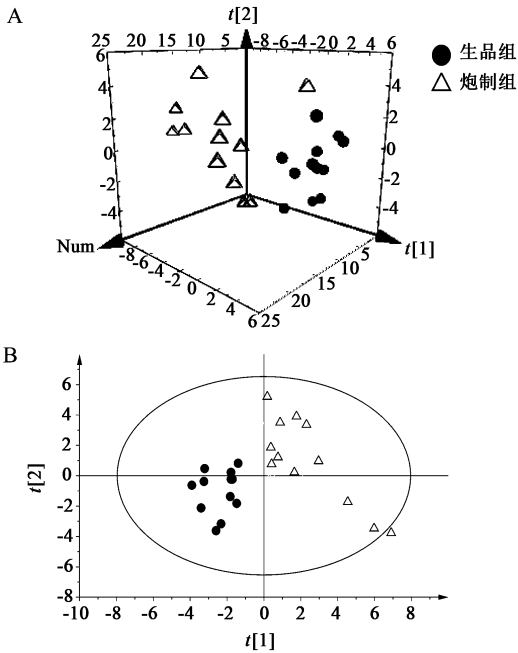


图 3 蔓荆子生品和炮制品的 PCA 得分散点 (A) 及 PLS-DA 得分散点 (B)

Fig. 3 PCA (A) and PLS-DA (B) score scatter plots of raw and processed products of *Vitis Fructus*

差异代谢产物,采用 PLS-DA 进行有监督模式识别,见图 3。结果 PLS-DA 模型计算所得隐变量反映自变量 X 的变异百分比 $R^2X=0.308$,交叉验证后 PLS-DA 模型所获隐变量能够预测 X 和 Y 变异的累积百分比 $Q^2=0.566$,且其相应置换验证结果表明该模型没有出现拟合现象,可以用于区分生品和炮制品以及筛选组间差异较大的成分。根据 VIP 及 t 检验确定了 12 种显著差异成分,其相对表达差异见图 4。结果发现经过炮制后,与生品比较,蔓荆子饮片中有 5 个成分(峰 1,2,4,7,23)含量显著下降,7 个

成分含量明显上升(峰 24,27,34,37,39,43,60)。在下降的成分中,峰 23 下降幅度最大,达到 55%,峰 4(香紫苏醇)下降比例最小,为 15.7%;在上升的成分中,峰 34 上升幅度最大,达 186.6%,而峰 43 上升幅度最小,为 21.7%。

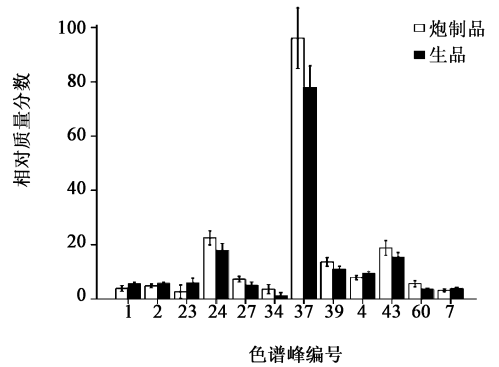


图 4 蔓荆子生品及炮制品中显著性差异成分的含量比较 ($\bar{x} \pm s$, $n=12$)

Fig. 4 Comparison on content of significant difference components between raw and processed products of *Vitis Fructus* ($\bar{x} \pm s$, $n=12$)

4 讨论

4.1 蔓荆子生品和炮制品的挥发性成分分析 蔓荆子中所含的挥发性成分较为丰富,根据质谱数据库的检索结果并结合文献中的报道,笔者发现蔓荆子生品及炮制品中均含有较高的萜类(单萜类、倍半萜类等)及脂肪族类化合物。天然产物中的一些萜类化合物具有多方面生物活性,如青蒿素具有抗疟活性,紫杉醇有抗肿瘤活性,穿心莲内酯能抗呼吸道感染,辣薄荷酮具有平喘、镇咳等活性^[14]。蔓荆子中的萜类化合物包括倍半萜、二萜及三萜;其中以二萜类成分为主,且多为双环半日花烷型二萜。报道称蔓荆子中的萜类成分具有抗白血病^[15]、增加

血清孕酮含量^[16]、抗结核杆菌的作用^[17]。蔓荆子具有的药理作用可能与其挥发性成分有关。

4.2 蔓荆子炮制前后挥发性成分的比较 采用GC-MS结合模式识别的方法对蔓荆子生品和炮制品中挥发性成分进行比较,结果表明炮制前后,蔓荆子挥发性成分中含有的化合物种类基本一致,主要是对含量的表达具有显著性影响。在差异较大的12种化学成分中,有5种成分炮制后含量下降,7种成分含量上升。研究显示这些成分具有一定的生物活性,尤其是二萜醇类化合物香紫苏醇,其不仅具有医用生物活性,如抗菌^[18]、杀菌、消炎、利胆、抗肿瘤^[19],同时,还具有杀虫、防治作物锈病的农用生物活性^[20]。另外,其在合成名贵香料降龙涎醚上也具有一定的潜在价值^[21]。二甲基吡嗪类化合物是构成蚁类和黄蜂下颚腺分泌物的主要成分,可增强动物在夜间的捕食活动^[22]。8-丙氧基柏木烷则为具有广谱抗菌作用的侧柏叶精油中含量较高的化合物^[23]。这些差异化合物在一定程度上可为蔓荆子饮片炮制工艺及炮制机制研究提供参考。

4.3 提取方法的选择 本文考察了石油醚及乙酸乙酯对提取效果的影响,结果发现石油醚提取时,色谱峰的数目及响应值较好;在提取时间上,分别考察了4,6,8 h的结果,根据色谱峰的数量及响应值确定提取时间为6 h;在升温程序的选择上,比较了4种升温程序,最终确定2.3项下的条件;并且在此条件能得到较好的重复性结果,样品中主要成分的响应值RSD < 5%。实验中还发现蔓荆子生品各样品之间存在着一定差异。因此,为突出考察炮制对蔓荆子的影响,对生品本身进行了组内的相似度评价,而生品本身差异来源主要与药材产地、环境、土壤、采收期等因素有关,其具体原因有待进一步研究确认。综上所述,蔓荆子炮制前后,含有的挥发性成分在种类上未见明显差异,但含量表达整体上发生了改变,其中有12种成分变化最为显著。

[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,2015:363.
[2] 张腾. 单叶蔓荆果实的化学成分及生物活性研究[D]. 济南:山东大学,2013.
[3] 高学敏. 中药学[M]. 2版. 北京:中国中医药出版社,2006:75.
[4] 官扬,胡慧明,潘婷,等. 蔓荆子的药理作用及其临床应用研究进展[J]. 江西中医药,2013,44(4):72-73.
[5] 贾天柱. 中药炮制学[M]. 上海:上海科学技术出版社,2008:87.
[6] 盛习锋,陈蓉. 蔓荆子化学成分及药理活性的研究

进展[J]. 湖南中医杂志,2007,23(3):107-108.
[7] Kulkarni L A. Pharmacological review on *Vitex trifolia* Linn. (Verbanaceae) [J]. Pharmacologyonline, 2011, 3:858-863.
[8] 曹利,卢金清,叶欣,等. HS-SPME-GC-MS联用分析急性子生品和炒制品挥发性成分[J]. 中国实验方剂学杂志,2017,23(2):69-74.
[9] 刘红燕. 蔓荆子挥发油体外化学模拟抗氧化活性的研究[J]. 抗感染药学,2014,11(2):119-121.
[10] 彭艳丽,刘红燕,张炳桢. 山东不同产地单叶蔓荆子挥发油 GC-MS 分析[J]. 山东中医药大学学报,2005,29(2):146-148.
[11] 陈体强,吴锦忠,余德亿,等. 不同采收期单叶蔓荆子挥发油成分的分析比较[J]. 林产化学与工业,2007,27(6):99-104.
[12] 郭长强,苏德民,程立方,等. 蔓荆子不同炮制品挥发油 GC-MS 分析[J]. 中草药,1996,27(9):521-523.
[13] ZHOU X D, TANG L Y, WU H W, et al. Chemometric analyses for the characterization of raw and processed seeds of *Descurainia sophia* (L.) based on HPLC fingerprints [J]. J Pharmaceut Biomed Anal, 2015, 111(7):1-6.
[14] 匡海学. 中药化学[M]. 北京:中国中医药出版社,2010:184.
[15] LI W X, CUI C B, CAI B, et al. Labdane-type diterpenes as new cell cycle inhibitors and apoptosis inducers from *Vitex trifolia* L. [J]. J Asian Nat Prod Res, 2006, 7(2): 95-105.
[16] 叶齐. 蔓荆子活性成分抗 PMS 整合作用机制研究[D]. 上海:第二军医大学,2010.
[17] Tiwari N, Thakur J, Saikia D, et al. Antitubercular diterpenoids from *Vitex trifolia* [J]. Phytomedicine, 2013, 20(7):605-610.
[18] Ulubelen A, Topcu G, Eris C, et al. Terpenoids from *Salvia sclarea* [J]. Phytochemistry, 1994, 36(4): 971-974.
[19] Kostas D, Dimitrios K, Costas D, et al. The effect of sclareol on growth and cell cycle progression of human leukemic cell lines [J]. Leuk Res, 1999, 23(3): 217-234.
[20] 白红进,吴文君,顾爱国. 香紫苏醇生物活性的研究进展[J]. 塔里木农垦大学学报, 2004, 16(2):46-48.
[21] 蒋继宏,李晓曙,高雪芹,等. 侧柏挥发油成分及抗肿瘤活性的研究[J]. 林业科学研究, 2006, 19(3): 311-315.
[22] Brophy J J, Cavill G W K, Plant W D. Volatile constituents of an Australian ponerine ant *Rhytidoponera metallica* [J]. Insect Biochem, 1981, 11(3):307-310.
[23] 周雨凡,王菊花,刘志龙,等. 侧柏叶精油的抗菌和抗氧化活性[J]. 天然产物研究与开发, 2011, 23(4): 620-624, 646.

[责任编辑 刘德文]