

# 顶空-固相微萃取技术在中药领域的运用

叶欣\*, 卢金清#, 曹利(湖北中医药大学/湖北省药用植物研发中心, 武汉 430065)

中图分类号 R284;R927 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2017)06-0861-04

DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2017.06.39

**摘要** 目的:为进一步促进顶空-固相微萃取(HS-SPME)技术在中药领域的研究及开发利用提供参考。方法:在国内、外数据库中检索有关HS-SPME技术在中药领域运用的研究文献,并参考相关外文书籍,进行分析、归纳及总结。结果与结论:HS-SPME技术通常与气相色谱法联用,具有操作简便快捷、对环境友好等特点,适合于挥发性和半挥发性成分的处理及分析。其在中药挥发性成分定性、定量研究及中药质量控制上的运用均有较多文献报道。随着HS-SPME技术在中药领域的研究及应用不断深入,将有利于促进中药挥发性成分研究、中药新药开发、中药质量控制及中药材规范化种植的发展。

**关键词** 顶空-固相微萃取;中药;挥发性成分;气相色谱法

固相微萃取(SPME)技术是在20世纪70年代的固相萃取(SPE)技术之上发展而来,它保留了SPE集对被测定组分萃取、浓缩于一体的优点,克服了需要柱填充物和使用有机溶剂进行解吸的缺点<sup>[1]</sup>。加拿大Waterloo大学Pawliszyn研究组最早于1989年将该技术用于水样测定<sup>[2]</sup>,随后该研究组对SPME的理论进行了系统研究<sup>[3-5]</sup>。与传统前处理方法相比,SPME技术具有操作简便快捷、无需溶剂、样品用量少、对环境友好、可自动化操作等特点,是一种符合“绿色分析化学”要求的分析手段<sup>[6]</sup>,广受欢迎,在多个领域均有广泛的应用<sup>[7-9]</sup>。将SPME技术与气相色谱法(GC)联合运用于中药领域的研究很多,笔者在国内、外数据库中检索有关实际中最常用的顶空(HS)-SPME技术在中药领域运用的研究文献,并参考相关外文书籍,进行分析、归纳及综述,旨在进一步促进该技术在中药领域的研究及开发利用。

## 1 HS-SPME技术用于中药挥发性成分定性研究

### 1.1 单味药材挥发性成分定性研究

解表、温里、补气、芳香化湿、祛风湿等中药材中通常含有大量挥发油,具有抗氧化、抗菌杀虫、镇痛消炎、抗肿瘤、提高免疫力、镇静催眠、降压等多种作用。中药材挥发油传统的提取方法包括压榨法(SM)、溶剂萃取法(LLE)、水蒸气蒸馏法(SD),其中以SD法最为常用,但因其提取时间长、温度高、系统不密闭,容易造成挥发油中某些热敏物质成分发生氧化、聚合和分解反应而导致变性。HS-SPME技术适合处理及分析挥发性和半挥发性成分,其具有传统提取方法所不具有的优势,在中药材挥发性成分检测上的运用已积累了比较成熟的经验。Song GX等<sup>[9]</sup>在考察HS-SPME的萃取条件后,使用100 μm聚二甲基硅氧烷(PDMS)萃取头,在60℃条件下萃取45 min,在250℃进样口解析3 min后用GC-质谱(MS)联用法分析生姜的挥发性成分,结果共鉴别出36

个成分,含量较多的是姜烯(27.44%)、里那醇(12.17%)、茨烯(11.85%)、 $\alpha$ -没药烯(7.96%)、 $\alpha$ -姜黄烯(4.34%)、橙花醛(4.17%);在最佳条件下经过4次重复性试验,RSD均<6%,说明该方法精确度较好。林茵等<sup>[10]</sup>分别采用HS-SPME法和SD法对厚朴炮制前后挥发性成分进行了分析,均表明厚朴在炮制后挥发性成分的相对百分含量有所降低,提示其炮制时温度不宜过高;HS-SPME法的前处理时间仅30 min,相较于SD法(需5 h)所需时间明显缩短。李颖等<sup>[11]</sup>首次采用HS-SPME-GC-MS技术完成了鱼腥草根、茎、叶、果实中挥发性成分的分析,其采用PDMS(100 μm)萃取头HS萃取40 min(55℃)后,在250℃进样口解吸附30 s,经GC-MS分析,分别从4个部位鉴定出66、61、56和55种挥发性成分;各部位含量较高的成分包括萜类、醇类、醛酮类、脂肪酸等,其中共有成分有36种,果实中鱼腥草素、甲基正壬酮含量最高,其他部位含量则相对较低。另外,有研究者采用HS-SPME-GC-MS技术对麻黄、苍术、天葵、三七、石菖蒲等中药材中挥发性成分进行了鉴别<sup>[12-16]</sup>;卢金清研究团队首次采用HS-SPME-GC-MS技术完成了对大腹皮、海桐、杭白菊、香荚兰豆、木鳖子、苦石莲、白芥子、白苏子、川楝子、肉豆蔻、干姜、使君子等32味中药材挥发性成分的鉴别,建立了快速分析方法<sup>[17-28]</sup>,并且该研究团队还分别采用SD法和HS-SPME法对神农香菊、华中碎米荠、八角茴香、大花红景天等中药材的挥发性成分鉴别进行了比较<sup>[29-32]</sup>。朱颖等<sup>[33]</sup>首次采用HS-SPME技术完成了对3个不同生长地神农香菊挥发性成分的鉴定和分析,其采用65 μm的PDMS/二乙烯基苯(DVB)纤维头,在80℃下预平衡10 min,萃取30 min,插入250℃进样口解吸附3 min后,经GC-MS分析,3个生长地药材中均含有芳樟醇、1-甲基-4-(1-乙酰氧基-1-甲基乙基)-环己-2-烯醇、 $\alpha$ -佛手柑油烯、(Z)- $\beta$ -金合欢烯、大根香叶烯D等,而不同生长地药材中所含挥发性成分在种类和含量上变化较大。

### 1.2 中药复方制剂中挥发性成分定性研究

中药复方制剂成分复杂,其成分在配伍和制剂过程

\* 硕士研究生。研究方向:中药及制剂活性成分。E-mail: yexin2015@139.com

# 通信作者:教授,硕士生导师。研究方向:中药及其制剂活性成分。电话:027-68890101。E-mail: hbsyyzwyfzx@163.com

中均可能发生变化,各单味药所含化学成分有的保持原有状态,有的因相互影响而产生量或质的变化。中药复方制剂中挥发性成分含量一般较低,采用SD法提取样品量需求较大、提取时间较长,容易破坏热不稳定或易氧化的成分,从而无法真实反映制剂中的活性成分,而HS-SPME法能有效弥补该不足。林杰等<sup>[34]</sup>采用HS-SPME-GC-MS法对天麻钩藤饮粉剂、颗粒剂和分煎颗粒剂的挥发性成分进行了比较,分别从3种剂型中鉴定出52、22、17个挥发性成分,占各自挥发性成分总量的70.88%、90.82%、84.85%,结果表明天麻钩藤饮中挥发性成分在煎煮过程中损失,未得到充分利用,新产生的物质也无明显药理作用。李溥等<sup>[35]</sup>采用HS-SPME法,在60℃萃取条件下提取鸡胚地龙膏中挥发性成分,经GC-MS分析,共鉴定出56个成分,占挥发性成分总量的90.069%。何志海等<sup>[36]</sup>首次采用HS-SPME法提取藿香正气口服液挥发性成分,经GC-MS分离出103个成分,鉴定了其中的80个,占挥发性成分总量的94.03%。贾伟娜等<sup>[37]</sup>首次采用HS-SPME法萃取连花清瘟胶囊制剂原料中的挥发性成分,通过GC-MS分析快速鉴定出53种化合物,占挥发性成分总量的98.30%,含量最高的是L-Menthol(94.84%)。肖宇硕等<sup>[38]</sup>分别采用HS-SPME法与SD法结合GC-MS对复方加味温胆汤中挥发性成分进行了分析,结果采用HS-SPME-GC-MS法鉴定出85个挥发性成分,明显多于SD-GC-MS法(鉴定出66个挥发性成分),表明HS-SPME-GC-MS法更适合快速检测中药复方制剂中的主要挥发性成分;此外,作者还采用该法对煎煮前后的挥发性成分进行比较,发现煎煮后的复方制剂挥发性成分有损失,为有效利用加味温胆汤中挥发性成分提供了参考。

## 2 HS-SPME技术用于中药挥发性成分定量研究

HS-SPME技术具有操作简便、快捷的优点,实际运用中主要是对中药挥发性成分定性或半定量分析,而由于中药挥发性成分间的基质效应及较为复杂的扩散和吸附过程,HS-SPME法定量分析尚存在许多技术问题,相关探索性文献较多。李颖等<sup>[39]</sup>采用HS-SPME法处理鱼腥草注射液,以内标法测定了其中甲基正壬酮含量,结果表明甲基正壬酮进样量线性范围为1.07~25.91 μg( $r=0.9996$ ),含量测定结果与采用SD法处理无显著差异,且通过GC图可以看出,HS-SPME法提取物杂质干扰少、溶剂峰很小,同SD法相比有明显的优势。连宗衍等<sup>[40]</sup>精密称取30 mg粒径在80~96 μm的广藿香药材粉末,用无水硫酸钠稀释10倍后,经HS-SPME法萃取后与GC-MS法联用测定了其中百秋里醇的含量,一次萃取法(4385 μg/g)同多次萃取法测定含量(4373 μg/g)结果一致,表明一次萃取法可靠,适合用于定量分析。韩素芳等<sup>[41]</sup>使用4 mol/L硫酸处理苦杏仁,苦杏仁苷在酸性条件下最终水解成小分子醛类,再用HS-SPME法萃取其水解产物苯甲醛,经GC-MS分析及计算后,测得苦杏仁苷

含量为60.34 μg/g,同分光光度法测定结果一致,为其他含氰苷类样品含量测定提供了参考。

## 3 HS-SPME技术在中药质量控制上的运用

### 3.1 中药材真伪鉴别

中药材的真伪鉴别是确保中药临床疗效的关键,中药材掺假混用的现象严重危害了广大人民群众的身体健康,对此除采用经验鉴别、显微鉴别和理化鉴别等方法外,采用HS-SPME技术联合GC法进行快速鉴别也有报道。魏宁漪等<sup>[42]</sup>采用HS-SPME法联合GC-MS法对麝香和掺伪麝香进行了鉴别,结果表明掺伪麝香中添加有液体石蜡、甘油、苯甲酸、苯酚、樟脑和龙脑等物质。该技术取样量少,节省时间且环保,一次进样就可获取大量的信息,尤其适合贵重药材的鉴别,对于麝香的掺伪检测和麝香中各种物质的定量分析均有独特优势。佟鹤芳等<sup>[43]</sup>采用HS-SPME法结合GC-MS法对人参和西洋参特有挥发性成分进行了鉴别,从人参中鉴别出18个萜类成分(49%),特有成分为β-榄香烯和蛇麻烯,而从西洋参中鉴别出5个萜类成分(46%),特有成分为β-甜没药烯、β-倍半水芹烯,同SD法、索氏提取法和顶空吹扫捕集法相比较,HS-SPME法更加快捷,故可用于辅助区别别人参与西洋参。许俊洁等<sup>[44]</sup>针对市面土香加皮、五加皮和地骨皮3种中药易混淆的现象,采用HS-SPME-GC-MS法,以每种药材的典型挥发性成分为标准来鉴定其真伪混用,结果为五加皮挥发性成分中3-萜烯(43.35%)含量最高,香加皮挥发性成分中4-甲氧基水杨醛(88.74%)含量最高,而地骨皮挥发性成分中含量较高的是2-乙酰氨基嘧啶(24.26%)、α-细辛醚(22.39%),表明3种中药材的挥发性成分差异很大。陈蓓等<sup>[45]</sup>首次采用HS-SPME-GC-MS法对同一产地华细辛、毛细辛和铜钱细辛不同部位挥发性成分进行了比较,为毛细辛和铜钱细辛替代华细辛入药提供了依据。

### 3.2 GC指纹图谱的建立

中药的活性成分是以整体为概念,单靠测定某种有效成分来考察质量的稳定性是片面的,反映中药全貌的指纹图谱鉴别体系已成为国际公认的控制中药质量最有效的方法和手段。曹洁等<sup>[46]</sup>最早将HS-SPME-GC技术运用于莪术的GC指纹图谱研究,其用聚丙烯酸酯(PA)萃取纤维涂层,在80℃下萃取30 min后用GC法分析,结果同SD-GC法相比有更好的准确性,同时解决了莪术挥发油不稳定、难以分析测定的问题。曹慧等<sup>[47]</sup>采用HS-SPME-GC-MS技术对金桂、银桂和丹桂3个桂花品种的芳香成分进行了鉴别,并测定了20个桂花样品的指纹图谱,结果表明将该技术运用于其指纹图谱建立简便、易行。雷鸣等<sup>[48]</sup>也采用该技术对13批厚朴药材挥发性成分进行了分析,建立了厚朴挥发性成分的指纹图谱,并选定其中10批优质样品建立共有模式,相似度在90%以上,其重复性、稳定性均符合有关规定。张家骊等<sup>[49]</sup>首次将HS-SPME与气质联用技术结合建立了醒脑



静注射液挥发性成分的指纹图谱,在萃取时间和萃取温度一致条件下,重复性良好;同时,作者也采用溶剂萃取和直接进样法建立了醒脑静注射液的指纹图谱并进行比较,发现因注射剂基质复杂,溶剂萃取和直接进样法萃取中会出现乳化和污染进样口的现象,重复性较差。

### 3.3 农药残留检测

近年来,中药质量安全问题越来越引起人们的重视,其中中药农药残留是公众关注的热点。中药材的质地差异大、成分复杂,而农药残留量相对较低,影响了分析。HS-SPME技术最早用于水体土壤中农药残留的检测,而后又推广到肉类、瓜果、蔬菜、奶制品等农药残留检测领域。将HS-SPME技术用于中药农药残留的快速鉴别,提升了中药质量安全保障能力。HO WH等<sup>[50]</sup>采用HS-SPME-GC-MS法检测了苍术、甘草和茯苓中滴滴涕(DDT)等7种有机氯农药(OCPs)残留量,检测限为0.05~0.13 ng/g。吴宁华<sup>[51]</sup>采用HS-SPME-GC-电子俘获检测器(ECD)法对甘草、金银花、人参、枳壳等15味中药中拟除虫菊酯类农药残留进行了检测,除白菊外,其他药材残留量均小于1 mg/kg。与2010年版《中国药典》采用的传统溶剂提取-固相萃取柱净化法相比,HS-SPME法的线性、精密度、检测限、回收率等与药典几无差异或优于药典,且比药典方法更简便、快速。Hwang BH等<sup>[52]</sup>以HS-SPME技术萃取分析了十全大补汤、桂枝麻黄汤、补中益气汤等7个经典复方中19种OCPs残留情况,并指出该方法检测限较低(单位为ng/g),比传统索氏提取法灵敏,可在多种复方样品中有效地检出OCPs,证明HS-SPME-GC法在分析中药复方痕量农药残留上具有优越性。梁金良等<sup>[53]</sup>采用超声波辅助萃取(UAE)-SPME-GC法快速检测金银花、天麻、淫羊藿等13种贵州苗药中8种OCPs残留量,结果表明8种OCPs检测限在1.03~3.45 ng/g。

## 4 讨论与展望

HS-SPME技术是一种绿色的样品制备前处理方法,经过20多年的发展,该技术在理论研究及运用中已经相当成熟。在中药领域,将HS-SPME技术与色谱仪器联用分析中药材及中药制剂的化学成分,有效弥补了传统的前处理方法的不足,促进了中药挥发性成分研究、中药新药开发、中药质量控制及中药材规范化种植的发展。同时,HS-SPME技术还需要不断完善,如SPME萃取头多为涂层型石英纤维,价格昂贵,种类较少,涂层耐温性、萃取容量、化学稳定性、使用寿命等受到限制;HS-SPME法与GC法联用也不适用于极性大、不易挥发及热不稳定性物质的萃取测定;有关HS-SPME理论研究方面的过程动力学研究也不够完善。今后随着分析领域的扩大,HS-SPME技术具有以下发展趋势:(1)开发具有选择性和特异性的SPME涂层、内涂层中空毛细管式萃取头和活性炭纤维萃取头等

新型萃取头;(2)通过衍生化手段,将HS-SPME技术扩展到难挥发性的中药活性成分分析领域;(3)HS-SPME与HPLC、毛细管电泳等仪器联用技术的开发;(4)将HS-SPME脱离色谱,与MS直接联用快速分析。

## 参考文献

- [1] Arthur CL, Pawliszyn J. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers[J]. *Analytical Chemistry*, 1990, 62(19):2145-2148.
- [2] Belardi RP, Pawliszyn JB. The application of chemically modified fused silica fibers in the extraction of organics from water matrix samples and their rapid transfer to capillary columns[J]. *J Water Pollution*, 1989, 24: 179-191.
- [3] Louch D, Motlagh S, Pawliszyn J. Dynamics of organic compound extraction from water using liquid-coated fused silica fibers[J]. *Analytical Chemistry*, 1992, 64(10): 1187-1199.
- [4] Zhang ZY, Pawliszyn JB. Headspace solid-phase microextraction[J]. *Analytical Chemistry*, 1993, 65(14): 1843-1852.
- [5] Pawliszyn J. *Solid Phase Microextraction: Theory and Practice*[M]. New York: Wiley-VCH, 1997: 44-45, 79-80.
- [6] 马继平,王涵文,关亚凤.固相微萃取新技术[J].*色谱*, 2002, 20(1): 16-20.
- [7] Pawliszyn J. *Handbook of Solid Phase Microextraction*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009: 292-293, 335-336.
- [8] 王金成,金静,熊力,等.微萃取技术在环境分析中的应用[J].*色谱*, 2010, 28(1): 1-13.
- [9] Song GX, Deng CH, Dan WU, et al. Gas chromatography-mass spectrometry coupled with solid-phase microextraction for determination of volatile constituents of Chinese ginger[J]. *Journal of Fudan University(Natural Science)*, 2004, 43(4): 676-679.
- [10] 林茵,王麟,张静,等.厚朴炮制前后挥发油化学成分的GC-MS分析[J].*中草药*, 2010, 41(8): 1261-1264.
- [11] 李颖,吴斌,严锦贤,等.HS-SPME-GC-MS对建阳小湖鱼腥草不同部位挥发性成分的比较研究[J].*中国医药科学*, 2015, 5(19): 54-57.
- [12] 黄滔敏,陈念祖,杨蓓,等.麻黄中挥发性化学成分的顶空固相微萃取技术气相色谱/质谱分析[J].*复旦学报(医学版)*, 2006, 33(6): 848-850.
- [13] 郭方道,黄兰芳,梁逸曾,等.HS-SPME-GC-MS用于苍术中挥发性成分的分析[J].*天然产物研究与开发*, 2008, 20(3): 452-457.
- [14] 彭全材,罗世琼,杨占南,等.顶空固相微萃取法在天葵挥发性成分测定中的应用研究[J].*时珍国医国药*, 2009, 20(8): 1964-1965.
- [15] 李丽明,任斌,郭洁文,等.顶空固相微萃取-气相色谱质谱联用法测定三七挥发性成分[J].*广州中医药大学学报*, 2013, 30(1): 63-67.
- [16] 都姣娇,杜安妮.固相微萃取-气相色谱-质谱联用分析石菖蒲中挥发油成分[J].*中成药*, 2014, 36(12): 2645-2648.

- [17] 卢金清,李肖爽,梁欢,等.SPME-GC-MS联用分析大腹皮中挥发性成分[J].北方药学,2012,9(10):8-9.
- [18] 卢金清,杨小金,李婷,等.顶空固相微萃取-气质联用分析海桐中挥发性成分[J].中国医院药学杂志,2012,32(21):1734-1736.
- [19] 江汉美,张锐,卢金清,等.HS-SPME-GC-MS联用技术分析杭白菊中挥发性化学成分[J].中国药房,2013,24(19):1784-1786.
- [20] 卢金清,李雨玲,张锐,等.HS-SPME-GC-MS分析香荚兰豆中挥发性成分[J].中国实验方剂学杂志,2014,20(3):79-82.
- [21] 林杰,卢金清,江汉美,等.HS-SPME-GC-MS联用分析木鳖子挥发性成分[J].中药材,2014,37(12):2231-2233.
- [22] 周坤,江汉美,卢金清,等.SPME-GC-MS联用分析苦石莲挥发性成分[J].香料香精化妆品,2015,1:1-4.
- [23] 蔡君龙,卢金清,黎强,等.顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用分析白芥子挥发性化学成分[J].中国药业,2014,23(4):26-27.
- [24] 卢金清,梁欢,戴艺,等.固相微萃取-气相色谱-质谱联用分析白苏子挥发性化学成分[J].中国药业,2013,22(1):9-10.
- [25] 屠寒,江汉美,卢金清,等.HS-SPME-GC-MS联用分析川楝子挥发性成分[J].中药材,2015,38(9):1897-1899.
- [26] 江欣禅,钮彪,卢金清.顶空-固相微萃取/气相色谱-质谱法分析肉豆蔻中挥发性成分[J].中国医院药学杂志,2013,33(18):1546-1548.
- [27] 杨小金,王奕,卢金清.顶空固相微萃取气质联用分析干姜中挥发性成分[J].亚太传统医药,2015,11(23):21-23.
- [28] 卢化,张义生,黎强,等.顶空固相微萃取结合气质联用分析使君子挥发性成分[J].湖北中医杂志,2014,36(11):76-78.
- [29] 李丹,喻世涛,郑翊,等.SPME与SD提取神农香菊挥发性成分的GC-MS比较[J].湖北中医药大学学报,2012,14(6):31-34.
- [30] 卢金清,李婷,郭彧,等.SD-HS-SPME-GC-MS分析华中碎米荠挥发性成分[J].中国实验方剂学杂志,2013,19(1):148-152.
- [31] 黎强,卢金清,郭胜男,等.SPME与SD提取八角茴香挥发性风味成分的GC-MS比较[J].中国调味品,2014,39(7):107-109.
- [32] 郭胜男,卢金清,蔡君龙,等.气质联用法分析大花红景天顶空固相微萃取与水蒸气蒸馏的挥发性成分[J].中国药师,2014,17(11):1885-1888.
- [33] 朱颖,吕品,潘妮,等.SPME-GC/MS联用分析不同生境神农香菊中挥发性成分[J].湖北中医药大学学报,2012,14(6):35-38.
- [34] 林杰,卢金清,江汉美,等.天麻钩藤饮不同剂型对挥发性成分的影响[J].中成药,2015,37(5):1005-1009.
- [35] 李溥,杨再波,胡建山,等.顶空固相微萃取-GC-MS法分析鸡胚地龙膏中挥发性成分[J].中国药房,2011,22(47):4457-4459.
- [36] 何志海,侯功坦,梁虹瑜,等.气相色谱质谱联用法分析藿香正气口服液中的挥发性成分[J].分析试验室,2014,33(2):229-235.
- [37] 贾伟娜,王春华,王宏涛,等.HS-SPME-GC/MS法分析连花清瘟胶囊制剂原料中的挥发性成分[J].天津中医药,2015,32(2):110-112.
- [38] 肖宇硕,卢金清,黄立,等.复方加味温胆汤挥发性成分分析[J].中国实验方剂学杂志,2014,20(19):82-85.
- [39] 李颖,郑申西,李宗.顶空固相微萃取-气相色谱法测定鱼腥草注射液中甲基正壬酮含量[J].中国现代中药,2008,10(4):26-28.
- [40] 连宗衍,杨丰庆,李绍平.顶空固相微萃取-气相色谱质谱法定性定量分析广藿香中的挥发性成分[J].分析化学,2009,37(2):283-287.
- [41] 韩素芳,丁明,刘亚群,等.顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法测定苦杏仁中苦杏仁苷含量[J].理化检验(化学分册),2011,47(8):930-931,934.
- [42] 魏宁漪,段天璇,杜首颖,等.顶空进样和固相微萃取进样鉴别伪仿麝香[J].中药材,2004,27(1):8-10.
- [43] 佟鹤芳,薛健,童燕玲,等.人参和西洋参特有挥发性成分鉴别[J].中国实验方剂学杂志,2013,19(21):120-122.
- [44] 许俊洁,卢金清,屠寒,等.HS-SPME-GC-MS法分析五加皮、香加皮和地骨皮中挥发性成分[J].中药材,2015,38(2):330-332.
- [45] 陈蓓,胡苏莹,李昆伟,等.三种细辛挥发性成分的比较研究[J].中药材,2010,33(12):1886-1893.
- [46] 曹洁,齐美玲,傅若农,等.固相微萃取气相色谱法用于菽术中药指纹图谱的研究[C]//郑州:第十五次全国色谱学术报告会文集:上册,2005:138.
- [47] 曹慧,李祖光,沈德隆.桂花品种香气成分的GC/MS指纹图谱研究[J].园艺学报,2009,36(3):391-398.
- [48] 雷鸣,杨敏,张林碧,等.厚朴挥发性成分的HS-SPME-GC指纹图谱建立[J].中国现代中药,2015,17(4):315-320.
- [49] 张家骊,王利平,袁身淑,等.醒脑静注射液指纹图谱的顶空固相微萃取气质联用研究[J].中国中药杂志,2004,29(5):86-87.
- [50] HO WH, Hsieh SJ. Solid phase microextraction associated with microwave assisted extraction of organochlorine pesticides in medicinal plants[J]. *Anal Chim Acta*, 2001, 428(1):111-120.
- [51] 吴宁华.HS-SPME-GC-ECD法检测中草药中拟除虫菊酯类农残的分析方法研究[D].武汉:湖北中医药大学,2012:30-43.
- [52] Hwang BH, Lee MR. Solid-phase microextraction for organochlorine pesticide residues analysis in Chinese herbal formulations[J]. *J Chromatogr A*, 2000, 898(2):245-256.
- [53] 梁金良,梁妍,周威,等.超声波辅助萃取-固相微萃取-气相色谱法检测13种贵州苗药的有机氯农药残留量[J].中国药学杂志,2015,50(21):1917-1922.

(收稿日期:2016-03-22 修回日期:2017-01-15)

(编辑:周 箐)