

## HS-SPME/GC-MS 法分析北败酱中的挥发性成分

王亚茹, 李雅萌, 杨娜, 周柏松, 李平亚, 刘金平\*

吉林大学药学院天然药物研究中心, 长春 130021

**摘要:** 为分析北败酱中的挥发性成分。利用顶空-固相微萃取技术(HS-SPME)进行提取, 采用气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)分离分析, 峰面积归一化法计算相对百分含量。共分离并鉴定出 57 个化合物, 占相对总含量的 97.49%。包括醛(14 个, 29.63%)、烯烃(15 个, 24.95%)、羧酸(2 个, 13.92%)、芳香烃(10 个, 9.66%)、酮(6 个, 7.07%)、醚(3 个, 6.52%)、酯(2 个, 2.89%)、酚(1 个, 0.95%)、烷烃(2 个, 0.85%)、卤代烃(1 个, 0.55%)和醇(1 个, 0.50%)。主要单体成分有乙酸(13.31%)、可巴烯(11.41%)、己醛(9.30%)和壬醛(6.22%)等。HS-SPME 技术是无需溶剂的简单、快速而有效的方法, 适用于北败酱中挥发性成分的快速分析。这些成分与北败酱清热解暑, 消肿排脓的药理作用可能相关, 为北败酱的质量控制提供数据支持, 并为进一步研究开发提供理论依据。

**关键词:** 北败酱; 挥发性成分; 顶空-固相微萃取; 气相色谱-质谱联用

中图分类号: R284.1; Q946.91

文献标识码: A

DOI: 10.16333/j.1001-6880.2017.S.005

Nalysis of Volatile Components in *Sonchus arvensis* L. by HS-SPME/GC-MS

WANG Ya-ru, LI Ya-meng, YANG Na, ZHOU Bai-song, LI Ping-ya, LIU Jin-ping\*

Natural Product Research Center, School of Pharmaceutical Science, Jilin Univeisty, Changchun, 130021, China

**Abstract:** To analyze the volatile components in *Sonchus arvensis* L. The components were extracted by head-space solid-phase micro-extraction (HS-SPME), and analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The content was quantitatively calculated with normalization method. A total of 57 compounds with the content of 97.49% were identified, including aldehydes (14, 29.63%), olefins (15, 24.95%), carboxylic acids (2, 13.92%), aromatic hydrocarbons (10, 9.66%), ketones (6, 7.07%), (1, 0.95%), alkanes (2, 0.85%), halogenated hydrocarbons (1, 0.55%) and alcohols (1, 0.50%). What's more, the components with higher content are acetic acid (13.31%), copaene (11.41%), hexanal (9.30%) and nonanal (6.22%), etc. HS-SPME is a simple, rapid and efficient method for solvent-free applications to extract the volatile compounds. This method is applicable for rapid analysis of the volatile components of *Sonchus arvensis* L., and these components might be related to the pharmacological effects of clearing away heat and toxic material and swelling and pus of *Sonchus arvensis* L. The results will provide the data support for the quality control and theoretical basis for further research and development of *Sonchus arvensis* L.

**Key words:** *Sonchus arvensis* L.; volatile constituents; HS-SPME; GC-MS

北败酱为菊科(Compositae)植物苣荬菜 *Sonchus arvensis* L. 的干燥全草, 春、夏两季花开前采挖, 除去杂质, 洗净, 晒干<sup>[1]</sup>。别称为苣荬菜。广泛分布在华北、西北、华南等地区, 因其根具有陈败的豆酱气得名。其味苦、性寒, 具清热解毒、凉血利湿、祛瘀消肿等功效, 用于急性咽炎、急性痢疾、产后淤血、痔疮肿痛等症<sup>[2,3]</sup>。

苦苣菜属植物中含有倍半萜内酯类、奎宁酸酯类、甘油酸酯类、黄酮类、三萜类、甾体类、香豆素类

等多种化学成分, 此外还含有多糖、微量元素、氨基酸、维生素等营养成分<sup>[4]</sup>。文献报道苣荬菜的挥发油中富含芳香族与脂肪族的醇、醛、酸、酯等化合物<sup>[5,6]</sup>。生物活性研究证明北败酱挥发油能够抑制人白血病 Jurkat 细胞增值并诱导其凋亡, 且这种作用存在剂量-效应关系<sup>[7]</sup>, 但有关北败酱挥发油抗癌作用的研究尚未深入。

传统的挥发性成分提取方法包括压榨法(SM)、溶剂萃取法(LLE)和水蒸气蒸馏法(SD), 以 SD 法最为常用<sup>[8]</sup>。与这些传统的提取方法比较, HS-SPME 技术可缩短药材的前处理时间, 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<sup>[9]</sup>。故本研究首次采用顶空-固相微萃取技术(Headspace solid phase microextraction, HS-SPME)对北败酱中的挥发性成分进行提取,再利用气相色谱-质谱联用法(Gas chromatography mass spectrometry, GC-MS)进行分离分析,旨在阐明其挥发性成分的组成。为北败酱挥发性成分的分析提供更科学、准确的技术参考。

## 1 材料与仪器

### 1.1 材料

北败酱药材由吉林金宝药业股份有限公司提供,由吉林大学李平亚教授鉴定为菊科(Compositae)植物菘蓝菜 *Sonchus arvensis* L. 的干燥全草。

### 1.2 仪器

固相微萃取装置(美国 Supelco 公司); Agilent 5975-6890N 气相色谱/质谱联用仪(美国 Agilent 公司); PDMS/DVB 萃取纤维头(涂层厚度 65  $\mu\text{m}$ , 美国 Supelco 公司); FA1104N 型电子分析天平(上海菁华科技仪器有限公司)。

## 2 方法

### 2.1 HS-SPME 法萃取

取北败酱,粉碎,精密称取 1 g,放入 20 mL 顶空瓶中,密封。取聚二甲基硅氧烷/聚乙烯苯(PDMS/DVB)萃取纤维头 PDMS-100,涂层厚度为 65  $\mu\text{m}$  [10-11],萃取样品 60 min,萃取温度 60  $^{\circ}\text{C}$ ,解吸温度 260  $^{\circ}\text{C}$ ,解吸时间 2 min。

### 2.2 色谱条件

GC 色谱条件: Agilent HP-35 气相毛细管柱(30 m  $\times$  0.25 mm, 0.25  $\mu\text{m}$ ); 程序升温: 起始温度 60  $^{\circ}\text{C}$ , 保持 3 min, 以 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升温到 280  $^{\circ}\text{C}$ ; 进样口温度 260  $^{\circ}\text{C}$ , 载气为高纯度氦气(纯度 99.99%), 流速为 1.0 mL/min, 不分流进样。

MS 条件: 电子轰击(electron ionization, EI)离子源, 离子源温度 230  $^{\circ}\text{C}$ , 离子化电压 70 eV, 采集模式为全扫描, 质量扫描范围  $m/z$  20 ~ 600, 扫描速度: 150 u/s。质谱图于 Wiley 7 和 NIST02.L 谱库进行检索。

### 2.3 成分分析

精密移取色谱正构烷烃混合对照品 40  $\mu\text{L}$ , 置于 15 mL 顶空瓶中, 密封, 按照 2.1 和 2.2 项下条件分析, 测定各正构烷烃的保留时间; 在相同条件下,

对北败酱进行测试, 得到北败酱的挥发性成分总离子流图。根据保留时间, 采用谱库检索, 结合人工谱图解析, 确定北败酱中的挥发性化学成分, 用峰面积归一化法进行定量, 得到各组分的相对含量。

## 3 结果

在上述色谱条件下, 应用 HS-SPME 技术富集、提取北败酱中的挥发性成分, 热脱附后经 GC-MS 分析, 共检出 59 个色谱峰, 总离子流色谱图(TIC) 见图 1。

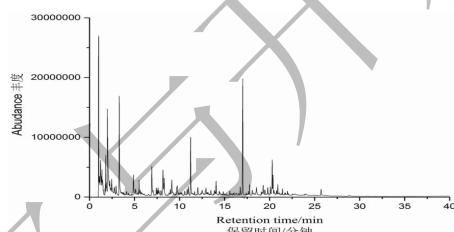


图 1 北败酱挥发性成分的总离子流色谱图

Fig. 1 The total ions chromatogram of the volatile constituents from *Sonchus arvensis* L.

通过对照、检索标准质谱图库, 根据保留时间结合人工谱图解析以及查阅相关文献<sup>[12]</sup>, 对北败酱挥发性成分中的各化合物进行定性分析, 确定并选取相似度在 90 以上的 57 个化合物, 应用面积归一化法计算各组分的相对含量, 已鉴定出的组分占挥发性成分的 96.61%, 结果见于表 1。

57 个挥发性成分中包括烷烃、烯烃、芳香烃、卤代烃、醇、酚、醚、醛、酮、羧酸和酯类成分。其中醛类和烯烃类成分的总含量最高(29.63%, 24.95%), 其次是羧酸类(13.92%)、芳香烃类(9.66%)、酮类(7.07%)、醚类(6.52%)和酯类(2.89%)等成分。而酯类、酚类、烷烃类、卤代烃类和醇类物质的含量较少。含量较高的单体成分有乙酸(13.31%) (acetic acid, 1)、可巴烯(11.41%) (copaene, 2)、己醛(9.30%) (hexanal, 3)和壬醛(6.22%) (nonanal, 4)等。

## 4 讨论

固相微萃取包括直接固相微萃取(DI-SPME)和顶空固相微萃取(HS-SPME)。与直接固相微萃取相比, 顶空固相微萃取具有干扰少、平衡时间短的优点<sup>[13]</sup>。目前, 该技术在环境监测、农药、食品、生物材料等领域已充分展现出优势<sup>[14-17]</sup>, 在中药化学分析领域也得到了较好的发展, 如单味药材挥发性成

表 1 北败酱中的挥发性化学成分

Table 1 Volatile constituents of *Sonchus arvensis* L.

序号 NO.	保留时间(分钟) Retention time(min)	化合物名称 Compounds	分子式 Molecular formula	相对含量(%) Relative content (%)
1	1.758	2-甲基丁醛 2-Methyl butanal	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	0.399%
2	1.797	2-乙基呋喃 2-Ethylfuran	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	2.192%
3	1.863	(E)-2-丁烯醛 (E)-2-Butenal	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O	0.973%
4	1.975	乙酸 Acetic acid	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	13.311%
5	2.461	甲苯 Methylbenzol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	1.299%
6	2.770	1-环丙基-1-丙酮 1-Cyclopropyl-1-propanone	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	0.464%
7	2.941	(E)-2-戊烯醛 (E)-2-Pental	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O	1.065%
8	3.296	己醛 Hexanal	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	9.302%
9	3.526	丙酸 Propanoic acid	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	0.606%
10	4.118	2-乙烯基二环[2.1.1]己-2-烯 2-Ethenylbicyclo[2.1.1]hex-2-ene	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	0.535%
11	4.868	2-己烯醛 2-Hexenal	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	2.826%
12	5.111	糠醛 Furfural	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	1.009%
13	5.492	庚醛 Heptanal	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	1.417%
14	5.617	(4Z)-庚烯醛 (4Z)-Heptenal	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O	0.550%
15	6.913	2-戊基呋喃 2-Pentylfuran	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O	3.466%
16	7.064	9-氧杂双环(4.2.1)壬-7-烯-3-酮 9-Oxabicyclo[4.2.1]non-7-en-3-one	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	0.710%
17	7.412	反-2-(2-戊烯基)呋喃 Trans-2-(2-Pentenyl)-furan	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O	0.865%
18	7.524	柠檬油精 Limonene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	0.576%
19	7.616	(2E)-庚烯醛 (2E)-Heptenal	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O	0.845%
20	7.715	香桉烯 Sabinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	0.791%
21	7.938	$\beta$ -异丙基苯 $\beta$ -Cymene	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	0.790%
22	8.155	甲基庚烯酮 Methylheptenone	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O	3.855%
23	8.287	辛醛 Octanal	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	2.346%
24	8.964	1-氯辛烷 1-Chlorooctane	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> Cl	0.550%
25	9.142	丁内酯 Butyrolactone	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	1.824%
26	9.688	(2E,4E)-2,4-庚二烯醛 (2E,4E)-2,4-Heptadienal	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O	0.563%
27	9.734	1-乙基-5-甲基环戊烯 1-Ethyl-5-methylcyclopentene	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub>	1.166%
28	10.562	(E)-2-辛烯醛 (E)-2-Octenal	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O	0.658%
29	10.838	1,2,3,5-四甲基苯 1,2,3,5-Tetramethylbenzene	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	0.860%
30	10.976	1,2,4,5-四甲基苯 1,2,4,5-Tetramethylbenzene	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	1.174%
31	11.226	壬醛 Nonanal	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	6.222%
32	11.667	十二烷 Dodecane	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	0.433%
33	12.502	对甲氧酚 Mequinol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	0.946%
34	12.929	2-异丙基-5-甲基环己酮 2-Isopropyl-5-methylcyclohexanone	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	0.725%
35	13.468	2,2-亚甲基环戊醇-Methylenecyclopentanol	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	0.502%
36	13.876	萘 Naphthalene	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	0.585%
37	14.054	癸醛 Decanal	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	1.458%
38	14.409	十三烷 Tridecane	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	0.416%

续表 1 (Continued Tab. 1)

序号 NO.	保留时间(分钟) Retention time(min)	化合物名称 Compounds	分子式 Molecular formula	相对含量(%) Relative content (%)
39	16.736	(1 <i>S</i> ,2 <i>S</i> ,3 <i>aR</i> ,4 <i>R</i> ,5 <i>S</i> ,7 <i>aS</i> ,8 <i>R</i> )-八氢-1,7 <i>a</i> -二甲基-5-(1-甲基乙基)-1,2,4-三甲基-1 <i>H</i> -茛 (1 <i>S</i> ,2 <i>S</i> ,3 <i>aR</i> ,4 <i>R</i> ,5 <i>S</i> ,7 <i>aS</i> ,8 <i>R</i> )-Octahydro-1,7 <i>a</i> -dimethyl-5-(1-methylethyl)-1,2,4-metheno-1 <i>H</i> -indene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.907%
40	17.019	可巴烯 Copaene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	11.407%
41	17.650	(1 <i>S</i> ,3 <i>aR</i> ,4 <i>S</i> ,7 <i>S</i> ,7 <i>aS</i> )-八氢-4-甲基-8-亚甲基-7-(1-甲基乙基)-1,4-甲氧-1 <i>H</i> -茛 (1 <i>S</i> ,3 <i>aR</i> ,4 <i>S</i> ,7 <i>S</i> ,7 <i>aS</i> )-Octahydro-4-methyl-8-methylene-7-(1-methylethyl)-1,4-methano-1 <i>H</i> -indene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.400%
42	17.775	(-)- $\beta$ -榄香烯(-)- $\beta$ -Elemene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.960%
43	18.078	1-(4-甲基苯基)-1-丙酮 1-(4-Methylphenyl)-1-propanone	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O	0.723%
44	18.538	石竹烯 Caryophyllene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.901%
45	19.195	双环[3.1.1]庚烷,6-甲基-2-亚甲基-6-(4-甲基-3-戊烯基)-, [1 <i>R</i> -(1 $\alpha$ ,5 $\alpha$ ,6 $\alpha$ )]-(9 <i>CI</i> ) Bicyclo[3.1.1]heptane,6-methyl-2-methylene-6-(4-methyl-3-pentenyl)-,[1 <i>R</i> -(1 $\alpha$ ,5 $\alpha$ ,6 $\alpha$ )]-(9 <i>CI</i> )	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.445%
46	19.287	( <i>E</i> )- $\beta$ -金合欢烯( <i>E</i> )- $\beta$ -Farnesene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	1.062%
47	19.478	蛇麻烯 Humulene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.811%
48	19.794	$\gamma$ -衣兰油烯 $\gamma$ -Murolene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.896%
49	20.076	(-)-7-甲氧甲基-2,7-二甲基-1,3,5-环庚三烯(-)-7-Methoxymethyl-2,7-dimethyl-1,3,5-cycloheptatriene	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O	0.813%
50	20.228	(+)- $\beta$ -蛇床烯(+)- $\beta$ -Selinene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.543%
51	20.287	姜黄烯 Curcumene	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub>	3.327%
52	20.379	萘,1,2,4 <i>a</i> $\beta$ ,5,6,8 <i>a</i> $\beta$ -六氢-1 <i>\beta</i> -异丙基-4,7-二甲基-(7 <i>CI</i> ) Naphthalene,1,2,4 <i>a</i> $\beta$ ,5,6,8 <i>a</i> $\beta$ -hexahydro-1 <i>\beta</i> -isopropyl-4,7-dimethyl-(7 <i>CI</i> )	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	2.105%
53	20.491	(-)- $\beta$ -没药烯(-)- $\beta$ -Bisabolene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.719%
54	20.767	5,9-十一碳二烯-2-酮,6,10-二甲基-( <i>Z</i> )-(8 <i>CI</i> ) 5,9-Undecadien-2-one,6,10-dimethyl-( <i>Z</i> )-(8 <i>CI</i> )	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O	0.595%
55	20.905	(1 <i>S</i> ,8 <i>aR</i> )-1,2,3,5,6,8 <i>a</i> -六氢-4,7-二甲基-1-(1-甲基乙基)-萘(1 <i>S</i> ,8 <i>aR</i> )-1,2,3,5,6,8 <i>a</i> -Hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-naphthalene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	1.004%
56	21.431	(1 <i>S</i> ,4 <i>S</i> )-1,2,3,4-四氢-1,6-二甲基-4-(1-甲基乙基)-萘(1 <i>S</i> ,4 <i>S</i> )-1,2,3,4-Tetrahydro-1,6-dimethyl-4-(1-methylethyl)naphthalene	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub>	0.539%
57	25.712	( $\pm$ )-二氢猕猴桃内酯( $\pm$ )-Dihydroactinidiolide	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	1.063%

分的定性研究<sup>[18]</sup>以及中药复方制剂中挥发性成分的定性研究<sup>[19]</sup>,用于中药挥发性成分定量分析也有涉及<sup>[20]</sup>。

本研究采用 HS-SPME/GC-MS 法分析北败酱中的挥发性成分,鉴定了 57 个化合物。与文献中利用 SD 法进行提取相比较,利用 HS-SPME 技术提取化合物的种类和数量较多,除含有醛、酸、酯、酮、芳香族化合物等,还鉴定出了不饱和烃类化合物、环状醚类化合物,其中不饱和烃类以烯烃为主,且种类与含量均较高;此外,还分析鉴定出了卤代烃类化合物 1-氯辛烷(1-Chlorooctane,5),但相对百分含量较低;醇的种类与含量均较低。

从鉴定结果中可以看出,醛类、烯烃类、羧酸类、芳香烃类成分的总含量较高,分别为 29.63%、24.95%、13.92%、和 9.66%。另外,单体成分 1(13.31%)、2(11.41%)、3(9.30%)和 4(6.22%)的含量也较为突出。其中环状醚类、羧酸类等成分可能与北败酱的清热解毒,清毒排脓的药理作用相关<sup>[21]</sup>。

综上,本实验采用 HS-SPME/GC-MS 联用技术分析了北败酱中的挥发性成分,较全面地反映出了北败酱中的挥发性成分,为进一步全面评价北败酱提供了科学依据。

## 参考文献

- 1 Yu B(于波). Standard Chinese Herbal Medicines in Liaoning Province. Liaoning: Liaoning Science and Technology Press, 2009, 83-86.
- 2 Li HF(李慧峰), Jing R(荆然), Cheng YG(程艳刚), *et al.* Study on the Quality Standard for *Sonchus Brachyotus* DC. *China Pharm*(中国药师), 2016, 19:842-845.
- 3 Guo QL(郭巧玲). Research of Pharmacognosy on *Herba-Sonchae arvensae*. *Chinese journal of ethnomedicine and ethnopharmacy*(中国民族民间医药), 2011, 20(13):37-39.
- 4 Xia ZX(夏正祥), Tang ZY(唐中艳), Liang JY(梁敬钰), *et al.* Progress on Chemical and Pharmacological Studies of Genus *Sonchus*. *Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae*(中国实验方剂学杂志), 2012, 18:300-306.
- 5 Li CG(李长恭), Qu GR(渠桂荣), Niu HY(牛红英), *et al.* Analysis of volatile constituents of *Sonchus brachyotus* DC. Flower. *J Henan Nor Univer, Nat Sci*(河南师范大学学报, 自然版), 2005, 33(2):128-129.
- 6 Qiao CY(乔春燕), Liu N(刘宁). Analysis of chemical constituents of volatile oil from *Sonchus arvensis* L. by GC-MS. *J Northeast Agric Univ*(东北农业大学学报), 2008, 39(6):112-114.
- 7 Qiao CY(乔春燕), Yao WW(姚薇薇), Liu N(刘宁). Effect of essential oil in *S. arvensis* on proliferation and apoptosis of Jurkat cells. *Chin Tradit Herb Drugs*(中草药), 2009, (40):179-181.
- 8 Ye X(叶欣), Lu JQ(卢金清), Cao L(曹利). Application of HS-SPME in the field of traditional chinese medicine. *China Pharm*(中国药房), 2017, 28:861-864.
- 9 Ma JP(马继平), Wng HW(王涵文), Guan YF(关亚凤). New technologies of solid-phase microextraction. *Chin J Chrom*(色谱), 2002, 20(1):16-20.
- 10 Shi JY(石嘉悻), Zhang MD(张檬达), Ju XR(鞠兴荣). Optimization of SPME conditions for volatile compounds research in indica rice by response surface method. *J Chin Cereals Oils Association*(中国粮油学报), 2015(12):120-125.
- 11 Zhang L(张岚), Li LY(李连元), Li SM(李淑敏), *et al.* Application of SPME technology and analysis of influencing factor. *Chin J Public Health*(中国公共卫生), 2005, 21:746-747.
- 12 Wang CZ(王翠竹), Chen JL(陈金鸾), Zhang ZY(张仲毅), *et al.* Analysis of the volatile constituents from Yangxinshengmai granules with GC-MS. *Special Wild Economic Animal and Plant Research*(特产研究), 2015, (3):58-60.
- 13 Li Y(李颖), Li Z(李宗). Head space-solid-phase microextraction and its application in traditional Chinese medicine. *Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae*(中国实验方剂学杂志), 2008, 14(7).
- 14 Pei YQ(裴永强), Fan ZC(樊占春), Zhao J(赵静), *et al.* Determination of 30 halogenated hydrocarbon compounds in soil with head space solid phase micro-extraction and gas chromatography. *J Shanghai Univer Nat Sci*(上海大学学报, 自科版), 2017, 23:112-120.
- 15 Li RY(李润岩), Yuan XR(原现瑞), Li H(李挥), *et al.* Headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry for the rapid detection of organophosphorus pesticide residues in strawberries. *Food Science*(食品科学), 2009, 30:191-193.
- 16 Yao P(要萍), Ma CW(马长伟), Zhou S(周珊), *et al.* Headspace solid phase microextraction for the analysis of volatiles in xuanwei Ham. *Food and Fermentation Industries*(食品与发酵工业), 2003, 29(10):1-5.
- 17 Zhang X(张鑫). Research on the determination of tetrahydrofuran in human urine by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography. Hubei: Wuhan University of Science and Technology(武汉科技大学), MSc. 2016.
- 18 Huang TM(黄滔敏), Chen NZ(陈念祖), Yang B(杨蓓), *et al.* Analysis of volatile compounds in ephedraherba by solid-phase microextraction followed by gas chromatography-mass spectrometry. *Fudan Univ J Med Sci*(复旦学报医学版), 2006, 33:848-850.
- 19 Wu HH(吴红华), Wang ZP(王忠平), Nan G(南国), *et al.* Analysis of volatile components of wenxin granule by HS-SPME-GC-MS technique. *Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae*(中国实验方剂学杂志), 2015, 21(11):73-76.
- 20 Chang WL(畅婉琳). The pharmacokinetic studies of volatile compounds of Shexiang Baoxin Pill. Fuzhou: Fujian University of Traditional Chinese Medicine(福建中医药大学), MSc. 2014.
- 21 Chen JL(陈金鸾), Wang CZ(王翠竹), Li PY(李平亚), *et al.* Research progress of chemical constituents and pharmacological effects of *Patrinia Juss.* *Special Wild Economic Animal Plant Res*(特产研究), 2014, 36(3):59-62.