

# 基于HS-SPME-GC-MS和主成分分析 蒲公英、夏枯草及其药对挥发性成分

黄振阳, 江汉美, 何嘉伟, 曾格格, 戴全武

湖北中医药大学药学院 (武汉 430065)

**【摘要】目的** 比较蒲公英、夏枯草及其药对挥发性成分的相对百分含量, 探讨夏枯草-蒲公英药对配伍的意义。**方法** 采用顶空固相微萃取技术与气相色谱-质谱联用法, 分析蒲公英、夏枯草及其药对的挥发性成分。采用面积归一化法计算各挥发性成分的相对百分含量, 并对所测得的挥发性成分进行主成分分析。**结果** 从蒲公英、夏枯草及其药对中分别鉴定出 63, 47, 60 种挥发性成分, 各占总挥发性成分含量的 88.51%, 81.35% 和 99.59%, 药对中有 13 种挥发性成分含量相比于单味药有所增加。PCA 分析结果显示药对因子得分最高。**结论** 蒲公英和夏枯草配伍前后, 单味药与药对的挥发性成分及含量存在差异。从挥发性成分变化推测, 夏枯草和蒲公英配伍后具有一定的协同增效作用。

**【关键词】** 蒲公英; 夏枯草; 药对; 顶空固相微萃取; 气相色谱-质谱联用; 挥发性成分

Analysis of volatile components in *Taraxacum mongolicum*, *Prunella vulgaris* L. and their medicinal pairs based on HS-SPME-GC-MS and principal component analysis

Zhen-Yang HUANG, Han-Mei JIANG, Jia-Wei HE, Ge-Ge ZENG, Quan-Wu DAI

School of Pharmacy, Hubei University of Traditional Chinese Medicine, Wuhan 430065, China

Corresponding author: Han-Mei JIANG, Email: 13807186811@163.com

**【Abstract】Objective** To compare the relative percentages of volatile components of *Taraxacum mongolicum*, *Prunella vulgaris* L. and their medicinal pairs, and to explore the significance of the pairing of *Taraxacum mongolicum* and *Prunella vulgaris* L.. **Methods** Headspace solid-phase microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry was used to analyze the volatile components of *Taraxacum mongolicum*, *Prunella vulgaris* L. and their medicinal pairs. The relative percentages of each volatile component were calculated by area normalization method and subjected to principal component analysis. **Results** The combination of *Taraxacum mongolicum* and *Prunella vulgaris* L. resulted in the addition of 12 new ingredients and an increase in the total volatile content. Differences in the combined scores of *Taraxacum mongolicum*, *Prunella vulgaris* L. and their medicinal pairs were obtained by principal component analysis. **Conclusion** There were differences in the volatile components and contents of single herbs and their medicinal pairs before and after the combination of *Taraxacum mongolicum* and

DOI: 10.19960/j.issn.1005-0698.202310007

通信作者: 江汉美, 教授, Email: 13807186811@163.com

<https://ywlxwb.whuznhmedj.com/>

*Prunella vulgaris* L.. From the changes of volatile components, it is presumed that *Taraxacum mongolicum* and *Prunella vulgaris* L. have some synergistic effect after combining.

**【Keywords】***Taraxacum mongolicum*; *Prunella vulgaris* L.; Medicinal pairs; Sheadspace solid phase microextraction; GC-MS; Volatile component

蒲公英 *Taraxacum mongolicum* 为菊科多年生草本植物，性寒，味苦、甘，入肝、胃经，具有清热解毒、健胃消炎、消肿之功效，以及抑菌抗炎、抗癌、抗氧化、降血糖等多种药理作用<sup>[1-4]</sup>。夏枯草 *Prunella vulgaris* L. 为唇形科植物，性寒，味辛、苦，归肝、胆经，具有清肝泻火、明目、散结消肿之功效，具有抗肿瘤、抗菌、抗炎、抗氧化、降血压等多种药理作用<sup>[5-8]</sup>。蒲公英、夏枯草是用于治疗妇科疾病的常见药对之一，现代药理学研究表明，上述两味中药有强大的抗肿瘤活性<sup>[9]</sup>。两者均为苦寒之品，共起清热散结、凉血止血之功，具有同类相须的配伍特点，临床多用于治疗痰热瘀滞型子宫肌瘤、乳痈及乳腺增生等症<sup>[10]</sup>。

目前，对蒲公英、夏枯草单味药挥发性成分提取的方法主要有水蒸气蒸馏法、超临界流体法等<sup>[11-14]</sup>，但未见对其配伍前后挥发性成分变化的文献报道。本文采用顶空固相微萃取（HS-SPME）技术与气相色谱-质谱联用（GC-MS）法，分析蒲公英、夏枯草配伍前后的挥发性成分变化，所建立的方法集样品的萃取、浓缩、进样功能于一体，高效简便。本文从挥发性成分角度探讨蒲公英、夏枯草药对配伍合理性及其配伍规律，为探索其协同增效的药效物质基础提供科学依据，也为后续含蒲公英、夏枯草药对复方制剂的开发及临床应用提供参考。

## 1 仪器与试药

### 1.1 仪器

手动固相微萃取进样装置（德国 IKA 公司）；ThermoFisher Trace 1310 型气相质谱联用仪（美国 ThermoFisher 公司）；顶空瓶（15 mL）、65  $\mu\text{m}$  聚二甲甲基硅氧烷-二乙烯基苯萃取纤维头（美国 Supelco 公司）；ALC-210.2 型万分之一电子天平（北京赛多利斯天平有限公司）。

### 1.2 试药

蒲公英（批号：211224）和夏枯草（批号：210423）药材购于湖南省松龄堂中药饮片有限公司，经湖北中医药大学鉴定教研室杨红

兵教授鉴定，分别为菊科多年生草本植物蒲公英 *Taraxacum mongolicum* 以及唇形科植物夏枯草 *Prunella vulgaris* L. 的干燥果穗。

## 2 方法与结果

### 2.1 样品前处理

将蒲公英和夏枯草分别用粉碎机粉碎，过 60 目筛，备用。

### 2.2 试验方法

精密称取药对混合粗粉 0.8 g（1:1），置于 15 mL 顶空瓶中，插入装有 65  $\mu\text{m}$  PDMS/DVB 萃取纤维头的手动进样器，在 100  $^{\circ}\text{C}$  下加热平衡 10 min，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解吸 3 min。单味药材的试验条件与药对相同。

### 2.3 GC-MS 条件

#### 2.3.1 GC 条件

色谱柱为 TG-1701 MS 毛细管柱（30 m  $\times$  0.32 mm, 0.25  $\mu\text{m}$ ）；载气：高纯度氦气（99.999%），柱流速：1.0 mL  $\cdot$  min<sup>-1</sup>，进样口温度：250  $^{\circ}\text{C}$ ；升温程序：初始温度 50  $^{\circ}\text{C}$ ，保留 2.5 min，以 10  $^{\circ}\text{C} \cdot$  min<sup>-1</sup> 升温至 250  $^{\circ}\text{C}$ 。

#### 2.3.2 MS 条件

电子轰击电离源，电子能量：70 eV，温度：250  $^{\circ}\text{C}$ ，采用全扫描模式采集数据，扫描范围： $m/z$  40~600。

### 2.4 数据处理方法

采用峰面积归一化法计算各组分的相对百分含量，并通过 Mainlib 谱库对所出峰的质谱图进行检索，以鉴定各组分；使用 SPSS 21.0 软件进行主成分分析（PCA）。

### 2.5 结果

以 HS-SPME 和 GC-MS 联用分析了蒲公英、夏枯草配伍前后挥发性成分，经数据处理并用峰面积归一化法从总离子流图中计算各组分相对百分含量；按各峰的质谱图经 Mainlib 谱库检索，初步鉴定出了 100 种化合物，结果见表 1。蒲公英、夏枯草及其药对的总离子流图见图 1。

表1 蒲公英、夏枯草及其药对的挥发性成分

Table 1. Volatile components of *Taraxacum mongolicum*, *Prunella vulgaris* L. and their medicinal pairs

序号	保留时间 (min)	化合物			化学式	相对百分含量 (%)		
		英文名	中文名	药对		蒲公英	夏枯草	
1	8.49	esculetin	6,7-二羟基香豆素	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O	-	-	0.30	
2	8.58	terpinolene	萜品油烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	9.74	6.31	3.10	
3	8.78	dibutyl adipate	己二酸二丁酯	C <sub>14</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub>	-	0.25	-	
4	8.89	decamethyl cyclopentasiloxane	环五聚二甲基硅氧烷	C <sub>10</sub> H <sub>30</sub> O <sub>5</sub> Si <sub>5</sub>	0.79	1.39	0.48	
5	9.09	γ-valerolactone	γ-戊内酯	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	-	0.29	-	
6	9.15	1-methyl-3-prop-1-en-2-ylbenzene	1-异丙烯基-3-甲基苯	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	-	0.34	-	
7	9.15	1-methyl-4-prop-1-en-2-ylbenzene	1-甲基-4-(1-甲基烯基)苯	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	-	-	0.33	
8	9.37	hexanoic acid	己酸	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	0.85	3.49	-	
9	9.40	2-methylhexadecan-1-ol	2-甲基-1-十六烷醇	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub> O	-	-	0.13	
10	9.47	oleic acid	油酸	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	0.91	-	-	
11	9.48	(2,6,6-trimethylcyclohex-2-en-1-yl) methanol	2,6,6-三甲基环己-2-烯-1-甲醇	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	-	-	0.50	
12	9.49	phenylacetaldehyde	苯乙醛	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	-	1.61	-	
13	9.69	linalool	芳樟醇	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	4.02	-	0.88	
14	9.83	β-terpineol	β-松油醇	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	1.14	-	-	
15	9.84	dodecane	正十二烷	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	-	-	0.83	
16	9.89	benzyl alcohol	苯甲醇	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	0.83	3.91	-	
17	10.07	thujylalkohol	蒎紫红素	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	0.10	-	-	
18	10.08	(-)-α-thujone	(-)-α-侧柏酮	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	-	0.19	-	
19	10.14	3,5-octadiene-2-one	(3E,5E)-辛-3,5-二烯-2-酮	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O	-	0.45	-	
20	10.16	(-)-endo-fenchol	葑醇	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	-	-	0.36	
21	10.22	1-methylcycloheptan-1-ol	1-甲基环庚醇	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	-	3.59	-	
22	10.23	2-chlorocamphane	内-2-氯樟脑烷	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> Cl	2.75	-	1.07	
23	10.44	(E)-pinocarveol	(-)-反式-松香芹醇	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	0.34	0.46	0.21	
24	10.65	camphor	L(-)-樟脑	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	14.32	3.18	-	
25	10.66	(R)-camphor	D(+)-樟脑	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	-	-	21.57	
26	10.71	ethyl octanoate	辛酸乙酯	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	-	2.25	-	
27	10.82	(-)-terpinen-4-ol	(-)-4-萜品醇	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	8.06	6.03	4.35	
28	10.91	2-phenylethanol	苯乙醇	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	0.96	2.22	-	
29	10.96	L-menthol	L-薄荷醇	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	1.46	1.63	-	
30	11.04	borneol	冰片	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	1.31	0.63	2.21	
31	11.15	4-allylanisole	4-烯丙基苯甲醚	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O	2.98	2.41	-	
32	11.16	cis-anethole	(Z)-茴香脑	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O	-	-	1.63	
33	11.27	α-terpineol	α-松油醇	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	2.76	1.23	2.15	
34	11.34	dodecamethylcyclohexasiloxane	十二甲基环六硅氧烷	C <sub>12</sub> H <sub>36</sub> O <sub>6</sub> Si <sub>6</sub>	0.26	-	-	
35	11.34	spironolactone	螺内酯	C <sub>24</sub> H <sub>32</sub> O <sub>4</sub> S	-	0.39	-	
36	11.45	safranal	2,3-二氢-2,2,6-三甲基苯甲醛	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	0.27	0.75	-	
37	11.51	myrtenal	桃金娘烯醛	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	0.29	-	0.30	
38	11.53	1-α-linolenoylglycerol	甘油亚麻酸酯	C <sub>21</sub> H <sub>36</sub> O <sub>4</sub>	-	0.16	-	

续表1

序号	保留时间 (min)	化合物		化学式	相对百分含量 (%)		
		英文名	中文名		药对	蒲公英	夏枯草
39	11.59	2-(4-methylphenyl)propan-2-ol	三甲基苯甲醇	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	-	-	0.15
40	11.72	$\beta$ -cyclocitral	$\beta$ -环柠檬醛	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	0.29	-	-
41	11.82	glafenin	2,3-二羟基丙基2-((7-氯喹啉-4-基)氨基)苯甲酸	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.17	-	-
42	11.82	9-methylnonadecane	9-甲基十九烷	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	-	0.22	-
43	12.08	ethyl hexadecanoate	十六酸乙酯	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	0.92	0.62	0.90
44	12.08	ethyl nonanoate	壬酸乙酯	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	-	0.55	-
45	12.10	1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-ol acetate	乙酸龙脑酯	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	-	-	0.93
46	12.24	3-methyltridecane	3-甲基十三烷	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	0.97	1.05	0.48
47	12.34	1-(furan-2-yl)hexan-1-one	正戊基2-呋喃酮	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	0.92	2.37	-
48	12.64	tetradecane	十四烷	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	1.05	2.24	0.78
49	12.73	$\alpha$ -copaene	$\alpha$ -蒎烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	2.98	1.49	2.02
50	12.87	(-)- $\alpha$ -cedrene	(-)- $\alpha$ -雪松烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	6.21	2.85	5.81
51	13.13	(-)- $\beta$ -elemene	$\beta$ -榄香烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	2.94	0.75	2.87
52	13.24	methyl 4-heptylbenzoate	韦得醇	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	-	-	0.10
53	13.30	(Z)-3-phenylprop-2-enal	反式-肉桂醛	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O	-	9.80	-
54	13.41	3,8,8-trimethyl-6-methyleneoctahydro-1H-3a,7-methanoazulene	(+)-1,7-二表- $\beta$ -雪松烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	4.75	-	7.09
55	13.55	(+)- $\beta$ -cedrene	(+)- $\beta$ -雪松烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	5.28	0.34	7.60
56	13.55	(-)- $\beta$ -caryophyllene	$\beta$ -石竹烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	-	5.01	-
57	13.64	(-)-thujopsene	(-)-罗汉柏烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	1.15	-	1.42
58	13.83	(E)- $\beta$ -farnesene	(E)- $\beta$ -金合欢烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	-	-	0.25
59	13.86	pogostol	(1S,3aR,4R,7R,8aS)-7-异丙烯基-1,4-二甲基癸氢-4-萹并1	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	-	0.93	-
60	13.93	1-pentadecene	1-十五烯	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub>	1.01	1.62	-
61	14.05	$\alpha$ -humulene	$\alpha$ -律草烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	1.35	0.71	-
62	14.11	(+)-cyclosativene	(+)-环苜蓿烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	-	-	0.91
63	14.28	O-methyleugenol	甲基丁香酚	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	2.02	0.98	2.29
64	14.39	$\alpha$ -curcumene	Alpha-姜黄烯	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub>	1.50	0.29	0.78
65	14.45	(+)- $\beta$ -selinene	(+)- $\beta$ -芹子烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	1.74	0.61	0.93
66	14.51	(-)- $\beta$ -chamigrene	(-)- $\beta$ -花柏烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.74	-	0.76
67	14.52	$\alpha$ -selinene	$\alpha$ -芹子烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	-	0.67	-
68	14.60	geranyl acetone	香叶基丙酮	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O	0.44	0.6	-
69	14.74	$\beta$ -cadinene	beta-杜松烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.78	-	-
70	14.75	3-methylpentadecane	3-甲基十五烷	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	-	0.66	-
71	14.84	1-methyl-4-[(1R)-1,2,2-trimethylcyclopentyl]benzene	(+)-花侧柏烯	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub>	0.53	-	0.81
72	14.98	(+)-valencene	巴伦西亚橘烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.35	-	-
73	15.09	hexadecane	正十六烷	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	0.26	0.61	0.27

续表1

序号	保留时间 (min)	化合物		化学式	相对百分含量 (%)		
		英文名	中文名		药对	蒲公英	夏枯草
74	15.32	$\beta$ -ionone	$\beta$ -紫罗兰酮	$C_{13}H_{20}O$	0.47	1.28	-
75	15.39	3,4-dehydro- $\beta$ -ionone	(3E)-4-(2,6,6-三甲基-1,3-环己二烯-1-基)-3-丁烯-2-酮	$C_{13}H_{18}O$	0.11	0.25	-
76	15.46	2,6-dihydroxybenzoic acid	2,6-二羟基苯甲酸	$C_{16}H_{30}O_4Si_3$	0.12	-	-
77	15.47	13,14-dihydro-15(R)-Prostaglandin E1	13,14-二氢-15(R)-前列腺素e1	$C_{20}H_{36}O_5$	-	0.18	-
78	15.47	tetradecamethylhexasiloxan	十四甲基六硅氧烷	$C_{14}H_{42}O_5Si_6$	-	-	0.13
79	15.61	$\beta$ -ionone 5,6-epoxide	4-[2,2,6-三甲基-7-氧杂二环[4.1.0]庚-1-基]-3-丁烯-2-酮	$C_{13}H_{20}O_2$	-	0.67	-
80	15.63	isomethyleugenol	异丁香酚甲醚	$C_{11}H_{14}O_2$	0.70	-	-
81	15.63	cis-isomethyleugenol	顺式-甲基异丁香油酚	$C_{11}H_{14}O_2$	-	-	0.65
82	15.77	ethyl laurate	月桂酸乙酯	$C_{14}H_{28}O_2$	0.25	0.71	-
83	16.23	heptadecane	正十七烷	$C_{17}H_{36}$	-	0.27	-
84	16.25	5-allyl-1,2,3-trimethoxybenzene	榄香素	$C_{12}H_{16}O_3$	0.57	-	0.67
85	16.38	3-pent-2-enylcyclopentane-1,2,4-trione	3-(2-戊烯)-1,2,4-环戊三酮	$C_{10}H_{12}O_3$	0.30	0.5	-
86	16.39	(-)-caryophyllene oxide	石竹素	$C_{15}H_{24}O$	-	-	0.40
87	16.57	cedrol	(+)-雪松醇	$C_{15}H_{26}O$	0.24	-	0.47
88	16.69	ethenyl cyclohexanecarboxylate	环己甲酸乙烯酯	$C_9H_{14}O_2$	-	0.37	-
89	16.70	dicyclohexylmethanone	二环己基甲酮	$C_{11}H_{18}O_2$	0.11	-	-
90	17.14	hexadecamethyl-heptasiloxan	十六甲基七硅氧烷	$C_{16}H_{48}O_6Si_7$	-	0.13	-
91	17.35	dihydroactindiolide	二氢猕猴桃内酯	$C_{11}H_{16}O_2$	1.08	2.65	-
92	17.93	ethyl myristate	十四酸乙酯	$C_{16}H_{32}O_2$	0.22	0.25	0.24
93	18.64	2-ethylhexyl salicylate	水杨酸-2-乙基己基酯	$C_{15}H_{22}O_3$	-	0.12	-
94	18.73	phytone	植酮	$C_{18}H_{36}O$	0.41	1.19	0.10
95	19.29	methyl hexadecanoate	棕榈酸甲酯	$C_{17}H_{34}O_2$	-	0.18	-
96	20.23	hencicosane	正二十一烷	$C_{21}H_{44}$	0.20	0.77	-
97	20.59	hexadecanoic acid	棕榈酸	$C_{16}H_{32}O_2$	1.28	0.36	0.12
98	21.20	squalene	角鲨烯	$C_{30}H_{50}$	0.15	-	-
99	21.60	ethyl linoleate	亚油酸乙酯	$C_{20}H_{36}O_2$	0.47	0.28	0.51
100	21.75	ethyl linolenate	亚麻酸乙酯	$C_{20}H_{34}O_2$	0.42	0.22	0.51

注：“-”表示未检测到该成分

### 2.5.1 蒲公英、夏枯草及其药对的挥发性成分的定量分析

从蒲公英-夏枯草药对中鉴定出挥发性成分60个，从蒲公英中鉴定出挥发性成分63个，从夏枯草中鉴定出挥发性成分47个，分别占挥发性成分总量的99.59%，88.51%和81.35%。

其中，药对中挥发性成分含量最高的是L(-)-樟脑(14.32%)，其次为萜品油烯(9.74%)、(-)-4-萜品醇(8.06%)、(-)- $\alpha$ -雪松烯(6.21%)、(+)- $\beta$ -雪松烯(5.28%)等；蒲公英中挥发性成分含量最高的是反式-肉桂醛(9.80%)，其次为萜品油烯(6.31%)、(-)-4-萜品醇(6.03%)、

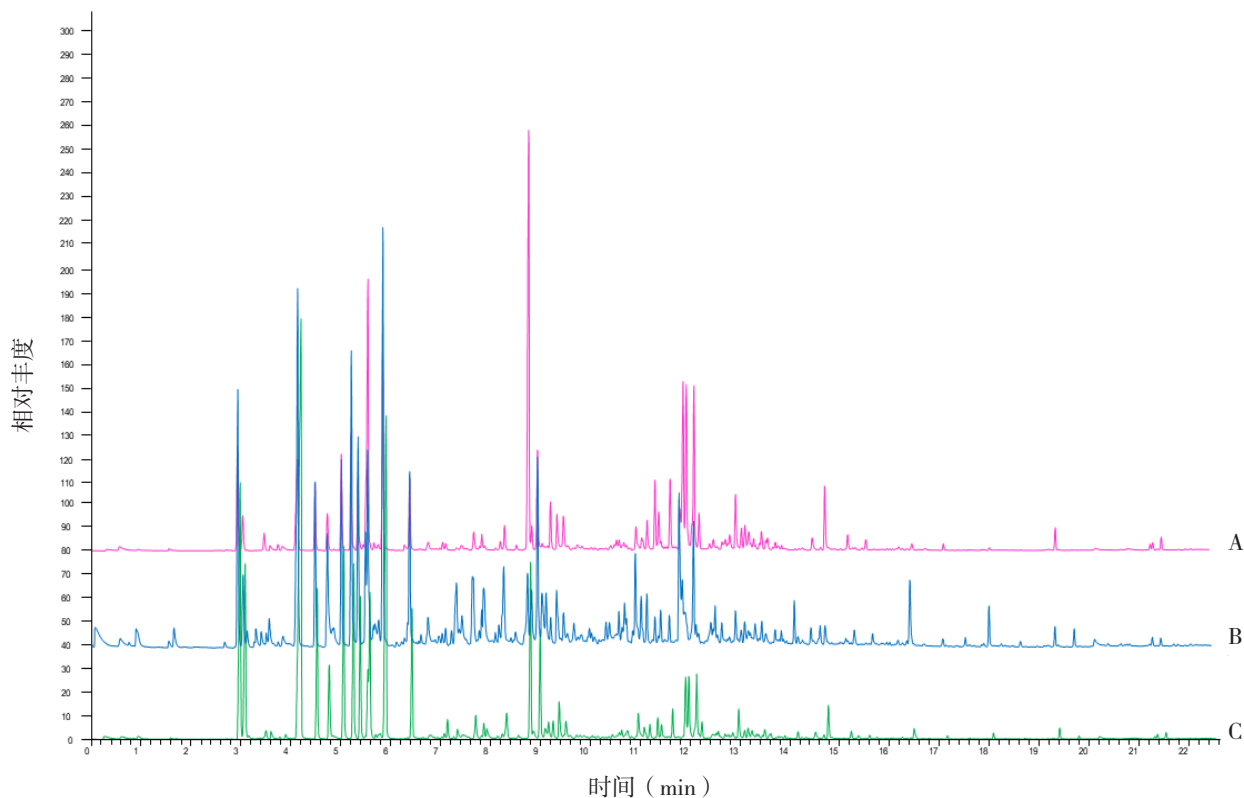


图1 蒲公英、夏枯草及其药对挥发性成分的总离子流图

Figure 1. Total ion flow diagram of volatile components of *Taraxacum mongolicum*, *Prunella vulgaris* L. and their medicinal pairs

注: A.夏枯草; B.蒲公英; C.药对

$\beta$ -石竹烯(5.01%)、苯甲醇(3.91%)等;夏枯草中挥发性成分含量最高的是 *D*(+)-樟脑(21.57%),其次为(+)- $\beta$ -雪松烯(7.60%)、(+)-1,7-二表- $\beta$ -雪松烯(7.09%)、(-)- $\alpha$ -雪松烯(5.81%)、(-)-4-萜品醇(4.35%)等。

### 2.5.2 蒲公英、夏枯草及药对挥发性成分种类及含量的差异

由表2可知,三者挥发性成分大致可分为11类,包括烃类、烯类、醇类、醛类、酮类、酯类、芳烃类、酸类、醚类、酚类及其他类化合物。蒲公英、夏枯草及其药对挥发性成分中烯类成分的相对含量均最高,其中蒲公英占20.65%,夏枯草占34.35%,药对占比为41.20%。

### 2.5.3 蒲公英、夏枯草及其药对挥发性成分中共有成分和特有成分分析

蒲公英、夏枯草及其药对的挥发性成分中有22种共有成分,为萜品油烯、(-)-4-萜品醇、 $\alpha$ -松油醇、(-)- $\alpha$ -蒎烯、(-)- $\alpha$ -雪松烯、 $\beta$ -榄香烯、棕榈酸等,三者共有成分的含量有所差异。将蒲

公英、夏枯草及药对的挥发性成分进行比较,药对中有12种特有成分,占总挥发性含量的5.08%,主要有油酸、 $\beta$ -松油醇、 $\beta$ -杜松烯、异丁香酚甲醚等。

### 2.5.4 夏枯草、蒲公英及其药对挥发性成分的PCA

使用SPSS 21.0软件对3组样品的100种挥发性成分相对含量进行PCA,结果见表3。两个主成分的初始特征值均>1,第1主成分的贡献率为66.563%,第2主成分的贡献率为32.021%,累积贡献率为98.584%,能够反映样品的整体信息,故取这两个主成分作为有效成分进行数据分析。各特征向量(挥发性成分相对含量)数据通过SPSS 21.0统计软件标准化以及公式计算后,得到各因子得分和因子综合得分,见表4。在主成分综合评价中,药对因子综合得分排名第1且与单味药材得分差异较大,说明药对与单味药的挥发性成分含量之间的差异较大。

表2 蒲公英、夏枯草及其药对挥发性成分种类和相对含量

Table 2. Types and relative contents of volatile components of *Taraxacum mongolicum*, *Prunella vulgaris* L. and their medicinal pairs

类别	药对		蒲公英		夏枯草	
	化合物数 (个)	相对含量 (%)	化合物数 (个)	相对含量 (%)	化合物数 (个)	相对含量 (%)
烯类	16	41.20	11	20.65	13	34.35
醇类	9	19.81	7	19.07	10	9.30
醛类	3	0.85	3	12.16	1	0.30
酮类	7	2.76	9	7.50	1	0.10
酯类	6	3.36	15	9.29	5	3.09
烃类	4	2.48	7	5.82	4	2.36
芳烃类	-	-	1	0.34	1	0.33
酸类	5	2.48	2	3.85	1	0.12
醚类	2	3.68	1	2.41	-	-
酚类	1	2.02	1	0.98	2	2.94
其他类	7	20.10	6	6.44	9	28.46

表3 主成分特征值和方差贡献率

Table 3. Principal component eigenvalues and variance contribution rates

成分	特征值	方差贡献率 (%)	
		方差	累积
1	23.574	66.563	66.563
2	7.693	32.021	98.584

表4 蒲公英、夏枯草及药对挥发性成分主成分因子得分和综合得分

Table 4. Factor scores and composite scores of principal components of volatile components of *Taraxacum mongolicum*, *Prunella vulgaris* L. and their medicinal pairs

种类	因子1	因子2	因子综合得分
药对	1.75060	-0.45965	1.01806
蒲公英	0.72827	0.66151	0.69658
夏枯草	-0.80008	-0.27178	-0.61958

### 3 讨论

本研究采用 HS-SPME 和 GC-MS 联用技术,对蒲公英、夏枯草药对配伍前后挥发性组分进行分析,鉴定出蒲公英挥发性成分 63 种,夏枯草挥发性成分 47 种,蒲公英、夏枯草药对挥发性成分 60 种,分别占挥发性成分总含量的 88.51%,

81.35% 和 99.59%。通过对比药对与单味药的挥发性成分含量,发现药对中有 13 种挥发性成分含量相比于单味药有所增加,包括(-)-4-萜品醇、 $\alpha$ -松油醇、 $\alpha$ -蒎烯、(-)- $\alpha$ -雪松烯、 $\beta$ -榄香烯等,并且从药对中鉴定出了 12 种特有成分。与单味药相比较,药对中含量增加的  $\alpha$ -蒎烯具有抗菌、抗肿瘤、抗氧化以及抗哮喘等多种药理作用<sup>[15-17]</sup>,(-)-4-萜品醇有镇咳平喘和抗过敏作用<sup>[18]</sup>, $\beta$ -榄香烯具有联合抗癌作用<sup>[19]</sup>。此外,药对的特有成分油酸具有抗菌作用<sup>[20]</sup>, $\beta$ -杜松烯具有祛痰作用,异丁香酚甲醚具有止泻、抗氧化等作用<sup>[21-22]</sup>。结合三者的共有成分推测,蒲公英、夏枯草配伍前后挥发性成分变化可能是因为混合药材粉末在高温萃取过程中发生以化学变化为主的一系列反应,导致醛类以及其他物质转变成烯类物质。PCA 结果显示,蒲公英、夏枯草及其药对挥发性成分含量之间差异较大,从挥发性成分变化角度,可以推测蒲公英和夏枯草配伍具有一定的协同增效作用。

本研究从挥发性成分角度,初步探讨了蒲公英、夏枯草药对配伍的合理性,为后续含该药对复方制剂的开发及临床应用提供了参考,并为其配伍规律及药效机制的深入研究奠定基础。

### 参考文献

1 杜军英,姜东伯,狄柯坪,等. 蒲公英抑菌抗炎作用

- 的研究进展[J]. 白求恩医学院学报, 2012, 10(2): 128-131. [Du JY, Jiang DB, Di KP, et al. Research progress on the antibacterial and anti-inflammatory effects of taraxacum officinale[J]. Journal of Bethune Medical Science, 2012, 10(2): 128-131.] DOI: 10.16485/j.issn.2095-7858.2012.02.013.
- 2 戎晋华, 赵文英, 黄巧燕, 等. 蒲公英抗氧化活性部位研究[J]. 中国林副特产, 2013, (2): 1-3. [Rong JH, Zhao WY, Huang QY, et al. Study the antioxidant active site of dandelion[J]. Forest By-Product and Speciality in China, 2013, (2): 1-3.] DOI: 10.13268/j.cnki.fbsic.2013.02.008.
  - 3 吴小丽. 蒲公英提取物抗肿瘤作用的初步研究[D]. 南京: 南京医科大学, 2005.
  - 4 李雪石, 张彦文. 蒲公英水提取物对链脲佐菌素致糖尿病大鼠的降血糖作用及其机制[J]. 中草药, 2013, 44(7): 863-868. [Li XS, Zhang YW. Hypoglycemic effects of aqueous extract from Taraxaci Herba on diabetic rats induced by *Streptozotocin* and its mechanism[J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2013, 44(7): 863-868.] DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2013.07.017.
  - 5 刘悦, 宋少江, 徐绥绪. 夏枯草的化学成分及生物活性研究进展[J]. 沈阳药科大学学报, 2003, 20(1): 55-59. [Liu Y, Song SJ, Xu SX. Advances in the study on the chemical constituents and biological activities of *Prunella vulgaris* L.[J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2003, 20(1): 55-59.] DOI: 10.3969/j.issn.1006-2858.2003.01.017.
  - 6 杨力, 杨志亮, 贾桂云. 夏枯草提取物的抑菌性能研究[J]. 海南师范大学学报(自然科学版), 2013, 26(1): 51-53. [Yang L, Yang ZL, Jia GY. Study on antimicrobial activity of extract of *Prunella vulgaris* L.[J]. Journal of Hainan Normal University (Natural Science), 2013, 26(1): 51-53.] DOI: 10.3969/j.issn.1674-4942.2013.01.014.
  - 7 封亮, 贾晓斌, 陈彦, 等. 夏枯草化学成分及抗肿瘤机制研究进展[J]. 中华中医药杂志, 2008, 23(5): 428-434. [Feng L, Jia XB, Chen Y, et al. Advances in chemical composition and anti-tumor mechanism of *Prunella vulgaris* L.[J]. China Journal of Traditional Chinese Medicine and Pharmacy, 2008, 23(5): 428-434.] DOI: 10.1016/S1005-9040(08)60019-7.
  - 8 柏玉冰, 李春, 周亚敏, 等. 夏枯草的化学成分及其三萜成分的抗肿瘤活性研究[J]. 中草药, 2015, 46(24): 3623-3629. [Bo YB, Li C, Zhou YM, et al. Chemical constituents of triterpenoids from *Prunella vulgaris* and their antitumor activities[J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2015, 46(24): 3623-3629.] DOI: CNKI:SUN:ZCYO.0.2015-24-007.
  - 9 闫庆梓, 张凯强, 李强, 等. 夏枯草配伍蒲公英抗乳腺癌最佳配伍比例筛选及体内抗肿瘤研究[J]. 中国药理学杂志, 2018, 53(10): 776-782. [Yan QZ, Zhang KQ, Li Q, et al. Screening of the appropriate proportion on anti-breast cancer activity of *Prunellae spica* combined with *Taraxaci herba* and its anti-tumor research in vivo[J]. Chinese Pharmaceutical Journal, 2018, 53(10): 776-782.] DOI: 10.11669/cpj.2018.10.004.
  - 10 胥庆华, 主编. 中药药对大全[M]. 北京: 中国中医药出版社, 1997: 152.
  - 11 王海波, 张芝玉, 苏中武. 国产3种夏枯草挥发油的成分[J]. 中国药理学杂志, 1994, 29(11): 652-653. [Wang HB, Zhang ZY, Su ZW. The constituents of the essential oil from three plants of *Prunella*[J]. Chinese Pharmaceutical Journal, 1994, 29(11): 652-653.] DOI: CNKI:SUN:ZGYX.0.1994-11-004.
  - 12 杨超. 夏枯草挥发油抗子宫肌瘤活性及其作用机制研究[D]. 湖南衡阳: 南华大学, 2018.
  - 13 杨超, 闫庆梓, 唐洁, 等. 蒲公英挥发油成分分析及其抗炎抗肿瘤活性研究[J]. 中华中医药杂志, 2018, 33(7): 3106-3111. [Yang C, Yan QZ, Tang J, et al. Study on chemical composition of volatile oil from *Taraxaci Herba* and its antiinflammatory and anti-tumor activities[J]. China Journal of Traditional Chinese Medicine and Pharmacy, 2018, 33(7): 3106-3111.] DOI: CNKI:SUN:BXYY.0.2018-07-109.
  - 14 陈东, 念小魁, 李军, 等. 蒲公英挥发油的化学成分分析[J]. 天然产物研究与开发, 2009, (5): 78-81. [Chen D, Nian XK, Li J, et al. Analysis of chemical composition of volatile oil of *Dandelion*[J]. Natural Product Research and Development, 2009, (5): 78-81.] [https://www.nstl.gov.cn/paper\\_detail.html?id=513663ef5da4f56743567d11ae37eff6](https://www.nstl.gov.cn/paper_detail.html?id=513663ef5da4f56743567d11ae37eff6).
  - 15 林杰, 卢金清, 江汉美, 等. 栽培蕲艾挥发油 GC-MS 指纹图谱研究[J]. 中药材, 2016, 39(8): 1793-1796. [Lin J, Lu JQ, Jiang HM, et al. GC-MS fingerprinting study of volatile oil of cultivated *Herba Mugwort*[J]. Journal of Chinese Medicinal Materials, 2016, 39(8): 1793-1796.] DOI: 10.13863/j.issn1001-4454.2016.08.026.



- 16 侯小涛, 郝二伟, 秦健峰, 等. 肉桂的化学成分、药理作用及质量标志物(Q-marker)的预测分析[J]. 中草药, 2018, 49(1): 20-34. [Hou XT, Hao EW, Qin JF, et al. Chemical components and pharmacological action for Cinnamomum cassia and predictive analysis on Q-marker[J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2018, 49(1): 20-34.] DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2018.01.003.
- 17 吕慧. 4种花卉的次生代谢物质及抑菌作用的研究[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2010.
- 18 蔡进章, 林崇良, 周子晔, 等. 山柃根、茎、叶挥发油化学成分的研究[J]. 中华中医药学刊, 2011, 29(8): 1893-1895. [Cai JZ, Lin CL, Zhou ZH, et al. The chemical constituents study of the volatile oils from Lindera reflexa Hemsl's roots stems and leaves[J]. Chinese Archives of Traditional Chinese Medicine, 2011, 29(8): 1893-1895.] DOI: 10.13193/j.archtem.2011.08.191.caijzh.065.
- 19 范彦博, 汪睿. 榄香烯注射液联合化疗与靶向药物对晚期非小细胞肺癌患者生活质量、免疫功能的影响[J]. 世界中西医结合杂志, 2021, 16(1): 119-122, 127. [Fang YB, Wang R. Effects of elemene injection combined with chemotherapy and targeted drugs on the quality of life and immune function in patients with advanced non-small cell lung cancer[J]. World Journal of Integrated Traditional and Western Medicine, 2021, 16(1): 119-122, 127.] DOI: 10.13935/j.cnki.sjzx.210126.
- 20 Hinton A Jr, Ingram KD. Use of oleic acid to reduce the population of the bacterial flora of poultry skin[J]. J Food Prot, 2000, 63(9): 1282-1286. DOI: 10.4315/0362-028x-63.9.1282.
- 21 贾天柱, 沙明, 曹爱民, 等. 肉豆蔻不同炮制品挥发油中丁香酚类成分测定[J]. 中国中药杂志, 1997, (8): 27-28, 64. [Jia TZ, Shao M, Cao AM, et al. Determination of eugenol, methyleugenol and methylisoeugenol in volatile oil of differently processed nutmeg[J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 1997, (8): 27-28, 64. DOI: CNKI:SUN:ZGZY.0.1997-08-009.
- 22 云亮. 异丁香酚甲醚绿色合成工艺研究[D]. 南京: 南京林业大学, 2011.

收稿日期: 2022 年 09 月 30 日 修回日期: 2023 年 03 月 10 日  
本文编辑: 周璐敏 钟巧妮