

喉咽灵口服液、野菊花和威灵仙挥发油化学成分比较*

黄际薇, 张永明, 黄亚非

(中山大学附属第三医院, 广东 广州 510630)

摘要: 比较分析喉咽灵口服液与方中野菊花和威灵仙的挥发性成分。取喉咽灵口服液制备过程中产生的挥发油, 采用水蒸气蒸馏法分别提取野菊花和威灵仙挥发油, 用 GC-MS 对其分析鉴定和比较, 用峰面积归一化法计算各成分的相对含量。从喉咽灵口服液全方共鉴定出 24 个成分, 野菊花挥发油鉴定出 34 个成分, 威灵仙挥发油鉴定出 27 个成分, 其中喉咽灵口服液全方鉴定出的成分占其挥发油样品总含量的 98.14%; 野菊花为 81.95%; 威灵仙为 93.64%。喉咽灵口服液、野菊花和威灵仙的挥发油成分及含量有着很大的差别。

关键词: 喉咽灵口服液; 野菊花; 威灵仙; 挥发油; GC-MS

中图分类号: O656 文献标志码: A 文章编号: 0529-6579(2012)04-0068-05

Analysis of Chemical Components of Volatile Oil from Houyanling Koufuye, *Chrysanthemi indicis flos* and *Clematidis radix et rhizoma*

HUANG Jiwei, ZHANG Yongming, HUANG Yafei

(The Third Affiliated Hospital, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510630, China)

Abstract: In order to compare the volatile constituents between Houyanling koufuye and its single herb *Chrysanthemi indicis flos* and *Clematidis radix et rhizome*, the volatile oils of Houyanling koufuye were taken from preparation process, and *Chrysanthemi indicis flos* and *Clematidis radix et rhizome* were extracted by water steam distillation. Their structures were analyzed by GC-MS analysis. The relative contents of the components were calculated with peak areas normalization method. The result indicated that there were 24, 34 and 27 volatile constituents in essential oil of recipe Houyanling koufuye, *Chrysanthemi indicis flos*, *Clematidis radix et rhizome*, respectively. Their contents in volatile oils were determined to be 98.14%, 81.95% and 93.64%, respectively. The contents of volatile oils were different between Houyanling koufuye, *Chrysanthemi indicis flos* and *clematidis radix et rhizome*.

Key words: Houyanling koufuye; *Chrysanthemi indicis flos*; *Clematidis radix et rhizome*; volatile oil; GC-MS

喉咽灵口服液是我院自制生产的医院制剂, 由野菊花、威灵仙、地胆头等组成, 具有清热解毒, 软坚散结, 益气养阴等作用, 用于治疗气管炎和急、慢性咽喉炎^[1]。喉咽灵口服液的制备工艺: 将上述药材放入多功能提取罐中, 加水浸过药材, 煎煮二次, 每次 1.5 h, 合并煎煮液, 滤过, 减压浓缩, 加入白糖、苯甲酸钠, 煮沸 30 min, 冷却至

室温后, 加入回收的挥发油, 用纯化水加至总量, 充分搅匀, 即得。

喉咽灵口服液组方药材野菊花挥发油有抗菌、抗病毒、抗炎、免疫抑制等作用, 对金黄色葡萄球菌、肺炎双球菌等均有较强的抑制作用, 对大肠杆菌、白喉杆菌、结核杆菌及白色念珠菌、白色葡萄球菌有一定的抑制作用, 对枯草杆菌、变形杆菌、

* 收稿日期: 2012-01-18

基金项目: 广东省中医药管理局研究基金资助项目 (100112)

作者简介: 黄际薇 (1969 年生), 女, 副主任药师; E-mail: ykhjw@163.com

伤寒杆菌、酵母菌也有显著的抑制作用^[2-7]。威灵仙、野菊花挥发油成分的气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)分析已有文献报道^[8-15]，而对于喉咽灵口服液挥发油的GC-MS分析则少有报道。为探讨组方药材挥发性成分在复方中的关联性，寻找喉咽灵口服液治疗气管炎和咽喉炎的物质基础，本研究采用GC-MS联用法对喉咽灵口服液以及方中野菊花、威灵仙的挥发油进行比较分析，为进一步研究喉咽灵口服液的物质基础与配伍机理奠定基础。

1 仪器与试药

Agilent 6890 N - 5975 I 气质联用仪 (Agilent 公司); TC - 15 套式恒温器 (浙江新华医疗器械厂); 电子天平 (瑞士 Precisa); 挥发油提取器 (上海玻璃仪器厂)。

威灵仙、地胆头、野菊花购自广州市药材公司，由广州中医药大学唐红梅教授鉴定。

2 方法与结果

2.1 色谱条件

色谱柱为 HP-5H5 毛细管色谱柱 (30.0 m × 0.25 mm × 0.25 μm); 程序升温: 柱初始温度 60 °C, 保持 3 min, 以 5 °C · min⁻¹ 的速度升温至 250 °C, 保持 5 min; 进样口温度: 250 °C; 载气为高纯氮气, 流量: 1.0 mL · min⁻¹; 进样量: 1 μL。

2.2 质谱条件

离子源温度: 230 °C, 四极杆温度: 150 °C, 色谱-质谱接口温度: 280 °C; 电离方式: EI; 电子能量: 70 eV; 扫描范围 (m/z) 35 ~ 450。

2.3 药材挥发油提取及处理

按中华人民共和国药典 2010 年版附录 63 挥发油测定法提取^[16]。分别称取野菊花 200 g、威灵仙 400 g, 用中药粉碎机粉碎后, 置 1 L 圆底烧瓶中, 加一定量的水浸泡一段时间, 用水蒸气蒸馏法提取, 收集蒸馏液, 水层用氯化钠饱和, 用三氯甲烷萃取, 萃取液经无水硫酸钠干燥后, 蒸去三氯甲烷, 即得。

2.4 喉咽灵口服液挥发油

直接取喉咽灵口服液制备过程中产生的挥发油。

2.5 结果

2.5.1 野菊花、威灵仙药材的 GC-MS 分析 按上述实验方法和条件对喉咽灵口服液中富含挥发油的两味药材进行分析, 总离子流 (TIC) 图见图 1。经 GC-MS 检测, 所测成分的质谱图经计算机质谱数据库检索, 按各色谱峰的质谱裂片图与文献核对, 对基峰、质荷比和相对丰度等进行比较, 并结合有关图谱解析, 分别对各色谱峰加以确认, 从而鉴定出其中的化学成分, 采用面积归一化法测得各组分的相对百分含量, 分析鉴定结果见表 1。

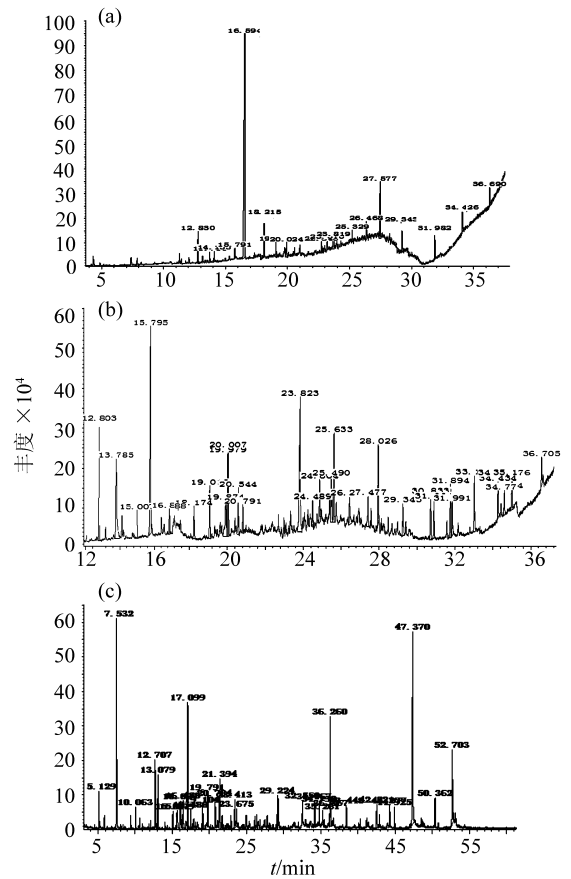


图 1 喉咽灵口服液挥发油 (a)、野菊花挥发油 (b) 和威灵仙挥发油 (c) 总离子流图

Fig. 1 Total ion chromatogram of volatile oil of Houyanling koufuye (a), *Chrysanthemi indicis flos* (b) and *Clematidis radix et rhizoma* (c)

表 1 喉咽灵口服液、野菊花和威灵仙挥发油 GC-MS 特征图谱分析

Table 1 Analysis of GC-MS specific chromatogram of volatile oil from Houyanling koufuye, *Chrysanthemi indicis flos* and *Clematidis radix et rhizoma*

序号	化学成分	分子式	相对分子质量	w/%		
				喉咽灵	野菊花	威灵仙
1	樟脑 (camphor)	C ₁₀ H ₁₆ O	152	2.2	4.22	1.09
2	茴香脑 (anethole)	C ₁₀ H ₁₂ O	148	30.16	-	-
3	α-松油醇 (α-terpineol)	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.73	-	7.41
4	L-乙酸龙脑酯 (L-borneol acetate)	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	196	0.64	7.45	-
5	反式石竹烯 (L-Caryophyllene)	C ₁₅ H ₂₄	204	2.39	1.1	-
6	Phenylcarbamic acid, 9-bromononyl ester	C ₁₆ H ₂₄ BrNO ₂	342	1.17	-	-
7	3-Phenyl-5-phenoxyethyl-2-oxazolidone	C ₁₆ H ₁₅ NO ₃	269	1.38	-	-
8	2, 3, 4-Trimethoxymandelic acid, di-TMS	C ₁₇ H ₃₀ O ₆ Si ₂	386	17.93	0.46	-
9	3, 4, 5-Trimethoxymandelic acid, di-TMS	C ₁₇ H ₃₀ O ₆ Si ₂	386	0.72	0.34	-
10	Propanamide, N- (4-methoxyphenyl) -2, 2, 3, 3, 3-pentafluoro-	C ₁₀ H ₈ F ₅ NO ₂	269	1.51	-	-
11	2, 2, 4, 5-Tetraphenyl-2H-imidazole	C ₂₇ H ₂₀ N ₂	372	0.72	-	-
12	4-Methyl-1, 3-benzothiazol-2-amine	C ₈ H ₈ N ₂ S	164	5.16	-	-
13	1H-Indene-1, 3 (2H) -dione, 2- [(2-methoxyphenyl) amino] -2-phenyl-	C ₂₂ H ₁₇ NO ₃	343	1.82	-	-
14	1, 13-Dihydrogenetetradecamethylheptasiloxane	C ₁₄ H ₄₄ O ₆ Si ₇	505	1.79	-	-
15	4, 4', 4''-borylidynetris-Morpholine	C ₁₂ H ₂₄ BN ₃ O ₃	269	8.71	1.8	-
16	5 - [4, 5-dihydro-5- (4-methoxyphenyl) -1-phenyl-1H-pyrazol-3-yl] -2-methyl-Pyridine	C ₂₂ H ₂₁ N ₃ O	343	0.20	-	-
17	四异丙基钛酸酯 (isopropyl titanate (IV))	C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti	284	1.05	1.02	-
18	6-Anilinophenanthridine	C ₁₉ H ₁₄ N ₂	270	0.28	-	-
19	Apoheamanthamine	C ₁₆ H ₁₅ NO ₃	269	4.19	1.54	-
20	2, 4, 5 - Trimethoxymandelic acid, di-TMS	C ₁₇ H ₃₀ O ₆ Si ₂	386	8.71	3.78	-
21	5- (p-Methoxyphenyl) -3- (6-methyl-3-pyridyl) -1-phenyl-2-pyrazoline	C ₂₂ H ₂₁ N ₃ O	343	2.12	-	-
22	Myristic acid, 2, 3-bis (trimethylsiloxy) propyl ester	C ₂₃ H ₅₀ O ₄ Si ₂	446	0.72	-	-
23	2, 3, 5-Trimethoxymandelic acid, di-TMS	C ₁₇ H ₃₀ O ₆ Si ₂	386	2.28	20.5	-
24	2H, 8H-Benzo [1, 2-b: 5, 4-b'] dipyrans-10-propanoic acid, 5-methoxy-2, 2, 8, 8-tetramethyl-, methyl ester	C ₂₁ H ₂₆ O ₅	358	1.56	-	-
25	2-茨醇 (borneol)	C ₁₀ H ₁₈ O	154	-	4.27	0.49
26	1, 2, 3, 4-四甲基苯 (benzene, 1, 2, 3, 4-tetramethyl)	C ₁₀ H ₁₄	134	-	0.79	-
27	(6Z) -7, 11-二甲基-3-亚甲基-1, 6, 10-十二碳三烯 (1, 6, 10-dodecatriene, 7, 11-dimethyl-3-methylene-, (6Z) -)	C ₁₅ H ₂₄	204	-	1.71	-
28	(+) -香橙烯 (1H-cycloprop [e] azulene, decahydro-1, 1, 7-trimethyl-4-methylene-, [1aR- (1aa, 4aa, 7a, 7ab, 7ba)] -)	C ₁₅ H ₂₄	204	-	2.14	-
29	Bicyclo [3.1.1] hept-2-ene, 2, 6-dimethyl-6- (4-methyl-3-pentenyl) -	C ₁₅ H ₂₄	204	-	2.76	-
30	1- (1, 5-二甲基-4-己烯基) -4-甲基-苯 (benzene, 1- (1, 5-dimethyl-4-hexen-1-yl) -4-methyl-)	C ₁₅ H ₂₂	202	-	2.45	-
31	d-萜澄茄烯 (d-cadinene)	C ₁₅ H ₂₄	204	-	1.59	-
32	Cyclohexene, 3- (1, 5-dimethyl-4-hexenyl) -6-methylene-, [S- (R*, S*)] -	C ₁₅ H ₂₄	204	-	0.87	-
33	2- (2-Hydroxypropionyl) phenylglyoxylic acid	C ₁₁ H ₁₀ O ₅	222	-	0.75	-
34	Bicyclo [4.4.0] dec-1-ene, 2-isopropyl-5-methyl-9-methylene-	C ₁₅ H ₂₄	204	-	1.42	-
35	1H-3a, 7-Methanoazulene, 2, 3, 6, 7, 8, 8a-hexahydro-1, 4, 9, 9-tetramethyl-, (1.alpha., 3a.alpha., 7.alpha., 8a.beta.) -	C ₁₅ H ₂₄	204	-	2.99	-
36	morphinan-6-ol, 4, 5-epoxy-3-methoxy-17-methyl-, 6-acetate, (5α, 6α) -	C ₂₀ H ₂₅ NO ₄	343	-	1.19	-

续表 1

序号	化学成分	分子式	相对分子质量	w/%		
				喉咽灵	野菊花	威灵仙
37	1, 3, 4-Oxadiazol-2 (3H) -one, 5- (2, 6-difluorophenyl) -3- [4- (trifluoromethyl) pyridin-2-yl] -	C ₁₄ H ₆ F ₅ N ₃ O ₂	343	-	1.24	-
38	异戊酸对甲酚酯 (p-cresyl isovalerate)	C ₁₂ H ₁₆ O ₂	192	-	1.49	-
39	2-异丁基-3-甲基吡嗪 (2-isobutyl-3-methylpyrazine)	C ₉ H ₁₄ N ₂	150	-	1.16	-
40	Urea, 1- (butoxycarbonyl) -3- (5-methylpyrid-2-yl) -	C ₁₂ H ₁₇ N ₃ O ₃	251	-	1.82	-
41	Heptasiloxane, 1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7, 9, 9, 11, 11, 13, 13-tetradecamethyl -	C ₁₄ H ₄₄ O ₆ Si ₇	505	-	1.14	-
42	薄荷醇呋喃 (benzofuran, 4, 5, 6, 7-tetrahydro-3, 6-dimethyl -)	C ₁₀ H ₁₄ O	150	-	1.83	-
43	4-thiazolemethanol, 2- (4-chlorophenyl) -	C ₁₀ H ₈ ClNOS	225	-	1.19	-
44	1-碘代十八烷 (1-iodo-octadecane)	C ₁₈ H ₃₇ I	380	-	1.15	-
45	Voachalotine oxindole, 19, 20-dihydro -	C ₂₂ H ₂₈ N ₂ O ₄	384	-	0.94	-
46	(3-Cyano-4-thiophen-2-yl -5, 6, 7, 8 - tetrahydro-quinolin-2-ylsulfanyl) -acetic acid methyl ester	C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O ₂ S ₂	344	-	1.04	-
47	Quinoline, 4- [(2, 4-dinitrophenyl) thio] -, 1-oxide	C ₁₅ H ₉ N ₃ O ₅ S	343	-	1.28	-
48	糠醛 (furfural)	C ₅ H ₄ O ₂	96	-	-	2.07
49	2-cyclopentene-1, 4-dione	C ₅ H ₄ O ₂	96	-	-	12.77
50	1, 3-环庚二烯 (1, 3-Cycloheptadiene)	C ₇ H ₁₀	94	-	-	1.13
51	壬醛 (1-Nonanal)	C ₉ H ₁₈ O	142	-	-	3.53
52	十二烷 (Dodecane)	C ₁₂ H ₂₆	170	-	-	3.08
53	反式-2-壬烯醛 (E)-2-Nonenal)	C ₉ H ₁₆ O	140	-	-	1.63
54	2-茨醇 (L (-)-Borneol)	C ₁₀ H ₁₈ O	154	-	2.53	2.25
55	6, 6-二甲基二环 [3.1.1] 庚-2-烯-2-甲醛 (6, 6-dimethyl-bicyclo (3.1.1) hept-2-ene-2-carboxaldehyd)	C ₁₀ H ₁₄ O	150	-	-	1.11
56	胡薄荷酮 (pulegone)	C ₁₀ H ₁₆ O	152	-	-	1.58
57	草蒿脑 (estragole)	C ₁₀ H ₁₂ O	148	-	-	1.91
58	十四烷 (tetradecane)	C ₁₄ H ₃₀	198	-	-	3.63
59	壬酸 (nonanoic acid)	C ₉ H ₁₈ O ₂	158	-	-	1.35
60	十六烷 (hexadecane)	C ₁₆ H ₃₄	226	-	-	1.79
61	3-苯基丙烯酸 (3-phenylpropenoic acid)	C ₉ H ₈ O ₂	148	-	-	1.27
62	百秋李醇 (patchouli alcohol)	C ₁₅ H ₂₆ O	222	-	-	1.42
63	1, 4-Dimethyl-8-isopropylidetricyclo [5.3.0.0 (4, 10)] decane	C ₁₅ H ₂₄	204	-	-	1.18
64	2, 2'-Isopropylidenebis (5-methylfuran)	C ₁₃ H ₁₆ O ₂	204	-	-	7.64
65	8-Methylheptadecane	C ₁₈ H ₃₈	254	-	-	1.11
66	2 (1H) Naphthalenone, 3, 5, 6, 7, 8, 8a-hexahydro -4, 8a-dimethyl-6- (L-methylethenyl) -	C ₁₅ H ₂₂ O	218	-	-	1.52
67	Trichloroacetic acid, hexadecyl ester	C ₁₈ H ₃₃ Cl ₃ O ₂	387	-	-	2.21
68	棕榈酸乙酯 (ethyl hexadecanoate)	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284	-	-	1.37
69	十六烷酸 (n-Hexadecanoic acid)	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	-	-	20.65
70	亚油酸乙酯 (9, 12-Octadecadienoic acid ethyl ester)	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	308	-	-	2.24
71	亚油酸 ((Z, Z) -9, 12-Octadecadienoic acid)	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280	-	-	6.21

3 讨论

本研究测定了喉咽灵口服液与方中野菊花和威灵仙挥发油的化学成分, 共鉴定出 71 种成分, 有 1 个共有成分樟脑, 喉咽灵口服液 24 个成分, 占其挥发油总量的 98.14%; 野菊花 34 个成分, 占

其挥发油总量的 81.95%; 威灵仙 27 个成分, 占其挥发油总量的 93.64%; 喉咽灵口服液与野菊花有 10 个相同成分, 喉咽灵口服液与威灵仙有 2 个相同成分, 各成分含量相差很大。表明喉咽灵口服液的挥发油主要来自野菊花, 喉咽灵口服液与方中野菊花和威灵仙挥发油的化学成分及含量不是两个

单味药挥发油主要成分之加和,而是存在着很大的差别,这些差别的产生可能是由于中药方剂在配伍合煮时发生了复杂的化学反应与物理变化^[17-18],加之中药化学成分本身的复杂性,各种化学成分之间既可能因为助溶、增溶、吸附、沉淀等而改变某种成分的溶出率,亦可能在溶液中发生固有物质间的络合、水解、聚合、解离、氧化或还原反应,从而生成原来没有的某些新物质^[19]。

通过对喉咽灵口服液挥发性成分的研究,为进一步研究喉咽灵口服液的物质基础与配伍机理奠定了基础。喉咽灵口服液全方药材在前煮过程中所发生的复杂的物理变化与化学反应有待进一步深入研究;喉咽灵口服液挥发油中新成分的出现及单一组方个别成分大量的增加或减少所带来的药理作用也有待进一步深入研究。

参考文献:

- [1] 吴小林,戴敏,严伟承,等. 喉咽灵口服液治疗咽炎疗效观察[J]. 中国实验方剂学杂志,2008,14(9):73-74.
- [2] 梅全喜. 现代中药药理与临床应用手册[M]. 北京:中国中医药出版社,2008:179.
- [3] 郑虎占,董泽宏,余靖. 中药现代研究与应用(第五卷)[M]. 北京:学苑出版社,1998:4039.
- [4] 李英霞,王小梅,彭广芳. 不同产地菊花挥发油的抑菌作用[J]. 陕西中医学院学报,1997,20(3):44.
- [5] 胡浩斌,郑旭东. 子午岭野菊花挥发油的化学成分及抑菌活性[J]. 新疆大学学报:自然科学版,2005,22(3):295-298.
- [6] ZHU Shunying, YANG Yong, YU Huaidong, et al. Chemical composition and antimicrobial activity of the essential oils of *Chrysanthemum indicum*[J]. J Ethnopharmacol, 2005,96(1/2):151-158.
- [7] ARIDOGAN B C, BAYDAR H, KAYA S, et al. Antimicrobial activity and chemical composition of some essential oils[J]. Arch Pharm Res, 2002,25(6):860-864.
- [8] 江滨,廖心荣,贾向云,等. 威灵仙和显脉旋复花挥发油成分的研究和比较[J]. 中国中药杂志,1990,15(8):40-42.
- [9] 郝瑞云,张海丰,张桂燕,等. 不同种药材威灵仙挥发性成分研究[J]. 中草药,1999,30(11):811-812.
- [10] 赵晨曦,曾映旭,李彬,等. 铁线莲属植物挥发成分的 GC-MS 研究[J]. 分析测试学报,2007,26(8):172-175.
- [11] 何明,张静华,胡昌奇,等. 威灵仙中挥发性成分的 GC-MS 分析[J]. 中国现代中药,2009,11(6):12-13.
- [12] 陈月华,陈利军,史洪中,等. 河南信阳野菊花挥发油化学成分 GC-MS 分析[J]. 现代中药研究与实践,2008,22(6):30-32.
- [13] 林凯. 福建野菊花挥发油成分分析[J]. 江西农业学报,2009,21(4):87-89.
- [14] 袁焱,陈超,鞠海. 不同产地野菊花挥发油化学成分比较研究[J]. 中国实验方剂学杂志,2009,15(11):31-33.
- [15] 李晓波. 四川野菊花挥发油化学成分 GC-MS 联用分析[J]. 海峡药学,2010,22(8):50-52.
- [16] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部.[S]. 北京:中国医药科技出版社,2010:附录 63.
- [17] 李晓如,梁逸曾,杨辉,等. 中药药对的化学成分研究—川芎赤芍挥发油的 GC/MS 分析[J]. 高等学校化学学报,2006,27(3):443-448.
- [18] 李晓如,梁逸曾,郭方遒,等. 气相色谱/质谱—化学计量学法分析测定药对桃仁—红花挥发油[J]. 分析化学,2007,35(4):532-536.
- [19] 唐志书,郭立玮. 试论建立中药复方提取分离评价体系的科学原则[J]. 中草药,2010,41(6):841-845.