

野生与栽培艾叶化学成分研究

张瑞英¹, 马蕊^{1*}, 兰金旭¹, 朱晔¹, 王海波^{2,3}, 李海燕^{2,3}, 陈随清^{1,3*}

[1. 河南中医药大学药学院, 河南 郑州 450046; 2. 河南省药品医疗器械检验院(河南省疫苗批签中心), 河南 郑州 450046; 3. 国家药品监督管理局中药材及饮片质量控制重点实验室, 河南 郑州 450046]

摘要: **目的** 研究野生与栽培艾叶的挥发性和非挥发性成分。**方法** 采集来自南阳和蕲春的野生与栽培艾叶, 利用GC-MS法和HPLC法对挥发性和非挥发性成分进行定性、定量检测; 结合正交偏最小二乘判别分析法对野生与栽培艾叶进行辨识研究。**结果** 从中共鉴定出86种挥发性成分, 南阳艾叶与蕲春艾叶共有成分有81种, 差异成分($P < 0.05$ 且VIP > 1)有十氢二甲基甲乙炔基萘酚、顺式侧柏酮和龙脑; 非挥发性成分指纹图谱标定出13个共有峰, 其中9个与对照品有相同的保留时间, 筛选出1个差异化合物异泽兰黄素。**结论** 本研究明确了野生与栽培艾叶挥发性和非挥发性成分在种类和含量上有差异, 可为艾叶规范化种植、优良品种选育提供参考。

关键词: 艾叶; 野生; 栽培; 化学成分

中图分类号: R284.1

文献标志码: B

文章编号: 1001-1528(2025)06-2064-08

doi: 10.3969/j.issn.1001-1528.2025.06.046

艾叶为菊科植物艾 *Artemisia argyi* Levl. et Vant. 的干燥叶, 味辛、苦, 性温, 有小毒, 归肝、脾、肾经, 具有温经止血、散寒止痛、外用祛湿止痒功效^[1]。艾叶化学成分复杂, 含有挥发油类、黄酮类、酚酸类等化合物^[2-3], 其中挥发油为有效成分, 主要包括单萜、倍半萜、醚类、醇类等^[4], 含量较高且共有的化学成分有桉油精、龙脑、侧柏酮、石竹烯等^[5-6]。已有研究证明, 艾叶具有抗菌、抗病毒、抗氧化等作用^[7], 其挥发油具有抗炎、抗肿瘤、抗菌、抗氧化等作用^[8], 黄酮类化合物具有较强的抗炎、抗菌和抗氧化活性^[9]。

我国中药材栽培历史悠久, 近年来由于艾叶在药品、食品、日用品等产业中应用广泛, 如艾叶乳膏、艾叶热灸贴膏等^[10-11], 市场需求量增大, 野生资源储量有限, 栽培规模不断扩大, 但多数文献报道野生品质量普遍比栽培品好^[12]。由于市售艾叶多为栽培品, 目前栽培艾叶相关研究颇多, 而野生艾叶研究较少, 对两者的质量评价尚未有相关报道。本研究对产自南阳、蕲春的野生与栽培艾叶进行质量比较, 分析挥发性与非挥发性成分差异, 以期为艾叶的规范化种植、优良品种选育、品质提升提供参考。

1 材料

1.1 样品 栽培艾叶与野生艾叶采自湖北蕲春和河南唐河、桐柏, 经河南中医药大学药学院陈随清教授鉴定为菊科植物艾 *Artemisia argyi* Levl. et Vant. 的叶, 信息见表1。

表1 样品信息表

名称	编号	采收时间	采收地点
栽培艾叶	QZ1	2022年6月	湖北蕲春
	QZ2	2022年6月	湖北蕲春
	QZ3	2022年6月	湖北蕲春
野生艾叶	QY1	2022年6月	湖北蕲春
	QY2	2022年6月	湖北蕲春
	QY3	2022年6月	湖北蕲春
栽培艾叶	NZ1	2022年6月	河南唐河
	NZ2	2022年5月	河南唐河
	NZ3	2022年5月	河南唐河
野生艾叶	NY1	2022年7月	河南桐柏
	NY2	2022年7月	河南桐柏
	NY3	2022年7月	河南桐柏

1.2 仪器 粉碎机(天津市泰斯特仪器有限公司); TSQ8000三重四级杆气质联用仪(美国赛默飞世尔科技公司); LT3002E电子分析天平(常熟市天量仪器有限公司); 数显恒温水浴锅[国华(常州)仪器制造有限公司]; BSA124S-CW电子分析天平(德国赛多利斯公司); KQ-500DV数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司); LC-20A高效液相色谱仪(日本岛津公司)。

1.3 试剂 桉油精(纯度 $\geq 99\%$)、 α -蒎烯(纯度 $\geq 95\%$)、 β -蒎烯(纯度 $\geq 98\%$)、 α -侧柏酮(纯度 $\geq 96\%$)、龙脑(纯度 $\geq 98\%$)、樟脑(纯度 $\geq 99\%$)、柚皮苷(纯度

收稿日期: 2025-01-07

基金项目: 国家自然科学基金项目(82204551); 中央本级重大增减支项目(2060302); 河南省重大科技专项(221100310400); 河南省科技厅科技攻关项目(222102310110)

作者简介: 张瑞英(1997—), 女, 硕士生, 从事中药资源与质量评价研究。Tel: 17836960368, E-mail: 17836960368@163.com

*通信作者: 马蕊(1992—), 女, 博士, 讲师, 从事中药资源与质量评价研究。Tel: 18237146168, E-mail: 18237146168@163.com
陈随清(1965—), 男, 博士, 教授, 从事中药资源与质量评价研究。Tel: 13015543061, E-mail: suiqingchen0371@163.com

≥95%)、芹菜素(纯度≥98%)、槲皮素(纯度≥97%)、绿原酸(纯度≥98%)、异泽兰黄素(纯度≥98%)、木犀草素(纯度≥98%)对照品(批号 E809037、C921949、P816047、T912499、B917037、L805471、N814677、A800500、Q817162、C805057、E860587、L812409, 上海麦克林生化科技股份有限公司);水芹烯(纯度≥95%)、β-石竹烯(纯度≥98%)对照品(批号 77429、22075, 美国 Sigma 公司);山柰酚、咖啡酸、新绿原酸(批号 B21126、B20660、B21396, 纯度≥98%, 上海源叶生物科技有限公司)。正己烷、乙酸乙酯(色谱纯, 批号 2022101101、C12949982, 上海麦克林生化科技股份有限公司);石油醚(分析纯, 批号 2023年3月7日, 天津市恒兴化学试剂制造有限公司)。

2 方法与结果

2.1 艾叶挥发性成分分析

2.1.1 供试品溶液制备 精密称取艾叶粉末 4.00 g, 置于具塞锥形瓶中, 加入 40 mL 正己烷, 称质量, 69 °C 水浴回流提取 1 h, 放冷, 用正己烷补足减失的质量, 过滤, 取续滤液, 即得^[13]。

表 2 艾叶 8 个挥发性成分线性关系

成分	回归方程	R ²	线性范围/(mg·mL ⁻¹)
α-蒎烯	Y = 1 986.23 X - 9 991 172.06	0.999 4	0.002 9~0.858 0
β-蒎烯	Y = 1 723.27 X - 562 525.91	0.999 9	0.000 4~0.174 4
桉油精	Y = 12 810.35 X + 40 319 064.36	0.999 9	0.000 9~0.460 5
侧柏酮	Y = 18 236.43 X - 10 088 355.65	0.999 9	0.000 5~0.914 0
龙脑	Y = 6 748.42 X + 12 951 834.65	0.999 1	0.000 2~0.100 0
樟脑	Y = 11 175.18 X + 43 104 607.44	0.999 1	0.000 2~0.500 0
β-石竹烯	Y = 27 937.15 X - 8 267 737.32	0.999 6	0.000 4~0.018 0
水芹烯	Y = 789.53 X - 4 039 911.30	0.999 4	0.017 0~0.850 0

2.1.4.2 精密度试验 取同一本品, 按“2.1.1”项下方法制备供试品溶液, 在“2.1.3”项条件下连续进样测定 6 次, 测得 α-蒎烯、β-蒎烯、水芹烯、桉油精、(-)-侧柏酮、樟脑、龙脑、β-石竹烯峰面积 RSD 分别为 4.07%、3.51%、2.41%、4.96%、4.68%、4.90%、4.27%、4.68%, 表明仪器精密度良好。

2.1.4.3 重复性试验 取同一本品, 按“2.1.1”项下方法制备 6 份供试品溶液, 在“2.1.3”项条件下进样测定, 测得 α-蒎烯、β-蒎烯、水芹烯、桉油精、(-)-侧柏酮、樟脑、龙脑、β-石竹烯峰面积 RSD 分别为 2.32%、3.62%、1.98%、4.96%、3.51%、4.49%、4.68%、3.15%, 表明方法重复性良好。

2.1.4.4 稳定性试验 取同一本品, 按“2.1.1”项下方法制备供试品溶液, 于 0、2、4、8、12、24、48 h 在“2.1.3”项条件下进样测定, 测得 α-蒎烯、β-蒎烯、水芹烯、桉油精、侧柏酮、樟脑、龙脑、β-石竹烯峰面积 RSD 分别为 4.01%、4.48%、2.89%、4.11%、3.87%、3.34%、3.06%、3.99%, 表明溶液 48 h 内稳定性良好。

2.1.4.5 加样回收率试验 精密称取各成分含量已知的供试品溶液 6 份, 精密加入各对照品, 按“2.1.1”项下方法

2.1.2 对照品溶液制备 精密称取 α-蒎烯、β-蒎烯、桉油精、顺式侧柏酮、龙脑、樟脑、β-石竹烯、水芹烯对照品适量, 置于 1.5 mL 离心管中, 甲醇溶解, 配制成 1 mg/mL 的溶液, 即得。

2.1.3 分析条件

2.1.3.1 色谱 TG-5 MS (30 m×0.25 mm, 0.25 μm) 色谱柱; FID 检测器, 载气氮气 (1.0 mL/min)、氦气 (1.0 mL/min); 程序升温 (50 °C, 3 min; 50~110 °C, 5 °C/min; 110 °C, 1 min; 110~200 °C, 3 °C/min; 200 °C, 3 min); 进样口温度 280 °C; 检测器温度 280 °C; 分流比 10:1。

2.1.3.2 质谱 电子轰击离子源; 电子能量 70 eV; 离子源温度 200 °C; 接口温度 250 °C; 扫描范围 m/z 40~800; 全扫描; 溶剂延迟 3 min^[14]。

2.1.4 方法学考察

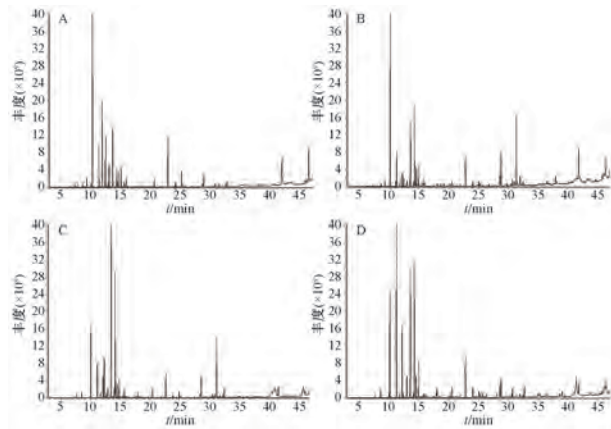
2.1.4.1 线性关系考察 取“2.1.2”项下对照品溶液适量, 用乙酸乙酯稀释成系列质量浓度的溶液, 在“2.1.3”项条件下进样测定, 以对照品浓度为横坐标 (X), 峰面积为纵坐标 (Y) 进行回归, 结果各成分在各自范围内线性关系良好, 见表 2。

制备供试品溶液, 在“2.1.3”项条件下进样测定。结果, α-蒎烯、β-蒎烯、桉油精、侧柏酮、龙脑、樟脑、β-石竹烯、水芹烯平均加样回收率分别为 92.64%、106.98%、102.65%、102.15%、108.63%、100.85%、102.71%、103.37%, RSD 分别为 3.56%、3.15%、2.79%、3.52%、4.66%、4.43%、4.73%、4.70%。

2.1.5 GC-MS 总离子流图 取“2.1.1”项下供试品溶液适量, 在“2.1.3”项条件下进样测定, 总离子流见图 1。

2.1.6 艾叶挥发性成分含量测定 取“2.1.1”项下供试品溶液, 在“2.1.3”项条件下进样测定 3 次, 结果见图 2~3。将数据导入 SPSS 20.0 软件中进行方差分析, 结果南阳艾叶野生品与栽培品中 α-蒎烯、β-蒎烯、桉油精、顺式侧柏酮、龙脑、樟脑、β-石竹烯、水芹烯存在显著差异 (P<0.05), 蕲春艾叶野生品与栽培品的 α-蒎烯存在显著差异 (P<0.05), 顺式侧柏酮、龙脑、樟脑存在极显著差异 (P<0.01)。

2.1.7 艾叶挥发性成分相对含量测定 利用 NIST 图谱库进行检索匹配, 参考对照品图谱确定相关化合物的名称, 采用峰面积归一化法计算挥发性化学成分相对含量, 共确定 86 种成分, 见表 3。由 GC-MS 结果可知, 野生与栽培艾



注：图A为南阳栽培品、图B为南阳野生品、图C为蕲春栽培品、图D为蕲春野生品。

图1 艾叶GC-MS总离子流图

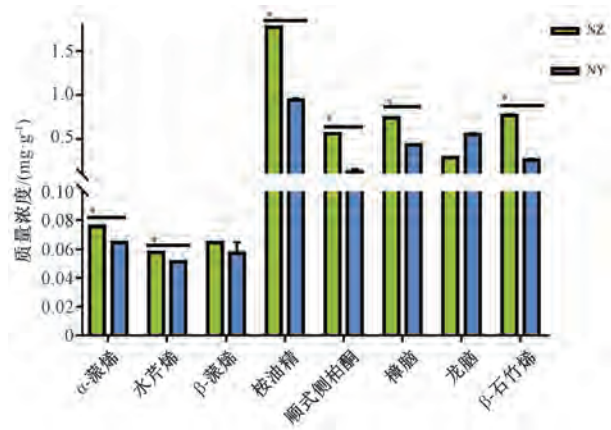


图2 南阳艾叶挥发性成分柱状图 ($\bar{x} \pm s, n=3$)

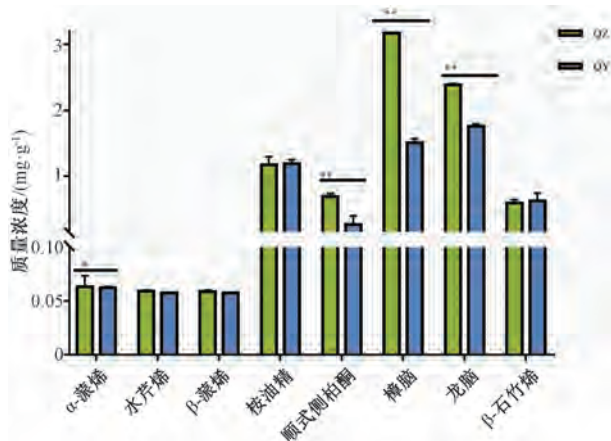


图3 蕲春艾叶挥发性成分柱状图 ($\bar{x} \pm s, n=3$)

叶化学成分的种类无明显差别，但相对含量差异明显。对两个产地的野生与栽培样品的化学成分相对含量进行单因素方差分析，结果南阳野生品与栽培品有52个化合物具有显著性差异，蕲春有50个。南阳栽培艾叶含量较高的成分为桉油精、樟脑、萹醇，含量分别是14.36%、7.74%、7.02%，南阳野生艾叶含量较高的成分为桉油精、龙脑、

十氢二甲基甲乙炔基萘酚，含量分别是12.30%、6.86%、8.13%。86个化合物中，南阳艾叶栽培品有46个含量大于野生品；蕲春栽培艾叶含量较高的成分为樟脑、龙脑、十氢二甲基甲乙炔基萘酚，含量分别是18.01%、14.50%、9.18%，蕲春野生艾叶含量较高的成分为水合桉烯、龙脑、樟脑，含量分别是12.07%、11.05%、9.45%；蕲春栽培艾叶有38个含量大于野生。不同产地野生与栽培艾叶中桉油精、龙脑和樟脑的含量均较高。

综上所述，南阳野生艾叶化学成分含量低于栽培艾叶，如β-蒎烯、桉油精、顺式侧柏酮、樟脑、β-石竹烯等；蕲春野生艾叶化学成分含量高于栽培艾叶，如桉油精、顺式-β-萘品醇、水合桉烯、β-石竹烯等。

2.2 艾叶非挥发性成分分析

2.2.1 供试品溶液制备

精密称定艾叶粉末1.00 g，置于250 mL锥形瓶中，精密加入10 mL 75%甲醇，称定质量，100 kHz超声提取30 min，75%甲醇补足减失的质量，12 000 r/min，离心10 min，取上清，即得^[14]。

2.2.2 对照品溶液制备

精密称取柚皮苷、芹菜素、槲皮素、木犀草素、山柰酚、咖啡酸、异泽兰黄素、绿原酸、新绿原酸对照品适量，分别置于1.5 mL离心管中，50%甲醇溶解，制成1 mg/mL的溶液，各吸取0.1 μL混合，即得。

2.2.3 色谱条件

Symmetry® C₁₈色谱柱(4.6 mm×250 mm, 5 μm)；流动相水(含0.1%甲酸)(A)-乙腈(B)，梯度洗脱(0~10 min, 85% A；10~22 min, 85%~78% A；22~25 min, 78% A；25~35 min, 78%~69% A；35~55 min, 69%~55% A；55~70 min, 55%~40% A；70~80 min, 40%~85% A)；体积流量1.0 mL/min；柱温35℃；检测波长340 nm；进样量10 μL^[15]。

2.2.4 方法学考察

2.2.4.1 线性关系考察

取各对照品溶液适量，甲醇稀释成系列质量浓度溶液，在“2.2.3”项色谱条件下进样测定，以对照品质量浓度为横坐标(X)，峰面积为纵坐标(Y)进行回归，结果各成分在各自范围内线性关系良好，见表4。

2.2.4.2 精密度的试验

取同一本品，按“2.2.1”项下方法制备供试品溶液，在“2.2.3”项色谱条件下连续进样测定6次，测得新绿原酸、绿原酸、咖啡酸、柚皮苷、芹菜素、木犀草素、槲皮素、山柰酚、异泽兰黄素峰面积RSD分别为0.84%、1.41%、1.18%、1.01%、1.90%、2.75%、1.19%、1.33%、2.18%，表明仪器精密密度良好。

2.2.4.3 重复性试验

取同一本品，按“2.2.1”项下方法制备6份供试品溶液，在“2.2.3”项色谱条件下进样测定，测得新绿原酸、绿原酸、咖啡酸、柚皮苷、芹菜素、木犀草素、槲皮素、山柰酚、异泽兰黄素峰面积RSD分别为1.27%、2.53%、2.65%、0.58%、0.97%、2.52%、2.95%、1.58%、2.33%，表明方法重复性良好。

2.2.4.4 稳定性试验

取同一本品，按“2.2.1”项下方法制备供试品溶液，于0、2、4、8、12、24、48 h在“2.2.3”项色谱条件下进样测定，测得新绿原酸、绿原酸、

表3 艾叶挥发性成分含量测定结果

序号	保留时间/min	名称	化学式	相对含量/%			
				南阳栽培	南阳野生	蕲春栽培	蕲春野生
1	3.76	己醛	C ₆ H ₁₂ O	0.01±0.00	0.02±0.00	0.01±0.00	0.04±0.00*
2	4.22	辛烷	C ₈ H ₁₈	0.03±0.00	0.04±0.00*	0.01±0.00	0.02±0.00
3	4.77	3-甲基丁酸	C ₅ H ₁₀ O ₂	0.06±0.00*	0.03±0.00	0.02±0.00	0.06±0.01*
4	5.04	2-甲基丁酸	C ₅ H ₁₀ O ₂	0.04±0.03	0.02±0.00	0.04±0.00	0.04±0.01
5	6.80	三环烯	C ₁₀ H ₁₆	0.01±0.01	0.01±0.00	0.02±0.00	0.01±0.00
6	6.96	α-侧柏烯	C ₁₀ H ₁₆	0.02±0.01	0.02±0.00	0.03±0.00	0.02±0.00
7	7.15	α-蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	0.21±0.00	0.20±0.01	0.10±0.01	0.08±0.00
8	7.57	玟烯	C ₁₀ H ₁₆	0.01±0.00	0.24±0.01*	0.39±0.02	0.21±0.01*
9	8.33	α-水芹烯	C ₁₀ H ₁₆	0.06±0.00*	0.02±0.00	0.05±0.00	0.04±0.00
10	8.41	β-蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	0.12±0.00*	0.06±0.00	0.05±0.01	0.04±0.00
11	8.52	1-辛烯-3-醇	C ₈ H ₁₆ O	0.32±0.00*	0.20±0.01	0.44±0.02	0.35±0.23
12	8.72	己酸	C ₆ H ₁₂ O ₂	0.03±0.00	0.05±0.00*	0.04±0.00	0.02±0.00
13	9.01	3-辛醇	C ₈ H ₁₈ O	0.02±0.01	0.01±0.00	0.02±0.00	0.04±0.01
14	9.14	艾醇	C ₁₀ H ₁₈ O	0.71±0.00*	0.40±0.01	0.06±0.01	0.04±0.02
15	9.63	异松油醇	C ₁₀ H ₁₆	0.01±0.00	0.04±0.04	0.01±0.00	0.03±0.00*
16	9.87	邻-异丙基苯	C ₁₀ H ₁₄	0.24±0.00*	0.11±0.01	0.08±0.01	0.06±0.01
17	9.94	枞油烯	C ₁₀ H ₁₆	0.01±0.00	0.02±0.00	0.01±0.00	0.31±0.01*
18	10.07	桉油精	C ₁₀ H ₁₈ O	14.36±0.03*	12.30±0.50	6.46±0.42	7.39±0.27
19	10.47	γ-蒎品烯	C ₁₀ H ₁₆	0.02±0.00*	0.01±0.00	0.01±0.00	0.06±0.01*
20	11.01	萜酮	C ₁₀ H ₁₆ O	0.05±0.01	0.40±0.02*	0.02±0.00	0.04±0.01
21	11.19	水合桉烯	C ₁₀ H ₁₈ O	3.46±0.01*	2.45±0.15	3.07±0.03	12.00±0.44
22	11.70	萜醇	C ₁₀ H ₁₈ O	7.02±0.01*	0.77±0.04	0.49±0.03	0.42±0.05
23	12.13	顺式-β-蒎品醇	C ₁₀ H ₁₈ O	2.34±0.01*	1.11±0.03	2.17±0.06	5.21±0.12*
24	12.34	顺式侧柏酮	C ₁₀ H ₁₆ O	4.23±0.01*	0.97±0.32	3.68±0.13*	0.48±0.16
25	12.59	苯乙醇	C ₈ H ₁₀ O	0.03±0.01	0.04±0.00	0.02±0.01	0.04±0.00
26	12.68	反式侧柏酮	C ₁₀ H ₁₆ O	0.33±0.01*	0.15±0.01	0.34±0.04*	0.09±0.01
27	12.82	顺式-苯基-2-烯-醇	C ₁₀ H ₁₈ O	0.59±0.00*	0.45±0.04	0.36±0.04*	0.29±0.01
28	12.92	菊酮	C ₁₀ H ₁₄ O	1.94±0.01*	0.52±0.05	1.22±0.05	1.83±0.15*
29	13.39	异松香芹酮	C ₁₀ H ₁₆ O	0.38±0.00	0.75±0.03*	0.41±0.05*	0.29±0.02
30	13.51	樟脑	C ₁₀ H ₁₆ O	5.74±0.04*	5.23±0.20	18.00±0.16*	9.45±0.18
31	13.84	优香芹酮	C ₁₀ H ₁₄ O	0.03±0.01*	0.01±0.00	0.09±0.00	0.07±0.04
32	13.90	3-侧柏醇	C ₁₀ H ₁₈ O	0.05±0.00	0.06±0.00*	0.25±0.01	0.18±0.10
33	14.08	顺式菊油环醇	C ₁₀ H ₁₆ O	0.23±0.00	0.37±0.01*	1.18±0.03*	0.33±0.00
34	14.17	龙脑	C ₁₀ H ₁₈ O	1.97±0.00	6.86±0.18*	13.50±0.38*	11.00±0.26
35	14.36	乙酸青蒿酯	C ₁₂ H ₂₂ O ₃	0.45±0.00*	0.25±0.09	0.06±0.00	0.05±0.01
36	14.50	4-蒎烯醇	C ₁₀ H ₁₈ O	1.35±0.01	1.26±0.08	1.23±0.02	1.56±0.02*
37	14.72	对伞花-8-醇	C ₁₀ H ₁₄ O	0.04±0.00	0.08±0.00*	0.06±0.00*	0.04±0.00
38	14.80	反式-薄荷基-1(7),8-二烯-2-醇	C ₁₀ H ₁₆ O	0.02±0.00	0.03±0.00	0.09±0.00*	0.00±0.00
39	14.89	α-蒎品醇	C ₁₀ H ₁₈ O	1.60±0.01	1.48±0.08	1.70±0.03	2.67±0.03*
40	15.04	顺-薄荷醇	C ₁₀ H ₁₈ O	0.13±0.00	0.16±0.00*	0.19±0.02	0.27±0.02*
41	15.48	反-薄荷醇	C ₁₀ H ₁₈ O	—	—	0.48±0.01*	0.23±0.02
42	15.74	反式香芹醇	C ₁₀ H ₁₆ O	1.00±0.01*	0.63±0.02	1.16±0.02*	0.36±0.05
43	16.02	紫苏醇	C ₁₀ H ₁₆ O	0.06±0.03	0.05±0.00	0.17±0.01*	0.02±0.00
44	16.12	顺式香芹醇	C ₁₀ H ₁₆ O	0.10±0.00*	0.09±0.00	0.14±0.00	0.27±0.00*
45	16.38	阿斯利多	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	—	—	0.08±0.03	0.15±0.07
46	16.54	香芹酮	C ₁₀ H ₁₄ O	0.09±0.00	0.07±0.00	0.08±0.00*	0.04±0.02
47	17.14	反式醋酸菊烯酯	C ₁₂ H ₁₈ O ₂	0.02±0.00	0.04±0.01	0.05±0.00*	0.03±0.01
48	17.41	反式驱蛔脑二酯	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	0.07±0.00	0.13±0.01*	0.10±0.01	0.19±0.02*
49	17.56	紫苏醛	C ₁₀ H ₁₄ O	0.19±0.00	0.15±0.05	0.16±0.01	0.19±0.00*
50	17.90	1,5-对孟二烯-8-醇	C ₁₀ H ₁₆ O	0.22±0.02*	0.07±0.01	0.19±0.01	0.77±0.06*
51	17.98	乙酸龙脑酯	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	0.21±0.01	0.39±0.02*	0.64±0.01	0.79±0.02*
52	18.14	对异丙基苯甲醇	C ₁₀ H ₁₄ O	0.02±0.00	0.06±0.00*	0.12±0.00	0.04±0.01
53	18.30	马鞭草烯酮	C ₁₀ H ₁₄ O	0.03±0.00	0.02±0.00	0.06±0.01	0.04±0.00
54	18.43	柠檬烯-10-醇	C ₁₀ H ₁₆ O	0.04±0.06	0.14±0.00	0.15±0.01	0.14±0.00

续表 3

序号	保留时间/min	名称	化学式	相对含量/%			
				南阳栽培	南阳野生	蕲春栽培	蕲春野生
55	18.57	阿斯利多环氧化物	C ₁₀ H ₁₆ O ₃	0.11±0.03	0.18±0.01*	0.07±0.00	0.18±0.00*
56	19.80	反式卡维乙酸酯	C ₁₂ H ₁₈ O ₂	0.10±0.00	0.06±0.09*	0.14±0.04	0.27±0.03*
57	20.17	顺式马鞭烯醇	C ₁₀ H ₁₆ O	0.20±0.00	0.33±0.01*	0.17±0.01	0.38±0.04*
58	20.50	丁香酚	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	1.00±0.00*	0.66±0.02	1.31±0.05	1.19±0.08
59	21.20	α-胡椒烯	C ₁₅ H ₂₄	0.19±0.01	0.15±0.07	—	—
60	21.25	反式马鞭烯醇	C ₁₀ H ₁₆ O	—	—	0.08±0.01	0.21±0.01*
61	21.52	β-波旁烯	C ₁₅ H ₂₄	0.05±0.00	0.05±0.00	0.03±0.01	0.10±0.00*
62	22.79	β-石竹烯	C ₁₅ H ₂₄	5.98±0.07*	2.85±0.29	3.09±0.19	3.67±0.54
63	22.93	香芹酮水合物	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	0.06±0.00	0.10±0.00*	0.05±0.00	0.35±0.35
64	24.03	α-蛇麻烯	C ₁₅ H ₂₄	0.55±0.01	0.45±0.07	0.29±0.01	0.57±0.40
65	24.15	(E)-β-金合欢烯	C ₁₅ H ₂₄	0.11±0.00*	0.07±0.01	0.04±0.00	0.04±0.01
66	24.56	桃金娘烯醇	C ₁₀ H ₁₆ O	0.12±0.04	0.09±0.00	0.11±0.01	0.26±0.03*
67	24.89	β-菖蒲醇	C ₁₅ H ₂₆ O	0.28±0.01*	0.09±0.02	0.08±0.02	0.11±0.02
68	25.05	大根香叶烯 D	C ₁₅ H ₂₄	1.96±0.01*	0.42±0.13	0.76±0.06*	0.53±0.07
69	25.23	β-芹子烯	C ₁₅ H ₂₄	0.41±0.00	0.42±0.11	0.21±0.00	0.37±0.03*
70	25.62	牛儿烯	C ₁₅ H ₂₄	0.15±0.00	0.22±0.06	0.09±0.00	0.42±0.05*
71	27.63	γ-榄香烯	C ₁₅ H ₂₄	0.07±0.01	0.16±0.02*	0.07±0.08	0.10±0.00
72	27.65	异香橙烯环氧化物	C ₁₅ H ₂₄ O	0.03±0.01	0.07±0.02*	0.19±0.00*	0.10±0.05
73	28.10	Z-橙花叔醇	C ₁₅ H ₂₆ O	0.10±0.11	0.05±0.01	0.04±0.02	0.16±0.21
74	28.50	β-长叶蒎烯	C ₁₅ H ₂₄	0.05±0.03	0.01±0.00	0.03±0.02	0.05±0.06
75	28.58	匙叶桉油烯醇	C ₁₅ H ₂₄ O	0.53±0.30	1.12±0.05	0.48±0.02	1.37±0.05*
76	28.77	氧化石竹烯	C ₁₅ H ₂₄ O	1.80±0.00	3.79±0.32*	3.54±0.07*	2.23±0.10
77	29.03	4(15),5,10(14)-大根香叶三烯-α-1-醇	C ₁₅ H ₂₄ O	—	0.01±0.00	—	0.10±0.01
78	29.72	环氧蛇麻烯 II	C ₁₅ H ₂₄ O	0.14±0.00	0.15±0.00*	0.23±0.00	0.42±0.01*
79	30.03	桉醇	C ₁₅ H ₂₆ O	0.06±0.00	0.06±0.00	0.09±0.01*	0.07±0.00
80	30.56	4(12),8(13)-石竹二烯-5α-醇	C ₁₅ H ₂₄ O	0.10±0.02	0.17±0.02*	0.14±0.03	0.41±0.02*
81	31.36	十氢二甲甲基乙烯基萘酚	C ₁₅ H ₂₆ O	0.59±0.00	8.13±0.18*	9.18±0.35*	0.54±0.20
82	31.52	间苯二酚	C ₁₅ H ₂₆ O	0.10±0.01	0.02±0.10	0.09±0.07	0.13±0.00
83	31.95	14-羟基-(Z)-石竹烯	C ₁₅ H ₂₄ O	0.27±0.08	1.16±0.10*	0.33±0.01	0.53±0.04
84	34.25	刺参酮	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	0.06±0.03	0.07±0.01	0.09±0.01	0.09±0.01
85	41.85	棕榈酸	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	4.52±0.14	4.17±0.34	1.81±0.03*	1.48±0.14
86	46.39	叶绿醇	C ₂₀ H ₄₀ O	5.05±0.00*	2.57±0.14	0.88±0.16	1.63±0.06*

注：*表示 P<0.05。

表 4 艾叶 9 个非挥发性成分线性关系

成分	回归方程	R ²	线性范围/ (mg·mL ⁻¹)
新绿原酸	Y = 17.48 X + 69 230	1.000 0	0.001 0~1.000 0
槲皮素	Y = 232.22 X - 1 927 277.80	0.999 8	0.002 0~1.000 0
绿原酸	Y = 16.70 X + 212 833	0.999 5	0.002 0~1.000 0
柚皮苷	Y = 28.72 X - 265 508	0.999 8	0.002 2~1.090 0
咖啡酸	Y = 32.15 X + 128 957	0.999 5	0.000 5~1.000 0
芹菜素	Y = 26.28 X + 106 599	0.999 9	0.002 0~1.000 0
山柰酚	Y = 25.40 X + 34 188	1.000 0	0.002 0~1.000 0
异泽兰黄素	Y = 30.90 X + 53 578	0.999 3	0.010 0~1.000 0
木犀草素	Y = 39.76 X - 14 144	0.999 3	0.002 0~1.000 0

咖啡酸、柚皮苷、芹菜素、木犀草素、槲皮素、山柰酚、异泽兰黄素峰面积 RSD 分别为 3.79%、4.76%、2.78%、1.86%、1.63%、3.40%、2.63%、2.78%、2.91%，表明溶液 48 h 内稳定性良好。

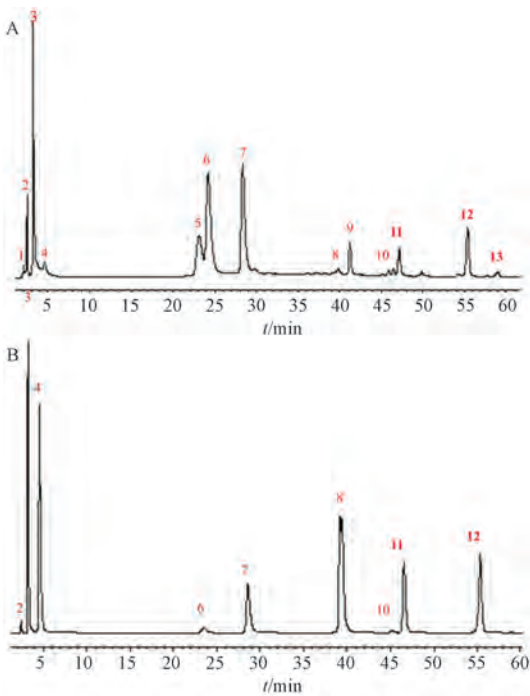
2.2.4.5 加样回收率试验 精密称取各成分含量已知的本品 6 份，精密加入各对照品，按“2.2.1”项下方法制备供试品溶液，在“2.2.3”项色谱条件下进样测定。结果，新

绿原酸、绿原酸、咖啡酸、芹菜素、柚皮苷、木犀草素、槲皮素、山柰酚、异泽兰黄素的平均加样回收率分别为 104.26%、98.22%、101.64%、103.49%、106.29%、93.12%、104.93%、104.40%、97.63%，RSD 分别为 1.46%、0.90%、1.58%、2.03%、4.08%、1.19%、1.69%、3.72%、2.76%。

2.2.5 艾叶非挥发性成分 HPLC 色谱图 取“2.2.1”“2.2.2”项下供试品和对照品溶液适量，在“2.2.3”项色谱条件下进样测定，得到 HPLC 色谱图，通过与对照品对比，9 个峰与对照品有相同的保留时间，见图 4。

2.2.6 艾叶非挥发性化学成分含量测定 取“2.2.1”项下供试品溶液适量，在“2.2.3”项色谱条件下进样测定，结果表明艾叶非挥发性成分主要是黄酮类和酚酸类^[16]，艾叶野生品与栽培品所含 9 种成分的含量不同，南阳野生艾叶所含酚酸类成分（新绿原酸、绿原酸）的含量高于栽培艾叶，而蕲春栽培艾叶高于野生艾叶，蕲春艾叶高于南阳艾叶，采用 SPSS 20.0 软件进行方差分析，结果见图 5~6。

2.2.7 中药指纹图谱建立与相似度评价 将得到的色谱图导入“中药色谱指纹图谱相似度评价系统”，以 S3 样品图



2. 新绿原酸 3. 绿原酸 4. 咖啡酸 6. 柚皮苷 7. 芹菜素
8. 木犀草素 10. 槲皮素 11. 山柰酚 12. 异泽兰黄素

注：A 为艾叶样品，B 为对照品。

图 4 艾叶非挥发性成分色谱图

谱作为参照图谱，采用中位数法，时间窗宽度设为 0.1 min，经多点校正后，进行色谱峰匹配^[17-18]，生成相似度结果，见表 5。根据 12 批艾叶的特征图谱检测结果共标定 9 个峰，见图 7。

表 5 艾叶非挥发性成分指纹图谱相似度

相似度	南阳野生	南阳栽培	蕲春野生	蕲春栽培
NZ	0.723	1	0.868	0.754
NY	1	0.723	0.74	0.987
QZ	0.987	0.754	0.827	1
QY	0.74	0.868	1	0.827

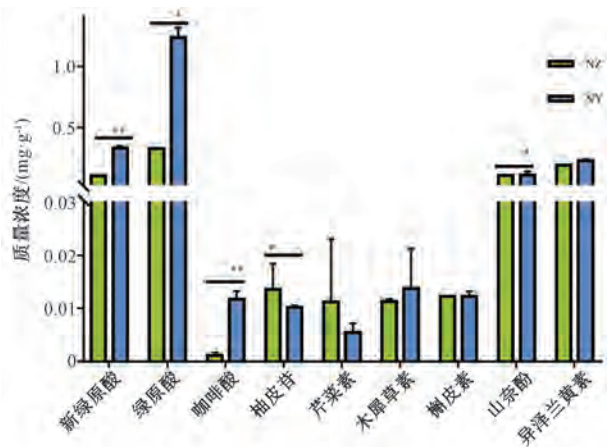
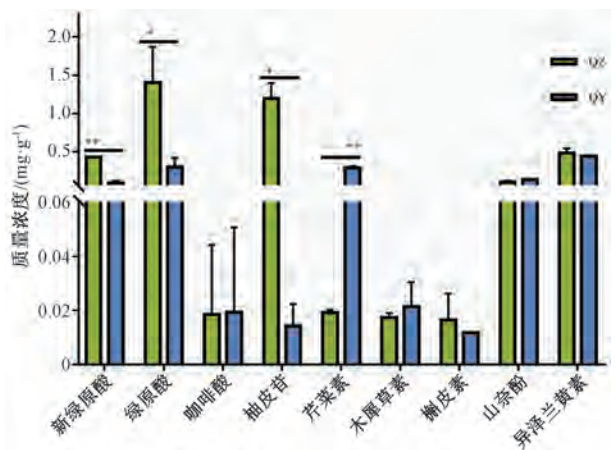


图 5 南阳艾叶非挥发性成分柱状图

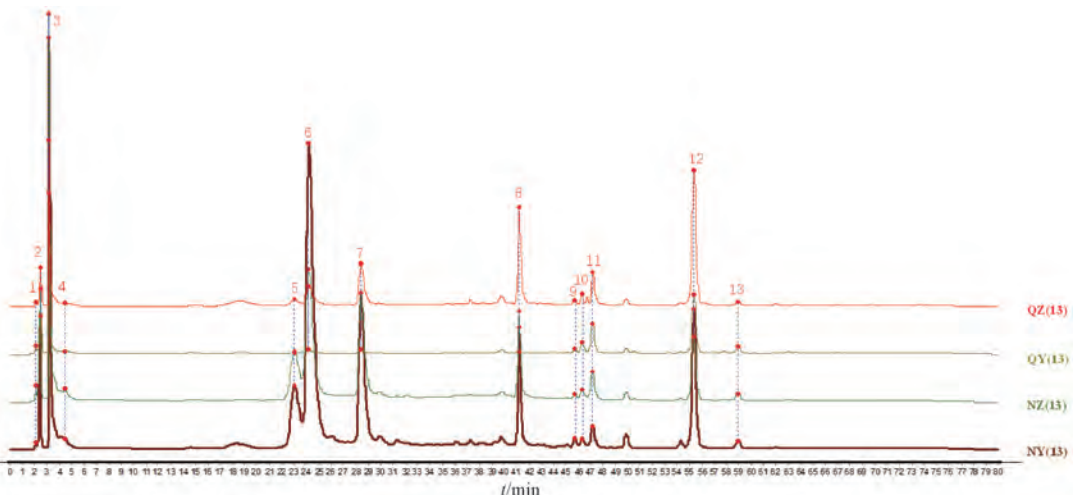


注：* $P < 0.05$ ，** $P < 0.01$ 。

图 6 蕲春艾叶非挥发性成分柱状图

2.3 化学计量学分析 采用正交偏最小二乘判别分析 (OPLS-DA) 建立艾叶挥发性和非挥发性成分相对含量与野生和栽培类别之间的关系模型，实现对样本类别的预测。

2.3.1 基于艾叶挥发性成分的 OPLS-DA 分析 2 个产地的

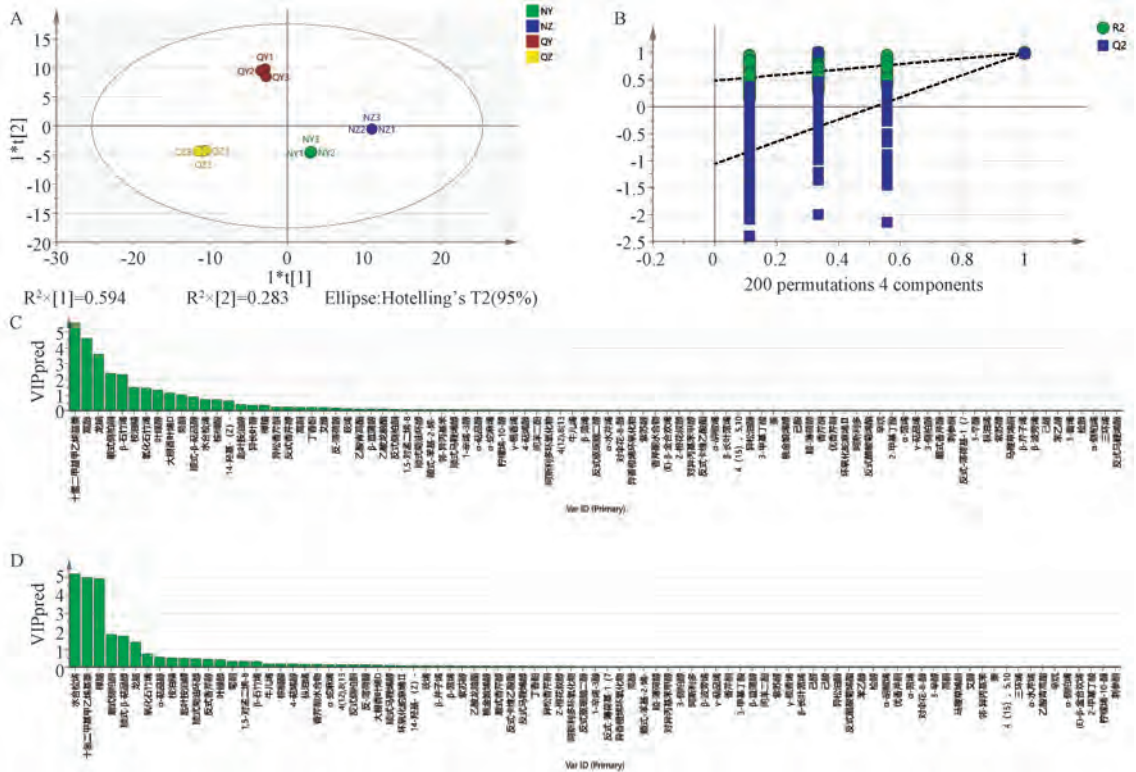


1. 新绿原酸 2. 绿原酸 3. 咖啡酸 4. 柚皮苷 5. 芹菜素 6. 木犀草素 7. 槲皮素 8. 山柰酚 9. 异泽兰黄素

图 7 艾叶非挥发性成分 HPLC 指纹图谱

栽培和野生分别为一类, 见图 8A; 以 $VIP > 1$ 且 $P < 0.05$ 为标准, 筛选得到定性识别南阳艾叶的 9 个峰, 分别是十氢二甲基甲乙炔基萜酚、蒿醇、龙脑、顺式侧柏酮、 β -石竹烯、桉油精、叶绿醇、氧化石竹烯、大根香叶烯 D, 是南阳艾叶野生品与栽培品质量的关键差异化合物, 见图 8C; 以 $VIP > 1$ 且 $P < 0.05$ 为标准, 筛选得到能够定性识别蕲春艾叶的 6 个峰, 分别是水合桉烯、十氢二甲基甲乙炔基萜

酚、樟脑、顺式侧柏酮、顺式- β -萜品醇、龙脑, 是蕲春艾叶野生品与栽培品质量的关键差异化合物, 见图 8D; 蕲春和南阳艾叶的共有差异化合物有 3 个, 分别是十氢二甲基甲乙炔基萜酚、顺式侧柏酮、龙脑。对 OPLS-DA 模型进行验证 (置换检验 $n = 200$), 左侧的 R^2 和 Q^2 均低于右侧, $Q^2 > 0$, 说明该模型不存在过拟合现象且可靠^[19], 见图 8B。



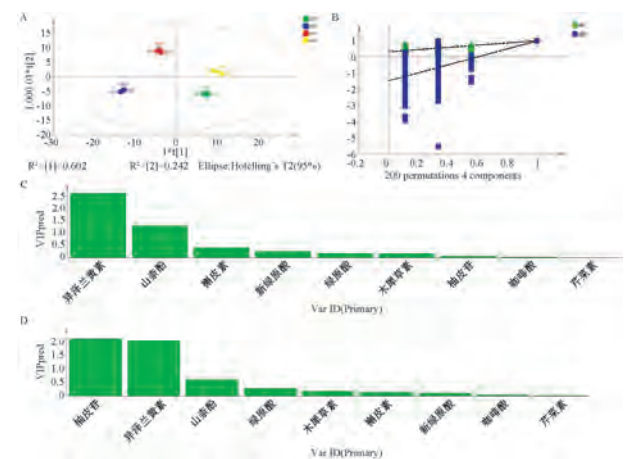
注: A 为得分图, B 为模型交叉验证结果, C~D 分别为南阳、蕲春艾叶 VIP 值图。

图 8 艾叶挥发性成分 OPLS-DA 分析结果

2.3.2 基于艾叶非挥发性成分 OPLS-DA 分析 采用 SIMCA 14.0 软件, 建立 OPLS-DA 模型, 结果显示 2 个产地的栽培和野生分别为一类, 见图 9A; 南阳艾叶 VIP 值见图 9C, $VIP > 1$ 且 $P < 0.05$ 的有异泽兰黄素和山柰酚; 蕲春艾叶 VIP 值见图 9D, $VIP > 1$ 且 $P < 0.05$ 的有柚皮苷和异泽兰黄素。蕲春和南阳艾叶野生品与栽培品的共有差异化合物是异泽兰黄素。此外对 OPLS-DA 模型进行验证 (置换检验 $n = 200$), 左侧的 R^2 和 Q^2 均低于右侧, $Q^2 > 0$, 说明该模型不存在过拟合现象, 且该模型可靠, 见图 9B。

3 讨论

关于野生与栽培艾叶的成分研究, 对于非挥发性化学成分, 如黄酮、生物碱和皂苷等, 大多数野生品含量高于栽培品^[20-23], 这与本研究中南阳野生艾叶含量高于栽培艾叶一致, 但是蕲春艾叶野生品含量低于栽培品, 表明样品受产地的影响较大。在挥发性成分上, 两个产地艾叶野生品与栽培品含量与非挥发性成分含量测定结果相反, 表明不同来源艾叶有不同的种质资源、生长适应能力, 生态环境、栽培技术对其有效成分的积累有着显著影响。虽然栽



注: A 为得分图, B 为模型交叉验证结果, C~D 分别为南阳、蕲春艾叶 VIP 值图。

图 9 艾叶非挥发性成分 OPLS-DA 分析结果

培艾叶种质与野生艾叶种质遗传差异较小, 但艾叶栽培种质来源混乱^[24], 导致品质不一, 故对野生和栽培艾叶开展

科学全面的质量评价至关重要。为何挥发性与挥发性成分含量存在差异,其化学成分生成的部位(如腺毛和非腺毛),调控其生成的基因是否受环境胁迫的影响,导致其次生代谢产物含量有差异,有待进一步研究。

参考文献:

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典: 2020年版一部[M]. 中国医药科技出版社, 2020: 91.

[2] Guan X, Ge D P, Li S, et al. Chemical composition and antimicrobial activities of *Artemisia argyi* Lévl. et Vant essential oils extracted by simultaneous distillation-extraction, subcritical extraction and hydrodistillation[J]. *Molecules*, 2019, 24(3): 483.

[3] 简梨娜, 宋学丽, 郭江涛, 等. 艾草的化学成分及临床应用[J]. 化学工程师, 2021, 35(7): 58-62.

[4] 黄璐琦. 小艾草, 大功效[J]. 中国政协, 2021(11): 52-53.

[5] 戴卫波, 李拥军, 梅全喜, 等. 12个不同产地艾叶挥发油的GC-MS分析[J]. 中药材, 2015, 38(12): 2502-2506.

[6] 段迪, 梁惠媛, 吴秋霞, 等. GC-MS结合化学计量学方法分析艾叶挥发油成分[J]. 化学试剂, 2021, 43(10): 1313-1321.

[7] Liu Y, He Y A, Wang F, et al. From longevity grass to contemporary soft gold: Explore the chemical constituents, pharmacology, and toxicology of *Artemisia argyi* H. Lev. & vaniot essential oil[J]. *J Ethnopharmacol*, 2021, 27(9): 114404.

[8] 郑昆, 钟肖飞, 张华. 艾叶挥发油类成分及其药理作用的研究进展[J]. 中国实验方剂学杂志, 2020, 26(18): 224-234.

[9] Zhang T, Wan D, Li Y, et al. UPLC-MS analysis, quantification of compounds, and comparison of bioactivity of methanol extract and its fractions from Qiai (*Artemisia argyi* Lévl. et Van.) [J]. *Molecules*, 2023, 28(5): 2022.

[10] 许蕊蕊, 陈金素, 李越, 等. 基于“药辅合一”的艾叶油乳膏的研制及药效研究[J]. 中国现代中药, 2022, 24(4): 583-588.

[11] 魏嘉宝. 新型艾叶热灸贴膏的工艺制备及质量控制的初步研究[D]. 广州: 广东药科大学, 2020.

[12] 李双鸽, 赵亚臣, 李慧, 等. 野生和栽培宽叶山蒿生长和叶片品质的比较研究[J]. 中国中药杂志, 2023, 48(14): 3722-3729.

[13] 马芹, 赵慧, 刘振华, 等. 金银花挥发性成分研究进展[J]. 中华中医药杂志, 2024, 39(10): 5397-5401.

[14] 郭龙, 焦倩, 张丹, 等. 基于指纹图谱和多组分含量测定的艾叶药材质量控制研究[J]. 中国中药杂志, 2018, 43(5): 977-984.

[15] 严玉晶, 李玲, 麦贵敏, 等. UPLC指纹图谱结合化学模式识别评价不同产地五灵脂药材质量[J]. 中国现代中药, 2023, 25(10): 2072-2077.

[16] 王倩倩, 郭蕊, 张丹, 等. 基于UPLC和HS-GC-MS的不同道地产区艾叶药材化学成分比较分析[J]. 中国中药杂志, 2023, 48(20): 5509-5518.

[17] 张文玉, 李雅, 马赫, 等. GC-MS结合化学计量学分析不同干燥方式对茺菘风味物质的影响[J/OL]. 食品与发酵工业: 1-9.

[18] 孙庆妹, 王琼晓, 尤金玲, 等. 基于HPLC指纹图谱和多成分定量的玄参质量评价研究[J]. 中草药, 2023, 54(20): 6827-6835.

[19] 王丽霞, 刘聪, 杨晓芸, 等. 四制艾叶炮制前后的UPLC指纹图谱及主要成分含量比较[J]. 中国实验方剂学杂志, 2021, 27(22): 147-154.

[20] 姚丽, 张东, 易红, 等. 野生与栽培苦参药材的黄酮含量比较[J]. 中国实验方剂学杂志, 2017, 23(12): 58-64.

[21] 江静, 刘岩庭. 不同生长年限、采收期、野生与栽培雷公藤指纹图谱[J]. 中成药, 2019, 41(10): 2420-2424.

[22] 宋嫵, 赵志刚, 郜舒蕊. 不同产地栽培与野生丹参药材品质评价[J]. 中成药, 2014, 36(5): 1026-1029.

[23] 聂茸, 尹海波, 任雪, 等. 野生与栽培龙胆环烯醚萜类成分含量比较研究[J]. 辽宁中医药大学学报, 2023, 25(4): 48-51.

[24] 杨迪, 宋程威, 侯典云, 等. 药用植物艾的种质资源与栽培技术[J/OL]. 分子植物育种: 1-11.