

## ·资源与鉴定·

# 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

王倩倩<sup>1,2</sup>, 郭蕊<sup>1,2</sup>, 张丹<sup>1,2</sup>, 郑玉光<sup>1,3</sup>, 郑倩<sup>4\*</sup>, 郭龙<sup>1,2\*</sup>

(1.河北中医药大学 河北省中药炮制技术创新中心,河北 石家庄 050200;

2.河北中医药大学 河北省中药资源利用与质量评价国际联合研究中心,河北 石家庄 050200;

3.河北化工医药职业技术学院,河北 石家庄 050026; 4.石家庄市中医院,河北 石家庄 050051)

[摘要] 为了比较不同道地产区艾叶化学成分差异,共收集了3个主要道地产区(河北安国、河南南阳、湖北蕲春)共24批艾叶药材。采用超高效液相色谱法(UPLC)对艾叶药材中13个非挥发性成分的含量进行了测定和比较;进一步采用顶空气相色谱质谱联用法(HS-GC-MS)对艾叶药材中的挥发性成分进行定性分析和比较。结果表明艾叶非挥发性成分中酚酸类成分的含量明显高于黄酮类成分,但3个道地产区艾叶药材中非挥发性成分含量差异不明显;而3个道地产区艾叶药材中挥发性成分种类虽无显著差异,均含所鉴定出的40种挥发性成分,但在各挥发性成分相对含量上有显著差异;进一步运用主成分分析和偏最小二乘判别分析对不同道地产区艾叶的挥发性成分进行分析,共寻找到8个挥发性差异化合物,可以作为区分3个道地产区艾叶药材的指标性成分。通过以上研究,明确了不同道地产区艾叶药材的化学成分差异,为艾叶药材道地产区区分和质量评价提供了分析方法和科学依据。

[关键词] 艾叶; 道地产区; 非挥发性成分; 挥发性成分; 化学计量学

## Comparison of chemical constituents in *Artemisiae Argyi Folium* from different Dao-di producing areas based on UPLC and HS-GC-MS

WANG Qian-qian<sup>1,2</sup>, GUO Rui<sup>1,2</sup>, ZHANG Dan<sup>1,2</sup>, ZHENG Yu-guang<sup>1,3</sup>, ZHENG Qian<sup>4\*</sup>, GUO Long<sup>1,2\*</sup>(1. *Traditional Chinese Medicine Processing Technology Innovation Center of Hebei Province, Hebei University of Chinese Medicine, Shijiazhuang 050200, China*; 2. *International Joint Research Center on Resource Utilization and Quality Evaluation of Traditional Chinese Medicine of Hebei Province, Hebei University of Chinese Medicine, Shijiazhuang 050200, China*;3. *Hebei Chemical and Pharmaceutical College, Shijiazhuang 050026, China*;4. *Shijiazhuang Hospital of Traditional Chinese Medicine, Shijiazhuang 050051, China*)

[Abstract] This study aims to compare the chemical constituents in 24 batches of *Artemisiae Argyi Folium* samples collected from three different Dao-di producing areas (Anguo in Hebei, Nanyang in Henan, and Qichun in Hubei). An ultra-performance liquid chromatography (UPLC) method was established to determine the content of 13 nonvolatile components, and headspace-gas chromatography-mass spectrometry (HS-GC-MS) was employed for qualitative analysis and comparison of the volatile components. The content of phenolic acids in *Artemisiae Argyi Folium* was higher than that of flavonoids, and the content of nonvolatile components showed no significant differences among the samples from the three Dao-di producing areas. A total of 40 volatile components were identified, and the

[收稿日期] 2023-02-21

[基金项目] 河北省自然科学基金项目(H2021423004, H2022418001); 中央引导地方科技发展资金项目(226Z7714G); 河北省省级科技计划项目(223777127D); 河北省中医药管理局科研计划项目(Z2022019, 2022100); 河北省第二期现代农业产业技术体系创新团队项目(HBCT2018060205); 第四次全国中药资源普查项目(Z135080000022)

[通信作者] \* 郭龙, 硕士生导师, 副教授, 主要从事中药药效物质基础及质量评价研究, E-mail: guo\_long11@163.com; \* 郑倩, 硕士生导师, 主任药师, 主要从事中药质量评价与控制研究, E-mail: 394012759@qq.com

[作者简介] 王倩倩, 硕士研究生, 主要从事中药质量评价与控制研究, E-mail: 15614330650@163.com

relative content of volatile components in *Artemisiae Argyi Folium* was significantly different among the samples from different Dao-di producing areas. The principal component analysis and partial least squares discriminant analysis identified 8 volatile components as the potential markers for discrimination of *Artemisiae Argyi Folium* samples from different Dao-di producing areas. This study revealed the differences in the chemical composition of *Artemisiae Argyi Folium* samples from three different Dao-di producing areas, providing analytical methods and a scientific basis for the discrimination and quality evaluation of *Artemisia Argyi Folium* in different Dao-di producing areas.

**[Key words]** *Artemisiae Argyi Folium*; Dao-di producing areas; nonvolatile components; volatile components; chemometrics

DOI: 10.19540/j.cnki.cjmm.20230605.101

艾叶为菊科植物艾 *Artemisia argyi* Levl. et Vant. 的干燥叶, 夏季花未开时采摘, 除去杂质, 晒干。艾叶味辛、苦, 温, 有小毒; 归肝、脾、肾经; 具有温经止血、散寒止痛、祛湿止痒的功效, 常用于吐血、衄血, 崩漏, 月经过多, 胎漏下血, 少腹冷痛, 经寒不调等<sup>[1]</sup>。现代研究表明艾叶具有平喘、镇咳、祛痰、止血、抗炎、抗菌、镇痛等多种药理活性<sup>[2-3]</sup>。艾叶化学成分多样, 可以分为挥发性成分和非挥发性成分两大类。艾叶中挥发性成分主要有萜类、烯类, 如桉叶油醇、(-)- $\alpha$ -侧柏酮、樟脑等; 非挥发性成分主要有酚酸、黄酮, 如绿原酸、异绿原酸 B、棕矢车菊素等<sup>[4-6]</sup>。

艾叶作为我国传统中药, 应用广泛。艾叶的道地品种有湖北蕲春的蕲艾、河北安国的祁艾、河南南阳的宛艾等<sup>[7-8]</sup>。蕲艾在明代《本草纲目》中记载“自成化以来, 则以蕲州者为胜, 用充方物, 天下重之, 谓之蕲艾”; 祁艾为清代艾叶的优质栽培品种, 清代《祁州志》及清宫医案中均有记载; 宛艾在 2021 年第四届(郑州) 国际现代农业博览会上荣获“河南省优质道地中药材”称号。近年来, 随着人们生活水平和对生活保健意识的提高, 并在国家对中医药的大力支持下, 艾叶的多种用途广泛运用到生活当中, 使得艾叶的需求量骤增, 如艾灸、艾叶乳膏等<sup>[9-11]</sup>。因此, 艾叶各道地产区展开了本地品种的培育、栽培及药材质量控制等方面的研究。然而, 艾叶化学成分复杂, 受地域、气候环境、种植习惯等不同的影响, 各道地产区艾叶药材在化学成分上存在明显的差异, 目前已有的研究表明, 艾叶种植产地不同, 其化学成分及土壤环境存在明显差别<sup>[12]</sup>。相关研究多针对艾叶中非挥发性或挥发性成分进行分析与比较<sup>[13-15]</sup>, 而综合比较不同道地产区艾叶中非挥发性和挥发性成分的研究相对较少。

超高效液相色谱法(UPLC)是一种广泛应用于食品安全、药品质量控制与研发、药物代谢等领域的

分析方法<sup>[16]</sup>。顶空气相色谱质谱联用(HS-GC-MS)是一种简便、快速、灵敏分析样品中挥发性物质的方法<sup>[17]</sup>, 在分析中药挥发性成分方面技术已有相关应用。因此, 为了明确不同道地产区艾叶化学成分差异, 分别收集了河北安国、河南南阳、湖北蕲春 3 个道地产区共 24 批艾叶药材样品, 采用 UPLC 和 HS-GC-MS 联用技术, 分别对 3 个道地产区共 24 批艾叶药材的非挥发性成分和挥发性成分进行了分析和比较, 希望能够为艾叶药材的种植、质量评价及临床应用等提供参考。

## 1 材料

Waters ACQUITY UPLC H-class 超高效液相色谱仪(美国沃特世公司); Agilent 7697A 顶空进样器(美国安捷伦公司); Agilent 7890B-5977B 气相色谱质谱联用仪(美国安捷伦公司); MassHunter 工作站, NIST11 标准质谱检索库; Sartorius 分析天平(0.01 mg, 德国赛多利斯科学仪器有限公司); Sartorius 分析天平(0.1 mg, 德国赛多利斯科学仪器有限公司); Eppendorf Centrifuge 5418 离心机(德国 Eppendorf AG 公司); KQ-3000DE 数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司); Milli-Q 超纯水(美国 Millipore 公司)。

对照品新绿原酸(批号 MUST-17011001)、绿原酸(批号 MUST-17030620)、隐绿原酸(批号 MUST-17030620)、咖啡酸(批号 PS010522)、夏佛塔苷(批号 PS012445)、芦丁(批号 PS012233)、异绿原酸 B(批号 MUST-17030621)、异绿原酸 A(批号 MUST-170211602)、异绿原酸 C(批号 PS011886)、高车前素(批号 PS011076)、棕矢车菊素(批号 PS001167)、异泽兰黄素(批号 PS020254)、蔓荆子黄素(批号 PS012187)购自成都曼斯特生物科技有限公司及成都普思生物科技股份有限公司, 经液相色谱归一法测定, 纯度均大于 98.0%。乙腈、甲酸为色谱纯, 水为超纯水, 其他试剂均为分析纯。

3 个不同道地产区的艾叶药材, 共 24 批样品, 采收时期为 2021 年 4 月 19—25 日, 包括河北安国、河南南阳、湖北蕲春。将不同批次艾叶样品阴干, 放置于干燥器中保存。艾叶样品经河北省中药炮制技术创新中心郑玉光教授鉴定为菊科蒿属植物艾 *A. argyi* 的干燥叶, 不同道地产区艾叶样品具体信息见表 1。

表 1 3 个道地产区艾叶药材样品信息

Table 1 Information of *Artemisiae Argyi Folium* samples collected from three Dao-di producing areas

编号	产地	编号	产地	编号	产地
1-1	河北安国	2-3	河南南阳	3-1	湖北蕲春
1-2	河北安国	2-4	河南南阳	3-2	湖北蕲春
1-3	河北安国	2-5	河南南阳	3-3	湖北蕲春
1-4	河北安国	2-6	河南南阳	3-4	湖北蕲春
1-5	河北安国	2-7	河南南阳	3-5	湖北蕲春
1-6	河北安国	2-8	河南南阳	3-6	湖北蕲春
2-1	河南南阳	2-9	河南南阳	3-7	湖北蕲春
2-2	河南南阳	2-10	河南南阳	3-8	湖北蕲春

## 2 方法与结果

### 2.1 不同道地产区艾叶药材非挥发性成分分析

#### 2.1.1 对照品溶液的制备

精密称取新绿原酸、绿原酸、隐绿原酸、咖啡酸、夏佛塔苷、芦丁、异绿原酸 B、异绿原酸 A、异绿原酸 C、高车前素、棕矢车菊素、异泽兰黄素、蔓荆子黄素对照品适量置 5 mL 量瓶中, 加甲醇定容至刻度, 配制成新绿原酸  $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、绿原酸  $580 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、隐

绿原酸  $154 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、咖啡酸  $21 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、夏佛塔苷  $146 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、芦丁  $86 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、异绿原酸 B  $336 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、异绿原酸 A  $552 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、异绿原酸 C  $422 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、高车前素  $11.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、棕矢车菊素  $34 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、异泽兰黄素  $70 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、蔓荆子黄素  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的混合对照品溶液。

#### 2.1.2 供试品溶液的制备

精密称取艾叶药材粉末 0.2 g, 置具塞锥形瓶中, 精密加入 75% 甲醇 10 mL 称重, 100 kHz 超声提出 30 min, 超声温度设置为  $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , 自然冷却至室温, 用 75% 甲醇补足失重,  $13\,000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  高速离心 10 min 后, 取上清液过  $0.22 \mu\text{m}$  微孔滤膜, 即得。

#### 2.1.3 UPLC 条件

液相分析采用 Waters ACQUITY UPLC H-class 超高效液相色谱仪, 使用 ACQUITY UPLC BEH  $\text{C}_{18}$  色谱柱 ( $2.1 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ ,  $1.7 \mu\text{m}$ ),  $0.1\%$  甲酸水溶液 (A)–乙腈 (B) 为流动相, 梯度洗脱 ( $0 \sim 5 \text{ min}$ ,  $10\% \text{ B}$ ;  $5 \sim 8 \text{ min}$ ,  $10\% \sim 15\% \text{ B}$ ;  $8 \sim 22 \text{ min}$ ,  $15\% \sim 20\% \text{ B}$ ;  $22 \sim 30 \text{ min}$ ,  $20\% \sim 30\% \text{ B}$ ;  $30 \sim 35 \text{ min}$ ,  $30\% \sim 35\% \text{ B}$ ;  $35 \sim 40 \text{ min}$ ,  $35\% \sim 70\% \text{ B}$ )。柱温  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , 进样量  $2 \mu\text{L}$ , 流速  $0.3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , 检测波长  $340 \text{ nm}$ 。

#### 2.1.4 方法学考察

**2.1.4.1 线性关系** 精密吸取适量混合对照品溶液, 经甲醇稀释配成一系列梯度浓度后, 按 2.1.3 项下色谱条件进行进样分析, 测定化合物峰面积, 得到各化合物线性回归方程 (峰面积为纵坐标, 浓度为横坐标)、线性范围及相关系数, 见表 2。

表 2 方法学考察

Table 2 Methodological study

化合物	回归方程	相关系数 ( $R^2$ )	线性范围 / $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	精密度 RSD/%		重复性 RSD/%	稳定性 RSD/%	加入量(50%)		加入量(100%)		加入量(150%)	
				日内	日间			回收率 /%	RSD /%	回收率 /%	RSD /%	回收率 /%	RSD /%
新绿原酸	$y = 13\,870x - 11\,505$	0.999 9	4.7~150.0	1.1	0.78	1.8	0.96	103.7	0.35	104.1	0.59	103.8	0.25
绿原酸	$y = 14\,909x - 86\,288$	1.000	18.1~580.0	0.84	0.079	0.80	0.12	104.2	1.5	103.4	0.86	102.0	0.73
隐绿原酸	$y = 14\,207x - 38\,235$	0.999 9	4.8~154.0	0.84	0.22	1.1	0.56	97.55	2.4	96.38	0.41	96.22	0.98
咖啡酸	$y = 23\,378x - 3\,358.4$	1.000	0.7~21.0	1.1	0.91	2.3	0.71	102.3	1.2	104.7	0.23	103.3	0.91
夏佛塔苷	$y = 14\,619x - 964.3$	1.000	4.6~146.0	0.59	0.055	0.81	0.43	101.8	1.2	102.4	2.8	101.3	1.1
芦丁	$y = 8\,985.7x - 2\,369$	1.000	2.7~86.0	1.9	0.45	1.9	1.7	101.6	1.6	102.4	2.8	102.0	1.8
异绿原酸 B	$y = 19\,241x - 314\,574$	0.997 1	10.5~336.0	2.1	1.7	1.4	0.64	97.23	1.2	98.00	1.4	98.63	0.63
异绿原酸 A	$y = 21\,127x - 364\,422$	0.999 3	17.3~552.0	0.46	0.095	1.3	0.21	102.9	0.94	103.1	0.31	102.5	0.96
异绿原酸 C	$y = 20\,211x - 313\,467$	0.998 9	13.2~422.0	0.41	1.3	1.8	0.22	101.2	0.31	101.9	0.41	101.2	0.19
高车前素	$y = 23\,442x - 8\,361.4$	0.998 9	0.4~11.8	0.89	2.5	2.8	1.4	98.67	1.3	98.93	1.8	98.87	1.5
棕矢车菊素	$y = 25\,483x - 24\,586$	0.999 2	1.1~34.0	0.39	0.57	1.8	0.37	98.73	1.3	99.62	0.54	99.68	0.46
异泽兰黄素	$y = 25\,369x - 21\,833$	0.999 7	2.2~70.0	0.36	0.046	1.3	0.59	103.39	0.21	103.4	0.66	103.7	0.34
蔓荆子黄素	$y = 30\,784x - 1\,872.9$	1.000	0.3~10.0	0.97	0.72	1.6	1.5	103.0	0.54	101.4	1.5	103.4	1.1

**2.1.4.2 精密度试验** 取艾叶样品,按2.1.2项下方法进行制备,并按2.1.3项下色谱条件进行进样分析,在1 d内连续进样6次,记录13个色谱峰的峰面积,考察日内精密度,连续6 d测定,考察日间精密度,计算相对标准偏差(RSD)。由精密度考察结果可知,所建立的方法精密度良好,见表2。

**2.1.4.3 稳定性试验** 取艾叶样品,按2.1.2项下方法进行制备,并按2.1.3项下色谱条件分别于0、2、4、6、8、12、24 h进行进样分析,记录各化合物峰面积并计算RSD。由稳定性考察结果可知,所测定的化合物成分在24 h内稳定性较好,见表2。

**2.1.4.4 重复性试验** 取艾叶样品,按2.1.2项下方法平行制备6份艾叶样品溶液,并按2.1.3项下色谱条件进行进样分析,记录各化合物峰面积并计算RSD。由重复性考察结果可知,所建立的方法重复性良好,见表2。

**2.1.4.5 加样回收率试验** 精密称取已知含量的艾叶样品0.1 g,分别按目标峰含量的50%、100%、150%加入适量对照品,分别按2.1.2项下方法平行制备3份样品溶液,并按2.1.3项下色谱条件进行进样分析,根据以下公式计算回收率并计算RSD。由考察结果可知,所建立的方法准确度良好,见表2。

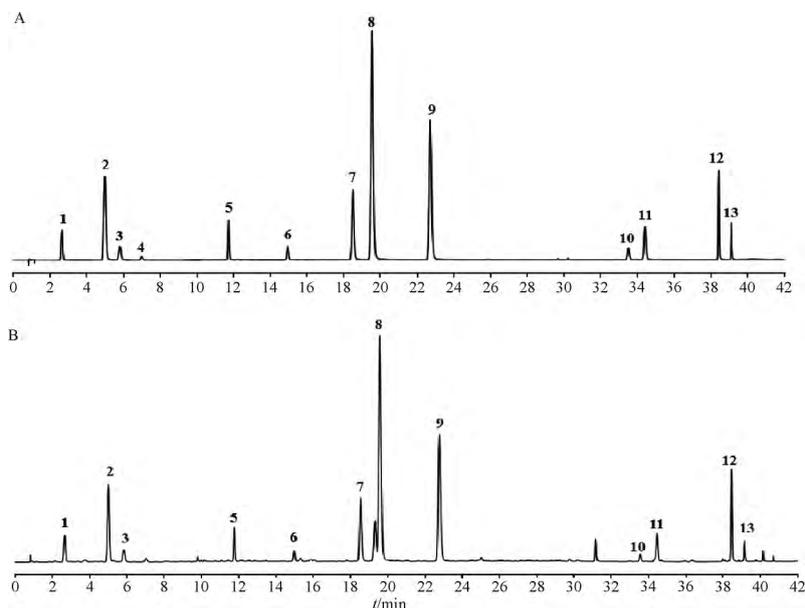
### 2.1.5 不同道地产区艾叶药材非挥发性成分含量测定

按照2.1.2项下方法制备不同道地产区24批艾叶样品溶液,按2.1.3项下色谱条件进行分析,分别测定新绿原酸、绿原酸、隐绿原酸、咖啡酸、夏佛塔苷、芦丁、异绿原酸B、异绿原酸A、异绿原酸C、高车前素、棕矢车菊素、异泽兰黄素、蔓荆子黄素的含量。3个不同道地产区艾叶药材含量测定结果见表3。艾叶样品和混合对照品色谱图见图1。

表3 不同道地产区艾叶药材中13种非挥发性成分的含量测定( $n=3$ )

Table 3 Content of 13 nonvolatile compounds in Artemisiae Argyi Folium samples from different Dao-di producing areas ( $n=3$ )

编号	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$												
	新绿原酸	绿原酸	隐绿原酸	咖啡酸	夏佛塔苷	芦丁	异绿原酸B	异绿原酸A	异绿原酸C	高车前素	棕矢车菊素	异泽兰黄素	蔓荆子黄素
1-1	48.5	212.5	44.0	8.5	93.0	16.5	117.0	467.0	249.5	2.5	7.0	14.5	2.0
1-2	55.5	258.0	36.5	4.5	90.5	20.0	126.5	491.0	230.5	2.5	8.5	15.5	2.0
1-3	43.5	269.5	34.5	6.5	60.0	22.0	96.5	500.0	221.0	2.5	4.0	18.5	2.5
1-4	50.5	209.5	42.0	8.5	90.0	26.5	117.0	471.5	249.5	2.5	7.5	15.5	2.0
1-5	68.0	302.0	57.5	15.5	92.0	21.5	123.0	572.0	276.0	3.0	9.5	17.0	2.5
1-6	53.5	244.0	35.5	4.5	92.0	27.0	122.5	429.0	208.5	2.5	7.5	14.0	2.0
2-1	85.5	423.5	74.0	7.0	94.0	49.0	301.0	742.0	442.5	6.5	35.0	44.5	5.5
2-2	33.0	325.0	26.0	4.5	41.0	13.0	113.5	315.0	148.0	6.0	32.0	56.5	5.0
2-3	12.5	60.5	16.5	3.5	32.0	12.5	68.5	247.5	115.5	5.0	37.0	71.0	7.5
2-4	26.0	132.5	33.0	8.0	67.0	26.5	122.5	276.5	198.0	7.5	42.0	76.5	7.5
2-5	46.0	190.0	39.0	6.5	55.0	35.5	118.0	430.5	236.0	5.5	38.0	69.5	8.0
2-6	23.0	163.0	30.0	10.0	55.0	21.5	107.5	249.5	187.0	8.0	36.5	68.5	6.5
2-7	35.0	266.0	28.0	4.0	65.0	24.5	109.5	370.5	169.0	4.5	18.5	41.0	4.0
2-8	46.0	226.5	46.0	10.0	76.0	23.5	142.0	499.5	282.0	5.5	25.5	45.0	4.5
2-9	52.5	255.0	64.5	16.5	48.0	15.5	168.0	433.0	312.0	9.5	42.5	70.5	6.5
2-10	56.0	257.5	69.0	17.0	50.5	12.5	176.0	443.5	322.0	9.5	43.5	70.0	6.0
3-1	66.0	385.0	72.0	12.0	48.5	12.0	195.0	526.5	350.0	9.0	34.5	61.5	4.5
3-2	63.5	351.0	70.0	12.0	47.5	16.5	189.5	481.0	323.0	9.0	36.0	62.0	5.0
3-3	62.0	312.5	68.5	13.0	47.5	11.0	183.0	457.5	318.5	9.0	35.0	62.5	5.0
3-4	63.5	336.0	70.0	14.0	46.0	10.5	181.0	476.5	321.0	8.5	35.0	61.0	4.5
3-5	55.0	345.0	43.0	8.5	36.5	14.0	104.0	508.5	211.5	2.5	10.0	15.5	1.5
3-6	56.0	336.0	41.0	8.0	38.0	11.5	107.0	537.0	219.0	2.5	10.0	16.0	2.0
3-7	52.5	332.5	40.5	8.0	35.0	13.5	101.0	500.0	207.5	2.5	11.5	17.5	2.0
3-8	57.5	359.0	41.5	8.5	40.0	19.5	110.5	547.0	225.0	3.0	11.0	17.5	2.0



1. 新绿原酸; 2. 绿原酸; 3. 隐绿原酸; 4. 咖啡酸; 5. 夏佛塔苷; 6. 芦丁; 7. 异绿原酸 B; 8. 异绿原酸 A; 9. 异绿原酸 C; 10. 高车前素; 11. 棕矢车菊素; 12. 异泽兰黄素; 13. 蔓荆子黄素。

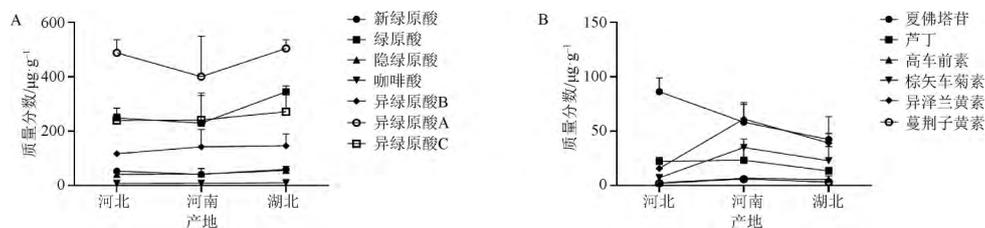
图 1 混合对照品 (A) 和艾叶样品 (B) 的 UPLC 图

Fig.1 UPLC chromatograms of mixed reference substances (A) and Artemisiae Argyi Folium sample (B)

### 2.1.6 不同道地产区艾叶药材非挥发性成分比较分析

艾叶非挥发性成分主要为酚酸和黄酮类成分。从含量测定结果可知,不同批次艾叶药材中酚酸类成分含量均明显高于黄酮类成分。在所测定的酚酸类成分中异绿原酸 A 含量最高,而黄酮类成分中夏佛塔苷和异泽兰黄素的含量较高。不同道地产区艾叶中 7 个酚酸类成分总量为河北安国 ( $1\ 196.8 \pm 102.1$ )  $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 、河南南阳 ( $1\ 107.4 \pm 404.8$ )  $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 、湖北蕲春 ( $1\ 393.0 \pm 115.5$ )  $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ , 6 个黄酮类成分

总量为河北安国 ( $99\ 136.4 \pm 12.6$ )  $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 、河南南阳 ( $191.0 \pm 26.4$ )  $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 、湖北蕲春 ( $127.1 \pm 43.6$ )  $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。3 个道地产区艾叶药材的酚酸类成分总量无显著性差异,而黄酮类成分总含量河南南阳样品显著高于河北安国和湖北蕲春样品 ( $P < 0.01$ )。所测定的 7 个酚酸类成分(新绿原酸、绿原酸、隐绿原酸、咖啡酸、异绿原酸 B、异绿原酸 A、异绿原酸 C) 和 6 个黄酮类成分(夏佛塔苷、芦丁、高车前素、棕矢车菊素、异泽兰黄素、蔓荆子黄素)的在不同道地产区艾叶样品中含量也无显著性差异,见图 2。



河北  $n=6$ ; 河南  $n=10$ ; 湖北  $n=8$ 。

图 2 3 个道地产区艾叶样品中 7 个酚酸 (A) 和 6 个黄酮 (B) 成分的含量 ( $\bar{x} \pm s$ )

Fig.2 Content of 7 phenolic acids (A) and 6 flavonoids (B) in Artemisiae Argyi Folium samples from three Dao-di producing areas ( $\bar{x} \pm s$ )

## 2.2 不同道地产区艾叶药材挥发性成分分析

### 2.2.1 供试品的制备

将阴干的艾叶药材样品研磨成粉(过 20 目

筛)备用。

### 2.2.2 HS-GC-MS 条件

顶空进样条件: 称取 0.5 g 艾叶药材粉末置 20

mL 顶空进样瓶中, 密塞, 加热器温度 90 °C, 定量环温度 100 °C, 传输线温度 110 °C, 样品瓶平衡时间为 15 min, 持续进样 0.5 min。

GC-MS 条件: 色谱柱为 Agilent HP-5 MS 弹性石英毛细管柱(5% 苯甲基聚硅氧烷, 0.25 mm×30 m, 0.25 μm)。色谱分离采用程序升温模式, 初始温度 60 °C, 保持 3 min, 以 4 °C·min<sup>-1</sup> 升至 90 °C 并保持 3 min, 再以 4 °C·min<sup>-1</sup> 升至 150 °C, 最后以 10 °C·min<sup>-1</sup> 升至 200 °C。进样口温度 250 °C, 载气为高纯氦气(纯度 99.999%), 载气流速 1.1 mL·min<sup>-1</sup>, 分流比 20:1。质谱检测为 EI 离子源, 电子能量 70 eV, 离子源温度 230 °C, 四极杆温度 150 °C, 溶剂延迟设置为 3 min, 质量扫描范围 *m/z* 40~400。

### 2.2.3 基于 HS-GC-MS 的艾叶挥发性化学成分分析

按照上述 2.2.1 项下方法制备不同道地产区艾叶药材粉末样品, 采用 2.2.2 项下条件进行 HS-GC-MS 分析, 得到不同道地产区艾叶挥发性成分的总离子流图, 见图 3。从艾叶挥发性成分总离子流图中可知, 在所建立的 HS-GC-MS 分析条件下, 艾叶挥发性成分中各色谱峰分离度良好。

通过 NIST11 对得到的艾叶挥发性成分总离子流图中的各色谱峰质谱数据进行分析, 并查找相关文献, 对各色谱峰进行归属, 共从艾叶样品中鉴定出 40 种挥发性成分, 见表 4<sup>[18-22]</sup>。由 HS-GC-MS 分析结果可知, 不同道地产区蕪艾、菟艾和祁艾挥发性成分种类基本无差异, 均含有所鉴定出的 40 种挥发性成分, 主要为萜类、烯类和醇类等。进一步采用峰面积归一化法, 计算各挥发性化合物在不同道地产区艾叶挥发性成分中占比, 在所鉴定的艾叶挥发性成分中, 桉叶油醇(1,8-cineole) 的质量分数最高(26.03%~30.35%), 其次为 cyclofenchene(10.03%~13.80%) 和 蒿酮(artemisyl ketone, 8.91%~12.71%), 这 3 种挥发性成分的总量占总挥发性成分的 40% 以上。

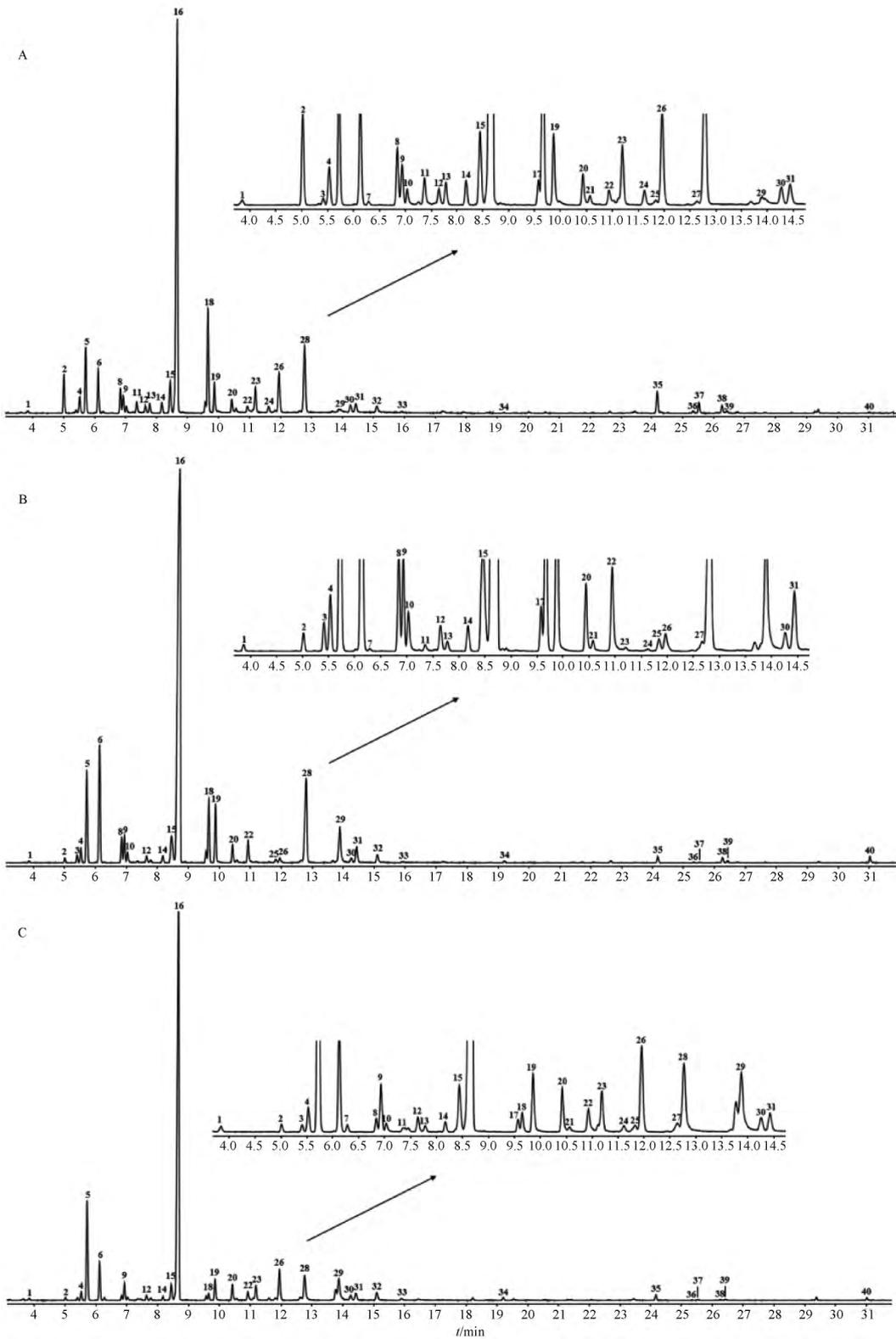
### 2.2.4 不同道地产区艾叶挥发性成分比较分析

由 HS-GC-MS 分析结果可知, 3 个道地产区艾叶挥发性成分种类无明显差别, 但各挥发性成分的相对含量有明显差异, 因此为了进一步比较不同道地产区艾叶挥发性成分差异, 将 24 批不同道地产区艾叶中 40 种挥发性成分峰面积对数值作为变量, 导入 SIMCA 14.1 软件中, 进一步运用主成分分析(PCA) 和偏最小二乘法判别分析(PLS-DA) 等化学

计量学方法, 寻找不同道地产区艾叶挥发油中差异性成分, 明确不同道地产区艾叶挥发性成分差异, 为艾叶药材的质量评价提供方法和数据支撑<sup>[23-24]</sup>。

由所建立的 PCA 模型可知, 前 3 个主成分的总贡献率为 78.9%, 其中第一主成分贡献率为 39.5%, 第二主成分贡献率为 26.4%, 第三主成分贡献率为 13.0%, 方差累计解释能力参数  $R^2X$  和预测能力参数  $Q^2$  分别为 0.853、0.711, 说明 PCA 模型的区分度和预测能力较好, 前 3 个主成分已基本能反映出不同道地产区艾叶挥发油类成分的主要特征。由 PCA 得分图可知, 3 个不同道地产区艾叶药材样品基本可分为 3 个区域, 表明不同道地产区艾叶药材挥发性成分间存在差异, 见图 4A。在 PCA 基础上, 进一步采用 PLS-DA 研究不同道地产区艾叶挥发性成分差异, 由所建立的 PLS-DA 模型可知, 累计解释能力参数( $R^2$ ) 和预测能力参数( $Q^2$ ) 分别为 0.848、0.786, 提示所建立的模型稳定且预测能力良好。由 PLS-DA 得分图可知, 艾叶药材被分为 3 类, 分别对应不同的道地产区, 该结果与 PCA 结果一致, 提示不同道地产区艾叶挥发性成分有明显差异, 见图 4A。通过计算变量投影重要度(variable importance for the projection, VIP) 预测值衡量各化学成分对各组样本分类判别的影响强度和解释能力, 从而筛选差异性化合物(VIP>1.2)。在所鉴定的 40 个挥发性化学成分中, 共筛选出 8 个差异性化合物, 分别为反式-β-金合欢烯(VIP=1.547)、(-)-反式-松香芹醇(VIP=1.462)、1,3,3-trimethyl-2-oxabicyclo[2.2.2]oct-5-ene(VIP=1.442)、龙脑(VIP=1.289)、蓝桉醇(VIP=1.277)、3,3,6-trimethylhepta-1,5-dien-4-ol(VIP=1.264)、2,4-thujadiene(VIP=1.221)、3,3,6-trimethyl-1,4-heptadien-6-ol(VIP=1.207)。

进一步研究不同道地产区艾叶挥发性成分中的差异性化合物, 发现 8 个差异性化合物在不同道地产区艾叶挥发性成分中的相对含量变化较大, (-)-反式-松香芹醇、龙脑、蓝桉醇、3,3,6-trimethylhepta-1,5-dien-4-ol、3,3,6-trimethyl-1,4-heptadien-6-ol 的含量在河南南阳较高, 湖北蕪春次之, 河北安国较低; 反式-β-金合欢烯的含量在湖北蕪春较高, 河北安国次之, 河南南阳较低; 1,3,3-trimethyl-2-oxabicyclo[2.2.2]oct-5-ene 和 2,4-thujadiene 的含量在河北安国较高, 湖北蕪春次之, 河南南阳较低, 见图 5。



A.河北安国; B.河南南阳; C.湖北蕲春; 1~40.40 种挥发性成分。

图3 艾叶挥发性成分 HS-GC-MS 总离子流图

Fig.3 Total ion chromatograms of volatile constituents of *Artemisiae Argyi Folium* samples determined by HS-GC-MS

表4 艾叶挥发性成分相关信息

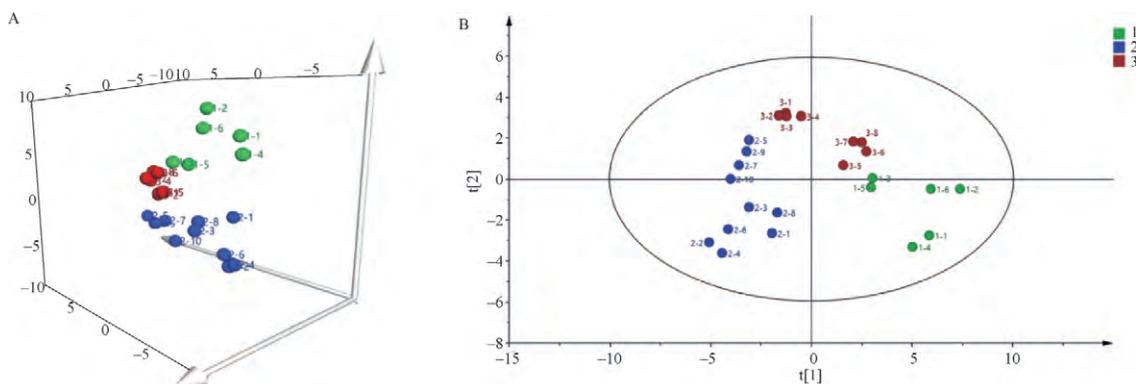
Table 4 Information of volatile components in Artemisiae Argyi Folium

No.	$t_R$ / min	化合物	分子式	相对分子 质量	质量分数/%			参考 文献
					河北安国	河南南阳	湖北蕲春	
1	3.871	3- $\beta$ -二甲基-1-庚炔-3-醇(3- $\beta$ -dimethyl-1-heptyn-3-ol)	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O	140.2	0.113~0.254	0.055~0.172	0.075~0.147	-
2	5.036	santolina triene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136.1	0.260~4.509	0.236~1.423	0.108~1.226	-
3	5.425	3-蒎烯(3-carene)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136.2	0.116~0.310	0.291~1.164	0.426~0.533	[18-19]
4	5.549	$\alpha$ -蒎烯( $\alpha$ -pinene)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136.2	2.069~5.302	1.328~2.660	1.739~2.329	[20-21]
5	5.736	cyclofenchene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136.2	8.116~13.046	7.879~12.334	8.070~21.099	[20,22]
6	6.047	莰烯(camphene)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136.2	2.958~4.704	4.045~11.249	4.580~5.924	[18-22]
7	6.314	2- $\Delta$ -thujadiene	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	134.2	0.068~0.496	0.004~0.039	0.017~0.163	-
8	6.861	桉烯(sabinene)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136.2	3.195~12.867	0.701~2.997	0.684~6.034	[21]
9	6.954	$\beta$ -蒎烯( $\beta$ -pinene)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136.2	2.233~6.506	2.225~3.604	3.206~4.328	-
10	7.057	1-辛烯-3-醇(1-octen-3-ol)	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	128.2	1.727~3.094	1.682~4.202	1.183~2.158	[19]
11	7.386	1,3,3-trimethyl-2-oxabicyclo[2.2.2]oct-5-ene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152.2	1.247~7.228	0.025~0.845	0.035~2.941	-
12	7.666	3,3- $\beta$ -trimethyl-1- $\Delta$ -heptadien-6-ol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154.2	0.020~0.222	0.041~0.511	0.122~0.230	[22]
13	7.803	水芹烯(phellandrene)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136.2	0.517~1.122	0.105~0.424	0.176~0.363	[19]
14	8.198	$\alpha$ -松油烯( $\alpha$ -terpinene)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136.2	0.834~2.068	0.333~1.091	0.413~0.616	[21-22]
15	8.462	4-异丙基甲苯( <i>p</i> -cymene)	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	134.2	1.419~3.650	1.577~4.005	1.337~1.691	[19,21]
16	8.664	桉叶油醇(1- $\beta$ -cineole)	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154.2	19.432~30.286	26.724~34.083	18.137~33.514	[19,21]
17	9.597	$\gamma$ -松油烯( $\gamma$ -terpinene)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136.2	1.190~2.811	0.558~1.735	0.673~0.998	[19,21]
18	9.681	蒿酮(artemisyl ketone)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152.2	2.633~30.573	3.958~22.198	2.884~22.873	[19]
19	9.895	( <i>E</i> )-sabinene hydrate	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154.2	2.097~0.804	0.798~1.751	0.734~1.829	-
20	10.458	3,3- $\beta$ -trimethylhepta-1,5-dien-4-ol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154.2	0.029~0.721	0.052~1.336	0.279~0.807	[22]
21	10.595	萜品油烯(terpinolene)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136.2	0.224~0.628	0.084~0.299	0.104~0.146	[21]
22	10.961	4-侧柏醇(4-thujanol)	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154.2	0.195~0.362	0.430~0.784	0.465~0.567	-
23	11.229	(-)- $\alpha$ -侧柏酮[ $\alpha$ -(-)-thujone]	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152.2	0.341~0.896	0.012~0.704	0.791~1.364	[19]
24	11.614	<i>cis</i> -chrysanthenol	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152.2	0.095~0.309	0.014~0.172	0.149~0.347	-
25	11.866	( <i>Z</i> )- <i>para</i> -2-menthen-1-ol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154.2	0.033~0.068	0.085~0.181	0.085~0.153	-
26	12.000	chrysanthenone	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	150.2	0.885~5.342	0.354~6.618	2.385~4.629	-
27	12.671	(-)-反式-松香芹醇[(-)- <i>trans</i> -pinocarveol]	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152.2	0.011~0.060	0.098~1.325	0.036~0.397	[19]
28	12.825	樟脑(camphor)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152.2	4.780~7.337	3.310~9.382	3.635~8.122	[18-19]
29	13.927	龙脑(borneol)	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154.2	0.520~4.314	3.125~10.802	2.392~10.558	[21]
30	14.303	artemisyl acetate	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154.2	0.432~4.018	0.118~5.857	1.543~4.664	[21]
31	14.481	4-萜烯醇(terpinen-4-ol)	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154.2	0.418~0.555	0.635~1.115	0.525~0.722	[19,21-22]
32	15.152	$\alpha$ -松油醇( $\alpha$ -terpineol)	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154.2	0.531~0.993	0.518~1.143	0.659~1.071	[19,21-22]
33	15.945	(-)-马鞭草烯酮[(-)-verbenone]	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	150.2	0.034~0.078	0.025~0.125	0.086~0.156	[19]
34	19.252	左旋乙酸冰片酯(L-bornyl acetate)	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	196.2	0.045~0.158	0.145~0.415	0.099~0.650	[19]
35	24.201	反式石竹烯(caryophyllene)	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204.3	0.384~1.128	0.121~0.452	0.248~1.002	[19-20]
36	25.370	$\alpha$ -葑草烯( $\alpha$ -humulene)	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204.3	0.032~0.083	0.007~0.022	0.013~0.075	[19]
37	25.541	反式 $\beta$ -金合欢烯[( <i>E</i> )- $\beta$ -farnesene]	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204.3	0.427~1.255	0.017~0.129	0.068~2.540	-
38	26.294	germacrene D	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204.3	0.151~0.503	0.044~0.199	0.056~0.758	[20,22]
39	29.405	石竹素(caryophyllene oxide)	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220.3	0.086~0.183	0.031~0.121	0.130~0.211	[19-21]
40	31.031	蓝桉醇(globulol)	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222.3	0.013~0.025	0.054~0.259	0.025~0.155	[19,21]

### 3 讨论

艾叶药材的道地产区主要有河北安国、河南南阳、湖北蕲春等,本文针对以上3个道地产区艾叶药材,采用UPLC和HS-GC-MS分别对其中非挥发性成分和挥发性成分进行了分析与比较。为了得到最优的艾叶药材非挥发性成分的提取条件,分别考察

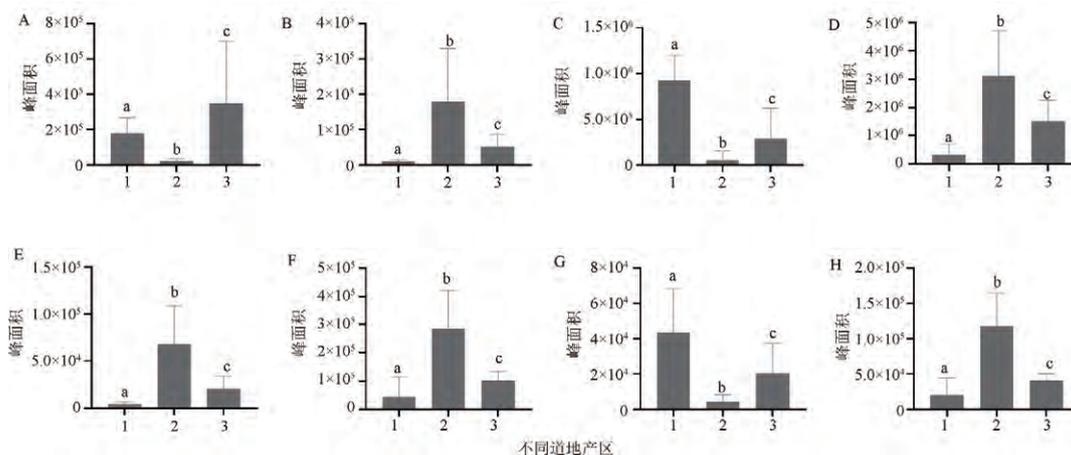
了不同提取溶剂(乙醇、甲醇、75%甲醇、50%甲醇)、不同提取时间(20、30、40 min)和提取物料比(1:25、1:50、1:10)对提取效率的影响。结果表明75%甲醇、超声30 min、物料比1:50时提取效率最高,因此选用该条件作为艾叶非挥发性成分的提取条件。采用UPLC对3个不同道地产区艾叶药材中



1-1~1-6.河北安国; 2-1~2-10.河南南阳; 3-1~3-8.湖北蕲春。

图 4 3 个道地产区艾叶样品主成分分析 (A) 和偏最小二乘法判别分析 (B) 得分图

Fig.4 Plots of principal component analysis (A) and partial least squares discriminant analysis (B) of *Artemisiae Argyi Folium* samples from three Dao-di producing areas



A. 反式- $\beta$ -金合欢烯; B. (-)-反式-松香芹醇; C. 1,3,3-trimethyl-2-oxabicyclo[2.2.2]oct-5-ene; D. 龙脑; E. 蓝桉醇; F. 3,3,6-trimethylhepta-1,5-dien-4-ol; G. 2,4-thujadiene; H. 3,3,6-trimethyl-1,4-heptadien-6-ol; 不同小写字母表示差异显著 ( $P < 0.001$ ); 不同道地产区: 1.河北安国 2.河南南阳 3.湖北蕲春。

图 5 3 个道地产区艾叶样品中 8 个挥发性差异成分平均相对含量 ( $\bar{x} \pm s, n = 3$ )

Fig.5 Relative content of 8 chemical markers of *Artemisiae Argyi Folium* samples from three Dao-di producing areas ( $\bar{x} \pm s, n = 3$ )

7 个酚酸类成分(新绿原酸、绿原酸、隐绿原酸、咖啡酸、异绿原酸 B、异绿原酸 A、异绿原酸 C) 和 6 个黄酮类成分(夏佛塔苷、芦丁、高车前素、棕矢车菊素、异泽兰黄素、蔓荆子黄素), 共 13 个非挥发性成分的含量进行了测定。由含量测定结果可知, 艾叶药材中酚酸类成分含量明显高于黄酮类成分, 在所测定的酚酸类成分中异绿原酸 A 含量较高, 而黄酮类成分中夏佛塔苷和异泽兰黄素的含量较高。进一步对不同道地产区艾叶中酚酸和黄酮类成分的含量进行比较, 结果发现不同道地产区艾叶药材中非挥发性成分差异不明显。

在不同道地产区艾叶非挥发性成分分析基础上, 进一步采用 HS-GC-MS 对其挥发性成分进行了分析。为了得到较好的顶空进样条件, 考察了顶空进样中加热器温度(80、90、100、110  $^{\circ}\text{C}$ ) 和样品瓶平衡时间(10、15、20、25 min) 对艾叶挥发性成分的影响, 结果表明加热器温度 90  $^{\circ}\text{C}$ , 平衡时间 15 min 时, 样品出峰条件较好, 因此选用该条件作为艾叶挥发性成分的顶空进样分析条件。HS-GC-MS 分析结果表明, 不同道地产区艾叶药材中挥发性成分种类无明显差异, 均含有所鉴定的 40 种挥发性成分, 但各挥发性成分的相对含量在不同道地产区艾叶药材

中差别较大。在此基础上,采用PCA和PLS-DA对不同道地产区艾叶药材挥发性成分进行分析与比较,寻找差异化合物。由分析结果可知,3个道地产区艾叶药材分布在不同区域,提示不同道地产区艾叶样品之间挥发性成分存在差异,共找到8个差异性化合物,可以将其作为区分不同道地产区艾叶药材的指标性成分。

药材种植一般会因地域、气候环境、各地种植习惯等的不同,使得其药材化学成分存在差异。目前对于不同道地产区艾叶药材化学差异的研究较少,艾叶药材质量参差不齐。本实验采用UPLC和HS-GC-MS系统分析和比较了河北安国、河南南阳、湖北蕲春3个主要道地产区所产艾叶药材的化学成分差异,结果表明3个道地产区艾叶样品在非挥发性成分上差异不明显,但在挥发性成分上有明显区别,共找到8个挥发性差异化合物。通过以上研究,可为艾叶药材道地地区分、质量评价及临床应用提供实验方法和数据支撑。

#### 【参考文献】

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2020: 91.
- [2] 顾颖, 余晓玲, 张毅. 艾叶的现代研究及临床新用[J]. 中医临床研究, 2016, 8(22): 58.
- [3] 薛紫鲸, 郭利霄, 郭梅, 等. 不同采收期祁艾化学成分差异性研究[J]. 中国中药杂志, 2019, 44(24): 5433.
- [4] 兰晓燕, 张元, 朱龙波, 等. 艾叶化学成分、药理作用及质量研究进展[J]. 中国中药杂志, 2020, 45(17): 4017.
- [5] 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.
- [6] 李皓翔, 范卫锋, 郑依玲, 等. 不同产地艾叶中8种活性成分的HPLC比较分析[J]. 时珍国医国药, 2022, 33(7): 1556.
- [7] 靳然, 孟笑男, 赵百孝. 灸用艾叶的道地药材及加工标准的探讨[J]. 中国针灸, 2010, 30(1): 40.
- [8] 雷琼. 不同产地艾叶主要成分比较研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2020.
- [9] 李善明, 黄成福, 何伟, 等. 艾叶等中草药添加康养型刨花板的研发和应用[J]. 中国人造板, 2022, 29(7): 6.
- [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.
- [11] 王晨, 袁梦琪, 国文豪, 等. 绿色养生疗法艾灸的研究进展[J]. 中国中医药现代远程教育, 2018, 16(3): 138.
- [12] 马琳, 王梓欣, 蒋靖怡, 等. 基于最小数据集的蕲春蕲艾种植区土壤肥力质量评价[J]. 中国中药杂志, 2022, 47(14): 3738.
- [13] 罗丹丹, 彭华胜, 张元, 等. 基于UPLC-Q-TOF-MS分析比较宽叶山蒿与艾的化学成分[J]. 中国中药杂志, 2020, 45(17): 4057.
- [14] 黄显章, 康利平, 高丽, 等. 基于古代本草记载的不同产地艾叶中棕矢车菊素和异泽兰黄素的含量研究[J]. 中国中药杂志, 2017, 42(18): 3504.
- [15] 宋叶, 张鹏云, 戴卫波, 等. 不同产地艾叶挥发油成分的比较研究[J]. 时珍国医国药, 2019, 30(4): 845.
- [16] 毛琼丽, 石豪, 严玲, 等. 超高效液相色谱仪的应用及前景展望[J]. 化学分析计量, 2021, 30(11): 95.
- [17] 汤杨懿南, 李利, 林丽美, 等. 基于顶空气相色谱-离子迁移谱法评价金银花和山银花风味性物质的差异[J]. 中国中药杂志, 2022, 47(14): 3798.
- [18] HUANG H C, WANG H F, YIH K H, et al. Dual bioactivities of essential oil extracted from the leaves of *Artemisia argyi* as an antimelanogenic versus antioxidant agent and chemical composition analysis by GC/MS[J]. Int J Mol Sci, 2012, 13(11): 14679.
- [19] 孙吴倩, 张秀芳, 忻晓东, 等. 水蒸气蒸馏法和提取-共沸精馏耦合技术提取艾叶挥发油比较研究[J]. 上海中医药大学学报, 2022, 36(1): 27.
- [20] LI N, MAO Y, DENG C, et al. Separation and identification of volatile constituents in *Artemisia argyi* flowers by GC-MS with SPME and steam distillation[J]. J Chromatogr Sci, 2008, 46(5): 401.
- [21] 谷瑶, 梁忠云, 陈松武, 等. 广西野生艾叶挥发油成分的GC-MS分析[J]. 南方农业, 2020, 14(28): 13.
- [22] GUO L, ZHANG D, WANG L, et al. Comparison and discrimination of *artemisia argyi* and *artemisia lavandulifolia* by gas chromatography-mass spectrometry based metabolomic approach[J]. J AOAC Int, 2019, 102(6): 1814.
- [23] 封燮, 石欢, 杨贵雅, 等. 基于GC-MS与化学计量学的不同采收时期连翘挥发油类成分动态变化研究[J]. 中国中药杂志, 2022, 47(1): 54.
- [24] 周杨, 晏婷, 郑林, 等. GC-MS同时测定大果木姜子油中11种挥发性成分的含量[J]. 中国中药杂志, 2023, 48(6): 1568.

【责任编辑 吕冬梅】