

# HS-SPME-GC-MS 结合化学计量法对不同产地艾叶 药材挥发性成分的比较分析

梁欢, 卢金清\*, 戴艺, 李肖爽, 郭胜男

(湖北中医药大学, 湖北省药用植物研发中心, 武汉 430065)

**[摘要]** **目的:**建立艾叶挥发性成分的快速分析方法,研究不同产地艾叶挥发性成分的含量及分布特征。**方法:**采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱(HS-SPME-GC-MS)联用技术,结合安捷伦化学工作站对不同产地的艾叶中挥发性化学成分进行定性分析,以峰面积归一化法计算各组分的相对含量,并通过化学计量法主成分分析和聚类分析对艾叶中的挥发性成分含量进行分析。**结果:**初步鉴定出 84 种化合物,主要为酮类、烯类、醇类化合物。不同产地艾叶挥发性成分有一定差异,采用主成分分析及聚类分析法能有效区分不同产地的艾叶,其中湖北蕲春产的艾叶品质最好,其次为湖南广布、河南汤阴的艾叶质量较佳,聚类分析结果将不同产地艾叶分为 5 类。**结论:**此方法稳定可靠,适用于艾叶挥发性成分的快速分析,并为艾叶挥发性成分的质量评价提供一定的科学依据。

**[关键词]** 艾叶; 挥发性成分; 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱; 主成分分析; 聚类分析

**[中图分类号]** R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2014)18-00085-06

**[doi]** 10.13422/j.cnki.syfjx.2014180085

## Comparative Analysis of Volatile Components of Artemisiae Argyi Folium from Different Origins Using HS-SPME-GC-MS Combined with Chemometrics Analysis

LIANG Huan, LU Jin-qing\*, DAI Yi, LI Xiao-shuang, GUO Sheng-nan

(Hubei University of Traditional Chinese Medicine, Research and Development Center of  
Medicinal Plants in Hubei Province, Wuhan 430065, China)

**[Abstract]** **Objective:** The aim of this study was to establish a rapid method to analyze the volatile components of Artemisiae Argyi Folium and to study the content and distribution characteristics of Artemisiae Argyi Folium from different habitats. **Method:** The volatile components were investigated by HS-SPME-GC-MS based on the agilent productivity Chem Station and were quantified roughly by peak area normalization method. The data were analyzed by principal component analysis (PCA) and cluster analysis (CA). **Result:** Eighty-four components were identified preliminarily, which were mainly ketones, alkenes, aldehydes and alcohols. There were significant differences in essential components of Artemisiae Argyi Folium from different habitats. It can be distinguished effectively by principal component analysis and cluster analysis. The quality of Artemisiae Argyi Folium from Qichun of Hubei province was the best, followed by from Guangbu of Hunan province and Tangying of Henan province. The results of the cluster analysis revealed five main clusters. **Conclusion:** The method is reliable and stable. This method can be applied to analyze the volatile components of Artemisiae Argyi Folium. It will provide the scientific basis for quality assessment of Artemisiae Argyi Folium.

**[Key words]** Artemisiae Argyi Folium; volatile components; HS-SPME-GC-MS; principal component analysis; cluster analysis

**[收稿日期]** 20140312(017)

**[第一作者]** 梁欢, 博士, 从事中药学研究, Tel: 13554371364, E-mail: lianghuan198810@163.com

**[通讯作者]** \* 卢金清, 教授, 硕士生导师, 从事中药及天然产物活性成分研究, Tel: 027-68890101, E-mail: ljqs9169@sohu.com

艾叶具有温经止血、散寒止痛之功效,用于治疗小腹冷痛、经寒不调、吐血、崩漏经多,外治皮肤瘙痒<sup>[1]</sup>。艾叶药用历史悠久,最早记载于《中医别录》,在全国各地均有分布,资源丰富,以湖北蕲春为佳。现代研究表明,艾叶主要含挥发油、黄酮类、多糖类等成分<sup>[2-4]</sup>。艾叶具有浓烈香气,挥发性成分较复杂,由于环境、气候条件的差别,不同产地艾叶的挥发性成分有着明显的差异<sup>[5-8]</sup>。顶空固相微萃取技术是近年来应用到中药挥发性成分检测的一种新技术<sup>[9-10]</sup>,它能全面快速获得样品中挥发性物质的组成信息,且方法简便、易操作,节约了大量的样品前处理时间,与 GC-MS 联用可作为艾叶挥发性成分分析的首选方法。主成分分析和聚类分析在中药含量测定中的应用较为广泛,但在挥发性成分中的应用较为罕见,本实验采用 HS-SPME-GC-MS 结合化学计量法对不同产地艾叶药材挥发性成分进行比较分析,为不同产地艾叶挥发性成分的质量评价提供新思路,为艾叶资源的合理利用提供依据。

### 1 材料

**1.1 仪器** 6890/5973 系列气相色谱-质谱联用仪(美国安捷伦公司), NIST 系列标准谱库, 65  $\mu\text{m}$  PDMS/DVB 萃取头(美国 Supelco 公司), 手动固相微萃取(SPME)进样器装置(美国 Supelco 公司), ALC-210.2 型电子天平(Sartorius)。

**1.2 药材** 艾叶分别采集于湖南临湘市 2 批(1, 2 号)、四川资阳县(3 号)、安徽明光市(4 号)、湖南省广布(5 号)、湖北蕲春县 2 批(6, 7 号)、河南汤阴县(8 号),经湖北中医药大学卢金清教授鉴定为菊科植物艾 *Artemisia argyi* Levl. et Vant. 的干燥叶。

### 2 方法

**2.1 顶空固相微萃取条件** 取艾叶 0.3 g, 研碎, 置于 15 mL 配有聚四氟乙烯胶垫的顶空瓶中, 用带有 65  $\mu\text{m}$  PDMS/DVB 萃取纤维头的手动进样器插入瓶内, 85  $^{\circ}\text{C}$  平衡 10 min, 推出萃取头顶空萃取 15 min, 取出, 立即插入色谱仪进样口(温度 250  $^{\circ}\text{C}$ ), 解析 3 min。

**2.2 GC-MS 分析条件** 气相色谱条件 HP-5MS 石英毛细管柱(0.2 mm  $\times$  50 m, 0.33  $\mu\text{m}$ ), 程序升温(初始温度 45  $^{\circ}\text{C}$ , 以 5  $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  升至 79  $^{\circ}\text{C}$ , 再以 2  $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  升至 80  $^{\circ}\text{C}$ , 再以 6  $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  升至 90  $^{\circ}\text{C}$ , 再以 10  $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  升至 110  $^{\circ}\text{C}$ , 再以 0.3  $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  升至 112  $^{\circ}\text{C}$ , 最后以 12  $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  升至 160  $^{\circ}\text{C}$ , 保持 2 min), 进样口温度 250  $^{\circ}\text{C}$ , 载气氦气, 流速 1 mL  $\cdot$  min<sup>-1</sup>, 进样模式不分流。

质谱条件 离子源 EI 源, 离子源温度 230  $^{\circ}\text{C}$ , 四级杆温度 150  $^{\circ}\text{C}$ , 电子能量 70 eV, 倍增管电压 1.2 kV, 接口温度 280  $^{\circ}\text{C}$ , 扫描质量范围  $m/z$  35 ~ 550。

### 3 结果与分析

按上述实验条件进样, 得到艾叶挥发性成分总离子流图(图 1), 各峰的质谱图经 NIST 谱库检索, 确定各个组分, 经化学工作站数据处理及用面积归一化法从各总离子流图中计算各组分相对含量, 初步鉴定了 84 种化合物, 分析结果见表 1。

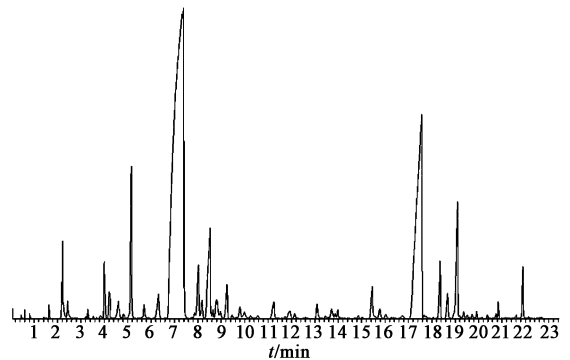


图 1 蕲艾总离子流

**3.1 HS-SPME-GC-MS 化学成分及相对含量分析** 本文采用静态顶空固相微萃取技术结合气相色谱质谱联用技术测定艾叶的挥发性成分, 不同产地艾叶挥发性成分种类和相对含量有一定量的差异, 含量较高的均为为酮类、烯类、醇类, 还有少量的醛类、酯类、烷烃等。湖北蕲春所产艾叶挥发性成分相对总含量最高, 分别为为 97.49%, 96.86%, 其次是河南汤阴县, 含量为 93.36%, 湖南省广布, 含量为 93.19%。由表 1 看出, 不同产地艾叶均检测出异丁醛、己醛、苯甲醛、蘑菇醇、桉油精、萜品烯、顺式- $\beta$ -松油醇、侧柏酮、 $\alpha$ -型松油醇、(S)-马鞭草烯酮、乙酸香芹酯、顺式-香苇醇、石竹烯、 $\alpha$ -石竹烯、金合欢烯、 $\alpha$ -杜松烯、石竹烯氧化物等 17 种共有成分。其中侧柏酮是其主要成分, 含量占挥发性总量的 20% 以上, 湖北蕲春县和湖南汤阴县所产艾叶中侧柏酮含量高达 50% 以上。现代药理研究表明侧柏酮具有抗肿瘤、抗转移、抗糖尿病、抗生殖毒性等功效<sup>[11-14]</sup>, 因此, 对艾叶中侧柏酮的开发具有显著意义。由图 2 看出湖北蕲春所含烯类成分含量最高, 占挥发性成分总量的 43.32%, 46.07%; 湖南省广布和河南汤阴县所含酮类成分的含量较高, 分别占挥发性成分的 56.33%, 52.87%。

**3.2 共有峰主成分分析** 将各产地艾叶 17 个共有峰的数据导入 SPSS 19.0 软件中, 以共有峰的相对

表1 艾叶挥发性成分分析

峰号	$t_R$ /min	化合物名称	分子式	相对质量分数/%							
				1	2	3	4	5	6	7	8
1	0.59	异丁醛(isobutyraldehyde)	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	0.16	0.12	0.05	0.05	0.10	0.02	0.04	0.13
2	1.73	己醛(hexaldehyde)	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	0.17	0.08	0.10	0.07	0.19	0.20	0.13	0.12
3	1.93	2-己烯醛(2-hexenal)	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	1.09	-	0.99	-	-	-	1.26	-
4	2.28	青叶醛(leaf aldehyde)	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	-	0.56	-	0.95	1.92	0.76	-	1.44
5	2.51	正己醇(1-hexanol)	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O	0.81	-	0.37	-	2.08	1.25	0.41	0.54
6	3.57	2-蒎烯(2-pinene)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	0.53	-	-	-	0.28	0.07	0.16	0.09
7	3.71	右旋- $\alpha$ -蒎烯(1R- $\alpha$ -pinene)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	-	0.32	0.13	-	-	-	-	-
8	3.82	左旋- $\alpha$ -蒎烯(1S- $\alpha$ -pinene)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	-	-	-	0.17	-	-	-	-
9	3.95	莰烯(camphene)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	0.17	0.12	-	-	0.07	0.06	0.05	-
10	4.04	伞柳醇(umbellulol)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	-	-	-	-	-	-	0.05	-
11	4.08	苯甲醛(benzaldehyde)	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	0.04	0.07	0.12	0.08	0.05	0.10	0.10	0.12
12	4.28	香桉烯(sabinene)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	1.14	-	-	0.94	1.25	-	-	-
13	4.88	反式侧柏醇(trans-thujenol)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	-	0.02	0.08	0.07	-	-	-	0.03
14	4.95	3-侧柏烯(3-thujene)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	-	-	-	-	-	0.20	-	-
15	4.97	$\beta$ -侧柏烯( $\beta$ -thujene)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	-	0.78	0.67	-	-	0.68	0.97	0.80
16	5.03	$\beta$ -水芹烯( $\beta$ -phellandrene)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	-	-	-	-	-	0.73	-	-
17	5.11	松油烯(terpilene)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	-	-	-	-	-	-	0.13	-
18	5.19	蘑菇醇(mushroom alcohol)	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	2.61	2.07	1.62	1.62	2.09	2.15	1.74	2.08
19	5.21	4-萜烯(4-carene)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	0.24	0.15	0.08	0.10	0.23	-	-	0.15
20	5.59	桉油精(eucalyptol)	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	6.69	4.49	2.44	2.77	4.58	5.10	2.92	3.21
21	5.80	罗勒烯(ocimene)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	-	-	-	0.11	-	-	-	-
22	5.99	萜品烯( $\gamma$ -terpinene)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	0.40	0.27	0.13	0.15	0.51	0.44	0.54	0.40
23	6.45	顺式- $\beta$ -松油醇(cis- $\beta$ -terpineol)	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	2.29	2.15	1.28	1.10	1.24	1.83	1.55	1.37
24	6.70	反式- $\beta$ -松油醇(trans- $\beta$ -terpineol)	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	-	-	-	-	0.57	-	-	0.45
25	6.80	2-萜烯(2-carene)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	-	-	-	-	-	0.12	-	-
26	7.67	侧柏酮(thujone)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	23.69	22.13	51.36	43.47	53.19	50.69	46.37	50.28
27	8.22	1,6-二甲基-1,3,5-庚三烯 (1,6-dimethylhepta-1,3,5-triene)	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub>	29.62	36.70	11.97	10.52	-	-	-	-
28	8.65	4-萜烯醇(4-carvomenthenol)	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	-	-	0.33	-	-	0.92	0.93	1.13
29	8.81	崖柏酮(tanacetone)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	-	-	-	4.71	-	-	4.56	-
30	9.13	蒎紫素(thujyl alcohol)	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	-	-	-	0.46	-	-	-	-
31	9.20	松香芹酮(pinocarpone)	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	-	-	-	-	-	-	0.17	-
32	9.39	左旋樟脑[( -)-camphor]	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> O	2.43	2.69	-	-	-	-	-	2.39
33	9.55	右旋樟脑[(+)-camphor]	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> O	-	-	-	-	-	-	1.63	-
34	9.80	冰片(borneol)	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	2.07	2.04	-	-	-	-	-	-
35	9.89	异龙脑(dl-isoborneol)	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	-	-	-	-	1.15	1.22	0.77	1.28
36	10.04	(-)-4-萜品醇[(-)-4-terpineol]	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	0.80	0.63	-	0.20	1.04	-	-	-
37	10.23	4-萜烯醇(4-carvomenthenol)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	-	-	0.33	-	-	0.92	0.93	1.13
38	10.47	$\alpha$ -侧柏醛( $\alpha$ -thujenal)	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	0.10	0.09	0.09	0.08	-	-	0.10	-

续表 1

峰号	$t_R$ /min	化合物名称	分子式	相对质量分数/%							
				1	2	3	4	5	6	7	8
39	10.67	$\alpha$ -型松油醇 ( $\alpha$ -terpineol)	$C_{10}H_{18}O$	1.24	1.52	0.67	0.55	0.96	0.96	0.41	0.96
40	11.18	( <i>S</i> )-马鞭草烯酮 (( <i>S</i> )-verbenone)	$C_{10}H_{14}O$	0.27	0.50	0.76	0.63	0.21	0.21	0.13	0.20
41	11.23	顺式香芹醇 ( <i>cis</i> -pinocarveol)	$C_{10}H_{16}O$	-	-	-	-	-	-	0.64	-
42	11.35	反式香芹醇 ( <i>trans</i> -pinocarveol)	$C_{10}H_{16}O$	-	-	-	-	-	-	0.06	-
43	11.42	右旋香芹酮 ( <i>D</i> (+)-carvone)	$C_{10}H_{14}O$	0.80	0.63	0.38	0.34	-	-	0.17	-
44	11.58	枯茗醛 (cuminaldehyde)	$C_{10}H_{12}O$	-	-	-	-	0.60	-	-	-
45	11.82	紫苏醇 (perillyl alcohol)	$C_{10}H_{16}O$	-	0.12	-	-	0.13	0.13	0.12	0.14
46	12.07	紫苏醛 (perilla aldehyde)	$C_{10}H_{14}O$	-	-	-	-	0.41	0.43	0.44	0.49
47	12.52	左旋乙酸冰片酯 ( <i>L</i> -borneol acetate)	$C_{12}H_{20}O_2$	-	-	-	-	-	-	-	0.09
48	12.74	乙酸香芹酯 ( <i>cis</i> -carvyl acetate)	$C_{12}H_{18}O_2$	0.11	0.13	0.15	0.18	0.12	0.11	0.11	0.10
49	13.10	长叶烯 (longipinene)	$C_{15}H_{24}$	-	-	-	-	-	-	-	0.04
50	13.45	3-烯丙基愈创木酚 (3-allylguaiacol)	$C_{10}H_{12}O_2$	-	0.80	0.82	0.74	0.86	0.90	-	-
51	13.87	$\beta$ -波旁烯 ( $\beta$ -bourbonene)	$C_{15}H_{24}$	-	-	0.11	0.13	0.09	0.12	0.15	0.16
52	13.95	萜品油烯 (terpinolene)	$C_{10}H_{16}$	-	-	0.43	0.3	-	-	-	-
53	14.21	顺式-香葑醇 ( <i>cis</i> -carveol)	$C_{10}H_{16}O$	0.8	1.10	1.77	1.12	0.7	0.72	0.64	0.68
54	14.35	反式-香葑醇 ( <i>trans</i> -carveol)	$C_{10}H_{16}O$	-	0.26	-	-	-	-	0.06	-
55	14.39	藏红花醛 (safranal)	$C_{10}H_{14}O$	6.59	6.03	1.46	1.51	-	-	-	-
56	15.31	$\alpha$ -香柠檬烯 ( $\alpha$ -bergamotene)	$C_{15}H_{24}$	-	0.07	-	-	-	-	-	-
57	15.42	石竹烯 (caryophyllene)	$C_{15}H_{24}$	7.41	5.7	7.17	11.42	13.02	14.97	17.38	15.72
58	15.68	巴伦西亚橘烯 (valencene)	$C_{15}H_{24}$	-	-	-	0.05	-	-	-	-
59	16.46	$\alpha$ -石竹烯 ( $\alpha$ -caryophyllene)	$C_{15}H_{24}$	0.65	0.54	0.52	0.84	1.04	1.23	1.33	1.30
60	16.93	金合欢烯 (( <i>E</i> )- $\beta$ -farnesene)	$C_{15}H_{24}$	0.07	0.5	0.41	1.6	0.37	0.34	0.64	0.59
61	17.01	(+)-表-双环倍半水芹烯 [(+)-epi-bicyclosesquiphellandrene]	$C_{15}H_{24}$	-	-	-	-	-	2.97	-	3.02
62	17.25	甘香烯 (elixene)	$C_{15}H_{24}$	-	-	-	-	-	-	-	0.18
63	17.47	$\beta$ -葑澄茄烯 ( $\beta$ -cubebene)	$C_{15}H_{24}$	2.36	-	1.83	2.81	2.37	-	-	-
64	17.84	(+)-喇叭烯 [(+)-ledene]	$C_{15}H_{24}$	-	-	-	-	0.17	-	-	-
65	18.94	长蠕孢吉码烯 (helminthogermacrene)	$C_{15}H_{24}$	-	-	-	-	0.12	-	-	-
66	19.11	(-)- $\delta$ -杜松烯 [( -)- $\delta$ -cadinene]	$C_{15}H_{24}$	-	-	-	-	0.14	-	-	-
67	19.36	牛儿烯 (bicyclogemacrene)	$C_{15}H_{24}$	0.31	0.32	0.26	0.62	-	0.19	0.18	-
68	19.42	$\alpha$ -可巴烯 ( $\alpha$ -copaene)	$C_{15}H_{24}$	0.36	0.51	-	0.29	-	0.04	0.31	-
69	19.57	( <i>E</i> )-9-十八烯 [( <i>E</i> )-9-octadecene]	$C_{18}H_{36}$	-	-	-	-	-	-	0.16	-
70	19.62	大根香叶酮 D (germacrene D)	$C_{15}H_{24}$	-	2.32	-	-	-	-	3.30	-
71	19.85	菊花烯酮 (chrysanthenone)	$C_{10}H_{14}O$	0.82	-	-	-	-	-	-	-
72	19.93	丁香酚 (eugenol)	$C_{10}H_{12}O_2$	0.45	-	-	-	-	-	-	0.93
73	20.09	$\delta$ -杜松烯 [( -)-cadinene]	$C_{15}H_{24}$	0.06	0.09	0.06	0.08	0.11	0.14	0.12	0.14
74	20.30	(+)- $\alpha$ -依兰油烯 [(+)- $\alpha$ -muurolene]	$C_{15}H_{24}$	-	-	-	0.03	-	-	0.02	0.03
75	20.39	石竹烯氧化物 [( -)-caryophyllene oxide]	$C_{15}H_{24}O$	0.14	0.18	0.53	0.34	0.31	0.35	0.32	0.36
76	20.47	$\delta$ -绿花白千层醇 ( $\delta$ -viridiflorol)	$C_{15}H_{26}O$	-	-	0.76	-	-	0.78	-	-

续表 1

峰号	$t_R/\text{min}$	化合物名称	分子式	相对质量分数/%							
				1	2	3	4	5	6	7	8
77	20.56	(+)-绿花白千层醇((+)-viridiflorol)	$C_{15}H_{26}O$	-	-	-	-	-	-	0.90	0.88
78	21.02	十六烷(hexadecane)	$C_{16}H_{34}$	-	-	-	-	-	-	0.06	0.10
79	21.34	2,6,11,15-四甲基十六烷 (2,6,11,15-tetramethyl hexadecane)	$C_{20}H_{42}$	-	-	-	-	-	-	-	0.11
80	21.74	十七烷(heptadecane)	$C_{17}H_{36}$	-	0.03	-	-	-	-	-	-
81	21.85	姥鲛烷(pristane)	$C_{19}H_{40}$	-	-	-	-	-	-	0.03	-
82	21.91	氯代十八烷(octadecyl chloride)	$C_{18}H_{37}Cl$	-	-	-	-	0.03	-	-	-
83	22.34	二十八烷(octacosane)	$C_{28}H_{58}$	-	-	-	0.06	-	-	-	-
84	22.68	四十四烷(tetratetracontane)	$C_{44}H_{90}$	-	0.03	-	-	-	-	-	-

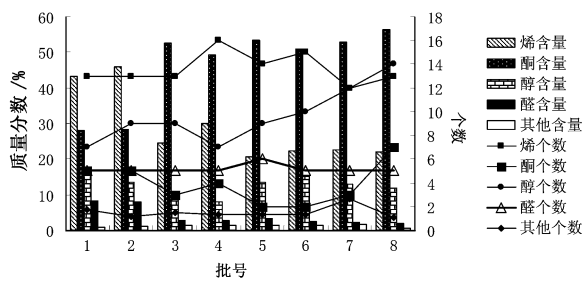


图 2 不同产地艾叶样品挥发性成分种类及其相对含量

含量为特征值,将数据进行标准化处理后进行 PCA 分析。主成分的特征根及贡献率是选择主成分的依据,由表 2 可知,前 4 个主成分的特征值均 > 1,对总方差的累积贡献率达 92.353%,说明前 4 个因子在影响艾叶挥发性质量评价指标中起主导作用,能够较为客观地反映艾叶挥发性成分所代表的品质,故选取前 4 个主成分进行分析。

表 2 艾叶中主成分的特征值及贡献率

主成分	特征值	方差贡献/%	累计方差贡献/%
1	7.283	42.843	42.843
2	5.939	34.935	77.777
3	1.461	8.595	86.372
4	1.017	5.981	92.353

由表 3 可知,不同批次艾叶样品主成分各因子总得分,根据各主要因子的权重系数进行累加,权重系数的计算依据其方差贡献的大小,即各主成分的贡献率与 4 个主成分的总贡献率之比,第 1 主成分的权重 WF1 为  $42.843\% / 92.353\% = 0.4639$ ,同理可得第 2,3,4 主成分 F 的权重分别为 0.3783, 0.0931, 0.0648。各主成分因子得分与其权重乘积之和相加,得出各样品的总因子得分 F, F 越高,表

明质量越好。因此,综合评价不同批次的艾叶药材以 S6, S7 样品(收集于湖北蕲春)品质最好,其次为 S5, S8(分别收集于湖南广布、河南汤阴)质量较佳。

表 3 不同产地艾叶挥发性成分主成分因子得分

No.	F1	F2	F3	F4	F
1	3.97	-2.79	0.06	-0.62	0.63
2	1.01	-3.29	-0.51	1.27	-1.53
3	-4.08	-1.61	2.13	-0.08	-3.64
4	-3.72	-0.84	-2.02	-0.68	-7.26
5	1.35	1.21	0.08	-1.40	1.23
6	1.28	2.19	0.96	-0.28	4.15
7	0.38	2.20	-0.02	1.60	4.16
8	-0.18	2.92	-0.67	0.18	2.26

以主成分分析为基础,运用 SPSS 19.0 软件,各采样点的第 1 和第 2 主成分得分系数生成散点图,结果见图 3。由得分图可以看出,5 个产地样本处于相对独立的空间,不同来源的样本基本得到有效区分,说明各个产地艾叶的挥发性成分存在一定差异。这种分布的差异反映出艾叶挥发性成分受到产地地理环境和气候条件的影响,由此可解释不同产地艾叶之间是存在差异的,更进一步验证了 GC-MS 分析

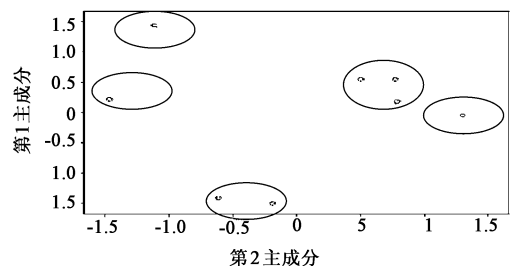


图 3 艾叶主成分分析得分

结果。

**3.3 聚类分析** 采用 SPSS 19.0 软件中的聚类分析程序,以共有峰的相对百分含量数据为变量,对5个产地8个批次的艾叶样本进行聚类分组,聚类方法为组间联接方法,度量标准区间选择平方 Euclidean 距离,聚类分析将艾叶样品分为5类,Ⅰ类为 S1, S2, Ⅱ类 S3, Ⅲ类为 S4, Ⅳ类为 S5, S6, S7, Ⅴ类为 S8,其聚类分析结果见图4。

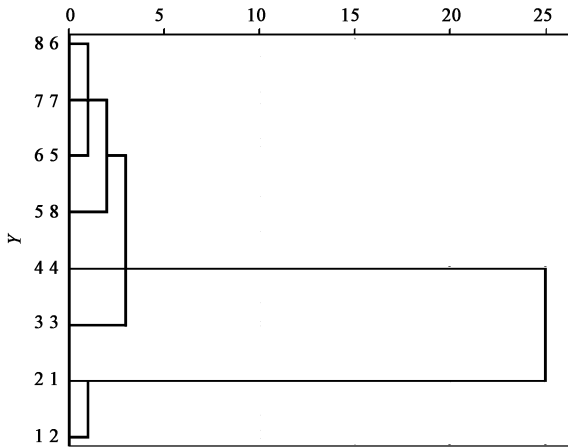


图4 艾叶聚类分析结果

#### 4 讨论

主成分分析结果与系统聚类分析结果基本一致,两种方法得到相互验证,不同产地艾叶在图中得到良好区分,该方法不仅可以综合地反映相同产地艾叶间的相似关系,而且可以全面地反映不同产地药材间的差异,使分析结果更为直观、客观,为艾叶质量评价提供了科学依据。蕲艾挥发性成分在主成分分析中显示是质量最好的,这与其道地性相印证,并且侧柏酮在蕲艾中含量较高,为蕲艾资源的合理开发利用提供了参考。

#### [参考文献]

[1] 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,2010:82.  
[2] 率红莉,张庆伟. 艾叶总黄酮的提取及含量测定[J]. 首都医药,2011,11(22):50.

[3] 吴桂花,张艳红,袁慧慧,等. 艾叶挥发油和多糖联合提取工艺的响应面法优化[J]. 时珍国医国药,2011,22(8):1910.  
[4] 鲁争,鲁玉,左杰,等. 艾叶挥发油提取工艺研究[J]. 时珍国医国药,2011,22(2):389.  
[5] 赵志鸿,黄勇勇,张小俊,等. 河南驻马店产艾叶挥发油的 GC-MS 分析[J]. 郑州大学学报:理学版,2013,45(2):80.  
[6] 洪宗国,魏海胜,张令令,等. 不同采集期艾叶挥发油含量和化学成分的研究[J]. 中南民族大学学报:自然科学版,2013,32(2):32.  
[7] 靳然,于密密,赵百孝,等. 气相色谱法测定艾叶4个挥发性成分的含量[J]. 药物分析杂志,2013,33(6):1033.  
[8] 张世仙,余永华,敖克厚,等. 气相色谱-质谱法测定艾叶挥发油中化学成分[J]. 理化检验:化学分册,2013,49(6):705.  
[9] 卢金清,李雨玲,张锐,等. HS-SPME-GC-MS 分析香荚兰豆中挥发性成分[J]. 中国实验方剂学杂志,2014,20(3):79.  
[10] 李佳,刘红燕,张永清. 顶空固相微萃取-气质色谱联用技术分析海州香薷与石香薷中挥发性成分[J]. 中国实验方剂学杂志,2013,19(16):118.  
[11] K S Siveen, Girija Kuttan. Augmentation of humoral and cell mediated immune responses by Thujone [J]. Int Immunopharmacol, 2011,11(12):1967.  
[12] Siveen Kodappully S, Kuttan Girija. Thujone inhibits lung metastasis induced by B16F-10 melanoma cells in C57BL/6 mice [J]. Can J Physiol Pharm, 2011, 89(10):691.  
[13] Alkhateeb Hakam, Bonen Arend, Thujone. A component of medicinal herbs, rescues palmitate-induced insulin resistance in skeletal muscle [J]. AJP: Regulatory, Integrative and Comparative Physiology (Online), 2010,299(3):R804-12.  
[14] Biljana Nikolić, Dragana Mitić-Ćulafić, Branka Vuković-Gačić, et al. Modulation of genotoxicity and DNA repair by plant monoterpenes camphor, eucalyptol and thujone in Escherichia coli and mammalian cells [J]. Food Chem Toxicol,2011,49(9):2035.

[责任编辑 顾雪竹]