

# 不同采集期艾叶挥发油含量和化学成分的研究

洪宗国<sup>1</sup>, 魏海胜<sup>1</sup>, 张令令<sup>1</sup>, 吕 丰<sup>1</sup>, 吴焕淦<sup>2\*</sup>

(1 中南民族大学 药学院, 武汉 430074; 2 上海市针灸经络研究所, 上海 201203)

**摘 要** 采用水蒸气蒸馏法提取了艾叶挥发油, 用气相色谱-质谱法(GC/MS)对其化学成分进行了分析, 比较了6种采集期不同的艾叶挥发油的含量和化学成分. 结果表明: 6种采集期艾叶中挥发油质量分数分别为0.607%, 0.750%, 0.953%, 0.884%, 0.751%, 0.680%. 鉴定出的化学成分数目依次为29, 32, 29, 27, 34和28种, 有17种相同的化合物被检出. 通过比较艾叶挥发油主要成分, 如1- $\beta$ -桉叶油素、樟脑、龙脑、4-萜烯醇等时发现, 6月2日采集的艾叶中的挥发油含量最高, 品质最好, 6月上旬为艾叶的最佳采收期.

**关键词** 艾叶; 挥发油; GC/MS; 化学成分

中图分类号 TQ460.7<sup>+</sup>2; O657.63 文献标识码 A 文章编号 1672-4321(2013)02-0032-04

## Study on the Yield and Chemical Components of the Volatile Oil from *Artemisiae argyi* Levl. et Vant. Gathered in Different Growing Period

Hong Zongguo<sup>1</sup>, Wei Haisheng<sup>1</sup>, Zhang Lingling<sup>1</sup>, LYU Feng<sup>1</sup>, Wu Huanggan<sup>2\*</sup>

(1 College of Pharmacy, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074, China;

2 Shanghai Research Institute of Acupuncture and Meridian, Shanghai 201203, China)

**Abstract** To compare and analyze the yield and chemical components of volatile oil from *Artemisia argyi* Levl. et Vant. gathered in six different growing periods, the volatile oil was extracted by steam distillation and the chemical components was analyzed by GC/MS. The results showed that the mass fraction of the oil yield from 6 different growing periods was 0.607%, 0.750%, 0.953%, 0.884, 0.751%, 0.680% respectively and 29, 32, 29, 27, 34 and 28 components were separated and identified, among which there were 17 are common to all the extractions. An assay of the main components from the volatile oil( eucalyptol, camphor, borneol, terpinen-4-ol, etc.) revealed that the highest yield and the best quality was obtained from those gathered at June 2. Early June might be the best harvest time for *Artemisiae argyi* Levl. et Vant.

**Keywords** *Artemisia argyi* Levl. et Vant.; volatile oil; GC/MS; chemical component

艾叶(*Artemisiae argyi* Levl. et Vant.)为菊科蒿属多年生草本植物,性温,味辛、苦,具有温经止血,散寒止痛等功效,是常用中药,艾灸灸材<sup>[1]</sup>.艾叶全国各地都有分布,以湖北蕲春产为最佳,习称“蕲艾”.艾叶的化学成分较为复杂,挥发油是其主要成分,但各文献报道<sup>[2-5]</sup>中艾叶挥发油主要成分及含量有所差异,这可能与植物生长的地区、环境、气候等有关.江丹等<sup>[6]</sup>对5个不同产地的艾叶挥发油含量和化学成分进行了比较研究,证明蕲春产艾叶含

油量最高,达1.230%.目前,对不同采集期的蕲艾叶挥发油的研究仅限于总挥发油含量,并未有更深层次的研究<sup>[7]</sup>.本文用水蒸气蒸馏法提取艾叶挥发油,采用气相色谱-质谱联用方法对6种不同采集期的艾叶挥发油化学成分及含量进行比较研究,旨在确认艾叶采收的最佳时期,为艾叶挥发油的工业提取提供依据.

收稿日期 2012-12-31 \* 通讯作者 吴焕淦(1956-),男,教授,研究方向:灸法作用基本原理与应用规律, E-mail: wuhuanggan@126.com

作者简介 洪宗国(1958-),男,教授,研究方向:艾灸的物质基础, E-mail: hongzongguo@yahoo.com.cn

基金项目 国家重点基础研究发展计划基金资助项目(2009CB522900)

## 1 材料与方法

### 1.1 材料、试剂与仪器

艾叶,产地湖北蕲春县蕲州镇,采集时间分别为2012年5月19日、5月26日、6月2日、6月9日、6月16日、6月23日(端午节)。品种鉴定:蕲春县李时珍医院药剂师方震。

蒸馏水,无水硫酸钠(分析纯,天津博迪化工股份有限公司),气质联用仪(Agilent 6890-5973型,美国安捷伦科技有限公司)和挥发油筒式提取装置。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 艾叶挥发油含量的测定

参考文献[8],将6个不同采集期的艾叶按时间先后依次编号为1~6号(见表1),粉碎,各称取100 g,置于1000 mL圆底烧瓶中,加入800 mL蒸馏水,上接恒压滴液漏斗和回流冷凝管,回流提取3 h,分离后用无水硫酸钠干燥、过滤,称重并按下式计算艾叶挥发油的含量。不同采集期艾叶均提取3次,取平均值。

$$\text{艾叶挥发油含量} = \frac{\text{艾叶挥发油重量}}{\text{艾叶重量}} \times 100\%$$

#### 1.2.2 GC-MS 分析条件

气相色谱条件:色谱柱 HP-5M 弹性石英毛细管柱(0.25mm × 30m × 0.25 μm),程序升温:从50℃开始,保持5 min后,以4℃/min升温至260℃,保持10 min,进样口温度为260℃,载气为N<sub>2</sub>,进样量为1 μL,分流比为2:1。质谱条件:EI离子源,电子能量70 eV,扫描质量范围:35.0~550.0 m/z。质谱检索标准库:NIST库。人工图谱解析,鉴定含量较多的成分,采用峰面积归一化法定量<sup>[9]</sup>,测得挥发油中各成分的归一化含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 艾叶挥发油的含量

用上述6种不同采集期的艾叶,在相同的提取条件下进行水蒸气蒸馏,得到浅绿色至浅黄色的挥发油,所得挥发油提取率见表1。

表1 6种不同采集期艾叶挥发油含量

Tab. 1 Yield of volatile oil of *Artemisiae argyi* Levl. et Vant gathered from 6 different growing period

编号	采集期阳历	采集日期阴历	性状	挥发油质量分数/%
1	5月19日	四月廿九	浅绿色	0.607
2	5月26日	闰四月初五	浅绿色	0.750
3	6月2日	闰四月十三	浅黄色	0.953
4	6月9日	闰四月二十	黄绿色	0.884
5	6月16日	闰四月廿七	浅黄色	0.751
6	6月23日	五月初五(端午)	浅黄色	0.680

不同采集时间的艾叶挥发油含量见图1。由图1可见,不同采集时间的艾叶挥发油含量存在明显差异,从5月19日至6月2日艾叶中挥发油含量在逐渐增加,到最高值之后至端午节含量逐渐下降。6月2日挥发油含量最高,达0.953%,5月19日含量最低,为0.607%。

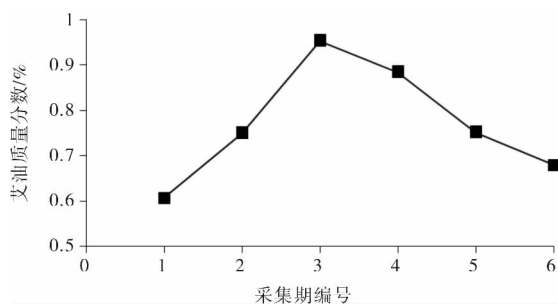


图1 不同采集期艾叶挥发油含量变化示意图

Fig. 1 Relative content of volatile oil between *Artemisiae argyi* Levl. et Vant. gathered from 6 different growing periods

传统认为,艾叶采集以端午节为佳,但本实验中最佳采集期较端午节提前3周,原因是2012年阴历闰四月,端午节晚于其他年份。动植物生长依24节气变化,闰月的24节气与阴历每年出入较大,故端午节收艾未必最佳。从图1可知,挥发油含量接近9%的日期在3~4号样,即6月2日到6月9日。2012年6月5日芒种节,即芒种节的前后5天之内。由于阳历与24节气有固定的关系(二十四节气反映了太阳的周年视运动,节气的日期在阳历中是相对固定的,上半年在6日、21日,下半年在8日、23日,前后相差1~2 d),故可确定6月上旬为最佳采集期。

### 2.2 艾叶挥发油的化学成分

#### 2.2.1 挥发油化学成分比较分析

依照上述气质联用分析条件,分析6种挥发油样品,采用峰面积归一化法测定各化学成分相对含量,结果见表2。由表2可知,1~6号样品分别检测到29,32,29,27,34,28种不同成分,共有17种

化合物,总含量占挥发油质量分数分别为 78.35% , 77.07% ,77.83% ,67.32% ,76.34% ,84.13% . 各不同采集期艾叶挥发油含量最高的组分有: 1-辛烯-3-醇、1,8-桉叶油素、 $\alpha$ -侧柏酮、 $\beta$ -侧柏酮、樟脑、龙

脑、4-萜烯醇、 $\alpha$ -松油醇、石竹烯、 $\alpha$ -石竹素、氧化石竹烯等,这些化合物也是构成艾叶挥发油的特征性成分<sup>[4]</sup>.

表2 6种不同采集期艾叶挥发油成分分析

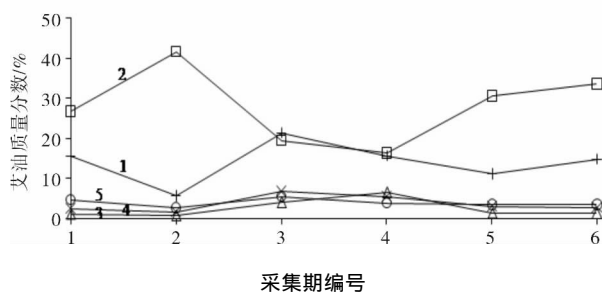
Tab.2 The results of GC-MS analysis on chemical composition of the volatile oil from *Artemisiae argyi* Levl. et Vant gathered in 6 different growing periods

保留时间 /min	归一化含量/%						化学成分
	1	2	3	4	5	6	
6.80	0.87	0.26	1.14	—	0.46	1.29	$\alpha$ -蒎烯
7.19	—	0.08	0.82	0.45	0.19	—	蒎烯
7.91	—	—	0.79	—	0.28	—	1-异丙基-4-亚甲双环 <sup>[3.1.0]</sup> 己烷
8.03	1.49	1.36	1.80	0.95	1.67	1.87	1-辛烯-3-醇
8.50	—	—	—	—	0.40	—	1,2,3-三甲基苯
8.66	—	—	—	3.88	—	—	3,3,6-三甲基-1,4-庚二烯-6-醇
9.21	0.65	0.41	1.08	0.51	0.43	0.50	$\alpha$ -松油烯
9.48	1.31	0.98	1.98	1.32	1.25	1.86	邻甲基异丙基苯
9.62	0.46	—	0.82	0.25	—	0.62	1-甲基(1-甲基乙烯基)环己烯;
9.70	15.52	5.71	21.42	15.73	11.21	14.95	1,8-桉叶油素
10.60	1.30	0.87	1.91	0.65	0.80	1.11	1-甲基-4-(1-甲基乙基)-1,4-环己二烯
10.67	—	—	—	10.40	0.27	—	3-氨基吡唑
10.87	0.57	0.32	0.30	—	—	—	顺式-4- <sup>[1-亚异丙基]</sup> -1-甲基环己烯
11.41	0.69	—	—	5.23	0.14	—	3,3,6-三甲基-1,5-庚二烯-4-醇(蒿醇)
11.58	—	—	—	—	0.51	0.56	2,6,6-三甲基-1,3-环己二烯-1-醛
11.59	—	0.22	0.41	—	—	—	1-甲基-4-(1-亚异丙基)环己烯
11.91	0.37	—	—	—	—	—	(1 $\alpha$ ,2 $\beta$ ,5 $\alpha$ )-2-甲基-5-(1-甲基乙基)-双环 <sup>[3.1.0]</sup> 环己烯-2-醇
12.21	26.72	41.52	19.45	16.36	30.59	33.56	$\beta$ -侧柏酮
12.55	3.12	5.06	2.90	2.13	4.84	4.67	[1S-(1 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,5 $\alpha$ )]-4-甲基-1-(1-甲基乙基)二环[3.1.0]己烷-3-酮;
12.70	0.57	0.27	0.61	0.29	0.40	—	顺式-1-甲基-4- <sup>[1-甲基]</sup> -2-环己烯醇
12.83	—	—	—	—	0.54	0.44	5,5-二甲基-2-乙基-1,3-环己二烯
13.20	—	—	—	—	0.40	0.49	1,3,3-三甲基环己烯-4-醛,
13.50	1.15	0.83	4.09	6.59	1.43	1.35	樟脑
13.86	0.35	0.95	0.44	—	—	—	苯甲醇
14.11	6.77	—	4.11	—	—	—	马鞭烯醇
14.23	2.62	1.73	6.79	5.52	3.12	2.88	龙脑
14.63	4.72	2.72	5.57	3.94	3.53	3.58	4-萜烯醇
15.07	2.86	0.68	2.18	2.50	1.28	1.52	$\alpha$ -松油醇
16.02	3.81	0.93	1.04	1.60	1.34	2.19	2-甲基-5-(1-甲基乙烯基)-2-环己烯-1-醇
16.87	0.38	0.10	—	—	0.22	—	2-甲基-5-(1-甲基乙基)-2-环己烯-1-酮
17.82	—	—	—	—	0.74	0.62	3,5,5-三甲基-2-环己烯-1-酮
18.30	—	—	0.48	0.52	0.18	—	1,7,7-三甲基二环 <sup>[2.2.1]</sup> 庚烷-2-醇乙酸酯
19.40	—	—	—	—	0.35	0.32	5,5-二甲基-1-乙基-1,3-环戊二烯
20.61	0.75	1.29	0.29	0.70	1.02	0.72	丁子香酚
21.85	—	—	—	—	2.47	1.78	2,6,6-三甲基-1,3-环己二烯-1-甲醛
22.67	10.75	10.54	6.28	8.29	11.07	11.82	石竹烯
23.73	1.78	1.23	0.65	0.95	1.44	1.28	$\alpha$ -石竹素
24.56	2.06	1.17	0.97	0.73	1.85	1.14	1-甲基-5-亚甲基-8-(1-甲基乙基)-1,6-环戊二烯
24.72	1.95	0.12	—	—	—	—	$\alpha$ -葑烯
27.42	—	—	—	—	0.89	0.81	桉叶烯醇
27.59	1.99	1.69	1.31	1.77	1.60	1.89	氧化石竹烯
29.09	0.73	0.97	0.39	0.57	0.64	0.52	10,10-二甲基-2,6-二亚甲基-双环 <sup>[7.2.0]</sup> 十一-5 $\beta$ -醇
29.60	0.36	—	7.76	4.92	—	0.46	$\beta$ -Panasinsene
	96.67	82.01	97.78	96.75	87.55	94.8	

注: “—”表示未检测到

### 2.2.2 挥发油主药效成分分析

6种不同采集期艾叶主药效成分相对含量变化见图2,其中5种化合物是挥发油中已证明具有临床药理活性.由图2可见,其含量随采集期的不同而发生变化:有镇神经痛、皮肤痛和止咳作用的1,8-桉叶油素<sup>[11,12]</sup>含量:3>4>1>6>2;具有杀菌、镇痛、消炎作用的樟脑<sup>[13]</sup>:4>3>5>6>1>2;具有止痛、消肿作用的龙脑<sup>[14]</sup>:3>4>5>6>1>2;具有镇咳、平喘、祛痰作用的4-萜烯醇<sup>[15]</sup>:3>4>6>5>1>2.4种化合物总含量分别为3(37.87%)>4(31.72%)>1(24.01%)>6(22.76%)>5(19.29%)>2(10.99%);而对神经系统有副作用的β-侧柏酮<sup>[11]</sup>:4(16.36%)<3(19.45%)<1(26.72%)<5(30.59%)<6(33.56%)<2(41.52%).由此可见,采集期3~4的有效成分最高,毒性成分最低,品质最好,是艾叶的最佳采集期.这与挥发油含量的比较是一致的.



1) 1,8-桉叶油素; 2) β-侧柏酮; 3) 樟脑; 4) 龙脑; 5) 4-萜烯醇

图2 6种不同采集期艾叶挥发油主药效成分相对含量

Fig.2 Relative content of main medicinal materials in *Artemisia argyi* gathered from 6 different growing periods

综合表2和图2,不同采集期的化学成分存在明显差别,虽然艾叶挥发油均含有相同的特征成分,但同一成分的相对含量差别明显.由于植物处于不同的生长期,受各种生物酶、温度、光照、水分等外界因素作用,影响生物合成与代谢的累积,使各成分种类和含量发生变化.3~4号采集期各成分变化较小,此期采集较合适.

## 3 结论

用相同的方法提取不同采集期的艾叶挥发油,收率为0.607%~0.953%,采集期3号(6月2日)的

挥发油含量最高.比较不同采集期艾叶挥发油中主药效成分的含量变化,采集期3~4号(即6月上旬)的挥发油收率最高,有效成分含量最高,毒性成分最低,品质最好,是艾叶采收的最佳时期.该采集期为24节气中的芒种节,而非传统阴历的端午节.

### 参 考 文 献

- [1] 刘麦兰,曾芳,和中浚,等.艾为最佳施灸材料探析——基于艾与其他典型灸材的比较[J].江苏中医药,2009,6(41):59-61.
- [2] 董岩,王新芳,魏新国.山东艾蒿挥发油化学成分的GC-MS研究[J].中成药,2005,2(3):326-328.
- [3] 杨华,田锐.陕北艾蒿挥发油化学成分研究[J].广东农业科学,2008(11):103-105.
- [4] 洪宗国,余学龙,陈艺球,等.蕲艾、北艾、川艾挥发油化学成分比较研究[J].中草药,1996,27(3):138-140.
- [5] 刘向前,陈素珍,倪娜.湖南产艾叶挥发油成分的GC-MS研究[J].中药材,2005,28(12):1069-1071.
- [6] 江丹,易筠,杨梅,等.不同品种艾叶挥发油化学成分分析[J].中国医药生物技术,2009,10(4):339-344.
- [7] 梅全喜,田新村,董普仁.不同采集期对艾叶(蕲艾)挥发油含量的影响[J].中国医院药学杂志,1990,10(12):548-549.
- [8] 国家药典委员会.中华人民共和国药典(一部)[M].北京:化学工业出版社,2010:附录82.
- [9] 徐建新,宋海,韩玉琦,等.艾叶挥发油化学成分的气相色谱-质谱联用分析[J].时珍国医国药,2007,18(11):2657-2658.
- [10] 李时珍.本草纲目(校点本上册)[M].北京:人民卫生出版社,1982:936.
- [11] 文福姬,余庆善.艾叶精油化学成分研究[J].香料香精化妆品,2007(3):21-23.
- [12] 林启受.中草药化学成分化学[M].北京:科学出版社,1977:450-600.
- [13] 徐任生.天然产物化学[M].北京:科学出版社,1993:238.
- [14] 阴健,郭力弓.中药现代研究与临床应用(1)[M].北京:学苑出版社,1993:319.
- [15] 黄学红,谢元德,朱婉萍,等.艾叶油慢性支气管炎的实验研究[J].浙江中药杂志,2006,41(12):734-735.