

· 方药研究 ·

太行菊茎叶的生药特征及化学成分研究*

陈加人, 孙孝亚, 薛淑娟, 陈随清

河南中医药大学药学院, 河南 郑州 450046

摘要:目的:观察太行菊茎叶的生药特征,并分析其化学成分。方法:采用性状鉴定、显微鉴别法描述太行菊茎叶的生药特征;电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定重金属和有害元素含量;高效液相色谱法(HPLC)测定绿原酸和 3,5-O-二咖啡酰基奎宁酸含量;气相色谱-质谱(GC-MS)结合保留指数法分析挥发油的化学成分和含量。结果:太行菊茎叶具有 T 形非腺毛、腺毛、不定式气孔等菊科植物的显微特征。太行菊茎叶中铅、砷、铜的含量分别为 $1.25 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $0.11 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $4.01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,汞与镉均未检出。太行菊茎叶中绿原酸的含量为 1.19% ~ 1.21%, 3,5-O-二咖啡酰基奎宁酸的含量为 1.86% ~ 1.88%。太行菊茎叶挥发油中鉴定出 110 个化合物,主要成分为 α -侧柏酮、樟脑和龙脑。结论:太行菊茎叶富含绿原酸、3,5-O-二咖啡酰基奎宁酸等活性成分,挥发油成分丰富,具有潜在的药用价值。

关键词:太行菊;生药特征;化学成分;挥发油;绿原酸;3,5-O-二咖啡酰基奎宁酸

DOI:10.16368/j.issn.1674-8999.2024.09.326

中图分类号:R284.1 文献标志码:A 文章编号:1674-8999(2024)09-1983-09

Crude Drug Characteristics and Chemical Composition of Stems and Leaves of Taihangju (Taihang Chrysanthemum)

CHEN Jiaren, SUN Xiaoya, XUE Shujuan, CHEN Suqing

School of Pharmacy, Henan University of Chinese Medicine, Zhengzhou Henan China 450046

Abstract: Objective: To observe the crude drug characteristics of the stems and leaves of *A. taihang* and analyze its chemical composition. Methods: Trait identification and microscopic identification were used to describe the crude drug characteristics of the stems and leaves of *A. taihangensis*. Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) was used to determine the content of heavy metals and harmful elements. High performance liquid chromatography (HPLC) was used to determine the contents of chlorogenic acid and 3,5-O-dicaffeoylquinic acid. Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) combined with retention index analysis of the chemical composition and content of volatile oils. Results: The stems and leaves of Asteraceae had the microscopic characteristics of Asteraceae plants, such as T-shaped non-glandular hairs, glandular hairs, and infinitive stomata. The contents of lead, arsenic and copper in the stems and leaves of *Taihang Chrysanthemum* were $1.25 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $0.11 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ and $4.01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, respectively, and no mercury or cadmium were detected. The contents of lead, arsenic and copper in the stems and leaves of *Taihang Chrysanthemum* were 1.19% - 1.21%, and the content of 3,5-O-dicaffeoylquinic acid was 1.86% - 1.88%. A total of 110 compounds were identified in the volatile oil of the stem and leaves of *Taihang Chrysanthemum*, and the main components were α -thujunone, camphor and borneol. Conclusion: The stems and leaves of *Taihang Chrysanthemum* are rich in active ingredients such as chlorogenic acid and 3,5-O-dicaffeoylquinic acid, and the volatile oil components are abundant, which has potential medicinal value.

Key words: Taihangju (*Taihang Chrysanthemum*); crude drug characteristic; chemical composition; volatile oil; chlorogenic acid; 3,5-O-dicaffeoylquinic acid

* 基金项目:2018 年中医药公共卫生服务补助专项“全国中药资源普查项目”{财社[2017]183 号};2020 河南省科技创新体系(平台)建设专项-河南省中药材产业技术体系项目{豫财科[2020]3 号}

太行菊 *Opisthopappus taihangensis* (Ling) Shih 隶属于菊科太行菊属,与太行花和独根草并称为我国太行山区的三大绝壁奇花,是该区域的特有植物种类^[1]。太行菊花色洁白,花期集中在6—9月^[2]。由于太行菊生长环境特殊,繁殖能力有限,且受到过度采摘等人为因素的影响,目前已被纳入重点保护植物名录,其生存状态岌岌可危^[1,3]。

太行菊在分类学上与野菊具有密切的亲缘关系^[4]。与其他药用菊花类似,太行菊茎叶富含多种挥发油成分,具有潜在的药用价值。研究显示,太行菊的水提液在抗氧化活性方面显著优于药用野菊^[5]。尽管两者的化学成分、功效与主治相似,但太行菊比药用野菊具有更高的保健作用和药用价值^[6]。近年来,学者们对太行菊的研究主要集中于菊花的花粉形态^[4]、化学成分、生物活性^[7-8]及生物多样性组织培养^[9]。对于太行菊茎叶的研究相对较少,缺乏系统性的质量评价体系,且在有限的代谢组学研究中也未深入探讨其化学成分^[10]。

本研究旨在对太行菊茎叶进行系统的生药学鉴别,包括性状与显微鉴定,以及重金属与有害元素含量测定。通过高效液相色谱(HPLC)技术,建立绿原酸和3,5-O-二咖啡酰基奎宁酸的定量分析方法。此外,结合气相色谱-质谱联用(GC-MS)技术与保留指数法,深入探讨其挥发油的化学成分。从太行菊茎叶的鉴别和成分分析入手,有助于明确其生药学特征,并为扩大太行菊药用部位的应用提供科学依据,对太行菊的综合开发利用具有指导意义^[11-14]。

1 材料

1.1 药物 太行菊全草样品采自河南省辉县,经河南中医药大学陈随清教授鉴定为菊科植物太行菊 *Opisthopappus taihangensis* (Ling) Shih,去花保留其茎叶。

1.2 试剂 对照品绿原酸(批号:C805056,纯度≥98%) 和 3,5-O-二咖啡酰基奎宁酸(批号:I812049,纯度≥98%) 均购自上海麦克林生化科技有限公司;硝酸(优级纯,山东西亚化学股份有限公司);过氧化氢(优级纯,天津市致远化学试剂有限公司);国家有色金属及电子材料分析测试中心标准溶液(1 000 mg · L⁻¹);C8-C20 系列正构烷烃标准溶液(美国 Sigma-Aldrich 公司,批号:115321-02-4PAK); 甲醇、乙腈(色谱纯,Merck,编号:1.88008.2500、1.00030.4000);水合氯醛、甘油为分

• 1984 •

析纯。

1.3 仪器 BX53F 显微镜(奥林巴斯亚太有限公司);iCAP Qc 电感耦合等离子体质谱仪、TSQ 8000 Evo 型气相色谱质谱联用仪(赛默飞世尔科技有限公司);EHD-40 赶酸仪、MARS 6 微波消解仪(美国培安公司);岛津高效液相色谱仪(型号:SPD-20A);BSA124S-CW 型万分之一分析天平、BT-25S 型十万分之一电子分析天平(赛多利斯科学仪器有限公司);Milli-Q Advantage A10 超纯水系统(默克密理博公司)。

2 方法与结果

2.1 太行菊茎叶的生药特征

2.1.1 性状鉴定 太行菊茎呈圆柱形,弯曲状,长度6~15 cm;表面呈紫褐色,分布有短而白的绒毛,尤其靠近根部处绒毛较为稀疏,茎的上部绒毛则密集且柔软,有粗糙感。质地略硬,易于折断,断面呈浅绿黄色,纤维性强,嚼之有渣,味微苦,气芳香。

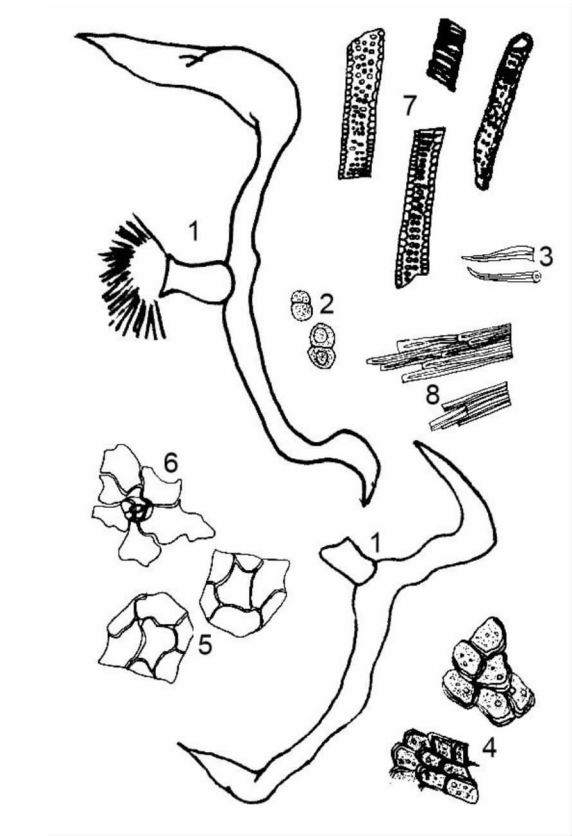
太行菊叶药材多破碎,完整叶片多呈卵形、宽卵形、椭圆形,外观呈绿褐色或灰绿色,长度约3 cm,二回羽状分裂,一回侧裂片两对或三对,叶柄长度1~3 cm;茎生叶与基生叶形状相同,最上部叶常羽裂,小裂片宽1~2 mm;叶的两面均被覆柔毛,气芳香,味微辣、微苦涩,见图1。



图1 太行菊茎叶性状特征图

2.1.2 显微鉴别 依据《中华人民共和国药典》显微鉴别法对太行菊茎叶的粉末进行水装片和水合氯醛透化片处理,利用光学显微镜观察粉末的显微特征。结果显示,太行菊茎叶粉末的组织结构主要由T形非腺毛、腺毛、非腺毛、木栓细胞、表皮细胞、气孔、导管及纤维等组成。其中,T形非腺毛多见断裂,顶端细胞较长且多弯曲,长度300~650 μm,直径10~35 μm,基部细胞较短小,通常为2~3个。腺毛无柄,呈鞋底形,体积较小,分泌细胞成对相对

排列。非腺毛长度 45 ~ 55 μm , 部分为 120 ~ 140 μm , 直径 5 ~ 15 μm 。木栓细胞排列紧密, 细胞内含黄棕色物质。表皮细胞形状不规则, 数量较多。气孔不定式, 呈长圆形, 宽 20 ~ 38 μm , 长 30 ~ 45 μm , 副卫细胞数量为 3 ~ 6 个。纤维较多, 常成束出现。孔纹导管和网纹导管较多, 纹孔明显, 排列紧密, 直径 7 ~ 35 μm ; 螺纹导管较少、大小不一, 直径 10 ~ 16 μm , 见图 2。



注: 1: T 形非腺毛; 2: 腺毛; 3: 非腺毛; 4: 木栓细胞; 5: 表皮细胞; 6: 气孔; 7: 导管; 8: 纤维。

图 2 太行菊茎叶粉末显微图

2.2 重金属及有害元素含量测定

2.2.1 供试品溶液制备 样品粉碎后过细筛, 精密称取 0.2 g 置于聚四氟乙烯消解管底部。随后, 加入 6 mL 硝酸和 2 mL 过氧化氢, 旋紧消解管盖, 充分浸泡 12 h。

预消解: 将消解管放入赶酸仪中, 设定温度 105 $^{\circ}\text{C}$, 时间 30 min。

微波消解: 将消解管置于微波消解仪中进行消解, 样品消解程序见表 1。

赶酸: 将消解管置于赶酸仪中, 打开盖子进行赶酸, 设定温度 105 $^{\circ}\text{C}$, 时间 30 min。

最后, 将消解管放置至室温后转移溶液, 定容至 100 mL, 摇匀, 过 0.22 μm 水系微孔滤膜, 即得供试

品溶液。采用上述方法制备空白样品溶液。

表 1 微波消解仪工作条件

步骤	功率 (P/kW)	升温时间 (t/min)	温度 (T/ $^{\circ}\text{C}$)	保持时间 (t/min)
1	1 600	5	100	5
2	1 600	7	150	5
3	1 600	5	170	5
4	1 600	5	190	12

2.2.2 标准品溶液制备

2.2.2.1 汞 (Hg) 单元素标准溶液配制 精密吸取 Hg 元素标准溶液, 用超纯水定容, 混匀, 制备质量浓度为 100 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Hg 标准溶液母液, 并依次稀释至浓度梯度为 2、1、0.5、0.05、0.01 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Hg 标准品溶液。

2.2.2.2 镉 (Cd)、砷 (As)、铅 (Pb)、铜 (Cu) 混合标准溶液配制 精密吸取 Cd、As、Pb、Cu 元素标准溶液, 用超纯水定容, 混匀, 制备质量浓度为 10 000 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的混合标准溶液母液, 并依次稀释至浓度梯度为 100、50、25、10、5、1 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的混合标准溶液。

2.2.2.3 锗 (Ge)、铋 (Bi)、铟 (In)、钪 (Sc)、铑 (Rh)、钇 (Y) 混合内标溶液配制 精密吸取 Ge、Bi、In、Sc、Rh、Y 元素标准溶液, 用超纯水定容, 混匀, 制备质量浓度为 1 000 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的混合内标溶液母液, 并稀释至 10 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的混合内标溶液。

2.2.3 ICP-MS 仪器工作条件 使用前调试仪器, 设置参数如下: 等离子体 RF 功率 1 550 W, 载气流速 0.8 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$, 雾化器流速 1.122 9 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$, 雾化室温度 2.7 $^{\circ}\text{C}$, 分析时间 0.6 s, 测量 3 次, 扫描方式为跳峰, 测量模式为 TED 模式。

2.2.4 线性关系 取适量上述配置的标准溶液, 采用“2.3.3”项方法进行测定, 并计算线性回归方程。各元素回归方程及相关系数等见表 2, 相关系数 R^2 均大于 0.999 4, 说明线性关系良好。

2.2.5 检出限 测定 8 份空白样品溶液, 计算得到该方法对样品中各元素的检出限, 见表 2。

2.2.6 重复性实验 制备 6 份供试品溶液, 测量并计算各元素 RSD 值均小于 10%, 说明本方法重复性良好, 见表 2。

2.2.7 精密度实验 Cd、As、Pb、Cu 混合标准溶液选取 50 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度, Hg 单元素标准溶液选取 2 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度, 分别进样 6 次, 测量并计算各元素 RSD 值均小于 10%, 说明实验仪器精密度良好, 见表 2。

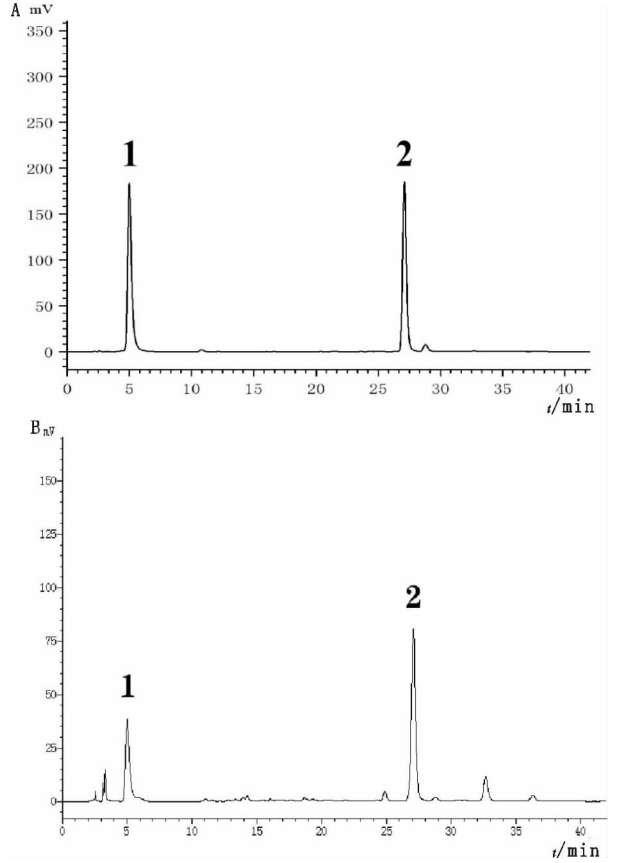
表 2 各元素回归方程及相关系数测定结果

元素	线性方程	相关系数 R^2	线性范围 ($\rho/\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	检出限 ($\rho/\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	重复性 RSD 值/%	精密度 RSD 值/%
^{111}Cd	$y = 23\,384.722\,0x + 17\,262.211\,8$	0.999 8	1 ~ 100	0.057 5	4.78	2.83
^{63}Cu	$y = 15\,462.023\,3x + 28\,838.748\,5$	0.999 4	1 ~ 100	0.044 6	1.98	1.05
^{75}As	$y = 5\,174.645\,7x + 75.769\,0$	0.999 5	1 ~ 100	0.008 6	9.14	1.29
^{202}Hg	$y = 27\,456.384\,8x + 57.287\,2$	0.999 7	0.01 ~ 2	0.000 5	6.88	4.70
^{208}Pb	$y = 20\,980.650\,3x + 6\,642.574\,9$	0.998 8	1 ~ 100	0.041 9	7.88	8.84

2.2.8 重金属及有害元素含量 太行菊茎叶中,铅含量 $1.25\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,砷含量 $0.11\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,铜含量 $4.01\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,汞与镉均未检出。铅、砷、汞、铜、镉的含量符合 2020 年版《中华人民共和国药典》标准,即重金属及有害元素铅不超过 $5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,砷不超过 $2\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,汞不超过 $0.2\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,铜不超过 $20\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,镉不超过 $1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

2.3 绿原酸和 3,5-O-二咖啡酰基奎宁酸含量测定

2.3.1 色谱条件与系统适用性实验 按照 2020 年版《中华人民共和国药典》四部(通则 0512),菊花药材色谱条件与系统适用性实验测定条件,采用高效液相色谱法(HPLC)进行测定,色谱图见图 3。



注:A:对照品 HPLC 色谱图;B:供试品 HPLC 色谱图;1:绿原酸;2:3,5-O-二咖啡酰基奎宁酸。

图 3 太行菊茎叶绿原酸和 3,5-O-二咖啡酰基奎宁酸含量测定 HPLC 色谱图

2.3.2 对照品溶液制备 精密称取对照品绿原酸 0.49 mg 置于棕色量瓶中,加入 70% 甲醇制成质量浓度为 $0.49\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液,并依次稀释至 $0.053\,6$ 、 $0.107\,0$ 、 $0.160\,9$ 、 $0.214\,5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的浓度。精密称取对照品 3,5-O-二咖啡酰基奎宁酸 0.33 mg 置于棕色量瓶中,加入 70% 甲醇制成质量浓度为 $0.33\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液,并依次稀释至 0.066 、 0.132 、 0.198 、 $0.264\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的浓度, $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保存备用。

2.3.3 供试品溶液制备 取太行菊茎叶粉末 0.25 g ,过四号筛,精密称定,置具塞锥形瓶中,精密加入 70% 甲醇 25 mL ,密塞,称取质量。随后,超声处理(功率 300 W ,频率 45 kHz) 40 min ,放冷,再称取质量,并用 70% 甲醇补足至原质量,摇匀,过滤,取续滤液,即得。

2.3.4 标准曲线绘制 精密吸取不同浓度的绿原酸和 3,5-O-二咖啡酰基奎宁酸对照品溶液 $10\text{ }\mu\text{L}$,分别注入液相色谱仪中进行测定,以峰面积为纵坐标,进样浓度为横坐标绘制标准曲线。回归方程分别为绿原酸: $y = 9\,145\,049.804\,89x - 57\,387.419\,96$, $R^2 = 0.999\,5$; 3,5-O-二咖啡酰基奎宁酸: $y = 11\,365\,084.848\,50x - 84\,153.200\,00$, $R^2 = 0.999\,3$ 。绿原酸在 $0.053\,6\sim 0.490\,0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、3,5-O-二咖啡酰基奎宁酸在 $0.066\,0\sim 0.330\,0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内与峰面积呈现良好的线性关系。

2.3.5 精密度实验 精密吸取质量浓度为 $0.202\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的绿原酸对照品溶液 $5\text{ }\mu\text{L}$ 和质量浓度为 $0.198\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 3,5-O-二咖啡酰基奎宁酸对照品溶液 $10\text{ }\mu\text{L}$,按照“2.3.1”项方法进行测定,重复进样 6 次,测量并计算 RSD 值分别为 0.104% 和 0.705% ,表明仪器的精密度良好。

2.3.6 稳定性实验 精密吸取供试品溶液 $10\text{ }\mu\text{L}$,按“2.3.1”项方法分别于 0 、 2 、 4 、 6 、 12 、 24 h 进行测定,计算绿原酸和 3,5-O-二咖啡酰基奎宁酸的 RSD 值分别为 0.920% 和 1.890% ,表明供试品溶液在 24 h 内稳定性良好。

2.3.7 重复性实验 取太行菊茎叶粉末适量,按“2.3.3”项方法制备 6 份供试品溶液,按“2.3.1”项

方法进行测定,记录峰面积,计算绿原酸和3,5-O-二咖啡酰基奎宁酸含量。结果显示,6份供试品溶液中,绿原酸和3,5-O-二咖啡酰基奎宁酸的平均含量分别为1.23%和1.86%,RSD值分别为1.150%和0.656%,表明该方法重复性良好。

2.3.8 加样回收率实验 精密称取6份已知绿原酸和3,5-O-二咖啡酰基奎宁酸含量的太行菊茎叶样品,分别加入一定量的绿原酸和3,5-O-二咖啡酰基奎宁酸对照品溶液,按“2.3.3”项方法制备供试品溶液进行含量测定。结果显示,绿原酸和3,5-O-二咖啡酰基奎宁酸的加样回收率分别为101.75%和100.94%,RSD值分别为1.704%和1.000%。

2.3.9 绿原酸和3,5-O-双咖啡酰基奎宁酸含量

取太行菊茎叶样品,按“2.3.3”项方法制备供试品溶液,“2.3.1”项方法测定绿原酸和3,5-O-二咖啡酰基奎宁酸含量。结果表明,太行菊茎叶中绿原酸含量为1.19%~1.21%,3,5-O-二咖啡酰基奎宁酸含量为1.86%~1.88%,6批样品检测结果见表3。

表3 太行菊茎叶中绿原酸和3,5-O-二咖啡酰基奎宁酸含量

样品	绿原酸含量/%	3,5-O-二咖啡酰基奎宁酸含量/%
1	1.20	1.86
2	1.21	1.87
3	1.01	2.20
4	1.03	2.21
5	1.19	1.88
6	1.05	2.29
平均	1.12	2.05

2.4 太行菊茎叶挥发油的化学成分分析及含量测定

2.4.1 挥发油提取 参照2020年版《中华人民共和国药典》(通则2204),采用挥发油测定法甲法提

取挥发油,挥发油提取率为0.16%。

2.4.2 气相色谱-质谱(GC-MS)法测定挥发油化学成分及含量 参考课题组前期建立的太行菊挥发油实验方法^[15],GC条件:HP-5MS弹性石英毛细管柱(0.25 mm×30.00 m,0.25 μm),载气高纯氮气,进样量0.8 μL,流速1.0 mL·min⁻¹,进样口温度230℃,分流比50:1,程序升温(初始温度60℃,保持2 min;以5℃·min⁻¹升温至120℃,保持2 min;以2℃·min⁻¹升温至180℃,保持3 min;以8℃·min⁻¹升温至240℃,保持5 min;以10℃·min⁻¹升温至280℃,保持5 min)。MS条件:电子轰击离子源(EI),电子碰撞能量70 eV,离子源温度230℃,溶剂延迟时间2.5 min,扫描方式为全扫描,检测范围m/z 30~445。

按照上述条件分析太行菊茎叶挥发油及C8-C20系列正构烷烃标准溶液,得到样品总离子流图(TIC)。应用自动质谱退卷积定性系统(AMDIS)对色谱峰进行纯化,见图4。结合保留指数(RI)对化合物进行定性,具体方法为:参考本课题组前期研究中RI的计算公式^[15],并与美国国家标准与技术研究院(NIST)14质谱库检索的RI参考值进行对比,以RI接近度最高的化学结构为最佳结果,从而对化合物进行准确定性。运用峰面积归一化法对化合物进行相对定量。

从太行菊茎叶挥发油中鉴定出110种化合物,占总峰面积的90.33%,包括38种萜烯类(27.38%)、27种醇类(22.14%)、11种酯类(17.51%)、8种酮类(10.29%)、8种醛类(0.89%)、6种酚类(4.45%)及12种其他类(7.68%)。其中α-侧柏酮、樟脑、龙脑为其主要成分,相对含量较高,分别为6.23%、5.91%和5.02%,见表4。

表4 太行菊茎叶挥发油的定性及定量分析

序号	n	保留时间(t/min)	中文名称	英文名称	RI 计算值	RI 参考值	平均值	标准差
1	6	5.88	三环烯	Tricyclene	922	925	0.01	0.00
2	6	5.97	α-侧柏烯	α-thujene	924	929	0.12	0.01
3	6	6.17	α-蒎烯	α-Pinene	933	937	1.94	0.05
4	6	6.56	蒎烯	Camphene	947	952	0.31	0.01
5	6	6.70	(Z)-2-庚醛	(Z)-2-Heptenal	952	958	0.04	0.01
6	6	7.22	桉烯	Sabinen	970	974	0.91	0.02
7	6	7.32	β-蒎烯	β-Pinene	974	979	0.84	0.02
8	6	7.48	2,3-辛二酮	2,3-Octane dione	979	984	0.03	0.01
9	6	7.56	6-甲基-5-庚烯-2-酮	6-Methyl-5-heptene-2-one	982	986	0.07	0.01
10	6	7.68	β-月桂烯	β-Myrcene	988	991	0.22	0.01
11	6	7.77	1,2,4-三甲基苯	1,2,4-Trimethylbenzene	992	990	0.13	0.01

续表 4 太行菊茎叶挥发油的定性及定量分析

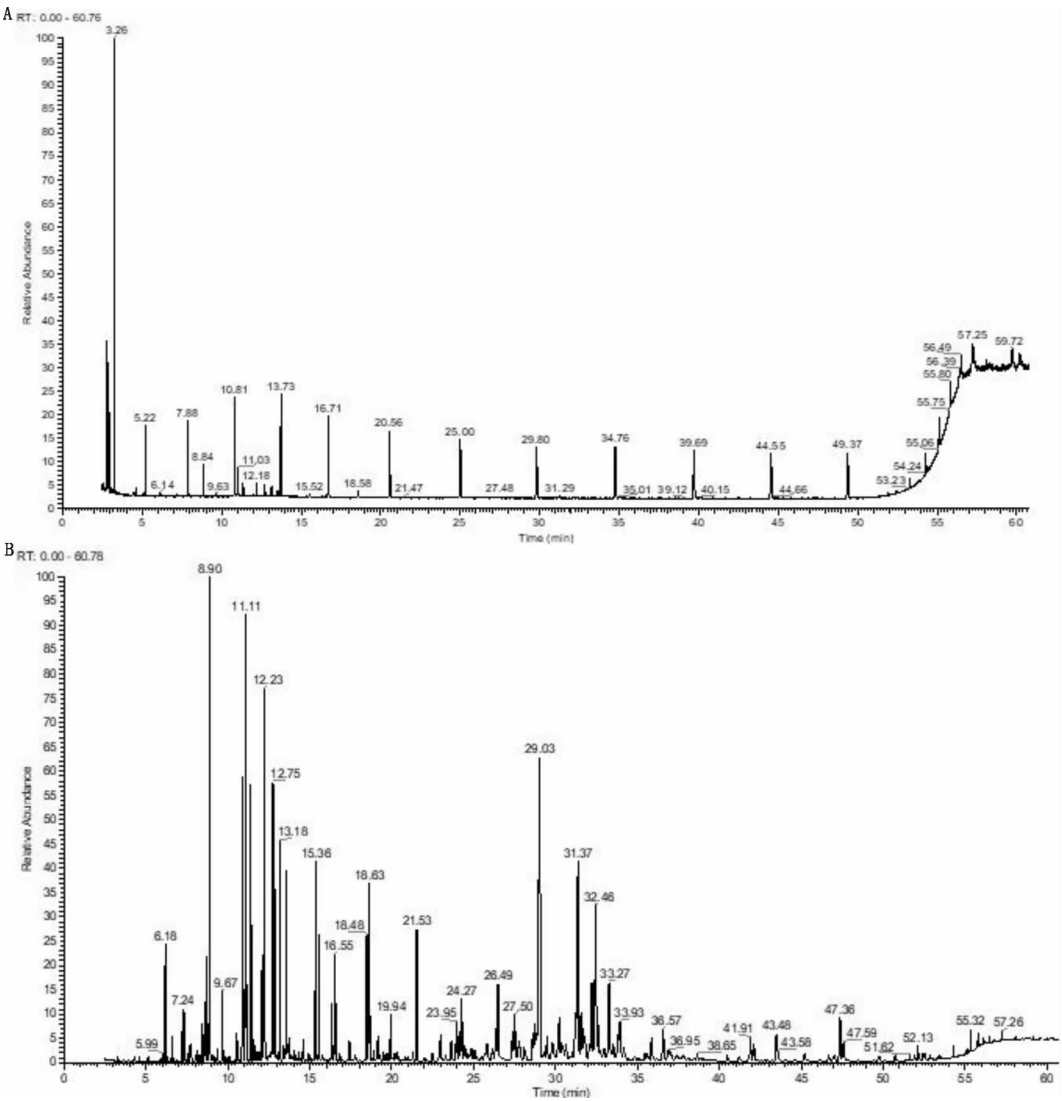
序号	<i>n</i>	保留时间(<i>t</i> /min)	中文名称	英文名称	RI 计算值	RI 参考值	平均值	标准差
12	6	8.08	α - 水芹烯	α - Phellandrene	1 003	1 005	0.20	0.01
13	6	8.16	顺 - 5 - 异丙烯基 - 2 - 甲基 - 2 - 乙基四氢呋喃	cis - 5 - Isopropenyl - 2 - methyl - 2 - vinyltetrahydrofuran	1 006	1 008	0.02	0.00
14	6	8.29	异丁酸异戊酯	Isopentyl isobutyrate	1 010	1 015	0.14	0.01
15	6	8.43	α - 松油烯	α - Terpinene	1 015	1 017	0.43	0.01
16	6	8.65	P - 伞花烃	P - Cymene	1 023	1 025	3.14	0.03
17	6	8.80	柠檬烯	Limonene	1 028	1 030	0.43	0.01
18	6	8.90	桉油精	Eucalyptol	1 031	1 032	3.72	0.17
19	6	9.02	(Z) - β - 罗勒烯	(Z) - β - ocimene	1 038	1 038	0.08	0.01
20	6	9.19	苯乙醛	Benzeneacetaldehyde	1 043	1 045	0.15	0.00
21	6	9.33	反式 - β - 罗勒烯	trans - β - ocimene	1 049	1 049	0.14	0.01
22	6	9.66	γ - 松油烯	γ - Terpinene	1 059	1 060	1.11	0.02
23	6	9.80	4 - 丁香酚	4 - Thujanol	1 068	1 070	0.04	0.00
24	6	10.07	芳樟醇氧化物	Linalyl oxide	1 074	1 074	0.03	0.00
25	6	10.53	异松油烯	Terpinolene	1 089	1 088	0.29	0.01
26	6	10.91	芳樟醇	Linalool	1 105	1 099	3.58	0.02
27	6	11.11	α - 侧柏酮	α - Thujone	1 110	1 103	6.23	0.12
28	6	11.40	β - 侧柏酮	β - Thujone	1 119	1 114	2.71	0.01
29	6	11.65	α - 龙脑烯醛	α - Campholenal	1 129	1 125	0.23	0.01
30	6	11.78	4 - 乙酰基 - 1 - 甲基 - 环己烯	4 - Acetyl - methyl - 1 - cyclohexene	1 134	1 137	0.07	0.01
31	6	11.93	顺马鞭草烯醇	cis - Verbenol	1 138	1 142	0.04	0.00
32	6	12.08	顺 - β - 松油醇	cis - β - Terpeneol	1 144	1 144	1.39	0.01
33	6	12.22	樟脑	Camphor	1 152	1 145	5.91	0.10
34	6	12.58	异龙脑	Isoborneol	1 160	1 157	0.13	0.01
35	6	12.75	反式 - 菊醇	cis - Chrysanthanol	1 165	1 162	1.89	0.02
36	6	12.85	龙脑	Borneol	1 169	1 167	5.02	0.04
37	6	12.95	辛酸	Octanoic acid	1 175	1 180	0.02	0.01
38	6	13.19	4 - 松油烯醇	(-) - Terpinen - 4 - ol	1 182	1 182	3.32	0.05
39	6	13.37	对伞花烃 - 8 - 醇	P - Cymen - 8 - ol	1 188	1 183	0.19	0.01
40	6	13.55	L - α - 松油醇	L - α - Terpeneol	1 193	1 190	2.37	0.04
41	6	13.65	水杨酸甲酯	Methyl salicylate	1 197	1 192	0.22	0.00
42	6	13.71	桃金娘烯醛	Myrtenal	1 199	1 193	0.34	0.01
43	6	14.02	反式薄荷醇	trans - Piperitol	1 210	1 208	0.14	0.01
44	6	14.33	香茅醇	Carveol	1 220	1 219	0.08	0.01
45	6	14.44	β - 环柠檬醛	β - Cyclocitral	1 223	1 220	0.01	0.00
46	6	14.58	橙花醇	Nerol	1 229	1 228	0.32	0.01
47	6	14.93	4 - 异丙基苯甲醛	4 - Isopropylbenzaldehyde	1 240	1 239	0.05	0.00
48	6	15.04	香芹酮	Carvone	1 244	1 242	0.04	0.00
49	6	15.35	乙酸芳樟酯	Linalyl acetate	1 254	1 257	3.97	0.05
50	6	15.56	乙酸菊烯酯	cis - chrysanthanol acetate	1 262	1 262	1.87	0.04
51	6	16.34	乙酸龙脑酯	Bornyl acetate	1 287	1 285	0.87	0.00
52	6	16.53	百里香酚	Thymol	1 294	1 291	3.93	0.03
53	6	16.83	香芹酚	Carvacrol	1 303	1 299	0.18	0.01
54	6	17.33	乙酸 - 4 - 松油烯醇酯	4 - terpinenyl acetate	1 316	1 301	0.02	0.01
55	6	17.40	δ - 乙酸松油酯	δ - Terpinyl acetate	1 318	1 315	0.31	0.01
56	6	18.63	α - 乙酸松油酯	α - Terpinyl acetate	1 350	1 350	4.00	0.06

续表 4 太行菊茎叶挥发油的定性及定量分析

序号	<i>n</i>	保留时间(<i>t</i> /min)	中文名称	英文名称	RI 计算值	RI 参考值	平均值	标准差
57	6	18.74	1,1,6 - 三甲基 - 1, 2 - 二氢萘	1,1,6 - Trimethyl - 1, 2 - dihydronaphthalene	1 353	1 354	0.02	0.00
58	6	18.90	丁香酚	Eugenol	1 357	1 357	0.15	0.01
59	6	19.15	橙花醇乙酸酯	Nerol acetate	1 364	1 364	0.48	0.02
60	6	19.29	癸酸	Decanoic acid	1 367	1 373	0.07	0.01
61	6	19.71	古巴烯	Copaene	1 378	1 376	0.09	0.01
62	6	19.92	乙酸香叶酯	Geranyl acetate	1 384	1 382	1.10	0.01
63	6	20.80	甲基丁香酚	Methyleugenol	1 405	1 402	0.01	0.00
64	6	20.85	异丁香烯	Isocaryophyllene	1 410	1 406	0.06	0.01
65	6	21.07	(-) - α - 古芸烯	(-) - α - Gurjunene	1 412	1 409	0.01	0.00
66	6	21.29	顺 - α - 香柠檬烯	cis - α - Bergamotene	1 417	1 415	0.15	0.01
67	6	21.51	石竹烯	Caryophyllene	1 422	1 419	1.19	0.01
68	6	21.97	反式 - 罗汉柏烯	cis - Thujopsene	1 433	1 429	0.01	0.00
69	6	22.48	顺式乙位金合欢烯	cis - β - Farnesene	1 444	1 444	0.08	0.01
70	6	22.96	葎草烯	Humulene	1 455	1 454	0.67	0.01
71	6	23.07	(E) - β - 金合欢烯	(E) - β - Farnesene	1 457	1 457	0.02	0.01
72	6	23.94	β - 花柏烯	β - Chamigrene	1 476	1 476	0.55	0.01
73	6	24.11	δ - 甜没药烯	δ - Bisabolene	1 480	1 480	0.51	0.01
74	6	24.25	α - 姜黄烯	α - Curcumene	1 483	1 483	1.33	0.02
75	6	24.44	β - 瑟琳烯	β - Selinene	1 488	1 486	0.09	0.01
76	6	24.64	γ - 紫穗槐烯	γ - Amorphene	1 492	1 496	0.04	0.01
77	6	24.86	α - 瑟琳烯	α - Selinene	1 497	1 494	0.08	0.01
78	6	25.46	β - 甜没药烯	β - Bisabolene	1 509	1 509	0.02	0.01
79	6	25.67	γ - 杜松烯	γ - Cadinene	1 511	1 513	0.12	0.03
80	6	25.82	异长(松)叶烷 - 8 - 醇	Isolongifolan - 8 - ol	1 517	1 523	0.18	0.02
81	6	26.15	δ - 杜松烯	δ - Cadinene	1 525	1 524	0.10	0.01
82	6	27.35	榄香醇	Elemol	1 549	1 549	0.27	0.01
83	6	27.49	雪松烯 - 1 - 氧化物	Diepicedrene - 1 - oxide	1 552	1 551	0.44	0.01
84	6	28.05	橙花叔醇	Nerolidol	1 564	1 564	0.14	0.01
85	6	28.18	喇叭醇	Ledol	1 566	1 565	0.01	0.00
86	6	28.69	桉油烯醇	Spathulenol	1 577	1 576	0.10	0.01
87	6	28.81	(-) - 桉油烯醇	(-) - Spathulenol	1 579	1 577	0.32	0.02
88	6	28.95	丁香烯氧化物	Caryophyllene oxide	1583	1581	2.86	0.05
89	6	29.31	绿花白千层醇	Viridiflorol	1 590	1 591	0.02	0.01
90	6	29.46	薄荷酮	Mintketone	1 593	1 595	0.74	0.02
91	6	29.81	雪松醇	Cedrol	1 601	1 598	0.23	0.01
92	6	29.91	客烯酮	Khusimone	1 602	1 605	0.14	0.02
93	6	30.19	环氧化蛇麻烯 II	Humulene epoxide II	1 609	1 606	0.42	0.01
94	6	31.20	表萆澄茄油烯醇	Epicubenol	1 627	1 627	0.25	0.01
95	6	31.34	γ - 桉叶醇	γ - Eudesmol	1 630	1 631	3.26	0.01
96	6	31.66	茅术醇	Hinesol	1 638	1 635	0.33	0.01
97	6	32.04	δ - 萆澄茄醇	δ - Cadinol	1 645	1 645	0.13	0.00
98	6	32.19	β - 桉叶醇	β - Eudesmol	1 648	1 649	1.10	0.01
99	6	32.42	α - 萆澄茄醇	α - Cadinol	1 653	1 653	1.40	0.02
100	6	32.60	十氢二甲基甲乙烯基萘酚	Neointermedeol	1 656	1 660	0.13	0.02
101	6	32.75	依兰醛	Ylangenal	1 660	1 675	0.04	0.01

续表 4 太行菊茎叶挥发油的定性及定量分析

序号	<i>n</i>	保留时间(<i>t</i> /min)	中文名称	英文名称	RI 计算值	RI 参考值	平均值	标准差
102	6	33.24	香橙烯氧化物 2	Aromadendrene oxide - (2)	1 669	1 678	0.54	0.01
103	6	33.89	α - 红没药醇	α - Bisabolol	1 683	1 684	0.52	0.02
104	6	34.12	顺 - 反金合欢醇	cis - trans - farnesol	1 687	1 697	0.09	0.01
105	6	35.46	十五烷醛	Pentadecanal	1 714	1 715	0.03	0.01
106	6	35.96	兰香油萘	Chamazulene	1 724	1 725	0.21	0.01
107	6	36.57	γ - 木香醇	γ - Costol	1 737	1 752	0.46	0.02
108	6	41.88	植酮	6,10,14 - Trimethyl - 2 - pentadecanone	1 845	1 844	0.33	0.01
109	6	47.35	邻苯二甲酸二丁酯	Dibutyl phthalate	1 958	1 965	4.53	0.09
110	6	47.52	棕榈酸	Palmitic linoleate	1 965	1 968	0.19	0.03



注：A：C8 - C20 系列正构烷烃标准品 GC - MS 图谱；B：太行菊茎叶 GC - MS 图谱。

图 4 C8 - C20 系列正构烷烃标准品及太行菊茎叶 GC - MS 图谱

3 讨论

太行菊作为一种珍稀植物,其生长区域受限,生命周期较长,大多处于野生状态。在民间传统用药

中,太行菊常被用于眼科疾病的治疗。作为野菊花的替代品,太行菊具有较高的药用价值。本研究发现,太行菊的茎长小于 15 cm,叶柄长度为 1 ~ 3 cm,叶片多破碎,完整者呈卵形,且两面均被覆柔毛。在

显微鉴别中,太行菊茎叶呈现T形非腺毛特征,腺毛顶部观之似鞋底形,无柄,其分泌细胞两两相对排列,且具有不定式气孔等菊科植物的显微特征。

本研究对太行菊茎叶的指标性成分进行定量分析,结果显示绿原酸含量为1.12%,3,5-O-二咖啡酰基奎宁酸含量为2.05%。以上结果均显著高于《中华人民共和国药典》(2020年版)中规定的菊花药材最低标准,即绿原酸不少于0.20%,3,5-O-二咖啡酰基奎宁酸不少于0.70%。据此推测,太行菊茎叶可能具有较高的药用价值。近年来,太行菊已在当地被广泛采集,作为野菊和菊花的替代品应用于传统医药中。鉴于绿原酸和3,5-O-二咖啡酰基奎宁酸是菊花的关键活性成分,且太行菊茎叶中富含此类相似化学成分,故其合理开发和利用值得深入探究。

本研究对太行菊茎叶挥发油进行了系统的定性与定量分析。结果显示,挥发油的主要成分为醇类、萜烯类和酯类。在已鉴定的化合物中, α -侧柏酮、樟脑和龙脑的相对含量较高。研究发现,菊花和太行菊花挥发油具有多种药理作用,包括抗氧化、抗菌、抗炎、镇痛及抗肿瘤等。太行菊茎叶挥发油的主要成分与其他药用菊花相同或相近,提示其可能具有相似的药理作用,如抑菌和抗炎等,与前述文献报道^[15]相符。由此说明,太行菊茎叶具有广阔的开发前景和应用价值。

综上所述,本研究对太行菊茎叶的性状、显微特征、指标性成分含量、挥发油成分及重金属与有害元素进行了全面系统地分析。本研究明确了太行菊茎叶的生药特征,为该药材的进一步开发和利用提供了科学依据。

参考文献:

[1]何敏杰.珍稀植物太行菊遗传多样性研究[D].郑州:河南农业大学,2012.
[2]葛水莲,陈建中,刘娜,等.太行菊总黄酮抗氧化活性及稳定性研究[J].食品科技,2019,44(10):241-245.
[3]JIAN L,TENG N J,CHEN F D,et al. Reproductive characteristics of *Opisthopappus taihangensis* (Ling) Shih, an en-

dangered Asteraceae species endemic to China[J]. *Sci Hor-tic*,2009,121(4):474-479.
[4]高亚芹,戴攀峰,姬志峰,等.太行菊属植物花粉形态研究[J].西北植物学报,2011,31(12):2464-2472.
[5]吴春霞,古丽巴哈尔·阿巴拜克力,阿不都拉·阿巴斯.2种菊科植物总黄酮的抗氧化活性研究[J].食品与发酵工业,2008,34(2):108-112.
[6]刘承萍.野菊花成分稳定性与药材质量研究[D].广州:广州中医药大学,2011.
[7]葛水莲,陈建中,刘娜,等.太行菊多糖抗氧化活性及稳定性研究[J].食品科技,2020,45(4):169-174.
[8]张钰倩,刘君锋,张靖楠.太行菊提取物的抑菌作用研究[J].生物技术世界,2016,13(1):15,18.
[9]WANG Y L,YAN G Q. Genetic diversity and population structure of *Opisthopappus longilobus* and *Opisthopappus taihangensis* (Asteraceae) in China determined using sequence related amplified polymorphism markers [J]. *Bio-chem Syst Ecol*,2013,49:115-124.
[10]高悦.太行菊属(*Opisthopappus* Shih)植物叶、花的代谢组学分析[D].临汾:山西师范大学,2021.
[11]陈建中,葛水莲,杨明建,等.太行菊黄酮对 α -葡萄糖苷酶活性的抑制作用[J].食品与生物技术学报,2023,42(8):95-102.
[12]柴天川,段吉平,段琼,等.太行菊的性状及显微鉴别研究[J].中南药学,2023,21(9):2442-2447.
[13]陈筱溪.芳香型菊花新品种选育及精油挥发性成分分析[D].雅安:四川农业大学,2021.
[14]巴亭亭.干旱胁迫下太行菊类黄酮含量变化及相关基因的表达分析[D].北京:北京林业大学,2021.
[15]薛淑娟,杨江凯,陈随清. GC-MS 结合保留指数法解析太行菊挥发油的化学成分[J].中国实验方剂学杂志,2022,28(15):120-128.

收稿日期:2024-05-15
作者简介:陈加人(1998-),男,河南郑州人,硕士研究生,研究方向:中药鉴定、资源与评价。
通信作者:陈随清(1965-),男,医学博士,教授,博士生导师,研究方向:中药品种整理与质量标准研究。E-mail:suiqingchen@sohu.com

编辑:刘凯歌