

气相色谱-质谱法测定怀地黄中的有机成分^{*}

孙瑞霞, 冯精兰, 李怡帆, 李晓艳, 孙剑辉^{**}

(河南师范大学化学与环境科学学院, 河南省环境污染控制重点实验室, 新乡 453007)

摘要 目的: 测定怀地黄中的有机成分。方法: 采用乙醇、二氯甲烷为溶剂提取怀地黄中的有机成分, 利用气相色谱-质谱(GC-MS)联用技术对乙醇浸提液和二氯甲烷提取液进行了测定。结果: 2种提取液分别检出了98和97种有机成分, 但仅有24种成分相同; 怀地黄中含有与人体代谢关系密切的维生素E、胆固醇; 其成分种类最多的是氨基酸类和醇类化合物, 含量较丰富的主要成分有棕榈酸、十八碳二烯化合物、 β -谷甾醇、反油酸、维他命E油、4-氢氧胆固醇-4-烯-3-酮、硬脂酸、对甲氧基苄醇、2-氟苯甲酰胺等。结论: 本测定结果为研究怀地黄的药效与有机成分的相关性提供了一定的理论依据。

关键词: 气相色谱-质谱法; 怀地黄; 有机成分

中图分类号: R917 文献标识码: A 文章编号: 0254-1793(2009)12-2154-08

GC-MS determination of organic constituents in *Rehmannia glutinosa* Libosch^{*}

SUN Rui-xia FENG Jing-lan, LIYi-fan, LIXiao-yan, SUN Jian-hui^{**}

(College of Chemistry and Environmental Sciences Henan Normal University, Henan Key Laboratory for Environmental Pollution Control
Xinxiang 453007, China)

Abstract Objective Determination of organic constituents in *Rehmannia glutinosa* Libosch **Methods** Using ethanol and dichloromethane as solvent to distill *Rehmannia glutinosa* Libosch's organic ingredient separately, determination of the ethanol leaching and the dichloromethane extracts by Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS). **Results** The result was that had picked out 98 and 97 kind of organic ingredients separately, but only had 24 kinds of ingredients to be same. The experiment discovered that the *Rehmannia glutinosa* (Gaertn.) Libosch, includes vitamin E and cholesterol which had close relations with human body metabolism. In its ingredient, the amino acid and the alcohol type compound had the most types, the rich principal constituents as follow: palm itic acid, octadecadienoic, β -sitosterol, elaidic acid, vitamin E, 4-hydroxycholesterol-4-en-3-one, stearic acid, 4-methoxybenzyl alcohol, 2-fluorobenzamide. **Conclusions** This determination has provided the theory basis for the research of *Rehmannia glutinosa* (Gaertn.) Libosch's drug efficacy and the organic ingredient correlational dependence.

Key words GC-MS; *Rehmannia glutinosa* Libosch; organic constituents

地黄 [*Rehmannia glutinosa* (Gaertn.) Libosch] 为玄参科 (Scrophulariaceae) 多年生草本植物, 块根及其加工品分别作为鲜地黄、生地黄和熟地黄入药, 是我国大宗的中药材。首以“干地黄”载于《神农本草经》, 称地黄“味甘寒, 主治折跌绝筋伤中, 逐血痹, 填骨髓, 长肌肉。作汤, 除寒热积聚, 除痹。生者尤良, 久服轻身不老”^[1]。地黄在我国有悠久的药用历史和广泛的栽培, 自明朝以后, 其主产区集中于古时怀庆府所辖地, 即现在的修武、武陟、温县、孟

县、博爱等县区, 所以产于这些地区的地黄又称为怀地黄。怀地黄 [*R. glutinosa* Libosch var. *huechingsis* Chao et Sch. H] Hsiao 为道地地黄^[2], 是我国著名的四大怀药 (怀山药、怀地黄、怀牛膝、怀菊花) 之一, 质量居全国之最。关于怀地黄中有机成分的研究, 大多数学者认为梓醇是地黄中主要有效成分之一^[3], 地黄中梓醇的含量测定已有研究报道^[4,5]; 另外, 吴子超等^[6]从地黄分泌细胞中提取出地黄黄素 B 和 D, 杨云等^[7]从怀地黄水提物中分离一多糖

* 河南省科技攻关项目 (No. 0524420041)

** 通讯作者 Tel: 13937305268 E-mail: sunjh_h@yahoo.com.cn

RG、李更生等^[8]对不同产地地黄的干燥块茎中梓醇含量的比较以及李红霞等^[9]对怀地黄的中性多糖含量的测定,但尚未见有对其进行较全面的解析研究报道。本文拟利用气相色谱-质谱(GC-MS)联用仪,对怀地黄乙醇浸提液和二氯甲烷提取液中的有机成分进行分析测定,以期研究怀地黄的药效与有机成分的关系提供依据。

1 仪器与试剂

美国 Agilent 公司 6890-5973 气相色谱-质谱(GC-MS)联用仪,包括 6890-5973 自动进样器;GZX-DH-40cm×45cm 电热恒温干燥箱(上海市跃进医疗器械厂);电热恒温水浴锅(山西省文水医疗器械厂);索氏提取器(杭州旷维实验室设备有限公司);K-D 浓缩器(上海越磁电子科技有限公司);精密电子天平(Sartorius 德国)。

乙醇(分析纯)、二氯甲烷(分析纯,经 45℃蒸馏),并参考实样分析步骤进行空白实验;怀地黄购自新乡市医药公司,为道地怀地黄,药材等级为一级。

2 GC-MS 分析条件

2.1 气相色谱条件 色谱柱:HP5 石英毛细管柱(30m×0.25mm, 0.25μm);载气:He 流量为 1mL·min⁻¹;进样温度:300℃;柱温:采用多阶段程序升温,初始温度 40℃,保持 10min 后,以 10℃·min⁻¹的速度升温至 180℃,保持 20min 然后以 10℃·min⁻¹的速度升温至 210℃,保持 15min 再以 10℃·min⁻¹的速度升温至 280℃,终温保持 30min 进样量:1.0μL;分流比:2:1。

2.2 质谱条件 电离方式:EI 电子轰击能量:70eV;倍增电压:2400V;离子源温度:230℃;质量扫描范围:15~550amu;溶剂延迟:乙醇溶剂 4min 二氯甲烷溶剂 3.4min。

3 实验方法

3.1 样品前处理 将怀地黄样品先用自来水清洗 3 次,去除表面的污垢,然后用去离子水淋洗 3~4 次,待水分控干后,将其撕成小碎块,置于电热恒温干燥箱内控制温度 40℃烘烤至干后,装入磨口瓶中,备用。

3.2 样品有机成分提取

直接浸提法:准确称取 50.0000g 地黄样品,置于 250mL 棕色磨口瓶中,加入 100mL 乙醇溶剂,于常温下浸取 2 周,每隔 2h 摇 1 次,每次摇晃 1min。

索氏提取法:准确称取 65.0g 地黄样品,用定性滤纸包好,放入 500mL 的索氏提取器中,加入 200mL 已蒸馏过的二氯甲烷溶剂,于 55℃恒温水浴中加热提取 1 周。虹吸时间约为 30min 1 次。

提取液的浓缩:分别取乙醇提取液 10mL、二氯甲烷提取液 10mL 置于 K-D 浓缩器浓缩至 1mL,供气相色谱-质谱分析用。

3 结果与讨论

按照上述的 GC-MS 分析条件,分别对浓缩后的乙醇、二氯甲烷提取液进行了分析,所得总离子流图谱(TIC)分别如图 1 所示。气相色谱-质谱联用仪测得的质谱图,均经计算机检索与标准图谱对照^[10-11],确定出有机成分的种类、分子量及分子结构,并对峰面积进行归一化处理,得到各组分的相对含量,结果列于表 1、表 2。

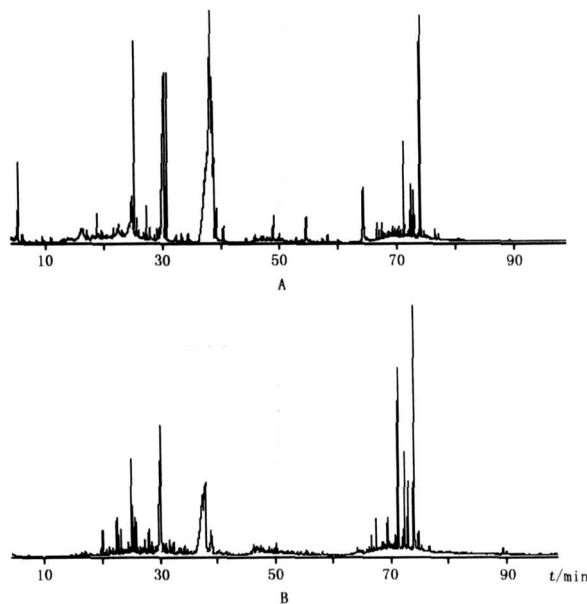


图 1 乙醇提取液(A)和二氯甲烷提取液(B)总离子流色谱图
Fig 1 Total ion chromatograms of *Rehmannia glutinosa* L. f. extracted by ethanol(A) and dichloromethane(B)

表 1 怀地黄乙醇浸提液 GC-M S分析结果

Tab 1 Primary composition of *Rehmannia glutinosa* Libosch extracted by ethanol analyzed by GC-M S

序号 (No)	化合物 (compounds)	分子式 (molecular)	含量 (content) %	匹配度 (matching) %
1	苯甲酰溴 (benzoyl brom ide)	C ₇ H ₅ BrO	0.046	77
2	炔丙醇 (propargyl alcohol)	C ₃ H ₄ O	0.110	85
3	(3- 甲基 - 氧杂环丙烷 - 2- 基) - 甲醇 [(3- methyl- oxiran- 2- yl) - methanol]	-	0.148	66
4	原甲酸三乙酯 (triethyl orthoformate)	C ₇ H ₁₆ O ₃	1.153	99
5	3- 糠醛 (3- Furaldehyde)	C ₅ H ₄ O ₂	0.131	99
6	氯乙醛缩二乙醇 (chloroacetaldehyde diethyl acetal)	C ₆ H ₁₃ ClO ₂	0.114	88
7	2- 羟基 - 2- 环戊烯 - 1- 酮 (2- hydroxy- 2- cyclopenten- 1- one)	C ₅ H ₆ O ₂	0.137	95
8	一缩二乙二醇 (Bis(2- hydroxyethyl) ether)	C ₄ H ₁₀ O ₃	0.144	82
9	1, 1- 二丁基胍 (1, 1- dibutylhydrazine)	C ₈ H ₂₀ N ₂	0.070	75
10	1, 2, 4- 丁三醇 (1, 2, 4- butanetriol)	C ₄ H ₁₀ O ₃	0.474	93
11	D- 丙三基 - D- ilo- 庚糖 (D- glycerol- D- ilo- heptose)	-	0.148	66
12	丙三醇 (甘油) (glycerol)	C ₃ H ₈ O ₃	2.256	99
13	3, 5- 二羟基 - 6- 甲基 - 4- 羰基 - 2, 3- 二氢吡喃 (4H- pyran- 4- one, 2, 3- dihydro- 3, 5- dihydroxy- 6- methyl)	-	0.372	68
14	丁二酸单乙酯 (monoethyl succinate)	C ₆ H ₁₀ O ₄	0.117	96
15	- (8- methyl- hexahydro- pyranol[3, 2- b...)	-	0.153	63
16	戊醛, 二甲基胍 (valer aldehyde, dimethylhydrazone)	-	0.157	72
17	邻苯二酚 (catechol)	C ₆ H ₆ O ₂	0.057	95
18	5- 羟甲基糠醛 (5- (hydroxymethyl) furfural)	C ₆ H ₆ O ₃	0.931	88
19	苯乙醇酸甲酯 (methyl mandelate)	C ₉ H ₁₀ O ₃	0.056	94
20	八甲基环四硅氧烷 (octamethyl cyclotetrasiloxane)	-	0.140	76
21	环己烷 (cyclohexane)	-	0.067	97
22	正十四碳酸 (myristic acid)	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	0.112	98
24	3, 6, 6- 三甲基 - 环己基 - 2- 烯醇 (3, 6, 6- trimethyl- cyclohex- 2- enol)	-	0.297	94
25	2- 氟苯甲酰胺 (2- fluorobenzamide)	C ₇ H ₆ FN O	1.554	85
26	月桂酸 (十二酸) (lauric acid)	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	0.158	99
27	1, 2, 2- 三氯 - 1, 1- 二氟乙烷 (1, 2, 2- trichloro- 1, 1- difluoroethane)	C ₂ HCl ₃ F ₂	0.398	78
28	安息香醇 (styracitol)	-	1.336	98
29	4- 氨基联苯 (4- aminobiphenyl)	C ₁₂ H ₁₁ N	1.452	85
30	砷吸磷 [O, O- 二甲基 - S- (2- 乙基磺酰乙基) 硫代磷酸酯] (dioxydimeton- S- methyl sulphone)	C ₆ H ₁₀ S ₂ O ₅	1.940	82
31	对甲氧基苄醇 (大茴香醇) (4- methoxybenzyl alcohol)	C ₈ H ₁₀ O ₂	1.758	96
32	正十四碳酸 (豆蔻酸; 肉豆蔻酸;) (myristic acid)	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	0.330	99
33	2- 环己烯 - 1- 醇 (2- cyclohexen- 1- ol)	-	0.373	98
34	- (9- borabicyclo[3.3.1]nonane)	-	0.114	76
35	- (oxacyclobutene- 2, 11- dione, ...)	-	0.139	81
36	十五烷酸 (pentadecanoic acid)	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	0.549	92
37	十一酸 (undecanoic acid)	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	0.309	93
38	十六酸甲酯 (棕榈酸甲酯) (methyl hexadecanoate(methyl palmitate))	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	0.065	95
39	十六 (烷) 酸, 棕榈酸 (hexadecanoic acid)	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	1.440	99
40	棕榈酸 (十六酸; 软脂酸) (palmitic acid)	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	13.192	99
41	棕榈酸乙酯 (软脂酸乙酯; 十六酸乙酯) (ethyl palmitate)	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	3.196	99
42	9- 癸烯 (9- nonadecene)	C ₁₀ H ₂₀	0.228	89
43	十七 (烷) 酸 (heptadecanoic acid)	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	0.182	96
44	1- 十八烯 (1- octadecene)	C ₁₈ H ₃₆	0.111	88

续表

序号 (No.)	化合物 (compounds)	分子式 (molecular)	含量 (content) %	匹配度 (matching) %
45	9-十八碳二烯酸 (9- octadecadienoic acid)	$C_{18}H_{34}O_2$	0.236	95
46	十八碳二烯- [9, 12]- 酸乙酯 (亚油酸乙酯) [ethyl linoleate (ethyl linoleate pure; linoleic acid ethyl ester)]	—	33.492	97
47	反油酸 (elaidic acid)	$C_{18}H_{34}O_2$	6.668	92
48	油酸乙酯 (ethyl oleate)	$C_{20}H_{38}O_2$	2.717	91
49	硬脂酸 (stearic acid)	$C_{18}H_{36}O_2$	1.632	99
50	硬脂酸乙酯 (ethyl stearate)	$C_{20}H_{40}O_2$	0.446	99
51	环十五烷酮 (cyclopentadecanone)	—	0.114	94
52	环丙烷戊酸 (cyclopropanepentanoic acid)	—	0.192	93
53	1-十八烯 (1- octadecene)	$C_{18}H_{36}$	0.089	92
54	1- 巯基- 十七烷酮 (1- mercapto- 2- heptadecanone)	—	0.134	89
55	顺式十八碳- 9, 2- 二烯酸 (linoleic acid)	—	0.162	88
56	二苯并 (a, h) 蒽 (dibenz (a, h) anthracene)	—	0.274	85
57	10- 廿一碳烯 (c t) [10- heneicosene (c t)]	—	0.109	67
58	9- (8- 癸烯) 酰胺 (9- octadecenamide)	$C_{18}H_{35}NO$	0.087	74
59	二十碳饱和脂肪酸 (花生酸) (eicosanoic acid)	$C_{20}H_{40}O_2$	0.587	99
60	硬脂酸乙酯 (ethyl stearate)	$C_{20}H_{40}O_2$	0.141	92
61	7, 10- 十六碳二烯酸 (7, 10- hexadecadienoic acid)	—	0.040	99
62	廿一烷酸 (heneicosanoic acid)	$C_{21}H_{42}O_2$	0.166	99
63	环十环十二烯 (cyclodecacyclododecene)	—	0.106	85
64	6, 13- 并五苯二酮 (6, 13- pentacenedione)	—	0.311	92
65	廿酸乙酯 (arachidic acid ethyl ester)	$C_{22}H_{44}O_2$	0.097	92
66	1, 3, 12- 九十七烷三烯 (1, 3, 12- nonadecatriene)	—	1.463	96
67	甘油三亚油酸酯 (monolinolein)	$C_{21}H_{38}O_4$	0.595	99
68	苯丙酸 (benzenepropanoic acid)	—	0.345	99
69	十一酸乙酯 (undecanoic acid ethyl ester)	$C_{13}H_{26}O_2$	0.185	95
70	角鲨烯 [(E, E, E) - squalene]	$C_{30}H_{50}$	0.203	68
71	4- 甲苯胺- 2- 硫基砷 (4- toluidine- 2- sulfonamide)	$C_{13}H_{14}N_2O_2S$	0.241	85
72	—	—	0.141	66
73	— [dibenzo(2, 3, 10, 11) perylo(1, 12- b...)]	—	0.110	68
74	二十九 (碳) 烷 (nonacosane)	$C_{29}H_{60}$	0.305	88
75	恶唑仑 (oxazolam)	—	0.250	63
76	乙酸, 醋酸 (acetic acid)	—	0.220	88
77	— (anthraergosta- 5, 7, 9, 22- tetraene)	—	0.197	63
78	— (trans- 1, 2- bis(diphenylphosphino) ethylene)	$C_{26}H_{22}P_2$	0.310	68
79	二十六 (烷) 酸, 蜡酸 (hexacosanoic acid)	$C_{26}H_{52}O_2$	0.255	81
80	— [2- (acetoxymethyl) - 3- (methoxycar...)]	—	0.169	64
81	布鲁生 (brucine)	—	0.200	72
82	— (ergosta- 4, 6, 22- trien- 3 beta - ol)	—	0.257	78
83	胆固醇 (cholesterol)	$C_{27}H_{46}O$	0.230	99
84	2, 4- 环己二烯- 1- 酮 (2, 4- cyclohexadien- 1- one)	—	0.216	97
85	维他命 E 油 [DL- alpha- tocopherol (vitamin E)]	$C_{29}H_{50}O_2$	1.199	99
86	— (adamantane- 1- (3, 3- dichloropropyl...))	—	0.165	65
87	麦角固醇 (ergosterol)	$C_{28}H_{44}O$	0.330	96
88	4- 羟基胆固醇- 4- 烯- 3- 酮 (4- hydroxycholest- 4- en- 3- one)	—	1.042	78

续表

序号 (No.)	化合物 (compounds)	分子式 (molecular)	含量 (content) %	匹配度 (matching) %
89	— (6 7- dihydroxy- 5 8 13 14- pentaph...)	—	0 378	72
90	甾甾醇 (stigmasta- 5 22- dien- 3- ol)	—	0 738	84
91	— (ergosta- 3- one)	—	0 191	66
92	2- 乙基吡啶, (2- 乙基) 氮蒽 (2- ethylacridine)	—	0 179	74
93	β- 谷甾醇 (谷甾醇, 谷固醇; 麦固醇) (beta- sitosterol)	C ₂₉ H ₅₀ O	4 799	98
94	岩藻甾醇 (岩藻固醇) (Fucosterol)	C ₂₉ H ₄₈ O	0 216	95
95	倍 (三氟代甲基) 汞 [m ercury, b is(trifluo rom ethyl) -]	—	0 244	62
96	六甲基环三硅氮烷 (hexam ethylcy clotrisilox ane)	—	0 133	74
97	— (cholest- 5- en- 3- one, 4 4- dimethyl -)	—	0 335	68
98	— (3 5 6- trimethyl- p- quinone 2- (2...)	—	0 147	65

表 2 怀地黄二氯甲烷提取液 GC- M S分析结果

Tab 2 Primary composition of *Rhemannia glutinosa* Libosch extracted by dichloromethane analyzed by GC- M S

序号 (No.)	化合物 (compounds)	分子式 (molecular)	含量 (content) %	匹配度 (matching) %
1	3 5- 二羟基- 6- 甲基- 4- 羧基- 2 3- 二氢吡喃 (4H- pyran- 4- one 2 3- dihydro- 3 5- dihydroxy- 6- methyl)	—	0 123	77
2	苯乙醇酸甲酯 (methyl mandelate)	C ₉ H ₁₀ O ₃	0 146	99
3	2- 甲氧基- 4- 乙烯基苯酚 (2- methoxy- 4- vinylphenol)	C ₉ H ₁₀ O ₂	0 418	95
4	4- 氰基- 3 5- 二甲基苯酚 (4- cyano- 3 5- dimethylphenol)	—	0 341	75
5	癸酸 (decanoic acid)	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	0 153	99
6	1 5- 二甲基萘 (1 5- dimethyl naphthalene)	C ₁₂ H ₁₂	0 195	88
7	— (6- methyl- 6- (5- methylfuran- 2- yl) ...)	—	0 083	68
8	甲二醇乙酰乙酸酯 (2- methoxyethyl acetate)	C ₅ H ₁₀ O ₃	0 131	99
9	异丁香酚 (Isoeugenol)	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	0 265	89
10	2- 氟苯甲酰胺 (2- fluorobenzamide)	C ₇ H ₆ FNO	0 952	93
11	高香草酸 (homovanillic acid)	C ₉ H ₁₀ O ₄	0 317	89
12	芪 (反- 1 2- 二苯乙烯) (trans- stilbene)	C ₁₄ H ₁₂	0 407	87
13	芴 (次联苯甲酮) (fluorene)	C ₁₃ H ₁₀	0 111	95
14	— (alpha- Amino- 3'- hydroxy- 4'- met...)	—	0 114	66
15	— (ethyl- (O- anisyl) formilate)	—	0 130	63
16	4- 甲基二苯并呋喃 (4- methyl dibenzofuran)	—	0 263	72
17	— (8- vinylspiro(bicyclic[3 3 1] nona...))	—	0 190	65
18	1 2- — 3- 乙酰胺 (1 2- benzisothiazole- 3- acetamide)	—	0 156	88
19	1- 甲基芴 (1- methylfluorene)	C ₁₄ H ₁₂	0 214	94
20	3 5- 二甲基- 1- 辛基吡唑 (3 5- dimethyl- 1- octylpyrazole)	—	0 633	76
21	对甲氧基苄醇 (大茴香醇) (4- methoxybenzyl alcohol)	C ₈ H ₁₀ O ₂	1 433	97
22	[E]- 3- (2- 苯基乙烯基)- 苯酚 [(E)- 3- (2- phenylethenyl)- phenol]	—	0 328	98
23	正十四碳酸 (myristic acid)	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	0 857	94
24	菲 (phenanthrene)	C ₁₄ H ₁₀	0 494	95
25	蒽 (Anthracene)	C ₁₄ H ₁₀	0 106	99
26	— [N- (4- methoxyphenyl)- 2- hydroxyin...]	—	0 199	78
27	咔唑 (9- 氮杂茚) (Carbazole)	C ₁₂ H ₉ N	0 113	98
28	噻吨 (thioxanthene)	C ₁₃ H ₁₀ S	0 107	85
29	十五酸 (pentadecanoic acid)	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	0 395	92
30	蒽酮 (anthrone)	C ₁₄ H ₁₀ O	0 136	96

续表

序号 (No.)	化合物 (compounds)	分子式 (molecular)	含量 (content) %	匹配度 (matching) %
31	— (1,3-oxathiolane 2-methyl- 2- (4- ...)	—	0.096	78
32	1-甲基菲 (1-methylphenanthrene)	C ₁₅ H ₁₂	98	
33	— (1H-cyclopropa[1]phenanthrene)	—	0.232	76
34	4-甲基咪唑 (4-methylcarbazole)	—	0.101	65
35	— (1H-cyclopropa[1]phenanthrene)	—	0.368	66
36	2-甲基菲 (2-methylphenanthrene)	—	0.285	73
37	十六酸甲酯 (棕榈酸甲酯) (methylhexadecanoate (methyl palmitate))	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	0.225	95
38	Z-11-棕榈油酸 (Z-11-Hexadecenoic acid)	—	0.973	99
39	棕榈酸 (十六酸; 软脂酸) (palmitic acid)	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	18.793	99
40	棕榈酸乙酯 (ethyl palmitate)	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	0.594	99
41	— (dimethylphenanthracene)	—	0.354	78
42	2,7-二甲基菲 (2,7-dimethyl-phenanthrene)	—	0.501	76
43	2,5-二甲基菲 (2,5-dimethyl-phenanthrene)	—	1.049	78
44	芘 (pyrene)	C ₁₆ H ₁₀	0.541	95
45	1,4-二苯基丁二炔 (1,4-diphenylbutadiyne)	C ₁₆ H ₁₀	0.222	97
46	— (1,4-methanonaphthalene 1,4-dih...)	—	0.228	82
47	2-苯甲基萘 [2- (phenylethyl) - naphthalene]	—	0.146	71
48	芘 (pyrene)	C ₁₆ H ₁₀	0.342	99
49	2-苄基-4-氯苯酚 (4-氯-2-苄基苯酚) (2-benzyl-4-chlorophenol)	C ₁₃ H ₁₁ ClO	0.282	99
50	2,3,5-三甲基菲 (2,3,5-trimethyl-phenanthrene)	—	0.302	74
51	顺式十八碳-9,12-二烯酸 (linoleic acid)	—	15.670	73
52	反油酸 (oleic acid)	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	11.206	95
53	硬脂酸 (stearic acid)	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	2.069	99
54	2-甲基荧蒽 (2-methyl-fluoranthene)	—	0.582	78
55	1-甲基芘 (1-methylpyrene)	C ₁₇ H ₁₂	0.445	85
56	1,3-二甲基芘 (1,3-dimethyl-pyrene)	—	0.541	67
57	1-甲基-1-氧基芘 [1- (methoxymethyl) - pyrene]	—	0.178	74
58	邻三联苯 (o-terphenyl)	—	0.204	79
59	1,3-二甲基芘 (1,3-dimethyl-pyrene)	—	0.156	82
60	1,2-苯并二苯撑硫 (1,2-benzodiphenylene sulfide)	—	0.319	79
61	—	—	0.138	69
62	花生酸 (二十碳饱和脂肪酸) (eicosanoic acid)	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	0.337	99
63	— [3-buten-2-one 4- (3-hydroxy-2,5...)]	—	0.407	68
64	苯并菲 (triphenylene)	C ₁₈ H ₁₂	0.256	92
65	1,2-苯并蒽 (1,2-benzanthracene)	C ₁₈ H ₁₂	0.442	86
66	2-二甲基屈 (2-methyl-chrysene)	—	0.336	89
67	二十二酸 (behenic acid)	—	0.244	69
68	1,3,12-九十九烷三烯 (1,3,12-nonadecatriene)	—	0.228	65
69	1,4-二氢-1,4-桥亚乙基蒽 (1,4-dihydro-1,4-ethanoanthracene)	—	0.061	68
70	苯并(k)荧蒽 (benzo(k)-fluoranthene)	—	0.160	85
71	— (7-chloro-3,4-dihydro-2- [4-nitro...)	—	0.614	66
72	— (ergosta-4,6,22-trien-3 beta-ol)	—	0.153	68
73	角鲨烯 [(E,E,E,E)-squalene]	—	0.607	88
74	二十烷 (Eicosane)	C ₂₀ H ₄₂	0.148	78
75	— [methyl(7,8) - 7- acetoxy- 8- oxo- 8...]	—	0.142	76

续表				
序号 (No.)	化合物 (compounds)	分子式 (molecular)	含量 (content) %	匹配度 (matching) %
76	— (methyl hexacosanoate)	C ₂₇ H ₅₄ O ₂	0.227	63
77	萘甲唑啉(萘唑啉发坐林; 鼻眼净; 滴鼻净) (Naphazoline[2- (1-naphthylmethyl) - 2-imidazole])	—	0.101	89
78	— (trans-1,2-bis(diphenylphosphino...)	—	0.897	81
79	— (Iron bis(1-pyrrolidyl- eta - ...)	—	0.112	64
80	布鲁生 (brucine)	—	0.109	72
81	— (ergosta-4,6,22-trien-3,β-ol)	—	0.115	78
82	3-β-胆甾基-8-烯-3-醇 [cholest-8-en-3-ol (3,β)-]	—	0.356	99
83	Z-14-二十九(碳)烷 (Z-14-nonacosane)	—	0.305	97
84	维它命 E 油 (DL-α-tocopherol (Vitamin E))	C ₂₉ H ₅₀ O ₂	4.420	99
85	— (methyl octacosanoate)	C ₂₉ H ₅₈ O ₂	0.269	65
86	— [ergost-8(14)-en-3-ol (3,β)-]	—	0.909	86
87	4-氢氧胆甾基-4-烯-3-酮 (4-hydroxycholest-4-en-3-one)	—	3.306	78
88	— [benzamide- (2-hydroxy-2,2-dip...)]	—	0.333	72
89	— (stigmasta-4,22-dien-3,β-ol)	—	2.117	84
90	2-乙基吡啶 (2-乙基氮蒽) (2-ethylacridine)	—	0.246	66
91	β-谷甾醇 (谷甾醇; 谷固醇; 麦固醇) (β-Sitosterol)	C ₂₉ H ₅₀ O	11.982	94
92	岩藻甾醇 (岩藻固醇) (fucosterol)	C ₂₉ H ₄₈ O	0.294	98
93	— (2,2,4-trimethyl-3-(3,8,12,16-te...)	—	0.683	95
94	— (ergosta-4,6,22-trien-3,β-ol)	—	0.329	62
95	— (stigast-4-en-3-one)	—	0.240	74
96	维他命 E (vitamin E)	—	0.193	68
97	— (4H-1-benzopyran-4-one 8-β-...)	—	0.532	65

表 1 结果表明, 乙醇浸提液中主要有机成分十八碳二烯 - [9, 12] - 酸乙酯 (亚油酸乙酯) (33.492%) 和棕榈酸 (13.192%), 占总成分的 46.684%; 1.0% 含量以上的反油酸 (6.668%)、β-谷甾醇 (4.779%)、棕榈酸乙酯 (3.196%)、油酸乙酯 (2.717%)、丙三醇 (2.256%)、砵吸磷 (1.940%)、对甲氧基苄醇 (1.758%)、硬脂酸 (1.632%)、2-氟苯甲酰胺 (1.554%)、4-氨基联苯 (1.452%)、十六(烷)酸 (1.440%)、安息香醇 (1.336%)、维它命 E 油 (1.199%)、原甲酸三乙酯 (1.153%)、4-氢氧基胆甾-4-烯-3-酮 (1.042%) 15 种成分占总成分的 33.022%; 0.5% 含量以上的 5-羟甲基糠醛 (0.931%)、豆甾醇 (0.738%)、甘油三亚油酸酯 (0.595%)、二十碳饱和脂肪酸 (花生酸) (0.587%) 和十五烷酸 (0.549%) 5 种成分占总成分的 3.400%。以上 23 种成分占总成分的 83.106%。

表 2 结果表明, 二氯甲烷提取液中主要有机成分为棕榈酸 (18.793%)、顺式十八碳 - 9, 2 - 二烯酸 (15.670%)、β-谷甾醇 (11.982%)、反油酸

(11.206%), 占总成分的 57.651%; 1.0% 含量以上的维它命 E 油 (4.420%)、4-氢氧胆甾基-4-烯-3-酮 (3.306%)、Stigmasta-4,22-dien-3,β-ol (2.117%)、硬脂酸 (2.069%)、对甲氧基苄醇 (1.433%)、1-甲基苄 (1.119%) 和 2,5-二甲基苄 (1.049%) 7 种成分占总成分的 15.513%; 0.5% 含量以上的 Z-11-棕榈油酸 (0.973%)、2-氟苯甲酰胺 (0.952%)、Ergost-8(14)-en-3-ol (3,β) (0.909%)、Trans-1,2-Bis(diphenylphosphino) (0.897%)、正十四碳酸 (0.857%)、2,2,4-Trimethyl-3-3,8,12,16-te (0.683%)、3,5-二甲基-1-辛基吡啶 (0.633%)、7-Chloro-3,4-dihydro-2-4-nitro (0.614%)、角鲨烯 (0.607%)、2-甲基苄蒽 (0.582%)、苡 (0.541%) 和 4H-1-Benzopyran-4-one 8-β- (0.532%) 12 种成分占总成分的 7.980%。以上 23 种成分占总成分的 81.144%。

比较表 1 与表 2 可以看出, 2 种溶剂提取液中检测出来的有机成分有较大的不同, 两者相同的只有 24 种, 其中含量较丰富的有: 棕榈酸、十八碳二烯

化合物、 β -谷甾醇、反油酸、维它命 E 油、4-氢氧胆甾基-4-烯-3-酮、硬脂酸、对甲氧基苄醇(大茴香醇)、2-氟苯甲酰胺、花生酸、正十四碳酸等,表明怀地黄中的主要有机成分是氨基酸类化合物。

李更生等^[12] 2004 年在“地黄化学成分与药理研究进展”中报道,已分离鉴定了地黄的几十种成分;于相丽和杨柯金^[13] 2005 年在“怀地黄的研究进展”中报道,从鲜地黄及干地黄中已分离鉴定了 23 种苷类、8 种糖类和 20 余种氨基酸;凌庆枝等^[14] 报道,地黄已知的有机成分共有甙类、糖类、氨基酸、有机酸、其他成分等五大类,共举出了 70 多种有机物,在其他成分中列举有 β -谷甾醇、少量的豆甾醇、菜油甾醇、D-甘露醇。本文乙醇和二氯甲烷的提取液中检测出来的有机成分相当,乙醇浸提液检测出来的有机成分有 98 种,二氯甲烷提取液中检测出来的成分有 97 种,成分较之以前大大增加。本文除检出了苷类、糖类和大量氨基酸类化合物外,亦检出了 β -谷甾醇、豆甾醇、大茴香醇、麦角固醇、丙三醇等,说明醇类也是怀地黄成分中为数不少的一类化合物。同时,本文还首次检出了与人体代谢关系密切的维生素 E、胆固醇等有机成分。此外,还在乙醇浸提液中检出了农药成分砒吸磷,至于是否为土壤被农药污染所致,尚有待于进一步研究。

虽然本文较之以前检出了地黄更多的有机成分,使其研究工作向前迈进了一步,但在两种提取液中均未检出地黄的主要成分^[15] 梓醇(脱对羟基苯甲酸梓甙),其原因可能是所用 GC-MS 仪器中没有梓醇的标准质谱图,或是所用的 2 种溶剂均有极性,梓醇没有被溶出所致。

参考文献

- 1 CHEN Xi-yuan(陈修园), QING Dynasty(清朝). Shennong Bencaojingdu(神农本草经读). Fuzhou(福州): Fujian Science and Technology Publishing House(福建科学技术出版社), 1985. 10
- 2 WEN Xue-sen(温学森), YANG Shi-lin(杨世林), WEI Jian-hei(魏建和), et al. Textual research on planting history of Rehmannia glutinosa and its cultivated varieties(地黄栽培历史及其品种考证). Chin Tradit Herb Drugs(中草药), 2002, 33(10): 946
- 3 LUO Yan-yan(罗燕燕), ZHANG Shao-qing(张绍青), SUO Jian-zheng(索建政), et al. Determination of catalpol in root tuber of Rehmannia glutinosa by HPLC(高效液相色谱法测定地黄中

- 梓醇的含量). Chin Pharm J(中国药学杂志), 1994 29(1): 38
- 4 LI Jun-ping(李俊萍), ZHOU Fu-jun(周福军), JIA Jian-wei(贾建伟), et al. The influence of storage conditions on catalpol content in root tuber of Rehmannia glutinosa(不同贮藏条件对地黄中梓醇含量的影响). Chin Tradit Herb Drugs(中草药), 2003 34(3): 273
- 5 LIU Chang-he(刘长河), LI Geng-sheng(李更生), HUANG Yin-xin(黄迎新), et al. Comparison on catalpol in Rehmannia glutinosa Libosch of different producing areas(不同产地地黄中梓醇含量比较). Tradit Chin Med Res(中医研究), 2001 14(5): 10
- 6 WU Zi-chao(吴子超), LUO Gan-ming(罗干明), HUO Yong-chang(霍永昌). The secretory cell secretions rehmannia glutinosa extraction, separation and quantitative TLC(地黄分泌细胞分泌物的提取、分离和薄层扫描定量). Chin J Pharm Anal(药物分析杂志), 1998, Supplement(增刊): 248
- 7 YANG Yun(杨云), MIAO Ming-san(苗明三). Chemical study on polysaccharide constituent of rehmannia Glutinosa Libosch. F. Huei Chinensis Hsiao(怀地黄多糖化学研究). Lishi Zhin Med Mater Med Res(时珍国医国药), 1999(8): 564
- 8 LI Geng-sheng(李更生), LI Chang-he(李长河), WANG Hui-lin(王慧森), et al. Determination of catalpol in Rehmannia glutinosa Libosch from different habitats(不同产地的地黄中梓醇含量的比较). Chin Tradit Herb Drugs(中草药), 2002(2): 126
- 9 LI Hong-xia(李红霞), XUN Min(许闵), MENG Jiang(孟江), et al. Determination of polysaccharide in rehmannia glutinosa libosch(怀地黄多糖的含量测定). Henan Sci(河南科学), 2002, 20(2): 144
- 10 Heller SR. EPA N H Mass Spectral Data Base. Washington: U S Government Printing Office. 1978
- 11 Steinhagen E. Registry of Mass Spectral Data. New York: John Wiley and Sons Inc. 1974
- 12 LI Geng-sheng(李更生), YUN Zheng(于震), WANG Hui-lin(王慧森). Research progress on Chemical composition and pharmacology of Rehmannia glutinosa(地黄化学成分与药理研究进展). Foreign Med Sci(Chin Med Fascicle)[国外医学(中医中药分册)], 2004, 26(2): 74
- 13 YU Xiang-li(于相丽), YANG Ke-jin(杨柯金). Research progress on Chinese Medicine Plant- Huaidi Huang(怀地黄的研究进展). J Anhui Agri Sci(安徽农业科学), 2005 33(9): 1720
- 14 LING Qing-zhi(凌庆枝), AO Zong-hua(敖宗华), YIN Guang-yao(尹光耀), et al. Research advance of rehmannia glutinosa(地黄的研究概况). J Huainan Teachers College(淮南师范学院学报), 2003, 5(3): 21
- 15 YIN Jian(阴健). Modern Research and Clinical Application of Traditional Chinese Medicines(中药现代研究与临床应用). Beijing(北京): Academy Press(学苑出版社), 1993. 2731

(本文于 2009 年 2 月 24 日收到)