

四合木(*Tetraena mongolica*)茎化学成分的GC-MS分析

华宇鹏^{1,2}, 智颖飙^{1,3,①}, 刘珮³, 马慧³, 张荷亮¹, 田福利¹, 李曼尼¹

(1. 内蒙古大学鄂尔多斯学院, 内蒙古鄂尔多斯 017000; 2. 山西大学化学化工学院, 山西太原 030006;
3. 内蒙古大学环境与资源学院, 内蒙古呼和浩特 010021)

GC-MS analysis on chemical constituents in stem of *Tetraena mongolica* HUA Yupeng^{1,2}, ZHI Yingbiao^{1,3,①}, LIU Pei³, MA Hui³, ZHANG Heliang¹, TIAN Fuli¹, LI Manni¹ (1. College of Ordos, Inner Mongolia University, Ordos 017000, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030006, China; 3. College of Environment and Resources, Inner Mongolia University, Hohhot 010021, China), *J. Plant Resour. & Environ.*, 2016, 25(1): 111-113

Abstract: Chemical constituents in methanol extracts from stem of *Tetraena mongolica* Maxim. were analyzed by GC-MS technique. The results show that 86 peaks are isolated in methanol extracts from stem of *T. mongolica* and 50 compounds are identified with accounting for 82.16% of total contents. Relative content of 8 compounds are over 3%, in which, relative content of 1-(2-methyl-5-vinylcyclopent-1-enyl)-ethanone is the highest (7.42%). These compounds can be divided into ketones, esters, carboxylic acids, alcohols, steroids, etc. In which, relative contents of ketones and esters are 32.49% and 27.55%, respectively, which are the main components in methanol extracts from stem of *T. mongolica*.

关键词: 四合木; 茎; 甲醇提取物; GC-MS 技术; 化学成分

Key words: *Tetraena mongolica* Maxim.; stem; methanol extracts; GC-MS technique; chemical constituent

中图分类号: Q949.752.6; Q946 文献标志码: A 文章编号: 1674-7895(2016)01-0111-03

DOI: 10.3969/j.issn.1674-7895.2016.01.16

近年来,特有植物天然成分分析与开发利用已经成为药化学研究的热点问题之一^[1]。四合木(*Tetraena mongolica* Maxim.)为蒺藜科(Zygophyllaceae)单属植物,仅分布于内蒙古高原和亚洲中部,为中国特有珍稀植物,也为国家二级濒危植物。四合木在防风固沙和维持荒漠生态系统功能方面具有突出的意义;此外,四合木也极易燃烧,在当地被称为“油柴”,因此,四合木有可能成为新的能源植物。目前,对四合木的相关研究主要集中在种群生态学和保护生物学方面^[2-4],对四合木化学成分^[5-7]及提取物生物活性^[8-9]也进行了相关研究。

为进一步明确四合木的化学成分,作者采用索氏提取法获得四合木茎的甲醇提取物,并采用GC-MS技术鉴定提取物的组成成分,以期对四合木茎干资源的有效开发利用提供实验依据。

1 材料和方法

1.1 材料

供试的四合木茎于2013年9月15日至20日采自内蒙古

西鄂尔多斯国家级自然保护区(地理坐标为东经106°35'~107°25',北纬39°02'~40°15')。在7个四合木种群的150 m样线上选择株龄约50 a的植株为样株,每个种群随机采集30个单株的茎样品,混合后,用蒸馏水清洗表面并置于室内阴干;用GJ-2型密封式制样粉碎机(鹤壁市冶金机械设备有限公司)粉碎并过80目筛,封存备用。

1.2 方法

1.2.1 茎甲醇提取物的制备 称取上述四合木茎粉末样品100 g,置于索氏提取器(天津市天玻玻璃仪器有限公司)中,用甲醇(分析纯,北京化学试剂公司)微沸回流约10 h,待容器内液体呈浅褐色时停止回流,回收溶剂后得到褐色粘稠状液体12 g(得率为12%)。

1.2.2 GC-MS分析 色谱条件:Agilent HP-5MS色谱柱(0.25 mm×30 m,0.25 μm);载气为高纯氦气,流速为1.0 mL·min⁻¹;进样口温度为250 °C,进样量为0.4 μL,分流比为50:1。升温程序:起始温度120 °C,保持2 min;以5 °C·min⁻¹速率升温至240 °C,保持3 min;以10 °C·min⁻¹速率升温至280 °C,保持3 min。

收稿日期: 2015-07-20

基金项目: 内蒙古自治区自然科学基金项目(2013MS0214; 2011MS0501); 内蒙古自治区创新人才团队项目(20120341); 内蒙古自治区人才开发基金项目(2014RC1218); 国家自然科学基金资助项目(71563031)

作者简介: 华宇鹏(1981—),男,内蒙古丰镇人,博士研究生,讲师,主要从事分析化学研究。

①通信作者 E-mail: zyb.china@163.com

质谱条件:EI 电离源,温度 200 °C,电离电压 70 eV,质量扫描范围 60 ~ 800 amu,溶剂延迟时间 2 min,采集方式为全扫描。

1.3 数据处理

GC-MS 分析所得的提取物总离子流色谱图经 NIST 2008 标准谱图库检索,并采用峰面积归一化法计算提取物中各成分的相对含量。

2 结果和分析

从四合木茎的甲醇提取物的总离子流色谱图中共检测到 86 个峰,分析出其中的 50 个化合物,各成分的相对含量见表 1。由表 1 可见:从四合木茎的甲醇提取物中共鉴定出 50 个成分,占成分总量的 82.16%。其中,酮类化合物 15 个,相对含量为 32.49%;脂类化合物 17 个,相对含量为 27.55%;醇类化

合物 6 个,相对含量为 5.92%;羧酸类化合物 2 个,相对含量为 5.44%;烃类化合物 4 个,相对含量为 3.83%;甾族类化合物 2 个,相对含量为 0.80%;其它类化合物 4 个,相对含量为 6.13%。

相对含量在 1% 以上的成分有 32 个,其中,相对含量最高的成分是 1-(2-甲基-5-乙炔基环戊-1-烯基)乙酮,相对含量为 7.42%;其次为 4-羟基-3-甲氧基苯甲酸甲酯,相对含量为 4.44%。另外,相对含量在 3% 以上的成分还有 1-(4-羟基-3-甲氧基苯基)乙酮、10,13-二炔十八碳酸甲酯、4-(2,4,4-三甲基-1,5-环己二烯)-3-丁烯-2-酮、4,4,7a-三甲基-4,5,6,7a-四氢-2H-螺[苯并呋喃-7,2-氧化乙炔基]-2-酮、4-(2,4,4-三甲基-1,5-二烯基)-3-丁烯-2-酮和棕榈酸异丙酯,它们的相对含量分别为 4.22%、3.87%、3.75%、3.23%、3.12% 和 3.11%,由此也可以看出,四合木茎中酮类和脂类为主要成分。

表 1 内蒙古西鄂尔多斯产四合木茎甲醇提取物的化学成分及其相对含量

Table 1 Chemical constituents and their relative contents in methanol extracts from stem of *Tetraena mongolica* Maxim. from West Ordos of Inner Mongolia

保留时间/min Retention time	化合物 Compound	分子式 Molecular formula	相对分子质量 Relative molecular mass	相对含量/% Relative content
3.37	3,3,6-trimethyl-4-hepten-2-one	C ₉ H ₁₂ O ₂	154	1.63
3.63	α-isomethylionone	C ₈ H ₁₀ O ₂	206	1.26
6.96	methyl 5-methyl-4-isopropyl-2,4-hexadienoate	C ₁₁ H ₁₈ O ₂	182	1.24
7.07	4-hydroxyl-3-methoxybenzaldehyde	C ₈ H ₈ O ₃	152	0.58
7.59	2-(1,3-butadienyl)-1,3,4-trimethylbenzene	C ₁₃ H ₁₆	172	0.67
8.07	3,3,5,6-tetramethyl-2,3-dihydroindene-1-one	C ₁₁ H ₁₆ O	188	0.45
8.45	4-acetylphenyl acetate	C ₁₀ H ₁₀ O ₃	178	1.06
9.10	2-methoxy-4-propylphenol	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	166	1.35
9.40	methyl 10,13-octadecadienoate	C ₁₃ H ₃₀ O ₂	290	3.87
10.06	1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-ethanone	C ₉ H ₁₀ O ₃	166	4.22
10.88	1,1,4,5,6-pentamethyl-2,3-dihydroindene	C ₁₄ H ₂₀	188	2.17
11.03	methyl 4-hydroxy-3-methoxybenzoate	C ₉ H ₁₀ O ₄	182	4.44
11.34	heptadecanol	C ₁₇ H ₃₆ O	256	1.48
11.64	dihydroactinidiolide	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	180	2.03
12.39	2-tertbutyl-4-methoxyphenol	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	180	0.39
12.76	methyl 6,7-dimethyl-4-(propan-2-ylidene)-6-octenoate	C ₁₄ H ₂₂ O ₂	222	0.26
12.99	4-(2,4,4-trimethyl-1,5-cyclohexadienyl)-3-penten-2-one	C ₁₃ H ₁₈ O	190	3.12
13.20	2'-isopropyl-5',6-dimethyl-7-oxaspiro[bicyclo[4.1.0]heptane-3,1'-cyclopentan]-5-one	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	236	2.88
13.56	4-(4,5,6,6-tetramethyl-1-oxaspiro[2.5]octan-5-yl)-3-buten-2-one	C ₁₄ H ₂₀ O ₃	236	0.19
13.72	1-(2-methyl-5-vinylcyclopent-1-enyl)-ethanone	C ₁₀ H ₁₄ O	150	7.42
13.79	3-methyl-1-(2,4,5-trimethylphenyl)-butanol	C ₁₄ H ₂₂ O	206	0.07
13.91	(3,8,8-trimethyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydronaphthalene-2-yl) methyl acetate	C ₁₆ H ₂₆ O ₂	250	0.18
14.27	4-(2,4,4-trimethyl-1,5-cyclohexadienyl)-3-buten-2-one	C ₁₃ H ₁₈ O	190	3.75
14.67	1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl) pentan-3-one	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	194	2.47
14.80	3,5,5-trimethyl-4-(3-oxo-1-butenyl)-2-cyclohexenone	C ₁₁ H ₁₈ O ₂	206	1.50
15.01	4-(6,6-dimethyl-2-methylene-3-cyclohexenylidene)-2-pentanol	C ₁₄ H ₂₂ O	206	1.52
15.39	4-(3-methoxy-4-methylphenyl)-2-butanamine	C ₁₁ H ₁₇ NO ₂	195	2.75
15.79	3-methyl-6-(methylthio)-1-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexenyl)-1-hexen-3-ol	C ₁₇ H ₂₈ OS	280	0.09
15.88	palmitic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	2.70

续表 1 Table 1 (Continued)

保留时间/min Retention time	化合物 Compound	分子式 Molecular formula	相对分子质量 Relative molecular mass	相对含量/% Relative content
16.04	3-methyl-10-isopropyl-2,3-oxirane-7-oxirane-6-hydroxybicyclo[4.4.0]-decane	C ₁₅ H ₂₄ O ₃	252	1.05
16.27	5-methyl-4-(propene-2-yl)-2-(propan-2-ylidene)-5-vinylcyclohexanone	C ₁₅ H ₂₂ O	218	2.77
16.36	2,5,5,8a-tetramethyl-6,7,8,8a-tetrahydro-2H-chromen-3(5H)-one	C ₁₃ H ₂₀ O ₂	208	0.12
16.61	ethyl 3-acetyl-2-(3-buten-2-yl)-4-hexenoate	C ₁₄ H ₂₂ O ₂	238	1.03
16.95	methyl 11,13-dihydroxyl-5-tetradecanoate	C ₁₅ H ₂₆ O ₄	270	1.40
17.25	4-(4,4-dimethyl-2-pentyne-1-yl)-4-hydroxy-2,2,6-trimethylcyclohexanone	C ₁₅ H ₂₂ O ₂	234	0.48
17.46	methyl pentadecanoate	C ₂₅ H ₄₂ O ₂	374	1.21
17.59	methyl 9,12-octadecadienoate	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	308	2.02
17.84	3-(1-hydroxy-2-isopropyl-5-methylcyclohexyl)-propionic acid	C ₁₃ H ₂₀ O ₃	224	2.74
18.00	docosanoic acid ethyl ester	C ₂₄ H ₄₈ O ₂	368	1.16
18.05	3-methyl-1-(phenylthio)-5-(2,2,6-trimethylbicyclo[4.1.0]heptyl)-2-pentanone	C ₂₀ H ₂₈ OS	316	0.13
18.22	4,4,7a-trimethyl-4,5,6,7a-tetrahydro-2H-spiro[benzofuran-7,2-oxiran]-2-one	C ₁₄ H ₂₂ O	206	3.23
19.31	ferulic acid ethyl ester	C ₁₁ H ₁₂ O ₄	208	0.72
20.93	5-(4,5-dimethyl-7a-(propene-2-yl)octahydroindene-4-yl)-3-methyl-2,4-pentadienol	C ₂₀ H ₃₂ O	288	1.71
21.20	methyl 8-methyldecanoate	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270	0.69
21.65	icosane	C ₂₀ H ₄₂	282	0.60
21.85	palmitic acid isopropyl ester	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	298	3.11
22.58	3-ethyl-5a,5b,8,8,11a-pentamethylcosahydrocyclopenta[a]chrysenes	C ₂₈ H ₄₈	384	0.39
25.14	3,10,13-trimethyl-15-(6-methyl-2-heptyl)-2,3,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-dodecahydrocyclopenta[a]phenanthrene	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	384	0.30
25.29	methyl 8,11,14,17-docosatetraenoate	C ₂₃ H ₃₈ O ₂	346	1.06
26.10	3-ethyl-3-hydroxy-10,13-dimethyltetradecaahydrocyclopenta[a]phenanthren-17-one	C ₂₁ H ₃₄ O ₂	318	0.50

3 讨论和结论

上述研究结果显示:基于 GC-MS 技术初步从四合木茎的甲醇提取物中鉴定出 50 个化合物,其中大多数为分子量较大的酮类和脂类化合物,其中,相对分子质量在 200~300 之间的化合物有 25 个、在 300~400 之间的化合物有 8 个、小于 200 的化合物有 17 个;提取物中含苯环结构的化合物有 10 个,但其种类和相对含量相对较少。研究结果显示:酮类和脂类化合物是四合木茎中的主要成分,因酮类和脂类化合物都具有特殊香味,因此,四合木茎在香料方面具有一定的开发价值。以本研究结果为基础,对主要成分进行分离纯化和鉴定,将有助于进一步明确四合木茎中天然化合物的结构。

参考文献:

- [1] 谭仁祥. 植物成分分析[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
 [2] 智颖飙, 杨 持, 王中生, 等. 孑遗植物四合木 (*Tetraena mongolica*) 的濒危肇因与机制[J]. 生态学报, 2008, 28(2): 767-776.

- [3] ZHI Y B, DING L, WANG Y P, et al. Isolation and characterization of thirteen novel dinucleotide microsatellite loci from *Tetraena mongolica* Maxim.[J]. Conservation Genetics Resources, 2014, 6: 297-299.
 [4] 徐 庆, 臧润国. 中国特有植物四合木种群结构及动态研究[J]. 林业科学研究, 2000, 13(5): 485-492.
 [5] 李 昉, 钟慧民, 王现杰. 四合木的化学成分研究[J]. 天然产物研究与开发, 2006, 18(6): 948-950.
 [6] 胡佳续, 刘 强. 四合木茎叶石油醚提取物化学成分分析[J]. 广西植物, 2010, 30(3): 426-428, 425.
 [7] 丁琳琳, 刘 强, 胡佳续, 等. 四合木中三萜类成分及其免疫抑制活性[J]. 中国中药杂志, 2010, 35(3): 323-326.
 [8] 刘 兵, 高雯芳, 刘 强. 四合木甲醇提取物中杀线虫物质的分离与活性鉴定[J]. 天津师范大学学报: 自然科学版, 2008, 28(1): 12-13, 32.
 [9] 高雯芳, 贾长虹, 刘 强, 等. 四合木提取物对 14 种植物病原菌生物活性的研究[J]. 天津师范大学学报: 自然科学版, 2007, 27(1): 35-38.

(责任编辑: 郭严冬)