

四合木茎叶石油醚提取物化学成分分析

胡佳续, 刘 强*

(天津师范大学 化学与生命科学学院, 天津 300074)

摘要: 利用 GC-MS 法对四合木茎叶的石油醚提取物进行了成分鉴定。鉴定出 40 种化合物, 包括烷烃类化合物 8 种、羧酸类化合物 11 种、酯类化合物 9 种、萜类化合物 2 种、甾体类化合物 2 种、醇类化合物 4 种, 占样品总量的 80.5%。其中相对含量最高的 3 种成分依次为油酸(15.33%)、 β -谷甾醇(9.12%)和十八碳二烯酸甲酯(7.24%)。 β -谷甾醇可能是四合木具有抗虫性的主要成分。

关键词: 四合木; GC-MS; 石油醚提取物; 抗虫性成分

中图分类号: Q946-33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3142(2010)03-0426-03

Analysis of the composition of petroleum extraction from stem and leaf of *Tetraena mongolica*

HU Jia-Xu, LIU Qiang*

(College of Chemistry and Life Science, Tianjin Normal University, Tianjin 300074, China)

Abstract: The composition of petroleum extraction of the stem and leaf of *T. mongolica* was identified by GC-MS. 40 compounds were identified. They include alkane(8 kinds), Carboxylic acid(11 kinds), Ester(9 kinds), Terpene(2 kinds), Steroid(2 kinds), Alcohol(4 kinds), which accounted for 80.5% of the total sample. The highest relatively content was Oleic Acid(15.33%), the second was β -Sitosterol with the content of 9.12% and the third was 9,12-Octadecadienoic acid, ethyl ester with the content of 7.24%. β -sitosterol may be main insect resistance compound of *Tetraena* which have insect resistance.

Key words: *Tetraena mongolica*; GC-MS; petroleum extraction; insect resistance compound

中国特有四合木(*Tetraena mongolica*)是蒺藜科(Zygophyllaceae)中单种属植物(曹瑞, 2007), 国家二级保护物种, 分布在阿拉善东部和鄂尔多斯西部(段金殿等, 1999)。已知四合木的甲醇提取物具有较强的杀线虫活性(刘兵等, 2008), 对棉花枯萎病菌和苹果黑星病菌有一定抑制作用, 对西瓜炭疽病菌有促进作用(高雯芳等, 2007)。有关四合木化学成分的研究较少, 仅钟惠民(李昉等, 2006)等从四合木的全株中得到了 5 种化合物, 分别为十四碳酸月桂醇酯(1)、羽扇豆醇(2)、谷甾醇(3)、5,7,3',4'-四羟基-3-甲氧基黄酮(4)和 5,7,4-三羟基-3,3-二甲氧基黄酮(5)。本文对四合木茎叶石油醚提取物进行

GC-MS 分析, 得出 40 种化合物。研究四合木化学成分, 尤其是挥发性化学物质, 对其抗虫性研究具有一定意义。

1 材料和方法

1.1 仪器和试剂

仪器: GC-MS 联用仪(Thermo, Focus GC, DSQ II, 美国), TR-5MS 色谱柱(30 m \times 25 mm \times 0.25 μ m), NIST05 标准谱图库。**试剂:** 石油醚(天津市元立化工有限公司)为分析纯。四合木采自内蒙古乌海市, 自然条件下荫干, 用万能粉碎机(SF-

收稿日期: 2009-05-26 修回日期: 2009-12-21

基金项目: 国家自然科学基金(30570344)[Supported by the National Natural Science Foundation of China(30570344)]

作者简介: 胡佳续(1984-), 男, 天津市人, 硕士研究生, 动物生态学专业, (E-mail)huhu2544@sina.com.

* 通讯作者(Author for correspondence, E-mail:lqtjnu@126.com)

130℃)粉碎后,备用。

1.2 脂溶性物质的提取

称取四合木茎叶粉末 50 g,置于回流装置中,加入适量石油醚后进行热回流提取,水浴蒸馏回收石油醚,得 5.0 mL 浅黄色粘稠状油状物,为石油醚提取物。

1.3 GC-MS 分析条件

气相色谱条件:柱子初始温度 120 ℃ 保持 2 min,以 5 ℃/min 升至 220 ℃ 保持 3 min,再以 10 ℃/min 升至 280 ℃,保持 3 min;进样口温度:250 ℃;质谱连接线温度:250 ℃,高纯氮气为载气,流速

1.0 mL/min;分流比:50:1;进样量:1.0 μL。质谱条件:质谱电离方式为 EI,电子轰击源电子能量 70eV,离子源温度 250 ℃;电子倍增器电压 1.0×10^5 ;溶剂延迟时间:3 min;扫描范围 m/z :35-600aum。

2 结果与分析

2.1 四合木茎叶中石油醚提取物的总离子流色谱图

四合木茎叶中石油醚提取物的总离子流色谱图如图 1,各色谱峰对应的质谱图经联用仪的计算机谱库检索进行定性,采用计算机检索 NIST 谱库,依据

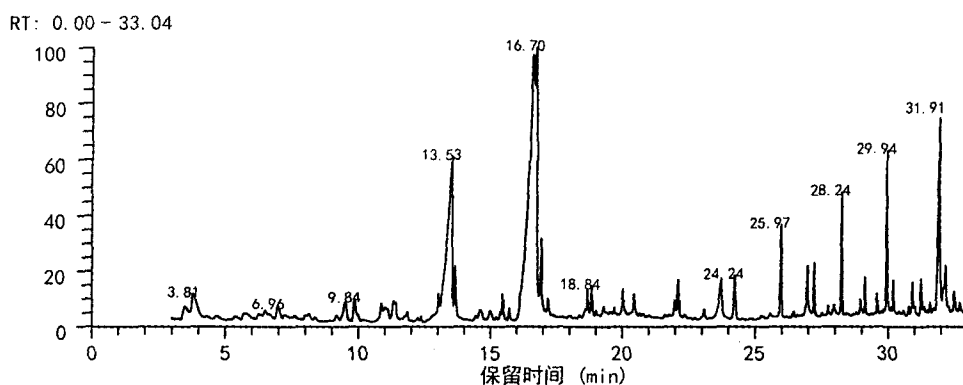


图 1 四合木茎叶中石油醚提取物的总离子流色谱图

Fig. 1 Total ion chromatogram of petroleum ether extracts from the branch and leaf of *Tetraena mongolica*

表 1 四合木茎叶中石油醚提取物得 GC-MS 分析结果

Table 1 Analysis result of petroleum ether extracts from the branch and leaf of *Tetraena mongolica* by GC-MS

序号 No.	保留 时间 RT	化合物 Compound	分子式 M. F.	分子量 M. W.	相似度 S. I.	含量(%) Content
1	3.79	柏木烯 Cedrene	$C_{15}H_{24}$	204	839	1.31
2	9.49	十四烷酸 Tetradecanoic acid	$C_{14}H_{28}O_2$	228	679	1.07
3	9.84	长叶松香芹酮 Longipinocarvone	$C_{15}H_{22}O$	218	830	1.04
4	10.85	6,10,14-三甲基-2-十五烷酮 2-Pentadecanone,6,10,14-trimethyl-	$C_{18}H_{36}O$	268	840	0.76
5	11.00	十五碳-14-烯酸 14-Pentadecenoic acid	$C_{15}H_{28}O_2$	240	865	0.83
6	11.11	环十五烷酮,2-羟基-Cyclopentadecanone,2-hydroxy-	$C_{15}H_{28}O_2$	240	849	0.27
7	11.40	正十五烷酸 Pentadecanoic acid	$C_{15}H_{30}O_2$	242	884	0.51
8	11.84	正辛烷 Octadecane	$C_{18}H_{38}$	254	839	0.51
9	12.36	十五烷酸,14-甲基-,甲基乙酯 Pentadecanoic acid,14-methyl-,methyl ester	$C_{17}H_{34}O_2$	270	836	0.23
10	13.02	1,2-苯基羧酸丁基癸酯 1,2-Benzenedicarboxylic acid,butyl decyl ester	$C_{22}H_{34}O_4$	362	856	0.56
11	13.37	n-十六烷酸 n-Hexadecanoic acid	$C_{16}H_{32}O_2$	256	888	0.10
12	13.54	1-(+)-抗坏血酸-2,6-棕榈酯 1-(+)-Ascorbic acid 2,6-dihexadecanoate	$C_{38}H_{68}O_8$	652	852	6.45
13	13.65	棕榈酸乙酯 Hexadecanoic acid,ethyl ester	$C_{18}H_{36}O_2$	284	880	1.80
14	15.21	1-十六醇 1-Hexadecanol	$C_{16}H_{34}O$	242	879	0.10
15	15.37	9,12-十八碳二烯酸,甲基乙酯 9,12-Octadecadienoic acid(Z,Z)-,methyl ester	$C_{19}H_{34}O_2$	294	856	0.26
16	15.45	正二十一烷 Heneicosane	$C_{21}H_{44}$	296	932	0.95
17	15.71	植物醇 Phytol	$C_{20}H_{40}O$	296	902	0.48
18	16.13	氧代环十七碳-8-烯-2-酮 Oxacycloheptadec-8-en-2-one	$C_{16}H_{28}O_2$	252	861	0.17
19	16.44	9,12-十八碳二烯酸 9,12-Octadecadienoic acid(Z,Z)-	$C_{18}H_{32}O_2$	280	905	0.11
20	16.59	9,12-十八碳二烯酸甲酯 9,12-Octadecadienoic acid,ethyl ester	$C_{20}H_{36}O_2$	308	850	7.24
21	16.70	油酸 Oleic Acid	$C_{18}H_{34}O_2$	282	866	15.33
22	16.94	辛酸 Octadecanoic acid	$C_{18}H_{36}O_2$	284	872	2.39
23	18.67	1-十七烷醇 1-Heptadecanol	$C_{17}H_{36}O$	256	912	0.86

续表 1

序号 No.	保留 时间 RT	化合物 Compound	分子式 M. F.	分子量 M. W.	相似度 S. I.	含量(%) Content
24	18.84	正二十八烷 Octacosane	C ₂₈ H ₅₈	394	853	1.01
25	19.69	4,8,12,16-四甲基十七烷-4-内酯 4,8,12,16-Tetramethylheptadecan-4-olide	C ₂₁ H ₄₀ O ₂	324	869	0.28
26	20.02	花生酸 Eicosanoic acid	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	312	837	1.14
27	21.97	1-二十烷醇 1-Eicosanol	C ₂₀ H ₄₂ O	298	888	0.72
28	22.11	二十四烷 Tetracosane	C ₂₄ H ₅₀	338	892	1.53
29	23.07	2-乙基己基-1,2-苯二甲酸单酯 1,2-Benzenedicarboxylic acid, mono(2-ethyl-hexyl)ester	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278	904	0.49
30	23.74	二十二烷酸 Docosanoic acid	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	340	847	1.86
31	24.24	山嵛酸乙酯 Docosanoic acid, ethyl ester	C ₂₄ H ₄₈ O ₂	368	842	2.08
32	25.97	正二十六烷 Hexacosane	C ₂₆ H ₅₄	366	898	3.31
33	26.97	二十四烷酸 Tetracosanoic acid	C ₂₄ H ₄₈ O ₂	368	862	1.97
34	28.24	二十九烷 Nonacosane	C ₂₉ H ₆₀	408	922	3.33
35	29.12	正三十四烷 Tetratriacontane	C ₃₄ H ₇₀	478	755	1.04
36	29.94	正二十五烷 Pentacosane	C ₂₅ H ₅₂	352	829	4.51
37	30.19	维生素 E Vitamin E	C ₂₉ H ₅₀ O ₂	430	896	0.93
38	31.23	豆甾醇 Stigmasterol	C ₂₉ H ₄₈ O	412	843	1.28
39	31.91	β-谷甾醇 β-Sitosterol	C ₂₉ H ₅₀ O	414	909	9.12
40	32.15	α-爱留米脂醇 α-Amyrin	C ₃₀ H ₅₀ O	426	840	2.12

相似度的概率,给出可能的分子结构,结合人工谱图解析,按各峰的质谱碎片与文献核对,查阅相关的质谱资料,通过对基峰、质荷比和相对丰度等方面进行比较,分别对各峰加以鉴定,确认出 40 种化合物(表 1),各组分的相对含量是根据总离子流图由计算机采用峰面积归一化法计算而得。

2.2 化合物的种类

由表 1 可知 40 种化合物中烷烃类化合物 8 种(含量为 28.41%)、羧酸类化合物 11 种(含量为 25.25%)、萜类化合物 2 种(含量为 3.05%)、甾体类化合物 2 种(含量为 10.40%)、醇类化合物 4 种(含量为 2.16%),共占样品总量的 80.5%。四合木茎叶石油醚提取物相对含量最高的成分是油酸(15.33%),其次为 β-谷甾醇(9.12%),再次是 9,12-十八碳二烯酸甲酯(7.24%)。

2.3 化合物的活性及生理功能

四合木中脂肪酸含量很高,占被测总量的 25.25%。脂肪酸有保水、抗旱、防止植物表面水分蒸发的生理功效,这一特征与四合木生长在气候干旱、夏季炎热、冬季寒冷的荒漠环境是相适应的。

四合木中含有 2 种甾醇类物质,其中 β-谷甾醇含量为 9.12%,β-谷甾醇对昆虫血淋巴蛋白质含量有影响,张国洲等(2000)采用生物活性跟踪法发现 24 h 后 β-谷甾醇提高了幼虫血淋巴中蛋白质的含量,48 h 和 72 h 后 β-谷甾醇降低了幼虫血淋巴中蛋白质的含量。另外,张国洲等(2000)采用生物化学方法,就 β-谷甾醇对菜粉蝶 5 龄幼虫中肠酯酶活

性的影响进行了测定,结果表明:处理 72 h 后 β-谷甾醇明显降低了幼虫中肠酯酶活力。本课题组对四合木植株上的昆虫群落及其多样性进行了研究,在已发现的 125 种昆虫中没有一种鳞翅目昆虫,说明四合木含有大量 β-谷甾醇或某些成分对鳞翅目昆虫具有抗虫性。

3 讨论

本研究仅对四合木茎叶石油醚提取物的化学成分进行了 GC-MS 初步分析,含量相对较高的物质中都含有不饱和双键,根究文献资料所知,含有不饱和和双键的化合物往往表现出一系列的生理活性,认为不饱和双键是活性中心(赖普辉等,2008)。这些含量较高的物质结构特征预示着四合木茎叶的石油醚提取物可能具有良好的应用开发价值。

参考文献:

- 曹瑞. 2007. 封面植物简介——四合木[J]. 西北植物学报,27(8):1 000—4 025
- Duan JY(段金殿), Zhou RH(周荣汉), Che ZT(车镇涛). 1999. Chemotaxonomic studies on flavonoids constituents of Zygophyllaceae in China (中国蒺藜科植物黄酮类化学成分分析及其化学分类学意义)[J]. Acta Bot Boreali-Occident Sin(西北植物学报),19(4):725—731
- Gao WF(高雯芳), Jia CH(贾长虹), Liu Q(刘强), et al. 2007. On bioactivities of the extracts from *Tetraena mongolica* on pathogenic fungi of 14 plants(四合木提取物对 14 种植物病原菌生物活性的研究)[J]. J Tianjin Normal Univ; Nat Sci Edi(天津师范大学学报·自然科学版),27(1):35—38

(下转第 425 页 Continue on page 425)

半乳糖和甘露糖的回收率分别为在 95.83% 和 103.68%，由结果可知回收率较好，方法可行。

3 结论

建立了高效液相色谱法直接测定半乳甘露聚糖中单糖组份的方法。多糖酸水解后的单糖组分不需要衍生化，可直接进行 HPLC 分析，在 SP-G 0810 糖分析柱上得到了良好的分离。相对标准偏差 0.83%~1.53%，回收率 95%~104%。保留时间定性可知，猪屎豆种子胶多糖由半乳糖和甘露糖组成，外标法定量得到其单糖组成的摩尔比是半乳糖：甘露糖=1：2.417，该结果为猪屎豆种子胶多糖的精细结构研究提供科学依据。此方法简便快速，可以在 20 min 内完成。精密度高，结果准确可靠。为半乳甘露聚糖中单糖组成的分析提供了一种好方法。

参考文献：

吴修仁. 1997. 潮汕生物资源志略[M]. 广州：中山大学出版社：116

吴修仁. 1989. 广东药用植物简编[M]. 广州：广东高等教育出版社：188

Bin-Hafeez B, Haque R, Parvez S, et al. 2003. Immunomodulatory effect of fenugreek extract in mice[J]. *International Immunopharmacology*, (3):257-263

Chen KK(陈克克). 2008. Analysis of monosaccharide composition in polysaccharide from the root of *Lycopus lucidus* by HPLC(高效液相色谱法分析地瓜儿多糖的单糖组成)[J]. *Food Sci and Tech* (食品科技), 33(11):262-266

Jiang JX(蒋建新), Zhu LW(朱莉伟), Xu JS. 2000. Studies on gum from seeds of *Gleditsia heterophylla* Bunge(野皂荚豆胶的

研究)[J]. *Chemistry and Industry of Forest Products*(林产化学与工业), 20(4):59-62

Lin QB(林勤保), Gao DW(高大维), Yu SJ(于淑娟), et al. 1998. Study on monosaccharide composition of polysaccharides from chinese red dates by HPLC(大枣多糖的单糖组成的高效液相色谱法研究)[J]. *J Zhengzhou Grain Coll*(郑州粮食学院学报), 19(3):57-60

Ma WX(马文秀), Luo QY(罗庆云), Shang ZX(尚征贤), et al. 1999. Study on polysaccharides in Tara seed(塔拉豆多糖研究)[J]. *Chemistry and Industry of Forest Product*(林产化学与工业), 19(4):29-34

Pandian RS, Anuradha CV. 2002. Viswanathan P., Gastroprotective effect of fenugreek seeds (*Trigonella foenumgraecum*) on experimental gastric ulcer in rats[J]. *J Ethnopharmacology*, 81:393-397

Tapie N, Malhiac C, Hucher M. 2008. Grisel. Determination of galactose and mannose residues in natural galactomannans using a fast and efficient high-performance liquid chromatography/UV detection[J]. *J Chromatography A*, 1181:45-50

Wu Y(吴彦), Zhou SB(周守标), Wan A(王安). 2005. Analysis and comparison of polysacchride content in *Lycoris*(石蒜属植物多糖组成的分析比较研究)[J]. *Guihaia*(广西植物), 25(3):264-268

Yang YL(杨永利), Bai YH(白玉华), Li KM(李孔民). 1995. Aanalysis of the monosaccharides in *Sophora* bean gum(槐豆胶单糖组分分析)[J]. *Acta Sci Nat Univ Nankai*(南开大学学报), 28(3):104-106

Yang YL(杨永利), Guo SJ(郭守军), Luo JD(罗军德), et al. 2006. Analysis of polysaccharide composition of *Sophora alopecuroides* seed by GC and TLC(苦豆子胶多糖组分气相色谱与薄层色谱分析)[J]. *Food Res Development* (食品研究与开发), 27(11):159-162

Zhao RB(赵仁邦), Liu MJ(刘孟军), Ge W(葛微), et al. 2004. Determination of carbohydrates in Chinese Jujube by using HPLC(高效液相色谱法测定枣中的糖类物质)[J]. *Food Sci* (食品科学), 25(8):138-142



(上接第 428 页 Continue from page 428)

Lai PH(赖普辉), Tian GH(田光辉), Gao YN(高艳妮). 2008. GC-MS analysis of the composition of petroleum extraction from stem of *Panax japonicus*(钮子茎中石油醚提取物成分的 GC-MS 分析)[J]. *J Anhui Agric Sci*(安徽农业科学), 36(23):10026-10027, 10231

Li F(李昉), Zhong HM(钟惠民), Wang XJ(王现杰). 2006. Chemical study of *Tetraena mongolica*(四合木的化学成分研究)[J]. *Nat Pro Res Develop*(天然产物研究与开发), 18:948-950

Liu B(刘兵), Gao WF(高雯芳), Liu Q(刘强). 2008. Separation and bio-active identification of the nematocidal substances from *Tetraena mongolica* extract (四合木甲醇提取物中杀线虫物质

的分离与活性鉴定)[J]. *J Tianjin Normal Univ: Nat Sci Edi*(天津师范大学学报·自然科学版), 28(1):12-15

Wang YW(王亚维), Zhang GZ(张国洲), Xu HH(徐汉虹). 2000. Affection of β -sitosterol etal on the esterase activity of the insect mid-gut(β -谷甾醇等化合物对昆虫中肠酯酶活力的影响)[J]. *J Hubei Agric Coll*(青海大学学报), 18(5):7-9

Zhang GZ(张国洲), Wang YW(王亚维), Xu HH(徐汉虹). 2000. Affection of β -sitosterol etc. on the protein content in haemolymph of insects(β -谷甾醇等化合物对昆虫血淋巴蛋白质含量的影响)[J]. *J Hubei Agric Coll*(湖北农学院学报), 3:3