

doi:10.3969/j.issn.1006-4931.2020.21.004

气相色谱-质谱联用技术分析白扁豆不同部位挥发性成分*

张晓雪^{1,2}, 杨秀娟^{1,3}, 彭小园^{1,2}, 王玉春⁴, 周莉^{1,2}, 刘兴超^{1,2}, 郭秋红^{1,2,Δ}

(1. 河北中医学院, 河北 石家庄 050200; 2. 河北省高校中药组方制剂应用技术研发中心, 河北 石家庄 050200; 3. 天津中医药大学, 天津 301617; 4. 河北科技大学河北省分析测试研究中心, 河北 石家庄 050018)

摘要:目的 建立鉴定并分析白扁豆不同部位的挥发性成分及差异的气相色谱-质谱联用技术。方法 采用水蒸气蒸馏法提取白扁豆、白扁豆花、白扁豆皮的药效成分并分析, 结合质谱数据库及文献报道鉴定其挥发性成分。结果 白扁豆3个部位挥发性成分中鉴定出脂肪酸及其酯、酮、醇、醚、炔、杂环化合物等。在白扁豆中发现10种挥发性成分, 鉴定出7种化学成分; 在白扁豆花中发现20种挥发性成分, 鉴定出17种化学成分; 在白扁豆皮中发现20种挥发性成分, 鉴定出15种化学成分。结论 白扁豆及其扁豆花、扁豆皮中挥发性成分类别差异较大, 其数量及含量也大不相同, 可为其挥发性成分的开发利用提供科学依据。

关键词: 白扁豆; 白扁豆花; 白扁豆皮; 气相色谱-质谱联用; 挥发性成分

中图分类号: R932; R284.1

文献标识码: A

文章编号: 1006-4931(2020)21-0012-03

Analysis of Volatile Components in Different Parts of *Dolichos Lablab* by GC-MS

ZHANG Xiaoxue^{1,2}, YANG Xiujuan^{1,3}, PENG Xiaoyuan^{1,2}, WANG Yuchun⁴, ZHOU Li^{1,2}, LIU Xingchao^{1,2}, GUO QiuHong^{1,2}

(1. Hebei University of Chinese Medicine, Shijiazhuang, Hebei, China 050200; 2. Application Technology Research and Development Center of Traditional Chinese Medicine in Hebei Universities, Shijiazhuang, Hebei, China 050200; 3. Tianjin University of Traditional Chinese Medicine, Tianjin, China 301617; 4. Hebei Analysis and Testing Technology Center, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang, Hebei, China 050018)

Abstract: Objective To establish a gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) method for the identification and analysis of volatile components and their differences in different parts of *Dolichos lablab*. **Methods** The effective components of the seed, flower and seed-coat of *Dolichos lablab* were extracted by steam distillation and analyzed. The volatile components were identified by mass spectrometry detector and literature reports. **Results** Fatty acids and their esters, ketones, alcohols, ethers, hydrocarbons and heterocyclic rings were identified from the volatile components in the three parts of *Dolichos lablab*. Totally 10 volatile components were found in the seed of *Dolichos lablab*, and 7 chemical components were identified. Totally 20 volatile components were found in the flower of *Dolichos lablab*, and 17 chemical components were identified. Totally 20 volatile components were found in the seed-coat of *Dolichos lablab*, and 15 chemical components were identified. **Conclusion** The types of volatile components in the three parts of *Dolichos lablab* are quite different, and their quantity and content are also quite different, which can provide a scientific basis for the development and utilization of volatile components in the seed, flower and seed-coat of *Dolichos lablab*.

Key words: seed of *Dolichos lablab*; flower of *Dolichos lablab*; seed-coat of *Dolichos lablab*; gas chromatography-mass spectrometry; volatile components

白扁豆为豆科扁豆属植物扁豆 *Dolichos lablab* L. 的干燥成熟种子, 俗称“蛾眉豆”“扁豆子”“火镰扁豆”等, 药食同源, 以种子、种皮、花供药用, 其中种子味甘, 性微温, 归脾、胃经, 具有健脾化湿、和中消暑等功效^[1]。药理研究表明, 白扁豆具有抗菌和抗病毒、提高免疫力、解毒、降血糖及胆固醇、抗氧化活性、抗肿瘤和对神经细胞缺氧性凋亡坏死的保护作用, 临床可用于胃肠道疾病、肿瘤、皮肤病的辅助治疗、解毒等^[2-6]。扁豆皮味甘苦, 性温, 归脾、大肠经, 消暑化湿, 健脾和胃, 用于治疗痢疾、腹泻、脚气、浮肿等。扁豆花味甘淡, 性平, 无毒, 归脾、胃和大肠经, 解暑化湿, 和中健脾, 用于治疗夏伤暑湿、发热、泄泻、痢疾、赤白带下、跌打伤肿等^[7]。本研究通过水蒸气蒸馏法对白扁豆不同部位的挥发性成分进行提取, 采用气相色谱-质谱联用 (GC-MS) 技术结

合质谱数据库进行分析和鉴定, 以明确白扁豆及其扁豆花、扁豆皮中的挥发性化学成分, 以及挥发性化学成分的差异, 并总结构成其香味和药效的原因, 为白扁豆及其扁豆花、扁豆皮中的挥发性成分的开发利用提供科学依据。现报道如下。

1 仪器与试剂

1.1 仪器

ISQ 单四级杆型气质联用仪 (赛默飞世尔科技公司, 质量范围为 1.2 ~ 1 100 u); QUINTIX35-1CN 型分析天平 (精度为 0.000 1 g, 赛多利斯科学仪器有限公司); 甲醇 (色谱纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司, 批号为 L1714001, 纯度 ≥ 99.9%)。

1.2 试剂

白扁豆、白扁豆皮、白扁豆花 (安徽松山堂国药股份

*基金项目: 河北省中医药管理局科研计划项目 [2019082]。

第一作者: 张晓雪, 女, 在读硕士研究生, 研究方向为中药合理应用与服务, (电子信箱) 907260249@qq.com。

Δ通信作者: 郭秋红, 女, 博士研究生, 教授, 硕士研究生导师, 研究方向为中医药防治心血管疾病, (电子信箱) qiuHong70105@163.com。

有限公司,批号为20190310),经河北中医学院郑开颜副教授鉴定为正品。

2 方法

2.1 样品制备

分别称取已粉碎的白扁豆、白扁豆皮、白扁豆花适量,置烧瓶中,加入一定量的水,浸泡0.5 h,水蒸气蒸馏5 h,收集挥发油,即得。

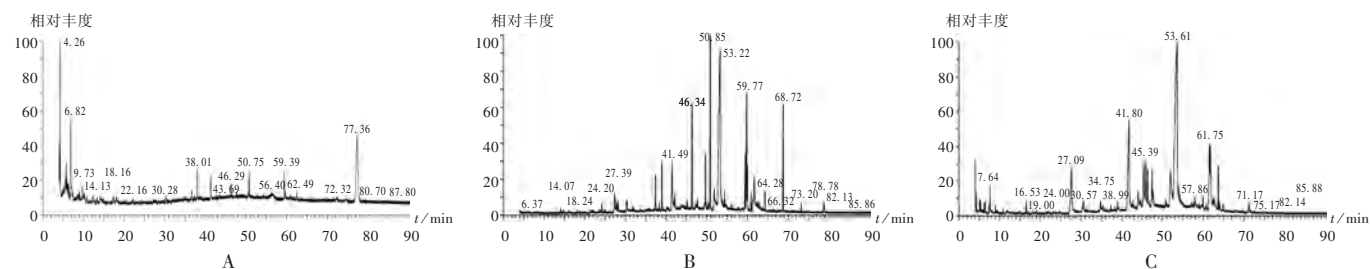
2.2 气相色谱与质谱条件

色谱柱:DB-1毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm, 1 μm);程序升温:初始柱温为60℃,以10℃/min的速

率升至300℃,保持10 min;进样口温度:300℃;载气:He;载气流速:1 mL/min;分流比:100:1。EI离子源温度:250℃;传输线温度:250℃;电子能量:70 eV;质量范围:50~600 m/z 。

2.3 测定方法

取供试品1 μL,采用GC-MS法分析,得GC-MS总离子流图(见图1),采用计算机质谱数据库检索结合文献报道,对检测到的挥发性物质进行定性分析,报道正反匹配率≥800。确定其成分,详见表1至表3。



A. 白扁豆挥发性成分 B. 白扁豆花挥发性成分 C. 白扁豆皮挥发性成分

图1 GC-MS总离子流图

表1 白扁豆挥发性化学成分的GC-MS分析结果

序号	保留时间($\bar{X} \pm s$, min)	峰面积($\bar{X} \pm s$, %)	化合物	化学式	相似指数	强度指数
1	4.24 ± 0.08	18.5 ± 0.17	α -Linalool(α -芳樟醇)	C ₁₀ H ₁₈ O	914	917
2	5.67 ± 0.12	3.71 ± 0.11	5-methyl-2,2'-methyleneidifuran(5-甲基-2,2'-亚甲基二呋喃)	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	875	891
3	38.23 ± 0.77	7.63 ± 0.16	isolongifolenone(异长叶烯酮)	C ₁₅ H ₂₂ O	844	852
4	41.16 ± 0.79	5.46 ± 0.12	7-isopropenyl-1,4a-dimethyl-4,4a,5,6,7,8-hexahydro-2(3H)-naphthalenone (7-异丙烯基-1,4a-二甲基-4,4a,5,6,7,8-六氢-2(3H)-萘酮)	C ₁₅ H ₂₂ O	874	876
5	50.68 ± 0.71	5.64 ± 0.07	palmitic acid-methyl ester(棕榈酸甲酯)	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	908	908
6	59.29 ± 0.49	6.53 ± 0.07	methyl-linoleate(亚油酸甲酯)	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	908	931
7	77.35 ± 0.18	26.54 ± 0.05	2-methyleicosane(2-甲基二十烷)	C ₂₁ H ₄₄	880	902

表2 白扁豆花挥发性化学成分的GC-MS分析结果

序号	保留时间($\bar{X} \pm s$, min)	峰面积($\bar{X} \pm s$, %)	化合物	化学式	相似指数	强度指数
1	27.38 ± 0.06	1.13 ± 0.07	lauric acid(月桂酸)	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	919	923
2	39.31 ± 0.57	3.28 ± 0.09	tetradecanoic acid-methyl ester(肉豆蔻酸甲酯)	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	940	942
3	41.52 ± 0.05	2.68 ± 0.05	myristic acid(肉豆蔻酸)	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	929	929
4	42.10 ± 0.13	0.72 ± 0.04	(E)-2-hexadecenoic acid-methyl ester[(E)-2-十六烯酸甲酯]	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	827	834
5	46.35 ± 0.06	7.55 ± 0.05	6,10,14-trimethyl-2-pentadecanone(6,10,14-三甲基-2-十五烷酮)	C ₁₈ H ₃₆ O	890	891
6	49.65 ± 0.06	3.46 ± 0.05	methyl palmitoleate(棕榈油酸甲酯)	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	932	932
7	50.85 ± 0.06	15.25 ± 0.06	palmitic acid-methyl ester(棕榈酸甲酯)	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	925	925
8	51.83 ± 0.10	1.33 ± 0.05	cis-9-hexadecenoic acid[(顺式)棕榈油酸]	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	905	907
9	53.13 ± 0.23	30.73 ± 0.04	hexadecanoic acid(棕榈酸)	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	860	860
10	54.34 ± 0.09	0.83 ± 0.04	palmitic acid-ethyl ester(棕榈酸乙酯)	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	890	890
11	59.43 ± 0.07	3.86 ± 0.05	linoleic acid-methyl ester(亚油酸甲酯)	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	927	927
12	59.87 ± 0.21	9.55 ± 0.09	linolenic acid-methyl ester(亚麻酸甲酯)	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	886	887
13	59.99 ± 0.14	2.55 ± 0.06	trans-13-Octadecenoic acid-methyl ester(反式-13-十八烯酸甲酯)	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	935	936
14	60.88 ± 0.10	1.18 ± 0.04	stearic acid-methyl ester(硬脂酸甲酯)	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	908	909
15	61.67 ± 0.09	2.52 ± 0.06	linolenic acid(亚麻酸)	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	856	860
16	68.79 ± 0.15	7.38 ± 0.07	n-eicosane(正二十烷)	C ₂₀ H ₄₂	900	903
17	78.80 ± 0.09	0.87 ± 0.05	2-methyleicosane(2-甲基二十烷)	C ₂₁ H ₄₄	887	906

表3 白扁豆皮挥发性化学成分的GC-MS分析结果

序号	保留时间($\bar{X} \pm s$, min)	峰面积($\bar{X} \pm s$, %)	化合物	化学式	相似指数	强度指数
1	6.43 ± 0.07	0.84 ± 0.04	estragole(草蒿脑)	C ₁₀ H ₁₂ O	885	923
2	7.66 ± 0.10	1.94 ± 0.09	n-nonanoic acid(正壬酸)	C ₉ H ₁₈ O ₂	874	881
3	27.65 ± 0.07	3.64 ± 0.05	dodecanoic acid(月桂酸)	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	923	924
4	30.56 ± 0.06	0.92 ± 0.06	trans-2-dodecenoic acid [(反式)月桂烯酸]	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	890	891
5	41.34 ± 0.34	12.08 ± 0.11	myristic acid(肉豆蔻酸)	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	933	933
6	44.04 ± 0.10	1.54 ± 0.42	(E)-2-tridecenoic acid [(E)-2-十三烯酸]	C ₁₃ H ₂₄ O ₂	831	839
7	45.40 ± 0.07	3.65 ± 0.05	pentadecanoic acid(十五烷酸)	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	879	880
8	46.32 ± 0.08	2.52 ± 0.07	6,10,14-trimethyl-2-pentadecanone(6,10,14-三甲基-2-十五烷酮)	C ₁₈ H ₃₆ O	894	907
9	47.71 ± 0.07	0.83 ± 0.03	phthalic acid-diisobutyl ester(邻苯二甲酸二异丁基酯)	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	847	887
10	51.97 ± 0.11	3.93 ± 0.05	cis-9-hexadecenoic acid [(顺式)棕榈油酸]	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	903	904
11	53.53 ± 0.08	47.31 ± 0.07	hexadecanoic acid(棕榈酸)	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	851	851
12	59.98 ± 0.09	0.87 ± 0.04	5-dodecylidihydro-2(3H)-furanone(5-十一烷基二氢-2(3H)-呋喃酮)	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	836	847
13	61.52 ± 0.07	3.73 ± 0.09	ambrettolide(黄葵内酯)	C ₁₆ H ₂₈ O ₂	862	871
14	61.75 ± 0.10	4.32 ± 0.05	cis-vaccenic acid [(顺式)-异油酸]	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	872	873
15	63.68 ± 0.07	3.55 ± 0.05	hexadecanoic acid-butyl ester(棕榈酸丁酯)	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	893	893

3 讨论

本研究通过比较GC-MS法分析结果与计算机质谱数据库检索结果,发现白扁豆的3种部位共鉴定出39种挥发性成分,其含量最高的为脂肪酸及其酯类。脂肪酸是中性脂肪、磷脂和糖脂的主要成分;白扁豆花和白扁豆皮中所含脂肪酸及其酯类含量最高,分别为79.10%和83.48%。另外,白扁豆挥发性成分包括2个脂肪酸甲酯,分别是棕榈酸甲酯与亚油酸甲酯。《中华本草》记载,扁豆种子含油很少,仅含0.62%,内含亚油酸、反油酸及硬脂酸等脂肪酸^[7],但在白扁豆中未发现脂肪酸,可能与脂肪酸甲酯熔点更低,更易检测到有关,也可能是棕榈酸与亚油酸发生了酯化。

白扁豆里还检测到了近20%的芳樟醇,提示其主要香气成分可能是芳樟醇。研究表明,芳樟醇带甜的浓青的木香气息是各种香精的主要成分,具有镇静催眠、抗焦虑、抗菌、抗炎、抗肿瘤等作用^[8];异长叶烯酮含量也较高,有浓郁的甜香、木香和琥珀香,略有樟脑香气,广泛用于日化香精,具有良好的驱蚊虫作用^[9]。白扁豆主要活性成分为白扁豆多糖,对幽门螺旋杆菌引起的人胃黏膜上皮细胞的损伤有修复作用,并能诱导胃癌细胞的凋亡;促进神经细胞生长,抑制神经细胞的缺氧性凋亡;防治酒精性肝病等^[10-14]。因此,作为药食同源的白扁豆的药用价值非常值得进一步探索。

白扁豆及其扁豆花和扁豆皮的挥发性成分的不同可部分说明其药效差异的原因,白扁豆花与白扁豆皮里含有大量的脂肪酸及其酯,脂肪酸及其酯可能是白扁豆花与白扁豆皮挥发性成分的主要药效部分,白扁豆皮中还发现了草蒿脑和黄葵内酯,也构成了白扁豆皮的特殊气味和药效。白扁豆里的脂肪酸及其酯含量较少,可能与其自身含油较少有关。本研究中通过对白扁豆的种子、花和果皮挥发性

化学成分的研究发现,白扁豆及其扁豆花和扁豆皮里有较多的药效成分,可为其进一步开发利用提供参考。

参考文献:

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典(一部)[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2015: 110.
- [2] 卢金清, 蔡君龙, 戴艺, 等. 白扁豆的研究进展[J]. 湖北中医杂志, 2013, 35(12): 77-79.
- [3] 李海洋, 李若存, 陈丹, 等. 白扁豆研究进展[J]. 中医药导报, 2018, 24(10): 117-120.
- [4] 郑家龙. 扁豆的药理作用与临床应用[J]. 时珍国药研究, 1997, 8(4): 45-46.
- [5] 徐汉卿, 梁存让, 冯捷, 等. 血竭白扁豆治疗眶周褐青色母斑和雀斑的探讨[J]. 中医杂志, 1982, 23(3): 30-31.
- [6] 石红乔. 黄褐斑膏方调治体会[J]. 中医杂志, 2011, 52(11): 972-973.
- [7] 国家中医药管理局. 中华本草(第四册)[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999: 458-461.
- [8] 姜冬梅, 朱源, 余江南, 等. 芳樟醇药理作用及制剂研究进展[J]. 中国中药杂志, 2015, 40(18): 3530-3533.
- [9] 张爱军, 约翰·F·卡罗尔, 王仕发, 等. 使用异长叶烯酮和异长叶烯酮类似物驱避节肢动物的方法: 中国, 200880106609. X[P]. [2008-07-09].
- [10] 姚于飞, 胡国柱, 高幼奇, 等. 白扁豆多糖抗神经细胞缺氧性坏死与凋亡[J]. 中药药理与临床, 2012, 28(3): 58-62.
- [11] 张贤益, 李文娟, 钟亮, 等. 白扁豆多糖对神经细胞缺氧性凋亡的保护机制[J]. 食品科学, 2018, 39(3): 222-228.
- [12] 胡国柱, 姚于飞, 文珠, 等. 白扁豆多糖对神经细胞缺氧性凋亡的保护[J]. 中药药理与临床, 2012, 28(1): 91-94.
- [13] 张艳姿, 柯瑞君, 蒋盼若, 等. 白扁豆多糖对胃癌细胞凋亡的作用及其机制[J]. 中国应用生理学杂志, 2018, 34(3): 268-272.
- [14] 蔡帆, 张彦, 臧林泉. 白扁豆多糖对免疫抑制小鼠的免疫调节作用[J]. 免疫学杂志, 2018, 34(5): 407-411.

(收稿日期: 2020-05-10; 修回日期: 2020-06-26)