

西洋菜中异硫氰酸酯类成分

张枝润¹, 简卫琴¹, 杨叶昆¹, 李忠荣¹, 李廷钊², 周琳¹, 韩强², 邱明华^{1*}¹植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室 中国科学院昆明植物研究所, 昆明 650201;²安利(中国)植物研究中心, 无锡 214115

摘要: 本文采用气相色谱-质谱(GC-MS)与计算机检索联用技术对云南昆明产西洋菜鲜品水蒸气蒸馏法得到油层和水层的乙醚萃取物进行了分析和鉴定。结果显示, 西洋菜的提取物中含有萜类、醇类、醛类、酸类及醚类等, 其中异硫氰酸酯类最为丰富。从油层的乙醚萃取物中检测出 32 个峰, 确定了其中的 26 个化合物, 其含量占全油的 88.227%, 其中异硫氰酸酯类分别为 4-甲基戊基异硫氰酸酯(0.019%)、1-异硫氰酸基丁烷(0.111%)、1-异硫氰酸基庚烷(0.014%)、2-异硫氰酸苯乙酯(85.282%)、壬基异硫氰酸酯(0.021%)、3-异硫氰酸苯丙酯(0.042%)等占全油的 85.489%。水层的乙醚萃取物中检测出 44 个峰, 确定了其中的 24 个化合物, 其含量占全油的 83.743%, 其中异硫氰酸酯类仅含 2-异硫氰酸苯乙酯占全油的 43.539%; 其次, 苯丙腈(15.933%)、2-甲氧基-4-乙烯基苯酚(10.578%)、二苯胺(6.368%)等。并对西洋菜其他不同挥发性成分进行了系统分析对比, 为其质量评价和进一步开发利用提供理论依据。

关键词: 西洋菜; 异硫氰酸酯; 化学成分; 气相色谱-质谱

中图分类号: R93

文献标识码: A

DOI: 10.16333/j.1001-6880.2017.S.012

Isothiocyanates from *Nasturtium officinale*ZHANG Zhi-run¹, JIAN Wei-qin¹, YANG Ye-kun¹, LI Zhong-rong¹,LI Ting-zhao², ZHOU Lin¹, HAN Qiang², QIU Ming-hua^{1*}¹State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Science, Kunming 650201, China; ²Amway (China) Botanical Research Center, Wuxi 214115, China

Abstract: In this paper, the GC-MS and computer retrieval technique were applied to analyze and identify the ethereal extracts of oil and aqueous phase which were obtained from *Nasturtium officinale* R. Br derived from Kunming, Yunnan province, by steam distillation method. The results showed that various ingredients were detected in the extract, such as terpenoids, alcohols, aldehydes, acids, ethers and so on, among which the isothiocyanates were richest. The compounds of 26 were identified, 88.227% of the total peak areas were identified. its content of isothiocyanates respectively 4-Methylpentyl isothiocyanate (0.019%), 1-isothiocyanato-butane (0.111%), 1-isothiocyanato-heptane (0.014%), 2-isothiocyanatoethyl-benzene (85.282%), nonyl isothiocyanates (0.021%), 3-isothiocyanatopropyl-benzene (0.042%), accounting for 85.489%. The constituents of Non-volatile which 44 peaks were separated, 24 compounds were identified and accounted for over 83.743%, which contains 2-isothiocyanatoethyl-benzene accounted for 43.539%, Benzenepropanenitrile (15.933%), 2-methoxy-4-vinyl phenol (10.578%), diphenylamine (6.368%) etc. Furthermore, systematic analysis was conducted on the compositions and their relative contents of the volatile and non-volatile components in *N. officinale*. which could build foundation for further utilization of this species.

Key words: *Nasturtium officinale* R. Br; isothiocyanates; chemical constituents; GC-MS

西洋菜(*Nasturtium officinale* R. Br), 又名: 豆瓣菜、水田芥、水蔊菜、水生菜等。为十字花科(Cruciferae)豆瓣菜属(*Nasturtium*)多年生水生草本, 产黑龙江、河北、山西、山东、河南、安徽、江苏、广东、广

西、陕西、四川、贵州、云南、西藏。其气微、味苦、辛, 是药食同功保健蔬菜。药性味甘、淡、性凉, 有清肺、凉血、利尿、清热解毒、镇痛的功效, 主治肺热燥咳、坏血病、泌尿系统疾病、疗毒肿痛、皮肤瘙痒等^[1]。前人研究结果显示, 西洋菜营养丰富富含维生素 A、B、C, 葡萄糖豆瓣菜素、蛋白质、脂肪、糖类(葡萄糖、蔗糖、果糖)及有机酸等^[2]; 还含有丰富的钙、镁、铁、

锌、锰等微量元素^[3]。西洋菜挥发油化学成分包括萜类、萜醇类、醛类、酚类、醚类、有机酸及酮类等,类型丰富,主要为异硫氰酸类和苯乙腈、8-甲硫基辛腈、8-甲硫基庚腈、苯丙腈、2-甲硫基壬腈等含硫化物;

流行病学研究发现,大量食用十字花科蔬菜,如芹菜、西兰花、紫甘蓝、辣根、芥末等能够显著降低癌症的发生率^[4,5]。研究结果显示,这类蔬菜中存在20多种异硫氰酸酯类化合物,在细胞分子水平和动物模型中对各型癌细胞均具有显著的抑制作用^[6],是该科蔬菜的主要活性成分。其中,西兰花种子中含量为0.015%,主要4-甲基亚砷基丁基硫代葡萄糖苷(6.49%)和3-甲基亚砷酰基丙烯基硫代葡萄糖苷(0.6%)^[7];萝卜种子中含量为0.036%,主要含4-甲基亚砷基丁基硫代葡萄糖苷(60.66%);芥蓝种子中含量为0.024%,主要含3-甲基亚砷酰基丙烯基硫代葡萄糖苷(36.98%);大头菜种子中含量为0.069%,主要为goitrin(30.63%)和3-甲基亚砷酰基丙烯基硫代葡萄糖苷(14.63%)^[8];辣根中烯丙基异硫氰酸酯(31.83%)、4-戊烯基异硫氰酸酯(26.24%),其次含有3-丁烯基异硫氰酸酯、苯基异硫氰酸酯和苜基异硫氰酸酯等^[9]。异硫氰酸酯化合物以前大都作为调味剂食用,作为药物使用的研究较少。近年研究发现该类化合物具有多种生物活性,如抗癌、防癌、抑菌、杀菌、抗变态反应、降血糖血脂和抑制血小板聚集等作用;其中,最受关注的是其抗癌防癌的作用,该类化合物对肺癌、乳腺癌、直肠癌等实体肿瘤和血液肿瘤的癌细胞均具有较强的杀伤作用^[10]。因此,越来越多的科学家将其作为癌症的化学预防剂进行深入地研究。

西洋菜作为一种具有较高营养价值和独特药用价值的药食两用蔬菜,富含异硫氰酸酯类化合物,且苯乙基异硫氰酸酯含量最高。文献报道苯乙基异硫氰酸酯对各种人类癌细胞的生长周期有抑制作用,还能诱导癌细胞凋亡,是潜在的化学防癌剂^[11]。且该类异硫氰酸酯还能有效的清除吸烟人群体内的亚硝胺,对肺癌有明显的抑制^[12]。因此,近年来西洋菜的抗肿瘤作用受到国内外的广泛的关注,现在对于该植物的化学成分的报道中仅为其挥发性成份、维生素类和微量成分的报道,未有关于该植物食用部分中异硫氰酸酯类化合物的报道,本文报道了采用GC-MS分析西洋菜食用部分水蒸气蒸馏得到的

油层和水层的乙醚萃取物中异硫氰酸酯类化合物,并对组分进行了定量和定性分析。实验结果见表1

1 材料与方法

1.1 仪器与材料

无水硫酸钠(AR,江苏强盛功能化学股份有限公司,20120610),乙醚(AR,利安隆博华(天津)医药化学有限公司,20130910),电子分析天平(北京赛多利斯仪器系统有限公司),Heidolph 2 旋转蒸发器(德国 Heidolph),Agilent 5973N 气相色谱/四极杆质谱联用仪(美国安捷伦科技有限公司),JYL-G11 九阳料理机(九阳股份有限公司)。

西洋菜鲜品于2014年2月采自昆明市龙头街

1.2 实验方法

色谱条件:Agilent 5973N 气相色谱/四极杆质谱联用仪,色谱柱:HP-5MS 毛细石英柱(30 m × 0.25 mm,0.25 μm);载气:氦气,载气压力(恒压):53 kPa;恒定柱流量:1 mL/min;分流比:20:1;进样口温度:260 °C,接口温度:270 °C,升温程序:初始温度50 °C,保持1 min,以5 °C/min的速率升至200 °C,保留5 min,再以8 °C/min的速率升至270 °C,保持5 min。

质谱条件:离子源:EI;电离能70eV;离子源温度:230 °C;四极杆温度:150 °C;质量扫描范围:35 ~ 550 amu;溶剂延迟时间:2.5 min。通过xcalibur工作站的NIST 98 图谱库进行检索,确认各化合物,按峰面积归一化法计算各成分的含量。

1.3 样品前处理

称取新鲜的西洋菜1 kg,加入500 mL蒸馏水,匀浆,转移到2 L旋转瓶中,并用500 mL蒸馏水洗涤匀浆机,水蒸气蒸馏4 h,放出含有少量挥发油的水层10 mL使油层和水层分离,油层加入10 mL乙醚后再加入适量的无水硫酸钠脱水,过滤,减压回收乙醚至无液体滴下,干燥,称重,得油层萃取物72 mg,含量为0.072%。继续蒸馏药渣部分,收集冷凝液500 mL,加入500 mL乙醚萃取3次,乙醚相加入无水硫酸钠脱水,过滤,减压回收乙醚至无液体滴下,干燥,称重,得非油层萃取物18 mg,含量为0.018%。

2 结果与讨论

2.1 实验结果

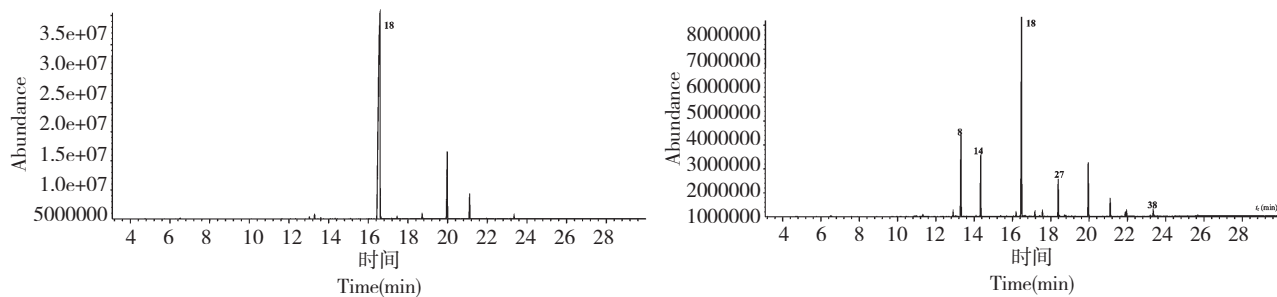


图1 西洋菜提取物总离子流图(左:油层提取物,右:水相提取物)

Fig. 1 Total ion chromatogram of *N. officinale* extract

表1 西洋菜中水蒸气蒸馏法提取物的 GC-MS 分析

Table 1 GC-MS analysis results of *N. officinale* extract

No.	中文名 Chinese name	英文名 English name	分子式 Formula	分子量 M/W	相对含量 Relative content (%)	
					油层 Oil	水层 Water
1	顺-2-戊烯-1-醇	2-Penten-1-ol, (Z)-	C ₅ H ₁₀ O	86	0.032	-
2	顺-3-己烯-1-醇	3-Hexen-1-ol, (Z)-	C ₆ H ₁₂ O	100	0.109	0.249
3	1-(甲基硫)戊-3-酮	1-(Methylthio)-3-pentanone	C ₆ H ₁₂ OS	132	-	0.085
4	2-苯基乙醇	Phenylethyl Alcohol	C ₈ H ₁₂ O	122	-	0.355
5	4-甲基戊基异硫氰酸酯	4-Methylpentyl isothiocyanate	C ₇ H ₁₃ NS	329	0.019	-
6		N-methyliminopropylbenzene	C ₁₀ H ₁₃ N	147	0.029	-
7	2,4,6-三甲基-1,3,5-二噻嗪	5,6-Dihydro-2,4,6-trimethyl-4H-1,3,5-dithiazine	C ₆ H ₁₂ NS ₂	163	0.01	-
8	苯丙腈	Benzenepropanenitrile	C ₉ H ₉ N	131	0.48	15.933
9	2-异丙基-5-甲基环己-2-烯酮	2-Cyclohexen-1-one,5-methyl-2-(1-methylethyl)-	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	152	0.015	0.079
10	1-丁基异硫氰酸酯	Butane,1-isothiocyanato-	C ₅ H ₉ NS	115	0.111	-
11	2-噻吩乙酸,十三碳-2-炔基酯	2-Thiopheneacetic acid, tridec-2-ynyl ester	C ₁₉ H ₂₈ O ₂ S	320	-	0.111
12	吲哚	Indole	C ₈ H ₇ N	117	-	0.187
13	1-庚基异硫氰酸酯	Heptane,1-isothiocyanato-	C ₈ H ₁₅ NS	157	0.014	-
14	2-甲氧基-4-乙烯基苯酚	2-Methoxy-4-vinylphenol	C ₉ H ₁₀ O ₂	150	0.065	10.578
15	(E,E)-2,4-癸二烯醛	2,4-Decadienal, (E,E)-	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.02	-
16	二环[2.2.2]辛-5-烯-2-甲腈,2-氯	Bicyclo[2.2.2]oct-5-ene-2-carbonitrile,2-chloro-	C ₉ H ₁₀ ClN	167	0.044	-
17	邻苯二甲酸二甲酯	Dimethyl phthalate	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	194	-	0.787
18	2-苯乙基异硫氰酸酯	Benzene, (2-isothiocyanatoethyl)-	C ₉ H ₉ NS	163	85.282	43.539
19	(E)4-(2,6,6-三甲基-1-烯-1-基)丁-3-烯-2-酮	3-Buten-2-one,4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-	C ₁₃ H ₂₀ O	192	-	0.135
20	反式-β-紫罗兰酮	trans-, beta-, Ionone	C ₁₃ H ₂₀ O ₁₉	192	0.37	-
21	2,2-二甲基-3-(2-甲基丙-1-烯-1-基)环丙烷羧酸	Phenol,2,5-bis(1,1-dimethylethyl)-	C ₁₄ H ₂₂ O	206	-	0.092
22	壬基异硫氰酸酯	Nonyl isothiocyanate	C ₁₀ H ₁₉ NS	185	0.021	-
23	(Z)-1,2-二氯-乙烯	Ethylene,1,2-dichloro-, (Z)-	C ₂ H ₂ Cl ₂	95	0.066	0.891
24	4-甲氧基-1H-吲哚	1H-Indole,4-methoxy-	C ₉ H ₉ NO	147	-	0.265
25	2,3,5,6-四氟苯甲醚	2,3,5,6-Tetrafluoroanisole	C ₇ H ₄ F ₄ O	180	-	0.967

No.	中文名 Chinese name	英文名 English name	分子式 Formula	分子量 M/W	相对含量 Relative content (%)	
					油层 Oil	水层 Water
26	3-苯丙基异硫氰酸酯	Benzene, (3-isothiocyanatopropyl)-	C ₁₀ H ₁₁ NS	177	0.042	-
27	巨豆三烯酮	Megastigmatrienone	C ₁₃ H ₁₈ O	190.28	-	0.071
28	二苯胺	Diphenylamine	C ₁₂ H ₁₁ N	169	0.04	6.368
29	(E)-1,2-二氯-乙烯	Ethylene, 1,2-dichloro-, (E)-	C ₂ H ₂ Cl ₂	95	0.027	-
30	2-氯乙基甲基硫醚	2-Chloroethyl methyl sulfide	C ₃ H ₇ ClS	110	-	0.33
31	(E)-2,4,4-三甲基-3-(3-氧代丁-1-烯-1-基)环己-2-烯酮	2-Cyclohexen-1-one, 2,4,4-trimethyl-3-(3-oxo-1-butenyl)-	C ₁₃ H ₁₈ O ₂	206	-	0.228
32	[2,3-b]噻吩并噻吩	Thieno[2,3-b]thiophene	C ₆ H ₄ S ₂	139	0.011	-
33	十八醛	Octadecanal	C ₁₈ H ₃₆ O	268	0.018	-
34	菲	Phenanthrene	C ₁₄ H ₁₀	178	0.019	-
35	6,10,14-三甲基,2-十五烷酮	2-Pentadecanone, 6,10,14-trimethyl-	C ₁₈ H ₃₆ O	268	0.016	-
36	1-环戊基邻苯二甲酸二异丁酯	Phthalic acid, 1-cyclopentylethyl isobutyl ester	C ₁₉ H ₂₆ O ₄	318	-	0.068
37	邻苯二甲酸二丁酯	Di-sec-butyl phthalate	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278	0.015	0.875
38	植醇	Phytol	C ₂₀ H ₄₀ O	296	0.352	1.354
39	1,3-环辛二烯	1,3-Cyclooctadiene	C ₈ H ₁₂	108	-	0.083
40	N-苯基萘-2-胺	2-Naphthalenamine, N-phenyl-	C ₁₆ H ₁₃ N	219	-	0.113
41	总量				87.227	83.743

注:以上化合物的匹配度均在60%以上。

Note: match degree all higher than 60%.

按照上述色谱条件对西洋菜油层和水层的乙醚萃取物成分进行了 GC-MS 分析,通过 xcalibur 工作站的 NIST 98 图谱库进行检索,确认各化合物,按峰面积归一化法计算各成分的含量。结果显示,油层萃取物占总样 0.072%,检测出 32 个峰,确定了 26 个化合物,其含量占全油的 88.227%,其中异硫氰酸酯类占全油的 85.489%,分别为 4-甲基戊基异硫氰酸酯(0.019%)、1-丁基异硫氰酸酯(0.111%)、1-庚基异硫氰酸酯(0.014%)、2-苯乙基异硫氰酸酯(85.282%)、壬基异硫氰酸酯(0.021%)、3-苯丙基异硫氰酸酯(0.042%)等;水层萃取物中占总样的 0.018%,检测出 44 个峰,确定了其中的 24 个化合物,含量占全油的 83.743%,其中异硫氰酸酯类仅含 2-苯乙基异硫氰酸酯占全油的 43.539%;其次,苯丙腈(15.933%)、2-甲氧基-4-乙烯基苯酚(10.578%)、二苯胺(6.368%)等。可见西洋菜水蒸气蒸馏法的油层和水层的乙醚萃取物均以异硫氰酸酯类化合物为主,且油层中的异硫氰酸酯类化合物种类丰富、含量最大。

2.2 讨论

本文通过气质联用技术对西洋菜水蒸气蒸馏法

的油层和水层的乙醚萃取物进行了对比,结果显示两种萃取物中主要含有 2-苯乙基异硫氰酸酯,但水层萃取物中还含有少量的腈类化合物。文献报道,当植物细胞被破坏,硫甙被黑芥子硫苷酸酶降解产生大量的异硫氰酸酯类化合物^[13];但在加热和加压条件下非酶解作用的降解产物多为有毒的腈类化合物和少量的异硫氰酸酯及硫氰酸酯^[14]。本次实验采用匀浆机将西洋菜鲜品匀浆,使植物细胞被破坏,植物体内的硫苷酸酶先与硫苷进行酶解反应,得到降解产物异硫氰酸酯类化合物,再经水蒸气蒸馏得到油层和水层,其中油层中异硫氰酸酯的相对含量达到 85.489%;但水层除主要的异硫氰酸酯类化合物(43.539%),还含有苯丙腈、2-甲氧基-4-乙烯基苯酚、二苯胺等毒性化合物。可见在非酶解条件下长时间加热会产生毒性物质,因此在食用西洋菜的时,可对西洋菜榨汁放置几分钟后直接食用;但烹饪食用时宜低温;高温时应快速,烹饪时间不宜过长,应保证西洋菜中的葡萄糖苯乙基异硫氰酸酯苷能少分解成腈类化合物,尽量分解产生异硫氰酸酯等对人体有利的生物活性成分;在人体的肠道中含具有硫苷酸酶活性的菌群,能将肠道中的未分解的葡萄

糖苯乙基异硫氰酸酯苷分解为异硫氰酸酯。

3 结论

西洋菜作为药食两用的蔬菜,富含异硫氰酸酯类化合物,其中含量最多的是葡萄糖苯乙基异硫氰酸酯,其在自身所含硫苷酶作用下会迅速降解得苯乙基异硫氰酸酯,并成为西洋菜的主要活性物质。本试验为进一步开发利用西洋菜提供了一定的理论依据,对西洋菜的安全食用和综合利用具有深远的影响。

参考文献

- 1 Nanjing University Of Chinese Medicine (江苏新医学院). *Materia Medica (中药大辞典)*. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1977. 852.
- 2 The State Administration of Traditional Chinese Medicine "the Chinese Materia Medica" Editorial Board (国家中医药管理局《中华本草》编委会). *Chinese Materia Medica (中华本草)*. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers 1999. 722-723.
- 3 Chen ZH (陈志红), Jie XM (揭新明), Wang XJ (王秀季), *et al.* Determination and analysis on trace elements in *Nasturtium officinale*. *Guangdong Trace Elements Sci (广东微量元素科学)*, 2005, 12(3): 54-55.
- 4 Davis C, Murillo G, Rajendra G, *et al.* Cruciferous vegetables and cancer prevention. *Nutri Cancer*, 2001, 41: 17-28.
- 5 Wicz A, Hofman D, Konopa G, *et al.* Sulforaphane, a cruciferous vegetable-derived isothiocyanate, inhibit sprtein synthesis in human prostatecancer cells. *Biochim Biophys Acta*, 2012, 1823: 1295-1305.
- 6 Zhang Y, Talalay P. Anticarcinogenic activities of organic isothiocyanates: chemistry and mechanisms. *Cancer Res*, 1994, 54: 1976-1981.
- 7 Melchini A, Traka MH, Catania S, *et al.* Antiproliferative activity of the dietary isothiocyanate erucin, a bioactive com-

pound from cruciferous vegetables, on human prostate cancer cells. *Nutri Cancer*, 2013, 65: 132-138.

- 8 Kore AM, Spencer GF, Wallig MA. Purification of the. omega.-(methylsulfinyl) alkyl glucosinolate hydrolysis products: 1-isothiocyanato-3-(methylsulfinyl) propane, 1-isothiocyanato-4-(methylsulfinyl) butane, 4-(methylsulfinyl) butanenitrile, and 5-(methylsulfinyl) pentanenitrile from broccoli and *Lesquerella fendleri*. *J Agric Food Chem*, 1993, 41(1): 89-95.
- 9 Wu YF (吴元锋), Mao JW (毛建卫), Yuan HN (袁海娜), *et al.* Analysis of isothiocyanates contents in hydrolysis of the seed meal of Brassica by gas chromatography-mass spectrometry. *Chin J Anal Lab (分析实验室)*, 2008, 27(9): 53-56.
- 10 Lin XH (林旭辉), Li R (李荣). Chemical composition of the essential oil of *Armoracia lapathifolia* Gilib. grown in China. *Food Sci (食品科学)*, 2001, 22(3): 73-75.
- 11 Jakubikova J, Cervi D, Ooi M, *et al.* Anti-tumor activity and signal ingevent striggered by the isothiocyanates, sulfuraphane and phenethyl isothiocyanate, in multiplemyeloma. *Haematologica*, 2011, 96: 1170-1179.
- 12 Wang Y, Wei S, Wang J, *et al.* Phenethyl isothiocyanate inhibits growth of human chronic myeloid leukemia K562 cells via reactive oxygen species generation and caspases. *Molecul Med Reports*, 2014, 10: 543.
- 13 Chung FL, Morse MA, Eklind KI, *et al.* Quantitation of human uptake of the anticarcinogen phenethyl isothiocyanate after a watercress meal. *Cancer Epidemiol Biomarkers Prevention*, 1992, 1: 383-388.
- 14 Boddupalli S, Mein JR, Lakkanna S, *et al.* Induction of phase 2 antioxidant enzymes by broccoli sulforaphane: perspectives in maintaining the antioxidant activity of vitamins A, C and E. *Front Genet*, 2012, 3: 7.
- 15 Qian H (钱和), Diao HS (雕鸿荪), Shen PY (沈蓓英). 加压条件下油菜籽中硫苷非酶降解规律及其机理. *J Wuxi Univ Light Ind (无锡轻工大学学报)*, 1996, 15: 290-296.

(上接第 39 页)

- 16 Karikas GA, Euerby MR, Waigh RD, *et al.* Constituents of the stems of *Arbutus unedo*. *Planta Med*, 1987, 53: 223-224.
- 17 Yamahara J, Kazuyuki Hidaka K, Miyoko Ito M, *et al.* A triterpene and saponin from roots of *Ilex pubescens*. *Phytochemistry*, 1987, 26: 2023-2027.
- 18 Nonaka G-I, Nishioka I, Nagasawa T, Oura H. Tannins and

related compounds. I. Rhubarb (1). *Chem Pharm Bull*, 1981, 29: 2862-2870.

- 19 Nonaka G-I, Kawahara O, Nishioka I. Tannins and related compounds. VIII. A new type of proanthocyanidin, cinchonins IIa and IIb from *Cinchona succirubra*. (2). *Chem Pharm Bull*, 1982, 30: 4277-4282.