

# 两品种芜菁中芥子油苷含量的比较分析

李淑敏<sup>1</sup>, 孟令波<sup>2</sup>, 高相宇<sup>1</sup>, 潘明阳<sup>1</sup>

(1. 东北农业大学 资源与环境学院, 黑龙江 哈尔滨 150030; 2. 哈尔滨学院 理学院, 黑龙江 哈尔滨 150086)

**摘要:**采用 HPLC 方法测定“红圆”芜菁(HY)和“白玉”芜菁(BY)肉质根和叶片中芥子油苷(GS)成分和含量。结果表明:不同品种芜菁以及同一品种不同部位中芥子油苷(简称 GS)含量差别较大。在“红圆”芜菁肉质根中检测出 11 种 GS,在其叶片中检测出 9 种 GS;“红圆”根中主要为苯乙基 GS 和 2-羟基-3-丁烯基 GS,分别占总硫苷的 37.2%和 20.9%,根中总 GS 含量是叶中的 2.1 倍。在“白玉”芜菁肉质根中检测出 9 种 GS,主要 GS 种类为 3-丁烯基 GS 和苯乙基 GS,分别占总 GS 的 65.6%和 23.4%;在“白玉”芜菁叶片中含 8 种 GS,不含有苯乙基 GS,“白玉”叶中 GS 总量是根中含量的 1.2 倍。

**关键词:**芜菁;芥子油苷;苯乙基;HPLC

**中图分类号:**S 631.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0009(2011)16-0001-03

芥子油苷(Glucosinolate,简称 GS)是十字花科蔬菜中含有的—类重要的含氮和硫的次生代谢物质,近年来食源性抗癌成分的研发进展已明确表明,十字花科蔬菜在肿瘤预防中的突出作用,目前一致认为,十字花科植物的重要抗癌活性成分前体是生物活性物质芥子油苷<sup>[1]</sup>。芥子油苷根据侧链 R 基团的不同,可分为脂肪类、芳香类和吲哚类 3 类。近年来,越来越多的人开始对十字花科芸薹属蔬菜中所含有的这种特殊生物活性物质在人体保健中所发挥的特殊作用表示出极大的关注<sup>[1]</sup>。芜菁是十字花科芸薹属蔬菜,是一种营养价值高,并在欧洲、亚洲和美洲等地均广泛栽培的保健蔬菜。经研究表明,芜菁中含有较高的 GS,但同一蔬菜的不同品种,以及同一品种蔬菜的不同器官中 GS 含量差别很大。该研究采用高效液相色谱(HPLC)方法,分析了 2 个芜菁品种根和叶中 GS 组分及含量,为芜菁蔬菜的食用开发和生物活性物质的提取提供参考数据。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

试验于 2006 年 8~10 月在网室内进行。2 个品种芜菁(*Brassica rapa* L.)为“红圆”芜菁(HY)和“白玉”芜菁(BY)。采用盆栽砂培方式进行,每盆(瓦氏盆,20 cm×25 cm)装洗净的河砂 8 kg,1.75 g NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 和 0.59 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,每盆定植 2 株芜菁,在三叶期时,追施

2.44 g NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>;在植株 6 叶期时,每盆施 3.54 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>。其它的营养元素每盆施加量为:0.37 g P(KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>),1.44 g Ca(CaCl<sub>2</sub>),0.21 g Mg(Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O),40 mg Mn(MnCl<sub>2</sub>),6.67 mg Fe(Fe-EDTA),12 mg Cu(CuNO<sub>3</sub>),12 mg Zn(ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O),12 mg B(H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>),4 mg Mo((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>),所有营养元素以营养液形式施入。当植株的根部直径约为(6±0.2) cm 左右开始收获,生长期 60 d。植株地上部分和根系分开收获,块根及叶片一部分用真空冷冻干燥机-40℃冷冻干燥,粉碎后在德国蔬菜花卉研究所测定芥子油苷组成和含量。

### 1.2 试验方法

**1.2.1 硫苷的提取** 将所取样品冷冻干燥后粉碎(100目)混匀,准确称取 2 份 0.5000 g 已制备好的样品至离心管 A 和 B 中,于 75℃水浴中恒温杀活 1 min,加入 4 mL 70%(T=70℃)甲醇提取液于 2 个管中,向 B 管中另加入 200 μL 内标(Sinigrin,5 mmol/L),于 75℃水浴 10 min,然后加入 1 mL 0.4 M 的醋酸钡溶液沉淀蛋白。最后离心(4 000 r/min)、转移上清液至 10 mL 容量瓶中,再加入 3 mL 70%甲醇提取并离心,2 次重复,混合上清液,定容。取 5 mL 溶液上醋酸型 DEAE-Sephadex A-25 阴离子交换柱,加硫酸酯酶 250 μL,于 20~30℃条件下酶解 12 h 后取出,用 5 mL 纯水冲洗,混匀收集的洗脱液,用 0.45 μm 的微孔滤膜过滤,待上液相色谱仪分析。

**1.2.2 硫苷的测定** 采用 Merck HPLC 高效液相色谱系统,L7100 型梯度泵,L7200 型自动进样器,L7455 型紫外检测器,检测波长 229 nm,Novapak C<sub>18</sub> 色谱柱,柱温 30℃,进样量 10 μL,流动相流速为 1.3 mL/min,洗脱液为水:乙腈。洗脱梯度为:初始 0%~20%乙腈(2~34 min,A 泵),接下来用纯度为 20%乙腈脱洗,持续 6 min(B 泵),最后线性洗脱梯度 10 min 时达到

第一作者简介:李淑敏(1971-),女,博士,副教授,研究方向为土壤养分与蔬菜品质。E-mail: lishumin113@126.com。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(31071867);黑龙江省青年科学技术专项资助项目(QC07C49);第二批中国博士后科学基金特别资助项目(200902367);黑龙江省博士后科研启动资金资助项目(LBH-Q10146)。

收稿日期:2011-06-09

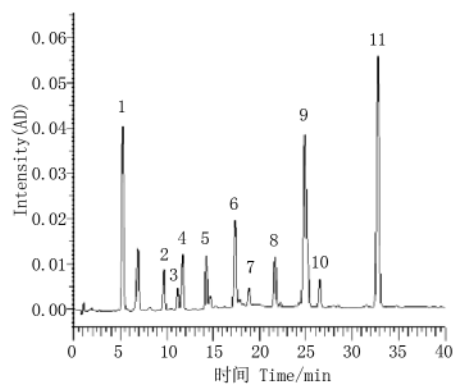


图1 芜菁中芥子油苷 HPLC 图谱

Fig.1 Glucosinolate HPLC profiles in turnip

注:1. 2-羟基-3-丁烯基 GS; 2. 2-羟基-4-戊烯基 GS; 3. 5-甲亚砷戊基 GS; 4. 3-丁烯基 GS; 5. 4-羟基-3-吲哚甲基 GS; 6. 4-戊烯基 GS; 7. 4-甲硫丁基 GS; 8. 3-吲哚甲基 GS; 9. 苯乙基 GS; 10. 4-甲氧-3-吲哚甲基 GS; 11. 1-甲氧-3-吲哚甲基 GS。

Note: 1. 2-hydroxy-3-butenyl GS; 2. 2-hydroxy-4-pentenyl GS; 3. 5-pentyl sulfoxide A GS; 4. 3-butenyl GS; 5. 4-hydroxy-3-methyl indole GS; 6. 4-pentenyl GS; 7. 4-methylthio-butyl GS; 8. 3-methyl indole GS; 9. Phenylethyl GS; 10. 4-methoxy-3-methyl indole GS; 11. 1-methoxy-3-methyl indole GS.

表 1

2 个品种芜菁肉质根和叶片中各芥子油苷含量及相对含量

Table 1 Glucosinolate content and the relative content of succulent roots and leaves of two cultivars turnip

GS 种类 Variety of GS	“红圆”肉质根 Succulent roots of ‘Hongyuan’ turnip		“红圆”叶片 Leaves of ‘Hongyuan’ turnip		“白玉”肉质根 Succulent roots of ‘Baiyu’ turnip		“白玉”叶片 Leaves of ‘Baiyu’ turnip	
	含量 Content/ $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \text{DW}$	相对含量 Relative content/%	含量 Content/ $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \text{DW}$	相对含量 Relative content/%	含量 Content/ $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \text{DW}$	相对含量 Relative content/%	含量 Content/ $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \text{DW}$	相对含量 Relative content/%
2-羟基-3-丁烯基 GS 2-hydroxy-3-butenyl GS	5.1 $\pm$ 0.43	20.9	1.93 $\pm$ 0.01	16.7	—	—	—	—
2-羟基-4-戊烯基 GS 2-hydroxy-4-pentenyl GS	1.46 $\pm$ 0.01	6.0	1.28 $\pm$ 0.06	11.1	0.10 $\pm$ 0.02	0.31	0.07 $\pm$ 0.01	0.18
5-甲亚砷戊基 GS 5-pentyl sulfoxide A GS	0.50 $\pm$ 0.08	2.1	0.25 $\pm$ 0.01	2.2	—	—	0.08 $\pm$ 0.00	0.21
3-丁烯基 GS 3-butenyl GS	2.12 $\pm$ 0.06	8.7	1.30 $\pm$ 0.03	11.2	21.17 $\pm$ 1.86	65.58	31.34 $\pm$ 1.26	82.30
4-戊烯基 GS 4-pentenyl GS	4.21 $\pm$ 0.69	17.3	5.44 $\pm$ 0.26	47.1	1.21 $\pm$ 0.21	3.75	5.99 $\pm$ 0.30	15.73
4-甲硫丁基 GS 4-methylthio-butyl GS	0.34 $\pm$ 0.00	1.4	—	—	0.90 $\pm$ 0.12	2.79	—	—
总脂肪族 GS Total aliphatic series GS	13.74 $\pm$ 0.40	56.5	10.24 $\pm$ 0.35	88.6	23.40 $\pm$ 1.60	72.49	37.49 $\pm$ 1.32	98.45
4-羟基-3-吲哚甲基 GS 4-hydroxy-3-methyl indole GS	0.31 $\pm$ 0.06	1.3	—	—	0.20 $\pm$ 0.00	0.62	—	—
4-甲氧-3-吲哚甲基 GS 4-methoxy-3-methyl indole GS	0.17 $\pm$ 0.00	0.7	0.12 $\pm$ 0.01	1.0	0.25 $\pm$ 0.00	0.77	0.16 $\pm$ 0.00	0.42
3-吲哚甲基 GS 3-methyl indole GS	0.20 $\pm$ 0.01	0.8	0.34 $\pm$ 0.01	2.9	0.33 $\pm$ 0.04	1.02	0.16 $\pm$ 0.00	0.42
1-甲氧-3-吲哚甲基 GS 1-methoxy-3-methyl indole GS	0.84 $\pm$ 0.01	3.4	0.76 $\pm$ 0.02	6.6	0.54 $\pm$ 0.00	1.67	0.27 $\pm$ 0.00	0.71
总吲哚族 GS Total indole group GS	1.53 $\pm$ 0.05	6.3	1.23 $\pm$ 0.02	10.6	1.33 $\pm$ 0.03	4.12	0.59 $\pm$ 0.00	1.55
苯乙基 GS Phenylethyl GS	9.05 $\pm$ 0.87	37.2	0.18 $\pm$ 0.01	1.6	7.54 $\pm$ 0.01	23.36	—	—

注:“—”表示未检测出 GS。

Note: “—” indicates no detection of GS.

## 2.2 2 个品种芜菁肉质根和叶片中总 GS 含量

由图 2 可知,不同品种以及同一品种不同部位芜

菁中总 GS 含量差别较大。“白玉”叶片中 GS 含量最高为 38.08  $\mu\text{mol/g DW}$ ,“白玉”叶片中 GS 含量高于肉质

## 2 结果与分析

## 2.1 2 个品种芜菁肉质根和叶片中 GS 组分

该试验采用 HPLC 高效液相色谱法,从“红圆”肉质根中检测到 11 种 GS 组分,包括 6 种脂肪类 GS,分别为:2-羟基-3-丁烯基 GS、2-羟基-4-戊烯基 GS、5-甲亚砷戊基 GS、3-丁烯基 GS、4-甲硫丁基 GS 和 4-戊烯基 GS;1 种芳香族 GS 为苯乙基 GS;4 种吲哚族硫代葡萄糖苷:4-羟基-3-吲哚甲基 GS、3-吲哚甲基 GS、4-甲氧-3-吲哚甲基 GS 和 1-甲氧-3-吲哚甲基 GS。红圆叶片中检测到 9 种 GS,叶片中不含有 4-甲硫丁基 GS 和 4-甲氧-3-吲哚甲基 GS,其它种类 GS 与根中成分一致。

“白玉”芜菁根中 GS 组分与“红圆”根中也不同,“白玉”根中检测出 9 种 GS,包括 4 种脂肪类硫苷分别为:2-羟基-4-戊烯基 GS、3-丁烯基 GS、4-甲硫丁基 GS 和 4-戊烯基 GS,吲哚类和芳香类 GS 的种类与“红圆”根中的成分相同,而在“白玉”芜菁叶中的 GS 组分未测出苯乙基 GS,其它组分与根中一致。

菁中总 GS 含量差别较大。“白玉”叶片中 GS 含量最高为 38.08  $\mu\text{mol/g DW}$ ,“白玉”叶片中 GS 含量高于肉质

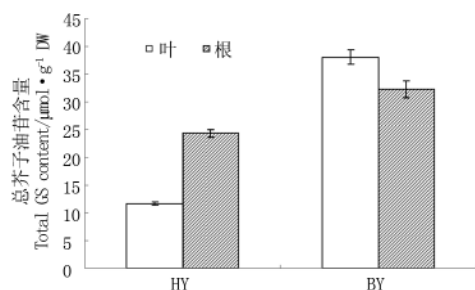


图2 2个品种芜菁根和叶中总GS含量

Fig. 2 Total GS content of roots and leaves of two cultivars turnip

根中含量,是根中芥子油苷含量的1.2倍;“红圆”叶片根与叶片之间芥子油苷含量差别较大,根中芥子油苷含量高于叶片中GS含量,是叶片中芥子油苷含量的2.1倍。

### 2.3 2个品种芜菁根和叶中芥子油苷含量及相对含量

“红圆”芜菁肉质根中含量最高的是苯乙基GS ( $9.05 \mu\text{mol/g DW}$ ),占总GS的37.2%,其次是2-羟基-3-丁烯基GS和4-戊烯基GS,分别占肉质根中总GS的20.9%和17.3%;“红圆”芜菁叶片中芳香族苯乙基GS含量较低为  $0.18 \mu\text{mol/g DW}$ ,只占叶片中总GS的1.6%,叶片中含量最高的GS为4-戊烯基GS,占总GS的47.06%。“白玉”肉质根和叶片中各芥子油苷成分的含量与“红圆”芜菁中差别较大,在“白玉”肉质根中主要是3-丁烯基GS,占总GS的65.6%,其次是苯乙基GS ( $7.54 \mu\text{mol/g DW}$ ),占总GS的23.4%;而在“白玉”芜菁叶片中不含有苯乙基GS,主要是3-丁烯基GS,占总量的82.3%。从三大类芥子油苷的种类来分析,“红圆”芜菁肉质根中主要脂肪族GS(56.47%)和芳香族GS(37.2%),“白玉”芜菁肉质根中也主要是脂肪族GS(72.29%)和芳香族GS(23.36%);“红圆”叶片中只要是脂肪类GS(88.58%)和吲哚类GS(10.64%),而“白玉”叶片中主要脂肪类GS(98.45%)。

### 3 结论与讨论

该研究发现,2个品种芜菁中芥子油苷含量较高,

尤其是在肉质根中均含有较高的芳香族苯乙基GS,而在“心里美”萝卜的芽、叶和肉质根中只检测到脂肪族和吲哚族二类GS<sup>[3]</sup>,没有检测到芳香族GS。芳香族苯乙基GS(Gluconasturtiin)具有很强的抗癌活性,其降解产物苯乙基异硫氰酸酯被多种研究证明,是抗癌活性较强的一种天然植物化学物质<sup>[4]</sup>,由此可见,食用芜菁肉质根具有一定的保健功能,该研究结果也为功能食品的开发提供了参考。

芜菁不同基因型之间,GS种类和含量也有很大差异。该研究结果表明,在芜菁根和叶中GS种类含量和差别较大。Diana等<sup>[5]</sup>研究了21个栽培品种的芜菁,在其中鉴定出14种GS,其中主要的GS为2-羟基-3-丁烯基GS,苯乙基GS和3-吲哚甲基GS。在该研究品种中除主要为2-羟基-3-丁烯基GS和苯乙基GS外,1-甲氧-3-吲哚甲基GS含量也较高。孙勃等<sup>[6]</sup>研究表明,在芥兰的不同器官中,根中苯乙基芥子油苷含量最高,该研究发现芜菁根中含有较高的苯乙基GS,在叶片中含量很低甚至没有。因此对于芥子油苷的合成部位以及在植物体内运输的机理还有待于进一步研究。

#### 参考文献

- [1] Johanna W L, Peterson S. Brassica, biotransformation and cancer risk: Genetic polymorphisms alter the preventive effects of cruciferous vegetables[J]. Am. Soc. Nutr. Sci., 2002, 132: 1992-1994.
- [2] Villa-Cruz V, Davila M T, Vazquez-Duhalt R. Effect of broccoli (*Brassica oleracea*) and its phytochemical sulforaphane in balanced diets on the detoxification enzymes levels of tilapia (*Oreochromis niloticus*) exposed to a carcinogenic and mutagenic pollutant [J]. Chemosphere, 2009, 74(9): 1145-1151.
- [3] 李秋云,戴绍军,陈思学. 萝卜芥子油苷组分及含量的分析[J]. 园艺学报, 2008, 35(8): 1205-1208.
- [4] Conaway C C, Wang C X, Pittman B. Phenethyl isothiocyanate and sulforaphane and their N-acetylcysteine conjugates inhibit malignant progression of lung adenomas induced by tobacco carcinogens in A/J mice [J]. Cancer Res, 2005, 65(18): 8548-8557.
- [5] Diana G, Carlson, Melvin E. Glucosinolates in crucifer vegetables: turnips and rutabagas [J]. J. Agric. Food Chem, 1981, 29(6): 1235-1239.
- [6] 孙勃,方莉,刘娜. 芥蓝不同器官主要营养成分分析[J]. 园艺学报, 2011, 38(3): 541-548.

## Analysis of Glucosinolate Content in Two Cultivar Turnips

LI Shu-min<sup>1</sup>, MENG Ling-bo<sup>2</sup>, GAO Xiang-yu<sup>1</sup>, PAN Ming-yang<sup>1</sup>

(1. College of Resource and Environmental, Northeast Agricultural University, Harbin, Heilongjiang 150030; 2. College of Science, Harbin College, Harbin, Heilongjiang 150086)

**Abstract:** The composition and content of glucosinolates (GS) in roots and leaves of ‘Hongyuan’ and ‘Baiyu’ turnips were analyzed by HPLC method. The results showed that different turnip species had different glucosinolate content and composition. And different part organs in same turnip also had different level of glucosinolate content. 11 individual glucosinolates were found in ‘Hongyuan’ turnip roots. However, ‘Hongyuan’ turnip leaves contained 9 individual glucosinolates. 2-phenylethy GS and 2-hydroxy-3-butenyl GS were the main composition and occupied 37.2% and 20.9% respectively in ‘Hongyuan’ turnip roots. Total glucosinolate content in ‘Hongyuan’ turnip roots was 2.1 times as much as in ‘Hongyuan’ turnip leaves. 9 individual glucosinolates were found in ‘Baiyu’ turnip roots. The main glucosinolates were 3-butenyl GS and 2-phenylethy GS and they occupied 65.6% and 23.4% respectively in ‘Baiyu’ turnip roots. 2-phenylethy glucosinolate was not discovered in ‘Baiyu’ turnip leaves. Total glucosinolates in ‘Baiyu’ turnip leaves was 1.2 times as much as in roots.

**Key words:** turnip; glucosinolate; 2-phenylethy GS; HPLC