

# 不同品种芜菁地上部和根部硫代葡萄糖苷组分及含量

孙文彦<sup>1,2</sup> 何洪巨<sup>3</sup> 张宏彦<sup>2\*</sup> 张福锁<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>中国农业科学院德州实验站, 德州 253015; <sup>2</sup>中国农业大学资源与环境学院, 北京 100094; <sup>3</sup>国家蔬菜工程技术研究中心, 北京 100089)

**摘要:**采用高效液相色谱国际标准方法对两个外观和口味差别较大的芜菁品种红圆和白玉地上部和根部硫代葡萄糖苷(硫苷)组分与含量进行鉴定分析。结果表明,两品种所含硫苷组分相同,均包括6种脂肪族硫苷,即2羟基-3丁烯基硫苷、4甲亚砜丁基硫苷、2羟基-4戊烯基硫苷、5甲亚砜戊基硫苷、3丁烯基硫苷、4戊烯基硫苷;1种芳香族硫苷,即苯乙基硫苷;3种吲哚族硫苷,即4羟基-3吲哚甲基硫苷、4甲氧-3吲哚甲基硫苷和1甲氧-3吲哚甲基硫苷。红圆地上部和根部总硫苷含量分别为12.13和11.25 μmol·g<sup>-1</sup>(DW),而白玉地上部总硫苷含量为49.98 μmol·g<sup>-1</sup>(DW),是根部总硫苷含量〔33.43 μmol·g<sup>-1</sup>(DW)〕的1.5倍;白玉地上部与根部总硫苷含量显著高于红圆,主要是由于脂肪族硫苷,尤其是3丁烯基硫苷含量差异引起的;红圆地上部和根部脂肪族硫苷占总硫苷的比例低于白玉,吲哚族和芳香族硫苷占总硫苷的比例则高于白玉。

**关键词:** 芫菁; 硫代葡萄糖苷; 地上部; 根部

**中图分类号:** S631.3    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1000-6346 (2009) 04-0035-05

## Components and Concentration of Glucosinolates in Shoots and Roots of Different Turnip Cultivars

SUN Wen-yan<sup>1,2</sup>, HE Hong-ju<sup>3</sup>, ZHANG Hong-yan<sup>2\*</sup>, ZHANG Fu-suo<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>Dezhou Experimental Station, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Dezhou 253015, Shandong, China; <sup>2</sup>College of Resources and Environmental Science, China Agricultural University, Beijing 100094, China; <sup>3</sup>National Engineering Research Center for Vegetables, Beijing 100089, China)

**Abstract:** The components and concentration of glucosinolates (GSs) in shoots and roots of two turnip (*B. rapa* L. ssp. *rapifera* Metzg) cultivars ('Hongyuan' and 'Baiyu') were identified and analyzed by ISO9167-1: 1992 (E) HPLC international standards method. The appearance and taste of the two cultivars are different. The same components of GSs were identified in both cultivars, including 6 aliphatic GSs, progoitrin, glucoraphanin, gluconapoleiferin, glucoalyssin, gluconapin and glucobrassicinapin, the aromatic GS, gluconasturtiin, and 3 indole GSs, 4-hydroxyglucobrassicin, 4-methoxyglucobrassicin and neoglucobrassicin. The total GSs concentration in shoots and roots of

收稿日期: 2008-07-25

基金项目: 北京市自然科学基金项目(6051001), 农业部“948”计划项目(2004-Z53)

作者简介: 孙文彦, 硕士研究生, 专业方向: 植物营养及耕地质量, E-mail: wenyan.sun@126.com

\*通讯作者 (Corresponding author): 张宏彦, 博士, 副教授, 硕士生导师, 专业方向: 土壤质量与农作物品质, E-mail: zhanghy@cau.edu.cn

致谢: 本试验样品测定得到农业部油料及制品质量监督检验测试中心张文等同志的帮助, 特此致谢。

'Hongyuan' were 12.13 and 11.25  $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$  DW, while the total GSs concentrations in shoots (49.98  $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$  DW) was one and half times than that in roots (33.43  $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$  DW) of 'Baiyu', respectively. The significantly higher total GSs content in 'Baiyu' than that in 'Hongyuan' because of the higher concentration of aliphatic GSs, especially gluconapin in 'Baiyu' was higher than in 'Hongyuan'. The proportion of aliphatic GSs in shoots and roots of 'Hongyuan' was lower than that in 'Baiyu', but the proportion of indole and aromatic GSs in 'Hongyuan' was higher than that in 'Baiyu'.

**Key words:** Turnip; Glucosinolate; Shoot; Root

硫代葡萄糖苷 (Glucosinolate, 简称硫苷、GS) 是广泛存在于十字花科芸薹属植物中的一种含氮和硫的次生代谢物质, 某些种类的硫苷在芸薹属蔬菜风味品质形成<sup>[1]</sup>及对人体防癌和抗病中有着重要作用<sup>[2-3]</sup>。我国拥有丰富的芸薹属蔬菜资源, 其中芜菁 (*B. rassica campestris* L. ssp. *rapifera* Metzg) 块根和叶汁具有防辐射和抗诱变的作用, 可抑制肝癌细胞株生长并诱导其凋亡<sup>[4]</sup>, 其对肺部的保健功效可能与其所含芳香族苯乙基硫苷的水解产物 (ITCS) 有关<sup>[2]</sup>。国际上已有不少对芜菁根和地上部营养器官硫苷含量的研究<sup>[5-6]</sup>。近年来国内研究者也围绕我国芸薹属蔬菜资源硫苷组分及含量开展了一些研究<sup>[7-8]</sup>, 但对于我国芜菁地方品种硫苷组分及含量的研究未见报道。本试验对我国芜菁地方品种地上部和根部硫苷的组分及含量进行了分析, 并与从日本引进的芜菁品种进行了比较, 以期为评价芜菁营养价值及保健功效提供理论依据和技术支持。

## 1 材料与方法

供试品种为两个外观、口味和用途不同的芜菁品种红圆和白玉。红圆购自河北省邢台市双龙种苗有限公司, 为地方农家品种, 肉质根浅红色、近圆形, 生长势强, 叶半直立、绿色, 根、叶均可食用, 一般用于熟食或腌渍; 白玉购自北京绿东方农业技术研究所, 是从日本引进的中早熟品种, 肉质根乳白色、近圆形, 肉质紧密, 纤维质发生晚, 叶片紧凑、浓绿色、有光泽、缺刻少, 一般用于生食或做沙拉。

试验在中国农业大学植物营养系网室进行, 采用瓦氏盆种植, 2006年4月6日播种。每盆装沙壤土8 kg, 土壤采自北京市大兴区, 基础养分含量: 有机质1.5%、全氮0.098%、无机氮(铵态氮+硝态氮)20 mg·kg<sup>-1</sup>、有效硫20 mg·kg<sup>-1</sup>、Olsen-P 44 mg·kg<sup>-1</sup>、速效钾97 mg·kg<sup>-1</sup>。种植前施硝酸铵折纯氮200 mg·kg<sup>-1</sup>, 硫酸镁折纯硫60 mg·kg<sup>-1</sup>, 磷酸二氢钾折P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>115.5 mg·kg<sup>-1</sup>, 氯化钾折K<sub>2</sub>O 152 mg·kg<sup>-1</sup>; 每盆定苗2株, 株距15 cm, 3次重复, 每重复1盆。生长期根据植株生长状况统一定量浇水, 保证每盆供水量一致。当同一品种的平均根直径达到(6±0.2) cm时收获, 每盆采集根部和地上部鲜样100~150 g, 于-40 真空冷冻干燥, 冻干样经粉碎过100目筛后进行硫苷组分及含量分析。

硫苷组分和含量分析采用ISO9167-1:1992(E)高效液相色谱国际标准方法<sup>[9]</sup>。准确称取0.200 0 g已制备好的样品置离心管中, 75℃水浴保温杀活1 min, 加入2 mL 70%甲醇提取液和200 μL内标, 离心, 转移上清液至试管中, 再加入2 mL 70%甲醇提取液并离心, 3次重复, 混合上清液, 取2 mL溶液上醋酸型DEAE-Sephadex A-25阴离子交换柱, 加500 μL硫酸酯酶, 于36℃培养箱中酶解20 h后取出, 用1 mL纯水冲洗, 待流干后再用1 mL纯水冲洗, 共冲洗3次, 混匀收集的洗脱液, 用0.45 μm的微孔滤膜过滤、封口, 用于液相色谱仪分析。采用Waters M32高效液相色谱系统, 510型梯度泵, 470型自动进样器, 2487型紫外检测器, 检测波长229 nm, Novapak C18色谱柱, 柱温30℃, 进样量10 μL, 流动相流速为1 m·min<sup>-1</sup>, 洗脱液为水-乙腈。

洗脱梯度为初始 15 %纯水 + 85 %的 20 %乙腈, 经 10 min 线性洗脱梯度 100 %纯水, 持续 2 min, 线性洗脱梯度 15 min 时达到 15 %纯水 + 85 %的 20 %乙腈, 持续 5 min 平衡色谱柱。采用丙烯基硫苷作为内标, 根据保留时间和峰面积对硫苷组分进行定性、定量测定。

## 2 结果与分析

### 2.1 硫苷组分

两品种所测定到的硫苷组分完全相同, 均包括 6 种脂肪族硫苷, 即 2 羟基-3-丁烯基硫苷、4-甲亚砜丁基硫苷、2 羟基-4 戊烯基硫苷、5 甲亚砜戊基硫苷、3-丁烯基硫苷、4 戊烯基硫苷; 1 种芳香族硫苷, 即苯乙基硫苷; 3 种吲哚类硫苷, 即 4 羟基-3 吲哚甲基硫苷、4 甲氧-3 吲哚甲基硫苷和 1 甲氧-3 吲哚甲基硫苷(图 1)。

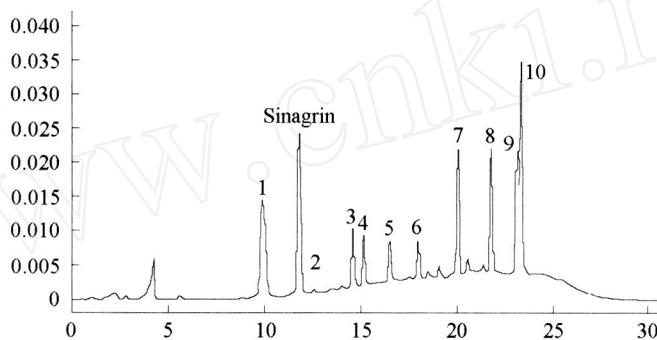


图 1 蕨茜脱硫硫苷 HPLC 色谱图

1—2 羟基-3-丁烯基硫苷; 2—4 甲亚砜丁基硫苷; 3—2 羟基-4 戊烯基硫苷; 4—5 甲亚砜戊基硫苷; 5—3 丁烯基硫苷; 6—4 羟基-3 吲哚甲基硫苷; 7—4 戊烯基硫苷; 8—苯乙基硫苷; 9—4 甲氧-3 吲哚甲基硫苷; 10—1 甲氧-3 吲哚甲基硫苷。

### 2.2 硫苷含量

2.2.1 脂肪族硫苷 由表 1 可知, 两个品种芫茜地上部和根部脂肪族硫苷组分有一定的差异, 红圆地上部和根部主要脂肪族硫苷为 4 戊烯基硫苷、2 羟基-3-丁烯基硫苷、3-丁烯基硫苷和 5 甲亚砜戊基硫苷, 其中 4 戊烯基硫苷含量最高, 分别占地上部和根部脂肪族硫苷总量的 44.0 % 和 39.7 %; 白玉地上部和根部脂肪族硫苷主要是 3-丁烯基硫苷, 分别占地上部和根部脂肪族硫苷总量的 88.4 % 和 90.1 %, 其他脂肪族硫苷的含量均较低。红圆地上部和根部脂肪族硫苷总含量远低于白玉, 分别是白玉的 18.3 % 和 25.4 %。两个品种地上部脂肪族硫苷总量均高于根部, 尤其是白玉, 地上部脂肪族硫苷总量约为根部的 1.6 倍。

2.2.2 芳香族硫苷 两个品种芫茜地上部和根部芳香族硫苷(苯乙基硫苷)的含量均明显低于脂肪族硫苷总量; 红圆地上部和根部苯乙基硫苷含量略高于白玉; 两品种地上部苯乙基硫苷含量均明显低于根部, 红圆根部苯乙基硫苷含量约是地上部的 1.8 倍, 白玉则约为 2.3 倍(表 1)。

2.2.3 吲哚族硫苷 红圆和白玉地上部吲哚族硫苷主要是 1 甲氧-3 吲哚甲基硫苷, 分别占地上部吲哚族硫苷总量的 76.1 % 和 69.8 %; 根部吲哚族硫苷则主要是 1 甲氧-3 吲哚甲基硫苷和 4 甲氧-3 吲哚甲基硫苷, 二者含量差别不大(表 1)。总的来看, 两品种地上部吲哚族硫苷总量均高于芳香族硫苷总量, 但根部吲哚族硫苷总量则低于芳香族硫苷总量。两品种比较, 红圆地上部吲哚族硫苷总量及各组分含量, 尤其是 1 甲氧-3 吲哚甲基硫苷含量均明显高于白玉; 红圆根部 4 羟基-3 吲哚甲基硫苷含量高于白玉, 但 1 甲氧-3 吲哚甲基硫苷、4 甲氧-3 吲哚甲基硫苷和吲哚族硫苷总量均低于白玉。

2.2.4 总硫苷 红圆地上部和根部总硫苷含量分别为白玉地上部和根部总硫苷含量的 24.3 % 和

33.7%；红圆地上部总硫苷含量与根部无明显差别，但白玉地上部总硫苷含量明显高于根部，为根部的1.5倍（表1）。

表1 不同品种芫菁地上部和根部硫苷组分及含量  $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$  (DW)

硫苷类别	硫苷组分	红圆硫苷含量		白玉硫苷含量	
		地上部	根部	地上部	根部
脂肪族硫苷	2-羟基-3-丁烯基硫苷	11.73 ±0.50	12.07 ±0.72	10.00 ±0.00	10.06 ±0.11
	4-甲亚砜丁基硫苷	0.05 ±0.09	0.07 ±0.06	0.32 ±0.05	0.34 ±0.11
	2-羟基-4-戊烯基硫苷	0.62 ±0.19	0.92 ±0.38	0.00 ±0.00	0.32 ±0.26
	5-甲亚砜戊基硫苷	1.09 ±0.90	0.63 ±0.70	0.22 ±0.08	0.21 ±0.10
	3-丁烯基硫苷	1.42 ±0.77	0.87 ±0.23	42.26 ±6.51	26.73 ±4.72
	4-戊烯基硫苷	3.86 ±0.85	2.99 ±0.19	5.01 ±1.53	2.03 ±1.15
	总脂肪族硫苷	8.77 ±2.19	7.54 ±0.60	47.81 ±5.43	29.68 ±3.07
芳香族硫苷	苯乙基硫苷	1.35 ±0.16	2.45 ±0.49	1.01 ±0.19	2.29 ±0.53
	4-羟基-3-吲哚甲基硫苷	0.22 ±0.05	0.30 ±0.22	0.12 ±0.11	0.13 ±0.02
	4-甲氧-3-吲哚甲基硫苷	0.26 ±0.06	0.53 ±0.17	0.23 ±0.05	0.63 ±0.21
	1-甲氧-3-吲哚甲基硫苷	1.53 ±0.21	0.43 ±0.18	0.81 ±0.15	0.69 ±0.18
	总吲哚族硫苷	2.01 ±0.19	1.25 ±0.53	1.16 ±0.09	1.45 ±0.26
总硫苷		12.13 ±2.27	11.25 ±1.32	49.98 ±5.39	33.43 ±3.36

2.2.5 不同类型硫苷占总硫苷含量的比例 由图2可知，不同品种芫菁地上部和根部不同类型硫苷占总硫苷含量的比例均以脂肪族硫苷最高；芳香族和吲哚族硫苷所占比例均很小。红圆地上部和根部脂肪族硫苷占总硫苷的比例（72.3%和67.0%）低于白玉（95.7%和88.8%），但芳香族硫苷和吲哚族硫苷占总硫苷的比例均高于白玉。红圆地上部脂肪族硫苷和吲哚族硫苷占总硫苷的比例均高于根部，芳香族硫苷占总硫苷的比例则明显低于根部；白玉地上部脂肪族硫苷占总硫苷的比例高于根部，而芳香族硫苷和吲哚族硫苷占总硫苷的比例则明显低于根部。

### 3 结论与讨论

芸薹属蔬菜体内硫苷组分和含量受品种、环境和栽培条件等影响。不同种类芸薹属蔬菜体内硫苷类型和含量差异很大<sup>[7,10]</sup>，同一种类不同品种间硫苷类型差别不大，但含量差异较大<sup>[5-6,11]</sup>。品种间硫苷含量的差异主要受基因控制<sup>[12]</sup>。本研究中，两个外观和风味差别较大的芫菁品种不同器官中硫苷组分差别不大，但红圆各器官总硫苷含量明显低于白玉。由于红圆与白玉不同器官中氮、硫含量无明显差别（数据未列出），因此硫苷总量的差别可能与其硫苷合成代谢过程有关。

白玉地上部和根部总硫苷含量高于红圆的原因与其脂肪族硫苷中的3-丁烯基硫苷含量过高有关。白玉来自日本，3-丁烯基硫苷和4-戊烯基硫苷被认为是日本选育的一些芫菁品种地上部硫苷组分中的典型成分<sup>[10,13]</sup>，这可能与该品种硫苷在合成过程中甲基化作用较强及羟基化作用较弱有关。白玉根部3-丁烯基硫苷含量不仅明显高于红圆，而且显著高于其他报道中的含量<sup>[5]</sup>。某些脂肪族硫苷可影响芸薹属蔬菜的风味，如2-羟基-3-丁烯基硫苷与抱子甘蓝的苦味有关<sup>[1]</sup>。采收时进行品尝，红圆根部辛辣味和苦味较白玉重，这可能是由于红圆根部2-羟基-3-丁烯基硫苷含量高于白玉的原因。虽

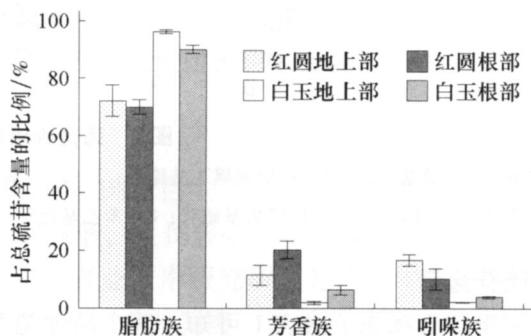


图2 不同品种芫菁地上部和根部不同类型硫苷占总硫苷含量的比例

然白玉根部 2-羟基-3-丁烯基硫苷含量较低，但仍有苦味，说明其他种类硫苷也可影响其风味，如有报道认为来源于日本的芜菁品种中所含的 3-丁烯基硫苷可能是引起其苦味的重要原因<sup>[13]</sup>。

白玉地上部和根部脂肪族总硫苷含量虽高于红圆，但芳香族的苯乙基硫苷含量及其占总硫苷的比例却低于来源于我国的红圆，红圆根部苯乙基硫苷占总硫苷的比例与前人的研究结果较为接近<sup>[14]</sup>。红圆地上部吲哚族硫苷总量及其占总硫苷的比例明显高于白玉；根部吲哚族硫苷总量与白玉相近，但占总硫苷的比例高于白玉。苯乙基硫苷的水解产物有利于减少因吸烟引起的肺癌、食道癌和结肠癌的发生<sup>[2-3]</sup>，并具有抗类风湿性关节炎的作用<sup>[15]</sup>，芜菁中苯乙基硫苷含量高可能是芜菁对肺部有保健功能的重要原因。吲哚族硫苷的水解产物也在预防动物癌变发生中有重要作用<sup>[3]</sup>。因此，从本研究结果看，红圆的保健作用可能较白玉更为明显。

我国消费者通常以芜菁的根部为食用部位，本试验发现芜菁地上部也有含有较高浓度的硫苷。尤其是白玉地上部硫苷总量是根部的 1.5 倍，这与日本消费者喜食芜菁地上部器官的消费习惯对育种者的影响有关；红圆地上部和根部硫苷总量差别不大，但吲哚族硫苷，尤其是 1-甲氧-3-吲哚甲基硫苷含量地上部高于根部，若进一步考虑到地上部含有较高的 VC、叶绿素、叶黄素等活性成分，则食用地上部较食用根部对人体的保健作用可能更大。因此，建议我国消费者在注重食用芜菁根部的同时也应充分利用其地上部。

## 参考文献

- [1] van Doorn H E, van der Kruk G C, van Holst G J, Raaijmakers-Ruijs N C M E, Postma E, Groeneweg B, Jongen W H F. The glucosinolates sinigrin and progoitrin are important determinants for taste preference and bitterness of brussels sprouts [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 1998, 78 (1): 30 - 38.
- [2] Hecht S S, Trushin N, Rigotti J, Carmella S G, Borukhova A, Akerkar S A, Rivenson A. Complete inhibition of 4-(methylnitrosoamino)-1-(3-pyridyl)-1-butane-induced rat lung tumorigenesis and favorable modification of biomarkers by phenethyl isothiocyanate [J]. Cancer Epidemiology Biomarkers Prevention, 1996, 5 (8): 645 - 652.
- [3] Plate A Y A, Gallaher D D. Effects of indole-3-carbinol and phenethyl isothiocyanate on colon carcinogenesis induced by azoxy-methane in rats [J]. Carcinogenesis, 2006, 27 (2): 287 - 292.
- [4] 钱晓薇. 芜菁块根汁对小鼠辐射损伤的防护效应 [J]. 细胞生物学杂志, 2001, 23 (2): 114 - 119.
- [5] Carlson D G, Daxenbichler M E, van Etten C H, Tookey H L, Williams P H. Glucosinolates in crucifer vegetables: turnips and rutabagas [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1981, 29 (6): 1235 - 1239.
- [6] Kim S J, Kawaguchi S, Watanabe Y. Glucosinolates in vegetative tissues and seeds of twelve cultivars of vegetable turnip rape (*B. rapa* L.) [J]. Soil Science and Plant Nutrition, 2003, 49 (3): 337 - 346.
- [7] 何洪巨, 陈杭, Schnitzler W H. 芸薹属蔬菜中硫苷鉴定与含量分析 [J]. 中国农业科学, 2002, 35 (2): 192 - 197.
- [8] 陈新娟, 朱祝军, 杨静, 刘永华. 芥蓝叶和薹的硫代葡萄糖苷组分及含量 [J]. 园艺学报, 2006, 33 (4): 741 - 744.
- [9] 李培武, 赵永国, 丁小霞, 张文, 陈小媚, 李云昌, 谢从华, 傅廷栋. 甘蓝型油菜叶片与种子硫甙相关性研究 [J]. 中国农业科学, 2006, 39 (3): 587 - 592.
- [10] Kushad M M, Brown A F, Kurilich A C, Juvik J A, Klein B P, Wallig M A, Jeffery E H. Variation of glucosinolates in vegetable crops of *B. rapa* oleracea [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1999, 47 (4): 1541 - 1548.
- [11] Vallejo F, Tomás-Barberán F A, Benavente-García A G, García-Viguera C. Total and individual glucosinolate contents in inflorescences of eight broccoli cultivars grown under various climatic and fertilization conditions [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2003, 83 (4): 307 - 313.
- [12] Magrath R, Heron C, Giannoustaris A, Mithen R. The inheritance of aliphatic glucosinolates in *B. rapa* napa [J]. Plant Breeding, 1993, 111: 55 - 72.
- [13] Kim S J, Matsuo T, Watanabe M, Watanabe Y. Effect of nitrogen and sulphur application on the glucosinolate content in vegetable turnip rape (*B. rapa* L.) [J]. Soil Science and Plant Nutrition, 2002, 48 (1): 43 - 49.
- [14] Ciska E, Martyniak P B, Kozłowska H. Content of glucosinolates in cruciferous vegetables grown at the same site for two years under different climatic conditions [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2000, 48 (7): 2862 - 2867.
- [15] Adesida A, Edwards L G, Thomalley P J. Inhibition of human leukaemia 60 cell growth by mercapturic acid metabolites of phenylethyl isothiocyanate [J]. Food and Chemical Toxicology, 1996, 34 (4): 385 - 392.