

# 芥蓝叶和薹的硫代葡萄糖苷组分及含量

陈新娟 朱祝军\* 杨 静 刘永华

(浙江大学园艺系, 浙江杭州 310029)

**摘 要:** 采用高效液相色谱法, 对芥蓝 (*Brassica alboglabra* Bailey) 叶片和花薹硫代葡萄糖苷 (简称硫苷) 的组分与含量进行了鉴定和分析。结果表明, 叶片和花薹的硫苷组分相同, 由 6 种脂肪族硫苷 (3-甲基亚硫酰丙基硫苷、2-羟基-3-丁烯基硫苷、2-丙烯基硫苷、4-甲基亚硫酰丁基硫苷、5-甲基亚硫酰戊基硫苷和 3-丁烯基硫苷) 和 4 种吲哚族硫苷 (4-羟基吲哚甲基硫苷、吲哚甲基硫苷、4-甲氧基吲哚甲基硫苷和 1-甲氧基吲哚甲基硫苷) 组成, 其中 3-甲基亚硫酰丙基硫苷、2-丙烯基硫苷和 5-甲基亚硫酰戊基硫苷 3 种组分为芥蓝中首次被检测到。花薹总硫苷的含量达到  $4\,907.1\,\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\text{DM}$ , 是叶片的 4.57 倍。叶片和花薹中, 3-丁烯基硫苷为主要硫苷, 分别占硫苷总含量的 56.46% 和 60.37%; 吲哚甲基硫苷的含量其次, 分别占总含量的 18.85% 和 11.10%; 5-甲基亚硫酰戊基硫苷的含量最低, 仅占总含量的 0.26% 和 0.39%。叶片脂肪族硫苷的相对含量低于花薹, 但是其吲哚族硫苷相对含量高于花薹。

**关键词:** 芥蓝; 叶; 薹; 硫代葡萄糖苷

中图分类号: S 635 文献标识码: A 文章编号: 0513-353X (2006) 04-0741-04

## Composition and Content of Glucosinolates in Leaves and Bolting Stems of Chinese Kale Quantified by HPLC

Chen Xinjuan, Zhu Zhujun\*, Yang Jing, and Liu Yonghua

(Department of Horticulture, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang 310029, China)

**Abstract:** The composition and content of glucosinolates (GSs) in young leaves and bolting stems of Chinese kale (*Brassica alboglabra* Bailey) were analyzed by HPLC. Ten kinds of GSs were identified in both parts, including six aliphatic GSs (3-methylsulfinylpropyl GS, 2-hydroxybut-3-enyl GS, 2-propenyl GS, 4-methylsulfinylbutyl GS, 5-methylsulfinylpentyl GS and 3-butenyl GS) and four indolyl GSs (4-hydroxyindol-3-ylmethyl GS, indol-3-ylmethyl GS, 4-methoxyindol-3-ylmethyl GS and neoindol-3-ylmethyl GS). 3-methylsulfinylpropyl GS, 2-propenyl GS and 5-methylsulfinylpentyl GS were firstly detected in Chinese kale. Total content of GSs in bolting stems was  $4\,907.1\,\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\text{DM}$ , being 4.57 folds as that in leaves. The main individual GS was 3-butenyl GS, accounting for 56.46% and 60.37% of the total GSs in leaves and bolting stems, respectively. The minor individual GS was indol-3-ylmethyl GS, accounting for 18.85% and 11.10% of the total GSs in leaves and bolting stems, respectively. And 5-methylsulfinylpentyl GS was present at the lowest amount, only accounting for 0.26% and 0.39% of the total GSs in leaves and bolting stems, respectively. The relative proportion of aliphatic GSs in leaves was lower than in bolting stems, and that of indolyl GSs in leaves was higher than in bolting stems.

**Key words:** Chinese kale (*Brassica alboglabra*); Leave; Bolting stem; Glucosinolate

硫代葡萄糖苷 (简称硫苷) 是植物中一种特殊的次生代谢物质, 它的存在与植物的风味、抗病、抗虫等功能特征有关<sup>[1]</sup>。近年来, 关于硫苷对人体有益作用的研究报道逐渐增多, 尤其是对抗癌作用的研究成为一个新热点。许多报道表明芸薹属植物中含有丰富的硫苷<sup>[2]</sup>。目前对起源于

收稿日期: 2005-11-05; 修回日期: 2006-02-09

基金项目: 中德科学中心资助项目 [GZ051-10 (154)]

\* 通讯作者 Author for correspondence (E-mail: zhjzhu@zju.edu.cn)

欧洲的芸薹属蔬菜的硫苷已有较多研究<sup>[3]</sup>,而对起源于我国的芸薹属蔬菜则研究较少。芥蓝(*B. rassaica alboglabra* Bailey)原产于我国南部,以肥嫩的花薹和嫩叶供食用,是我国著名的特产蔬菜之一。

作者采用 HPLC 和 HPLC-ESHMS 分析方法,对芥蓝叶片和花薹中硫苷的组成及含量进行了鉴定和分析,为以后芥蓝的营养价值、食用方式以及育种的研究提供理论和技术支撑。

## 1 材料与方法

试验品种为‘尖叶夏芥蓝’,于 2005 年 9 月 1 日~11 月 20 日在浙江大学蔬菜研究所试验地进行露地种植。每个小区面积 18 m<sup>2</sup>,种植 50 株,株距、行距均为 50 cm,3 次重复。在主薹充分生长,花薹未开时采收。每个小区采生长正常的典型植株 5 株,分为柔嫩叶片(包括叶柄)和花薹(主薹)。采收后,样品迅速用液氮冷冻,真空冷冻干燥后粉碎,放置干燥器中超低温保存。

硫苷的测定方法参照 Krumbein 等的方法<sup>[4]</sup>。0.25 g 冻干样品用 4 mL 70% 的甲醇于 75 °C 水浴中提取 10 min,然后加 1 mL 乙酸钡,4 000 r·min<sup>-1</sup>离心 10 min。沉淀再用 70% 的甲醇提取两次。取 5 mL 提取液和 200 μL 硫酸酯酶液(Sigma-Aldrich 公司),依次缓慢流经 JT Baker 7121-01 固相萃取柱(填充 500 μL DEAE Sephadex<sup>TM</sup> A25; Amersham Biosciences 公司),室温下反应 12 h 后用 2.5 mL 超纯水洗脱。同时做一个平行重复,在样品中加入 100 μL 5 mmol·L<sup>-1</sup> 2-丙烯基硫苷(Sigma-Aldrich 公司)作为内标,其它操作相同。

取 20 μL 洗脱液进行 HPLC 分析。Shinadzu-HPLC 分析系统(Shinadzu 公司)构成如下:泵(LC-10AT)、柱温箱(CTO-10A)、紫外检测器(SPD-10A)、系统控制器(SCL-10A VP)和分析程序(Class VP)。色谱柱为 μnontasil ODS2 柱(250 mm × 4 mm, 5 μm; Bishoff 公司)。流动相 A (Milli-Q 超纯水)和 B (乙腈, Tedia 公司)呈梯度变化: 0~32 min 0% B, 33~38 min 20% B, 39~40 min 20% B~100% B。检测波长 229 nm,流速 1.3 mL·min<sup>-1</sup>,柱温 35 °C。采用 HPLC-ESHMS 系统(Agilent 1100; Agilent 公司)测定样品组分的质谱图,根据质谱特征图来鉴定各种组分成分。

## 2 结果与分析

### 2.1 芥蓝叶和薹的硫苷组分

本试验中芥蓝叶和薹中都检测到了 10 种硫苷组分,并且两个部位的组分相同(图 1)。10 种组分中,3-甲基亚硫酸丙基硫苷、2-羟基-3-丁烯基硫苷、2-丙烯基硫苷、4-甲基亚硫酸丁基硫苷、5-甲基亚硫酸戊基硫苷和 3-丁烯基硫苷等 6 种硫苷都来源于甲硫氨酸,属于脂肪族硫苷。而其余的 4-羟基吲哚甲基硫苷、吲哚甲基硫苷、4-甲氧基吲哚甲基硫苷和 1-甲氧基吲哚甲基硫苷等 4 种硫苷都来源于色氨酸,含有吲哚基团,属于吲哚族硫苷。

### 2.2 芥蓝叶和薹的脂肪族硫苷含量

表 1 表明,6 种脂肪族硫苷在花薹中的含量都大大高于叶片。两个部位之间含量差异最小的是 3-甲基亚硫酸丙基硫苷(4.68 倍),差异最大的是 4-甲基亚硫酸丁基硫苷(7.07 倍)。芥蓝叶片和花薹硫苷含量以 3-丁烯基硫苷为最高,分别占硫苷总含量的 56.46% 和 60.37%;而 5-甲基亚硫酸戊基硫苷含量最低,仅占硫苷总含量的 0.26% 和 0.39%。花薹中脂肪族硫苷总含量达到 4 028.4 μg·g<sup>-1</sup>DM,其含量是叶片的 5.14 倍。

### 2.3 芥蓝叶和薹的吲哚族硫苷含量

芥蓝花薹中各种吲哚族硫苷的含量显著地高于叶片,吲哚甲基硫苷、4-甲氧基吲哚甲基硫苷和 4-羟基吲哚甲基硫苷分别为叶片的 2.46、2.71 和 6.97 倍。4 种吲哚硫苷组分中,叶片和花薹中含量最高的都是吲哚甲基硫苷,分别占硫苷总含量的 18.85% (200.7 μg·g<sup>-1</sup>DM) 和 11.10% (544.8

$\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}\text{DM}$ )；而 4-羟基吲哚甲基硫苷含量最低，只占硫苷总含量的 1.21% ( $12.8 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}\text{DM}$ ) 和 1.83% ( $88.9 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}\text{DM}$ )。花薹中吲哚族硫苷总含量为  $878.7 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}\text{DM}$ ，是叶片的 3.03 倍。

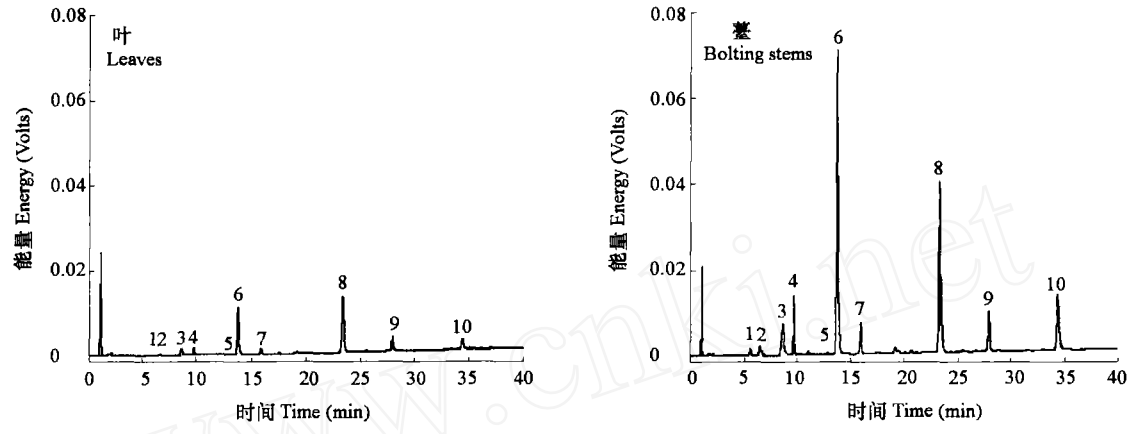


图 1 芥蓝脱硫代葡萄糖苷 HPLC 色谱图

1: 3-甲基亚硫酰丙基脱硫硫苷; 2: 2-羟基-3-丁烯基脱硫硫苷; 3: 2-丙烯基脱硫硫苷; 4: 4-甲基亚硫酰丁基脱硫硫苷;  
5: 5-甲基亚硫酰戊基脱硫硫苷; 6: 3-丁烯基脱硫硫苷; 7: 4-羟基吲哚甲基脱硫硫苷; 8: 吲哚甲基脱硫硫苷;  
9: 4-甲氧基吲哚甲基脱硫硫苷; 10: 1-甲氧基吲哚甲基脱硫硫苷。

Fig 1 HPLC chromatogram of desulpho-GSs ( ds-GSs) in Chinese kale

1: 3-methylsulfinylpropyl ds-GS; 2: 2-hydroxybut-3-enyl ds-GS; 3: 2-propenyl ds-GS; 4: 4-methylsulfinylbutyl ds-GS;  
5: 5-methylsulfinylpentyl ds-GS; 6: 3-butenyl ds-GS; 7: 4-hydroxyindol-3-ylmethyl ds-GS; 8: Indol-3-ylmethyl ds-GS;  
9: 4-methoxyindol-3-ylmethyl ds-GS; 10: 1-methoxyindol-3-ylmethyl ds-GS

2.4 芥蓝叶和薹的总脂肪族、总吲哚族和总硫苷含量

花薹中 6 种脂肪族硫苷组分的相对含量（与总硫苷的百分比）都高于叶片中的，但是除了 4-羟基吲哚甲基硫苷相对含量略高于叶片外，其它 3 种吲哚族硫苷组分相对含量都显著低于叶片。叶片脂肪族硫苷相对含量（72.79%）低于花薹（82.06%），但吲哚族硫苷相对含量（27.21%）高于花薹（17.94%）。芥蓝花薹硫苷总含量是叶片的 4.57 倍。

表 1 芥蓝叶和薹硫代葡萄糖苷的含量和组成

Table 1 Composition and content of GSs in edible leaves and bolting stems of Chinese kale

硫苷 GS	叶 Leaves		薹 Bolting stems	
	含量 Content ( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}\text{DM}$ )	占总硫苷 Percentage of total GSs(%)	含量 Content ( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}\text{DM}$ )	占总硫苷 Percentage of total GSs(%)
脂肪硫苷 Aliphatic GSs				
3-甲基亚硫酰丙基硫苷 3-methylsulfinylpropyl GS	16.1 $\pm$ 1.6	1.50 $\pm$ 0.04	75.3 $\pm$ 11.3	1.53 $\pm$ 0.02
2-羟基-3-丁烯基硫苷 2-hydroxybut-3-enyl GS	17.9 $\pm$ 0.7	1.68 $\pm$ 0.19	115.4 $\pm$ 17.4	2.35 $\pm$ 0.14
2-丙烯基硫苷 2-propenyl GS	82.3 $\pm$ 6.8	7.71 $\pm$ 0.72	455.2 $\pm$ 35.2	9.34 $\pm$ 0.71
4-甲基亚硫酰丁基硫苷 4-methylsulfinylbutyl GS	55.5 $\pm$ 8.0	5.17 $\pm$ 0.34	392.8 $\pm$ 27.3	8.07 $\pm$ 0.75
5-甲基亚硫酰戊基硫苷 5-methylsulfinylpentyl GS	2.8 $\pm$ 0.3	0.26 $\pm$ 0.01	18.7 $\pm$ 3.3	0.39 $\pm$ 0.12
3-丁烯基硫苷 3-butenyl GS	609.3 $\pm$ 107.6	56.46 $\pm$ 3.30	2 971.0 $\pm$ 507.7	60.37 $\pm$ 1.84
总脂肪硫苷 Total aliphatic GSs	784.0 $\pm$ 121.0	72.79 $\pm$ 2.55	4 028.4 $\pm$ 592.2	82.06 $\pm$ 0.51
吲哚硫苷 Indolyl GSs				
4-羟基吲哚甲基硫苷 4-hydroxyindol-3-ylmethyl GS	12.8 $\pm$ 1.9	1.21 $\pm$ 0.28	88.9 $\pm$ 5.7	1.83 $\pm$ 0.19
吲哚甲基硫苷 Indol-3-ylmethyl GS	200.7 $\pm$ 9.9	18.85 $\pm$ 2.11	544.8 $\pm$ 81.6	11.10 $\pm$ 0.30
4-甲氧基吲哚甲基硫苷 4-methoxyindol-3-ylmethyl GS	43.1 $\pm$ 2.8	4.03 $\pm$ 0.25	106.1 $\pm$ 15.4	2.16 $\pm$ 0.02
1-甲氧基吲哚甲基硫苷 1-methoxyindol-3-ylmethyl GS	33.6 $\pm$ 5.5	3.12 $\pm$ 0.19	139.0 $\pm$ 14.0	2.85 $\pm$ 0.24
总吲哚硫苷 Total indolyl GSs	290.2 $\pm$ 16.6	27.21 $\pm$ 2.55	878.7 $\pm$ 113.8	17.94 $\pm$ 0.51
总硫苷 Total GSs	1 074.2 $\pm$ 132.0	100	4 907.1 $\pm$ 703.5	100

### 3 结论与讨论

目前对芥蓝硫苷的研究报道很少, 只有何洪巨等<sup>[5]</sup>曾报道芥蓝含有 7 种硫苷组分, 而本试验中除了检测到何洪巨等曾报道的 7 种硫苷组分外, 还检测到了另外 3 种脂肪族硫苷 (3-甲基亚硫酰丙基硫苷、2-丙烯基硫苷和 5-甲基亚硫酰戊基硫苷)。虽然有许多关于 2-羟基-3-丁烯基硫苷是致甲状腺肿素 5-乙烯唑烷-2-硫酮前体的报道<sup>[6]</sup>, 但也有试验结果证明它的存在不能引起人的甲状腺肿大<sup>[7]</sup>。本试验所检测到的 2-羟基-3-丁烯基硫苷相对含量较低, 叶片和花薹中分别占 1.68% 和 2.35%。而 2-丙烯基硫苷以及 2-羟基-3-丁烯基硫苷为特殊风味物质<sup>[8]</sup>, 它们的存在使得芥蓝具有特殊风味。

何洪巨等报道, 3-丁烯基硫苷含量最高, 4-甲基亚硫酰丁基硫苷含量与之接近, 而 1-甲氧基吲哚甲基硫苷含量也较高<sup>[5]</sup>。本试验中, 虽然 3-丁烯基硫苷含量也为最高, 但是 4-甲基亚硫酰丁基硫苷和 1-甲氧基吲哚甲基硫苷含量都较低, 而吲哚甲基硫苷含量较高。引起这些差异的原因可能是所采用的芥蓝品种不同, 另外栽培条件以及试验分析方法等都有可能造成测定的硫苷组成和含量结果的差异。

根据氨基酸来源的不同, 硫苷可以分为 3 大类: 第 1 类是来源于蛋氨酸的脂肪族硫苷, 第 2 类是来源于色氨酸的吲哚族硫苷, 第 3 类是来源于苯丙氨酸的芳香族硫苷<sup>[9]</sup>。本试验发现芥蓝叶片和花薹都含有丰富的脂肪族和吲哚族硫苷, 但是没有检测到芳香族硫苷, 这个结果与何洪巨等的结果一致。

有研究表明, 4-甲基亚硫酰丁基硫苷的降解产物萝卜硫素和吲哚族硫苷的降解产物吲哚-3-甲醇、吲哚-3-酰肼等都具有防癌和抗癌作用<sup>[10]</sup>, 并且 2-丙烯基硫苷等脂肪族硫苷的分解产物也可以抑制直肠结肠癌细胞的增殖和加速其细胞程序化死亡<sup>[11]</sup>。所以, 芥蓝是一种具有很大开发价值的特色抗癌蔬菜。虽然芥蓝花薹中各硫苷组分的含量显著高于叶片, 但是叶片中也含有较为丰富的硫苷, 尤其是叶片的吲哚族硫苷相对含量高于花薹。因此我们建议消费者叶和薹一并食用, 在提高芥蓝利用率的同时也增加了人体对抗癌物质的吸收。

### 参考文献:

- 1 Giamoustaris A, Mithen R. The effect of modifying the glucosinolate content of leaves of oilseed rape (*Brassica-napus* ssp. *oleifera*) on its interaction with specialist and generalist pests. *Annals of Applied Biology*, 1995, 126 (3): 347 ~ 363
- 2 Mithen R F, Dekker M, Verkerk R, Rabot S, Johnson I T. Review: The nutritional significance, biosynthesis and bioavailability of glucosinolates in human foods. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2000, 80 (7): 967 ~ 984
- 3 Verhoeven D T, Verhagen H, Goldbohm R A, van den Brandt P A, van Poppel G A. Review of mechanisms underlying anticarcinogenicity by brassica vegetables. *Chemico-Biological Interactions*, 1997, 103 (2): 79 ~ 129
- 4 Pfannhauser W, Fenwick G, Khokhar S. *Biologically-active phytochemicals in food*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2001. 477 ~ 479
- 5 何洪巨, 陈杭, Schnitzler W H. 芸薹属蔬菜中硫苷鉴定与含量分析. *中国农业科学*, 2002, 35 (2): 192 ~ 197  
He H J, Chen H, Schnitzler W H. Glucosinolate composition and contents in *Brassica* vegetables. *Scientia Agricultura Sinica*, 2002, 35 (2): 192 ~ 197 (in Chinese)
- 6 Heaney R K, Fenwick G R. Natural toxins and protective factors in *Brassica* species, including rapeseed. *Natural Toxins*, 1995, 3 (4): 233 ~ 237
- 7 McMillan M, Spinks E A, Fenwick G R. Preliminary observations on the effect of dietary Brussels sprouts on thyroid function. *Human Toxicology*, 1986, 5 (1): 15 ~ 19
- 8 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. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 1998, 78 (1): 30 ~ 38
- 9 Fenwick G R, Heaney R K, Mullin W J. Glucosinolates and their breakdown products in food and food plants. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 1983, 18 (1): 123 ~ 201
- 10 Talalay P, Fahey J W, Holtzclaw W D, Prestera T, Zhang Y. Chemoprotection against cancer by phase 2 enzyme induction. *Toxicology Letters*, 1995, 82 (2): 173 ~ 179
- 11 Smith T K, Lund E K, Johnson I T. Inhibition of dimethylhydrazine-induced aberrant crypt foci, and induction of a naturally occurring glucosinolate. *Carcinogenesis*, 1998, 19 (2): 267 ~ 273