

萝卜硫素的合成、功能及其外源调控研究进展

张婧怡¹, 郑岩¹, 崔方超¹, 吕艳芳^{1*}, 俞张富², 沈荣虎², 励建荣^{1*}

(1. 渤海大学食品科学与工程学院, 生鲜农产品贮藏加工及安全控制技术国家地方联合工程研究中心, 锦州 121013; 2. 杭州萧山农业发展有限公司, 杭州 311200)

摘要: 萝卜硫素是一种异硫氰酸盐, 它普遍存在于十字花科植物中, 如: 花椰菜、羽衣甘蓝、卷心菜等。由于对人体有明显的抗氧化、抗癌和抗炎等良好功效, 所以成为了一个新的健康热点。因此, 如何通过外源调控提高萝卜硫素含量与如何提高萝卜硫素的利用率成为如今的新热点。本文简要介绍了萝卜硫素的生物合成及生理功能, 综述了十字花科蔬菜在生长期可以通过喷施 NaCl、肥料、植物激素、氨基酸等外源物质来调控萝卜硫素的生成量, 然后介绍了十字花科蔬菜在采后贮藏和干燥过程中萝卜硫素的变化。以期为更快地培育出富含萝卜硫素的优良品种以及如何在采后的贮藏和加工过程中调控十字花科蔬菜萝卜硫素的含量提供参考资料。

关键词: 萝卜硫素; 十字花科蔬菜; 生物合成; 功能; 外源调控

Advances in synthesis, function and exogenous regulation of sulforaphane

ZHANG Jing-Yi¹, ZHENG Yan¹, CUI Fang-Chao¹, LV Yan-Fang^{1*},
YU Zhang-Fu², SHEN Rong-Hu², LI Jian-Rong^{1*}

(1. College of Food Science and Technology, Bohai University, National and Local Joint Engineering Research Center for Storage Processing and Safety Control Technology of Fresh Agricultural Products, Jinzhou 121013, China;
2. Hangzhou Xiaoshan Agricultural Development Co., Ltd., Hangzhou 311200, China)

ABSTRACT: Sulforaphane is a type of isothiocyanate found in cruciferous plants such as broccoli, kale and cabbage. Because of its obvious antioxidant, anti-cancer and anti-inflammatory effects on the human body, it has become a new health hotspot. For example, how to improve the content of sulforaphane and how to improve the utilization rate of sulforaphane through exogenous regulation has become a new hot spot. This paper briefly introduced the biosynthesis and physiological functions of sulforaphane, and reviewed the production of sulforaphane in cruciferous vegetables that could be regulated by spraying exogenous substances such as NaCl, fertilizer, plant hormone and amino acid during the growth period. In addition, also introduced the changes of sulforaphane in cruciferous vegetables during postharvest storage and drying process. The study will provide insights into the cultivation of sulforaphane-rich cruciferous vegetables and how to regulate the content of sulforaphane-rich cruciferous vegetables during postharvest storage and processing.

KEY WORDS: sulforaphane; cruciferous vegetables; biosynthesis; function; exogenous regulation

基金项目: 横向课题(食用农产品和萝卜深加工)

Fund: Supported by the Horizontal Project (Deep Processing of Edible Agricultural Products and Radishes)

*通信作者: 吕艳芳, 博士, 副教授, 主要研究方向为水产品贮藏加工。E-mail: lvyanfang2003@126.com

励建荣, 博士, 教授, 主要研究方向为水产品、果蔬贮藏加工及安全控制。E-mail: lijr6491@163.com

*Corresponding author: LV Yan-Fang, Ph.D, Associate Professor, College of Food Science and Technology, Bohai University, Jinzhou 121013, China. E-mail: lvyanfang2003@126.com

LI Jian-Rong, Ph.D, Professor, College of Food Science and Technology, Bohai University, Jinzhou 121013, China. E-mail: lijr6491@163.com

0 引言

萝卜硫素 (sulforaphane, SF) 是一种异硫氰酸盐 (isothiocyanates, ITCs), 由硫代葡萄糖苷 (glucosinolates, GS, 简称硫苷, 又称芥子油苷) 经植物体内黑芥子酶 (myrosinase) 水解所得。萝卜硫素是十字花科植物的重要组成部分, 它在花椰菜、羽衣甘蓝、卷心菜等多种蔬菜中被发现, 而在西兰花 (青花菜, *Brassica oleracea* L. var. *italica* Planch.) 的芽中, 萝卜硫素的含量更是极为丰富。萝卜硫素是一种由 4-甲基-亚磺酰基丁基异硫氰酸酯构成的化合物, 如图 1 所示^[1]。研究表明, 摄入十字花科蔬菜能够显著减少患肺癌、乳腺癌、前列腺癌和结肠癌的风险, 其原因是十字花科蔬菜中所含的异硫氰酸盐具有显著的抗癌活性, 而在这些异硫氰酸盐中萝卜硫素最具有代表性。传统上认为, 萝卜硫素保护细胞的主要机制是通过核因子 E2 相关基因 (nuclear factor erythroid-2 related factor 2, Nrf2) 介导的细胞凋亡诱导, 通过提高细胞对氧化损伤的防御, 促进对致癌物的清除。但是, 现在越来越多的研究表明, 当生物体内摄入萝卜硫素后, 抑制细胞色素 P450 的酶、凋亡途径的诱导和抑制血管生成等机制在响应萝卜硫素时被激活, 这些被激活的机制相互作用, 可以降低致癌风险^[2]。而萝卜硫素和黑芥子酶都具有热不稳定性, 表皮硫特异蛋白 (epithiospecifier protein, ESP) 会引导萝卜硫苷水解生成萝卜硫素^[3]。因此, 为了提高萝卜硫素在植株体内的积累, 本文从萝卜硫素的生物合成和生理功能以及在植物生长种植期和加工阶段如何通过外源调控来提高萝卜硫素含量进行综述。

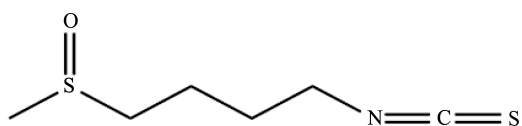


图 1 萝卜硫素化学结构^[1]

Fig.1 Chemical structure of sulforaphane^[1]

1 萝卜硫素的生物合成

萝卜硫素最早是在青花菜中被发现的^[4]。萝卜硫素的反应底物是硫代葡萄糖苷, 它的合成是将甲硫氨酸作为反应底物, 经过 3 个阶段来合成: 包括 R 侧链的延伸、核心结构的合成和侧链的修饰。根据其前体 R 侧链氨基酸的组成, 芥子油苷被分为脂肪族硫苷 (包括缬氨酸、丙氨酸、亮氨酸、甲硫氨酸和异亮氨酸)、芳香族硫苷 (包括酪氨酸、苯丙氨酸和含有芳香环的氨基酸)、吲哚族硫苷 (包括含有吲哚环的色氨酸)^[5-7]。

不同基因的表达影响不同族硫苷的合成。有研究表明: MYB 是一类转录因子基因, 能够在转录水平上通过调节与硫苷合成的相关基因的表达调控硫苷的合成, 尤其是对

脂肪族硫苷和吲哚族硫苷的生物合成过程中发挥着至关重要的作用, 其中 *MYB28*、*MYB29* 和 *MYB76* 可以显著调节脂肪族硫代葡萄糖苷的合成^[8-10]; *MYB51* 和 *MYB34* 可以显著调节吲哚族硫代葡萄糖苷的合成^[11-12]。而有些基因的表达有利于萝卜硫素在植物体内的积累。例如, 在西兰花幼芽生长期, *CYP79F1* 的表达会影响萝卜硫素的合成, *MAM1*、*MAM3*、*ST5b*、*FMO_{GS-OXI}* 这些基因的表达可以促进萝卜硫素的生成^[7]。还有研究发现, 不同族硫代葡萄糖苷在植株不同器官中表达不同。梁志乐等^[13]研究发现, 硫代葡萄糖苷合成基因在营养器官中表达较高, 在生殖器官中表达较低; 同时发现, 在叶、茎等组织中脂肪族硫代葡萄糖苷的合成基因表达较高, 而在根、茎、叶等组织中吲哚族硫代葡萄糖苷的合成基因表达较高。

萝卜硫素是 4-甲基亚磺酰基硫苷 (glucoraphanin, RAA, 又称萝卜硫苷) 的降解产物, RAA 属于脂肪族硫苷, 是十字花科蔬菜中一种重要的次级代谢产物, 它的生物合成及代谢如图 2 所示^[14]。甲硫氨酸 (methionine) 是萝卜硫苷合成的起点; 然后在基因 *Elong* 的作用下链继续延伸 (chain elongated methionine); *CYP79F1*、*CYP83A1* 和 *UGT74B1* 基因负责脱硫-芥子油苷的形成。研究还发现, *MYB28* 在甲硫氨酸转化为脂肪族硫苷的途径中是一种重要的转录因子; *ST5b* 催化形成前体糖芥子素 (glucoerucin); *FMO_{GS-OXI}* 与硫化有关, 可以将糖芥子素进一步转化为具有保健作用的萝卜硫苷; *AOP2* 催化萝卜硫苷转化为葡萄糖芜菁芥素 (gluconapin)^[15]。

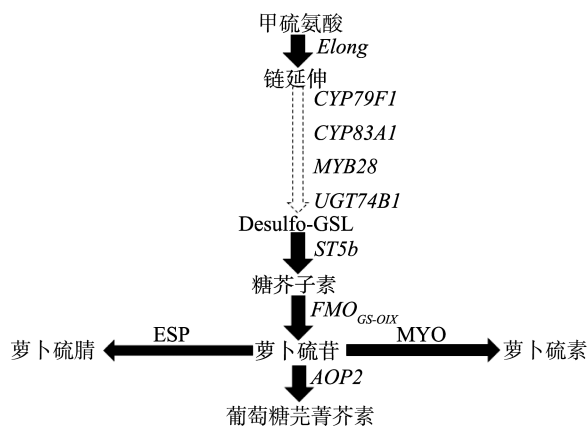


图 2 萝卜硫苷的生物合成及代谢的主要途径^[14]

Fig.2 Main pathways of biosynthesis and metabolism of glucosinolate^[14]

萝卜硫素的合成则是由萝卜硫苷、黑芥子酶及两者反应产物萝卜硫素构建成的一个水解体系, 如图 3^[16]。经过可逆的还原和氧化反应, 萝卜硫苷被转变为芝麻菜苷 (glucoerucin) 和葡萄糖苷 (glucoerucin) 和葡萄糖苷 (glucoerucin)。经过黑芥子酶的降解, 除了生成有效成分萝卜硫素外, 还生成了萝卜硫素及其类似物, 如: 糖芥灵 (erysolin) 和芥酸精 (erucin)。在完

整的植物体内, 硫代葡萄糖苷不受黑芥子酶的影响。当植物组织或器官被破坏时, 硫代葡萄糖苷被降解, 生成异硫氰酸酯、硫腈酸酯、腈、恶唑烷^[17-18]。由于萝卜硫素的合成代谢会受到诸多外界环境条件的影响, 包括温度、光照、外源信号物质、机械伤害等, 因此, 如何通过简便快速的方法来提提高萝卜硫素含量显得至关重要^[19-20]。

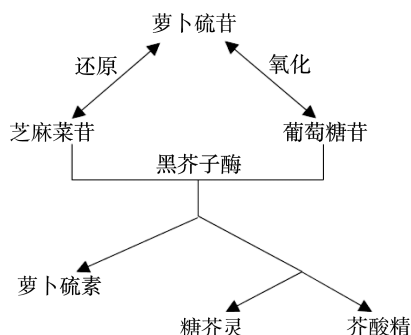


图 3 萝卜硫素的生物合成途径^[16]
Fig.3 Biosynthetic pathway of sulforaphane^[16]

2 萝卜硫素的主要功能

2.1 萝卜硫素的抗癌作用

萝卜硫素被证明是一种强大的抗癌药物, 能够显著降低多种癌症的发病率, 包括肺癌、乳腺癌、膀胱癌、前列腺癌和结肠癌, 从而改善人类的健康状况^[21]。萝卜硫素可以在癌症发生的早期, 通过抑制体内第一阶段酶的活性和诱导第二阶段酶的产生, 来阻止癌症的发展。第一阶段, 萝卜硫素可以抑制前致癌物的活化, 而第二阶段萝卜硫素可以激活谷胱甘肽硫转移酶(glutathione S-transferase, GST)、尿苷二磷酸葡萄糖醛酸转移酶(UDP-glucuronosyl transferase, UGT)、苯醌氧化还原酶(H:quinone oxidoreductase, hNQO1)等, 从而抑制致癌基因 *CYP2E1* 的表达, 使致癌物失活, 从而有效地预防癌症的发生。KALPANA 等^[22]研究发现, 通过向雌鼠体内注射萝卜硫素, 可以显著降低其体内强致癌物苯并芘的活性, 同时也可以显著降低I相酶的活力和增强II相酶的活力, 从而有效地阻止肺癌发生。另外, 萝卜硫素也可通过激活凋亡和诱导细胞周期阻滞等机制抑制肿瘤的发展。有研究表明, 萝卜硫素可以抑制人体结肠癌细胞的生长并且能够降低其细胞活力, 并且证明了萝卜硫素主要是通过诱导细胞周期停滞, 进而诱导癌细胞死亡^[23]。此外, 有研究表明, 萝卜硫素无论在体内还是体外, 均对乳腺癌干细胞有抑制作用^[24]。因此, 萝卜硫素对肺癌、结肠癌、乳腺癌等癌症具有较好的抑制作用。

2.2 萝卜硫素的抗炎作用

Nrf2 是一种重要的转录因子, 可以调节细胞内外多种的应激性反应, 并且对于保护细胞免受氧化损伤中具有

至关重要的意义。Nrf2 可以诱导保护细胞基因的基础表达, 尤其在细胞质中, 转录因子 Nrf2 与 KELCH 样 ECH 关联蛋白(recombinant kelch like ECH associated protein 1, Keap1)相互作用, 形成 Keap1-Nrf2 分子复合物, 它有助于调节细胞防御机制, 从而提高正常细胞的存活率。此外, 转录因子 Nrf2 能够通过激活它的下游基因来调节氧化应答, 从而增加还原型辅酶 II (nicotinamide adenine dinucleotide phosphate, NADPH) 的生成, 同时还能够阻止细胞因子引起的炎症反应^[25-26]。有研究表明, 萝卜硫素可以显著地促进 Nrf2 基因的表达。通过萝卜硫素的处理, 发现能够显著降低 c-Jun N-末端激酶的磷酸化水平, 从而影响核因子 κ B (nuclear factor kappa-B, NF- κ B) 和转录因子 AP-1 (activator protein 1, AP-1) 的信号传导, 从而显著降低炎症介质诱导型一氧化氮合酶(inducible nitric oxide synthase, iNOS)、环氧酶-2 (cyclooxygenase-2, COX-2)、一氧化氮(NO)、前列腺素 E2 (prostaglandin E2, PGE2) 及促炎细胞因子肿瘤坏死因子 α (tumor necrosis factor- α , TNF- α)、白细胞介素-6 (interleukin-6, IL-6)、白细胞介素-1 β (interleukin-1 β , IL-1 β) 的表达。另外, 萝卜硫素具有显著的抗炎活性, 能够促进转录因子 Nrf2、抗氧化酶血红素加氧酶 1 的表达, 并且还能够激活抗炎细胞因子白细胞介素-4 (interleukin-4, IL-4) 和白细胞介素-10 (interleukin-10, IL-10), 从而有效地减轻炎症反应^[27-28]。

NF- κ B 是促炎反应中的一个关键转录因子^[29]。当相关受体受到细菌、病毒及促炎因子的刺激时, 细胞质中的抑制蛋白(I κ B)复合物会将 NF- κ B 隔离, 促使 I κ B 磷酸化, 使得 NF- κ B 可自由进入细胞核, 转录促炎因子的相关基因, 进而达到抗炎的效果。有研究表明, 萝卜硫素可以通过抑制 I κ B 的降解, 使得 TNF- α 诱导的 NF- κ B 被抑制, 导致 NF- κ B 调控的基因产物表达减少, 抑制了 NF- κ B 的活化^[30]。因此, 萝卜硫素可以通过激活 Nrf2 并抑制 NF- κ B 减轻炎症。

2.3 萝卜硫素的抗氧化作用

萝卜硫素的抗氧化性可以归因于它的侧链上的基团与氧化剂之间的相互作用, 而不是它本身直接参与到体内的氧化还原反应中。有研究显示, 萝卜硫素可以显著提高II型抗氧化酶的数量及其活性, 如醌还原酶、GST、血红素加氧酶等, 提高了细胞的氧化应激能力, 从而有效地抵抗了自由基的侵害^[31-32]。

3 十字花科蔬菜生长种植期萝卜硫素的外源调控

在许多研究中已经证明, 可以通过在生长种植期间喷洒外源物质来调控十字花科植物中萝卜硫素的积累, 下面主要从 NaCl、植物激素、氨基酸、肥料、重金属等方面探讨外源物质对萝卜硫素含量的影响。

3.1 NaCl

研究发现,在西兰花幼苗生长期,在 NaCl 胁迫下可以提高植株体内萝卜硫素的生成量^[33-34]。十字花科植物被 NaCl 处理后,由于酶促抗氧化防御系统和非酶促抗氧化防御系统被激活,通过渗透调节和黑芥子酶降解脂肪族硫代葡萄糖苷来缓解钠毒性,导致了萝卜硫素含量的增加。YUAN 等^[35]对萝卜幼芽喷洒不同浓度的 NaCl 进行实验,结果发现,用 10 和 50 mmol/L NaCl 溶液处理的萝卜幼芽中,萝卜硫素含量明显降低,而用 100 mmol/L NaCl 溶液喷洒萝卜幼芽后,萝卜硫素含量明显增加。JAMSHIDI 等^[36]用不同浓度的 NaCl 培育萵苣芽苗时,结果发现,在 NaCl 浓度达到 70 mmol/L 时,萝卜硫素的含量也在增加;但是,当 NaCl 浓度高于 70 mmol/L 时,萝卜硫素含量减少。ZAPATA 等^[37]也进行了相似的实验,根据其结果推断,通过适当提高盐胁迫程度,可以诱导西兰花中调控硫代葡萄糖苷相关基因的表达,从而提高萝卜硫素的含量。通过以上研究表明,植株幼苗通过喷洒适量浓度的 NaCl 溶液,作用于硫苷合成和黑芥子酶系统,对萝卜硫素的合成产生影响,但是也有可能与地水势的渗透调节有关,因此,硫苷与盐胁迫的互作机制还有待进一步研究。

3.2 植物激素

茉莉酸甲酯、水杨酸等植物激素是植物防御反应过程中的重要信号物质。近年来的研究表明,硫代葡萄糖苷的生物合成会受到茉莉酸甲酯和水杨酸的调控。有研究发现,向西兰花喷洒 40 $\mu\text{mol/L}$ 茉莉酸甲酯,可以促进 *CYP83A1*、*SURI*、*UGT74B1* 等基因的表达,使得其中硫代葡萄糖苷和萝卜硫素的生成量提高^[38]。AMER 等^[39]的研究显示,向萌发 7 d 的西兰花幼苗施用茉莉酸甲酯和水杨酸,都能够促进萝卜硫素的生成,其中,当分别施用 40 mmol/L 茉莉酸甲酯和 80 mmol/L 水杨酸后,西兰花幼苗中萝卜硫素的含量达到最高值。除此以外,胡克玲等^[40]发现,以上海青 (*Brassica chinensis* L.) 为试验材料,喷施蔗糖均能够显著增加上海青中总硫代葡萄糖苷含量、总脂肪族硫代葡萄糖苷和总吲哚族硫代葡萄糖苷的含量。PÉREZ-BALIBREA 等^[41]也验证了这一观点,通过施加植物激素等外源物质可以诱导十字花科植物中萝卜硫素合成量,但是其有效性还需进一步证明;同时该研究还发现喷洒葡萄糖、甲硫氨酸、色氨酸、吲哚乙酸、乙烯等外源物质也可提高十字花科植物萝卜硫素的含量。这是由于植物激素作为信号分子在植物防御体系中起重要作用,而且能够通过诱导作用调控次生代谢产物的生成(如硫苷的生成)来抵御病原菌的侵入及环境胁迫造成的损伤。

3.3 氨基酸

甲硫氨酸是萝卜硫素的最初合成原料,它是合成过程中的重要组分。在 TILGAAR 等^[42]的实验中研究发现,在西兰

花芽苗的培育过程中,在普通植物培养基中额外添加 100 mg 甲硫氨酸,能够促进萝卜硫素的合成,而当添加 150 mg 甲硫氨酸,会抑制萝卜硫素的合成。PÉREZ-BALIBREA 等^[41]实验发现,对 7 d 苗龄的西兰花幼苗喷洒甲硫氨酸后,西兰花幼苗中的脂肪族硫苷含量显著增加;而喷施色氨酸能使西兰花幼苗中的吲哚族硫苷含量显著增加。通过以上研究证明,在植株生长过程中,喷施氨基酸也有利于植株体内萝卜硫素的合成。

3.4 肥料

硫苷是一种重要的次生代谢物,它对萝卜硫素的生成起着关键作用。氮元素和硫元素是组成氨基酸的必需元素,因此,土壤中氮元素和硫元素的含量直接影响植物中硫苷的含量。在植物生长过程中,通过正确施用硫肥和氮肥,可以显著提高萝卜硫素的产量,从而促进植物的健康生长。硫在植物生长过程中扮演着重要角色,具有代表性的硫代葡萄糖苷占植株体内硫总量的 30%,这表明,土壤和植物中的硫含量会直接或间接的影响到硫代葡萄糖苷的合成。有研究发现,在植株生长过程中,当土壤中硫含量不足时,为了满足植株生物合成和代谢所需的硫,就会加速分解植株体内中原有的硫代葡萄糖苷,因此减少了萝卜硫素的生成量^[43]。而 SCHONHOF 等^[44]研究发现,在西兰花生长期施加氮肥,会使其硫苷含量下降;但是,如果西兰花在生长期缺少氮素,则会使西兰花植株中硫代葡萄糖苷积累。因此,在植株生长过程中,适量施用硫肥和氮肥,更有利于萝卜硫素的生成。

硒是一种重要的微量元素,由于硒和硫在植株体内代谢途径相同。ROBBINS 等^[45]研究发现,在一定程度上施加硒肥可以增加萝卜硫素的生成量,但不会影响植株的生长,也不会影响硫代葡萄糖苷的含量。根据最新的研究结果,植物体内的硒水平与硫元素之间存在着密切的联系,当硒水平较低时,它们之间就会形成一种协同作用;然而,当施用过多的硒肥时,它可能会导致各种植物器官中硫代葡萄糖苷的积累减少,从而导致总硫代葡萄糖苷的含量下降,最终导致萝卜硫素的含量减少^[46-47]。同样有研究显示,西兰花幼苗时期适当的硒处理,也可以使其硫苷和萝卜硫素含量显著增加^[48-50]。但是,目前尚无确凿证据证明硒对萝卜硫素的合成有何影响。因此,还需进一步研究硫和硒在萝卜硫素代谢中的作用。

3.5 重金属

许多十字花科植物拥有强大的富集金属离子的潜力,可以显著地改变硫苷的形态、结构及其在细胞内的分布。例如,当采用质量浓度为 1 mg/L FeSO_4 处理萵苣幼苗 8 h 后,萝卜硫素的含量约增加了两倍,这可能是由于 Fe^{2+} 对黑芥子酶的活性有刺激作用;但是当采用更高浓度的 FeSO_4 处理萵苣幼苗后,萝卜硫素的含量反而下降^[51]。有

研究表明, Sn^{2+} 、 Sr^{2+} 和 Ba^{2+} 对黑芥子酶活性有强烈的激活作用, 其中, Sr^{2+} 激活效果最明显, 当 Sr^{2+} 浓度为 4 mmol/L 时, 黑芥子酶的活性达到最大, 几乎为对照的 2.7 倍^[52]。AMINIZADEH 等^[53]研究了不同浓度的 Fe_3O_4 和 CuO 纳米颗粒对 7 d 苗龄的萵苣幼苗中萝卜硫素的影响, 研究发现, 经过 5 mg/L CuO 纳米颗粒处理后, 萵苣幼苗中萝卜硫素的含量显著提高。因此, 在植株生长过程中, 如何有效地喷施金属离子也成为萝卜硫素代谢合成的重要研究内容。

3.6 光质

光是光合作用的基础, 植物体正常的生命活动都离不开光照。尤其蔬菜在幼苗期, 光对其生长和品质有极大的影响。因此, 通过调控光环境提高幼苗的营养品质及价值是一种值得探究的方法^[54]。根据刘浩等^[55]的研究, 当采用 LED 红光照射白水萝卜无菌苗及其愈伤组织时, 可观察到愈伤组织的生长速度和萝卜硫素的含量都达到了最大值, 薛冲等^[56]的研究也证明了这一点。ZHENG 等^[57]报道显示, 小白菜在蓝光强度为 0~5.56 klux 的照射下, 随着蓝光强度的增加, 总芥子油苷含量也在增加, 当蓝光强度为 5.56 klux 时, 小白菜中总硫代葡萄糖苷的含量最高。GROENBAEK 等^[58]研究发现, 光源主要是通过影响氨基酸代谢来调控硫代葡萄糖苷的合成, 当分别用高蓝光(蓝光为 31.7%、红光为 66.3%)和低蓝光(蓝光为 14.8%、红光为 81.3%)对萌发 6 d 的油菜芽苗进行照射后, 发现芽苗中硫代葡萄糖苷的含量几乎没有变化; 但对萌发 11 d 的油菜芽苗进行照射后, 发现 2-羟基-3-丁烯基硫苷的含量减少, 其他硫苷含量变化不大。有研究表明, 西兰花幼苗通过红光照射能够促进硫代葡萄糖苷和萝卜硫素的生成, 而蓝光和红光结合照射也有利于萝卜硫素的积累^[59]。因此, 光照条件对硫苷含量具有很大的影响, 其中光的种类、光照强度等都会对硫苷的合成产生不同的影响, 推测这可能是由于光激活甲硫氨酸代谢调控基因或者改变植株生长发育状况有关。为了提高萝卜硫素的产量, 建议在室内种植萝卜时, 要注意补充适量的红色或蓝色光线。对于大田种植, 则应该选择阳光充足的地区。

4 十字花科蔬菜采后萝卜硫素的影响因素

4.1 贮藏条件

温度是影响蔬菜储存过程中多种生理反应的重要因素, 包括呼吸、蒸发和成熟衰老。当温度超过某个特定的临界值, 植物的新陈代谢会迅速增强, 而且这个过程中, 许多有害的细菌和病菌会迅速繁殖, 从而使植物的器官发生衰老、萎蔫、黄化以及霉变, 这将严重损害植物的储存和保鲜能力。例如, 衰老的西兰花中多种营养成分减少, 同时也伴随着萝卜硫苷含量的减少, 萝卜硫苷的含量在采后当天即可下降约 50%^[60]。汪俏梅等^[61]的研究发现, 在 0

和 5°C 冷藏期间, 西兰花花球中的萝卜硫素的含量无明显下降, 但在 10°C 下贮藏 9 d 时, 其含量开始明显下降。KISSEN 等^[62]研究发现, 对于大多数蔬菜来说, 当贮藏温度在 9 和 15°C 时, 可以保持蔬菜中大部分的硫代葡萄糖苷; 当贮藏温度为 21°C 时, 硫代葡萄糖苷含量下降, 尤其是脂肪族硫苷。这可能是由于贮藏温度会对各种参与硫苷合成的酶造成影响, 因此, 温度的高低直接影响植物体内硫苷的浓度。在蔬菜采后处理过程中, 根据每一种蔬菜的最适贮藏温度范围, 控制其贮藏温度是普遍采用的技术措施。

气调是一种可以延缓生物活性物质降解、有效维持蔬菜品质的采后贮藏保鲜技术。PAULSEN 等^[63]研究发现, 当西兰花分别贮藏于 4 和 8°C 温度下, 采用 1.5% 氧气和 6% 二氧化碳气调处理时, 可使西兰花球中硫代葡萄糖苷的含量保持 21 d。尤其在十字花科蔬菜冷藏初期进行气调处理, 可显著提高硫代葡萄糖苷等次生代谢产物的含量。当西兰花贮藏于 4°C、1.5% 氧气和 6% 二氧化碳的环境中 21 d, 在此贮藏期间总硫代葡萄糖苷的含量保持不变。低温贮藏同气调的联合, 能有效延缓蔬菜的衰老, 并能减少营养成分的流失。褪黑素是一种普遍存在于动植物体内的抗氧化成分, 对于植物来说, 褪黑素可以保护植物免受高温、寒冷、紫外线辐射、重金属和化学污染物诱导的氧化胁迫, 其氧化的主要机制为清除自由基、增强机体的酶促或非酶促的抗氧化能力。近年的研究发现, 通过外源性褪黑素处理, 可以增强果蔬的抗氧化活性, 从而延长产品的保质期, 并保持果蔬的良好品质^[64]。HASAN 等^[65]研究表明, 褪黑素可能具有调控植物中含硫化合物合成及代谢的能力。魏黎阳^[66]研究发现, 当西兰花接受 100 $\mu\text{mol/L}$ 褪黑素处理时, 其中总硫代葡萄糖苷、萝卜硫苷和萝卜硫素的含量显著增加。以上结果说明, 适宜浓度的褪黑素处理可以显著调控植物次生代谢产物的积累。

4.2 干燥方式

萝卜硫素的形成是通过酶促反应进行的, 其生成和降解强烈依赖于温度。因此, 可以通过调节干燥过程中的温度来减少萝卜硫素的损失^[67]。有研究发现, 真空干燥能够最大程度减少萝卜硫素的损耗, 并能够保护其生理功能。TABART 等^[68]研究发现, 尝试用 3 种不同的家庭烹饪方法来处理西兰花。结果发现, 当采用煮制方式处理西兰花时, 萝卜硫素的含量会显著降低, 这可能是由于硫代葡萄糖苷具有较强的水溶性, 在煮制过程中, 它会被溶解在水中; 当使用微波或蒸煮烹饪方法时, 随着烹饪时间的延长, 萝卜硫素的含量会先升高, 然后又会降低。这可能是因为西兰花在加热过程中, 其表皮硫特异蛋白的活性会下降, 从而导致腓的形成减少, 从而使萝卜硫素的含量增加。但是, 如果继续加热, 黑芥子酶的活性就会失去作用, 从而使萝卜硫素的含量下降。在适宜的温度范围内, 通过抑制十字花科蔬菜中 ESP 的活性, 大大降低萝卜硫腓的生

成率,从另一方面促进了萝卜硫素的生成。

5 结论与展望

萝卜硫素具有抗癌、抗炎等功效,近年来引起了越来越多研究者的关注。本文首先介绍了萝卜硫素的合成途径,它是以甲硫氨酸为起始底物,经过 R 侧链的延伸、核心结构的合成和侧链的修饰 3 个阶段合成硫代葡萄糖苷,硫代葡萄糖苷通过黑芥子酶的降解作用,形成萝卜硫素。其次介绍了萝卜硫素的功能及在十字花科蔬菜生长种植期间通过喷施 NaCl、植物激素、肥料、氨基酸等外源物质来提高植物生长过程中萝卜硫素的生成量;在蔬菜采后处理过程中,气调贮藏、褪黑素喷施和对十字花科蔬菜进行适当的热处理都可以提高萝卜硫素的生成量。

萝卜硫素的潜在作用已经被证明可以有效地治疗慢性病,因此它已经成为一个新的健康热点。现今,虽然在硫代葡萄糖苷合成代谢方面的研究取得了一定进展,但仍然存在着许多未解决的问题,例如,萝卜硫素普遍存在于十字花科植物中,如何提取萝卜硫素并且开发富含萝卜硫素的功能性食品,推动十字花科蔬菜的工业化发展成为如今的新热点;随着科技的发展,未来可能会发现更多的基因,这些基因可以帮助更好地掌握硫苷的生物合成,从而更快地培育出富含萝卜硫素的优良品种,这些方面都有待进一步研究。

参考文献

- VANDUCHOVA A, ANZENBACHER P, ANZENBACHEROVA E. Isothiocyanate from broccoli, sulforaphane, and its properties [J]. *J Med Food*, 2019, 22(2): 121–126.
- GU HF, MAO XY, DU M. Metabolism, absorption, and anti-cancer effects of sulforaphane: An update [J]. *Crit Rev Food Sci*, 2022, 62(13): 3437–3452.
- WU YF, LV CZ, ZHOU LG, *et al.* Approaches for enhancing the stability and formation of sulforaphane [J]. *Food Chem*, 2021, 345: 128771.
- 李奉钢, 刘艳冰, 钟泽雨, 等. 西兰花种子中萝卜硫素的纯化及其稳定性研究[J]. *食品安全质量检测学报*, 2023, 14(5): 275–282.
LI FG, LIU YB, ZHONG ZY, *et al.* Purification and stability of sulforaphane from broccoli seeds [J]. *J Food Saf Qual*, 2023, 14(5): 275–282.
- MITREITER S, GIGOLASHVILI T. Regulation of glucosinolate biosynthesis [J]. *J Exp Bot*, 2021, 72(1): 70–91.
- 姚丹燕, 吴秋云, 李倩, 等. 萝卜硫素调控机制的研究进展[J]. *园艺学报*, 2014, 41(5): 1020–1026.
YAO DY, WU QY, LI Q, *et al.* Research progress in regulatory mechanism of sulforaphane [J]. *Acta Horti Sin*, 2014, 41(5): 1020–1026.
- MA SY, BAO JY, LU YQ, *et al.* Glucoraphanin and sulforaphane biosynthesis by melatonin mediating nitric oxide in hairy roots of broccoli (*Brassica oleracea* L. var. *italica* Planch): Insights from transcriptome data [J]. *BMC Plant Biol*, 2022, 22(1): 403.
- CAO HY, LIU RN, ZHANG JH, *et al.* Improving sulforaphane content in transgenic broccoli plants by overexpressing *MAMI*, *FMO_{GS-ox2}*, and myrosinase [J]. *Plant Cell Tiss Org*, 2021, 146(3): 461–471.
- ZHENG H, ZHANG CL, WANG YT, *et al.* Overexpression of the glucosyltransferase gene *BoaUGT74B1* enhances the accumulation of indole glucosinolates in Chinese kale [J]. *Sci Hortic*, 2021, 288: 110302.
- TIAN P, LU X, BAO JY, *et al.* Transcriptomics analysis of genes induced by melatonin related to glucosinolates synthesis in broccoli hairy roots [J]. *Plant Signal Behav*, 2021, 16(11): 1952742.
- PRATYUSHA DS, SARADA DVL. MYB transcription factors-master regulators of phenylpropanoid biosynthesis and diverse developmental and stress responses [J]. *Plant Cell Rep*, 2022, 41(12): 2245–2260.
- CAI CX, YUAN WX, MIAO HY, *et al.* Functional characterization of *BoaMYB51s* as central regulators of indole glucosinolate biosynthesis in *Brassica oleracea* var. *alboglabra* Bailey [J]. *Front Plant Sci*, 2018, 9: 1599.
- 梁志乐, 汪宽鸿, 杨静, 等. 硫代葡萄糖苷在十字花科植物应对非生物胁迫中的作用[J]. *园艺学报*, 2022, 49(1): 200–220.
LIANG ZL, WANG KH, YANG J, *et al.* The importance of glucosinolates on plant response to abiotic stress in brassicaceae family [J]. *Acta Horti Sin*, 2022, 49(1): 200–220.
- WEI LY, LIU CH, ZHENG HH, *et al.* Melatonin treatment affects the glucoraphanin-sulforaphane system in postharvest fresh-cut broccoli (*Brassica oleracea* L.) [J]. *Food Chem*, 2020, 307: 125562.
- RUHEE RT, SUZUKI K. The integrative role of sulforaphane in preventing inflammation, oxidative stress and fatigue: A review of a potential protective phytochemical [J]. *Antioxidants*, 2020, 9(6): 521.
- 尹玲. 芥蓝萝卜硫苷生物合成主要基因表达特性及功能鉴定[D]. 广州: 华南农业大学, 2016.
YIN L. Molecular cloning, expression pattern and characterization on glucoraphanin biosynthetic related genes in Chinese kale [D]. Guangzhou: South China Agricultural University, 2016.
- BHAT R, VYAS D. Myrosinase: Insights on structural, catalytic, regulatory, and environmental interactions [J]. *Crit Rev Biotechnol*, 2019, 39(4): 508–523.
- CHHAJED S, MOSTAFA I, HE Y, *et al.* Glucosinolate biosynthesis and the glucosinolate-myrosinase system in plant defense [J]. *Agronomy*, 2020, 10(11): 1786.
- 毛舒香, 王军伟, 徐浩然, 等. 十字花科蔬菜萝卜硫素合成代谢相关基因及外源调控[J]. *中国细胞生物学学报*, 2018, 40(8): 1415–1423.
MAO SX, WANG JW, XU HR, *et al.* Anabolism relative genes and allogenic material regulation of sulforaphane in cruciferous vegetables [J]. *Chin J Cell Biol*, 2018, 40(8): 1415–1423.
- BRANDT S, FACHINGER S, TOHGE T, *et al.* Extended darkness induces internal turnover of glucosinolates in *Arabidopsis thaliana* leaves [J]. *PLoS One*, 2018, 13(8): e0202153.
- KAISER AE, BANIASADI M, GIANSIRACUSA D, *et al.* Sulforaphane: A broccoli bioactive phytochemical with cancer preventive potential [J]. *Cancers*, 2021, 13(19): 4796.
- KALPANA DPD, GAYATHRI R, GUNASSEKARAN GR, *et al.* Inhibitory effect of sulforaphane against benzo (a) pyrene induced lung cancer by modulation of biochemical signatures in female Swiss albino mice [J]. *Biochemistry*, 2011, 6: 395–405.
- KAMAL MM, AKTER S, LIN CN, *et al.* Sulforaphane as an anticancer

- molecule: Mechanisms of action, synergistic effects, enhancement of drug safety, and delivery systems [J]. Arch Pharm Res, 2020, 43: 371–384.
- [24] GU HF, MAO XY, DU M. Prevention of breast cancer by dietary polyphenols-role of cancer stem cells [J]. Crit Rev Food Sci, 2020, 60(5): 810–825.
- [25] BAIRD L, YAMAMOTO M. The molecular mechanisms regulating the *KEAP1-NRF2* pathway [J]. Mol Cell Biol, 2020, 40(13): e00099–20.
- [26] MOON SJ, JHUN J, RYU J, *et al.* The anti-arthritis effect of sulforaphane, an activator of Nrf2, is associated with inhibition of both B cell differentiation and the production of inflammatory cytokines [J]. PLoS One, 2021, 16(2): e0245986.
- [27] SUBEDI L, LEE JH, YUMNAM S, *et al.* Anti-inflammatory effect of sulforaphane on LPS-activated microglia potentially through JNK/AP-1/NF- κ B inhibition and Nrf2/HO-1 activation [J]. Cells, 2019, 8(2): 194.
- [28] FAROOQUI Z, MOHAMMAD RS, LOKHANDWALA MF, *et al.* Nrf2 inhibition induces oxidative stress, renal inflammation and hypertension in mice [J]. Clin Exp Hypertens, 2021, 43(2): 175–180.
- [29] ZHANG T, MA C, ZHANG ZQ, *et al.* NF- κ B signaling in inflammation and cancer [J]. Medcomm, 2021, 2(4): 618–653.
- [30] BARNABEI L, LAPLANTINE E, MBONGO W, *et al.* NF- κ B: At the borders of autoimmunity and inflammation [J]. Front Immunol, 2021, 12: 716469.
- [31] DANA AH, ALEJANDRO SP. Role of sulforaphane in endoplasmic reticulum homeostasis through regulation of the antioxidant response [J]. Life Sci, 2022, 299: 120554.
- [32] RUHEE RT, MA S, SUZUKI K. Protective effects of sulforaphane on exercise-induced organ damage via inducing antioxidant defense responses [J]. Antioxidants, 2020, 9(2): 136.
- [33] ZENG W, YANG J, YAN G, *et al.* CaSO₄ increases yield and alters the nutritional contents in broccoli (*Brassica oleracea* L. Var. italica) microgreens under NaCl stress [J]. Foods, 2022, 11(21): 3485.
- [34] WU QY, WANG JW, MAO SX, *et al.* Comparative transcriptome analyses of genes involved in sulforaphane metabolism at different treatment in Chinese kale using full-length transcriptome sequencing [J]. BMC Genom, 2019, 20(1): 1–13.
- [35] YUAN GF, WANG XP, GUO RF, *et al.* Effect of salt stress on phenolic compounds, glucosinolates, myrosinase and antioxidant activity in radish sprouts [J]. Food Chem, 2010, 121(4): 1014–1019.
- [36] JAMSHIDI GK, RIAHI-MADVAR A, REZAEI F, *et al.* Effect of salinity stress on enzymes' activity, ions concentration, oxidative stress parameters, biochemical traits, content of sulforaphane, and *cyp79f1* gene expression level in *Lepidium draba* plant [J]. J Plant Growth Regul, 2020, 39(3): 1075–1094.
- [37] ZAPATA PJ, SERRANO M, PRETEL MT, *et al.* Polyamines and ethylene changes during germination of different plant species under salinity [J]. Plant Sci, 2004, 167(4): 781–788.
- [38] WANG JW, MAO SX, LIANG MT, *et al.* Preharvest methyl jasmonate treatment increased glucosinolate biosynthesis, sulforaphane accumulation, and antioxidant activity of broccoli [J]. Antioxidants, 2022, 11(7): 1298.
- [39] AMER MA, MOHAMED TR, RAHMAN RAA, *et al.* Studies on exogenous elicitors promotion of sulforaphane content in broccoli sprouts and its effect on the MDA-MB-231 breast cancer cell line [J]. Ann Agric Sci, 2021, 66(1): 46–52.
- [40] 胡克玲, 朱祝军. 喷施蔗糖和葡萄糖对小白菜硫代葡萄糖苷含量的影响[J]. 核农学报, 2010, 24(4): 840–845.
- HU KL, ZHU ZJ. Effects of sucrose and glucose spray on glucosinolates in pakchoi [J]. Acta Agric Nucl Sin, 2010, 24(4): 840–845.
- [41] PÉREZ-BALIBREA S, MORENO DA, GARCÍA-VIGUERA C. Improving the phytochemical composition of broccoli sprouts by elicitation [J]. Food Chem, 2011, 129(1): 35–44.
- [42] TILAAAR W, ASHARI S, YANUWIADI B, *et al.* Synthesis of sulforaphane during the formation of plantlets from broccoli (*Brassica oleracea* L var italica) *in vitro* [J]. Int J Eng Technol, 2012, 12(3): 1–5.
- [43] ZHANG L, KAWAGUCHI R, MORIKAWA-ICHINOSE T, *et al.* Sulfur deficiency-induced glucosinolate catabolism attributed to two β -glucosidases, BGLU28 and BGLU30, is required for plant growth maintenance under sulfur deficiency [J]. Plant Cell Physiol, 2020, 61(4): 803–813.
- [44] SCHONHOF I, BLANKENBURG D, MÜLLER S, *et al.* Sulfur and nitrogen supply influence growth, product appearance, and glucosinolate concentration of broccoli [J]. J Plant Nutr Soil Sci, 2007, 170(1): 65–72.
- [45] ROBBINS RJ, KECK AS, BANUELOS G, *et al.* Cultivation conditions and selenium fertilization alter the phenolic profile, glucosinolate, and sulforaphane content of broccoli [J]. J Med Food, 2005, 8(2): 204–214.
- [46] 韩宇, 朱振宇, 沈敏熙, 等. 高温胁迫下硒硫互作调控西兰花芽苗生理及萝卜硫素代谢研究[J]. 核农学报, 2020, 34(6): 1350–1358.
- HAN Y, ZHU ZY, SHEN MX, *et al.* Regulation of physiology and sulforaphane metabolism of broccoli sprouts by selenium-sulfur interaction under high temperature stress [J]. Acta Agric Nucl Sin, 2020, 34(6): 1350–1358.
- [47] MAO SX, WANG JW, WU Q, *et al.* Effect of selenium-sulfur interaction on the anabolism of sulforaphane in broccoli [J]. Phytochemistry, 2020, 179: 112499.
- [48] WU Q, WANG JW, HUANG HP, *et al.* Exogenous selenium treatment promotes glucosinolate and glucoraphanin accumulation in broccoli by activating their biosynthesis and transport pathways [J]. Appl Sci, 2022, 12(9): 4101.
- [49] WANG JW, MAO SX, XU HR, *et al.* Effects of sulfur and selenium on glucosinolate biosynthesis in cabbage [J]. Plant Mol Biol Rep, 2020, 38: 62–74.
- [50] ABDALLA MA, SULIEMAN S, MÜHLING KH. Regulation of selenium/sulfur interactions to enhance chemopreventive effects: Lessons to learn from brassicaceae [J]. Molecules, 2020, 25(24): 5846.
- [51] AMINIZADEH M, RIAHI-MADVAR A, MOHAMMADI M. Effects of iron and copper ions on sulforaphane content and peroxidase activity in *Lepidium draba* seedlings [J]. J Ethnopharmacol, 2014, 1(1): 8–14.
- [52] OM P, KUMAR RA, JAGDISH S, *et al.* Effect of heavy metal ions and carbohydrates on the activity of cauliflower (*Brassica oleracea* var. botrytis) myrosinase [J]. J Stress Physiol Biochem, 2013, 9(2): 108–117.
- [53] AMINIZADEH M, RIAHI MAL, MOHAMMADI M. Nano-metal oxides induced sulforaphane production and peroxidase activity in seedlings of *Lepidium draba* (Brassicaceae) [J]. Prog Mol Biol Transl Sci. 2016, 6(1): 75–83.
- [54] XIE CY, TANG J, XIAO JX, *et al.* Purple light-emitting diode (LED) lights controls chlorophyll degradation and enhances nutraceutical quality of postharvest broccoli florets [J]. Sci Hortic, 2022, 294: 110768.
- [55] 刘浩, 李胜, 马绍英, 等. LED 不同光质对萝卜愈伤组织诱导、增殖和

- 萝卜硫素含量的影响[J]. 植物生理学通讯, 2010, 46(4): 347-350.
- LIU H, LI S, MA SY, *et al.* Effects of different LED light qualities on callus induction, proliferation and sulforaphane content of *Raphanus sativus* L [J]. J Plant Physiol, 2010, 46(4): 347-350.
- [56] 薛冲, 李胜, 马绍英, 等. 不同光质对西兰花愈伤组织及萝卜硫素含量的影响[J]. 甘肃农业大学学报, 2010, 45(4): 95-99.
- XUE C, LI S, MA SY, *et al.* Effects of different light qualities on callus and sulforaphane content in broccoli [J]. J Gansu Agric Univ, 2010, 45(4): 95-99.
- [57] ZHENG YJ, ZHANG YT, LIU HC, *et al.* Supplemental blue light increases growth and quality of greenhouse pak choi depending on cultivar and supplemental light intensity [J]. J Integr Agric, 2018, 17(10): 2245-2256.
- [58] GROENBAEK M, TYBIRK E, KRISTENSEN HL. Glucosinolate and carotenoid content of white and yellow-flowering rapeseed grown for human consumption as sprouts and seedlings under light emitting diodes [J]. Eur Food Res Technol, 2018, 244(6): 1121-1131.
- [59] WANG JW, MAO S, WU Q, *et al.* Effects of LED illumination spectra on glucosinolate and sulforaphane accumulation in broccoli seedlings [J]. Food Chem, 2021, 356: 129550.
- [60] YANG QX, ZHOU Q, ZHOU X, *et al.* Insights into profiling of glucosinolates and genes involved in its metabolic pathway accompanying post-harvest yellowing of broccoli [J]. Postharvest Biol Technol, 2022, 185: 111780.
- [61] 汪俏梅, 胡家恕. 冷藏和气调处理对青花菜 Glucoraphanin 含量的影响[J]. 园艺学报, 2003, 30(3): 286-286.
- WANG QM, HU JS. Effects of cold storage and controlled atmospheres on the content of glucoraphanin in broccoli florets [J]. Acta Hort, 2003, 30(3): 286-286.
- [62] KISSEN R, EBERL F, WINGE P, *et al.* Effect of growth temperature on glucosinolate profiles in *Arabidopsis thaliana* accessions [J]. Phytochemistry, 2016, 130: 106-118.
- [63] PAULSEN E, BARRIOS S, BAENAS N, *et al.* Effect of temperature on glucosinolate content and shelf life of ready-to-eat broccoli florets packaged in passive modified atmosphere [J]. Postharvest Biol Technol, 2018, 138: 125-133.
- [64] LI ZP, BAO JY, LU X, *et al.* Transcriptome analysis reveals how melatonin regulates glucoraphanin and sulforaphane by mediating hormone signaling in hairy roots of broccoli [J]. Plant Growth Regul, 2022, 42(5): 3184-3199.
- [65] HASAN MK, LIU CY, PAN YT, *et al.* Melatonin alleviates low-sulfur stress by promoting sulfur homeostasis in tomato plants [J]. Sci Rep, 2018, 8(1): 10182.
- [66] 魏黎阳. 西兰花萝卜硫素的采后富集调控及肠保护性作用研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2021.
- WEI LY. Research on the enrichment of sulforaphane in postharvest broccoli and its protective effect on intestinal [D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2021.
- [67] ZHANG S, YING DY, CHENG LJ, *et al.* Sulforaphane in broccoli-based matrices: Effects of heat treatment and addition of oil [J]. LWT, 2020, 128: 109443.
- [68] TABART J, PINCEMAIL J, KEVERS C, *et al.* Processing effects on antioxidant, glucosinolate, and sulforaphane contents in broccoli and red cabbage [J]. Eur Food Res Technol, 2018, 244(12): 2085-2094.

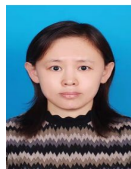
(责任编辑: 张晓寒 郑 丽)

作者简介



张婧怡, 硕士研究生, 主要研究方向为食品加工与安全。

E-mail: z1805365859@163.com



吕艳芳, 博士, 副教授, 主要研究方向为水产品贮藏加工。

E-mail: lvyanfang2003@126.com



励建荣, 博士, 教授, 主要研究方向为水产品、果蔬贮藏加工及安全控制。

E-mail: lijr6491@163.com