高效液相色谱-串联质谱法测定芝麻菜中萝卜硫素

余 静¹, 吴 新², 冷桃花², 宫 衡¹, 葛 宇^{1,2*}

(1. 华东理工大学生物工程学院,上海 200237;2. 上海市质量监督检验技术研究院/国家食品检验检测中心,上海 200233)

摘 要:目的 建立高效液相色谱-串联质谱法测定芝麻菜中萝卜硫素的分析方法。**方法** 芝麻菜样品加入一 定量 pH 6 磷酸缓冲溶液,于 50 ℃水浴下振荡水解 2 h,冷却至室温后经二氯甲烷萃取,萃取液吹干后用乙腈复溶, 以 0.1%甲酸水溶液-乙腈为流动相进行梯度洗脱,经 Zorbax SB C₁₈ 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 3.5 µm)进行分离,采用 电喷雾正离子多反应监测(multiple response monitoring, MRM)模式检测,外标法定量测定新鲜芝麻菜中萝卜硫素的 含量。结果 萝卜硫素在 10~500 ng/mL 质量浓度范围内线性关系良好(*r*²≥0.999),检出限为 4.0 µg/kg,定量限为 13.0 µg/kg,在低、中、高 3 水平的加标回收率为 95.7%~104.0%,相对标准偏差低于 1.000%。应用本研究建 立的方法对不同生长周期新鲜芝麻菜中萝卜硫素含量检测,变化趋势与文献报道结果一致,萝卜硫素在生长 过程中逐渐积累,成熟前期达到最高,到成熟后期由于植物衰老萝卜硫素含量存在下降趋势。**结论** 本方法满 足准确度、精密度及灵敏度等要求,适用于新鲜芝麻菜中萝卜硫素的检测。 **关键词:** 萝卜硫素;芝麻菜;高效液相色谱-串联质谱法

Determination of sulforaphane in *Eruca sativa* Mill by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

YU Jing¹, WU Xin², LENG Tao-Hua², GONG Heng¹, GE Yu^{1,2*}

(1. School of Biological Engineering, East China University of Science Technology, Shanghai 200237, China; 2. Shanghai Institute of Quality Inspection and Technical Research/National Food Inspection and Testing Center, Shanghai 200233, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of sulforaphane in *Eruca sativa* Mill by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Methods** The samples were added to pH 6 phosphate buffer solution and hydrolyzed by shaking in 50 °C water bath for 2 h. After cooling to room temperature and extraction by dichloromethane, the extract was blown dry and re-solubilized with acetonitrile, separated on Zorbax SB C₁₈ column (100 mm×2.1 mm, 3.5 µm) using 0.1% formic acid aqueous solution and acetonitrile as mobile phase, glucoerucin in fresh *Eruca sativa* Mill was detected by electrospray positive ion and multiple response monitoring (MRM) mode, and quantified by external standard method. **Results** The linear range of sulforaphane was 10–500 ng/mL ($r^2 \ge 0.999$), the limit of detection was 4.0 µg/kg, and the limit of quantification was 13.0 µg/kg. The spiked recoveries ranged from 95.7% to 104.0% at the low, medium and high levels, and the relative standard deviations were less than 1.0%. The method established in this study was applied to determine the content of sulforaphane in fresh *Eruca sativa* Mill of different growth cycles, and the change of trend were basically consistent with the literature reports. Sulforaphane

基金项目: 上海市科技兴农项目(2019-02-08-00-02-F01153)

Fund: Supported by the Shanghai Agriculture Applied Technology Development Program (2019-02-08-00-02-F01153)

^{*}通信作者: 葛宇, 博士, 教授级高级工程师, 主要研究方向为食品化妆品检测及评估。E-mail: geyu@sqi.org.cn

^{*}Corresponding author: GE Yu, Ph.D, Professor, Shanghai Institute of Quality Inspection and Technical Research, No.381, Cangwu Road, Xuhui District, Shanghai 200233, China. E-mail: geyu@sqi.org.cn

accumulated gradually accumulated during the growth and reached a maximum at the early maturity. However, the sulforaphane content had a decreasing trend at the late maturity due to plant senescence. **Conclusion** This method meets the requirements of accuracy, precision and sensitivity, and can be used for the determination of sulforaphane in *Eruca sativa* Mill.

KEY WORDS: sulforaphane; *Eruca sativa* Mill; high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

0 引 言

芝麻菜(Eruca sativa Mill)是源于地中海营养丰富 的绿叶蔬菜之一,主要因其辛辣的香气和味道而变得流 行^[1-2]。芝麻菜可提供各种植物营养素,如硫代葡萄糖苷、 酚类化合物和维生素 C 等^[3],已有研究报道在各种芝麻 菜组织中发现了相对较高浓度的芝麻菜苷(glucoerucin, GER)和萝卜硫苷(glucoraphanin, GRA)^[4-5]。芝麻菜苷和萝 卜硫苷经植物内源性黑芥子酶(myrosinase enzyme)水解 可得到一类脂肪族异硫氰酸酯—芝麻菜素(erucin)和萝卜 硫素(sulforaphane, SFN,别称莱菔硫烷)^[6];芝麻菜素在 一定条件下也可以和萝卜硫素相互转化^[7]。萝卜硫素是蔬 菜中天然抗癌效果最显著的植物活性物质之一,可以通 过诱导II期酶和抑制I期酶来抑制或阻止肿瘤生长^[8-10],具 有很强的抗氧化活性^[11-12]、抗炎抗菌性^[13-14]和神经保护功 能^[15-16]等。

目前关于萝卜硫素的检测方法包括气相色谱-质谱 法[17]、高效液相色谱法[18-19]、高效液相色谱-串联质谱法 等。由于萝卜硫素遇热不稳定,气相色谱法检测容易导致 数据偏低; 高效液相色谱法则分离时间较长, 基质干扰太 大; 而高效液相色谱-串联质谱法因具有高灵敏度和特异 性等优点逐渐成为目前使用最为广泛的方法。有关萝卜硫 素的研究多集中在十字花科芸薹属(包括西兰花、花椰菜 等)植物^[20-21],蜂蜜、花粉中萝卜硫素的分析也有少量报 道^[22-23],但几乎没有关于新鲜蔬菜中萝卜硫素直接测定 的研究。通常,针对蔬菜中萝卜硫素的研究基本以冷冻干 燥或烘干后的蔬菜粉末为对象, 然而, 已有研究表明, 新 鲜西兰花中萝卜硫素的提取率要明显高于干燥西兰花^[24]. 猜测可能与内源性黑芥子酶活性有关。研究表明,蔬菜中 硫代葡萄糖苷的水解会受到 pH 和 Fe²⁺等因素影响, 形成 多种降解产物,包括异硫氰酸酯、腈类等化合物^[25],往往 会造成萝卜硫素产量降低。我国农业农村部在 2020 年也发 布了 NY/T 3674—2020《油菜薹中莱菔硫烷含量的测定 液 相色谱串联质谱法》,然而不同类型的样品其水解条件方 面均存在差异^[26-28]。因此本研究选用新鲜芝麻菜, 通过优 化样品前处理方法,建立新鲜芝麻菜中萝卜硫素的高效液 相色谱-串联质谱法,为新鲜芝麻菜中萝卜硫素的定量检 测提供技术支撑。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

新鲜芝麻菜由上海百蒂凯蔬果种植专业合作社提供 支持,清洗匀浆处理置于-20℃保存。

萝卜硫素(CAS: 4478-93-7, 纯度≥98.0%, 加拿大 TRC公司); 黑芥子硫苷酸钾(sinigrin, CAS: 3952-98-5, 纯 度≥95%, 德国 PhytoLab公司); 磷酸氢二钾、磷酸、乙二 胺四乙酸(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 二氯甲 烷[色谱纯, 西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司]; 乙腈 (色谱纯, 美国 Fisher 公司); 甲酸(色谱纯, 美国 ACS 色谱 试剂公司); 二硫苏糖醇、5%甘油(上海麦克林生化科技有 限公司); 实验用水均为超纯水。

ACQUITY UPLC H-Class 三重四极杆串联质谱仪(美 国 Waters 公司); Vortex-Genie 2/2T 涡旋振荡器(美国 SI 公 司); FE20 实验室 pH 计、MSZO 204S 型电子天平(220 g/ 0.1 mg)(瑞士 Mettler Toleo 公司); JulaboSW22 恒温振荡水 浴摇床(德国 Julabo 公司); H24R1 高速冷冻离心机(长沙湘 智离心机仪器有限公司); N1-28 全自动氮吹浓缩仪(上海屹 尧仪器科技发展有限公司); SK5210HP 超声波清洗仪(上海 科导超声仪器有限公司); Zorbax SB C₁₈ (100 mm × 2.1 mm, 3.5 μm, 美国安捷伦 Agilent 公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 样品前处理

取充分破碎的新鲜芝麻菜样品 2.5 g 左右, 置于 50 mL 离心管, 加入 pH 6 磷酸缓冲溶液 20 mL, 涡旋混匀, 50 ℃ 恒温振荡水浴锅中水浴 2 h, 待冷却至室温后加入 20 mL 二氯甲烷萃取, 9000 r/min 条件下离心 5 min, 收集二氯甲 烷层, 重复萃取 2 次, 合并二氯甲烷层定容至 100 mL, 取 10 mL 萃取液于 45 ℃氮气条件下吹干, 加入 10 mL 乙腈复 溶, 经 0.22 µm 膜过滤, 供上机测定分析。

1.2.2 仪器条件

色谱柱: Zorbax SB C₁₈ (100 mm×2.1 mm, 3.5 μm); 流动 相: A 0.1%甲酸水溶液, B 乙腈; 柱温: 30 ℃; 进样量: 5 μL; 流速: 0.3 mL/min; 流动相梯度: 0~1 min, 95% A; 1~6 min, 95%~20% A; 6~8 min, 20% A; 8~10 min, 20%~95% A。

电喷雾离子源模式:正离子模式;毛细管电压:2.00 kV;

锥孔电压: 20 kV; 脱溶剂气温度: 600 ℃; 脱溶剂气流速:
1000 L/Hr; 碰撞气流速: 0.15 mL/min; 离子源温度: 150 ℃;
萝卜硫素: 178/114(定性离子,碰撞能 10 V)、178/72(定量离子,
碰撞能 25 V); 萝卜硫素标准色谱图见图 1。

1.2.3 黑芥子酶活性测定

参考张蕾等^[29]方法并加以改良。称取新鲜芝麻菜样品 150 mg,加入1 mL 含1 mmol/L 乙二胺四乙酸、3 mmol/L 二 硫苏糖醇、5%甘油的10 mmol/L pH 7.2 磷酸盐缓冲液,离心取 上清液作为酶液。取3 mL 含0.2 mmol/L 黑芥子硫苷酸钾的33.3 mmol/L pH 6.5 磷酸盐缓冲液,加入150 μL 酶液,在50 ℃条件 下反应 20 min,冷却至室温后于227 nm 处测量吸光度。





1.2.4 数据处理

应用 GraphPad Prism 9.0 进行数据统计分析。

2 结果与分析

2.1 前处理条件优化

2.1.1 磷酸盐缓冲溶液 pH 对萝卜硫素提取量的影响

BELL等^[30]研究表明,萝卜硫苷在中性(pH 5~8)条件下, 水解过程中间体糖苷配基会发生分子内重排反应,生成产 物为萝卜硫素;在酸性条件(pH 2~5),并且 Fe²⁺和 ESP 蛋白 并存的条件下,最终产物主要为腈类等化合物(图 2 左)。本 研究探讨了 pH 为 2、3、4、5、6、7、8、9、10 的磷酸盐 缓冲溶液对新鲜芝麻菜中萝卜硫素提取量的影响。实验结果 表明,随着磷酸盐缓冲溶液 pH 由强酸性到中性,新鲜芝麻 菜中萝卜硫素的含量逐渐升高,至 pH 6 的弱酸性环境时达 到最高,而随着 pH 继续增大,此时的环境已经不适宜萝卜 硫素的水解生成,萝卜硫素的提取量则逐渐下降(图 2 右)。 因此本研究选择 pH 6 的磷酸缓冲溶液为提取溶剂。

2.1.2 水解温度对萝卜硫素提取量的影响

考虑到萝卜硫素的提取与内源性黑芥子酶的活性相 关,而内源性黑芥子酶的活性与温度相关。本研究首先探 讨了水解温度为 30、40、50、60、70 ℃时新鲜芝麻菜中黑 芥子酶活性变化。如图 3 所示,在水解温度为 50 ℃时,黑 芥子酶活性达到最强。随后,研究比较了相同温度梯度变 化对新鲜芝麻菜中萝卜硫素提取量的影响。实验结果表明, 萝卜硫素提取量也在 50 ℃达到最高,与内源性黑芥子酶 活性呈现正相关关系(图 3),且结果与文献[31]报道一致。 内源黑芥子酶随着温度的升高,活性逐渐增大,导致萝卜



注: 表硫特异性蛋白(epithiospecifier protein, ESP); 硫氰酸盐形成蛋白(thiocyanate forming protein, TFP); 表硫特异性改性剂 (epithiospecifier modifier, ESM); 腈特异性蛋白(nitrile specifier protein, NSP)。

图 2 萝卜硫苷水解过程(左)及 pH 对新鲜芝麻菜中萝卜硫素提取量的影响(右)(n=3)

Fig.2 Hydrolysis process of glucoraphanin (left) and effects of pH on extraction of sulforaphane in fresh Eruca sativa Mill (right) (n=3)

硫苷水解加剧,进而促使萝卜硫素含量逐渐上升;当温度 大于 50 ℃后,新鲜芝麻菜内黑芥子酶活性逐渐降低亦或 是在高温下被灭活,萝卜硫苷水解进一步得到缓解,萝卜 硫素含量也相应大幅度下降,因此本研究选择 50 ℃为最 佳水解温度。



图 3 水解温度对新鲜芝麻菜中萝卜硫素提取量及黑芥子酶活性 的影响(n=3)

Fig.3 Effects of hydrolysis temperatures on extraction of sulforaphane and the activities of myrosinase enzyme in fresh *Eruca* sativa Mill (n=3)

2.1.3 水解时间对萝卜硫素提取量的影响

鉴于萝卜硫苷在黑芥子酶作用下水解过程需要一定的时间,因此恒温条件下水解时间对萝卜硫素的提取量也 有一定的影响。本研究比较了水解时间为 0.5、1.0、2.0、 4.0、6.0、8.0、10.0、12.0 h 时新鲜芝麻菜中萝卜硫素的提 取量。结果显示,随着水解时间的增加,萝卜硫素提取量 逐渐增大,至 2.0 h 时达到最大。之后,随着水解时间的持 续增加,萝卜硫素含量略微下降,最终趋于平稳(图 4)。这 可能是由于水解产生的萝卜硫素长期在水溶液中不稳定, 发生降解导致其含量降低^[32]。因此本研究选择 2.0 h 为最 佳水解时间。





2.1.4 萃取次数对萝卜硫素提取量的影响

萃取次数对萃取效率存在一定的影响,本研究比较 了不同萃取次数对新鲜芝麻菜中萝卜硫素提取量的影响。 结果表明,萝卜硫素提取量随萃取次数的增加而提高,至 萃取 3 次后趋于平缓,持续增加萃取次数,萝卜硫素提取 量几乎没有增加,说明萃取 3 次已达到萝卜硫素最大提取 量(图 5)。综合考虑萃取效率、能耗等因素,本研究最终选 择重复萃取 3 次为最佳提取次数。



图 5 萃取次数对新鲜芝麻菜中萝卜硫素提取量的影响(n=3) Fig.5 Effects of extraction times on extraction of sulforaphane in fresh *Eruca sativa* Mill (n=3)

2.2 线性范围、检出限和加标回收率

配制质量浓度为 10~500 ng/mL 的系列标准溶液, 在优 化的条件下考察方法的线性范围, 萝卜硫素在 10~500 ng/mL 浓度范围内线性关系良好 ($r^2 ≥ 0.999$), 线性方程为 Y=74.6251X+55.7259。在取样量为 2.5 g、定容体积为 100 mL 下, 以3倍基线噪声比测定新鲜芝麻菜样品中萝卜硫素的检 出限为 4.0 μg/kg、定量限为 13.0 μg/kg。

依据实验时间段新鲜芝麻菜样品平均本底值 100 μg/g, 分别向同一批次的芝麻菜样品中分别加入 50、100、200 μg/g 3 个不同水平的萝卜硫素标准溶液,各平行处理 3 个样品, 新鲜芝麻菜中萝卜硫素加标回收率结果如表 1,在 50、 100、200 μg/g 添加水平下的加标回收率为 95.7%~104.0%, 相对标准偏差 (relative standard deviations, RSDs)低于 1.000%,满足检测的要求。

2.3 实际样品测定

应用本方法对夏季不同生长周期的芝麻菜中萝卜硫 素含量进行分析,选用播种出苗第5、12、19及27d4个 生长时间段进行采样,其萝卜硫素的含量如表2所示。随 着芝麻菜的不断生长,萝卜硫素的含量逐渐升高,至出苗 第19d达到最高,相比于出苗第5d萝卜硫素含量提升将 近6倍,随着生长叶片的快速增大,萝卜硫素的含量开始 呈下降趋势,与文献报道基本一致^[5,33],均在植物成熟期 含量有所降低,符合植物生长趋势。

表1 加标回收率实验结果(n=3)

Table 1 Results of standard addition recoveries experiment (n=3)							
本底值/(µg/g)	加入量/(µg/g)	回收率/%	平均回收率/%	RSDs/%			
		104					
	50	103	104.0	0.458			
		104					
		95.2					
100	100	95.7	95.7	0.550			
		96.3					
	200	98.2	97.3	0.897			
		96.5					
		97.2					

表 2 新鲜芝麻菜不同生长周期萝卜硫素含量变化(n=3) Table 2 Changes of sulforaphane content in fresh *Eruca sativa* Mill at different growth cycles (n=3)

	出苗第5d	出苗第 12 d	出苗第 19 d	出苗第 27 d
萝卜硫素 /(μg/g)	13.6	18.7	77.3	54.3
	13.3	21.5	76.4	54.8
	13.6	20.4	78.9	57.8
RSDs/%	1.28	6.98	1.63	3.40

3 结论与讨论

本研究建立了新鲜芝麻菜中萝卜硫素的高效液相色 谱-串联质谱法,主要针对新鲜芝麻菜前处理水解条件进 行了优化,确定 pH 6 磷酸缓冲溶液为水解体系,于50 ℃ 水浴下振荡水解 2 h,经二氯甲烷萃取 3 次后,此时萝卜硫 素萃取效果最好。同时以 0.1%甲酸水溶液-乙腈为流动相, 经 C₁₈ 色谱柱(100 mm × 2.1 mm, 3.5 µm)进行分离,萝卜硫 素在 10~500 ng/mL 浓度范围内线性关系良好,在 50、100、 200 µg/g 添加水平的加标回收率为 95.7%~104.0%,相对标 准偏差低于 1.0%。应用本方法对不同生长周期的新鲜芝麻 菜中萝卜硫素进行测定分析,其含量及变化趋势与文献报 道基本一致。本方法样品前处理提取效率高且稳定,重复 性及回收率好,适用于新鲜芝麻菜中萝卜硫素的定性定量 分析。

参考文献

 SULTAN K, ZAKIR M, KHAN H, *et al.* Biofunctional properties of *Eruca sativa* Miller (rocket salad) hydroalcoholic extract [J]. Nat Prod Res, 2016, 30(10): 1202–1204.

- [2] BELL L, METHVEN L, WAGSTAFF C, *et al.* The influence of phytochemical composition and resulting sensory attributes on preference for salad rocket (*Eruca sativa*) accessions by consumers of varying TAS2R38 diplotype [J]. Food Chem, 2017, 222: 6–17.
- [3] BELL L, WAGSTAFF C. Glucosinolates, myrosinase hydrolysis products, and flavonols found in rocket (*Eruca sativa* and *Diplotaxis tenuifolia*) [J]. J Agric Food Chem, 2014, 62(20): 4481–4492.
- [4] 余静,冷桃花,吴新,等.高效液相色谱-串联质谱法检测新鲜芝麻菜 中芝麻菜苷[J]. 食品安全质量检测学报,2021,12(21): 8466-8471.
 YU J, LENG TH, WU X, *et al.* Determination of glucoerucin in fresh *Eruca sativa* Mill by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2021, 12(21): 8466-8471.
- [5] BELL L, YAHYA HN, OLOYEDE OO, et al. Changes in rocket salad phytochemicals within the commercial supply chain: Glucosinolates, isothiocyanates, amino acids and bacterial load increase significantly after processing [J]. Food Chem, 2017, 221: 521–534.
- [6] CEDROWSKI J, DBROWA K, PRZYBYLSKI P, et al. Antioxidant activity of two edible isothiocyanates: Sulforaphane and erucin is due to their thermal decomposition to sulfenic acids and methylsulfinyl radicals [J]. Food Chem, 2021, 353(5): 129213.
- [7] SUNG J, WANF YF, PANG XY, et al. The effect of processing and cooking on glucoraphanin and sulforaphane in *Brassica* vegetables [J]. Food Chem, 2021, 360: 130007.
- [8] HAQ IU, KHAN S, AWAN KA, et al. Sulforaphane as a potential remedy against cancer: Comprehensive mechanistic review [J]. J Food Biochem, 2021. DOI: 10.1111/jfbc.13886
- [9] 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(2): 371–384.
- [10] YANAKA A, SUZUKI H, MUTOH M, *et al.* Chemoprevention against colon cancer by dietary intake of sulforaphane [J]. Funct Foods Health D, 2019, 9(6): 392–392.
- [11] LV XG, MENG GL, LI WN, *et al.* Sulforaphane and its antioxidative effects in broccoli seeds and sprouts of different cultivars [J]. Food Chem, 2020, 316: 126216.
- [12] 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.
- [13] HOUGHTON CA. Sulforaphane: Its "Coming of age" as a clinically relevant nutraceutical in the prevention and treatment of chronic disease [J]. Oxid Med Cell Longev, 2019, 2019(8): 1–27.
- [14] MAZARAKIS N, SNIBSON K, LICCIARDI PV, et al. The potential use of L-sulforaphane for the treatment of chronic inflammatory diseases: A review of the clinical evidence [J]. Clin Nutr, 2020, 39(3): 664–675.
- [15] KLOMPARENS EA, DING YC. The neuroprotective mechanisms and effects of sulforaphane [J]. Brain Circ, 2019, 5: 74–83.
- [16] KIM J, LEE S, CHOI BR, et al. Sulforaphane epigenetically enhances neuronal BDNF expression and TrkB signaling pathways [J]. Mol Nutr Food Res, 2017, 61(2): 1600194.
- [17] HANSCHEN FS, KLOPSCH R, OLIVIERO T, et al. Optimizing isothiocyanate formation during enzymatic glucosinolate breakdown by adjusting pH value, temperature and dilution in *Brassica* vegetables and

Arabidopsis thaliana [J]. Sci Rep-UK, 2017, 7: 40807.

[18] 李昕悦. 芝麻菜异硫氰酸酯富集技术研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2018.

LI XY. Study on isothiocyanate enrichment technology of *Eruca sativa* Mill [D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2018.

- [19] OLIVIERO T, LAMERS S, CAPUANO E, et al. Bioavailability of isothiocyanates from broccoli sprouts in protein, lipid, and fiber gels [J]. Mol Nutr Food Res, 2018, 62: 1700837.
- [20] BRICKER GV, RIEDL KM, RALSTON RA, et al. Isothiocyanate metabolism, distribution, and interconversion in mice following consumption of thermally processed broccoli sprouts or purified sulforaphane [J]. Mol Nutr Food Res, 2014, 58: 1991–2000.
- [21] BAENAS N, MARHUENDA J, GARCIA-VIGUERA C, et al. Influence of cooking methods on glucosinolates and isothiocyanates content in novel cruciferous foods [J]. Foods, 2019, 8(7): 257.
- [22] ARES AM, AYUSO I, BERNAL JL, et al. Trace analysis of sulforaphane in bee pollen and royal jelly by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Chromatogr B, 2016, 1012–1013: 130–136.
- [23] ARES AM, VALVERDE S, BERNAL JL, et al. Development and validation of a LC-MS/MS method to determine sulforaphane in honey [J]. Food Chem, 2015, 181: 263–269.
- [24] 管佳. 西兰花提取物防癌抗癌及增强免疫力研究[D]. 杭州: 浙江工商 大学, 2009.

GUAN J. Research on broccoli extract for cancer prevention, anticancer and immunity enhancement [D]. Hangzhou: Zhejiang Gongshang University, 2009.

- [25] KU KM, KIM MJ, JEFFERY EH, et al. Profiles of glucosinolates, their hydrolysis products, and quinone reductase inducing activity from 39 arugula (*Eruca sativa* Mill) accessions [J]. J Agric Food Chem, 2016, 64(34): 6524–6532.
- [26] GONZALEZ F, QUINTERO J, RIO RD, et al. Optimization of an extraction process to obtain a food-grade sulforaphane-rich extract from broccoli (*Brassica oleracea* var. italica) [J]. Molecules, 2021, 26(13): 4042.
- [27] XING JJ, CHENG YL, CHEN P, et al. Effect of high-pressure homogenization on the extraction of sulforaphane from broccoli (*Brassica oleracea*) seeds [J]. Powder Technol, 2019, 358: 103–109.
- [28] GARCIA-SALDANA JS, CAMPAS-BAYPOLI ON, SANCHEZ-MACHADO DI, et al. Separation and purification of sulforaphane

[1-isothiocyanato-4-(methylsulfinyl) butane] from broccoli seeds by consecutive steps of adsorption-desorption-bleaching [J]. J Food Eng, 2018, 237: 162–170.

- [29] 张蕾, 庞秋颖, 王洋. 黑芥子酶提取及活性测定方法的改进[J]. 东北 师大学报(自然科学版), 2011, 43(1): 118–121.
 ZHANG L, PANG QY, WANG Y. Improvement of extraction and activity determination of myrosinase [J]. J Northeast Norm Univ (Nat Sci Ed), 2011, 43(1): 118–121.
- [30] BELL L, KITSOPANOU E, OLOYEDE OO, et al. Important odorants of four brassicaceae species, and discrepancies between glucosinolate profiles and observed hydrolysis products [J]. Foods, 2021, 10(5): 1055.
- [31] 侯海亮,邓莉,杨黾,等.西兰花种子中黑芥子酶酶解性质及其应用研究[J]. 食品科学技术学报,2019,37(5):98–102.
 HOU HL, DENG L, YANG M, *et al.* Study on enzymatic hydrolysis of myrosinase from broccoli seeds and its application [J]. Food Sci Technol, 2019, 37(5): 98–102.
- [32] CIRILLI R, GALLO FR, MULTARI G, et al. Study of solvent effect on the stability of isothiocyanate iberin, a breakdown product of glucoiberin [J]. J Food Comp Anal, 2020, 92: 103515.
- [33] 刘辰, 王萍, 徐文玲, 等. 萝卜挥发性风味物质变化规律研究[J]. 山东 农业科学, 2020, 52(2): 43-49.
 LIU C, WANG P, XU WL, *et al.* Variation rules of volatile flavor

substances in radish [J]. Shandong Agric Sci, 2020, 52(2): 43–49.

(责任编辑: 于梦娇 韩晓红)

作者简介



余 静,硕士研究生,主要研究方向 为天然成分分析。 E-mail: yu_jing0616@163.com

葛 宇,博士,教授级高级工程师,主 要研究方向为食品化妆品检测及评估。 E-mail: geyu@sqi.org.cn