

基于 HPLC-Q-TOF-MS 技术鉴定不同品种花椰菜叶中硫代葡萄糖苷

Identification of glucosinolate in different varieties of broccoli leaves based on HPLC-Q-TOF-MS technology

彭 佩 田 艳 邓放明 卿志星

PENG Pei Tian yan DENG Fang-ming QING Zhi-xing

(湖南农业大学食品科学技术学院, 湖南 长沙 410128)

(College of Food Science and Technology, Hunan Agriculture University, Changsha, Hunan 410128, China)

摘要:研究了 2 种硫代葡萄糖苷标准品质谱裂解规律,发现硫代葡萄糖苷的 β -D-硫代葡萄糖、磺酸酯及来源于氨基酸侧链 R 上的键都能够断裂发生重排现象从而形成碎片离子。在质谱裂解规律的基础上对 3 种不同品种的花椰菜叶中硫代葡萄糖苷进行结构鉴定。鉴定结果表明,3 种花椰菜叶中含有 8 种硫代葡萄糖苷,包括 3-(甲基亚磺酰)丙基硫代葡萄糖苷(1)、4-(甲基亚磺酰)丁基硫代葡萄糖苷(2)、3-丁烯基硫代葡萄糖苷(3)、4-羟基苄基硫代葡萄糖苷(4)、1-羟基-吡啶-3-亚甲基硫代葡萄糖苷(5)、3-吡啶甲基硫代葡萄糖苷(6)、1-含氧甲基吡啶-3-亚甲基硫代葡萄糖苷(7)、6-(甲基磺酰)己基硫代葡萄糖苷(8)。其中,宝塔花椰菜叶中含有 4 种硫代葡萄糖苷(1,2,4,5),青花菜叶中含有 6 种硫代葡萄糖苷(2,3,5,6,7,8),紫色花椰菜叶中含有 7 种硫代葡萄糖苷(1,2,4,5,6,7)。

关键词:花椰菜叶;硫代葡萄糖苷;HPLC-Q-TOF/MS

Abstract: A method for identification of glucosinolate in three kinds of cruciferous vegetable leaves was developed by using HPLC-Q-TOF-MS. Firstly, the mass spectrometry fragmentation pathways of two standard glucosinolates was studied. The bond of glucose, sulfated thiohydroximate and R-group was easily fractured and the rearrangement reaction was observed for the forming the fragment ions. Then, the structure of 8 glucosinolates including 3-(methylsulfinyl) propyl (1), 4-(methyl-

sulfinyl) butyl (2), 3-butenyl (3), 4-hydroxybenzyl (4), 1-hydroxyindol-3-ylmethyl (5), Indol-3-ylmethyl (6), 1-methoxyindol-3-ylmethyl (7), 6-(methylsulfonyl) hexyl glucosinolate (8) were identified based on the fragmentation pathways of two standard glucosinolates. There were 4 kinds of glucosinolate (1, 2, 4, 5) in Baota Broccoli, 6 kinds of glucosinolate (2, 3, 5, 6, 7, 8) in Qinghuacai and 7 kinds of glucosinolate (1, 2, 4, 5, 6, 7) in Zise Broccoli.

Keywords: Broccoli leaves; glucosinolate; HPLC-Q-TOF/MS

硫代葡萄糖苷(Glucosinolate, GS)是十字花科中重要的含硫次级代谢物,由 β -D-硫代葡萄糖、磺酸酯和来源氨基酸的侧链 R 组成。根据侧链 R 的不同,硫代葡萄糖苷可分为脂肪族硫代葡萄糖苷,芳香族硫代葡萄糖苷和吡啶族硫代葡萄糖苷^[1-2]。硫代葡萄糖苷的相关研究已超过 150 年^[3],已报道了 120 多种硫代葡萄糖苷^[4]。硫代葡萄糖苷及其代谢产物具有显著的抗癌活性,如异硫氰酸酯具有防癌抗癌效果,尤其是对膀胱癌、结肠癌和肺癌^[5]。十字花科蔬菜花椰菜含有丰富的硫代葡萄糖苷,而在以前的研究中,十字花科植株中硫代葡萄糖苷的定性定量分析主要采用高效液相色谱(HPLC)法,但 HPLC 法需要更多的硫代葡萄糖苷标准品,且其专一性相对于高效液相色谱串联质谱法(HPLC-MS)较差^[6]。花椰菜食用部分主要是由花蕾、花枝、花轴等聚合而成的花球,而大量未被利用的茎叶含有硫代葡萄糖苷,但其所含硫代葡萄糖苷种类以及分布情况均尚未见报道。本研究拟采用 HPLC-Q-TOF/MS 技术研究硫代葡萄糖苷标准品质谱裂解规律,并在质谱裂解规律的基础上对不同品种花椰菜叶中的硫代葡萄糖苷进行鉴定,为阐明花椰菜叶片中硫代葡萄糖苷的种类及其资源的综合利用提供科学依据。

基金项目:国家现代农业特色蔬菜产业技术体系专项(编号: CARS-24-E-02);湖南省重点研发计划(编号: 2016NK2110)

作者简介:彭佩,女,湖南农业大学在读硕士研究生。

通信作者:邓放明(1962—),男,湖南农业大学教授,博士。

E-mail: fmdenghnau@sina.com

卿志星(1987—),男,湖南农业大学讲师,博士。

E-mail: 719764893@qq.com

收稿日期:2018-12-19

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

供试花椰菜:品种包括宝塔花椰菜、青花菜和紫色花椰菜,均采自长沙市蔬菜研究所安沙实验基地。将新鲜叶片清洗后放入 65 °C 隧道式烘干箱内烘 3 d,待叶片彻底干燥后,放入高速中药粉碎机中粉碎,保存,备用。

无水乙醇:分析纯,上海沃凯生物技术有限公司;

乙腈:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

甲酸:色谱纯,天津市光复精细化工研究所;

二丙烯基硫代葡萄糖苷标准品:HPLC $\geq$ 98%,美国 Sigma 公司;

4-(甲基亚磺酰)丁基硫代葡萄糖苷标准品:HPLC $\geq$ 98%,成都曼思特生物科技有限公司。

1.2 仪器与设备

超高效液相色谱—四极杆飞行时间质谱联用仪:1290-6530 型,美国 Agilent 公司;

电热鼓风干燥箱:101-2AB 型,天津市泰斯特仪器有限公司;

恒温水浴锅:DZKW-S-4 型,北京市永光明医疗仪器厂;

高速中药粉碎机:ZN-400A 型,长沙市岳麓区中南制药机械厂;

隧道式烘干机:HSW-5 型,安徽省临泉县食品机械厂;

温度控制器:KSJD4-12 型,上海电机公司实验电炉厂;

台式低速离心机:TD5A 型,湖南赫西仪器装备有限公司;

万分之一电子天平:CP214 型,奥豪斯仪器(上海)有限公司。

1.3 方法

1.3.1 硫代葡萄糖苷的提取 精密称取 2.0 g 干燥样品置于 150 mL 锥形瓶中,加入 70%乙醇溶液 50 mL,70 °C 恒温水浴提取 30 min 后,4 000 r/min 离心 10 min,上清液过 0.22 μ m 滤膜后备用。

1.3.2 高效液相色谱质谱条件

(1) 色谱条件:色谱柱 Phenomenex C18 柱(2.1 mm $\times$ 150 mm,5 μ m);流动相 A 相为 0.1%甲酸水溶液,B 相为乙腈;洗脱条件 0~10 min,1%~3% B;10~15 min,3%~10% B;15~35 min,10%~25% B;35~60 min,25%~90% B;检测波长 210 nm;流速 0.3 mL/min;柱温 30 °C;进样量 5 μ L。

(2) 质谱条件:ESI 离子源;负离子检测模式;干燥气温度 350 °C;干燥气流速 10 L/min;喷雾器压力 241.3 kPa;鞘气温度 350 °C;鞘气流速 12 L/min;毛细管

电压 3 500 V;锥孔电压 1 000 V;扫描离子范围 m/z 100.00~1 200.00;二级裂解电压 15~50 eV(不同硫代葡萄糖苷使用不同的裂解电压)。

2 结果与分析

2.1 花椰菜叶片提取物的总离子流图

通过 HPLC-Q-TOF-MS 技术获得 3 种花椰菜叶片中硫代葡萄糖苷提取物的总离子流图(图 1),查阅资料总结已报道的 120 多种硫代葡萄糖苷类化合物的结构及精确分子量,并将其 $[M]^-$ 及 $[M-H]^-$ 与花椰菜叶中存在的所有物质精确分子量进行比对,对精确分子量的误差值小于 10^{-5} 的数据进行二级质谱分析并根据 2 种硫代葡萄糖苷标准品二级质谱裂解规律对其结构进行鉴定,最终鉴定出 8 种硫代葡萄糖苷(表 1),其具体鉴定依据及质谱裂解规律解析如下。

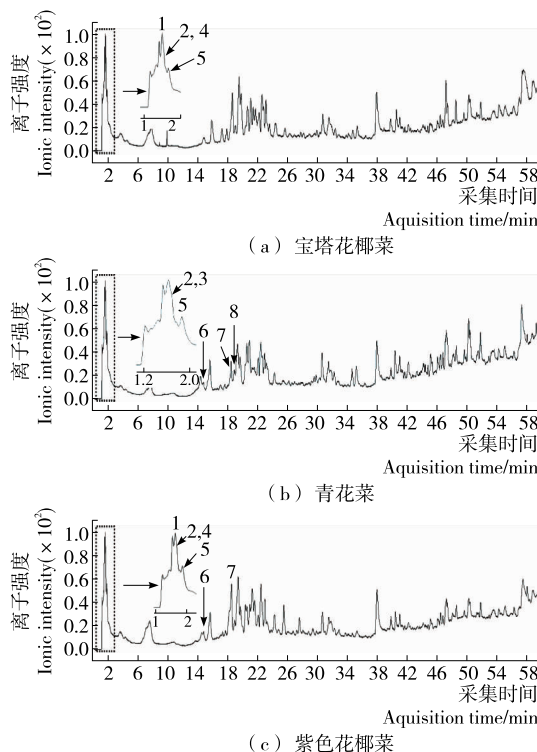


图 1 花椰菜叶片提取物总离子流图

Figure 1 Total ion chromatogram of extraction of Baota, Qinghua and Zise cauliflower leaves

2.2 硫代葡萄糖苷标准品质谱裂解规律

2.2.1 4-(甲基亚磺酰)丁基硫代葡萄糖苷质谱裂解规律

如图 2 所示:① 4-(甲基亚磺酰)丁基硫代葡萄糖苷的侧链失去 1 个甲基从而形成碎片峰 m/z 421.053 1;② 4-(甲基亚磺酰)丁基硫代葡萄糖苷侧链的第 4'号碳原子(C_4')的取代基失去后和相邻碳原子上的氢($H-3'$)组成双键,从而在 C_3' 与 C_4' 组成碳碳双键,形成 m/z 372.052 6 的碎片离子,该碎片离子继续在碳硫键($S-C_1'$)断裂后失

表 1 花椰菜叶片中的硫代葡萄糖苷

Table 1 The glucosinolate in Baota Broccoli leaves, Qinghuacai leaves and Zise Broccoli leaves

推断化合物名称	保留时间/min	精确分子量	MS ² (<i>m/z</i>)	品种
3-(甲基亚磺酰基)丙基硫代葡萄糖苷	1.709	422.025 5	422.022 4, 407.002 5, 358.025 7, 259.007 9, 195.973 6, 135.971 7, 116.016 9, 96.959 6, 74.990 5	宝塔花椰菜叶、紫色花椰菜叶
4-(甲基亚磺酰基)丁基硫代葡萄糖苷	1.723	436.041 1	372.040 5, 178.014 0, 165.037 3, 96.960 8, 74.991 7	宝塔花椰菜叶、青花菜叶、紫色花椰菜叶
3-丁烯基硫代葡萄糖苷	1.737	372.042 8	372.037 5, 258.999 1, 130.031 9, 113.022 6, 96.960 1, 74.990 9	青花菜叶
4-羟基苄基硫代葡萄糖苷	1.750	424.037 8	424.020 2, 96.959 0, 74.990 5	宝塔花椰菜叶、紫色花椰菜叶
1-羟基-吡啶-3-亚甲基硫代葡萄糖苷	1.994	463.048 7	463.046 1, 221.039 7, 195.031 3, 96.959 1, 74.991 3	宝塔花椰菜叶、青花菜叶、紫色花椰菜叶
3-吡啶甲基硫代葡萄糖苷	15.094	447.053 7	447.050 1, 290.980 0, 259.011 5, 128.934 4, 96.958 7, 74.990 9	青花菜叶、紫色花椰菜叶
1-含氧甲基吡啶-3-亚甲基硫代葡萄糖苷	18.871	477.046 3	477.062 5, 259.006 1, 235.045 6, 195.032 1, 96.959 0, 74.991 1	青花菜叶、紫色花椰菜叶
6-(甲基亚磺酰基)己基硫代葡萄糖苷	18.956	479.060 1	479.066 0, 237.050 3, 112.956 4, 96.961 0, 74.990 7	青花菜叶

去硫代葡萄糖基团形成分子离子峰 m/z 178.025 5;③ 硫代葡萄糖苷的碳硫键(S-C₁)断裂后与硫酸根离子相接形成 m/z 290.991 5 的碎片离子;④ 碎片离子 m/z 259.021 0 是硫代葡萄糖苷的葡萄糖分子上的取代基硫被替换成硫酸根而形成。

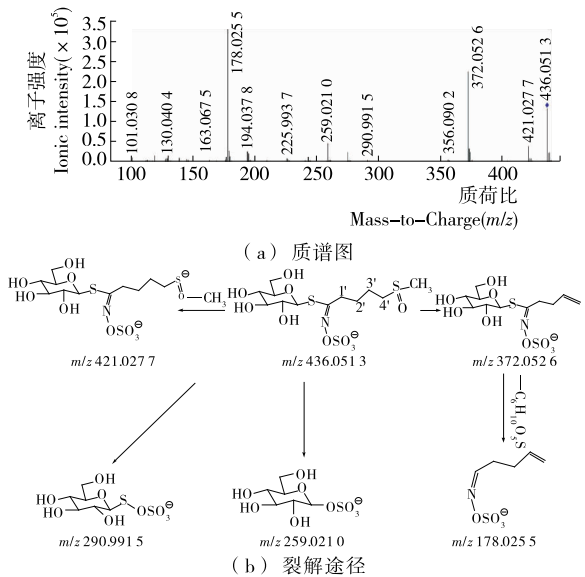


图 2 4-(甲基亚磺酰基)丁基硫代葡萄糖苷质谱图及其质谱裂解途径

Figure 2 MS chromatogram of 4-(methylsulfinyl) butyl glucosinolate and MS fragmentation patterns

2.2.2 2-丙烯基硫代葡萄糖苷质谱裂解规律 如图 3 所示:① 2-丙烯基硫代葡萄糖苷的硫与相邻碳原子发生断裂后形成 m/z 241.002 4, 259.012 9, 195.033 3, 274.990 1 的碎片离子^[4,7-8], 葡萄糖的 2 号碳原子上的羟基易与硫酸根离子发生交换反应从而形成 m/z 241.002 4, 274.990 1 的碎片离子^[9];② 硫酸化的葡萄糖容易发生裂解反应从而生成 m/z 138.972 6 的碎片离子;③ 碎片离子 m/z 101.027 0 是 2-丙烯基硫代葡萄糖苷失去 1 个葡萄糖和 1 分子磺酸盐醛肟基团后再失去硫酸根离子后所形成的;④ 碎片离子 m/z 161.988 7 是 2-丙烯基硫代葡萄糖苷的碳硫键(S-C₁)断裂从而失去硫代葡萄糖基团与相邻的氢(H-2')而形成。

2.3 花椰菜叶中硫代葡萄糖苷的结构鉴定

2.3.1 3-(甲基亚磺酰基)丙基硫代葡萄糖苷鉴定依据及质谱裂解途径 在宝塔花椰菜叶与紫色花椰菜叶中(保留时间 1.709 min)均存在此 m/z 422.022 4 离子化精确分子量。化合物的二级质谱图[图 4(a)]存在 m/z 259.008 0 的碎片离子,在硫代葡萄糖苷标准品裂解规律的基础上说明此化合物的结构式中有硫代葡萄糖基团,二级质谱图 m/z 358.025 8, 116.016 9, 96.959 7, 74.990 5 为硫代葡萄糖苷的特征离子^[10-11],此化合物的质荷比为 m/z 422.022 4(分子式为 C₁₁ H₂₀ NO₁₀ S₃),而标准品 4-(甲基亚磺酰基)丁基硫代葡萄糖苷的质荷比为 m/z 436.041 1(分子式为 C₁₂ H₂₂ NO₁₀ S₃),说明此化合物的结构式中比标准品 4-(甲基亚磺酰基)丁基硫代葡萄糖苷少 1 个

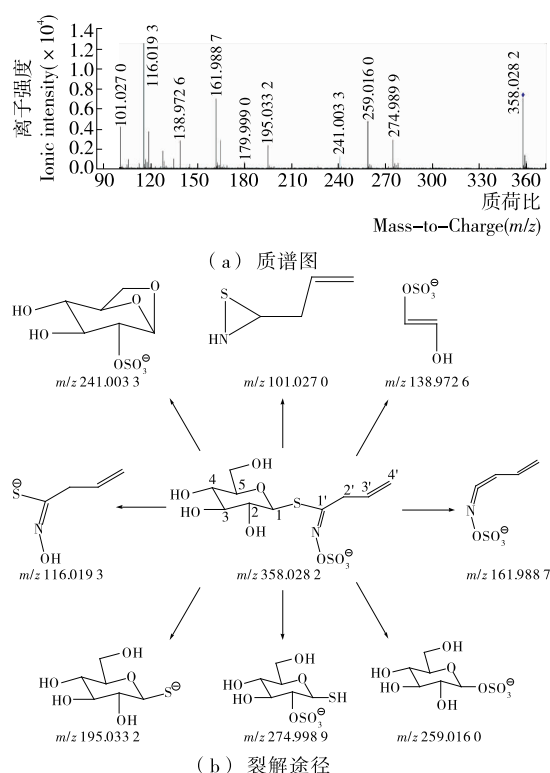


图3 2-丙烯基硫代葡萄糖苷质谱图及其质谱裂解途径
Figure 3 MS chromatogram of 2-propenyl and MS fragmentation patterns

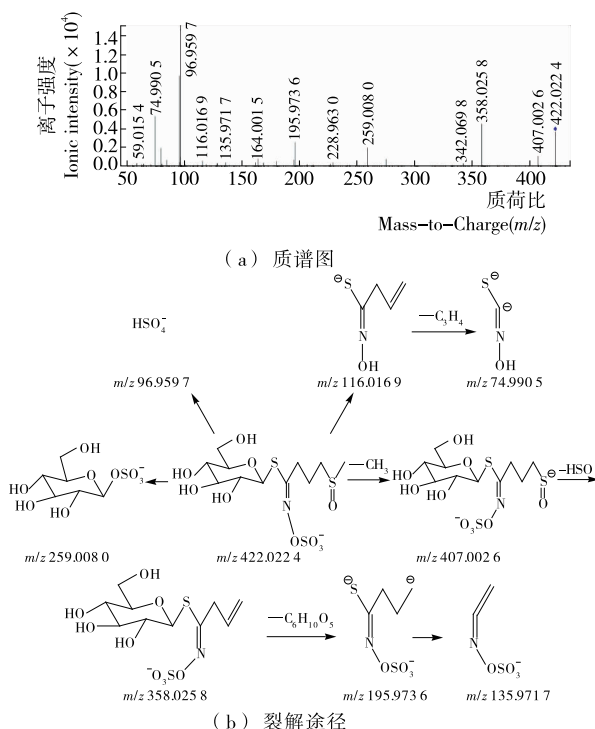


图4 3-(甲基亚磺酰)丙基硫代葡萄糖苷质谱图及其质谱裂解方式

Figure 4 MS chromatogram of 3-(methylsulfinyl)propyl glucosinolate and MS fragmentation pathways

CH₂基团。综上所述,此化合物被初步推断为 3-(甲基亚磺酰)丙基硫代葡萄糖苷,其质谱裂解如图 4(b)所示。

2.3.2 4-(甲基亚磺酰)丁基硫代葡萄糖苷鉴定依据及质谱裂解途径 在宝塔花椰菜叶、青花菜叶与紫色花椰菜叶中(保留时间 1.723 min)均存在此 m/z 436.038 7 离子化精确分子量,从此化合物的二级质谱图[图 5(a)]可知,其存在 m/z 421.016 6, 372.040 4, 290.971 0, 259.010 7, 178.017 0, 96.959 7 及 74.990 7 的碎片离子,通过与标准品 4-(甲基亚磺酰)丁基硫代葡萄糖苷的保留时间以及二级质谱进行比对发现,其碎片离子的质荷比在误差范围内与标准品 4-(甲基亚磺酰)丁基硫代葡萄糖苷碎片离子的质荷比一致。综上所述,此化合物被确定为 4-(甲基亚磺酰)丁基硫代葡萄糖苷,其二级裂解如图 5(b)所示。

2.3.3 3-丁烯基硫代葡萄糖苷质谱裂解规律解析鉴定依据及质谱裂解途径 在青花菜叶中(保留时间 1.737 min)存在 m/z 372.037 5 离子化精确分子量,其二级质谱图[图 6(a)]中有 m/z 258.999 1, 96.960 2, 74.990 9 等特征离子,基于硫代葡萄糖苷标准品裂解规律说明此化合物

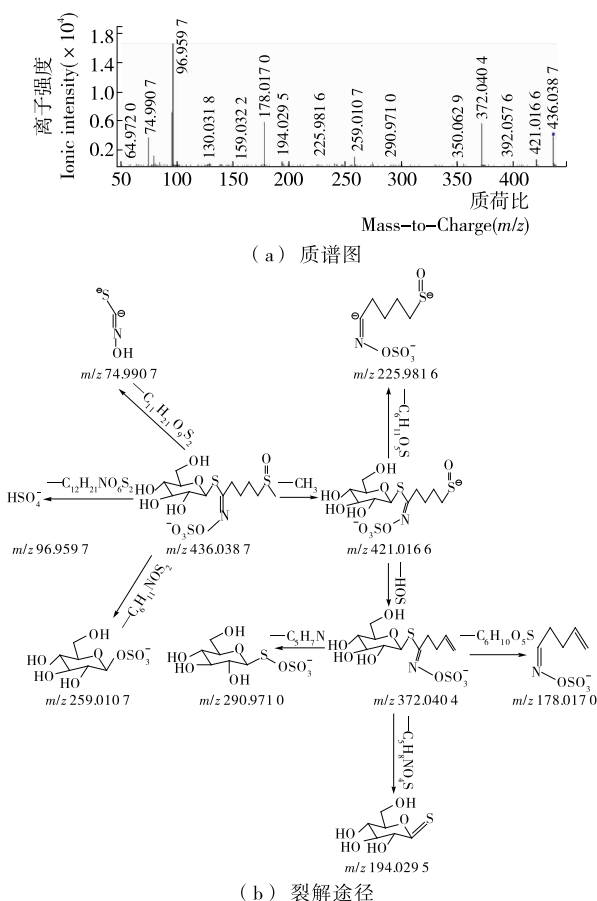


图5 4-(甲基亚磺酰)丁基硫代葡萄糖苷质谱图及其质谱裂解方式

Figure 5 MS chromatograms of 4-(methylsulfinyl)butyl glucosinolate and MS fragmentation pathways

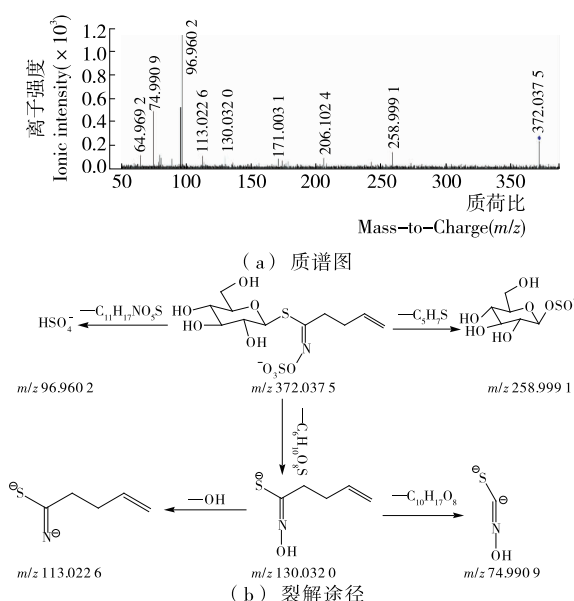


图 6 3-丁烯基硫代葡萄糖苷质谱图及其质谱裂解方式
Figure 6 MS chromatograms of 3-butenyl glucosinolate and MS fragmentation pathways

的结构式中有硫代葡萄糖基团,此化合物被初步推断为 3-丁烯基硫代葡萄糖苷丙基硫代葡萄糖苷,其质谱裂解如图 6(b)所示。

2.3.4 4-羟基苄基硫代葡萄糖苷鉴定依据及质谱裂解途径 在宝塔花椰菜叶和紫色花椰菜叶中(保留时间 1.750 min)存在 m/z 424.020 2 离子化精确分子量,其二级质谱图[图 7(a)]中有 m/z 116.013 1,96.959 0,74.990 6

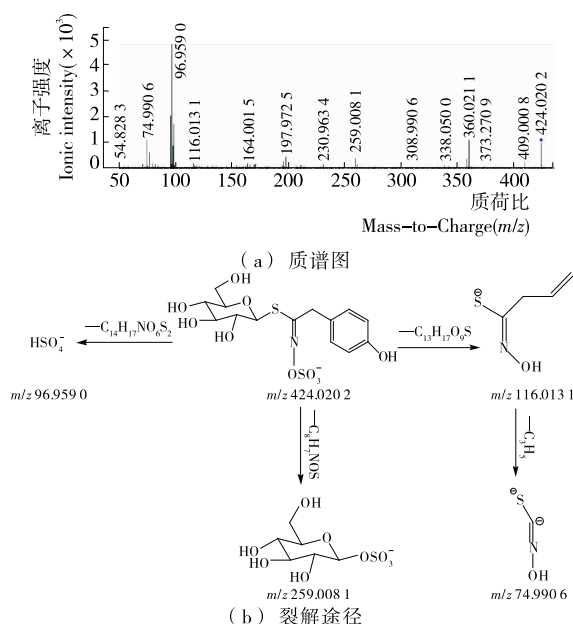


图 7 4-羟基苄基硫代葡萄糖苷质谱图及其质谱裂解方式
Figure 7 MS chromatogram of 4-hydroxybenzyl glucosinolate and MS fragmentation pathways

等特征离子。基于硫代葡萄糖苷的质谱裂解规律,该化合物被初步推断为 4-羟基苄基硫代葡萄糖苷,其二级质谱裂解图 7(b)所示。

2.3.5 1-羟基-吡啶-3-亚甲基硫代葡萄糖苷鉴定依据及质谱裂解途径 在宝塔花椰菜叶、青花菜叶与紫色花椰菜叶中(保留时间 1.994 min)均存在 m/z 463.046 1 离子化精确分子量,化合物的二级质谱图[图 8(a)]中有 m/z 195.031 3 的碎片离子,基于硫代葡萄糖苷标准品裂解规律说明此化合物的结构式中存在硫代葡萄糖基团, m/z 96.959 2,74.991 3 为硫代葡萄糖苷的特征离子。综上所述,此化合物被初步推断为 1-羟基-吡啶-3-亚甲基硫代葡萄糖苷,其质谱裂解规律如图 8(b)所示。

2.3.6 3-吡啶甲基硫代葡萄糖苷鉴定依据及质谱裂解途径 在青花菜叶和紫色花椰菜叶中(保留时间 15.094 min)存在 m/z 447.050 1 离子化精确分子量,其二级质谱图[图 9(a)]中有 m/z 96.958 8,74.990 9 等特征离子。根据硫代葡萄糖苷的质谱裂解规律,此化合物初步推断为 3-吡啶甲基硫代葡萄糖苷,其质谱裂解如图 9(b)所示。

2.3.7 1-含氧甲基吡啶-3-亚甲基硫代葡萄糖苷鉴定依据及质谱裂解途径 在青花菜叶和紫色花椰菜叶中(保留

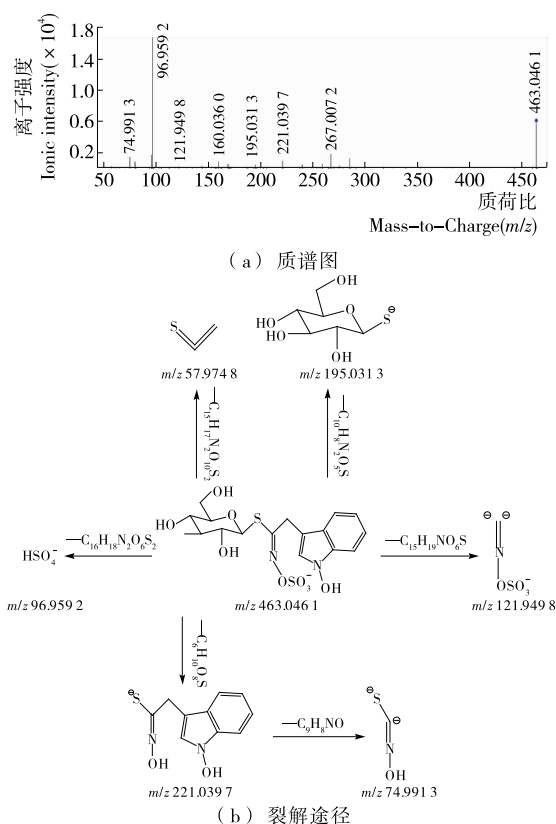


图 8 1-羟基-吡啶-3-亚甲基硫代葡萄糖苷质谱图及其质谱裂解方式

Figure 8 MS chromatogram of 1-hydroxyindol-3-ylmethyl glucosinolate and MS fragmentation pathways

时间 18.871 min) 存在 m/z 477.063 1 离子化精确分子量, 化合物的二级质谱图[图 10(a)]中有 m/z 259.011 1, 195.028 9 的碎片离子, 基于硫代葡萄糖苷标准品裂解规律说明此化合物的结构式中存在硫代葡萄糖基团, m/z

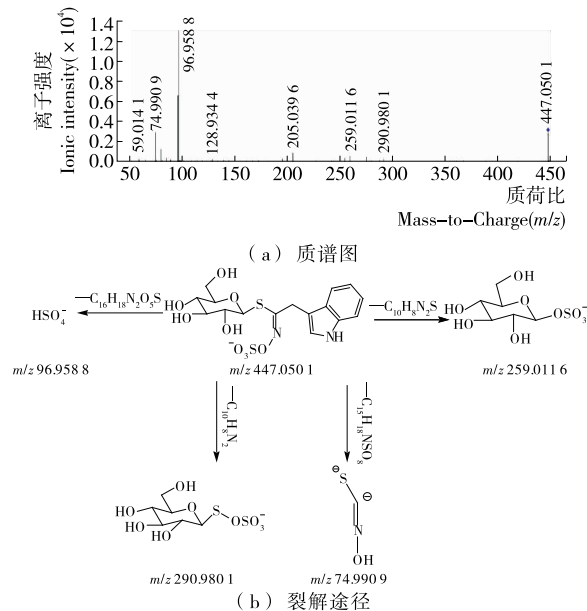


图 9 3-吲哚甲基硫代葡萄糖苷质谱图及其质谱裂解方式
Figure 9 MS chromatogram of 3-indolymethyl glucosinolate and MS fragmentation pathways

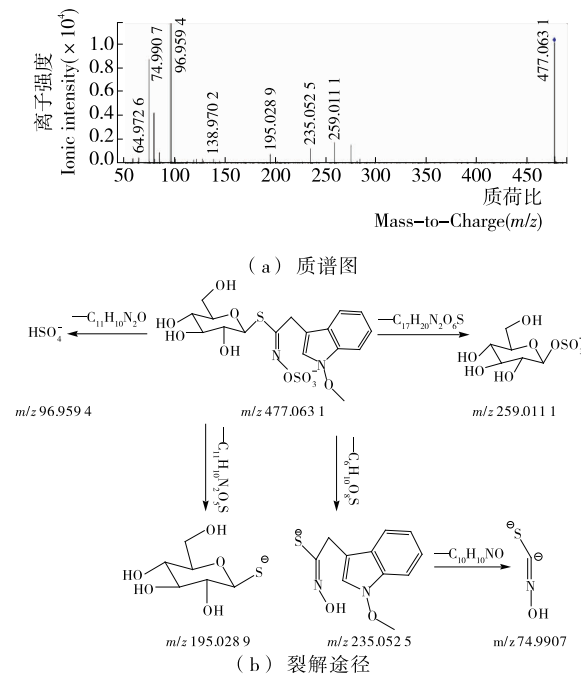


图 10 1-含氧甲基吲哚-3-亚甲基硫代葡萄糖苷质谱图及其质谱裂解方式
Figure 10 MS chromatogram of 1-methoxyindol-3-ylmethyl glucosinolate and MS fragmentation pathways

96.959 4, 74.990 7 为硫代葡萄糖苷的特征离子。综上所述, 此化合物被初步推断为 1-含氧甲基吲哚-3-亚甲基硫代葡萄糖苷, 其二级质谱裂解如图 10(b) 所示。

2.3.8 6-(甲基磺酰)己基硫代葡萄糖苷鉴定依据及质谱裂解途径 在青花菜叶中(保留时间 18.956 min)存在 m/z 479.066 1 离子化精确分子量, 其二级质谱图[图 11(a)]中有 m/z 96.961 1, 74.990 8 等特征离子。根据硫代葡萄糖苷的质谱裂解规律, 其被初步推断为 6-(甲基磺酰)己基硫代葡萄糖苷, 其二级质谱裂解如图 11(b) 所示。

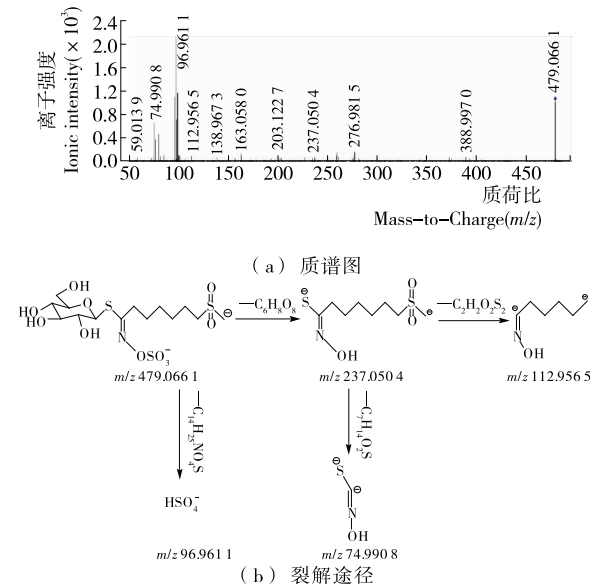


图 11 6-(甲基磺酰)己基硫代葡萄糖苷质谱图及其质谱裂解方式
Figure 11 MS chromatogram of 6-(methylsulfonyl)hexyl glucosinolate and MS fragmentation pathways

3 结论

通过 HPLC-Q-TOF/MS 技术鉴定不同品种花椰菜中的硫代葡萄糖苷, 结果表明宝塔花椰菜叶中含有 4 种硫代葡萄糖苷, 分别是 3-(甲基亚磺酰基)丙基硫代葡萄糖苷、4-(甲基亚磺酰基)丁基硫代葡萄糖苷、4-羟基苄基硫代葡萄糖苷、1-羟基-吲哚-3-亚甲基硫代葡萄糖苷; 青花菜叶中含有 6 种硫代葡萄糖苷, 分别是 4-(甲基亚磺酰基)丁基硫代葡萄糖苷、3-丁烯基硫代葡萄糖苷、1-羟基-吲哚-3-亚甲基硫代葡萄糖苷、3-吲哚甲基硫代葡萄糖苷、1-含氧甲基吲哚-3-亚甲基硫代葡萄糖苷、6-(甲基磺酰)己基硫代葡萄糖苷; 紫色花椰菜叶中含有 6 种硫代葡萄糖苷, 分别是 3-(甲基亚磺酰基)丙基硫代葡萄糖苷、4-(甲基亚磺酰基)丁基硫代葡萄糖苷、4-羟基苄基硫代葡萄糖苷、1-羟基-吲哚-3-亚甲基硫代葡萄糖苷、3-吲哚甲基硫代葡萄糖苷、1-含氧甲基吲哚-3-亚甲基硫代葡萄糖苷。

(下转第 119 页)

参考文献

- [1] 苏建宁, 李鹤歧. 应用数量化一类理论的感性意象与造型设计要素关系的研究[J]. 兰州理工大学学报, 2005(2): 36-39.
- [2] 李辉, 侯雅单, 张玥, 等. 包装的感性设计方法探析[J]. 湖南包装, 2018, 33(3): 12-14, 39.
- [3] DODGE R, CLINE T S. The angle velocity of eye movements[J]. Psychological Review, 1901, 2(8): 145-157.
- [4] NAGAMACHI M K. A new ergonomic consumer-oriented technology for product development[J]. International Journal of Industrial Ergonomics, 1995, 15(1): 3-11.
- [5] 苏建宁, 邱凯, 张书涛, 等. 基于眼动数据的产品造型设计要素评价方法研究[J]. 机械设计, 2017, 34(10): 124-128.
- [6] 胡晓红, 王红, 任衍具. 基于眼动技术的互联网广告效果研究[J]. 计算机应用研究, 2018, 35(5): 1 345-1 349.
- [7] LUI Ping-win, LAI Feng-min, SU Kuo Chih, et al. Use Eye tracker to design an intelligent patient bed[J]. Energy Procedia, 2017(143): 553-558.
- [8] MELIKA Husic-mehmedovic, ISMIR Omeragic, ZENEL Batagelj, et al. Seeing is not necessarily liking: Advancing research on package design with eye-tracking[J]. Journal of Business Research, 2017(80): 145-154.
- [9] PUJAWAN N, CIPTOMULYONO U, BAIHAQI I. A system analysis and design for packaging design of powder shaped fresheners based on kansei engineering[J]. Procedia Manufacturing, 2015, 4: 115-123.
- [10] 李永锋. 基于数量化理论 I 的产品意象造型设计研究[J]. 机械设计, 2010, 27(4): 40-43.
- [11] 林晨晔. 基于感性工学的定量化色彩趋势研究[J]. 包装工程, 2015, 36(18): 70-73, 82.
- [12] 杜琰, 张禹睿, 黄小玲, 等. 基于感性工学的双肩背包造型研究[J]. 工业设计, 2017(3): 61-62.
- [13] 阮春慧, 林家旭. 应用评价构造法与数量化 I 类于制服设计之魅力研究[J]. 华网纺织期刊, 2016, 23(3): 165-170.
- [14] SIMON Schütte, JORGEN Eklund. Design of rocker switches for work-vehicles: an application of Kansei Engineering[J]. Applied Ergonomics, 2005, 36(5): 557-567.
- [15] HOFFMAN James E, SUBRAMANIAM Baskaran. The role of visual attention in saccadic eye movements[J]. Percept Psychophys, 1995, 6(57): 787-795.
- [16] BETINA Piqueras-Fiszman, CARLOS Velasco, ALEJANDRO Salgado-Montejo, et al. Using combined eye tracking and word association in order to assess novel packaging solutions: A case study involving jam jars[J]. Food Quality and Preference, 2013, 28(1): 328-338.
- [17] 阎国利. 眼动分析法在广告心理学研究中的应用[J]. 心理科学进展, 1999, 17(4): 50-53.
- [18] 邱蕾, 苏晓霞, 丁庆波. 眼动追踪技术在包装设计测评中的应用[J]. 中国包装工业, 2015(2): 110-111, 114.
- [19] 董文泉, 周光亚, 夏立显. 数量化理论及其应用[M]. 长春: 吉林人民出版社, 1979: 1-2.
- [20] 王伟伟, 刘音, 王毅. 基于视觉关联分析的盐土文化设计因子提取[J]. 图学学报, 2016, 37(1): 60-65.
- [21] HAYASHI C. On the prediction of phenomena from qualitative data and the quantification of qualitative data from the mathematico-statistical point of view[J]. Annals of the Institute of Statistical Mathematics, 1951, 3(1): 69-98.
- [22] LIN Yang-cheng, YEH Chung-hsing, WANG Chen-cheng, et al. Is the linear modeling technique good enough for optimal form design: A comparison of quantitative analysis models[J]. Scientific World Journal, 2012, DOI: 10.1100/2012/689842.

(上接第 47 页)

本研究未能检测出更多的硫代葡萄糖苷, 后续将进一步对花椰菜叶中其他未知硫代葡萄糖苷的挖掘以及结构鉴定的研究。

参考文献

- [1] KATSAROU D, OMIROU M, LIADAKI K, et al. Glucosinolate biosynthesis in *Eruca sativa* [J]. Plant Physiology & Biochemistry, 2016, 109: 452-466.
- [2] 陈新娟, 朱祝军, 钱琼秋, 等. 硫代葡萄糖苷的提取、分离和鉴定[J]. 中国食品学报, 2007, 7(3): 43-48.
- [3] GROSSER K, VAN DAM N M. A Straightforward method for glucosinolate extraction and analysis with high-pressure liquid chromatography (HPLC) [J]. Journal of Visualized Experiments, 2017, 121: 2-9.
- [4] CLARKE D B. Glucosinolates structures and analysis in food[J]. Analytical Methods, 2010, 2(4): 310-325.
- [5] 马越, 丁云花, 刘光敏, 等. 青花菜花球及叶片中硫代葡萄糖苷组分及含量分析[J]. 江苏农业科学, 2016, 44(7): 300-303.
- [6] 赵振东, 李嘉诚, 冯玉红, 等. 超高效液相色谱—串联质谱法鉴别十字花科植物中硫代葡萄糖苷[J]. 化学分析计量, 2013, 22(2): 12-15.
- [7] 杨艳婧. 西兰苔籽中异硫氰酸盐的提取与抗肿瘤活性研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2010: 1-81.
- [8] BENNETT R N, MELLON F A, BOTTING N P, et al. Identification of the major glucosinolate (4-mercaptobutyl glucosinolate) in leaves of *Eruca sativa* L. (salad rocket) [J]. Phytochemistry, 2002, 61(1): 25-30.
- [9] FABRE N, POINSOT V, DEBRAUWER L, et al. Characterisation of glucosinolates using electrospray ion trap and electrospray quadrupole time-of-flight spectrometry[J]. Phytochemistry Analysis, 2010, 18(4): 306-319.
- [10] KIM H W, KO H C, BAEK H J, et al. Identification and quantification of glucosinolates in Korean leaf mustard germplasm (*Brassica juncea* var. *integrifolia*) by liquid chromatography-electrospray ionization/tandem mass spectrometry[J]. European Food Research & Technology, 2016, 242(9): 1 479-1 484.
- [11] 郑姝宁, 张延国, 郭宁, 等. 羽衣甘蓝和白菜型油菜硫代葡萄糖苷超高效液相色谱—飞行时间质谱分析方法[J]. 园艺学报, 2016, 43(12): 2 481-2 490.