

基于 HPLC-DAD 特征图谱分析莱菔子饮片 酶解过程中化学成分的变化

朱立俏, 于绍华, 张茜, 周洪雷, 盛华刚*
(山东中医药大学药学院, 济南 250355)

[摘要] **目的:**分析莱菔子饮片酶解过程中化学成分的动态变化。**方法:**采用 HPLC 分析莱菔子不同酶解时间的特征图谱, 色谱条件为流动相乙腈(A)-0.1% 磷酸水溶液(B) 梯度洗脱(0~15 min, 5%~10% A; 15~17 min, 10%~12.5% A; 17~27 min, 12.5%~14% A; 27~55 min, 14%~25% A; 55~57 min, 25%~70% A; 57~70 min, 70%~100% A), 检测波长 225 nm。标定其特征峰, 同时提取各特征峰的 UV 光谱, 比较不同特征峰 UV 光谱的异同和 HPLC 特征图谱特征峰峰面积的变化, 分析莱菔子中特征成分的动态变化规律。**结果:**莱菔子不同酶解时间的特征图谱中共标定 11 个特征峰, 归属了萝卜苷和芥子碱硫氰酸盐 2 个色谱峰, 同时发现莱菔子中萝卜苷会快速被黑芥子酶酶解, 先被酶解为一中间体, 继而被分解为其他成分。芥子碱硫氰酸盐随着酶解时间没发生明显的变化。芥子酸苷类成分也会被酶解。**结论:**莱菔子的酶解不单是萝卜苷的酶解, 还包括芥子酸苷类成分的酶解, 可为莱菔子“生熟异治, 生升熟降”的药性变化提供参考。

[关键词] 莱菔子; 酶解时间; 特征图谱; 紫外吸收光谱; 芥子酸苷类; 萝卜苷; 芥子碱硫氰酸盐

[中图分类号] R22;O657.7;R28;R943.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2019)04-0140-06

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.20182304

[网络出版地址] <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20180911.1104.021.html>

[网络出版时间] 2018-9-12 13:44

Analysis on Changes of Chemical Components in Enzymolysis

Process of Raphani Semen Pieces Based on HPLC-DAD Characteristic Spectra

ZHU Li-qiao, YU Shao-hua, ZHANG Xi, ZHOU Hong-lei, SHENG Hua-gang*

(School of Pharmaceutical Sciences, Shandong University of Traditional Chinese Medicine, Ji'nan 250355, China)

[Abstract] **Objective:** To analyze the dynamic changes of components in the enzymolysis process of raw products of Raphani Semen. **Method:** HPLC was employed to analysis of characteristic spectra of Raphani Semen at different enzymolysis time with mobile phase of acetonitrile-0.1% phosphoric acid aqueous solution for gradient elution and detection wavelength at 225 nm. The characteristic peaks were calibrated, meanwhile, the UV spectra of characteristic peaks were extracted, and the difference between UV spectra and the changes of peak areas were compared, and the dynamic changes of characteristic components in Raphani Semen were analyzed. **Result:** Eleven characteristic peaks were marked from the characteristic spectra of raw products of Raphani Semen at different enzymolysis time, and glucoraphenin and sinapine thiocyanate were assigned. Glucoraphenin was enzymatically hydrolyzed fastly by myrosinase, and an intermediate was generated, and then continue to be decomposed into other components. Sinapine thiocyanate did not change significantly during the enzymolysis process, and sinadiosides was also enzymatically degraded. **Conclusion:** The enzymolysis of Raphani Semen is not only the

[收稿日期] 20180527(001)

[基金项目] 国家自然科学基金项目(81503252);山东省自然科学基金项目(ZR2014HQ005,2015ZRB14598);山东省重点研发计划项目(2017GSF19105)

[第一作者] 朱立俏, 博士, 副教授, 从事中药药效物质基础及体内过程研究, Tel:0531-89628081, E-mail: zliqiao@163.com

[通信作者] * 盛华刚, 博士, 副教授, 从事中药新剂型与新制剂研究, Tel:0531-89628590, E-mail: shenghuagang@163.com

glucoraphenin, but also the sinadiosides. This paper can provide reference for the property change of Raphani Semen in processing.

[Key words] Raphani Semen; enzymolysis time; characteristic spectrum; ultraviolet absorption spectrum; sinadiosides; glucoraphenin; sinapine thiocyanate

莱菔子味辛、甘,性平,归脾、胃、肺经,具有消食除胀、降气化痰的功效^[1]。现代研究表明,莱菔子中主要含有硫苷类^[2-3]、生物碱类^[4]、脂肪酸类^[5]、黄酮类^[6]、多糖类和蛋白质类等成分^[7],具有降血压^[8-9]、降血脂^[10-11]、祛痰镇咳^[12]、抗炎^[13-14]、防癌^[15]、消食^[16]等药理作用。莱菔子入药始用于生品,《日华子本草》云“萝卜子,水研服吐风痰,醋研消肿毒”,从宋代开始,以制品入药为主,制法则以炒用为主。目前炒莱菔子为临床应用的主流产品,用于治疗饮食停滞、脘腹胀痛、大便秘结、积滞泻痢、痰壅喘咳。

莱菔子是中药炮制中“生熟异治,生升熟降”的典型药物。生品主升散,长于涌吐风痰;炒品主沉降,长于消食除胀、降逆化痰。前期研究证明,莱菔子炮制能起到杀酶保苷的作用,可抑制莱菔子中黑芥子酶的活性,阻止硫苷类成分萝卜苷的分解^[17]。莱菔子生制饮片药性不同除与炒制有关之外,还与其临床用法不同有关,莱菔子生品研末冲服或者温水调服,炒品入煎剂或丸散剂^[17]。莱菔子在研末冲服或温水调服过程中化学成分会发生酶解。目前,尚未发现对莱菔子所含化学成分在酶解过程中动态变化规律的研究。特征图谱可以较为全面地反映中药多成分的特征,UV 光谱可反映化学成分的一定结构特征,故本实验结合莱菔子的临床用法,利用 HPLC 特征图谱和 UV 光谱法分析莱菔子在酶解过程中化学成分的动态变化情况,探索生、炒莱菔子的化学成分差异,为该药材炮制时的“生升熟降”药性变化提供实验依据。

1 材料

1260 型高效液相色谱仪(美国 Agilent 公司), CP225D 型 1/10 万电子天平(德国 Sartorius 公司), SHZ-82 型水浴恒温振荡器(金坛市医疗仪器厂)。莱菔子饮片购于山东商都药业有限公司(批号 17021101),经山东中医药大学药学院李峰教授鉴定为十字花科植物萝卜 *Raphanus sativus* 的干燥成熟种子;萝卜苷对照品(Cayman Chemical Company, 批号 0453522-24,纯度 $\geq 98\%$),芥子碱硫氰酸盐对照品(成都德思特生物技术有限公司,批号 DST160910-021,纯度 $\geq 98\%$),水为娃哈哈纯净水,

乙腈、甲醇为色谱级,其他试剂均为分析纯。

2 方法与结果

2.1 供试品溶液的制备 精密称取莱菔子细粉 10.0 g,置具塞锥形瓶中,加水 100 mL,于 37 °C 恒温水浴振荡器中往复振荡,分别于 0,5,15,30,45 min 和 1,1.5,2,3,4,6,8 h 取上清液 1 mL 于离心管中,立即加入甲醇 3 mL 涡旋混合终止酶解反应,经 0.45 μm 微孔滤膜滤过,即得。

2.2 色谱条件 Inertsil ODS-3 色谱柱(4.6 mm \times 250 mm,5 μm),流动相乙腈(A)-0.1% 磷酸水溶液(B)梯度洗脱(0 ~ 15 min,5% ~ 10% A;15 ~ 17 min,10% ~ 12.5% A;17 ~ 27 min,12.5% ~ 14% A;27 ~ 55 min,14% ~ 25% A;55 ~ 57 min,25% ~ 70% A;57 ~ 70 min,70% ~ 100% A),流速 1.0 mL \cdot min⁻¹,进样量 20 μL ,柱温 30 °C,检测波长 225 nm。

2.3 对照品溶液的制备 精密称取萝卜苷对照品 12.70 mg,置于 25 mL 量瓶中,加水溶解并定容至刻度,得 0.508 g \cdot L⁻¹ 对照品溶液,备用。精密称取芥子碱硫氰酸盐对照品 10.75 mg,置于 25 mL 量瓶中,加 50% 甲醇溶解并定容至刻度,得 0.43 g \cdot L⁻¹ 对照品溶液,备用。

2.4 方法学考察

2.4.1 精密度试验 精密吸取同一供试品溶液,按 2.2 项下色谱条件连续进样 6 次,利用“中药色谱指纹图谱相似度评价系统”(2012 版)进行相似度分析,结果显示各色谱峰的相似度不低于 0.996;以芥子碱硫氰酸盐的色谱峰为参照峰,计算其特征峰相对峰面积和相对保留时间的 RSD 均 < 1.5%,各特征图谱相似度均 > 0.95,表明仪器精密度良好。

2.4.2 稳定性试验 取 2.1 项下同一供试品溶液适量,分别于制备后 0,2,4,6,8,10,12 h 按 2.2 项下色谱条件测定,以芥子碱硫氰酸盐的色谱峰为参照峰,计算其特征峰相对峰面积和相对保留时间的 RSD 均 < 2.0%,各特征图谱相似度均 > 0.95,表明供试品溶液在 12 h 内稳定性良好。

2.4.3 重复性试验 精密称取同一批莱菔子饮片粉末 6 份,按 2.1 项下方法制备酶解 4 h 的供试品溶液,按 2.2 项下色谱条件测定,以芥子碱硫氰酸盐

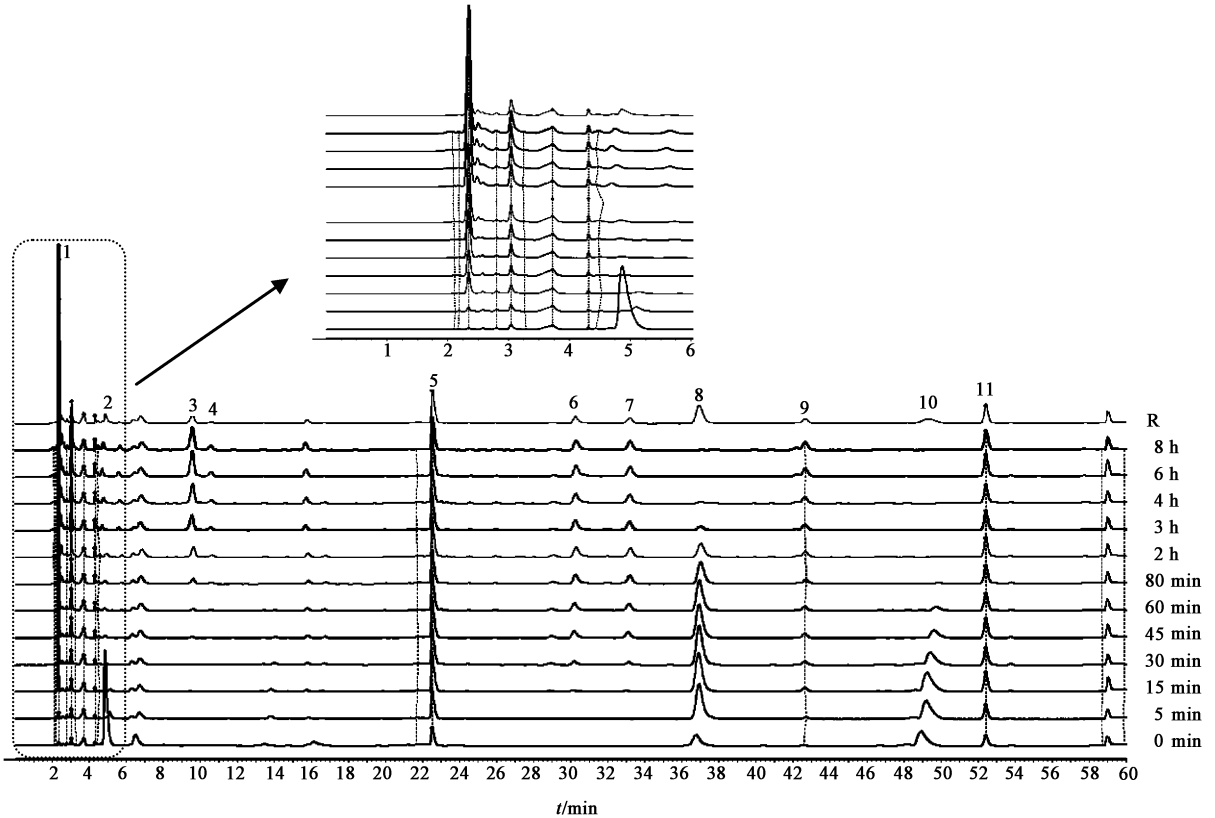
的色谱峰为参照峰,计算其特征峰相对峰面积和相对保留时间的 RSD 均 < 2.0%,各特征图谱相似度均 > 0.95,表明该方法的重复性良好。

2.5 HPLC 特征图谱的建立与分析

2.5.1 HPLC 特征图谱的建立及特征峰的标定

分别取 2.1 项下各供试品溶液按 2.2 项下色谱条件进样,记录色谱图,采用“中药色谱指纹图谱相似度评价系统”(2012 版)对 HPLC 特征图谱进行数据处理,设定 0 min 的供试品溶液色谱图为参照图谱,将

其他样品的色谱峰与参照图谱进行自动匹配,生成莱菔子不同时间酶解图谱的叠加图,见图 1。采用中位数法和多点校正法,时间窗宽度 0.10,生成对照图谱,标定了 11 个特征峰,通过对照品保留时间和 HPLC-DAD 指认了 2 个色谱峰,2 号峰为萝卜苷,5 号峰为芥子碱硫氰酸盐,见图 2。结果发现莱菔子在 0 min 时 2 号峰萝卜苷色谱峰很高,在 5 min 时其含量就急剧下降,而 5 号峰芥子碱硫氰酸盐峰随浸泡时间延长变化不大。



R. 对照特征谱

图 1 莱菔子在不同浸泡时间下的 HPLC 特征谱

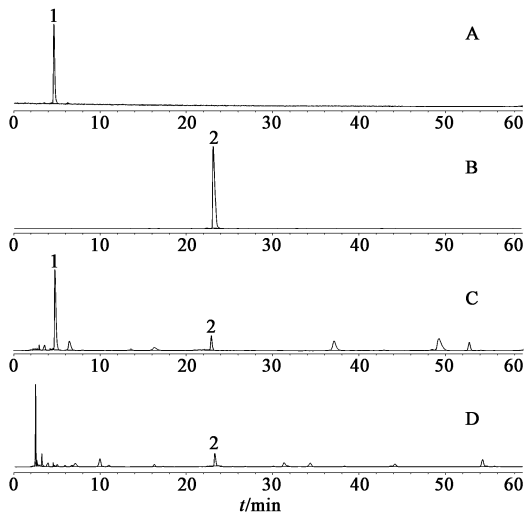
Fig.1 HPLC specific chromatograms of raw Raphani Semen powder at different immersing time

2.5.2 相似度评价 采用“中药色谱指纹图谱相似度评价系统”(2012 版)对莱菔子不同酶解时间的特征图谱进行数据处理,分析不同酶解时间莱菔子特征图谱与对照图谱的相似度,见表 1。结果发现酶解前(0 min)的图谱与各时间段酶解图谱的相似度均 < 0.3,说明由于萝卜苷的迅速酶解导致其成分变化较大。除少数时间点外,其他各相邻时间点的图谱均具有较高的相似度(> 0.9)。

2.5.3 特征峰峰面积的变化及 UV 光谱的比较

通过 Agilent 色谱工作站,导出不同酶解时间所标定的各特征峰的峰面积和 UV 光谱图,见表 2 和图 3。

由表 2 和图 3 可知,2 号色谱峰(萝卜苷)在酶解发生后峰面积急剧下降,能迅速被酶解,5 min 时其峰面积就由 8 850.38 降到 645.92,随着酶解时间延长,其峰面积减小趋缓;同时随着萝卜苷被酶解,8 号色谱峰峰面积迅速增大,在 15 min 达最大值,后逐渐减小,在 6 h 基本检测不到,因 8 号色谱峰的 UV 光谱与 2 号色谱峰(萝卜苷)相似,推断在莱菔子浸泡开始时萝卜苷首先被酶解为 8 号色谱峰,其为萝卜苷酶解的一个中间体,随着酶解时间延长其峰面积又逐渐减小,推断 8 号色谱峰可能又进一步发生分解。10 号色谱峰是莱菔子中原有的成分,



A, B. 对照品; C. 酶解 0 min 的供试品; D. 酶解 4 h 的供试品; 1. 萝卜苷; 2. 芥子碱硫氰酸盐

图 2 莱菔子中萝卜苷和芥子碱硫氰酸盐的 HPLC 色谱
Fig. 2 HPLC chromatograms of glucoraphenin and sinapine thiocyanate from Raphani Semen

表 1 莱菔子不同浸泡时间下样品的相似度分析

Table 1 Similarities of Raphani Semen samples at different immersing time

t	0 min	5 min	15 min	30 min	45 min	60 min	90 min	2 h	3 h	4 h	6 h	8 h	对照特征图谱
0 min	1.000	0.289	0.284	0.102	0.133	0.151	0.164	0.126	0.149	0.145	0.155	0.153	0.189
5 min	0.289	1.000	0.979	0.145	0.175	0.163	0.192	0.192	0.174	0.162	0.171	0.161	0.242
15 min	0.284	0.979	1.000	0.196	0.245	0.222	0.261	0.294	0.282	0.268	0.280	0.266	0.358
30 min	0.102	0.145	0.196	1.000	0.971	0.858	0.793	0.625	0.402	0.324	0.314	0.298	0.472
45 min	0.133	0.175	0.245	0.971	1.000	0.912	0.880	0.751	0.550	0.476	0.465	0.449	0.617
60 min	0.151	0.163	0.222	0.858	0.912	1.000	0.944	0.836	0.653	0.585	0.566	0.550	0.691
90 min	0.164	0.192	0.261	0.793	0.880	0.944	1.000	0.905	0.777	0.722	0.704	0.692	0.797
2 h	0.126	0.192	0.294	0.625	0.751	0.836	0.905	1.000	0.949	0.916	0.906	0.891	0.936
3 h	0.149	0.174	0.282	0.402	0.550	0.653	0.777	0.949	1.000	0.995	0.990	0.982	0.937
4 h	0.145	0.162	0.268	0.324	0.476	0.585	0.722	0.916	0.995	1.000	0.997	0.992	0.913
6 h	0.155	0.171	0.280	0.314	0.465	0.566	0.704	0.906	0.990	0.997	1.000	0.995	0.914
8 h	0.153	0.161	0.266	0.298	0.449	0.550	0.692	0.891	0.982	0.992	0.995	1.000	0.893
对照特征图谱	0.189	0.242	0.358	0.472	0.617	0.691	0.797	0.936	0.937	0.913	0.914	0.893	1.000

时峰面积趋向稳定; 9 号色谱峰在酶解 5 min 时出现, 随着酶解时间延长逐渐增大, 在酶解至 6 h 时趋向稳定。结合莱菔子中所含的成分, 初步推断 6, 7, 9, 10 号色谱峰可能为芥子酸的衍生物, 推测 10 号峰可能为芥子酸的苷类, 可被酶解为次生苷和苷元芥子酸。11 号色谱峰随着酶解时间延长其峰面积变化不大, 且从其 UV 光谱初步推断 11 号色谱峰也为芥子酸衍生物。

3 讨论

萝卜苷为硫苷类化合物, 为十字花科植物的特征成分。从莱菔子酶解过程的 HPLC 特征图谱变化、各特征峰的 UV 光谱以及文献 [18] 初步推断, 萝

在 15 min 内峰面积随着酶解时间延长逐渐增大, 但增幅不明显, 说明其面积增大可能与提取时间延长有关, 15 min 后峰面积又逐渐减小, 到 90 min 时该峰消失, 说明 10 号色谱峰在酶解过程中也被分解, 生成了其他物质; 随着 8 号色谱峰和 10 号色谱峰面积的减小, 1, 3, 4, 6, 7, 9 号色谱峰峰面积逐渐增大。由 UV 光谱可以看出, 1 号色谱峰的 UV 光谱与萝卜苷和 8 号色谱峰相似, 推断 1 号色谱峰可能为 8 号色谱峰的分解产物; 3, 4 号色谱峰的 UV 光谱相似, 说明是同一类成分; 3 号峰在酶解到 45 min 时出现, 随着酶解时间延长逐渐增大; 4 号色谱峰在酶解 60 min 时出现, 随着酶解时间延长逐渐增大, 推断 3, 4 号色谱峰也是其他物质的分解产物。同时, 从 UV 光谱可知, 6, 7, 9, 10 号色谱峰 UV 光谱基本相同, 且与芥子碱硫氰酸盐 (5 号色谱峰) 的 UV 光谱相似。6, 7 号色谱峰都在酶解 15 min 时出现, 6 号色谱峰峰面积随酶解时间延长不断增大; 7 号色谱峰在 6 h

卜苷在黑芥子酶作用下被酶解为 8 号色谱峰, 8 号色谱峰不稳定, 会继续分解为 1, 3, 4 号色谱峰, 硫苷类成分的酶解过程示意图见图 4。同时结合 UV 光谱图, 初步推断 8 号色谱峰为图 4 中化合物 1, 为萝卜苷的脱糖产物, 其会继续分解为化合物 2~4。化合物 1 结构中主要有不饱和亚砷基和 $-C=N$ 共 2 个不饱和官能团, 而 $-C=N$ 的 UV 吸收在 190 nm 左右, 属于近紫外区, 推断其 UV 光谱的吸收峰主要有不饱和亚砷基所引起, 与萝卜苷和 8 号色谱峰相似, 故推断 1 号色谱峰为图 4 中化合物 2, 同时使用 ChemDraw 12.0 软件, 绘制上述 3 种化合物, 显示其油水分配系数的常用对数 ($\lg P$), 根据 $\lg P$ 大小判断

表 2 莱菔子特征峰在不同浸泡时间下的峰面积

Table 2 Peak areas of characteristic peaks from Raphani Semen at different immersing time

峰号	t_R/min	0 min	5 min	15 min	30 min	45 min	60 min	90 min	2 h	3 h	4 h	6 h	8 h
1	2.343	0	173.03	916.82	1 070.84	2 022.61	2 573.01	3 377.14	4 662.47	5 810.61	6 376.40	6 982.20	6 176.49
2	4.799	8 085.38	645.92	569.22	531.22	459.06	373.71	396.16	317.92	280.39	229.95	129.12	188.46
3	9.595	0	0	0	0	154.18	271.68	595.84	1 154.39	1 849.59	2 340.47	3 041.01	2 941.36
4	10.66	0	0	0	0	0	102.80	153.17	262.95	412.42	501.10	607.10	599.42
5	22.546	1 555.51	2 382.06	3 159.36	3 202.66	3 215.28	2 983.53	2 975.27	2 832.71	2 818.24	2 786.56	2 692.71	3 439.39
6	30.253	0	0	253.77	562.84	1 094.50	1 307.65	1 484.59	1 530.95	1 570.25	1 609.28	1 711.75	1 784.45
7	33.196	0	0	158.93	429.60	933.75	1 120.31	1 347.78	1 387.73	1 450.98	1 475.24	1 609.46	1 611.54
8	37.001	2 573.03	7 226.19	7 721.37	7 646.68	6 595.91	5 924.82	4 335.48	2 709.04	825.15	222.24	0	0
9	42.653	0	185.77	689.56	700.13	718.74	725.40	776.39	895.31	964.67	1 061.91	1 360.33	1 369.99
10	48.933	3 739.18	4 422.73	5 152.15	3 184.45	158.77	109.30	0	0	0	0	0	0
11	52.439	1 517.56	1 585.08	2 036.55	2 263.37	2 323.40	2 124.79	2 104.51	2 160.04	2 232.56	2 293.79	2 585.09	2 694.91

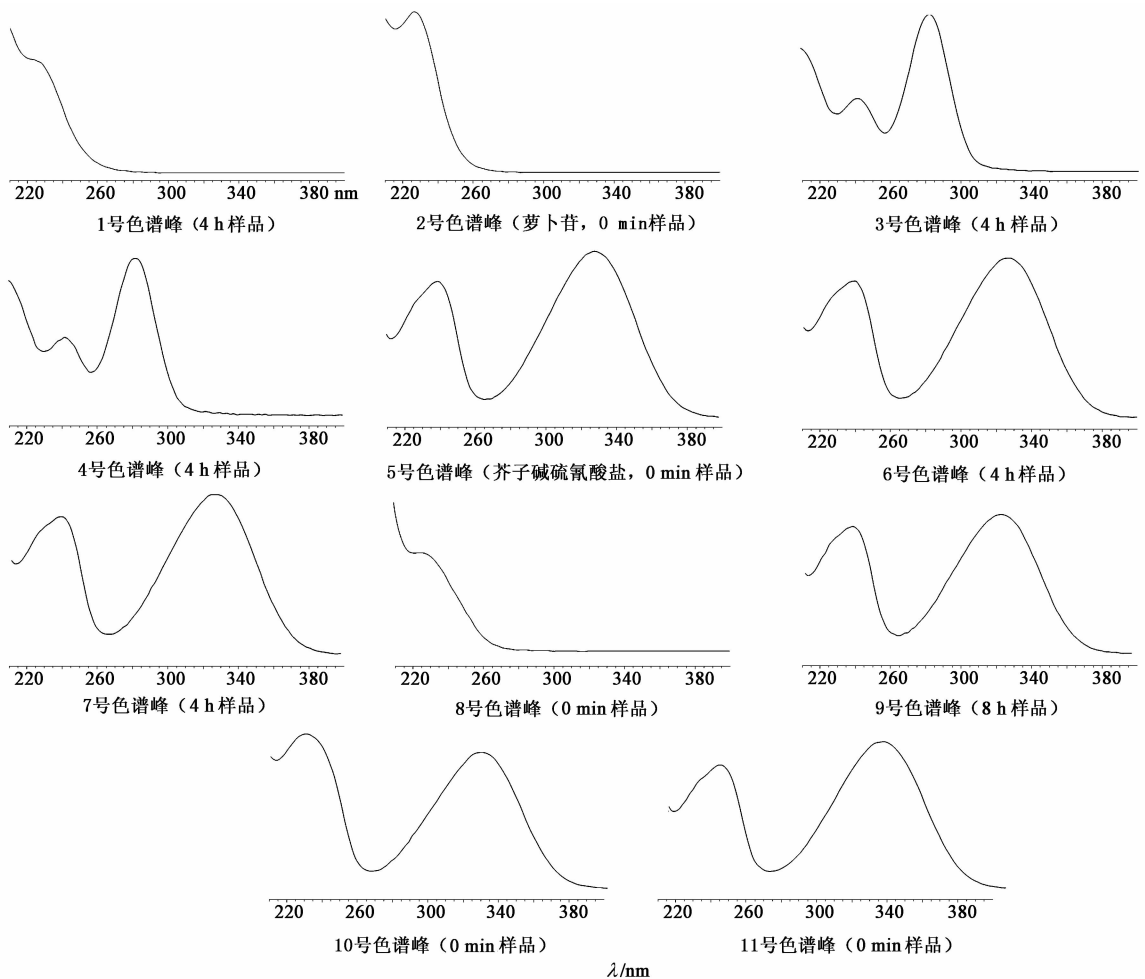


图 3 莱菔子不同浸泡时间下各特征峰的 UV 光谱

Fig. 3 UV spectra of each characteristic peak from Raphani Semen at different immersing time

化合物极性,也推断 1 号色谱峰为图 4 中化合物 2。由图 4 中化合物 3 的结构推断, $\text{—C}\equiv\text{N}$ 的 UV 吸收在近紫外区 ($< 200 \text{ nm}$)^[19], 故推断化合物 3 的 UV 吸收主要是由不饱和亚砷基引起的, 其 UV 光谱应该和萝卜苷, 8 号色谱峰和 1 号色谱峰相似, 但是目

前显示 3 号和 4 号色谱峰的 UV 光谱基本相同, 且与萝卜苷 UV 光谱相差甚远, 所以推断 3, 4 号色谱峰不是化合物 3。图 4 中化合物 4 的结构中不仅有饱和亚砷基, 还有 $\text{—S}=\text{C}=\text{N—}$ 不饱和基团, $\text{—S}=\text{C}$ 为硫酮基, 其 UV 吸收比 $\text{—C}=\text{O}$ 吸收在稍长

的波长处,而—C=O 在 280 nm 处有吸收^[19],而 3,4 号色谱峰在 290 nm 左右有个强 UV 吸收峰,故初步推断 3,4 号色谱峰可能为化合物 4,化合物 4 由于有顺反异构体,所以出现 3 号和 4 号 2 个色谱峰。

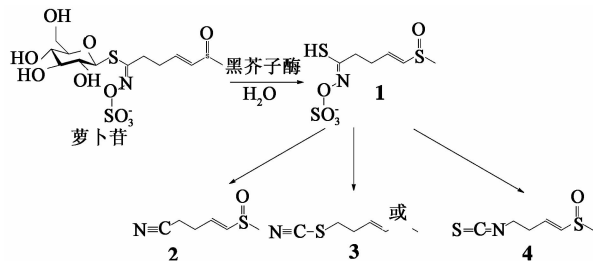


图 4 萝卜苷酶解过程的示意

Fig. 4 Schematic diagram of enzymolysis process of glucoraphenin

莱菔子中含有 β -D-(3-芥子酰基) 呋喃果糖基- α -D-葡萄糖苷, β -D-呋喃果糖基- α -D-(6-芥子酰基) 葡萄糖苷, β -D-(3-芥子酰基) 呋喃果糖基- α -D-(6-芥子酰基) 葡萄糖苷等芥子酸的苷类成分^[6]。结合本文各色谱峰的 UV 光谱特征,初步推断 10 号色谱峰为苷类成分,在浸泡过程中发生糖苷键酶解反应,生成 6,7,9 号色谱峰,这 3 个色谱峰可能为芥子酸或者 10 号峰的次生苷,但具体为何种物质还需通过植化分离或 LC-MS 进一步验证,同时这些成分之间转化机制也尚不明确,需在明确结构的基础上进一步对其转化过程和转化机制进行深入研究。吕文海等^[17]证实莱菔子炒制能起到“杀酶保苷”的作用,认为炒制能破坏黑芥子酶活性,抑制萝卜苷等硫苷类成分的酶解,通过本实验也可证实这点,同时还可证实其“杀酶保苷”炮制作用不仅体现在抑制硫苷类成分的酶解,还体现在炒制能破坏其他一些内生酶的活性,进而防止芥子酸的苷类成分的酶解,可为阐明莱菔子“生熟异治,生升熟降”的药性变化机制提供参考。

[参考文献]

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[M]. 北京:中国医药科技出版社,2015:272-273.

[2] 苏慧,岳琳,刘颖,等. 芥子及莱菔子饮片炮制前后物质基础变化规律分析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2018,24(7):23-26.

[3] ZHANG X, LIU H B, JIA J J, et al. Two novel sulfur compounds from the seeds of *Raphanus sativus* L. [J]. J Asian Nat Prod Res, 2010,12(2):113-118.

[4] 蒋海强,丁臻,周洪雷. 高效液相色谱测定莱菔子总碱中芥子碱硫氰酸盐含量[J]. 中国实验方剂学杂志, 2012,18(17):78-80.

[5] 孙忠迪,王群,李书云,等. 炮制对莱菔子中脂肪油的

含量影响及 GC-MS 分析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2013,19(1):67-69.

[6] 金洪光,李玉全,凌云,等. 莱菔子化学成分的分离与鉴定[J]. 食品科学, 2018,39(6):35-40.

[7] Sham T T, Yuen A C, Ng Y F, et al. A review of the phytochemistry and pharmacological activities of Raphani Semen [J]. Evid Based Complement Alternat Med, 2013, doi:10.1155/2013/636194.

[8] LI Y L, YANG W Q, ZHU Q J, et al. Protective effects on vascular endothelial cell in *N*'-nitro-*L*-arginine (*L*-NNA)-induced hypertensive rats from the combination of effective components of *Uncaria rhynchophylla* and Semen Raphani [J]. Biosci Trends, 2015, 9(4):237-244.

[9] 杨金果,李运伦,周洪雷. 钩藤和莱菔子生物碱抗高血压血管内皮细胞损伤效应[J]. 中成药, 2013, 35(5):889-893.

[10] 张国侠,盖国忠. 莱菔子总生物碱对 Apo E 基因敲除小鼠血脂的影响[J]. 中国老年学杂志, 2010,30(6):844-845.

[11] ZHANG H Q, CHEN S Y, WANG A S, et al. Sulforaphane induces adipocyte browning and promotes glucose and lipid utilization [J]. Mol Nutr Food Res, 2016,60(10):2185-2197.

[12] 谭鹏,薛玲,吕文海. 莱菔子不同炮制品对呼吸系统作用的实验研究[J]. 山东中医杂志, 2005,24(5):300-302.

[13] Egner P A, CHEN J C, WANG J B, et al. Bioavailability of sulforaphane from two broccoli sprout beverages: results of a short term, cross-over clinical trial in Qidong, China [J]. Cancer Prev Res (Phila), 2011, 4(3):384-395.

[14] Jadoun J, Yazbak A, Rushrush S, et al. Identification of a new antibacterial sulfur compound from *Raphanus sativus* seeds [J]. Evid Based Complement Alternat Med, 2016, doi:10.1155/2016/9271285.

[15] Royston K J, Tollefsbol T O. The epigenetic impact of cruciferous vegetables on cancer prevention [J]. Curr Pharmacol Rep, 2015,1(1):46-51.

[16] 唐健元,张磊,彭成,等. 莱菔子行气消食的机制研究[J]. 中国中西医结合消化杂志, 2003, 11(5):287-289.

[17] 吕文海,任涛,苏永汶,等. 炮制抑制莱菔子中萝卜苷酶解转化的初步实验研究[J]. 中国中药杂志, 2011, 36(8):980-983.

[18] Malik M S, Riley M B, Norsworthy J K, et al. Glucosinolate profile variation of growth stages of wild radish (*Raphanus raphanistrum*) [J]. J Agric Food Chem, 2010,58(6):3309-3315.

[19] 宁永成. 有机化合物结构鉴定与有机波谱学[M]. 北京:科学出版社,2008:369.

[责任编辑 刘德文]