

文章编号:1001-6880(2018)Suppl-0049-08

荞麦中 Fagopyrins 的提取研究及种和品种间的含量差异分析

芦莎¹, 李艳琴^{1*}, 李彬春¹, 马名川²¹山西大学生物技术研究所, 化学生物学与分子工程教育部重点实验室;²山西省农业科学院农作物品种资源研究所, 太原 030006

摘要: 使用 90% 丙酮、纯甲醇、60% 冰醋酸和 80% 四氢呋喃分别提取荞麦叶中的荞麦光敏素(Fagopyrins), 通过分光光度法和高效液相色谱法分析提取液中光敏素的含量及其紫外图谱, 并用电喷雾质谱法对 90% 丙酮提取液中的光敏素进行鉴定。最终确定 90% 丙酮为最佳提取剂, 分光光度法为简便快速的分析方法, 提取液中以 Fagopyrin F 为主, 含少量 Fagopyrin D 和/或 Fagopyrin E。以光敏素含量为指标, 通过单因素和正交试验对提取工艺进行优化, 实验结果表明最佳提取条件为: 丙酮浓度 85%、料液比 105:3 (mg: mL)、提取温度 55 ℃ 和提取时间 1.5 h, 在此条件下, 荞麦叶光敏素含量为 786 μg/g。利用最佳提取条件测定荞麦属的 3 个种 20 个品种及植株不同部位的光敏素含量, 结果表明, 金荞叶光敏素含量高于甜荞和苦荞, 最高可达 1638 μg/g, 而后两者差异不明显, 含量分别为 1049~1392 μg/g 和 972~1344 μg/g; 8 种甜荞花和叶的光敏素含量分别为 818~1834 μg/g 和 483~1282 μg/g; 除香甜荞 2 号外, 其余均是花的光敏素含量最高, 整体来看, 花中光敏素含量比叶高近 1 倍; 而荞麦种子(去壳)的光敏素含量极低, 仅为 55~98 μg/g。分析荞麦叶中黄酮含量和光敏素含量的相关性, 黄酮含量金荞最高, 苦荞次之, 甜荞最低; 荞麦叶中黄酮与光敏素含量呈正相关; 但从黄酮含量与光敏素含量的比值来看, 苦荞叶显著高于甜荞叶。以上研究为荞麦优良品种的筛选提供依据, 也为荞麦食用安全性评价的研究奠定基础。

关键词: 荞麦光敏素; 提取剂; 分光光度法; 高效液相色谱法; 黄酮与光敏素含量

中图分类号: Q946.8

文献标识码: A

DOI: 10.16333/j.1001-6880.2018.S.007

Research of Fagopyrins Isolation from Buckwheat and Analysis of the Difference in Content between Species and Varieties

LU Sha¹, LI Yan-qin^{1*}, LI Bin-chun¹, MA Ming-chuan²¹Institute of Biotechnology of Shanxi University, Key Laboratory of Chemical Biology and Molecular Engineering of Ministry of Education;²Institute of Crop Germplasm Resources, Shanxi Academy of Agricultural Sciences, Taiyuan 030006, China

Abstract: The Fagopyrins in buckwheat leaves was extracted by 90% acetone, methanol, 60% glacial acetic acid and 80% tetrahydrofuran respectively. The Fagopyrins ultraviolet spectrum and content in the extract was analyzed by UV-vis spectrophotometry and HPLC, and identified Fagopyrins of 90% acetone extract by electrospray ionization mass spectrometry. Then, 90% acetone was used as the best extractant and UV-vis spectrophotometry was the simple and fast analytical method, the extract is mainly Fagopyrin F and contains a small amount of Fagopyrin D and/or Fagopyrin E. The Fagopyrins content was used as a reference index, and the process conditions of Fagopyrins extraction were optimized by single factor and orthogonal experiments. The optimum extraction conditions were as follows: 1.5 h of extraction time, 85% acetone, 55 ℃ of extraction temperature, and 105:3 (mg: mL) of material liquid ratio. Under this condition, the content of Fagopyrins in buckwheat leaves was 786 μg/g. The method was used to determine the content of Fagopyrins in 20 varieties of 3 species buckwheat and different parts of the buckwheat. The results showed that the content of Fagopyrins in cymosum buckwheat leaves was higher than that of common buckwheat and tartary buckwheat, and the highest content was 1638 μg/g. The difference between the latter two was not obvious, and the content was between 1049-1392 μg/g and 972-1344 μg/g respectively. The Fagopyrins content of 8 varieties of common buckwheat flowers and leaves were 818-1834 μg/g and 483-1282 μg/g, respectively. Except for the Xiang common buckwheat No. 2, the Fagopyrins content of the flowers was the highest. On the whole, the content of Fagopyrins in the flowers was nearly 1 time higher

收稿日期:2018-09-17 接受日期:2018-11-19

基金项目:山西省科技厅“生物农业产业科技创新专项”(201603D21108-4);国家燕麦荞麦产业技术体系项目(CARS-07-A1)

*通信作者 E-mail:yanqin@sxu.edu.cn

than that of the leaves, while the Fagopyrins content of the buckwheat groats was extremely low, only 55–98 μg/g. We analyzed the correlation of buckwheat leaves between flavonoids and Fagopyrins content. For content of flavonoids, cymosum buckwheat was the highest, followed by tartary buckwheat, and the lowest was common buckwheat. The content of flavonoids in buckwheat leaves was positively correlated with the content of Fagopyrins. However, from the ratio of flavonoids to Fagopyrins, tartary buckwheat leaves were significantly higher than common buckwheat leaves. Above research provided the basis for the selection of buckwheat excellent varieties and also laid a foundation for the research on the safety evaluation of buckwheat.

Key words: fagopyrins; extract; UV-vis spectrophotometry; HPLC; flavonoids and fagopyrins content

荞麦是一种药食两用的植物,其种子、尤其是花、叶和麸皮中含有丰富的类黄酮,具有很好的抗氧化作用^[1]和适当的葡萄糖苷酶、淀粉酶和脂肪酶的抑制作用^[2-4],其黄酮提取物可以作为预防和治疗高血糖、高血脂和高血压的药物^[5,6]。随着人们对健康食品的重视,对荞麦需求量的增加不仅是荞麦种子,而且还有荞麦嫩叶、芽苗^[7]和提取物。然而早在7世纪和13世纪,就有记载说吃未煮熟的荞麦叶子会引起皮肤瘙痒,也有报道说摄入大量的荞麦叶,会引起皮炎,脱发,气喘和昏厥等症状。直到19世纪40年代,一些科学家才发现荞麦中的光毒性物质—Fagopyrins,有人称其为荞麦碱^[8,9],我们将其译为荞麦光敏素。荞麦光敏素是由一类含金丝桃素母环的苯丙二蒽酮化合物组成,其性质类似于金丝桃素^[10],目前文献已报道出六种结构:A、B、C、D、E和F(见图1)^[11],但均未有纯品。虽然摄入过量荞麦光敏素后,光照条件下会造成不良反应,但是它也可以作为光动力治疗中的光敏剂^[12],用于癌症的治疗,使肿瘤细胞产生不可逆的光损伤^[13];它还是酪氨酸激酶抑制剂^[14],能够抑制肿瘤增值和分化,具有抗癌和抑菌^[15]等作用。目前关于荞麦光敏素的研究国内鲜有报道,我国作为荞麦生产和消费大国,非常有必要对荞麦、尤其是植株和芽苗的安全性进行评估。本文通过分析比较荞麦光敏素的不同提取剂和测定方法,旨在选取一种最佳提取剂和简便快速的测定方法,并通过比较荞麦的不同品种和不同部位的光敏素含量,以及荞麦叶中黄酮类化合物和光敏素含量的相关性,为荞麦优良品种的筛选提供

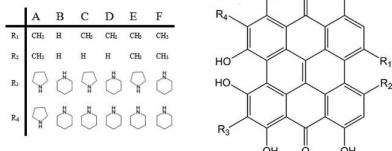


图1 荞麦光敏素可能的六种结构

Fig. 1 Six possible structures of Fagopyrins

依据,也为荞麦食用安全性评价的研究奠定基础。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

材料:包括苦荞、甜荞和金荞在内的20个荞麦品种的叶、花和种子(表1)。材料来源于山西省农科院种植基地,每份材料取15株混合,干燥后,磨碎,过四十目筛备用。

表1 荞麦品种

Table 1 Buckwheat varieties

种 Species	品种 Varieties	种 Species	品种 Varieties
苦荞 Tartary buckwheat	迪苦2号 通苦荞1号 云苦荞3号 品苦 定苦荞1号 贵米苦18 六苦1501 凉山苦荞 晋荞麦 刺荞	甜荞 Common buckwheat 香甜荞2号 贵甜荞2号 苏荞2号 品甜荞1号 赤甜荞1号 金荞 Cymosum buckwheat 兴隆金荞 大足金荞	信农1号 品甜荞2号 香甜荞2号 贵甜荞2号 苏荞2号 品甜荞1号 赤甜荞1号 通甜荞2号 兴隆金荞 大足金荞

试剂:丙酮、甲醇、冰醋酸和四氢呋喃均为分析纯,购于生工生物工程(上海)有限公司;乙腈、三氟乙酸均为色谱纯,购于生工生物工程(上海)有限公司;金丝桃素标准品和芦丁标准品,购于上海源叶生物技术有限公司。

1.2 仪器与设备

电子天平(上海精密科学仪器有限公司),Agilent 1200系列高效液相色谱仪(安捷伦科技有限公司),Centrifuge 5424高速离心机(德国Eppendorf公司),Lambda35双光束紫外可见分光光度计(美国Perkin Elmer公司)

1.3 实验方法

1.3.1 提取剂的选择

根据文献报道^[11,16-18],我们选定90%丙酮、甲

醇、60% 冰醋酸和 80% 四氢呋喃为提取剂, 分别取 3 mL 提取剂与 100 mg 荞麦叶粉混合, 在 45 ℃ 磁力搅拌器中提取 4 h, 7 000 × g 离心 8 min, 取上清, 将沉淀再次提取, 离心, 取上清与第一次的混合, 提取液见光放置 12 h 后, 冻干, 用甲醇溶解, 待测。

1.3.2 荞麦光敏素的测定

1.3.2.1 分光光度法^[17-20]

分别取上述待测溶液各 1 mL, 测其在 590 nm 左右的吸光值, 计算光敏素的含量。

$$\text{光敏素含量} (\mu\text{g/g}) = \frac{C * V}{m * (1 - H)}$$

C: 根据金丝桃素标准曲线得出的光敏素浓度 ($\mu\text{g/mL}$);

V: 提取液的体积 (mL)

m: 称取样品的质量 (g)

H: 样品水分的质量分数 (%)

以金丝桃素标品绘制标准曲线: 精确称取金丝桃素 0.0014 g, 置于 25 mL 的容量瓶中, 加适量甲醇溶解、定容, 获得 56 $\mu\text{g/mL}$ 的金丝桃素母液, 分别精密吸取 0.5、1、1.5、2、2.5 mL 的金丝桃素母液置于 10 mL 的容量瓶中, 用甲醇定容, 获得 2.8、5.6、8.4、11.2、14 $\mu\text{g/mL}$ 的金丝桃素溶液, 在 588 nm 处测其吸光值。以金丝桃素浓度为横坐标, 吸光值为纵坐标绘制标准曲线。

1.3.2.2 高效液相色谱法^[11,20,21]

HPLC 的流动相 A 液: 0.1% 三氟乙酸水溶液 (v/v)、B 液: 0.1% 三氟乙酸乙腈溶液 (v/v), 梯度变化为 0 ~ 10 min: 60% ~ 100% B; 10 ~ 40 min:

表 2 提取光敏素的因素与水平表
Table 2 Factors and levels of orthogonal design for extracting Fagopyrins

水平 Levels	A 提取时间 Extraction time (h)	B 提取剂浓度 Extractant concentration (%)	C 提取温度 Extraction temperature (℃)	D 料液比 Material to liquid ratio (mg: mL)
1	1	80	45	105: 3
2	1.5	85	50	110: 3
3	2	90	55	115: 3

1.3.6 不同品种及部位的光敏素含量

以提取温度 55 ℃、提取时间 1.5 h、提取剂浓度 85% 和料液比 105: 3 (mg: mL) 为提取条件, 分别测定不同品种荞麦的叶、花和种子中光敏素含量。

1.3.7 不同品种荞麦叶黄酮的含量

称取 200 mg 荞麦叶粉, 30 mL 70% 甲醇溶液, 在 65 ℃ 恒温水浴中震荡提取 2 h, 4 000 × g 离心 10

min, 上清用 70% 甲醇溶液定容 50 mL, 待测^[22]。吸取 1 mL 待测液于 10 mL 容量瓶中, 分别加入 2 mL 0.1 mol/L 三氯化铝溶液和 3 mL 1.0 mol/L 乙酸钾溶液, 用 70% 甲醇定容, 摆匀, 放置 30 min。在波长 420 nm 处测其吸光值。以芦丁标品绘制标准曲线。(参照国家农业行业标准 NY/T1295 ~ 2007,《荞麦及其制品中总黄酮含量的测定》)

1.3.3 电喷雾质谱法鉴定提取液中的光敏素

90% 丙酮提取液中荞麦光敏素的鉴定由北京金锘检测服务有限公司完成。色谱条件为: Thermo Ultimate 3 000 液相色谱仪, 色谱柱: Waters Acquity UPLC HSS T3 (2.1 × 50 mm, 1.8 μm), 流速 0.3 mL/min, 柱温 40 ℃, 流动相 A: 0.1% 乙酸水溶液 (v/v), 流动相 B: 乙腈, 梯度变化为 0 ~ 3 min: 5% ~ 90% B, 3 ~ 5 min: 90% B, 5 ~ 5.5 min: 90% ~ 5% B, 5.5 ~ 6 min: 5% B。质谱条件: Thermo Scientific Q Exactive (Bremen, Germany) 质谱仪, ESI 离子模式, 毛细管电压 25 V, 毛细管温度 300 ℃, 分辨率 60 000, 质量扫描范围 m/z 300 to 2 000 Da。

1.3.4 提取条件对光敏素含量的影响

分别选取提取时间 (0.5、1、2、3、4 h)、丙酮浓度 (60%、70%、80%、90%、100%)、提取温度 (40、45、50、55、60 ℃) 和料液比 (80: 3、90: 3、100: 3、110: 3、120: 3) 四个因素做单因素实验, 以确定相关因素及各因素的合适范围。

1.3.5 最佳提取条件的正交试验

分别选取提取时间、丙酮浓度、提取温度和料液比 4 个因素及对应的 3 个较优水平, 进行 $L_9(3^4)$ 正交试验, 确定提取光敏素的最佳工艺条件。

$$\text{黄酮含量}(\%) = \frac{C * V * D}{m * 1000 * (1 - H)} * 100$$

C:根据芦丁标准曲线得出黄酮浓度(mg/mL)

V:待测液体积(mL)

D:待测液稀释倍数

m:荞麦样品质量(g)

H:样品水分质量分数(%)

2 结果与分析

2.1 提取剂的选择及2种测定方法的比较

分光光度法:我们对90%丙酮、甲醇、80%四氢呋喃和60%冰醋酸提取液分别进行吸收光谱扫描,前3种提取液吸收峰分别在592、605、605 nm,而冰醋酸提取液在590 nm左右的吸收峰被其它物质的吸收所掩盖。根据金丝桃素标准曲线,以最大吸收值计算不同提取液中光敏素含量(图2),结果表明,90%丙酮和80%四氢呋喃提取液中光敏素含量较高。

高效液相色谱法:将上述待测液用高效液相色谱法分析(图3),结果表明,金丝桃素出峰时间是22 min。在19~22 min,90%丙酮提取液和80%四

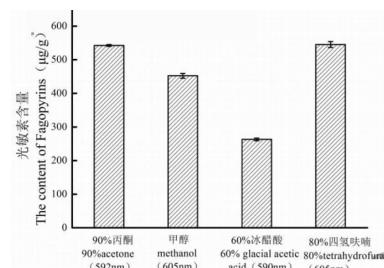


图2 不同提取液中光敏素含量

Fig. 2 The content of Fagopyrins in different extracts

氢呋喃提取液出现三个吸收峰,甲醇提取液只有两个峰,而60%冰醋酸提取液没有吸收峰。根据金丝桃素标准曲线,以待测液峰面积计算其光敏素含量(表3),结果显示,90%丙酮提取液和80%四氢呋喃提取液中光敏素含量较高,而冰醋酸中不含有光敏素。通过比较两种分析方法,可以看出,分光光度法比高效液相色谱法测定结果高近1倍。由于90%丙酮提取液的吸收峰更接近590 nm,且四氢呋喃毒性大并有刺激性气味,故后续实验选择90%丙酮为最佳提取剂。

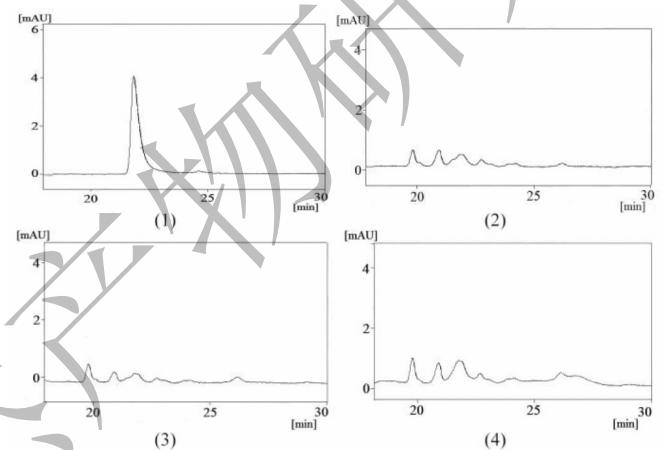


图3 高效液相色谱图

Fig. 3 The chromatograms of HPLC

注:(1)金丝桃素;(2)90%丙酮提取液;(3)甲醇提取液;(4)80%四氢呋喃提取液。

Note: (1) hypericin; (2) 90% acetone extract; (3) methanol extract; (4) 80% tetrahydrofuran extract.

2.2 电喷雾质谱法鉴定提取液中光敏素

用电喷雾质谱法对90%丙酮提取液中荞麦光敏素进行了鉴定,结果显示(图4),提取液中有2种物质的分子量分别对应荞麦光敏素F、D和/或E,其中光敏素F吸收强度为4.73E8,而光敏素D和/或E吸收强度为3.90E6,所以,荞麦光敏素F的含量远远高于D和/或E。

2.3 提取条件对光敏素含量的影响

由图5可知,提取温度在40~60 °C之间,光敏素含量随着温度升高而增加,但丙酮沸点是53 °C,当提取温度达到60 °C时,丙酮挥发快且实验过程不易操作;料液比对光敏素提取影响不大,在110:3时,光敏素含量达到最高;提取时间在0.5~4 h之内,光敏素含量缓慢地小量增加;而提取剂浓度大幅

表 3 不同分析方法的比较

Table 3 The comparison of different analysis methods

提取剂 Extractant	90% 丙酮 90% acetone	甲醇 Methanol	60% 冰醋酸 60% Glacial acetic acid	80% 四氢呋喃 80% Tetrahydrofuran
紫外分光光度法光敏素含量(μg/g) UV-vis	542	452	263	545
高效液相色谱法光敏素含量(μg/g) HPLC	277	231	0	329

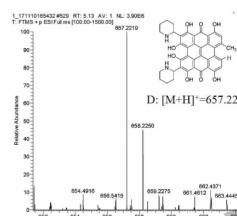
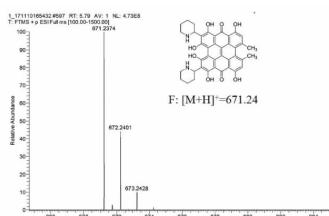


图 4 90% 丙酮提取液正离子模式下的电喷雾质谱图

Fig. 4 The ESI/MS analysis of 90% acetone extract in a positive ion mode

影响光敏素含量,当丙酮浓度达到 90% 时,光敏素含量最大,之后急剧下降。综上所述,选择最佳提取

条件范围为,提取温度 45~55 °C、料液比 105:3~115:3、提取时间 1~2 h 和提取剂浓度 80%~90%。

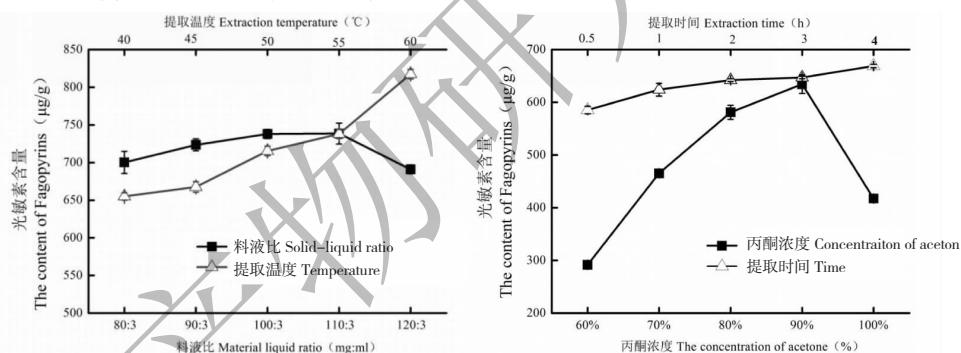


图 5 提取条件对光敏素含量的影响

Fig. 5 The influence of extraction conditions on Fagopyrins content

2.4 正交试验确定最佳提取条件

为了综合研究提取时间、丙酮浓度、提取温度和料液比对光敏素含量的影响,将以上因素作为变量,设计 L₉(3⁴) 正交试验进一步优化提取光敏素的方案,结果如表 4 所示。从 R 值可以看出 C > B > D > A,即提取温度 > 丙酮浓度 > 料液比 > 提取时间。比较各因素的 K 值可知,最佳工艺水平组合为 A₂B₂C₃D₁,即提取时间 1.5 h,丙酮浓度 85%,提取温度 55 °C,料液比 105:3,在最佳提取条件下,光敏素含量可以达到 786 μg/g。

2.5 荞麦不同品种及不同部位光敏素含量

3 个种共 20 个品种的荞麦叶光敏素含量结果

显示(图 6),品种不同光敏素含量亦有差别,总体而言,金荞叶光敏素含量较高,最高可达 1 638 μg/g,甜荞和苦荞差异不大,含量分别在 1 049~1 392 μg/g 和 972~1 344 μg/g 范围内。

分别测定同一时期 8 种甜荞的花、叶和去壳种子的光敏素含量(图 7),结果显示,花光敏素含量是 818~1 834 μg/g,叶光敏素含量是 483~1 282 μg/g,除香甜荞 2 号叶的光敏素含量大于花,其余均是花中光敏素含量最高,整体来看,花中光敏素含量比叶高近 1 倍;而荞麦种子(去壳)的光敏素含量极低,仅为 55~98 μg/g。

表 4 $L_9(3^4)$ 正交试验结果

Table 4 The results of the orthogonal test

试验号 No.	A	B	C	D	光敏素含量 ($\mu\text{g/g}$)
1	1	1	1	1	639.82
2	1	2	2	2	729.49
3	1	3	3	3	736.31
4	2	1	2	3	709.14
5	2	2	3	1	785.63
6	2	3	1	2	654.47
7	3	1	3	2	696.43
8	3	2	1	3	696.52
9	3	3	2	1	709.80
K_1	693.770	681.797	663.603	711.750	
K_2	716.413	731.383	710.313	687.633	
K_3	700.917	697.920	737.183	711.717	
R	22.643	49.586	73.580	24.117	

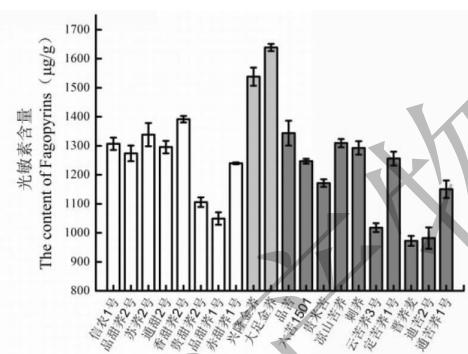


图 6 不同品种荞麦叶中光敏素含量

Fig. 6 The fagopyrins content of different varieties of buckwheat leaves

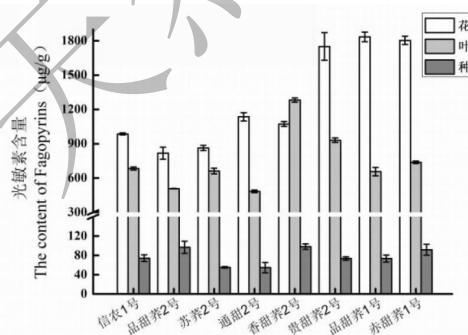


图 7 甜荞不同部位光敏素含量

Fig. 7 The fagopyrins content of common buckwheat's different parts

2.6 不同品种荞麦叶中黄酮类化合物含量

文献报道黄酮类化合物可以保护人体免受苯丙二蒽酮的光毒性^[25],故测定各品种荞麦叶中黄酮含量(图 8),结果显示,金荞叶中黄酮含量最高,苦荞次之,甜荞最低;苦荞中凉山苦荞黄酮含量显著高于其它苦荞。

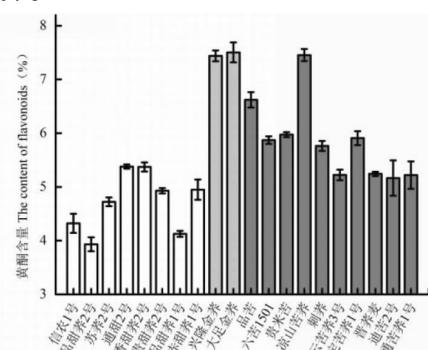


图 8 不同品种荞麦叶黄酮的含量

Fig. 8 The flavonoids content of different varieties of buckwheat leaves

2.7 荞麦叶中黄酮类化合物与光敏素相关性分析

表 9 结果显示,荞麦叶中光敏素与黄酮类化合物含量呈正相关,即光敏素含量高,黄酮含量也高;但从黄酮含量与光敏素含量的比值来看,苦荞叶明

显高于甜荞叶,所以食用苦荞叶相对较安全。

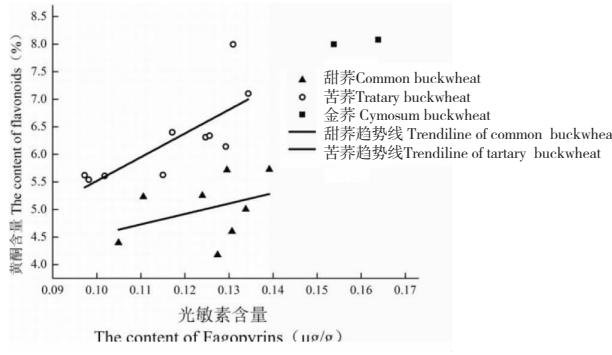


图 9 不同品种荞麦叶黄酮和光敏素的相关性

Fig. 9 The correlation between flavonoids and Fagopyrins content of different varieties of buckwheat leaves

3 结论

文献报道荞麦光敏素在 590 nm 处有吸收峰^[17,18], 我们对 90% 丙酮、甲醇、80% 四氢呋喃和 60% 冰醋酸提取液分别进行吸收光谱扫描, 前 3 种提取液的吸收峰分别在 592、605、605 nm, 而冰醋酸提取液在 590 nm 处的吸收峰可能被其它物质的吸收所掩盖。可能是由于提取方法和纯度的影响, 而后续实验也证明不同品种不同部位的光敏素, 其最大吸收峰也会发生略微变化。最常用的荞麦光敏素分析方法是分光光度法^[17-20] 和高效液相色谱法^[11,20,21], Eva Tavcar Benkovic^[11] 用高效液相色谱法分析荞麦光敏素, 得到 8 个吸收峰, 即光敏素的 8 种不同结构, 其出峰时间在 12~20 min, 金丝桃素出峰时间是 15 min。本实验通过高效液相色谱法得到 3 个吸收峰, 其出峰时间在 19~22 min, 金丝桃素出峰时间是 22 min。可以看出金丝桃素的出峰时间包含在样品出峰时间内。Eguchi^[20] 比较了这两种方法, 发现用紫外分光光度法测定的含量比高效液相色谱法高 1~1.5 倍。本实验结果同文献报道一致。尽管高效液相色谱法更加精确, 但是操作复杂, 所以选用分光光度法为简单、高效的分析方法。我们又用电喷雾质谱法鉴定 90% 丙酮提取液发现, 提取液中有两种物质的分子量分别对应荞麦光敏素 F、D 和/E, 这可能与液相色谱图中的三个峰相对应。

Stojilkovski^[21] 研究表明, 金荞花中光敏素含量最高, 而我们比较了不同品种荞麦叶的光敏素含量, 同样发现叶中光敏素含量最高的亦是金荞。据文献报道, 荞麦的不同部位中, 花的光敏素含量最

高^[20,21]。本实验结果亦显示光敏素含量为: 花 > 叶 > 脱壳种子。由于荞麦光敏素具有抗癌和抑菌作用, 所以在提取光敏素时, 可以选择光敏素含量较高的金荞或荞麦花, 而荞麦种子光敏素含量极低, 所以日常食用不会有危害。若食用荞麦芽菜和苗菜或用荞麦叶作为饲料, 可以选择光敏素含量较低的贵甜荞 2 号、品甜荞 1 号、晋荞麦和迪苦 2 号, 并在食用后尽量避免强光照射。目前, 关于荞麦光敏素的最小毒性剂量是不确定的, Kreft^[17] 以金丝桃素光毒剂量为参考, 确定每公斤体重的个体每天可摄入 0.14 g 的干芽苗, 相当于 40 颗鲜芽苗; 但是 Theurer^[23] 认为荞麦光敏素的光毒性比金丝桃素光毒性小至少十倍; Chick^[24] 用荞麦花、叶和种子喂养小鼠, 发现花会引起最严重的光敏症, 实验分别以每天 0.01、0.02 和 0.05 g 干花/100 g 体重喂养小鼠, 小剂量没有发现光毒性; 中剂量在 13~14 天时出现光毒特征; 大剂量在 5~6 天时出现光毒特征。

有文献报道, 黄酮类物质可以保护人体免受苯丙二蒽酮的光毒性^[25], 所以探求荞麦中光敏素和黄酮类物质含量的关系变得尤为重要, 结果显示, 荞麦叶中光敏素和黄酮类化合物含量呈正相关, 这与 Stojilkovski^[21] 的结果相一致。但从黄酮含量与光敏素含量的比值来看, 苦荞叶明显高于甜荞叶, 暗示甜荞叶的光毒性相对大于苦荞叶, 但这一结论还需要大量动物实验进一步证明。

参考文献

- Li BC, Li YQ, Hu QB. Antioxidant activity of flavonoids from tartary buckwheat bran [J]. *Toxicol Environ Chem*, 2016, 98: 429-438.
- Li YQ(李艳琴), Zhou FC(周凤超), Shan F(陕方), et al. Effects of Different solvent extracts from buckwheat bran on α -glucosidase activity [J]. *Food Sci*(食品科学), 2010, 31(17): 10-13
- Li YQ, Gao F, Gao F, et al. Study on the interaction between 3 flavonoid compounds and α -amylase by fluorescence spectroscopy and enzymatic kinetics [J]. *Food Sci*, 2009, 74: 199-203.
- Yang P(杨鹏), Li YQ(李艳琴). Inhibitory effect of flavonoids and fagopyritols from buckwheat on pancreatic lipase [J]. *Food Sci*(食品科学), 2015, 36(11): 60-63.
- Bao T, Wang Y, Li YT, et al. Antioxidant and antidiabetic properties of tartary buckwheat rice flavonoids after in vitro digestio [J]. *J Zhejiang Univ-Sci B (Biomed & Biotech)*

- 2016, 12:941-951
- 6 Ren Q(任强). To research progress in chemical constituents and biological activities of fagopyrum[J]. *J Jining Med Univ* (济宁医学院学报), 2017, 40:251-255.
- 7 Sun GJ(孙国娟), Gui Y(桂英), Liu XX(刘笑笑), et al. Study on antioxidant activity of buckwheat buds [J]. *Food Ind* (食品工业), 2012, 10:120-123.
- 8 Guo YX(郭永霞), Kong XQ(孔祥清). Advances in the compounds with herbicidal activity from natural products [J]. *Plant Prot* (植物保护), 2005, 31(6):11-16.
- 9 Nie W(聂薇), Li ZG(李再贵). Nutritional components and prophylactic values of tartary buckwheat [J]. *Food Sci Technol Cereal Oil* (粮油食品科技), 2016, 24(1):40-45.
- 10 Sytar O, Breistic M, Rai M. Possible ways of fagopyrin biosynthesis and production in buckwheat plants [J]. *Fitoterapia*, 2013, 84:72-79.
- 11 Benkovic ET, Zigon D, Friedrich M, et al. Isolation, analysis and structures of phototoxic fagopyrins from buckwheat [J]. *Food Chem*, 2014, 143:432-439.
- 12 Ebermann R, Alth G, Kreitner M, et al. Natural products derived from plants as potential drugs for the photodynamic destruction of tumor cells [J]. *J Photochem and Photobiol*, 1996, 36:95-97.
- 13 Xu JH(许娇红), Zhang ZQ(张志强), Liu Y(刘洋), et al. Effect of curcumin derivatives on activity of protein tyrosine kinase in K562 cells [J]. *J of Fujian Med Univ* (福建医科大学学报), 2010, 3:165-167, 171.
- 14 Samel D, Donnella-Deana A, De Witte P. The effect of purified extract of *Fagopyrum esculentum* (buckwheat) on protein kinases involved in signal transduction pathways [J]. *Planta Med*, 1996, 62:106-110.
- 15 Sytar O, Švediene J, Ložiūne K, et al. Antifungal properties of hypericin, hypericin tetrasulphonic acid and fagopyrin on pathogenic fungi and spoilage yeasts [J]. *Pharm Biol*, 2016, 54:3121-3125.
- 16 Benkovic ET, Kreft S. Fagopyrins and protofagopyrins: Detection, analysis, and potential phototoxicity in buckwheat. [J]. *J Agr Food Chem*, 2015, 63:5715-5724.
- 17 Kreft S, Janeš D, Kreft I. The content of fagopyrin and polyphenols in common and tartary buckwheat sprouts [J]. *Acta Pharm*, 2013, 63:553-560.
- 18 Obolt L, Kreft S, Kreft I, et al. Distribution of selenium and phenolics in buckwheat plants grown from seeds soaked in Se solution and under different levels of UV-B radiation [J]. *Food Chem*, 2008, 110:691-696.
- 19 Hinneburg I, Neubert RH. Influence of extraction parameters on the phytochemical characteristics of extracts from buckwheat (*Fagopyrum esculentum*) herb [J]. *J Agr Food Chem*, 2005, 53:3-7.
- 20 Eguchi K, Anase T, Osuga H. Development of a high-performance liquid chromatography method to determine the fagopyrin content of tartary buckwheat (*Fagopyrum tartaricum Gaertn.*) and common buckwheat (*F. esculentum Moench*) [J]. *Plant Prod Sci*, 2009, 12:475-480.
- 21 Stojiljkovski K, Glavac NK, Kreft S, et al. Fagopyrin and flavonoid contents in common, tartary, and cymosum buckwheat [J]. *J Food Compos Anal*, 2013, 32:126-130.
- 22 Hu QB(胡蕲缤), Yao YY(姚瑛瑛), Li YQ(李艳琴), et al. Determination and comparison of total flavonoid content from various parts of dimrent buckwheats [J]. *Food and Drug* (食品与药品), 2013, 15:394-396.
- 23 Theurer C, Gruetzner KI, Freeman SJ. *In vitro* phototoxicity of hypericin, fagopyrin rich, and fagopyrin free buckwheat herb extracts [J]. *Pharm Pharmacol Lett*, 1997, 7:113-115.
- 24 Chick H, Ellinger P. The photosensitizing action of buckwheat (*Fagopyrum esculentum*) [J]. *J Physiol*, 1941, 100: 212-230.
- 25 Wieslander G, Norbäck D. Buckwheat consumption and its medical and pharmalogical effects-a review of the literature [C]. Chunchon:IBRA, 2001.

(上接第 193 页)

- 8 Zhang X(张潇), Gao Y(高耀), Xiang H(向欢), et al. An exploration on mechanism of antidepressant of Jiaotai Pill based on network pharmacology [J]. *Chin Tradit Herb Drug* (中草药), 2017, 48:1584-1590.
- 9 Yang S(杨帅), Pan Y(潘晔), Song YQ(宋彦奇), et al. Effects of Jiaotai Pill on behavior and monoamine neurotransmitters of depression rat model [J]. *Chin Traditi Herb Drug* (中草药), 2016, 47:4218-4223.

- 10 Zhang X(张潇), Tian JS(田俊生), Liu H(刘欢), et al. Progress of new antidepressant drugs development [J]. *Chin J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2017, 42(1):29-33.
- 11 Zheng X(郑啸), Wang GJ(王广基), Hao HP(郝海平). Update on immune and metabolic dysregulation in major depressive disorder and the implications for drug intervention [J]. *Acta Pharmaceutica Sinica* (药学学报), 2017, 52(1): 19-25.