

DOI:CNKI:61-1390/S.20110810.1103.030

网络出版时间:2011-08-10 11:03

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/61.1390.S.20110810.1103.030.html>

苦荞籽粒的化学成分研究

郑 峰^a, 孙文文^a, 张 琦^a, 苗 芳^b, 周 乐^a

(西北农林科技大学 ^a理学院, ^b生命科学学院, 陕西 杨凌 712100)

【摘 要】 【目的】分析苦荞籽粒的化学成分,为进一步了解苦荞籽粒的次生代谢成分提供参考。【方法】采用试管法对苦荞籽粒化学成分进行系统预试,以工业乙醇为溶剂对其化学成分进行超声辅助提取,采用硅胶柱层析、聚酰胺柱层析和凝胶柱层析(Sephadex LH-20)对化合物进行分离,通过紫外-可见光谱法(UV)、红外光谱法(IR)、质谱法(MS)、核磁共振法(¹H NMR、¹³C NMR)的综合分析结果对化合物结构进行鉴定。【结果】从苦荞籽粒中共分离得到 10 个单体化合物,其中 5 个分别被鉴定为伞形花内酯、槲皮素、山奈酚-3-O-芸香糖苷、(-)-表儿茶素和芦丁。【结论】苦荞籽粒中的主要化学成分为黄酮类化合物,伞形花内酯为首次从该植物中发现。

【关键词】 苦荞;化学成分;伞形花内酯;芦丁

【中图分类号】 S517;R151.3

【文献标识码】 A

【文章编号】 1671-9387(2011)10-0199-05

Chemical constituents of seeds of *Fagopyrum tataricum* (Linn) Gaertn

ZHENG Feng^a, SUN Wen-wen^a, ZHANG Qi^a, MIAO Fang^b, ZHOU Le^a

(^a College of Science, ^b College of Life Sciences, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: 【Objective】 The study was conducted to analyze the chemical constituents of seeds of *Fagopyrum tataricum* (Linn) Gaertn, which would provide theoretical reference for further understanding of the constituents of secondary metabolites in seeds of *F. tataricum* (Linn) Gaertn. 【Method】 A tube method was used to conduct chemical constituent pretest. The chemical constituents were extracted by EtOH as solvent under ultrasonic assistance. Column chromatographies on silica gel, polyamide and Sephadex LH-20 were adopted to isolate compounds. The structures of compounds were elucidated by UV, IR, ESI-MS, ¹H NMR and ¹³C NMR. 【Result】 Ten compounds were obtained from seeds of *F. tataricum* (Linn) Gaertn, and of which five were identified as umbelliferone, quercetin, kaempferol-3-O-rutinoside, (-)-epicatechin and rutin, respectively. 【Conclusion】 Flavonoids are the main chemical components of seeds of *F. tataricum* (Linn) Gaertn. Umbelliferone has been found from this plant for the first time.

Key words: *Fagopyrum tataricum*; chemical constituents; umbelliferone; rutin

苦荞(*Fagopyrum tataricum* (L.) Gaertn)又名三角麦、乌麦、鞑靼,是蓼科荞麦属双子叶植物,为 1 年生或多年生宿根性植物。苦荞是一种重要的杂粮作物,其籽粒富含黄酮类成分,具有抗氧化、降

脂降糖和保护心血管系统等多种药理活性^[1-2]。但是,关于苦荞籽粒化学成分的研究却很少。包塔娜等^[3]从四川凉山产的 4 个苦荞品种的籽粒中分离鉴定出 9 个化合物,陶明等^[4]证明苦荞粉中含有酚类、

* [收稿日期] 2011-03-23

[基金项目] 国家自然科学基金项目(31000865,30771454)

[作者简介] 郑 峰(1985—),男,陕西西安人,在读硕士,主要从事天然产物化学研究。

[通信作者] 周 乐(1965—),男,陕西蒲城人,教授,博士,博士生导师,主要从事天然产物化学研究。

E-mail:zhoulechem@yahoo.com.cn

生物碱、还原糖、黄酮等成分。本课题组曾就苦荞籽粒的黄酮提取工艺^[5]及提取条件对苦荞中芦丁降解的影响进行过研究^[6]。为了进一步了解苦荞籽粒的次生代谢成分及不同苦荞品种的化学成分差异,本试验对苦荞培育品种——“西农 903-636”的籽粒化学成分进行了初步研究,现将研究结果报道如下。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 苦荞粉与标准品 苦荞粉为西北农林科技大学农学院柴岩教授培育的苦荞“西农 903-636”籽粒干粉。

标准品芸香叶苷(芦丁)对照品,由中国医药集团上海化学试剂公司生产;槲皮素标样,为西北农林科技大学生命科学学院中草药研究室自制品,纯度 99%。

1.1.2 主要仪器与试剂 XT-4 双目显微熔点测定仪,北京泰克仪器有限公司生产,温度未校正;SP2100UV(754)型紫外可见分光光度计,上海光谱仪器公司生产;FT-IR870 红外光谱仪,美国 Nicolet 公司生产;ZAB-HS 质谱仪,英国 VG 公司生产;BRUKER-AM-400(¹H NMR:400 MHz,¹³C NMR:100 MHz)型超导核磁共振仪,德国 Bruker 公司生产;隆达 HF-100B 超声循环提取器,北京弘祥生物技术有限公司生产。

甲醇、氯仿等试剂均为分析醇,购自天津博迪化工公司;薄层层析硅胶 GF₂₅₄、柱层析硅胶,青岛海洋化工厂生产;D101 型大孔树脂、聚酰胺,购自天津农业股份有限公司;凝胶 Sephadex LH-20, Walkman 公司生产。

1.2 方法

1.2.1 化学成分的系統预试 按照参考文献[7]的方法分别制备苦荞粉的冷水、热水、无水乙醇、酸性乙醇、石油醚和甲醇提取液即供试液,并对供试液中的生物碱、酚性成分、鞣质、皂苷、黄酮、强心苷、蒽醌类、糖类、内酯及香豆素、挥发油等进行试管系统预试。

1.2.2 化学成分的提取与分离 取苦荞种子粉末 14 kg,用 10 倍体积的工业乙醇超声辅助提取 2 次,提取温度为 40℃,每次提取时间为 20 min,合并 2 次提取液,减压浓缩后至 3 000 mL。静置过夜后,减压抽滤,分别收集黄色沉淀(芦丁粗品)和滤液。将滤液再进行减压浓缩至原体积的 50%,其后处理与前相同。如此反复处理,直至浓缩液不再有沉淀

析出为止。合并沉淀(Ⅰ),并收集滤液(Ⅱ),分别用于后续处理。

对沉淀(Ⅰ),用体积分数 50%乙醇进行反复重结晶,所得结晶再经凝胶柱层析 Sephadex LH-20 分离,无水乙醇洗脱,得到纯化化合物 J-9。用去离子水将重结晶后的母液稀释 50 倍,过滤除去不溶物,将滤液流经聚酰胺柱,用去离子水洗脱至无糖成分流出,然后用工业乙醇洗脱。收集乙醇洗脱液并减压蒸除乙醇,得浸膏约 10 g(Ⅲ)。

将浸膏 10 g(Ⅲ)用 30 mL 无水甲醇溶解,向溶液中加入 30 g 柱层析硅胶,减压蒸除溶剂,得载样硅胶。将载样硅胶加到硅胶柱上面,进行硅胶柱层析。以 CHCl₃-MeOH-H₂O (V(CHCl₃):V(MeOH):V(H₂O)=7:3:0.5)为洗脱剂,分步收集各洗脱液,每管 50 mL。根据薄层层析技术(TLC)检测结果,将含有相同成分的流份分别合并并减压蒸除溶剂,分别得 B-2 和 B-3。对 B-3 进行二次硅胶柱层析,洗脱剂同上,得较纯化合物 J-4。对 B-2 进行二次硅胶柱层析,依次用乙酸乙酯-石油醚(V(乙酸乙酯):V(石油醚)=1:1)和 CHCl₃-MeOH(V(CHCl₃):V(MeOH)=9:1)进行洗脱,得化合物 J-2 粗品。

将滤液(Ⅱ)分为 2 份,其中一份进行硅胶柱层析,方法与浸膏(Ⅲ)的柱层析相同,以 CHCl₃-MeOH-H₂O 为洗脱剂,进行梯度洗脱[CHCl₃→V(CHCl₃):V(MeOH):V(H₂O)=9:1:0.5→V(CHCl₃):V(MeOH):V(H₂O)=7:3:0.5→V(CHCl₃):V(MeOH):V(H₂O)=1:1:0.5→MeOH],分步收集各洗脱液,每管 20 mL。根据 TLC 检测结果,分别合并含有相同成分的流份,减压蒸除溶剂,按极性大小分别得 B-4、B-5、B-6、B-7、B-8。对 B-4、B-5 和 B-6 分别进行重复硅胶柱层析,由 B-4 得到化合物 J-1 和 J-11 粗品,由 B-5 得到化合物 J-6、J-7 和 J-8 粗品,由 B-6 得到化合物 J-3 和 J-4 粗品。

将各化合物的粗品分别进行凝胶柱层析 Sephadex LH-20 分离,以无水乙醇为洗脱剂,分别得纯化化合物 J-1、J-2、J-3、J-4、J-6、J-7、J-8 和 J-11。

将另一份滤液(Ⅱ)进行中性氧化铝柱层析,直接上样,用体积分数 70%饱和硼砂水溶液进行洗脱,直至流出液中无黄酮类成分为止。收集硼砂流出液,用体积分数 10%盐酸溶液将其 pH 值调至弱酸性,然后用乙酸乙酯萃取。将乙酸乙酯萃取液减压浓缩至小体积,静置过夜,析出白色针状结晶。抽

滤并收集结晶,得纯化合物 J-10。

1.2.3 化学成分的结构鉴定 采用紫外-可见光谱法(UV)、红外光谱法(IR)、质谱法(MS)和核磁共振法(¹H NMR、¹³C NMR)对所得化合物进行结构鉴定。

2 结果与分析

2.1 苦荞化学成分的系統预試结果

苦荞化学成分的系統预試结果详见表 1。

表 1 苦荞化学成分的系統预試结果

Table 1 Pretest results of chemical constituents in kernels of <i>F. tataricum</i> (Linn) Gaertn			
预試项目 Item	预試样液 Tested solution	检测試驗及现象 Detection test and phenomenon	结果 Result
酚类 Phenol	酸性乙醇提取液 Acidic EtOH extract	三氯化铁試驗:显暗紫色 FeCl ₃ test;Dark purple 重氮化試驗:显红色 Diazotization test;Red	+++
鞣质 Tannins	热水提取液 Hot water extract	三氯化铁試驗:不显色 FeCl ₃ test;None 氯化钠白明胶試驗:出现浑浊 Sodium chloride gelatin test;Muddy 溴水反应:滴加瞬间呈浑浊 Bromine reaction;Muddy 石灰水反应:有青灰色沉淀生成 Lime reaction;Gray precipitate 醋酸铅反应:有絮状沉淀产生 Reaction of lead acetate:Flocculent precipitate	+
生物碱 Alkaloids	酸性乙醇提取液 Acidic EtOH extract	碘化铋鉀試驗:无沉淀现象 Dragendorff test;None 硅钨酸試驗:有白色沉淀生成 Silico-tungstic acid test;White precipitate 碘化鉀鉀試驗:无沉淀现象 Iodine potassium iodide test;None	+
糖及其苷类 Sugar and glycosides	热水提取液 Hot water extract	碱性酒石酸銅試驗:有砖红色沉淀生成 Fehling's reagent test;Brick-red precipitate a-萘酚試驗:显紫色 a-Naphthol test;Purple	+++
皂苷 Saponins	热水提取液 Hot water extract	泡沫試驗:仅少量泡沫,且很快消失 Foam test;Foam then disappear 醋酐浓硫酸試驗:无颜色变化 Liebermann-burchard test;None 氯仿-浓硫酸試驗:氯仿层红色,酸层无色 Salkowski test;Chloroform layer red,acid layer colorless	-
甾体、萜类 Steroids, terpenes	乙醇提取液 EtOH extract	冰醋酸-浓硫酸試驗:无颜色变化 Glacial acetic acid-Sulfuric acid test;None 氯仿-浓硫酸試驗:无颜色变化 Salkowski test;None 三氯化鎘試驗:无颜色变化 Dysprosium trichloride test;None	-
黄酮及其甙类 Flavonoids and their glycosides	乙醇提取液 EtOH extract	盐酸-鎂粉反应:显深红色 Hydrochloric acid-Mg reaction;Scarlet 酸铅沉淀反应:有黄色沉淀生成 Lead chromate precipitation reactions;Yellow precipitate	+++
蒽醌及其苷类	甲醇提取液 MeOH extract	碱性試驗:颜色无明显变化 Basic test;None 醋酸鎂試驗:无明显变化 Magnesium acetate test;None 升华試驗:无晶体产生 Sublimation test;None	-
内酯、香豆素及其甙类 Lactones, coumarins and glycosides	甲醇提取液 MeOH extract	异羟肟酸铁試驗:显紫色 Hydroxamic acid iron test;Purple 重氮化試驗:显红色 Diazotization test;Red	+++
氨基酸、多肽及蛋白质 Amino acids, peptids and proteins	冷水提取液 Cool water extract	沉淀試驗:略显浑浊 Precipitation test;Muddy 双缩脲試驗:有色反应 Biuret test;Colored reaction 茚三酮試驗:呈蓝紫色 Ninhydrin tests;Blue-violet	++
挥发油 Volatile oil	石油醚提取液 Petroleum ether extract	挥发油試驗:有油状物 Volatile oil test;Oily 油脂試驗:有油状物 Fat test;Oily	-

注:“+”表示阳性反应,“+”的数目越多表示含量越高;“-”表示阴性反应。
Note:“+” means positive results and “++” or “+++” means significantly positive results,“-” means negative results.
由表 1 可以看出,苦荞种子粉末中含有酚类、糖 及其苷类、黄酮及其苷类、内酯、香豆素及其苷类、氨

基酸、多肽和蛋白质,可能含有鞣质、生物碱,不含皂甙、甾体、萜类、蒽醌及其苷类、强心苷和挥发油。

2.2 苦荞主要化学成分的结构鉴定

本研究从苦荞籽粒粉中分离得到 J-1、J-2、J-3、J-4、J-6、J-7、J-8、J-9、J-10 和 J-11 共 10 个单体化合物。通过波谱分析和理化性质分析,鉴定出其中 5 个化合物,分别为伞形花内酯(J-2)、槲皮素(J-3)、山奈酚-3-O-芸香糖苷(J-4)、(-)-表儿茶素(J-7)、芦丁(J-9),其中伞形花内酯(J-2)为首次从该植物中发现。

J-2:黄色针状结晶,溶于乙酸乙酯、甲醇、乙醇。在 TLC 板上,365 nm 波长下呈亮蓝色斑点。 FeCl_3 反应呈阳性,HCl-Mg 粉反应呈浅粉红色。UV $\lambda_{\max}$ (MeOH): 212, 255 (w), 328 nm; IR $\nu_{\max}$ (KBr, cm^{-1}): 1 711(C=O); ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3) δ : 6.17 (1H, d, $J=9.6$ Hz, H-3), 7.90 (1H, d, $J=9.6$ Hz, H-4), 7.50 (1H, d, $J=8.8$ Hz, H-5), 6.75 (1H, d, $J=8.8$ Hz, H-6), 6.69 (1H, s, H-8), 3.18 (1H, s, 7-OH); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 111.3(C-3), 144.4(C-4), 129.6(C-5), 113.0(C-6), 102.1(C-8), 160.3 (C-2), 161.3 (C-7), 155.5 (C-9), 111.2(C-10)。该化合物波谱数据与伞形花内酯(Umbelliferone)^[8]一致,故将其鉴定为伞形花内酯。

J-3:黄色粉末, m. p. 310 °C (分解), 溶于甲醇、乙醇。在 TLC 板上喷三氯化铝溶液后, 254 nm 波长下呈黄绿色斑点。HCl-Mg 粉反应呈阳性, 三氯化铝反应显黄绿色, Molish 反应呈阴性。UV $\lambda_{\max}$ (MeOH): 258, 376 nm; IR $\nu_{\max}$ (KBr, cm^{-1}): 3 282 (OH), 1 672(C=O), 1 512, 1 551(CH)。该化合物数据与槲皮素(Quercetin)^[9]一致。在 TLC 上与槲皮素标品混合点样显示单一斑点 ($R_f=0.60$, $V(\text{CHCl}_3):V(\text{MeOH}):V(\text{H}_2\text{O})=75:25:5$), 故将其鉴定为槲皮素。

J-4:黄色针状结晶, m. p. 223~224 °C, 溶于氯仿, 微溶于乙醇、甲醇。HCl-Mg 粉反应, Molish 反应均呈阳性。UV $\lambda_{\max}$ (MeOH): 210, 268, 358 nm; IR $\nu_{\max}$ (KBr, cm^{-1}): 3 422(OH), 1 655(C=O), 1 500, 1 572(CH); FAB MS (m/z): 633 $[\text{M}+\text{K}]^+$, 617 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 601 $[\text{M}+\text{Li}]^+$; ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 12.55 (1H, s, 5-OH), 10.88 (1H, s, 7-OH), 10.21 (1H, s, 4'-OH), 7.96 (2H, s, H-2', H-6'), 6.87 (2H, s, H-3', H-5'), 6.44 (1H, s, H-8), 6.22 (1H, s, H-6), 5.29 (4H, brs, Glu H-1), 4.51 (4H, brs, Rhm H-1), 0.96 (3H, s, CH_3)。该化

合物数据与山奈酚-3-O-芸香糖苷(Kaempferol-3-rutinoside)^[3]一致,故将其鉴定为山奈酚-3-O-芸香糖苷。

J-7:淡红色粉末,溶于乙醇、甲醇。TLC 板上,在自然光和 254 nm 波长下均呈红色斑点。UV $\lambda_{\max}$ (MeOH): 214, 255, 320 nm。IR $\nu_{\max}$ (KBr, cm^{-1}): 3 422(OH), 1 465, 1 623(CH); ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 7.47 (1H, d, $J=3.6$ Hz, H-2'), 7.33 (2H, d, $J=8.4$ Hz, H-5', H-6'), 7.02 (1H, s, H-8), 6.92 (1H, s, H-6), 4.64 (1H, m, 4'-OH), 4.85 (1H, d, $J=4.8$ Hz, H-2), 3.89 (1H, d, $J=4.8$ Hz, H-3), 3.11 (2H, m, H-4)。该化合物数据与(-)-表儿茶素((-)-Epicatechin)^[10]一致,故将其鉴定为(-)-表儿茶素。

J-9:黄色簇状晶体, m. p. 188~190 °C。UV $\lambda_{\max}$ (MeOH): 266, 366 nm。IR $\nu_{\max}$ (KBr, cm^{-1}): 3 422(OH), 1 655(C=O), 1 500, 1 572(Ar-H)。以上数据与芦丁(Rutin)^[11]一致。在 TLC 上与芦丁标品混合点样显示单一斑点 ($R_f=0.50$, $V(\text{CHCl}_3):V(\text{MeOH}):V(\text{H}_2\text{O})=70:30:5$), 故将其鉴定为芦丁。

3 讨 论

本研究首次对苦荞品种“西农 903-636”籽粒的化学成分进行了初步研究,预试结果表明,其主要含有黄酮类化合物,酚类,内酯、香豆素及其甙类化合物。由本研究已鉴定出的化合物来看,在化学成分上,该品种不同于其他苦荞品种的差异主要是苦荞“西农 903-636”籽粒中含有伞形花内酯,而尚未见有相关文献报道其他品种中也含有此化合物,这可能与人工种植培育有关,也有可能在其他品种的苦荞中还未分离出此化合物,尚有待进一步研究。与其他苦荞品种相同的化学成分有(-)-表儿茶素、槲皮素、山奈酚-3-O-芸香糖苷和芦丁^[3,10]。

对于分离鉴定出来的槲皮素,本试验尚不能确定该成分是苦荞籽粒本身就含有的还是提取过程中因芦丁的水解而生成的产物。因为有研究证明,苦荞籽粒中存在一种高活性的芦丁降解酶(rutin-degrading enzymes, RDE),苦荞粉遇水后, RDE 可在 1 min 内将苦荞粉中 60% 的芦丁降解成槲皮素及芸香糖^[6],并且本试验以前的研究也证明,高浓度乙醇对苦荞粉中的 RDE 具有一定的抑制作用,但并不能完全阻止芦丁的水解^[6]。因此,即使采用工业乙醇为提取溶剂,仍然会有部分芦丁发生水解而生成槲

皮素。

伞形花内酯属于香豆素类化合物。有研究表明,该化合物对大肠杆菌、枯草杆菌、白色念珠菌、须发癣菌和红色发癣菌等具有良好的抑制作用,对人膀胱癌细胞系 E-J 细胞株增殖具有强烈的抑制作用,IC₅₀ 为 1.30×10^{-6} mol/L^[12]。据此推断,伞形花内酯可能是苦荞籽粒中另一个重要的生物活性成分。

[参考文献]

- [1] 朱 瑞,高南南,陈建民. 苦荞麦的化学成分和药理作用 [J]. 中国野生植物资源,2003,22(2):7-9.
Zhu R, Gao N N, Chen J M. Chemical constituents and pharmacological effect of Tartary Buckwheat [J]. Chinese Wild Plant Resources, 2003, 22(2): 7-9. (in Chinese)
- [2] 胡一冰,杨敬东,邹 亮,等. 苦荞麦药理研究及临床应用概况 [J]. 成都大学学报:自然科学版,2006,25(4):271-276.
Hu Y B, Yang J D, Zou L, et al. Pharmacological studies and clinical applications of Tartary Buckwheat [J]. Journal of Chengdu University: Natural Science Edition, 2006, 25(4): 271-276. (in Chinese)
- [3] 包塔娜,彭树林,周正质. 苦荞粉中的化学成分 [J]. 天然产物研究与开发,2003,15(1):24-26.
Bao T N, Peng S L, Zhou Z Z. Chemical constituents of Buckwheat [J]. Natural Product Research and Development, 2003, 15(1): 24-26. (in Chinese)
- [4] 陶 明,罗 茜,阿子阿越. 小过路黄和苦荞粉中化学成分的初步分析 [J]. 西昌学院学报:自然科学版,2010,24(3):31-33.
Tao M, Luo Q, A Z A Y. Preliminary analysis on chemical constituents of Lysimachi Congestiflora Hemsl and Buckwheat Flour [J]. Journal of Xichang College: Natural Science Edition, 2010, 24(3): 31-33. (in Chinese)
- [5] 季春燕,周 乐. 正交设计优选苦荞黄酮成分的超声提取工艺 [J]. 西北农林科技大学学报:自然科学版,2005,33(5):105-107.
Ji C Y, Zhou L. Study on the method for ultrasonic extraction of flavonoids from *F. tataricum* with orthogonal test [J]. Journal of Northwest A&F University: Natural Science Edition, 2005, 33(5): 105-107. (in Chinese)
- [6] 王改玲,周 乐,梁 冉,等. 不同提取条件对苦荞籽粒中芦丁降解的影响 [J]. 西北植物学报,2005,25(5):1035-1038.
Wang G L, Zhou L, Liang R, et al. Effect of different extraction conditions on rutin hydrolysis of *Fagopyrum tataricum* seeds [J]. Acta Botanica Boreali-Occidentalia Sinica, 2005, 25(5): 1035-1038. (in Chinese)
- [7] 肖崇厚. 中药化学 [M]. 上海:上海科技出版社,1997:435.
Xiao C H. Chemistry of Chinese materia medica [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1997: 435. (in Chinese)
- [8] 王永学. 瑞香狼毒化学成分研究 [D]. 陕西杨凌:西北农林科技大学,2004.
Wang Y X. Study on chemical compounds in *Stellera chamaejasme* L [D]. Yangling, Shaanxi: Northwest A&F University, 2004. (in Chinese)
- [9] 刘 东. 三叶崖爬藤、狭叶崖爬藤及西藏杓兰化学成分研究 [D]. 北京:中国协和医科大学,2002.
Liu D. Chemical constituents investigation on *Tetrastigma hemsleyanum*, *T. hypoglaucom* and *Cypripedium tibeticum* [D]. Beijing: Peking Union Medical College, 2002. (in Chinese)
- [10] 彭 勇,孙载明,肖培根. 金荞麦的研究与开发 [J]. 中草药,1996,27(10):629-630.
Peng Y, Sun Z M, Xiao P G. Study and development of *Fagopyrum cymosum* (Trey.) Meisn [J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 1996, 27(10): 629-630. (in Chinese)
- [11] 朱 瑞. 羌活中香豆素类化合物的分析方法研究苦荞麦有效成分的研究 [D]. 北京:中国协和医科大学,2003.
Zhu R. Study on the effective compounds in *Tartary Buckwheat* using the analysis method which was used to study coumarins in *Notopterygium* [D]. Beijing: Peking Union Medical College, 2003. (in Chinese)
- [12] 杨秀伟,徐 波. 11 种香豆素类化合物对人膀胱癌细胞系 E-J 细胞株生长抑制活性的筛选 [J]. 中西医结合学报,2007,5(1):56-60.
Yang X W, Xu B. Inhibitory effects of 11 coumarin compounds against growth of human bladder carcinoma cell line E-J *in vitro* [J]. Journal of Chinese Integrative Medicine, 2007, 5(1): 56-60. (in Chinese)