

文章编号: 1005-0906(2007)06-0135-03

不同品种玉米须黄酮类含量研究

任顺成¹, 丁霄霖²

(1. 河南工业大学粮油食品学院, 河南 郑州 450052; 2. 江南大学食品学院, 江苏 无锡 214036)

摘要: 利用比色法和高压液相色谱法对在我国 16 个省采集的 40 个不同样品玉米须黄酮类总量和黄酮类单体化合物的含量进行了测定。结果表明, 玉米须黄酮类总量随品种的不同差异很大, 含量从不足 0.1% 到 3% 以上。黄酮类单体化合物的含量随品种的不同差异很大, 化合物 A、B、C、D、E 的含量范围分别为: 0 ~ 0.188%、0 ~ 0.149%、0 ~ 0.028%、0 ~ 0.045%、0 ~ 0.040%。

关键词: 玉米须; 黄酮类; 含量测定**中图分类号:** S513**文献标识码:** A

Study on Flavonoids Content in Different Corn Silk Varieties

REN Shun-cheng¹, DING Xiao-lin²

(1. Grain Oil and Food College, Henan University of Technology, Zhengzhou 450052;

2. School of Food Science and Technology, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China)

Abstract: The five flavonoids monomers and total flavonoids content in forty corn silk samples collected from sixteen provinces in China were analyzed by HPLC and colorimetric methods. The results showed that there was a wide range of flavonoids levels in the corn silk, total flavonoids, from 0.1% to 3.0% dry weight; compound A, from 0 to 0.188%; compound B, from 0 to 0.149%; compound C, from 0 to 0.028%; compound D, from 0 to 0.045%; compound E, from 0 to 0.040%.

Key words: Corn silk; Flavonoids; Content determination

玉米须(corn silk or stigma maydis)为禾本科玉蜀属植物玉米的花柱和柱头,为《中华人民共和国卫生部药材标准》(1985 版一部)收录的常用药材品种之一。它含有多种化学成分,如皂苷、生物碱、类黄酮、多聚戊糖、尿囊素、有机酸等。其味淡、性平,有利尿、泄热、平肝、利胆之功效。可用于治疗肾炎、胆结石、糖尿病、黄疸、麻疹、乳糜血尿和血崩等症。现代药理研究证明,玉米须的利尿、降血糖、抑菌、降压、增强免疫、抗癌等功效尤其显著。

从平原到海拔 3 000 m 以上的西藏,由北纬 50°黑龙江到海南岛都有玉米种植。由于各地水土气候等生长条件差异很大,玉米品种繁多,玉米须的总黄酮类和黄酮类化合物有很大差异。国内外研究结果

表明,黄酮类的含量与玉米虫害的发生具有很高的相关性,而且不同生长阶段的玉米须黄酮类含量也有较大差异。作为我国传统中草药玉米须,与国外品种存在较大差异。而且,黄酮类作为主要活性成分之一,其总量及单体化合物含量水平,目前还未见报道。通过 EIS-MS、¹H-NMR、¹³C-NMR、DEPT-NMR、HMQT-NMR 等光谱分析,对分离到的黄酮类化合物 A、B、C、D、E 进行了结构鉴定,分别是 2''-O- α -L-鼠李糖基-6-C-4''-脱氧葡萄糖基-3'-甲氧基木犀草素(A)、2''-O- α -L-鼠李糖基-6-C-(6-脱氧-ax-5-甲基-木-己-4-羰基)-3'-甲氧基木犀草素(B)、2''-O- α -L-鼠李糖基-6-C-岩藻糖基-3'-甲氧基木犀草素(C)、6,4'-二羟基-5-甲氧基黄酮-7-O-葡萄糖苷(D)、7,4'-二羟基-5-甲氧基黄酮醇-2''-O- α -L-鼠李糖基-6-C-岩藻糖苷(E)。利用比色法和 HPLC 技术分别对在国内 16 个省采集的 40 个玉米须样品中的黄酮类总量和黄酮类单体化合物含量进行测定。结果基本反映了我国玉米须中黄酮类含量的整体水平,为玉米须的研究和开发提供参考。

收稿日期: 2007-05-24

作者简介: 任顺成(1963-)男,汉族,山东东明人,副教授,博士,硕士生导师,主要从事天然活性成分及其功能评价研究。

Tel: 13663016159 E-mail: screen@163.com

1 材料与方法

1.1.1 实验材料

在国内 16 个省采集 40 个玉米须样品见表 1。

1.1 实验材料与设备

表 1 玉米须样品

Table 1 Corn silk samples

样品编号	取样省份	产 地	样品编号	取样省份	产 地	样品编号	取样省份	产 地	样品编号	取样省份	产 地
Sample No.	Sampling provinces	Origin	Sample No.	Sampling provinces	Origin	Sample No.	Sampling provinces	Origin	Sample No.	Sampling provinces	Origin
1	山东省	泰 安	11	河南省	南 阳	21	四川省	茂 县	31	吉林省	吉 林
2	山东省	泰 安	12	河北省	邯 郸	22	安徽省	桐 城	32	贵州省	六盘水
3	山东省	泰 安	13	河北省	廊 坊	23	内蒙古	通 云	33	贵州省	六盘水
4	山东省	潍 坊	14	河北省	西柏坡	24	广东省	惠 州	34	贵州省	六盘水
5	河南省	郑 州	15	湖北省	当 阳	25	广东省	广 州	35	贵州省	黔东南州
6	河南省	郑 州	16	湖北省	宜 昌	26	黑龙江	哈尔滨	36	贵州省	黔东南州
7	河南省	郑 州	17	陕西省	西 安	27	黑龙江	牡丹江	37	贵州省	黔东南州
8	河南省	郑 州	18	陕西省	宝 鸡	28	江苏省	南 通	38	辽宁省	辽 阳
9	河南省	郑 州	19	湖南省	长 沙	29	江苏省	无 锡	39	辽宁省	本 溪
10	河南省	郑 州	20	湖南省	长 沙	30	江苏省	无 锡	40	江西省	南 昌

注:样品编号为 5、6、29、30 的样品于 2002 年采集,其余样品均于 2003 年采集。
Note: The samples which the No. was 5, 6, 29, 30 were collected in 2002, the others were collected in 2003.

1.1.2 主要试剂

标准品芦丁,玉米须黄酮类单体化合物,甲醇,三氯化铝,其它试剂均为分析纯。

1.1.3 仪器与设备

紫外-可见分光光度计,数显恒温水浴锅,电子天平,高效液相色谱仪,旋转蒸发器,循环水多用真空泵。

1.2 实验方法

1.2.1 玉米须黄酮类的提取

玉米须黄酮类的提取:称 4 g 过 40 目的玉米须,用过滤纸包好,加入 80%(V/V)的甲醇 90 mL,85℃索氏抽提器提取 5 h,冷却,过滤,定容至 100 mL,待测。

1.2.2 玉米须黄酮类总含量的测定—AlCl₃ 比色法

取 1 mL 黄酮类提取液置于 25 mL 容量瓶中,加 20 mL 0.1 mol/L 三氯化铝甲醇溶液,定容,摇匀。10 min 后,在 400 nm 处测定吸光度(A_{400nm}),以芦丁作标样,制标准曲线,得回归方程:Y_{400nm}=38.75X+0.032 3, R²=0.998 6。

1.2.3 玉米须黄酮类化合物含量的测定—HPLC 法

HPLC 分析:流动相 A:15%甲醇,1%乙酸;B:80%甲醇,1%乙酸,梯度洗脱;流速:0.3 mL/min;柱温:30℃;检测波长 350 nm;进样量 5 μL。

黄酮类化合物的定量:以本实验室制备的黄酮类单体化合物 A 为标样(HPLC 纯度约 99%)作标准

曲线(图 1),采用峰面积外标法,对各样品中黄酮类单体化合物进行定量测定(表 2)。

样品中黄酮类化合物的百分含量

$$= \frac{y \times 10^{-9} \times 10^{5/5}}{4 \times (1-w\%)} \times 100\%$$

其中:y 为 5 μL 进样量中标样化合物 A 的质量 /ng,由标准曲线计算得到;10^{5/5} 为提取液与进样量之比;4 为样品重量 /g;w% 为样品中的水分含量。

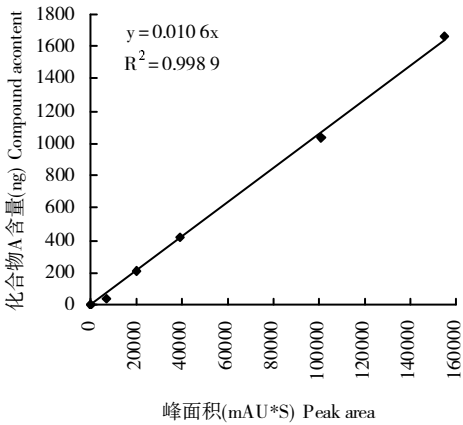


图 1 化合物 A 的 HPLC 标准曲线

Fig.1 HPLC standard curve of compound A

黄酮类单体化合物的定性:以本实验室制备的黄酮类单体化合物在 HPLC 上的保留时间对样品中的黄酮类单体化合物进行了定性。

2 结果与分析

不同样品玉米须黄酮类总量及单体化合物含量测定结果见表 2。

表 2 不同样品玉米须黄酮类总量及单体化合物含量测定结果
Table 2 Content of total flavonoids and theirs monomers in different corn silk samples

样 品 编 号 Sample No.	水分(%) Moisture	总黄酮类含量(%) Content of total flavonoids	黄酮类单体化合物含量(%) Content of flavonoids monomers				
			A	B	C	C	D
1	12.01	3.24	0.187 5	0.149 2	0.013 4	0.009 1	0.040 3
2	11.93	2.68	0.080 2	0.097 0	0.027 5	0.022 6	0.006 3
3	12.08	1.83	0.116 0	0.053 8	0.000 0	0.007 9	0.000 0
4	11.67	1.77	0.102 8	0.042 6	0.000 0	0.044 7	0.000 0
5	11.89	1.76	0.053 7	0.115 4	0.007 2	0.009 1	0.017 0
6	11.96	1.16	0.063 4	0.039 2	0.008 6	0.003 6	0.001 8
7	12.12	0.99	0.000 4	0.000 0	0.000 3	0.001 0	0.000 1
8	11.94	0.92	0.006 7	0.037 2	0.005 3	0.012 0	0.007 2
9	11.80	0.92	0.015 5	0.023 4	0.010 8	0.004 8	0.002 6
10	11.72	0.91	0.054 2	0.027 4	0.008 0	0.001 9	0.003 0
11	11.70	0.88	0.036 7	0.019 8	0.006 0	0.003 1	0.003 2
12	12.16	0.82	0.013 3	0.019 9	0.006 9	0.003 6	0.007 6
13	11.98	0.76	0.002 7	0.003 7	0.000 5	0.005 2	0.001 8
14	11.84	0.69	0.029 6	0.018 0	0.003 6	0.001 1	0.003 9
15	11.61	0.66	0.020 9	0.013 6	0.003 8	0.001 1	0.003 8
16	11.60	0.62	0.025 6	0.017 5	0.006 3	0.003 0	0.005 5
17	11.91	0.62	0.020 0	0.016 2	0.004 6	0.002 2	0.005 2
18	11.83	0.62	0.017 8	0.014 7	0.006 0	0.002 7	0.004 2
19	12.04	0.53	0.017 5	0.016 7	0.005 6	0.001 1	0.004 3
20	11.96	0.50	0.022 0	0.018 5	0.005 2	0.002 1	0.002 6
21	11.82	0.50	0.012 2	0.015 4	0.005 5	0.002 5	0.002 2
22	12.01	0.45	0.021 6	0.011 0	0.002 6	0.000 8	0.001 8
23	11.97	0.45	0.019 1	0.020 8	0.006 0	0.001 3	0.005 5
24	11.89	0.34	0.004 3	0.005 3	0.002 8	0.000 8	0.000 8
25	11.70	0.34	0.008 5	0.007 9	0.001 8	0.000 4	0.002 4
26	12.06	0.33	0.007 4	0.008 8	0.003 6	0.000 7	0.000 6
27	11.03	0.33	0.017 8	0.007 8	0.001 9	0.000 6	0.000 9
28	11.67	0.31	0.012 6	0.009 8	0.002 5	0.000 7	0.001 0
29	11.63	0.29	0.002 2	0.005 2	0.001 7	0.000 0	0.000 0
30	11.52	0.29	0.007 5	0.006 7	0.002 9	0.000 7	0.001 2
31	11.85	0.25	0.011 3	0.012 9	0.004 1	0.000 6	0.002 1
32	12.16	0.23					
33	11.50	0.22					
34	11.92	0.22	0.001 8	0.002 1	0.000 7	0.000 0	0.000 0
35	12.06	0.18	0.000 7	0.001 1	0.000 6	0.000 0	0.000 0
36	11.96	0.17	0.001 1	0.001 2	0.000 0	0.000 0	0.000 0
37	12.13	0.13	0.000 0	0.000 9	0.000 7	0.000 0	0.002 0
38	11.80	0.12	0.000 8	0.000 8	0.000 0	0.000 0	0.000 0
39	11.50	0.11	0.000 7	0.000 5	0.000 0	0.000 0	0.000 0
40	11.93	0.03					

从表 2 可以看出,玉米须黄酮类总量随品种的不同差异很大,含量最高达 3.24%,含量最低的仅为 0.03%。黄酮类单体化合物的含量随品种的不同差异也很大,化合物 A、B、C、D、E 的含量分别为:0 ~

0.188%、0 ~ 0.149%、0 ~ 0.028%、0 ~ 0.045%、0 ~ 0.040%。

3 结 论

通过 AlCl₃ 显色法比色测定,玉米(下转第 139 页)

(上接第 137 页) 须黄酮类总量随品种的不同差异很大,含量从不足 0.1%到 3%以上。通过 HPLC 分析,玉米须黄酮类单体化合物的含量随品种的不同差异很大,玉米须中黄酮类总量和黄酮类单体化合物含量随品种不同而有显著差异,对玉米须在临床上的疗效产生较大的影响。

参考文献:

- [1] 吴征镒. 新华本草纲要[M]. 上海:上海科学技术出版社,1990.
- [2] 王 鼎,郭 蓉. 玉米须利尿作用的初步研究[J]. 内蒙古中医药, 1991(2):38.
- [3] 李 伟,陈颖莉,杨 铭. 玉米须降血糖的实验研究[J]. 中草药, 1995,26(6):305.
- [4] 纪丽莲,范怡梅. 玉米须提取物对食品腐败菌及致病菌抑制作用的研究[J]. 食品科学,2000,21(12):131-134.
- [5] Joseph N N. Inhibition of *Aspergillus flavus* Growth by Silk Extracts of Resistant and Susceptible[J]. Corn. J. Agric. Food Chem., 1996, 44: 1982-1983.
- [6] 汤鲁宏,丁霄霖,尤丽芬. 玉米须生物活性成分的初步研究——

玉米须多糖及其免疫增强作用 [J]. 无锡轻工大学学报,1995,14 (4):319-324.

- [7] 马 虹,高 凌. 玉米须提取物 ESM 对 K562 和 SGC 细胞的作用[J]. 南京中医药大学学报,1998,14(1):28-29.
- [8] Snook M E, Widstrom N W, Wiseman B R, Byrne P F. New C-4"-hydroxy derivatives of maysin and 3'-methoxymaysin isolation from corn silks(*Zea mays*)[J]. J. Agric. Food Chem., 1995, 43, 2740-2745.
- [9] Snook M E, Gueldner R C, Widstrom N W, et al. Levels of maysin and maysin analogues in silk of maize germplasm[J]. J. Agric. Food Chem., 1993, 41: 1481-1485.
- [10] Robles R P. Flavonoid hydroxylation and the Pr gene in maize(*Zea mays* L.)(J). Diss. Abstr. Int. B, 1978, 38(10): 4580.
- [11] ngela SOSA, Rosa E L, Maria del R. Flavonoides and saponins from styles and stigmas of *Zea mays* L.(*Gramineae*)[J]. Acta Farmaceutica Bonaerense, 1997, 16(4): 215-218(Span).
- [12] 任顺成,丁霄霖. 玉米须黄酮类的提取分离与结构鉴定[J]. 中草药,2004,35(8):857-858.
- [13] 任顺成. 玉米须黄酮类的分离、纯化、结构鉴定及生物活性研究[D]. 江南大学博士学位论文,2004.

(责任编辑:朱玉芹)