

玉米须黄酮类成分的提取分离与结构鉴定()

任顺成, 丁霄霖*

(江南大学食品学院, 江苏 无锡 214036)

玉米须 *Zea mays* L. 为禾本科玉蜀黍属植物玉米的花柱和柱头, 含有多种化学成分, 如挥发油、皂苷、生物碱、黄酮类、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、血崩等症^[1]。现代药理研究证明玉米须有显著的利尿^[2]、降血糖^[3]、抑菌^[4,5]、降压^[6]、增强免疫^[6]、抗癌^[7]等功效。玉米须是我国传统的中药材, 全国各地均广泛栽培玉米, 因此, 作为玉米副产物的玉米须的资源十分丰富, 但对它的开发利用非常有限, 仅少量入药外, 大部分被白白丢弃, 鉴于玉米须既有明显的药理价值, 又具备一定的食疗特征, 进行工业化开发利用前景相当广阔。作为玉米须主要活性成分之一的黄酮类单体, 国外研究不多, 国内研究空白。本研究的目的是确定玉米须中黄酮类单体的主要组成成分, 为进一步研究其生理活性, 寻找其临床疗效的依据奠定基础。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器: 玉米须于 2002 年 5 月购自郑州中药店。石油醚(30 ~ 60)、正丁醇皆为 AR 级; 乙醇为工业级; GF₂₅₄ 硅胶板, 青岛海洋化工厂生产; 大孔吸附树脂, 南开大学化工厂生产; 聚酰胺(80 ~ 100 目), 浙江台州化工厂生产; Tskgel pearl HW-40, 进口分装。核磁共振仪 Avance 500 型, Bruker; 旋转蒸发器 RE52CS 型, 上海亚荣生化仪器厂。

1.2 方法

1.2.1 提取: 将洗净、晾干、剪碎的玉米须分批放入 15 L 密闭容器中, 加入 80 % 乙醇(料液比 1 : 10), 不定期搅拌, 浸提 72 h, 将乙醇滤出, 反复 3 次, 合并乙醇提取液, 浓缩, 成红褐色糖浆状。

1.2.2 乙醇提取物的处理: 将乙醇提取物用石油醚萃取脱脂数次, 脱脂后的物质用水饱和的正丁醇反复萃取多次, 直到正丁醇无色时为止。合并正丁醇相, 旋转蒸发浓缩, 蒸发温度 ≤ 50 。

1.2.3 分离: 将正丁醇提取物加入适量去离子水,

超声, 抽滤, 滤液上 AB-8 柱(600 mm × 60 mm), 先用去离子水洗脱, 再用体积分数为 30 %、50 %、75 %、95 % 的乙醇梯度洗脱, 分步收集, 薄板检测, 相近组份合并, 得到组份 、组份 、组份 。其溶解后, 分别上聚酰胺柱(600 mm × 40 mm), 先用去离子水洗脱, 再用乙醇梯度洗脱, 30 mL 收集一管, 薄板检测, 相近组份合并, 得到 6 个组份, 标为 a、b、c、d、e、f, 6 个组份溶解后, 反复上 Tskgel pearl HW-40(500 mm × 35 mm), 乙醇梯度洗脱, 每管收集 15 mL, 薄板检测, 得到化合物 ~ 。

1.2.4 结构鉴定: 将所得 6 个化合物用氘代 DMSO 溶解后, 进行 ¹H-NMR、¹³C-NMR、DEPT、HMQC 等分析, 其中化合物 和 已鉴定。

2 结果与分析

2.1 化合物 : 黄绿色粉末, 氨熏呈黄色, 溶于甲醇、¹H-NMR(DMSO, 400 MHz) δ: 7.65(2H, s, H-2', 6'), 7.05(1H, d, J = 7.1 Hz, H-5'), 6.99(1H, s, H-3), 6.67(1H, s, H-8), 5.41(1H, q, J = 9.6 Hz, H-1'), 4.99(1H, d, J = 9.5 Hz, H-1''), 3.81(3H, s, -OCH₃), 2.6 - 4.8 为糖上的氢, 1.42(3H, d, J = 4.4 Hz, C-5''Me), 0.81(3H, d, J = 4.2 Hz, C-5'''Me)。化合物 碳的化学位移 δ 与文献^[8]报道对比结果见表 1。

从表 1 的对比结果可以看出, 化合物 碳的化学位移值 δ 与文献报道值基本一致(C-6' 例外)。笔者认为导致这一结果的原因主要是由于化合物 C-6' 处在直立键上(文献报道的化合物处在平伏键上), 为文献报道的化合物的同分异构体, 当 C-6' 处在直立键上时, 因空间位置变化, 受到 C-4' 上吸电子基(C=O)的影响, 使 C-6' 上的电子云密度降低, 去屏蔽作用增强, 导致化学位移向低场移动。

通过以上分析, 对照参考文献^[8], 确定化合物为 α-5''-甲氧基-3'-甲氧基玉米素, 其结构为 2''-O-α-L-鼠李糖基-6-C-(6-脱氧-α-5'-甲氧基-木-己-4-羧基)-3'-甲氧基木犀草素(α-5''-methoxy-3'-methoxy-

* 收稿日期: 2003-12-15

作者简介: 任顺成(1963 -), 男, 山东东明人, 讲师, 博士研究生, 现在江南大学攻读食品科学博士学位, 主要从事天然产物的研究。

Tel: (0510) 5869535 E-mail: shumchengren@mail.china.com

xymaysin), 化学结构式见图 1。

表 1 化合物 碳的化学位移值及归属

Table 1 ¹³C-NMR chemical shift assignments of compound

碳位	化合物	δ	文献 ^[8] δ	碳位	化合物	δ	文献 ^[8] δ
C-4''	206.3	204.4		C-3	103.7	103.2	
C-4	182.3	181.6		C-1'''	99.3	100.1	
C-2	163.7	163.1		C-8	93.5	93.5	
C-7	162.6	163.1		C-3''	78.3	80.2	
C-5	160.2	160.5		C-2''	78.2	78.9	
C-9	156.8	156.4		C-5''	75.6	75.6	
C-4'	148.2	147.9		C-4'''	71.5	71.5	
C-3'	151.9	150.7		C-1''	71.3	71.2	
C-1'	121.5	121.3		C-2'''	70.5	70.4	
C-6'	120.6	120.1		C-3'''	70.3	70.3	
C-5'	116.0	115.7		C-5'''	69.0	68.2	
C-2'	110.2	110.4		C-6'''	17.4	17.3	
C-6	107.6	107.6		C-6''	19.1	13.7	
C-10	103.3	102.9		OCH ₃	56.1	55.9	

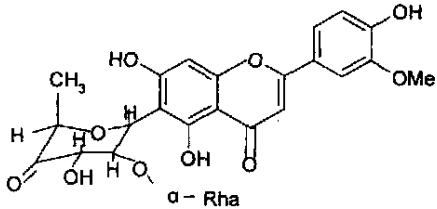


图 1 化合物 的化学结构

Fig. 1 Structure of compound

2.2 化合物 :黄绿色粉末,氨熏呈黄色,溶于甲醇。¹H-NMR(DMSO, 400 MHz)δ: 7.53 (2H, s, H-2', 6'), 6.95 (1H, d, J = 6.2 Hz, H-5'), 6.85 (1H, s, H-8), 6.57 (1H, s, H-3), 5.03 (1H, q, J = 17.0 Hz, H-1'), 4.75 (1H, d, J = 8.8 Hz, H-1''), 3.89 (3H, s, -OCH₃), 2.8 - 4.6 为糖上的氢, 1.13 (3H, s, C-5'' Me), 0.55 (3H, s, C-5''' Me)。化合物 碳的化学位移δ与文献^[8]报道对比结果见表 2。

从表 2 可以看出,化合物 碳的化学位移值δ与文献报道值完全一致。通过以上分析,对照参考文献^[8],确定化合物 为 2''-O-α-L-鼠李糖基-6-C-岩藻糖基-3'-甲氧基木犀草素 (ax-4''OH-3'-methoxymaysin)。

3 结论

从玉米须中初步分离得到 6 个化合物,已鉴定的 2 个为碳糖苷黄酮类,即 2''-O-α-L-鼠李糖基-6-

表 2 化合物 碳的化学位移值及归属

Table 2 ¹³C-NMR chemical shift assignments of compound

碳位	化合物	δ	文献 ^[8] δ	碳位	化合物	δ	文献 ^[8] δ
C-4	181.9	181.7		C-1'''	100.7	100.3	
C-2	163.6	163.3		C-8	94.1	93.5	
C-7	163.1	162.4		C-4''	74.1		
C-5	159.3	160.0		C-3''	76.0	75.6	
C-9	156.8	156.4		C-2''	73.9	73.3	
C-4'	148.2	147.9		C-5''	72.3	72.0	
C-3'	150.9	150.7		C-4'''	71.6	71.5	
C-1'	121.6	121.4		C-1''	71.5	71.3	
C-6'	120.5	120.2		C-2'''	70.7	70.4	
C-5'	116.0	115.8		C-3'''	70.6	70.3	
C-2'	110.2	110.4		C-5'''	68.3	67.9	
C-6	109.1	107.5		C-6'''	17.8	17.3	
C-10	103.3	103.0		C-6''	17.1	16.6	
C-3	103.7	103.6		OCH ₃	56.1	56.0	

C-(6-脱氧-ax-5'-甲基-木-己-4-羧基)-3'-甲氧基木犀草素和 2''-O-α-L-鼠李糖基-6-C-岩藻糖基-3'-甲氧基木犀草素,化合物 为 Snook 等作者报道的化合物 2''-O-α-L-鼠李糖基-6-(6-脱氧-木-己-4-羧基)-3'-甲氧基木犀草素 (3'-methoxymaysin) 的同分异构体,通过检索天然产物词典,该同分异构体在玉米须中为首次报道。

References:

[1] Wu Z Y. Compendium of New China (Xinhua) Herbal (新华本草纲要) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1990.

[2] Wang D, Guo R. Studies on diuretic action of corn silk [J]. Neimenggu J Tradit Chin Med (内蒙古中医药), 1991 (2): 38.

[3] Li W, Chen Y L, Yang M. Studies on decreasing blood sugar of corn silk [J]. Chin Tradit Herb Drugs (中草药), 1995, 26 (6): 305.

[4] Ji L L, Fan Y M. Antimicrobial activities of maize silk extracts against food spoilage and food-borne pathogens [J]. Food Sci (食品科学), 2002, 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] Tang L H, Ding X L, Yiu L F. Bioactive substances from corn silk - corn silk polysaccharide (CSPS) and its immunological enhancing function [J]. J Wuxi Univ Light Ind (无锡轻工大学学报), 1995, 14 (4): 319-314.

[7] Ma H, Gao L. Study on effect of corn silk extract (ESM) on K562 and SGS cell [J]. J Nanjing Univ Tradit Chin Med (南京中医药大学学报), 1998, 14 (1): 28-29.

[8] Snook M E, Widstrom N W, Wiseman B R, et al. New C-4'' hydroxy derivatives of maysin and 3-methoxymaysin isolated from corn sili (Zea mays) [J]. J Agric Food Chem, 1995, 43: 2740-2745.