# 玉米须化学成分研究

李晓雪1, 赵 明1,2\*, 马耀玲1, 王 丹1,2, 时志春1,2, 李 军1,2, 王金兰1,2, 王伟明3, 张树军1,2

- 1. 齐齐哈尔大学化学与化学工程学院,黑龙江 齐齐哈尔 161006
- 2. 黑龙江省工业大麻加工技术创新中心, 黑龙江 齐齐哈尔 161006
- 3. 黑龙江省中医药科学院中药研究所, 黑龙江 哈尔滨 150036

摘 要:目的 研究玉米须的化学成分及其细胞毒、葡萄糖消耗活性。方法 采用溶剂萃取、硅胶柱色谱、高效液相色谱等方法进行分离纯化,通过理化性质及波谱数据分析鉴定结构,采用计算电子圆二色谱(ECD)方法确定新化合物的绝对构型;对分离得到的化合物 1、2 进行体外细胞毒及葡萄糖消耗活性筛选。结果 从玉米须甲醇浸提液醋酸乙酯萃取物中分离得到4 个化合物,分别鉴定为 6β,12β-二羟基-4(5),7(8)-玉米二烯(1)、8α,10α-二羟基-4(5),7(12)-玉米二烯(2)、环己甲酸甲酯(3)、氮乙酰对羟基苯乙胺(4)。化合物 1 对人卵巢癌 SK-OV-3 细胞及膀胱癌 T-24 细胞的抑制率分别为 11.86%、18.64%,对人肝癌 HepG2 细胞中葡萄糖消耗促进率为 10.30%。结论 化合物 1、2 是未见报道的新化合物,化合物 1 对 SK-OV-3 及 T-24 细胞显示抑制活性,对 HepG2 细胞中葡萄糖消耗具有促进作用。

关键词: 玉米须; 玉米二烯; 细胞毒活性; 葡萄糖消耗活性; 氮乙酰对羟基苯乙胺

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253 - 2670(2021)12 - 3480 - 05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2021.12.002

## Chemical constituents from style and stigma of Zea mays

LI Xiao-xue<sup>1</sup>, ZHAO Ming<sup>1, 2</sup>, MA Yao-ling<sup>1</sup>, WANG Dan<sup>1, 2</sup>, SHI Zhi-chun<sup>1, 2</sup>, LI Jun<sup>1, 2</sup>, WANG Jin-lan<sup>1, 2</sup>, WANG Wei-ming<sup>3</sup>, ZHANG Shu-jun<sup>1, 2</sup>

- 1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China
- 2. Heilongjiang Industrial Hemp Processing Technology Innovation Center, Qiqihar 161006, China
- 3. Institute of Chinese Materia Medica, Heilongjiang Academy of Chinese Medicine Sciences, Harbin 150036, China

**Abstract: Objective** To study the chemical constituents from style and stigma of *Zea mays* and evaluate its cytotoxic and glucose consumption activities. **Methods** The chemical constituents were isolated by silica gel column chromatography and HPLC, and its structure were identified by their spectral data and physicochemical properties analysis and the absolute configuration of new compounds was identified by calculating ECD. Compounds **1** and **2** were tested for their effects on cytotoxic and glucose consumption. **Results** Four compounds were isolated from methanol extract ethyl acetate extracts of style and stigma of *Zea mays* with the structures identified as  $6\beta$ ,  $12\beta$ -dihydroxy-4(5),7(8)-stigmdiene (**1**),  $8\alpha$ ,  $10\alpha$ -dihydroxy-4(5),7(12)-stigmdiene (**2**), methyl cyclohexane-carboxylate (**3**), and *N*-acethyl-tyramine (**4**). Compound **1** exhibited inhibitory activities on SK-OV-3 and T-24 cells with values of 11.86% and 18.64%. Compound **1** improved the glucose consumption with values of 10.30% in HepG2 cells. **Conclusion** Compounds **1** and **2** are new compounds. Compound 1 can exhibit inhibitory activities in SK-OV-3 and T-24 cells, which can also improve the glucose consumption in HepG2 cells.

Key words: style and stigma of Zea mays; stigmdiene; cytotoxic activity; glucose consumption activity; N-acethyl-tyramine

玉米须为禾本科玉蜀属植物玉米 Zea mays Linn. 的花柱和柱头,又名玉麦须、玉蜀黍芯、棒 子毛,其味淡,性甘、平。现代药理学研究表明其 具有抗氧化、抗肾结石、降血糖、清血热、利尿、 平肝、利胆等功效<sup>[1-6]</sup>。近年来,随着生活水平的提 高,人们越发注重医疗保健,更青睐天然绿色的传

基金项目: 黑龙江省属高等学校基本科研业务费项目(YSTSXK201808)

作者简介:李晓雪(1995一),女,黑龙江人,硕士研究生在读,主要从事天然产物方面的研究。E-mail: 986392675@qq.com

收稿日期: 2021-03-05

<sup>\*</sup>通信作者: 赵 明 (1974—), 男, 黑龙江人, 博士, 主要从事天然产物方面的研究。Tel: (0452)2738309 E-mail: qqhrzhaoming@163.com

统中药材。玉米须不仅是传统中药材,还可做茶饮, 具有利水、消肿、清热、降血糖、降血压等作用, 其潜在的医疗保健作用与其生物活性成分密切相关 [7-9]。为进一步开发利用玉米须资源,在前期研究[10] 的基础上,从玉米须甲醇浸提液醋酸乙酯萃取物中 分离得到4个化合物,通过理化性质及波谱数据分 析,并结合计算电子圆二色谱(ECD)鉴定其结构 分别为 68,128-二羟基-4(5),7(8)-玉米二烯 [6 $\beta$ ,12 $\beta$ -dihydroxy-4(5),7(8)-stigmdiene, 1], 8 $\alpha$ ,10 $\alpha$ -二 羟 基 -4(5),7(12)- 玉 米 二 烯 [8α,10α-dihydroxy-4(5),7(12)-stigmdiene, **2**]、环己甲酸甲酯(methyl cyclohexane-carboxylate, 3)、氮乙酰对羟基苯乙胺 (N-acethyl-tyramine, 4)。其中化合物 1、2 是未见 报道的新化合物。评估了化合物 1、2 对人膀胱癌 T-24 细胞、卵巢癌 SK-OV-3 细胞、宫颈癌 HeLa 细 胞、乳腺癌 MCF-7 细胞、胃癌 BGC-823 细胞的细 胞毒活性及 HepG2 细胞中葡萄糖消耗活性。化合物 1对 SK-OV-3细胞及 T-24细胞显示出抑制活性,抑 制率分别为 11.86%、18.64%。化合物 1 对 HepG2 细胞中葡萄糖消耗具有促进作用,消耗率为 10.30%。

#### 1 仪器与材料

X-6 显微熔点测定仪(北京泰克仪器有限公司);Autopol V 型旋光仪(美国鲁道夫公司);Xevo QTOF 质谱仪(美国 Waters 公司);TU-1901 双光束紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司);Bruker AV-600 核磁共振波谱仪(德国 Bruker 公司);Shimadzu 高效液相色谱仪(日本岛津公司):LC-20AR 泵、RID-20A 视差折光检测器、Sunfire TM Prep C18 OBDTM(100 mm×19 mm,5 μm)不锈钢柱;柱色谱用硅胶(200~300 目)为青岛海洋化工厂产品;薄层色谱(TLC)硅胶板为烟台化工厂产品;J-1500 CD 圆二色谱仪(日本分光株式会社)。

玉米须于 2017 年 8 月 14 日采自黑龙江省海伦市红光农场,经齐齐哈尔大学沙伟教授鉴定为玉米 Zea mays Linn. 的花柱和柱头,标本(No.20170814)收藏于齐齐哈尔大学天然产物研究室。

#### 2 方法

## 2.1 提取与分离

11.0 kg 干燥的玉米须粉碎,每次用甲醇 10 L 室温浸泡 3 d 后滤过,重复 3 次,合并浸提液浓缩至小体积加水混悬,依次用正己烷、醋酸乙酯萃取

3次,合并相同溶剂萃取液,减压浓缩至恒定质量,得醋酸乙酯萃取物 11.7g。

取醋酸乙酯萃取物 11.2 g, 经硅胶色谱柱分离, 依次用二氯甲烷-甲醇(9.5:0.5, 5.7L)(8:2, 5.8 L)及甲醇(4.0 L)洗脱,经 TLC 检测合并相近流 分,浓缩得 F1~F10。F4(738.7 mg)在流动相为 甲醇-水 (9:1)、体积流量 4 mL/min 条件下进行反 相 HPLC 分离,得到 F4-1~F4-5; F4-1 (481.7 mg) 在流动相为甲醇-水(7:3)、体积流量 4 mL/min 条 件下进行反相 HPLC 分离,得到 F4-1-1~F4-1-5; F4-1-1 (163.2 mg) 在流动相为甲醇-水 (4:6)、体 积流量 4 mL/min 条件下进行反相 HPLC 分离,得到 化合物 1 (2.0 mg,  $t_R$ =20.9 min)、3 (1.4 mg,  $t_R$ =10.2 min)。F5(1.7 g)在流动相为甲醇-水(9:1)、体 积流量 4 mL/min 条件下进行反相 HPLC 分离,得 到 F5-1~F5-6; F5-1 (508.2 mg) 在流动相为甲醇-水 (7:3, 体积流量 4 mL/min) 条件下进行反相 HPLC 分离, 得到 F5-1-1~F5-1-9; F5-1-9(20.2 mg) 在流动相为甲醇-水(6:4)、体积流量 4 mL/min 条 件下进行反相 HPLC 分离,得到化合物 4(1.5 mg, t<sub>R</sub>=13.5 min)。F7 (1.6 g) 在流动相为甲醇-乙腈-水 (2.8:1.7:5.5)、体积流量 4 mL/min 条件下进 行反相 HPLC 分离,分离得到 F7-1~F7-6; F7-3 (178.7 mg) 在流动相为甲醇-乙腈-水(2.4:1.6: 6.0)、体积流量 4 mL/min 条件下进行反相 HPLC 分 离,分离得到化合物 **2** (2.3 mg,  $t_R$ =41.2 min)。

## 2.2 肿瘤细胞抑制活性测定

以阿霉素(10  $\mu$ mol/L)为阳性对照采用 MTT 法,评价化合物 1、2 对人体肿瘤细胞株 T-24、SK-OV-3、HeLa、MCF-7、BGC-823 的体外活性。用含 10%胎牛血清培养液配成单个细胞悬液,以每孔  $3\times10^3\sim7\times10^3$ 个细胞接种到 96 孔板,每孔体积 100  $\mu$ L,贴壁细胞提前 24 h 接种培养。加入不同浓度(1、10、100  $\mu$ mol/L)的待测化合物,48 h 后,向每孔中加入 20  $\mu$ L(5  $\mu$ mmb)MTT 溶液,并在 37 °C下孵育4 h。除去上清液后,向每孔中加入 150  $\mu$ L DMSO,用连续波长酶标仪在 570 nm 处测定吸光度(A)值。按公式计算各样品的肿瘤细胞生长抑制率。

抑制率=(A 对照 - A 科品)/A 对照

## 2.3 葡萄糖消耗活性测定

以二甲双胍(1  $\mu$ mol/L)为阳性对照,评价化合物 **1、2** 对人肝癌 HepG2 细胞的体外葡萄糖消耗活性。将 HepG2 细胞在补充有 10% FBS 的高葡萄

糖 DMEM 中的 96 孔培养板上培养 24 h,然后在无血清和无酚红的高葡萄糖 DMEM 中用 0.15 mmol/L 棕榈酸酯处理 12 h 后,将细胞分别用高葡萄糖 DMEM 和 PBS 洗涤 2 次,将无血清和无酚红的高葡萄糖 DMEM 以及各种浓度(1、10、100 μmol/L)的测试化合物添加到细胞中孵育 24 h。孵育后,使用葡萄糖测定试剂盒通过葡萄糖氧化酶法测定培养基中的葡萄糖含量。正常对照组为 90 μL 培养基+10 μL 生理盐水,样品组为 90 μL 培养基+10 μL 样品,按公式计算样品促进细胞葡萄糖消耗率。

促进细胞葡萄糖消耗率=(正常对照组葡萄糖含量一样品组葡萄糖含量)/正常对照组葡萄糖含量。

#### 3 结果

#### 3.1 结构鉴定

化合物 **1**: 白色无定形粉末; mp 235~236 °C;  $[\alpha]_D^{25}$  ~5.2 (c 0.02, MeOH); UV  $\lambda_{max}^{MeOH}$  (nm): 204。 HR-ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z 265.144 5 [M—H]<sup>-</sup>,提示分子式为  $C_{15}H_{22}O_4$  (计算值 265.144 0,  $C_{15}H_{21}O_4$ ),不饱和度为 5。 <sup>1</sup>H-NMR 谱(表 1)中,在  $\delta_H$  6.74 (1H, brs) 和  $\delta_H$  5.36 (1H, s) 存在 2 个双键 质子信号;  $\delta_H$  4.25 (1H, brd, J = 9.6 Hz) 和  $\delta_H$  4.12 (1H, t, J = 4.1 Hz) 给出 2 个可能为连氧碳上的质子

信号; 在  $\delta_{\rm H}$  1.02 (3H, s) 和  $\delta_{\rm H}$  0.95 (3H, s) 给出 2 个单峰甲基信号。13C-NMR(表 1)给出 15个碳信 号,其中 $\delta_{\rm C}$  170.5 处可能为 1 个羰基, $\delta_{\rm C}$  140.7, 139.0, 139.0 和 136.1 处给出 4 个不饱和碳,在  $\delta_{\rm C}$  72.0 和 66.5 处给出 2 个连氧碳。由 HMBC 谱可知,H-1 ( $\delta$ 2.16) 与 C-2 ( $\delta$  27.7)/C-3 ( $\delta$  25.0)/C-6 ( $\delta$  71.9)/C-7 ( $\delta$ 139.0)/C-8 ( $\delta$  136.1)/C-12 ( $\delta$  66.5) 相关, H-2 ( $\delta$  1.85, 1.65) 与 C-4 (δ 139.0)/C-6 (δ 71.9) 相关, H-3 (δ 2.40, 2.25) 与C-1 (δ 45.8) 相关,H-5 (δ 6.74) 与C-1 ( $\delta$  45.8)/C-3 ( $\delta$  25.0)/C-6 ( $\delta$  71.9)/C-15( $\delta$  170.5) 相 美,H-8 ( $\delta$  5.36) 与 C-1 ( $\delta$  45.8)/C-7 ( $\delta$  139.0)/C-10 ( $\delta$ 31.8)/C-12 (δ 66.5)/C-13 (δ 29.3)/C-14 (δ 27.1) 相 关,H-10 (δ 1.65, 1.40) 与 C-9 (δ 31.6)/C-12 (δ 66.5)/C-13 (δ 29.3)/C-14 (δ 27.1) 相关, H-11 (δ 1.85, 1.72) 与 C-9 (δ 31.6)/C-12 (δ 66.5) 相关, H-12 (δ 4.12) = C-1 ( $\delta$  45.8)/C-7 ( $\delta$  139.0)/C-8 ( $\delta$  136.1)/ C-10 (δ 31.8)/C-11 (δ 28.9) 相关, H-13 (δ 1.02) 与 C-8 (δ 136.1)/C-9 (δ 31.6)/C-10 (δ 31.8)/C-14 (δ 27.1) 相关, H-14 ( $\delta$  0.95) 与 C-8 ( $\delta$  136.1)/C-9 ( $\delta$ 31.6)/C-10 (δ 31.8)/C-13 (δ 29.3) 相关, 初步推得化 合物1的平面结构如图1所示。

与文献数据[11]对照,并根据 H-1 ( $\delta$  2.16, ddd,

表 1 化合物 1、2 的  $^{1}$ H-NMR 及  $^{13}$ C-NMR 数据 (600/150MHz, CD<sub>3</sub>OD) Table 1  $^{1}$ H-NMR and  $^{13}$ C-NMR data (600/150MHz, CD<sub>3</sub>OD) for compounds 1 and 2

碳位	1		2	
	$\delta_{ m C}$	$\delta_{ m H}$	$\delta_{ m C}$	$\delta_{ m H}$
1	45.8 (d)	2.16 (1H, ddd, J = 12.5, 9.6, 2.6 Hz)	36.7 (d)	2.33 (1H, m)
2	27.7 (t)	1.85 (1H, m), 1.65 (1H, m)	27.8 (t)	1.90 (1H, m), 1.41 (1H, m)
3	25.0 (t)	2.40 (1H, m), 2.25 (1H, m)	24.5 (t)	2.35 (1H, m), 2.20 (1H, m)
4	139.0 (s)		131.2 (s)	
5	140.7 (d)	6.74 (1H, brs)	137.9 (d)	6.94 (1H, brs)
6	71.9 (d)	4.25 (1H, brd, J = 9.6 Hz)	30.8 (t)	2.35 (1H, m), 2.20 (1H, m)
7	139.0 (s)		141.6 (s)	
8	136.1 (d)	5.36 (1H, s)	75.9 (d)	3.60 (1H, s)
9	31.6 (s)		38.7 (s)	
10	31.8 (t)	1.65 (1H, m), 1.40 (1H, m)	69.3 (d)	3.81  (dd,  J = 9.4, 6.1  Hz)
11	28.9 (t)	1.85 (1H, m), 1.72 (1H, m)	31.6 (t)	2.33 (1H, m), 1.95 (1H, m)
12	66.5 (d)	4.12 (1H, t, J = 4.1 Hz)	120.3 (d)	5.41 (1H, t, J = 0.6 Hz)
13	29.3 (q)	1.02 (3H, s)	21.7 (q)	1.06 (3H, s)
14	27.1 (q)	0.95 (3H, s)	16.9 (q)	0.79 (3H, s)
15	170.5 (s)		171.0 (s)	

图 1 化合物 1 和 2 主要的 <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY、HMBC 相关 Key 1H-1H COSY and HMBC correlations of compounds 1 and 2

1

谱与实验 ECD 谱吻合,因此确定了化合物 1 的绝对 构型,命名为6β,12β-二羟基-4(5),7(8)-玉米二烯。 СООН

图 2 化合物 1 和 2 主要的 NOESY 相关

Fig. 2 NOESY correlations of compounds 1 and 2

化合物 2: 白色无定形粉末; mp 245~247 ℃;  $[\alpha]_D^{25}$  -78.2 (c 0.02, MeOH); UV  $\lambda_{max}^{MeOH}$  (nm): 207. HR-ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z 265.144 6 [M-H]-, 提示分子式为 C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> (计算值 265.144 0, C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>),不饱和度为 5。 <sup>1</sup>H-NMR 谱(表 1)中, 在  $\delta_{\rm H}$  6.94 (1H, m) 和  $\delta_{\rm H}$  5.41 (1H, t, J = 0.6 Hz) 可 能存在 2 个双键质子信号;  $\delta_{\rm H}$  3.60 (1H, s) 和  $\delta_{\rm H}$  3.81 (1H, dd, J = 9.4, 6.1 Hz) 给出 2 个可能为连氧碳上 的质子信号; 在  $\delta_{\rm H}$  1.06 (3H, s) 和  $\delta_{\rm H}$  0.79 (3H, s) 给 出2个单峰甲基信号。13C-NMR(表1)给出15个 碳信号, 其中  $\delta_{\rm C}$  171.0 处可能为 1 个羰基,  $\delta_{\rm C}$  141.6, 137.9, 131.2 和 120.3 处给出 4 个不饱和碳, 在  $\delta_{\rm C}$  75.9 和 69.3 处给出 2 个连氧碳。由 HMBC 谱可知, H-1 (δ 2.33) 与 C-7 (δ 141.6)/C-12 (δ 120.3) 相关, H-2 (δ 1.90, 1.41) 与 C-1 ( $\delta$  36.7)/C-3 ( $\delta$  24.5)/C-6 ( $\delta$  30.8) 相关, H-3 (δ 2.35, 2.20) 与 C-4 (δ 131.2)/C-5 (δ 137.9) 相关, H-5 (δ 6.94) 与 C-1 (δ 36.7)/C-3 (δ 24.5)/C-6 (δ 30.8)/C-15 (δ 171.0) 相关, H-6 (δ 2.35, 2.20) 与 C-1 (δ 36.7)/C-2 (δ 27.8)/C-4 (δ 131.2)/C-5 (δ 137.9) 相关,H-8 (δ 3.60) 与 C-1 (δ 36.7)/C-7 (δ 141.6)/C-9 ( $\delta$  38.7)/C-10 ( $\delta$  69.3)/C-12 ( $\delta$  120.3)/C-13  $(\delta 21.7)$ /C-14 ( $\delta 16.9$ ) 相关,H-10 ( $\delta 3.81$ ) 与 C-8 ( $\delta$ 75.9)/C-9 (\delta 38.7)/C-11 (\delta 31.6)/C-12 (\delta 120.3)/C-13

(δ 21.7)/C-14 (δ 16.9) 相关, H-11 (δ 2.35, 1.95) 与 C-7 ( $\delta$  141.6)/C-10 ( $\delta$  69.3)/C-12 ( $\delta$  120.3) 相关, H-13 (δ 1.06) = C-8 (δ 75.9)/C-9 (δ 38.7)/C-10 (δ 69.3)/C-14 (δ 16.9) 相关, H-14 (δ 0.79) 与 C-8 (δ 75.9)/C-9 (δ 38.7)/C-10 (δ 69.3)/C-13 (δ 21.7) 相关, 初步推得化合物 2 的平面结构如图 1 所示。

J = 12.5, 9.6, 2.6 Hz) 可以推断 H-1 为 β 取向,根据 H-1 与 H-2 ( $\delta$  1.85),H-6 与 H-2 ( $\delta$  1.65) 的 NOE 相关 (图 2) 可以推断 H-6 为  $\alpha$  取向。根据 H-12 ( $\delta$  4.12, t, J = 4.1 Hz) 可推断 12-OH 为 β 构型。进一步使用 CPCM 模型在甲醇中针对 (1S, 6S, 12R)-1a 和 (1S, 6R,

12S)-**1b** 在 B3LYP/6-31+g (d, p)计算水平上计算得到 的 ECD 谱, 结果表明计算出的 (1S, 6S, 12R)-1a ECD

根据 H-8, H-10 与偕二甲基 H-13, H-14 均有 NOE 相关,可以推断出 H-8, H-10 为 β 取向,参照 文献报道[11]及 H-1 与 H-8 具有 NOE 相关(图 2), 确定 H-1 为β取向。进一步使用 CPCM 模型在甲醇 中针对 (1R, 8R, 10R)-2a 和 (1R, 8S, 10S)-2b 在 B3LYP/6-31+g (d, p) 计算水平上计算得到的 ECD 谱, 计算出的(1R, 8R, 10R)-2a ECD 谱与实验 ECD 谱吻合,因此确定了化合物2的绝对构型,命名为 8α,10α-二羟基-4(5),7(12)-玉米二烯。

化合物 **3**: 白色粉末; mp 175~177 ℃; <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 3.64 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 2.30 (1H, t, J = 7.4 Hz, H-1'), 1.61 (4H, m, H-2', 6'), 1.32 (6H, m, H-3' $\sim$ 5'); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 174.6 (C-1), 50.5 (-OCH<sub>3</sub>), 33.4 (C-1'), 28.6 (C-2', 6'), 24.6 (C-3', 5'), 28.7 (C-4')。以上数据与文献报道一致[12], 故鉴定化合物 3 为环己甲酸甲酯。

化合物 4: 白色粉末; mp 168~170 ℃; <sup>1</sup>H-NMR

(600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.04 (2H, m, H-2, 6), 6.79 (2H, m, H-3, 5), 3.49 (2H, q, J = 6.6 Hz, H-2'), 2.74 (2H, t, J = 6.6 Hz, H-1'), 1.95 (3H, s, H-4'); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 170.1 (C-3'), 154.6 (C-4), 130.8 (C-1), 129.9 (C-2, 6), 115.5 (C-3, 5), 40.8 (C-2'), 34.7 (C-1'), 23.4 (C-4')。该结果与合成的氮乙酰对羟基苯乙胺一致<sup>[13]</sup>,故鉴定化合物 4 为氮乙酰对羟基苯乙胺。

#### 3.2 肿瘤细胞抑制活性及葡萄糖消耗活性

以阿霉素为阳性对照,化合物 1、2 在 1、10、100  $\mu mol/L$  时,测试对人体外肿瘤细胞株 T-24、SK-OV-3 的抑制活性。结果显示,在浓度为 10.0  $\mu mol/L$  时,表现出一定活性,见表 2。

表 2 化合物 1、2 (100  $\mu$ mol·L<sup>-1</sup>) 对 SK-OV-3、T-24 的抑制率

Table 2 Inhibition rate of compounds 1 and 2 in SK-OV-3 and T-24 cells

/I. A #4-	抑制率/%		
化合物	SK-OV-3	T-24	
1	$11.86 \pm 0.51$	$18.64 \pm 0.56$	
2	$11.22 \pm 0.45$	$12.41 \pm 2.33$	
阿霉素	$32.39 \pm 2.86$	$37.00 \pm 2.35$	

结果表明, 化合物 1 对人体肿瘤细胞株 SK-OV-3 及 T-24 的抑制率分别为 11.86%、18.64%, 显示出一定的抑制活性, 化合物 2 则相对更弱。对 HeLa、MCF-7、BGC-823 细胞基本没有抑制活性。

化合物 1、2 的葡萄糖消耗活性测试结果见表 3。 由该结果可知,化合物 1、2 在 10.0 μmol/L 浓度对 HepG2 细胞中葡萄糖消耗显示一定促进作用,消耗 率分别为 10.30%、9.80%。

表 3 化合物 1、2 在 HepG2 细胞中的促进葡萄糖消耗率 Table 3 Glucose consumption of compounds 1 and 2 in HepG2 cells

化合物	消耗率/%		
74. 🗆 10)	$1.0~\mu mol \cdot L^{-1}$	$10.0~\mu mol{\cdot}L^{-1}$	$100.0~\mu mol{\cdot}L^{-1}$
1	$1.67 \pm 2.28$	$10.30 \pm 1.38$	$13.04 \pm 1.72$
2	0	$9.80 \pm 6.10$	$8.66 \pm 1.33$
二甲双胍	$16.75 \pm 2.06$		

#### 4 讨论

玉米须在中医用药及民间均有作降糖用,化合物 1、2 在结构上属倍半萜类,对 HepG2 细胞中葡萄糖消耗显示一定的促进作用,由此推测玉米须的降糖作用可能与该类倍半萜化合物有关,将在后续研究中进一步验证。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突 \*老文献

- [1] 马天成, 孙宇, 刘雷. 玉米须黄酮类成分提取工艺及抗氧化活性物质基础研究 [J]. 中国现代应用药学, 2019, 36(22): 2794-2799.
- [2] 杜娟, 许启泰. 玉米须多糖的清热利胆作用及急性毒性研究 [J]. 时珍国医国药, 2007, 18(1): 75-77.
- [3] 程佳. 玉米须提取物降血糖活性研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2014.
- [4] 陈新. 玉米须抗肾结石作用及化学成分研究 [D]. 哈尔滨: 黑龙江中医药大学, 2014.
- [5] 周鸿立, 张艳, 杨英杰, 等. 玉米须降血糖活性部位的 筛选研究 [J]. 上海中医药杂志, 2009, 43(10): 75-78.
- [6] 窦传斌, 杜娟, 许启泰. 玉米须多糖的利尿作用研究 [J]. 河南大学学报: 医学版, 2007, 26(3): 35-37.
- [7] 范方宇, 阚欢, 张雪春, 等. 玉米须多糖提取工艺及其 抗氧化性研究 [J]. 保鲜与加工, 2016, 16 (5): 55-59.
- [8] 赵鹤鹏, 许秋达, 周鸿立. 玉米须多糖中糖醛酸含量的 测定及抗氧化作用的研究 [J]. 河南工业大学学报: 自 然科学版, 2017, 38 (4): 81-85.
- [9] 宋有洪,吴菲,吴玉银,等. 玉米花丝药用价值研究进展 [J]. 中国农业大学学报,2020,25(2):12-23.
- [10] 李晓雪,马耀玲,王丹,等. 玉米须乙酸乙酯萃取物的 化学成分研究 [J]. 齐齐哈尔大学学报:自然科学版, 2020, 36(4): 54-56.
- [11] Qi X L, Zhao P, Zhang Y Y, et al. Sesquiterpenes from Stigma maydis (Zea mays) as a crop by-product and their potential neuroprotection and inhibitory activities of Aβ aggregation [J]. Ind Crop Prod, 2018, 121: 411-417.
- [12] Ko E J, Savage G P, Williams C M, *et al.* Reducing the cost, smell, and toxicity of the Barton reductive decarboxylation: Chloroform as the hydrogen atom source [J]. *Org Lett*, 2011, 13(8): 1944-1947.
- [13] Gutiérrez M, Capson T L, Guzmán H M, *et al.* Antiplasmodial metabolites isolated from the marine octocoral *Muricea austera* [J]. *J Nat Prod*, 2006, 69(10): 1379-1383.

[责任编辑 王文倩]