

玉米须单体成分纯化及类别鉴定

张世东 王 Jianjian 王霞 高丽娟*

(辽宁科技大学, 辽宁 鞍山 114051)

摘要:以玉米须浸膏为原料,采用萃取和液相制备色谱相结合的办法分离得到高纯度玉米须黄酮单体,并优化出纯化工艺。

关键词:玉米须黄酮;液相制备色谱;类别鉴定

中图分类号: O657.72 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-8143(2007)03-0067-03

Isolation and classification identification of Maize Silk Monomer

Zhang Shidong Wang Jianjian Wang Xia Gao Lijuan *

(University of Science and Technology Liaoning, Anshan, Liaoning 114051)

Abstract: The Maize Silk monomer is isolated from *Stigma maydis* powers by extraction and liquid preparation chromatography, and the technological process of purification is optimized. The isolated matter is identified to be Maize silk flavone by mass spectrum.

Keywords: Maize silk (*Stigma maydis*) flavone, liquid preparation chromatography, classification distinguish

玉米须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。现代药理研究证明,玉米须有利尿、降压、促进胆汁分泌,增加血中凝血酶和加速血液凝固等作用。玉米是全国各地均广泛栽培农作物,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^[1]。本文通过对玉米须中某一类有效成分分离纯化工艺的研究,为玉米须有效成分分离纯化的工业化提供了可行性。

1 实验部分

1.1 仪器、试剂与药品

①HPLC 检测系统:LC-10 ATVP 高效液相色谱仪(岛津公司),SPD-10ATVP 紫外检测器(岛津公司),DIAMOND 分析色谱柱(ODS 填料, 5 μ m, I. D. \times L = 4.6 \times 250mm), N2000 色谱数据

工作站(浙江大学智达信息工程有限公司);

②HPLC 制备系统:LP-05C 平流泵(流量 10mL,北京卫星制造厂),无锈钢空柱 1 \times 20cm, (I. D. \times L,大连伟大分析仪器厂),填料 ODS(天津化学试剂二厂);

③浓缩系统:SHZ-C 型循环式多用真空泵(河南巩义市英峪予华仪器厂);FQ-972 型薄膜旋转蒸发器(1L,天津玻璃仪器厂)876-1 型真空干燥箱(南通科学仪器厂);

④其它:Agilent 1100 型高效液相色谱-质谱联用仪(美国 Agilent 公司),BS210S 电子天平(0.1mg~210g,Startorius),SB2200 超声器(上海申波超声公司)

试剂与药品:甲醇(工业纯,沈阳新民化工厂),甲醇、乙醇、三氯甲烷、二氯甲烷(分析纯,北京化工厂),磷酸(分析纯,辽宁天缘集团沈阳试剂厂),乙酸、乙酸乙酯、丙酮(分析纯,沈阳试剂二厂),玉米须黄酮原料(王英平教授赠送)。

收稿日期:2006-1-19

作者简介:张宗祥(1976~),男,工程师,从事环境监测工作。E-mail:zzx123511959@yahoo.com.cn
联系人:高丽娟(1962~)女,副教授,从事液相制备色谱分析分离工作。E-mail:glj62@sina.com

1.2 实验准备

用量筒按表 1 量取试剂, 倾入储液瓶中, 超声

1.2.1 流动相配制

仪中脱气 20min, 备用。

表 1 流动相配制

	序号	分析纯甲醇/mL	工业纯甲醇 /mL	工业纯乙醇 /mL	去离子蒸馏水 /mL	超声波超声 /min
HPLC 检测	0#	300			700	20
	1#	40		160		20
	2#	60		140		20
	3#	70		130		20
HPLC 制备	4#	80		120		20
	5#			50	150	20
	6#			60	140	20
	7#			70	130	20

1.2.2 制备柱的制备: 1×20cm 无锈钢空柱, 20 μ m ODS 填料, 干法填充。

长, 室温。

1.3 HPLC 检测

1.4 原料预处理

色谱条件: DIAMOND 分析色谱柱, 0# 流动相, 1.0mL/min 流速, UV 检测器, 340nm 检测波

均匀设计表: 考察表 2 各因素的影响; 采用 1.3 检测条件, 含量以 HPLC 面积归一化计算。

表 2 均匀实验设计表

实验号	试剂	方法	温度(°C)	时间(min)	萃取次数(次)	固液	m(原料): V(液)	含量/% (HPLC 面积归一)
0								10
1	乙酸乙脂	S-L	25	35	5	6	1:60	15
2	甲醇	S-L	40	10	3	5	1:50	2
3	三氯甲烷	L-L	20	40	1	4	1:40	70
4	丙酮	S-L	35	20	6	3	1:30	2
5	乙酸乙脂	L-L	15	45	4	2	1:20	5
6	二氯甲烷	S-L	30	30	2	1	1:10	40
7	乙醇	S-L	45	50	7	7	1:70	0

采取直观分析法。以上 7 组萃取物的检测谱图可以说明, 萃取剂用三氯甲烷或二氯甲烷相近, 液-液萃取方法最佳, 其它因素影响不明显, 所以选取实验 3 的条件为萃取条件。

所得产品甲醇溶解为原料, 定量管一次进样, 流速 2mL/min, 在线检测。分别接 2# 流动相 26-31min 馏分段、3# 流动相 21-26min 馏分段、4# 流动相 15-19min 馏分段、5# 流动相 16-19min 馏分段液体旋转蒸发器浓缩, 采用 1.3 检测条件检测, 含量以 HPLC 面积归一化计算。(如下表)

1.5 液相制备色谱法精制玉米须单体

液相制备色谱条件: 1.2.2 中制备的制备柱, 1.2.1 中配制的流动相, 1.4 均匀设计表中实验 3

表3 玉米须单体成分含量

制备柱	原料	进样方式	流量 mL/min	流动相	产品馏分段 min	含量/% (HPLC 面积归一)
1.2.2 中 制备	1.4 中实验 3 产品	定量管 一次进样	2	1#		
				2#	26-31	98
				3#	21-26	97
				4#	15-19	88
				5#	16-19	90
				6#		
				7#		

结合液相制备色谱在线色谱流出曲线和对应馏分 HPLC 检测结果,精制流动相 2# 和 3# 流动相都满足要求。

1.6 产品类别鉴定

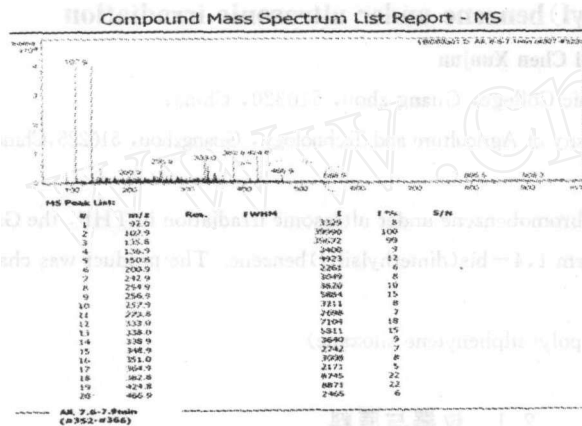


图1 质谱图

质谱分析:碎片 m/z:382.8, 424.8, 466.9
466.9-424.8=42.1;424.8-382.8=42.0

与文献^[1]比较,我们的目标物与 5,7,3'-三羟基-4'-甲氧基黄酮-3,6-C-二葡萄糖苷有相同的骨架,所以我们的目标物是黄酮类物质。

2 结论:

①玉米须中黄酮含量很低,提纯需多种分离手段并用。本文采用萃取与液相色谱相结合的办法提纯单体黄酮。

② 工艺路线:

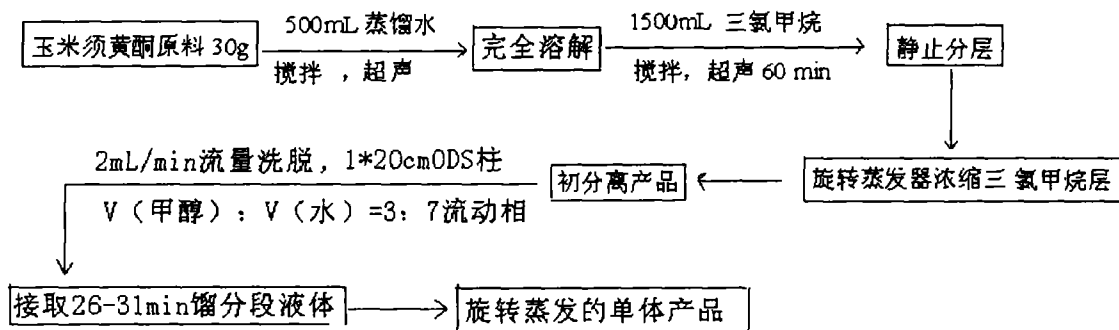


图2 工艺线路图

③ 结合参考文献和质谱分析可以判定分离所得产品是黄酮类物质。

参考文献

[1] 王英平. 玉米须化学成分及其抗氧化作用研究[C]. 吉林农业大学博士学位论文. 2004-B03.

[2] 陈立仁, 蒋生祥, 刘霞等. 高效液相色谱理论与实践[M]. 北京: 科学出版社, 2001.
[3] 高丽娟, 刘望才, 张伟等. 银杏内酯 B 的纯化[J]. 精细化工. 2004, 21(6): 418-420
[4] 高丽娟, 刘望才, 林炳昌等. 纯化银杏总内酯的新工艺[J]. 化学世界. 2005, 46(12): 711-714