

# 玉米须黄酮类化学成分及药理作用研究进展

郭志红<sup>1,2</sup>, 周鸿立<sup>1\*</sup>

(1. 吉林化工学院 化学与制药工程学院, 吉林 吉林 132022; 2. 吉林大学 化学学院, 长春 130012)

**[摘要]** 玉米须为我国传统的中草药,含有多种活性成分,黄酮类化合物是其主要活性物质之一,具有很多重要的生理活性。作者查阅了近 35 年中外文献,综述了国内外玉米须黄酮类化学成分结构及其药理作用的研究进展,以期对玉米须的药用价值提供理论依据。随着仪器和科技的进步,玉米须黄酮类化合物引起越来越多科学家的关注,目前已从玉米须中分离出 29 种黄酮类化合物,主要包括黄酮(木犀草素,芹菜素)、黄酮醇(异鼠李素)、异黄酮(芒柄花素)和黄酮苷类。药理学研究表明,玉米须黄酮具有调节血脂、抗糖尿病、抗心血管疾病、抗氧化活性、抗癌、抑菌性、抗疲劳等药理活性。然而,大多数研究对象是天然黄酮,不同单体化合物的药理活性和作用机制尚不明确,未能正确的归属化合物结构和活性。此外,药理活性的研究仅处于体外研究阶段,还需要临床实验的进一步验证。

**[关键词]** 玉米须黄酮; 化学成分; 药理作用; 研究进展

**[中图分类号]** R284.1;R285.5 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2015)08-0222-04

**[doi]** 10.13422/j.cnki.syfjx.2015080222

**Composition and Pharmacological Effects of Flavonoids in Stigma Maydis** GUO Zhi-hong<sup>1,2</sup>, ZHOU Hong-li<sup>1\*</sup> (1. College of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Jilin Institute of Chemical Technology, Jilin 132022, China; 2. College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China)

**[Abstract]** As a traditional Chinese herbal medicine, Stigma Maydis contain a variety of active ingredients, including flavonoids, which have many important physiological activities. This paper systematically summarized the researches from domestic and abroad in the recent 35 years, to review the composition and pharmacological effects of flavonoids in Stigma Maydis, which can serve as a theoretical basis for its medicinal value. With the advances of equipments and technology, flavonoids of Stigma Maydis gained more and more attention of scientists, the present review gives the details about the structure of flavone derivatives from Stigma Maydis in the domestic and abroad. Currently, there are 29 compounds isolated from Stigma Maydis, including flavonoids (luteolin, apigenin), flavonols (isorhamnetin), isoflavones (formononetin), flavonoid glycosides. As an active compound, the Stigma Maydis flavonoids have been found to have several pharmacological effects, such as, anti-hyperlipidemic effects, hyperglycemia reduction anti-diabetic, anti-cardiovascular, antioxidant, antitumor, antibacterial, and anti-fatigue activity. But in general, the flavonoids studied were mainly natural. It was still unclear about the pharmacological activities and mechanism of different monomer compounds. In addition, studies on pharmacological effects were just *in vitro*, further validation in clinical trials were required.

**[Key words]** flavonoids in Stigma Maydis; composition; pharmacological; research progress

玉米须为禾本科玉蜀黍属植物玉米 *Zea mays* 的花柱和柱头,含有黄酮类、多糖类、皂苷、生物碱、单宁酸、绿原酸、蛋白质、挥发性油和类固醇<sup>[1-2]</sup>等多种生物活性成分。黄酮类化合物是临床上治疗心血管疾病的良药,有强心、扩张冠状血管、抗心律失常、降压、降低血清胆固醇含量及降低毛细血

管渗透性等作用<sup>[3]</sup>。黄酮类化合物是玉米须中主要化学成分之一,深入研究必将促进玉米须药用价值的开发利用,能够带来一定的经济效益和社会效益。玉米须中含有丰富的黄酮类化合物,其含量相当可观,有报道称玉米须中黄酮类化合物含量占玉米须干重的 3%<sup>[4]</sup>。其分布广泛,种类繁多

**[收稿日期]** 20140829(021)

**[基金项目]** 吉林省科技厅科研项目(20130303050NY);吉林省教育厅项目(2013 第 319 号)

**[第一作者]** 郭志红,在读硕士,从事有机分析化学研究,Tel:15944265348,E-mail:gzh881011@163.com

**[通讯作者]** \*周鸿立,博士,教授,天然产物的研究与开发,Tel:13844609626,E-mail:zh167@126.com

多,具有多种生物活性,是重要的天然产物之一。对于玉米须中黄酮类化合物的组成成分的分离纯化结构鉴定以及相应的生物活性研究已成为国内外相关领域的研究热点。玉米须黄酮母核主要有 4 种,木犀草素,芹菜素,金圣草素,刺槐素,少数以甲氧基黄酮、二甲氧基黄酮以及甲氧基异黄酮为母核<sup>[5]</sup>。近年来对玉米须黄酮的药理作用研究较多,而对玉米须黄酮的化学成分研究较少,作者综述了玉米须黄酮

类化合物的化学成分和药理作用,为玉米须黄酮的进一步开发利用提供理论基础。

### 1 玉米须黄酮类化学成分研究

迄今为止已从玉米须中分离鉴定出 29 种玉米须黄酮类化合物,绝大多数为黄酮和黄酮苷类,通过对已分离化合物结构的观察发现,玉米须中黄酮苷以碳苷结合,碳链的链接位置主要在 6-C,3-C,少数在 8-C,7-C<sup>[6]</sup>,见表 1。

表 1 玉米须黄酮类化合物

Table 1 Flavonoids in Stigma Maydis

No.	名称	文献
1	maysin	[7-10]
2	apimaysin	[7-10]
3	3'-methaxymaysin	[7-10]
4	ax-4"-OH-maysin	[7-10]
5	eq-4"-OH-maysin	[7-10]
6	ax-4"-OH-3'-methaxymaysin	[7-10]
7	异荭草素	[11]
8	6-C-β-吡喃鼠李糖基-甲氧基木犀草素-7-O-β-吡喃葡萄糖苷	[12]
9	2"-O-α-L-鼠李糖基-6-C-(6-C-脱氧-ax-5-甲基-木-己-4-羰基)-3'-甲氧基木犀草素	[13,16]
10	7,4'-二羟基-3'-甲氧基黄酮-2"-O-α-L-鼠李糖基-6-C-岩藻糖苷	[15]
11	2"-O-α-L-鼠李糖基-6-C-岩藻糖基-3'-甲氧基木犀草素	[13]
12	6,4'-二羟基-3',5'-二甲氧基黄酮-7-O-葡萄糖苷	[15]
13	6,4'-二羟基-3'-甲氧基黄酮-7-O-葡萄糖苷	[15]
14	木犀草素	[14]
15	芹菜素	[14]
16	5,7,4'-三羟基-黄酮-3,6-C-二葡萄糖苷	[14]
17	5,7,3'-三羟基-4'-甲氧基黄酮-3,6-C-二葡萄糖苷	[14]
18	5,7,4'-三羟基黄酮-3-C-阿拉伯糖,6-C-葡萄糖苷	[14]
19	5,7,3'-三羟基-4'-甲氧基黄酮-3,6-C-二鼠李糖苷	[14]
20	5,7,3'-三羟基-4'-甲氧基黄酮-3-C-葡萄糖,6-C-鼠李糖苷	[14]
21	5,7,3'-三羟基-4'-甲氧基-黄酮-3-C-鼠李糖,6-C-阿拉伯糖苷	[14]
22	5,7,4'-三羟基-黄酮-3-C-葡萄糖,6-C-鼠李糖苷	[14]
23	5-羟基-4'-甲氧基-黄酮-6-C-鼠李糖-7-O-葡萄糖苷	[14]
24	5,7-二羟基-3'-甲氧基-黄酮-6-C-双葡萄糖苷	[14]
25	芒柄花素	[16]
26	2"-O-α-L-鼠李糖基-6-C-(3-脱氧葡萄糖基)-3'-甲氧基木犀草素	[16]
27	异鼠李素	[18]
28	6-乙酰基-木犀草素	[17]
29	异荭草素-2"-O-α-L-鼠李糖苷	[19]

### 2 玉米须黄酮类化合物药理活性

由于黄酮类化合物化学结构的多样性使得他们有多种药理活性。例如具有调节血脂、降低血糖、抗心血管疾病、抗氧化活性、抗癌、抑菌性、抗疲劳等药理活性,且无毒无害<sup>[20]</sup>。

**2.1 调节血脂** 刘平<sup>[21]</sup>采用给高血脂症的小鼠饲喂玉米须黄酮提取物后,小鼠体内的 TG 和 TC 含量明显下降,HDL-C 含量明显升高,其中高剂量组效果极显著( $P < 0.01$ ),表明玉米须黄酮提取物可明显改善高血脂症小鼠的血脂代谢,而且在一定剂量范围内,动物摄入的玉米须黄酮提取物越多,其出现高血脂症和动脉硬化的危险性越小。

景怡等<sup>[3]</sup>研究玉米须总黄酮(ZMLF)对高血脂症模型大鼠血脂和血液流变学指标的影响。结果表明 ZMLF 能明显

降低高血脂症大鼠总胆固醇(TC),甘油三酯(TG),低密度脂蛋白胆固醇(LDL-C),载脂蛋白 B100(ApoB100)水平( $P < 0.05$ ),升高高密度脂蛋白胆固醇(HDL-C),载脂蛋白 A I(apoA I)含量和 apoA I/apoB100 比值( $P < 0.05$ );全血低、中、高切黏度,血浆黏度,红细胞压积(HCT),红细胞刚性指数(IER),红细胞聚集指数(IEA)显著降低( $P < 0.05$ ),红细胞变形指数(IED)升高( $P < 0.05$ )。可以推测玉米须总黄酮可能通过增加胆固醇的逆向转运,清除外周组织细胞中过多的胆固醇,提高自由基清除酶的活性,抵抗自由基介导的脂质过氧化,从而降低自由基及过氧化脂质对机体的损伤,预防动脉粥样硬化的发展。

**2.2 降低血糖** 黄晓巍等<sup>[22]</sup>通过注射链脲佐菌素及垂体后叶素复制糖尿病合并心肌缺血动物模型,玉米须总黄酮能

降低模型大鼠血清中乳酸、糖化血红蛋白含量,达到治疗糖尿病的效果。李凤林等<sup>[23]</sup>以四氧嘧啶致糖尿病小鼠为动物模型,证明了玉米须黄酮对四氧嘧啶致糖尿病小鼠具有显著的降血糖和减缓病鼠消瘦症状的作用,明显提高病鼠超氧化物歧化酶活力,减少脂质过氧化物的产生。贾淑杰等<sup>[24]</sup>证明了玉米须黄酮可以降低四氧嘧啶和链脲佐菌素糖尿病小鼠的血糖,对于外源性葡萄糖引起的血糖升高现象也有较好的降低作用,还能对抗肾上腺素造成的血糖升高。

**2.3 抗心血管疾病** 高妮娜等<sup>[25]</sup>通过观察玉米须总黄酮对血瘀证模型动物全血不同切变率下的黏度变化及血浆黏度变化,以肾上腺素与冰水刺激为致病因素复制大鼠血瘀证动物模型,证明玉米须总黄酮可降低血瘀模型动物全血黏度和血浆黏度,改善血液循环。这可能与玉米须总黄酮能够降低大鼠血清中乳酸含量及血清中糖化血红蛋白含量有关<sup>[22]</sup>。赵悦等<sup>[26]</sup>将玉米须黄酮制剂高中低 3 个剂量给心电图正常的大鼠,给药的同时给予皮下注射盐酸异丙肾上腺素,复制心肌缺血模型,实验表明玉米须总黄酮可降低药物性心肌缺血发生率,改善心肌缺血程度。其作用机制可能与提高脐静脉内皮细胞的抗氧化能力有关<sup>[27]</sup>。可以推测玉米须黄酮对心肌梗死、心肌缺血、心率失常等有缓解作用,可以为临床研究提供参考。

**2.4 抗氧化活性** 黄酮类化合物是广泛存在于植物体中的天然抗氧化剂,在机体抗氧化方面扮演者重要的作用<sup>[28]</sup>。赵强等<sup>[29]</sup>采用 1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(DPPH)自由基、羟自由基( $\cdot\text{OH}$ )和超氧阴离子自由基( $\text{O}_2^{\cdot-}$ )抗氧化能力评价体系,玉米须粗黄酮对 3 种自由基的半清除率  $\text{IC}_{50}$  分别为 0.057, 0.38, 0.56  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,证明了玉米须粗黄酮具有较强的抗氧化活性。刘璐等<sup>[30]</sup>研究玉米须总黄酮粗提物对猪油的抗氧化性。实验证明,玉米须总黄酮粗提物在 192 h 内对猪油氧化过程中氢过氧化物生成的抑制作用略低于 BHT 与维生素 C,对猪油氧化过程中丙二醛与游离脂肪酸生成的抑制作用与 2,6-叔丁基-4-甲基苯酚(BHT)和维生素 C 相当;当玉米须总黄酮粗提物质量浓度为 0.212  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,对羟基自由基的清除率达到 81.3%,明显优于 BHT。

刘军<sup>[4]</sup>选 4 种体外抗氧化模型考察了分离得到的 2 个黄酮类化合物的抗氧化活性,结果表明 isoorientin-2"-O- $\alpha$ -L-rhamnoside 具有较强的 DPPH 自由基清除活性、还原力、金属离子螯合活性及总抗氧化活性,其抗氧化能力强于实验所采用的阳性对照,3'-methoxymaysin 亦具有较强的抗氧化活性,与阳性对照相比,其还原力与金属离子螯合活性弱于阳性对照,而 DPPH 自由基清除活性与总抗氧化活性与阳性对照相当,可见,玉米须黄酮类化合物与玉米须粗提物可以作为有效的食品抗氧化剂。

任顺成等<sup>[31]</sup>利用硫代巴比妥酸法(TBA法)、共轭二烯检测法(紫外法)对从玉米须中分离得到的 2 个黄酮类 2"-O-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(ax-5"-methane-3'-methoxymaysin)和 2"-O-L 鼠李糖基-6-C-岩藻糖基-3'-甲氧基木犀草素(ax-4"-OH-3'

methoxymaysin)的抗脂质体过氧化的能力进行了检测。结果表明:ax-5"-methane-3'-methoxymaysin 比 ax-4"-OH-3'-methoxymaysin 对共轭二烯(CD-POV)的产生有更强的抑制能力,均表现出一定的量效关系。它们的半抑制浓度  $\text{IC}_{50}$  分别为 0.5, 4.9  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。玉米须黄酮类单体对丙二醛(MDA)的抑制能力和对 CD-POV 的抑制能力基本一致,只是 MDA 达最大值时比 CD-POV 达最大值时需要的时间更长。

**2.5 抗癌作用** 马虹<sup>[32]</sup>从玉米须中得到乙醇提取物(ESM)进行人肿瘤细胞株体外排染试验研究 ESM 的抗癌作用。结果表明:给药组(ESM)人白血病细胞及胃癌细胞的体外存活率均较对照组明显下降( $P < 0.001$ ),其中 ESM 对人白血病细胞 K562 的体外抑制率为 63.3%;对人胃癌细胞 SGC 的体外抑制率为 90.7%,表明玉米须有一定的抗癌作用。主要原因可能是玉米须黄酮类化合物可以抗细胞增殖、诱导肿瘤细胞凋亡、干预细胞信号转录、增强抑癌基因活性及抑制癌基因表达<sup>[33]</sup>。

**2.6 抑菌性** 苑国婵<sup>[34]</sup>用滤纸片法证明玉米须粗黄酮对大肠埃希菌、金黄色葡萄球菌和枯草杆菌、四联球菌等 4 种细菌都有不同程度的抑制作用。可能的原因为黄酮类化合物可以干预黑色素形成酶的信号转录过程<sup>[35]</sup>。

**2.7 抗疲劳** Hu Q L 等<sup>[2]</sup>将成年小鼠按照高中低 3 个剂量灌胃,对照组喂等量的蒸馏水,以游泳时间为考察因素,实验表明低剂量和高剂量组游泳时间均增加了 39.6%, 115.9%,玉米须粗黄酮在小鼠体内有明显的抗疲劳活性。这可能是玉米须黄酮可以通过增加糖原储备、加快血液循环、减少乳酸堆积等机制延缓外周疲劳。

### 3 结语

玉米须是我国主要农作物之一,来源丰富、价格低廉、易于采集收集、有待全面开发利用的资源,具有广阔的研究与开发前景。黄酮作为玉米须的主要活性物质之一,是高效低毒的天然抗氧化剂。近年来国内外对玉米须黄酮的药理作用研究较多,但玉米须黄酮结构复杂,作用位点较多,对它的整体研究还不够深入,特别是有效成分、单体化学成分及其作用机制等方面的研究还存在不足,因此,应加强其生理功能的研究,了解黄酮类化合物的构效关系,利用多科学交叉的优势,加强关于其构效关系的研究,在弄清构效关系的基础上以黄酮类化合物为先导化合物来进行结构改造和结构优化,使其具有针对性和高效性,这样将对新药的发展产生重大的影响进一步进行临床试验研究,为充分开发利用玉米须黄酮化合物资源提供依据。

#### 【参考文献】

- [1] Hu Q L, Deng Z H. Protective effects of flavonoids from corn silk on oxidative stress induced by exhaustive exercise in mice [J]. Afr J Biotechnol, 2011, 10(16): 3163-3167.
- [2] Hu Q L, Zhang L J, Li Y N, et al. Purification and anti-fatigue activity of flavonoids from corn silk [J]. Int J Phys Sci, 2010, 5(4): 321-326.

- [ 3 ] 景怡,景荣琴,任远,等. 玉米须总黄酮对高脂血症大鼠血脂及血液流变学指标的影响[J]. 中国新药杂志,2010,19(9):797-800.
- [ 4 ] 刘军. 玉米须黄酮类化合物制备及抗氧化活性研究[D]. 长春:吉林大学,2011.
- [ 5 ] 金银萍,焉石,刘继永,等. 玉米须化学成分的研究进展[C]. 长春:吉林省第六届科学技术学术年会,2010.
- [ 6 ] 张艳,赵磊. 风毛菊属植物黄酮类化学成分的研究进展[J]. 甘肃中医学院学报,2010,27(1):65-67.
- [ 7 ] Waiss A C, Chan B G, Elliger C A, et al. Maysin, a flavones glycoside from corn silks with antibiotic activity toward corn earworm [J]. J Econ Entomol, 1979, 72(2):256-258.
- [ 8 ] Elliger C A, Chan B G, Waka A C, et al. C-glycosyl flavones from Zea mays that inhibit insect development [J]. Phytochemistry, 1980, 19:293-297.
- [ 9 ] Snook M E, Widstrom N W, Gueldner R. A reversed phase high performance liquid chromatographic procedure for the determination of maysin in corn silk [J]. J Chromatogr, 1989, 47(2):439-447.
- [ 10 ] Snook M E, Widstrom, N W, Wiseman B R, et al. New C-4"-hydroxy derivatives of maysin and 3'-methoxymaysin isolated from corn silks (Zea mays) [J]. J Agric Food Chem, 1995, 43(10):2740-2745.
- [ 11 ] Widstrom N W, Snook, M E. A gene controlling biosynthesis of isoorientin, a compound in corn silks antibiotic to the corn earworm [J]. Entomol Exp Appl, 1998, 89(2):119-124.
- [ 12 ] Suzuki R, Okada Y, Okuyama T. Two flavone C-glycosides from the style of zea mays with glycation inhibitory activity [J]. J Nat Prod, 2003, 66(4):564-565.
- [ 13 ] 任顺成,丁霄霖. 玉米须黄酮类成分的提取分离与结构鉴定(I)[J]. 中草药,2004,35(8):857-858.
- [ 14 ] 王英平. 玉米须化学成分及其抗氧化作用研究[D]. 长春:吉林农业大学,2004.
- [ 15 ] 任顺成,丁霄霖. 玉米须黄酮类成分的提取分离与结构鉴定(II)[J]. 河南工业大学学报:自然科学版,2007,28(4):34-36,40.
- [ 16 ] 张慧恩,徐德平. 玉米须黄酮类成分的研究[J]. 中药材,2007,20(2):164-166.
- [ 17 ] 徐燕,梁敬钰,邹志梅,等. 玉米须中的一个新黄酮和两个尿素苷[J]. 化学学报,2008,6(10):1235-1238.
- [ 18 ] 曹晓莹. 高速逆流色谱法对玉米须及废次烟草有效成分的分离纯化[D]. 北京:北京化工大学,2008.
- [ 19 ] Wang C, Zhang T, Liu J, et al. Subchronic toxicity study of cornsilk with rats [J]. J Ethnopharmacol, 2011, 137(1):36-43.
- [ 20 ] Hasanudin K, Hashim P, Mustafa S. Corn silk (Stigma Maydis) in healthcare: a phytochemical and pharmacological review[J]. Molecules, 2012, 17(18):9697-9715.
- [ 21 ] 刘平. 玉米须黄酮的提取分离及生物活性研究[D]. 西安:陕西师范大学,2006.
- [ 22 ] 黄晓巍,王晓婷,衣春光,等. 玉米须总黄酮对糖尿病合并心肌缺血大鼠血清中乳酸及糖化血红蛋白含量的影响[J]. 吉林中医药,2009,29(1):75-76.
- [ 23 ] 李凤林,余蕾. 玉米须黄酮的提取及其降糖作用[J]. 中国食品添加剂,2009,6(3):121-124.
- [ 24 ] 贾淑杰,王蕾,李旭. 玉米须提取物的小鼠急性毒性实验及降血糖作用观察[J]. 天津医药,2012,40(8):809-811.
- [ 25 ] 高妮娜,张永和. 玉米须总黄酮对血瘀证动物模型血液流变学的影响[J]. 中国老年学杂志,2008,16(28):1581-1582.
- [ 26 ] 赵悦,张永和,钟琳琳. 玉米须总黄酮对异丙肾上腺素心肌缺血动物模型心肌损伤的影响[J]. 中国社区医师:医学专业,2011,35(13):6-7.
- [ 27 ] 陈彻,杨雅丽,楚惠媛. 等. 红芪总黄酮对氧化低密度脂蛋白致内皮细胞损伤的保护作用[J]. 中医药学报,2008,36(1):19-21.
- [ 28 ] Chunhua Zhou, Chongde Sun, Kunsong Chen, et al. Flavonoids, phenolics, and antioxidant capacity in the flower of *Eriobotrya japonica* Lindl [J]. Int J Mol Sci, 2011, 12(5):2935-2945.
- [ 29 ] 赵二劳,赵昀,郭晓霞. 玉米须中黄酮类化合物的抗氧化活性研究[J]. 食品工业,2011(1):36-38.
- [ 30 ] 刘璐,乔宇,胡建中,等. 玉米须总黄酮粗提物对油脂的抗氧化作用研究[J]. 湖北农业科学,2013,52(24):6142-6144.
- [ 31 ] 任顺成,丁霄霖,史新慧. 玉米须黄酮类 ax-5"-methane-3'-methoxymaysin 和 ax-4"-OH-3'-methoxymaysin 的抗氧化活性[J]. 河南工业大学学报:自然科学版,2005,26(6):5-8.
- [ 32 ] 马虹,高凌. 玉米须提取物 ESM 对 K<sub>562</sub> 和 SGC 细胞的作用[J]. 南京中医药大学学报,1998,14(1):29-30.
- [ 33 ] 李云霞,贺文智,索全伶,等. 黄酮类化合物活性及构效关系研究概况[J]. 内蒙古石油化工,2004,30(2):10-12.
- [ 34 ] 苑国婵. 玉米须中有效成分的提取纯化和生物活性研究[D]. 长春:长春理工大学,2008.
- [ 35 ] 钟建青,李波,贾琦,等. 天然黄酮类化合物及其衍生物的构效关系研究进展[J]. 药学学报,2011, 46(6):622-630.

[责任编辑 邹晓翠]