文章编号:1009-038X(2003)06-0089-03

气相色谱—质谱法分析玉米须中的有机酸

任顺成, 丁霄霖
(江南大学 食品学院,江苏 无锡 214036)

摘 要:为了系统地研究玉米须中的活性成分,寻找其临床疗效的依据,试验采用气相色谱-质谱(GC-MS)联用技术对玉米须中的有机酸组成及含量进行了分析.结果表明:玉米须中的有机酸主要有甲酸、乙酸、乳酸、丁二酸、软脂酸、硬脂酸、山嵛酸、油酸和亚油酸,其质量分数分别为 4.26%,4.35%,4.21%,0.51%,31.16%,13.32%,9.41%,7.82%和 17.31%.

关键词:气相色谱-质谱法;有机酸;玉米须
中图分类号:Q 503 **文献标识码**:A

Determination of Organic Acids in Cornsilk with GC-MS

REN Shun-cheng, DING Xiao-lin
(School of Food Science and Technology, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China)

Abstract: The aim of this paper is to study active constituents in corn silk and to investigate the possibility of using those active compositions to cure desease. The organic acids in corn silk were analyzed by GC-MS. Experiment results showed that the organic acids in corn silk are mainly formic acid, acetic acid, lactic acid, succinic acid, palmitic acid, stearic acid, behenic acid, oleic acid and linoleic acid. Their relative peaks areas are 4.26%, 4.35%, 4.21%, 0.51%, 31.16%, 13.32%, 9.41%, 7.82% and 17.31%, respectively.

Key words: GC-MS; organic acids; corn silk

玉米须(*Stigma madis*)为禾本科玉蜀属植物玉米(*Zea mays* L.)的花柱,它含有多种化学成分,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、血蹦等症[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.玉米须被美国食品药物管理局确认为安全、无毒的物质,且玉米须提取物所制药品也确认为非处方药[8].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.但对它的开发利用却非常有限,仅少量入药外,大部分则被白白丢弃.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广阔.目前对玉米须粗提物的临床及药理研究较多,但对其活性成分研究较少.近年来发现许多有机酸都具有生理活性,例如油酸具有抗癌作用,丁二酸具有止咳平喘作用[9].我国有关玉米须中有机酸种类鲜有报道,因此,为对玉米须更好地开发利用,寻

收稿日期:2003-04-24; 修回日期:2003-09-11.
作者简介:任顺成(1963-),男,山东东明人,讲师,食品科学与工程博士研究生.
万方数据

找其临床疗效的依据，作者对玉米须的活性成分进行了较系统地研究.

1 实验部分

1.1 材料及仪器

玉米须：2002 年 5 月购自郑州中药店.

仪器：Finnigan Trace GC-MS 为美国 Finnigan 公司产品.

试剂：均为分析纯.

1.2 样品的处理

1.2.1 玉米须中短链有机酸的提取及丁酯化 玉米须 100 g(40 目)，用体积分数 50% 乙醇提取，过滤，浓缩，将浓缩液调至偏酸性(pH 6.0)，上 717 型强碱性阴离子交换树脂柱. 先用去离子水洗柱，再用 1 mol/L 的盐酸洗脱，得到玉米须短链有机酸的洗脱液，用 6 mol/L NaOH 调至 pH 10 得到短链有机酸的钠盐. 将该钠盐浓缩干涸，依次加入 10 mL 丁醇、10 g 无水 Na_2SO_4、1 mL 浓 H_2SO_4，连接冷凝管，回流 30 min 使短链有机酸成丁酯.

酯化终了，加水和己烷 10 mL，使酯转溶于己烷中. 水相每次用约 10 mL 己烷提取 3 次. 再加入 5 g 无水 Na_2SO_4，去除混入的微量硫酸，进行 GC-MS 分析.

1.2.2 玉米须脂肪油的提取及衍生化 100 g 过 40 目筛的玉米须用 30～60 ℃石油醚室温下浸泡 48 h，过滤，回收石油醚，得玉米须油 1.27 g(常温下呈固态). 用 2-氨基-2-甲基丙醇按 J. Y. Zhang 等[10]的方法进行衍生化后，采用 GC-MS 技术对其长链有机酸的组成进行分析.

1.3 GC-MS 分析条件

1.3.1 玉米须短链有机酸丁酯的 GC-MS 分析条件 色谱柱：OV1701(30.0 m×0.25 mm×0.25 μm)；载气：He；分流比：1∶50；柱温程序：起始温度 50 ℃，保持 1 min，以 8 ℃/min 升至 250 ℃，保持 30 min；接口温度：250 ℃；汽化室温度：280 ℃；进样量：10 μL；电离方式：EI；电子能量：70 eV；发射电流：150 μA；离子源温度：200 ℃.

1.3.2 玉米须长链有机酸衍生物的 GC-MS 分析条件 色谱柱：OV1701(30.0 m×0.25 mm×0.25 μm)；载气：He；分流比：1∶50；柱温程序：起始温度 50 ℃，以 8 ℃/min 升至 200 ℃；接口温度：250 ℃；汽化室温度：270 ℃；进样量：10 μL；电离方式：EI，电子能量：70 eV；发射电流：150 μA；离子源温度：200 ℃.

2 结果与讨论

用上述条件对玉米须有机酸成分进行分离，总离子流图见图 1,2. 图 1,2 中各峰经计算机检索分析，配合 J. Y. Zhang 等[10]人工图谱解析的方法进行定性，按峰面积归一化法测定各组分相对质量分数，结果见表 1,2.

从鉴定的结果来看，玉米须中的短链有机酸主要是甲酸、乙酸、乳酸、丁二酸，其质量分数分别为 4.26%，4.35%，4.21%，0.51%. 构成玉米须脂肪油的长链有机酸主要是：软脂酸、硬脂酸、山嵛酸、油酸、亚油酸，其质量分数分别为 31.16%，13.32%，9.43%，7.82%和 17.31%. 对人体特别有益的是不饱和长链有机酸、乳酸和丁二酸，其中亚油酸占 17.31%，它是人体必需脂肪酸，具有抗癌、降血压、防止动脉硬化等作用，丁二酸占 0.51%，具有止咳、平喘的作用[9].

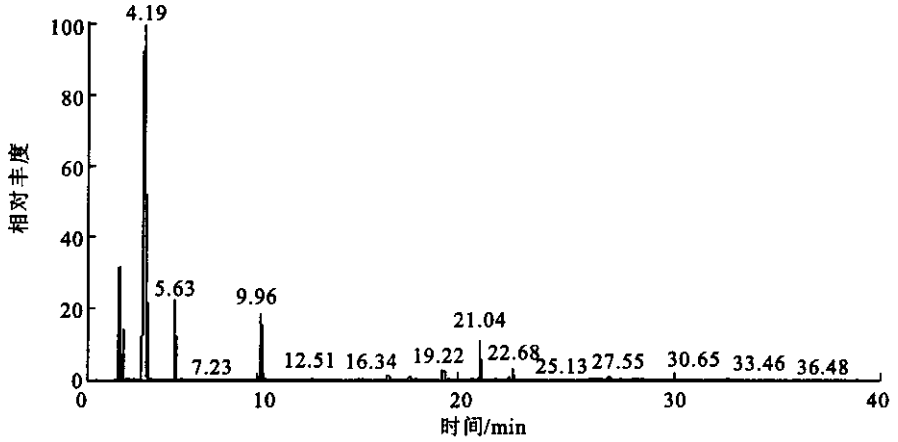


图 1 玉米须短链有机酸成分的总离子流图

Fig. 1 TIC of short-chain organic acid in corn silk

万方数据

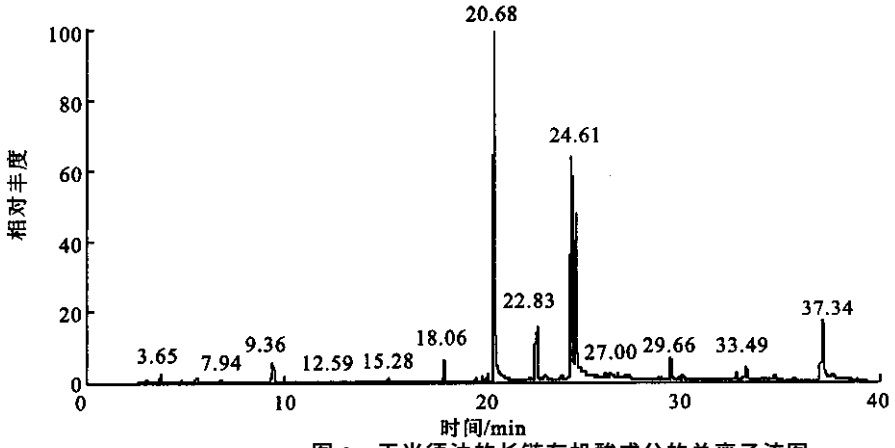


图 2　玉米须油的长链有机酸成分的总离子流图

Fig. 2　TIC of long-chain organic acids in corn silk oil

表 1　玉米须短链有机酸分析结果

Tab. 1　Analytical results of short-chain organic acid in corn silk

保留时间/min	有机酸种类	有机酸质量分数/%	保留时间/min	有机酸种类	有机酸质量分数/%
4.35	甲酸(蚁酸)	4.26	9.96	乳酸	4.21
5.63	乙酸	4.35	15.03	乙酰丙酸	0.08
7.23	丙酸	0.05	16.34	草酸	0.25
8.84	丁酸	0.04	17.50	丙二酸	0.19
9.73	羟基乙酸	0.47	19.22	丁二酸	0.51

注:未被检出的谱峰为溶剂峰和杂质峰.

表 2　玉米须油长链有机酸组成及质量分数

Tab. 2　The compositions and mass fractions of long-chain organic acid in corn silk oil

保留时间/min	有机酸种类	有机酸质量分数/%	保留时间/min	有机酸种类	有机酸质量分数/%
3.65	$C_{8:0}$	0.32	24.61	$C_{18:2(9,12)}$	17.31
10.12	$C_{12:0}$	痕量	24.84	$C_{18:0}$	13.32
15.28	$C_{14:0}$	0.38	24.93	$C_{18:3(9,12,15)}$	痕量
18.06	$C_{15:0}$	1.47	27.00	$C_{19:0}$	0.32
20.63	$C_{16:0}$	31.16	29.66	$C_{20:0}$	2.08
22.83	$C_{17:0}$	3.64	33.00	$C_{21:0}$	0.56
24.51	$C_{18:1(9)}$	7.82	37.34	$C_{22:0}$	9.43

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,1990.525.

[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 Agic 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 K_{562} 和 SGC 细胞的作用[J]. 南京中医药大学学报,1998,14(1):28－29.

[8] USA food and drug adminstration[R]. **Fed Regist**,1979,44(95):28332－28334.

[9]肖崇厚. 中药化学[M]. 上海:上海科学技术出版社,1997.547.

[10] J Y Zhang, Q T Yu, B N Liu, *et al*. Chemical modification in mass spectrometry IV-2-Alkenyl-4,4-dimthyloxazolines as derivatives for the double bond location of long-chain olefinic acid[J]. **Biomedical and Environmental Mass Spectrometry**, 1988,15:33－44.

万方数据

(责任编辑:杨 勇)