

玉米须多糖的研究进展

赵文竹, 于志鹏, 于一丁, 刘博群, 刘静波*

(吉林大学军需科技学院营养与功能食品研究室, 吉林 长春 130062)

摘要: 玉米须多糖是玉米须营养成分中含量最高的功能因子, 其分子质量较大, 分子结构复杂, 具有调节血糖、抑制肿瘤生长、调节机体免疫及抗氧化等多种功能特性。文章综述了玉米须多糖的分离纯化、结构鉴定及药理作用等方面的研究进展。

关键词: 玉米须; 多糖; 纯化; 结构鉴定; 功效活性

Research Progress of Polysaccharides from *Stigma maydis*

ZHAO Wen-zhu, YU Zhi-peng, YU Yi-ding, LIU Bo-qun, LIU Jing-bo*

(Laboratory of Nutrition and Functional Food, College of Quartermaster Technology, Jilin University, Changchun 130062, China)

Abstract: Polysaccharides were major functional components in *Stigma maydis*. The polysaccharides are high molecular weights and complicated molecular structures. These polysaccharides have functions of blood glucose regulation, tumor inhibition, immune modulation and anti-oxidation. In this paper, current research progress of extraction, purification, structural identification and pharmacological actions of polysaccharides from *Stigma maydis* is reviewed, which will provide a scientific basis for further study and exploitation of *Stigma maydis*.

Key words: *Stigma maydis*; polysaccharide; purification; structural identification; pharmacological action

中图分类号: TS209

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2010)11-0289-04

玉米须是传统中药, 为禾本科植物玉蜀黍的花柱和柱头, 是玉米在传粉过程中产生花粉的雄花, 含有多多种营养物质。《滇南本草》(玉麦须)、《现代实用中药》(玉蜀黍蕊)、《河北药材》(棒子毛)等中医药典籍中都有玉米须的记载, 几千年来, 形成了几百种以玉米须为主料的食疗方法。美国食品药品监督管理局^[1]确认其安全、无毒, 其提取物所制药品为非处方药。在我国南方, 人们一直沿用煎煮法提取玉米须中的有效成分, 即将采好的新鲜玉米须加适量的水煮沸, 使有效成分析出, 可用于治疗高血压、肾炎、胆结石、糖尿病、黄疸、麻疹、乳糜血尿、血崩症等。20世纪20年代起, 基于玉米须的临床作用, 国内外学者对其化学成分开始了大量的研究, 发现玉米须中含有植物甾醇类、多糖类、生物碱、黄酮类、隐黄素、有机酸、矿物质、具有收敛活性的鞣质和具有VA活性的玉米黄质^[2]等多种营养物质和功效成分, 美国加州大学戴维斯分校的Ahmed等^[3]考察研究了玉米须中挥发性提取物质的化学组成及挥发性物质和非挥发性物质的抗氧化作用, 经

过GC和GC-MS鉴定出玉米须易挥发物质中含有36种化合物, 且在质量浓度50~400 μg/mL的范围内, 其抗氧化活性呈现良好的线性关系, 玉米须挥发性物质在400 μg/mL的水平下对DPPH的抑制率可以达到84%, 具有较高的清除自由基活性。因此, 玉米须可以作为产品中的抗氧化物质及风味物质存在。其中玉米须多糖含量占玉米须干质量的4.87%^[4], 为玉米须功能因子中含量最高的物质。玉米须多糖具有多种功效活性, 且安全无副作用, 因此其功能性研究备受关注。本文综述了玉米须多糖的提取、纯化、结构鉴定及功效学评价, 并探讨了玉米须多糖在未来研究中发展的方向, 旨在促进玉米须资源的进一步研究开发。

1 玉米须多糖的提取

玉米须多糖类物质是由10个及10个以上单糖组成的高聚合物, 其分子量大, 在50℃时可以完全溶解, 但不溶于乙醇、丙酮、石油醚等有机溶剂, 因此可以利用其物理化学性质, 采用热水提取法进行提取。

收稿日期: 2009-09-25

基金项目: 吉林省科技厅农业重点项目(20080224)

作者简介: 赵文竹(1986—), 女, 硕士研究生, 研究方向为营养与功能食品。E-mail: zhaowenzhu777@163.com

* 通信作者: 刘静波(1962—), 女, 教授, 博士, 研究方向为营养与功能食品。E-mail: ljb168@sohu.com

目前国内对玉米须多糖提取的研究主要采取水提醇沉法^[4]、超声波辅助提取法^[5]、酶解-超声波联合提取法^[6]及微波辅助法^[7]，多糖的提取率分别为4.87%、3.55%、7.72%及4.52%。通过对比可知，酶解-超声波联合提取法得到的玉米须多糖提取率最高，主要是由于纤维素酶对细胞壁的破坏作用降低了传质阻力，使胞内营养物质流出。

国外主要侧重于对多糖的纯化、结构鉴定及功能活性的研究，对玉米须多糖提取的研究相对较少，均采用传统的水提醇沉法提取。

2 玉米须多糖的纯化

多糖的纯化即将提取后的带有多种组分的多糖类物质纯化成单一物质的过程，纯化过程也就是除杂过程。以下是水提醇沉后的玉米须多糖的纯化过程。

2.1 脱色素

玉米须粗提多糖中含有酚类物质，因此颜色较深，为了更好的分离纯化粗多糖样品，得到组分较纯的多糖类物质，必须对粗多糖进行脱色反应(表1)。

2.2 脱蛋白

粗多糖类物质经高体积分数乙醇沉淀后含有一定的蛋白质分子，影响多糖类分子的结构鉴定及活性研究，因此目前国内外均采用Sevag法^[11]、三氯乙酸法^[12]、蛋白酶酶解法^[12]等去除粗多糖中的蛋白质。

2.3 柱层析法纯化

目前国内外对多糖类物质的柱层析法纯化研究主要是先采用DEAE-纤维素柱对粗多糖进行初步纯化，进而采用凝胶色谱对分离后的多糖类物质进一步纯化^[13]。以收集管数为横坐标，以多糖类物质的含量为纵坐标，绘制收集图谱，多糖类物质含量测定采用传统的苯酚-硫酸法。国内最早对玉米须多糖进行纯化研究始于1995年，汤鲁宏等^[14]采用阴离子交换树脂(717型)和阳离子交换树脂(732型)，以磷酸盐缓冲液作为流动相，对提取的粗多糖类物质进行分离纯化，将收集的各组分分别经Sephrose层析柱进一步分离纯化，收集含量最高组分，冷冻干燥。

3 玉米须多糖的单糖组成

汤鲁宏等^[14]对玉米须多糖进行了系统研究，分别纯化出4个多糖，组分I：甘露糖、葡萄糖、半乳糖(物质的量比为3:1:1)，Z均分子量2.16106；组分II：木糖、阿拉伯糖、甘露聚糖(物质的量比为1:4:5)，Z均分子量1.37106；组分III：葡萄糖、半乳糖、甘露聚糖，同时存在少量的木糖、阿拉伯糖、鼠李糖(物质的量比为20:14:3:1:1:1)，Z均分子量9.95105；组分IV：葡萄糖、半乳糖、甘露聚糖，也同时存在少量的木糖、阿拉伯糖、鼠李糖(物质的量比为20:6:4:1:2:2)，Z均分子量1.25104。李波等^[15]对玉米须中水溶性多糖的制备方法

表1 玉米须多糖色素脱除方法
Table 1 Pigment removal methods in polysaccharides from *Stigma maydis*

脱色方法	弊处	利处	参考文献
活性炭吸附	对多糖具有较强的吸附作用,多糖的损失较大,回收率低	操作简便,色素脱除效果较好	[8]
DEAE-纤维素	若色素与多糖结合,树脂在吸附色素的同时,多糖也易被吸附,很难用水洗脱	在脱色过程中可以纯化多糖	[9]
双氧水氧化	在脱色过程中,须严格控制脱色的条件、温度、时间、pH值,氧化时会引起多糖的部分降解	对除去与多糖结合的色素具有一定的效果	[8]
反胶束溶液	要严格控制配制反胶束溶液比例,实验消耗有机溶液的量较大	多糖回收率较高,对多糖类物质的结构不具有破坏性	[10]

表2 多糖结构鉴定方法
Table 2 Structural identification methods of polysaccharides from *Stigma maydis*

鉴定方法	说明
化学方法	酸水解及酶解法 ^[16] 水解后得到的单糖或寡糖都要用色谱来鉴定 甲基化分析法 ^[16] 经甲基化后,可采用气相色谱与质谱相结合来分析 高碘酸氧化法 水解后得到的单糖或寡糖都要用气相色谱来鉴定 Smith降解法 水解后得到的单糖或寡糖都要用气相色谱来鉴定 旋光度测定法 用于确定所测多糖的旋光性 平均分子量测定法 ^[17-18] 通过凝胶渗透色谱法测定多糖的分子量
仪器方法	核磁共振仪 测定糖类样品一维 ¹ HNMR和 ¹³ CNMR谱可得到其整体结构信息 ^[16] 质谱 多糖样品采用HaKomori法进行甲基化处理后,用NaHB还原,再乙酰化得到乙酰衍生物,应用GC-MS测定,可了解单糖组成及分枝情况 ^[16] 高效液相色谱 用高效液相色谱联接紫外检测器可以测得多糖中单糖组分及每种单糖所占的比例 ^[19] FT-IR红外光谱 将待分析的多糖类物质制成KBr片,在红外光谱下进行全扫描测定,对比特征吸收峰及强吸收峰时的波数,推断多糖结构 ^[20] 高效毛细管电泳技术(HPCE) 用于寡糖链的纯度和结构分析,可对寡糖的酶解产物进行定性和定量分析,从而得到寡糖链的结构 ^[21]

和化学组成进行了研究,通过 HPLC 法测定热水提取法提取的玉米须多糖可知,主要由葡萄糖、半乳糖、阿拉伯糖、半乳糖醛酸、甘露糖和木糖所组成,它们的物质的量比为 1:0.89:0.48:0.39:0.34:0.26,经近红外光谱的研究发现,木糖的构型为 α -D-吡喃环,阿拉伯糖的构型为 α -L-呋喃环,葡萄糖的构型为 α -D-吡喃环,甘露糖的构型为 β -D-吡喃环。王磊等^[7]采用微波辅助提取玉米须水溶性多糖时发现经 GC 测定单糖组成为鼠李糖、阿拉伯糖、甘露糖 3 种单糖,物质的量比为 1.50:1.00:1.12。魏静娜等^[6]在纤维素酶和超声波辅助提取玉米须多糖的实验中发现,玉米须多糖大部分由己糖和戊糖聚合而成,在酸溶液中的最终水解产物为阿拉伯糖、木糖、半乳糖等。

4 玉米须多糖的结构鉴定

国内外对多糖的结构鉴定研究较多,但玉米须多糖的结构鉴定研究甚少,多糖的一级结构鉴定主要包括糖链中糖残基的连接方式测定,分为甲基化分析、酸水解、酶水解法、核磁共振法等以及糖链中糖残基的连接顺序分析,表 2 综述了多糖结构鉴定的各种方法,为玉米须多糖结构鉴定提供参考。

5 玉米须多糖的活性功效

在中医药中,玉米须作为利尿剂用于充血性心力衰竭,与西瓜皮和香蕉合煎治疗糖尿病和高血压。由于玉米须可降血糖和降血压,理论上过量摄入玉米须可干扰糖尿病的治疗,引起低血压,并干扰高血压和低血压药物的治疗。

5.1 降血糖

研究发现具有降血糖活性的多糖类物质可以显著提高肝脏中葡萄糖激酶、己糖激酶和 6-磷酸葡萄糖脱氢酶的活性,降低血浆甘油三酯及胆固醇的水平^[22],但是不会增加机体中胰岛素的分泌。有的多糖是 β -受体激动剂^[23],可以加速糖的氧化利用,起到降血糖作用。植物中存在的降血糖类物质很多,玉米须多糖也是其中之一。刘娟等^[24]研究发现,采用四氧嘧啶快速造成小鼠高血糖模型,玉米须多糖对正常小鼠有轻微的降血糖的作用,对模型小鼠有较好的降血糖作用,同时研究中发现玉米须多糖对葡萄糖、肾上腺素引起的小鼠血糖升高也有明显的对抗作用,能够调节糖尿病小鼠的糖代谢,促进糖异生。俞利平等^[25]研究了玉米须多糖对糖尿病模型小鼠的降糖作用,以喂养高浓度的葡萄糖及注射低剂量四氧嘧啶的方式造成糖尿病小鼠模型,考察血糖、肝糖原的量化指标值及肾脏的病理改变,研究发现玉米须多糖对该模型小鼠具有一定的预防和治疗作

用,且对肾脏有一定保护作用。《中药大辞典》记载,民间应用玉米须治疗糖尿病取得了较好的疗效。此外,玉米须水提物能阻止胆固醇在肝脏合成,因此具有降低血液中胆固醇和甘油三酯的作用。

5.2 免疫调节

医学研究表明:机体组织细胞的凋亡、疾病的发生或多或少都与机体免疫系统的结构组成和免疫功能有关^[22]。如果正常机体的免疫系统不能对细胞的凋亡进行调控,相应组织器官就会发生病变,如肿瘤、肝炎。玉米须中含有的多糖、黄酮等功效成分安全无毒,具有较好调节免疫活性^[26]和抗氧化能力,能显著提高机体免疫力,主要表现为缓解疲劳、抗衰老等。

5.3 清热利胆

杜娟等^[27]研究发现采用干酵母、2,4-二硝基苯酚致大鼠发热的模型,在玉米须多糖的一定摄入量范围内,退热情况呈现一定的剂量依赖性,可以明显降低发热动物的体温。同时通过测定胆汁分泌情况及胆囊质量的变化,可知玉米须多糖能明显增强胆汁分泌量,并且呈现剂量依赖性,可以促进胆囊收缩,降低胆囊质量,具有明显的清热利胆作用。

5.4 抗肿瘤

具有抗肿瘤活性的多糖大多是无毒性且具有诱导细胞分化等生物活性^[22],它们大多数可以激活机体的免疫系统,促进免疫细胞的繁殖。吕冬霞等^[28]考察了玉米须多糖对 SMMC-7721 细胞抑制时的多糖浓度、作用时间等因素,结果表明玉米须多糖能诱导肝癌 SMMC-7721 细胞发生凋亡,且具有一定的剂量和时间的依赖性。范晓艳等^[29]考察了不同浓度的玉米须多糖对肝癌 SMMC-7721 细胞 Caspase-3 和 p⁵³ 表达的影响,结果表明玉米须多糖可以促进它们的表达,同时呈现一定的剂量关系。

5.5 保肝作用

昌友权等^[30]采用预先灌胃玉米须多糖的方式考察了其对 CCl₄ 肝损伤小鼠血清谷丙转氨酶(SGPT)、谷草转氨酶(SGOT)、乳酸脱氢酶(LDH)活性,并观察了肝细胞的组织形态。从肝脏的生化指标及病理学观察发现玉米须多糖对 CCl₄ 致小鼠肝损伤确实具有保护作用,减轻肝受损程度,但不以剂量依赖性方式起到护肝作用。

5.6 改善胃肠道蠕动

杜娟等^[31]分别考察了小鼠肠运动、小鼠胃排空、大鼠胃肠运动、大鼠血浆中胆囊收缩素(CCK)含量等指标,研究发现实验动物服用不同剂量的玉米须多糖,可以延长小鼠胃排空的时间,从而延长了胃消化间期的运动周期,减小了饥饿感,这可能与血浆中 CCK 的含量升高有关。并且在实验过程发现小肠内容物移动速度明显增加,排便次数增加。

5.7 抗氧化活性

梁子安等^[32]研究了玉米须多糖对老年大鼠的抗氧化作用, 研究表明分别灌胃 200、400mg/kg bw·d 的玉米须多糖对老年大鼠具有明显的抗氧化作用, 主要体现在受试老年大鼠的血清 MDA 含量及脑、肝组织 Lf 含量均明显下降, 同时皮肤中 Hyp 的含量明显增加。玉米须多糖的抗氧化机制主要表现为改善自由基的代谢情况。

6 展望

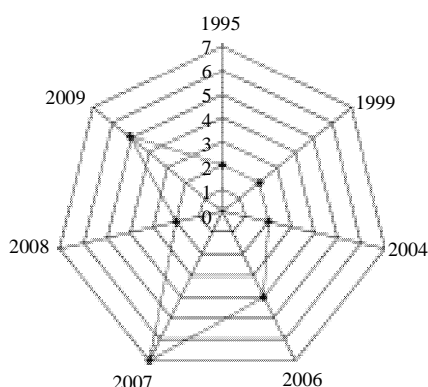


图1 关于玉米须糖类物质的文章发表情况

Fig.1 Published papers on the investigation of polysaccharides from *Stigma maydis*

由雷达图 1 可知, 国内对玉米须多糖的研究呈总体上升趋势, 自 1995 年无锡轻工业学院汤鲁宏等提取玉米须多糖并对其进行分离纯化、组分鉴定及活性研究以来, 截止至 2009 年 9 月, 相继有 20 多篇关于玉米须多糖的文章发表, 其中主要包括玉米须多糖的提取、纯化工艺、组分鉴定、功效评价等, 但对高纯度多糖类物质的活性研究、多糖的结构鉴定、构效关系及功能性的研究相对较少, 本文为玉米须多糖的后期研究提供了一定的指导作用。

参考文献:

- [1] USA Food and Drug Administration. Weight control drug products for over the counter human use, certain active ingredients[J]. Fed Regist, 1991, 56(153): 37792.
- [2] 王英平, 李向高. 玉米须化学成分和药理作用研究进展[J]. 特产研究, 2004(2): 42-46.
- [3] AHMED E G, KHALED F M, TAKAYUKI S. Chemical composition of the volatile extract and antioxidant activities of the volatile and non-volatile extracts of egyptian corn silk (*Zea mays* L.)[J]. Agriculture of Food Chemistry, 2007, 55: 9124-9127.
- [4] 应奇才, 华启洪, 蔡玲斐. 玉米须多糖提取工艺条件的优化[J]. 中国生化药物杂志, 2006, 27(4): 233-234.
- [5] 刘娟, 杨光, 韩晓强. 玉米须多糖提取及其含量测定方法[J]. 黑龙江医药科学, 2005, 28(5): 9-10.
- [6] 魏静娜, 林强, 朱宏吉. 玉米须多糖提取方法的比较研究[J]. 中药材, 2007, 30(1): 92-94.
- [7] 王磊, 刘秀凤, 邱芳萍, 等. 微波辅助提取玉米须多糖及其组成的研究[J]. 食品与生物技术学报, 2009, 28(1): 72-75.
- [8] 朱越雄, 孙海一, 曹广力. 野生糙皮侧耳子实体多糖的脱色素效果比较[J]. 光谱实验室, 2005, 22(5): 1070-1072.
- [9] THULASI G P, CHERUPALLY K K N, JANARDHANAN K K. Polysaccharides isolated from *Ganoderma lucidum* occurring in southern parts of India, protects radiation induced damages both *in vitro* and *in vivo*[J]. Environmental Toxicology and Pharmacology, 2008, 26: 80-85.
- [10] 段金友, 方积年. 多糖及其保健品去色素的新方法: 中国, 01105320.8 [P]. 2001-02-13.
- [11] QIAO Deliang, HU Bing, GAN Dan, et al. Extraction optimized by using response surface methodology, purification and preliminary characterization of polysaccharides from *Hyriopsis cumingii*[J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 76: 422-429.
- [12] 姚文华. 大枣多糖脱蛋白的研究[J]. 食品研究与开发, 2009, 30(5): 49-51.
- [13] YANG Bao, JIANG Yueming, ZHAO Mouming, et al. Structural characterisation of polysaccharides purified from longan (*Dimocarpus longan* Lour.) fruit pericarp[J]. Food Chemistry, 2009, 115: 609-614.
- [14] 汤鲁宏, 丁霄霖, 尤丽芬, 等. 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.
- [15] 李波, 崔震昆, 赵永春. 玉米须多糖的制备方法及化学组成的研究[J]. 农产品加工: 学刊, 2008(5): 34-36.
- [16] 焦安英, 李永峰, 李玉文. 多糖糖链一级结构的测定技术[J]. 中国甜菜糖业, 2008(3): 37-39.
- [17] ZDOROVENKO E L, OVOD V V, ZATONSKY G V, et al. Location of the O-methyl groups in the O polysaccharide of *Pseudomonas syringae* phaseolicola pv.[J]. Carbohydrate Research, 2001, 330(4): 505-510.
- [18] WANG Zhaojing, LUO Dianhui, LIANG Zhongyan. Structure of polysaccharides from the fruiting body of *Hericium erinaceus* Pers.[J]. Carbohydrate Polymers, 2004, 57: 241-247.
- [19] LU You, YANG Xingbin, ZHAO Yan, et al. Separation and quantification of component monosaccharides of the tea polysaccharides from *Gynostemma pentaphyllum* by HPLC with indirect UV detection[J]. Food Chemistry, 2008, 112: 742-746.
- [20] 罗祖友, 陈根洪, 郑小江, 等. 藤茶多糖 AGP-3 的分离纯化与结构的初步鉴定[J]. 时珍国医国药, 2009, 20(7): 1707-1709.
- [21] 张剑波, 田庚元. 寡糖分离和结构分析进展[J]. 生物化学与生物物理进展, 1998, 25(2): 114-118.
- [22] 方积年, 丁佩. 天然药物: 多糖的主要生物活性及分离纯化方法[J]. 中国天然药物, 2007, 5(5): 338-347.
- [23] ITOH T, KITA N, KUOKAWA Y, et al. Suppressive effect of a hot water extract of adzuki beans (*Vigna angularis*) on hyperglycemia after sucrose loading in mice and diabetic rats[J]. Biosci Biotechnol Biochem, 2004, 68(12): 2421-2426.
- [24] 刘娟, 韩晓强, 姜博. 玉米须多糖治疗糖尿病作用研究[J]. 时珍国医国药, 2006, 17(8): 1441-1442.
- [25] 俞利平, 徐小冬, 陈小因, 等. 玉米须多糖对糖尿病小鼠降糖作用的研究[J]. 浙江中医杂志, 2009, 44(4): 258-259.
- [26] 郑鸿雁, 闵伟红, 吕友权, 等. 玉米须多糖调节免疫功能研究[J]. 食品科学, 2004, 25(10): 291-293.
- [27] 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.
- [28] 吕冬霞, 王晓丽, 魏凤香, 等. 玉米须多糖诱导人肝癌 SMMC-7721 细胞凋亡的研究[J]. 黑龙江医药科学, 2006, 29(4): 28-29.
- [29] 范晓艳, 吕冬霞, 金岳雷, 等. 玉米须多糖对人肝癌 SMMC-7721 细胞 Caspase-3 和 p53 表达的影响[J]. 黑龙江医药科学, 2007, 30(6): 3-4.
- [30] 吕友权, 王维佳, 杨世杰, 等. 玉米须多糖对四氯化碳致肝损伤小鼠的保护作用[J]. 食品科学, 2004, 25(10): 305-308.
- [31] 杜娟, 许启泰, 高兴华. 玉米须多糖对实验动物胃肠运动的作用研究[J]. 中国中药杂志, 2007, 32(12): 1203-1206.
- [32] 梁子安, 李海剑, 王克定, 等. 玉米须多糖对老年大鼠的抗氧化作用研究[J]. 核农学报, 2009, 23(4): 656-658.