

玉米鬚

(MAYDIS STIGMA)

玉米鬚 MI

一、藥材採購及鑑定.....	2
二、藥材性狀描述 (圖 1).....	2
三、藥材組織顯微鑑別(圖 2).....	2
四、藥材粉末顯微鑑別(圖 3).....	2

玉米鬚 HPLC

一、材料.....	6
二、儀器及層析管柱.....	6
三、實驗藥品及試劑來源.....	6
四、方法.....	6
五、結果.....	9

玉米鬚 TLC

一、方法.....	22
二、萃法選擇及濃度測試.....	23
三、觀察方式選擇.....	24
四、十批玉米鬚樣品檢測.....	25

玉米鬚

(MAYDIS STIGMA)

一、藥材採購及鑑定

收集 10 批來自全臺北、中、南、東各地不同通路之中藥販賣業或中藥製造業的藥材樣品，確認所收集之藥材為玉蜀黍的乾燥花柱和柱頭。

二、藥材性狀描述 (圖 1)

藥材名：玉米鬚

生藥名：MAYDIS STIGMA

英文名：Corn Stigma

基原：禾本科 Gramineae 植物玉蜀黍 *Zea mays* L. 的乾燥花柱和柱頭。

採收加工：秋季採收，摘取花柱和柱頭，曬乾或鮮用。

藥材性狀：本藥材為玉蜀黍的乾燥花柱和柱頭。花柱呈線狀或鬚狀，長 3~5 cm，直徑 0.05 cm，常集結成疏鬆團簇。淡黃色至紅棕色，略有光澤。柱頭 2 裂，叉開。質柔軟。氣微，味淡。

生長分佈：一年生草本植物。花果期 7~9 月。中國各地廣泛栽培。藥材主產中國北方各地。

三、藥材組織顯微鑑別(圖 2)

1. 表面可見多數羽毛狀突起的毛狀體。
2. 花柱道呈開放型。
3. 柱頭表皮細胞稀疏絨毛狀，呈淡黃色或黃棕色。
4. 花粉粒類圓形，常單個散在。

四、藥材粉末顯微鑑別(圖 3)

1. 本品粉末淡紅棕色。
2. 柱頭表皮細胞可見眾多非腺毛，無色，由數個細胞組成，為多列性分枝狀毛。
3. 花柱碎片紅棕色。

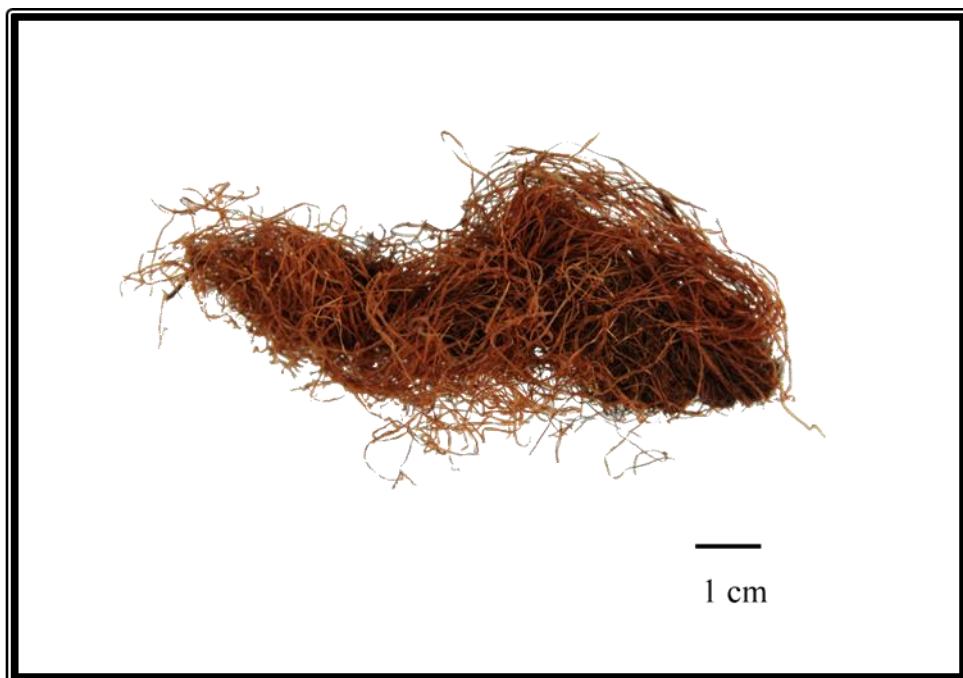


圖 1 玉米鬚藥材圖

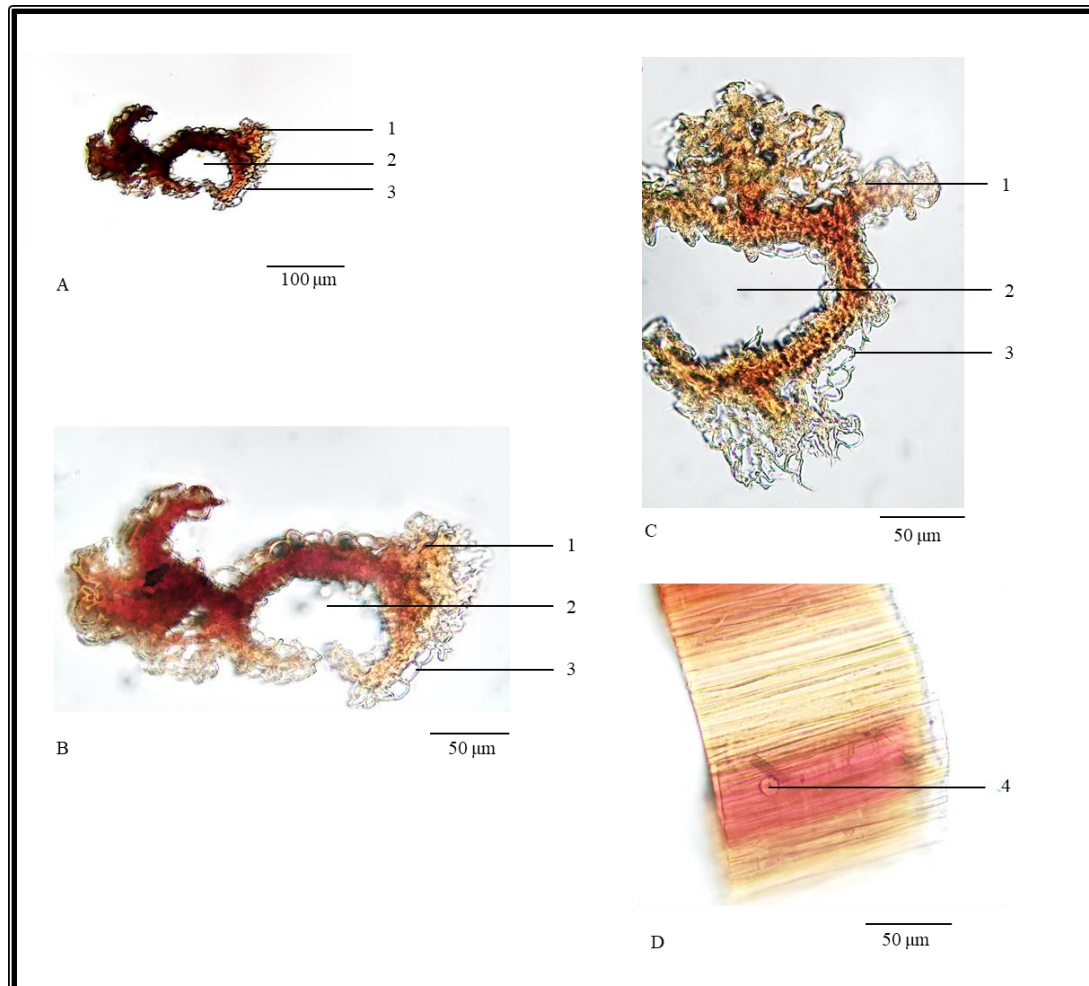


圖 2 玉米鬚顯微特徵圖

A.花柱橫切面圖 B.花柱橫切面放大圖 C.花柱道 D.花柱 (側面觀)

1.毛狀體 2.花柱道 3.柱頭表皮細胞 4.花粉粒

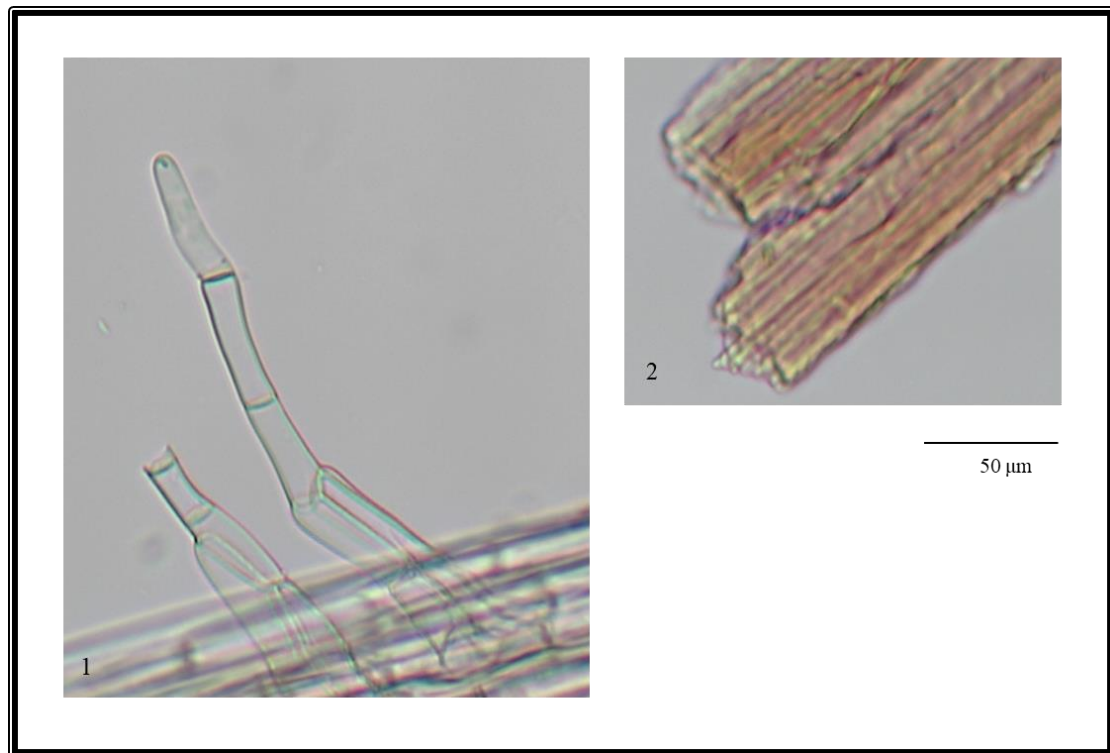


圖 3 玉米鬚粉末顯微特徵圖 (光學顯微鏡)

1.柱頭表皮細胞 2.花柱碎片

玉米鬚(MAYDIS STYLUS)

一、材料

購自於臺灣各地中藥店玉米鬚藥材共 10 批。

二、儀器及層析管柱

(一) HPLC 儀器及層析管柱

Waters 2695 Separation Module，包含 Waters 2996、Photodiode Array Detector；層析管柱 ACCHROM Unitary C18 Column (250 × 4.6 mm, 5 μm)。

(二) UPLC 儀器及層析管柱

Waters AcQuity Ultra Performance LC，包含 Binary Solvent Manager、Sampler Manager、PDA Detector；層析管柱 Waters ACQUITY UPLC® BEH C18 Column (100 × 2.1 mm, 1.7 μm)。

三、實驗藥品及試劑來源

(一) 試劑

乙腈(99.9%)購自於 Sigma-Aldrich；乙醇(95%)購自於國韶實業有限公司；甲醇(HPLC grade)購自於 Merck。

(二) 標準品

標準品麥角甾醇(Ergosterol)購自於友和貿易股份有限公司，純度 98%以上。

四、方法

(一) 最佳萃取溶媒評估

取本品粉末 7 份，每份準確稱取 3.0 g，置 50 mL 離心管中，準確加入甲醇、75%甲醇、50%甲醇、乙醇、75%乙醇、50%乙醇、水各 40 mL，超音波振盪處理(功率 300 W，頻率 40 kHz) 30 分鐘，以 No. 2 濾紙過濾，取濾液，搖勻再過濾(Syringe filter, PTFE 0.22 μm)，即得。每針 10 μL 注入高效能液相層析儀(HPLC)，以所測得每克重量之標準品麥角甾醇最大波峰面積為最佳玉米鬚萃取溶媒。

(二) 最佳萃取次數評估

準確稱取本品粉末(過第 20 號篩網)約 3.0 g，置 50 mL 離心管中，準確加入甲醇 20 mL，超音波振盪處理(功率 300 W，頻率 40 kHz) 30 分鐘，以 No. 2 濾紙過濾，取濾液轉移至 25 mL 定量瓶中，加甲醇至刻度，搖勻再過濾(Syringe filter, PTFE 0.22 μm)，即得。每針 10 μL 注入 HPLC，殘渣部分重複上述方法多次萃取、進樣，直到指標成分被萃取完全，並選出最佳萃取次數。

(三) 對照標準品溶液

準確稱取標準品麥角甾醇 1.0 mg，加 10 mL 的甲醇製成每 1 mL 含麥角甾醇 100 µg 的標準品儲備溶液，並以甲醇稀釋至 6.0 µg/mL 製成對照標準品溶液。

(四) 檢品溶液

準確稱取本品粉末(過第 20 號篩網)約 3.0 g，置 50 mL 離心管中，準確加入甲醇 10 mL，超音波振盪處理(功率 300 W，頻率 40 kHz) 30 分鐘，以 No. 2 濾紙過濾，取濾液。殘渣部分重複提取 4 次，合併濾液，轉移至 50 mL 之定量瓶中，加甲醇至刻度，搖勻再過濾(Syringe filter, PTFE 0.22 µm)，即得。

(五) 測定法

分別準確吸取對照標準品溶液、檢品溶液 10 µL，注入 HPLC，測定，用標準曲線分別計算溶液中麥角甾醇的含量，即得。

(六) 檢量線

準確吸取麥角甾醇標準品儲備溶液適量(100 µg/mL)，以甲醇稀釋成含麥角甾醇分別為 30、15、12、6.0、3.0 µg/mL 的標準品溶液。以上溶液各取 10 µL 分別注入 HPLC 進行定量分析，利用標準品之波峰面積(y 軸)和標準品之濃度(x 軸)進行線性回歸，並求得檢量線之方程式 $y = ax + b$ 與相關係數 R^2 。

(七) 精密度試驗

以麥角甾醇濃度為 6.0 µg/mL 之對照標準品溶液連續進樣 5 針，以麥角甾醇的波峰面積為指標，求出相對標準差。

(八) 重複性與穩定性試驗

1. 重複性:取同一批市售玉米鬚粉末，依玉米鬚檢品溶液製備方法平行製備 5 份玉米鬚檢品溶液，進樣測定，以麥角甾醇的含量(%)為指標，求出相對標準差。
2. 穩定性:取同一批市售玉米鬚粉末，依玉米鬚檢品溶液製備方法製備玉米鬚檢品溶液，分別在 0、2、4、8、16、24 小時進樣測定，以麥角甾醇的波峰面積為指標，求出相對標準差。

(九) 偵測極限與定量極限試驗

1. 偵測極限(Limit of Detection, LOD):將已知濃度之標準品溶液不斷稀釋，並以訊號雜訊比為 $\geq 3:1$ 時之濃度，作為偵測極限估計值。

2. 定量極限(Limit of Quantitation, LOQ)：將已知濃度之標準品溶液不斷稀釋，並以訊號雜訊比為 $\geq 10:1$ 時之濃度，作為定量極限估計值。

(十) 添加回收率試驗

取已知麥角甾醇含量的玉米鬚藥材粉末 5 份，每份準確稱取約 0.3 g，分別加入 1 mL 的麥角甾醇溶液(500 $\mu\text{g/mL}$)，並按檢品溶液製備方法操作測定。

(十一) HPLC 分析條件

1. 層析管：ACCHROM Unitary C18 Column (250 $\times$ 4.6 mm, 5 μm)
2. 檢測波長：UV 280 nm
3. 流速：1.0 mL/min
4. 管柱溫度：35 $^{\circ}\text{C}$
5. 注入量：10 μL
6. 移動相：

時間(min)	甲醇(%)	水(%)
0	60	40
10	100	100
30	100	100

(十二) 臺灣市售玉米鬚含量測定

取 10 批市售玉米鬚藥材依檢品溶液製備方法製備檢品溶液，取各 10 μL 連續 3 針注入 HPLC，所得平均波峰面積依附錄 I 公式計算樣品麥角甾醇的百分含量。

(十三) 玉米鬚檢品之 UPLC 層析條件

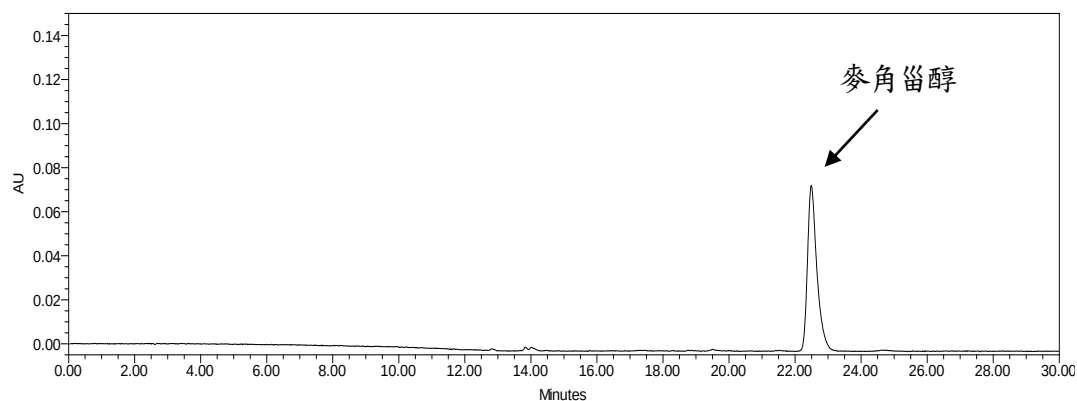
1. 層析管：Waters ACQUITY UPLC® BEH C18 Column (100 $\times$ 2.1 mm, 1.7 μm)
2. 檢測波長：UV 280 nm
3. 流速：0.4 mL/min
4. 管柱溫度：35 $^{\circ}\text{C}$
5. 注入量：1 μL
6. 移動相：

時間(min)	甲醇(%)	水(%)
0	60	40
2	100	100
7	100	100

五、結果

(一) 標準品麥角甾醇之 HPLC 層析

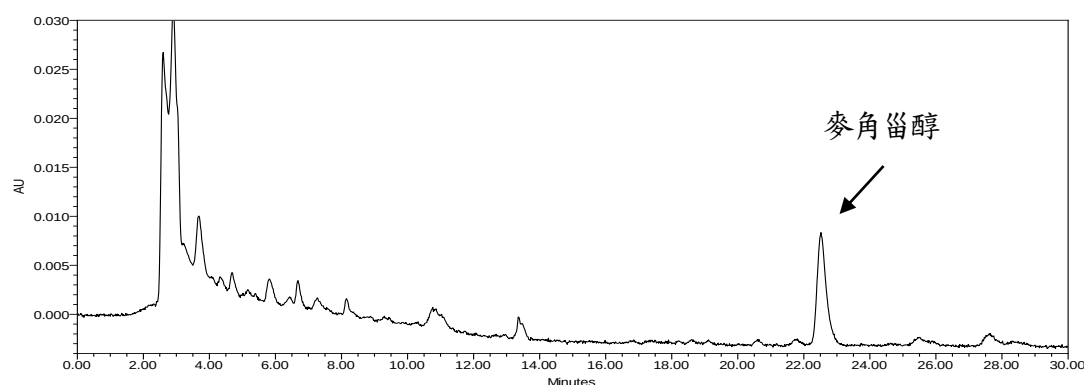
於滯留時間 22.74 分鐘處顯示麥角甾醇標準品波峰(圖一)。



圖一、麥角甾醇標準品溶液之 HPLC 層析圖

(二) 市售玉米鬚檢品之 HPLC 層析

於滯留時間 22.51 分鐘處顯示玉米鬚檢品中麥角甾醇波峰(圖二)。分離率(R)為 9.28，托尾因子(T)為 1.15，均在系統適用性要求內。



圖二、市售玉米鬚檢品之 HPLC 層析圖

(三) 最佳萃取溶媒評估

以甲醇為溶媒時，每克藥材重量所得麥角甾醇的波峰面積最大，顯示甲醇為最佳萃取溶媒。

表一、不同溶媒萃取比較

溶媒	麥角甾醇波峰面積(mAU)	最佳萃取
甲醇	60037	√
75% 甲醇	4201	
50% 甲醇	N.D.	
乙醇	38925	
75% 乙醇	49944	
50% 乙醇	N.D.	
水	3987	

(四) 最佳萃取次數評估

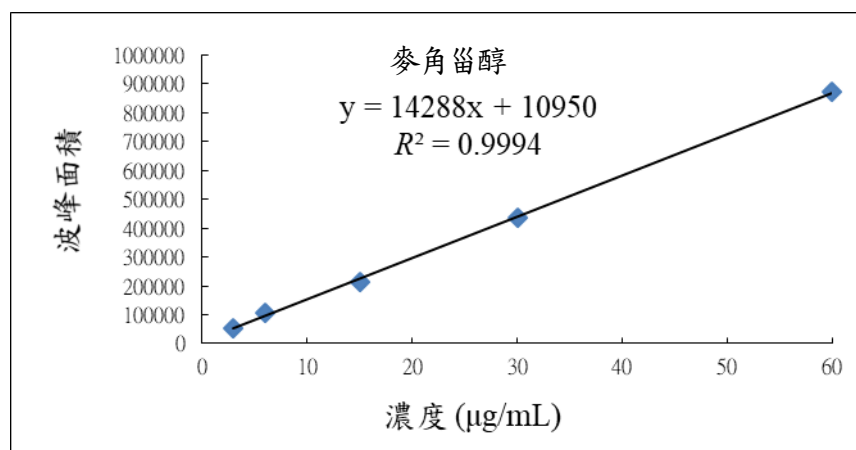
結果顯示萃取 4 次基本上已將麥角甾醇萃取完全(萃取率大於 98%)。

表二、玉米鬚檢品萃取次數評估

水萃取次數	麥角甾醇波峰面積(mAU)
第 1 次	70414
第 2 次	56662
第 3 次	37457
第 4 次	15173
第 5 次	3567
第 6 次	N.D.

(五) 標準品麥角甾醇檢量線

經不同濃度麥角甾醇(x)對各自層析波峰面積的反應值(y)所得到的檢量線方程式為 $y = 14288x + 10950$ ， $R^2 = 0.9994$ ，顯示濃度在 3.0–60 $\mu\text{g/mL}$ 有良好的線性關係(圖三)。



圖三、麥角甾醇之檢量線圖

表三、麥角甾醇之檢量線方程式

對照標準品	濃度($\mu\text{g/mL}$)	線性回歸方程式	R^2
麥角甾醇	3.0–60	$y = 14288x + 10950$	0.9994

(六) 精密度試驗

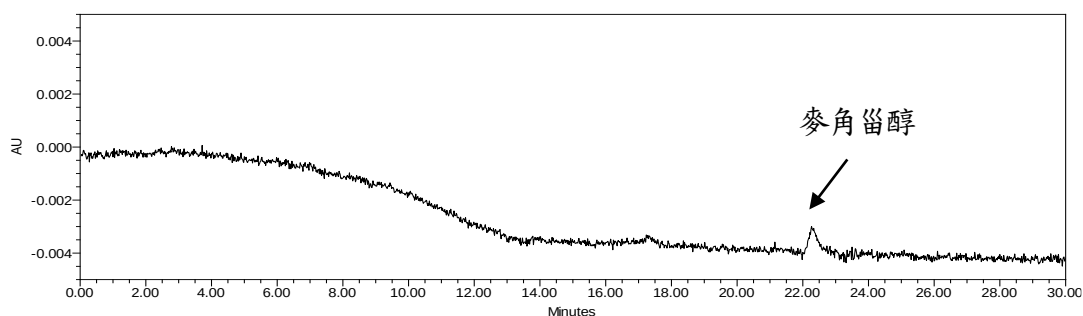
實驗結果顯示，利用 HPLC 定量條件的精密度良好，麥角甾醇精密度之相對標準差為 1.63%，在系統適用性要求內。

(七) 重複性與穩定性試驗

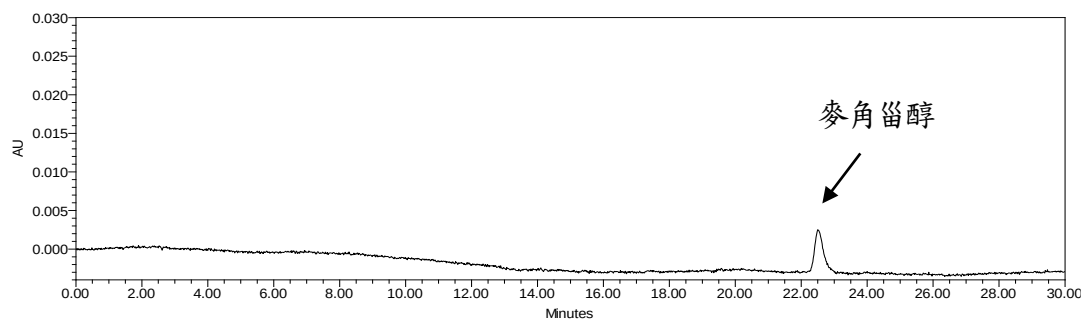
實驗結果顯示，利用 HPLC 定量條件的重複性良好，麥角甾醇精重複性之相對標準差為 2.14%，在系統適用性要求內。麥角甾醇在 24 小時內穩定，穩定性之相對標準差為 2.53%，變化差異小，若所有樣品處理都在 24 小時內完成，則無太大差異。

(八) 偵測極限與定量極限試驗

麥角甾醇偵測極限為 $1.0 \mu\text{g/mL}$ (圖四)，定量極限為 $3.0 \mu\text{g/mL}$ (圖五)。



圖四、麥角甾醇之偵測極限層析圖



圖五、麥角甾醇之定量極限層析圖

表四、各項檢驗分析

檢測項目	麥角甾醇	
	濃度	R.S.D. (%)
精密度 (n=5)	6.0 µg/mL	1.63
重複性 (n=5)	檢品溶液(No.10)	2.14
穩定性 (n=6)	檢品溶液(No.10)	2.53
偵測極限 (n=3)	1.0 µg/mL	-
定量極限 (n=3)	3.0 µg/mL	-

(九) 添加回收率試驗

麥角甾醇平均添加回收率為 98.6%，相對標準偏差為 0.75%。

表五、麥角甾醇添加回收率

編號	藥材稱重 (g)	含有量 (mg)	加入量 (mg)	測得量 (mg)	回收率 (%)	平均回收率 (%)	R.S.D. (%)
1	0.30	0.0421	0.05	0.0914	98.6	98.64	0.75
2	0.30	0.0421	0.05	0.0911	98.0		
3	0.30	0.0421	0.05	0.0920	99.8		
4	0.30	0.0421	0.05	0.0911	98.0		
5	0.30	0.0421	0.05	0.0915	98.8		

(十) 臺灣市售玉米鬚含量測定

10 批玉米鬚藥材之含量測定結果(乾燥品)如表六所示，麥角甾醇的含量為 0.005–0.016%。建議玉米鬚藥材指標成分麥角甾醇的含量不得少於 0.01%。理論板數按麥角甾醇波峰計算應不低於 8000 (實際值為 40000)。

表六、臺灣市售玉米鬚檢品之麥角甾醇的含量

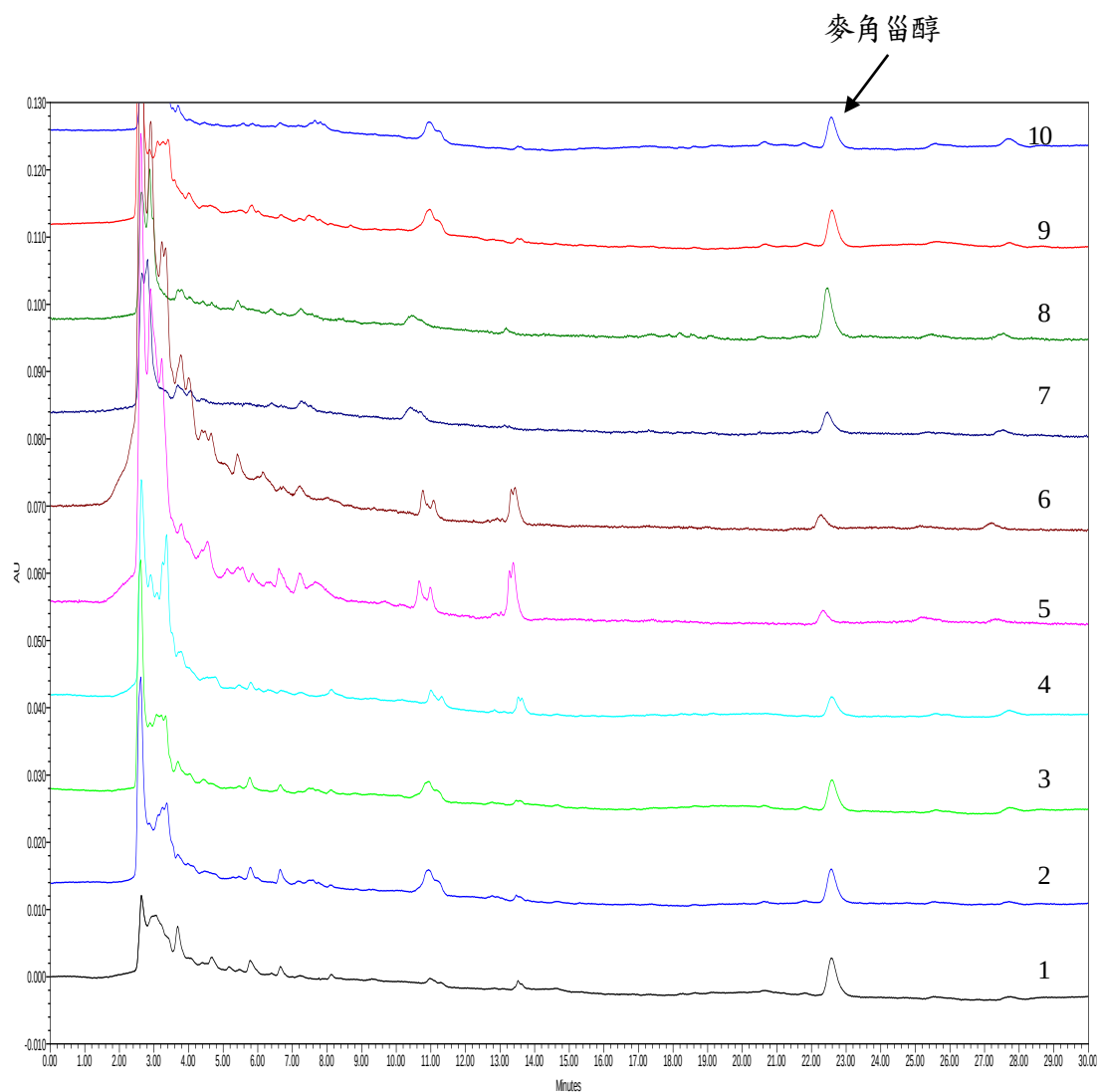
藥材編號(No.)	麥角甾醇含量(%)	藥材編號(No.)	麥角甾醇含量(%)
1 (NF)	0.012	6 (CG-2)	0.006
2 (NJ)	0.011	7 (SC)	0.009
3 (NN)	0.011	8 (SE)	0.005
4 (NR)	0.012	9 (SU-B)	0.016
5 (CG-1)	0.013	10 (SU-C)	0.005

(十一) 玉米鬚藥材之 HPLC 指紋圖譜的建立

取 10 批市售玉米鬚檢品溶液各 10 μ L 進樣，進行 HPLC 指紋圖譜的測定。

1. 層析管：ACCHROM Unitary C18 Column (250 $\times$ 4.6 mm, 5 μ m)
2. 檢測波長：UV 280 nm
3. 流速：1.0 mL/min
4. 管柱溫度：35 $^{\circ}$ C
5. 注入量：10 μ L
6. 移動相：

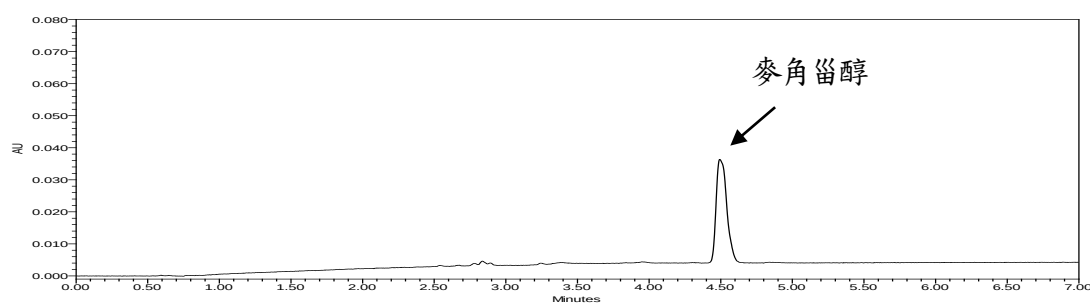
時間(min)	甲醇(%)	水(%)
0	60	40
10	100	100
30	100	100



圖六、10 批玉米鬚藥材之 HPLC 指紋圖譜

(十二) 標準品麥角甾醇之 UPLC 層析

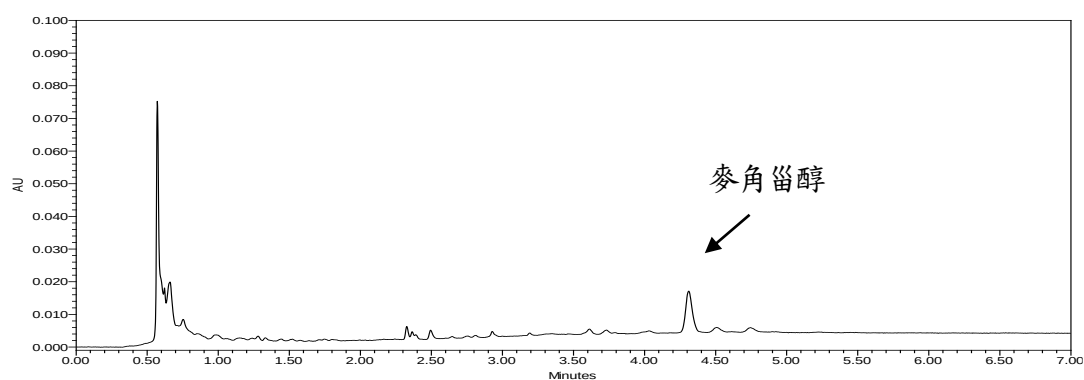
於滯留時間 4.49 分鐘處顯示麥角甾醇標準品的波峰(圖七)。



圖七、麥角甾醇標準品溶液之 UPLC 層析圖

(十三) 市售玉米鬚檢品之 UPLC 層析

於滯留時間 4.39 分鐘處顯示玉米鬚檢品中麥角甾醇的波峰(圖八)。

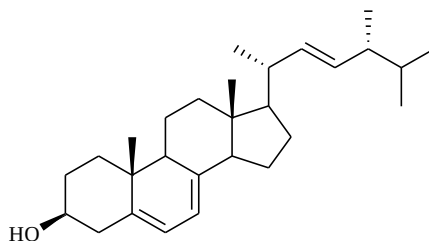


圖八、市售玉米鬚檢品之 UPLC 層析圖

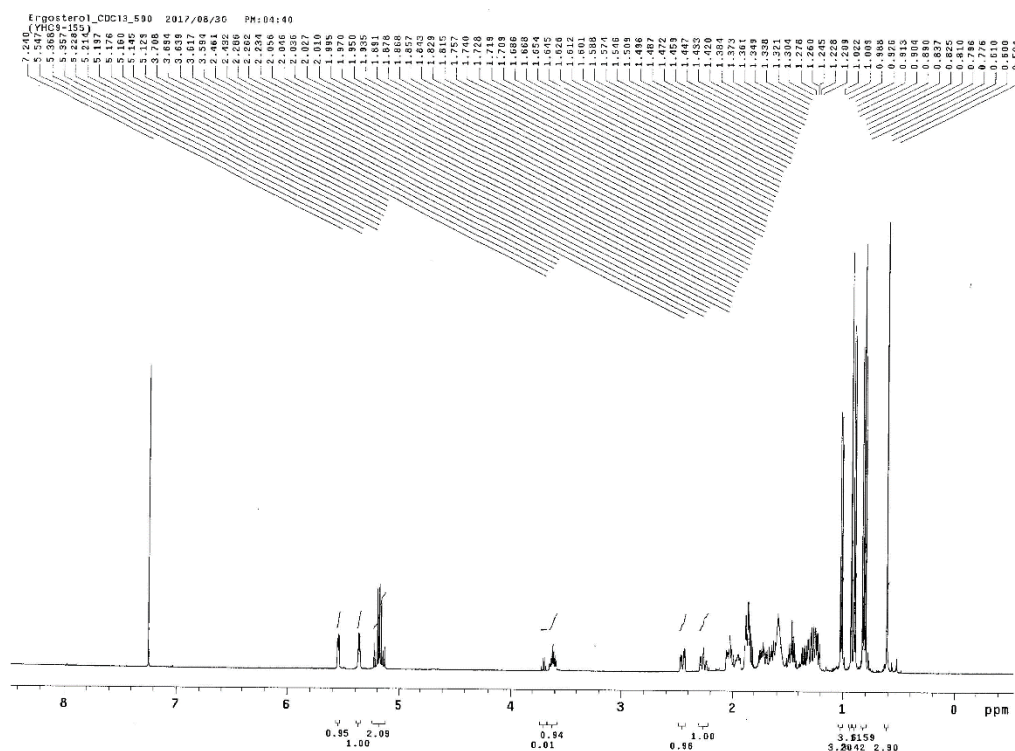
(十四) 麥角甾醇的分子式、分子量與熔點

分子式： $C_{28}H_{44}O$ ；分子量：396.66；熔點：156–162 °C；白色粉末。

(十五) 麥角甾醇的結構

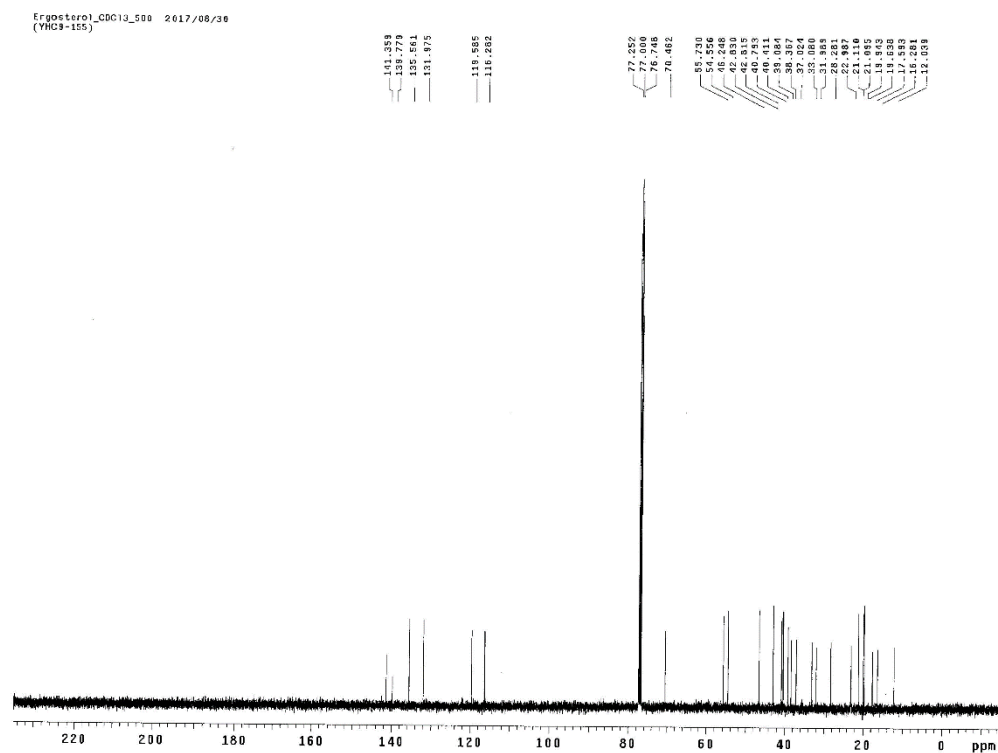


(十六) 麥角甾醇的 ^1H NMR 圖譜



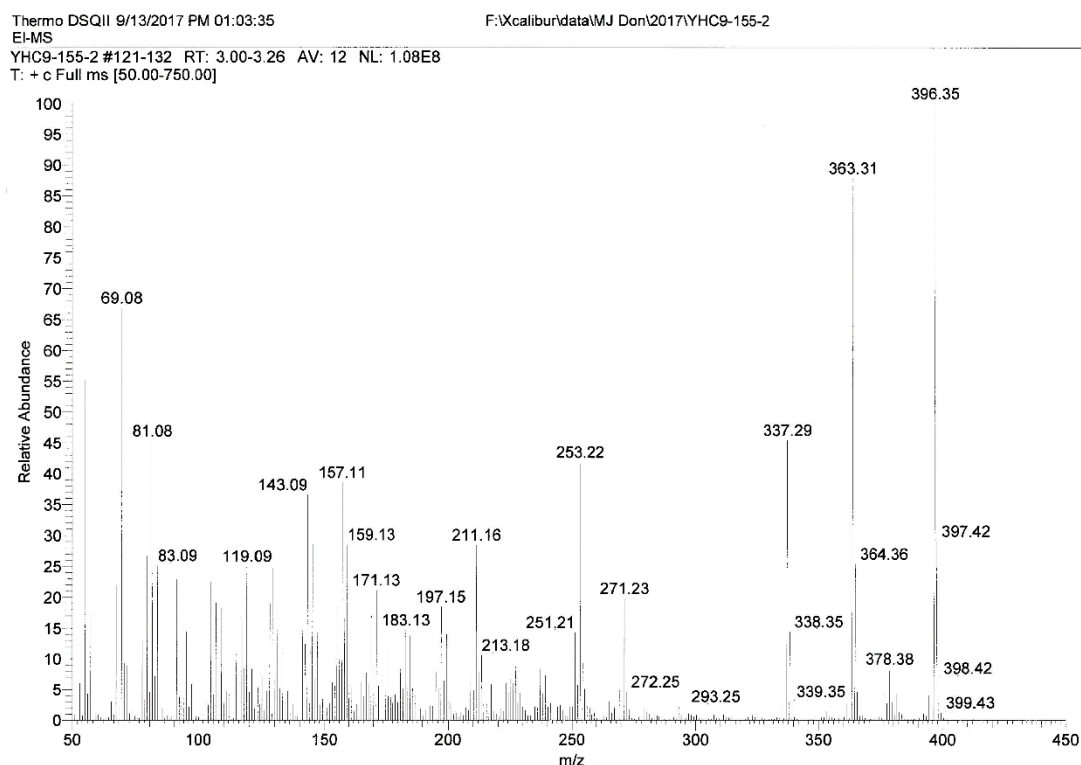
圖九、麥角甾醇的 ^1H NMR 圖譜(CDCl_3)

(十七) 麥角甾醇的 ^{13}C NMR 圖譜



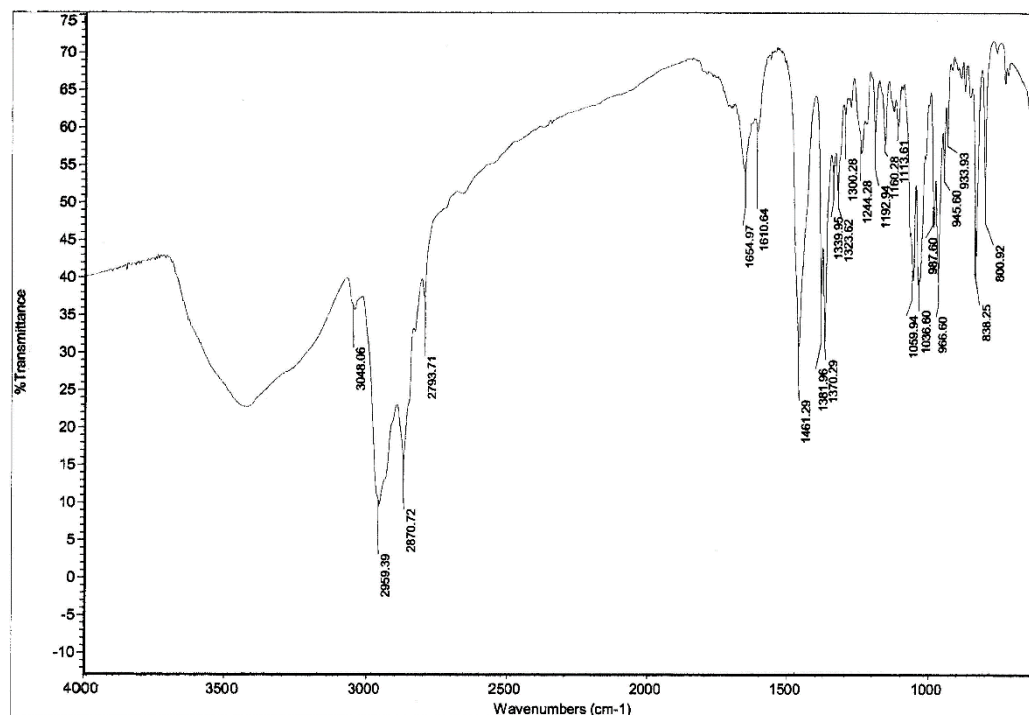
圖十、麥角甾醇的 ^{13}C NMR 圖譜(CDCl_3)

(十八) 麥角甾醇的 EI-MS 圖譜



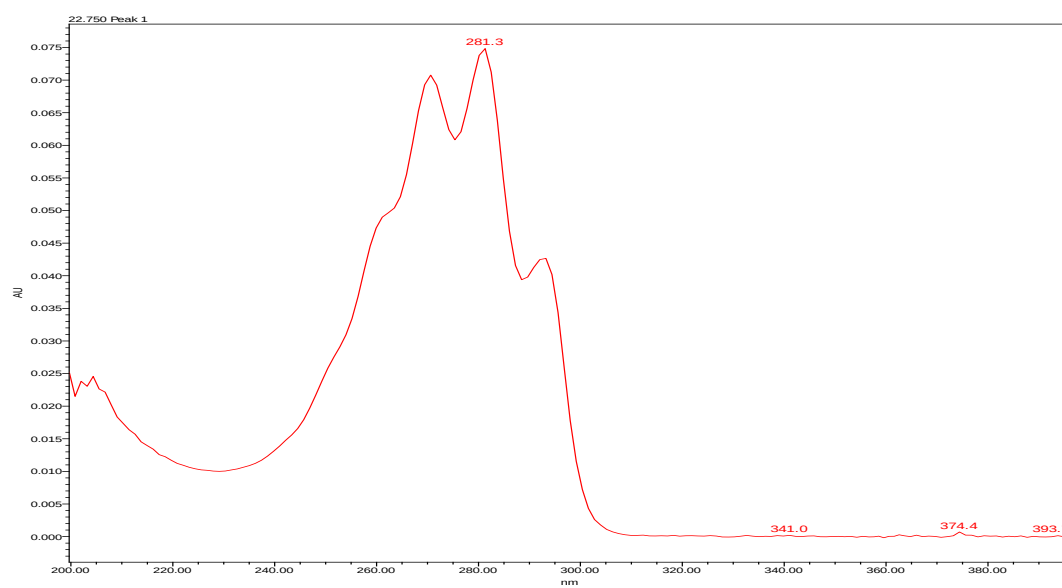
圖十一、麥角甾醇的 EI-MS 圖譜

(十九) 麥角甾醇的 FTIR 圖譜



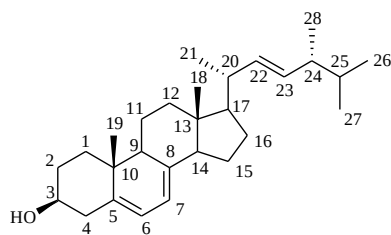
圖十二、麥角甾醇的 FTIR 圖譜

(二十) 麥角甾醇的 UV 圖譜



圖十三、麥角甾醇的 UV 圖譜

(二十一) 麥角甾醇的氫、碳化學位移



麥角甾醇

表七、麥角甾醇氫、碳化學位移(CDCl₃)^a

position	δ_H (500 MHz)	δ_C (125 MHz)
1	1.24–1.32 (m), 1.83–1.89 (m)	38.4
2	1.42–1.49 (m), 1.83–1.89 (m)	32.0
3	3.59–3.64 (m)	70.5
4	2.23–2.29 (m), 2.43–2.47 (m)	40.8
5	-	139.8
6	5.55 (dd, 5.5, 2.5)	119.6
7	5.35–5.37 (m)	116.3
8	-	141.4
9	1.93–1.98 (m)	46.2
10	-	37.0
11	1.54–1.60 (m), 1.68–1.76 (m)	21.1
12	1.22–1.27 (m), 2.02–2.06 (m)	39.1
13	-	42.8
14	1.84–1.89 (m)	54.6
15	1.32–1.38 (m), 1.61–1.67 (m)	23.0
16	1.26–1.32 (m), 1.70–1.76 (m)	28.3
17	1.22–1.27 (m)	55.7
18	0.61 (s)	12.0
19	0.93 (s)	16.3
20	1.98–2.06 (m)	40.4
21	1.02 (d, 6.5)	21.1
22	5.15 (dd, 15.5, 8.0)	135.6
23	5.21 (dd, 15.5, 7.0)	132.0
24	1.80–1.86 (m)	42.8
25	1.42–1.47 (m)	33.1
26	0.80 (d, 7.0)	19.6*
27	0.82 (d, 7.5)	19.9*
28	0.90 (d, 7.0)	17.6

^a(Multiplicity, J in Hz) in ppm. *interchangeable.

玉米鬚

生藥名：MAYDIS STYLUS

英文名：Corn silk

基 原：本品為禾本科 Gramineae 植物玉蜀黍 *Zea mays* L.之乾燥花柱和柱頭。

一、方法

(一) 檢品溶液 【萃取方法 1】(自行開發)

——取本品粉末 1.0 g，加甲醇 10 mL，超音波振盪 30 分鐘，過濾，取濾液作為檢品溶液。

【萃取方法 2】(自行開發)

——取本品粉末 1.0 g，加甲醇 5 mL，超音波振盪 30 分鐘，過濾，取濾液作為檢品溶液。

【萃取方法 3】(自行開發) ✓

——取本品粉末 1.0 g，加甲醇 10 mL，超音波振盪 30 分鐘，過濾，濾液濃縮至乾，殘渣加甲醇 1 mL 使之溶解，作為檢品溶液。

(二) 對照標準品 溶 液 取麥角甾醇(Ergosterol)對照標準品，加甲醇製成每 1 mL 含 0.2 mg 的溶液，作為對照標準品溶液。

(三) 薄 層 板 HPTLC silica gel 60 F₂₅₄，10 cm × 10 cm、20 cm × 10 cm

(四) 展 開 劑 【展開劑】(自行開發) ✓

——正己烷：乙酸乙酯 (7：3)

(五) 展 開 槽 10 cm × 10 cm、20 cm × 10 cm

(六) 展 開 展開槽預先平衡 15 分鐘，上行展開，展開距離 8 cm。

(七) 顯色&檢視 以 10%硫酸乙醇試液(H₂SO₄/EtOH TS)噴霧後，105 °C 加熱至條帶顯色清晰，於主波長 365 nm 之紫外燈照射下檢視。

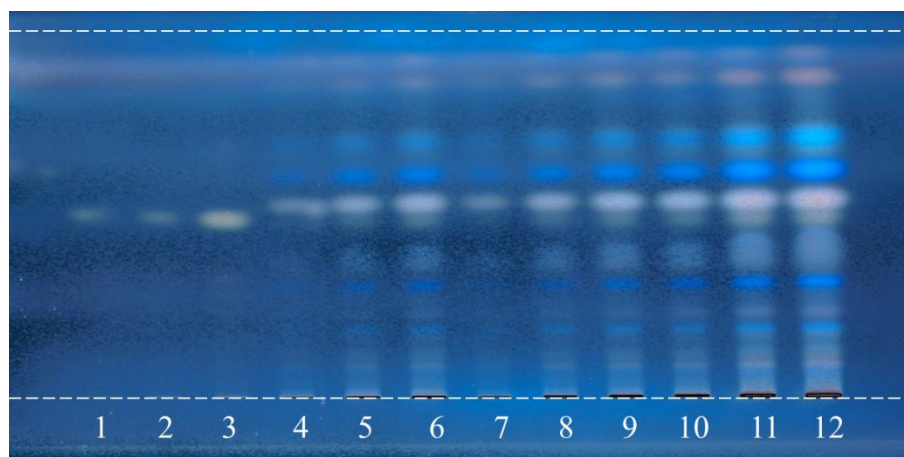
二、萃法選擇及濃度測試

實驗日期：106/08/21

相對溼度(RH)：50%

溫度(RT)：29 °C

【展開劑】 (自行開發)——正己烷：乙酸乙酯 (7：3)



編號	名稱	點注量
1, 2, 3	麥角甾醇(0.2 mg/mL)	1, 2, 5 μ L
4, 5, 6	檢品溶液 4 【萃取方法 1】	2, 5, 8 μ L
7, 8, 9	檢品溶液 4 【萃取方法 2】	2, 5, 8 μ L
10, 11, 12	檢品溶液 4 【萃取方法 3】	2, 5, 8 μ L

建議萃法：3 種萃法之檢品溶液中皆有分離與檢出標準品麥角甾醇，而由於條帶顯示較清楚，故選擇【萃取方法 3】。

建議點注量：麥角甾醇標準品溶液 2 μ L，檢品溶液【萃取方法 3】5 μ L。

三、觀察方式選擇

實驗日期：106/08/22

相對溼度(RH)：60%

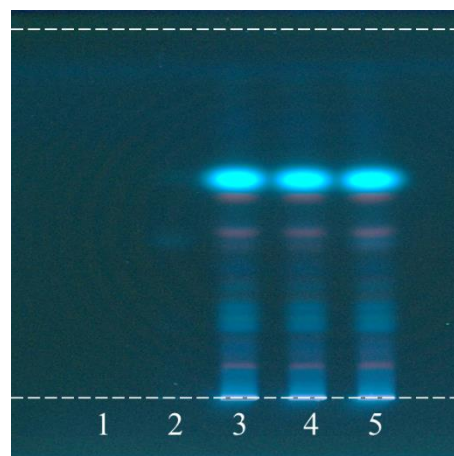
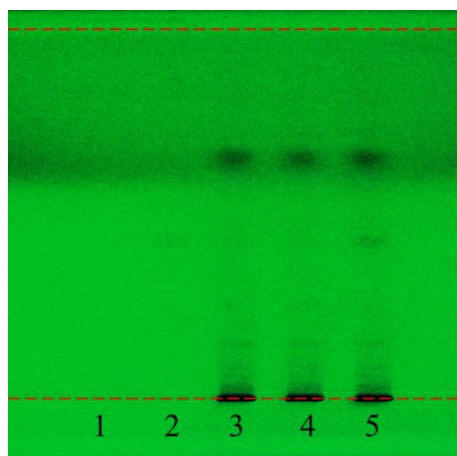
溫度(RT)：26 °C

【展開劑】(自行開發)——正己烷：乙酸乙酯 (7：3)

【萃取方法 3】(自行開發) — HPTLC 【萃取方法 3】(自行開發) — HPTLC

紫外光(254 nm)檢出

紫外光(365 nm)檢出

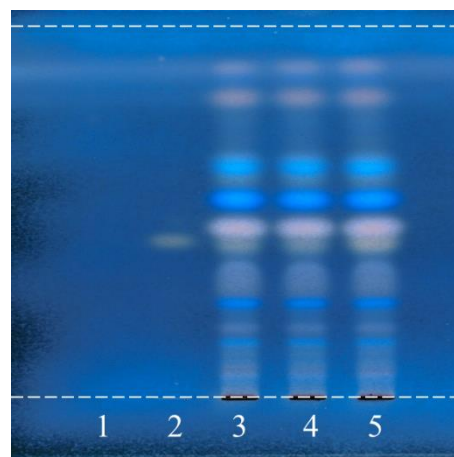
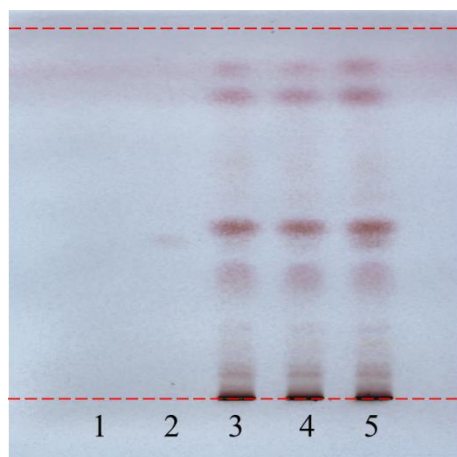


【萃取方法 3】(自行開發) — HPTLC

呈色/可見光檢出

【萃取方法 3】(自行開發) — HPTLC

呈色/紫外光(365 nm)檢出(麥角甾醇
 R_f 值為 0.42) ✓



1：Blank

2：麥角甾醇

3，4：檢品溶液 4

5：Spike

建議觀察方式：經 10%硫酸乙醇呈色後，於紫外光(365 nm)檢視較其他觀察方式有明顯之麥角甾醇標準品斑點。

四、十批玉米鬚樣品檢測

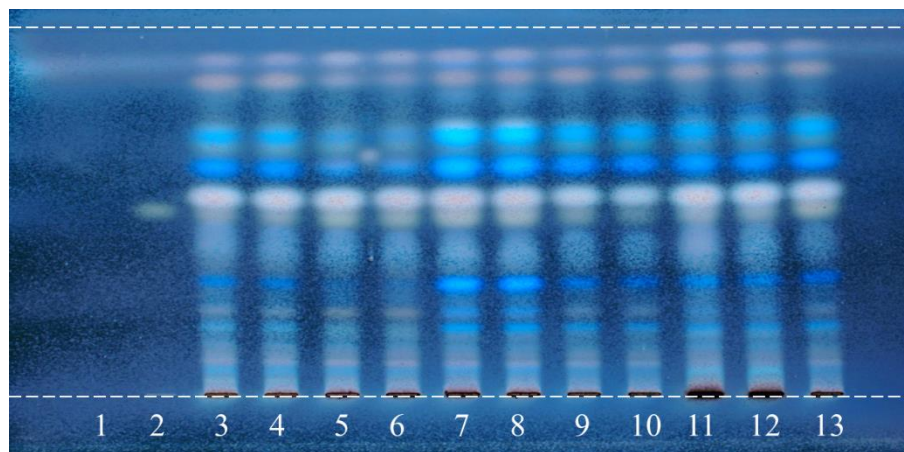
實驗日期：106/08/22

相對溼度(RH)：60%

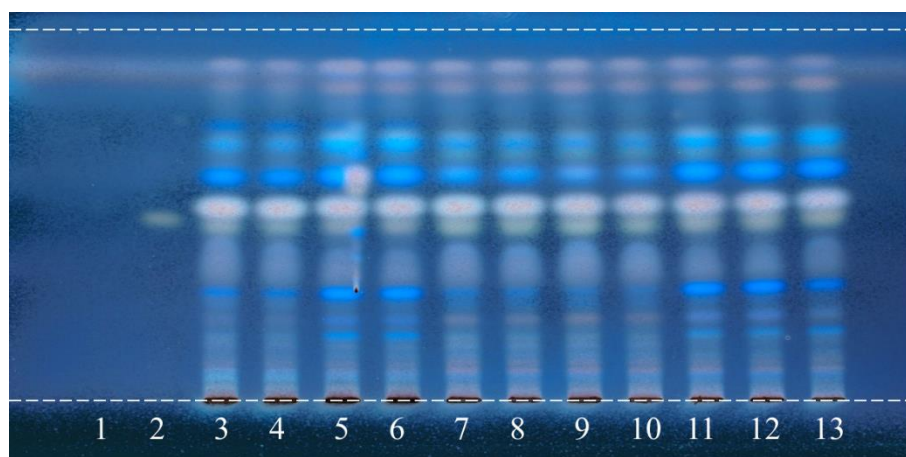
溫度(RT)：26 °C

【展開劑】(自行開發)——正己烷：乙酸乙酯 (7：3)

【萃取方法3】(自行開發)－HPTLC 10%硫酸乙醇呈色後紫外光(365 nm)檢出



1	Blank
2	麥角甾醇(0.2 mg/mL)
3, 4	檢品溶液 1 (NF)
5, 6	檢品溶液 2 (NJ)
7, 8	檢品溶液 3 (NN)
9, 10	檢品溶液 4 (NR)
11, 12	檢品溶液 5 (CG-1)
13	Spike (檢品溶液 4)



1	Blank
2	麥角甾醇(0.2 mg/mL)
3, 4	檢品溶液 6 (CG-2)
5, 6	檢品溶液 7 (SC)
7, 8	檢品溶液 8 (SE)
9, 10	檢品溶液 9 (SU-B)
11, 12	檢品溶液 10 (SU-C)
13	Spike (檢品溶液 4)

結論與建議：以自行開發之【萃取方法 3】方式，並以自行開發之【展開劑】分離與檢出麥角甾醇，以 10%硫酸乙醇顯色後，於紫外光(365 nm)下檢視較佳。