

银杏叶精油的化学成分

王成章, 沈兆邦, 谭卫红, 郁青

(中国林业科学院林产化学工业研究所, 江苏 南京 210042)

摘要: 采集 3-5 年银杏苗叶, 经常压水蒸汽蒸馏制得浅黄色精油, 通过 GC 和 GC/MS 鉴定出 44 个化学成分, 主要由 31.14% 烃类、5.61% 醇类、1.78% 醛类、46.17% 酮类、5.41% 酸类和 1.1% 酯类组成。在酮类中以六氢法呢酮含量最高, 占 11.15%, 其次为橙花基酮 (8.68%) 和 β -紫罗兰酮 (5.24%)。

关键词: 银杏叶; 精油; GC/MS

中图分类号: Q946

文献标识码: A

文章编号: 1005-3395(2000)04-0329-04

CHEMICAL CONSTITUENTS OF ESSENTIAL OIL FROM THE LEAVES OF *GINKGO BILOBA*

WANG Cheng-zhang, SHEN Zhao-bang, TAN Wei-hong, YU Qing

(The Research Institute of Chemical Processing and Utilization of Forest Products, CAF, Nanjing 210042, China)

Abstract: The leaves of 3- to 5-year-old ginkgo (*Ginkgo biloba*) were collected from Pixian County in Jiangsu Province in September, and a yellow essential oil was obtained by water distillation. Forty-four compounds from the essential oil were determined by GC and GC-MS, which consisted of 31.14% hydrocarbons, 5.61% alcohols, 1.78% aldehydes, 46.17% ketones, 5.41% acids and 1.1% esters. In ketones of the oil, the content of hexahydrofarnesyl acetone was found highest (11.15%), followed by nerylacetone (8.68%), β -ionone and farnesyl acetone, amounting to 5.24% and 3.73%, respectively.

Key words: *Ginkgo biloba*; Essential oil; GC-MS

银杏是我国重要的经济林之一, 资源占世界总量近 70%。以银杏叶加工的保健药品和食品在美国草药市场上从 1995 年就一直排在前三位, 尤其在 1997-1999 年间已上升至第一位, 市场潜力巨大^[1]。我国银杏叶的加工目前主要从叶子中提取黄酮和萜内酯等粗提物, 即 EGb (Extract of *Ginkgo biloba*), 年产量 100 多吨, 60% 以上出口美国, 少量出口欧洲和东亚。国内相继出现加工 EGb 药剂的大型制药集团, 如深圳海王、扬子江制药和康恩贝等制药集团。但近年来, EGb 出口价格下滑, 国内银杏产业尤其银杏叶的加工受到巨大冲击, 因此需要进行产品结构调整, 开发新产品, 综合利用银杏叶资源。

收稿日期: 2000-02-15

基金项目: 江苏省科工委应用基础基金项目 (9989107)

银杏叶中报道较多的化学成分主要是黄酮类、萜内酯类、多糖类和聚戊烯醇类等^[2-4], 这些活性成分可用于治疗心脑血管、神经系统和多发性硬化症等疾病, 国外已开发了许多 EGb 制剂和聚戊烯醇的保健食品。国内仅有张永洪对银杏叶中挥发性化学成分进行报道, 其原料采自 40 年以上树龄的雌银杏树^[5], 对 3-5 年的银杏苗叶中精油的化学成分研究尚未见报道。为了综合利用 3-5 年生长期的银杏叶资源, 提高经济效益, 本文对其精油化学成分进行了研究。

1 实验部分

1.1 主要测试仪器和条件

GC 色谱仪: 日立 GC-163 气相仪, 色谱柱 OV-101, 玻璃毛细管柱 (0.34 mm×30 m), 汽化温度 270 °C, 柱温为 50 °C (2 min) $\xrightarrow{4\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}}$ 250 °C (15 min)。进样量 0.2 μl , 分流比为 1:10。

GC/MS: 用 ZAB-HS 气-质联用仪, 色谱柱为 OV1701 毛细管柱 (0.34 mm×30 m), 载气为氮气, 柱前压为 1 kg cm⁻¹。汽化温度 270 °C, 柱温 50 °C (2 min) $\xrightarrow{4\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}}$ 230 °C (15 min)。进样量为 0.2 μl , 分流比 1:10, 质谱条件, 离子源为 EI, 扫描范围 0-1600, 电子能量 70 eV, 离子源温度 200 °C。

1.2 精油的制备

水蒸汽蒸馏: 取银杏叶样品 (1998 年 9 月底在江苏邳州港上银杏提取物厂取样, 银杏叶子为 3-5 年生产用苗叶, 阴干, 粉碎) 1.5 kg, 常压水蒸汽蒸馏 4-5 h, 冷凝后的油水混合液用 NaCl 饱和, 然后用石油醚 (60-90 °C) 萃取, 醚层用水反复洗后用无水 Na₂SO₄ 干燥, 回收石油醚, 得到黄色油状物约 1.62 g, 收率为 0.11%。制得的精油具有银杏叶香味。

1.3 精油的成分鉴定和定量测定

取少许精油溶于 CHCl₃ 中, 直接进样。GC/MS 的质谱图通过计算机谱库检索对照, 鉴定了 44 个化合物。各化合物的相对含量由 GC 的峰面积归一化法得到, 其结果如表 1 所示。

表 1 银杏叶精油的化学成分和相对含量

Table 1 Chemical constituents and relative contents of essential oil from *Ginkgo biloba* L.

扫描号 No.	化合物 Compounds	分子量 MW	含量 (%) Content	扫描号 No.	化合物 Compounds	分子量 MW	含量 (%) Content
53	正己烷 Hexane	86	5.94	385	2,4-庚二烯醛 2,4-heptadienal	110	0.36
57	甲基环戊烷 Methyl-cyclopentane	84	2.16	407	氧化里哪醇 Linalool oxide	170	0.22
62	环己烷 Cyclohexane	84	0.38	428	6,7-环氧-十八酸甲酯 6,7-epoxy-octadecanoic acid, methyl ester	300	0.13
67	正庚烷 Heptane	100	5.18	437	正辛醇 n-octanol	130	0.10
72	2,2,3,3-四甲基丁烷 2,2,3,3-tetramethylbutane	114	0.20	455	β -芳樟醇 β -linalool	154	0.57
75	2,3-二甲基辛烷 2,3-dimethyl octane	142	4.06	483	3,4-二甲基环己醇 3,4-dimethyl cyclohexanol	128	0.35
78	2,4,6,8-四甲基-1-十一烯 2,4,6,8-tetramethyl-1-undecene	210	1.32	496	6-甲基-3,5-庚二烯-2-酮 6-methyl-3,5-heptadien-2-one	124	1.12
85	2,3-二甲基己烷 2,3-dimethylhexane	114	5.20	529	桉叶醇 Eucalyptol	154	1.48
90	3-乙基己烷 3-ethylhexane	114	4.42	572	藏花醛 Safranal	150	1.42
100	正辛烷 Octane	114	1.39	599	3,4,4a,5,6,7-六氢-1,1,4a-三甲基- 2(1H)萘酮 3,4,4a,5,6,7-hexahydro- 1,1,4a-trimethyl-2(1H)-naphthalenone	192	3.58
328	6-甲基-5-庚烯-2-酮 6-methyl-5-hepten-2-one	126	0.20				

续表 1 (Continued)

扫描号 No.	化合物 Compounds	分子量 MW	含量 (%) Content	扫描号 No.	化合物 Compounds	分子量 MW	含量 (%) Content
641	α - 松油烯 α -terpinene	136	0.46	983	2- 丁基 -1,1,3- 三甲基环己烷 2-butyl-1,1,3-trimethyl cyclohexane	182	0.43
649	α - 檀香醇 α -santalol	219	0.78	999	2,3- 二氢 -7- 羟基 -3- 甲基 -1H- 茛 -1- 酮 2,3-dihydro-7-hydroxy-3-methyl-1H-inden-1-one	162	0.13
743	百里酚 Thymol	150	0.30	1024	5,6,7,7a-四氢 -4,4,7a- 三甲基 -2(4H)- 苯 咪喃酮 5,6,7,7a-tetrahydro-4,4,7a-trimethyl-2(4H)-benzofuranone	180	2.73
764	2,5- 十八二烯酸甲酯 2,5-octadecadiynoic acid, methyl ester	290	0.25	1154	六氢法呢酮 Hexahydrofarnesyl acetone	268	11.15
821	α - 鸢尾酮 α -irone	192	2.82	1222	法呢酮 Farnesyl acetone	262	3.73
833	橙花基酮 Nerylacetone	194	8.68	1303	棕榈酸 Palmitic acid	256	3.00
839	斯巴醇 Spathulenol	220	0.26	1346	4-(1,5- 二甲基 -3- 氧代己基)1- 环己烯 -1- 羧酸甲酯 4-(1,5-dimethyl-3-oxohexyl)-1-cyclohexene-1-carboxylic acid, methyl ester	266	0.85
845	2- 异丙基 -2,5- 二甲基 - 环己酮 2-isopropyl-2,5-dimethyl-cyclohexanone	168	3.09	1353	植醇 Phytol	296	0.27
854	优黄蒿萜酮 Eucarvone	150	1.06	1435	硬脂酸 Octadecanoic acid	284	2.41
877	β - 紫罗兰酮 β -ionone	192	5.24				
900	4- 羟基 - β - 紫罗兰酮 4-hydroxy- β -ionone	208	1.12				
917	3- 氧 -7,8- 二氢 - β - 紫罗醇 7,8-dihydro-3-oxo- β -ionol	210	0.54				
922	橙花叔醇 (+) -nerolidol	222	0.61				
955	3-(2- 戊烯基)-1,2,4- 环戊三酮 3-(2-pentenyl)-1,2,4-cyclopentanetrione	180	1.52				

MW: Molecular weight

2 结果与讨论

本实验采用 GC 和 GC/MS 对 3-5 年生长期的银杏叶精油中化学成分进行分析, 根据质谱谱库用计算机检索对照鉴定了 44 个化合物(表 1)。各化合物的相对含量由 GC 面积归一化法计算。鉴定的 44 个化合物含量占整个出峰物质总量 91.21%。

鉴定的化合物是由 31.14% 烃类、5.61% 醇类、5.41% 酸类、1.1% 酯类、1.78% 醛类和 46.17% 酮类组成。在烷烃类中, 主要是低沸点正己烷、2,3-二甲基己烷、3-乙基己烷、正庚烷和 2,3-二甲基辛烷, 各占 4%—6%, 总量近 25%。在醇类中, 桉叶醇占 1.48%, 其次为 α -檀香醇占 0.78%, 橙花叔醇和 β -芳樟醇和 3-氧-7,8 二氢- β -紫罗醇含量在 0.5%—0.6%, 其它醇均低于 0.5%。在酸类中, 主要为棕榈酸(3.0%)和硬脂酸(2.41%); 酯类含量最低, 仅为 1.1%, 醛的含量也不高, 主要为酮类占 46.17%, 其中六氢法呢酮含量最高, 为 11.15%, 法呢酮 3.73%。其次为橙花基酮含量为 8.68%, 再其次为 β -紫罗兰酮(5.24%)和 3,4,4a,5,6,7-六氢-1,1,4a-三甲基-2(1H)萘酮(3.58%)。

从表 1 的化合物及其含量可知, 3-5 年苗叶中挥发性成分与 40 年雌树叶中挥发性成分^[5]有着较大差异。从含量分析, 银杏苗叶中精油部分含有较高的酮类, 具有开发价值。

银杏叶精油的化学成分很复杂, 含有大量未鉴定的小峰, 一方面是含量低, 另一方面质谱图复杂, 谱库检索相关性差, 因此该研究有待于今后进一步深入进行。

参考文献:

- [1] 刘湘. 美国植物药市场信息 [J]. 国外医药(植物药分册), 1999, 14(2):91-92.
- [2] 游松, 姚新生. 银杏叶化学成分和药理研究 [J]. 沈阳药学院学报, 1988, 5(2):142-146.
- [3] 杨世林. 银杏研究概况及复方的研究 [A]. 1997 国际银杏研讨会文集[C]. 1997, 43-49.
- [4] 王成章, 沈兆邦. 银杏叶聚戊烯醇化学研究 [J]. 林产化学与工业, 1992, 12(4):279-286.
- [5] 张永洪, 王敬勉. 银杏叶挥发性成分的化学研究 [J]. 天然产物研究与开发, 1999, 11(2):62-65.

本刊被 BIOSIS、CAB、CA 收录情况

《热带亚热带植物学报》从 1993 年创刊至 2000 年 9 月, 有 88 篇文章被 BIOSIS 收录; 301 篇文章被 CAB ABSTRACTS 收录; 6 篇文章被 CAB HEALTH 收录; 102 篇文章被 CA 收录。

《热带亚热带植物学报》编辑部