

银杏外种皮中酸性成分的提取与药用探讨

江苏泰兴市人民医院(225400) 赵成林*

摘 要 银杏外种皮可作为新的天然资源开发,介绍其中主要成分白果酸、白果酚类的化学及其提取方法,并综述其药理作用和应用开发的前景。

关键词 银杏外种皮 白果酸 白果酚 药理作用 应用

银杏又名白果,是我国特有的树种,也是世界上珍贵的药用植物资源。自 60 年代起,法国、联邦德国、日本和韩国等就开始了银杏叶的化学研究和药用开发,并取得了公认的成就。

银杏叶制剂临床上用于治疗冠心病、心绞痛、脑缺血、脑功能障碍、脑损伤后遗症,对抗衰老有显著疗效^[1,2]。

银杏外种皮的研究和应用报道还较少。银杏外种皮是银杏种子硬壳外面的部分,俗称白果衣胞,只有在产地才能得到。产地在采收白果时,往往作为废物被丢弃掉,据白果主产地江苏泰兴市的不完全统计,每年约有新鲜外种皮 4000 余吨被丢弃。果农在剥离外种皮时,手上总要蜕掉一层皮,扔到河塘中,鱼虾亦被毒死,由此可见,银杏外种皮中确存在一种有较强生理活性的物质。

1 银杏外种皮中的酸性成分

银杏外种皮中含有的酸性成分,按化学结构的不同可分为白果酸(ginkgoic acid)、氢化白果酸(hydroginkgoic acid)、氢化白果亚酸(hydroginkgolinic acid)、白果酚(ginkgol)、银杏酚(bilobol)等 16 种以上的酚酸性成分^[3,4]。白果酚酸类成分可看作是水杨酸分子在苯环 C₆ 位上连有较长侧链的系列化合物。该长链分烷基链和烯基链两大类,一般长链由 13~17 个碳原子组成。白果酚和银杏酚即是苯环上去羧基带有酚羟基的成分。

文献报道,实际上银杏外种皮中所含化

学成分与银杏肉、银杏叶中所含成分相近,唯银杏黄素、白果酚酸性成分略高,因此,充分利用稀少的植物资源,研究开发银杏外种皮确有必要。

2 酸性成分的提取方法

2.1 取银杏外种皮用 70%乙醇回流提取,提取液回收溶媒并浓缩得浸膏。将浸膏用乙醚抽提,乙醚液分别用 5%Na₂CO₃, 5%NaOH 萃取得甲乙丙三部分。甲用 Sephadex LX20 柱层析(甲醇洗脱)可分离得到银杏黄素和异银杏黄素等;乙浓缩后放置 5℃以下有固体析出,抽滤收集,经活性炭脱色,甲醇重结晶可得到氢化白果酸。丙浓缩后析出固体,滤集,经乙醇重结晶得白果酸。油状棕色母液减压蒸馏得无色液体白果酚^[5]。

2.2 将粉碎干燥的银杏外种皮以 95%乙醇冷提取 3 次,加热提取 1 次,合并提取液,减压浓缩,加入饱和醋酸铅溶液使白果酸性成分成铅盐沉出,分别用水、乙醇和乙醚洗涤后加盐酸研磨,使铅盐分解,再用乙醚提取得银杏总酸性成分。此酸性成分于室温放置时有晶体析出,过滤,结晶物用石油醚处理,甲醇重结晶后得氢化白果酸。母液回收甲醇后,以石油醚重结晶得氢化白果亚酸。

2.3 将粉碎的银杏外种皮在室温下用乙醚回流提取 3 次,提取液回收溶媒并浓缩,再以少量乙醚溶解,而后以 10%Na₂CO₃ 水溶液分 4 次从乙醚中抽提,水层用稀盐酸中和,再用乙醚从水层抽提,乙醚干燥蒸发后得褐色油状物,即为银杏外种皮总酸性成分。经柱层

* Address: Zhao Chenglin, Jiangsu Taixing Municipal People's Hospital, Taixing

析,甲醇-醋酸洗脱,能分离出3种6-链烯基十五碳水杨酸。

2.4 将银杏外种皮水提液先后通过预处理的强酸型阳离子和强碱型阴离子交换树脂,蒸馏水洗净后,用2%NaOH稀溶液洗脱阴树脂,银杏外种皮的酸性成分就成钠盐被洗下来,用稀盐酸调至偏酸性,再用乙醚萃取、蒸干乙醚,即得总酸性成分。

2.5 银杏外种皮粗粉以甲醇提取,加适量水用氯仿萃取。萃取物分别经硅胶柱(氯仿-甲醇9:1)和氧化铝柱(苯-醋酸乙酯1:1)处理。硅胶柱处理后再经ODS柱,甲醇-乙醇(99:1)洗脱得3种酸性成分;氧化铝柱处理后经ODS柱精制得总银杏酚和总白果酚^[4]。

3 酸性成分的药理活性

3.1 抗菌作用:银杏酸类有较强杀菌或抑菌作用,对枯草菌、大肠杆菌、酵母菌、金黄色葡萄球菌、痢疾杆菌、绿脓杆菌等均有作用。对20多种真菌有抑制作用,0.1%的白果酸抑制真菌有效率为92%,而0.5%的克霉唑抑制真菌的有效率仅为68%,对深部实验真菌也有明显的抑制作用^[6]。

3.2 抗炎作用:白果酸20~40 mg/kg能显著抑制二甲苯所致的小鼠耳廓肿胀,角叉菜胶所致大鼠足跖肿胀以及酸所致小鼠腹腔毛细血管通透性增高,对大鼠棉球肉芽组织增生和完全福氏佐剂所致大鼠足跖肿胀亦有明显的抑制作用,与阳性对照组地塞米松相似,对炎症早期的毛细血管通透性增高,炎性渗出和水肿有很好的抑制作用,对慢性炎症和免疫性炎症同样有效^[7]。

3.3 抗过敏作用:白果酸能抑制小鼠的被动性皮肤过敏反应(PCA)和大鼠颅骨骨膜肥大细胞的脱颗粒释放作用,并能直接对抗抗原诱发的致敏豚鼠回肠平滑肌的收缩和肺灌量的减少,也能拮抗过敏介质:组胺、SRS-A(慢反应物质)对豚鼠回肠的收缩,其抗敏作用与地塞米松相似,而且在免疫抑制中也有类似之处,与现有的抗过敏药物皮质激素,色甘酸

钠相比较,具有毒性较小的优点^[8]。

3.4 抗病毒与抗癌作用:白果酸性成分中的十七碳烯链水杨酸和白果黄素(bilobetin)均有很强的抑制EB病毒的活性。对致癌启动因子有很强的抑制效果^[9]。酚酸性成分对小鼠肉瘤S₁₈₀表现出显著的抗肿瘤活性^[4]。

3.5 驱虫、杀虫作用:白果外种皮中的酸性成分可替代农药防治蚜虫、蛱蝶、菜青虫、红蜘蛛、桑螵、稻螟及其它咀嚼口器的昆虫。使用它可减少化学农药的污染。

3.6 其它:白果酸性成分在药物化妆品方面的开发应用前景也是大有可为的^[10]。

4 开发与应用

目前,国内对银杏的开发偏重于银杏叶的研究,而很少对银杏外种皮加以问津;在活性成分方面,偏重于黄酮类和酯类而忽视酚酸性成分。

应该看到,银杏外种皮中的酚酸性成分是一个值得研究开发的活性成分,可在以下几方面加以利用:外用于烧伤和体表溃疡;真菌感染的湿癣、脚气,多种皮肤病如痤疮、疥疮、皮炎等;此外可作为抗肿瘤药物深入研究;亦可作为化妆品加以开发。日本在这方面已有专利问世,对防止皮肤衰老,润泽增颜、祛除皮肤色素斑块有较好作用。以银杏酚酸性成分为结构,尚可研制成一系列新农药,有利于发展农业生产。

参考文献

- 1 Hasler A, et al. *Phytochemistry*, 1992, 31(4):1391
- 2 Teris A, et al. *Planta Med*, 1992, 58(5):36
- 3 林启寿编. 中草药成分化学. 北京:科学出版社, 1977. 148
- 4 Hideh I, et al. *Chem Pharm Bull*, 1987, 35(7):3016
- 5 王杰,等. 中草药, 1995, 26(6):291
- 6 徐立春,等. 中药材, 1990, 13(12):40
- 7 顾维戎. 扬州医学院学报, 1993, 5(2):134
- 8 张洪泉. 中国中药杂志, 1990, 15(8):49
- 9 松木武,他. 国外医学·中医中药分册, 1990, 12(1):58
- 10 佐藤. 特开平, 1992, 4-36238

(1996-10-08 收稿)

1997-01-11 修回)