

杜仲的化学成分及应用研究进展

刘影秋

(贵州省科技情报研究所 贵阳 550004)

CHEMICAL COMPOSITION OF CHINESE GUTTA (EU COMM IA ULM O IDES OL IV) AND ITS RESEARCH ADVANCES

Liu Yingqiu

(Guizhou Sci-technique Information Institute, Guiyang 550004)

杜仲,又名思仙、思仲、木棉,为落叶乔木,系地质史上第三纪冰川运动残留下来的古生树种。全世界只有一种,为我国特产,属国家二类珍稀保护植物,人工栽培已有2千多年的历史。多年来,杜仲一直是作为我国传统医药中的名贵药品为世人所认识。我国的第一部药书《神农本草经》将其列为上品药。自现代的药理学研究证实了杜仲对治疗高血压有独特疗效以来,国内外对杜仲的研究和关注日渐升温,进而又发现了杜仲叶有增进和维护健康的作用,使杜仲叶成为一种制造药品和保健品的新原料。特别是80年代我国中科院化学所对杜仲胶研究开发的重大突破彻底改变了几千年来杜仲资源只能作为中医药材的传统观念,使杜仲这一宝贵资源步入了高效益综合开发的崭新时期。本文就杜仲的化学成分研究及综合利用问题作一综述。

1 杜仲的化学成分

研究表明,杜仲皮、叶和枝中所含化学成分基本一致,仅在含量上有所差异,主要有木脂素类、环烯醚类、杜仲胶、多种微量元素、氨基酸及其它成分。

1.1 木脂素类

至今从杜仲皮和叶中共分离出15种木脂素和木脂素甙(Lignon glycoside),分别是:松脂素双糖甙、松脂素甙、丁香脂素双糖甙、丁香脂素甙、杜仲素—A、耳草素(醇)双糖甙、橄榄脂素双糖甙、橄榄脂素等。已发现的木脂素成分与其它植物成分相比不是很多,但其生理活性已逐渐引起人们的注意,尤其是在抗肿瘤方面,许多木脂素成分具有较高的活性。丁

香脂素双糖甙在淋巴细胞白血病P388(PS)系统中有着较好的活性,而松脂素双糖甙为杜仲降压的有效成分。

1.2 环烯醚类

从杜仲皮、叶中可分离到10种环烯醚萜类成分(Iridooids),多数为已知化合物,有一定药理活性,如京尼平甙(Geniposide)、桃叶珊瑚甙(Aucubin)、筋骨草甙(Ajugoside)、哈帕甙己酸酯(Harpagide acetate)、杜仲甙(Umoside)、雷扑妥甙(Retoside)、杜仲醇等。京尼平甙有泻下作用,甙元(京尼平)可显著促进胆汁分泌;桃叶珊瑚甙有较强的抗菌作用,并可刺激副交感神经中枢、加速尿酸转移和排出,利尿作用明显,杜仲皮、叶和种子中均含有此成分,种子中含量可高达19%~23%。

环烯醚甙在杜仲皮和叶中含量有较大区别,由于环烯醚双键性质活泼,甙易被酶和酸水解,故甙在鲜品和干品中的含量差别也很大。

1.3 杜仲胶

杜仲的树皮、叶、种子中均含有丰富的杜仲胶。杜仲胶国外又称古塔波胶,它是一种硬橡胶,耐腐蚀性强,绝缘性能极佳,可塑性好,耐压强度高。杜仲各部位的含胶量分别为:成熟叶片含3%~5%,成熟果实含10%~18%,干皮含6%~10%,根皮含1%~12%。

1.4 微量元素及氨基酸

目前已发现的对生命必需的微量元素有16种,而在杜仲皮、叶及枝中检出了其中的15种。杜仲所含微量元素有:锌、锰、铜、铁、钙、磷、硼、铝、镍

镁、钴、钒、钛、钼、铬、钾、钠、硒、砷、钡、镉、锆等。其中钙(2947 mg/100g)、镁(2215 mg/100g)、钾(3001 mg/100g)、磷(1744 mg/100g)、铁(360 mg/100g)含量很高。

臧友维等曾对杜仲皮和叶中的氨基酸含量进行了分析,从中检出了谷氨酸、胱氨酸等17种游离氨基酸,其中必需氨基酸种类齐全,精氨酸和组氨酸含量最高。

1.5 其它化学成分

杜仲皮、叶中均含有绿原酸,在落叶中含量高达5%左右。该成分抗菌作用较强,并具有肾上腺素类似作用。另含有咖啡酸、山奈酚、酒石酸、半乳糖、葡萄糖、生物碱、脂肪、醛糖、树脂、果胶及维B₁、维C、维E、β胡萝卜素等物质。

贵州省中医研究所李东等从杜仲皮中分离出脂溶性成分正二十九烷(Nonacosane)、正三十烷醇、白桦脂醇(Betulin)、白桦脂酸(Betulinic acid)、β谷甾醇、熊果酸(Ursolic acid)、香草酸等成分;续俊文等从杜仲皮的甲醇提取物中分离得到吉尼波西狄克酸(Geniposidic acid)、松脂醇二葡萄糖甙和胡萝卜甙等成分。其中松脂醇二葡萄糖甙是杜仲的主要降压成分,吉尼波西狄克酸甲脂具有抗肿瘤作用。

2 杜仲的应用

杜仲的经济、社会和生态效益都很高,全树均可利用,被誉为“植物黄金”。

2.1 药用

杜仲的干燥皮作为中草药之上品入药已有数千年的历史,其“味辛、平”,中医临床常与其它药物配伍,具有“主腰膝疼、补中盖精气、坚筋骨、安胎、强志、除阴下湿痒、小便余沥、久服轻身耐老”之功效。

近代医学研究证明,杜仲对治疗高血压有特殊疗效,尤其是对血压的“双向调节”作用是任何化学药品无法企及的。“双向调节”即高血压患者服后可降压,低血压患者服后可升压,而且疗效平稳、无毒、无副作用,因而被公认为高质量的天然降压药物。贵阳中药厂生产的“复方杜仲片”(又名降压片)可降压、镇痉、利则,是目前中医治疗高血压的一种良药,畅销国内及东南亚。

国内外最新研究结果还表明,杜仲可以降低肌体胆固醇含量,预防血管硬化,而且对抗衰老、抗癌、促进机体功能的效果十分明显。此外,杜仲皮和叶的提

取物对镇痛、中枢神经镇静、利尿、机体非特异性免疫等方面的作用也有较多的研究报道。

值得一提的是,国外研制的杜仲口服液经宇航员服用,返回大地后全身关节、肌肉活动自如。经动物实验证明,这是由于杜仲皮和叶中含有一种特殊成分,可促进人体的皮肤、骨骼、肌肉中的蛋白质胶原的合成和分解,具有促进代谢、防止衰退的功效,因此可预防宇航员由于太空失重而引起的骨骼和肌肉的衰退。美国航天和航空局对此项研究非常重视。

2.2 胶用

杜仲胶早期的开发历史可追溯到上世纪40年代,仅比天然橡胶晚10余年。据资料记载,1845年苏格兰的R·比德森就将杜仲胶加工成高尔夫球。本世纪30年代,前苏联在建国初期迫于经济封锁的压力生产出杜仲胶。我国于50年代末借鉴原苏联的技术资料首次在遵义试生产了2吨杜仲粗胶,开创了我国杜仲胶生产的先河。杜仲胶的开发利用大致可分两个时期。

80年代以前,虽然杜仲胶与天然橡胶的化学组成完全相同,均为(C₅H₈)_n,但天然橡胶是顺式聚异戊二烯,杜仲橡胶是反式聚异戊二烯,分子结构的不同决定了两者的性状不同。天然橡胶是优良的弹性体,杜仲胶则是硬质塑料与橡胶的过渡体,这一差别导致了杜仲胶一直只能作为塑料代用品,如海底电缆、电工绝缘器材、高尔夫球、镶牙材料等,应用范围很窄。由于合成廉价塑料的高速发展,又给杜仲胶的应用带来新的冲击,致使杜仲胶的研究开发一度濒临停顿。

80年代以后,我国中科院化学所的严瑞芳等人在国际上首次成功地将天然杜仲胶硫化成高弹性橡胶。这一重要成果有效地解决了过去杜仲胶硬度高弹性低的问题,特别是通过与橡胶、塑料等进行多途径共混,获得了一系列性能广泛的材料,为杜仲胶的开发利用开辟了广阔的前景。由此,杜仲胶的研究迈入“杜仲材料工程学”的新阶段。目前,可开发的杜仲材料有:骨科定型材料、新型形状记忆材料、防腐材料、橡胶材料、化工功能材料、日用功能材料、宇航用特种材料及高冲击性能材料等。它们可分别用于骨科外固定、假肢套、异形管接头、汽车缓冲器、温控开关、轮胎、雷达密封材料、模具、高强度粘合剂、高速子弹胎、体育器材等。

2.3 保健食品

杜仲叶资源较皮更为丰富,过去一直任其自生自落。自近代医学研究证明它的价值后,杜仲叶的开发利用受到广泛重视。80年代以来,我国相继开发了许多以杜仲叶作原料的功能保健食品和饮料。

贵州遵义桐梓茶场研制的杜仲茶是我国最先出口的杜仲茶,远销日本,1994年仍居出口榜首。遵义安富集团和贵阳老来福公司近年来也在积极开发和研制杜仲系列保健食品,如杜仲冲剂、杜仲胶囊、杜仲晶、杜仲奶、杜仲咖啡、杜仲可乐、杜仲抗氧化剂等。安富集团还计划与日本汉方养生研究所合作,生产杜仲复方口服液、杜仲田七花粉口服液等产品;与美国可口可乐公司合作生产杜仲饮料。

陕西长林杜仲开发有限公司也生产了杜仲纯粉、速溶茶、杜仲口服液、片剂、可乐饮料等共4大类15个品种的杜仲保健品,年总产值达3000万元。此外,我国市场上还有杜仲牙膏、杜仲烟、杜仲酒问世。

日本、韩国等国也从80年代就开始致力于对杜仲的开发研究,近年来大量从我国购进原料进行加工,生产出杜仲保健饮料和饲料添加剂投放市场。日本杜仲叶茶1994年产值达100亿日元,杜仲饮料的销售额达250亿日元,势头很旺。日本还建立了以长野县为中心的“日本杜仲生产协会”,它直属的“日本杜仲叶株式会社”则专门负责杜仲叶的收集、加工与销售。目前,这股“杜仲旋风”已从日本吹至香港及东南亚,连大洋彼岸的美国市场也有少量从日本进口的杜仲茶类饮料销售。

2.4 其它应用

2.4.1 材用 杜仲木材色泽洁白,材质坚韧,纹理美观、细腻,不遭虫蛀,不崩不裂,可制作高档家具、工艺品、农具、枕木和造船等。

2.4.2 饲料添加剂 日本、韩国都尝试了将杜仲叶加工成动物饲料添加剂,效果极好。日本长野县产业公司在普通饲料中加入2%~3%的杜仲叶粉末制成高质量饲料,喂养鳗鱼,鱼食后肉质嫩滑、鲜美,和普通饵料喂养的截然不同;喂肉鸡,鸡生长快,肉味可与野外环境长成的鸡媲美;喂母鸡,产蛋率增高。因此,杜仲叶做饲料添加剂可大大提高养殖业的经济效益。

2.4.3 油脂 杜仲的种子出油率高达27%,可加工成高级营养油及特种工业用油脂。

2.4.4 残渣残液利用 杜仲叶提胶后的残渣主要是木质素和纤维素,用它制成的装饰板有绝缘、耐酸碱、耐水等特点,与同类装饰板相比,美观耐用,价格便宜。此外,残渣还可用于加工钢化玻璃及做新材料填充剂,提胶后的残液可用来加工饮料及药品。

综上所述,杜仲全身都是宝,种植杜仲有很高的经济效益,因而杜仲成为我国当前发展高效林业的热点树种。全国除黔、川、陕等传统种植区外,北至北京,南到广东都掀起了种植杜仲的热潮。随着杜仲造林的大发展,有关杜仲营林的科研也硕果累累,杜仲业的发展在我国已呈现出方兴未艾之势。相信随着对杜仲资源综合开发研究的不断深入,我们一定能生产出优质的杜仲系列产品,占领国内国际市场。

参 考 文 献

- 1 李冬等. 杜仲的化学成分. 植物学报. 1986, 28 (5): 528
- 2 续俊文. 杜仲的化学成分(再报). 植物学报. 1989, 31 (2): 132
- 3 臧友维. 杜仲化学成分研究进展. 中草药. 1989, 20 (4): 42~ 44
- 4 王俊丽等. 杜仲的研究与应用. 中草药. 1993, 24 (12): 655~ 656
- 5 周政贤. 中国杜仲. 贵阳: 贵州科技出版社
- 6 严瑞芳. 杜仲胶的开发利用进展. 化学通报. 1991, (1): 1
- 7 严瑞芳. 杜仲综合利用新进展. 植物杂志. 1989, (3): 4~ 5
- 8 严瑞芳. 杜仲胶综合提取方法. 发明专利公报. 1991, 7 (40): 38
- 9 郑光涛等. 杜仲根皮成分初步研究简报. 中药材. 1989, 12 (8): 30
- 10 于学玲等. 杜仲皮和叶营养成分的分析. 中草药. 1992, 23 (8): 161
- 11 郭双兴. 杜仲科的演化史(摘要). 144~ 145
- 12 严瑞芳. 论杜仲胶的研究开发. 全国首届杜仲学术研讨会论文
- 13 陈家明等. 杜仲的化学成份研究. 贵州药学通讯. 1985, (2): 5~ 7
- 14 薛兆弘等. 杜仲硫化胶的研究. 全国首届杜仲学术研讨会论文
- 15 许慕农等. 杜仲的经济价值和生长特性. 山东林业科技. 1994, (3): 13~ 17

