

杜仲翅果综合利用 研究现状与展望

张永康 陈功锡

吉首大学植物资源保护与利用湖南省高校重点实验室

前言:

❖ **杜仲**是我国特有的单种科植物，也是仅存于我国的第三纪孑遗植物，属国家二类珍稀保护植物，主要分布于甘、陕、晋、豫、湘、鄂、川、滇、黔、桂、赣、闽等省、自治区的平原到海拔1690m的丘陵和山地，自然中心在中国中部地区。由于引种，栽培分布区已逐步扩大至北纬25~38°和东经100~120°一带，在日本、俄罗斯、朝鲜、北欧、北美等国家和地区也有栽植。

- ❖ 杜仲是名贵古老的中药材[1]，早在公元前100多年，我国第一部药书《神农本草经》就记载了杜仲主治“腰痛、补中、益精气、坚筋骨、强志、久服轻身耐老”并列为中药上品。
- ❖ 为了探明杜仲的治病机理，确定其活性物质，各国学者对杜仲的化学成分进行了大量研究，主要成分有木脂素类[2-6]、黄酮类[3,7]、苯丙素类[8,12]、环烯醚萜类[8-11]、多糖[13]、三萜、植物甾醇[14]、醇、酚、氨基酸[15-18]、不饱和脂肪酸酸[19]和杜仲胶等有机化合物，以及钙、铁、锰、锌、硒等矿物元素[20-21]。新的研究[22-28]还表明：杜仲促进机体功能，抗衰老、抗癌的效果十分明显，尤其是对血压的“双向调节”作用是任何化学药物无法比拟的，是上等的老年保健药物。

- ❖ 20世纪80年代以来，在杜仲生产热潮的推动下，各地把杜仲开发作为调整林树种结构的重要举措，杜仲栽培面积急剧扩大，至目前我国杜仲的栽培面积已发展到35万公顷(hm²)，占世界杜仲总量的99%以上[29]。其中绝大部分杜仲林已经开花结果，杜仲翅果的产量远远超过了栽培育苗的需求，形成了一种新的资源。由于富胶多籽矮化杜仲林栽培面积的扩大，种子产量还将逐年增加。如何利用不断增加的杜仲种子资源，是目前一项新的、重要的迫切任务。

一、杜仲翅果的主要成分及作用

❖ **杜仲果实**为具翅小坚果，扁平，长椭圆形，长3~4cm（连翅），宽约1cm，周围有翅，翅革质，顶端微凹，果实生长期为4~10月份。风干的果实千粒重为6.3411g，分为果壳和种仁两部分，果壳和种仁重量分别占果实的64.72%和35.28%^[30]。

1.1 果壳的主要成分和用途

❖ 杜仲果壳由纤维素、木质素和12%左右的杜仲胶组成。果壳中有重要应用价值的是杜仲胶，杜仲胶是一种存在于杜仲的树皮、果皮和叶中的银白色丝棉状天然高分子化合物，以果实中含量最高，为10%-18%，干树皮为6%-10%，干树根皮为10%-12%，成熟的干树叶中为2%-5%^[31]。

❖ 中国科学院化学研究所严瑞芳研究员采用硫化的方法，把杜仲胶制成高弹性体，使硫化杜仲胶具备了三叶橡胶和塑料的双重特性，除可作为三叶橡胶使用外，还具有三叶橡胶所不具备的多种独特性能，为杜仲胶工业利用开辟了新的途径。近十多年来严氏父子和广大科技工作者对杜仲胶的性质和用途进行深入研究，不断完善了杜仲胶的绿色生产工艺，掌握了杜仲胶能提高其他橡胶的质量、耐水性强、高绝缘性、高粘着性、耐酸耐碱性、耐摩擦、耐寒热性等特性，具有广泛的应用领域和开发前景，极大的丰富我国自己的知识产权体系^[33]，是杜仲产业史上的一次新的飞跃。

❖ 杜仲胶的化学组成与天然三叶橡胶一样，但杜仲胶是反式-聚异戊二烯，而天然橡胶是顺式-聚异戊二烯。这种结构上的差异表现在-C=C-双键两边的两个次甲基位置不同，三叶胶是柔软的弹性体，而杜仲胶则是易结晶的硬质塑料。三叶胶凭自己优异的弹性，在轮胎工业中充当着极重要的角色。相比之下，杜仲胶由于一直只能做塑料代用品，用途有限。导致二者性能差别的原因，20世纪30年代得以弄清，原来二者分子链的构型不同。反式结构易于规则堆集而结晶，而顺式线团则聚集成无定型胶团^[32]。

1.2 果仁的主要化学成分和功能作用

❖ 杜仲果仁含油25%~30%，杜仲油中不饱和脂肪酸高达91.18%，其中 α -亚麻酸含量达60%以上， α -亚麻酸具有防治心血管疾病、降低血脂、延缓衰老、防癌、抗癌、增长视力等作用。杜仲油中含VE 32 mg/100g，VE的存在既增加了油的营养，也使杜仲油具有一定的抗氧化作用。

❖ 提取完杜仲籽油的杜仲种粕含蛋白质28.62%，氨基酸种类丰富，含量高，是营养丰富的高质量植物蛋白，对人和动物生理以及促进循环、代谢有重要作用。杜仲种粕含VB10.5mg/100g，并含有丰富的其它维生素。杜仲种粕含总糖16.89%，可以为动物的生长提供能量物质。

❖ 杜仲种粕中还含有丰富的生物活性物质，如桃叶珊瑚苷、京尼平苷和京尼平苷酸以及黄酮类物质等，其中桃叶珊瑚苷是杜仲种粕中含量较高的活性物质，约含有**3%~5%**，是清湿热、利小便的有效成分、并且桃叶珊瑚苷的苷元及其多聚体具有抗菌作用^[34-40]，是一种抗菌素。桃叶珊瑚苷的抗炎、抗菌性能与当药苦苷相同。因此，对杜仲果实，尤其是果仁的研究和开发利用意义十分重大。

❖ 杜仲果壳含胶丰富，脱壳难度很大，一定程度上影响了杜仲翅果的利用。关于机械脱壳目前主要有两种方式，一是中国专利**CN 012 47021.X**公开的杜仲籽剥壳机，采用的是转动锤击式分离，此方法须将杜仲籽进行湿法预处理，生产工艺较为复杂，且预处理可能对果壳有效成分有一定影响；二是中国专利**ZL200520052416.4**公开的杜仲翅果脱壳筛选分离装置，所采用的是转动撕裂式干法分离，此方法工艺简单，脱壳速度快效率高，也没有脱壳进料的前期处理环节。

2 杜仲翅果代谢物的分离和应用研究进展

❖ 杜仲翅果由果仁和果壳组成，全身是宝：果壳密布胶丝，是杜仲全身含胶量最高的部位，是提取杜仲胶的最佳原料；杜仲果仁可提取亚麻酸油并开发相关产品，亚麻酸油为重要的保健食用油，已受到人们的推崇；提取完杜仲油的杜仲果粕还可用来提取桃叶珊瑚苷等，可做中成药、饲料添加剂、食用菌底料等。

2.1 果壳中代谢物的分离和应用研究进展

❖ 杜仲果壳由纤维素、木质素和**15%**左右的杜仲胶丝组成，目前主要用来提胶，是杜仲全身含胶量最高的部分。自**20**世纪前苏联开始规模化人工提取杜仲胶开始，不少国家进行了这方面研究工作，所用原料主要是杜仲叶或皮，关于杜仲果实的报道较少，究其原因可能是脱壳复杂、资源较少未引起重视的缘故。如陆志科等^[50]利用综合法从杜仲果实中进行了提取杜仲胶的研究，得率达**15.35%**、胶纯度为**83.58%**；刘大川等^[51]用**6#**溶剂并结合碱浸法对杜仲翅果中杜仲胶的提取进行研究，得率约**9%**，纯度也较好；刘贵华等用复合酶酶解杜仲壳制得**40%**的粗胶；目前，对杜仲胶的提取分离分为工业上大规模提取和实验室小规模提取两种途径。

- ❖ 工业上对杜仲胶的提取方法有离心分离法、溶剂法、碱液浸洗法和综合法四种^[29]，这四种方法各有优缺点，从各方面考虑，综合提取法的应用潜力最大，更具有可行性。实验室对杜仲胶提取常用的发酵法、甲苯浸提法、碱浸法、碱浸法+苯—醇法、苯—醇，也都可应用到果壳上^[53]。
- ❖ 关于杜仲种壳外翅碎渣，亦有部分学者将其用作食用菌培养基或动物饲料添加剂，但未见文献正式报道。

2.2.1 杜仲果仁油的分离和应用研究进展

- ❖ 杜仲果仁含油25%~30%，油中不饱和脂肪酸高达91.18%，其中亚麻酸含量达61%以上（主要是 α -亚麻酸），还含有较高的亚油酸(12.6%)和油酸(17.6%)^[30]。 α -亚麻酸具有很强的增长智力、保护视力、降低血压、胆固醇，延缓衰老、抗过敏、抑制癌症的发生和转移等功效^[54]，然而，它在人体内不能合成，必须从体外摄取，人体一旦长期缺乏 α -亚麻酸将导致脑器官、视觉器官的功能衰退、老年性痴呆等的发生，并会引起高血脂，高血压、癌症等现代病发病率的上升^[55-58]。

2.2 果仁中代谢物的分离和应用研究现状与趋势

- ❖ 杜仲果仁中主要含有油脂、蛋白、糖类、矿物质、维生素、粗纤维以及桃叶珊瑚苷等生物活性物质，是营养素的又一新资源，杜仲果仁主要用来提取杜仲油，提取完果仁油的渣是果粕。梁淑芳等^[30]研究了杜仲果实的主要化学成分，测得杜仲果仁含油脂27.65%、果粕含蛋白质28.62%、总糖16.89%、并含有丰富的维生素和矿质元素。

- ❖ 国外已将亚麻酸作为药物和食品添加剂用来预防和治疗心血管疾病与癌症等症，国内也已有这方面的药品和功能性食品出售，如湘西和益公司生产的“金雪康”杜仲果软胶囊、略阳嘉木杜仲产业公司生产的“雪之溶”杜仲籽油软胶囊等。
- ❖ 董娟娥等^[19]研究了杜仲果仁油 α -亚麻酸的含量及其生理功能，其中 α -亚麻酸含量高达61%以上，具有抗肿瘤、预防老年痴呆、促进神经系统、脑和视网膜的发育、降压、降低血脂和血小板凝固作用等多种保健功能。国外对 α -亚麻酸的研究则更深入，机理分析得更清晰^[57-58]。

❖ 杜仲果仁油的提取方法主要有压榨法，溶剂萃取法和超临界CO₂流体提取法，各有优缺点，所得产品油总量和组成都有一定差异。一般来说，传统压榨法提取率低，且油的颜色较深，杂质多，品质较低，但成本也较低；溶剂萃取法提取率较高，但存在溶剂残留问题；相对而言，以超临界CO₂流体提取法的提取率最好，α-亚麻酸含量最高，有效成分保存最好，但对设备要求较高。

❖ 国内学者王蓝等^[59]介绍了杜仲果仁油的提取工艺，所得结论与上述一致，并指出压榨法得到的杜仲果仁油中检出了具有保肝、促进胶原蛋白合成的桃叶珊瑚苷；马柏林等^[60]采用超临界CO₂萃取技术对杜仲果仁油的提取进行研究，超临界萃取得到的杜仲果仁油可作为高质量的保健油或者药品。国外对杜仲果仁油提取的研究少有报道，可能是资源缺乏的原因。

2.2.2 杜仲果粕的应用研究进展

❖ 杜仲果粕为杜仲果仁提取完杜仲油后的分离物，含有丰富的蛋白质，糖类，维生素、矿物质、粗纤维等营养成分和较高的桃叶珊瑚苷等生物活性物质。根据提取工艺的不同，杜仲果粕的成分有一定的差别。溶剂法得到的杜仲果粕一般在实验室进行，由于存在溶剂残留问题且量较少，一般仅用于分析成分，实际用途不大。大量得到的杜仲果粕是通过压榨或超临界萃取得到的。压榨法处理得到的杜仲果粕残留有杜仲油，并且由于压榨过程中的温度及压力均较高，生物活性物质损失较多。超临界萃取处理得到的杜仲果粕油脂残留相当少，并且活性成分保存好，可用于提取桃叶珊瑚苷等生物碱。

❖ 桃叶珊瑚苷是杜仲果仁的主要苦味素物质之一，也是杜仲果仁中含量较高的生物活性物质，有清湿热、利小便的功效，并且桃叶珊瑚苷的苷元及其多聚体具有抗菌作用，是一种抗菌素^[61]。桃叶珊瑚苷具有多种生理活性，它能够保护小鼠和大鼠的肝脏免受四氯化碳、蝇蕈素等化学物质的伤害，抑制小鼠体内RNA和蛋白质的合成，而且表现出较强的抗菌活性^[62]。研究表明，胶原蛋白合成能力的降低与衰老有直接的关系。通过动物实验发现，杜仲中的桃叶珊瑚苷能促进胶原蛋白的合成^[25~26]，降低大鼠机体的衰退。因此杜仲中的桃叶珊瑚苷对开发保健产品和药品都具有重要意义。

❖ 桃叶珊瑚苷的提取方法目前主要是溶剂提取法^[63]，原料主要是叶和皮^[64-65]，杜仲中果仁桃叶珊瑚苷含量虽较高，但还未充分利用，前景较广阔。马柏林等采用乙醇做溶剂对杜仲果仁中的桃叶珊瑚苷进行了提取研究，用6倍于杜仲种粕质量的60%乙醇水溶液在80℃浸提3次，每次30 min，其平均浸出率为93.62% (n= 3)。由于桃叶珊瑚苷的热稳定性较差，易分解，且精制难度较大，难以实现产业化。张永康等^[66]采用超临界CO₂流体萃取技术并选择合适的夹带剂进行从杜仲果粕中提取桃叶珊瑚苷的工艺研究，效果可比于溶剂提取法，且工艺简便。

❖ 杜仲果粕主要用作饲料添加剂，由于杜仲果粕中含有丰富的蛋白质、糖类、矿质元素、维生素及生物活性物质，所以杜仲果粕是理想的饲料添加剂，能全面促进动物的生长发育^[67]。杜仲果粕中含有的绿原酸、桃叶珊瑚苷(aucubin)、京尼平苷(geniposide)和京尼平苷酸(geniposideacid)以及黄酮类物质等不但能明显提高鸡的产蛋率和猪、牛等动物的瘦肉率，而且可以增强动物的抵抗力、减低蛋和肉中的胆固醇含量。胡江宇等^[68]用杜仲果粕粉做肉鸡饲料添加剂进行了研究，表明杜仲果粕粉对肉鸡具有很强的抗病能力和免疫作用、明显的增肥效果，促进生长的能力和改善鸡的肉质和风味的功能，杜仲果粕粉做动物饲料添加剂应用前景广阔。

小结:

❖ 总的来说，国内外对于杜仲果实中代谢物的分离和应用已经有了一定的研究，但还远远不能满足综合开发利用杜仲翅果的要求，需要进一步做更深入、全面的研究，主要是做好亚麻酸、桃叶珊瑚苷、京尼平苷以及黄酮类物质等的纯化和药理、毒理研究，开发出更多的附加值高的药品、保健食品和化妆品。

3 湖南西部杜仲综合利用现状与展望

❖ 湖南是我国杜仲主产区之一,现有资源面积约60万亩,大多分布在西部。湖南西部地处于北纬28+1度之间,属于亚热带季风湿润气候,雨水充足,日照适中,气候温和潮湿,一年里既水热同季、暖湿多雨,又冬暖夏凉、四季分明,降水总量适中,年平均降水1290~1600毫米,年平均气温为16.5℃~17.5℃,年平均太阳辐射能为3724~4091兆焦耳/米,主要农耕区无霜期在271~294天之间,特别适宜杜仲的生长。因此,杜仲是湘西地区的特色植物资源,其中慈利县约35万亩,占全省面积的58%左右;湘西自治州约10万亩左右,在“十二五”规划中还将新增果园化栽培10万亩。

❖ 办在湘西的吉首大学一直坚持为地方经济建设服务，坚持产学研相结合，充分利用学校的资源和平台，早在十多年前就集多学科、多个重点实验室、院系参与了杜仲开发利用的研究。本世纪初吉首大学林产化工工程省级重点实验室开始从杜仲叶提取绿原酸并在张家界恒兴生物科技有限公司产业化，生产高、中、低纯度的杜仲绿原酸和杜仲袋泡速溶茶，具有一定市场。

❖ 最近几年来，吉首大学生物资源与环境学院、植物资源保护与利用湖南省高校重点实验室利用杜仲翅果为原料，与[湖南老爹生物科技有限公司](#)、湘西自治州和益生物科技有限公司开发出“果王素”、“[金雪康](#)”杜仲果软胶囊保健食品，投放市场后深受高血脂人群喜爱。为了提取杜仲翅果中亚麻酸油，首先必须从翅果中剥离果仁，为此张永康等成功的发明了转动撕裂干式脱壳机，每小时脱壳30公斤杜仲翅果，出仁率高达95%以上，果仁的完好率达60%以上。

❖ 为了提高杜仲翅果的综合利用，还分别对脱壳分离后的果壳和超临界萃取后的果粕进行了应用研究，已取得初步的重要进展。

❖ 基于果壳富含杜仲胶，通过“果壳→酶解→洗成中性→干燥→粗胶→溶剂提取→蒸干→精胶”工艺流程实验，把制得的杜仲胶与吉首橡胶厂以及中橡集团株洲橡胶塑料工业研究设计院组成产学研共同体进行应用性的研究，在杜仲胶提纯工艺路线和杜仲胶用于机车材料、军事材料、航空材料的耐磨性、抗震性、耐腐蚀性等新材料应用方面的进行联合攻关。

❖ 由于果粕富含蛋白质和桃叶珊瑚苷等多种聚环烯醚萜苷类生物活性成分（约3%），将其添加到饲料中能有效预防鸡瘟和禽流感，并能增进饲养的家禽、海产的肉质口感鲜度。通过在湖南洪江的几个肉鸡饲养场，进行了对比饲养实验，结果表明添加杜仲饲料添加剂的无鸡瘟，成活率100%，并提早8天出栏，且肉质口感有明显改善。国内各类饲料加工需求量极大，杜仲饲料添加剂市场前景将十分乐观。

- ❖ 针对杜仲的物种特性以及杜仲产业发展需要，对杜仲翅果精深加工的研究和应用，可以采取如下分三级的“**梯级开发**”综合利用模式：
- ❖ 第一级开发：从杜仲翅果中提取有效成份（亚麻酸等不饱和脂肪酸和桃叶珊瑚苷、松脂醇二葡萄糖苷、京平尼苷等），开发杜仲原料药和药物中间体及进一步开发药品和保健食品
- ❖ 第二级开发：在第一级开发的基础上充分利用含胶量丰富的果壳开发杜仲胶，较从杜仲叶中提胶成本大为降低，可为市场提供粗胶和精胶

- ❖ 第三级开发：充分利用含蛋白质、生物碱丰富的果粕开发杜仲饲料添加剂、有机肥料等。通过三级综合开发利用，能生产**10个以上**的终端产品，增值**10至20倍**，产生良好的经济效益和社会效益。

- ❖ **2011年**重组后的湖南湘西老爹生物科技公司依托吉首大学植物资源保护与利用省高校重点实验室，计划投入**6000万元**加大杜仲资源综合利用的研发，其中新建万亩杜仲矮化林规范化种植基地，生产杜仲果仁油**40吨**、杜仲果软胶囊**8000万粒**、含胶**>40%**粗胶**100吨**、杜仲饲料添加剂**200吨**，新增产值**1.2亿元**。有理由相信，湖南西部杜仲产业的明天更加美好，也必将为我国杜仲产业的发展做出新的贡献。

参考文献:(略)

谢谢大家！