

中国杜仲次生代谢物

张康健 王 蓝 马柏林 等著



科学出版社

www.sciencep.com

中国杜仲次生代谢物

张康健 王 蓝 马柏林 等著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书是第一部系统论述我国特有植物——杜仲次生代谢物的专著,分总论和各论两篇。总论篇主要论述杜仲次生代谢物种类及其生源学、研究方法;杜仲次生代谢物合成积累、部位分布及其与生态环境、生长发育特性的关系;杜仲含胶细胞形态特征、指标、杜仲叶胶丝网络结构;杜仲次生代谢物的开发利用和树木生长的关系;从而系统地总结出了提高杜仲次生代谢物产量的途径。各论篇主要阐述了杜仲中含量多的、经济价值高的、亟待开发利用的绿原酸、木脂素类、黄酮类、环烯醚萜类、 α -亚麻酸、杜仲酸性多糖、杜仲胶等次生代谢物的提取分离技术和含量测定方法。

本书可作为生物工程、生物技术、生物制药、中药学、植物学、林产化工、野生动植物保护与利用等学科的高等院校师生、科研单位人员教学、研究参考书,又是相关生产企业技术人员开发新产品的工具书。

图书在版编目(CIP)数据

中国杜仲次生代谢物/张康健,王 蓝,马柏林编.
北京:科学出版社,2002.12

ISBN 7-03-010992-9

I. 中... II. ①张...②王...③马... III. 杜仲—
代谢物,次生—研究 IV. S792.990.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 092205 号

责任编辑:谭宏宇 陈 露/ 责任校对:连秉亮
责任印制:刘 学 / 封面设计:一 明

科 学 出 版 社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

[http:// www. sciencep. com](http://www.sciencep.com)

上海交通大学印刷厂印刷

科 学 出 版 社 发 行 各 地 新 华 书 店 经 销

*

2002年12月第 一 版 开本:850×1168 1/32

2002年12月第一次印刷 印张:10

印数:1—2 500 字数:260 000

定价:27.00 元

前 言

新陈代谢是生物所共有的生命过程,对于植物来说,普遍认为新陈代谢就是植物的光化作用、碳同化作用、呼吸作用的一个全过程,即植物在光的作用下,吸收 CO_2 和水,最后在呼吸作用下放出 O_2 和水的一个吐故纳新过程。多年来,人们忽视了新陈代谢中的次生代谢,认为次生代谢对植物的生长、发育、繁殖没有作用,次生代谢物是末端产物,是废物。但近代科学研究发现,次生代谢物不是废物,而是天然活性物质,是解决目前世界面临的西药毒性作用大、对一些疑难病症(如癌症、艾滋病等)无法医治等难题的一条新研究途径。因此它成为 20 世纪以来国内外生物学、植物药学研究的热门课题。

实际上,人类早在原始时代就开始接触植物的次生代谢物了。那时候,我们的祖先在生活与生产活动中,由于采食植物和狩猎,得以了解某些植物和动物及其对人体可能产生的影响,从而使人们懂得在寻觅食物时有所辨别和选择。同时,在和疾病作斗争中,上述经验积累到一定程度,就会启发人们对某些植物的治病效果予以注意并加以利用。经过无数次有意识的试验、观察、口尝身受,人类逐渐认识并积累起一些使用植物防治疾病的知识,进而发展成传统药物。这就是说,在很早以前,我们的祖先实际上已经应用植物次生代谢物来防治疾病了,虽然很长时期不知道其药用有效成分和药理作用,但却逐渐形成了一套应用传统药物的经验和理论,到了现在形成了从植物中提取、分离植物次生代谢物来防治疾病的方法——这

是人类利用植物药的一次飞跃。

至少在两千年前,人们就利用杜仲来防治疾病和保健身体,据李时珍考究,最早试用这种植物使自己身体强健并延年益寿的就是杜仲其人。为了纪念他开发利用这种植物的功劳,人们就将这种植物以杜仲命名。

20 世纪 50 年代,苏联发现杜仲具有降血压功能,引起了世界专家们的关注,形成了一股杜仲研究热。日本研究了杜仲的栽培和保健作用,分析了杜仲次生代谢物的成分种类,研究了环烯醚萜甙、杜仲甙、松酯醇二葡萄糖甙的提取分离方法,国内也对杜仲栽培技术和药理作用及杜仲胶开发利用作了研究。但是,从开发利用角度出发,提高杜仲次生代谢物产量的研究和杜仲中含量高的天然活性物质产业化开发利用技术的研究甚少,未见有关报道。杜仲是我国特有的经济林树种,我国杜仲栽培面积近年来发展很快,全国 20 多个省、直辖市、自治区有分布,面积达 26 万公顷。目前其仅以原料廉价出口,这已远远不能适应目前经济发展的形势,亟待产业化高效开发利用。为此,我们以提高杜仲次生代谢物产量的研究和杜仲中含量高的天然活性物质产业化开发利用技术的研究为主题,进行了历时 10 余年的研究工作。

在提高杜仲次生代谢物产量方面,我们进行了杜仲次生代谢物合成积累动态、部位分布以及与生态环境和生长发育特性(遗传性状)等相关性研究,并对杜仲含胶细胞形态特征和指标、杜仲叶胶丝网络结构作了详尽的解剖学说明,从而提出了提高杜仲次生代谢物产量的途径和方法;在产业化高效开发利用技术方面,我们主要研究了杜仲中含量较高、具有产业化开发利用价值的绿原酸、黄酮类、桃叶珊瑚甙、酸性多糖、 α -亚麻酸等产品的提取分离技术,以及产品次生代谢物含量比较准确的简便测定方法。这两

方面的研究成果,构成了本书总论和各论两篇内容。这些研究成果,在国家一级学报和重要期刊上发表了数篇论文,其中多篇被SCI等收录和引用;申报国家专利4项。所以,这部专著具有较高的学术价值。

我国有关杜仲方面的书籍有好几部,但都是杜仲栽培方面的;日本有杜仲保健作用方面的书。然而,专门讲述杜仲次生代谢物方面的著作未见出版。本书是国内外第一部系统论述杜仲次生代谢物的专著,对提高我国杜仲的经济价值和产业化高效开发利用有极其重要的作用。本书的主要特点是,既有基础理论,又有创新技术,内容广泛、新颖,剪系统性强。本书是生物工程、生物技术、生物制药、中药学、植物学、林产化工、野生动植物开发利用等学科高等院校师生、科研单位人员的教学、研究参考书,又是相关生产企业人员开发新产品的工具书。

本书的研究成果由陕西省科技厅(陕西省重大项目:96K05-G2,97K04-G2)和原陕西省农业发展办公室(97—59)等单位立项,西北农林科技大学承担完成的,由张康健、王蓝教授主持,主要参加人员有张康健、王蓝、马柏林、马希汉、高锦明、董娟娥、张檀、苏印泉、王冬梅、孙波、尉芹、张风云、李芸生、马惠玲、杨祥、梁淑芳、张鞍灵、马梅、王亚琴、白明生、刘丽、景谦平、韩学文、周莉英等。本书的前言、第四章由张康健教授撰写;绪论、第十章由王蓝教授撰写;第一、五、八、十四、十六、十七章和十八章的第一、三、四、五、六节由马柏林教授撰写;第十二章由马希汉教授撰写;第三、十一章由张檀教授撰写;第七章和第十八章的第二节由苏印泉教授撰写;第二、十三章由高锦明教授撰写;第九章由孙波副教授撰写;第六章由董娟娥硕士撰写;第十五章由王冬梅硕士撰写。全书由张康健、王蓝、马柏林负责内容审定和统稿。

由于时间和水平有限,本书难免有许多不足之处,敬请各位专家和读者指正。

著 者
2002.7.1

目 录

上篇 总 论

绪 论	3
0.1 国内外杜仲研究概况	4
0.2 杜仲次生代谢物研究的目的和内容	5
0.3 杜仲次生代谢物研究的意义	12
0.4 杜仲次生代谢物研究趋势	16
第一章 杜仲次生代谢物的研究方法	20
1.1 杜仲次生代谢物	20
1.2 提高杜仲次生代谢物产量	28
1.3 杜仲含胶细胞与胶丝网络结构	33
第二章 杜仲次生代谢物与生源学	37
2.1 杜仲次生代谢物	37
2.2 杜仲次生代谢物生源学	48
第三章 杜仲次生代谢物与生态学	54
3.1 不同产地杜仲叶次生代谢物含量分析	55
3.2 影响杜仲叶次生代谢物含量的主要生态因素	56
3.3 杜仲叶中次生代谢物含量与矿质元素的关系	60
3.4 杜仲最佳适宜区的选择	65
第四章 杜仲次生代谢物合成积累	68
4.1 杜仲树龄与次生代谢物合成积累的关系	68
4.2 杜仲年生长周期中次生代谢物合成积累动态	71

4.3	杜仲叶次生代谢物合成积累动态与影响因子的 相关分析·····	79
4.4	杜仲叶次生代谢物合成积累与物候期·····	84
第五章	杜仲次生代谢物与生长发育特性 ·····	91
5.1	不同来源地区和不同无性系次生代谢物含量 分析·····	91
5.2	次生代谢物含量与生长发育特性的关系·····	93
第六章	杜仲次生代谢物部位分布 ·····	103
6.1	药用植物不同部位次生代谢物的研究 ·····	103
6.2	杜仲次生代谢物部位分布差异性 ·····	105
第七章	杜仲含胶细胞形态特征与指标 ·····	118
7.1	杜仲含胶细胞的形态特征 ·····	118
7.2	杜仲含胶细胞长度、密度在年周期中的动态 变化 ·····	122
第八章	杜仲叶胶丝网络结构 ·····	129
8.1	杜仲全叶胶丝网络结构 ·····	129
8.2	杜仲全叶胶丝网络结构的特点 ·····	132
第九章	杜仲营养成分和矿质元素 ·····	136
9.1	杜仲叶与皮总成分的浸提量 ·····	137
9.2	杜仲中氨基酸种类及其含量 ·····	138
9.3	杜仲中维生素的含量 ·····	139
9.4	杜仲中矿质元素的含量 ·····	140
9.5	杜仲抗衰老作用 ·····	142
第十章	杜仲次生代谢物开发利用 ·····	145
10.1	开发植物次生代谢物产品日益受到人们的 重视·····	145

10.2	杜仲次生代谢物的药用机理研究·····	148
10.3	杜仲次生代谢物保健品开发前景广阔·····	152
10.4	杜仲籽油亟待开发·····	156
10.5	杜仲单体化合物的提取与开发利用·····	158
10.6	开发杜仲饲料添加剂大有可为·····	158
10.7	杜仲胶可望开发为一类新型材料·····	160
10.8	杜仲的三级开发利用思路·····	161
第十一章	杜仲叶利用与树木生长·····	163
11.1	采叶时间对树木生长的影响·····	164
11.2	采叶量对树木生长的影响·····	165
11.3	采叶次数对树木生长的影响·····	167

下 篇 各 论

第十二章	杜仲绿原酸·····	171
12.1	概述·····	171
12.2	绿原酸的提取与分离·····	174
12.3	绿原酸的测定方法·····	177
12.4	结构鉴定·····	179
第十三章	杜仲木脂素类·····	181
13.1	概述·····	181
13.2	提取分离纯化方法·····	186
13.3	双环氧木脂素类结构测定方法·····	188
13.4	松脂醇二葡萄糖甙含量分析方法·····	193
第十四章	杜仲环烯醚萜类·····	196
14.1	概述·····	196

14.2	桃叶珊瑚甙的提取分离·····	200
14.3	杜仲环烯醚萜类的测定方法·····	205
第十五章	杜仲黄酮·····	215
15.1	概述·····	215
15.2	杜仲黄酮的提取分离工艺·····	223
15.3	杜仲黄酮含量的测定方法·····	234
第十六章	杜仲多糖·····	240
16.1	概述·····	240
16.2	杜仲酸性多糖的功能·····	242
16.3	杜仲酸性多糖的提取分离·····	243
16.4	多糖的结构鉴定·····	247
16.5	杜仲酸性多糖的分析·····	254
第十七章	杜仲 α-亚麻酸 ·····	257
17.1	概述·····	257
17.2	α -亚麻酸的功能·····	260
17.3	杜仲 α -亚麻酸的提取、分离技术·····	264
17.4	杜仲 α -亚麻酸的测定方法·····	273
第十八章	杜仲胶·····	274
18.1	概述·····	274
18.2	杜仲胶研究的历史与现状·····	279
18.3	杜仲橡胶的提取方法·····	287
18.4	杜仲胶的开发利用·····	291
18.5	杜仲胶的应用·····	295
18.6	杜仲胶的实验室提取·····	298
	参考文献·····	299

上篇 总 论

绪 论

中国杜仲(*Eucommia ulmoides* Oliv.)是杜仲科杜仲属植物,是第四纪冰期孑遗植物。在我国主要分布于甘、陕、晋、豫、湘、鄂、川、滇、黔、桂、苏、皖、浙、赣、闽等省、自治区的平原到海拔 1 690m 间的丘陵和山地,其野生的分布中心是在中国中部地区。杜仲为我国特有经济树种,已被国家列为二类重点保护植物。在日本、俄罗斯、朝鲜、北欧、北美等国家和地区也有引种。

植物新陈代谢可分为初生代谢(Primary metabolism)和次生代谢(Secondary metabolism)两个过程。初生代谢的产物称为初生代谢物(Primary metabolism products)。初生代谢与植物的生长、发育和繁殖直接相关,是植物获得能量的代谢,为植物体生存、生长、发育、繁殖提供能源和中间产物。

植物的次生代谢是相对于初生代谢而言,通常认为次生代谢是以初生代谢的一些中间产物作为原料或前体,进一步经历的代谢过程,生成生物碱、萜类等化合物。人们通常称其为次生代谢物。这个过程主要有乙酰辅酶 A 途径、莽草酸途径、氨基酸途径和各种复合途径等。植物的次生代谢物是释放能量过程中产生的物质,与植物的生存、生长、繁殖无直接关系。但是这些次生代谢物往往具有很强的生物活性和经济利用价值,是人类防治疾病的天然活性物质(即药用有效成分)或有独特经济利用价值的天然

产物。

与其他植物一样,杜仲在其生长过程中,也经历着初生代谢和次生代谢过程。其次生代谢物与杜仲的生长、发育和繁殖无直接关系,但多数具有较强的生物活性和经济利用价值。

0.1 国内外杜仲研究概况

国内外许多专家从事杜仲研究。据任丽江等评述(1995年),张康健教授等在杜仲造林、生理生化及保健品研制开发领域成绩突出;田兰馨教授等在杜仲形态、解剖及发育生物学领域作了大量工作;严瑞芳教授等在杜仲胶制备改性方面取得了突破性进展;李正理、崔克明教授等,通过对杜仲剥皮再生机理的研究,为剥皮再生技术的实用化奠定了理论基础。

据苏印泉等(1996)评述,在国外对杜仲从事研究的国家有前苏联、美国和日本,其中日本的成绩较为突出。在日本现已有十几所大学和科研机关进行杜仲方面的研究和开发工作。其中富有成效的有日本大学药学部、日立造船公司生物工程部、东部大学药学部、富山大学药学部、东京理科大学药学部等。专门从事杜仲研究的人员近100多名,研究论文100余篇,杜仲专利技术20多项。日本利用先进的测试仪器和技术,对杜仲成分进行了全面的分析和测试。利用组织培养技术繁殖愈伤组织,然后再从愈伤组织中提取杜仲有效成分,在该项研究上取得进展。日本杜仲产品1994年的销售额已达到500亿~700亿日元,成为一个重要的产业。

日本高桥周七教授于1993年出版了《奇异的杜仲茶保健法》一书,该书在我国(包括台湾)都有翻译本。我国于1993年成立了中国林学会杜仲研究会,张康健教授任首届杜仲研究会理事长。已召开三次学术研讨会和一次国际杜仲学术会,并且各次都出版

了相应的论文集,汇集论文近百篇。农业部于 1993 年成立了中国杜仲开发利用协会,致力于杜仲产品的开发、成果推广和协调工作。周政贤教授于 1993 年出版了专著《中国杜仲》,张康健教授 1986 年以来出版有《杜仲》、《中国神树——杜仲》、《杜仲栽培技术》等专著。国内学者自 1984 年以来共发表论文近 200 篇,内容涉及杜仲生物学、生理生化、化学成分、药理学、药理学、育苗、造林、遗传育种、营林、生态、综合利用、病虫害防治、制胶、综合评述、科普介绍、生产建议、饲料添加剂等方面。

0.2 杜仲次生代谢物研究的目的和内容

0.2.1 杜仲次生代谢物研究的目的

杜仲是我国特有的贵重药材和提胶工业原料,种籽油富含 α -亚麻酸(61%),全身是宝。近几年来,我国杜仲随着国内外开发力度的加大,发展速度较快,全国栽植面积已达 26 万公顷,从原来分布的 15 个省、自治区,已发展到 20 多个省、直辖市、自治区。从目前的情况来看,国内外杜仲综合开发利用的势头很猛,从药用、天然保健品系列产品的开发,到化工、医药原料及杜仲胶的系列产品开发,已形成了一个多学科的联合开发利用的全面发展的格局。

但是,人们注意到了杜仲系列产品的开发,却没有意识到杜仲事业的发展需要对次生代谢物的深度开发,而深度开发涉及到次生代谢物产量和提取分离技术。产量与产品的成本和市场的销售息息相关;提取分离技术与产品的有效成分含量(产品的质量)和产品成本有关。所以,研究提高杜仲次生代谢物产量和提取分离技术成为杜仲事业发展亟待解决的问题。研究杜仲次生代谢物的最终目的是要开发利用它,使它造福人类,推动杜仲产业的全面发展。

0.2.2 杜仲次生代谢物研究内容

从开发利用的角度出发,研究杜仲次生代谢物应围绕着两方面的内容。一方面是在搞清杜仲次生代谢物的种类和功效的基础上,设法提高杜仲原料中次生代谢物的含量,这里包括要找到杜仲次生代谢物生长的最佳品种、最佳部位、最佳时期和最佳适生区等。另一方面就是研究如何最大限度地提取、分离杜仲次生代谢物,这里主要包括杜仲叶中绿原酸、环烯醚萜类、黄酮类、酸性多糖等主要次生代谢物的提取、分离与测定,以及杜仲含胶细胞和杜仲叶胶丝网络结构的研究等。通过这些研究为开发利用杜仲次生代谢物提供理论依据和实用的生产技术。为此,主要要进行以下方面的研究工作。

1. 杜仲次生代谢物生源学研究

次生代谢是以初生代谢的中间产物为原料或前体进一步进行的代谢过程,其结果会产生许多结构复杂的次生代谢天然化合物,这一合成途径是多种多样的。一般来讲,天然化合物的主要合成途径有:①乙酰辅酶 A 途径,包括乙酰-丙二酸(AA、MA)途径和乙酰-甲戊二羟酸(MVA)途径;②莽草酸途径;③氨基酸途径;④复合途径,包括 A. 乙酰-丙二酸-莽草酸途径、B. 乙酰-丙二酸-甲戊二羟酸途径、C. 氨基酸-乙酰-甲戊二羟酸途径、D. 氨基酸-乙酰-丙二酸途径、E. 氨基酸-莽草酸途径等。

次生代谢有多途径特征,主要表现在:①同一底物可以通过不同的代谢途径合成不同的代谢产物;②同一产物可以由同一底物经不同途径产生;③同一产物也可由不同底物通过不同途径形成。这些途径在时间上是并行和交错的,在空间上是多方面的。这种