

油茶皂苷的现代药学及生物活性研究进展

唐伟卓, 赵余庆*

沈阳药科大学 中药学院, 辽宁 沈阳 110016

摘要: 油茶是我国重要的木本食用油料树种, 也是世界四大木本油料作物之一。其果实、叶除了具有较高的营养价值外还具有一定的药用价值。此外, 油茶皂粕、油茶壳等传统榨取茶油后剩余的成分在化工、建筑领域也有广泛的应用。概述了油茶中皂苷类成分的提取纯化工艺、定量测定等现代药学及生物活性研究进展, 以期对油茶的综合开发利用提供有价值的参考。

关键词: 油茶皂苷; 油茶; 生物活性

中图分类号: R282.71 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674-6376(2012)01-0053-05

Advances in studies on modern pharmacy and bioactivities of sasanquasaponin

TANG Wei-zhuo, ZHAO Yu-qing

College of Traditional Chinese Materia Medica, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China

Abstract: *Camellia oleifera* is an important oil-bearing crop in China which belongs to one of the four major woody oil crops all over the world. The fruits and leaves of *C. oleifera* exhibit their application both in nutritive value and pharmacy. Additionally, the *C. oleifera* meal and hull, which comes from the remainder of oil-extracted materials, play a wide role in chemical engineering and building industry. In this present study, we give a overview about the sasanquasaponin in *C. oleifera* from the aspects of extracting techniques, purification, determination, and bioactivities in order to provide useful information for further exploitation and utilization of *C. oleifera*.

Key words: sasanquasaponin; *Camellia oleifera* Abel; bioactivity

油茶 *Camellia oleifera* Abel 又名茶子树、油茶树, 系山茶科山茶属植物, 为我国南方重要的木本油料树种, 也是我国基本的木本食用油料树种, 遍布 16 个省区。从南宋年间开始种植, 至今已有 2 300 多年的历史^[1], 素有“东方橄榄油”、“油中珍品”、“绿色油库”、“绿色金库”、“铁杆庄稼”、“长寿油”、“美容酸”之美誉。与油橄榄、油棕、椰子并称“世界四大木本油料树种”^[2]。其榨取的油色清味香, 营养丰富, 耐贮藏, 是优质食用油, 也可作为润滑油、防锈油用于工业。茶饼粕既是农药, 又是肥料, 在农田蓄水和防治稻田害虫方面均有应用。油茶果皮、叶分别是提制栲胶和医药工业的原料, 其木材可做小型农具。茶油的不饱和脂肪酸的量远远高于菜油、花生油和豆油, 与橄榄油相比维生素 E 的量高一倍, 所以说油茶全身都是宝。

皂苷类化合物在山茶属植物中普遍存在, 尤其在种子和叶中质量分数较高。该属植物的皂苷多为齐墩果烷型的五环三萜类皂苷(图 1), 包括苷元、

糖、有机酸三部分。高质量分数的茶皂苷为乳白色或淡黄色固体无定形粉末, 可溶于水, 易溶于热水、稀醇, 几乎不溶或难溶于乙醚、苯等有机溶剂。茶皂苷具有皂苷的一般通性, 味苦、辛辣, 发泡特性强。其粉末对人体黏膜有强烈刺激性。由于皂苷类化合物具有多种良好的生理活性, 近年来, 对皂苷的研究及综述文献屡见报道^[3-4]。

油茶皂苷作为齐墩果酸型三萜类皂苷的一种, 具有多数皂苷的活性特点和研究价值, 因此, 本文主要从油茶中皂苷的提取分离方法、纯化测定手段

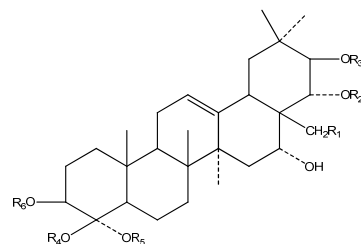


图 1 油茶皂苷的结构

Fig. 1 Structure of sasanquasaponin

收稿日期: 2011-10-08

*通讯作者 赵余庆, 博士生导师。Tel: (024)23986521 E-mail: zyq4885@126.com

及其生物活性方面的进展进行综述,以期更好的对油茶这一具有广阔前景植物的研究提供参考。

1 油茶皂苷的现代药学研究

1.1 油茶皂苷的提取方法

油茶皂苷又称油茶皂素,是从油茶籽饼粕中提取出的一种皂类,存在于油茶种子和叶中,现多用于日用化工、农药、医药、水产、建材等诸多领域。此外,它还具有乳化、分散、湿润、去污、发泡、稳泡等表面活性,因此也是一种性能优良的天然表面活性剂。目前工业上对油茶皂苷的提取主要有水浸提和溶剂抽提两种方法。水浸提法溶剂成本低廉,但产品收率不高,色泽深,且能耗较高,现已基本淘汰;溶剂抽提法一般采用甲醇、乙醇、正丁醇为抽提溶剂,能有效提高产品质量分数,降低能耗,是如今生产中最常用的方法。但溶剂提取法使用大量溶剂,增加了生产成本,有时还存在溶液残留问题。这些不利因素限制了对该产品的进一步开发利用。因此,继续深入研究油茶皂苷的提取与精制技术,降低成本,是油茶综合利用的一个主要环节。

史高峰等^[5]采用乙醇-氨水浸提法提取油茶饼粕中的茶皂素。从提取次数、氨水量、乙醇体积分数等方面进行工艺考察,得出最佳工艺后制得的茶皂素得率最高可达 22.41%。

侯如燕等^[6]比较了几种油茶皂苷粗提的工艺,研究表明,水提法和醇提法都可作为油茶皂苷的粗提工艺。提取过程中可根据需要适当调节提取液的 pH 值,来提高产品的得率或质量分数。但过酸和过碱都不利于产品的生产,优化后的水提法产品得率为 21%,质量分数为 50%左右,醇提法得率为 17%,质量分数为 68%左右。

伍晓春等^[7]以油茶饼粕为原料,通过有机溶剂进行浸取,研究并确定了提取茶皂素的最佳工艺为:乙醇体积分数 75%,料液比为 1:4,提取时间 2 h,提取温度 60 °C;脱色的最佳条件为 pH 9、脱色温度 60 °C、脱色时间 1 h,加入 20 mL H₂O₂。在此条件下提取的茶皂素得率为 16.6%,纯化的茶皂素质量分数达到 87.3%。

李肇奖等^[8]用正交试验对以乙醇为浸提剂的工艺进行了优化,得出最佳提取条件为:浸提温度 60 °C、乙醇质量分数 65%、料液比 1:1.5,在 60 °C 下浸提 1.5 h,在此条件下油茶皂素收率为 19.15%。唐玲等^[7]对油茶粕中总皂苷的提取工艺进行了优选,采用丙酮-水法自油茶粕中提取总皂苷,考察提

取时间、温度、次数、溶剂与物料比及溶剂浓度对总皂苷收率的影响,利用正交试验优选总皂苷最佳提取工艺。结果总皂苷的最佳提取工艺为:9 倍量 60%丙酮-水在 70 °C 下提取 2 次,每次 3 h,总皂苷的收率可达 12.80%,总皂苷质量分数为 55.37%。

近年来,超临界萃取技术由于其提取效率高、无溶剂残留等特点,在传统中药材的有效物质的提取方面应用广泛^[9]。吕晓玲等^[10]研究了 CO₂ 超临界流体萃取油茶皂苷的工艺,从萃取压力、萃取时间、萃取温度、夹带剂 4 个影响因素考察该技术在皂苷提取方面的应用。结果表明,该法比传统的乙醇浸提法得到的油茶皂苷质量分数高 54%。

1.2 油茶皂苷的分离纯化

油茶饼粕成分复杂,含有蛋白质、多糖、鞣质、黄酮及无机盐,以乙醇为溶剂浸提过程中,上述极性与油茶皂苷相近的一些物质会随油茶皂苷一起被提取出来,导致油茶皂苷质量分数低和色泽差。从目前的研究来看油茶皂苷粗品往往是通过正丁醇萃取法、重结晶法、吸附法、聚酰胺柱色谱法、硅胶柱色谱、离子交换树脂法、絮凝剂法、超滤膜法、大孔吸附树脂法等方法来纯化精制的,其中,应用广泛的主要还是大孔树脂系列。

李红冰等^[11]使用 D-101 型大孔树脂对油茶粕中的油茶皂苷进行纯化、富集。考察了该树脂的上样量、吸附量、洗脱溶液质量分数及体积等因素。综合得出了 20%乙醇洗脱水溶性杂质、85%乙醇洗脱油茶皂苷的工艺,为工业化生产提供了参考。

常慧等^[12]为了制备高质量分数的油茶皂苷,采用了 AB-8 大孔吸附树脂对皂苷进行纯化。利用香草醛-浓硫酸显色法以最大吸收波长 550 nm 测定油茶皂苷的量。考察了不同流速、不同乙醇洗脱浓度对油茶皂苷的纯化效果的影响。此外,为考察洗脱步骤中增加碱液除杂的过程对最终质量分数的影响,还首先试验了 NaOH 浓度对茶皂苷的提纯效果的影响。通过实验得出了最佳体积流量为每小时 1.5 倍柱体积、最佳乙醇洗脱体积分数为 80%、最佳碱液浓度为 0.1 mol/L,在此条件下,所得油茶皂苷的质量分数达到 96.7%。

侯如燕等^[13]则比较全面地考察了大孔树脂对油茶皂苷的富集作用,比较了 2 种大孔离子交换树脂和 8 种大孔吸附树脂对油茶皂苷的吸附和解吸附性能,筛选出一种适合茶皂苷生产的国产苯乙烯树脂——AB-8 型树脂,并优化了其最佳工艺得到了质

量分数高于 80% 的油茶皂苷。

涂云飞等^[14]进行了活性碳柱色谱纯化油茶皂苷的研究。采用经 3.5% 氨水洗脱活化后的活性炭, 以总皂苷的得率及质量分数为考察指标, 确定活性炭吸附柱色谱富集油茶总皂苷的性能、洗脱参数及再生使用情况。结果表明, 水洗之后再以 90% 乙醇洗脱效果较好。该方法采用的是活性炭进行纯化且在油茶皂苷前期纯化阶段可以替代有机溶剂正丁醇进行萃取, 因此其成本比较低廉、环保, 适合工业化生产。

此外, 涂云飞等^[15]还采用陶瓷膜, 通过微滤除杂来对油茶皂苷进行富集。经过工艺优选得出结论, 以 55% 乙醇超声提取油茶皂苷, 抽滤后, 在 40 °C 左右以 30 g/mL 的油茶皂苷进行 0.5 μm 微滤 (压力 0.1~0.15 MPa), 油茶总皂苷的转移率达 89.25%, 除杂率约 14.5%, 极大地实现了茶皂苷的纯化。

1.3 油茶皂苷的质量评价

茶皂苷质量分数的高低是衡量产品质量的重要指标, 而皂苷的定量分析是研究皂苷提取纯化及其应用的前提和基础以及皂苷生产过程中质量监控的依据。因此, 选择合适、准确的定量方法是油茶皂苷进一步利用的重要环节之一。但是由于茶皂苷的苷元结构复杂, 糖部分种类和组合方式各异, 加之地域因素对油茶次生代谢产物的影响, 所以给油茶皂苷的定量分析工作带来了很大困难。目前对萜类皂苷类化合物, 其定量分析方法包括质量定量法、比色法、高效液相等。

谷子等^[16]采用分光光度法测定了油茶皂苷。以甲醇超声提取, 采用 77% 浓硫酸在 60 °C 下反应 15 min, 在 551 nm 处测定吸光度。结果表明, 该方法操作简单、干扰小、准确度高、分析速度快, 适合进行批量试样分析。刘红梅等^[17]对油茶皂苷也采用了比色法进行测定, 并比较了香草醛-浓硫酸显色和香草醛-高氯酸显色两种方法的差异。实验结果显示, 两种显色方法在一定范围内线性关系良好, 对同一样品处理时前者的吸光度值较大, 灵敏度较高。

谭搏等^[18]研究了用反相高效液相色谱 (HPLC) 法测定茶皂素的方法。选择的色谱条件如下: C₁₈ 色谱柱 VP-ODS (250 mm×4.6 mm, 5 μm)、流动相为甲醇-水 (9:1)、体积流量 1.0 mL/min、检测波长 280 nm。以质量浓度为横坐标, 峰面积为纵坐标得到回归方程 $Y=3.02 \times 10^6 X - 1.16 \times 10^4$, $r=0.9995$, 回收率为 97.02%~102.82%。说明该法是

一种较好的分析方法。

赵敬娟等^[19]研究了油茶皂苷对照品的制备及高效液相色谱定量法对茶皂素的测定。此外, 还比较了香草醛-浓硫酸比色法与 HPLC 法两种方法的应用。对同一样品的测定结果表明, 两种方法各有优点, 其中香草醛-浓硫酸显色法测定的样品质量分数比 HPLC 法高。侯如燕等^[20]也对油茶皂苷对照品的制备及定量方法进行了比较。利用香草醛-浓硫酸显色法和测糖定量法分别对油茶皂苷进行定性、定量分析。经过多次实验证明这两种测定方法中香草醛-浓硫酸法具有一定的优越性。

Chaicharoenpong 等^[21]报道了一种简单、灵敏、专属性强的方法分析油茶饼粕中油茶皂苷的量。该方法采用 HPLC 和光密度法结合的方式, 用甲醇-水 (6.3:1.5) 展开, 于 214 nm 下检识, 通过建立标准曲线, 分析了 10 份样品测得油茶饼粕中油茶皂苷的质量分数为 13.1%~21.1%。

2 油茶皂苷的生物活性

油茶皂苷具有山茶属植物皂苷的通性, 生物活性多样, 表现在许多方面, 具有溶血和鱼毒作用, 而且还具有杀菌、抗菌、抗炎、抗高血压、抗肿瘤、杀精、灭螺、杀虫驱虫等功效, 以及促进植物生长等作用^[22]。

2.1 抑菌活性

侯如燕等^[23]选取了几种常见的食品腐败菌和植物病原菌作为模型对象, 对油茶总皂苷的抑菌活性进行了初步研究。结果表明, 油茶总皂苷对这些病菌呈浓度依赖性作用, 在高浓度下对啤酒酵母、金黄色葡萄球菌和枯草芽孢杆菌抑制作用较强, 但在低浓度下只起到一定程度的抑制作用。此外, 油茶皂苷对 6 种植物病原真菌中的小麦纹枯病菌和棉花黄萎病菌的抑制作用较强。

2.2 溶血活性

邓元荣等^[24]观察了油茶皂苷的溶血作用以及抗氧化剂对其作用的影响。结果显示, 油茶皂苷在低浓度时无溶血作用, 在高浓度时才具有溶血特性, 且溶血强度与浓度呈剂量依赖性。此外, 研究还发现, 抗氧化剂 V_C 加入后油茶皂苷的溶血率明显下降, 说明抗氧化剂对油茶皂苷的溶血作用产生了抑制。此外, 邓元荣等^[25]还考察了油茶皂苷对小鼠经口、经腹腔急性毒性试验。结果发现, 引起模型小鼠病理病变的症状主要以脏器出血为主, 说明油茶皂苷的溶血特性导致了这种现象, 依据急性毒性剂

量分级标准,油茶皂苷属于低毒物质,这为油茶皂苷后续药理应用研究开发提供了参考。

2.3 心血管系统保护作用

李萍等^[26]报道了油茶皂苷对缺氧所致大鼠心脏损伤的保护作用。黄起壬等^[27-29]考察了油茶皂苷的多种生物活性。2005年报道了油茶皂苷对热应激诱导内皮细胞与白细胞黏附的拮抗作用以及对缺氧-复氧诱导的内皮细胞损伤及中性粒细胞黏附的影响。结果说明了油茶皂苷对人脐静脉内皮细胞受外部热和缺氧影响造成的损伤具有保护作用。2006年,报道了油茶皂苷对脂多糖诱导人脐静脉内皮细胞黏附分子-1(ICAM-1)表达的抑制作用。首次探讨了油茶皂苷对细胞外信号调控激酶的影响,研究了它们之间的作用机制。

Liao等^[30]研究了油茶皂苷通过NO介导途径对小鼠局部缺血再灌注损伤心脏的保护作用,并探讨了其作用机制。通过设立对照和空白试验发现,经过油茶皂苷预处理的小鼠组发生心律失常的几率减少,此外油茶皂苷能够以阻止脂质氧化的方式减少小鼠局部缺血再灌注造成的损伤,这一过程与缓激肽-NO系统被激活相关。

2.4 杀精作用

Li等^[31]研究了油茶皂苷诱导成精细胞凋亡的作用。该研究选用雄性大鼠作为实验对象,连续6周对其按100、200、400 mg/kg剂量进行ig喂养。结果发现,在按400 mg/kg剂量进行喂养后,雄性大鼠体内正常精子数目下降,异常的精子数增加,睾丸质量和细精管面积都出现减少趋势。说明油茶皂苷对雄性成年大鼠具有杀精作用。

3 结语

随着生活水平的提高,出于自身保健角度,人们对绿色食品的认识逐渐提高,越来越关注油茶,对其研究也逐年增多,这种发展趋势符合我国人民乃至全人类对绿色食品的认识和研究需求^[32]。其中作为油茶中主要的活性物质,油茶皂苷类成分的深入研究具有一定的社会意义和价值。

由于油茶皂苷的结构复杂以及油茶饼粕中存在与油茶皂苷极性接近的黄酮苷和其他干扰成分,这对油茶皂苷的进一步纯化和分离提出了挑战。目前研究更多的是油茶总皂苷,对油茶单体皂苷的报道还比较少,因此,对油茶皂苷的下一步研究重点应该放在对各种单体成分的分离和活性追踪上。

在我国,油茶的种植面积广大,种类繁多,这

为研究油茶提供了天然条件。随着科学的进步和各种提取纯化工艺的不断发展和完善,油茶皂苷以及油茶中其他生物活性的有效成分必将越来越多的被发现与利用,为开发新药、综合利用油茶创造了条件,因此油茶皂苷具有广泛的研究前景与价值。

参考文献

- [1] 国家中医药管理局. 中华本草 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999.
- [2] 李远发, 胡 凌, 王凌晖. 油茶资源研究利用现状及展望 [J]. 广西农业科学, 2009, 40(4): 450-454.
- [3] Vincken J P, Heng L, Groot A D, *et al.* Saponins, classification and occurrence in the plant kingdom [J]. *Phytochemistry*, 2007, 68(3): 275-297.
- [4] Hill R A, Connolly J D. Triterpenoids [J]. *Nat Prod Rep*, 2011, 28 (6): 1087-1117.
- [5] 史高峰, 汪 虎, 花蕊芬, 等. 乙醇-氨水浸提法提取油茶饼粕中茶皂素的工艺研究 [J]. 现代化工, 2011, 31(4): 37-40.
- [6] 侯如燕, 王巧珍, 宛晓春. 油茶皂苷的几种粗提工艺比较 [J]. 中国农学通报, 2006, 22(2): 107-109.
- [7] 伍晓春, 熊筱娟, 邹盛勤. 油茶饼粕中茶皂素的提取及脱色研究 [J]. 氨基酸和生物资源, 2006, 28(4): 36-38.
- [8] 李肇奖, 吕晓玲, 姚秀玲, 等. 油茶总皂苷提取工艺优化 [J]. 中国食品添加剂, 2004, (5): 1-4.
- [9] 李 萍, 何 明, 黄起壬, 等. 油茶皂苷对缺氧复氧所致大鼠心脏损伤的保护作用及其机制探讨 [J]. 中草药, 2000, 31(11): 841-843.
- [10] 吕晓玲, 李肇奖. CO₂超临界萃取油茶皂苷的研究 [J]. 食品与发酵工业, 2005, 31(1): 23-26.
- [11] 李红冰, 唐 玲, 陈跃龙, 等. D101型大孔吸附树脂纯化油茶皂苷的工艺研究 [J]. 中国药房, 2009, 20(12): 900-902.
- [12] 常 慧, 田 晶, 徐龙权, 等. AB-8大孔吸附树脂纯化油茶皂苷 [J]. 大连工业大学学报, 2009, 28(2): 84-86.
- [13] 侯如燕, 宛晓春, 黄继珍. 采用大孔树脂法纯化油茶皂苷的工艺条件 [J]. 食品与发酵工业, 2005, 31(2): 130-132.
- [14] 涂云飞, 张雪波, 杜先锋. 活性炭柱层析纯化油茶皂苷的研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2007, 19(B08): 303-305.
- [15] 涂云飞, 杜先锋, 张雪波, 等. 陶瓷膜微滤油茶皂苷粗提液 [J]. 膜科学与技术, 2008, 28(3): 64-67.
- [16] 谷 子, 文 汉. 用分光光度法测定油茶皂素的含量 [J]. 安徽农业科学, 2006, 34(14): 3262-3264.
- [17] 刘红梅, 周新跃, 周建平, 等. 油茶皂素定量分析的研究 [J]. 生命科学仪器, 2008, 6(10): 13-16.
- [18] 谭 搏, 曹福祥, 赵 莹. 油茶饼中茶皂素的定量分析 [J]. 精细化工中间体, 2009, 39(2): 67-69.

- [19] 赵敬娟, 杜先锋. 油茶皂苷对照品制备及高效液相色谱定量法的研究 [J]. 中国油脂, 2009, 34(4): 68-72.
- [20] 侯如燕, 宛晓春, 黄继轸. 油茶皂苷标准品的制备及定量方法的比较 [J]. 食品与发酵工业, 2005, 31(8): 62-65.
- [21] Chaicharoenpong C, Petsom A. Quantitative thin layer chromatographic analysis of the saponins in tea seed meal [J]. *Phytochem Anal*, 2009, 20(3): 253-255.
- [22] 崔宏春, 余继忠, 周铁峰, 等. 油茶皂素的活性及其应用研究进展 [J]. 浙江农业科学, 2011, (3): 593-597.
- [23] 侯如燕, 宛晓春, 吴慧平. 油茶总皂苷抑菌活性的初步研究 [J]. 食品科学, 2006, 27(1): 51-53.
- [24] 邓元荣, 卓仪荣, 王 玲. 油茶皂苷的体外溶血试验研究 [J]. 海峡药学, 2008, 20(12): 29-32.
- [25] 邓元荣, 黄晓敏, 俞美如. 油茶皂苷对小鼠经口、经腹腔急性毒性试验 [J]. 海峡药学, 2011, 23(1): 25-27.
- [26] 李卫民, 牛志强, 王治平, 等. 超声强化超临界提取厚朴酚与厚朴酚的工艺研究 [J]. 中草药, 2011, 42(4): 680-683.
- [27] 黄起壬, 何 明, 戴育成, 等. 油茶皂苷对缺氧-复氧诱导的内皮细胞损失及中性粒细胞粘附的影响 [J]. 中草药, 2005, 36(12): 1831-1834.
- [28] 黄起壬, 戴育成, 何 明, 等. 热应激诱导内皮细胞与白细胞粘附及油茶皂苷的拮抗作用 [J]. 中国药理学通报, 2005, 21(9): 1092-1095.
- [29] 黄起壬, 戴育成, 陈和平, 等. 油茶皂苷对脂多糖诱导人脐静脉内皮细胞 ICAM-1 表达的抑制作用 [J]. 中国药理学杂志, 2006, 41(22): 1706-1709.
- [30] Liao Z, Yin D, Wang W, *et al.* Cardioprotective effect of sasanquasaponin preconditioning via bradykinin-NO pathway in isolated rat heart [J]. *Phytother Res*, 2009, 23(8): 1146-1153.
- [31] Li J, Wang Z, Shi D, *et al.* Adult exposure to sasanguasaponin induces spermatogenic cell apoptosis *in vivo* through increased oxidative stress in male mice [J]. *Toxicol Ind Health*, 2010, 26(10): 691-700.
- [32] 黄敦元, 郝家胜, 余江帆, 等. 油茶研究现状与展望 [J]. 生命科学研究, 2009, 13(5): 459-465.