

茶树油粕中茶皂素研究进展

李俊^{1,2,3}, 张爱玉^{1,2,*}, 齐永杰^{1,2}, 孟祥春^{1,2}, 张昭其³

(1.农业部亚热带果树生物学与遗传资源利用重点实验室, 广东 广州 510642;

2.广东省农业科学院果树研究所, 广东 广州 510642; 3.华南农业大学园艺学院, 广东 广州 510642)

摘 要: 茶树油粕中除含有残油外, 还含有其他功能性成分(茶皂素、黄酮类、多酚、多糖等), 具有不同的生物活性。对于茶皂素的分离和结构鉴定, 结构鉴定是其研究的热点和难点。茶皂素是一种性能优良的非离子型表面活性剂, 同时其具有抑菌、杀虫、抗氧化、抗消炎、溶血等生物活性。本文着重对茶皂素的化学结构、理化性质、表面活性及生物活性研究方面进行综述。

关键词: 茶树油粕; 茶皂素; 结构; 生物活性

Research Progress in Tea Saponin from Oil Residue of *Camellia semiserrata*

LI Jun^{1,2,3}, ZHANG Ai-yu^{1,2,*}, QI Yong-jie^{1,2}, MENG Xiang-chun^{1,2}, ZHANG Zhao-qi³

(1. Key Laboratory of South Subtropical Fruit Biology and Genetic Resource Utilization, Ministry of Agriculture, Guangzhou 510642, China; 2. Institute of Fruit Tree Research, Guangdong Academy of Agricultural Sciences, Guangzhou 510642, China;

3. College of Horticulture, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract: The oil residues of *Camellia semiserrata* contain functional components such as tea saponin, flavonoids, polyphenols and polysaccharides with various biological activities. Current studies on tea saponin are focused on its isolation and identification. However, its structural identification remains a hot and difficult topic. Tea saponin is a nonionic surfactant and has many functions such as bacteriostasis, insecticidal action, antioxidation, anti-inflammation and hemolytic effect. In this paper, the chemical structure, physical and chemical characteristics, surfactant property and biological activity of tea saponin are reviewed.

Key words: oil residues of *Camellia semiserrata*; tea saponin; structure; biological activity

中图分类号: S132

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2012)01-0276-04

茶树油粕又称茶饼、枯饼、茶粕, 是油茶籽榨油后剩余物。我国现有油茶栽培面积^[1]约 $3.67 \times 10^6 \text{hm}^2$, 每年的茶籽产量在 65 万 t 左右, 约生产 15 万 t 茶油以及 50 万 t 的茶籽饼粕。茶树油粕中除含残油外, 还含有蛋白质、多糖类物质、茶皂素、多酚、生物碱和单宁等功能成分^[2-3]。国内外目前对茶树油粕中生物活性物质的研究主要集中于茶皂素在食品工业、化妆品、建筑业、医药和农药方面。本文主要综述现阶段茶树油粕中茶皂素的特性、结构鉴定及其生物活性的研究进展, 为茶树油粕中茶皂素的综合利用以及进一步的分离和鉴定提供参考。

1 茶皂素化学结构

茶皂素, 又称油茶皂苷, 是一种从山茶科山茶属

中提取得到的一种五环三萜类植物皂苷总称。在 20 世纪 30 年代初日本学者对茶皂素的研究较多, 世界上首次从油茶籽中分离获得茶皂素是由日本学者青山新次郎研究指出。之后, 日本学者^[5-6]对油茶皂素分子结构和各种理化性质进行了大量的研究。其中由石馆守三等^[7]研究指出茶皂素的分子式为 $\text{C}_{57}\text{H}_{90}\text{O}_{26}$ 。茶皂素属于三萜类皂苷, 基本碳架为齐敦果烷属于五环三萜类化合物, 由苷元、糖体和有机酸三部分组成, 其苷元系 β -香树素衍生物, 目前已分离鉴定出茶皂素苷元 10 多种, 糖体部分由葡萄糖、木糖和半乳糖等组成, 苷元上的羟基与肉桂酸及醋酸等有机酸结合成酯。因此, 茶皂素由不同的苷元、糖体、有机酸组成, 而且由于其连接以及连接方式的不同, 因此茶皂素是一类结构相似的混合物。

收稿日期: 2011-07-27

作者简介: 李俊(1986—), 男, 硕士研究生, 研究方向为亚热带水果贮藏保鲜。E-mail: 175408218@qq.com

* 通信作者: 张爱玉(1967—), 女, 副研究员, 硕士, 研究方向为南方水果加工与保鲜。E-mail: 961932830@qq.com

茶皂素组成的多样性和复杂性导致其分离和结构鉴定工作异常困难。随着分离鉴定分析方法和高灵敏仪器的不断发展,高效液相色谱以及反相高压液相色谱与质谱相结合已经成为分离鉴定皂苷的常用方法,特别是各种核磁共振技术应用于茶皂素的单体结构研究。目前已经分离和鉴定出了10多种新型皂苷,如1994年Sagesaka等^[8]从茶叶中分离鉴定了一种新型皂苷并确定了其结构式。1998年Kitagawa等^[9]研究了从茶树种子中分离的两种(茶皂苷E₁和E₂)新的酰化的齐墩果烷型三帖类皂苷的结构。1999年Murakami等^[10-11]从斯里兰卡茶籽中分离出9种皂苷并阐明了其结构,分别命名为Assamsaponins A-J。

茶皂素结构的鉴定,关键在于其苷元结构的确定。对于结构的确定,才能从茶皂素混合物中分离出单一结构的茶皂素纯品,而且现阶段市面上销售的茶皂素很难达到纯品要求。2000年Lu Yi等^[12]从山茶树根中分离出了山茶皂苷A、B、C 3种茶皂素单体,并确定了其结构。由于茶皂素结构组成的复杂性与相似性,因此茶皂素单体的分离研究目前研究报道较少。

2 茶皂素理化性质

茶皂素纯品呈乳白色或者淡黄色粉末,含有杂质的茶皂素一般呈褐色,纯度越高颜色越浅。其极性较大,一般溶于极性较大的溶剂中,如含水甲醇、含水乙醇、丁醇、戊醇^[15]等,不溶于乙醚、氯仿、石油醚等溶剂。茶皂素由于在C21位上连接的 α , β 不饱和共轭双键^[13],因此在215nm波长处对紫外光有最大吸收峰,可作为茶皂素的特征吸收峰用于结构鉴定。并且茶皂素能够与香草醛-硫酸进行显色反应,在545nm波长处有特征吸收峰,由此可以对其进行定量测定。茶皂素的亲水性是由于糖体含亲水基团如一OH、—COOH、—COO⁻,以及有机酸配体及皂苷配基的连接部位,疏水亲油性是其苷元由非极性的碳氢环链构成的,在水溶液中呈疏水倾向,为亲油主体。茶皂素本身是一种非离子型表面活性剂,属于水包油型的乳化剂,在农药上主要应用它的乳化性能,降低制剂的表面张力。

3 茶皂素的表面活性研究

茶皂素是一种性能优良的非离子型天然表面活性剂,属于水包油型的乳化剂,具有乳化、发泡、分散等多种表面活性,同时茶皂素易酶促降解为无毒的化合物,不会产生环境污染。夏春华等^[14]研究指出茶皂素能够明显降低溶液的表面张力,并且在一定浓度下表面张力随着浓度的增加而逐渐下降。茶皂素的表面活性在农药行业具有重要的作用,特别是在可湿性粉剂农药使用中。茶皂素能够明显的提高农药的分散能力和展展

性。钱琴菊^[15]研究指出在多效唑的使用过程中加入茶皂素能够显著提高其悬浮率。茶皂素的表面活性性质现阶段已应用于建筑和日化等其他行业。国内利用茶籽皂素作脱脂-稳泡剂生产加气混凝土在国内已研制成功^[16]。利用茶皂素开发的茶皂素洗理香波产品也研制成功,具有多重功能,效果良好^[17],并且无毒环保。

4 茶皂素生物活性

4.1 抑菌作用

茶皂素抑菌活性报道较多,早期主要是利用在对食品微生物的控制上,在后来扩展到研究对真菌微生物上。茶皂素对食品工业中的腐败菌有明显的抑制作用,当茶皂素溶液质量浓度达到10g/100mL时,对大肠杆菌和枯草芽孢杆菌的抑制效果达到最佳^[18]。在真菌抑制方面,油茶总皂苷对单细胞真菌(酵母菌)抑菌性较强,最低抑菌质量浓度(MIC)值为3.2mg/mL,而对3种霉菌(青霉、米曲霉、黑曲霉)抑制能力较弱,但其对植物病原真菌小麦枯萎病菌和棉花黄萎病菌抑制活性最高^[19]。王小艺等^[20]研究表明茶皂素在200mg/L质量浓度条件下对瓜枯萎病菌第3天抑制率达到95.88%,但是对于芒果炭疽菌几乎没有抑制作用。茶皂素对部分病原菌具有抑制效果,并且其本身也是良好的表面活性剂,因此有报道指出茶皂素与抑霉唑和咪鲜胺分别按质量比8:2的混合,其对柑橘青绿菌菌丝生长和孢子萌发的抑制效果最高^[21]。利用油茶皂素能够减弱油茶炭疽病的发生^[22]。

4.2 杀虫作用

早期有报道^[23]指出,利用油茶饼粕水浸泡液防治蚜虫、叶蜡、小麦叶锈和条锈病等。后来有研究^[24-25]指出茶皂素对菜青虫有杀灭作用,其作用方式是产生拒食作用,进一步观察发现,茶皂素对菜粉蝶、小菜蛾、斜纹夜蛾等鳞翅目幼虫具有较强的拒食作用和抑制生长发育作用。利用25%茶皂素水剂500倍溶液在防治菜粉蝶低龄幼虫方面具有较好的效果,在田间防治实验中防治效果为74%^[26]。近几年,对于茶皂素与农药复配研究较多,对农药的增效作用机制则是能改善农药的理化性能,提高某些农药在植物叶片表面的分散剂量,有助于农药有效成分作用于虫体。目前,茶皂素作为农药的分散剂、湿润剂、乳化剂应用于农药加工上,已经获得了良好的使用效果^[12,27-28]。

4.3 抗氧化作用

机体产生的自由基具有强氧化性,可损害机体的组织和细胞,进而引起慢性疾病及衰老效应。而油茶总皂苷具有较强的清除羟自由基($\cdot\text{OH}$)和超氧阴离子自由基($\text{O}_2^-\cdot$)的能力^[28],说明油茶总皂苷具有比较强的抗氧

化性,能够较好的清除活性氧自由基。利用皮下注射异丙肾上腺素诱使大鼠心肌损伤,研究油茶皂苷对心肌线粒体相关清除自由基酶活性的影响,结果表明油茶皂苷具有抗异丙肾上腺素所致大鼠心肌缺血时氧自由基和脂质过氧化作用^[29-30]。

4.4 抗渗消炎作用

对于茶皂素的药理作用研究较早。茶皂素具有抗渗消炎作用,主要表现在炎症初起阶段,使受障碍的毛细血管透过性正常化,因此具有明显的抗渗消炎作用^[31-32]。外国学者研究指出^[33]对发炎动物进行茶皂素喂养模拟实验,结果表明:平均30%水肿抑制水平的剂量下对鹿角菜精宁诱发型为1.45mg/kg,对卵蛋白诱发型为1.3mg/kg。Kitagawa等^[34]也证明从茶叶中提取出的茶皂苷具有抗炎和抗过敏作用。

4.5 溶血作用

茶皂素对动物红血球有破坏作用,产生溶血现象。大量研究报道指出,可能是由于它与血液中的大分子醇(如胆固醇等)结合成复盐导致细胞内渗透压增大,从而使细胞破裂。茶皂素的溶血性能比茶梅皂素要低,但是它与茶叶皂素、山茶皂素相当。茶皂素仅对血红细胞产生溶血,而对白细胞则无影响。因此,茶皂素对鱼有毒性作用,而对对虾无毒性作用。其溶血机理据认为是茶皂素引起含胆固醇的细胞膜的通透性改变所致,最初是破坏细胞膜,进而导致细胞质外渗,最终使整个红细胞解体^[35-36]。

5 结 语

茶树油粕是一种废弃物,对其的再次利用可作为废物利用的典范例子,充分体现了现阶段我国提倡的低碳、环保、绿色生活。对于茶树油粕中功能成分的研究,特别是集中在茶皂素的研究上,而对于黄酮类、多酚类、多糖类的研究关注较少。因此,我们应该充分开发茶树油粕中的有效资源,使得变废为宝,从而节约珍贵资源。

笔者在研究茶树油粕有效物质应用于果品保鲜方面认为:利用茶树油粕中的功能性成分自身的抑菌或者杀菌作用,开发新的环保、无毒杀菌剂应用于农业生产也是发展方向之一。果蔬采收后容易由真菌引起腐烂、酸败等现象。因此可以利用其功能性成分来处理采后果实进行防腐、杀菌,并且其本身是否可用来处理采后果品,诱导果品产生抗病性,值得研究。同时对于现在人们在食品安全方面的考虑来看,环保、无毒的杀菌剂将会受到人们的关注。

油茶皂素具有很多生物活性,其生物活性可进一步研究,如抗氧化、降血压、调节血脂、降低胆固醇

等功能,进而开发其医用价值以及保健功能食品方面。茶总皂素中含有很多皂苷成分,目前已经鉴定出一部分,尚有许多未知成分需要进一步鉴定。同时茶皂素的活性机理和构效关系有待进一步的研究,以后可拓展油茶皂素的药用研究开发。

参考文献:

- [1] 庄瑞林,周启仁,项耀威.中国油茶[M].北京:中国林业出版社,1988:5-6.
- [2] 丁丹华,彭光华,夏辉,等.油茶籽粕蛋白提取工艺研究[J].食品科学,2010,31(8):102-105.
- [3] 刘晓庆,白玲,曾斌,等.油茶籽饼中抗营养因子的研究[J].粮食与饲料工业,1995(1):22-25.
- [4] 青山新次郎.茶皂素的提取工艺及性质[J].药学杂志,1931,51(5):367-375.
- [5] 夏春华.茶皂素研究进展[J].国外农学:茶叶,1988(2):1-10.
- [6] 钟露苗.三萜皂苷提取分离和结构鉴定技术[J].中医药学刊,2004,22(4):760-762.
- [7] 石馆守三,上田阳.茶皂素的提取工艺及性质研究[J].日本药学杂志,1952,72(11):1523-1528.
- [8] SAGESAKA Y M, UEMURA T, WATANABE N, et al. A new glucuronide saponin from tea leaves (*Camellia sinensis* var. *sinensis*)[J]. Biosci Biotech Biochem, 1994, 58(11): 2036-2040.
- [9] KITAGAWA I, HORI K, MOTOZAWA T, et al. Structures of new acylated oleanene: type triterpene oligoglycosides, theasaponins E₁ and E₂ from the seeds of tea plant *Camellia sinensis*(L.) O. Kuntze[J]. Chem Pharm Bull(Tokyo), 1998, 46(12): 1901-1906.
- [10] MURAKAMI T, NAKAMURA J, MATSUDA H, et al. Bioactive saponins and glycosides. XV. Saponin constituents with gastroprotective effect from the seeds of tea plant, *Camellia sinensis* L. var. *assamica* Pierre, cultivate in Sri Lanka: structures of assamsaponins A, B, C, D, and E[J]. Chem Pharm Bull(Tokyo), 1999, 47(12): 1759-1764.
- [11] MURAKAMI T, NAKAMURA J, KAGEURA T, et al. Bioactive saponins and glycosides. XV II. Inhibitory effect on gastric emptying and accelerating effect on gastrointestinal transit of tea saponins: structures of assamsaponins F, G, H, I, and J from the seeds and leaves of the tea plant [J]. Chem Pharm Bull(Tokyo), 2000, 48(11): 1720-1725.
- [12] LU Yi, UMEDA T, YAGI A, et al. Triterpenoid saponins from the root of tea plant (*Camellia sinensis* var. *assamica*)[J]. Phytochemistry, 2000, 53(8): 941-946.
- [13] 王林,荀筱辉.茶皂素自外吸收光谱的研究[J].中国茶叶,1990(2):32-33.
- [14] 夏春华,杨钟鸣.茶皂素在农药工业中的应用研究进展[J].茶叶科学,2000,20(2):82-88.
- [15] 钱琴菊.茶皂素在农药上的应用研究[J].农药,1993,32(2):15-16.
- [16] 田洁华,王路.茶皂素表面活性及其加气混凝土在工业中的应用研究[J].硅酸盐建筑制品,1995(1):8-13.
- [17] 柳荣祥,夏春华,樊兴土.茶皂素洗理香波的研制与开发[J].中国洗涤用品工业,2001(4):22-25.
- [18] 金月庆.茶皂素提取纯化及抗菌活性的研究[D].武汉:武汉工业大学,2008.
- [19] 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):51-54.
- [20] 王小艺,黄炳球,郑仲.茶皂素对7种植物病原菌的生物活性初测[J].植保技术与推广,1998,18(6):34-35.
- [21] HAO Weining, ZHONG Guohua, HU Meiyang, et al. Control of citrus postharvest green and blue mold and sour rot by tea saponin combined

- with imazalil and prochloraz[J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2010, 56(1): 39-43.
- [22] 孔令芳, 弓爱君, 邱丽娜, 等. 茶皂素的提取纯化及其应用[J]. *福建茶叶*, 2004(3): 29-31.
- [23] 郑竟成. 油厂产品在农药生产上的应用[J]. *中国油脂*, 1990(4): 5.
- [24] 王小艺, 黄炳球. 茶皂素对菜青虫的拒食活性[J]. *中国蔬菜*, 1999(1): 22-24.
- [25] 王小艺, 黄炳球. 茶皂素对菜青虫的拒食方式与机制[J]. *昆虫知识*, 1999, 36(5): 277-281.
- [26] 陈树仁, 李桂亭, 赖建辉, 等. 茶皂素 TS-D 杀虫效果初步研究[J]. *植物保护*, 1996(3): 26-27.
- [27] KAWAGUCHI M, KATO T, KAMADA S, et al. Three-month oral repeated administration toxicity study of seed saponins of *Thea sinensis* L. (*Ryokucha saponin*) in rats[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 1994, 32(5): 431-442.
- [28] 吕晓玲, 邱松山, 孙晓侠. 油茶总皂苷的抗氧化及清除自由基能力初步研究[J]. *食品科学*, 2005, 26(11): 86-89.
- [29] LAI Zhongfang, SHAO Zhanqiang, CHEN Yuzhen, et al. Effects of sasanquasaponin on ischemia and reperfusion injury in mouse hearts[J]. *Pharmacol Sci*, 2004, 94: 313-324.
- [30] 黄起壬, 何明, 李萍. 油茶皂苷抗心肌缺血大鼠氧自由基和脂质过氧化作用[J]. *中国药理学通报*, 2003, 19(9): 1034-1036.
- [31] 吉川雅之, 王涛, 杉本幸子, 等. Functional saponins in tea flower (flower buds of *Camellia sinensis*): gastroprotective and hypoglycemic effects of *Horathea saponins* and qualitative and quantitative analysis using HPLC [J]. *Yakugaku Zasshi*, 2008, 128(1): 141-145.
- [32] 张星海, 杨贤强. 茶皂素性质及应用研究近况[J]. *福建茶叶*, 2003(2): 55-57.
- [33] CHATTOPADHYAY P, BESRA S E, GOMES A, et al. Anti-inflammatory activity of tea (*Camellia sinensis*) root extract[J]. *Life Science*, 2004, 74(15): 1839-1845.
- [34] KITAGAWA I, KOBAYASHI S, SAGE-SAKA H, et al. Extraction of saponins from tea leaves: Japan, 07061998/A2/7[P]. 1995-05-19.
- [35] 潘永贵. 茶皂素的研究开发[J]. *农牧产品开发*, 1997(12): 13-16.
- [36] TOMITA M, YMAMOTO S, YMAGUCHI K, et al. Theasaponin E₁ destroys the salt tolerance of yeasts[J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2000, 90(6): 637-642.