

油茶中茶皂素的化学结构及提取分离 工艺研究进展



ZHOU Hao

周昊¹, 王成章^{1,2*}, 陈虹霞¹, 宫坤³

(1. 中国林业科学研究院 林产化学工业研究所; 生物质化学利用国家工程实验室; 国家林业局 林产化学工程重点开放性实验室; 油茶科学中心 加工利用实验室, 江苏 南京 210042; 2. 中国林业 科学研究院 林业新技术研究所, 北京 100091; 3. 淮北普豪生物科技有限公司, 安徽 淮北 235100)

摘 要: 油茶皂素是一种性能优良的表面活性剂和阻燃剂, 具有溶血、杀菌、杀虫、消炎、镇痛、抗癌等功能, 另外还具有促进植物生长等作用, 已广泛应用于建材、日用化工、纺织、生物农药和畜禽饲料及食品工业。作者总结了国内外对油茶皂素的化学结构和分离纯化的研究, 指出了当前存在的问题和今后发展的趋势, 为油茶皂素的化学和加工提供基础, 旨在促进油茶皂素的进一步开发利用。

关键词: 油茶; 茶皂素; 分离; 纯化; 结构; 加工利用

中图分类号: TQ351.0

文献标识码: A

文章编号: 0253 - 2417(2009)S0 - 0233 - 05

Research Progress on Chemical Structure and Separation of Theasaponin from *Camellia oleifera* Abel

ZHOU Hao¹, WANG Cheng-zhang^{1,2}, CHEN Hong-xia¹, GONG Kun³

(1. Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF; National Engineering Lab. for Biomass Chemical Utilization; Key and Open Lab. on Forest Chemical Engineering, SFA; Lab. of Process and Utilization, Science Center of Camellia, Nanjing 210042, China; 2. Institute of New Technology of Forestry, CAF, Beijing 100091, China; 3. Huaibei Power Pulp Bio-Technology Co., Ltd., Huaibei 235100, China)

Abstract: Theasaponin from *Camellia oleifera* Abel is a kind of excellent surfactant and flame retardant. It has the functions of hemolysis, sterilization, insecticide, anti-inflammatory, analgesis and anticancer. Additionally it can promote plant growth. It has been widely used in building materials, daily-used chemical, textile, biological pesticide, livestock and poultry feed and food industry. The domestic and foreign researches on chemical structure, separation and purification of theasaponin from *C. oleifera* has been summarized. The problems at present and the research trends in the future have been putforward to provide basis for chemistry and processing of theasaponin from *C. oleifera* and promote further development and utilization of theasaponin from *C. oleifera*.

Key words: *Camellia oleifera* Abel; theasaponin; separation; purification; structure; processing and utilization

油茶 (*Camellia oleifera* Abel) 系山茶科山茶属植物, 原产于我国西南部和东南部, 现主要分布于热带及亚热带地区。在我国主要分布在赣、黔、湘、桂、浙、皖、鄂、川等山陵地区。茶皂素是一种性能优良的非离子型天然表面活性剂, 具有乳化、分散、润湿、去污、发泡、稳泡等多种表面活性, 目前已经开发应用的茶皂素深加工产品包括茶皂素石蜡乳化剂、用于加气混凝土工业的气泡稳定剂和稳泡发气剂、茶皂素香皂和洗发香波、用于纺织印染的前处理剂、啤酒生产中的发泡稳泡剂以及机械工业的减磨剂等等^[1]。茶皂素广泛存在于山茶科植物的根、茎、叶、花和果之中, 是一类齐墩果烷型五环三萜类皂苷化合物, 在茶籽、茶叶不同部位中具有不同的物化特征, 而目前国内外对于油茶籽皂素的化学结构、HPLC 特征和

收稿日期: 2009 - 06 - 30

基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金 (CAFYBB200800X); “十一五” 国家科技支撑计划资助 (2009BADB1B03)

作者简介: 周昊 (1982 -), 女, 江苏盐城人, 研究实习员, 从事天然产物化学研究

* 通讯作者: 王成章 (1966 -), 男, 湖北汉川人, 研究员, 博士, 博士生导师, 主要从事天然产物研究与利用研究; E-mail: wangczlzs@sina.com。

分离机理报道不多。目前市场上生产的茶皂素产品皂素含量低,色泽深,并有大量的糖类、黄酮类存在,产品质量不能满足市场的要求。从总体上看,我国大量的油茶籽资源未得到精细利用,因此,作者总结了国内外对油茶皂素的化学结构和分离纯化的研究成果,旨在促进油茶皂素的进一步开发利用。

1 油茶皂素的结构研究

茶皂素是一类结构复杂的糖苷化合物,是齐墩果烷型五环三萜类皂苷的混合物,其基本结构包括皂苷元、糖体、有机酸3部分。茶皂素为乳白色或淡黄色固体无定形粉末,具有吸湿性,其苷键受热或在酸、碱、酶水解时生成糖与皂苷单元,因此茶皂素次生代谢产物多,如何分离和鉴定油茶皂素及其次生代谢产物国内外报道不多。

20世纪初,Weil和Hal-berkann开始了对茶皂素的研究^[2]。1931年日本青山新次郎首次从茶种子中分离和鉴定一种皂素成分,将其命名为 theasaponin^[3]。国外学者^[4-7]已从茶树根中分离和鉴定出3种茶皂苷,命名为茶根皂苷(TR-saponions)A、B、C;从茶叶中分离和鉴定出9种茶皂苷,分别命名为异茶皂苷(isotheasaponins)B1、B2、B3,茶叶皂苷(foliatehasaponins)I、II、III、IV、V,阿萨姆皂苷(assamsaponin)J;从茶花中分离和鉴定出9种茶皂苷,命名为茶花皂苷(flora-theasaponins)A、B、C、D、E、F、G、H、I;从茶树种子中分离和鉴定出44种茶皂苷,分别命名为茶皂苷(theasaponins)A₁、A₂、A₃、A₄、A₅、A₆、A₇、B₁、B₅、C₁、E₁、E₂、E₃、E₄、E₅、E₆、E₇、E₈、E₉、E₁₀、E₁₁、E₁₂、E₁₃、F₁、F₂、F₃、H₁、G₁、G₂,阿萨姆皂苷(assamsaponins)A、B、C、D、E、F、G、H、I,山茶皂苷(camelliasaponins)A₁、A₂、B₁、B₂、C₁、C₂。图1为部分茶皂苷的化学结构。

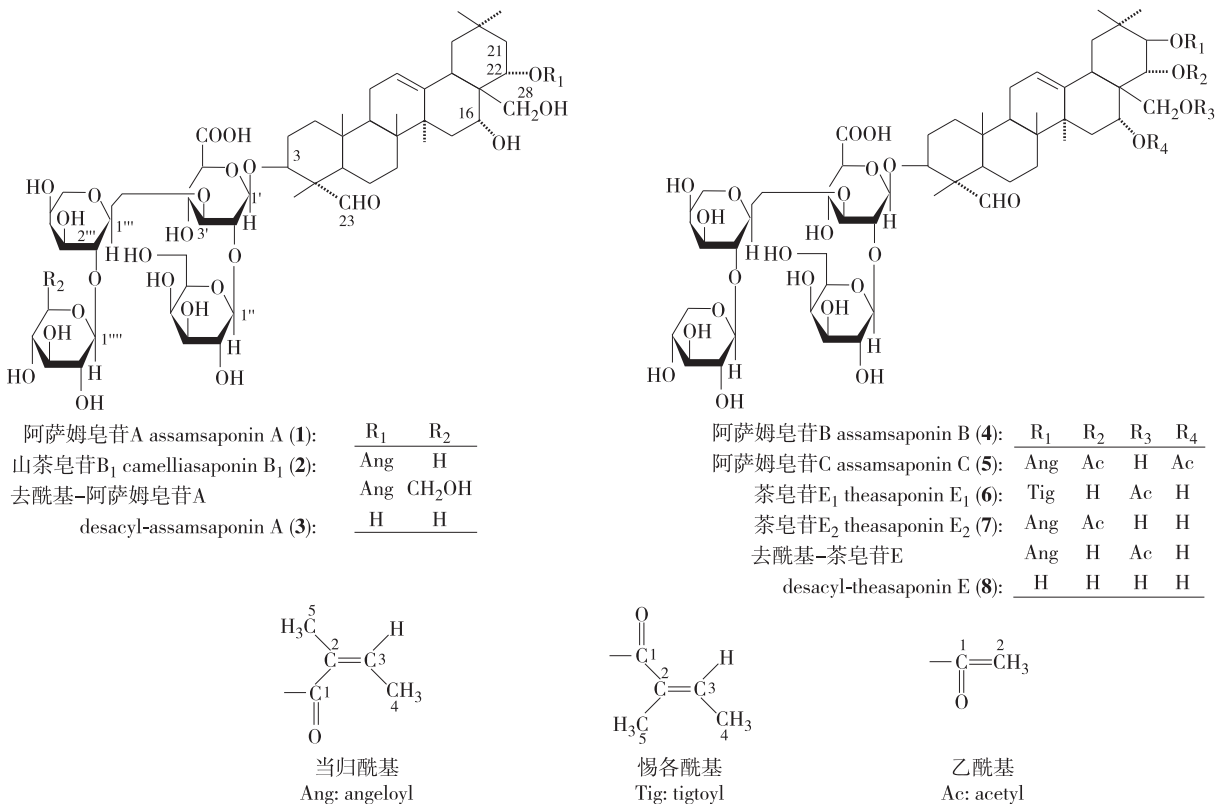


图1 茶皂苷的化学结构

Fig. 1 Chemical structures of theasaponin

Masayuki Yoshikawa 等对茶皂苷的化学结构和物理化学性质进行了深入广泛的研究,已从茶树的根、叶、花和种子中分离纯化出65种茶皂苷单体^[8]。茶皂苷的基本结构由皂苷元、糖体和有机酸3部分组成。其苷元系 β -香树素(β -amyrin)衍生物基本碳架为齐墩果烷(oleanane),糖体部分主要有阿拉伯糖、木糖、半乳糖以及葡萄糖醛酸等,有机酸包括当归酸、惕各酸、醋酸和肉桂酸等,有机酸和苷元上的羟

基形成酯。由于糖体、苷元和有机酸 3 部分的连结方式不同,因此它们能组成多种结构相似的茶皂苷。

目前有关油茶皂苷结构方面的研究尚未见有详细的报道。从文献报道的情况来看,各种植物中的三萜皂苷的结构都存在差异,而且即使是同一种植物,在不同的生长环境中还会存在结构上的差异,所以油茶皂苷的化学结构还有待研究。

2 油茶皂素的分析方法

茶皂素的定量分析方法有重量分析法、比色法、荧光光度法、薄层扫描法和反相高效液相色谱法。谷子等^[9]用香草醛-硫酸比色法测定油茶皂素的含量,线性关系良好,结果准确、稳定。刘晓庚等^[10]利用油茶皂素对铝-8-羟基喹啉的荧光有增敏作用,采用荧光光度法测定油茶皂素的含量,结果准确且重现性好。田世雄等^[11]用高效薄层色谱对茶皂素中的皂苷成分进行分离,在不经显色的情况下直接进行紫外($\lambda_{\max} = 287 \text{ nm}$)扫描测定。谭搏等^[12]研究了用反相高效液相色谱法测定茶皂素含量的方法,以 VP-ODS(250 mm × 4.6 mm, C_{18} , 5 μm)作分析柱,甲醇-水(体积比 9:1)作流动相,流速为 1.0 mL/min,检测波长 280 nm,检测结果良好。

茶皂素的结构鉴定主要采用紫外光谱(UV)、红外光谱(IR)、质谱(MS)、核磁共振氢谱($^1\text{H NMR}$)和碳谱($^{13}\text{C NMR}$),其中核磁共振对于判断化合物的结构和立体构型起着重要的作用。对其苷元的鉴定多采用酸水解,再结合上述方法进行苷元结构的鉴定。对糖结构的鉴定除了在 $^{13}\text{C NMR}$ 上利用各种糖的特征峰进行鉴定外,还可采用乙酰化,使用 GC-MS 的方法进行鉴定。

3 油茶皂素的提取工艺

国内外关于油茶皂素的报道都还停留在对其提取和纯化的工艺研究方面。

3.1 热水浸提法

我国早在 20 世纪 50 年代就有人对水浸法提取茶皂素进行过研究^[13],其原理是利用茶皂素溶解于热水的性质,用热水作为浸提剂。该方法工艺简单,生产成本低,但是用原料直接水浸法的不足主要在于蛋白质、糖类及各种有色物质随茶皂素一起浸出,为后续步骤的除杂增添了较大麻烦。而且,茶粕中的纤维在热水中的溶胀及茶皂素的起泡性给粗产品的分离带来了较大困难。

3.2 氨水提取法

根据酸性皂苷易溶于碱水的性质,汪谷奇^[14]提出了在常温下用稀氨水(pH 值 10)提取油茶皂素的新工艺。粗产品为淡黄色粉末,粗产品的得率大于 9.0%,茶皂素为 80% 左右。

3.3 有机溶剂浸提法

有机溶剂法常用甲醇或乙醇作浸提剂,有时也用正丁醇、己烷作为辅助提取溶剂。用此法得到的茶皂素纯度有明显提高,但由于甲醇毒性的限制,大多用乙醇作为浸提剂。但该法溶剂消耗大,成本高,工艺复杂,设备要求高。

裴建云等^[15]以甲醇为提取溶剂,用水浴加热至 40 $^{\circ}\text{C}$,回流提取 2 h,提取液浓缩干燥得到粉状茶皂素,提取率为 13%~16%。李运涛等^[16]以油茶饼粕为原料,用 95% 乙醇回流提取后再用正丁醇萃取,产品得率达 13% 以上。谈天等^[17]在单因素试验的基础上,利用响应面分析法,确定油茶皂素提取的最佳工艺条件,即提取温度 53 $^{\circ}\text{C}$,乙醇浓度 45%,时间 95 min,提取液与物料比值 10.5,可提取出油茶饼粕中茶皂素总量的 81.92%。曾韬等^[18]采用一种新的提取工艺,对江西宁都油茶枯饼中茶皂素的提取进行了研究,先以 95% 乙醇提取,再用正丁醇将茶皂素从热水中萃取出来,茶皂素提取率达 12% 以上。

3.4 混合溶剂提取法

混合溶剂法提取茶皂素是非常有效的,与单一有机溶剂法相比,所得产品纯度更高,色泽更好,品质更佳。周盛敏等^[19]以 95% 乙醇-丙酮混合溶剂提取茶皂素,得到了混合溶剂最佳配比为 4:1,茶皂素产率可达 33.3%,茶皂素纯度为 97.9%。钟海雁等^[20]以油茶枯饼为原料,用 95% 乙醇和己烷混合溶剂浸提,油茶皂素的得率为 7.0%。

3.5 微波/光波辅助提取法

与传统的水浸提法和乙醇溶剂浸提法比较,微波/光波预处理辅助提取茶皂素可大大缩短提取时

间,且茶皂素的提取率也有一定程度的提高。郭辉力等^[21]对微波/光波预处理辅助提取茶皂素工艺进行了研究,得出最佳工艺参数为:加热功率 800 W、55% 微波 + 45% 光波辐射、辐射时间 4 min、传热介质为二甲基甲酰胺,在此条件下,茶皂素的提取率为 8.68%,较单纯的乙醇浸提提取率增加了 12%。

3.6 超声波提取法

刘昌盛等^[22]对超声波提取茶皂素的工艺进行了研究,得出较佳的工艺参数:超声波频率为 20 kHz,提取时间为 20 min,乙醇浓度为 80%,料液比为 1:4,超声波功率为 800 W,提取溶液温度为 50℃,该条件下茶皂素提取率为 96.1%。结果表明采用超声波法缩短了提取茶皂素的时间,降低了能耗,同时也提高了茶皂素的提取率。

3.7 超临界 CO₂ 萃取法

超临界 CO₂ 萃取法可在一套装置下实现脱除残油,提取油茶皂苷,简化了生产工艺,而且在产品纯度、操作周期、对环境的影响方面明显优于传统溶剂浸提法。吕晓玲等^[23]研究了超临界流体萃取油茶皂苷的工艺,在最佳萃取条件下油茶皂苷的收率为 15.23%,纯度 78.65%。与乙醇浸提法相比较,超临界 CO₂ 萃取茶皂苷的纯度比乙醇浸提法高 54%,且工艺简单。

4 油茶皂素的纯化工艺

茶皂素的纯化,常见的有沉淀法,絮凝剂法等,目前大孔树脂和滤膜纯化方法尤其值得关注。

4.1 沉淀法

沉淀法中常用的沉淀剂包括乙醇、乙醚、丙酮和氧化钙等。卢仁杰等^[24]利用茶皂素溶于热无水乙醇而难溶于冷无水乙醇的特性,对块状粗茶皂素进行提纯,得到 90% 左右的浅黄色至白色粉状的茶皂素。袁华等^[25]以丙酮为沉淀剂纯化茶皂素,得到茶皂素质量分数大于 95%,提取率大于 80%。谢子汝^[26]以氧化钙为沉淀剂纯化茶皂素,得到了高达 92% 以上的茶皂素产品。

4.2 絮凝剂法

絮凝剂法中常用的絮凝剂主要包括明矾和壳聚糖等。刘铁平等^[27]在茶皂素的纯化工艺中使用壳聚糖作为絮凝剂,得到产品皂苷大于 80%。

4.3 大孔吸附树脂法

大孔吸附树脂是近十余年发展起来的一类有较好吸附性能的有机高聚物吸附剂,它具有物理化学稳定性高、吸附选择性好、不受无机物影响、再生简便、高效节能等诸多优点,可广泛应用于中草药有效成分的成分分离、纯化,应用其分离纯化油茶皂苷的报道逐年增多。李肇奖等^[28]研究 D4020 树脂对油茶皂苷纯化工艺,经过 0.2% NaOH 除杂,20%、60% 乙醇溶液梯度洗脱后,油茶皂苷纯化倍数达到 2.05,回收率 75%。侯如燕等^[29]用 AB-8 大孔树脂纯化茶皂素,产品得率超过 8%,纯度在 80% 以上。

4.4 滤膜法

此法是使用滤膜分离技术,通过水溶液中物质相对分子质量的差别而使糖类、盐类、色素等杂质被分离除去,从而达到浓缩、精制及脱色的目的。此法与其它所有方法相比,由于不使用有机溶剂,大大降低了生产投资和运行成本,提高了生产的安全性和易操作性。

顾春雷等^[30]采用陶瓷膜、有机膜进行了茶皂素提纯浓缩研究,最终浓缩液茶皂素纯度为 93%,得率为 72%。李梅生等^[31]采用陶瓷微滤膜与螺旋卷式有机超滤膜组合工艺对粗茶皂素水溶液进行精制,结果表明,此组合工艺可以将粗茶皂素纯度提高到 91% 左右,产品得率约为 66%。

5 问题与展望

油茶籽是油茶干燥成熟的种子,是优良的食用油原料,其中含油率高达 50%,油茶籽榨除脂肪油的渣滓称油茶饼粕。据报道^[32],茶粕组成为:茶皂素 10%~15%,粗蛋白 15%,粗脂肪 5%,糖类 40%,粗纤维 6%,灰分 6%,单宁 2%,咖啡碱 0.95%,水分 14%。我国是油茶籽产量最大的国家,约有油茶资源 367 万公顷,年产油茶种籽 64.5 万吨。油茶皂素存在于油茶籽榨除脂肪油后剩余残渣油茶饼粕中,我国每年 40 万吨左右的油茶饼粕被扔掉,相当于每年至少要扔掉 13 万吨油茶皂素,造成极大浪费。

油茶皂素具有表面活性、生物活性,在许多方面已有广泛应用。茶皂素的生理活性表现在许多方

面,具有山茶属植物皂素的通性:溶血和鱼毒作用,具有杀菌、抗渗消炎、化痰止咳、镇痛、抗菌、抗癌等生物学功能,另外还有促进植物生长、杀虫驱虫等作用。茶皂素作为农药的增效剂、湿润剂、悬浮剂及杀虫剂等,已经获得了良好的使用效果。茶皂素在建筑材料、阻燃剂、畜禽饲料等方面的应用收效显著,潜在价值十分巨大。然而长期以来,工业化提纯的油茶皂素成品纯度不高,纯化技术尚需改进,提取成本有待合理降低;对油茶皂素的结构研究甚少,尤其是油茶活性物的综合加工和应用不多,因此,我国油茶的整体效益还不高。

针对这些问题,一是要重视油茶皂素等生物活性物的化学结构和应用的基础研究,二是加强新工艺和新设备的开发,突破油茶皂素等生物活性物的提取纯化的技术瓶颈,三是扩大对外交流,配合国外引智工程,引进国外先进加工技术与设备。随着对油茶皂素等活性物的基础理论与加工应用的不断深入研究,我国油茶产业将会持续健康发展,给山区经济的发展注入活力。

参考文献:

- [1]肖志红,陈永忠.油茶加工利用研究综述[J].林业科技开发,2005,19(2):10-12.
- [2]赵世明.茶皂素的化学结构及药理活性研究[J].国外医药·植物药分册,1998,13(1):3-6.
- [3]侯如燕,宛晓春.茶皂素的化学结构及生物活性研究进展[J].安徽农业大学学报,2005,32(3):369-372.
- [4]YOSHIKAWA M,NAKAMURA S,KATO Y,et al. Medicinal flowers (XIV) new acylated oleanane-type triterpene oligoglycosides with anti-allergic activity from flower buds of Chinese tea plant (*Camellia sinensis*) [J]. Chem Pharm Bull,2007,55(4):598-605.
- [5]MORIKAWA T,NAKAMURA S,KATO Y,et al. Bioactive saponins and glycosides (XXVIII) new triterpene saponins, foliathesaponins I, II, III, IV and V from tencha (the leaves of *Camellia sinensis*) [J]. Chem Pharm Bull,2007,55(2):293-298.
- [6]MORIKAWA T,MATSUDA H,NING L,et al. Bioactive saponins and glycosides (Part 29): Acylated oleanane-type triterpene saponins: Theasaponins A6, A7 and B5 from the seeds of *Camellia sinensis* [J]. Helvetica Chimica Acta, 2007, 90(12):2342-2348.
- [7]MORIKAWA T,NING L,NAGATOMO A,et al. Triterpene saponins with gastroprotective effects from tea seed (the seeds of *Camellia sinensis*) [J]. Nat Prod, 2006, 69(2):185-190.
- [8]刘红,田晶.茶皂素的化学结构及生物活性最新研究进展[J].食品科技,2008,33(5):186-190.
- [9]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.
- [10]刘晓庚,丁悦琴.茶皂素定量分析新方法的研究[J].日用化学工业,1995,25(1):36-38.
- [11]田世雄,吴莉,张友杰,等.薄层扫描法测定茶皂素中皂苷的含量[J].华中师范大学学报:自然科学版,1995,29(1):65-68.
- [12]谭博,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.
- [13]江合佩,孙凌峰.茶皂素的提取及其应用研究进展[J].江西化工,2003(4):52-56.
- [14]汪谷奇.氨法提取油茶皂素[J].天然产物研究与开发,1991,3(4):94-97.
- [15]裴建云,陈中元.从油茶果渣、籽仁和脚料中提取茶皂素及回收脂肪酸的研究[J].贵州化工,2005,30(4):14-15.
- [16]李运涛,赵艳娜.茶皂素提取工艺的研究[J].陕西科技大学学报,2005,23(4):41-43.
- [17]谈天,郭兴凤,何有缘,等.茶籽饼粕中茶皂素提取条件的优化[J].河南工业大学学报:自然科学版,2007,28(2):42-45.
- [18]曾韬,毕梦宇.茶皂素的提取研究[J].林产化工通讯,2000,34(6):16-18.
- [19]周盛敏,杨光,刘灿召.混合溶剂法从油茶饼粕中提取茶皂素的研究[J].食品科技,2008,(9):184-188.
- [20]钟海雁,王承南,刘云,等.乙醇/己烷混合溶剂一次性浸提油茶枯饼[J].浙江林学院学报,2001,18(1):53-56.
- [21]郭辉力,邓泽元,彭游,等.微波/光波辅助提取茶皂素的研究[J].食品工业科技,2008,29(11):168-170.
- [22]刘昌盛,黄凤洪,夏伏建,等.超声波法提取茶皂素的工艺研究[J].中国油料作物学报,2006,28(2):203-206.
- [23]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.
- [24]卢仁杰,谢国豪.无水乙醇法提纯粗茶皂素初探[J].上饶师专学报,1996(3):46-48.
- [25]袁华,刘瑞华,张能敏.一种提纯粗茶皂素的简易方法[J].生物加工过程,2008,6(5):18-20.
- [26]谢子汝.新法提取茶皂素的研究[J].日用化学工业,1994(1):45-47.
- [27]刘铁平,薛仲华,杨晓东,等.壳聚糖复合絮凝剂在茶皂素提取工艺中的应用[J].化学世界,1998,39(7):386-387.
- [28]李肇奖,吕晓玲,仇勇.D4020大孔吸附树脂纯化油茶皂苷研究[J].粮食与油脂,2004(11):19-21.
- [29]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.
- [30]顾春雷,于奕峰.膜法提纯浓缩茶皂素[J].日用化学工业,2007,37(1):58-60.
- [31]李梅生,赵宜江,杨文澜,等.微滤-超滤组合工艺精制粗茶皂素的研究[J].中国油脂,2008,33(1):53-56.
- [32]张卫明,吴国荣.茶籽油和饼粕的化学成分研究[J].南京师范大学学报:自然科学版,1992,15(3):82-86.