

山茶属植物的化学成分及药理活性研究[△]

宋 昱*, 史丽颖, 卢 轩, 冯宝民, 于大永[#](大连大学生命科学与技术学院, 辽宁 大连 116622)

中图分类号 R282.71 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2018)15-2143-06

DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2018.15.29

摘要 目的:为山茶属植物药用资源的开发与利用提供参考。方法:以“山茶属”“化学成分”“药理活性”“Camellia”“Chemical composition”“Pharmacological activity”等为关键词,组合查询2000年1月—2018年1月在中国知网、万方数据、PubMed、Web of Science等数据库中的相关文献,对山茶属植物的化学成分及药理活性研究情况进行论述。结果与结论:共检索到相关文献405篇,其中有效文献54篇。山茶属植物中的化学成分主要为黄酮类、皂苷类、多酚类、植物甾醇类、脂肪酸类和生物碱类等,以黄酮类及皂苷类成分研究较多,其中黄酮类成分主要是黄酮醇类,以槲皮素、山柰酚以及芹茶素最为常见;皂苷类成分主要为齐墩果烷型的五环三萜皂苷。山茶属植物中,茶、油茶和山茶的药理作用研究较多,主要集中在抗肿瘤、抗过敏、降糖、降脂、抗炎、抗氧化、保护胃黏膜等方面。近年来关于山茶属植物活性成分的研究报道日渐增多,但对其有效的药效基因阐明较少。在药理活性上,以总提物的活性研究较多,对单体化合物的活性研究也仅在细胞层面上,动物药理研究较少,且大多药理活性作用机制不明确。因此,有必要深层次研究山茶属植物的化学成分及药理活性。

关键词 山茶属植物;化学成分;药理活性

山茶属(*Camellia* Linn.)植物属于山茶科(Theaceae),同时也是山茶科中最大的一个属。山茶属植物分为4个亚属,22组,280个原种^[1],主要分布于热带和亚热

带。山茶属植物在我国有238种,主要分布于西南至东南部,以云南、广西、广东及四川最多^[2]。山茶属植物主要被用作药用的有茶(*C. sinensis*)、金花茶(*C. nitidissi-*

- [25] PETRELLA R, MICHAELIDIS P. Retrospective analysis of real-world efficacy of angiotensin receptor blockers versus other classes of antihypertensive agents in blood pressure management[J]. *Clin Ther*, 2011, 33(9):1190-1203.
- [26] LEHNERT H, BRAMLAGE P, PITTTROW D, et al. Regression of microalbuminuria in type 2 diabetics after switch to irbesartan treatment: an observational study in 38 016 patients in primary care[J]. *Clin Drug Investig*, 2004, 24(4):217-225.
- [27] 付玲,周学平,李国春.“真实世界研究”:中医药科研新思路[J]. *浙江中医药大学学报*, 2013, 37(9):1127-1129.
- [28] 田峰,谢雁鸣.真实世界研究:中医干预措施效果评价的新理念[J]. *中西医结合学报*, 2010, 8(4):301-306.
- [29] 曾石.新癬片真实世界研究项目启动[J]. *中国处方药*, 2009, 9(9):13.
- [30] 霍勇,范芳芳.关注真正的临床实践,探索卒中的预防之道:H型高血压的真实世界研究[J]. *中国医学前沿杂志:电子版*, 2013, 5(2):6-10.
- [31] 孔群钰.缬沙坦和非RAS抑制剂对中国高血压社区居民新发糖尿病的影响[D].上海:复旦大学,2013.
- [32] YAN YY, YANG YH, WANG WW, et al. Post-marketing safety surveillance of the salvia miltiorrhiza depside salt for infusion: a real world study[J]. *PLoS One*, 2017, 12(1):e170182.
- [33] 胡前程,吴娜娜,罗婷,等.乳腺癌和真实世界研究[J]. *华西医学*, 2016, 31(3):589-591.
- [34] 郭婷,李志峰,黎元元,等.肝硬化患者中西药物联合应用特征的真实世界研究[J]. *广东医学*, 2016, 37(17):2666-2668.
- [35] 付玲,周学平,李国春,等.中西药联合治疗类风湿关节炎真实世界研究[J]. *中国中西医结合杂志*, 2016, 36(11):1319-1322.
- [36] 唐启令,孙永旭,康爱绒,等.基于真实世界研究的痰热清注射液儿童临床应用安全性分析[J]. *中国医院药学杂志*, 2015, 35(16):1488-1490.
- [37] 王桂倩,谢雁鸣,刘垲,等.真实世界的参芎葡萄糖注射液临床联合用药特征分析[J]. *中国中药杂志*, 2017, 42(1):175-181.
- [38] 李宁,韩瑞婷,王宗耀,等.基于真实世界的中药注射剂疗效评价的研究概述[J]. *中国中医药现代远程教育*, 2016, 14(19):140-142.
- [39] 冯柏.痰热清注射液的临床应用综述[J]. *中国药房*, 2007, 18(12):944-946.
- [40] 廖巧,邢蓉.参芪扶正注射液的药理作用和临床应用研究进展[J]. *中国药房*, 2016, 27(24):3455-3456.
- [41] 王旭焯.运用真实世界研究方法研究原发性失眠症的临床用药规律[D].北京:北京中医药大学,2014.

△基金项目:国家自然科学基金资助项目(No.81001621)

*硕士研究生。研究方向:天然活性物质。电话:0411-87402107。

E-mail:531004375@qq.com

[#]通信作者:副教授,博士,硕士生导师。研究方向:天然活性物质。电话:0411-87402107。E-mail:yudayong@dlu.edu.cn

(收稿日期:2017-11-13 修回日期:2018-03-01)

(编辑:刘 萍)

ma)、油茶(*C. oleifera*)、山茶(*C. japonica*)、普洱茶(*C. assamica*)等^[3]。据《中华本草》记载,金花茶叶具有清热解毒、止痢的功效,山茶花及茶叶均具有抗癌作用,茶叶还具有降压、降脂、利尿及抗血栓等作用。普洱茶具有清热生津、辟秽解毒、消食解酒、醒神透疹的功效,主治暑热口渴、头痛目昏、痧气腹痛、痢疾、肉食积滞、酒毒、神疲多眠、麻疹透发不畅等^[4]。目前,对于山茶属植物的研究主要集中在园艺学、农业经济和林业上,药用研究较少。鉴于此,笔者以“山茶属”“化学成分”“药理活性”“Camellia”“Chemical composition”“Pharmacological activity”等为关键词,组合查询2000年1月—2018年1月在中国知网、万方数据、PubMed、Web of Science等数据库中的相关文献。结果,共检索到相关文献405篇,其中有效文献54篇。现对山茶属植物的化学成分及药理活性研究情况进行论述,以期对山茶属植物药用资源的开发与利用提供参考。

1 化学成分

山茶属植物中化学成分种类较多,成分复杂,包括黄酮类、皂苷类、生物碱类等。

1.1 黄酮类化合物

山茶属植物中的黄酮类成分较复杂,主要是黄酮醇类,其中以槲皮素、山柰酚以及芹茶素最为常见。山茶属植物中黄酮类成分含量及种类较丰富,而黄酮类成分作为重要的二次代谢产物,可作为山茶属植物分类学上的标志性成分之一^[5]。山茶属植物中主要的黄酮类化合物见表1。

表1 山茶属植物中主要的黄酮类化合物

编号	化合物名称	植物来源	参考文献
1	槲皮素	油茶、西南山茶、金花茶、茶	[5-9]
2	槲皮素-3-O-β-D-葡萄糖苷	油茶	[6]
3	槲皮素-3-O-β-D-半乳糖苷	油茶、西南山茶、茶	[5-6,9]
4	槲皮素-3-O-β-D-鼠李糖苷	油茶、西南山茶	[5-6]
5	槲皮素-3-O-α-D-阿拉伯糖苷	西南山茶	[5]
6	槲皮素-7-O-(6'-O-E-咖啡酰基)-β-D-吡喃葡萄糖苷	金花茶	[8]
7	槲皮素-3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷	茶	[9]
8	芦丁	茶	[9]
9	牡荆素	金花茶	[8]
10	山柰酚	油茶、西南山茶、茶	[5-6,9]
11	山柰酚-3-O-(2'',6''-二-O-反式-对-羟基桂皮酰基)-β-D-葡萄糖苷	油茶	[6]
12	山柰酚-3-O-(2'',6''-二-O-反式-对-香豆酰基)-β-D-葡萄糖苷	西南山茶	[5]
13	山柰酚-3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷	茶	[9]
14	山柰酚-3-O-β-D-半乳糖苷	茶	[9]
15	山柰酚-3-O-芸香糖苷	茶	[9]
16	山柰酚-3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷-(1→3)-α-L-鼠李糖苷-茶(1→6)-β-D-吡喃葡萄糖苷	茶	[9]
17	山柰酚-3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷-(1→3)-α-L-鼠李糖苷-茶(1→6)-β-D-半乳糖苷	茶	[9]
18	山柰酚-3-O-[(3'',4''-三乙酰基)-α-L-鼠李糖苷-(1→3)]-西南山茶(2'',4''-二乙酰基)-α-L-鼠李糖苷(1→6)-β-D-吡喃葡萄糖苷	西南山茶	[10]
19	山柰酚-3-O-[(3'',4''-三乙酰基)-α-L-鼠李糖苷-(1→3)]-西南山茶(2'',4''-二乙酰基)-α-L-鼠李糖苷(1→6)-β-D-吡喃葡萄糖苷	西南山茶	[10]
20	Chakravonoside B	茶	[9]

1.2 皂苷类化合物

山茶属植物中皂苷类成分较普遍,多为齐墩果烷型的五环三萜皂苷,糖部分由半乳糖、木糖、阿拉伯糖、阿戊糖、葡萄糖醛酸等组成。山茶属植物皂苷类化合物的结构母核见图1。

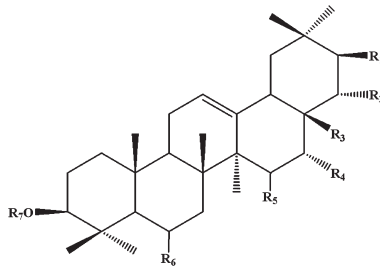


图1 山茶属植物皂苷类化合物结构母核

在目前的研究中,山茶皂苷多集中于茶、普洱茶、山茶以及油茶中。Matsuda H等^[11]从茶中分离得到25个齐墩果烷型三萜低聚糖苷,即茶种子皂苷A~J、Chakrasaponins I~VI、Floraassamsaponins I~VIII和Assamsaponin E。Zong J等^[12]从油茶种子中分离得到4个齐墩果烷型皂苷Camelliasaponins B₁和3个新的化合物油茶皂苷C₁、C₂、C₃。截至2017年,人们已从山茶属植物的叶、花和种子中分离得到113种皂苷类化学成分,现将其中58种列于表2。

1.3 多酚类化合物

多酚是植物中酚类物质及衍生物的总称,广泛存在于植物的皮、根、叶、花和果实中,是天然抗氧化剂,在食品、医药及其他领域有着广阔的应用前景。从植物多酚中筛选功能食品活性物质或药物有效成分是近年研究的热点。目前对于山茶属植物多酚类化学成分的报道较少,从山茶属植物中分离得到的多酚类化合物见表3。

1.4 植物甾醇类化合物

植物甾醇广泛存在于植物根、茎、叶、种子和果实中,分为4-无甲基甾醇、4-甲基甾醇和4,4'-二甲基甾醇三类。山茶属植物中植物甾醇类化合物见表4。

1.5 脂肪酸类化合物

山茶属植物中的脂肪酸类成分主要为油酸、亚油酸、棕榈酸和硬脂酸,其他还有亚麻酸、花生酸以及棕榈烯酸等。Ma J等^[34]分析了油茶籽油中脂肪酸的组成,其中油酸所占成分最多,一般在70%以上,而亚麻酸和花生酸均不足0.5%。红花山茶与之类似^[35],茶油中油酸含量最多,亚麻酸较油茶中多,约占0.5%,但在红花山茶籽油中未得到花生酸。黄兵兵等^[36]研究了茶叶籽油中的脂肪酸含量,表明茶叶籽油中含有17种脂肪酸,油酸、亚油酸和棕榈酸3种脂肪酸含量总和大于80%,且不同品种的茶叶中脂肪酸相对含量基本类似。

1.6 生物碱类化合物

咖啡因和可可碱是最常见的嘌呤生物碱,在茶、茶叶茶和苦茶中均被分离得到^[31]。Zheng XQ等^[37]从苦茶中得到了嘌呤生物碱四甲基尿酸,Li YF等^[32]发现普安

表2 山茶属植物中皂苷类化合物示例

编号	简称	化合物名称	分子式	来源	参考文献
21	普洱茶皂苷B	16,22-di-O-Ac-21-O-Ang-theasapogenol E 3-O-β-D-Gal (1→2) [β-D-Xyl (1→2)-α-L-Ara (1→3)]-β-D-GlcA	C ₆₀ H ₈₂ O ₂₈	茶	[13]
22	普洱茶皂苷C	21-O-Tig-28-O-Ac-theasapogenol E 3-O-β-D-Gal (1→2) [β-D-Xyl (1→2)-α-L-Ara (1→3)]-β-D-GlcA	C ₆₀ H ₈₂ O ₂₈	茶	[13]
23	茶皂苷A ₁	16,28-di-O-Ac-21-O-Ang-theasapogenol A 3-O-β-D-Gal (1→2) [β-D-Xyl (1→2)-α-L-Ara (1→3)]-β-D-GlcA	C ₆₀ H ₈₂ O ₂₈	茶	[14]
24	茶皂苷A ₂	16-O-Ac-21-O-Ang-theasapogenol A 3-O-β-D-Gal (1→2) [β-D-Xyl (1→2)-α-L-Ara (1→3)]-β-D-GlcA	C ₅₉ H ₈₀ O ₂₇	茶	[14]
25	茶皂苷E ₁	16-O-Ac-21-O-Ang-theasapogenol E 3-O-β-D-Gal (1→2) [β-D-Xyl (1→2)-α-L-Ara (1→3)]-β-D-GlcA	C ₅₉ H ₈₀ O ₂₇	茶	[13]
26	茶皂苷E ₂	21-O-Tig-theasapogenol E 3-O-β-D-Gal (1→2) [β-D-Xyl (1→2)-α-L-Ara (1→3)]-β-D-GlcA	C ₅₉ H ₈₀ O ₂₇	茶	[13]
27	茶种子皂苷A	16,28-di-O-Ac-21-O-Ang-theasapogenol B 3-O-β-D-Gal (1→2) [β-D-Glc (1→2)-α-L-Ara (1→3)]-β-D-GlcA	C ₆₀ H ₈₂ O ₂₈	茶	[15]
28	茶种子皂苷B	16,22-di-O-Ac-21-O-Ang-theasapogenol B 3-O-β-D-Gal (1→2) [β-D-Glc (1→2)-α-L-Ara (1→3)]-β-D-GlcA	C ₆₀ H ₈₂ O ₂₈	茶	[15]
29	茶种子皂苷C	22-O-Hex-theasapogenol C 3-O-β-D-Gal (1→2) [β-D-Xyl (1→2)-α-L-Ara (1→3)]-β-D-GlcA	C ₅₈ H ₈₀ O ₂₅	茶	[15]
30	茶种子皂苷D	21,22-di-O-Ang-theasapogenol A 3-O-β-D-Gal (1→2) [β-D-Glc (1→2)-α-L-Ara (1→3)]-β-D-GlcA	C ₆₀ H ₈₂ O ₂₈	茶	[15]
31	茶种子皂苷E	21,22-di-O-Ang-theasapogenol A 3-O-β-D-Gal (1→2) [β-D-Xyl (1→2)-α-L-Ara (1→3)]-β-D-GlcA	C ₆₀ H ₈₂ O ₂₇	茶	[15]
32	茶种子皂苷F	21-O-Ang-22-O-2Mb-theasapogenol A 3-O-β-D-Gal (1→2) [β-D-Xyl (1→2)-α-L-Ara (1→3)]-β-D-GlcA	C ₆₀ H ₈₂ O ₂₇	茶	[15]
33	茶种子皂苷G	22-O-Hex-camelliagenin B 3-O-β-D-Gal (1→2) [β-D-Xyl (1→2)-α-L-Ara (1→3)]-β-D-GlcA	C ₅₈ H ₈₀ O ₂₅	茶	[15]
34	茶种子皂苷H	21-O-Hex-28-O-Ac-theasapogenol E 3-O-β-D-Gal (1→2) [β-D-Glc (1→2)-α-L-Ara (1→3)]-β-D-GlcA	C ₆₀ H ₈₂ O ₂₈	茶	[15]
35	茶种子皂苷I	21,22-di-O-Ang-theasapogenol E 3-O-β-D-Gal (1→2) [β-D-Glc (1→2)-α-L-Ara (1→3)]-β-D-GlcA	C ₆₀ H ₈₂ O ₂₈	茶	[15]
36	茶种子皂苷J	21,22-di-O-Ang-theasapogenol E 3-O-β-D-Gal (1→2) [β-D-Xyl (1→2)-α-L-Ara (1→3)]-β-D-GlcA	C ₆₀ H ₈₂ O ₂₇	茶	[15]
37	茶种子皂苷K	21-O-Ang-22-O-Tig-theasapogenol E 3-O-β-D-Gal (1→2) [β-D-Xyl (1→2)-α-L-Ara (1→3)]-β-D-GlcA	C ₆₀ H ₈₂ O ₂₇	茶	[15]
38	茶种子皂苷L	16,22-di-O-Ac-21-O-Hex-theasapogenol E 3-O-β-D-Gal (1→2) [β-D-Xyl (1→2)-α-L-Ara (1→3)]-β-D-GlcA	C ₆₀ H ₈₂ O ₂₈	茶	[15]
39	Theasaponin E ₂ methyl ester	21-O-Ang-28-O-Ac-theasapogenol E 3-O-β-D-Gal (1→2) [β-D-Xyl (1→2)-α-L-Ara (1→3)]-β-D-GlcA methyl ester	C ₆₀ H ₈₂ O ₂₇	油茶	[16]
40	油茶皂苷A ₁	22-O-Hex-camelliagenin B 3-O-β-D-Gal (1→2) [β-D-Glc (1→2)-α-L-Ara (1→3)]-β-D-GlcA	C ₅₉ H ₈₀ O ₂₆	油茶	[17]
41	油茶皂苷B ₁	16α-hydroxy-22-O-Ang-23-formyl-28,31-dihydroxymethylene-olean-12-ene-3-O-β-D-Gal	C ₅₈ H ₈₀ O ₂₆	油茶	[18]
42	油茶皂苷B ₂	22-O-Hyd-23-formyl-28-dihydroxymethylene-olean-12-ene-3-O-β-D-Glc (1→2) [β-D-Xyl (1→2)-α-L-Ara (1→3)]-β-D-GlcA	C ₆₀ H ₈₂ O ₂₈	油茶	[18]
43	油茶皂苷C ₁	22-O-Ang-camelliagenin B 3-O-β-D-Gal (1→2) [β-D-Glc (1→2)-α-L-Ara (1→3)]-β-D-GlcA methyl ester	C ₅₉ H ₈₀ O ₂₆	油茶	[19]
44	油茶皂苷C ₂	22-O-Ang-camelliagenin A 3-O-β-D-Gal (1→2) [β-D-Glc (1→2)-α-L-Ara (1→3)]-β-D-GlcA methyl ester	C ₆₀ H ₈₂ O ₂₆	油茶	[19]
45	油茶皂苷C ₃	28-O-Cin-camelliagenin B 3-O-β-D-Gal (1→2) [β-D-Glc (1→2)-α-L-Ara (1→3)]-β-D-GlcA methyl ester	C ₆₀ H ₈₂ O ₂₆	油茶	[19]
46	油茶皂苷C ₄	22-O-Ang-camelliagenin B 3-O-β-D-Gal (1→2) [β-D-Glc (1→2)-β-D-Gal (1→3)]-β-D-GlcA methyl ester	C ₆₀ H ₈₂ O ₂₇	油茶	[20]
47	油茶皂苷C ₅	22-O-Ang-camelliagenin B 3-O-β-D-Gal (1→2) [β-D-Glc (1→3)]-β-D-GlcA methyl ester	C ₅₈ H ₈₀ O ₂₂	油茶	[20]
48	油茶皂苷C ₆	21-O-Ac-22-O-Cin-theasapogenol E 3-O-β-D-Gal (1→2) [β-D-Xyl (1→2)-β-D-Glc (1→3)]-β-D-GlcA methyl ester	C ₆₀ H ₈₂ O ₂₈	油茶	[21]
49	油茶皂苷D ₁	22-O-Ang-camelliagenin A 3-O-β-D-Gal (1→2) [β-D-Xyl (1→2)-β-D-Glc (1→3)]-β-D-GlcA	C ₅₈ H ₈₀ O ₂₅	油茶	[22]
50	油茶皂苷D ₂	22-O-Ang-camelliagenin B 3-O-β-D-Gal (1→2) [β-D-Xyl (1→2)-β-D-Glc (1→3)]-β-D-GlcA	C ₅₈ H ₈₀ O ₂₆	油茶	[22]
51	油茶皂苷D ₃	22-O-Tig-camelliagenin B 3-O-β-D-Gal (1→2) [β-D-Xyl (1→2)-β-D-Glc (1→3)]-β-D-GlcA	C ₅₈ H ₈₀ O ₂₆	油茶	[22]
52	油茶皂苷D ₄	22-O-2Mb-camelliagenin B 3-O-β-D-Gal (1→2) [β-D-Xyl (1→2)-β-D-Glc (1→3)]-β-D-GlcA	C ₅₈ H ₈₀ O ₂₆	油茶	[22]
53	油茶皂苷D ₅	22-O-Tig-camelliagenin B 3-O-β-D-Gal (1→2) [β-D-Glc (1→2)-β-D-Glc (1→3)]-β-D-GlcA	C ₅₈ H ₈₀ O ₂₇	油茶	[22]
54	山茶皂苷B ₁	22-O-Ang-camelliagenin B 3-O-β-D-Gal (1→2) [β-D-Glc (1→2)-α-L-Ara (1→3)]-β-D-GlcA	C ₅₈ H ₈₀ O ₂₆	茶、山茶、油茶	[23]
55	山茶皂苷C ₁	22-O-Ang-camelliagenin C 3-O-β-D-Gal (1→2) [β-D-Glc (1→2)-α-L-Ara (1→3)]-β-D-GlcA	C ₅₈ H ₈₀ O ₂₆	茶、山茶、油茶	[23]
56	山茶皂苷I	22-O-cis-2-Hex-A-barrigenol 3-O-β-D-Glc (1→2) [α-L-Rha (1→2)-β-D-Glc (1→3)]-β-D-GlcA	C ₆₀ H ₈₂ O ₂₆	茶梅	[24]
57	茶梅皂苷II	22-O-Tig-A-barrigenol 3-O-β-D-Glc (1→2) [α-L-Rha (1→2)-β-D-Glc (1→3)]-β-D-GlcA	C ₅₉ H ₈₀ O ₂₆	茶梅	[24]
58	茶梅皂苷III	22-O-Ang-A-barrigenol 3-O-β-D-Glc (1→2) [α-L-Rha (1→2)-β-D-Glc (1→3)]-β-D-GlcA	C ₅₉ H ₈₀ O ₂₆	茶梅	[24]
59	茶梅皂苷IV	28-O-Tig-A-barrigenol 3-O-β-D-Glc (1→2) [α-L-Rha (1→2)-β-D-Glc (1→3)]-β-D-GlcA	C ₅₉ H ₈₀ O ₂₆	茶梅	[24]
60	茶梅皂苷V	16-O-(S)-(+)-2Mb-camelliagenin A 3-O-β-D-Glc (1→2) [α-L-Rha (1→2)-β-D-Glc (1→3)]-β-D-GlcA	C ₅₈ H ₈₀ O ₂₅	茶梅	[24]
61	茶梅皂苷A	3-O-β-D-Glc (1→2)-[α-L-Rha (1→2)-β-D-Glc (1→3)]-β-D-GlcA	C ₅₃ H ₆₄ O ₂₃	山茶	[25]
62	茶梅皂苷B	16-O-(S)-2Mb-A1-barrigenol 3-O-β-D-Glc (1→2)-[α-L-Rha (1→2)-β-D-Glc (1→3)]-β-D-GlcA	C ₅₉ H ₈₀ O ₂₆	山茶	[25]
63	茶梅皂苷C	21-O-Tig-22-O-Ang-R ₁ -barrigenol 3-O-β-D-Glc (1→2)-[α-L-Rha (1→2)-β-D-Glc (1→3)]-β-D-GlcA	C ₆₄ H ₁₀₀ O ₂₈	山茶	[25]
64	茶梅皂苷D	21-O-Ang-22-O-Tig-R ₁ -barrigenol 3-O-β-D-Glc (1→2)-[α-L-Rha (1→2)-β-D-Glc (1→3)]-β-D-GlcA	C ₆₄ H ₁₀₀ O ₂₈	山茶	[25]
65	茶梅皂苷E	21-O-Ang-22-O-Ac-barringtonol C 3-O-β-D-Glc (1→2) [α-L-Rha (1→2)-β-D-Glc (1→3)]-β-D-GlcA	C ₆₀ H ₈₂ O ₂₇	山茶	[26]
66	茶梅皂苷F	21,22-di-O-Ang-R ₁ -barrigenol 3-O-β-D-Glc (1→2) [α-L-Rha (1→2)-β-D-Glc (1→3)]-β-D-GlcA	C ₆₄ H ₁₀₀ O ₂₈	山茶	[26]
67	茶梅皂苷G	22-O-Tig-camelliagenin A 3-O-β-D-Glc (1→2) [α-L-Rha (1→2)-β-D-Glc (1→3)]-β-D-GlcA	C ₅₈ H ₈₀ O ₂₅	山茶	[26]
68	茶梅皂苷H	22-O-Ang-camelliagenin A 3-O-β-D-Glc (1→2) [α-L-Rha (1→2)-β-D-Glc (1→3)]-β-D-GlcA	C ₅₈ H ₈₀ O ₂₅	山茶	[26]
69	Chakasaponin I	22-O-Ac-21-O-Tig-theasapogenol B 3-O-β-D-Gal (1→2) [β-D-Xyl (1→2)-α-L-Ara (1→3)]-β-D-GlcA	C ₅₉ H ₈₀ O ₂₆	茶	[27]
70	Chakasaponin II	21,22-di-O-Tig-R ₁ -barrigenol 3-O-β-D-Gal (1→2) [β-D-Xyl (1→2)-α-L-Ara (1→3)]-β-D-GlcA	C ₆₀ H ₈₂ O ₂₇	茶	[27]
71	Chakasaponin III	22-O-Ac-21-O-Tig-R ₁ -barrigenol 3-O-β-D-Gal (1→2) [β-D-Xyl (1→2)-α-L-Ara (1→3)]-β-D-GlcA	C ₅₉ H ₈₀ O ₂₇	茶	[27]
72	Chakasaponin V	21,22-di-O-Tig-R ₁ -barrigenol 3-O-β-D-Gal (1→2) [α-L-Rha (1→2)-α-L-Ara (1→3)]-β-D-GlcA	C ₆₀ H ₈₂ O ₂₇	茶	[28]
73	Chakasaponin VI	21-O-Tig-28-O-Ac-theasapogenol B 3-O-β-D-Gal (1→2) [β-D-Xyl (1→2)-α-L-Ara (1→3)]-β-D-GlcA	C ₅₉ H ₈₀ O ₂₆	茶	[28]
74	Yuchasaponin A	21,22-di-O-Tig-R ₁ -barrigenol 3-O-β-D-Glc (1→2) [α-L-Rha (1→2)-β-D-Glc (1→3)]-β-D-GlcA	C ₆₄ H ₁₀₀ O ₂₈	油茶	[29]
75	Yuchasaponin B	21,22-di-O-Tig-28-O-Ac-barringtonol C 3-O-β-D-Glc (1→2) [α-L-Rha (1→2)-β-D-Glc (1→3)]-β-D-GlcA	C ₆₀ H ₈₂ O ₂₇	油茶	[28]
76	Yuchasaponin C	21,22-di-O-Tig-R ₁ -barrigenol 3-O-β-D-Gal (1→2) [α-L-Rha (1→2)-β-D-Glc (1→3)]-β-D-GlcA	C ₆₄ H ₁₀₀ O ₂₈	油茶	[29]
77	Yuchasaponin D	21,22-di-O-Tig-barringtonol C 3-O-β-D-Gal (1→2) [α-L-Rha (1→2)-β-D-Glc (1→3)]-β-D-GlcA	C ₆₄ H ₁₀₀ O ₂₇	油茶	[29]
78	21-O-angeloyltheasapogenol E ₁	21-O-Ang-22-O-Ac-theasapogenol E	C ₅₇ H ₇₆ O ₈	茶	[30]

注: Ac=acetyl; Ang=angeloyl; Cin=cinnamoyl; Hex=hexenoyl; Hyd=hydrocinnamoyl; IsoV=isovaleryl; Tig=tigloyl; 2Mb=2-methylbutyryl; Ara=arabinopyranosyl; Gal=galactopyranosyl; Glc=glucopyranosyl; GlcA=glucuronopyranosyl; Rha=rhamnopyranosyl; Xyl=xylopyranosyl

表3 山茶属植物中主要的多酚类化合物

编号	化合物名称	植物来源	参考文献
79	表没食子儿茶素没食子酸酯	茶、苦茶	[31]
80	表儿茶素	茶	[9,31]
81	表儿茶酸	茶、普安茶	[9,31-32]
82	儿茶酚	毛叶茶	[32]
83	没食子儿茶素没食子酸酯	毛叶茶	[32]
84	儿茶素	毛叶茶、茶	[9,32]
85	表儿茶素没食子酸酯	毛叶茶	[32]
86	(-)-表儿茶素3-O-没食子酸酯	茶	[9]
87	(-)-没食子儿茶素3-O-没食子酸酯	茶	[9]

表4 山茶属植物中主要的植物甾醇类化合物

编号	化合物名称	植物来源	参考文献
88	香叶基芳醇醇	油茶	[33]
89	麦角甾醇	油茶	[33]
90	羊毛甾醇	油茶	[33]
91	β -香树脂醇	油茶	[33]
92	β -谷甾醇	金花茶	[4]
93	α -菠菜甾醇	金花茶	[4]

茶中的四甲基尿酸含量为0.79%。

2 药理活性

现代药理学研究表明,山茶属植物具有抗肿瘤、抗过敏、降糖、降脂、抗炎、抗氧化、保护胃黏膜等多种药理活性。

2.1 抗肿瘤

Lin JN等^[38]发现,金花茶提取物可诱导人乳腺癌细胞MDA-MB-231凋亡,有良好的抗癌活性,同时在研究中还比较了不同种金花茶提取物的活性大小,研究表明,细胞毒作用东兴金花茶>瘤叶短蕊茶>显脉金花茶>金花茶>小果金花茶>凹脉金花茶,东兴金花茶具有最强的清除自由基能力,也有较强的抗人乳腺癌细胞MDA-MB-231活性。于大永等^[39]比较金花茶花、种子和叶提取物对人组织细胞淋巴瘤细胞U937和人结肠癌细胞HCT116的增殖抑制作用。结果表明,金花茶花和种子的95%乙醇提取物对人组织淋巴瘤细胞U937均有增殖抑制作用,呈剂量依赖关系;金花茶叶乙醇提取物和水提取物都能有效地抑制人组织淋巴瘤细胞U937增殖,也呈剂量依赖关系。于大永等^[40]研究了金花茶种子正丁醇萃取物对人前列腺癌细胞PC3凋亡活性及其机制。结果表明,金花茶种子正丁醇萃取物诱导人前列腺癌细胞PC3凋亡作用与天冬氨酸特异性半胱氨酸蛋白酶依赖性线粒体途径相关。Rafieian-Kopaei M等^[41]通过调节细胞信号通路,如血管生成、细胞凋亡和转录因子等途径,研究了茶及其成分抗乳腺癌活性。结果表明,茶中的儿茶素具有防治乳腺癌的作用。

2.2 抗过敏

王永奇等^[42]用卵白蛋白和氢氧化铝的混合液致敏和诱发小鼠制备I型超敏反应动物模型,并通过酶联免疫吸附试验检测大鼠血清中免疫球蛋白E(IgE)和白三烯(LT)的含量,研究了金花茶种子、金花茶果皮、金花茶叶3种提取物抗IgE介导I型超敏反应的活性。结果表

明,依活性强弱顺序,凹脉金花茶种子醇提物、凹脉金花茶叶醇提物、金花茶叶水提物均能明显降低大鼠血清中IgE和LT的含量。Matsuda H等^[24]研究了从茶梅的花芽中分离得到的5个齐墩果烷型三萜皂苷类化合物茶梅皂苷I~V的抗过敏活性,检测大鼠嗜碱性白血病细胞RBL-2H3中 β -氨基己糖胺酶的释放水平。结果表明,5个化合物对 β -氨基己糖胺酶释放有抑制作用。Yoshikawa M等^[43]研究了茶的抗过敏活性。结果表明,皂苷类成分Floratheasaponins A~F均显示出对白血病细胞RBL-2H3释放 β -氨基己糖苷酶有抑制作用。

2.3 降糖、降脂

Matsuda H等^[44]在检测橄榄油或蔗糖诱导的小鼠模型中三酰甘油、血糖水平时发现,茶中的茶皂苷Chakasaponins I~III含量为50、100 mg/kg时能明显地抑制血浆三酰甘油和血糖水平增加。Yoshikawa M等^[45]以蔗糖诱导大鼠血糖升高建立大鼠蔗糖负荷模型,考察了3个皂苷类成分Floratheasaponins A、B、C在不同浓度下的降糖活性。结果表明,降糖活性强弱依次为Floratheasaponins C>Floratheasaponins B>Floratheasaponins A,且呈剂量依赖关系。

2.4 抗炎、抗氧化

Tanwar A等^[46]通过胶原诱导大鼠构建关节炎模型研究了茶的乙醇提取物的抗炎作用,分析表明,茶的乙醇提取物可降低氧化应激水平,降低自由基水平,恢复正常的造血级联反应,不仅是良好的抗氧化剂,而且有很好的抗关节炎活性。Thitimuta S等^[47]利用分子对接技术,并通过体外实验确定了茶的叶子具有清除自由基的能力,可以防止四氯化碳诱导的氧化应激中毒,在低温下有良好的抗炎、抗氧化作用,并均呈剂量依赖关系。茶的抗氧化及抗炎作用与绿茶相似,但茶的活性较绿茶好,且对小鼠骨髓基质S17细胞未见有细胞毒性^[48]。

2.5 保护胃黏膜

Tu PS等^[49]在体外研究中发现,油茶提取物能提高正常胃黏膜上皮细胞RGM-1迁移能力以及增强热休克蛋白的表达,减少细胞凋亡蛋白的表达,表明其具有胃黏膜保护作用。Morikawa T等^[50]从茶的种子中得到Theasaponin A,当其含量为5 mg/kg时具有抑制大鼠胃黏膜损伤活性,且活性优于奥美拉唑。

2.6 其他药理活性

山茶属植物还具有其他药理活性,如抗真菌^[51]、减轻代谢综合征^[52]、预防心血管疾病、防治神经退行性疾病^[53]、抗骨质疏松^[10]、抗血小板聚集^[29]和抑制胰脂肪酶的活性^[27]以及拮抗孕激素作用^[54]。

3 结语

就目前的研究结果而言,山茶属植物的化学成分和药理活性研究还不够深入,对其药用和深度开发利用的研究较少。山茶属植物的化学成分复杂,现在得到的化合物多集中在黄酮类和皂苷类。在构效关系上,对具有活性的化学成分中有效的药效基团阐明较少。在药理

活性上,以总提物的活性研究较多,对单体化合物的活性研究也仅在细胞层面上,动物药理研究较少,且大多数活性成分的药理作用机制不明确。因此,有必要深层次研究山茶属植物的化学成分及药理活性。

参考文献

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典:上册[M].上海:上海科学技术出版社,2000:371.
- [2] 王永奇,吴小娟,李红冰,等.药用山茶属植物的研究[J].大连大学学报,2006,27(4):47-55,58.
- [3] 华应熊,刘诗发,杨振球.中华本草[M].上海:上海科学技术出版社,2000:555-577.
- [4] 陈跃龙,冯宝民,唐玲,等.油茶叶的化学成分[J].沈阳药科大学学报,2010,27(4):292-294,324.
- [5] 李斌,罗永明.山茶属植物化学成分及生物活性研究[J].江西中医学院学报,2000,12(1):44-47.
- [6] 石海峰,冯宝民,史丽颖,等.西南山茶化学成分的分离与鉴定[J].沈阳药科大学学报,2010,27(5):357-360.
- [7] 彭晓,于大永,冯宝民,等.金花茶花化学成分的研究[J].广西植物,2011,31(4):550-553,568.
- [8] PENG X, YU DY, FENG BM, et al. A new acylated flavonoid glycoside from the flowers of *Camellia nitidissima* and its effect on the induction of apoptosis in human lymphoma U937 cells[J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2012, 14(8): 799-804.
- [9] MORIKAWA T, NINOMIYA K, MIYAKE S, et al. Flavonol glycosides with lipid accumulation inhibitory activity and simultaneous quantitative analysis of 15 polyphenols and caffeine in the flower buds of *Camellia sinensis* from different regions by LCMS[J]. *Food Chem*, 2013, 140(1/2):353-360.
- [10] 唐玲,冯宝民,史丽颖,等.山茶属植物的抗骨质疏松作用[J].中药材,2008,31(10):1540-1544.
- [11] MATSUDA H, NAKAMURA S, MORIKAWA T, et al. New biofunctional effects of the flower buds of *Camellia sinensis* and its bioactive acylated oleanane-type triterpene oligoglycosides[J]. *J Nat Med*, 2016, 70(4):689-701.
- [12] ZONG J, WANG R, BAO G, et al. Novel triterpenoid saponins from residual seed cake of *Camellia oleifera* Abel. show anti-proliferative activity against tumor cells[J]. *Fittoterapia*, 2015. DOI: 10.1016/j.fitote.2015.05.001.
- [13] JOSHI R, SOOD S, DOGRA P, et al. In vitro cytotoxicity, antimicrobial, and metal-chelating activity of triterpene saponins from tea seed grown in Kangra valley, India[J]. *Med Chem Res*, 2013, 22(8):4030-4038.
- [14] LI N, MA ZJ, CHU Y, et al. Phytochemical analysis of the triterpenoids with cytotoxicity and QR inducing properties from the total tea seed saponin of *Camellia sinensis*[J]. *Fittoterapia*, 2013. DOI: 10.1016/j.fitote.2012.12.022.
- [15] MYOSE M, WARASHINA T, MIYASE T. Triterpene saponins with hyaluronidase inhibitory activity from the seeds of *Camellia sinensis*[J]. *Chem Pharm Bull (Tokyo)*, 2012, 60(5):612-623.
- [16] CHEN JH, WU HY, LIAU BC, et al. Identification and evaluation of antioxidants defatted *Camellia oleifera* seeds by isopropanol salting-out pretreatment[J]. *Food Chem*, 2010, 121(4):1246-1254.
- [17] 张龙,刘彤.茶皂素提取和纯化工艺研究[J].广州化工,2012,40(4):14-16.
- [18] ZHOU H, WANG CZ, YE JZ, et al. New triterpene saponins from the seed cake of *camellia oleifera* and their cytotoxic activity[J]. *Phytochem Lett*, 2014, 8(1):46-51.
- [19] DI TM, YANG SL, DU FY, et al. Cytotoxic and hypoglycemic activity of triterpenoid saponins from *camellia oleifera* Abel. seed pomace[J]. *Molecules*, 2017, 22(10):E1562.
- [20] ZONG JF, PENG YR, BAO GH, et al. Two new oleanane-type saponins with anti-proliferative activity from *Camellia oleifera* Abel. seed cake[J]. *Molecules*, 2016. DOI: 10.3390/molecules21020188.
- [21] ZONG J, WANG D, JIAO W, et al. Oleiferasaponin C6 from the seeds of *Camellia oleifera* Abel.: a novel compound inhibits proliferation through inducing cell-cycle arrest and apoptosis on human cancer cell lines in vitro[J]. *RSC Adv*, 2016. DOI:10.1039/c6ra14467e.
- [22] FU HZ, WAN KH, YAN QW, et al. Cytotoxic triterpenoid saponins from the defatted seeds of *Camellia oleifera* Abel.[J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2018, 20(5):412-422.
- [23] KUO PC, LIN TC, YANG CW, et al. Bioactive saponin from tea seed pomace with inhibitory effects against *Rhizoctonia solani*. [J]. *J Agric Food Chem*, 2010, 58(15):8618-8622.
- [24] MATSUDA H, NAKAMURA S, FUJIMOTO K, et al. Medicinal Flowers. XXXI. Acylated oleanane-type triterpene saponins, Sasanquasaponins I - V, with antiallergic activity from the flower buds of *Camellia sasanqua*[J]. *Chem Pharm Bull (Tokyo)*, 2010, 58(12):1617-1621.
- [25] FUJIMOTO K, NAKAMURA S, NAKASHIMA S, et al. Medicinal flowers. XXXV. Nor-oleanane-type and acylated oleanane-type triterpene saponins from the flower buds of Chinese *Camellia japonica* and their inhibitory effects on melanogenesis[J]. *Chem Pharm Bull (Tokyo)*, 2012, 60(9):1188-1194.
- [26] NAKAMURA S, FUJIMOTO K, NAKASHIMA S, et al. Medicinal flowers. XXXVI. 1) Acylated oleanane-type triterpene saponins with inhibitory effects on melanogenesis from the flower buds of Chinese *Camellia japonica*[J]. *Chem Pharm Bull (Tokyo)*, 2012, 60(6):752-758.
- [27] YOSHIKAWA M, SUGIMOTO S, KATO Y, et al. Acylated oleanane-type triterpene saponins with acceleration of gastrointestinal transit and inhibitory effect on pancreatic lipase from flower buds of Chinese tea plant (*Camellia sinensis*)[J]. *Chem Biodivers*, 2009, 6(6):903-915.
- [28] YOSHIKAWA M, SUGIMOTO S, NAKAMURA S, et al. Medicinal flowers. XXII. Structures of chakasaponins V

- and VI, chakanoside I, and chakaflavonoside A from flower buds of Chinese tea plant (*Camellia sinensis*) [J]. *Chem Pharm Bull (Tokyo)*, 2008, 56(9):1297-1303.
- [29] SUGIMOTO S, CHI G, KATO Y, et al. Medicinal flowers. XXVI. Structures of acylated oleanane-type triterpene oligoglycosides, yuchasaponins A, B, C, and D, from the flower buds of *Camellia oleifera*-gastroprotective, aldose reductase inhibitory, and radical scavenging effects[J]. *Chem Pharm Bull (Tokyo)*, 2009, 57(3):269-275.
- [30] YANG WS, KO J, KIM E, et al. Y. 21-O-angeloyltheasapogenin E3, a novel triterpenoid saponin from the seeds of tea plants, inhibits macrophage-mediated inflammatory responses in a NF- κ B-dependent manner[J]. *Mediat Inflamm*, 2014. DOI:10.1155/2014/658351.
- [31] YANG XR, YE CX, XU JK, et al. Simultaneous analysis of purine alkaloids and catechins in *Camellia sinensis*, *Camellia ptilophylla* and *Camellia assamica* var. *Kucha* by HPLC[J]. *Food Chem*, 2007, 100(3):1132-1136.
- [32] LI YF, OUYANG SH, CHANG YQ, et al. A comparative analysis of chemical compositions in *Camellia sinensis* var. *puanensis* Kurihara, a novel Chinese tea, by HPLC and UFLC-Q-TOF-MS/MS[J]. *Food Chem*, 2016. DOI:10.1016/j.foodchem.2016.08.017.
- [33] 肖义坡, 张彬, 邓丹雯, 等. 油茶籽油不皂化物成分分析与分离[J]. 南昌大学学报(工科版), 2015, 37(1):16-19.
- [34] MA J, YE H, RUI Y, et al. Fatty acid composition of *Camellia oleifera* oil[J]. *J Verbrauch Lebensm*, 2011, 6(1):9-12.
- [35] SU MH, SHIH MC, LIN KH. Chemical composition of seed oils in native Taiwanese *Camellia* species[J]. *Food Chem*, 2014. DOI:10.1016/j.foodchem.2014.02.016.
- [36] 黄兵兵, 王晓琴, 梁杏秋. 茶树品种及提取工艺对茶叶籽油脂肪酸组成的影响[J]. 中国粮油学报, 2015, 30(1):65-70.
- [37] ZHENG XQ, YE CX, KATO M, et al. Theacrine (1, 3, 7, 9-tetramethyluric acid) synthesis in leaves of a Chinese tea, *kucha* (*Camellia assamica* var. *kucha*) [J]. *Phytochemistry*, 2002, 60(2):129-134.
- [38] LIN JN, LIN HY, YANG NS, et al. Chemical constituents and anticancer activity of yellow camellias against MDA-MB-231 human breast cancer cells[J]. *J Agric Food Chem*, 2013, 61(40):9638-9644.
- [39] 于大永, 时贞颂, 史丽颖, 等. 金花茶花、种子和叶提取物对 U937 和 HCT116 细胞增殖抑制的实验观察[J]. 中成药, 2013, 35(9):2005-2007.
- [40] 于大永, 时贞颂, 彭倩, 等. 金花茶种子诱导人前列腺癌 PC3 细胞凋亡及其机制的研究[J]. 时珍国医国药, 2012, 23(10):2393-2395.
- [41] RAFIEIAN-KOPAEI M, MOVAHEDI M. Breast cancer chemopreventive and chemotherapeutic effects of *Camellia Sinensis* (green tea): an updated review[J]. *Electron Physician*, 2017, 9(2):3838-3844.
- [42] 王永奇, 彭晓, 唐前, 等. 金花茶组植物抗 IgE 介导 I 型过敏反应的活性筛选[J]. 中南药学, 2009, 7(10):721-724.
- [43] YOSHIKAWA M, NAKAMURA S, KATO Y, et al. Medicinal flowers. XIV. New acylated oleanane-type triterpene oligoglycosides with antiallergic activity from flower buds of Chinese tea plant (*Camellia sinensis*) [J]. *Chem Pharm Bull (Tokyo)*, 2007, 55(4):598-605.
- [44] MATSUDA H, HAMA O M, NAKAMURA S, et al. Medicinal flowers. XXXIII. Anti-hyperlipidemic and anti-hyperglycemic effects of chakasaponins I - III and structure of chakasaponin IV from flower buds of Chinese tea plant (*Camellia sinensis*) [J]. *Chem Pharm Bull (Tokyo)*, 2012, 60(5):674-680.
- [45] YOSHIKAWA M, WANG T, SUGIMOTO S, et al. Functional saponins in tea flower (flower buds of *Camellia sinensis*): gastroprotective and hypoglycemic effects of floratheasaponins and qualitative and quantitative analysis using HPLC[J]. *Yakugaku Zasshi*, 2008, 128(1):141-151.
- [46] TANWAR A, CHAWLA R, ANSARI MM, et al. In vivo anti-arthritis efficacy of *Camellia sinensis* (L.) in collagen induced arthritis model[J]. *Biomed Pharmacother*, 2017. DOI:10.1016/j.biopha.2016.12.089.
- [47] THITIMUTA S, PITHAYANUKUL P, NITHITANAKOOL S, et al. *Camellia sinensis* L. extract and its potential beneficial effects in antioxidant, anti-inflammatory, anti-hepatotoxic, and anti-tyrosinase activities[J]. *Molecules*, 2017. DOI:10.3390/molecules22030401.
- [48] RODRIGUES MJ, NEVES V, MARTINS A, et al. In vitro antioxidant and anti-inflammatory properties of *Limonium algarvense* flowers' infusions and decoctions: a comparison with green tea (*Camellia sinensis*) [J]. *Food Chem*, 2016. DOI:10.1016/j.foodchem.2016.01.048.
- [49] TU PS, TUNG YT, LEE WT, et al. Protective effect of camellia oil (*camellia oleifera* abel.) against ethanol-induced acute oxidative injury of the gastric mucosa in mice[J]. *J Agric Food Chem*, 2017, 65(24):4932-4941.
- [50] MORIKAWA T, LI N, NAGATOMO A, et al. Triterpene saponins with gastroprotective effects from tea seed (the seeds of *Camellia sinensis*) [J]. *J Nat Prod*, 2006, 69(2):185-190.
- [51] 张新富. 油茶皂苷分离纯化及生物活性研究[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2013.
- [52] YANG CS, ZHANG J, ZHANG L, et al. Mechanisms of body weight reduction and metabolic syndrome alleviation by tea[J]. *Mol Nutr Food Res*, 2016, 60(1):160-174.
- [53] YANG CS, HONG J. Prevention of chronic diseases by tea: possible mechanisms and human relevance[J]. *Annu Rev Nutr*, 2013. DOI:10.1146/annurev-nutr-071811-150717.
- [54] 吴小娟, 李剑, 刘芸, 等. 重组孕激素受体基因酵母法对南山茶子拮抗孕激素作用的研究[J]. 时珍国医国药, 2008, 19(8):1817-1818.

(收稿日期:2018-03-18 修回日期:2018-06-08)

(编辑:余庆华)