

金花茶化学成分及药理作用研究进展

贺栋业^{1,2}, 李晓宇^{1,2}, 王丽丽^{1,2}, 张萍^{1,2}, 李淑英³, 徐永平^{1,2,3*}

(1. 大连理工大学生命科学与技术学院, 辽宁大连 116024;

2. 教育部动物性食品安全保障技术工程研究中心, 辽宁大连 116620;

3. 大连赛姆生物工程技术有限公司, 辽宁大连 116620)

[摘要] 金花茶是山茶科山茶属中唯一具有金黄色花瓣的珍稀物种,其花和叶是我国民间传统用药,常用于咽喉炎,肾炎,黄疸型肝炎,痢疾,腹泻,高血压,尿路感染和月经不调等疾病的治疗,研究发现金花茶主要含有黄酮类成分,其中以槲皮素,山奈酚和它们的一些糖苷类衍生物为主,除黄酮类成分外,金花茶还含有多糖,植物多酚,皂苷类及挥发性物质等化学成分。体内及体外药理研究证明金花茶具有抗肿瘤,抗氧化,降血脂,降血糖,抗过敏,抗皮肤光老化以及抑菌等多种药理作用,本文全面综述了近年来金花茶植物化学成分和药理作用的研究进展,为金花茶资源的充分开发利用提供参考。

[关键词] 金花茶; 化学成分; 药理作用

[中图分类号] R284.1;R285.5 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2016)03-0231-04

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2016030231

Chemical Constituents and Pharmacological Effects of *Camellia nitidissima*

HE Dong-ye^{1,2}, LI Xiao-yu^{1,2}, WANG Li-li^{1,2}, ZHANG Ping^{1,2}, LI Shu-ying³, XU Yong-ping^{1,2,3*}

(1. School of Life Science and Biotechnology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

2. Ministry of Education Center for Food Safety of Animal Origin,
Dalian University of Technology, Dalian 116620, China;

3. Dalian SEM Bio-Engineering Technology Co. Ltd., Dalian 116620, China)

[Abstract] *Camellia nitidissima* has attracted considerable attention as a rare and famous ornamental species characterized by yellow waxy petals in the genus *Camellia* of Theaceae. The flowers and leaves of *C. nitidissima*, a traditional herb in Chinese medicine, are commonly used for the treatment of faucitis, nephritis, hepatitis with jaundice, dysentery, diarrhea, hypertension, urinary tract infection and irregular menstruation. Studies have demonstrated that *C. nitidissima* mainly has flavonoid constituents, including quercetin, kaempferol and their glycoside Derivatives. In addition, *C. nitidissima* also has polyphenols, polysaccharides, saponins and volatile components. Both *in vivo* and *in vitro* pharmacological studies showed that *C. nitidissima* has anti-tumor, anti-oxidant, hypolipidemic, hypoglycemic, anti-allergy, anti-skin aging, anti-bacterial, and other pharmacological effects. The present paper presents the research progress of chemical composition and pharmacological effects of *C. nitidissima* in recent years, and provide theoretical evidence for the full development and utilization of *C. nitidissima* resources.

[Key words] *Camellia nitidissima*; chemical constituents; pharmacological activities

金花茶 *Camellia nitidissima* 是山茶科 Theaceae 山茶属 *Camellia* 的常绿灌木或小乔木,其花和叶为

广西壮族民间的传统用药,据《广西中药材标准》,《现代本草纲目》等记载,可用于防治咽喉炎,肾炎,

[收稿日期] 20150707 (006)

[基金项目] 国家科技部农业科技成果转化项目(2013GB2B020531);国家海洋公益项目(201405003-3)

[第一作者] 贺栋业,博士,从事天然产物药理学研究,Tel:15804246290,E-mail:hechen2287@sina.com

[通讯作者] *徐永平,博士,教授,从事动物生物技术与营养研究,Tel:0411-84709800,E-mail:sembio@126.com

痢疾, 肿瘤, 便血, 高血压和月经不调等病症。近年来, 金花茶化学成分和药理作用研究逐步深入, 发现多种天然活性成分, 包括黄酮, 多糖, 植物多酚, 皂苷等, 且体内外药理实验证明金花茶在抗肿瘤^[1], 抗氧化^[2], 降血脂^[3], 降血糖^[4], 抗过敏^[5], 抗皮肤光老化^[6] 以及抑菌^[7] 等方面表现出潜在的药用价值, 其中抗肿瘤和抗氧化作用备受研究关注, 研究发现金花茶水层部分可能是金花茶抗肿瘤作用的主要活性部位^[8], 而抗氧化作用则与黄酮^[9], 多酚^[10] 和皂苷^[11] 等成分相关, 但是目前对于金花茶的研究缺乏深入性和全面性, 本文对金花茶化学成分和药理作用的研究进展进行综述, 阶段性总结不仅对金花茶药理作用的开拓和机制研究具有指导意义, 同时也将为金花茶资源的深入开发利用提供参考价值。

1 化学成分

金花茶含有多种化学成分, 其中主要包括黄酮, 多糖, 植物多酚, 皂苷以及挥发性物质等成分。

1.1 黄酮类 陈全斌等^[12] 对金花茶叶中的总黄酮进行分析, 首次证明其含有的黄酮苷元是槲皮素 (quercetin) 和山奈酚 (kaempferol)。彭晓等^[13] 通过柱色谱法从金花茶乙醇提取物中分离得到 7 个黄酮类化合物, 分别是槲皮素, 槲皮素-7-*O*- β -D-葡萄糖苷 (quercetin 7-*O*- β -D-glucopyranoside), 槲皮素-3-*O*- β -D-葡萄糖苷 (quercetin 3-*O*- β -D-glucopyranoside), 芦丁 (rutin), 牡荆素 (vitexin), 山奈酚, 山奈酚-3-*O*- β -D-葡萄糖苷 (kaempferol-3-*O*- β -D-glucopyranoside)。韦锦斌等^[8] 从金花茶水层萃取部分鉴定出牡荆素-7-葡萄糖苷 (vitexin-7-glucoside), 木犀草素-7-二葡萄糖苷 (luteolin-7-diglucoside)。Peng 等^[14] 从金花茶花中分离出一种新的酰化黄酮苷, 命名为槲皮素 7-*O*-(6"-*O*-*E*-咖啡酰)- β -D-吡喃葡萄糖苷 (quercetin 7-*O*-(6"-*O*-*E*-caffeyl)- β -D-glucopyranoside), 其还表现出对人类淋巴瘤 U937 细胞的增殖抑制和凋亡诱导能力。

1.2 多糖 韦璐等^[15] 通过气相色谱分析发现金花茶多糖主要由阿拉伯糖 (arabinose), 半乳糖 (galactose), 鼠李糖 (rhamnose) 和葡萄糖 (glucose) 构成, 还有少量的木糖 (xylose) 和甘露糖 (mannose)。田晓春等^[16] 对显脉金花茶叶浓缩液进行了粗多糖 (TPS) 的分离, 通过离子交换柱色谱得到 6 个组分, 分析构成糖主要有葡萄糖, 半乳糖, 阿拉伯糖和甘露糖, 部分组分中还含有鼠李糖。林华娟等^[17] 将金花茶粗多糖经过离子交换柱色谱和凝胶柱色谱得到了相对分子质量为 4.15×10^6 U 的多糖单一成分 (TPS3-1), 它是由富含阿拉伯糖和半乳糖以及少量葡萄糖为支链的毛发区域和被高度酯化

的平滑区域组成的果胶糖蛋白。

1.3 植物多酚 颜栋美等^[18] 采用高效液相色谱法 (HPLC) 分离得到金花茶叶醇提取物中的没食子酸 (gallic acid), 儿茶素 (catechin), 表儿茶素 (epicatechin) 3 种酚类物质。李仁菊^[19] 采用高效液相色谱对金花茶叶中的小分子多酚类进行了分析, 从中检测出没食子酸, 儿茶素, 表儿茶素和绿原酸 (chlorogenic acid) 4 种物质, 且前 3 种物质的含量分别为 156.36, 636.48, 43.18 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Song 等^[20] 对 6 种金花茶总多酚成分进行了分析, 经高效液相色谱和液质联用 (LC-MS) 鉴定出 9 类酚类化合物, 分别是鞣花单宁 (ellagitannins), 原花青素 (proanthocyanidins), 二氢槲皮素脱氧己糖 (taxifolin deoxyhexose), 芹菜素衍生物 (apigenin derivatives), 山奈酚衍生物 (kaempferol derivative), 槲皮素衍生物 (quercetin derivatives), 葡萄糖苷异鼠李素 (glucosyl isorhamnetin), 表儿茶素-表阿福豆素聚合物 [(epi) catechin-(epi) afezelechin polymers], platphyllosides。

1.4 皂苷类 林华娟等^[21] 通过 2 种大孔树脂将金花茶浓缩液中的皂苷与茶多酚有效分离开, 最高皂苷含量为 96.4%。曾秋文等^[22] 选择 XAD-16 大孔树脂初步分离金花茶浓缩液中的皂苷, 得到 4 个皂苷组分 (WS, IS1, IS2, IS3), 进一步对抗氧化活性最高的皂苷组分 IS1 进行分离纯化, 得到含有葡萄糖和半乳糖的三萜类皂苷 IS1A。韦锦斌等^[8] 从金花茶水层萃取部分分离鉴定出冬青甙 II (ilexside II)。苏琳等^[23] 首次从金花茶叶中分离得到 3 个单体皂苷, 分别为人参皂苷 Rg_1 (ginsenoside Rg_1), 人参皂苷 F_1 (ginsenoside F_1) 和人参皂苷 F_5 (ginsenoside F_5), 其中人参皂苷 Rg_1 和 F_5 为首次从山茶属中分离得到。

1.5 挥发性成分 黄永林等^[24] 利用气质联用仪 (GC-MS) 测得金花茶叶蒸馏液中挥发性成分含量在 3% 以上的主要成分有安息香酸-2-羟基-甲酯 (benzoic acid-2-hydroxy-methyl ester), 苯甲醇 (benzyl alcohol), 顺-八氢戊搭烯 (cis-pentalene octahydro), 芳樟醇氧化物 (cis-linaloloxide), 苯乙醇 (phenylethyl alcohol), 2, 6-二甲基-3, 7-辛二烯-2, 6-二醇 (2, 6-dimethyl-3, 7-octadiene-2, 6-diol), 癸基异丁基邻苯二甲酸酯 (phthalic acid, decyl isobutyl ester)。魏青等^[25] 对普通金花茶叶和显脉金花茶叶的香气成分进行检测, 分析出显脉金花茶的香气成分有 26 种, 含量较多的主要是二十四烷 (tetracosane), 芳樟醇 (linalool), 小茴香醇 (fenchyl

alcohol)等,而普通金花茶的香气成分有45种,含量较多的主要为反油酸(elaidic acid),棕榈酸(palmitic acid),硬脂酸(stearic acid)等。目前对金花茶挥发性成分药理作用的研究较少,需进一步深入考察。

1.6 其他化学成分 韦锦斌等^[8]采用液质联用从金花茶水层萃取部分初步鉴定出(1R,3R,4R,5R)-1,3,4,5-四羟基环己烷羧酸[(1R,3R,4R,5R)-1,3,4,5-tetrahydrocyclohexanecarboxylic acid],胡萝卜酸(daucic acid),二羟基-6-甲氧基-四氢-2H-吡喃-3-氧基-四氢-2H-吡喃-3,4,5-三醇(dyhydroxyl-6-methoxy-tetrahydro-2H-pyran-3-oxyl-tetrahydro-2H-pyran-3,4,5-triol),桂皮酰奎尼酸(coumaroylquinic acid),1,3,4-三-O-乙酰-β-D-果糖基,3,6-三-O-乙酰-β-D-葡萄糖苷(1,3,4-tri-O-acetyl-β-D-fructofuranosyl,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranoside),2S,3aR,4'S,5'S,6R,6'R,7R,7aS)-6,6'-双[(乙酰氧基)甲基]四氢-4H,4'H-螺[1,3-二氧杂环戊烯(4,5-c)吡喃-2,3'-吡喃]-3a,4',5',7(6H)-基四乙酸酯,(2S,3R,4R,5R,6S)-2-(2S,3R,4S,5S,6R)-4,5-二羟基-2-[5-羟基-7-甲氧基-2-(4-甲氧苯基)-4-羧基-4H-色烯-6-基]-6-(羟甲基)-四氢-2H-吡喃-3-氧基)-4,5-二羟基-6-甲基-四氢-2H-吡喃-3-基乙酸酯。彭晓等^[13]采用反复硅胶柱色谱法、Sephadex LH-20柱色谱法,ODS柱色谱法、反复重结晶等方法对金花茶花的化学成分进行分离纯化,并从金花茶花乙醇提取物鉴定出羽扇豆醇(lupenol),齐墩果酸(oleanolic acid),胡萝卜苷(daucosterol),β-谷甾醇(β-sitosterol),原儿茶酸(protocatechuate),香草醛(vanillin)。

2 药理作用

金花茶具有抗肿瘤,抗氧化,降血脂,降血糖,抗过敏,抗皮肤光老化以及抑菌等药理作用,尤其是抗肿瘤和抗氧化作用,为研究热点。

2.1 抗肿瘤作用 金花茶花、叶以及种子提取物均具有一定的抗肿瘤作用。Peng等^[14]从金花茶花中分离得到1种新的酰化黄酮苷:槲皮素7-O-(6"-O-E-咖啡酰)-β-D-吡喃葡萄糖苷,它对人淋巴瘤U937细胞的IC₅₀值为140.1 mg·L⁻¹,进一步研究证明该单体成分通过激活Caspase-3活性诱导肿瘤细胞凋亡,推测其抗肿瘤活性可能与咖啡酰基团密不可分。Hua Zhu等^[26]证明金花茶叶70%乙醇提取物,40%~60%石油醚提取物,乙酸乙酯提取物以及正丁醇提取物对HepG2细胞具有增殖抑制能力,IC₅₀分别为222,198,332,184 mg·L⁻¹。韩立春等^[27]研究证明金花茶种子乙醇提取物的正丁醇部分和水溶部分

在体外对激素相关性肿瘤具有抑制作用,为抗肿瘤活性有效部位。

2.2 抗氧化作用 宁创恩等^[28]采用XAD16大孔吸附树脂对金花茶多酚进行初步分离纯化,通过建立不同的体外自由基体系(·OH, DPPH·, O₂⁻, NO₂⁻)和对还原能力的测定,发现金花茶多酚具有明显的清除自由基的活性和较强的还原能力,另外,还探讨了金花茶粗皂苷分离组分S, S1, S2对·OH, O₂⁻, NO₂⁻和H₂O₂的清除作用,结果表明对它们均有一定的清除能力^[28]。Wan等^[29]通过DPPH, ABTS⁺自由基清除率以及磷钼络合物法证明金花茶乙醇提取物丁醇萃取层的自由基清除能力最强,对DPPH, ABTS⁺自由基的EC₅₀值分别为37.64, 14.74 mg·L⁻¹,经分析水层中总酚含量较高,可能对金花茶抗氧化能力起着重要的作用。Song等^[20]对6种金花茶的抗氧化能力和总酚成分进行了分析,其中凹脉金花茶氧自由基吸收能力最强(2 270.9 μmol TE·g⁻¹)。综上所述,金花茶含有的皂苷类和多酚类成分对其抗氧化能力起着非常重要的作用。

2.3 其他药理作用 研究发现,金花茶提取物也具有降血脂,降血糖,抗过敏,抗皮肤光老化以及抑菌等药理作用。韦璐等^[15]将初步分离的金花茶多糖灌胃高血脂症小鼠2周后,发现高剂量(200 mg·kg⁻¹),中剂量(100 mg·kg⁻¹),低剂量(50 mg·kg⁻¹)均能显著降低小鼠血清中总胆固醇(TC),甘油三酯(TG),高密度脂蛋白胆固醇(HDL-C)水平,证明金花茶多糖具有明显的降血脂功能。夏星等^[4]研究发现金花茶叶提取物(3 g·kg⁻¹)不仅显著降低四氧嘧啶致糖尿病小鼠的空腹血糖,而且能抑制小鼠餐后血糖的升高,说明金花茶叶提取物具有一定的降血糖作用。王永奇等^[5]研究证明金花茶叶水提取物(400 mg·kg⁻¹),乙酸乙酯萃取物(100 mg·kg⁻¹)及凹脉金花茶种子醇提取物(100 mg·kg⁻¹)明显降低卵白蛋白(OVA),氢氧化铝[Al(OH)₃]混合液致敏大鼠血清免疫球蛋白(IgE)和白三烯(LT)的含量以及全血和肺泡灌洗液(BALF)中的嗜酸性粒细胞(EOS)数量,证明金花茶提取物具有抗过敏功效。王桥妹等^[6]探讨了金花茶对紫外致小鼠皮肤光老化的保护作用,结果证明金花茶水提取物(3.2 mg·g⁻¹·d⁻¹)能有效提高光老化小鼠皮肤中超氧化物歧化酶(SOD)活力,且能显著减轻小鼠皮肤组织受损程度,证明金花茶提取物具有抗皮肤光老化的作用。刘炎玲等^[7]通过抗菌试验发现金花茶水提取物对白色链球菌、福氏痢疾杆菌、绿脓杆菌、乙型链球菌及白喉杆菌抑制效果较好。

3 展望

金花茶化学成分较为复杂,目前对其研究主要集中在黄酮类化合物,药理作用研究主要集中于抗肿瘤和抗氧化作用,近年来关于金花茶化学成分和药理作用的研究取得了一定的进展,但是缺乏药理作用物质基础和作用机制的系统性研究,因此应对金花茶保持持续性研究,分析具体有效成分及作用机制,并探讨新的药理作用,为金花茶资源的充分开发利用提供理论依据。金花茶为国家级保护珍稀植物,近年来其快速繁育技术得到突破,资源量迅速增加,今后应大力发展人工嫁接及基因工程等技术对金花茶资源进行保护性开发利用,值得关注的是,我国卫生部第 9 号公告批准金花茶、显脉旋覆花(小黑药)等 5 种物品为新资源食品,对金花茶在药食同源品或药效营养品的研发提供了方向和依据。

[参考文献]

[1] Lin J N, Lin H Y, Yang N S, 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.

[2] 韦霄,黄兴贤,蒋运生,等. 3 种金花茶组植物提取物的抗氧化活性比较[J]. 中国中药杂志, 2011, 36(5):639-641.

[3] 宁恩创,秦小明,杨宏. 金花茶叶水提物的降脂功能试验研究[J]. 广西大学学报:自然科学版, 2005, 29(4):350-352.

[4] 夏星,黄嘉骏,王志萍,等. 金花茶叶的降血糖作用及急性毒性研究[J]. 时珍国医国药, 2013, 24(5):3-4.

[5] 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.

[6] 王桥妹,吴君相,吴建兰,等. 广西金花茶水提取物对小鼠皮肤光老化防护作用的实验研究[J]. 医学信息, 2015, 28(16):15-16.

[7] 刘炎玲,傅镜远. 广西金花茶生物学功能作用的研究[J]. 健康必读, 2011(11):347-347.

[8] 韦锦斌,农彩丽,苏志恒,等. 金花茶体外抗肿瘤活性及物质基础的初步研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2014, 20(10):169-174.

[9] 李石容. 金花茶茶花黄酮类化合物的分离纯化及抗氧化活性的初步研究[D]. 广州:广东海洋大学, 2012.

[10] 颜栋美,姚艾东. 金花茶多酚抗氧化性能的研究[J]. 河南工业大学学报:自然科学版, 2009, 30(2):42-45.

[11] 万春鹏,余燕影,曹树稳. 金花茶总皂苷对过氧化氢

诱导的内皮细胞损伤的保护作用[C]. 北京:中国化学会第 27 届学术年会, 2010.

[12] 陈全斌,湛志华,义祥辉. 金花茶抗氧化活性成分提取及其含量测定[J]. 广西热带农业, 2005, 98(3):1-1.

[13] 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.

[14] Peng X, Yu D Y, Feng B M, 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.

[15] 韦璐,秦小明,林华娟,等. 金花茶多糖的降血脂功能研究[J]. 食品科技, 2008, 33(7):247-249.

[16] 田晓春,秦小明,林华娟,等. 金花茶多糖理化性质的研究[J]. 中国食品学报, 2011, 11(8):47-52.

[17] 林华娟,田晓春,秦小明,等. 金花茶多糖单一成分的化学结构特征解析[J]. 食品科学, 2013, 34(3):141-146.

[18] 颜栋美,李仁菊. 高效液相色谱法测定金花茶中 5 种酚类物质的研究[J]. 河南工业大学学报, 2010, 1(1):60-60.

[19] 李仁菊. 广西金花茶中多酚的提取和抗氧化性能研究[D]. 南宁:广西大学, 2007.

[20] Song L, Wang X, Zheng X, et al. Polyphenolic antioxidant profiles of yellow camellia[J]. Food Chem, 2011, 129(2):351-357.

[21] 林华娟,秦小明,宁恩创,等. 金花茶皂甙分离纯化的初步研究[J]. 广西热带农业, 2009(2):1-4.

[22] 曾秋文,林华娟,秦小明,等. 金花茶皂甙的分离纯化研究[J]. 食品科技, 2010(10):233-237.

[23] 苏琳,莫建光,韦英亮,等. 金花茶叶皂苷类成分研究[J]. 中草药, 2012, 43(5):877-879.

[24] 黄永林,陈月圆,文永新,等. 金花茶挥发性成分的 GC-MS 分析[J]. 食品科技, 2009(8):257-260.

[25] 魏青,张凌云. 两种金花茶香气成分的对比分析[J]. 现代食品科技, 2013, 29(3):668-672.

[26] Zhu H, Zhao X, Sripanidkulchai B, et al. Antioxidative and cytotoxic effect of the extract from *Camellia nitidissima* Chi[J]. Isan J Pharm Sci, 2013, 7(1):11-17.

[27] 韩立春,史丽颖,于大永,等. 金花茶种子对激素相关性肿瘤体外抑制作用的实验研究[J]. 时珍国医国药, 2009, 20(12):3146-3148.

[28] 宁恩创,辛明,韦璐,等. 金花茶皂甙的抗氧化活性研究[J]. 食品科技, 2009(11):197-199.

[29] Wan C, Yu Y Y, Zhou S, et al. Antioxidant and free radical scavenging activity of *Camellia nitidissima* Chi[J]. Asian J Chem, 2011, 23(7):2893-2898.

[责任编辑 邹晓翠]