

茶树花黄酮类化合物研究进展

生吉萍^{1*}, 宿文凡¹, 石家豪², 施博轩³

(1. 中国人民大学农业与农村发展学院, 北京 100872; 2. 海南大学国际旅游学院, 海口 570228;
3. 中央民族大学信息工程学院, 北京 100081)

摘要: 在我国悠久的种茶历史中, 茶树花由于具有会与茶叶争夺营养的特点, 常常作为废弃物处理, 导致该资源得不到很好地开发和利用。研究发现, 茶树花成分与茶叶基本相似, 含有丰富的营养活性物质。随着越来越多的学者意识到茶树花的高价值, 有关茶树花营养成分及生理功能的研究逐渐深入开展。茶树花中黄酮类化合物含量高于其他花卉。黄酮类物质具有抗氧化、降血脂、抗菌及抗病毒、抗肿瘤、抗炎等生物活性, 可作为制备保健食品或药品的良好原料。目前从茶树花中提取黄酮物质的常用方法有热回流提取法、有机溶剂萃取法、超声和微波辅助萃取法等, 分离纯化方法有柱层析色谱法, 化学成分检测方法常用色谱质谱联用法。本文在分析黄酮类化合物的基本结构和理化性质的基础上, 总结了茶树花黄酮类化合物生理功能, 综述了其提取分离、纯化、检测方法的研究进展, 旨在为大规模开发和利用茶树花黄酮提供技术储备, 为今后深入研究与广泛应用提供参考。

关键词: 茶树花; 黄酮类化合物; 生理功能; 提取; 分离; 检测技术

Research progress of flavonoids in tea flower

SHENG Ji-Ping^{1*}, SU Wen-Fan¹, SHI Jia-Hao², SHI Bo-Xuan³

(1. School of Agricultural Economics and Rural Development, Renmin University of China, Beijing 100872, China; 2. International Tourism College, Hainan University, Haikou 570228, China; 3. Information Engineering College, Minzu University of China, Beijing 100081, China)

ABSTRACT: In the long history of tea planting in China, tea flowers are often treated as waste because of their nutritional competition with tea leaves, so that these resources can not be well developed and utilized. The study has found that the components contained in tea flower are basically similar to tea and they are rich in nutritional active substances. As more and more scholars are aware of the high value of tea flower, the research on its nutritional components and physiological functions is gradually carried out. The content of flavonoids in tea flowers is higher than those in other flowers. Flavonoids have antioxidant, hypolipidemic, antibacterial, antiviral, antitumor, anti-inflammatory and other biological activities, as they can be used as good raw materials for the preparation of health food or drugs. At present, the main methods of extracting flavonoids from tea flower are thermal reflux extraction, organic solvent extraction, ultrasonic and microwave assisted extraction, etc. The commonly used separation and purification methods include column chromatography, and the mainly determination method of

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC1603300)、国家自然科学基金重点项目(71633005)

Fund: Supported by the National Key Research and Development Program of China (2018YFC1603300), and the Key Project of National Natural Science Foundation of China (71633005)

***通信作者:** 生吉萍, 博士, 教授, 主要研究方向为食品科学与食品经济管理。E-mail: shengjiping@126.com

***Corresponding author:** SHENG Ji-Ping, Ph.D, Professor, School of Agricultural Economics and Rural Development, Renmin University of China, No.59 Zhongguancun Dajie, Beijing 100872, China. E-mail: shengjiping@126.com

chemical composition is chromatography-mass spectrometry. Based on the analysis of the basic structure and physicochemical properties of flavonoids, this paper summarized the physiological functions of flavonoids from tea flower, and reviewed the research progress of their extraction, separation, purification and detection methods, aiming to provide technical reserves for large-scale development and utilization of flavonoids from tea flower, and provide reference for further research and wide application in the future.

KEY WORDS: tea flower; flavonoids; physiological function; extraction; separation; detection technology

0 引言

我国是全球第一产茶大国,茶园面积广阔,茶树(*Camellia sinensis*)种植历史悠久。茶树花(tea flower 或 tea blossom)是茶树的生殖器官,它常常因与茶叶争夺营养而当作废弃物处理。然而相关研究已证实茶树花中营养成分的种类及含量与茶叶基本相似,含有茶多酚、蛋白质、氨基酸、茶皂素、茶多糖、黄酮类物质等多种活性物质^[1-3],这些成分具有解毒、抑菌、降血糖、延缓衰老、防癌抗癌和增强免疫力等功效^[4-6]。2013 年原国家卫生部颁布第 1 号公告,批准茶树花等资源为新资源食品。至此,越来越多的学者对茶树花营养成分的基本结构、理化性质和生理特性展开了研究。黄酮类化合物(flavonoids)是影响茶叶颜色和滋味的主要物质,常常以黄酮苷的形式存在于茶树的新芽、嫩叶、茶树花、茶籽中,也有少量以苷元的形式存在^[7]。茶树花中黄酮类化合物含量高于其他花卉,其抗氧化、降血脂、抗肿瘤等功效逐渐得到验证^[8]。基于此,本文围绕茶树花中的黄酮类化合物,在分析其基本化学结构、理化特性和检测含量的基础上,总结茶树花黄酮类化合物的生物活性,通过借鉴天然植物黄酮类化合物生理功能的开发经验,阐明茶树花黄酮类化合物其他功能的验证与功效开发的努力方向,并通过综述茶树花黄酮类化合物提取、分离纯化方法的研究进展,为探索茶树花黄酮类化合物高效利用的途径提供理论参考和技术支撑。

1 茶树花中的黄酮类化合物

1.1 黄酮类化合物的基本结构

黄酮类化合物以前指其基本母核为 2-苯基色原酮(2-phenyl-chromones)一类化合物(图 1)。目前是指具有 2 个酚羟基的苯环通过中央三碳原子连结成的一系列化合物^[9]。黄酮类化合物因分子中多具有酚羟基,故显酸性。酸性强弱因酚羟基数目、位置而异。黄酮类化合物结构中常连接有酚羟基、甲氧基、甲基、异戊烯基等官能团。此外,它还常与糖结合成苷。根据 B 环连接位置(2 位或 3 位)、C 环氧化程度、C 环是否成环等将黄酮类化合物分为 7 大类:黄酮和黄酮醇、二氢黄酮和二氢黄酮醇、异黄酮和二氢异黄酮、查耳酮和二氢查耳酮类、橙酮类、花色苷和黄烷醇类及其他黄酮类^[10-11]。天然黄酮类化合物多以苷类形式存在,由糖的种类、数量、连接位置及连接方式不同可以组成各种各样黄酮苷类。

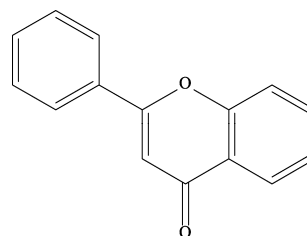


图 1 黄酮分子式

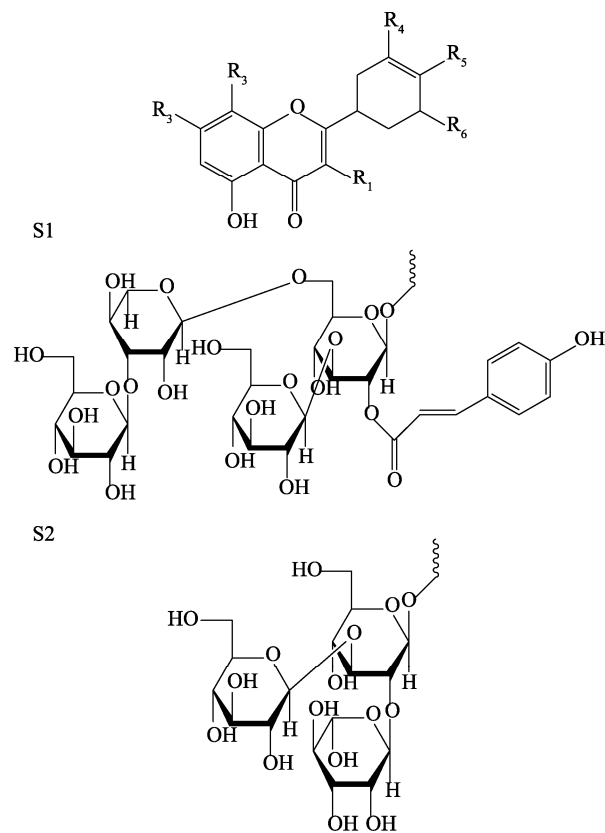
Fig.1 Molecular formula of flavonoids

1.2 茶树花黄酮类化合物结构

相比茶叶、茶树新芽中含有的黄酮种类,茶树花所含黄酮的种类相对较少。已有研究从茶树花中分离出了 18 种黄酮醇类物质,包括槲皮素、山奈酚和蓖麻素及其衍生物等。它们具有多种化学结构形式,主要以糖苷结构为主,如图 2 所示,其中的糖基 R_1 由葡萄糖(glucose, Glc)、鼠李糖(rhamnose, Rha)、半乳糖(galactose, Gal)及二糖苷和三糖苷组成^[12-13]。YOSHIKAWA 等^[14]从茶树花提取物中分离出 5 种黄酮醇苷,分别是杨梅素-3-O-半乳糖苷(My-Gal)、槲皮素-3-O-半乳糖苷(Que-Gal)、山奈酚-3-O-半乳糖苷(Kae-Gal)、山奈酚-3-O-葡萄糖苷(Kae-Glc)、山奈酚-3-O-鼠李糖葡萄糖苷(Kae-Rha-Glc)。CHEN 等^[15]系统总结了茶树花营养成分的化学结构和生理功能,其中主要黄酮醇的结构和含量如表 1 所示。

1.3 茶树花黄酮类化合物含量

经检测,茶树花中黄酮类化合物含量为 0.141%~0.162%^[3],这一比例高于其他花卉。在茶树花从初开到完全开放的过程中,完全开放期所含有的黄酮类化合物稍高于露白期和初开期^[19]。茶树花不同部位含有的黄酮类化合物含量有所不同。茶树花花瓣和花蕾中总黄酮含量分别为 1230 和 1130 mg/100 g,含量均高于茶叶(178 mg/100 g)^[20]。茶树花花瓣中的黄酮类化合物含量是雄蕊和雌蕊的 1.55 倍、花托和花梗的 4.39 倍^[19]。茶树花花粉中含有的黄酮类化合物比其他种类花粉中的含量更多^[21],化合物类型包括黄酮醇、杨梅黄酮、槲皮酮等^[1]。茶树花黄酮类物质结构和含量也受到茶树花品种的影响。李金等^[22]对茶树花中的黄酮苷进行测定和分析,发现茶树花中含量最高的 2 种黄酮苷为山奈酚-3-O-芸香糖葡萄糖苷和山奈酚-3-O-芸香糖半乳糖苷。通过对不同品种茶树花中各黄酮苷组分的含量进行比较,发现黄酮苷组分的分布呈现明显的品种特异性,且不同苷元的黄酮苷含量由少到多依次为杨梅素苷、槲皮素苷、山奈酚苷,并且均以三糖基黄酮苷为主。



注: 图中字母所示见表 1。

图 2 茶树花中黄酮醇的化学结构

Fig.2 Chemical structures of flavonols in tea flowers

1.4 黄酮类化合物的理化性质

1.4.1 物理性质

黄酮苷固体为无定形粉末, 其余黄酮类化合物多为结晶性固体。黄酮类化合物之所以可以呈现出各种各样的颜色是由于其母核内形成交叉共轭体系, 并通过电子转移、重排, 使共轭链延长, 因而显现出颜色^[9]。黄酮苷一般易溶于水、乙醇、甲醇等极性强的溶剂中; 但难溶于或不溶于苯、氯仿等有机溶剂中。糖链越长则水溶度越大。

1.4.2 显色反应

茶树花中的黄酮醇类、黄酮类化合物具有黄酮特征颜色反应、紫外吸收光谱(ultraviolet absorption spectrum, UVAS)等反应, 这些显色反应便于茶树花黄酮的定性鉴定, 有助于其在食品、医药和化妆品等行业的广泛应用。

(1)盐酸-镁粉(或锌粉)反应为鉴定黄酮类化合物最常用的颜色反应, 反应机制普遍认为是生成了阳碳原子的缘故。

(2)四氢硼钠(NaBH₄)是对二氢黄酮类化合物专属性较高的一种还原剂, 产生的颜色由红到紫, 深浅不同, 而与其他黄酮类化合物均不显色。

(3)黄酮类化合物分子由于含有特殊的结构单元, 故可与铝盐、铅盐、锆盐、镁盐、镉盐、铁盐等试剂产生化学反应, 生成有色络合物。与 1%三氯化铝或硝酸铝溶液反应生成的络合物多为黄色($\lambda_{\max}$ =415 nm), 并伴有荧光, 可利用这个反应和分光光度计对黄酮类物质的含量进行鉴定或定量分析。

表 1 茶树花中部分黄酮醇的化学结构及含量的鉴定
Table 1 Chemical structures and contents of main flavonols identified in tea flowers

主要成分	R ₁ 一号位	R ₂ 二号位	R ₃ 三号位	R ₄ 四号位	R ₅ 五号位	R ₆ 六号位	含量/ (mg/g, DW)	参考文献
rutin	Glc ^{6,1} Rha	OH	H	H	OH	OH	<0.05~1.35	[16-17]
quercetin	OH	OH	H	OH	OH	H	< 0.05~0.24	
quercetin 3-O- β -D-galactopyranoside	Gal	OH	H	OH	OH	H	< 0.05~1.06	
quercetin 3-O- β -D-glucopyranoside	Glc	OH	H	OH	OH	H	< 0.05~0.63	
myricetin 3-O- β -D-galactopyranoside	Gal	OH	H	OH	OH	OH	0.012	[13]
kaempferol	OH	OH	H	H	OH	H	0.024~0.30	[16-18]
kaempferol 3-O- β -D-galactopyranoside	Gal	OH	H	H	OH	H	0.037~2.03	[16-17]
kaempferol 3-O- β -D-glucopyranoside	Glc	OH	H	H	OH	H	0.030~3.46	
kaempferol 3-O-[α -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- α -D-glucopyranoside]	Glc ^{6,1} Rha	OH	H	H	OH	H	0.014~2.61	[16-18]
kaempferol 3-O-[α -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-galactopyranoside]	Gal ^{6,1} Rha	OH	H	H	OH	H	0.017~0.02	[17-18]
kaempferol 3-O- β -D-glucopyranoside-(1 $\rightarrow$ 3)-[α -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-galactopyranoside]	Gal ^{6,1} Rha ^{3,1} Glc	OH	H	H	OH	H	0.28~3.71	
kaempferol 3-O- β -D-glucopyranoside-(1 $\rightarrow$ 3)-[α -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-glucopyranoside]	Glc ^{6,1} Rha ^{3,1} Glc	OH	H	H	OH	H	0.18~8.33	[16-18]

表 1(续)

主要成分	R ₁ 一号位	R ₂ 二号位	R ₃ 三号位	R ₄ 四号位	R ₅ 五号位	R ₆ 六号位	含量/ (mg/g, DW)	参考文献
kaempferol 3-O-(2"-O- <i>p-trans</i> -coumaroyl)- β -D-glucopyranoside	Glc ² -E- <i>p</i> -coumaroyl	OH	H	H	OH	H	0.0073	[18]
kaempferol 3,7,4'-O-triglucoside	Glc	Glc	H	H	Glc	H	未知	
kaempferol 3-O-galactoside 7-O-rhamnoside	Gal	Rha	H	H	OH	H	未知	[16]
quercetin 3-O-rhamnosyl-rhamnosyl-glucoside	Rha-Rha-Glc	OH	H	OH	OH	H	未知	
chakaflavonoide A	S ₁	OH	H	H	OH	H	0.53	[18]
chakaflavonoide B	S ₂	OH	OCH ₃	H	OH	H	未知	[17]

2 茶树花黄酮类化合物的生理功能

2.1 抗氧化作用

自由基与机体衰老、免疫反应、炎症反应、肿瘤等疾病的成因有直接关系，而黄酮类化合物具有清除自由基和抗氧化的功效。陈小萍等^[23]首次测定出了茶树花黄酮提取物的抗氧化效果，发现茶树花黄酮提取物对羟基自由基(hydroxyl radical, ·OH)的清除效果优于维生素 C，抗氧化能力较强，这为开展茶树花黄酮提取物生理功能的研究奠定了基础。随后，曹炜等^[24]应用 1,6-二苯基-1,3,5-己三烯为荧光探针，超氧阴离子自由基和羟基自由基致鼠红细胞膜氧化损伤为模型，研究了茶树花粉黄酮、油菜花粉黄酮对鼠红细胞膜氧化损伤的影响，表明茶树花粉黄酮对超氧阴离子自由基和羟基自由基引起的鼠红细胞膜的氧化损伤有保护作用。YANG 等^[25]分别用氯仿、乙酸乙酯和正丁醇对蒸馏水和 70%乙醇茶树花提取物进行分离，测定茶树花各提取物对 2,2-二苯基-1-苦味酸的清除活性。实验结果表明，茶树花乙醇提取物(ethyl acetate fraction of ethanol-extract, EEA)的乙酸乙酯部分对羟基自由基的猝灭活性最高(SC₅₀ 11.6 μg/mL)，其次是茶树花乙醇提取物(ethanol-extract, EE)(SC₅₀ 19.7 μg/mL)，这两个组分中的黄酮含量高于其他组分，推断黄酮具有较强的清除自由基能力。更进一步的研究显示在茶树花的乙醇提取物中，有 8 种儿茶素和 5 种黄酮苷对茶树花抗氧化活性起到重要作用^[26]。

2.2 抗血管硬化作用

黄酮类化合物能够通过多途径、多靶点防治心脑血管疾病，具有抗动脉粥样硬化、扩张血管、降血压、抗血栓、抗血小板活性和抑制血小板聚集等作用^[27]。具有预防心脑血管疾病的黄酮类化合物主要分为黄酮类、黄酮醇类、异黄酮类、黄烷-3-醇和查尔酮五种类型^[28]。相关研究发现，茶树花中的山奈酚 3-O-Glc-(1→3)-Rha-(1→6)-Glc、山奈酚 3-O-Glc-(1→3)-Rha-(1→6)-Gal 等黄酮类化合物，对油酸白蛋白诱导的 HepG2 细胞脂质积累有抑制活性^[17]，该实验为茶树花黄酮降血脂功能的开发提供了有力支撑。黄酮类

化合物还能通过抑制内皮素(endothelin, ET)合成、抑制肾素-血管紧张素-醛固酮系统、阻断钙离子通道、抑制血管平滑肌细胞增殖等方式有效调节血压^[29]，从而改善血管脆性和通透性，起到抗血管硬化、预防心脑血管疾病等方面的作用。

2.3 抗肿瘤作用

黄酮类化合物能够通过抑制癌细胞增殖、抑制致癌基因的表达、增强抑癌基因的表达、提高机体免疫力等途径，发挥抗肿瘤作用。向明钧等^[30]从粉碎粒度为 60 目的茶树花中，选用乙醇作为提取剂，采用超声波辅助提取黄酮类物质，获得收率为 4.7 mg/g 的茶树花黄酮粗提物。在 37℃ 5% CO₂ 条件下培养 MCF-7 癌细胞 24 h 后加入茶树花黄酮粗提物溶液，再继续培养 24、48、72 h 后细胞逐渐死亡，而对照组则未见细胞死亡，表明茶树花中的黄酮类物质能较强地抑制癌细胞 MCF-7 的生长。ERHART 等^[31]发现黄酮类化合物能通过激活 caspase 家族多个蛋白酶并且减少抗凋亡因子 Bcl-2 蛋白的表达而诱导 HCT-116 结肠癌细胞的凋亡。现有研究证实了从黄芩^[32]、黄花羊耳蒜^[33]、藤本豆腐荚^[34]等植物中提取的天然黄酮所具有的抗肿瘤活性，这为进一步开展茶树花黄酮类化合物抗癌抗肿瘤方面的功能验证实验提供思路参考。

2.4 抗菌及抗病毒作用

黄酮类化合物可以抑制细菌 DNA 和 RNA 的表达、影响核酸的合成，还可以影响细胞膜合成和常规能量代谢^[35]。大量研究表明黄酮可通过破坏细胞壁及细胞膜的完整性，致使微生物细胞内成分释放而引起核苷酸合成等功能障碍，从而阻止微生物的生长，达到抑菌、抗病毒的作用。黄酮类化合物对细菌的抑制是有选择性的，如周强等^[36]研究表明，黄酮醇类化合物能够抑制枯草芽孢杆菌，而对黑曲霉菌和酿酒酵母菌无明显的抑制效果。许兰等^[37]验证了含有 2%黄酮的茶树花提取物对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌均具有显著的抑菌作用，最小抑菌浓度(minimum inhibitory concentration, MIC)分别为 4.5 和 9.0 mg/mL。另外，黄酮类化合物还有抗病毒、抗流感的功效。石铨等^[38]利用色谱、

光谱等技术从银翘散抗流感病毒有效部位群中分离出 6 种黄酮类物质,因而推断其为抗流感作用的物质基础之一。

2.5 抗炎作用

炎症反应是一个复杂的生理、病理过程,既是一种保护性防御反应也是引起人类多种疾病的通路。黄酮类化合物具有显著的抗炎作用,其作用机制主要包括影响前列腺素和一氧化氮(nitric oxide, NO)的产生、抑制炎症细胞因子产生、影响细胞信号传导途径、调节氧化应激和抗氧化平衡等方面^[39-40]。其中,多种炎症信号转导需要 NO 参与,在炎症反应的每一阶段都有 NO 产生,故抑制 NO 生成则是抗炎活性的直接指标^[41]。晏俊玲等^[42]通过超声辅助提取法提取出苦笋总黄酮,并发现 NO 抑制率随着苦笋总黄酮浓度的升高而增大,当苦笋总黄酮浓度为 1.20 mg/mL 时,NO 产生抑制率可达到 93.94%,说明在此浓度下苦笋总黄酮提取液可较好地抑制 LPS 诱导小鼠腹腔巨噬细胞中 NO 的产生,同时可推测苦笋总黄酮提取物具有一定的抗炎活性。天然黄酮类成分被证实有较好的抗炎作用,而有关茶树花黄酮类化合物的抗炎机制及作用机制尚未十分明确,对其研究和应用还需进一步开展。

2.6 抗肝脏毒性作用

新陈代谢过程中肝脏起着重要作用,这个重要的器官不断地从血液中获取营养物质,很容易遭受有毒物质的影响而损伤肝功能。各种黄酮类化合物如黄酮类、黄酮醇类、二氢黄酮类、异黄酮类、黄烷酮类等对化学性肝损伤、药物性肝损伤、免疫性肝损伤、酒精性肝损伤、缺血/再灌注性肝损伤等实验性肝损伤均有不同程度的保护作用^[43]。这种保护作用与黄酮化合物清除自由基^[44]、调节免疫功能、减少氧化应激和炎症反应^[45]等有关。肝病的诊断和愈后评价有两个重要的指标:丙氨酸转氨酶和天冬氨酸转氨酶。有研究表明,黄酮类化合物能显著降低二者活性,进而减轻肝组织损伤程度,提高肝脏功能。王晴等^[46]用超声辅助乙醇提取出王枣子花(isodon amethystoides)中的总黄酮,研究发现预先灌胃王枣子花总黄酮各萃取相组小鼠血清丙氨酸转氨酶和天冬氨酸转氨酶活性显著低于模型组,不同极性的总黄酮对 CCl₄ 致小鼠(mus musculus)肝损伤的保护作用。目前有关茶树花黄酮类化合物的抗肝脏毒性作用需要得到有力证实和应用。

3 茶树花黄酮类化合物分析

3.1 提取方法

针对茶树花黄酮的基本结构和理化性质所采用的提取分离方法主要有热回流提取法、有机溶剂萃取法、超声和微波辅助萃取法等^[47]。有机溶剂提取方法^[48]多适用于提取植物中的黄酮类化合物,而微波辅助提取法^[49-50]效率更

高,是提取植物黄酮的有效方式。陈小萍等^[23]首次运用乙醇热回流提取法、超声波振荡提取法和超声波结合热提法从茶树花中提取出黄酮成分。通过筛选实验确定了 3 种提取方法的最优工艺条件,其中热回流提取的最优工艺为:提取剂选 95%的乙醇、料液比为 1:15 (g/mL)、提取温度为 80 °C、提取时间为 90 min;超声波振荡提取最优工艺条件为:提取剂选 95%的乙醇、料液比为 1:30 (g/mL)、提取温度为 45 °C、提取时间为 80 min。随后对比了不同提取方法得到的黄酮成分对羟自由基的清除效果,显示出由超声波结合热提法获得的茶树花黄酮提取物清除羟自由基效果最好,抗氧化能力较强。光谱扫描的结果显示:该黄酮类化合物可能以黄酮醇类为主。通过实验提取出的高抗氧化活性的黄酮类物质可以进一步应用于食品、化妆品、保健品和药品等行业。

3.2 分离纯化工艺

在不同茶树品种花中茶树花黄酮分离纯化工艺研究方面,现有研究大多运用柱层析色谱法等对茶树花黄酮成分进行分离纯化,取得了良好的效果。李金^[7]利用响应面实验优化了醇提工艺参数,确定出茶树花总黄酮最佳醇提条件。在静态吸附实验基础上,从 4 种不同树脂中筛选出 AB-8 为纯化效果最佳的大孔吸附树脂并建立了最适纯化分离方法。

3.3 检测技术

现有研究通过采用紫外-可见分光光度法、高效液相色谱法、离子色谱分析法测定了不同茶树花中的功能性成分含量^[51]。除此之外,色谱质谱联用技术由于具有高通量、高选择性和高灵敏度的特点,也逐渐应用到茶树花化学成分的检测鉴定研究中。李金^[7]采用超高效液相色谱-二极管阵列检测-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-mass spectrometry, UPLC-MS)对不同品种的茶树花黄酮苷进行检测,以杨梅素、槲皮素、山柰酚 3 种黄酮醇作为标准品进行黄酮苷等量分析,比较分析了其不同品种茶树花中的黄酮苷在种类与含量上的差异性。冷杨等^[52]采用超高效液相色谱-高分辨质谱法(ultra performance liquid chromatography-high resolution mass spectrometry, UPLC-HRMS)实现了茶树花中各类化学成分种类和含量同时分析检测,共检测出 137 种化学成分。在此基础上,利用整合过滤策略(integrated filtering strategy, IFS)对目标类型化学成分进行快速靶向识别,检测出茶树花中的黄酮含量为 1192.88 μg/g,共鉴定出 38 种黄酮类结构成分,其中单个成分含量最高的为芦丁,含量为 204.84 μg/g。该实验全面揭示了茶树花中各类化学成分的富集情况,有效提高了成分定性分析的效率和覆盖面,为茶树花的深度开发和利用提供了有价值的数据信息。

目前有关茶树花黄酮的提取、分离纯化、成分检测鉴

定等研究逐渐完善, 后续还应结合现有的植物黄酮分离纯化技术(如膜分离技术、高效毛细管电泳法、高速逆流色谱分离法等), 围绕茶树花中黄酮类化合物开展更多的实验研究, 为茶树花资源的开发和应用提供更加全面的技术支持和理论参考。

4 展 望

随着研究的深入, 茶树花黄酮类化合物的分子结构和含量逐渐明确, 其抗氧化、降血脂、抗菌等功能逐渐得到证实。利用提取分离纯化技术得到了较高纯度的茶树花黄酮物质, 为功能性食品、药品、日用品等相关产品开发提供了良好原料。茶树花黄酮类化合物具有广阔的开发应用价值, 今后对其还需要大量的实验研究来丰富和完善相关内容。(1)参考茶叶或其他物质中黄酮的提取分离技术, 在传统方式的基础上, 应尝试采用更多的茶树花黄酮提取纯化工艺, 不断提高提取纯度。(2)对提取出的茶树花黄酮物质进一步做基因层面的研究, 开展茶树花黄酮生化合成和分子生物学分析, 为今后茶树花黄酮物质的研究提供更全面的理论基础。(3)黄酮物质具有很多对健康有益的生物活性, 而对茶树花黄酮生理功能的研究大多集中在其抗氧化、降血脂方面, 其他功能的验证与功效的开发还需要更多的实验进行支持。

据国家统计局数据, 2020 年我国茶园面积共 4824 万亩^[53], 由 1 亩茶园可产干花 75~115 kg 进行推算, 若全国 70% 茶园的茶树花得以利用, 能够生产茶树花干花原料 200 多万 t。我国茶树花资源总量之大, 若能加以合理开发利用, 将极大提升全民膳食营养水平和保健水平, 并在延长茶产业链、提高茶产品附加值、增加茶农收入等方面产生重要影响。总之, 茶树花资源的研究前景非常广阔, 挖掘茶树花资源价值可以产生良好的经济效益、社会效益和生态效益, 不断推动产业发展和乡村振兴。

参考文献

- [1] 谭月萍, 彭雄根, 尹钟, 等. 茶树花的主要生化成分及生物活性研究进展[J]. 茶叶通讯, 2019, 46(1): 6-9.
TAN YP, PENG XG, YIN Z, *et al.* Research progress on main biochemical components and bioactivity of tea flowers [J]. Tea Commun, 2019, 46(1): 6-9.
- [2] 生吉萍, 宿文凡. 茶树花多糖研究进展[J]. 食品科学技术学报, 2021, 39(3): 22-29.
SHENG JP, SU WF. Research progress of tea flower polysaccharide [J]. J Food Sci Technol, 2021, 39(3): 22-29.
- [3] 刁梦瑶, 申琳, 生吉萍. 茶树花资源研究利用现状与展望[J]. 中国食物与营养, 2017, 23(12): 24-28.
DIAO MY, SHEN L, SHENG JP. The status and prospect of utilization of tea (*Camellia sinensis*) flower [J]. Food Nutri China, 2017, 23(12): 24-28.
- [4] WAY TD, LIN HY, HUA KT, *et al.* Beneficial effects of different tea flowers against human breast cancer MCF-7 cells [J]. Food Chem, 2009, 114(4): 1231-1236.
- [5] LIN YS, WU SS, LIN JK. Determination of tea polyphenols and caffeine in tea flowers (*Camellia sinensis*) and their hydroxyl radical scavenging and nitric oxide suppressing effects [J]. J Agric Food Chem, 2003, 51(4): 975-980.
- [6] HAN Q, LING ZJ, HE PM, *et al.* Immunomodulatory and antitumor activity of polysaccharide isolated from tea plant flower [J]. Prog Biochem Biophys, 2010, 37(6): 646-653.
- [7] 李金. 茶树花黄酮提取分离的参数优化与品种间的差异性研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2019.
LI J. Research on optimization for extraction and isolation of tea flowers flavones and variances of tea flowers flavones among various cultivars [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2019.
- [8] 生吉萍. 茶树花资源开发与利用[M]. 北京: 中国农业科学技术出版社, 2021.
SHENG JP. Development and utilization of tea flower resources [M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2021.
- [9] 万新焕, 陈新梅, 马山, 等. 黄酮类化合物提取新方法的应用[J]. 中草药, 2019, 50(15): 3691-3699.
WAN XH, CHEN XM, MA S, *et al.* Application of new extraction methods of flavonoids [J]. Chin Herb Med, 2019, 50(15): 3691-3699.
- [10] HODNICK WF, MILOSAVLJEVIC EB, NELSON JH, *et al.* Electrochemistry of flavonoids. Relationships between redox potentials, inhibition of mitochondrial respiration, and production of oxygen radicals by flavonoids [J]. Biochem Pharmacol, 1988, 37(13): 2607-2611.
- [11] HAVSTEENB H. The biochemistry and medical significance of the flavonoids [J]. Pharmacol Therapeut, 2002, 96(2-3): 67-202.
- [12] CHEN D, DING Y, CHEN GJ, *et al.* Components identification and nutritional value exploration of tea (*Camellia sinensis* L.) flower extract: Evidence for functional food [J]. Food Res Int, 2020, 132: 109100.
- [13] OHTA T, NAKAMURA S, MATSUMOTO T, *et al.* Chemical structure of an acylated oleanane-type triterpene oligoglycoside and anti-inflammatory constituents from the flower buds of *Camellia sinensis* [J]. Nat Prod Commun, 2017, 12(8): 1193-1196.
- [14] YOSHIKAWA M, MORIKAW T, YAMAMOTO K, *et al.* Florasaponins A-C, acylated oleanane-type triterpene oligoglycosides with anti-hyperlipidemic activities from flowers of the tea plant (*Camellia sinensis*) [J]. J Nat Prod, 2005, 68(9): 1360-1365.
- [15] CHEN D, CHEN GJ, SYN Y, *et al.* Physiological genetics, chemical composition, health benefits and toxicology of tea (*Camellia sinensis* L.) flower: A review [J]. Food Res Int, 2020, 137: 109584.
- [16] MORIKAWA T, LEE IJ, OKUGAWA S, *et al.* Quantitative analysis of catechin, flavonoid, and saponin constituents in "tea flower", the flower buds of *Camellia sinensis*, from different regions in Taiwan [J]. Nat Prod Commun, 2013, 8(11): 1553-1557.
- [17] 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 LC-MS [J]. Food Chem, 2013b, 140(1-2): 353-360.
- [18] YOSHIKAWA M, SUGIMOTO S, NAKAMURA S, *et al.* Medicinal flowers. XXII. structures of chakasaponins V and VI, chakanoside I, and chakaflavonoside afrom flower buds of Chinese tea plant (*Camellia*

- sinensis*) [J]. Chem Pharm Bull, 2008, 56(9): 1297–1303.
- [19] 刘丹. 茶树花生长过程中内含成分变化及茶树花茯砖茶开发研究[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2019.
- LIU D. Study on the changes of ingredients in the growth process of tea blossom and the development of tea blossom fu brick tea [D]. Changsha: Hunan Agricultural University, 2019.
- [20] 陈冬梅, 李铭, 陈明星. 五指山茶花功能性成分分析[J]. 食品研究与开发, 2017, 38(7): 119–121.
- CHEN DM, LI M, CHEN MX. The analysis of functional components in wuzhishan tea plant flower [J]. Food Res Dev, 2017, 38(7): 119–121.
- [21] 李英华, 胡福良, 朱威, 等. 我国花粉化学成分的研究进展[J]. 养蜂科技, 2005, (4): 7–16.
- LI YH, HU FL, ZHU W, *et al.* The recent advances in pollen components in China [J]. Api Sci Technol, 2005, (4): 7–16.
- [22] 李金, 陈莲芙, 金惠恩, 等. 不同茶树品种的茶树花黄酮苷研究[J]. 浙江大学学报(农业与生命科学版), 2019, 45(6): 707–714.
- LI J, CHEN LF, JIN ENH, *et al.* Study on flavonoid glycosides of different tea varieties [J]. J Zhejiang Univ (Agric Life Sci Ed), 2019, 45(6): 707–714.
- [23] 陈小萍, 张卫明, 史劲松, 等. 茶树花黄酮的提取及对羟自由基的清除效果[J]. 南京师大学报(自然科学版), 2007, 30(2): 93–97.
- CHEN XP, ZHANG WM, SHI JS, *et al.* Research on extracting tea flower flavonoids and its effect on hydroxyl radicals [J]. J Nanjing Normal Univ (Nat Sci Ed), 2007, 30(2): 93–97.
- [24] 曹伟, 尉亚辉, 郭斌, 等. 用荧光探针法研究茶叶花粉黄酮对氧自由基致鼠红细胞膜氧化损伤的保护作用[J]. 光子学报, 2002, (4): 394–397.
- CAO W, WEI YH, GUO B, *et al.* The protective effects of tea pollen flavonoids on oxidative injury of erythrocyte membrane (induced by oxygen radicals) by fluorescence probe [J]. Acta Photonica Sinic, 2002, (4): 394–397.
- [25] YANG ZY, JIE GL, HE PM, *et al.* Study on the antioxidant activity of tea flowers (*Camellia sinensis*) [J]. Asia Pac J Clin Nutr, 2007, 16(1): 148–152.
- [26] YANG ZY, TU YY, BALDERMANN S, *et al.* Isolation and identification of compounds from the ethanolic extract of flowers of the tea (*Camellia sinensis*) plant and their contribution to the antioxidant capacity [J]. Food Sci Technol, 2009, 42(8): 1439–1443.
- [27] ALMEIDA RB, PEREIRA AC, CORTES SF, *et al.* Vascular effects of flavonoids [J]. Curr Med Chem, 2016, 23(1): 87–102.
- [28] 张怀民, 杨虹, 郑海洲. 天然黄酮类化合物防治心脑血管疾病的研究进展[J]. 中国新药与临床杂志, 2016, 35(10): 704–708.
- ZHANG HM, YANG H, ZHENG HZ. Research progress of natural flavonoids in prevention and treatment of cardiovascular and cerebrovascular diseases [J]. Chin J New Drugs Clin Rem, 2016, 35(10): 704–708.
- [29] 司延如, 尹凌轩, 王国辉, 等. 天然黄酮类化合物对血压的调节作用机制研究进展[J]. 山东医药, 2020, 60(36): 108–111.
- SI YR, YIN JX, WANG GH, *et al.* Research progress on the regulatory mechanism of natural flavonoids on blood pressure [J]. Shandong Med, 2020, 60(36): 108–111.
- [30] 向明钧, 周卫华, 石发宽, 等. 茶树花黄酮类物质抗肿瘤作用研究[J]. 食品工业科技, 2013, 34(12): 157–160.
- XIANG MJ, ZHOU WH, SHI FK, *et al.* Study on antitumor effect of flavonoids from tea flower [J]. Food Ind Sci Technol, 2013, 34(12): 157–160.
- [31] ERHART L M, LANKAT-BUTTGEREIT B, SCHMIDT H, *et al.* Flavone initiates a hierarchical activation of the caspase-cascade in colon cancer cells [J]. Apoptosis, 2005, 10(3): 611–617.
- [32] 陈晓亮, 马世龙, 杜金叶, 等. 黄芩中总黄酮提取工艺优化及抗肿瘤活性研究[J]. 农业与技术, 2021, 41(11): 1–4.
- CHEN XL, MA SL, DU JY, *et al.* Optimization of extraction technology and antitumor activity of total flavonoids from *Scutellaria baicalensis* [J]. Agric Technol, 2021, 41(11): 1–4.
- [33] 周敏, 邹毅, 陈小兵. 黄花草耳蒜黄酮类成分及其抗肿瘤活性研究[J]. 江苏科技信息, 2021, 38(26): 58–61.
- ZHOU M, ZOU Y, CHEN XB. Study on flavonoids and antitumor activity of Garlic from Ear of Huanghua [J]. Jiangsu Sci Technol Inform, 2021, 38(26): 58–61.
- [34] 曹柏营, 戚颖欣, 姜秀娟, 等. 藤本豆莢总黄酮抗肿瘤活性的实验研究[J]. 现代食品, 2016, (15): 117–118.
- CAO BY, QI YX, JIANG XJ, *et al.* Experimental study on the anti-tumor activity of total flavonoids in Lianas bean pod [J]. Mod Food, 2016, (15): 117–118.
- [35] 祁建宏, 董芳旭. 黄酮类化合物药理作用研究进展[J]. 北京联合大学学报, 2020, 34(3): 89–92.
- QI JH, DONG FX. Research progress on pharmacological effects of flavonoids [J]. J Beijing Union Univ, 2020, 34(3): 89–92.
- [36] 周强, 王淳, 李云萍, 等. 黄酮醇类化合物的合成与抗菌活性[J]. 应用与环境生物学报, 2017, 23(2): 232–237.
- ZHOU Q, WANG C, LI YP, *et al.* Synthesis and antibacterial activity of flavonols [J]. J Appl Environ Bio, 2017, 23(2): 232–237.
- [37] 许兰, 张丹, 仝团团, 等. 茶树花提取物的抑菌和美白功效评价[J]. 天然产物研究与开发, 2018, 30(8): 1287–1293.
- XU L, ZHANG D, TONG TT, *et al.* Evaluation of antibacterial and whitening efficacy of extracts from tea tree flower [J]. Nat Prod Res Dev, 2018, 30(8): 1287–1293.
- [38] 石钺, 石任兵, 刘斌, 等. 银翘散抗流感病毒有效部位群中的黄酮二糖苷[J]. 中草药, 2003, (8): 7–9.
- SHI Y, SHI RB, LIU B, *et al.* Flavone diglycosides in the effective parts of yinqiao powder against influenza virus [J]. Chin Herb Med, 2003, (8): 7–9.
- [39] 张鹏, 杨杰, 高翔, 等. 黄酮类化合物抗炎作用及其作用机制研究进展[J]. 畜牧与兽医, 2018, 50(2): 134–137.
- ZHANG P, YANG J, GAO X, *et al.* Anti-inflammatory effects and mechanisms of flavones: A review [J]. Ani Husb Veter Med, 2018, 50(2): 134–137.
- [40] 羊波, 应茵, 陈苓丽, 等. 黄酮类化合物抗炎作用机制研究进展[J]. 中国药师, 2016, 19(7): 1369–1373.
- YANG B, YING Y, CHEN LL, *et al.* Advance in studies on anti-inflammatory mechanism of flavonoids [J]. China Pharmacol, 2016, 19(7): 1369–1373.
- [41] 杨阳, 张绪阳, 常利华, 等. 5种鸢尾属药用植物甲醇提取物体外抗炎活性研究[J]. 中南药学, 2019, 17(2): 199–203.
- YANG Y, ZHANG XY, CHANG LH, *et al.* Anti-inflammatory effect of methanol extracts of 5 medical plants from iris species *in vitro* [J]. Cent South Pharmacol, 2019, 17(2): 199–203.

- [42] 晏俊玲, 樊扬, 秦川, 等. 苦笋总黄酮提取工艺优化及其抗炎抗氧化活性研究[J]. 四川农业大学学报, 2021. <http://hfgga60aabc7d15084b00h05ov09n59pk66fv5.fhaz.libproxy.ruc.edu.cn/kcms/detail/51.1281.S.20210428.0957.002.html>
- YAN JL, FAN Y, QIN C, *et al.* Optimization of extraction process and anti-inflammatory and antioxidant activity of total flavonoids from bitter bamboo shoots [J]. J Sichuan Agric Univ, 2021. <http://hfgga60aabc7d15084b00h05ov09n59pk66fv5.fhaz.libproxy.ruc.edu.cn/kcms/detail/51.1281.S.20210428.0957.002.html>
- [43] 郭菁菁, 杨秀芬. 黄酮类化合物对动物实验性肝损伤保护作用的研究进展[J]. 中国药理学通报, 2008, (1): 5–10.
- GUO JJ, YANG XF. Research progress of the protective effect of flavonoids on experimental liver injury of animals [J]. Chin Pharmacol Bull, 2008, (1): 5–10.
- [44] 李冲, 勾玉婷, 骞宇, 等. 荷叶黄酮对 D-半乳糖诱导小鼠肝损伤的改善作用[J]. 食品与发酵工业, 2021. <http://hfgga391f4815d8064db7s05ov09n59pk66fv5.fhaz.libproxy.ruc.edu.cn/10.13995/j.cnki.11-1802/ts.026594>
- LI C, GOU YT, QIAN Y, *et al.* Improvement effect of lotus leaf flavonoids on liver injury induced by D-galactose in mice [J]. Food Ferment Ind, 2021. <http://hfgga391f4815d8064db7s05ov09n59pk66fv5.fhaz.libproxy.ruc.edu.cn/10.13995/j.cnki.11-1802/ts.026594>
- [45] 蒋志涛, 王雪, 韩怡, 等. 垂盆草总黄酮对 APAP 诱导小鼠肝损伤的保护作用[J]. 中成药, 2021, 43(2): 349–355.
- JIANG ZT, WANG X, HAN Y, *et al.* Protective effect of total flavonoids of sedum on APAP induced liver injury in mice [J]. Chin Pat Med, 2021, 43(2): 349–355.
- [46] 王晴, 钱玉梅, 李红侠, 等. 王枣子花分级萃取总黄酮的抗氧化性及其对 CCl₄ 致小鼠肝损伤的保护作用的研究[J]. 基因组学与应用生物学, 2021.
- <http://hfgga60aabc7d15084b00h05ov09n59pk66fv5.fhaz.libproxy.ruc.edu.cn/kcms/detail/45.1369.Q.20210628.1123.002.html>
- WANG Q, QIAN YM, LI HX, *et al.* Study on the antioxidant activity of total flavonoids from isodon amethystoides flower with fractional extraction and its protective effect on CCl₄ liver injured mice [J]. Genomics Appl Biol, 2021. <http://hfgga60aabc7d15084b00h05ov09n59pk66fv5.fhaz.libproxy.ruc.edu.cn/kcms/detail/45.1369.Q.20210628.1123.002.html>
- [47] 王伟伟, 张铁, 张维, 等. 茶树花活性成分的提取、分离及生理功效研究进展[J]. 食品工业, 2015, 36(1): 218–222.
- WANG WW, ZHANG T, ZHANG W, *et al.* Overview on separation for active ingredient and physiological function of tea flowers [J]. Food Ind, 2015, 36(1): 218–222.
- [48] 张坤, 汪子翔, 吴莹莹, 等. 黄酮类化合物的提取分离方法研究进展[J]. 化工管理, 2021, (26): 81–82.
- ZHANG K, WANG ZX, WU YY, *et al.* Research progress of extraction and separation method of flavonoids [J]. Chem Manag, 2021, (26): 81–82.
- [49] 徐赫, 李荣华, 夏岩石, 等. 黄酮类化合物提取、分离纯化方法研究现状及展望[J]. 应用化工, 2021, 50(6): 1677–1682.
- XU H, LI RH, XIA YS, *et al.* Research status and prospect of extraction and purification methods of flavonoids [J]. Appl Chem, 2021, 50(6): 1677–1682.
- [50] 许金伟, 张星海, 赵颀, 等. 茶树花中功能性成分的提取与分析研究[J]. 广州化工, 2014, 42(3): 65–67.
- XU JW, ZHANG XH, ZHAO L, *et al.* The extraction and analysis of functional compositions in tea tree flowers [J]. Guangzhou Chem, 2014, 42(3): 65–67.
- [51] 黄斯晨, 赵宏朋, 胡永丹, 等. 超高效液相色谱-高分辨质谱联用结合整合过滤策略全面分析茶树花中化学成分[J]. 色谱, 2021. <http://ifgga60aabc7d15084b00hc5wkcwn9qcnn6q99.fhaz.libproxy.ruc.edu.cn/kcms/detail/21.1185.O6.20210930.1325.002.html>
- HUANG SC, ZHAO HP, HU YD, *et al.* Comprehensive analysis of chemical constituents of tea flowers by ultra performance liquid chromatography-high resolution mass spectrometry combined with integrated filtering strategy [J]. Chin J Chromatogr, 2021. <http://ifgga60aabc7d15084b00hc5wkcwn9qcnn6q99.fhaz.libproxy.ruc.edu.cn/kcms/detail/21.1185.O6.20210930.1325.002.html>
- [52] 冷杨, 童杰文, 黄萍, 等. 我国茶产业发展“十三五”回顾及“十四五”展望[J]. 中国茶叶, 2021, 43(9): 25–30.
- LENG Y, TONG JW, HUANG P, *et al.* The development of tea industry in China during the 13th five-year plan period and prospects for the 14th five-year plan period [J]. China Tea, 2021, 43(9): 25–30.
- [53] 郭龄盛, 叶乃兴, 王振康. 浅析茶类酒生产的现状及展望[J]. 茶叶科学技术, 2005, (1): 27–28.
- WU LS, YE NX, WANG ZK. Analysis on the current situation and prospect of tea wine production [J]. Tea Sci Technol, 2005, (1): 27–28.

(责任编辑: 于梦娇 韩晓红)

作者简介



生吉萍, 博士, 教授, 主要研究方向为食品科学与食品经济管理。
E-mail: shengjiping@126.com