

大豆皂甙研究进展*

王章存

(郑州轻工业学院食工系, 郑州 450002)

摘 要

本文介绍了近年来大豆皂甙研究现状,如大豆中皂甙的存在部位,皂甙的主要类型,大豆皂甙对动物体内物质代谢的调节作用,大豆皂甙含量测定及在大豆种子发育、萌发过程中的含量变化等。展望了开发利用大豆皂甙的前景。

关键词 大豆;皂甙;进展

在皂甙类化合物中,人参皂甙,绞股兰皂甙的概念,已为人们所熟悉,而对大豆皂甙(Soyasaponins)人们知之甚少,即使在学术界,我国对大豆皂甙的研究报道也极罕见。事实上,国外大量研究表明,大豆皂甙是具有潜在开发应用价值的天然生理活性物质,它很可能被开发成为治疗心血管病的药物和食品、化妆品添加剂。本文对大豆皂甙的研究现状作一介绍。

1. 大豆皂甙的生理功能和药用价值

大豆皂甙的生理功能尤其是对人类健康有益的生理功能,是近些年才被人们所认识的。以前,人们认为大豆皂甙具有溶血性^[1,2],是大豆中的抗营养因子,并在大豆食品加工中想方设法把它除去。但人们的认识并未停留在这个水平上,一般皂甙所具有的降低胆固醇浓度的特性促使科学家们不断进行新的探讨^[3,4,5]。1983年,日本学者 Kitagawa 等^[6]发现,大豆皂甙可以抑制血清中脂类氧化,抑制过氧化脂质的生成,并能降低血清中胆固醇的含量。此后,Ohmihama 等^[7]也进一步证明大豆皂甙具有抗脂质氧化和降低过氧化脂质的作用,且能抑制过氧化脂质对肝脏细胞的损伤。Kubo 等^[8]研究了 Wister 雄鼠体内注射埃希氏杆菌属(*Escherichia coli*)内毒素和凝血酶条件下大豆皂甙的作用,发现大豆皂甙可抑制血小板和血纤维蛋白原的减少,抑制该内毒素引起的纤维蛋白的聚集,也可抑制凝血酶引起的血栓纤维蛋白的形成,表明大豆皂甙具有抗血栓作用。Kubo 进一步研究指出,在离体条件下不同种类大豆皂甙(皂甙 I、II、III、A₁、A₂)及总皂甙(各种皂甙混合物)都可以抑制纤维蛋白原向纤维蛋白的转化,而且大豆皂甙 I、II 还可以激活血纤维蛋白溶酶系

* 致谢 本文写作过程中曾得到张平之教授和张欣副教授的指导,刘卫东和王雷帮助搜集资料,特此致谢。

本文于 1995 年 3 月 25 日收到。

This paper was received on March 25, 1995.

统。进一步 Kawano-takahashi 等^[9]通过长期临床观察,发现大豆皂甙具有减肥作用,对治疗肥胖症有一定疗效。更令人感兴趣的是 1989 年, Nakashima 等报道^[10]大豆皂甙对人类艾滋病病毒的感染和细胞生物学活性具有一定的抑制作用。

我国科学家对大豆皂甙的研究较晚,可喜的是近年来白求恩医科大学率先在国内开展了这方面的研究。江岩等^[11]以离体培养的 Wistar 大鼠心室肌细胞作实验材料,发现大豆皂甙可以抑制自由基对细胞膜的损伤作用。王银萍等^[12]在大豆皂甙和人参皂甙的对比实验中进一步证明,大豆皂甙能减轻自由基对细胞的损伤,主要是通过调节代谢,增加超氧化物歧化酶(SOD)的含量,降低脂质过氧化物浓度,从而降低或消除自由基等。王银萍等^[13]还以糖尿病大鼠作实验材料研究大豆皂甙对胰岛素水平的影响,发现肌肉注射大豆皂甙能降低糖尿病大鼠血糖、血小板聚集率以及 TXA_2 , PGI_2 值,提高胰岛素水平。郁利平等^[14]的研究则表明,将大豆皂甙经口给予小鼠后,可明显促进刀豆蛋白 A 和 LPS 对小鼠脾细胞的增强反应,能明显增强脾细胞对 IL-2 的反应性,增加小鼠脾细胞对 IL-2 的分泌,并明显提高 NK 细胞, LAK 细胞毒活性,从而表现出大豆皂甙明显的免疫调节作用。

但也有少数研究结果指出,大豆皂甙具有一定的毒副作用,日本学者 Kimura 等^[15]曾报道,长期以大豆作饲料饲喂小鼠可引起甲状腺肿大。通过与其它饲料成分分析对比,检测出大豆中的特异成分,其中包括大豆皂甙元。以此作者认为大豆皂甙是导致甲状腺肿大的原因之一。但笔者认为不用分离的大豆皂甙作供试材料作动物实验,很难得出可靠结论。

除此之外,我国学者李建华等^[16]在研究中曾发现向大鼠侧脑室注射大豆皂甙可以提高血压、加快心率。进一步应用 α -型肾上腺素受体阻断剂酚妥拉明及 β -型肾上腺素受体阻断剂心得安研究大豆皂甙作用机制认为大豆皂甙的升压和加快心率作用可能分别有外围 α 和 β 肾上腺素使神经活动加强引起。

我们应注意到,大豆皂甙并非单一组分,它含有多种化合物,其构成和结构略有区别。这也许是上述实验结果不太统一的原因之一。可见,对大豆皂甙的作用不能一概而论,应视不同的皂甙种类区别对待。

2. 大豆皂甙的结构,组成及其存在形式

大豆皂甙是由三帖类同系物(称为皂甙元)与糖(或糖酸)缩合形成的一类化合物。大豆皂甙中糖类有葡萄糖、半乳糖、木糖、鼠李糖、阿拉伯糖和葡萄糖醛酸等。皂甙元与糖的结合构成了多种皂甙,而大豆皂甙中主要有五种^[17-24]它们分别是大豆皂甙 A_1 、 A_2 和大豆皂甙 I、II、III,其结构式分别为(图 1)。

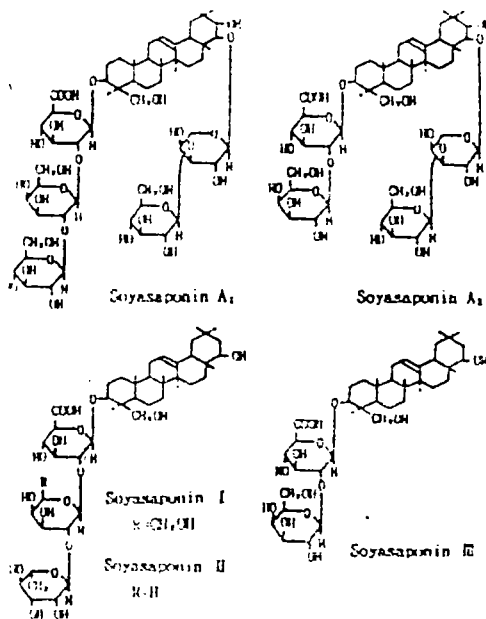


图 1 大豆皂甙 A_1 、 A_2 、I、II、III 的结构

Fig. 1 Structures of soyasaponins

A_1 , A_2 , I, II and III

由此结构可知,A 组皂甙(事实上包括大豆皂甙 $A_1 \sim A_6$)和 B 组皂甙(事实上包括大豆皂甙 I $\sim V$)的皂甙元只有较小区别,但两组皂甙的糖链明显不同(A 组为双链,B 组为单链)。

除此之外,Kitagawa 等^[25,26]最早发现有乙酰化大豆皂甙 $A_1 \sim A_6$,其乙酰化部位基本一致(图 2),其中存在最为普遍的是乙酰化大豆皂甙 A_1 和乙酰化大豆皂甙 A_4 ^[27,28,29]。

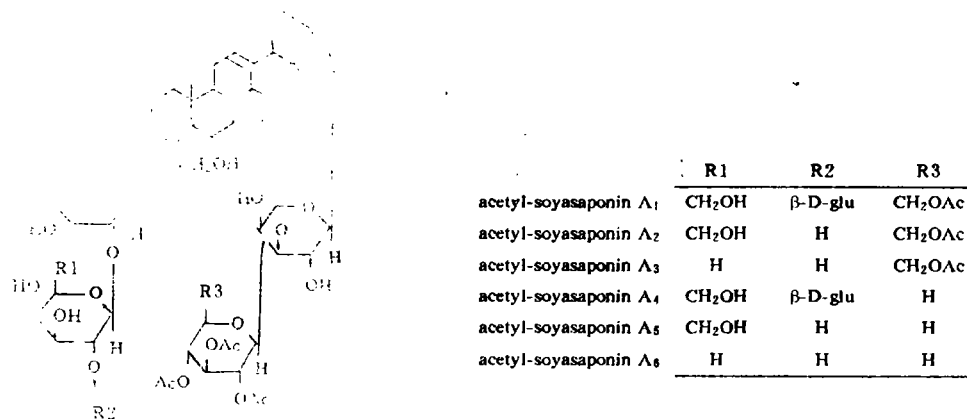


图 2 乙酰化大豆皂甙 $A_1 \sim A_6$ 的结构

Fig. 2 Structures acetyl-soyasaponins $A_1 \sim A_6$

3. 大豆皂甙含量

大豆皂甙具有辛辣和苦味,是大豆制品不良苦味和涩感的主要原因。从制造优质味美大豆制品角度和大豆皂甙作为药物开发利用角度出发,科学家们对大豆皂甙含量测定做了大量工作。Frenwick 和 Oakenful^[80]分析了 20 多种豆科植物种子或叶子的皂甙含量,发现含量最高的是苜蓿芽,皂甙含量为 8.7%(干基),鹰嘴豆中为 5.6%,大豆中为 4.3%。Price 等^[31]分析了 14 种豆类种子皂甙含量,其中大豆中皂甙为 0.65%,鹰嘴豆中为 0.23%,菜豆中为 0.35%,红花菜豆中为 0.34%,青刀豆中为 0.41%,黄豌豆中为 0.11%。与 Frenwick 的结果相比,Price 的数据要低的多。Kitagawa 等^[32,33]利用薄层层析(TLC)和高压液相色谱(HPLC)技术分析了不同来源大豆中的皂甙含量,指出美国、加拿大,中国大豆的皂甙含量分别为 0.28%,0.25%,0.32%,日本产不同大豆品种的皂甙含量为 0.22%~0.28%,其中大豆皂甙 I 和大豆皂甙 A_1 所占比例相当大。也有报道指出,在日本国土种植的几个大豆品种中,皂甙 I 的含量都很高,它们是:品种 Moshidou Gong-503 中的含量为 1.01%,Kelourj 中含量为 0.6%,Sakaoami-2 中为 1.9%,Shakujo 中含量为 1.8%等^[29]。

不同作者的分析结果相差较大,除了选材不同(品种、产地及栽培条件)原因之外,主要是他们所用的分析方法不一样。纵观所报道的研究方法和笔者的实验体会,笔者认为,分析材料经脱脂后采用乙醇(或甲醇)提取,正丁醇萃取,再用高压液相色谱仪内标法测定皂甙种类和含量,分析结果较可靠,而采用硅胶薄板层析显色后测定各层析斑点的光吸收值或分析材料经乙醇(或甲醇)提取后直接作高压液相色谱分析,所得数据普遍偏高。

大豆种子各部位中皂甙含量也是人们更感兴趣的。如果大豆皂甙集中存在于某一部

位尤其是胚轴和种皮中,人们就既可充分提取大豆中的脂肪和蛋白质,又可方便地提取胚轴中或种皮中的大豆皂甙,使大豆皂甙的研究更具有实际意义。Shimoyomada 研究指出^[29],大豆胚轴中皂甙含量较高,是子叶中皂甙含量的 8—15 倍。Shiraiwa 等^[28]对数百个大豆品种的分析表明,大豆胚轴中皂甙含量为 0.62—6.12%,均远远高于子叶中的皂甙含量,Taniyama 等^[22]对来自美国,中国和日本北海道等 18 个大豆品种的分析结果指出,在大豆胚轴中,A 组皂甙的含量为 1.25—1.46%,B 组皂甙含量为 0.42—0.52%,而在子叶中,A 组皂甙含量只有 0.07—0.09%,B 组皂甙含量为 0.14—0.18%。尽管这些分析数据不尽相同,但有共同的结论:大豆胚轴中皂甙含量远远高于子叶中的含量。至于大豆种皮中的大豆皂甙含量,Taniyama^[22]曾指出,种皮几乎不含皂甙成分,除此之外,尚未见其它文献报道。

大豆中皂甙含量并不是稳定不变的,在大豆种子发育过程及种子萌发过程中,其皂甙含量和皂甙成分发生复杂变化。Shimoyamada 曾对此进行研究^[34],发现在大豆开花后,胚轴中皂甙百分含量增加较快,达到最高值(约开花后 50 天)后,其百分含量又随种子的发育呈降低趋势,但以绝对量计,开花 50 天左右达到最大值,至种子成熟时,其重量保持稳定。子叶中皂甙含量变化趋势与胚轴中相似,但其百分含量却低很多,每个子叶中所含皂甙重量与胚轴中皂甙重量相当。同时,Shimoyamada 指出,子叶中含大豆皂甙 I,而胚轴中没有此组分。

在种子萌发过程中,大豆中皂甙含量会在成熟豆皂甙含量基础上进一步增加,萌发后第 8 天即达最高值,一般为原含量的 1.5 倍,幼芽中大豆皂甙 I 的含量可达种子含量的 7—12 倍(有光照时含量增加明显)。但在子叶中皂甙 I 的含量增加甚微^[35]。

大豆皂甙主要集中在胚轴和大豆种子发育及萌发过程中皂甙含量变化提示人们,大豆中的皂甙可能并不是简单的次级代谢物,而是对大豆具有重要生理意义的化合物^[28],Taniyama 曾指出,A 组皂甙成分是由大豆细胞中显性的等位基因控制的^[36]。

4. 大豆皂甙开发应用前景

大豆皂甙对动物及人体生理代谢有益的调节作用及其在大豆胚轴中的集中存在,为其开发利用展示了广阔前景。首先,大豆皂甙有可能被开发为治疗心血管病的药物,通过降低血浆中胆固醇的含量,抑制血栓的形成,降低心血管病的发生。大豆皂甙降低过氧化脂质的生成,对人类健康具有更广泛的意义,大量的现代科学研究表明,过量的过氧化脂质和自由基会引起细胞膜损伤和分子交联键的形成,其结果将是蛋白质变性,酶活性降低,膜系的保护性及选择透性功能降低,机体代谢紊乱。显然,大豆皂甙有利于改善人体代谢机能,增强免疫力,促进人体健康。事实上,在日本就有提取利用大豆皂甙的专利申请^[37]。

大豆皂甙具有发泡性和乳化性,可在食品,医药及某些化妆品中广泛用作添加剂。如在啤酒中添加适量大豆皂甙,可增加泡沫体积,改善泡沫稳定性,笔者曾对此进行了研究^[38]。目前食品和化妆品添加剂的发展趋势是由天然物质代替化学合成物质,大豆皂甙的开发利用正顺应了这种潮流。

大豆已成为世界上重要的经济作物,我国大豆资源十分丰富,目前我们利用大豆仅限于提取油脂和蛋白质,若能充分利用大豆中的特殊成分,使其物尽其用,必将获得较大的

经济和社会效益。当然,对大豆皂甙的开发利用应根据不同种类大豆皂甙的特点,在进一步研究的基础上区别对待。

参 考 文 献

- [1] Y. Birk et al. , 1963, *Nature (London)*, 197,1089
- [2] I. E. Liener, In *Toxic Constituents of Plant Food Stuffs*. 1969. Academic Press. New York, P169
- [3] P. R. Checke, 1976, *Nutr. Rep. Int.* , 13,315
- [4] I. Kitagawa et al. , 1976, *Chem. Pharmac. Bull.* , 24,121
- [5] J. D. Potter et al. , 1980, *Nutr. Rep. Int.* , 22,521
- [6] I. Kitagawa & M. Yoshikawa. 1983, *Kagaku to Seibutsu*, 21,224
- [7] H. Ohminami et al. , 1984, *Planta Med.* , 46,440
- [8] M. Kubo et al. , 1984, *Chem. Pharm. Bull.* , 32,1467
- [9] Y. Kawaho-Takahashi et al. , *Int. J.* 1986, *Obesity*, 10,293
- [10] H. Nakashima et al. 1989, *AIDS*, 3,655
- [11] 江岩等,1993,中国药理学报,14,269
- [12] 王银萍等,1994,白求恩医科大学学报,19,122
- [13] 王银萍等,1994,白求恩医科大学学报,20,118
- [14] 郁利平等,1992,中国免疫学杂志,8,191
- [15] S. Kimura. 1984, *Yakugaku Zasshi*, 104,423
- [16] 李建华等,1993,中国应用生理学杂志,9,80
- [17] C. L. Curl et al. , 1988, *J. Sci Food Agric.* , 43,101
- [18] I. Kitagawa et al. , 1976, *Chem. Pharm. Bull.* , 24,121
- [19] I. Kitagawa et al. , 1982, *Chem. Pharm. Bull.* , 30,2294
- [20] I. Kitagawa et al. , 1985, *Chem. Pharm. Bull.* , 33,598
- [21] I. Kitagawa et al. , 1985, *Chem. Pharm. Bull.* , 33,1069
- [22] T. Taniyama et al. , 1988, *Yakugaku Zasshi*, 108,562
- [23] T. Taniyama et al. , 1988, *Chem. Pharm. Bull.* , 36,153
- [24] J. C. Burrows et al. , 1987, *Phytochemistry*, 26,1214
- [25] I. Kitagawa et al. , 1988, *Chem. Pharm. Bull.* , 36,2819
- [26] I. Kitagawa et al. , 1988, *Chem. Pharm. Bull.* , 36,2829
- [27] M. Shiraiwa et al. , 1991, *Agric. Biol. Chem.* , 55,315
- [28] M. Shiraiwa et al. , 1991, *Agric. Biol. Chem.* , 55,323
- [29] M. Shimoyamada et al. , 1990, *Agric. Biol. Chem.* , 54,77
- [30] D. E. Fenwick & D. Oakenfull. 1983, *J. Sci. Food Agric.* , 34,186
- [31] K. R. Price et al. , 1986, *J. Sci. Food Agric.* , 37,1185
- [32] I. Kitagawa et al. , 1984, *Yakugaku Zasshi*, 104,162
- [33] I. Kitagawa et al. , 1984, *Yakugaku Zasshi*, 104,275
- [34] M. Shimoyamada et al. , 1991, *Agric. Biol. Chem.* , 55,1403
- [35] M. Shimoyamada & K. Okabo. 1991, *Agric. Biol. Chem.* , 55,577
- [36] M. Shiraiwa. et al. , 1990, *Agric. Biol. Chem.* , 54,1347
- [37] 陆发一,日本公开特许公报,昭 61-129134
- [38] 王章存等,1995,郑州轻工业学院学报

THE ADVANCES IN SOYASAPONIN RESEARCH

Wang Zhangcun

(Zhengzhou Institute of Light Industry, Zhengzhou, 450002)

Abstract

In this paper, the advances of research on soyasaponins are introduced. The content of soyasaponins in hypocotyl is higher than in cotyledon. The main kinds are soyasaponin A1, A2, I, II, III and acetyl-soyasaponin A1, acetyl-soyasaponin A4. The saponins have some significant physiological activities (e. g. antioxidative, hapolipidemic, hypocholesterolemic properties, etc.) Based on such researches, we look forward to the future of development and utilization of soyasaponins.

Key words Soybean; Soyasaponin; Advance

早熟高蛋白高双抗大豆新种质 90—3527 通过省级鉴定

大豆突变系 90—3527 是黑龙江省农科院大豆所以合丰 22 为母本, PI407.788A 为父本配制的地理远缘有性杂交组合, 采用 3×10^{11} 热中子/cm² 照射处理(合丰 22 × PI407.788A)的 F₁ 风干种子, 经定向筛选于 M₅ 代获得的。主要特点为蛋白质含量高达 47.53%, 同时高抗大豆花叶病毒病和大豆灰斑病。该系还具有早熟特性, 生育日数 110 天, 较早亲合丰 22 早熟 5—7 天。产量鉴定试验中, 90—3527 表现花荚较多, 在 22 株/m² 的条件下, 单株荚数 48—60 个, 植株高度 90cm。完全粒率 93.64%, 较对照品种(黑河 5 号)高 26.9%。平均产量为 2530.5kg/公顷。在辽、吉、黑三省保存的 39 份高蛋白资源中, 没有见到既早熟、高蛋白又同时高抗大豆两种主要病害的材料。作为早熟高蛋白抗病的大豆种质资源是很宝贵的。1993 年起已被吉林省农科院、吉林市农科院、黑龙江省农垦科学院等育种单位作为优质亲本用于新的育种程序, 杂交后代表现好。

鉴定中专家们审查了选育报告, 测试分析, 鉴定报告、应用证明、文献检索报告等, 认为利用辐射诱变与杂交相结合创造的基因组合 90—3527, 是集早熟、高蛋白、病害多抗性等为一体的大豆创新种质, 其蛋白质含量之高在春大豆区黄豆是首创的, 在国内外大豆种质中尚未发现这种综合性状突出优良的材料, 它填补了大豆种质资源的空白。对丰富我国大豆资源, 开展优质、抗病育种具有重要的理论意义和应用价值。该突变系的综合性状达到国内领先水平。

崔文馥

(大豆科学编辑部)