

大豆皂甙最新研究概况^{*}

唐传核 杨晓泉 彭志英

(华南理工大学食品与生物工程学院, 广州市 510640)

摘要 详细地论述了大豆皂甙的化学结构、在大豆中的分布以及含量。大豆皂甙种类包括有 A、B、E 系列以及最近发现的 DDMP 型系列,而 DDMP 大豆皂甙是大豆中的真正皂甙存在形式,由于不稳定较易降解生成通常所称的 B 或 E 系列大豆皂甙。本文还综述了大豆皂甙的最新生理功能进展,包括大豆皂甙的抗癌活性、抗 HIV 活性以及 DDMP 皂甙的抗氧化活性等。

关键词 大豆;大豆皂甙;DDMP 皂甙;抗癌活性;抗 HIV 活性;抗氧化活性

中图分类号 S565.01 **文献标识码** A **文章编号** 1000-9841(2001)01-0060-06

0 前言

大豆不仅富含优质的蛋白质和油脂,而且还含有大量具有生理活性的成分,包括大豆异黄酮、大豆皂甙、大豆磷脂、低聚糖类、蛋白酶抑制剂等^[1]。最近,大豆种子中含有的约 2% 左右的配糖体成分成为研究焦点,大量研究表明此类生理活性成分具有预防心脏疾患以及癌症等慢性疾病效果,大豆中的配糖体主要为大豆异黄酮和大豆皂甙,前者现在的研究相对较多,也取得很大的进展。相对来说,大豆皂甙的研究要少得多,一方面是由于其结构复杂,另一方面是实验操作过程中出泡沫等问题,所以研究进展缓慢。

早在 70 年代就有很多有关大豆皂甙的研究报道,主要局限于抗营养因子以及不良风味因子的研究,进入 80 年代,较多学者发现它还具有降胆固醇效果、抗血栓效果等^[2],然而仍未引起人们广泛的注目。直至 90 年代中期,其各种组分的化学结构解明,特别是 DDMP 结合皂甙的发现,大豆皂甙的研究才取得较大的进展。以下主要介绍最近有关大豆皂甙的最新研究。

1 大豆皂甙的结构以及其含量

日本的北川等和大久保等分别详细地研究了大豆中的皂甙类物质,都对分离到的大豆皂甙进行命名,具体见表 1 所示。北川等确认大豆中存在以大豆皂甙原 B (soyasapogenol B) 为配基的大豆皂甙 I、II、III、IV 和 V 型五种,以及以大豆皂甙原 A 为配基的大豆皂甙 A1、A2、A3、A4、A5 以及 A6 等六种。如果操作条件温和的话,还可分离到 C-22 末端糖链全乙酰化的 A 系列大豆皂甙,大久保等把此类成分命名为 Aa~Ah。在发现 DDMP 大豆皂甙之前,大豆皂原 B 为配基的 B 系列大豆皂甙分别命名为 Ba、Bb、Bb'、Bc 以及 Bc',而以大豆皂原 E 为配基的 E 系列命名为 Bd 和 Be^[3~4]。

1.1 A 系列大豆皂甙

1.1.1 化学结构

A 系列大豆皂甙是一个类结合有二糖链 (bis-demoside) 的皂甙,它以 olean-12-en- β , 2 β , 2 β , 24- tetraol (即 soyasapogenol A) 为配基 (aglycon), 配基的 C-3 和 C-22 位通过酯键结合糖链。乙酰基饱和的大豆皂甙根据 C-22 末端糖不同大体分为木糖系列 (主要成分为 Aa) 和葡萄糖系列 (主要成分为 Ab), 两类存在遗传上的相互关系^[5]。Shiraiwa 等 (1991)^[6] 从大豆种子中分离并鉴定到 7 种 A 系列乙酰化大豆皂甙,分别为 Aa、Ab、Ac、Ad、Ae、Af 以及 Ag。之后,大久保等也成功地分离到 2 种乙酰化 A 系列大豆皂甙。总之,目前已分离到 8

^{*} 收稿日期: 2000-05-15
基金项目: 广东省自然科学基金项目,基金批准号为 990891
作者简介: 唐传核,男,(1973-),现为华南理工大学食品与生物工程学院 99 食品科学博士研究生。
1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

种乙酰化 A 系列大豆皂甙以及 6 种脱乙酰化大豆皂甙 (如图 1)。

表 1 大豆皂甙 (saponin) 的命名^[3- 4]

Table 1 The nomenclature of soya saponins

结构	北川 (Shiraiwa)	大久保 (Okubo)
A group- acetylated ^d		
glc- gal- glcUA- A- ara- xyl(2, 3, 4- triAc)	acetylA4	Aa
glc- gal- glcUA- A- ara- glc(2, 3, 4, 6- tetraAc)	acetylA1	Ab
ham- gal- glcUA- A- ara- glc(2, 3, 4, 6- tetraAc)	-	Ac
glc- ara- glcUA- A- ara- glc(2, 3, 4- tetraAc)	-	Ad
gal- glcUA- A- ara- xyl(2, 3, 4- triAc)	acetylA5	Ae
gal- glcUA- A- ara- glc(2, 3, 4, 6- tetraAc)	acetylA2	Af
ara- glcUA- A- ara- xyl(2, 3, 4- triAc)	acetylA6	Ag
ara- glcUA- A- ara- glc(2, 3, 4, 6- triAc)	acetylA3	Aah
A group- deacetylated ^d		
glc- gal- glcUA- A- ara- xyl	A4	DeacetylAa
glc- gal- glcUA- A- ara- glc	A1	DeacetylAb
gal- glcUA- A- ara- xyl	A5	DeacetylAe
gal- glcUA- A- ara- glc	A2	DeacetylAf
ham- gal- glcUA- Ab	-	-
ara- glcUA- A- ara- xyl	A6	DeacetylAg
aea- glcUA- A- ara- gly	A3	DeacetylAh
B group		
glc- gal- glcUA- B	V	Ba
ham- gal- glcUA- B	I	Bb
ham- gal- glcUA- B	II	Bc
gal- glcUA- B	III	Bb'
ara- glcUA- B	IV	Bc'
E group ^e		
glc- gal- glaUA- E		Bd
ham- gal- glcUA- E		Be

注: a 位于 A 左的糖链连接于 3- O,而位于 A 右的连接于 22- O; b 由 Curl 等分离到的大豆皂甙,另外名为大豆皂甙 A; c 大豆皂甙原 E 的 C- 22 含有一个酮功能基团。

1. 1. 2 分布以及含量

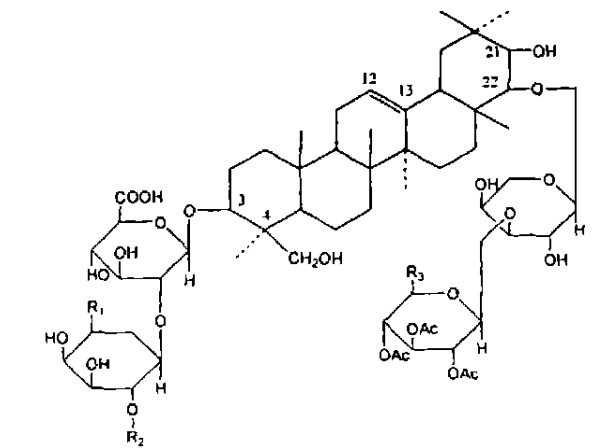
影响大豆中的皂甙含量的因素主要有环境、遗传等。日本的 Shiraiwa^[5]比较了日本、加拿大、美国以及中国大豆,发现中国大豆中的皂甙含量最高(约 0. 3%)。之后, Tsukamoto 等(1992)^[7]研究了不同品种大豆的胚轴中皂甙的含量,指出遗传因素对 A 系列大豆皂甙含量的影响要大于环境因素。同时分析了大豆种子中的 A 系列皂甙含量,指出大豆皂甙 Aa 型约占 A 系列总含量的为 16. 6%,而大豆皂甙 Ab 型约为 76. 1%。从食品加工方面出发,大豆中的 A 系列大豆皂甙含量越少越好,因为此类大豆皂甙是造成大豆不良风味(DMF, dry mouth feel)的主要原因物质^[8],据日本文献报导可通过遗传育种可选育出不含 A 系列大豆皂甙的大豆品种。总之, A 系列大豆皂甙主要分布于大豆种子的胚轴中,其组成以及含量会随品种以及环境而异。

1. 2 B、E 系列以及 DDM P 大豆皂甙

1. 2. 1 化学结构

B 和 E 系列大豆皂甙是分别以 olean- 12- en- 3,β 2β, 24- triol(soyasapogenol B)和 olean- 12- en- β, 2β, diol- 22one(soyapogenol E)为配基的单链(mono- desmoside)大豆皂甙。北川等^[9]分离到 5 种 B 系列大豆皂甙,分别命名为大豆皂甙 I、II、III、IV 以及 V,而大久保等^[10]也分离到 2 种 E 系列大豆皂甙,分别为大豆皂甙 Be 和 Bd。大久保等对 B 系列大豆皂甙的命名方法与北川不同,主要根据配基 C- 3 位的糖链不同而命名的,分别命名为大豆皂甙 Ba、Bb、Bc、Bb' 以及 Bc' (两者对应关系见表 1)。

Kudou 等^[10- 12]在温和条件下首次从大豆中分离到一类真正的大豆皂甙,命名为 DDM P 皂甙。DDM P 皂甙是以大豆皂甙原 B 作为配基, C- 22 位上通过酯键结合有 2, 3- dihydro- 2, 5- dihydroxy



	R ₁	R ₂	R ₃
Soyasaponin Aa (A4)	CH ₂ OH	β-D-Glc	H
Soyasaponin Ab (A1)	CH ₂ OH	β-D-Glc	CH ₂ OAc
Soyasaponin Ac	CH ₂ OH	α-L-Rhc	CH ₂ OAc
Soyasaponin Ad	H	β-D-Glc	CH ₂ OAc
Soyasaponin Ae (A5)	CH ₂ OH	H	H
Soyasaponin Af (A2)	CH ₂ OH	H	CH ₂ OAc
Soyasaponin Ag (A6)	H	H	H
Soyasaponin Ah (A3)	H	H	CH ₂ OAc

图 1 A系列大豆皂甙的结构以及种类

Fig. 1 The structuer and variety of group A soya saponins - 6- methyl- 4H- pyran- 4- one(DDMP)的一类皂甙 已明确 5种 DDMP皂甙,根据其在 HPLC中流出顺序以及 C- 3位的糖链不同,分别命名为大豆皂甙 α_g β_g β_a γ_g 以及 γ_a(如图 2所示) 所有 DDMP大豆皂甙对热都不稳定,受热很易分解生成 A和 E系列大豆皂甙,经考证 DDMP皂甙是大豆中天然存在的真正皂甙 由于 DDMP具有烯醇和酮基结构,期待它能显出一定的自由基捕获剂效果

1. 2. 2 分布以及其含量

有关 B和 E系列大豆皂甙在大豆中的分布,与 A系列大豆皂甙一样,不同部位其种类和含量也不一样,其中大豆胚轴中含有大豆皂甙 Ba和 Bb二种类,而子叶中含有大豆皂甙 Bb Bc Bb'和 Bc 四种类. Shimoyamada等 (1990)^[13]检讨了几种栽培大豆的皂甙含量,指出胚轴中含有率为 0. 5- 1. 9%,而子叶中为 0. 03- 0. 3%。另外,胚轴中的皂甙含量受栽培种的种类影响较大,而子叶中则受栽培条件影响较大 因此,也与 A系列大豆皂甙相似,胚轴中的 B系列皂甙含量主要受遗传的限制。

DDMP大豆皂甙的组成和含量也随大豆种子的

部位和品种而异 Yoshiki等 (1994)^[14]比较了栽培种大豆与野生大豆中的大豆皂甙含量,指出野生大豆的 DDMP皂甙含量平均为 4. 33%,比人工栽培种 (1. 83%要高得多,几乎为后者的两倍 在野生大豆的胚轴中大豆皂甙的含量高达 7%,其构成成分为大豆皂甙 α_g β_g和 β_a,而栽培大豆胚轴中大豆皂甙 α_g和 β_g则较少。然而,子叶的皂甙构成成分中已检出皂甙 β_g β_a γ_g γ_a和 α_g,品种间特别是野生种间其含量存在显著的差别 Yoshiki等^[14]还详细地检讨了大豆中的皂甙组成成分,指出栽培大豆中主要成分为大豆皂甙 β_g,而野生种中 β_g γ_g和 γ_a含量较高,然而其组成随地域差异也有所不同

2 大豆皂甙的生理功能进展

大豆的药用价值在《本草纲目》中就有记载,“久服容颜,乌发,防衰老”、“活血,解毒”等 现代研究表明大豆中的皂甙是大豆的传统疗效中起主要作用的一种成分^[15]。然而由于大豆皂甙的结构迟迟未得到解明,其相关的生理功能也一直进展不大 直至 1994年,真正的大豆皂甙 (DDMP皂甙)的发现,大豆皂甙的生理功能才有所进展。

国内几篇综述^[16- 18]主要介绍了 1994年之前大豆皂甙的生理功能,总结如下:抑制血清中的脂质氧化,并具有降低血清中胆固醇效果;抑制体内血栓纤维蛋白形成,从而具有抗血栓效果;改善心肌供氧,提高肌体的耐缺氧能力,减少体内脂肪,从而起到抗衰老,减肥效果;抑制自由基对细胞膜以及细胞的损伤,从而期待起到预防高血脂 高血压以及动脉硬化等病症效果;改善糖尿病以及提高免疫效果等等 此外,王章存^[12]还在其综述中指出采用不同分离得到的大豆皂甙作实验,得出的结果可能会不一样,因此对大豆皂甙的生理作用不能一概而论,要根据不同的皂甙种类分别对待

随着大豆皂甙的化学结构得到解明,其生理功能也取得了较大进展,其中大豆皂甙的抗癌以及抗肿瘤效果引起人们的注目 其实,三萜系配糖体的抗肿瘤活性很早就为人所知,而皂甙的抗癌效果迟迟未得到充分研究,主要是由于其化学结构以及成分复杂,而且制备困难等原因 在 DDMP大豆皂甙被发现之前,大豆皂甙中具有抗癌活性主要为 B和 E系列大豆皂甙 Konoshima等 (1993)研究指出大豆皂甙 Be具有提高经 TPA处理的 Epstein - Barr

virus 的抗原活性作用,对 Baji 细胞也有一定的保护作用。而大豆皂甙 Bb 对 TPA 处理过的肿瘤具有一定的延迟效果,却没有抑制作用。然而, Konoshima 等 (1996) 还研究了大豆皂甙与大豆异黄酮混合使用

对肿瘤的抑制效果,结果发现肿瘤抑制效果显著,肿瘤发现率以及肿瘤数急剧下降。可见, B 和 E 系列皂甙具有一定的抗肿瘤作用,特别在异黄酮共存时具有显著的协同效果^[19]。

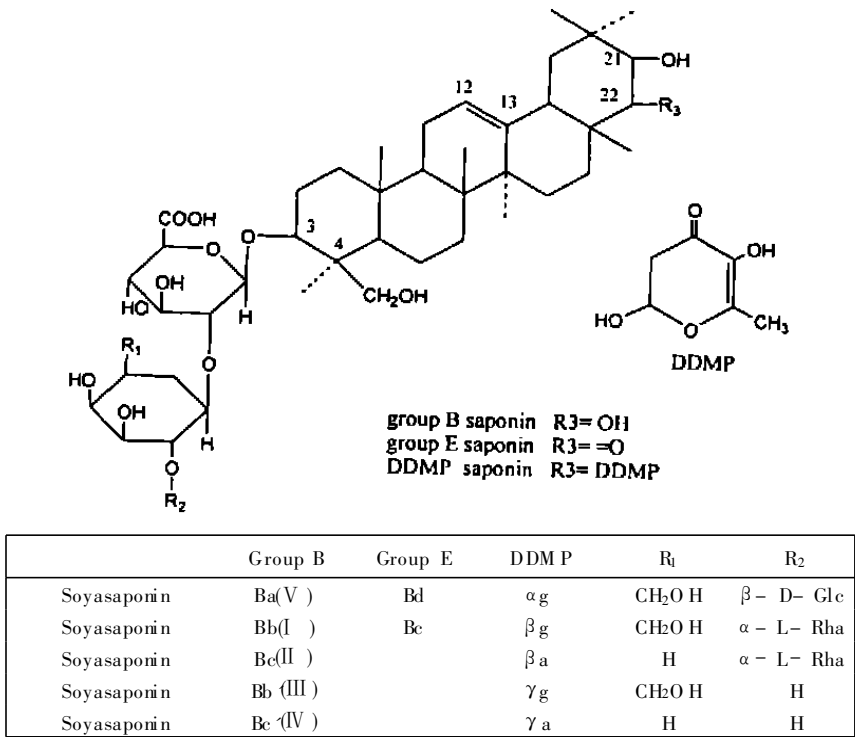


图 2 大豆 A E 系列以及 DDMP 皂甙的结构和种类

Fig. 2 The stucture and variety of group A, E and DDMP soya saponins

众所周知,大豆皂甙具有很好的乳化特性以及界面活性,较多研究发现大豆皂甙的抗癌活性与此界面活性有关。 Rao 等 (1995)^[20]研究了大豆皂甙对人癌细胞 (human carcinoma cells 或 HCT-15) 的抑制效果,结果发现大豆皂甙的该抑制效果在 150 - 600ppm 范围内与浓度呈依存关系。通过电子扫描电镜 (EM) 发现大豆皂甙处理改变了细胞的形态。该作者还提出了大豆皂甙的几种抗癌机制: (1) 通过界面活性对癌细胞直接作用; (2) 免疫调节效果 (此点我国学者郁利平有报道^[18]); (3) 吸附胆汁酸; (4) 抑制癌细胞繁殖等。 Sung 等 (1995)^[21]还详细地研究了大豆皂甙对 HCT-15 形态的影响,肿瘤细胞在不同浓度的大豆皂甙 (SS) 中培养 24h, 结果发现经 600ppm 以上大豆皂甙处理的肿瘤细胞形态都发生了一定的变化,细胞内会形成大量的细胞原生质颗粒 (cytoplasmic vesicles), 也降低了原生质的密度,最后原生质和核膜都发生了变形。这些结果表明大豆皂甙的抗癌作用主要是通过与其细胞膜起作用。笔

者认为不同类型大豆皂甙的抗癌活性会随各疏水性而异,疏水性强的大豆皂甙 (如一些乙酰化大豆皂甙) 的抗癌活性会强一些,因它们更易接近细胞膜发生作用。

大豆皂甙的抑制 HIV 病毒效果也非常注目。 Nakashima 等 (1989) 研究比较了 A B 和 E 系列大豆皂甙的抑制 HIV 感染效果,结果指出 B 系列大豆皂甙的抑制效果最强,是其它皂甙的数倍,特别是大豆皂甙 Bb, 后者的抑制效果在所有供试皂甙样中最高^[19]。之后, Okubo 等 (1994)^[22]研究了大豆皂甙在体内 (in intro) 的抗 HIV 病毒活性,进一步证实大豆皂甙 Bb 的抑制效果最强,连续 6 天注射浓度为 0.25mg/m 的 Bb 型皂甙,能完全抑制 HIV 诱导的 cytopathic 效果以及病毒特异抗原的表达。然而,对 HIV 几乎没有变性作用,经考证 soyasaponin Bb 的抑制 HIV 感染作用不是直接抑制 HIV 的逆转录活性,而且通过与 HIV 和 T4 细胞接触而起作用。总之,此活性与大豆皂甙的抗癌活性有相似之处,笔者

推测也与大豆皂甙的界面活性有关,有待进一步证实。

最近,DDMP大豆皂甙的发现,人们对它寄予很大的期望,期待大豆皂甙的生理功能取得更大的进展。由于DDMP结构中含有烯醇基和酮基二个活泼基团(见图2),期待它能显出较强的自由基消除效果。Yoshiki等(1994)^[23]从Dolochos lablab种子中分离一种DDMP大豆皂甙,研究表明其具有比谷胱甘肽强约2倍的类似SOD活性。他们又相继^[24]研究了DDMP大豆皂甙的活性氧消除活性,指出该类皂甙不仅单独存在下具有此种活性,而且与没食子酸(gallic acid)等羟基供体共存时还会显出一定的协同效果。之后,Yoshiki等(1996)^[25]还采用分子轨道法分析了DDMP大豆皂甙的电子存在确率,发现此类皂甙的抗氧化活性主要与DDMP部位的C-6位有关,同时也明确指出该部位为活性氧消去部位。然而,也有要注意到,DDMP大豆皂甙不太稳定,加热或水解都会使其降解为B和E系列大豆皂甙,而缺乏DDMP结构的B和E系列中几乎观察不到此类抗氧化活性,可见DDMP大豆皂甙具有独特的消除活性氧效果或抗氧化活性。总之,有关DDMP大豆皂甙的生理功能研究还在进一步深入之中。

3 结语

大豆作为一种重要的经济作物,我国资源丰富,具有很广阔的开发前景。最近大豆异黄酮和大豆皂甙的生理功能研究取得进展,使大豆的开发成为国际热门焦点。现在,各国都非常重视大豆的开发和利用,我国也不例外,1995年‘大豆行动计划’在全国展开,即取得较大的成功。另外,大豆皂甙作为大豆中的一种功能性成分,现代研究表明具有很多的生理功能,希望在大豆综合开发利用之际,也考虑开发此类功能性成分。而此类功能性成分的开发,必将具有较大的社会效益和经济效益。于是,期待尽早开发大豆皂甙,为功能保健食品市场增添一种全新的保健食品。

参 考 文 献

- 唐传核,彭志英,大豆功能性成分的开发现状, [J]中国油脂, 2000, 25(4): 44-48
- 王章存,大豆皂甙研究进展, [J]大豆科学, 1996, 15(1): 74-78
- Fenwick G. R. et al. Saponins. Toxic substance in crop plant. Edited by D Mello, Duffusand Duffus, [J] Royal Society of Chemistry, 1991, 285- 327
- Okubo K., Kudou S. et al. Soybean saponin and isoflavonoids; structure and antiviral activity against human immunodeficiency virus in vitro [J] ACS Symposium Series. 1994, (546): 330- 339
- Shiraiwa M., Yamauchi A. et al. Inheritance of group A saponin in soybean seed. [J] Agric. Biol. Chem., 1990, 54(6) 1347- 1352
- Shiraiwa M., Kudou S. et al. Composition and structure of "group A saponin" in soybean seed. [J] Agric. Biol. Chem., 1991, 55(2): 315- 355
- Tsukamoto C., Kikuchi A. et al. Group A acetyl saponin deficient mutant from the wild soybean. [J] Phytochem, 1992, 31(12): 4139- 4142
- 大久保一良,大豆のDMF(dry mouth feel,不快味)成分と大豆食品加工, [J]日本食品工业会志, 1988, 35 866- 874
- Shiraiwa M., Harada K. et al. Composition and structure of "Group B saponin" in soybean seed. [J] Agric. Biol. Chem. 1991, 55(4): 911- 917
- Kudou S., Tonomura M. et al., Isolation and structural elucidation of DDM P- conjugated soyasaponins as genuine saponins from soybean seeds. [J] Biosci. Biotech. Biochem, 1993, 57 546- 550
- Kudou S., Tonomura M. et al., Isolation and structural elucidation of main genuine soybean saponin. Biosci. Biotech. [J] Biochem., 1992, 56(1): 142- 143
- Kudoy S., Tonomura M. et al., Structural elucidation and physiological properties of genuine soybean saponins, [J] ACS Symposium Series. 1994(546): 340- 348
- Shimoyamada M., Kudo S. et al, Distributions of saponin constituents in some varieties of soybean plant. [J] Agric. Biol. Chem., 1990, 54(1): 77- 81
- Yoshiki Y., Tsukamoto C. et al., Unstable behavior of DDM P saponins and composition in the subgenus SOYA. [R] World Soybean Research Conference V, Chiang Mai, Thailand. 1994
- 吉川雅之,药用食物にみる生理机能:大豆, [J]食品と科学, 1999, (5): 35- 39
- 吴冷,大豆中的皂甙, [J]中国乳品工业, 1997, 25(4): 27- 28
- 焦连庆,于敏,豆类作物中的大豆皂甙研究概况, [J]大豆科学, 1994, 13(2): 164- 166
- 郁利平, [J]中国免疫学杂志, 1992, (8): 191
- 吉诚由美子,大久保一良,大豆サホニンの机能性, [J]食品と开发, 1999, 34(7): 7- 11
- Rao A. V., Sung M. K. et al. Saponins as anticarcinogens. [J] J. Nutr. 1995, 125(35): 717- 724
- Sung M. K. Kendall C. W. C. et al. Effect of soybean saponins and gypsophilla saponin on morphology of colon carcinoma cells in culture. [J] Food and Chem. Toxic. 1995, 33(5): 357- 366
- Okubo K., Kudou S. et al. Soybean saponin and isoflavonoids structure and antiviral activities against human immunodeficiency

virus(HIV) in vitro. [J] ACS Symposium Series. 1994, (546): 330- 339

23 Yohiki Y. , Kim J. H. et al. Saponin conjugated with 2, 3- dihydro- 2' - dihydroxy- 6- methyl- 4H- pyran- 4- one from Kolichos lablab and the SOD- like activity. [J] Pgytochem. 1994, 36(4): 1009- 1012

24 Toshiki Y. , Okubo K. et al. Active oxygen scanw enging activity of DDPM (2, 3- Dihydro- 2, 5- dihydroxy- 6- methyl- 4H- pyran- 4- one) saponin in soybean seed. [J] Biosci. Biotech. Biochem. 1995, 59(8): 1556- 1557

25 Yoshiki Y. , Okubo K. et al. Saponins used in food and agriculture. [J] Advances in Experimental M edicine and Biology. 1996, 405 231- 239

SURVEY OF RECENT RESEARCHES ON SOYASAPONIN

Tang Chuanhe Tang Xiaoquan Peng Zhiying

(South China University of Technology ,Food and Biotechnology College, Guangzhou , 510640)

Abstract Researches on the structure and distribution and content of soyasaponin were reviewed in detail. The series of soyasaponin include group A, group B, and DDM P saponins. The DDM P- saponin is the genuine saponin existing in soybean seed. Due to unstability, it can be easily decmposed to usual group B or group E saponin. Recent advances on the physiological functions of soyasaponin were reviewed, including anti- cancer activity, anti- HIV activity, and antioxidant activity of DDM P saponin.

Key words Soybean; Soyasaponin; DDM P; Physiological function