

天然表面活性剂的研究

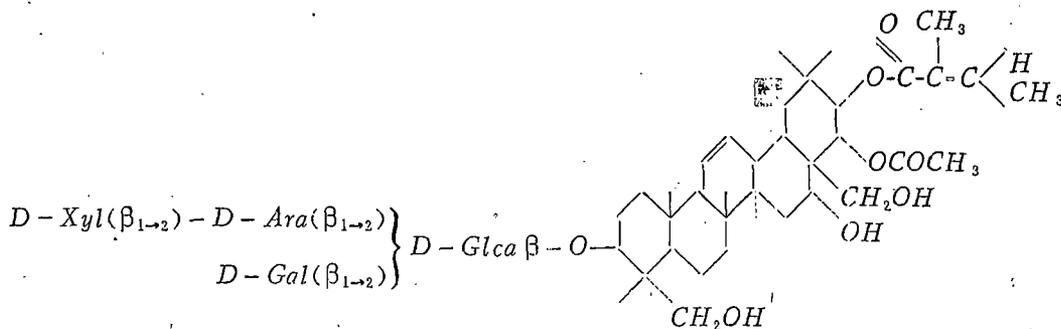
—茶皂素的提取和性能测试

周合云 李尔广 马国庆

(化工系)

一、前 言

皂素也称皂甙，是甙类的一种。从茶（包括茶、油茶、山茶）植物中提取的皂素称茶皂素。本文所讨论的是茶叶树(*Thea sinensis*)的种籽所含的茶皂素，它是属于三萜皂甙^[1]，其分子结构为：



茶皂素的分子由糖和甙元两部分组成，前者具有亲水性，后者具有亲油性。糖和甙元结合，使皂素分子既具有亲水基又具有疏水基，因而使其具有表面活性。

组成茶皂素的糖有D-半乳糖(D-Gal)，D-阿拉伯糖(D-Ara)、D-木糖(D-Xyl)和D-葡萄糖醛酸(D-Glca)^[2]。茶皂素水解后的甙元为五环三萜，可以看成是6个异戊二烯聚合而成，也可以看成是齐敦果烷(ollanani)的衍生物^{[1][2]}。三萜皂甙除了个别在甙元上带有羟基外，大多数甙元上都带有羧基，也有的羧基来自糖醛酸部分，因此大多数三萜皂甙属于酸性皂甙，茶皂素就属于此种皂甙。

我国茶的资源非常丰富，南方大部分省份都有栽种，其嫩叶可以焙制茶叶，种籽中含80%以上的油酸和亚油酸(见图1)，油的化学组成和橄榄油相近，是一种极好的工业用油。另外种籽中还含有淀粉、蛋白质、生物碱、皂素等。

榨油后的茶籽饼粕中含10—15%的皂素。皂素有溶血作用，对泥鳅、鱼、蛙一类动物有毒

本文1987年9月17日收到。

害，故不能作为肥料。由于其味苦辛辣，因此也不能作为饲料。目前国内大部分都把它作为燃料烧掉。

因此对茶籽饼粕中皂素的研究，不仅可以得到一种性能良好的表面活性剂，且对茶籽饼粕的综合利用，提高茶叶的经济价值，改善山区人民生活均具有一定意义。

茶皂素还是一种天然抗炎抗菌的免疫药物^{[3][4]}，它水溶性大，对人体副作用小，对激活巨噬细胞，促进机体代谢起着调节的功能^[1]。

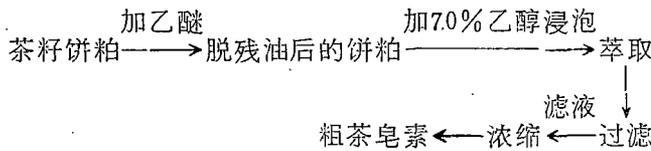
茶皂素可与多种合成洗涤剂复配制得多种性能优良的洗涤用品。

二、茶皂素的提取和纯化

1. 粗茶皂素的提取

1) 实验材料：福建宁德地区茶籽饼粕（带壳压榨）。

2) 提取步骤：



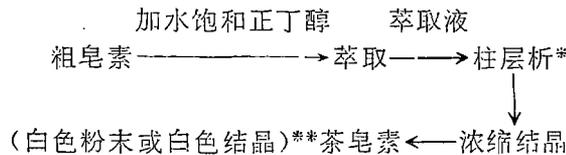
3) 提取过程中的几点讨论

①饼粕脱去残油。一方面是充分利用饼粕中所含的10%左右茶油，另一方面是由于油的存在会发生油水乳化现象，会降低皂素的提取率。因此最好选用浸出法后的饼粕。

②选用70%浓度的乙醇作为提取液。目的是为了选择性地提取皂素、减少蛋白质、单宁等水溶性杂质。

③应选用新鲜茶籽饼粕。贮存时间过长，饼粕中的皂素会被酶分解而失去表面活性。

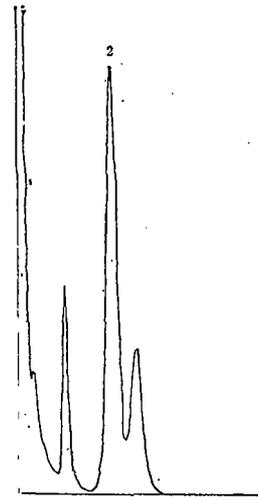
2. 粗皂素的纯化



*层析柱固定相为硅胶、聚酰胺粉

**红外图谱见图2

紫外图谱见图3



1. 棕榈酸 2. 油酸 3. 亚油酸
仪器上海分析仪器厂103型

图1 茶籽油脂肪酸分布的气相色谱图

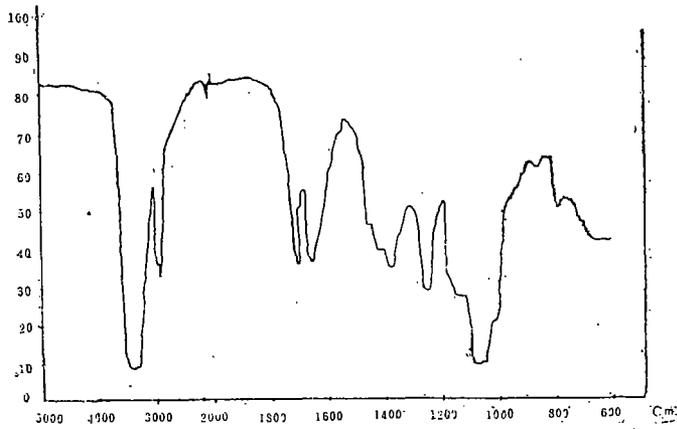


图 2 茶皂素的红外光谱图(压片法)仪器IR440

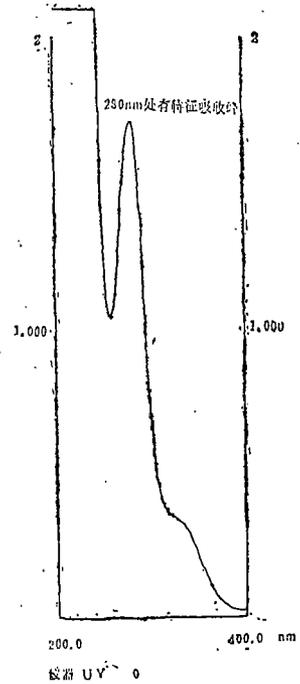


图 3 茶皂素水溶液的紫外光谱图(水作参比)280nm处有特征吸收峰。

三、茶皂素的性能测试和结果

1. 熔点测试(见表 1)

表 1

项目 \ 试样	茶 皂 素	文献值[5]
熔点(°C)	223—225(分解)	224(分解)

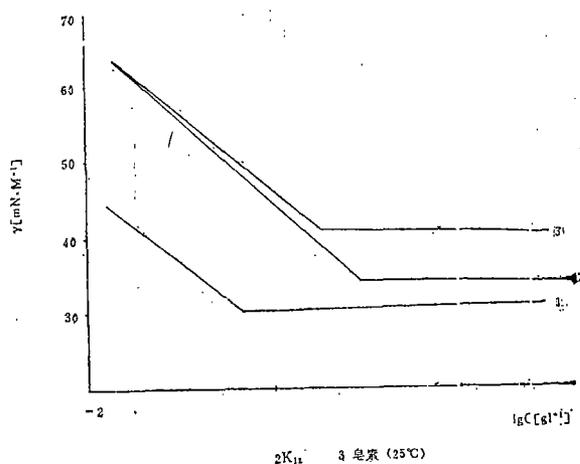
2. 物化性能测试

1) 表面张力^[6](γ): 采用 Wilhelmy吊片法, 温度 25°C 并在同一条件下对非离子表面活性剂脂肪醇聚氧乙烯醚-9EO(称 AEO-9)*, 和阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠(称 K₁₂)**进行了测定(见图 4)

2) 临界胶束浓度(CMC): 表面张力法, 由 γ -Logc 曲线求得(见表 2)

* AEO-9: 由本实验室合成, 疏水基团为十二烷基, 实测的EO数为8.9, 含游离聚乙二醇为5.9%。

** K₁₂: 上海牙膏厂生产, 用无水乙醇三次重结晶后用石油醚在索氏抽提器中抽提6小时经干燥后制得。



1—AEO-9; 2—K₁₂; 3—皂素

图4 AEO-9, K₁₂, 皂素水溶液的表面张力

表2 茶皂素AEO-9, K₁₂的CMC及 r_{CMC} 值(25°C)

项目	样品	茶皂素	AEO-9	K ₁₂
CMC(g·L ⁻¹)		17.5×10^{-2}	6.6×10^{-2}	30.0×10^{-2}
$r_{CMC}(mN \cdot M^{-1})$		41.0	30.7	34.2

3) 亲水—亲油平衡值^[7](HLB): 用铺展法(展开系数法)以甲苯为油相。

4) 抗硬水能力: 在40°C时, 用5%CaCl₂水溶液滴定1%试样溶液(100毫升)至出现混油时所需5%CaCl₂的毫升数。

数值愈大, 即抗硬水能力愈好。

5) 乳化力^[8]: 油水分离法

吸取20ml油和20ml0.1%试样溶液振荡, 记下静止至10ml水分出的时间。该值愈大, 乳化性能愈好。油相分别选用13#白油和油酸。

6) 钙皂分散力(LSDP)^[9]: 分散指数法, 数值愈小对钙皂分散能力愈大。

7) 润湿性^[10]: 帆布沉降法, 试样浓度0.15%(重量)温度30°C。时间愈短, 润湿性愈好。

8) 泡沫性及泡沫稳定性^[11]: Ross—Miles法, 活性物浓度0.25%(重量), 40±1°C, 水硬度: 150ppm CaCO₃。

9) 去污力^[11]: 在瓶式去污机中进行, 温度45±1°C, 试样浓度0.2%(重量), 水硬度: 250ppm CaCO₃。

10) pH值^[11]: 25°C用ZD—2型pH计测量, 试样浓度1%(重量)。

3. 茶皂素应用性能测试

1) 用5%氨水水解后茶皂素(NH₃—茶皂素)的性能测试, 见表4。

2) 用5%NaOH水溶液水解后茶皂素(NaOH—茶皂素)的性能测试, 见表4。

表3 茶皂素AEO—9, K₁₂物化性能测试结果

性能 试样	pH	HLB	抗硬水 能力 (ml)	乳化性 min		LSDP (%)	润湿 (min)	泡沫高度 mm		相对 去污力 (%)
				白油	油酸			0分钟	5分钟	
茶皂素	4.95	20	>200	3.6	2.9	5.8	75.0	160	160	22.3
AEO—9	8.20	13.6*	>200	7.8	7	3.6	0.21	144	60	63.8
K ₁₂	8.30	40**	21.2	2.1	35	22	0.45	173	173	66.6

* 计算值

** 文献值^[6]表4 用NH₃水和NaOH水溶液处理的茶皂素物化性能测试结果

性能 试样	溶血* 指数	pH	抗硬水 能力 (ml)	乳化性(min)		LSDP (%)	润湿 (min)	泡沫高度 (mm)		相对 去污力 (%)
				白油	油酸			0分钟	5分钟	
茶皂素	437.5	4.95	>200	3.6	29	5.8	75	160	160	22.3
NH ₃ -皂素	137.4	4.23	>200	10.8	70	5.8	15	158	158	28.3
NaOH-皂素		9.2	>200	2.9	29	10.8	20	105	105	16.6

* 溶血指数的测定^[12]

在 pH = 7.4 时, 吸 0.1ml 血液悬浮液于有刻度的小试管中, 分别加入 0.1、0.2、0.3……毫升上述浸出液, 再加缓冲液至 1 ml, 5 小时后、用显微镜观察溶血情况, 至完全溶血(红细胞完全溶解的最低浓度, 计算溶血指数)。

$$\text{溶血指数} = \frac{V}{PS}$$

V——1 (ml)

P——试样浓度(%)

S——试管中试样用量(ml)

3) 脱去茶皂素的茶籽饼粕去毒性试验方法: 将试样 0.5g, 配制成 800ml 水溶液, 实验时间为 7 天, 每个试样取 4 条泥鳅(大小均匀)。

表5 茶籽饼粕及茶皂素去毒性试验结果

项 目	试 样	I*	II*	III*	原茶籽 并 粕	茶皂素	NH ₃ 皂 素	NaOH 皂 素
试样用量(g)		0.5	0.5	0.5	0.5	0.05	0.05	0.05
配成水溶液ml数		800	800	800	800	800	800	800
泥鳅死亡时间		7天内不死	7天内不死	7天内不死	2h	2h	7h	6h

I*——为70%乙醇提取皂素后的茶籽饼粕

II*——为用氨水乙醇液提取皂素后的茶籽饼粕

III*——用 NaOH 乙醇液提取皂素后的茶籽饼粕

四、讨 论

1) 茶皂素的提取和纯化的方法是采用溶剂浸出和柱层析法。设备要求不高,工艺操作简单,溶剂可以回收。柱层析固定相经处理后可以回用。采用脱壳浸出法取油,可以降低饼粕残油率和色泽,简化工艺流程。

2) 从茶皂素性能测试结果证明,茶皂素有优良的表面活性,一般配制洗涤用品,粗皂素即可使用。它可以和洗涤用品中常用的十二烷基硫酸钠(K_{12})和十二烷醇聚氧乙烯醚(AEO-9)媲美。它的去污力欠佳,但可以通过与其他表面活性剂复配后得到改善。

3) 茶皂素的水溶液有溶血作用,据文献报道^{[3][13][14][15]},用碱处理后,可以降低其溶血作用,为此我们分别用5% NH_3 水和5%的NaOH水溶液进行水解处理,得到 NH_3 -皂素和NaOH-皂素。实验结果得 NH_3 -皂素的表面活性均优于未处理的茶皂素,NaOH-皂素的表面活性比未处理的有所降低。原因可能是因为经 NH_3 水处理后所得的铵盐可用加热法除去,为此其水溶液仍显酸性。但NaOH处理后所得钠盐无法将其分离除去,为此NaOH-皂素水溶液呈碱性,其表面活性的降低可能与钠盐存在有关。

4) 泥鳅的毒性实验所采用的是脱去皂素的茶籽饼粕,因此毒性大大降低,因而可以将其作肥料使用,另外脱去残油和皂素的饼粕,还可以代替棉籽饼作为香菇的培养基,从而提高了茶籽饼粕的经济价值。

5) 茶皂素的水溶液呈酸性,对皮肤刺激性小,可以与多种表面活性剂复配制得各种洗涤剂,它不仅是配制酸性洗涤剂的好原料,又是油/水类型乳液的优良乳化剂。我们还可以利用茶皂素的乳化性配制成一系列药用化妆品,发挥茶皂素的抗炎作用。

五、结 论

1) 从茶籽饼粕中提取的白色粉末(或结晶)状茶皂素,其熔点为 $225^{\circ}C$ (分解),与文献值相近。

2) 茶皂素有很好的表面活性,是一种优良的天然表面活性剂。

3) 经碱处理的茶皂素,其溶血性大大降低,而对其表面活性影响不大。茶皂素的水溶液呈酸性,可用作酸性溶液中的乳化剂,它也是一种配制酸性洗涤剂的很好原料。即使在碱性条件下,茶皂素仍能保留其表面活性。

4) 脱去皂素的茶籽饼粕其毒性大大降低,它可作为肥料和香菇的培养基。

参 考 文 献

- [1] 华东地区1985年药用植化会议论文集
- [2] 日本特公昭, 60-190224(1985)
- [3] 林寿启,《中草药成分化学》,科学出版社,1977
- [4] 高木敬次郎,《汉方中应用的天然药物研究》
- [5] 《日用化学工业》,1987.6
- [6] 赵国玺,《表面活性剂物理化学》,北京大学出版社,1984
- [7] 部贝歇尔,《乳状液理论与实践》,科学出版社,1978

- [8] 唐鸿鑫,《肥皂和合成洗涤剂的物理性能及其测定方法》,轻工业出版社,1960
- [9] Borghetty, H.C. Bergman, C.A. *J. Am. oil Chem. Soc.*, 27 38(1950)
- [10] 化工部标准, HGZ—380—80
- [11] 轻工业部标准, QB51T—79
- [12] 《中草药有效成分的研究》, 1972, 2
- [13] Iiyosika et. al: *Tetrahedron Letter* 5979(1966)
- [14] Vogel G, et al: *Chem Abstr* 70: 36279g(1969)。
- [15] Wnlf G et, al: *G. Tetrahedron* 25.415(1969)