

茶皂素性质及应用研究近况

张星海 杨贤强
(浙江大学茶学系 浙江杭州 310029)

摘 要 本文主要介绍茶皂素的化学组成和理化性质,并重点总结了其表面活性、生物活性、药理活性及其在工业、农业、医药等方面的研究和应用,最后指出在茶皂素的研究与应用中存在的问题。

关键词 茶皂素 活性 应用

茶皂素 (Tea Saponin) 又名茶皂甙、皂角苷、皂甙,通常有茶叶皂素、茶籽皂素之分,理化性质略有差异,主要分布于茶叶、茶籽、茶根等部位。茶皂素开始只作为乳化剂使用,近 30 年来,对其表面活性、生物活性及药理活性的开发研究进展很快,特别是对其药理作用的研究成果令人瞩目,应用也日益广泛。

1 化学研究

1.1 一般性质

茶皂素属于三萜萜类皂甙,具有皂甙的通性,有苦辛辣味,能起泡,有溶血作用,刺激鼻粘膜引起喷嚏,结晶茶皂素纯品为白色微细柱状晶体,吸湿性强,对甲基红明显酸性,难溶于冷水、无水甲醇、无水乙醇,不溶于乙醚、丙酮、苯、石油醚等有机溶剂,稍溶于温水、二硫化碳和醋酸乙酯,易溶于含水甲醇、含水乙醇、正丁醇及冰醋酸、醋酐和吡啶。茶皂素溶液中加入盐酸时,皂甙就沉淀,结晶茶皂素纯品熔点为 224℃。

茶皂素的水溶液能被醋酸铅、盐基性醋酸铅和氢氧化钡所沉淀,析出云状物;而对氯化钡和氯化铁不能产生沉淀;加入 95% 乙醇与浓硫酸等量混合,最初呈淡黄色,迅速变为紫色。

1.2 光谱特性

茶皂素有机酸部分的当归酸含有 α 、 β 共轭双键,从而紫外 (UV) 215nm 处有最大吸收峰^[6],而又由于茶叶皂素含具有苯核的肉桂酸,因此除 215nm 外,在 280nm 处也有很大的吸收峰,以及红外光谱 (IR)。

2 活性研究

2.1 茶皂素的表面活性^[4-6]

茶皂素分子结构中,糖体一端为亲水基团,通过醚键与另一端疏水基相连接,疏水基团有以酯键形式相连接的甙元与有机酸构成,因而具备了能起表面活性作用的条件。茶皂素具有乳化、分散、润湿、去污、发泡、稳泡等多种表面活性,是一种性能优良的天然表面活性剂。茶皂素的临界胶束浓度 (CMC) 为 0.5% 左右,其起泡力强,比油茶皂素、皂荚皂素都强,且几乎不

受水质硬度而改变。在酸度 pH4 ~ 10 范围内发泡正常且稳定性好,泡沫稳定性相当持久,具有良好的湿润性,浓度为 1% 以上时,接触角 $0^\circ < \theta < 90^\circ$,为浸渍湿润;对固体微粒分散作用明显,对石蜡的乳化性能及乳化液稳定性均优于油酸铵和油酸钠;茶皂素还有良好的去污性能,特别是对于蛋白质纤维素的丝、毛织物,洗涤后有较好的光泽及手感,毛织物不缩绒。

2.2 生物活性^[7-10]

(1) 溶血作用

皂素对动物红血球有破坏作用,产生溶血指数为 100000。茶皂素仅对红细胞 (包括有核的鱼血、鸡血和无核的人血等红细胞) 产生溶血,而对白细胞则无影响。因此,茶皂素对鱼有毒性作用而对对虾无毒性作用。其溶血机理据认为是茶皂素引起胆固醇细胞膜的通透性改变所致,最初是破坏细胞膜,进而导致细胞膜外渗,最终使整个红细胞解体^[7]。发生溶血作用的前提是茶皂素与血液接触,因此在人畜口服时是无毒的。

(2) 鱼毒作用

茶皂素对鱼类毒性较大,即使浓度很低时,也同样有毒,其半致死剂量 3.8mg/L。水质的盐度能促进茶皂素的鱼毒活性,随水温的升高,茶皂素的鱼毒活性也增强;由于茶皂素在碱性条件下会水解,并失去活性,所以茶皂素在微碱性的海水中 48 小时后自然降解而不会污染海水。茶皂素鱼毒作用的机理:一是破坏血鳃组织;二是由鳃进入微血管,从而引起溶血,造成鱼中毒死亡。茶皂素对以鳃呼吸的对虾无毒,主要因为:一方面对虾鳃结构表皮成分为几丁质和蛋白质,与鱼鳃不同;另一方面鱼血液中携氧载体为血红素,其核心为 Fe^{2+} ,而对虾为血兰素,其核心为 Cu^{2+} 。

(3) 抗渗消炎及药理作用

茶皂素通过在炎症初起阶段,使受障碍的毛细血管透过性正常化,因此具有明显的抗渗消炎作用。茶皂素可刺激动物体内激素的分泌,如肾上腺及皮质激素 (皮质甾酮),由于皮质甾酮

福建茶叶

对糖代谢作用很强,可促进糖元异生和葡萄糖新生,抑制血糖的利用,因此能使血糖暂时增加。茶皂素能降低肝及血清中的胆固醇水平,因而有降血脂作用。

④ 抑制酒精的吸收

茶皂素可抑制肝对酒精的吸收,降低血液中酒精的含量,而且可促进血液中酒精的消化,具有保护肝脏的作用。

⑤ 抗菌作用

茶皂素对白色念珠菌、大肠杆菌均有抑制作用;对浅层真菌感染具有治疗效果;对多种皮肤病、瘙痒有抑制作用。

⑥ 类生物激素作用

用茶皂素处理茶苗,能刺激其生长,还可以促进茶叶增产。茶皂素还可以促进动物生长,表现在茶皂素能促进对虾生长,主要是促进其蜕皮。

⑦ 其他作用

茶皂素还有灭螺、杀灭蚯蚓及化痰、止咳、镇痛等作用。

3 茶皂素的应用研究

3.1 工业上的开发应用⁽¹²⁻¹⁷⁾

① 建材方面

茶皂素石蜡乳化剂在纤维板行业中得到应用,效果很好;以茶皂素为主剂配制而成的TW-301,在加气混凝土生产中可用作发泡剂和稳泡剂,它具有脱脂作用,能提高铝粉分散悬浮性,提高料浆浇注的稳定性,改善气孔结构,使产品更牢固可靠。其效果明显优于皂荚粉、拉开粉等。利用其强的乳化性能和分散性,制成的石蜡乳化剂,已成功用于纤维板生产中的施胶工艺,明显降低产品的吸水率,增强了防水性能,提高纤维板的质量。

② 日用化工方面

茶皂素作为天然产物是日化行业难得的表面活性剂材料。利用茶皂素的表面活性作用,可用来作洗发剂,洗理香波等,不仅使头发有光泽,手感良好,而且属实际无毒,使用安全,具有养发护肤功效,且消炎止痒,去头屑效果等药理功能。茶皂素还可用于衣物的洗涤。

③ 纺织行业的应用

茶皂素的天然性和对蛋白质、纤维素的无损性,使茶皂素在毛、丝、羽绒等洗涤方面具有无比的优越性,如剥色能力小,不会产生缩绒,织品不会失去光泽等。将茶皂素用于纺织品印染的前期处理中,还可以大大提高棉纤维的前吸水能力。

④ 食品行业的应用

用茶皂素作为发泡——稳泡剂在啤酒生产中也得到了应用,由于茶皂素可抑制酒精吸收,可望据此开发醒酒茶。

3.2 农业上的应用⁽¹⁸⁻²⁷⁾

① 农药的开发

以茶皂素为主体精制而成的环保型农药助剂可广泛地应

用于杀虫剂、杀菌剂、除草剂等达到增效、增溶、减毒之目的。同时由于茶皂素的驱避和生物激素作用其本身也是一种很好的生物农药,还能刺激作物生长。众所周知,地下害虫是很难防治的虫害,但以茶皂素为主剂研制的专用杀虫剂,不但能有效地杀死地老虎、蚯蚓、线虫等,而且还不会造成土壤污染,更有利于环境保护。

茶皂素作为直接的杀虫剂、杀螨剂、杀菌剂等直接杀害剂:茶皂素通过触杀、胃毒等作用对鳞翅目幼虫有较好杀虫效果;茶皂素在园林花卉上用作杀虫剂防治地下害虫,如对茶树小蠹虫的抗性有一定作用。茶皂素在100和200mg/L浓度下对瓜枯萎病具有很强的抑制作用,对白疽病、稻瘟病和纹枯病也有一定的抑制作用,还可用于防治植物病毒病,是良好的杀菌剂。茶皂素对柑桔全爪螨有较高的活性⁽²⁰⁾。茶皂素对钩虫卵及蛔虫、血吸虫的中间宿主钉螺、为寄存器蔬菜的细钻螺和蜗牛、为害水稻的福寿螺、为害蔬菜及球场等地草坪的蚯蚓等多种有害动物均具有良好的毒杀活性。

茶皂素作为农药增效剂的应用:茶皂素作为农药喷施时的展着剂,可以提高农药在作物及靶标生物体表的粘着力和延展力,从而提高农药的毒杀效果;茶皂素作为分散剂、悬浮剂、湿润剂、乳化剂应用于农药加工上,提高原药的湿润分散能力,降低药液表面张力,增强其湿展性,如茶皂素作为悬浮剂应用于异丙威、乙磷铝、多效唑、叶蝉散等可湿性粉剂中,效果良好,王小乙等研究了茶皂素对草甘磷、沙虫双、乐果、托尔克等农药药液表面张力、接触角、沉积量等性质的影响,结果表明茶皂素能明显降低药液表面张力,减小液滴在靶标体表的接触角,提高药剂在靶体上有效沉积量,使之利于靶体生物上湿润展布,从而提高药效。利用茶皂素生产农药,可降低农药毒性,减少环境污染。

茶皂素作为农药湿润剂,其优点是湿润速度快、分散性好、提高农药的悬浮率($\geq 75.0\%$),为一种天然的非离子型表面活性剂,加入到农药中使用,能明显改善农药药液的理化性质,提高药剂在靶体上有效沉积量,使之有助于农药药效的充分发挥,因此使用效果可得到提高。相应降低了农药毒性,减少了化学农药对环境的污染,降低了农药成本,发挥农药的使用效果;其性质为中性偏酸,不会引起农药分解,有利于农药的储存,这些都是合成表面活性剂所无法与之相比的。茶皂素与杀虫单、马拉硫磷、灭多威、功夫菊酯、尼索朗、速螨酮、烟碱、乐果、鱼藤酮、BT、托尔克、草甘膦等混配分别防治菜缢管蚜、小菜蛾、柑桔全爪螨、马唐(杂草)有明显的增效作用。

② 养殖业的应用

茶皂素作为清洒剂应用于对虾养殖可除去鱼类,利用茶皂素的溶血作用和鱼毒作用(3ppm即有很好效果),可杀死有害鱼类,可用作清池剂,但对对虾无影响(安全浓度为20ppm),可

以防治对虾黑鳃病的发生及控制寄生虫,且可促进其蜕皮和生长。茶皂素在畜牧业养殖上可防治畜禽体表及体内的寄生虫,可降低动物体内的胆固醇水平,开发低胆固醇的动物制品,可望开发出低胆固醇的动物肉制品。利用茶皂素配制而成的饲料添加剂能有效地替代抗生素,减少人畜共患的疾病,使整个养殖业上一个新台阶,最终使人们吃上放心肉。

⑥ 茶皂素还具有刺激植物生长的作用。用茶皂素喷洒修剪复壮茶树可增产;用于处理茶种子可促进发芽。

3.3 医药上的应用开发⁽²⁸⁻²⁹⁾

茶皂素具有化痰止咳的效果,可治疗老年性气管炎和各类水肿,其止咳效果优于中药竹节人参皂甙,开发的茶籽糖浆用于治疗老年性慢性气管炎效果明显;茶皂素具有明显的抗渗漏与抗炎症特征,在炎症初起阶段,能使受障碍的毛细血管透过性正常化,并刺激动物体内激素分泌,调节血糖含量,还可降低胆固醇含量,预防心血管疾病;茶皂素还有抗菌作用,对白色念珠菌、大肠杆菌均有抑制作用,对某些皮肤病有显著疗效;茶皂素能刺激肾上腺皮质机能,还有调节血糖水平;茶皂素能抑制酒精的吸收,加速酒精的分解,故可用于醒酒。

4 总结与展望

对茶皂素的研究证明,茶皂素具有表面活性、生物活性,在许多方面已有广泛应用,如在建筑材料、畜禽饲料、农药加工、渔业养殖等方面的应用收效显著。但自从1931年青山新次郎首次分离茶皂素以来,经过几代人的潜心钻研与实践,茶皂素的研究与应用取得了重大进展,茶皂素的工业化应用呈现出方兴未艾的良好态势⁽³⁰⁻³¹⁾。然而,目前茶皂素的研究与应用中确实存在着一些问题,譬如:工业化提纯的茶皂素成品纯度不高,纯化技术尚需改进,提取成本有待合理降低;对茶皂素的构效关系、活性机理等基础理论缺乏细致研究,这方面需要加大研究力度,为茶皂素的综合利用提供可靠的理论依据;茶皂素活性功能的应用研究,是多学科、跨行业的集成性开发,应该充分认识其它学科和行业的特点,实现有效的技术融合,更大地发挥茶皂素的价值潜能。有理由相信,随着茶皂素活性理论研究与应用的不断深入,随着对茶皂素生物活性理论的深入,茶皂素生物活性的应用开发还有更广阔的前景,必将使之工业化应用推向更高的层次⁽³¹⁾。

参考文献:

1 柳荣祥,几种山茶属植物皂素的化学及活性研究综述,茶叶,1997,23(1):22~25
2 柳荣祥等,茶皂素研究现状,茶叶,1995,21(6):2~5
3 王林 荀筱辉,茶皂素紫外吸收光谱的研究,中国茶叶,1990(2):32~33
4 夏春华等,茶皂素的表面活性及其相关的功能性质,茶叶科学,1990,10(1):1~10

5 王雨来,介绍几种绿色表面活性剂,福建轻纺,2000,(12),22
6 王林 曹槐,茶皂素的表面活性性能及应用,新疆大学学报,1998,15(3),70~72
7 潘永贵,茶皂素的研究开发,农牧产品开发,1997,(12):13~15
8 柳荣祥等,茶皂素生物活性应用研究进展及发展趋势,茶叶科学,1996,16(2):81~83
9 朱全芬等,茶皂素的鱼毒活性及其应用的研究:Ⅴ 茶皂素的溶血性与鱼毒作用,茶叶科学,1993,13(1):67~78
10 陈树仁等,茶皂素 TS-D 杀虫作用方式初步研究,茶叶,1996,22(2):26~27
11 F. katsnhiko etal. Tea saponins as virucides for plants,CA,1995,122:207753
12 朱伯荣 杨钟鸣,茶皂素在加气混凝土中的应用,加气混凝土,2000,(3),19~21
13 夏春华 樊兴土等,茶皂素洗理香波的研制与应用,中国洗涤用品工业,2001,(004),22~25
14 王雨来,天然表面活性在日化产品中的应用,北京日化,2001,(1),4~6
15 卢向阳 唐明远,茶皂素表面活性性能及对丝毛织物的洗涤效果,湖南农业大学学报,2000,26(3),218~220
16 程志斌 张永东,茶皂素在精纺毛织物洗涤剂中的应用,新疆纺织,1997,(3),13~14
17 陈志勇 周涛,油茶皂素水溶液的表面张力和泡沫特性研究,化学世界,1998,39(10),536~539
18 胡绍海等,复方茶皂素对哒螨灵杀灭桔全爪螨的增效作用,植物保护学报,1997,24(1):65~69
19 钱琴菊,茶皂素在农药上的应用研究,农药,1993,32(2):15~16
20 王小乙 黄丙球,茶皂素在农药上的应用研究概况,茶叶,1998,24(4):191~193
21 王小乙 黄丙球,茶皂素对农药的增效机理,茶叶科学,1998,18(2):125~128
22 夏春华 杨钟鸣,茶皂素在农药工业中应用研究进展,茶叶科学,2000,20(2),82~88
23 陈永军 林邦发,茶皂素杀灭钉螺的初步研究,中国兽医寄生虫病,1999,7(3),57~58
24 王小艺 黄炳球,茶皂素对菜青虫的拒食作用方式及机制,昆虫知识,1999,36(5),277~281
25 王小艺 黄炳球,茶皂素对菜青虫幼虫的拒食活性,中国蔬菜,1999,(1),22~24
26 王小艺 黄炳球,茶皂素对几种农药的增效作用测定,华南农业大学学报,1999,20(2),32~35
27 余淑英 盛书祥,茶皂素对杀虫剂的增效作用,湖南化工,1998,28(5),31~32,34
28 韩志红 刘义庆,茶皂素对荷瘤小鼠肿瘤抑制作用研究,武汉职工医学院学报,1998,26(1),5~6
29 赵世明,茶皂素的化学结构及药理活性研究,国外医药:植物药分册,1998,13(1),3~6
30 汪多仁,茶皂素的应用开发,北京日化,2002,(2):15~19
31 叶雪良,茶皂素的开发与利用,化工生产与技术,2002,9(2),6~8