

文章编号: 1000- 369X (2000) 02- 0082- 07

茶皂素在农药工业中应用研究进展

夏春华, 杨钟鸣, 朱伯荣, 叶勇

(浙江中科植物技术有限公司, 浙江 杭州 310008)

摘要: 总结了茶皂素在农药工业领域中的应用概况, 提出了今后开发的可能途径。文中对茶皂素在农药工业中应用的作用机理进行了论述, 从茶皂素的表面张力、接触角和湿润性, 证明茶皂素是一种适合农药工业应用的天然表面活性剂。实践证明, 茶皂素作为可湿性粉型农药的湿润剂, 能使可湿性粉剂农药的湿润性、pH、悬浮率等各项指标都能达到或超过国家规定标准。茶皂素在乳油型农药中应用, 可以作为增效、展着剂, 提高农药的施用效果。茶皂素在除草剂可溶粉、水剂方面应用能够提高产品质量和施用效果, 总体水平优于国外同类产品。本文还对茶皂素作为生物农药在水产养殖作清池剂、作物和蔬菜种植业作杀虫剂、杀菌剂、灭螺剂等方面作了介绍。

关键词: 茶皂素; 农药工业; 农药助剂; 生物农药

中图分类号: TQ450.4⁺5

文献标识码: A

Progress on the Research Field of Tea Saponin Application in Pesticide Industry

XIA Chun-hua, YANG Zhong-ming, ZHU Bo-rong, YE Yong

(Zhejiang Zhongke Plant Tech. Co Ltd, Hangzhou 310008, China)

Abstract: The application of tea saponin in the field of pesticide industry was comprehensively summed up in this paper, and presented the possible pathway to apply tea saponin. The functional mechanism of tea saponin was discussed including surface tension, contact angle and wettability, they showed tea saponin being a kind of natural surface active agent suitable for agricultural and industrial application. The facts proved that tea saponin could be used as a wettable formulation of wettable powder pesticide, could make such items as wettability, pH, suspension rate etc reach or exceed the national standard. Tea saponin could be used as synergist, spreader in emulsion pesticide. It could be used in the soluble powder herbicides or liquid herbicides to improve the effectiveness, and better than similar products in abroad. Tea saponin, as a biological pesticide, it could also be used as insecticide, fungicide, snarlicide, etc.

Key words: Tea saponin; Pesticide industry; Pesticide auxiliary; Biological pesticide

自从 1979 年茶皂素工业产品首次在中国农业科学院茶叶研究所问世以来, 廿年间

收稿日期: 2000- 08- 01 修订日期: 2000- 09- 01

作者简介: 夏春华 (1936-), 男, 浙江中科植物技术有限公司研究员、总工程师, 主要从事茶资源综合利用研究及产业化开发, 曾获二项国家发明奖。

在基础研究^[1-3]、定量方法^[4-5]、应用开发以及工业产品系列化等方面都有较大的发展。同时建立了一批专业厂家或生产线。应用领域已拓展到轻工、化工、建材、水产养殖、以及医药保健等行业，并拥有一批自主知识产权的技术专利及发明。茶皂素在农药工业中的应用，无论在理论上或是在实践上都比较成熟，应用范围已拓展到农药行业的各个领域，并形成了相当规模。

根据目前已有研究结果分析，茶皂素在农药工业中应用范围可分四大类：一是在固体型农药中作为湿润剂与悬浮剂；二是在乳油型农药中作为增效剂与展着剂；三是在除草剂类农药或稍溶于水的农药中作为助溶剂；四是直接作为生物农药等。

1 茶皂素应用于农药工业的作用机理

1.1 茶皂素湿润性

湿润性是农药湿润剂的主要技术指标之一，也是可湿性农药型的主要质量标准。夏春华等（1990）采用 JY-82 型接触角测定仪，并以石蜡板为载体，对茶皂素的湿润性能测试结果表明，茶皂素有湿润作用，作用大小与浓度有关。水的接触角为 108°，为附着湿润，随着溶液中茶皂素含量增加，θ 值逐渐变小，当达到一定浓度时，其 θ 值就不再下降，两者关系如图 1 所示。当浓度在 1% 左右时，θ 下降到 90° 以下，属浸渍湿润。在测定浓度 0.001% ~ 10% 范围内，θ 值与其浓度的对数呈负相关， $y = 90.81115 - 5.897x$ ， $r = -0.98042$ 。在此基础上，对茶、油茶及皂荚 3 种植物皂素的湿润性能，按农药分析所采用的测定湿润速度比较结果，茶皂素的湿润性能优于油茶皂素。

1.2 茶皂素表面活性

夏春华等（1990）采用拉膜法对茶皂素水溶液的表面张力的测定结果表明，茶皂素能够显著地降低液体的表面张力，说明它具有

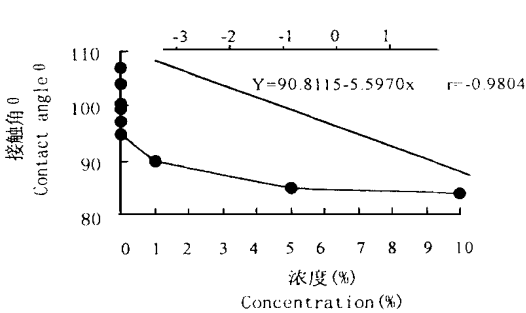


图 1 茶皂素的湿润性与浓度的关系

Fig 1. Relationship between wettability and concentration of tea saponin

有表面活性作用。其作用的大小与茶皂素的溶液浓度有关（图 2），当浓度在 0.001% ~ 1.00% 时，表面张力随浓度的增加而逐渐下降，由 76.85 mN/m 至 46.735 mN/m，其中以茶皂素水溶液在 0.5% 区域内的表面张力最低，其后茶皂素的浓度再增加，表面张力不再降低，反有升高趋势。

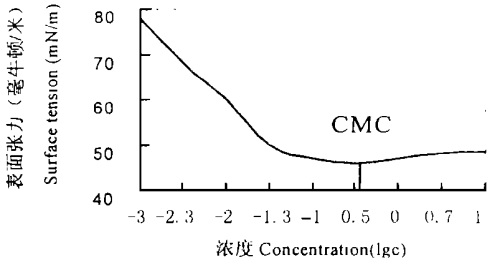


图 2 茶皂素表面张力与溶液浓度的关系

Fig 2 Relationship between surface tension and concentration of tea saponin

表面活性剂水溶液的这种变化规律，可以说是一种通性，其原因与分子结构上所带的上述二种基团有关。当活性物浓度过低，水表面不能为表面活性剂所覆盖时，表面张力虽有下降，但不是最低。随着活性物浓度的提高，水表面的活性剂分子增多，表面张力逐渐下降，当增加到液面形成一层单分子膜，此时称定向吸附，液面全部为表面活性剂的疏水基所取代，表面张力达到最低，即使再增加活性物的浓度，表面张力不再下降。这种定向吸附现象同样存在于互不相溶

的液—液体系界面上，降低界面张力。这是一个重要的界限，活性物的浓度在溶液表面已经达到饱和，不能继续增加时，称为临界胶束浓度，习惯用 CMC 表示。如果继续提高表面活性剂含量，就会滞留于溶液内部，以“胶束”状态聚集于一起，即亲水基一端向水，疏水基一端聚集于一处分子不呈分散状态。以临界胶束浓度为界限，溶液的许多物理性质在此处发生显著变化。表面张力、界面张力，密度、导电率以及洗涤性能等均与此有关。此外还有渗透压、冰点下降，粘度、电离作用，增溶性以及光散射等等也及此影响。严格地说，每种表面活性剂功能的临界胶束浓度有一定的幅度，称为临界胶束浓度范围。

采用表面张力测定法测定茶皂素的临界胶束浓度，结果表明，茶皂素的 CMC 在 0.5% 左右。

为了证实水质硬度对茶皂素的表面活性的影响，采用标准方法配制成不同硬度的 0.5% 的茶皂素水溶液作比较。水的硬度从 0°~ 28.7°d，即从极软水到极硬水，测得其表面张力在 45.73~ 47.13 之间，差距甚小，其绝对值最高与最低只相差 1.425 mN/m，可以说茶皂素的表面活性几乎不受水质硬度的影响。

的影响。

2 茶皂素作为农药工业助剂的应用

2.1 作为可湿性农药的湿润剂与悬浮剂

化学农药按加工剂型分，主要有二类，一类是液体，一类是固体。由于化学农药的原药大多数不溶于水或极难溶于水，所以在原药加工成液体农药时需要加入溶剂和乳化剂；在原药加工成固体农药时需加入一种湿润剂，制成可湿性粉剂，在施用时应使不溶解于水的农药原药悬浮于水中，发挥农药的使用效果。可湿性固体农药的悬浮率愈高，施用效果愈好。

浙江化工研究院钱琴菊对茶皂素在异丙威、乙磷铝、多效唑等可湿性粉剂中的应用情况进行了研究^[6]。结果说明，茶皂素作为农药湿润剂可以使可湿性粉剂的湿润性能好，提高农药悬浮率，各项指标都超过规定要求。同时由于使用单一助剂，无需添加其它助剂，给生产操作带来很大方便。作者曾采用 10% 叶蝉散为材料，湿润剂用量为 1%~ 19%，共 10 个处理，悬浮率测定结果列于表 1。

表 1 湿润剂不同用量对悬浮率的影响
Table 1 Effect of different dosage of wettable solvent on suspension rate

湿润剂 (%) Wettable formulation	1	3	5	7	9	11	13	15	17	19
悬浮率 (%) Suspension rate	64.3	64.06	65.45	66.67	66.96	68.02	67.55	68.20	69.04	68.27

10 种不同湿润性含量的 10% 叶蝉散可湿性粉剂的悬浮率是不同的，随着湿润剂用量的增加 (1%~ 19%)，其悬浮率也不断提高。在本实验范围内，悬浮率的幅度为 64.3%~ 69.04%，大大超过 52% 的企业标准。

为确保采用茶皂素湿润剂生产可湿性农药的稳定性，对其成品农药的 pH 进行了测定，结果添加茶皂素 8%、6.5% 和 5%，其农药的 pH 值分别为 6.93、6.72 和 6.68，完全符合浙江省企业标准。

应用植物皂素作农药湿润剂的突出优点

是湿润速度快、分散性强, pH 为 5.5~6.5, 中性偏酸, 不会引起农药分解失效, 有利于农药的贮存。这些都是合成表面活性剂所无法与之相比的。

2.2 作为乳油型农药的增效剂与展着剂

茶皂素在乳油型农药中的应用研究和报导比较少。因为茶皂素在乳油型农药中难以溶解, 必需转溶; 再则农药的增效作用只对使用方面有利, 对农药企业的增利不明显。所以目前推广应用的范围不大。

其实, 农药的增效意义是很大的, 是一个方向性的问题。据胡绍海研究^[7-9], 茶皂素与灭多威、功夫菊酯、哒螨灵等乳油型农药中配伍使用, 效果很好, 并能减少农药用量, 有利环境保护。共毒系数为 733.1~6279.7, 增效倍数为 6.33~61.8, 节省农药 50%~75%。至于茶皂素能使农药增效的原因, 根据王小艺研究^[10]认为, 主要降低了药液的表面张力; 使药液的液滴在植物和害虫的体表接触角有所降低, 从而提高了药液在靶标体表的湿展力和附着, 减少农药的损失, 提高了药效。

2.3 作为除草剂或可溶性粉剂农药的助溶剂

这类农药一般都难溶于非极性溶剂, 但能溶于极性溶剂或水中。有的甚至可以将原药转变成盐类后再溶于水。在这类农药中茶皂素有着广泛的用途, 是一种有前途的“环保型农药助剂”, 受到广大用户的欢迎。

由于这类农药是水剂或可溶性粉剂, 所以它对茶皂素的技术规格要求特别高, 浙江中科植物技术公司已研制成功应用于这类农药的系列产品, 并建成了相当规模的生产线。这是近十年来茶皂素工业生产技术的重大进步。茶皂素应用于这类农药的突出优点是它能改善农药的物理性能, 提高药液在靶标生物或植物体表的附着力, 提高了农药的使用效果。由于茶皂素是天然产物, 能够自动降解, 无毒无害, 有利于环境保护。再则茶皂素分离过程中, 终端产品不含有害金

属, 不会对农药的化学质量产生影响, 有利于农药的贮存。这些优点都是其它助剂无法与之相比的。

以除草剂草甘膦 [N-(膦羧甲基)甘氨酸] 和杀虫剂农药杀虫双 (2-二甲氨基-1, 3-双硫代磷酸钠基丙烷) 为例, 根据王小艺的研究^[12-13], 茶皂素对上述二种农药水溶液的表面张力有较明显的降低作用; 对药液在植物叶表面接触角亦有较大影响; 同时提高了药液在植物叶片上沉积量。

3 作为生物农药应用

茶皂素作为生物农药直接应用, 是作者领导的实验室多年来一直从事研究的方向性问题之一。并在不少靶标动物上取得成功, 朱全芬曾连续 5 篇报道^[13-17]发表了这方面的研究结果, 详细地论述了作用机理和实践应用的操作方法。柳荣祥、夏春华等对茶皂素的生物活性进行了综述。使这方面研究的理论化更趋完善和成熟, 亦为近十年来茶皂素在水产养殖业方面应用打下了坚实的基础。作者 1995 年随国家科委组团访问了东南亚的一些用户, 该产品受到一致的好评和欢迎。这就是近年来我国大量茶籽饼粕和茶皂素出口的原因。

3.1 茶皂素在水产养殖方面应用

茶皂素的鱼毒作用已经应用在水产养殖上作为鱼塘和虾池的清池剂, 清除其中的敌害鱼类。茶皂素不仅可以作为养殖前的清池剂, 而且也可以在养殖过程中用于杀灭敌害鱼类。经东海、黄海、渤海三大海域的海岸线数百公顷对虾塘应用, 均取得了良好的效果^[18-19]。

茶皂素对鱼类毒性较大, 即使浓度很稀时, 也同样有毒, 山田等以健壮的丁斑鱼为材料, 对茶、茶梅和山茶三种山茶科植物皂素进行了鱼毒试验, 茶梅皂素的鱼毒活性最高, 山茶皂素最低, 茶皂素居中。它们的半致死剂量 LD_{50} 是: 茶梅皂素 0.25 mg/L, 山

茶皂素 4.5 mg/L, 茶皂素 3.8 mg/L。水质的盐度能促进茶皂素的鱼毒活性, 反映在淡水鱼上茶皂素的致死浓度较高 (约为 5 mg/L), 对海水鱼的致死浓度一般小于 1 mg/L。相同浓度的茶皂素, 因渗透压因素, 在 4% - 10% 盐度区间, 鱼类死亡速度比较缓慢, 低于或高于这一浓度区域时死亡均较快, 其趋势呈一抛物曲线。此外, 茶皂素的鱼毒活性随水温的升高而增强, 因而在水温高时鱼死亡速度也加快。茶皂素在碱性条件会水解, 并失去活性。海水是微碱性的, 所以茶皂素在海水中 48 h 以后即自然降解而失去活性, 因此, 它不会污染海水。

据研究, 茶皂素的鱼毒作用机理, 一是破坏鱼鳃组织, 二是引起溶血, 首先是破坏鱼鳃组织, 然后由鳃进入微血管, 从而引起溶血, 导致鱼中毒死亡。

茶皂素对同样以鳃呼吸的对虾无此作用, 其原因在于: 虾鳃是由角质层发育而来的角质层区, 表皮的主要在是几丁质和蛋白质, 与鱼鳃的结构及成分截然不同; 另一方面, 鱼的血液中携氧载体为血红素, 其核心为 Fe^{++} , 而对虾血液携氧载体为血兰素, 其核心为 Cu^{++} 。茶皂素对动物红血球有破坏作用, 产生溶血现象。以产生溶血的最大稀释倍数即溶血指数来衡量其活性大小, 溶血性以茶梅 (*Camellia sasanqua*) 皂素最高, 茶 (*Camellia sinensis*) 皂素与山茶 (*Camellia japonica*) 皂素相当。茶梅皂素的溶血指数为 1 000 000, 茶皂素和山茶皂素的溶血指数均为 100 000。

茶皂素仅对血红细胞 (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含胆固醇的细胞膜的通透性改变所致, 最初是破坏细胞膜, 进而导致细胞质外渗, 最终使整个红细胞解体。

发生溶血作用的前提, 是茶皂素必须与血液接触, 因此在人畜口服时是无毒的。

3.2 茶皂素作为杀虫剂的应用

早期文献记载, 茶籽饼可以作为“土农药”使用, 防治蚜虫、螟虫、飞虱、叶螨、小麦叶锈病和条锈病等等。近年来研究发现, 茶皂素对菜粉蝶低龄幼虫有较好的杀伤效果。25% 茶皂素 TS-D 水剂 500 倍液, 室内校正防治效果达 83.9%; 田间校正防治效果为 74%^[20]。茶皂素对菜青虫具有一定的胃毒和较强的忌避作用, 并且浓度越高, 忌避作用越强。同时对防止菜青虫危害包心菜亦有一定效果 (黄继珍, 1993)。也有研究认为茶皂素对菜青虫的主要作用是拒食^[21-22]。进一步观察发现, 茶皂素对菜粉蝶、小菜蛾、斜纹夜蛾等鳞翅目幼虫具有较强的拒食作用和抑制生长发育作用。取食过茶皂素的菜青虫由于生长发育被抑制, 化蛹延迟。茶皂素对家蝇 3 龄幼虫有很强浸杀作用 LD_{50} 约为 7.5 mg/L。对其化蛹率也有一定影响, 但对其羽化率影响不大^[23]。

茶皂素对地下害虫的防治是近年来才发展起来的。由于大棚农业和无公害农业的兴起, 地下害虫如地老虎、线虫、蚯蚓等等也成了灾害性突出的问题。已有生产实践证明, 用茶皂素防止地下害虫有效, 并且效果很好, 但无具体实验报告, 类似土农药方面的经验总结。

3.3 茶皂素在灭螺和杀软体动物方面的应用

以往由于螺造成的灾害主要是钉螺, 国家每年都有专项经费用于血防工作。可是近年来在我国南方由于引进福寿螺, 造成了危害, 在广东、台湾的一些地区都有发生, 据说比较严重。不单危害农作物, 甚至堵塞下水道, 繁殖特别快。这几年作者接待的外商中, 不少是专项探讨此事的。

现在已有资料证明^[24], 茶皂素对危害水稻的福寿螺、对危害蔬菜的细钻螺和琥珀螺 (吕佩珂, 1996)、对危害蔬菜的蜗牛和

蛞蝓(柏立新等 1993 西宾 1988)等多种有害螺类均有较好的毒杀效果。实践上已有成功应用的范例。

茶皂素对钉螺具有杀灭作用。钉螺是血吸虫的中间宿主,消灭钉螺是防止血吸虫病的一项重要措施。作者曾与湖南血防所协作,用茶皂素对钉螺的成螺、幼螺及螺卵进行浸杀和喷杀试验,结果表明^[25],茶皂素对浸杀成螺、幼螺和螺卵均有较好的杀灭效果,5 mg/L 浸杀效果达 100%,水温愈高杀灭效果愈好。油茶皂素也有相同的效果。

用茶皂素杀蚯蚓已有日本专利。主要用于高尔夫球场的草坪保护,发明了“茶皂素蚯蚓粪堆防止剂”。据称茶皂素可以单独使用作为蚯蚓粪堆防止剂,也可以与其它杀虫剂混合使用。茶皂素单独使用的浓度为 500–1200 倍稀释液,均匀的拨洒于草坪上。试验观察,2 克茶皂素溶解于 2 升水中(1000 倍),洒布前高尔夫球草坪上 1 m² 土壤中有 67 个蚯蚓粪堆,洒布后观察 6 天,没有粪堆形成。

3.4 茶皂素作为杀菌剂的应用

五十年代曾用茶枯水防止水稻的稻瘟病、纹枯病,具有一定的防治效果。现在研究证明^[26]茶皂素在 100 mg/L–200 mg/L 浓度下对瓜枯萎病菌具有很强的抑制作用,三天对其菌丝生长量的抑制率达 89.71% 和 95.88%,对白绢菌和稻纹枯病菌也有一定的抑制作用。更有研究证明山茶叶的抗菌皂甙 Camellidin I、II,具有抑制茶炭疽病或轮斑病菌的分生孢子发芽的作用,还使稻瘟病菌、水稻胡麻斑病菌、柑桔黑斑病菌、茶叶灰色霉菌、茶叶枯病菌、苹果轮斑病菌、梨黑斑病菌等的孢子产生异常发芽^[27]。茶皂素对植病侵害的现象,安藤康雄等研究发现,茶皂素对茶炭疽病的分生孢子发芽无抑制作用。山茶叶皂素作为生物农药已有专利报道^[28]。油茶皂素在油茶抗炭疽病中也起特殊的作用^[29]。

茶皂素在抗动物病菌方面亦有不少报导,对于开发兽用抗菌药物亦有相当意义。茶皂素的抗菌作用已在茶籽饼作为防治某些皮肤病的应用中得到体现。熊文淑研究发现,茶皂素对白色念珠菌、大肠杆菌均有抑制作用,以浅表真菌感染具有治疗效果。也有报道,茶皂素对多种皮肤病瘙痒有抑制作用^[30]。金继曙等对油茶饼抗菌成分的研究表明,与茶皂素结构类似的油茶皂素,经体外和临床预试验均证明有较强的抗菌活性,对红色毛癣菌、石膏样癣菌、断发癣菌、黄色癣菌、紫色癣菌、絮状表皮癣菌的 MIC 为 0.125–1.000 mg/mL,对白色念珠菌的抗菌活性最强, MIC 为 0.0625–0.2500 mg/mL。临床试用 20 例皮肤癣菌病,取得了较好的疗效,痊愈率为 75%,有效率为 100%。

4 结论

(1) 茶皂素能够显著地降低液体表面张力,在浓度为 0.001%–1.0% 的范围内,其表面张力从 76 mN/m 下降到 46 mN/m。CMC 在 0.5% 左右。在水质硬度为 0–28.7°d 的范围内,其表面活性几乎不受影响。同时它对疏水性固体表面具有显著的湿润作用,在浓度为 1% 时,其接触角 θ 为 $0^\circ < \theta < 90^\circ$,湿润性能好。这是茶皂素应用于农药工业的理论基础。

(2) 茶皂素作为可湿性农药的湿润剂;作为极性溶剂可溶的农药中的助溶剂,都是具有独特效果的。它既可使可湿性粉剂农药的湿润性能好,又可使农药的悬浮率提高,达到或超过国家规定的标准,一举多得。茶皂素作为可溶性粉剂或水剂型农药助剂优越性更多,它不含有损农药质量的金属离子,其 pH 中性偏酸,有利于农药的贮存。

(3) 茶皂素在乳油型农药中应用,能够改善农药的理化性能。它具有用量少,防治效果好,击倒速度快,抗雨水冲刷,药效持

续时间长等优点。由于茶皂素的表面活性作用,它可以减少农药的用量 50% – 70%,增效作用明显,从而有利于环境保护。

(4) 利用茶皂素的生物活性,开发生物农药具有广阔的前景。已经开发和研制成功并应用于实践的有水产养殖的清池剂、对虾养殖的保护剂、蟹类养殖的脱壳剂、作物和蔬菜种植业的灭螺、杀虫剂等等。茶皂素的抑菌、抗菌作用可望用于畜、禽养殖业,在绿色畜产品方面将有一定的前途和市场。

(5) 提取茶皂素的资源在我国极为丰富,这类资源的总量约 75 万吨。开发这类资源,对于繁荣山区经济、保护环境以及发展有机农业等方面,都具有相当的意义。

参考文献:

- [1] 夏春华,等. 茶皂素研究进展 [J]. 国外农学-茶叶, 1982, (2): 1– 10.
- [2] 夏春华,等. 茶皂素的表面活性及其相关的功能性质 [J]. 茶叶科学, 1990, 10 (1): 1– 10.
- [3] 柳荣祥,等. 茶皂素生物活性应用研究进展及发展趋势 [J]. 茶叶科学, 1996, 16 (2): 81– 86.
- [4] 朱全芬. 茶皂素定量方法的研究 [J]. 中国茶叶, 1983, (4): 13– 15.
- [5] 朱全芬. 茶皂素比色定量法 [J]. 茶叶科学, 1987, 7 (7): 57– 61.
- [6] 钱琴菊. 茶皂素在农药上的应用研究 [J]. 农药, 1993, 32 (2): 15– 16.
- [7] 胡绍海,等. 茶皂素在化学农药乳油剂中增效作用的研究 [J]. 中国农业科学, 1998, 31 (2): 30– 35.
- [8] 胡绍海,等. 复方茶皂素对哒螨灵杀桔全瓜螨的增效作用 [J]. 植物保护学报, 1997, 21 (1): 65– 69.
- [9] 胡绍海,等. 茶皂素在农药领域的应用研究 [J]. 中国油脂, 1997, 22 (4): 61– 62.
- [10] 王小艺,等. 茶皂素对农药的增效机理: I. 对药液表面张力的影响 [J]. 茶叶科学, 1998, 18 (2): 125– 128.
- [11] 王小艺,等. 茶皂素对农药的增效机理: II. 对药液接触角的影响 [J]. 茶叶科学, 1998, 18 (2): 129– 133.
- [12] 王小艺,等. 茶皂素对农药的增效机理: III 对药液沉积量的影响 [J]. 茶叶科学, 1998, 18 (2): 134– 138.
- [13] 朱全芬,等. 茶皂素的鱼毒活性及其应用: V. 茶皂素的溶水性与鱼毒作用 [J]. 茶叶科学, 1993, 13 (1): 69– 78.
- [14] 朱全芬,等. 茶皂素的鱼毒活性及其应用的研究: I. 茶皂素对对虾及沙蚕的毒性影响 [J]. 茶叶科学, 1991, 11 (1): 67– 71.
- [15] 朱全芬,等. 茶皂素的鱼毒活性及其应用的研究: II. 茶皂素对虾池中几种有毒鱼类的毒性 [J]. 茶叶科学, 1991, 11 (1): 72– 76.
- [16] 朱全芬,等. 茶皂素的鱼毒活性及其应用的研究: III 茶皂素对对虾生长的影响 [J]. 茶叶科学, 1992, 12 (1): 71– 74.
- [17] 朱全芬,等. 茶皂素的鱼毒活性及其应用的研究: IV. 盐度、水温对茶皂素鱼毒活性的影响 [J]. 茶叶科学, 1992, 12 (1), 75– 80.
- [18] 夏春华,等. 中农 8901 对虾养殖保护剂的研究和应用 [J]. 中国茶叶加工, 1995, (4): 33– 36.
- [19] 山人. 茶皂素的新用途 [J]. 中国茶叶, 1994, (5): 28– 29.
- [20] 陈树仁,等. 茶皂素 TS– D 杀虫效果初步研究 [J]. 植物保护, 1996, (3): 26– 27.
- [21] 王小艺,等. 茶皂素对菜青虫作用方式的初步研究 [J]. 茶叶, 1998, 24 (3): 138– 140.
- [22] 王小艺,等. 茶皂素对菜青虫幼虫拒食活性研究 [J]. 中国蔬菜, 1999 (1): 22– 24.
- [23] 王小艺,等. 茶皂素对家蝇生物活性初测 [J]. 茶叶, 1999, 25 (1): 24– 25.
- [24] 王小艺,等. 茶皂素对福寿螺的药效试验 [J]. 广东农业科学, 1998, (3): 32– 34.
- [25] 张楚霜,等. 茶皂素在血吸虫防止上的应用: I. 茶皂素对血吸虫中间宿主钉螺的杀灭效果 [J]. 茶叶科学, 1995, 15 (1): 65– 70.
- [26] 王小艺,等. 茶皂素 7 种病原真菌的生物活性初报 [J]. 植保技术与推广, 1998, 18 (6): 34– 35.
- [27] Nagata T, *et al.* Camellidins, Antifungal Saponins Isolated from *Callinella Japonica* [J]. Agric Biol Chem. 1985, 49 (4): 1181– 1186.
- [28] Hamaya E *et al.* CA, 1986, 105: 110508.
- [29] 王敬文. 油茶皂甙在抗炭疽病中的作用 [J]. 亚林科技, 1986, (3): 35– 40.
- [30] 金继曙,等. 油茶籽饼抗真菌活性成分的研究 [J]. 天然产物研究与开发, 1993, 5 (2): 48– 52.