

解庆范,李元明,陈仕芳.粗茶皂素的制备、纯化及其表面活性研究[J].江苏农业科学,2014,42(4):206-208.

粗茶皂素的制备、纯化及其表面活性研究

解庆范,李元明,陈仕芳

(泉州师范学院化学与生命科学学院,福建泉州 362000)

摘要:以山茶树的乙醇浸提液为原料,分别对明矾法和氧化钙沉淀法制备茶皂素粗品的产率和纯度进行了比较,考察了茶皂素的纯化工艺及茶皂素的表面活性。结果表明,采用明矾法可以制备纯度达 70% 以上的茶皂素。在以 80% 的乙醇为溶剂,丙酮为沉淀剂,料液比为 1:20,溶剂与沉淀剂之比为 1:2 的条件下纯化茶皂素粗品,可得到纯度达 93% 以上的茶皂素纯品。茶皂素的临界胶束浓度为 0.5%,是一种性能优良的起泡剂和乳化剂。

关键词:茶皂素;提取率;纯化;表面活性

中图分类号: TQ423 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2014)04-0206-03

茶皂素是一种性能优良天然表面活性剂,可以作为乳化剂、发泡剂、湿润剂、分散剂、去污剂、助泡剂等^[1],广泛应用于日化、建材、纺织、农药领域,经济价值较高。山茶树是四季常绿阔叶小乔木,生长能力强,山茶树在泉州大部分园区和社区作为环境美化都有种植,且每年都会定期修剪,资源丰富。山茶树的叶和梗中茶皂素的含量较高,具备提取价值^[2]。本研究以山茶树叶和梗作为茶皂素的提取原料的新来源,考察粗茶皂素的制取及纯化工艺,并对其一些表面活性进行研究。

1 材料与方法

1.1 供试材料和试剂

山茶树的叶和梗(从修剪下来的山茶树枝条中采摘);茶皂素纯品(AR,杭州中野天植物科技有限公司产品);香草醛(AR,济南恒化科技有限公司产品);浓硫酸(AR,西陇化工有限公司产品);无水乙醇(AR,上海联试化工试剂有限公司产品);碳酸氢铵(AR,新宁化工厂产品);过氧化氢(30%,天津市致远化学试剂有限公司产品);氧化钙(AR,西陇化工股份有限公司产品);明矾(AR,天津市福晨化学试剂厂产品);丙酮(AR,西陇化工股份有限公司产品);乙醚(AR,上海联试化工试剂有限公司产品);石油醚(AR,西陇化工股份有限公司产品);正己烷(AR,上海联试化工试剂有限公司产品);乙酸乙烯酯(AR,天津市光复精细化工研究所产品);甲苯(AR,上海联试化工试剂有限公司产品)。

1.2 仪器与设备

BS224S 电子天平(北京赛多利斯仪器系统有限公司产品),UV-3100 紫外可见扫描分光光度计(上海美谱达科技有限公司产品),电热鼓风干燥箱(天津市泰斯特仪器有限公司产品),HH-2 数显恒温锅(国华电器有限公司产品),SHZ-D(Ⅲ)循环水式真空泵(巩义市予华仪器有限责任公

司产品),最大气泡法表面张力测定仪(厦门大学玻璃仪器室产品)。

1.3 方法

1.3.1 原料的制备 将山茶树的叶和梗用清水及蒸馏水清洗干净,晒干,放入烘箱中 50℃ 下烘干,用粉碎机粉碎,用 40 目的筛子过筛。称取一定量山茶树的叶梗粉末,用 80% 的乙醇作溶剂,料液比为 1:9,提取温度为 60℃,浸提 2 h 后,将浸提液用真空泵抽滤,再用少量 80% 乙醇洗涤滤饼,合并滤液备用。

1.3.2 标准曲线的绘制 采用硫酸-香草醛显色法,按文献[3]的方法绘制,得标准工作曲线(图 1 和图 2)。标准工作曲线回归方程为: $y = 0.737\ 00x + 0.018\ 15$, $r = 0.998$;线性范围为 0.1~1.0 mg/cm³。

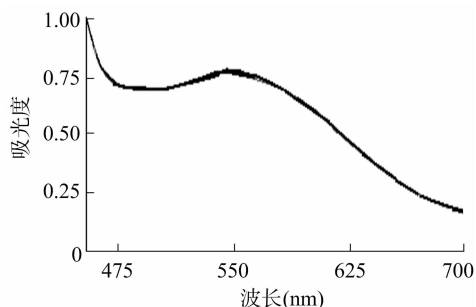


图1 茶皂素-香草醛显色液的紫外光谱图

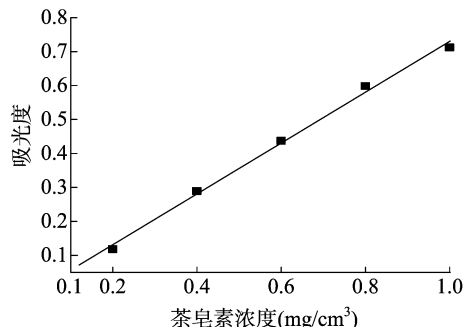


图2 茶皂素标准工作曲线

1.3.3 茶皂素产率的测定 用电子天平准确称量提取的茶皂素粗品的质量,根据产率公式计算出粗茶皂素的产率(w):

收稿日期:2013-08-19

基金项目:福建省大学生创新创业训练计划项目(编号:2012CXSY 省 09)。

作者简介:解庆范(1965—),女,黑龙江鹤岗人,教授,主要从事配位化学和活性物质提取研究。E-mail:xqf360@sohu.com。

$$w = \frac{\text{茶皂素粗品的质量}}{\text{山茶树叶梗粉末的质量}} \times 100\%。$$

1.3.4 茶皂素纯度的测定 用电子天平准确称取一定质量的粗品,用 50% 乙醇溶解后定容至 10 mL,摇匀备用。量取该溶液 0.5 mL 于试管中,加入 8% 的香草醛 0.5 mL,摇匀后在冰浴条件下加入 77% 的硫酸 4.0 mL,并置于 65 ℃ 水浴中保温 15 min,之后迅速取出并冷却至室温,以试剂为空白在最大波长 545 nm 处测吸光度值,根据标准工作曲线计算得出茶皂素的含量(ρ),根据公式计算粗茶皂素的纯度和回收率^[3-4]。

$$\text{纯度} = [(\rho \times 100) / w] \times 100\% ;$$
$$\text{回收率} = (m_2 \times \omega_2) / (m_1 \times \omega_1) \times 100\%。$$

式中:ρ 为根据回归方程得到的样品质量浓度(mg/mL);m 为称取茶皂素粗品质量(mg);m₁ 为粗茶皂素质量(mg);m₂ 为提纯所得茶皂素质量(mg);ω₁ 为粗茶皂素纯度;ω₂ 为提纯所得茶皂素纯度。

1.3.5 粗茶皂素制备

1.3.5.1 沉淀法制备粗茶皂素 取适量茶皂素乙醇浸提液,氧化钙沉淀剂加入量为山茶树叶梗粉末质量的 16%,反应时间 3 h,离心分离得滤饼,干燥称量后,按文献最佳比例加入碳酸氢铵释放剂,离心分离得滤液,滤液浓缩、低温真空干燥至恒质量得粗茶皂素^[5]。

1.3.5.2 明矾法制备粗茶皂素 取适量茶皂素乙醇浸提液,滤液加入 2% 明矾,随后置于 60 ℃ 水浴保温 1.5 h,然后室温静置 3 h,除去下层沉淀,上层清液离心分离得滤液。滤液中加入适量 30% 的 H₂O₂,并置于 60 ℃ 水浴中恒温 1.5 h 后,浓缩低温真空干燥至恒质量得粗茶皂素^[6]。

1.3.6 粗茶皂素的纯化 准确称取粗茶皂素 5 g,按 1 : 10 的料液比加入溶剂溶解,滤去不溶杂质后,滤液中按溶剂 : 沉淀剂为 1 : 2 的比例加沉淀剂,离心分离、沉淀,低温真空干燥至恒质量得产品。按方法 1.3.4 测定产品的纯度和回收率。

1.3.7 茶皂素表面活性测定

1.3.7.1 临界胶束浓度测定 采用表面张力法测定茶皂素的临界胶束浓度^[7],表面张力测定采用最大压力气泡法^[7]。在(32.0 ± 0.2) ℃ 条件下测定不同质量分数(%) 纯化后茶皂素水溶液的表面张力 γ(mN/m)。作 γ - lgw 曲线,根据曲线拐点确定茶皂素的临界胶束浓度。

1.3.7.2 起泡和稳泡能力测定 采用搅动法测定茶皂素的气泡和稳泡能力。室温下称取纯化后的茶皂素,配置成临界胶束浓度溶液,取 20 mL 溶液于 100 mL 具塞量筒中,以 120 r/min 的速度振动 10 次,测定刚停下和静止 5 min 后的泡沫高度^[8]。

1.3.7.3 乳化能力测定 用移液管准确吸取 40 mL 0.5% 的茶皂素水溶液,放入 250 mL 碘量瓶中,然后加入 40 mL 的有机物,盖紧塞子,上下剧烈振荡 5 下,静置 1 min,如此重复 10 次,然后将其倒入 100 mL 量筒中静置,立即用秒表记录分出 水 10 mL 的时间^[9]。

2 结果与分析

2.1 粗茶皂素制备

沉淀法制得的粗茶皂素的颜色为棕黑色,平均产率为 10.24%,纯度为 29.57%。明矾法制得的粗茶皂素的颜色为

棕黑色,平均产率为 16.14%,纯度为 76.92%。

2.2 粗茶皂素制备工艺中加入过氧化氢对茶皂素产率和纯度的影响

表 1 结果表明,在沉淀法制备粗茶皂素工艺中加入过氧化氢会使茶皂素产品有效脱色,但纯度会随用量增加而降低。

表 1 过氧化氢用量对茶皂素产率和纯度的影响

过氧化氢用量 (mL)	粗品颜色	产率 (%)	纯度 (%)
0	黑色	10.24	29.57
2	咖啡色	10.49	23.84
4	橙色	10.98	17.52
6	浅黄色	11.07	13.31
8	浅黄色	11.98	8.36

表 2 表明,在明矾法制备粗茶皂素工艺中加入过氧化氢可以使茶皂素产品有效脱色,且随过氧化氢用量增加,茶皂素颜色由黄变白,但纯度会随之下降。因此,采用明矾法制备粗茶皂素,以浸提液 : 过氧化氢用量为 100 : 1 ~ 50 : 1 的比例加入过氧化氢进行脱色比较适宜。

表 2 过氧化氢用量对茶皂素产率和纯度的影响

过氧化氢用量 (mL)	颜色	产率 (%)	纯度 (%)
0	棕黑色	16.14	76.92
2	咖啡色	15.28	73.07
4	浅黄色	15.58	68.01
6	浅黄色	15.61	55.03

2.3 粗茶皂素的纯化工艺

采用纯度为 76.6% 的茶皂素粗品进行纯化实验,分别考察了溶剂、沉淀剂、溶剂浓度、料液比及沉淀剂用量对产品的纯度和回收率的影响。

2.3.1 溶剂 选取 80% 的乙醇和 80% 的甲醇溶解茶皂素粗品,用丙酮作沉淀剂,结果(表 3)表明,用 80% 乙醇作溶剂,所得产品的纯度和回收率均好于 80% 甲醇溶剂。

表 3 溶剂对茶皂素纯度和回收率的影响

溶剂	纯度(%)	回收率(%)
80% 甲醇	88.80	45.50
80% 乙醇	89.37	48.66

2.3.2 沉淀剂 由表 4 可知,丙酮作沉淀剂可以得到较高纯度的产品,但回收率低于其他 3 种沉淀剂。其他 3 种沉淀剂虽然对产品的回收率较高,但纯度较低,且沉淀时出现分层,导致水层不易沉淀,所以选择丙酮作沉淀剂。

表 4 沉淀剂对茶皂素纯度和回收率的影响

沉淀剂	纯度(%)	回收率(%)
丙酮	89.38	48.98
乙醚	76.78	87.86
石油醚	80.13	88.45
乙酸乙酯	83.61	68.54

2.3.3 乙醇浓度 以丙酮为沉淀剂,分别考察不同浓度的乙醇作溶剂对茶皂素纯度和回收率的影响。由表 5 可知,采用 80% 乙醇作溶剂,得到的茶皂素纯度和回收率均最好。

表 5 乙醇浓度对产品的纯度和回收率的影响

乙醇浓度(%)	纯度(%)	回收率(%)
60	83.07	26.06
70	85.65	40.43
80	89.10	49.42
90	86.92	33.57

2.3.4 料液比 以 80% 乙醇作溶剂,丙酮为沉淀剂,溶剂和沉淀剂之比为 1 : 2,考察了不同料液比对茶皂素的纯度和回收率的影响,结果见表 6。由表 6 可知,当料液比为 1 g : 20 mL 时,虽然回收率有所降低,但提纯的茶皂素纯度可高达 94%,由此确定最佳料液比为 1 g : 20 mL。

表 6 料液比对茶皂树的纯度和回收率的影响

料液比(g : mL)	纯度(%)	回收率(%)
1 : 5	79.69	61.57
1 : 10	88.94	50.67
1 : 15	87.71	51.89
1 : 20	94.07	46.69
1 : 25	90.05	40.68

2.3.5 最佳提纯工艺 由单因素试验结果可以确定,提纯茶皂素的最佳工艺条件为:料液比为 1 g : 20 mL,用 80% 乙醇作溶剂,丙酮为沉淀剂,沉淀剂用量为溶剂的 2 倍。以茶皂素提纯最佳工艺进行 5 次重复试验,一次提纯的茶皂素纯度的平均值可达 93.6%,回收率为 46.7%。

2.4 茶皂素的表面活性

2.4.1 临界胶束浓度 在(32.0 ± 0.2)℃ 条件下测定不同质量分数茶皂素纯水溶液的表面张力 γ (mN/m),作 $\gamma - \lg w$ 曲线,结果见表 7 和图 3。由图 3 可知,茶皂素的临界胶束浓度为 0.5%,与文献[10]一致。

表 7 不同质量分数茶皂素水溶液的表面张力

茶皂素质量分数(%)	表面张力(mN/m)	茶皂素质量分数(%)	表面张力(mN/m)
0.01	72.17	0.40	49.43
0.05	62.99	0.50	48.09
0.10	55.27	0.60	48.11
0.20	50.96	0.70	48.11
0.30	50.08		

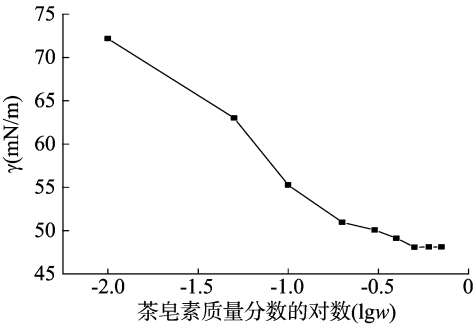


图 3 茶皂素的 $\gamma - \lg w$ 曲线

2.4.2 起泡和稳泡能力 表 8 表明,由山茶树提取的茶皂素在弱酸和弱碱性水溶液中具有很好的起泡能力,且泡沫稳定。

2.4.3 乳化能力 由表 9 可知,茶皂素与乙酸乙烯酯的分水时间最长,与甲苯和色拉油的分水时间次之,与环己烷的分水时间最短。分水时间越长,说明乳化能力越强^[9]。说明茶皂

表 8 不同 pH 值茶皂素水溶液的起泡和稳泡能力

pH 值	0 min 泡沫高度(cm)	5 min 泡沫高度(cm)
4	9.1	7.8
5	9.1	7.9
6	9.2	8.1
7	9.3	8.3
8	9.3	8.4
9	9.5	8.4
10	9.5	8.4

注:茶皂素水溶液的质量分数为 0.5%。

表 9 茶皂素的乳化能力

名称	分水时间(s)
色拉油	328
环己烷	244
甲苯	725
乙酸乙烯酯	6 808

素对色拉油和甲苯具有较好地乳化能力,对乙酸乙烯酯乳化能力最强。

3 结论

以山茶树叶、梗的乙醇浸提液为原料,采用明矾法制备茶皂素粗品,所得产品的产率和纯度两个方面都明显优于氧化钙沉淀法。在较佳工艺条件下,可制得纯度为 76.92% 的浅黄色茶皂素粗品,产率达 16.14%。

茶皂素粗品纯化的最佳工艺为:以 80% 的乙醇为溶剂,丙酮为沉淀剂,料液比为 1 g : 20 mL,溶剂与沉淀剂之比为 1 : 2。纯度为 76.6% 的茶皂素粗品经过纯化,可得到纯度达 93% 以上的纯品。

从山茶树的叶和梗中提取的茶皂素是一种天然的非离子表面活性剂。经测定,茶皂素的临界胶束浓度为 0.5%,是一种性能优良的起泡剂和乳化剂。

参考文献:

[1] 刘晓庚,陈 梅. 茶皂素的提取与应用研究[J]. 今日科技,1993 (6):6-7.

[2] 陈仕芳,解庆范,叶周忠,等. 福建山茶树叶和梗中茶皂素的提取工艺研究[J]. 安徽农业科学,2013,41(6):2675-2677.

[3] 赵 娟,黄健花,蔡春明,等. 沉淀法纯化茶皂素的工艺研究[J]. 中国油脂,2010,35(11):58-61.

[4] 谢秋英,黄玉英,宋振荣. 茶皂素的提取纯化及成品中茶皂素含量的测定[J]. 福建水产,2010(2):14-17.

[5] 刘红梅,周建平,李海林,等. 沉淀法制取茶皂素的工艺研究[J]. 现代食品科技,2008,24(6):571-574.

[6] 刘晶晶,高荫榆. 茶皂素提取与纯化工艺的探讨[J]. 食品科技,2005(3):59-61.

[7] 董国君,苏 玉,王桂香. 表面活性剂化学[M]. 北京:北京理工大学出版社,2009:59-60.

[8] 赵田红,董阳阳,彭国峰,等. 两性表面活性剂的合成及性能评价[J]. 应用化工,2011,40(7):1219-1228.

[9] 丁 伟,景 慧,梁 宝,等. 双子表面活性剂的合成及其表面活性[J]. 合成化学,2011,19(3):373-375,378.

[10] 夏春华,朱全芬,田洁华,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.