

天然表面活性剂—茶皂素的市场现状及未来发展前景

熊 青

(杭州安迪食品添加剂有限公司, 浙江 杭州 310030)

(上海安迪进出口有限公司, 上海 201300)

摘要:我国油茶资源丰富,茶籽榨油后的剩余物茶粕中富含多种生物活性物质,茶皂素即是茶粕中提取的一种具有较高利用价值的绿色天然表面活性剂,具有良好的乳化、分散、发泡、湿润等功能,可广泛用于石油、日化、建筑、农业、养殖、食品、医药等行业。研究拓展茶皂素应用市场有利于合理开发利用油茶资源,发展低碳、绿色经济。本文介绍了茶皂素的理化特性、主要的提取工艺及应用领域,并结合市场现状对茶皂素的开发应用提出了展望。

关键词:表面活性剂;茶皂素;茶粕;油茶;市场现状;发展前景

我国油茶资源非常丰富,根据《加快油茶产业发展三年行动方案(2023-2025年)》,到2025年全国油茶种植面积达到9000万亩以上、茶油产能达到200万t。茶粕是油茶籽炼油后的下脚料,其数量是茶油的3倍以上。过去因为技术和成本原因,茶粕大部分被用作清塘剂、肥料、燃料,甚至废弃,少量用于茶皂素的提取。近年来这种情况有了很大程度的改变。据研究,提油后的茶粕中含10%-18%的茶皂素。茶皂素是一类优良的非离子表面活性剂,近年来许多领域都有相关应用研究。如果能将茶粕中的茶皂素有效地提取并加以综合利用,可将茶籽粕变废为宝,既可增加农民的收入,巩固脱贫攻坚成果,也有益于发展循环经济和环境的保护,产生可观的经济效益和社会效益。

1 茶皂素的特性及主要生产工艺

茶皂素又名茶皂甙或茶皂苷,是从山茶科植物(*Camellia oleifera*)中提取的五环三萜类皂甙物质,是由多种结构相似及多种同分异构的皂苷单体组成的混合物。茶皂素分子由亲水性的糖体和疏水性的配位基及有机酸构成,分子式 $C_{57}H_{90}O_{26}$,分子量1191.28,熔点约224℃,具有辛涩味,可刺激鼻腔粘膜引发喷嚏。纯品颜色浅,为白色粉末,而常见的工业化粗品为活性物含量为30-40%的棕褐色液体或者60%的淡黄色至棕色粉末,固体产品吸湿性强,易结块,其水溶液振荡时能产生持久性的、类似肥皂泡的泡沫,故有“皂甙”之名。

茶皂素在茶树的根、茎、叶及种子中均有分布,但在分子结构上有所不同,物理性质也有所差异。单就含量而言,茶籽中的皂素含量为最高,目前市场上

工业化生产的茶皂素提取于茶籽榨油后的废弃物茶粕,茶粕中茶皂素含量约10-18%。

茶皂素的提取工艺主要有水浸提和醇浸提两种,近年来又出现了以混合溶剂、无水乙醇、稀酸、稀碱等为溶剂的提取方法。水提取法是利用茶皂素可溶于热水的性质来实现茶皂素的提取,即采用热水多次浸泡油茶饼粕,混合各次浸提液后,加入沉淀剂沉淀过滤,再进行浓缩、干燥,得到深褐色的粗皂素粉。该方法工艺简单、成本低、投资少、见效快,易为小型工厂接受,缺点是生产周期长,浓缩、干燥要消耗大量能源;同时因浸提时间长,大量糖类物质被浸出,杂质含量增加,产品色泽加深;又因淀粉被水浸出后,增加了过滤的困难。近年来,超滤膜和大孔树脂等新纯化方法出现后,水提法因安全性能高、设备简易、易于操作、成本低的优点而重新被重视。有机溶剂提取法是根据茶皂素易溶于含水甲醇、含水乙醇、冰醋酸和醋酐的原理,采用一定浓度的甲醇、乙醇溶液为浸提剂来提取茶皂素。此法的提取工艺为:用有机溶剂浸提饼粕,在一定的温度作用下浸提一段时间,过滤弃茶渣,滤液经旋转蒸发浓缩,再经干燥即可得到茶皂素产品。此法的优点是提取的速率较快,所得皂素浆液的杂质较水提法少,产品颜色浅,收率高,纯度可达70%以上,且易于其后的分离纯化,便于工业化生产。但醇尤其是乙醇的价格高,该方法生产工艺一次性投资大,工艺复杂,设备要求高,成本高。

2 茶皂素的市场应用方向

茶皂素是一种性能优良的非离子型天然表面活性剂,属于水包油型的乳化剂,具有乳化、分散、发泡、

湿润等多种表面活性，同时茶皂素也是小分子生物活性物质，具有溶血、鱼毒、抗菌、杀虫、消炎、抗氧化、抗病毒和抗肿瘤等生物活性，可广泛用于日化、建筑、农业、养殖、石油、食品、医药等行业，且茶皂素易酶促降解为无毒的化合物，不会产生环境污染，市场前景非常广阔。

2.1 茶皂素在日化行业的应用

茶皂素是天然表面活性剂，具有去污性、发泡性、乳化性，所以是洗涤剂极佳的选择。在我国江西、湖南一带民间，古时候有用茶饼粕泡水洗衣、洗发的习惯。据研究，含茶皂素的洗发水不仅能使头发顺滑、有光泽，有护发护肤的功效，还具有抑菌、消炎、去屑、控油、止痒等功能，且天然无毒，使用安全。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、瘙痒症有抑制作用，可作为洁肤产品原料和药膏成分。此外，茶皂素对香精有增溶作用，可用来生产花露水、防晒消炎润肤膏等。茶皂素还有良好的去污性能，性能柔和，水溶液呈微酸性，复配后的茶皂素洗涤剂特别适合于含天然蛋白质的丝、毛、发、羽绒等物的洗涤，洗涤后有较好的光泽及手感，且毛织物不缩绒。茶皂素也可以作为一种理想原料来配制餐具洗净剂，该类洗净剂成本低，去污力强、不伤皮肤、杀菌性好、易清洗、无污染。

2.2 茶皂素在建筑行业的应用

茶皂素因其有良好的表面活性作用，可在建材行业作稳定剂和发泡剂使用，通过改善物料的气孔结构，有效的提高料浆的稳定性，使得建筑更加稳定。茶皂素用作发泡剂时，由于制作品内部存在大量的气泡，使得制作品具有隔热、隔音、大大降低重量，减少生产成本，同时也能使施工加快建造速度，降低建造费用。用茶皂素制成的沥青乳化剂，可用于道路施工、建筑工程防水，以及沥青纸（布）、绝缘材料等。

茶皂素水溶液具有的持泡性、起泡力等特殊性质，可在混凝土生产中用作引气剂和稳泡型发气剂等专业外加剂。茶皂素能降低溶液的表面张力，加固气泡膜机械强度，提高加气混凝土料浆浇注的稳定性，改善气孔结构，使产品更牢固可靠。据研究，茶皂素作为引气剂具有掺量少，气泡质量好的特点，且与其他外加剂复合性能佳，具有良好的配伍适应性，能充分体现“协同效应”，复合效果优于单剂。添加茶皂素复合物后，减水、分散、湿润、助溶、增溶、乳化、降

粘等性能均有不同程度的提高，避免了松香类引气剂复合时易出现的沉淀、变色、引气效果降低的现象。茶皂素易溶于水，对酸、碱和硬水有较强的稳定性，可大大改善混凝土的抗渗性、抗冻融与耐久性，在在混凝土工程中应用前景广阔。

2.3 茶皂素在农业上的应用

茶皂素可直接用作生物农药。茶皂素具有较强的粘附性，对生物体表的气门具有堵塞作用，继而导致生物体的窒息死亡，可用于杀灭蚯蚓，在日本和欧洲，茶皂素因杀灭蚯蚓的效果被广泛用于高尔夫球场和足球场的草坪维护。茶皂素也可破坏虫体内代谢酶的活性，使某些昆虫产生拒食反应，从而影响其生长发育，用于防治蚜虫、螟虫、飞虱等，也可用于厕所杀灭蝇蛆等。以茶皂素为主剂研制的专用杀虫剂，可有效防治地下害虫，如地老虎、线虫等，用于园林花卉的种植。在农药生产中，茶皂素可用作润湿剂、增效剂、杀虫剂、杀菌剂、除草剂。用作润湿剂和增效剂时，可使药剂更好地富集，提高药剂润湿效果，助于农药有效成分在虫体和植物体内的渗透，充分发挥杀虫、灭虫卵、除草的作用，显著提高农药的药性，降低农药用量。用作杀虫剂和杀菌剂时，可直接通过胃毒和触杀的作用杀死害虫和虫卵，对某些难以杀死或是不能抑制的病菌也具有特殊功效。

2.4 茶皂素在养殖业的应用

茶皂素对血红细胞产生溶血，而对白细胞无影响，故而对杂鱼、贝类、泥鳅、螺类等软体动物有毒性作用，而对对虾、螃蟹无毒。利用此特性，茶皂素不仅可以作为部分虾蟹类养殖前的清塘剂，也可以在养殖过程中用于杀灭敌害鱼类。茶皂素还可促进对虾脱壳，刺激对虾生长，同时它还能杀死附着在螃蟹身上的线虫与聚缩虫，达到治疗蟹病的目的。茶皂素还能抑制水塘中各种细菌、真菌和藻类的生长，维护水体环境。茶皂素的鱼毒活性随水温的升高而增强，因而在水温高时敌害鱼类死亡的速度也加快。茶皂素在水中 24-48h 后会自然降解从而失去活性，因此不会污染水源，是极好的绿色环保型清塘剂。在厄瓜多尔、哥伦比亚、越南，印尼等南美白对虾养殖大国，茶皂素作为天然水产保护剂被大量使用在虾类养殖中，得到了广泛地认可与好评。

茶皂素是糖萜素饲料添加剂的主要成分，糖萜素饲料添加剂于 1998 年 5 月获得我国第一个新饲料添加剂批文（农牧函【1998】6 号）。糖萜素不但能有

效地提高正常动物机体免疫功能和提高发病鸡免疫功能,而且对调节神经免疫,抗病毒功能有显著效果;糖萜素还具有明显清除自由基和抗氧化功能,对自由基清除效率随浓度增加而提高;糖萜素具有明显调节cAMP/cGMP系统功能,促进蛋白质合成和消化酶活性的作用。这些年来关于糖萜素的研究文献很多,发现糖萜素在提高生产性能、提高机体免疫力、代替抗生素、肉质品质改善都有良好的效果。在生产上,糖萜素在提高肉鸡成活率和饲料转化率、蛋鸡产蛋率、猪防病促生长和改善猪肉品质等方面都取得了良好的经济效益。

2.5 茶皂素在采油、采矿领域的应用

茶皂素具表面活性作用,能较好地分离烃类化合物,可用于石油勘探,茶皂素经过经结构修饰、优化与降低表面张力等综合技术措施,研制成的油田系列泡沫剂有天然、环保、耐酸、耐碱、耐高温、抗盐、起泡性能好、稳泡时间长等特点,可广泛应用于三次采油中的泡沫驱油,也可用于油田的泡沫酸化、泡沫钻井、泡沫洗井、调剖堵水、泡沫排水采气等众多领域。与空气、氮气、二氧化碳皆能形成良好的泡沫,与高矿化度高钙镁含量的硬水复配泡沫稳定性好,与其他化学添加剂具有良好的配伍性,能够提高石油采收率。在采矿领域可制成优良的采矿浮选剂,明显提高浮选效率。

2.6 茶皂素在食品、医药领域的应用

茶皂素具有强吸收CO₂的特性,在食品行业,在清凉饮料(如汽水和啤酒)中可作助泡剂和稳泡剂。酒中加入少量皂素,可防止酵母产生,使品质稳定,也可用于加气酒中,使其有丰富的泡沫。茶皂素有较好的抗渗透、止咳镇痛、消炎抗菌、杀虫等药理作用,在炎症初期阶段,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。茶皂素具化痰止咳功效,可治疗老年支气管炎和各类水肿,还有抗菌作用,可治疗一些皮肤病。茶皂素能抑制酒精的吸收,加速酒精的分解,故可用于醒酒。日本已开发出茶皂素饮料、冰淇淋、和药片等专利技术。

2.7 茶皂素在其他行业的应用

茶皂素用于纺织品印染的前期处理中,可提高棉纤维的前吸水能力。在摄影业中,茶皂素可用于感光胶片的生,防止流星,也用于制作显影纸和热显影的耐水涂层等。此外,茶皂素在造纸、消防器材、皮革、

涂料、烟草、土壤修复、金属切削液等行业都有应用研究。

3 茶皂素市场现状及未来前景展望

目前中国茶皂素年产量约2万t左右,主要生产地区包括湖南、江西、浙江、安徽、福建等省份,行业内企业数量不多,市场竞争程度一般。受制于技术提取工艺,中国茶皂素产品提取率不高,提取纯度低,提取成本高,主要产品为工业级30-40%液体和60%粗品粉末,应用领域以建筑和养殖为主。出口市场以厄瓜多尔、秘鲁、哥伦比亚、越南、日本、韩国、印尼等国为主,主要用于养虾和饲料等。高品质的茶皂素提取受制于技术和成本等原因还没有得到大规模开发。根据《加快油茶产业发展三年行动方案(2023-2025年)》,到2025年全国油茶种植面积达到9000万亩以上、茶油产能达到200万t。这意味着茶皂素的原料——茶粕资源非常丰富,按照目前的产皂素产能,茶粕远远未被利用充分,且近年来对于茶皂素生产工艺和应用研究方兴未艾,也取得了一些成果和专利,这对于茶皂素产业发展都是很好的支撑。

根据目前市场细分来看,在粗品市场领域,企业应加大较具潜力的日化、农业、石油等行业的应用推广力度,升级改造技术设备和适度规模化经营以期降低成本,争取扩大市场销售量实现良性循环,同时寻求纯品市场的技术突破,提高产品的附加值,增加利润率,抢占竞争优势。作为环保型绿色产品,茶皂素发展前景十分广阔。茶皂素的应用研究和市场开发,是涉及到多学科、多领域的一项工作,应该充分结合相关学科、行业的特点,实现有效的技术融合,更大地发挥其价值潜能。一方面利用政府政策支持,鼓励加快油茶学科和应用学科人才培养,推动企业、高校、研究机构产学研联合,不断改进茶皂素纯化技术、降低生产成本、推动科技创新成果转化应用;另一方面企业应注重品牌建设,加快企业技术升级和设备改造,推进产品绿色认证、知名品牌及相关国际质量认证,同时扩展国内和国际两个市场。

参考文献:

- [1] 唐珊珊,黄三萍,肖新生,刘芳.茶皂素纯化方法研究进展[J].中国油脂,2019,44(4).
- [2] 江和源,张建勇,高晴晴.茶皂素的性质、制备与应用[J].中国茶叶,2007,29(4).
- [3] 孙万里.茶皂素提取条件的优化及纯化研究[J].生物化学工程,2019,53(6).