



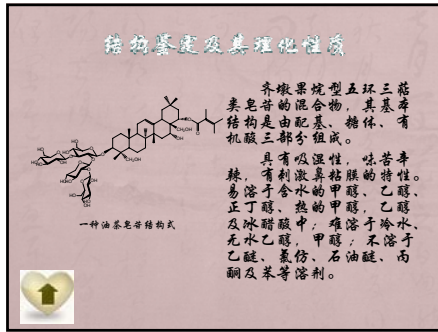
目录

- 一. 油茶资源及油茶皂苷的研究现状
- 二. 油茶皂苷膜技术分离纯化的研究
- 三. 新型脱色技术的研究
- 四. 油茶产业展望

一. 油茶资源及油茶皂苷的研究现状

1. 油茶资源及利用

油茶 (*C. Oleifera* Abel.) 属山茶科 (*Theacea*) 山茶属 (*Camellia*) 植物, 为多年生乔木或灌木。是我国南方优良的木本油料作物, 广泛分布于江西、湖南、福建、广东及广西等省区。我国油茶资源丰富, 油茶饼粕的产量也很高, 全国有100万吨左右的油茶饼粕及数十万的茶果资源, 利用起来每年至少可生产出30万吨的茶皂素。如能充分提取分离出高纯度的茶皂素, 综合利用油茶饼粕, 就可以将其变废为宝, 增加农民收入, 也有益于环境保护, 产生可观的社会效益和经济效益。



表面活性研究

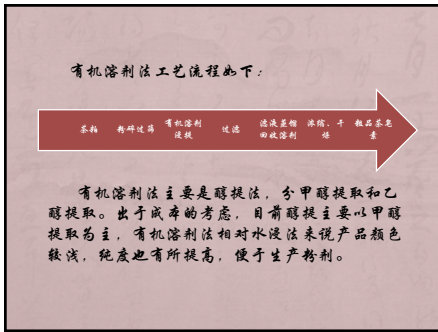
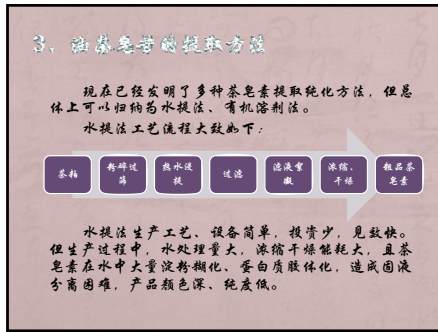
茶皂素是一种性能优良的非离子型天然表面活性剂, 具有乳化、分散、湿润、去污、发泡、稳泡等多种表面活性。它的亲水亲油平衡值(HLB值)为10.6, 是制备水包油型(O/W)乳液的良好乳化剂。广泛应用于建材、日用化工、纺织等方面。

生物活性的研究

生物活性是多方面的, 具有抗溶消炎、镇痛、抗氧化、杀菌、杀虫、溶血、鱼毒、抗高血压、抑制酒精吸收和保护肠胃等药理作用。应用于制药行业、医疗保健、饲料以及水产养殖等行业。

油茶皂苷的药理功能:

- 鱼毒作用;
- 抑制真菌作用;
- SQS对缺氧复氧所致大鼠心脏损伤的保护作用
- NO介导的SQS对在体大鼠产生的药理活性预适应保护作用等




4. 油茶皂苷的纯化方法

目前市售的粗品茶皂素含量大约在50%上下，颜色为黄色粉末。由于其中含有的杂质较多且种类丰富，有大量蛋白、多酚、黄酮等物质，其1%水溶液为棕褐色，严重影响了其应用范围。

而油茶皂苷的产品纯度及精加工至今仍未得到根本的解决。使用较多较广的仍然是使用树脂吸附后通过梯度有机溶剂的洗脱将不同组分分开，达到分离纯化的目的。

上样	实验室制备主要使用AB-8大孔树脂	左图为实验室纯化油茶皂苷的一种方法，该洗脱方法可以将油茶皂苷纯度提高到约90%。 但该方法工艺复杂，生产周期长，对设备有较高要求，且不环保，因此不适合工业化生产。 工业生产中则更多的使用梯度甲醇洗脱，产品纯度在80%上下。
水洗	将不能被吸附和溶于水的杂质洗脱下来	
碱洗	0.05%NaOH能使黄酮、单宁等杂质洗脱下来	
水洗	将NaOH和溶解在碱性环境中的其他物质洗脱	
15%乙醇	由于杂质较多，该步骤是为了更好地除去杂质	
45%乙醇	45%的乙醇可以将油茶皂苷洗出	
60%乙醇	彻底洗脱吸附在树脂上的油茶皂苷	



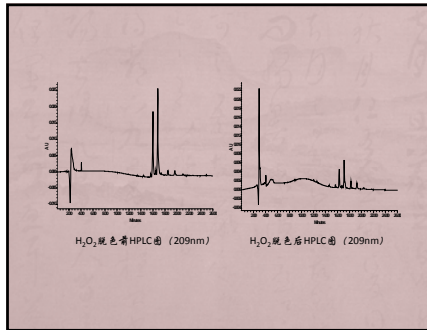
粗品与高纯度茶皂素品(右)对比图

实验室通过大孔树脂方法并加一定后续处理制备出的油茶皂苷纯度高达97.1%，颜色为白色。如左图所示。

5. 油茶皂苷的脱色方法

杂质较多且成分复杂使得茶皂素产品的颜色较深，限制了使用范围，而目前常用的脱色方法又有这样或那样的缺陷：

H ₂ O ₂ 脱色法	活性炭吸附法	次氯酸钠脱色法
脱色效果较好，应用最广泛	效果不佳	效果一般
需要加热到70℃，且会对皂苷结构产生影响	皂苷损失较大	反应时有刺激性气味，容易回色



6. 油茶皂苷的定量方法

由于油茶皂苷是一类三萜皂苷的混合物，纯化困难，因此定量方法也存在一定问题。目前主要使用的有三种方法：重量法、紫外分光光度法、高效液相色谱法。三种方法也各有优缺点：

重量法	比较准确，唯一有相关标准(SNT1852-2006) 操作复杂，耗资耗材较多
紫外分光法	操作简便，检测时间短 部分组分在紫外光区吸收峰重叠影响
高效液相法	检测准确，误差低 设备昂贵，且没有标准品可供对照

鉴于油茶皂苷研究的现状，整个产业还有很大的提升空间，有很多技术关键点有待改进。因此我们对油茶皂苷的纯化方法以及脱色法进行了研究，力图找到新的更方便，更节能，更环保，更适合工业化生产的方法。

二、油茶皂苷膜技术分离纯化的研究

1. 膜分离高技术原理

膜分离技术是借助于人工合成的具有选择透过性的膜，利用压力差、温度差、电位差作为推动力，基于物质能否透过膜或透过膜的速率不同，使流体中各成分得以分离、分级、或富集的技术。



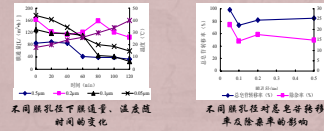
2. 陶瓷膜纯化技术优点



3. 陶瓷膜纯化工艺的优化

(1) 膜孔径对通量的影响

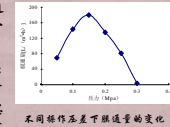
实验选取0.5 μm 、0.2 μm 、0.1 μm 、0.05 μm 的孔径，配制1%的油茶皂苷料液进行全回流方式循环运行，运行过程中考察膜通量随时间的变化关系。



膜孔径是影响膜通量和截留率等分离性能的主要因素。一般来说，孔径越小，对粒子或溶质的截留率越高而相应的通量往往越低。但实际体系分离体系中，由于浓差极化、吸附、堵塞等膜污染现象的影响，实际体系过滤通量值很少能与膜的纯溶剂渗透通量值相比拟。

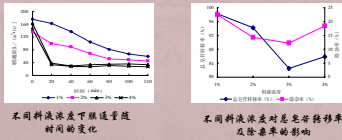
(2) 操作压力对膜通量的影响

对于压力推动的膜过滤过程，操作压差将直接影响膜通量，无机膜过滤过程中存在一临界压力，在临界压力之下，操作压力与膜通量呈正比例关系，而在临界压力之上，由于浓差极化等因素的影响，过滤出口压力与膜通量不再存在线性关系，而且随着操作压力的增大，膜组件的磨损也更加严重。



(3) 料液浓度的选择

在上述结果的基础上，选择0.05 μm 孔径、操作压差为0.15Mpa的条件下，配制不同浓度的料液，按上述方法进行过滤。



随着料液浓度的增大，膜通量也相应地降低，并且当料液浓度达到3%和4%时，其膜通量急剧下降。在高的溶质浓度下，容易形成多层吸附，从而引起膜通量的衰减。

实验最终选择配制浓度为1%的料液进行陶瓷膜过滤。经过陶瓷膜过滤后，样品纯度有很大的提高，从纯度为51%提高到83%，得率为66.3%。

4. 纳滤膜纯化油茶皂

陶瓷膜纯化后，油茶皂苷的纯度已经有了很大的提升。为了能进一步提升纯度，我们使用了有机纳滤膜进一步纯化与浓缩。

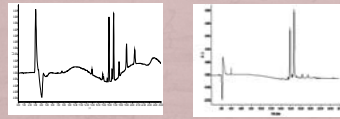
有机纳滤膜为美国进口卷式膜，膜材料为芳香聚酰胺类，截留分子量为200-1000Da；操作压力为6~8bar；操作温度为20~40 $^{\circ}\text{C}$ 。

最终得到的油茶皂苷料液经喷雾干燥得到产品，用分光光度法测定其纯度为88.2%，颜色为灰白色。产品的最终得率为65.6%。右图从左到右三种样品分别为：粗品、陶瓷膜过滤样品和纳滤浓缩样品。



不同方法的喷雾干燥样品

5. 膜分离纯化后样品对比



粗品HPLC样品图 (209nm) 膜分离纯化后HPLC样品图 (209nm)

由以上两图可以看出，膜技术的使用能有效提升样品的纯度，同时也不会对油茶皂苷产生明显的影响。

5. 新型脱色方法的应用

虽然膜分离纯化能有效提高样品的纯度，但对于产品的颜色却没有明显的改善。

鉴于传统脱色方法有这样或那样的弊端，我们在试验中使用了一种新的脱色方法。脱色时需要加入脱色剂A和脱色剂B，两种脱色剂以一定比例加入时能达到的很好的脱色效果，同时不会对油茶皂苷的发色性、持色性有明显影响。

1. 新型脱色剂脱色效果



不同脱色方法的比较

上图为新型脱色剂与H₂O₂脱色效果的比较:

- (0) 1%粗品液空白对照
- (1) 1%粗品加入2%新型脱色剂脱色样
- (2) 1%粗品加入3%H₂O₂于70度反应30min样品

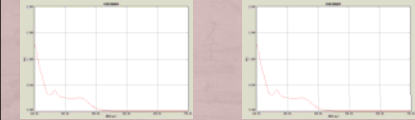
2. 新型脱色剂对发泡性能影响



样品脱色前后的发泡性对比

左图为脱色前后油茶皂水溶液发泡性对比。左为1%未脱色样品，右为1%脱色样品。

3. 脱色前后全波长扫描对比



脱色前紫外—可见光扫描图

脱色后紫外—可见光扫描图

以上两张图为脱色前后紫外—可见光全波长扫描光谱的对照图。由两张图可以看出，新型脱色剂的使用并没有对样品的结构产生明显影响。

4. 新型脱色方法的优点

从前面对比中可以看出新型脱色剂的加入对茶皂粗品的颜色有明显改观，同时脱色不会对结构有明显影响，仍然有较好的发泡性和持泡性，而且不会像H₂O₂反应条件较为剧烈，该反应常温下就能进行，反应pH接近中性环境，为5~6之间，加入量仅为茶皂素样品的3% (g/g) 上下。且脱色后未发现有色回色现象，即使加热至70℃也没有变化。

5. 新脱色方法目前存在的问题

由于目前对该脱色方法的研究刚刚开始，仍然有很多工作需要做，目前还有以下问题有待通过进一步实验予以解决:

- (1) 新型脱色剂的反应机理尚未明确。目前我们掌握的资料解释新型脱色剂是针对醛、酮的羰基双键进行反应。但反应的结果，如何反应还不太清楚。
- (2) 新型脱色剂是否对油茶皂苷的结构造成了破坏尚不明确。
- (3) 该混合脱色剂需要以一定的比例进行反应，此最佳工艺条件仍需通过实验进一步优化。

四、油茶产业展望

目前对于高纯度茶皂素的膜纯化工艺已经研究得比较深入，可以应用于工业化生产；而更节能、更环保、更有效的茶皂素脱色方法与工艺也将得到进一步关注、研究与应用。

相信随着科学技术水平的不断提高，研究的日益深入以及更多新工艺、新设备的投入使用，油茶产业一定能展现出其强大的市场潜力，得到进一步发展。油茶副产物的应用范围也将得到进一步拓展，例如广泛应用于制药、食品添加剂、化妆品等，创造可观的社会效益与经济效益。

