大豆皂苷化学结构及分析方法的研究进展

薛鹏[1]，赵雷[1]，郑星[1]，张丰香[1]，任贵兴[2]
（1.潍坊医学院公共卫生与管理学院，山东潍坊 261053）（2.中国农业科学院作物科学研究所，北京 100081）

摘要：大豆皂苷是豆科植物特别是大豆的主要活性成分之一，目前已经应用到食品、化妆品及药品各个领域。目前根据其苷元结构类型，以C-21，C-22及C-29的官能团不同，把大豆皂苷归纳为三类，分别为A型、B型及Sg-6型。为了便于分析和归纳，本文把大豆皂苷细分为大豆皂苷A、B、DDMP、E、H、I、J等。因大豆皂苷应用广泛，分离检测手段也越来越多。根据大豆皂苷定量定性原则为基础，将分析型检测手段分为两种，一种是分离型检测型的定量手段：如包括薄层色谱（Thin Layer Chromatography）、高效液相（High Performance Liquid Chromatography）、超高压液相（Ultra Performance Liquid Chromatography）、气相（Gas Chromatography）；另一种是基于不进行分离的定性分析的检测方法：核磁共振技术（Nuclear Magnetic Resonance）、高速逆流色谱(High-speed Countercurrent Chromatography)、质谱（Mass Spectrometry）、代谢组学指纹图谱、免疫方法分析组成。值得注意的是质谱联用技术既是重要的定性手段也是常用的定量手段。本文对大豆皂苷的化学结构、检测分析方法进行了综述研究，并对其未来的应用做出了探讨。

关键词：大豆皂苷；化学结构；检测方法
文章篇号：1673-9078(2018)09-291-297 DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2018.9.041

Chemical Structure and Analysis Methods of Soybean Saponins: A Review

XUE Peng[1], ZHAO Lei[1], ZHENG Xing[1], ZHANG Feng-xiang[1], REN Gui-xing[2]
(1.School of Public Health and Management, Weifang Medical University, Weifang 261053, China)
(2.Institute of Crop Sciences, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China)

Abstract: Soya saponins are one of the main classes of bioactive ingredients in plants of *Leguminosae*, especially soybean, and have been applied in various fields of food, cosmetics and pharmaceuticals. At present, according to the structural type of aglycone, and different functional groups of C-21, C-22 and C-29, soy saponins could be grouped into three categories, namely, type A, type B and type Sg-6. To facilitate the analysis andgeneralization, saponins are further divided into saponins A, B, DDMP, E, H, I, and J subclasses. Due to the wide application of soy saponins, more and more methods become available for separation and detection. Based on the principles for quantitative or qualitative analysis of soybean saponin, the analysis methods can be divided into two kinds: one type is for quantitative analysis based on separation, including TLC (Thin Layer Chromatography), HPLC (High Performance Liquid Chromatography), UHPLC (Ultra High Performance Liquid Chromatography), and GC (Gas Chromatography); The other is for qualitative analysis without separationincluding NMR (Nuclear Magnetic Resonance), HSCC (High-speed Countercurrent Chromatography), MS (Mass Spectrometry), metabolic fingerprint analysis and immunological analysis methods. It is worth noting that mass spectrometry-coupled analyses are important qualitative means and commonly used quantitative techniques. In this review, the recent studies on the chemical structure and analysis methods of soya saponins are reviewed, and their future applications are also explored.

Key words: Soyasaponins; chemical structure; analysis method

收稿日期：2018-03-24
基金项目：农业部作物种质资源保护项目（2018NWB036-12-5）；公益性行业（农业）科研专项(范 201303069）；潍坊医学院博士启动资金
作者简介：薛鹏（1989-），男，博士，讲师，研究方向：食品安全与分析
通讯作者：张丰香（1982-），女，博士，副教授，研究方向：食品营养成分研究；任贵兴（1963-），男，博士，研究员，研究方向：杂粮营养及功能成分研究（共同通讯作者）

大豆 *Glycine max* (Linn.) Merr.豆科植物大豆属大豆。大豆原产地中国，主要食用大豆的果实，古代称菽，《诗经》、《史记》、《本草纲目》等皆有记载。《延年秘录》中记载：“服食大豆，令人长肌肤、益颜色、填骨髓、加气力、补虚能”。目前，大豆可以生产各类型的加工产品，如豆浆、豆腐、豆粉、腐乳、纳豆、豆油、饲料级生物燃料。据世界粮农组织统计大豆产量居世界第三，仅次于玉米和水稻。大豆（包括黑豆、青豆和黄豆）含有丰富的蛋白，油脂和膳食纤维等营养物质，也富含一系列的生物活性物质，如异黄酮、大豆皂苷、菲汀和多酚等[1~3]。虽然大豆具有丰富的营养价值和显著的生物活性，仍有很多人难以食用大豆。因皂苷、多酚和异黄酮等物质会产生苦涩感，不利于食用[2,4]。

目前对大豆皂苷的药理活性限于大豆皂苷混合物，很少有大豆皂苷具体结构活性研究的报道。大豆皂苷粗品具有抗诱变[5]、抗衰老[6]、抗癌[7,8]、降血糖[9]、降血脂[10,11]、抗炎[12,13]、肾素抑制剂[14]、抗凝血[15]和抗病毒[16]等活性。虽大豆皂苷也已部分应用于化妆品、食品及药品行业，但因大豆皂苷在含量较低，对照品稀缺，结构性质不利于光谱检测等因素，造成了无法工业化大豆皂苷单体，无法对大豆粗皂苷成分进行准确定性与定量分析，无法明确大豆皂苷结构与其活性之间的关系等难题，限制了大豆皂苷的进一步开发利用。

虽然相关期刊发表大豆皂苷的相关结构及药理活性的综述；但存在以下几点不足之处：1.发表时间较早，缺少近期发现的新型皂苷；2.对皂苷的具体结构描述较少，无法判断皂苷的具体结构；3.尚未对大豆皂苷的检测方法进行综述，无法为大豆皂苷的定量定性提供参考；4.药理活性多为大豆粗皂苷，没有准确标定大豆各类型皂苷结构及含量，无法阐述其物质基础。因此，本文对大豆皂苷的化学结构及分析方法进行综述研究，为大豆加工应用和皂苷的检测提供理论支持；特别是为大豆皂苷的检测鉴定提供技术性参考。

1 皂苷构型

皂苷多数可溶于水，因其水溶液震荡及摇晃后能产生大量持久性肥皂样泡沫故称之为皂苷，且绝大部分皂苷具有苦涩味。大豆中皂苷含量为 0.6%~6.5%，野生大豆含量为 2.1%~6.9%，随着种子萌发其皂苷含量增加 2 倍[17,18]。大豆籽粒中不同的部位皂苷含量也有所差异，胚中的含量为 1.7%~8.3%，子叶的含量略低于胚为 5.0%~6.1%[19]。大豆皂苷为五环三萜类齐墩果烷型皂苷，根据其苷元结构及连接糖苷结构的不同，大豆皂苷种类已过百种[19~25]。目前根据其苷元结构类型，把大豆皂苷分为 A、B、DDMP、E、H、I、J 等七类。以 C-21 结合 C-22 及 C-29 的连接官能团的类型为基础，可以把上述七类皂苷归纳为三类，分别为 A、B 及 Sg-6。如图 1 所示，大豆皂苷中的糖苷结构有一定的规律性主要由 *β*-D-半乳糖（Galactose，Gal）、*β*-D-葡萄糖（Glucose，Glc）、*β*-D-木糖（Xylose，Xyl）、*α*-L-鼠李糖（rhamnose monohydrate，Rha）、*α*-L-阿拉伯糖（Arabinose，Ara）、*β*-D-葡萄糖醛酸（Glucuronic acid，GlcUA）及与特定酸形成的糖脂类等组成。

1.1 大豆皂苷 A 型

A 型大豆皂苷是以大豆皂醇 A（3*β*，21*β*，22*β*，24-四羟基-齐墩果烷-12-烯）为母核结构，C-3 和 C-22 同时结合糖苷的双糖链型皂苷。目前 A 型皂苷根据 C-22 糖苷的不同分为：Aa 系列（Aa，Au，Ae，Ax，Ay 及 Ag），Ab（Ab，Ac，Af，Ad，Az 及 Ah）和 A0 系列（A0-*α*g，A0-*β*g，A0-*γ*g，A0-*α*a，A0-*β*a，A0-*γ*a）。上述系列的大豆皂苷配基 C-22 糖苷分别结合-阿拉伯糖-2,3,4-三乙酰化基-木糖（-Ara-acetylXyl）；-阿拉伯糖-2,3,4-三乙酰化基-葡萄糖及-阿拉伯糖（-Ara）[20]。有学者从野生大豆分离出三种新型的 A 型大豆皂苷，由 C-29 结合羟甲基取代一个氢原子形成 Hab-*α*g；由 Aa（Ab 或 A0-*α*g）C-22 位糖苷水解成羟基形成的 A-*α*g；及 A-*α*g 的 C-29 发生酯化反应形成乙酰基取代的 KA-*α*g[24,25]。

1.2 大豆皂苷 B 型

B 型大豆皂苷是以大豆皂醇 B（3*β*，22*β*，24-三羟基-齐墩果烷-12-烯）为母核结构，C-3 结合糖苷的单糖链型皂苷。目前根据 C-22 的官能团的不同主要分为：DDMP 型（*α*g，*β*g，*γ*g，*α*a，*β*a，*γ*a），B 型（Ba，Bb，Bb’，Bx，Bc，Bc’），和 E 型皂苷（Bd，Be，Be’，Bf，Bg，Bg’）。DDMP 型大豆皂苷较为特殊，是在大豆皂醇 B 配基上，C-22 结合一个 DDMP 环（2,3-二氢-2,5-二羟基-6-甲基-4 氢-吡喃-4-酮）；此外，C-22 结合羟基为典型的 B 类皂苷，羟基氧化成酮为 E 类皂苷。DDMP 型皂苷被认为是大豆中皂苷的原始形态，对提取条件比较苛刻，在 $Fe3^{+}$存在的情况下，极易被氧化成 B 型或 E 型皂苷[26]。此外，大豆 B 型皂苷中还含有常见的大豆皂苷Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ和Ⅴ。

1.3 大豆皂苷 Sg-6 型

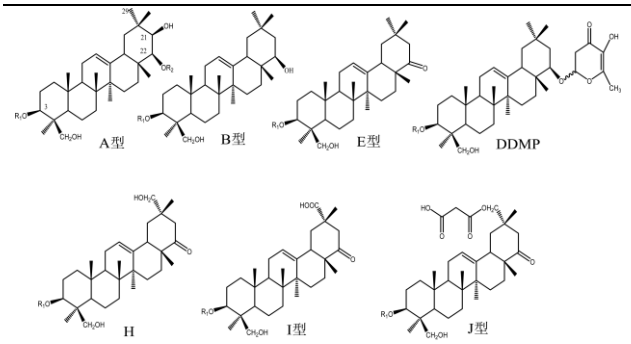


图 1 大豆皂苷化学结构

Fig.1 Chemical structure and nomenclature of soyasaponins

Sg-6 型皂苷首次从野生大豆中分离，因此类型皂苷形成与大豆植株内的 Sg-6 基因表达有关，故称 Sg-6 型蛋白[27,28]。这类皂苷的特点为 C-22 的直接成为酮，C-29 具有明显取代，29 位碳甲基连接到 20 位碳；以 C-20 甲基被羟甲基（CH2OH-）、甲酸（-COOH）、丙二酸（-$CH_2OOCCOOH$）取代形成 H（H-αg，H-βg，H-γg，H-αa，H-βa，H-γa）、I(I-αg，I-βg，I-γg，I-αa，I-βa，I-γa)、J(J-αg，J-βg，J-γg，J-αa，J-βa，J-γa)型皂苷；也有学者发现 C-20 位会被甲酯（CH_3COO-）取代。

Sg-6 型皂苷含量很低，因为并非所有的野生型大豆都含有 Sg-6 基因，研究发现中国野生型大豆中有 17.6%、韩国有 10.0%、而日本仅有 1.0%能够检测到大豆皂苷 Sg-6 存在[28]。

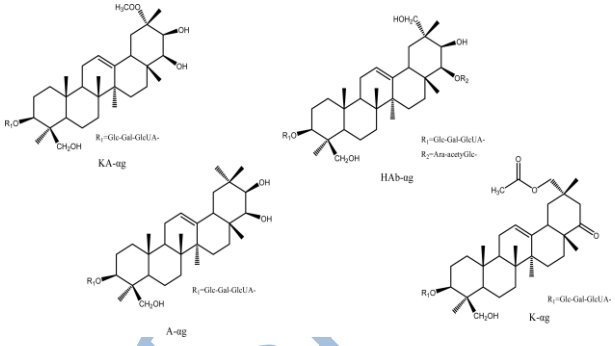


图 2 其他新型化合物结构

Fig.2 Chemical structures of saponins compents newly

表 1 大豆皂苷化学结构

Table.1 Chemical structure and nomenclature of soyasaponins

C-3 (R1)	C-22						C-29		
	A 类			B 类			Sg-6 类		
	A 型			DDMP	B 型	E 型	H 型	I 型	J 型
	acetyXyl-Ara-	acetyGlc-Ara-	Ara-	DDMP-	HO-	O=	HOH2C-	HOOC-	Malonyl-H2C-
Glc-Gal-GlcUA-	Aa	Ab	A0-αg	αg	Ba	Bd	H-αg	I-αg	J-αg
Rha-Gal-GlcUA-	Au	Ac	A0-βg	βg	Bb	Be	H-βg	I-βg	J-βg
Gal-GlcUA-	Ae	Af	A0-γg	γg	Bb	Be	H-γg	I-γg	J-γg
Glc-Ara-GlcUA-	Ax	Ad	A0-αa	αa	Bx	Bf	H-αa	I-αa	J-αa
Glc-Ara-GlcUA-	Ay	Az	A0-βa	βa	Bc	Bg	H-βa	I-βa	J-βa
Ara-GlcUA-	Ag	Ah	A0-γa	γa	Bc	Bg	H-γa	I-γa	J-γa

2 检测方法

根据大豆皂苷定量定性原则为基础，将分析型检测手段分为两种。一种是分离型检测型的定量手段：如包括薄层色谱（Thin Layer Chromatography）、高效液相(High Performance Liquid Chromatography)、超高压液相（Ultra Performance Liquid Chromatography），气相（Gas Chromatography）。

另一种是基于不进行分离的定性分析的检测方法：核磁共振技术（Nuclear Magnetic Resonance）、高速逆流色谱(High-speed Countercurrent Chromatography)、质谱（Mass Spectrometry）、代谢组学指纹图谱、免疫方法分析组成。值得注意的是质谱联用技术即是重要的定性手段也是常用的定量手段。

2.1 薄层色谱（TLC）

薄层色谱是基本的色谱技术，因其具有操作简便，通用性强，分离速度快及成本低廉等特点；至今仍是鉴别与快速分析的首要选择，也是我国药典一部中最常用的方法。早期关于大豆皂苷的分析分离鉴定都是利用薄层色谱法[19~22]。利用薄层色谱可判断大豆酱在发酵过程中各类皂苷的种类及其含量变化，以判断和发掘新的作物品种与皂苷类型[28,29,30]。

2.2 高效液相（HPLC）和超高压液相方法（UPLC）

HPLC 作为一种通用性分析仪器，常常配合不同的检测器以完成检测任务；这些检测器包括紫外检测器（UV）、二极管阵列检测器（DAD）、蒸发光散检测器（ELSD）、荷电气溶胶检测器（CAD）、脉冲安

培检测器（PAD）以及质谱（MS）。因 MS 检测器较为特殊，会单独一节讨论。

UV 和 DAD 检测器由于其性价比较高，现已成为 HPLC 的标配。由于大豆皂苷缺少发色团，仅能够末端吸收，大多数检测波长仅限 201~205 nm。在此波长下极易产生噪音并造成基线的不稳，因此大部分图谱结果仅可用于定性和分离[20~22,31]。随着 HPLC 系统稳定性增强及分析柱填料的改进，HPLC-UV 检测器也用于皂苷类成分的检测。Hubert 利用 HPLC-UV 分析了不同材料大豆子叶和胚中 B 类大豆皂苷含量[32]。DAD 检测器同时产生几个波长对样品进行检测分析，增加了分析结果的可靠性，但相对于单一波长的 UV 灵敏度略有下降，主要组方中多种有效成分的含量测定[34]。

ELSD 主要用于非挥发性成分。因其克服了由于紫外检测器对溶剂系统的吸收，即使是梯度洗脱，输出的基线依然稳定。Lin 利用 HPLC-ELSD，建立了检测大豆中主要大豆皂苷Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ和Ⅴ含量的提取方法和检测条件[34]。通过利用 HPLC-ELSD 还可以测定大豆样品中大豆皂苷的总量[35]。

DAD 也用于皂苷类物质的检测。这种检测器在对皂苷类的检测与分析展现出重要的应用价值，如人参[36]。但在大豆皂苷的检测中应用较少。

UPLC 是 HPLC 系统的升级版，具备分析时间短，分离效果好的特点。往往用于样品的快速检测与分析。选用 HPLC 和 UPLC 两种分析系统同时测定血栓通注射液中 5 种皂苷成分，UPLC 分析过程仅需要 15 min，而 HPLC 则需要 80 min[37]。

2.3 气相色谱（GC）

气相色谱法具有无有机溶剂、高分离效率和分析时间短等特点，皂苷水解后的苷元可以利用 GC 法进行分析[38]。然而 GC 往往用于易挥发样品的研究，这便限制了 GC 对皂苷类化合物的应用。

2.4 质谱（MS）

随着联用关键技术和质谱检测器的不断发展，现已是各类成分定性定量检测分析的重要手段；MS 直接针对分析物质的荷质比，具有目的性强，特别适应对皂苷这种无特定紫外吸收、难挥发的物质。MS 主要作为一种检测器多与 HPLC、UPLC、GC 等分离系统联用联用。质谱与分离系统的联用，便伴随着溶剂祛除和分析物离子化的进行。电子喷雾电离源（ESI）及电子轰击电离源（EI）是常用离子源；三重四级杆(QtQ)，及飞行时间检测器（TOF）是常用检测器。多重串联色谱（MS/MS、MS^n）联用技术也越来越多的应用于检测分析领域，串联不同的类型的 MS，可获得更详细的离子峰信息。

Krishnamurthy 等[28]人利用 HPLC-ESI-MS(Q)发现发芽后野生大豆中的皂苷含量是发芽前含量的 1.5 倍，并可同时检测出各类型大豆皂苷的含量。利用 HPLC-ESI-MS/MS 能够准确快速的提供糖苷类化合物的分子量和糖苷部分的有益信息，可以探究出大豆皂苷的质谱的裂解规律[38]。脱脂后的大豆可以采用乙醇提取，正丁醇萃取，乙酸乙酯沉淀的方法及大孔树脂洗脱，获得粗皂苷提取物，进而利用 HPLC-APCI-MS 来鉴定粗皂苷类型及含量[39,40]。TOF 因具有高分辨率、测量范围大等优点，适应于对未知化合物的结构鉴定也适应于皂苷类化合物的代谢研究。大豆皂苷在人体肠道细菌作用下会逐步水解糖链形成苷元[41]。Chitisankul[42]利用 HPLC-MS/MS 探究了，在制备豆浆时，大豆中的 DDMP 类皂苷会因大豆酚的作用而被降解。关于大豆皂苷的生物转化、水解作用等研究等会利用 MS 进行分析检测[43,44]。

2.5 高速逆流色谱（HCCC）

HCCC 是一种液-液色谱分离技术，具有无可逆吸附，无样品损失、无试剂污染、可快速和大制备量分离等优点，常常用于标准品的制备。黄等采用高速逆流色谱结合制备型高效液相色谱法分离制备了大量的大豆皂苷单体[45]。

2.6 核磁（NMR）

核磁共振技术（Nuclear Magnetic Resonance，NMR）在最终鉴定人参皂苷单体强有力的定性分析工具，所有皂苷化合物结构的鉴定基本都应用到 NMR 技术。但是需要样品纯度较高，使用氘代试剂溶剂，目前仅在大豆皂苷结构鉴定中使用[45,46]。

2.7 其他检测技术

毛细管电泳（Capillary electrophores）及免疫分析（Immunoassay）也会用于皂苷类化合物的分析。毛细管电泳技术是基于物质荷质比，在毛细管电解质中的移动速度不同来实现分离的。皂苷类物质属中性，不带电需要特殊场来完成对皂苷的分析，如毛细管胶束电动色谱(MEKC)、微乳毛细管电泳色谱(MEEKC)。免疫分析法是一种可专一结合目标物质的定性和定量检测方法，目前使用的技术为酶联免疫吸附测定（ELISA）、免疫印迹法、免疫荧光法。但是此两种方法在测定大豆皂苷方面应用较少，曾在其他皂苷类化

合物的检测中使用。王等通过反转迁移胶束来实现皂苷的分离和富集，与传统 HPLC 相比具有分析时间段、灵敏度高的优点[47]。免疫法可以研究皂苷对人体作用通路及在植株各部位的分布[48,49]。

3 结论

大豆皂苷是豆科植物特别是大豆中的主要活性成分之一，具有显著的生物活性，虽有一定的不适口感，仍广泛应用到食品添加剂、保健食品、减肥食品及化妆品等。如要进一步开发利用大豆皂苷，仍需要解决几点问题：1.大豆皂苷在大豆中的含量较低，目前缺少大豆皂苷相关的标准，如果获取或制备大豆皂苷则需要培育大豆皂苷含量高的专用品种，以及进一步研究大豆皂苷提取，纯化技术；2.目前大豆皂苷的检测方法主要利用 HPLC-MS 联用为主，但此仪器价格较为昂贵不利于推广，可适当选择 HPLC-ELSD 手段进行分析；3.大豆皂苷的检测技术较为完善，但是在 UPLC、免疫分析法的应用较少，可对其分析方法进行研究；因此首要任务是大豆皂苷的制备，及相关标准品的制备。加大高含量皂苷品种的培育以及大豆废渣利用，或利用其他豆科植物获取都是解决此问题的途径。

参考文献

[1] Smith A K, Rackis J J. Phytin elimination in soybean protein isolation [J]. Journal of the American Chemical Society, 1957, 79(3)

[2] 郝涤非.大豆抗营养因子及其在食品加工中的消除[J].食品科技,2007,12:235-238
HAO Di-fei. Soybean anti-nutrition factor and in food processing elimination [J]. Food Science & Technology, 2007, 12: 235-238

[3] Tao Y, Jiang Y, Li W, et al. Rapid characterization and determination of isoflavones and triterpenoid saponins in Fu-Zhu-Jiang-Tang tablets using UHPLC-Q-TOF/MS and HPLC-UV [J]. Analytical Methods, 2016, 8(21): 4211-4219

[4] Okubo K, Iijima M, Kobayashi Y, et al. Components responsible for the undesirable taste of soybean seeds [J]. Journal of the Agricultural Chemical Society of Japan, 1992, 56(1): 99-103

[5] Berhow M A, Wagner E D, Vaughn S F, et al. Characterization and Antimutagenic Activity of Soybean Saponins [J]. Mutation Research, 2000, 448(1): 11-22

[6] 吴敬文,金梅花,金明.大豆皂甙和大豆异黄酮对衰老小鼠血清抗氧化能力的影响[J].中国保健营养,2016,26(20):285-286
WU Jing-wen, JIN Mei-hua, JIN Ming. Effects of soybean saponins and isoflavones on antioxidant capacity of senescent mice [J]. China Health Care & Nutrition, 2016, 26(20): 285-286

[7] Kang J H, Han I H, Sung M K, et al. Soybean saponin inhibits tumor cell metastasis by modulating expressions of MMP-2, MMP-9 and TIMP- 2 [J]. Cancer Letters, 2008, 261(1): 84-92

[8] Kang J H, Sung M K, Kawada T, et al. Soybean saponins suppress the release of proinflammatory mediators by LPS-stimulated peritoneal macrophages [J]. Cancer Letters, 2005, 230(2): 219

[9] 胡刚,魏洁,程建华,等.大豆异黄酮和大豆皂甙降糖作用的实验研究[J].中国老年保健医学,2005,3(4):37-39
HU Gang, WEI Jie, CHENG Jian-hua, et al. Experimental study on the effect of soybean isoflavone and soybean saponins [J]. Chinese Journal of Geriatric Care, 2005, 3(4): 37-39

[10] 滕燕平.大豆皂甙纯化实验及降血脂、抗氧化功效研究[D].哈尔滨:哈尔滨医科大学,2001
TENG Yan-ping. Study on purification experiment of soybean saponins and reducing blood lipid and antioxidant effect [D]. Harbin: Harbin Medical University, 2001

[11] 句连云,郭英.大豆复合提取物对大鼠血脂及血液流变性的影响[J].现代预防医学,2008,35(14):2650-2652
JU Lian-yun, GUO Ying. Effect of soybean extraction on serum lipids and hemorheology of rats [J]. Modern Preventive Medicine, 2008, 35(14): 2650-2652

[12] Lee I A, Park Y J, Joh EH, et al. Soyasaponin Ab Ameliorates Colitis by Inhibiting the Binding of Lipopolysaccharide (LPS) to Toll-like Receptor (TLR)4 on Macrophages [J]. J Agric Food Chem., 2011, 59(24): 13165-13172

[13] Kao T H, Wu W M, Hung C F, et al. Anti-inflammatory effects of isoflavone powder produced from soybean cake [J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2007, 55(26): 11068

[14] Takahashi S, Hori K, Hokari M, et al. Inhibition of human renin activity by saponins [J]. Biomed Res, 2010, 31(2): 155-159

[15] Kubo M, Matsuda H, Tani T, et al. Effects of soyasaponin on experimental disseminated intravascular coagulation [J]. Chemical & Pharmaceutical Bulletin, 1984, 32(4): 1467

[16] Nakashima H, Okubo K, Honda Y, et al. Inhibitory Effect of Glycosides like Saponin from Soybean on the Infectivity of

HIV in Vitro [J]. Aids, 1989, 3(10): 655-658

[17] Shiraiwa M, Harada K, Okubo K. Composition and content of saponins in soybean seed according to variety, cultivation year and maturity [J]. Journal of the Agricultural Chemical Society of Japan, 2006, 55(2): 323-331

[18] Krishnamurthy P, Tsukamoto C, Takahashi Y, et al. Comparison of saponin composition and content in wild soybean (*Glycine soja* Sieb. and Zucc.) before and after germination [J]. Bioscience Biotechnology & Biochemistry, 2014, 78(12): 1988-1996

[19] 岳爱琴,王卫东,徐海军,等.不同大豆品种大豆皂苷组成分析[J].中国粮油学报, 2017,32(5):38-42
YUE Ai-qin, WANG Wei-dong, XU Hai-jun, et al. Analysis of soyasaponin compouds in different soybean varieties [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2017, 32(5): 38-42

[20] Shiraiwa M, Kudo S, Shimoyamada M, et al. Composition and structure of “group a saponin” in soybean seed [J]. Journal of the Agricultural Chemical Society of Japan, 1991, 55(2): 315-322

[21] Shiraiwa M, Kudo S, Shimoyamada M, et al. Composition and structure of "group b saponin" in soybean seed [J]. Journal of the Agricultural Chemical Society of Japan , 1991, 55(4): 911-917

[22] Kudou S, Tonomura M, Tsukamoto C, et al. Isolation and structural elucidation of DDMP-Conjugated soyasaponins as genuine saponins from soybean seeds [J]. Journal of the Agricultural Chemical Society of Japan, 1993, 57(4): 546-550

[23] Kudou S, Tonomura M, Tsukamoto C, et al. Isolation and structural elucidation of the major genuine soybean saponin [J]. Bioscience Biotechnology & Biochemistry, 1992, 56(1): 142-143

[24] Takahashi Y, Li X, Tsukamoto C, et al. Identification of a novel variant lacking group a soyasaponin in a Chinese wild soybean (Glycine soja Sieb. & Zucc.): Implications for Breeding Significance [J]. Plant Breeding, 2016, 135(5): 607-613

[25] Takahashi Y, Li XH, Qiu LJ, et al. Identification of saponin composition and their geographical distribution in Chinese cultivated soybean (Glycine max) [J]. Euphytica, 2017, 213(8): 175

[26] 刘宏帅,吴晓俊,胡之璧.大豆皂苷药理活性及抗癌机制研究进展[J].国际药学研究杂志, 2013,40(1):79-84
LIU Hong-shuai, WU Xiao-jun, HU Zhi-bi. Pharmacological studies and anti-cancer mechanisms of soyasaponins: research advances [J]. Journal of International Pharmaceutical Research, 2013, 40(1): 79-84

[27] Krishnamurthy P, Tsukamoto C, Singh R J, et al. The Sg-6 saponins, new components in wild soybean (Glycine soja, Sieb. and Zucc.): Polymorphism, geographical distribution and inheritance [J]. Euphytica, 2014, 198(3): 413-424

[28] Krishnamurthy P, Tsukamoto C, Takahashi Y, et al. Comparison of saponin composition and content in wild soybean (*Glycine soja* Sieb. and Zucc) before and after germination [J]. Bioscience Biotechnology & Biochemistry, 2014, 78(12): 1988-1996

[29] 田晶,徐龙权,鱼红闪,等.酱油发酵过程中大豆皂苷变化[J].大连理工大学学报,2001,41(2):173-176
TIAN Jing, XU Long-quan, YU Hong-shan, et al. Changes of soybean saponin in course of soy sauce making [J]. Journal of Dalian University of Technology, 2001, 41(2): 173-176

[30] Berhow MA, Cantrell CL, Duval SM, et al. Analysis and quantitative determination of group B saponins in processed soybean products [J]. Phytochem Anal, 2002, 13(6): 343

[31] Kitagawa I, Yoshikawa M, Hayashi T, et al. Quantitative determination of saponins in soybeans of various origins and soybean products by means of HPLC [J]. 1984, 104(3): 275-279

[32] Hubert J, Berger M, Daydé J. Use of a simplified HPLC-UV analysis for soyasaponin b determination: study of saponin and isoflavone variability in soybean cultivars and soy-based health food products [J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2005, 53(10): 3923-3930

[33] 宋丽军,谭晓梅,赵文昌,等.HPL-DAD 法同时定量分析葛根芩连微丸中 12 种活性成分[J].Journal of Chinese Pharmaceutical Sciences, 2010,6:464-470
SONG Li-jun, TAN Xiao-mei, ZHAO Wen-chang, et al. Simulataneous analysis of 12 bioactive constituents in Gegen Qinlian pill by HPLC-DAD [J]. Journal of Chinese Pharmaceutical Sciences, 2010, 6: 464-470

[34] Lin J, Wang C. An Analytical Method for soy saponins by HPLC/ELSD [J]. Journal of Food Science, 2010, 69(6): C456-C462

[35] 师文添,赵大云.ELSD-HPLC 测定大豆皂苷含量[J].食品工业科技,2010,12:346-348
SHI Wen-tian, ZHAO Da-yun. Determination of soya saponins by ELSD-HPLC [J]. Science and Technology of Food Industry, 2010, 12: 346-348

[36] Bai C C, Han S Y, Chai X Y, et al. Sensitive determination of

saponins in radix at rhizoma notoginseng by charged aerosol detector coupled with HPLC [J]. Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies, 2008, 32(2): 242-260

[37] 王常顺,刘永利,王晓蕾,等.UPLC、HPLC 测定血栓通注射液中 5 个皂苷类成分含量的比较研究[J].药物分析杂志,2013,33:1617-1620
WANG Chang-shun, LIU Yong-li, WANG Xiao-lei, et al. Comparison of UPLC and HPLC for determination of five saponins in Xueshuantong injection [J]. Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis, 2013, 33: 1617-1620

[38] 肖军霞,张声华.大豆皂苷的高效液相色谱-电喷雾串联质谱研究[J].中药材,2006,29(3):229-232
XIAO Jun-xia, ZHANG Sheng-hua. Study on soya saponins by HPLC-Electrospray ionization tandem mass spectrometry [J]. Journal of Chinese Medicinal Materials, 2006, 29(3): 229-232

[39] 田晶,翟滨,徐龙权.脱脂大豆中 B 组大豆皂甙Ⅴ的 HPLC-MS 检测[J].食品科学,2002,23(12):101-103
TIAN Jing, ZHAI Bin, XU Long-quan. Group B soybean saponins in defatted soybean V HPLC - MS detection [J]. Food Science, 2002, 23(12): 101-103

[40] 徐龙权,田晶.大豆皂苷Ⅱ的提取及 HPLC-MS 分析[J].大连工业大学学报,2009,28(3):178-180
XU Long-quan, TIAN Jing. Extraction of soybean saponin IIin soybeanseeds and its analysis by HPLC-MS [J]. Journal of Dalian Polytechnic University, 2009, 28(3): 178-180

[41] 桑尚源,光翠娥,江波.人体肠道菌群对大豆皂苷Ⅱ的体外代谢转化[J].食品与生物技术学报,2015,34(5):470-474
SANG Shang-yuan, GUANG Cui-e, JIANG Bo. *In vitro* metabolism of soyasaponin ii by human intestinal microflora [J]. Journal of Food Science and Biotechnology, 2015, 34(5): 470-474

[42] Chitisankul W T, Shimada K, Omizu Y, et al. Mechanism of DDMP-saponin degradation and maltol production in soymilk preparation [J]. LWT- Food Science and Technology, 2015, 64(1): 197-204

[43] Jane H, Monique B, Fran çoise N, et al. Effects of fermentation on the phytochemical composition and antioxidant properties of soy germ [J]. Food Chemistry, 2008, 109(4): 709-721

[44] Tian J, Zhao S, Zhai B, et al. Biotransformation of group B soybean saponins [C]. International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering. IEEE, 2010: 1-3

[45] 黄玉艾,严明霞,赵大云.高速逆流色谱结合制备型高效液相色谱法分离制备大豆皂苷单体[J].食品科学,2013,34(6):27-32
HUANG Yu-ai, YAN Ming-xia, ZHAO Da-yun. Large-scale isolation and preparation of soybean saponin by high-speed countercurrent chromatography combined with preparative HPLC [J]. Food Science, 2013, 34(6): 27-32

[46] Massiot G, Lavaud C, Benkhaled M, et al. Soyasaponin VI, A new maltol conjugate from alfalfa and soybean [J]. J. Nat. Prod, 1992, 55(9): 1339-1342

[47] Cao J, Li B, Chang YX, et al. Direct on-line analysis of neutral analytes by dual sweeping via complexation and organic solvent field enhancement in nonionic MEKC [J]. Electrophoresis, 2009, 30(8): 1372

[48] Lee S, Kim MG, Ko SK, et al. Protective effect of ginsenoside re on acute gastric mucosal lesion induced by compound 48/80 [J]. Journal of Ginseng Research, 2014, 38(2): 89-96

[49] Gu W, Kim K A, Kim D H. Ginsenoside Rh1 Ameliorates high fat diet-induced obesity in mice by inhibiting adipocyte differentiation [J]. Biological & Pharmaceutical Bulletin, 2013, 36(1): 102