

天然皂苷自组装及其 对食品胶体功能特性影响的研究进展

陈小威¹, 宁雪莹¹, 马传国^{1,2}

(1. 河南工业大学粮油食品学院, 河南郑州 450001) (2. 小麦和玉米深加工国家工程实验室, 河南郑州 450001)

摘要: 皂苷 (Saponin) 作为广泛存在于天然植物界中的一大类糖苷近年来受到广泛关注。在分子结构上, 天然皂苷是以三萜或甾体苷元的疏水基为支架并附着亲水性糖链所构成, 从而表现出高界面活性。天然皂苷分子结构的多样性不仅使其具有生物活性和独特的物理化性质, 促进其在食品、化妆品以及其他领域中的广泛应用。本研究结合近年来对天然皂苷结构特性、自组装和界面特性的研究, 试图探究皂苷结构如何影响其在水相、气-水界面、油-水界面和固-液界面的组装行为, 以及其对食品胶体功能特性的影响。自组装和界面结构可能因植物来源和分子结构而不同: 具有三萜结构的皂苷最有助于形成粘弹性界面膜, 产生稳定的食品胶体; 而甾烷类皂苷更倾向于具有特殊的生理活性。其中天然皂皮皂苷表现最为优异, 已被证实可形成稳定的胶束、纳米乳液、乳液凝胶和泡沫等用于生物活性物质的输送, 目前已被包括中国、美国和欧盟等多数国家批准用于食品。

关键词: 天然皂苷; 自组装; 界面; 乳液; 泡沫; 食品胶体

文章编号: 1673-9078(2019)010-292-302

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2019.10.040

Self-assembly of Natural Saponins and Their Effects on the Functional Properties of Food Colloids

CHEN Xiao-wei¹, NING Xue-ying¹, MA Chuan-guo^{1,2}

(1. College of Food Science and Technology Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

(2. National Engineering Laboratory for Wheat & Corn Further Processing, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: As a large class of glycosides, saponins are widely distributed in natural plant kingdom, has received extensive attention in recent years. In terms of molecular structure, natural saponins are composed of hydrophobic aglycone backbones of triterpenoids or steroidal glycosides (hydrophobic scaffolds) attached with hydrophilic sugar chains, resulting in a high surface activity. The structural diversity of natural saponins not only makes them possessing biological activity and unique physicochemical properties, but also promotes a wide range of applications in foods, cosmetics and other fields. Based on the recent research on the structural characteristics, self-assembly and interface properties of natural saponins, this study attempts to explore the effect of the structure on the assembly behavior at aqueous phase, and air-water interfaces, oil-water interfaces and solid-liquid interfaces, and on the functional characteristics of food colloids. Moreover, the self-assembly and interfacial structures may vary with the plant source and molecular structure: Saponins with a triterpenoid structure most likely form viscoelastic interfacial membranes, resulting in stable food colloids; while saponins with a steroid structure tend to possess special physiological activities. Among them, natural *Quillaja* saponins perform at their best. They have been proven capable of forming stable micelles, nanoemulsions, emulsion gels and foams for the delivery of bioactive substances, and gained approval for food applications in most countries such as China, the United States and the European Union.

Key words: natural saponins; self-assembly; interface; emulsion; foams; food colloids

皂苷 (Saponins) 是广泛存在于植物 (500 多种)

收稿日期: 2019-03-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (31801461); 广东省天然产物绿色加工与食品安全重点实验室开放基金 (KL-2018-09); 河南工业大学高层次人才科研启动基金 (2018BS083)

作者简介: 陈小威 (1987-), 男, 博士, 讲师, 研究方向: 食品胶体科学

通讯作者: 马传国 (1966-), 男, 教授, 研究方向: 油脂化学与工艺学

中的一类天然三萜/甾体类物质, 如豆科、茶、甜菜、甘草、向日葵、人参、马栗子和藜等植物中都富含三萜类皂苷, 而甾体类皂苷常见于燕麦、番茄种子、葱、芦笋、山药、郁金香、胡芦巴、人参、辣椒和茄子等单子叶植物中^[1,2]。分子结构上, 天然皂苷由三萜或固醇苷元的疏水性支架并在 C3-、C28-位置的羟基上通过糖苷键连接亲水性糖侧链构成, 如图 1 所示^[3]。天

然皂苷一般根据其来源命名, 又可根据其苷元种类和糖链的数目分为三萜类皂苷、固醇类皂苷和单糖链皂苷 (monodesmosidic saponins)、双糖链皂苷 (bidesmosidic saponins)、三糖链皂苷 (tridesmosidic saponins)^[4]。糖链一般含有一个到几个单糖基, 其最常见的糖基为 D-葡萄糖、L-鼠李糖、D-半乳糖、D-葡萄糖醛酸、L-阿拉伯糖、D-木糖和 D-岩藻糖^[5]。由于糖体上亲水性基团和主体苷元上疏水性基团的存在, 皂苷表现出良好的双亲特性, 使其在水相、气-水界面、油-水界面和固-液界面表现出较强的自组装能力, 这为天然皂苷在食品胶体 (如乳液、泡沫、脂质体、纳米颗粒、微胶囊等) 体系稳定态构建和功能因子输送载体制备提供了天然功能优势, 为其在食品、医药、化妆品等领域的应用提供了良好条件。

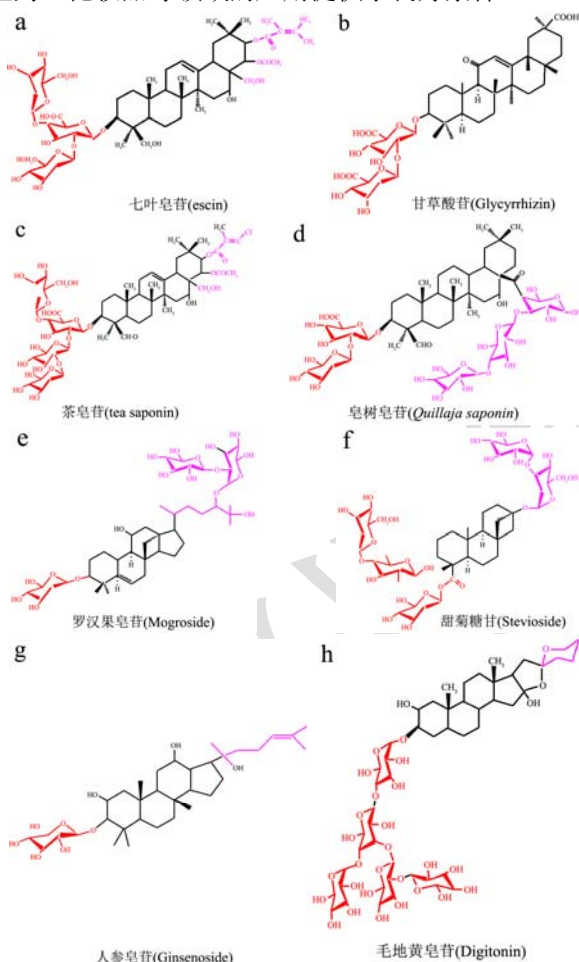


图1 典型的三萜类和甾体类天然皂苷

Fig.1 Typical triterpenoid and steroidal natural saponins

注: a~d: 三萜类皂苷; e~h: 甾体类皂苷。

在传统植物中皂苷含量通常在 1%左右或更低, 但在智利皂皮树 (*Quillaja saponaria* Molina) 中皂苷含量高达 5%^[6]。皂皮皂苷 (*Quillaja* Saponin, QS) 具有高界面活性而受到食品领域的重视, 目前已被美国食品药品监督管理局、欧盟、日本、澳大利亚、新西兰、加

拿大以及中国批准在食用、药品和日化中应用。此外, 甘草酸苷、甜菊糖苷 (来源于甜叶菊叶子) 和罗汉果皂苷 (来源于罗汉果的果实), 作为天然甜味剂已被广泛应用于食品、饮料和调味料等中^[7]。作为植物代谢次级产物的天然皂苷 (如茶皂苷、人参皂苷、田七皂苷) 还具有独特的生物活性, 如杀虫、抗病毒、抗肿瘤、抗癌症、降血脂、抗炎症以及清除自由基等^[8]。皂苷分子具有结构多样性, 这不仅使其具有了生物活性和丰富多样的物理化学性质, 还促进了其被作为天然乳化剂、发泡剂、去污剂、营养剂、降胆固醇剂和免疫佐剂等用于食品、医药、农业、饲料以及化工领域^[9]。

1 天然皂苷自组装行为及其主导下的食品胶体功能特性

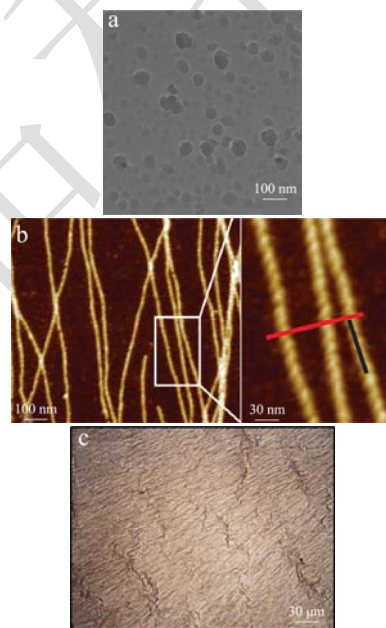


图2 (a) 皂皮皂苷水相自组装胶束微结构^[11]; (b) 甘草酸苷水相纤维化自组装^[12]; (c) 皂皮皂苷油-水界面自组装微结构^[13]

Fig.2 (a) Microstructure of aqueous phase self-assembled micelles of saponins; (b) Self-assembly of glycyrrhizin in aqueous phase fibrosis; (c) Self-assembled microstructure of *Quillaja* saponins oil-water interface

食品胶体 (Food colloids) 是指在连续相中分散着胶体颗粒或大分子的多相态食品组分体系, 如分散液、乳液、泡沫、凝胶等^[10]。天然皂苷在分子结构上的差异导致其在水相、气-水界面、油-水界面和固-液界面上发生不同类型的组装行为 (如图2), 这都将使其在不同类型食品以及其它 (如医药、化妆品等) 领域中具有不同的功能特性 (表1)。对天然皂苷在水相、气-水界面、油-水界面和固-液界面自组装行为的研究,

有利于促进天然皂苷在工业中更准确、更广泛地应用，也可能为各领域的发展带来更多契机。

表 1 天然皂苷界面组装、界面形态及其在食品胶体中的应用

Table 1 Interfacial assembly, interfacial morphology of natural saponins and their application in food colloids

类型	天然皂苷	组装体系	组装形态	胶体类型	应用	参考文献
三萜类皂苷	皂皮皂苷	水相	混合胶束	胆固醇复合物	降低胆固醇	Rf.[14,15]
			胶束	纳米输送载体	高效封装叶黄素	Rf.[16]
		气-水界面	粘弹性界面膜	泡沫	啤酒起泡剂	Rf.[17,18]
				纳米乳液	稳定泡沫和中空颗粒	Rf.[19,20]
				乳液	粉末油脂	Rf.[13]
	油-水界面	可视化褶皱界面膜	乳液模板	塑性脂肪	Rf.[21,22]	
			纳米乳液	风味油包埋	Rf.[23,24]	
	茶皂苷	水相	组装胶束	等级高内相乳液	风味控释与色彩呈现	Rf.[21]
				固态脂质颗粒	DHA 包封	Rf.[25,26]
		气-水界面	粘弹性界面膜	乳液	风味缓释	Rf.[27]
磷脂复合物				虾类养殖	Rf.[28]	
脂质体				降低胆固醇	Rf.[29]	
甘草酸苷	水相	纤维化组装体	泡沫	啤酒起泡剂	Rf.[17,18]	
			纳米乳液	稳定泡沫和中空颗粒	Rf.[19,20,30]	
七叶皂苷	水相	粘弹性界面膜	水凝胶	微反应器	Rf.[31]	
甾体类皂苷	水相	组装胶束形成纳米腔室	泡沫	起泡、去污	Rf.[32]	
			分散液	降低胆固醇	Rf.[33]	
			分散液	天然调味剂	Rf.[7]	
甜菊糖苷	水相	组装胶束形成纳米腔室	分散液	甜味剂	Rf.[7,34]	
人参皂苷	水相	胶束化形成聚集体	小囊泡、球形胶束	增溶剂、降低血糖含量	Rf.[35]	
蒺藜皂苷	水相	组装胶束	球形纳米粒子	功能因子输送	Rf.[36]	

1.1 天然皂苷在水相中的自组装行为及其功能特性

1.1.1 天然皂苷在水相中的自组装行为

天然皂苷能很好地溶于水，并且亲水性糖基被水合。根据 Sarnthein-Graf 和 LaMesa 的研究，一分子 QS 可水合 30 个水分子，而 Wojciechowski 的研究甚至表明一分子 QS 可水合 60 个水分子^[37,38]。皂苷所具有的双亲结构促使其在水相自组装形成胶束，例如，皂皮皂苷提取物的临界胶束浓度（CMC）为 0.5 g/L~0.8 g/L，可形成直径为 7.5 nm 的球形胶束^[11]。这种组装行为是因为皂苷疏水性苷元基团被排斥组装在内部，而亲水性的低聚糖链被投射在外部，指向水连续相而形成胶束^[39]。此外，以天然三萜/甾体为结构骨架的小分子常在水相或有机溶剂中通过自聚集或集合间相互作用（如疏水相互作用、氢键作用和静电相互作用）形成凝胶或其它微结构（例如纤维、片状、囊泡、管状或螺旋状等组装体），极具发展新型功能载体的潜力，在生命科学、生物催化、药物运输等方面具

有重要的应用价值^[40,41]。例如 Mezzenga 等人证实甘草酸苷在水中通过分子间 $\pi-\pi$ 堆积和氢键协同相互作用下发生纤维化自组装形成超分子水凝胶^[31]，而利用这种三维结构水凝胶可实现对石墨烯和纳米金颗粒的高效荷载，显著提高了（2.5 倍）对硝基苯酚的还原效率^[12]。

1.1.2 天然皂苷在水相组装主导下的功能特性

基于水相中形成纳米腔室的组装行为，皂苷可用于功能性活性物质的荷载、保护和输送（表 1）。皂皮皂苷形成的胶束可对疏水性叶黄素高效封装而形成直径约为 130 nm 的纳米复合体，这种复合体在低 pH 下又能再次组装成蠕虫状进一步提高对叶黄素的保护作用^[16]。利用皂苷的天然胶束行为还可改善水不溶生物活性物质和风味物质的溶解性，提高生物利用度和延长风味感知，且具有低耗能的优越性^[23]。同时，天然皂苷水相中的组装体能稳定气-水和油-水界面，进而构建不同类型的载体，如基于甘草酸苷纤维化自组装稳定构建的 Pickering 乳液、W/O/W 多重乳液以及热响应乳液泡沫，可用于热/光敏性活性物质的保护与输送^[40,42,43]。此外，天然皂苷与磷脂、胆固

醇等不同组分不同浓度比例可形成一系列胶体结构,如串状、线状、螺旋、蠕虫和层状片组装体,这些胶体结构可实现对疏水性和两亲性抗原的包埋及输送^[44,45]。皂苷与磷脂、胆固醇的相互作用因能增强细胞膜通透性、调节肠内营养素摄取、降低蛋白质消化率以及降低血清胆固醇而显示出广泛的生物活性,这种生物活性与皂苷分子上的糖侧链有着重要的关联^[14]。波兰华沙科技大学的 Wojciechowski 等人在一系列关于皂苷与脂质相互作用的研究中就发现皂苷分子的糖基侧链与脂质极性头间的氢键结合诱导磷脂层发生重排^[8,46]。不同糖侧链对细胞膜上的磷脂和胆固醇会产生很大的干扰作用,如茶皂苷在单糖侧链的相互作用下形成不溶性糖苷-甾醇复合物,破坏生物膜(如红细胞膜),导致动物红细胞的溶血现象^[29,41]。然而对于双糖侧链的皂皮皂苷而言,其能与游离胆固醇共组装形成混合胶束,抑制肠道对胆固醇的吸收,起到降低血清胆固醇的作用^[14,15]。类似地,从毛冬青中分离出的冬青皂苷也被证实在小鼠体内具有抗高胆固醇的作用。

1.2 天然皂苷在气-水界面中的自组装行为及其功能特性

1.2.1 天然皂苷在气-水界面上的自组装行为

皂苷具有表面活性,因此可吸附在气-水界面上,而气-水界面稳定性对充气食品的制备和稳定具有重要的意义。Penfold 等人利用中子反射技术和表面张力技术证实三萜类皂苷(七叶皂苷、茶皂苷和皂皮皂苷)在气-水界面具有较强的界面活性,并在界面上形成很高的表面粘弹性吸附层,并提出吸附层微结构与分子结构存在密切关联:皂苷亲水糖基团通过分子间的氢键相互作用诱导分子堆积和组装形成异常吸附层^[17]。联合利华荷兰研发中心的 Stoyanov 课题组基于分子面积与分子维度数据提出气-水界面上皂苷分子取向模型:当单分子界面面积小于 0.75 nm^2 时,分子在界面上以顶端排列(end-on configuration)或者是侧端排列(side-on configuration)的方式取向;而当单分子平均界面面积大于 0.75 nm^2 时取向方式为平铺排列(lay-on configuration),并提出皂苷因其糖侧链结构和数量的差异表现出明显不同的界面组装行为(如图3)^[47]。如单糖链七叶皂苷和茶皂苷以侧端排列构型在气-水界面上自组装,每个分子的面积在 0.5 nm^2 左右;而对于双糖链皂苷(如皂皮皂苷)两条亲水性糖链插入水相,疏水苷元取向于疏水相平铺于气-水界面上,每个分子面积约为 1 nm^2 ^[48,49]。Wojciechowski 等

人的研究还证实皂苷在气-水界面上组装形成的吸附层以弹性为主,从吸附层的水化能力差异性推断界面层与组成皂苷分子糖苷部分的多个糖基有关^[38]。

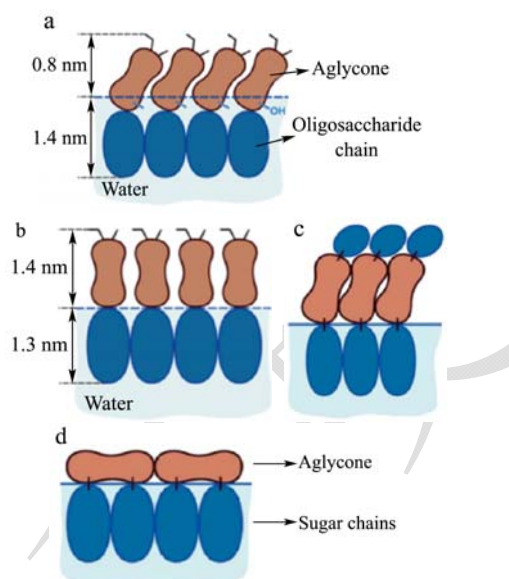


图3 皂苷分子在气-水界面的三种组装行为示意图

Fig.3 Three assembly behaviors diagrams of saponins at the air/water-interface

注:(a、b)顶端排列;(c)侧端排列;(d)平铺排列^[17,47]。

保加利亚索非亚大学 Pagureva 教授与联合利华荷兰研发中心 Stoyanov 等人合作研究发现三萜皂苷(如茶皂苷、皂皮皂苷)由于分子间的相互作用在气-水界面发生相转变,而导致高的界面剪切弹性和粘性,这种相互作用涉及到皂苷间的疏水相互作用和糖基间的氢键相互作用^[48]。在 Stoyanov 随后的研究中证实这种相互作用主要来源于糖基侧链间的氢键作用^[49]。不同的是,甾体皂苷(如丝兰皂苷、蒺藜皂苷)由于其分子间相对弱的作用力而不能在界面形成浓缩液态界面层,进而不能持续地稳定泡沫(即使在 2%的高浓度下)^[32]。

1.2.2 天然皂苷在气-水界面主导下的功能特性

Gibbs-Marangoni 效应表明,在重力效应下泡沫体相中液体的排出会产生浓度和界面张力梯度,从而导致表面稳定剂分子从丰富区域沿着界面移动以平衡浓度和界面张力的差异,最终导致泡沫的失稳^[50]。在我们日常生活中可发现天然茶皂苷、皂皮皂苷被人们广泛地用于洗涤去污,现代工业中也将其用于啤酒、香波的稳定。Golemanov 等人通过研究气-水界面上皂皮皂苷吸附层在剪切和膨胀应力下的行为证实:皂苷分子间因具有较强的分子间相互作用而形成结构域,组装成的粘弹膜提高了界面层的膨胀和剪切模量,进而提高了泡沫的稳定性^[51]。Böttcher 和

Drusch 通过比较五种不同来源天然皂苷的起泡性能,发现单糖链皂苷(茶皂苷、七叶皂苷)和双糖链皂苷(皂皮皂苷、丝竹皂苷)形成的泡沫较甘草酸苷形成的泡沫更稳定,推测可能是因为甘草酸苷中糖侧链较少,形成的界面膜膨胀性低和抗剪切性弱^[32]。从蠕变恢复实验中证实甘草酸苷糖侧链间几乎没有形成分子间氢键从而表现出较弱的界面网络膜,在这种情况下蒺藜皂苷(一种甾体皂苷)即使在 2%的高浓度时也不能形成稳定的泡沫^[47,48]。相同的情况, Penfold、Tsibranska 和 Tcholakova 等人相继证实茶皂苷、七叶皂苷和皂皮皂苷吸附层具有极高的表面弹性模量、极低的气体介电常数以及低透气性、高表面弹性,能高效地起泡并提供泡沫高稳定性,这种界面行为可能是因为疏水糖苷配基的长距离吸引作用以及糖残基之间的短程氢键共同作用下的界面组装^[17,18]。

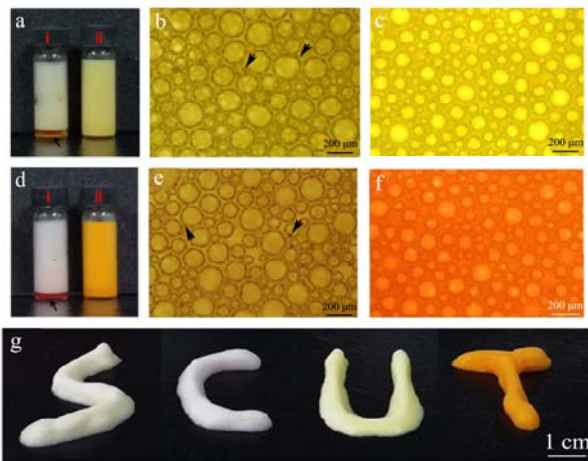


图 4 皂皮皂苷及其纳米乳滴制备高稳定乳液强化姜黄素和 β -胡萝卜素的荷载^[52]

Fig.4 Enhancement of curcumin and β -carotene by high-stability emulsion prepared by *Quillaja* saponin and its nano-emulsion as carrier

在我们前期的研究中发现,利用皂皮皂苷的气-水界面组装特性,可制备皂苷稳定的纳米乳液,这种纳米液滴可以高效地稳定泡沫和中空盐颗粒(图 4 和 5)。这种泡沫和中空盐颗粒为疏水活性物质和风味物质提供了包封腔室,可实现对包埋物的保护、生物利用的提高和感官享受的强化^[19,20]。例如,皂皮皂苷纳米乳滴稳定的泡沫,与皂皮皂苷稳定的泡沫相比,这种泡沫具有更好的起泡性、稳定性和多功能性,具有较强的输送疏水风味和营养物质(如 β -胡萝卜素和姜黄素)的能力(图 4),可用于创造一种新的具有持续释放风味和/或有益健康的功能泡沫食品^[52]。此

外, Wan 等人发现甘草酸苷的纤维化组装体可长期稳定乳液泡沫(图 6),这对充气型食品的开发具有重要意义^[43]。

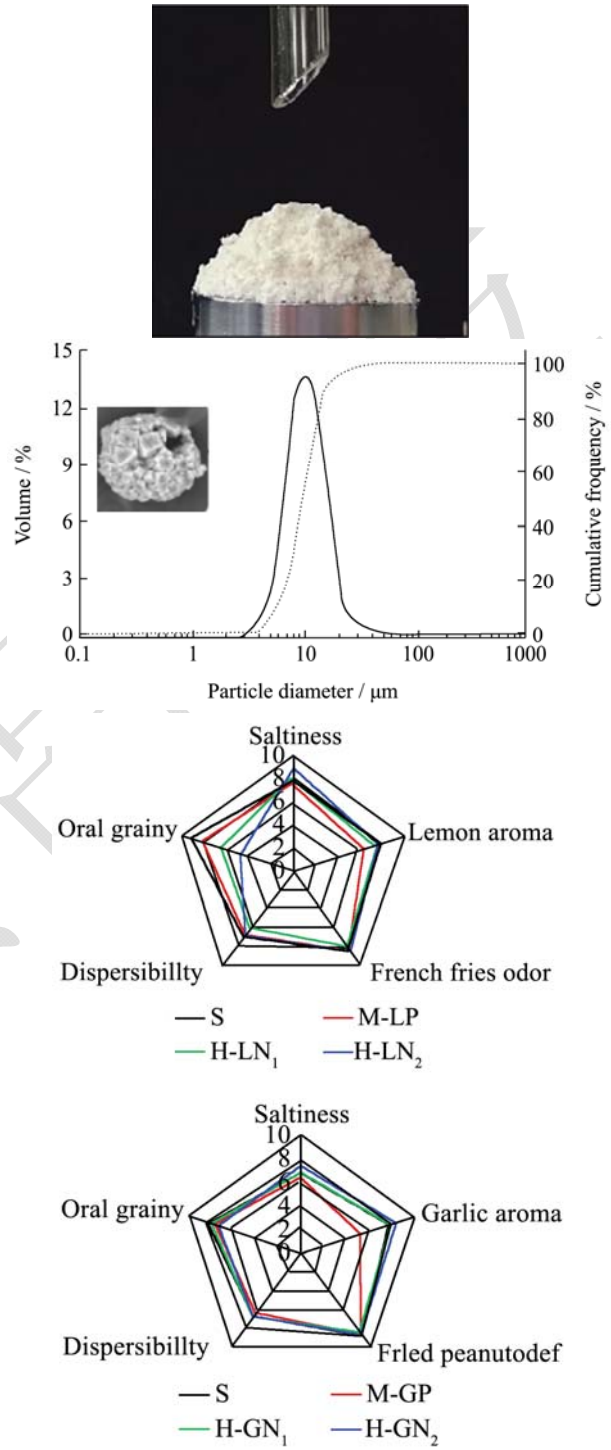


图 5 皂皮皂苷协同稳定构建中空盐微球可强化对风味物质的荷载降低盐摄入^[20]

Fig.5 *Quillaja* saponin-based hollow salt particles as solid carriers for enhancing sensory aroma with reduced sodium intake

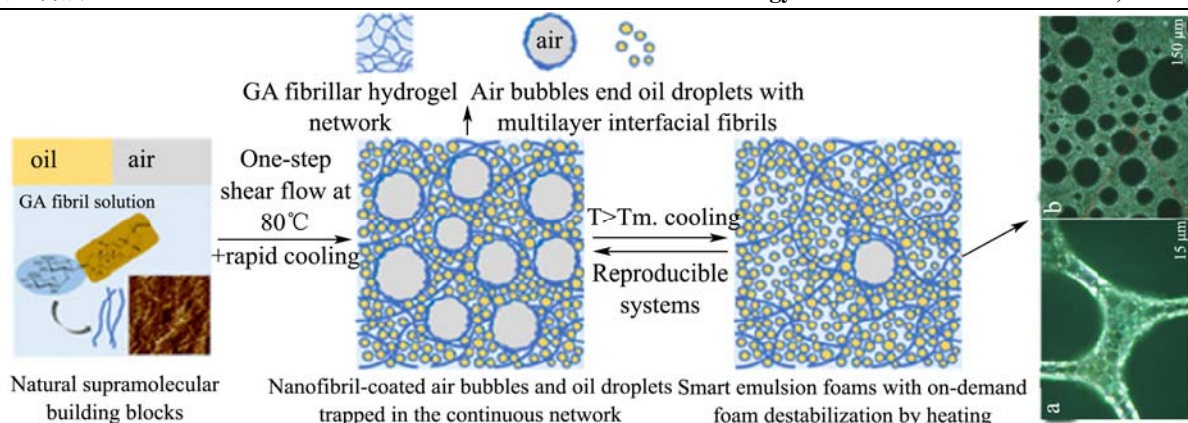


图6 甘草酸苷纳米纤维稳定乳液泡沫^[43]

Fig.6 Emulsion foams stabilized by self-assembled glycyrrhizic acid fibrillar network

1.3 天然皂苷在油-水界面上的自组装行为及其功能特性

1.3.1 天然皂苷在油-水界面上的自组装行为

液-液界面为两亲分子组装提供了一个良好的平台。诸多研究表明，天然皂苷（如皂皮皂苷）在油-水界面因某种作用发生了自组装行为，在界面形成褶皱可见膜，如图 7a、b 所示。Stanimirova 等人在研究皂皮皂苷油-水界面大变形界面行为时发现，当对悬浮液滴施加较大变形形变后液滴细长颈部区域形成垂直表面的皱纹膜^[52]。这种皱纹膜是在大变形诱导下某种作用力导致吸附层的自发屈曲，也是异常高弹性层的表现。Böttcher 和 Golemanov 等学者认为皂皮皂苷分子结构中相邻糖链残基间的氢键相互作用（如图 7c 所示）是形成强界面粘弹性膜的主要原因^[53]。相较于气-水界面，油-水界面能差可为双亲分子提供相界面迁移的定向力，并诱导在界面重排，这也导致疏水油相对皂苷的界面行为存在大的影响（图 7d~f）。皂苷在甘油三酯（如三辛酸甘油酯和橄榄油）油-水界面比在烷烃（如正己烷、正十四烷）油-水界面更倾向于降低界面的膨胀性和剪切粘弹性。通过对皂苷在界面的等温吸附研究发现，增加单位面积上的皂苷分子量，油分子逐渐扩散到界面上，这种行为是由于甘油三酯的大分子性以及其亲水头部取向水相的缘故^[49]。此外，Golemanov 等人的研究还证实单糖链皂苷在油-水界面上的粘弹性模量低于气-水界面；在十六烷-水界面上，双糖链皂苷的模量与气-水界面相比只有中等程度地降低，而在三辛酸甘油酯油-水界面上模量的降低不明显。皂苷在油-水界面的弛豫时间也受到疏水相的影响，其中双糖链皂皮皂苷最为显著，双糖侧链基团起到“锚固”的作用，使皂苷分子更好地固定在界面上，从而降低与油分子的疏水相互作用^[49]。同时，

Stanimirova 和 Golemanov 等人还提出油中伴随物在油-水界面上可能插入单糖链皂苷分子之间，进而使不同类型疏水油相对皂苷油-水界面行为起到主导作用的假说^[49]。

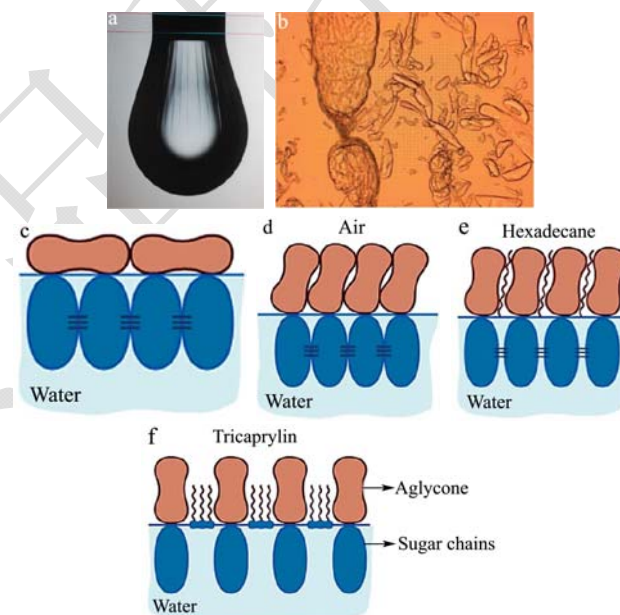


图7 皂苷分子在油-水界面的组装行为示意图

Fig.7 Schematic diagram of the assembly behavior of saponins in oil-water interface

注：(a、b) 皂皮皂苷在葵花籽油-水界面自组装后出现的可视化界面褶皱膜；(c) 双糖链皂苷在界面上的糖侧链氢键相互作用；单糖链皂苷在 (d) 气-水界面、(e) 十六烷-水界面（代表烷烃界面）、(f) 三辛酸-水界面（代表甘油三酸酯）的不同行为^[13,39,48]。

1.3.2 天然皂苷在油-水界面主导下的功能特性

皂苷双亲分子在油-水界面的定向排列对不相溶两相起到乳化作用，促进其在食品乳液胶体体系中功能特性的强化，如图 8~11 所示。在食品乳液体系，Ma 和 Wan 等人证实甘草酸苷纳米纤维体可稳定形成

高内相乳液胶和多重乳液 (图 8 和 9), 不仅提供可塑性特性、良好的口感, 还促进水溶性光敏活性物质的荷载和保护^[39,42]。皂苷皂昔的高界面组装特性和安全性已得到广泛认可 (国食[2015]-282 号), 先后被批准应用于形成和稳定乳液型食品和饮料中^[54]。皂昔在均质乳化过程中吸附到油-水界面上, 降低了界面张力, 促进了水包油型 (O/W) 乳液的形成, 形成的乳液可用于控制食品制备过程中的风味成分的损耗和最终产品的长时间释放, 延长风味感知货架期, 例如在烹饪食物中风味持续更长的时间^[27]。此外, 吸附的皂昔在油滴周围提供了一层自组装保护层, 抑制液滴的聚集, 提高了乳液的长期稳定性^[55]。皂昔的这种特殊界面自组装表面性质, 可稳定形成纳米级 (<200 nm) 的乳液液滴, 进而提高乳液的稳定性, 同时作为疏水活性物质的输送载体可提高荷载物的分散性、强化生物利用度^[23,24]。前期研究中发现, 皂皮皂昔具有与合成表面活性剂十二烷基磺酸钠 (SDS) 相媲美的乳液稳定性, 并可通过喷雾干燥、冷冻干燥和热风干燥等干燥技术实现油脂的粉末 (微胶囊) 化和凝胶化 (图 10 和 11)^[13,22,25]。因此, 皂皮皂昔不仅

可以稳定形成纳米级的固态脂质颗粒还能稳定高内相的油相形成高内相乳液, 并且脱水干燥后可制备具有可塑性的透明油凝胶^[21,25]。D.J. Mclements 等人也证实天然皂昔 (如皂皮皂昔、茶皂昔) 与食品级乳化剂吐温 80 有相似的乳液稳定性和抗环境胁迫特性^[56]。此外, 还证实了对于某些商业乳化剂 (如蛋白质, 多糖或磷脂), 天然皂昔具有显著的天然和稳定优势^[57]。皂昔界面组装行为形成的界面膜不仅高效保护、输送疏水性活性物质 (如维生素 E、鱼油、类胡萝卜素等), 而且可有效的降低油脂的氧化, 如皂皮皂昔提取物稳定的乳液通过界面上抗氧化剂的极性、浓度以及表面活性剂使抗氧化剂和自由基更接近进而降低脂质氧化程度, 对敏感功能性食品成分的配制及其抗氧化性保护具有重要意义^[58]。作为一种天然乳化剂, 皂昔还进一步应用于食品工业制备稳定的液体咖啡奶精, 以提供理想的外观、风味和口感, 以及中和对咖啡酸度的感知^[59,60]。此外, 天然皂昔和大豆卵磷脂作为表面活性剂还可配制液体咖啡增白剂, 两种表面活性剂均能降低油-水界面的界面张力, 形成稳定的液滴尺寸小、增白能力强的水包油乳液^[61]。

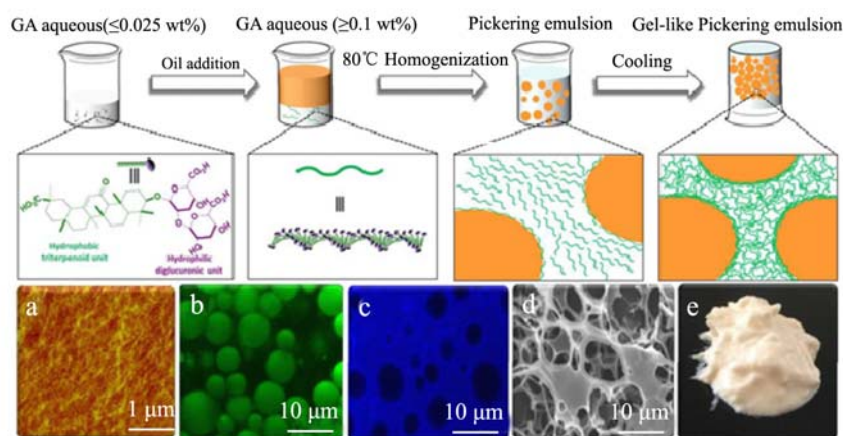


图 8 甘草酸昔纳米纤维稳定高内相乳液^[39]

Fig.8 High internal phase Pickering emulsion stabilized by self-assembled glycyrrhizic acid fibrillar network

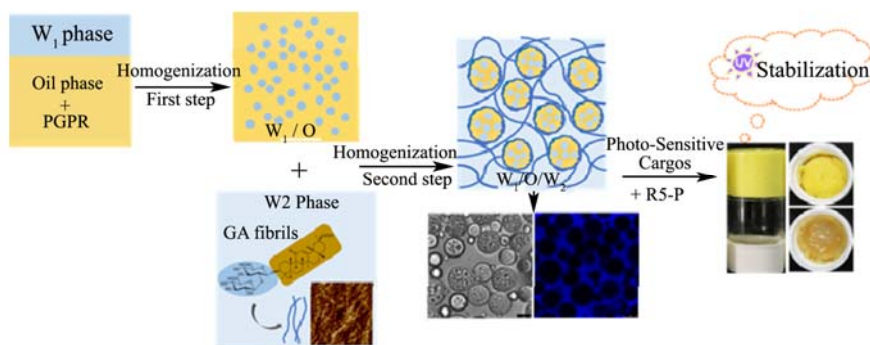


图 9 甘草酸昔纳米纤维稳定双重乳液强化水溶性光敏活性物质的稳定性^[42]

Fig.9 Water-in-oil-in-water emulsion gels based on self-assembled glycyrrhizic saponin fibrillar network for photosensitive cargo protection

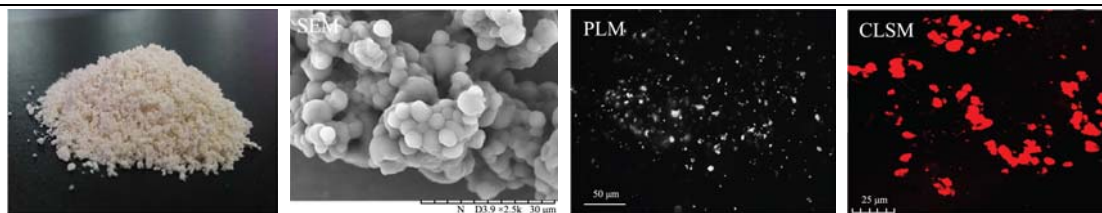


图 10 皂皮皂苷稳定制备植物甾醇纳米乳液和油粉^[25]

Fig.10 Phytosterol structured algae oil nanoemulsions and powders

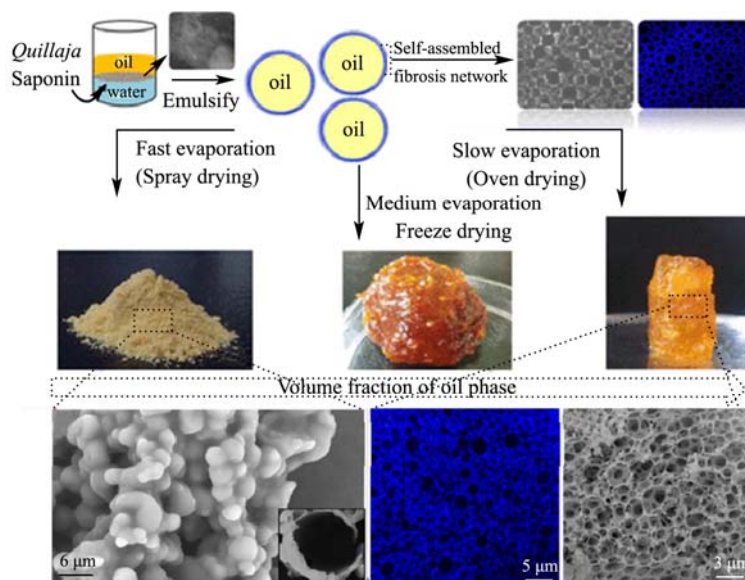


图 11 皂皮皂苷油水界面组装实现乳液模板法制备油粉及油凝胶^[22]

Fig.11 Oil powders and oleogels fabricated from emulsion templates stabilized solely by natural *Quillaja saponin*

1.4 天然皂苷在固-液界面上的自组装行为及其功能特性

天然皂苷在固-液界面上的自组装主要是通过吸附作用完成的，其主要有：（1）离子交换吸附：固体表面的负离子被同电荷的皂苷离子取代而引起的吸附；（2）离子配对吸附：固体表面未被负离子占据的部位与皂苷离子因电性作用而引起的吸附；（3）氢键吸附：固体表面和天然皂苷的某些基团间形成氢键而发生的吸附；（4）疏水作用吸附：天然皂苷的疏水基团（苷元）以逃离水的趋势，使得皂苷达到一定浓度后会以相互缔合状态吸附^[29,38]。Wojciechowski 等人利用石英晶体微量天平（QCM）量化皂皮皂苷在硅固体表面的吸附量发现，相较于在气-水界面的吸附，皂苷在硅固体表面吸附时的亲和力较弱，并提出在气-水界面时糖配基团吸附于界面，而在固-液界面时糖配基团仅与硅表面硅醇基团之间有弱氢键相互作用^[38]。这也解释了天然皂苷在水相中与磷脂双分子层、固醇类微晶体等的强相互作用，而这种相互作用与皂苷的水化程度和糖侧链存在密切相关^[29]。

天然皂苷在固-液界面的组装吸附可增加固-液界

面之间的润湿性和渗透性^[26]，同时也可促进去垢，抑制金属表面的腐蚀，浮选过程中收集矿物^[28]，在纺织、印染、造纸、农、工业选矿等工业领域及日常生活中有重要应用。天然皂苷在固-液界面的自组装行为大多数应用在非食品工业领域，为非食品工业提供了巨大的应用价值。可从皂苷固-液界面组装下的形貌变化和性质特性展开研究，促进其在食品安全检测与分析中提供潜在的应用价值。

2 总结与展望

近年来，皂苷作为天然糖苷类植物成分因具有独特的界面活性而受到人们的重视。利用天然皂苷在水相、气-水界面、油-水界面和固-液界面的自组装特性成功地制备高稳型乳液、泡沫、纳米悬浮液等食品胶体体系，并能对食品功能生物活性物质高效荷载、保护与输送，实现对宏观食品品质（稳定性、风味、颜色）、营养及功能性（营养素输送与生物利用）的把控。与此同时，天然皂苷与磷脂、固醇等的相互作用实现了特异的生物活性，如杀虫、抗病毒、抗肿瘤、抗癌症、降血脂等，并在食品、保健品、医药、农业、饲料和化工等领域具有重要应用前景。尽管天然皂苷目前的应用范围逐渐增加，但其广泛应用仍存在一定的

挑战性, 迫切需要完善构效关系的基础研究和功效关系的深度机制来探究新型加工技术与食品体系应用功效。因此, 加强相关领域的基础研究, 深入了解天然皂苷的自组装行为与关键控制手段以及其与其它食品组分(如油脂、蛋白质、膳食纤维等)之间的相互作用, 对天然皂苷在食品体系的设计与构建及其组装行为控制最终食品的品质与营养尤为重要。

参考文献

- [1] Francis G, Kerem Z, Makkar H P S, et al. The biological action of saponins in animal systems: A review [J]. *British Journal of Nutrition*, 2002, 88(6): 587-605
- [2] Korchowicz B, Gorczyca M, Wojszko K, et al. Impact of two different saponins on the organization of model lipid membranes [J]. *BBA-Biomembranes*, 2015, 1848(10): 1963-1973
- [3] Zu L, Zhao Y, Gu G. Recent development in the synthesis of natural saponins and their derivatives [J]. *Journal of Carbohydrate Chemistry*, 2014, 33(6): 269-297
- [4] Vincken J P, Heng L, Groot A de, et al. Saponins, classification and occurrence in the plant kingdom [J]. *Phytochemistry*, 2007, 68(3): 275-297
- [5] Podolak I, Galanty A, Sobolewska D. Saponins as cytotoxic agents: A review [J]. *Phytochemistry Reviews*, 2010, 9(3):425-474
- [6] Shi J, Arunasalam K, Yeung D, et al. Saponins from edible legumes: chemistry, processing, and health benefits [J]. *Journal of Medicinal Food*, 2004, 7(1): 67-78
- [7] Heng L, Vincken J P, Koningsveld G A V, et al. Bitterness of saponins and their content in dry peas [J]. *Journal of the Science of Food & Agriculture*, 2010, 86(8): 1225-1231
- [8] Wojciechowski K, Orczyk M, Gutberlet T, et al. Unusual penetration of phospholipid mono- and bilayers by *Quillaja* bark saponin biosurfactant [J]. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Biomembranes*, 2014, 1838(7): 1931-1940
- [9] Price K R, Johnson I T, Fenwick G R, et al. The chemistry and biological significance of saponins in foods and feeding stuffs [J]. *C R C Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 1987, 26(1): 27-135
- [10] Dickinson E, Mc Clements D J. *Advances in Food Colloids* [M]. Springer Science & Business Media, 1995
- [11] Toppel J, Lehmann M, Rv Klitzing, et al. Interfacial properties of *Quillaja* saponins and its use for micellisation of lutein esters [J]. *Food Chemistry*, 2016, 212: 35-42
- [12] Saha A, Adamcik J, Bolisetty S, et al. Fibrillar networks of glycyrrhizic acid for hybrid nanomaterials with catalytic features. [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(18): 5408-5412
- [13] 陈小威. 基于界面工程构建皂皮皂素乳液基食品胶体微结构及其风味控释研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2017
CHEN Xiao-wei. Engineered interface for the microstructural design of emulsion-based food colloids of *Quillaja* saponin with controlled flavor release [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2017
- [14] Vinarova L, Vinarov Z, Atanasov V, et al. Lowering of cholesterol bioaccessibility and serum concentrations by saponins: *in vitro* and *in vivo* studies [J]. *Food & Function*, 2015, 6(2): 501-512
- [15] Sidhu G S, Oakenfull D G. A mechanism for the hypocholesterolaemic activity of saponins [J]. *The British journal of nutrition*, 1986, 55(3): 643-649
- [16] Toppel J, Reim V, Rohn S, et al. Colour stability of lutein esters in liquid and spray dried delivery systems based on *Quillaja* saponins [J]. *Food Research International*, 2016, 87: 68-75
- [17] Penfold J, Thomas R K, Tucker I, et al. Saponin adsorption at the air-water interface-neutron reflectivity and surface tension study [J]. *Langmuir*, 2018, 34(32): 9540-9547
- [18] Tcholakova S, Mustan F, Pagureva N, et al. Role of surface properties for the kinetics of bubble ostwald ripening in saponin-stabilized foams. *colloids and surfaces a: Physicochemical and engineering aspects*, 2017, 534: 16-25
- [19] Chen X W, Yang D X, Guo J, et al. *Quillaja* saponin-based hollow salt particles as solid carriers for enhancing sensory aroma with reduced sodium intake [J]. *Food & Function*, 2018, 9(1): 191-199
- [20] Chen X W, Yang D X, Zou Y, et al. Stabilization and functionalization of aqueous foams by *Quillaja* saponin-coated nanodroplets [J]. *Food Research International*, 2017, 99: 679-687
- [21] Chen X W, Wang J M, Guo J. Hierarchical high internal phase emulsions and transparent oleogels stabilized by *Quillaja* saponin-coated nanodroplets for color performance [J]. *Food & Function*, 2017, 8(2): 823-831
- [22] Chen X W, Yang X Q. Characterization of orange oil powders and oleogels fabricated from emulsion templates stabilized solely by a natural triterpene saponin [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2019, 67(9): 2637-2646
- [23] Zhang J, Bing L, Reineccius G A. Comparison of modified starch and *Quillaja* saponins in the formation and

- stabilization of flavor nanoemulsions [J]. Food Chemistry, 2016, 192: 53-59
- [24] Bai L, Huan S, Gu J, et al. Fabrication of oil-in-water nanoemulsions by dual-channel microfluidization using natural emulsifiers: Saponins, phospholipids, proteins, and polysaccharides [J]. Food Hydrocolloids, 2016, 61: 703-711
- [25] Chen X W, Chen Y J, Wang J M, et al. Phytosterol structured algae oil nanoemulsions and powders: improving antioxidant and flavor properties [J]. Food & Function, 2016, 7(9): 3694-3702
- [26] Salminen H, Aulbach S, Leuenberger B H, et al. Influence of surfactant composition on physical and oxidative stability of *Quillaja* saponin-stabilized lipid particles with encapsulated ω -3 fish oil [J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2014, 122: 46-55
- [27] Doi T, Wang M, McClements D J. Emulsion-based control of flavor release profiles: Impact of oil droplet characteristics on garlic aroma release during simulated cooking [J]. Food Research International, 2019, 116:1-11
- [28] Tiberg F, Brinck J, Grant L. Adsorption and surface-induced self-assembly of surfactants at the solid-aqueous interface [J]. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 1999, 4(6): 411-419
- [29] Wojciechowski K, Piotrowski M, Popielarz W, et al. Short- and mid-term adsorption behaviour of *Quillaja bark* saponin and its mixtures with lysozyme [J]. Food Hydrocolloids, 2011, 25(4): 687-693
- [30] 任慧璟. 茶皂素的提取、纯化及在日化产品中的应用[D]. 上海: 上海海洋大学, 2016
- REN Hui-jing. The extraction and purification of tea saponin and application in daily chemical products [D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2016
- [31] Sun Y E, Wan Z L, Yang X Q. Preparation and characterization analysis of novel emulsion gels using amphiphilic small molecule glycyrrhizic acid [J]. Modern Food Science & Technology, 2017, 33(6): 100-104
- [32] Böttcher S, Drusch S. Interfacial properties of saponin extracts and their impact on foam characteristics [J]. Food Biophysics, 2016, 11(1): 91-100
- [33] Qi X Y, Chen W J, Zhang L Q, et al. Mogrosides extract from *Siraitia grosvenori* scavenges free radicals *in vitro* and lowers oxidative stress, serum glucose, and lipid levels in alloxan-induced diabetic mice [J]. Nutrition Research, 2008, 28(4): 278-284
- [34] Hracek V M, Gliemmo M F, Campos C A. Effect of steviosides and system composition on stability and antimicrobial action of sorbates in acidified model aqueous systems [J]. Food Research International, 2010, 43(8): 2171-2175
- [35] Dai X, Shi X, Yin Q, et al. Multiscale study on the interaction mechanism between ginsenoside biosurfactant and saikosaponin [J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2013, 396(6): 165-172
- [36] Gopinath V, Mubarakali D, Priyadarshini S, et al. Biosynthesis of silver nanoparticles from *Tribulus terrestris* and its antimicrobial activity: A novel biological approach [J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2012, 96: 69-74
- [37] Sarnthein-Graf C, La Mesa C. Association of saponins in water and water-gelatin mixtures [J]. Thermochim Acta, 2004, 418(1-2): 79-84
- [38] Wojciechowski K, Orczyk M, Marcinkowski K, et al. Effect of hydration of sugar groups on adsorption of *Quillaja* bark saponin at air/water and Si/water interfaces [J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2014, 117: 60-67
- [39] Ma Y, Gao Y, Zhao X, et al. A natural triterpene saponin-based pickering emulsion [J]. Chemistry-A European Journal, 2018, 24(45): 11703-11710
- [40] Demana P H, Davies N M, Vosgerau U, et al. Pseudo-ternary phase diagrams of aqueous mixtures of *Quil A*, cholesterol and phospholipid prepared by the lipid-film hydration method [J]. International Journal of Pharmaceutics (*Kidlington*), 2004, 270(1-2): 229-239
- [41] Viana E O R, Cruz M de F S J, et al. Structural characterization of a complex triterpenoid saponin from *Albizia lebbek* and investigation of its permeability property and supramolecular interactions with membrane constituents [J]. Carbohydrate Research, 2019, 471: 105-114
- [42] Ma L, Wan Z, Yang X. Multiple water-in-oil-in-water emulsion gels based on self-assembled saponin fibrillar network for photosensitive cargo protection [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2017, 65(44): 9735-9743
- [43] Wan Z, Sun Y, Ma L, et al. Long-lived and thermo-responsive emulsion foams stabilized by self-assembled saponin nanofibrils and fibrillar network [J]. Langmuir, 2018, 34(13): 3971-3980
- [44] Chen X. W, Ning X Y, Zou Y, et al. Multicompartment emulsion droplets for programmed release of hydrophobic cargoes. [J]. Food & Function, 2019, 10: 4522-4532
- [45] Greatrex B W, Daines A M, Hook S, et al. Synthesis, formulation, and adjuvanticity of monodesmosidic saponins

- with olenanolic acid, hederagenin and gypsogenin aglycones, and some c-28 ester derivatives [J]. *Chemistry Open*, 2015, 4(6): 740-755
- [46] Wojciechowski K, Orczyk M, Gutberlet T, et al. Complexation of phospholipids and cholesterol by triterpenic saponins in bulk and in monolayers [J]. *BBA-Biomembranes*, 2016, 1858(2): 363-373
- [47] Golemanov K, Tcholakova S, Denkov N, et al. Remarkably high surface visco-elasticity of adsorption layers of triterpenoid saponins [J]. *Soft Matter*, 2013, 9(24):5738-5752
- [48] Pagureva N, Tcholakova S, Golemanov K, et al. Surface properties of adsorption layers formed from triterpenoid and steroid saponins [J]. *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects*, 2015, 491:18-28
- [49] Golemanov K, Tcholakova S, Denkov N, et al. The role of the hydrophobic phase in the unique rheological properties of saponin adsorption layers [J]. *Soft Matter*, 2014, 10(36): 7034-7044
- [50] WILDE P. Proteins and emulsifiers at liquid interfaces [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2004, 108-109: 63-71
- [51] Golemanov K, Tcholakova S, Denkov N, et al. Surface shear rheology of saponin adsorption layers [J]. *Langmuir*, 2012, 28(33): 12071-12084
- [52] Stanimirova R, Marinova K, Tcholakova S, et al. Surface rheology of saponin adsorption layers [J]. *Langmuir*, 2011, 27(20): 12486-12498
- [53] Böttcher S, Keppler J K, Drusch S. Mixtures of *Quillaja* saponin and beta-lactoglobulin at the oil/water-interface: Adsorption, interfacial rheology and emulsion properties [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, 518: 46-56
- [54] Yang Y, Leser M E, Sher A A, et al. Formation and stability of emulsions using a natural small molecule surfactant: *Quillaja* saponin (Q-Naturale®) [J]. *Food Hydrocolloids*, 2013, 30(2): 589-596
- [55] Jafari S M., Assadpoor E, He Y, et al. Re-coalescence of emulsion droplets during high-energy emulsification [J]. *Food Hydrocolloids*, 2008, 22(7): 1191-1202
- [56] Zhu Z, Wen Y, Yi J, et al. Comparison of natural and synthetic surfactants at forming and stabilizing nanoemulsions: Tea saponin, *Quillaja* saponin, and Tween 80 [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 536: 80-87
- [57] McClements D J, Gumus C E. Natural emulsifiers-biosurfactants, phospholipids, biopolymers, and colloidal particles: Molecular and physicochemical basis of functional performance [J]. *Advances in Colloid & Interface Science*, 2016, 234: 3-26
- [58] Tippel J, Gies K, Harbaum-Piayda B, et al. Composition of *Quillaja* saponin extract affects lipid oxidation in oil-in-water emulsions [J]. *Food Chemistry*, 2016, 221: 386-394
- [59] Ozturk B, Argin S, Ozilgen M, et al. Formation and stabilization of nanoemulsion-based vitamin E delivery systems using natural surfactants: *Quillaja saponin* and lecithin [J]. *Journal of Food Engineering*, 2014, 142: 57-63
- [60] Chung C, Sher A, Rousset P, et al. Use of natural emulsifiers in model coffee creamers: Physical properties of *Quillaja* saponin-stabilized emulsions [J]. *Food Hydrocolloids*, 2017, 67: 111-119
- [61] Chung C, Sher A, Rousset P, et al. Formulation of food emulsions using natural emulsifiers: Utilization of *Quillaja* saponin and soy lecithin to fabricate liquid coffee whiteners [J]. *Journal of Food Engineering*, 2017, 209: 1-11

(上接第 109 页)

- [21] 李凤琴. 链格孢毒素及其食品卫生问题[J]. *中国食品卫生杂志*, 2001, 13(6):46-49
LI Feng-qin. Streptosporin and its food hygiene problems [J]. *China Food Hygiene*, 2001, 13(6): 46-49
- [22] Somma S, Amatulli M T, Masiello M, et al. *Alternaria* species associated to wheat black point identified through a multilocus sequence approach [J]. *International Journal of Food Microbiology*, 2019, 293(16): 34-43
- [23] Munkvold GP. *Fusarium* species and their associated mycotoxins [J]. *Methods Mol Biol*, 2017, 1542: 51-106
- [24] 张向民. 镰刀菌属分类学研究历史与现状[J]. *菌物研究*, 2005, 3(2):59-62
ZHANG Xiang-min. The history and present situation of taxonomy of *fusarium* [J]. *Fungus research*, 2005, 3(2): 59-62
- [25] 王向红, 刘涛, 王忠斌, 等. 高效液相色谱法同时测定谷物中的赭曲霉毒素和玉米赤霉烯酮[J]. *中国食品学报*, 2008, 8(5): 148-152
WANG Xiang-hong, LIU Tao, WANG Zong-bin, et al. Simultaneous determination of ochratoxin and zearalenone in cereals by HPLC [J]. *Chinese journal of food science*, 2008, 8(5): 148-152