

基于天然甘草酸纳米纤维的多维组装制备食品级超稳态泡沫

苏恩谊, 马璐璐, 李青, 万芝力, 杨晓泉

(华南理工大学食品科学与工程学院植物蛋白与胶体研究中心, 广东省天然产物绿色加工与产品安全重点实验室, 广东广州 510640)

摘要: 本研究使用天然甜味剂甘草酸 (Glycyrrhizic acid, GA) 作为起泡稳定剂制备超稳态的泡沫材料。在高温均质过程中, GA 自组装纳米纤维可快速吸附到气泡表面并形成多层界面纤维膜; 随后快速冷却使体相中未吸附的 GA 纤维通过氢键组装成水凝胶网络, 快速诱捕与固定气泡单元, 稳定泡沫结构。稳定性测试显示当 GA 纤维浓度大于 4 wt% 时, 可形成超稳定泡沫, 室温放置 3 个月无明显变化。微观结构观察结果表明, 随着 GA 纤维浓度提高, 气泡尺寸减小且更均匀, 覆盖气泡表面的纤维层更紧密。流变学测试结果也显示, 随着 GA 纤维浓度提高, 泡沫结构有更强的粘弹性响应, 高纤维浓度下制备的泡沫有更高的粘弹性模量 (G' 和 G'') 值 (1 wt% GA 的 G' 为 5.954, G'' 为 4.084; 8 wt% GA 的 G' 为 1.6098×10^4 , G'' 为 5.995×10^3) 及屈服应力值 (1 wt% GA 为 8.087, 8 wt% GA 为 8.982×10^2)。本研究结果表明, 天然皂苷 GA 纤维可作为一种新型起泡剂用于制备超稳定泡沫, 且该体系起泡性高, 制备方法简单温和, 在食品、药品和化妆品等领域具有广阔的应用前景。

关键词: 甘草酸; 食品级泡沫; 纳米纤维; 超分子自组装; 超稳定

文章编号: 1673-9078(2020)03-205-210

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2020.3.027

Preparation of Food-grade Ultrastable Foam via Multi-dimensional Assembly of Natural Saponin Glycyrrhizic Acid Nanofibers

SU En-yi, MA Lu-lu, LI Qing, WAN Zhi-li, YANG Xiao-quan

(South China University of Technology, Guangdong Province Key Laboratory for Green Processing of Natural Products and Products Safety, Guangzhou 510640, China)

Abstract: In this work, ultrastable foams were prepared by using the naturally occurring saponin glycyrrhizic acid (GA) as the foam stabilizer. In the process of homogenization at high temperature, the self-assembled GA fibrils could be rapidly adsorbed onto the the surface of the bubbles and form a multilayered interfacial fiber film. Then, rapid cooling enabled the unadsorbed fibrils were further self-organized into a hydrogel network through hydrogen bonding in the continuous phase, by which the bubbles were trapped and fixed (thereby forming stable foams). The stability tests showed that when the GA nanofibril concentration was greater than 4 wt%, ultrastable foams could be formed (which remained unchanged at room temperature (25 °C) over 3 months). Microstructural observations revealed that with the increase of nanofibril concentration, the size of bubbles became smaller and more uniform and the fiber layers on the surface of the bubbles were more compact. The rheological results also showed that with the increase of GA nanofibril concentration, the foams exhibited a stronger viscoelastic respond, and the foam prepared at a high fiber concentration had higher viscoelastic moduli (G' and G''): At 1 wt% and 8 wt% GA, respectively, G' and G'' were 5.954 and 4.084, 1.6098×10^4 and 5.995×10^3 , respectively, whereas, the yield stress were 8.087 and 8.982×10^2 respectively. These

引文格式:

苏恩谊,马璐璐,李青,等.基于天然甘草酸纳米纤维的多维组装制备食品级超稳态泡沫[J].现代食品科技,2020,36(3):205-210

SU En-yi, MA Lu-lu, LI Qing, et al. Preparation of food-grade ultrastable foam via multi-dimensional assembly of natural saponin glycyrrhizic acid nanofibers [J]. Modern Food Science and Technology, 2020, 36(3): 205-210

收稿日期: 2019-06-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (31801476); 广东省自然科学基金资助项目 (2018A030310409); 中央高校基本科研业务费资助项目 (2018A030310409)

作者简介: 苏恩谊 (1996-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 蛋白质化学与营养

通讯作者: 万芝力 (1987-), 男, 博士, 副研究员, 研究方向: 蛋白质化学与工程

results indicated that the naturally occurring saponin GA could be used as a new type of foaming agent for the preparation of ultrastable foams with high formability. The preparation method was simple and uses mild conditions thus may have a broad prospective applications in food, pharmaceutical, cosmetic and other fields.

Key words: glycyrrhizic acid; food-grade form; nanofibrils; supramolecular self-assembly; ultrastable

甘草酸 (Glycyrrhizic acid, GA) 是一种天然三萜皂苷, 是甘草根部提取的主要成分, 由于其具有强烈的甜味 (甜度是蔗糖的 50 倍), 被广泛用于糖果、甜品的制作。GA 具有多种生理功效, 如抗炎、抗肿瘤、抗病毒和抗真菌等^[1]。此外, GA 还具有清热解毒^[2]、抗动脉粥样硬化^[3]、抗血清作用^[4]、抗血栓^[5]、镇痛等生理功能。GA 具有独特的医疗保健功能, 除了能用于医药制品, 还能用于开发天然、营养、保健食品。GA 在日本市场主要应用在食品 (70%)、医药化妆品 (26%)、烟草以及其他产品中 (4%), 而 GA 在中国市场主要应用在医药领域中, 在食品领域应用较少。另外, GA 也常添加到面膜等化妆护理产品中, 起到保湿护肤的作用。GA 的热值几乎为零, 可作为健康糖原代替蔗糖生产适合肥胖症、糖尿病患者食用的低热值健康食品。GA 有较好保湿性能, 添加在食品中能在一定程度上维持水分, 防止食品失水干燥以及糖、盐结晶析出, 不但能够保持食品风味及品质, 而且可以增加食品的弹性以及保鲜性能, 延长食品的货架期。

从结构上来讲, GA 是由疏水三萜糖苷配基 (18 β -甘草次酸) 与亲水双葡萄糖酸组成的单糖链皂苷分子。由于具有两亲性结构, GA 分子在水溶液中显示出分级有序自组装行为^[6-8]。GA 分子首先在水中通过各向异性自组装成长纳米纤维 (直径约为 2.5 nm), 随着浓度升高纳米纤维进一步形成纤维网络结构并最终形成超分子水凝胶^[6,9]。另外, Bag 和 Ju 的研究发现 GA 纤维及其与肽共轭的衍生物能够在不同的有机溶剂中通过非共价分子间相互作用自组装形成热可逆超分子有机凝胶^[10-12]。作为两亲小分子, GA 可表现出对疏水相的亲合力, 具有乳化和起泡作用, 可以作为天然乳化剂或者起泡剂使用。GA 的乳化作用可均匀混合食品组分, 增强稳定性, 改善品质; GA 用于啤酒中可以使泡沫的体积增加, 泡沫的稳定性增强, 减弱啤酒可能产生的后苦味^[13]。

本文以天然小分子 GA 为研究对象, 利用其分子自组装行为和纤维组装体的两亲性和凝胶性, 以 GA 自组装纤维作为起泡稳定剂制备出一种兼具超稳定性和可加工性的泡沫凝胶材料。本文表征了 GA 纤维泡沫的稳定性、微观结构及流变学性质, 并初步探究了 GA 纤维制备“超级泡沫”的能力和稳定机理, 以期开发一种新型的可制备稳定水基泡沫材料的食品级配

料, 并应用在食品、化妆品、医药等领域。

1 材料与方法

1.1 原料

甘草酸 (GA, 纯度 98% 以上) 购于 Acros Organics 公司; 硫代黄素 T (Th T) 购于 Sigma-Aldrich 公司; 其他试剂均为分析纯, 所有实验用水均为去离子水。

1.2 主要仪器设备

DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器, 巩义市予华仪器有限责任公司; Ultra-Turrax T10 均质机, 德国 IKA 公司; DELTA1-24 LSC 冷冻干燥机, 德国 Christ 公司; TCS SP5 激光共聚焦电子显微镜, 德国 LEICA 公司; Axioskop 40Pol/40A Pol 偏光显微镜, 德国 ZEISS 公司; HAKKE RS600 流变仪, 德国 Thermo 公司; Merlin 高分辨场发射扫描电子显微镜, 德国 Zeiss 公司; JEM-2100F 透射电镜, 日本 JEOL 公司。

1.3 试验方法

1.3.1 GA 纤维泡沫的制备

准确称取一定量的 GA 粉末溶于去离子水中, 80 ℃ 水浴加热 10 min, 以充分溶解得到透明溶液。用 Ultra-Turrax T10 对溶液进行均质起泡, 均质速度为 20000 r/min, 时间为 2 min。制得的 GA 纤维泡沫立即用冰水浴冷却 10 min, 后放置于室温环境下 (25 ℃) 并记录放置过程中泡沫高度的变化。为了探究 GA 纤维浓度对泡沫起泡性和稳定性的影响, 纤维浓度选取为 1、2、4、6 和 8 wt%。

1.3.2 流变学的测定

将泡沫样品置于直径为 27.83 mm 的平板测量台上, 间隙设为 1 mm, 测定温度为 25 ℃ 首先测定样品随应力变化 (应力=0.1~300 Pa, 频率=6.28 rad/s) 的弹性模量 (G') 及粘性模量值 (G''), 确定泡沫流变学响应的线性粘弹区域。然后确定在应力为 1 Pa (泡沫的线性粘弹性区域内) 时, 再对样品进行频率扫描 (0.1~100 rad/s), 记录 G' 和 G'' 随频率变化的趋势。另外, 对样品进行流动测试, 记录剪切速率从 0.1 上升至 200 s⁻¹ 过程粘度的变化。

1.3.3 偏光显微镜的测定

取泡沫样品于平板载玻片上, 盖玻片压紧备用。观察时放大倍数为 $10\times(1\times 10)$, 每一张图像都在正常光与偏光模式下进行采集。

1.3.4 激光共聚焦的测定

采用莱卡激光共聚焦显微镜观测泡沫的微观结构。将 0.001 wt% Th T 加入 GA 纤维溶液中, 充分混合均匀后均质制备泡沫。取样品于载玻片上, 盖玻片压紧备用。选择 488~560 nm 的激光进行扫描, 采集共聚焦图像。参数确定后开始扫描, 采集图像, 保存图像。

1.3.5 起泡性 overrun 值的计算

用尺子测量泡沫高度, 用公式 $\text{overrun}(\%) = [(V_f - V_0)/V_0] \times 100$ 计算 overrun 值, 其中 V_f 为均质冷却后泡沫的总体积, V_0 为均质前液体的体积。

1.3.6 场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM) 的测定

冷冻干燥后的泡沫用双面胶固定在铁盘上并进行喷金以屏蔽离子的干扰。然后用 Zeiss Merlin FE-SEM 场发射扫描电子显微镜进行观察。

1.3.7 透射电镜 (TEM) 的测定

取 5 μL 0.1 wt% GA 纳米纤维溶液沉积在碳包覆的铜片上, 30 s 后用滤纸在边缘吸干。然后, 将 2% 醋酸铀滴到铜片上, 对 GA 纤维进行负染 30 s。采用 JEM-2100F 透射电镜在 200 kV 下进行观察。

1.3.8 数据分析

实验数据通过数据分析系统软件 (SAS 软件) 经过单因素方差分析并在结果之间进行相关性统计。显著性分析通过 Duncan 的多范围检验 (Duncan's multiple range test) 得到, $p < 0.01$ 表示极显著, $p < 0.05$ 表示显著, $p > 0.05$ 表示不显著。

2 结果与讨论

2.1 泡沫的起泡性

图 1a 为 0.1 wt% GA 纤维的透射电镜图。由图 1a 可知, GA 分子单体自组装形成均一的纤维。据前人报道^[6], GA 在水中具有复杂的自组装行为, 在原子力显微镜中观察到, 厚度为 2.5 nm 超长的 GA 纤维通过各向异性自组装成螺距为 9 nm 的纳米纤维结构, 且不受浓度影响, 即在浓度为 0.1 wt% 时, GA 分子已完全组装形成纳米纤维。图 1b 和图 1c 分别是 1~8 wt% GA 纤维稳定泡沫的外观图和起泡性变化, 其中起泡性的高低通过 overrun 数值的大小来反映。从图 1b 和图 1c 可以看出, 不同浓度 GA 纤维制备的泡沫起泡性均较好, 不受纤维浓度变化的明显影响; 测得的

overrun 值均高于 350%, 表明形成了湿泡沫 (液体大约占 25%)。以上结果表明 GA 纤维体系具有很好的起泡性, 这主要是因为机械搅拌气泡过程中, 两亲性的 GA 纤维具备显著降低气-水界面张力的能力^[14], 可快速吸附到气泡表面, 形成多层界面纤维膜用于稳定气泡, 从而显示出高的起泡性能。

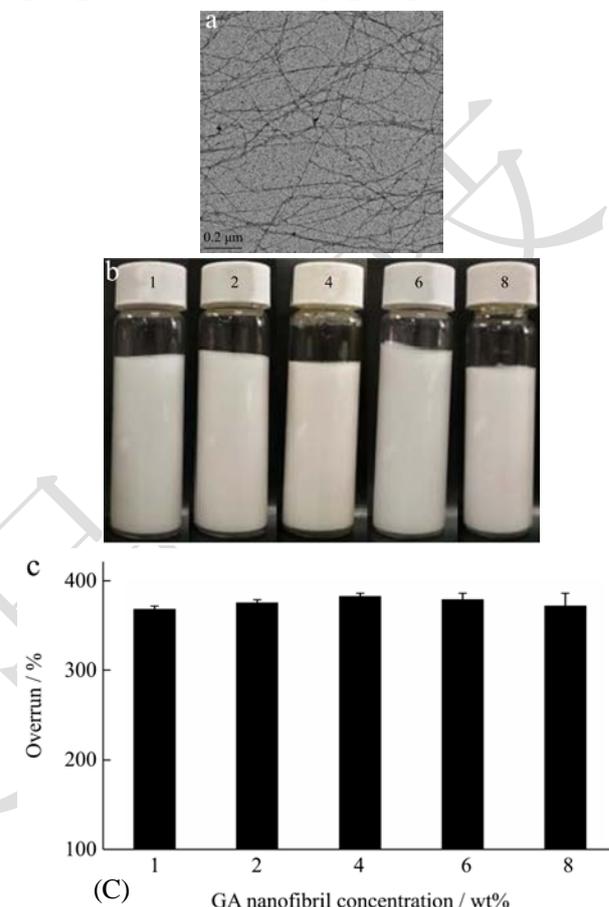


图 1 (a) 0.1 wt% GA 纤维的透射电镜图; (b) 均质 1~8 wt% GA 纤维溶液后得到的泡沫外观图 (泡沫未经冰浴冷却); (c) GA 纤维浓度 (1~8 wt%) 变化对泡沫起泡性的影响

Fig.1 (a) TEM image of 0.1 wt% GA nanofibril self-assembled in water; (b) Different concentration (1~8 wt%) of GA nanofibril-stabilized foams obtained immediately after aeration with homogenizer; (c) Effect of GA nanofibril (1~8 wt%) on the foamability (overrun values) of foams

2.2 泡沫的稳定性



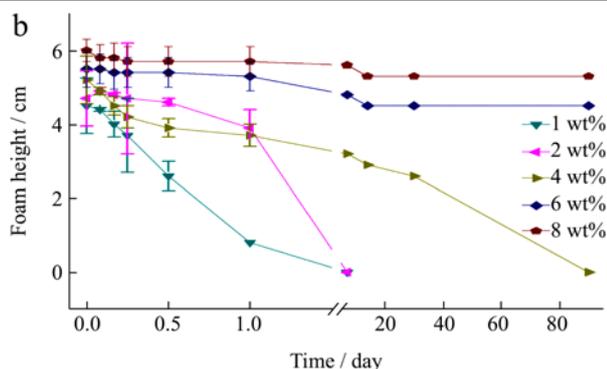


图2 (a) 1~8 wt% GA 纤维稳定的泡沫室温放置 90 d 后的外观图; (b) 1~8 wt% GA 纤维稳定的泡沫放置过程中的高度变化图

Fig.2 (a) Photographs of foams made with 1~8 wt% GA nanofibrils, taken after 90 days during storage at 25 °C; (b) Height of these nanofibril-stabilized foams as a function of storage time at 25 °C

图 2a 和图 2b 分别是 1~8 wt% GA 纤维稳定的泡沫室温放置 90 d 后的外观图以及在放置过程中的泡沫高度变化图。由图可知, GA 纤维浓度越高, 形成的泡沫越稳定。据 Rio 的研究, 泡沫稳定性大于一个月

为超稳定泡沫, 泡沫稳定性大于一周小于一个月为较稳定泡沫^[15]。1~4 wt% GA 纤维稳定的泡沫属于相对稳定泡沫, 此类泡沫具有类凝胶状, 冷却后有轻微的漏液现象, 可以在室温环境 (25 °C) 下保存数天。当纤维浓度大于 4 wt% (6 和 8 wt%) 时, 制得的 GA 纤维泡沫属于超稳定泡沫, 在室温放置 90 d 后, 泡沫高度未发生显著变化 ($p>0.05$), 泡沫结构仍可稳定存在。一般来说, 纤维堆积在 Plateau 边界或气-水界面均有助于增强泡沫结构的稳定性。因此可以推测, 随着 GA 纤维浓度的升高, 有更多的 GA 纤维可堆积在气泡周围的界面纤维膜上, 同时体相中游离的纤维可更快地形成水凝胶网络结构以固定气泡, 最终使形成的 GA 纤维泡沫凝胶具备卓越的稳定性。目前该领域的研究大多数利用表面修饰的无机颗粒^[15-19]、脂肪酸^[20]和具有表面活性的晶体^[21]等才能制备出这种能在常温下放置数月的超稳定泡沫, 而本研究则是首次利用天然食品级小分子 (甘草酸) 作为唯一的稳定剂体系制备出该类型的超稳定泡沫, 这将会扩展超稳态泡沫在功能性食品和药品等领域的应用范围。

2.3 泡沫的微观结构

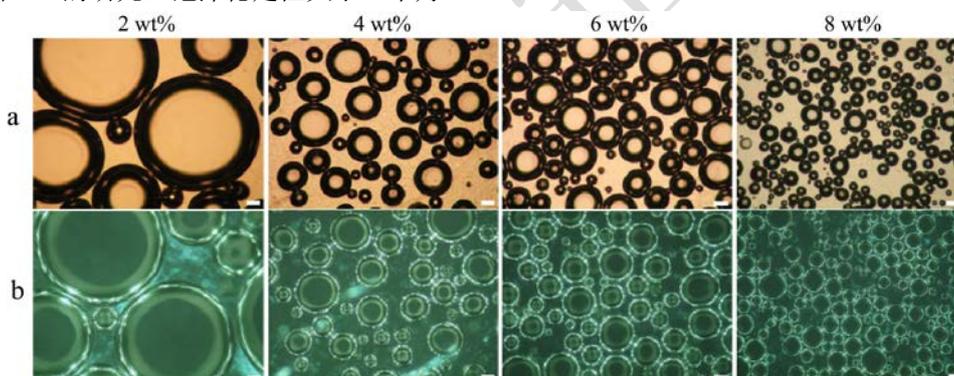


图 3 2~8 wt% GA 纤维稳定泡沫的光学显微镜图 (a) 和 PLM 图 (b)

Fig.3 (a) Optical microscopy; (b) PLM images of initial foams stabilized by 2~8 wt% GA nanofibrils; Scale bars: 150 μm

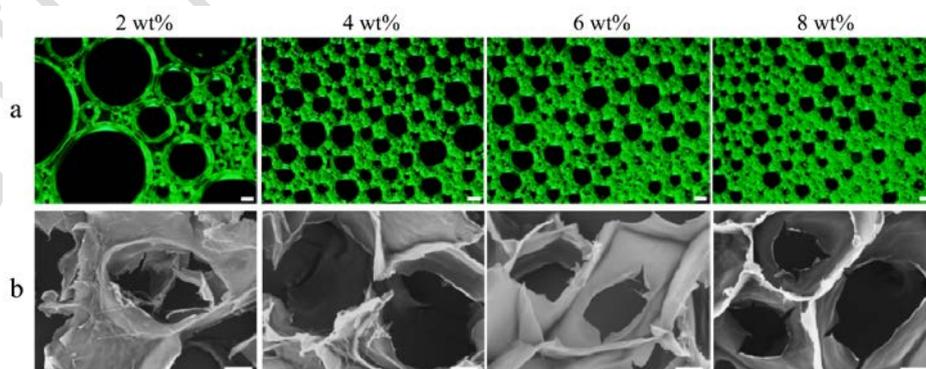


图 4 2~8 wt% GA 纤维泡沫的 CLSM 图 (a) 和 FE-SEM 图 (b)

Fig.4 (a) CLSM; (b) FE-SEM images of initial foams stabilized by 2~8 wt% GA nanofibrils; Scale bars: 150 μm (a) and 20 μm (b)

GA 纤维及纤维化水凝胶网络可在偏光照射下表现出强烈的双折射特性^[6], 因此我们首先采用偏光显

显微镜对泡沫的微观结构进行观察。图 3a 和图 3b 分别为 2~8 wt% GA 纤维泡沫的光学显微镜图和 PLM 图。

从图 3b 可以清晰地看到, 这些泡沫在 PLM 下均有强烈的双折射现象, 说明了组装的 GA 纤维和纤维网络结构存在于泡沫体系中。还可以看出, 在气泡表面均形成了多层的 GA 纤维膜, 表明 GA 纤维可在气-水界面形成了多层纤维结构, 体相中由于纤维化水凝胶网络结构的形成也呈现很强的偏光特性。随着 GA 纤维浓度的升高, 分布于网络结构中的气泡孔径变小且更为均匀, 排布也更加紧密(特别是 GA 纤维浓度为 6~8 wt% 的泡沫样品)。这表明, GA 纤维浓度的增加有利于形成气泡孔径更小以及粒度分布更均匀的泡沫, 这也有利于提升泡沫本身的稳定性, 同时也会使泡沫具有更强的机械强度。

进一步用 CLSM 观察不同浓度 GA 纤维泡沫的微观结构。Th T 是已知的能与纤维化结构如淀粉样蛋白纤维发生特异性结合的染色剂^[22]。因此, 利用 Th T 作为染料标记 GA 纤维, 并制备纤维泡沫体系。图 4a 是经 Th T 标记的 2~8 wt% GA 纤维稳定泡沫的 CLSM 图。由图可知, 通过 Th T 染色后, 可以清楚看到 GA 纤维在界面和体相中的分布, 进一步确定了泡沫中 GA 纤维网络的形成, 凝胶网络中气泡(黑色孔)的分布规律和粒径与 PLM 图结果一致(图 3b)。结合 PLM 与 CLSM 的观察结果, 可以总结得出 GA 纤维在气泡表面以及体相中发生纤维间相互作用(氢键), 最终形成纤维泡沫的微观结构。为了更加直观地观察泡沫的纤维网络结构, 将纤维泡沫进行冷冻干燥处理得到干基泡沫, 并用 FE-SEM 进行微结构观察。图 4b 是冻干后 2~8 wt% GA 纤维泡沫的 FE-SEM 图。从图可以看出, GA 纤维网络结构存在于气泡表面以及体相中, 泡沫表面形成了多层 GA 纤维结构, 泡沫连续相中的纤维网络结构通过 GA 纤维间的链接和缠结形成, 这在高 GA 纤维浓度(6~8 wt%)下更为明显; 这与 PLM(图 3)和 CLSM(图 4a)观察结果一致。

2.4 泡沫的流变学性质

泡沫的微观结构与其微机械性能密切相关。为进一步了解 GA 纤维泡沫的结构性质, 采用小变形流变测试测定了泡沫样品的粘弹性(应力和频率扫描)和剪切流动特性。泡沫的线性流变学响应可用于确定线性粘弹区(临界应力)、弹性模量(G')与粘性模量(G'')等参数。临界应力(G' 与 G'' 的交点)表示在该应力作用下, 样品由于结构变化(凝胶-溶胶转化)开始发生非线性响应。图 5 为 1~8 wt% GA 纤维泡沫的应力扫描图(a)、频率扫描图(b)以及粘度曲线图(c)。由图 5a 可以看到, 在线性粘弹区内, 所有样品的弹性模量 G' 一直高于粘性模量 G'' , 说明 GA 纤维泡沫表现

出类弹性的固体性质。随着应力提高, 样品出现明显的交点或屈服点($G'=G''$), 说明在该应力条件下泡沫的网络结构开始发生变化。GA 纤维浓度越高, 泡沫的线性粘弹区越宽, G' 值和临界应力值更高, 这说明泡沫凝胶的机械强度随着 GA 纤维浓度提高而不断增加, 这与泡沫微观结构的变化趋势一致, 再次证实了材料微观结构与机械性质之间的紧密联系。

为了解泡沫流变学响应对频率的依赖程度, 对泡沫样品进行频率扫描。根据应力扫描的实验结果, 在 1 Pa 应力下, 所有样品的测定都在线性粘弹范围内, 即实验所施加的应力不会破坏样品的粘弹性性质。

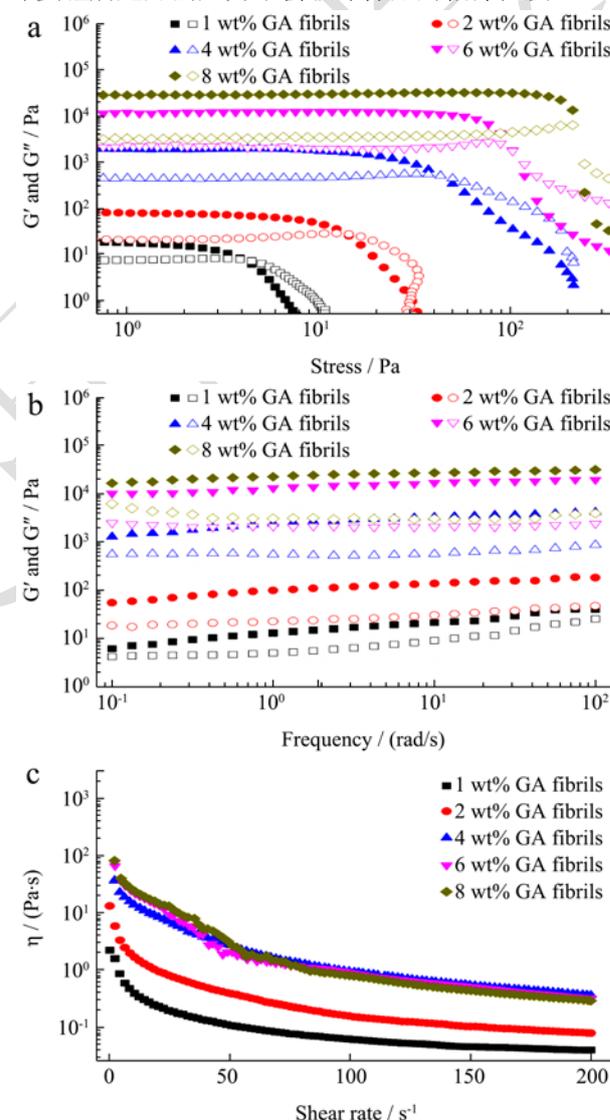


图 5 1~8 wt% GA 纤维泡沫的应力扫描图 (a)、频率扫描图 (b) 以及表观粘度曲线图 (c)

Fig.5 (a) Stress amplitude; (b) frequency sweeps and (c) viscosity curves for initial foams stabilized by 1~8 wt% GA nanofibrils

注: G' 与 G'' 分别用实心和空心符号表示。

从图 5b 可以看到, 所有样品的 G' 和 G'' 均表现出

较弱的频率依赖性,说明 GA 纤维泡沫的流变学响应不受所施加的应力影响^[23,24]。另外,在高频率下,泡沫样品未出现屈服点($G' = G''$),说明 GA 纤维泡沫在高频率变形下未发生显著的结构转变。此外,随着 GA 纤维浓度含量的升高, G' 显著提高,这与应力扫描结果一致,说明 GA 纤维浓度的变化可调控纤维泡沫体系的微机械性质。

进一步施加逐渐增加的剪切速率($0.1 \sim 200 \text{ s}^{-1}$)测定 GA 纤维泡沫样品的稳态流动性质,即测定 GA 纤维泡沫样品的稳态剪切粘度这一粘度性质。图 5c 为表观粘度曲线,由图看到,所有泡沫凝胶样品表现出强烈的剪切变稀行为,GA 纤维浓度高的泡沫样品(6~8 wt%)具有更高的剪切变稀程度,说明样品具有更强的剪切敏感性。泡沫凝胶的剪切变稀性质是气泡被破坏后泡沫结构在流动方向重排的结果^[21]。总的来说,GA 纤维泡沫的流变机械性质与其微结构保持了很好的一致性。

3 结论

本研究结果表明,天然食品级的 GA 可作为一种新型的起泡剂用于制备超稳定的泡沫体系,且起泡性好,制备工艺简单。GA 自组装纳米纤维可快速吸附到气泡表面形成多层界面纤维膜,体相中未吸附的 GA 纤维可通过氢键组装成高粘弹性的水凝胶网络,两者最终赋予纤维泡沫体系以卓越的稳定性,室温放置 3 个月无明显变化(6~8 wt%纤维浓度)。随着 GA 纤维浓度的增加,形成的气泡尺寸减小且变得更均匀,气泡表面的纤维层以及体相中的纤维网路结构变得更为紧密,这使纤维泡沫具有了更强的流变机械性能,说明 GA 纤维泡沫的性质可通过纤维浓度的变化实现有效操控。作为一种天然食品级配料,由 GA 纤维制备的超稳定泡沫材料可在食品、药品和化妆品等领域具有广泛的应用前景。

参考文献

[1] Asl Marjan Nassiri, Hosseinzadeh Hossein. Review of pharmacological effects of *Glycyrrhiza* sp. and its bioactive compounds [J]. *Phytotherapy Research*, 2008, 22(6): 519

[2] Rahman S., Sultana S. Glycyrrhizin exhibits potential chemopreventive activity on 12-O-tetradecanoyl phorbol-13-acetate-induced cutaneous oxidative stress and tumor promotion in swiss albino mice [J]. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 2007, 22(3): 363-369

[3] 仰礼真,姚望,祁小燕,等.甘草次酸对豚鼠心室肌单个细胞 L 型钙通道的影响[J].*中药新药与临床药理*,2002,3:161-163

YANG Li-zhen, YAO Wang, QI Xiao-yan, et al. Effect of glycyrrhetic acid on l-type calcium channels in single ventricular muscle cells of guinea pigs [J]. *New Chinese Medicine and Clinical Pharmacology*, 2002, 3: 161-163

[4] Armanini Decio, Mattarello Mee Jung, Fiore Cristina, et al. Licorice reduces serum testosterone in healthy women [J]. *Steroids*, 2004, 69: 11-12

[5] Zhiqian Yu, Yuko Ohtaki, Kenzou Kai, et al. Critical roles of platelets in lipopolysaccharide-induced lethality: effects of glycyrrhizin and possible strategy for acute respiratory distress syndrome [J]. *International Immunopharmacology*, 2004, 5(3)

[6] Saha Abhijit, Adamcik Jozef, Bolisetty Sreenath, et al. Fibrillar networks of glycyrrhizic acid for hybrid nanomaterials with catalytic features [J]. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 2015, 54(18)

[7] Gao Y, Ying L, Xia Z, et al. First preparation of a triterpenoid-based supramolecular hydrogel in physiological phosphate buffered saline [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(123): 102097-102100

[8] Yoshioka H. Kinetics of the gel-sol transition of the aqueous solutions of β -glycyrrhizin studied by the temperature jump-spin probe method [J]. *Phytotherapy Research*, 2008, 22(6): 709-724

[9] 孙颖恩,万芝力,杨晓泉.利用两性小分子甘草酸制备乳液凝胶及其性质分析[J].*现代食品科技*,2017,33(6):100-104, 117

SUN Ying-en, WAN Zhi-li, YANG Xiao-quan. Preparation of emulsion gels with amphoteric small molecule glycyrrhizin and analysis of its properties [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2017, 33(6): 100-104, 117

[10] Lu J, Gao Y, Wu J, et al. Organogels of triterpenoid-tripeptide conjugates: encapsulation of dye molecules and basicity increase associated with aggregation [J]. *RSC Advances*, 2013, 3(45): 23548

[11] Bag B G, Majumdar R. Self-assembly of a renewable nano-sized triterpenoid 18 β -glycyrrhetic acid [J]. *RSC Advances*, 2012, 2(23): 8623

[12] Lu J, Hu J, Song Y, et al. A new dual-responsive organogel based on uracil-appended glycyrrhetic acid [J]. *Organic Letters*, 2011, 13(13): 3372-3375

(下转第 79 页)