

藜麦糠皮皂苷提取技术研究进展

周学永^{#*}, 牛 艳[#], 杨利艳, 魏作富, 张丽红, 吴宝美

(山西师范大学生命科学学院, 太原 030000)

摘 要: 藜麦皂苷属于齐墩果烷型五环三萜化合物, 具有广泛的生理和药理活性, 包括抗炎、抗菌、抗螺、抗氧化、免疫调节以及提高皮肤渗透性等功能, 在食品、药品和化妆品等行业有着重要的商业用途。藜麦糠皮是藜麦加工的副产物, 由于皂苷含量高而无法在食品领域得到合理利用。目前, 尚缺乏高效脱除藜麦糠皮皂苷的技术手段, 因此, 研究藜麦糠皮皂苷的提取技术具有重要的应用价值。本文总结了超高压提取、超声波辅助提取、微波辅助提取、生物酶辅助提取、双水相提取、丙酮溶液提取、超临界 CO₂ 提取、离子液体提取及低共熔溶剂提取藜麦皂苷的技术特点, 并结合作者的实践经验对原料预处理以及如何选择溶剂、温度和料液比等工艺参数进行分析, 为藜麦糠皮的高效综合利用和藜麦皂苷新产品的开发提供有益借鉴。

关键词: 藜麦; 糠皮; 皂苷; 提取

Research progress in extraction of saponins from quinoa bran

ZHOU Xue-Yong^{#*}, NIU Yan[#], YANG Li-Yan, WEI Zuo-Fu, ZHANG Li-Hong, WU Bao-Mei

(School of Life Science, Shanxi Normal University, Taiyuan 030000, China)

ABSTRACT: Quinoa saponins belong to oleanane pentacyclic triterpenes, and has a wide range of physiological and pharmacological activities, including anti-inflammatory, antibacterial, anti-snail, antioxidant, immune regulation and improvement of skin permeability, therefore, it has important commercial uses in the food, pharmaceutical and cosmetic industries. Quinoa bran is a by-product of quinoa processing. Due to its high saponin content, it cannot be used properly in the food field. Currently, there is still a lack of efficient technical means to remove saponins from quinoa bran. Therefore, it is of great application value to study the extraction of saponin from quinoa bran. This paper summarized the extraction methods of quinoa saponins using ultra-high pressure extraction, ultrasonic assisted extraction, microwave assisted extraction, biological enzyme assisted extraction, two aqueous phase extraction, acetone solution extraction, supercritical CO₂ extraction, ionic liquid extraction and low eutectic solvent extraction, analyzed the pretreatment of raw materials and the selection of solvent, temperature and solid-liquid ratio based on the author's practical experience, which is expected to provide useful reference for the efficient and comprehensive

基金项目: 山西省中央引导地方科技发展资金项目(YDZJSX2022A055)、山西省自然科学基金项目(202203021221122)、2023 年度山西省研究生科研创新项目(2023KY470)

Fund: Supported by the Project for Local Science and Technology Development Guided by the Central Government in Shanxi Province, China (YDZJSX2022A055), the Natural Science Foundation of Shanxi Province (202203021221122), and the 2023 Graduate Scientific Research and Innovation Project of Shanxi Province (2023KY470)

[#]周学永、牛艳为共同第一作者

[#]ZHOU Xue-Yong and NIU Yan are Co-first Authors

***通信作者:** 周学永, 教授, 主要研究方向为植物生物化学。E-mail: zhouxueyongts@163.com

***Corresponding author:** ZHOU Xue-Yong, Professor, School of Life Science, Shanxi Normal University, Taiyuan 030000, China, E-mail: zhouxueyongts@163.com

utilization of quinoa bran and the development of new products of quinoa saponins.

KEY WORDS: quinoa; bran; saponin; extraction

0 引言

藜麦皂苷是由五环三萜苷元与糖基组成的配糖体^[1],其中三萜苷元母核由6个异戊二烯聚合而成,糖基主要包括半乳糖、阿拉伯糖与葡萄糖^[2],与三萜苷元在C-3和C-28位置上相连,目前已发现的藜麦皂苷已有90种之多^[3]。藜麦皂苷具有广泛的生理和药理活性,包括抗炎^[4]、抗菌^[5]、抗螺^[6]、抗氧化^[7-8]、免疫调节^[9]、保护心脏^[10]、抗肿瘤^[11]及提高皮肤渗透性^[12]等作用,在食品、药品和化妆品等行业展现出可喜的前景。

藜麦皂苷主要存在于藜麦籽粒外壳中,大约占皂素总量的86%^[13],因此在藜麦米加工过程中产生的糠皮(麸皮)含有丰富的藜麦皂苷。ZHOU等^[14]对国内5个省份藜麦糠皮中的皂苷含量进行分析,结果表明皂苷含量在11.34%~22.48%之间,远高于藜麦种子的皂苷含量。目前我国藜麦原粮年产量已达4.5万t^[14],按照机械脱壳产生10%(质量百分比)的藜麦糠皮计算,国内每年藜麦糠皮产量大约为4500t。由于皂苷的苦涩味道影响了人和动物口感和营养吸收,导致藜麦糠皮不能直接用作食品原料或饲料,进而造成糠皮副产品大量积压和资源浪费。CARLSON等^[15]研究表明,饲料中添加藜麦糠(产地南美州,皂苷含量28.7%)的比例在500mg/kg以下时,不会对仔猪生长率、采食量和饲料利用率产生显著影响,然而在此剂量水平下仔猪采食量和增重数值较低,提示超过此水平可能产生负面影响。刘艳美^[16]研究证实,大米、小米、玉米和藜麦中添加1%~5%的藜麦皂苷提取物时,对蛋白质、淀粉的体外消化率均有极显著的抑制作用($P<0.01$)。目前,国内外对藜麦糠皮皂苷提取技术重视不够,主要表现在两个方面:(1)技术水平参差不齐且提取率总体偏低(0.61%~14.15%);(2)不重视皂苷提取后藜麦糠皮中残留皂苷的分析检测,缺乏藜麦糠皮食用化或饲用化的技术标准。因此,研究藜麦糠皮中皂苷提取技术不仅为藜麦糠的综合利用开辟了新途径,而且还为藜麦皂苷提供了廉价的原料来源,具有重要的经济意义。本文总结了国内外藜麦皂苷提取技术的相关进展,并结合作者的实践经验提出建议和展望,为藜麦糠的高效综合利用和藜麦皂苷新产品的开发提供有益借鉴。

1 藜麦糠皮中皂苷提取技术

根据藜麦皂苷易溶于热水、稀醇的性质,醇溶液提取已成为当前主流方法^[17]。传统的提取方法如回流、浸渍等常用于植物皂苷的脱除^[18]。由于藜麦皂苷存在于种皮内,传统脱除方法存在提取效率低、耗费时间长、溶剂易挥发、

杂质含量高等缺点。许效群等^[19]对乙醇提取藜麦麸皮总皂苷的工艺条件进行了优化,在72℃条件下提取147min皂苷得率仅为1.69%。周亚丽等^[20]采用甲醇对黑、白藜麦种子中的总皂苷提取4h,两种藜麦皂苷的提取率分别为1.74%和0.19%。因此,皂苷提取时间长、产率低等瓶颈问题亟待克服。为了提高提取效率,在醇溶液提取过程中可增加超声和微波辅助等手段^[21-22]。近年来,科研人员又开始尝试超高压提取、生物酶辅助提取、双水相提取、丙酮溶液提取、超临界CO₂提取、离子液体提取及低共熔溶剂提取等新的提取技术,取得了一定的进展。

1.1 超高压提取技术

藜麦皂苷在提取过程中需要经历渗透和扩散两个过程,其中渗透过程需要穿过细胞壁,故耗时最长。根据传质理论,加压处理可以提高细胞的渗透性^[23],100MPa以上的压力可以显著缩短提取时间;同时,密封的高压环境可以避免萃取溶剂的蒸发,具有绿色环保的特点。此外,较短的提取时间可以减少杂质的溶出,提高皂苷的品质。王志娟等^[24]采用超高压法对藜麦种皮皂苷进行提取。结果表明,当提取压力在150~300MPa之间时,皂苷溶出量随提取压力的增加而提高,这是由于藜麦种皮细胞内外压力差增大后,加快了乙醇溶液从细胞表面浸润到细胞内部的速率,从而提高了皂苷的溶出效率。在优化工艺条件下提取时间缩短为8.27min,藜麦种皮皂苷提取率为7.81%。通过上述改进,提取时间和产率均较传统法有了很大提高,目前该方法已申请了中国发明专利^[25]。超高压液体提取也可以在高温下使用,进一步提高质传递速率。虽然一般认为超高压处理具有钝化酶的作用^[23],但有时候也可以与酶联合使用提高皂苷的提取效率。例如在人参皂苷提取过程中,超高压处理与纤维素酶、 α -淀粉酶、复合多糖酶联合使用,可以提高人参总皂苷的产率^[26]。

1.2 超声波辅助提取技术

藜麦皂苷的提取效率主要受以下3个因素影响^[27]:(1)溶剂透过细胞屏障进入皂苷所在部位的扩散速率;(2)溶剂对皂苷的溶解能力;(3)皂苷从植物组织内部向外扩散的速率。超声波在液体中传播时会在局部区域产生负压,进而形成气泡,即空化现象。因空化现象形成的气泡会在微秒钟内破裂,周围介质在压力作用下产生微射流和冲击波,并在原气泡内部形成瞬时高温和高压环境,导致细胞膜和细胞壁破裂^[28],从而使被提取物的溶解与扩散加速,达到缩短提取时间、提高提取产率的目的^[29]。冯焕琴^[30]研究了超声波处理对藜麦皂苷提取产率的影响,结果表明,在无超声波辅助条件下,乙醇回流法对藜麦麸皮皂苷的提

取量为 5.10 mg/g, 而在有超声波辅助条件下, 藜麦麸皮皂苷的提取量达到了 6.07 mg/g, 提高了 19.02%。魏祖晨^[31]研究了超声辅助条件下去离子水对藜麦麸皮皂苷的提取, 结果表明, 水提液中皂苷含量达到 18.84 mg/mL, 同时还溶有一定量的多糖、黄酮和多酚。如果在水提取过程中加入苯甲酸钠(1%)和山梨酸钾(1.2%), 则可抑制微生物的活性^[12]。

由于超声波能影响植物组织的微观结构, 促进植物材料的形变和破碎, 目前已成为提取植物有效成分的重要辅助手段。超声波辅助提取法受功率、温度、时间、占空比及原料与溶剂的比例等多种因素的影响, 因此应当注意这些工艺参数的设置与优化问题。CELOTTI 等^[32]认为, 超声波功率应以单位提取面积为基准, 10~1000 W/cm² 属于高功率超声波范围。研究表明, 探头式超声波仪比传统的水浴式超声波仪具有更高的提取效率, 这是由于超声探头直接浸入溶液中进行超声处理, 增加了提取溶剂与材料的接触面积, 从而减小了传质阻力^[33]。目前, 探头式超声波连续流动提取系统已在植物生物活性成分提取中取得了重要进展(图 1)。此外, 液相脉冲放电(liquid-phase pulsed discharge, LPD)技术作为一种较为先进的提取方法, 具有很高的能量转换效率, 且不需要很高的有机溶剂浓度。但该方法的一个主要缺点是扩散时间长, 因此, 与超声波联合使用可以实现优势互补。研究表明, 超声波与液相脉冲放电联合提取系统用于荔枝皂苷的提取具有产率高、能耗低、时间短的优势^[34](图 2), 值得进一步深入研究。

1.3 微波辅助提取技术

近年来, 微波辅助在皂苷类物质提取过程中得到了越来越多的应用^[35]。杨洁等^[21]采用微波辅助乙醇溶液对藜麦麸皮皂苷进行了提取, 当乙醇浓度为 70%、料液比为

1:20、提取时间为 10 min、微波功率为 455 W 时得率最高(2.63%)。随后杨洁等^[22]改进了微波辅助条件, 采用微波-超声辅助双水相提取藜麦皮皂苷, 在优化的工艺条件下藜麦皮皂苷提取率达到了 5.53%, 较此前提高了 1 倍多。CHOUDHARY 等^[36]比较了微波辅助提取法与传统提取法对藜属植物成分提取产率的差异。结果表明, 无微波辅助时甲醇和乙醇溶液对藜属皂苷的提取率分别为(1.81±0.061) mg/g 和(1.84±0.061) mg/g, 而有微波辅助时(功率 200 W)甲醇和乙醇溶液对藜属皂苷的提取率分别达到(3.05±0.112) mg/g 和(3.22±0.061) mg/g, 提高了 68.5%和 75.0%。

藜麦皂苷属于水溶性强的极性分子, 在微波辅助提取过程中高频电磁波穿透提取介质屏障到达物料内部的维管束, 引起细胞内部温度升高、压力剧增, 最终导致细胞破裂、有效成分流出, 从而提高溶出效率(图 3)。微波辅助提取具有溶剂消耗少、提取时间短等优势^[37], 但温度不易控制仍是微波提取中有待解决的技术难点之一^[34]。

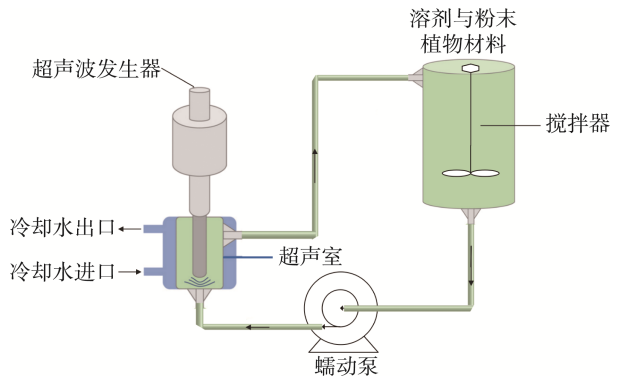


图 1 探头式超声波循环提取装置
Fig.1 Cycle extraction device of probe type ultrasonic instrument

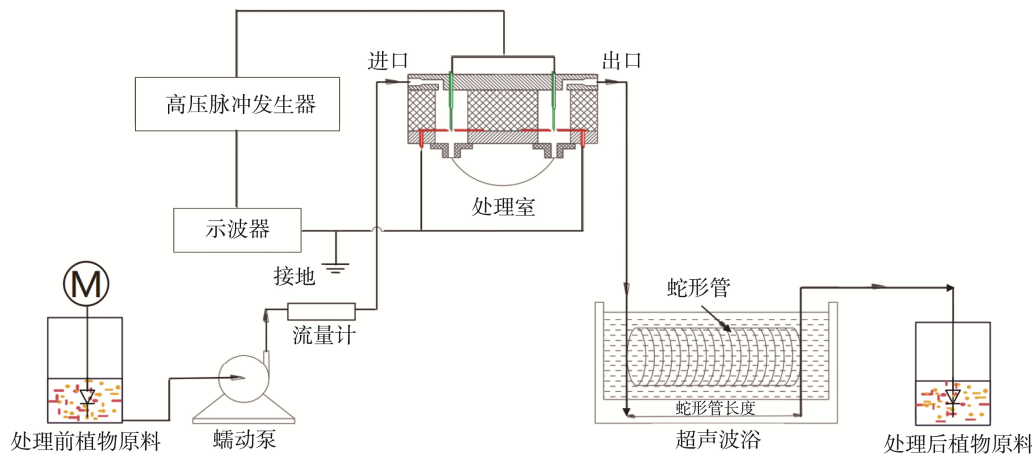


图 2 超声波与液相脉冲放电联合提取系统
Fig.2 Combined extraction system of ultrasonic and liquid phase pulse discharge

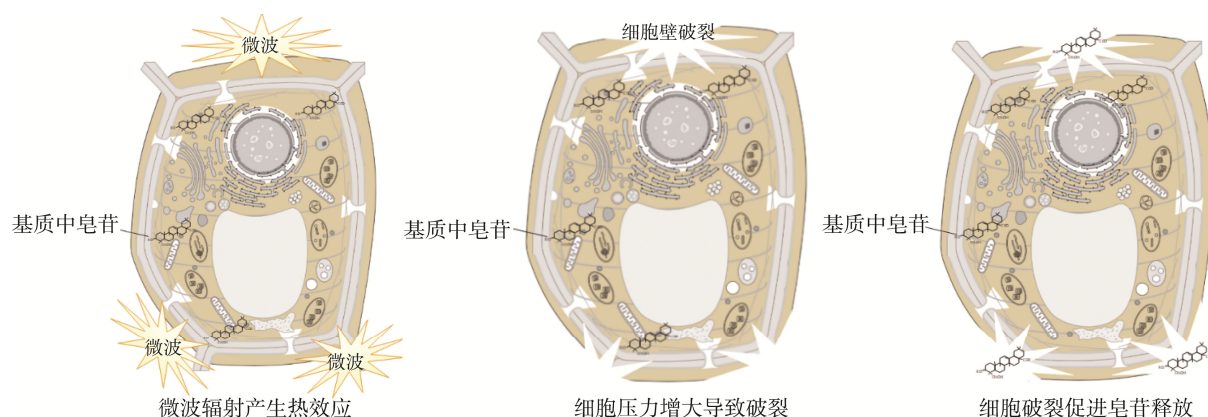


图3 微波辅助提取皂苷的机制

Fig.3 Mechanism of saponins extraction using microwave-assisted technology

1.4 生物酶辅助提取技术

藜麦皂苷是在细胞质内通过甲羟戊酸途径合成的^[3],因而破壁提取就显得十分重要。细胞壁作为皂苷提取的重要屏障,主要由纤维素和果胶组成,因此凡是能够对纤维素和果胶进行降解的酶类均有可能提高皂苷溶出效率^[38]。雷蕾等^[39]针对藜麦种皮的特点,采用纤维素酶、果胶酶先行处理藜麦种皮,然后升温至90℃使酶失去活性,在超声波辅助下利用无水乙醇提取藜麦皂苷。结果表明,在超声辅助下纤维素酶和果胶酶处理样品的提取率分别达到81.56%和82.20%,而不用酶处理的样品提取率只有73.07%。采用两种酶协同处理的效果还会进一步增强,例如当纤维素酶与果胶酶的质量配比为3:2时,在超声辅助下皂苷提取率达到85.32%,具有高效、低能耗、低成本的优势。商海军等^[40]采用复合酶辅助乙醇对藜麦种皮皂苷进行提取。结果表明,在乙醇提取前添加适量的酶进行酶解,皂苷产量高于单一的乙醇提取,其中单一乙醇提取、纤维素酶辅助提取、果胶酶辅助法提取和复合酶(纤维素酶:果胶酶质量比1:1)辅助提取的产量分别为26.28、35.57、33.69、42.22 mg/g,与雷蕾等^[39]基本一致。

1.5 双水相提取技术

双水相体系是由两种互不相溶的水溶液组成,利用待提取组分在两相间分配系数的不同而实现快速提取和分离,该方法可以在温和的条件下连续操作且便于工艺放大。研究表明,乙醇可以与磷酸氢二钾形成较为稳定的双水相体系^[41],故可以用于藜麦麸皮中皂苷的分离。LI等^[42]将37.5 g 磷酸氢二钾溶于750 mL 75% (V/V)的乙醇溶液中,充分混合后自然静置分成两相备用。30 g 干燥的藜麦麸皮粉在80℃条件采用石油醚脱脂2 h,然后加入到750 mL 磷酸氢二钾-乙醇双水相溶液中,充分混合后在超声波辅助下提取1 h。连续提取2次后过滤,合并滤液并用饱和正丁醇溶液提取。提取物干燥后进一步用D101大孔树脂纯化,冷冻干燥后得到藜麦麸皮皂苷粉末,产率9.8%,高于微波-超声辅

助双水相提取藜麦皮皂苷的产率(5.53%)^[22]。究其原因可能与藜麦皮种类、双水相组成以及提取条件有关。与传统的双水相系统相比,采用离子液体制备双水相系统可以提高产物纯度和产率^[43]。

1.6 丙酮溶液提取技术

DING等^[44]采用80%的丙酮溶液对藜麦麸皮中的三萜皂苷进行了提取。首先将藜麦麸皮粉碎并过60目筛,然后100 g 藜麦麸皮粉按照料液比1:20与预冷至-20℃的80%丙酮混合提取,并在4℃条件下搅拌提取2 h。提取物离心15 min (6630 × g, 4℃)后取上清液在70℃条件下蒸发,剩余物冷冻干燥得到粗三萜皂苷粉。粗三萜经过AB-8大孔树脂纯化后,经液相色谱-质谱法鉴定为三萜皂苷,脱除产率0.77%。丙酮提取法制备藜麦皂苷的产率低于醇溶液提取法,这主要是由于皂苷在丙酮中溶解度较小的缘故。由于丙酮的极性低于甲醇、乙醇等常见的醇溶剂,故极性较强的皂苷在80%的丙酮溶液中溶解度较小;与此同时,蛋白质等杂质在丙酮溶液中溶解的数量也相对较少,这反而有利于提高皂苷的纯度。从皂苷脱除技术的角度而言,丙酮溶液脱除法与醇提取相结合比较合适。首先利用醇溶液极性较高的特点,最大限度地藜麦糠中极性皂苷溶解出来,然后利用丙酮极性较小的特点将藜麦皂苷沉淀下来,实现产物的快速分离。此外,丙酮沸点低于甲醇和乙醇,故丙酮溶液的蒸发较为容易,操作成本有望降低。

1.7 超临界CO₂提取技术

超临界CO₂萃取技术在植物活性成分提取方面早有应用,但用于藜麦皂苷提取则属于新的尝试。由于超临界CO₂属于亲脂性流体,对于极性大、分子量较高的皂苷、多糖类物质进行超临界萃取时,需要添加夹带剂(水、甲醇、乙醇、丙酮等)。杨端^[45]以乙醇溶液为浸提液,在超临界条件下,通过单因素试验和响应面优化试验筛选出藜麦麸皮皂苷提取的最佳条件为:超临界压力(37 MPa)、超临界温度(60℃)和超临界提取时间(96 min),不过在上述优化

工艺条件下藜麦麸皮皂苷提取率仅为 0.96%, 远低于王志娟等^[24]通过超高压法获得的提取率 $[(78.12 \pm 1.03) \text{ mg/g}]$, 即 7.81%, 也低于韦兴英等^[8]采用超声波辅助乙醇提取法获得的提取率(48.8 mg/g, 即 4.88%)。造成上述差异的原因主要有两个, 一是与藜麦麸皮种类有关。据文献报道^[46], 甜型藜麦种子皂苷含量 $<0.11\%$, 而苦型藜麦皂素含量则高达 5.6%~7.5%。由于不同藜麦品种之间皂苷含量差异较大, 比较不同提取方法优劣时应以相同的原料为基准; 二是与自身的技术特点有关。国内外公认超临界 CO_2 提取技术目前存在产率低、成本高的缺陷^[47], 为了克服这一缺陷, 专家提出了与超声波辅助相结合的策略, 其作用机制是: 超临界流体在超声波压力波动下形成微气泡, 当这些微气泡破裂时形成微射流, 进而破坏细胞结构和改善超临界流体的传质及其对溶质的溶解性。这项技术已经在龙舌兰皂苷等植物化学物质提取中得到了应用^[48]。

1.8 离子液体提取技术

离子液体是由有机阳离子和无机或有机阴离子组成的一类低熔点熔融盐, 具有挥发性低、可燃性小、化学稳定性高、环境亲和性好、对有机化合物具有广泛溶解性等特点。作为一种新型提取剂, 近年来离子液体逐渐引起研究人员的重视。魏然等^[49]研究发现, 离子液体 1-乙基-3-甲基咪唑溴盐对藜麦皂苷具有良好的溶解能力。由于离子液体分子与五环三萜皂苷上的活性基团产生多重相互作用, 并破坏纤维素分子间的氢键, 从而促进皂苷的释放与溶解。在超声波辅助条件下, 藜麦种皮与离子液体溶剂按照料液比 1:30 混合提取 20 min, 皂苷产率达到了 14.15%。除了 1-乙基-3-甲基咪唑溴盐离子液体之外, 正烷基溴化喹啉离子液体(IIs)+盐+水两相体系已用于人参皂苷提取^[50]; 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸离子液体已用于甘草三萜皂苷的提取^[51], 结合原位碱性水双相纯化, 取得了良好的效果。

然而, 离子液体虽然对皂苷提取率较高, 但也存在一些不足: 一是样品处理量偏低, 二是溶液黏度偏大。例如, 当 1-乙基-3-甲基咪唑溴盐离子液体浓度超过 0.5 mol/L 时, 由于溶剂黏度增大而导致扩散能力变差, 皂苷提取率亦随之下降。

1.9 低共熔溶剂提取技术

低共熔溶剂属于液态共晶混合物, 是由两种或 3 种能够通过氢键或静电力相互作用的组份构成的混合物, 其熔点远低于每个单独组份。这种溶剂具有成本低、生物相容性好以及无毒无害等绿色特性。TACO 等^[52]将氯化胆碱、甘油和水按摩尔比 1:2:1 配制成液态共晶混合物(低共熔溶剂), 在球磨机中提取藜麦壳或藜麦种子中的皂苷。结果表明, 这种低共熔溶剂虽然在提取率方面低于传统的甲醇溶剂(70%, V/V), 但提取的皂苷稳定性好, 在制药、功能食品和农产品加工领域具有良好前景。为了提高皂苷的提取效率,

ZHANG 等^[53]研究了一种离子强度响应型天然低共熔溶剂(丁酸-尿素)在超声波辅助下对黄芪皂苷的提取效果。结果表明在提取过程中加入氯化铁可以提高提取效率, 与乙醇脱除相比, 低共熔溶剂中皂苷浓度和抗氧化活性更高。

2 藜麦皂苷提取的影响因素

2.1 原料的预处理

在藜麦原料提取皂苷之前, 采用极性小的亲脂有机溶剂进行脱脂处理可以减少亲脂性成分对后续提取的干扰, 而且脱脂后样品组织结构变得疏松, 有利于皂苷的浸出。由于藜麦籽粒中脂肪含量高达 5%~7%, 因此, 脱脂处理就显得非常重要。不过也有文献提出, 脱脂操作可以在醇溶液提取皂苷之后进行^[54], 具体方法是: 将提取皂苷后的稀醇溶液减压浓缩, 滤去沉淀后加入亲脂性有机溶剂(石油醚等)萃取, 则脂类组份进入有机相, 而皂苷则留在水相。此外, 如果采用新鲜植物组织提取皂苷, 则应预先进行冷冻处理, 打碎后再用稀醇或水提取, 可以提高提取效率。本课题组的提取经验表明, 脱脂对皂苷提取产率影响不大, 对纯度略有影响。

2.2 提取溶剂的选择

藜麦皂苷属于五环三萜苷元与糖形成的苷类化合物, 极性较强, 可以用水或稀醇溶液做提取溶剂, 其中甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、戊醇等这些溶于水的醇类均可作为提取剂使用, 然而不同溶剂的提取产率会有一定差异。冯焕琴^[30]研究表明, 在无超声波辅助条件下, 乙醇对藜麦麸皮皂苷的提取效果优于甲醇, 而 GIANNA 等^[55]发现, 在微波辅助条件下异丙醇的提取效果远高于乙醇。虽然藜麦皂苷溶于水, 但由于藜麦蛋白质也有一定的水溶性, 采用水作提取剂会混入较多的蛋白质, 进而干扰皂苷纯度, 而采用醇溶液提取剂有助于减少蛋白质等杂质的溶出。XUE 等^[56]研究表明, 水作溶剂提取皂苷的产率低于甲醇溶液(70%, V/V)。依据经验, 稀醇浓度在 20%~70%之间为宜。由于藜麦皂苷是由数种皂苷元与糖配合而成的混合物, 不同化合物之间的理化性质也有一定差异, 当采用不同溶剂或同一种溶剂配制成不同的浓度进行皂苷提取时, 提取物的组成和产率可能会受到影响, 这是需要注意的一个问题。例如, 当藜麦皂苷采用纯水或乙醇水溶液(1:1, V/V)或纯乙醇脱除时, 皂苷固形物产率分别为 34.00%、10.62%和 14.8%, 而皂苷含量分别为 0.26%、4.43%和 5.51%^[29]。类似的现象在人参皂苷提取过程中也有发现, 当乙醇浓度由 0%提高到 90%, 人参皂苷含量增加而固形物产率下降^[57]。

在提取剂的选择上除了考虑提取产率之外, 还应考虑提取剂种类对皂苷理化性质的影响。有研究表明^[58], 提取剂对皂苷颗粒形态、大小分布、吸水曲线、密度和流动性等有一定影响, 进而影响皂苷在药物中的应用。

2.3 提取温度的选择

提取温度对藜麦皂苷的影响是双向的。一方面,升高温度可以提高藜麦皂苷的溶解度,有利提高皂苷的提取率;另一方面,随着温度的提高,杂质的溶解能力也提高,从而对皂苷提取产生负面影响。XUE等^[56]比较了冷水、沸水和蒸汽(105℃)3种脱除方式对藜麦皂苷产量的影响,结果表明温度升高有利于提高皂苷产量。有研究发现,温度对提取率的影响与所使用的溶剂有关。当鹰嘴豆皂苷采用乙醇水溶液(体积比7:3)提取时,提取率随温度(50~80℃)的升高而增加;而当采用纯甲醇提取时,提取率基本不受温度影响,且甲醇的提取产率高于乙醇。本课题组的提取经验表明,当醇浓度和料液比合适时,温度对产率影响不大。

2.4 料液比的选择

料液比是指被提取物料的质量与提取溶剂质量或体积之比。由于溶剂采用体积单位表示最为方便,文献中普遍采用质量与体积之比(g/mL)来定义料液比。如果料液比过小则影响固体颗粒悬浮,引起传质阻力增大,甚至造成皂苷溶解度达到饱和而影响提取效率;如果料液比过大则增加生产成本,加重后处理的负担。以往的研究表明,藜麦皂苷提取的适宜液固比一般在1:20~1:30之间^[21,59]。原料来源、提取压力以及是否有超声辅助均可能对料液比产生影响。冯焕琴^[30]发现,无超声波辅助时藜麦种子和麸皮采用乙醇提取时最佳料液比分别为1:10和1:15,而在超声波辅助条件下二者最佳料液比分别为1:10和1:20,呈现出一定的差异。王志娟等^[24]研究结果表明,在超高压条件下(294 MPa),藜麦种皮中皂苷提取的适宜料液比为1:162(g/mL)。由于微波、超声波和超高压辅助是目前常用的技术手段,这些辅助手段对料液比的影响仍需要进一步研究。

3 结束语

由于藜麦皂苷具有较高的生理药理活性,近年来受到广泛关注,在提取技术方面取得了一定的进展,但由于原料来源不同,各种提取方法获得的产率数据差别较大,目前尚不能形成完整的方法优劣比较。但经过归纳总结可以发现,超声波辅助技术在皂苷提取领域显示出良好的应用前景,具体的应用情况主要有以下几个方面:(1)探头式超声波循环提取系统;(2)超声波与液相脉冲放电联合提取系统;(3)超声波辅助离子液体提取;(4)超声波辅助离子液体-双水相提取;(5)超声波辅助低共熔溶剂提取;(6)超声波辅助超临界CO₂萃取技术;(7)超声波辅助表面活性剂囊泡提取皂苷的技术^[60]。建议研究人员在使用新技术提取皂苷时需要做好与常规技术的对比,明晰产生差别的原因,以便系统地推进藜麦皂苷提取技术的进步。

参考文献

- [1] 胡一晨,赵钢,秦培友,等.藜麦活性成分研究进展[J].作物学报,2018,44(11):1579-1591.
HU YC, ZHAO G, QIN PY, et al. Research progress on bioactive components of quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) [J]. Acta Agronom Sin, 2018, 44(11): 1579-1591.
- [2] 雷蕾.藜麦皂苷的分离纯化及皂苷元的制备研究[D].西宁:青海师范大学,2019.
LEI L. Separation and purification of saponins and preparation of sapogenins from *Chenopodium quinoa* Willd. [D]. Xining: Qinghai Normal University, 2019.
- [3] SCHMÖCKEL SM. The quinoa genome [M]. Switzerland: Springer Nature Switzerland AG, 2021.
- [4] YAO Y, YANG X, SHI Z, et al. Anti-inflammatory activity of saponins from quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) seeds in lipopolysaccharide-stimulated raw 264.7 macrophages cells [J]. J. Food Sci, 2014, 79(5): H1018-H1023.
- [5] SUN X, YANG X, XUE P, et al. Improved antibacterial effects of alkali-transformed saponin from quinoa husks against halitosis-related bacteria [J]. BMC Complement Med, 2019, 19(1): 2-10.
- [6] CASTILLO-RUIZ M, CAÑON-JONES H, SCHLOTTERBECK T, et al. Safety and efficacy of quinoa (*Chenopodium quinoa*) saponins derived molluscicide to control of *Pomacea maculata* in rice fields in the Ebro Delta, Spain [J]. Crop Prot, 2018, 111: 42-49.
- [7] 傅钰,张禾,符群.3种藜麦皂苷的超声提取及抗氧化活性比较[J].中国粮油学报,2020,35(11):40-47.
FU Y, ZHANG H, FU Q. Comparison of ultrasonic extraction and antioxidant activity of three quinoa saponins [J]. J Chin Cereal Oil Ass, 2020, 35(11): 40-47.
- [8] 韦兴英,郭晓农,韦良贞,等.藜麦总皂苷的提取及其抗氧化活性研究[J].中兽医医药杂志,2020,39(3):16-20.
WEI XY, GUO XN, WEI LZ, et al. Extraction and antioxidant activity of total saponins from *Chenopodium quinoa* [J]. J Tradit Chin Med, 2020, 39(3): 16-20.
- [9] VERZA SG, SILVEIRA F, CIBULSKI S, et al. Immunoadjuvant activity, toxicity assays, and determination by UPLC/Q-TOF-MS of triterpenic saponins from *Chenopodium quinoa* seeds [J]. J Agric Food Chem, 2012, 60(12): 3113-3118.
- [10] SINGH D, CHAUDHURI PK. Structural characteristics, bioavailability and cardioprotective potential of saponins [J]. Integr Med Res, 2018, 7(1): 33-43.
- [11] 王洁,周思璇,常诗洁,等.不同品种藜麦营养与功能活性成分比较及应用[J].食品安全质量检测学报,2023,22(14):91-99.
WANG J, ZHOU SX, CHANG SJ, et al. Comparison and application of nutritional and functional active components in different varieties of quinoa [J]. J Food Saf Qual, 2023, 22(14): 91-99.
- [12] JUREK I, GÓRAL I, GĘSIŃSKIC K, et al. Effect of saponins from quinoa on a skin-mimetic lipid monolayer containing cholesterol [J]. Steroids, 2019, 147: 52-57.
- [13] GIL-RAMIREZ A, SALAS-VEIZAGA DM, GREY C, et al. Integrated process for sequential extraction of saponins, xylan and cellulose from quinoa stalks (*Chenopodium quinoa* Willd.) [J]. Ind Crop Prod, 2018, 121: 54-65.

- [14] ZHOU XY, YUE T, WEI ZF, *et al.* Evaluation of nutritional value, bioactivity and mineral content of quinoa bran in China and its potential use in the food industry [J]. *Curr Rese Food Sci*, 2023, 7: 100562.
- [15] CARLSON D, FERNANDEZ JA, POULSEN HD, *et al.* Effects of quinoa hull meal on piglet performance and intestinal epithelial physiology [J]. *J Anim Physiol Anim Nutr*, 2012, 96: 198–205.
- [16] 刘艳美. 藜麦皂苷对四种谷物消化率的影响[D]. 天津: 天津农学院, 2019.
- LIU YM. Effect of quinoa saponin on the digestibility of four kinds of cereals [D]. Tianjin: Tianjin Agricultural University, 2019.
- [17] 徐澜, 曹维. 藜麦醇提物提取工艺的正交优化及其抑菌性研究[J]. 河南工业大学学报(自然科学版), 2017, 38(3): 83–88.
- XU L, CAO W. Orthogonal optimization of extraction process of the ethanol extracts of *Chenopodium quinoa* Willd. and its antibacterial activity [J]. *J Henan Univ Technol (Sci Ed)*, 2018, 38(3): 83–88.
- [18] FAN Y, LI ZM, LIU L, *et al.* Combination of liquid-phase pulsed discharge and ultrasonic for saponins extraction from lychee seeds [J]. *Ultrason Sonochem*, 2020, 69: 105264.
- [19] 许效群, 赵文婷, 苗玲香, 等. 藜麦麸皮总皂苷的提取纯化工艺研究[J]. 食品工业科技, 2017, 38(18): 215–220.
- XU XQ, ZHAO WT, MIAO LX, *et al.* Extraction and purification of total saponins from quinoa bran [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2017, 38(18): 215–220.
- [20] 周亚丽, 崔利华, 陈建光, 等. 黑、白藜麦皂苷的提取及其抗氧化活性的比较[J]. 食品工业科技, 2021, 42(11): 328–334.
- ZHOU YL, CUI LH, CHEN JG, *et al.* Extraction of saponins from black and white quinoa and comparison of their antioxidant activities [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2021, 42(11): 328–334.
- [21] 杨洁, 高凤祥, 杨敏, 等. 藜麦皮总皂苷微波辅助提取工艺及其抗氧化活性研究[J]. 食品与机械, 2017, 33(12): 148–153.
- YANG J, GAO FX, YANG M, *et al.* Study on microwave-assisted extraction and antioxidant activity of total saponins from *Chenopodium quinoa* peel [J]. *Food Mach*, 2017, 33(12): 148–153.
- [22] 杨洁, 高佳丽, 辛燕花, 等. 微波-超声辅助双水相提取藜麦皮皂苷工艺[J]. 食品工业, 2020, 41(10): 74–79.
- YANG J, GAO JL, XIN YH, *et al.* The microwave-ultrasonic assisted aqueous two-phase extraction of saponins from *Chenopodium quinoa* Willd. bran [J]. *J Food Sci*, 2020, 41(10): 74–79.
- [23] ZHANG YY, MENG YB, WANG LL, *et al.* High hydrostatic pressure-assisted micellar media as an efficient and green strategy to extract artemisinin from *Artemisia annua* L. [J]. *J Clean Prod*, 2021, 324: 129245.
- [24] 王志娟, 张炜, 田格, 等. 超高压法提取藜麦皂苷的工艺研究[J]. 中国粮油学报, 2020, 35(6): 45–50.
- WANG ZJ, ZHANG W, TIAN G, *et al.* Ultrahigh pressure extraction technology of saponins from quinoa husk [J]. *J Chin Cereal Oil Ass*, 2020, 35(6): 45–50.
- [25] 张炜, 陈元涛, 王志娟, 等. 一种从藜麦种皮中提取藜麦皂苷的方法: 中国, CN110256523A[P]. 2019-09-20.
- ZHANG W, CHEN YT, WANG ZJ, *et al.* A method for extracting quinoa saponin from quinoa seed coat: China, CN110256523A [P]. 2019-09-20.
- [26] IL-KYOON M, HO-YONG J, HAYEONG K, *et al.* Biotransformation of ginsenosides from Korean wild-simulated ginseng (*Panax ginseng* C. A. Mey.) using the combination of high hydrostatic pressure, enzymatic hydrolysis, and sonication [J]. *Food Biosci*, 2023, 53: 102687.
- [27] FUENTES IQ, GÁLVEZ AV, MIRANDA M, *et al.* A kinetic approach to saponin extraction during washing of quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) seeds [J]. *J Food Process Eng*, 2013, 36(2): 202–210.
- [28] CARRILLO-HORMAZA L, DUQUE L, LÓPEZ-PARRA S, *et al.* High-intensity ultrasound-assisted extraction of *Garcinia madruno* biflavonoids: Mechanism, kinetics, and productivity [J]. *Biochem Eng J*, 2020, 161: 107676.
- [29] NAVARRO DHJ, HERRERA T, GARCÍA-RISCO MR, *et al.* Ultrasound-assisted extraction and bioaccessibility of saponins from edible seeds: quinoa, lentil, fenugreek, soybean and lupin [J]. *Food Res Int*, 2018, 109: 440–447.
- [30] 冯焕琴. 藜麦活性物质提取及测定方法的比较[D]. 兰州: 甘肃农业大学, 2017.
- FENG HQ. Comparison on the extraction and determination methods of active substances from quinoa [D]. Lanzhou: Gansu Agricultural University, 2017.
- [31] 魏祖晨. 藜麦麸皮超声水提液联合整合剂对砷污染土壤淋洗效果的研究[D]. 重庆: 重庆三峡学院, 2022.
- WEI ZC. Study on the effect of ultrasonic water extract from quinoa bran combined with chelating agent on arsenic contaminated soil [D]. Chongqing: Chongqing Three Gorges University, 2022.
- [32] CELOTTI E, OSORIO-BARAHONA MS, BELLANTUONO E, *et al.* High-power ultrasound on the protein stability of white wines: Preliminary study of amplitude and sonication time [J]. *Food Sci Technol*, 2021, 147: 111602.
- [33] WEN CT, ZHANG JX, ZHANG HH, *et al.* Advances in ultrasound assisted extraction of bioactive compounds from cash crops-A review [J]. *Ultrason Sonochem*, 2018, 48: 538–549.
- [34] FAN Y, LI ZM, LIU L, *et al.* Combination of liquid-phase pulsed discharge and ultrasonic for saponins extraction from lychee seeds [J]. *Ultrason Sonochem*, 2020, 69: 105264.
- [35] DAHMOUNE B, HOUMA-BACHARI F, CHIBANE M, *et al.* Microwave assisted extraction of bioactive saponins from the starfish *Echinaster sepositus*: Optimization by response surface methodology and comparison with ultrasound and conventional solvent extraction [J]. *Chem Eng Process*, 2021, 163: 108359.
- [36] CHOUDHARY N, CHATTERJEE M, KUMAR S, *et al.* Effect of conventional method and microwave assisted extraction on phytoconstituents of *Chenopodium album* [J]. *Today Proceed*, 2021, 45: 5362–5367.
- [37] JONATAN JUN, ARTURO FCR, LETICIA OC, *et al.* Saponins from *Vigna unguiculata* husks obtained by microwave-assisted extraction: Identification and mechanism of inhibition on urease activity [J]. *S Afr J Bot*, 2023, 154: 265–272.
- [38] RAFIŃSKA K, WRONA O, KRAKOWSKA-SIEPRAWKA A, *et al.* Enzyme-assisted extraction of plant material-new functional aspects of the process on an example of *Medicago sativa* L.[J]. *Ind Crop Prod*, 2022, 187: 115424.
- [39] 雷蕾, 张炜, 刘龙, 等. 复合酶协同超声提取藜麦皂苷及其抗氧化性[J]. 精细化工, 2019, 36(3): 469–474.
- LEI L, ZHANG W, LIU L, *et al.* Complex enzyme assisted ultrasonic extraction of saponins from quinoa husk and its antioxidant activity [J].

- Fine Chem, 2019, 36(3): 469–474.
- [40] 商海军, 郑志, 胡积送, 等. 复合酶辅助提取藜麦种皮皂苷的工艺优化与结构鉴定[J]. 粮食与油脂, 2023, 36(7): 47–53.
- SHANG HJ, ZHENG Z, HU JS, *et al.* Process optimization and structural identification of complex enzyme-assisted extraction of *Chenopodium quinoa* Willd. seed coat saponins [J]. Cere Oils, 2023, 36(7): 47–53.
- [41] 张亦琳, 张琴, 王吾, 等. EtOH/K₂HPO₄ 双水相体系萃取分离绞股蓝中的总黄酮[J]. 陕西农业科学, 2020, 66(2): 10–12.
- ZHANG YL, ZHANG Q, WANG W, *et al.* EtOH/K₂HPO₄ extraction of total flavonoids in gynoblu[J]. Shaanxi J Agric Sci, 2020, 66(2): 10–12.
- [42] LI W, SONG Y, CAO YN, *et al.* Total saponins from quinoa bran alleviate high-fat diet-induced obesity and systemic inflammation via regulation of gut microbiota in rats [J]. Food Sci Nutr, 2022, 10: 3876–3889.
- [43] HE A, DONG B, FENG XT, *et al.* Extraction of bioactive ginseng saponins using aqueous two-phase systems of ionic liquids and salts [J]. Sep Purif, 2018, 196: 270–280.
- [44] DING M, ZHANG XC, SHI JY, *et al.* Terpenoids of quinoa bran suppresses colorectal cancer by inducing cell apoptosis [J]. Food Biosci, 2023, 53: 102615.
- [45] 杨端. 藜麦麸皮皂苷超临界 CO₂ 萃取工艺优化[J]. 食品研究与开发, 2019, 40(20): 149–154.
- YANG D. Optimization of supercritical CO₂ extraction process of quinoa bran saponin [J]. Food Res Dev, 2019, 40(20): 149–154.
- [46] GOMEZ-CARAVACA AM, SEGURA-CARRETERO A, FERNANDEZ-GUTIERREZ A, *et al.* Simultaneous determination of phenolic compounds and saponins in Quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) by a liquid chromatography-diode array detection-electrospray ionization-time-of-flight mass spectrometry methodology [J]. J Agric Food Chem, 2011, 59(20): 10815–10825.
- [47] DASSOFF EST, LI YO. Mechanisms and effects of ultrasound-assisted supercritical CO₂ extraction [J]. Trends Food Sci Technol, 2019, 86: 492–501.
- [48] LILIANA S, JANET AG, JOSÉ B. Effect of ultrasound intensification on the supercritical fluid extraction of phytochemicals from *Agave salmiana* bagasse [J]. J Supercrit Fluids, 2019, 144: 98–107.
- [49] 魏然, 林莹, 周凯旋, 等. 超声辅助离子液体提取藜麦麸皮总皂苷及其抑菌活性研究[J]. 食品科技, 2021, 46(11): 203–209.
- WEI R, LIN X, ZHOU KX, *et al.* Extraction and antibacterial activities of saponins from quinoa wheat bran by ultrasound-assisted ionic liquids [J]. Food Sci Technol, 2021, 46(11): 203–209.
- [50] HE A, DONG B, FENG X, *et al.* Extraction of bioactive ginseng saponins using aqueous two-phase systems of ionic liquids and salts [J]. Sep Purif, 2018, 196: 270–280.
- [51] SHUAI J, YUJIE W, XIAN S, *et al.* Extraction and purification of triterpenoid saponins from licorice by ionic liquid based extraction combined with in situ alkaline aqueous biphasic systems [J]. Sep Purif, 2020, 247: 116953.
- [52] TACO V, SAVARINO P, BENALI S, *et al.* Deep eutectic solvents for the extraction and stabilization of Ecuadorian quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) saponins [J]. J Clean Prod, 2022, 363: 132609.
- [53] ZHANG HL, LI XP, KANG MP, *et al.* Sustainable ultrasound-assisted extraction of *Polygonatum sibiricum* saponins using ionic strength-responsive natural deep eutectic solvents [J]. Ultrason Sonochem, 2023, 100: 106640.
- [54] 王伟宏, 胡菊丽, 吴定涛, 等. 基于 UPLC-Q-Exactive-MS/MS 的藜麦皂苷提取物及入血成分分析[J]. 食品工业科技, 2023, 44(9): 296–308.
- WANG WH, HU JL, WU DT, *et al.* Analysis of quinoa extract and blood constituents based on UPLC-Q-Exactive-MS/MS [J]. Sci Technol Food Ind, 2023, 44(9): 296–308.
- [55] GIANNA V, JUAN MM, EDGARDO LC, *et al.* Impact of several variables on the microwave extraction of *Chenopodium Quinoa* Willd saponins [J]. Int J Food Sci Technol, 2012, 47(8): 1593–1597.
- [56] XUE P, ZHAO L, WANG Y, *et al.* Reducing the damage of quinoa saponins on human gastric mucosal cells by a heating process [J]. Food Sci Nutr, 2019, 8(1): 500–510.
- [57] SUNG HS, YANG CB. Effect of ethanol concentration on saponin composition of red ginseng extract [J]. Korean J Food Sci Technol, 1985, 17(3): 227–231.
- [58] ENDALE A, SCHMIDT PC, GEBRE-MARIAM T. Standardisation and physicochemical characterisation of the extracts of seeds of *Glinus lotoides* [J]. Pharmazie, 2004, 59(1): 34–38.
- [59] 杜静婷. 藜麦种皮皂苷的提取、纯化、抗氧化、抑菌及皂苷元成分鉴定[D]. 太原: 山西大学, 2017.
- DU JT. Extraction, purification, antioxidant and antimicrobial of saponin in *Chenopodium quinoa* Willd. seed coat and component identification of aglycone [D]. Taiyuan: Shanxi University, 2017.
- [60] WANG QY, DONG X, YANG J, *et al.* Vesicle based ultrasonic-assisted extraction of saponins in *Panax notoginseng* [J]. Food Chem, 2020, 303: 125394.

(责任编辑: 郑 丽 张晓寒)

作者简介

周学永, 教授, 主要研究方向为植物生物化学。
E-mail: zhouxueyongts@163.com

牛 艳, 硕士研究生, 主要研究方向为植物生物化学。
E-mail: niuyan1010@foxmail.com