

γ 射线辐照降解多糖研究进展

魏团团¹, 王慧蕊¹, 孙闫小凡¹, 柯悦¹, 郑扬¹,
刘舒^{1,2,3}, 何云海^{1,2,3}, 任丹丹^{1,2,3*}, 汪秋宽^{1,2,3}

(1. 大连海洋大学食品科学与工程学院, 大连 116023; 2. 辽宁省水产品加工及综合利用重点实验室, 大连 116023; 3. 国家海藻加工技术研发分中心, 大连 116023)

摘要: 多糖在人体的健康方面发挥着重要作用, 具有广泛的药理作用, 如抗氧化、抗肿瘤、降血脂、调节免疫等, 在医药保健领域受到颇多关注。但多糖分子量高、黏度大、溶解性低影响其生物活性的发挥, 因此可以通过采用一些方法将多糖降解为低分子量多糖或寡糖以提高其生物利用率。辐照降解具有工艺简单、降解率高、产物无需纯化, 且易于过程控制和大规模应用等特点, 已逐渐成为国内外研究学者的关注热点。本文对 γ 射线辐照降解多糖的机制与现状进行了综述, 介绍了 γ 辐照降解多糖的工艺条件及对多糖结构、溶解性、黏度、流变学特性和生物活性等方面的影响, 以期对辐照法降解多糖的研究与应用提供理论基础。

关键词: γ 辐照; 多糖; 降解; 结构; 理化性质; 生物活性

Research progress on degradation of polysaccharides by γ -ray irradiation

WEI Tuan-Tuan¹, WANG Hui-Rui¹, SUN Yan-Xiao-Fan¹, KE-Yue¹, ZHENG Yang¹,
LIU Shu^{1,2,3}, HE Yun-Hai^{1,2,3}, REN Dan-Dan^{1,2,3*}, WANG Qiu-Kuan^{1,2,3}

(1. College of Food Science and Engineering, Dalian Ocean University, Dalian 116023, China; 2. Key Laboratory of Aquatic Product Processing and Utilization of Liaoning Province, Dalian 116023, China; 3. Nation Research and Development Branch Center for Seaweed Processing, Dalian 116023, China)

ABSTRACT: Polysaccharides play an important role in human health which have a wide range of pharmacological effects, such as antioxidant, anti-tumor, hypolipidemic, and regulating immunity. It has been received more attention in the field of medicine and health care. However, the high molecular weight, high viscosity, and low solubility of polysaccharides affect their biological activities. Therefore, some methods can be used to degrade polysaccharides into low molecular weight polysaccharides or oligosaccharides to improve their bioavailability. Irradiation degradation has become a focus of researchers at home and abroad due to its simple process, high degradation rate, no need for purification, easy process control and large-scale application. In this paper, the mechanism and research status of polysaccharide degradation by γ -irradiation were reviewed, including the technological conditions of the irradiation degradation of polysaccharides and the effects on the structure, solubility, viscosity, rheological properties and biological activity of polysaccharides, in order to provide a theoretical basis for the research and application of

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFD0901104)、辽宁省教育厅科学研究项目(JL201909)、财政部和农业农村部: 国家现代农业产业技术体系资助项目(CARS-50)

Fund: Supported by the National Key Research and Development Program of China (2018YFD0901104), the Scientific Research Project of Education Department of Liaoning Province (JL201909), and the Ministry of Finance and Ministry of Agriculture and Rural Affairs: National Modern Agricultural Industrial Technology System Funding (CARS-50)

*通信作者: 任丹丹, 博士, 教授, 主要研究方向为海洋生物资源利用。E-mail: rdd80@163.com

*Corresponding author: REN Dan-Dan, Ph.D, Professor, College of Food Science and Engineering, Dalian Ocean University, Dalian 116023, China. E-mail: rdd80@163.com

polysaccharides by the irradiation degradation .

KEY WORDS: γ -irradiation; polysaccharide; degradation; structure; physicochemical property; biological activity

0 引言

多糖又称多聚糖,是一类高分子碳水化合物,由醛糖或酮糖通过糖苷键连接在一起的聚合物。多糖普遍存在于植物、动物以及微生物的细胞壁中,按照来源可分为植物多糖、动物多糖、微生物多糖以及人工合成多糖等^[1-2]。大量研究表明,多糖具有良好的生物活性,如抗氧化、抗肿瘤、抗炎性、调节免疫、降血脂等^[3-6],非常有益于人体健康,已经受到人们的广泛关注。然而,在应用过程中,多糖高分子量、黏度大、低溶解性等特点影响了其生物利用率^[7]。目前,通过降解多糖生成低分子量多糖或寡糖可有效解决该问题,且低分子量多糖或寡糖在某些生物活性方面优于高分子量多糖^[8-10]。

多糖降解的方法有很多,如酸水解、碱水解、酶解、辐照降解、超声波和微波降解等^[10]。其中,辐照降解法不需要化学试剂或特殊的处理条件,其工艺简单、降解率高、降解产物无需纯化即可使用,易于过程控制和大规模应用,是一种极具优势的降解方法^[11]。射线辐照是辐照技术主要采用的辐照方法,包括高能电子束、X射线、 γ 射线、红外线、紫外线等。 γ 射线辐照的机制是把其自身的能量传递给被辐照物质,物质吸收辐射能后,生成很多激发分子、离子和次级电子等向周围扩散,从而使物质的物理及化学性质发生改变,进而影响其生物活性。 γ 射线是放射性同位素核衰变过程中释放的光子流,没有任何质量,其频率高、波长短,就穿透不同体积密度材料的能力而言,具有极高的穿透能力并带有较高能量。⁶⁰Co制备较容易、半衰期适中,且释放出 γ 射线的能量较高,使其在辐照降解技术中广泛应用^[11-13]。

本文将从 γ 射线辐照降解多糖的工艺以及 γ 射线对多糖结构、性质与活性的影响等方面进行综述,以期对 γ 射线辐照降解多糖的进一步研究提供理论参考。

1 影响 γ 射线辐照效果的因素

γ 射线辐照对多糖具有降解作用,可导致多糖结构中的糖苷键断裂,从而降低聚合度。因此,可以考虑提高多糖辐照过程中 γ 射线的能量利用率和辐照加工效率,优化多糖降解的工艺^[14-15]。

许多学者研究了辐照条件以及化学方法相结合的辐照工艺^[16-22],结果表明辐照剂量、辐照温度与时间、基质环境等因素均会影响辐照降解多糖的效果。

辐照剂量在电离辐射中简称为剂量,即吸收剂量,是指单位物质吸收电离辐射的平均能量。辐照多糖的质量受

有效吸收剂量与吸收剂量均匀度的影响,并且最小吸收剂量与 γ 射线利用率成正比^[14]。不同辐照剂量的 γ 射线辐照处理对多糖结构与性质产生不同程度的影响,降解多糖的效果呈剂量依赖性。一般情况下,高剂量辐照会导致多糖分子量降低,随着辐照剂量的增加多糖分子量呈下降趋势,而低剂量辐照可能会导致分子量增加。PUNIA等^[16]研究莲子淀粉在5、10、15和20 kGy的 γ 射线辐射下的结构与性质变化,发现随着辐照剂量的增加,淀粉的溶胀力降低,溶解度显著增加,淀粉的直链淀粉含量随着辐射剂量的增加而降低。LI等^[23]发现 γ 射线辐照可显著提高脐橙皮中的可溶性膳食纤维的含量,且作用效果呈剂量依赖性,随辐照剂量增加,葡萄糖和半乳糖醛酸摩尔比增加。

辐照温度直接影响化学反应速率,而辐照时间是通过影响辐照吸收剂量进而影响多糖降解效果^[12]。辐照反应中自由基中间体的扩散、传播与温度直接相关,因此温度对 γ 射线辐照多糖的降解程度有一定影响。如果降低辐照温度,多糖的辐照降解程度也会随之降低。大多数多糖采用辐照降解在室温条件下即可进行,这是采用辐照技术降解多糖的优点之一^[17]。DAR等^[18]在(23±2)°C的室温下,使用⁶⁰Co作为辐照源,对荞麦和燕麦淀粉进行辐照,研究表明 γ 射线辐照改善了淀粉的一些功能性质,如减少了回生,降低了糊化焓。DUNG等^[19]在室温和H₂O₂协同作用环境下,利用剂量率3 kGy/h,吸收剂量范围150 kGy的 γ 射线辐照制备出了低分子量壳聚糖。

基质环境是指能够对辐照降解效果造成影响的多糖所处基质体系的一些环境因素,如抗氧化剂、抗辐射剂、溶剂pH等。基质环境对辐照降解多糖具有抑制与促进双重效果。抗氧化剂和抗辐射剂可以终止自由基链式反应而抑制多糖降解,去离子水、过氧化氢和乙醇预处理则可提高降解效率,料液pH对辐照降解多糖的影响因条件不同而有所差异^[12,21]。LONG等^[11]研究发现 γ 射线辐照与H₂O₂联合对多糖的降解速率在高pH条件下要高于低pH条件下,通过提高pH从而减少了降解所需的辐照剂量。MULEY等^[22]采用 γ 射线对溶解在1%醋酸溶液中的壳聚糖糊进行辐照,得出壳聚糖的溶解度受脱乙酰过程温度和时间以及壳聚糖粒径和酸碱强度影响的结论。

2 γ 射线辐照对多糖结构的影响

2.1 γ 射线辐照对多糖分子量的影响

多糖的结构复杂多样,由多糖分子量、糖苷键结构、主链和支链的构型等决定。多糖的各种生物活性与其分子量密切相关^[20]。一般来说,高剂量的 γ 射线辐照会导致多

糖的分子量降低, 随辐照剂量的增加多糖分子量呈降低趋势。但是, 在特殊情况下, 低剂量辐照也会导致多糖分子量增加。REN 等^[21]利用 ^{60}Co γ 射线辐照降解黄芪多糖, 后采用凝胶渗透色谱法测定分子量, 研究发现天然的黄芪多糖分子量为 135.39 kDa, 在 150 kGy 剂量处理下分子量降至 81.95 kDa。研究还发现将壳聚糖溶解于 1% 乙酸溶液中制备壳聚糖糊, 并用 100 kGy γ 射线辐照, γ 射线辐照显著降低了壳聚糖的分子量近 75.7%^[22]。LI 等^[23]以脐橙皮为原料, 采用 ^{60}Co γ 射线辐照法制备脐橙皮可溶性膳食纤维, 研究表明当辐照剂量在 0~6 kGy 时, 脐橙皮可溶性膳食纤维的平均分子量呈现先上升后下降的趋势, 而在 9~12 kGy 辐照剂量下脐橙皮可溶性膳食纤维分子量较稳定。经研究发现, 分子量降低通常是由于 γ 辐照会引起 1,4-糖苷键的断裂反应, 这有助于多糖的降解, 从而降低其分子量。聚合物链的断裂是 γ 辐照降解多糖的主要过程, 引起解聚反应, 导致分子断裂^[24]。 γ 射线降解多糖采用的辐照剂量及产物分子量的分布范围见表 1。

2.2 γ 射线辐照对多糖微观结构的影响

γ 射线辐照用于解聚各种多糖, 主要是由于引起糖苷键的断裂^[10]。为了研究多糖降解过程中产物的微观结构变化, 了解其结构性能关系, 通常采用傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR)、紫外可见光谱(ultraviolet and visible spectroscopy, UV-Vis)、X 射线衍射图谱(X-ray diffraction sepectrum, XRD)、 ^{13}C 核磁共振(carbon-13 nuclear magnetic resonance, CMR)和扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)等技术进行分析^[28]。经过 ^{60}Co 源产生的 γ 射线以不同剂量辐照后, 多糖的化学键发生断裂, 产生新的基团, 吸收带强度、反应基团、晶体结构发生均发生了改变。

研究发现 γ 射线辐照可以显著降低半乳糖的平均粒径, 在扫描电子显微镜图谱中可明显的观察到随着辐照剂量增加半乳糖的平均粒径明显降低, X 射线衍射图谱还揭示了辐照处理使半乳糖从半晶态到非晶态性质的变化^[29]。RAMACHANDRAN 等^[30]根据 γ 射线辐照硫酸壳聚

糖的 ^{13}C 核磁共振图谱发现, 随着辐照剂量增加辐照硫酸壳聚糖的脱乙酰度逐渐降低。MAIEED 等^[31]发现超声和 γ 辐照双重处理的淀粉的吸收带强度显著降低, 这是由于双重处理后化学键的断裂, 导致形成不稳定的反应中间体。CHENG 等^[32]采用傅里叶变换红外光谱法检测豌豆纤维分子基团和化学键的变化, 研究表明 γ 射线辐照处理可以通过改变豌豆纤维的反应基团来调节其物理化学和功能特性, X 射线衍射图谱还显示 γ 射线辐照改变了豌豆纤维的晶体结构。研究还发现 γ 射线辐照后的淀粉大多呈颗粒状变形, 这有助于淀粉的分解和糊化且提高消化率, 且 γ 射线辐照后大米淀粉及鹰嘴豆淀粉双螺旋和各种键的数量减少^[33]。AHMED 等^[28]发现 γ 辐射诱导的壳聚糖光谱中显示了新的羧基和羟基的形成, 研究表明 γ 射线辐射导致壳聚糖糖苷键断开, 并改变还原性末端残基的结构, 壳聚糖的羟基(-OH)随着辐照剂量的增加而增加。陈祖琴等^[34]以高直链玉米淀粉为原料研究 γ 辐照效应对淀粉结构的影响, 研究表明随着辐照剂量的增加高直链玉米淀粉特征吸收峰增强, 内部结晶度改变, 辐照使淀粉分子内羟基、糖苷键含量增加。

因此, γ 射线辐照降解多糖会使多糖的结构发生变化, 辐照增强了多糖的吸收峰强度, 产生了新的基团, 改变了多糖的化学键、反应基团、晶体结构等。多糖的生物活性与其特定结构密切相关, 辐照改变了多糖的微观结构对其发挥生物活性产生重要影响。

3 γ 射线辐照对多糖理化性质的影响

3.1 溶解性

多糖分子中含有许多的极性基团, 因而对水分子具有极大的亲和力, 多糖自身生物活性的有效发挥与其溶解性有着紧密关系。众所周知, 天然多糖的溶解性较低, 而近年来的研究发现辐照处理可以有效提高多糖的溶解性, 且与辐照剂量相关。PUNIA 等^[16]测定了天然和 γ 辐照莲子淀粉的溶胀力与溶解度, 结果表明随着辐照剂量的增加淀粉的溶胀力降低, 溶解度显著增加。天然淀粉的溶解度为

表 1 γ 射线降解多糖的辐照剂量与产物分子量对应关系

Table 1 Correspondence between irradiation dose and molecular weight distribution of γ -ray degradation polysaccharides

多糖名称	来源	辐照剂量/kGy	降解前分子量/kDa	降解后分子量/kDa	参考文献
鲎甲壳聚糖	马蹄蟹	10~20	187	210~120	[24]
壳聚糖	螃蟹	100	338	82	[22]
魔芋葡甘聚糖	魔芋	100	908	51	[25]
黄芪多糖	黄芪	10~150	198	174~114	[21]
毛木耳水溶性	毛木耳	10~1000	6820	2590~34	[10]
黄原胶	黄单胞杆菌	10~200	5800	2000~7	[26]
羊肚菌多糖	羊肚菌	10~1000	1350	288~1	[27]
β -葡聚糖	啤酒酵母	50~300	65	50~10	[11]

6.1 g/g, 20 kGy γ 射线辐照处理后的淀粉样品溶解度增加到 66.68 g/g。BASHIR 等^[35]总结了小麦和大米淀粉经 γ 辐照时, 糖类结构和含量发生变化, 随着辐照剂量的增加, 淀粉溶解度增大, 这与 PUNIA 等^[16]得到的结论一致。LI 等^[10]研究了 γ 射线辐照对毛木耳水溶性多糖降解的影响, 发现 γ 射线辐照对毛木耳水溶性多糖溶解度的影响由多糖溶解时间决定, 辐照后毛木耳水溶性多糖的溶解性得到改善, 这是因为毛木耳水溶性多糖解聚导致糖苷键和链的断裂。研究还发现对水不溶性酵母 β -葡聚糖进行 γ 射线辐照制备水溶性低分子量 β -葡聚糖, 样品中 β -葡聚糖的水溶性含量随着辐照剂量的增加而增加^[11]。综上所述, γ 射线辐照对多糖溶解性产生了积极影响, 辐照提高了多糖的溶解性, 且辐照剂量与多糖溶解性呈正相关。多糖经 γ 射线辐照提高了溶解性, 改变了以往高分子量多糖低溶解、高黏度的特点, 可以更好地在生物组织中发生扩散, 有利于多糖在食品与非食品领域的应用。

3.2 黏度

多糖的黏度对其生物活性及应用有一定影响, 高分子量多糖具有黏度大、溶解性差等特点, 其限制了多糖的应用, 并且其特性黏度主要与多糖相对分子质量有关^[36]。对多糖进行 γ 射线辐照降解可降低其黏度, 进而提高多糖生物利用度。BASHIR 等^[37]采用 γ 辐照降解鹰嘴豆淀粉, 并使用流变仪研究淀粉糊化性能, 使用淀粉悬浮液(11%, m/m)记录淀粉黏度曲线, 结果表明辐照显著降低了淀粉的回退黏度和最终黏度。HOSSAIN 等^[38]采用 ^{60}Co γ 射线辐照对海藻酸钠进行降解得到海藻酸钠低聚物, 利用乌氏玻璃毛细管黏度计在 25°C 时测量海藻酸钠溶液的黏度, 结果发现随着辐射剂量的增加, 海藻酸钠溶液的黏度呈下降趋势。MULEY 等^[39]研究了 γ 射线辐射降解壳聚糖在马铃薯促生和诱导抗逆中的应用, 在(25±2)°C 条件下用乌氏玻璃毛细管黏度计测定壳聚糖和辐照壳聚糖的黏度, 结果表明 γ 辐照处理导致壳聚糖分子量降低, 从而使壳聚糖的相对黏度显著下降。SUDHEESH 等^[40]研究了 γ 辐照对 Kithul 淀粉理化性质的影响, 通过快速黏度分析仪分析了糊化参数, 结果表明天然和辐照 Kithul 淀粉的峰值黏度在 117.75~291.91 RVU 范围内, 辐照处理后 Kithul 淀粉的峰值黏度显著降低。TEIXEIRA 等^[41]研究了 γ 射线辐照对 3 种天然聚合物玉米、马铃薯淀粉和改性木薯淀粉物理化学性质的影响, 结果表明随着辐照剂量的增加, 从 5 kGy 开始 3 种淀粉样品的黏度均有所下降。总之, 以 ^{60}Co γ 射线辐照降解多糖显著降低了多糖黏度, 并随着辐照剂量的增加, 黏度呈下降趋势, γ 射线辐照降低多糖的相对分子质量从而使多糖的相对黏度显著下降。

3.3 流变特性

多糖流变学特性对于多糖类的提取工艺、产品研发等

具有重要意义, 浓度、剪切速率、温度、pH、金属离子等因素影响着多糖的流变性^[42]。流动行为指数 n 又称非牛顿性指数, 是用来描述流体流动行为与牛顿流体流动行为之间差异的指数, 流动行为由幂律模型描述, 该模型便于分析牛顿($n=1$)、剪切变稀($0<n<1$)或剪切增稠($n>1$)等多种流体的流变行为。对多糖进行辐照降解可以改变其流变学特性, ATROUS 等^[43]研究了不同剂量的 γ 辐照对小麦和马铃薯淀粉的流变学特性的影响, 在高剂量辐照(从 20 kGy 开始)下, 小麦淀粉糊的流动行为指数迅速增加, 接近于 1, 并大于马铃薯淀粉糊, 马铃薯淀粉糊比小麦淀粉糊对剪切更敏感。在 50 kGy 时, 小麦和马铃薯淀粉糊具有剪切增稠行为($n>1$)。吴先辉等^[44]研究了辐照对魔芋葡甘聚糖(konjac glucomannan, KGM)流变特性的影响, 结果表明 γ 射线辐照降低了魔芋葡甘聚糖的触变性、储能模量和耗能模量, 研究还发现不同剂量辐照处理后 KGM 的流动行为指数 n 值都小于 1, 说明辐照后的 KGM 均属于假塑性流体, 但辐照处理后 n 值增加, 使 KGM 偏近于牛顿流体, 辐照剂量越大、浓度越小, 魔芋葡甘聚糖越偏近于牛顿流体。SUDHEESH 等^[40]研究 γ 辐照对 Kithul 淀粉流变学性质的影响, 将淀粉糊置于旋转流变仪中, 将样品进行剪切并测定淀粉糊的储能模量与耗能模量, 发现辐照 Kithul 淀粉的储能模量和损耗模量值较低, 表明了辐照 Kithul 淀粉凝胶形成较弱。总体来说, γ 辐照降解多糖对多糖的流变学特性具有一定影响, 辐照降低了多糖的储能模量和耗能模量, 经 γ 辐照处理的多糖流动行为指数均有升高, 并且接近于 1, 使辐照多糖偏近于牛顿流体。这是因为辐照多糖的低分子链过短以至于分子链间形成的氢键少, 缠结的不够牢固。因此, 可以从 γ 射线辐照处理降低多糖的分子量, 引起多糖分子链氢键断裂的角度来分析辐照后多糖的流变学特性。

3.4 热性能

热力学分析可以很好地分析出多糖在一定条件下发生反应的难易程度。物体的一个热力学能状态函数叫作焓, 焓变(enthalpy changes, ΔH)即物体焓的变化量, 采用差示扫描量热仪(differential scanning calorimeter, DSC)或热重分析仪(differential thermal analysis DTA)可以研究多糖在加热过程中的热转变。辐照降解后多糖的热性能会发生改变。PATI 等^[45]研究 γ 射线辐照前后虾废料壳聚糖的热性能, 采用热重力分析仪进行热重力分析和导数热重分析, 结果表明水分蒸发会导致样品在 100~150°C 下失重, 壳聚糖将解构吡喃糖环和 β -糖苷键。REN 等^[21]研究天然与 γ 辐照的黄芪多糖热性能, 利用差示扫描量热法(differential scanning calorimetry, DSC)研究了在氮气下加热过程中的热转变, 研究表明辐照对黄芪多糖热稳定性有轻微影响, 随着辐照剂量的增加, 结晶温度(T_c)从 166.50°C 增加到 175.91°C, 第一次热转变的焓变(ΔH_c)下降了 10.42%, 第二

次热转变的焓变(ΔH_m)下降了 13.92%。MULEY 等^[22]研究发现壳聚糖经 γ 辐照后热性能发生改变, DSC 曲线表明了相变焓和能量显著下降, 热重力分析显示分解温度发生变化。BASHIR 等^[37]考察 γ 辐照对鹰嘴豆淀粉热性质的影响, 研究发现随着辐照剂量的增加, 淀粉的起始糊化温度(T_0)从 63.77°C 显著降低到 62.29°C, 焓(ΔH)从 8.37 J/g 显著降低至 6.26 J/g。总体来看, 热力学分析技术具有精度高、图谱易分析、简单省时等诸多优点, 经 γ 辐照降解的多糖热性能均会发生改变, 辐照改变了多糖的结晶温度、糊化温度、焓(ΔH), 并且随着辐照剂量的增加焓变(ΔH)显著下降。那么 γ 辐照对多糖热性能的影响也可为辐照多糖在食品加工以及食品包装材料等方面的应用提供参考依据。

4 γ 射线辐照对多糖生物活性的影响

4.1 抗氧化活性

抗氧化又称为抗氧化自由基, 提高抗氧化能力的方法就是有效抑制自由基的氧化反应^[2]。人体在新陈代谢过程中不断地产生自由基, 为了维持自由基的动态平衡就要及时清除自由基进而预防机体衰老等系列疾病。多糖具有良好的自由基清除活性, 是天然的抗氧化活性物质, 并且 γ 射线辐照降解后的低分子量多糖具有更强的抗氧化活性。研究发现, 通过 γ 辐照降解能使马蹄蟹壳聚糖的抗氧化活性增加, 随着辐照剂量的增加, 1,1-二苯基-2-三硝基苯肼自由基清除活性与超氧阴离子清除活性增加, 1,1-二苯基-2-三硝基苯肼自由基清除活性在 10 和 20 kGy 剂量辐照的时候分别增加 37.33% 和 72.12%^[24]。JIAN 等^[25]还研究了 γ 射线辐照降解制备的魔芋低聚葡甘聚糖(konjac oligo-glucomannan, KOG)对 H_2O_2 诱导的氧化损伤保护作用, 发现 KOG 可显著提高细胞存活率与谷胱甘肽过氧化物酶(glutathione peroxidase, GSH-Px)和过氧化氢酶(catalase, CAT)的活力, KOG 可以显著保护人肝细胞(LO2)免受过氧化氢诱导的氧化损伤。XIONG 等^[27]采用 γ 射线辐照对羊肚菌子实体多糖进行降解, 比较其辐照降解前后的抗氧化性, 结果表明 γ 射线辐照降解能显著提高羊肚菌子实体多糖的抗氧化活性, 尤其在羊肚菌子实体多糖浓度较低时效果更加明显。KAVITAKE 等^[29]研究了 γ 辐照对半乳聚糖的抗氧化活性的影响, 发现经 γ 辐照处理的半乳聚糖抗氧化活性略有增加, 羟自由基清除活性从 48% 显著增加到 67%。倪茂君等^[46]以二苯代苦味酰基自由基抑制率为指标, 对比 γ 辐照前后不同分子量黄芪多糖的抗氧化活性, 研究发现辐照黄芪多糖对二苯代苦味酰基自由基的抑制率随着分子量的降低从 15.23% 增大到 29.61%。一般认为, 多糖主要通过不同清除能力发挥抗氧化能力, 多糖的抗氧化活性受相对分子质量、单糖组成、糖苷键类型等因素的影响。多糖中低分子量组分越多抗氧化活性越

强, γ 辐照降解多糖降低了其分子量, 随着分子量的降低, 辐照后多糖抗氧化活性显著提高。因此, γ 辐照降解多糖使其更适合在食品工业中广泛应用。

4.2 抗肿瘤活性

近年来, 天然多糖的抗肿瘤生物活性及应用引起了研究学者的极大兴趣, 并且已通过体内与体外模型等进行了研究。研究发现, 经过 γ 射线辐照处理的多糖在抗肿瘤方面可以发挥更好的作用。BYUN 等^[47]使用体内和体外模型评估经 γ 射线辐照降解的 β -葡聚糖抗肿瘤活性, 研究发现通过 γ 射线辐照产生的低分子量葡聚糖(low-molecular-weight β -glucan, LMBG)治疗可增加小鼠腹腔巨噬细胞的增殖和肿瘤坏死因子的产生, LMBG 增强了先天免疫系统和适应性免疫系统的抗肿瘤活性, LMBG 通过免疫调节作用表现出更好的抗肿瘤活性。HE 等^[48]将硫酸化多糖(polysaccharide extracted from *Pyropia yezoensis* Sookwawon 104, PYSP)分别在 20 和 100 kGy γ 辐照下降解, 产生两种衍生物分别为 PYSP-20 和 PYSP-100, 通过逆转录定量聚合酶链式反应(polymerase chain reaction, PCR)分析 PYSP-20 和 PYSP-100 处理的癌细胞中抗肿瘤基因 P53 和细胞周期相关基因 P21、细胞周期蛋白 B1 和细胞周期蛋白依赖性激酶 1 (Cdk1) 的 mRNA 表达水平, 发现 PYSP 及其衍生物可以抑制肿瘤细胞的增殖。KANG 等^[49]利用 4 种癌细胞系 A549(肺)、B16F10(皮肤)、HT29(结肠)和 SKMEL(人黑色素瘤)来研究 γ 射线辐照果胶的细胞生长抑制作用, 结果表明, 与未辐照的果胶寡糖相比, 经过 γ 射线辐照制备的柑橘果胶寡糖增加了对癌细胞增殖的抑制作用。 γ 辐照降解的多糖主要通过增加巨噬细胞的增殖以及免疫调节等方式更好地发挥其抗肿瘤活性, 研究表明经 γ 射线辐照的多糖增加了对肿瘤细胞增殖的抑制作用。研究辐照多糖及其衍生物在抗肿瘤活性方面的影响可能会对抗肿瘤乃至医学领域的发展产生一定的影响。

4.3 降血脂活性

高胆固醇血症是导致心血管疾病的主要因素之一, 与血脂异常和高水平的血清胆固醇等有关。脂质虽然是人体能量的重要来源, 但过量摄入会给健康带来负担, 容易引起肥胖和高胆固醇血症。LI 等^[10]研究发现 γ 辐照水溶性多糖(the water-soluble polysaccharides, APPS)可以降低高脂血症小鼠的体重, 高脂血症小鼠经 APPS 治疗后, 血清和肝脏总胆固醇、甘油三酯和血清低密度脂蛋白胆固醇水平显著降低, 结果表明 γ 射线照射能显著提高 APPS 的降血脂活性。LONG 等^[11]研究 γ 辐照 β -葡聚糖的分子量对降低小鼠血脂的影响, 采用分子量约为 11、25 和 48 kDa 的 β -葡聚糖检测其口服给药后降低小鼠血脂的作用, 结果表明分子量约为 25 kDa 的辐照 β -葡聚糖能显著降低血液中总胆固醇、低密度脂蛋白胆固醇、甘油三酯的水平。综上所述

述, γ 辐照降解产生的多糖可以使血液中总胆固醇、甘油三酯和血清低密度脂蛋白胆固醇水平显著降低, γ 辐照能够显著提高多糖的降血脂活性。

4.4 免疫调节

多糖调节免疫活性主要是通过诱导释放多种细胞因子, 如白细胞干扰素、促进干扰素等, 从而激活免疫细胞, 提高机体免疫功能, 继而发挥免疫调节功能。SUNG 等^[50]发现辐照后的 β -葡聚糖对 RAW264.7 巨噬细胞的刺激活性高于未辐照的 β -葡聚糖, 并且口服 γ 辐照 β -葡聚糖显著增加了脾脏和淋巴细胞的增殖以及细胞因子(干扰素- γ 和白介素-2)的释放, γ 辐照降解的 β -葡聚糖可以提高免疫调节活性。REN 等^[21]研究评估 γ 辐照黄芪多糖(*Astragalus polysaccharides*, APS)对 Caco-2 细胞的免疫调节活性, 发现以 25 kGy 剂量辐照的 APS 诱导 NO 生成和上调炎症细胞因子、闭塞素、ZO-1、TLR4 的 mRNA 表达以及 ZO-1 和 TLR4 的蛋白表达能力最强, 并且以适当剂量辐照改善 APS 的理化性质而不改变其官能团来增强其免疫调节活性。BYUN 等^[47]研究 γ 辐照的 β -葡聚糖通过 MAPK 和 NF- κ B 通路诱导免疫调节, 结果表明, 与高分子量 β 葡聚糖相比, γ 辐照降解的低分子量 β -葡聚糖治疗可增加小鼠腹腔巨噬细胞的增殖, 还提高了细胞增殖、细胞因子(干扰素- γ 和白介素-2)的产生以及荷瘤小鼠的脾细胞中的 CD8+T 细胞群。无论在先天免疫还是适应性免疫中, 经 γ 辐照降解的多糖都增强了其免疫调节活性, γ 辐照可以使多糖更好地发挥其免疫调节作用。

4.5 其他生物活性

γ 辐照除了影响多糖抗氧化、抗肿瘤、降血脂以及免疫调节等活性外, 还可能影响多糖的其他活性, 如抗结核、抑菌、促进植株生长、提高果实产量等。DUNG 等^[19]研究 γ 辐照与过氧化氢协同降解对壳聚糖生物活性的影响, 结果表明辐照协同降解的壳聚糖具有促进辣椒植株生长、提高果实质量和产量、预防病原菌感染果实的新活性。MULEY 等^[22]研究发现 γ 辐照降解壳聚糖不仅能够提高多糖的抗氧化性, 还能够增加其对镰刀菌和链格孢菌的生长抑制率。此外, RAMACHUANDRAN 等^[30]研究 γ 辐照莱氏拟乌贼壳聚糖制备低分子量硫酸化壳聚糖的抗结核活性, 发现硫酸化壳聚糖对耻垢分枝杆菌包膜蛋白 6ZT3 和 2V57 具有较强的抗结核作用, 这也为作为海洋环境抗结核潜在候选药物提供了线索。

5 展望

多糖是一类有益于身体健康的高分子碳水化合物。由于多糖具有颇多药理作用, 其应用于药品和保健品的研发属于热点领域, 而因为多糖的特殊理化性质, 限制了其在食品工业中的食品包装材料以及其他功能添加剂等方面广

泛应用。随着人们对多糖生物活性的广泛又深层次的研究, 其在食品工业、功能性食品、医药及保健品研发等领域将拥有更加广阔的发展前景。因此, 解决多糖高分子量、黏度大及低溶解性等缺点的辐照降解技术将有助于进一步拓展多糖的应用市场。

γ 辐照降解不仅降解率高、工艺简单、产物无需纯化, 而且还可以通过改变多糖的结构、黏度、溶解度、流变学特性、热特性等理化性质提高多糖的抗氧化、抗肿瘤、降血脂和免疫调节等生物活性。辐照技术的发展受限于辐照设备硬件条件, 以及针对不同多糖辐照工艺条件与环境的复杂性。辐照对多糖结构的影响及裂解机制、辐照降解产物的生物活性作用及其生物利用率等方面的研究仍是研究的重点与方向。相信通过更深入的研究, 辐照降解多糖技术将得到更广泛的应用, 低分子量多糖或寡糖相关产品的市场应用前景更加广阔。

参考文献

- [1] 王恒禹, 刘玥, 姜猛, 等. 多糖在食品工业中的应用现状[J]. 食品科学, 2013, 34(21): 431-438.
WANG HY, LIU Y, JIANG M, et al. Application of polysaccharide in food indust [J]. Food Sci, 2013, 34(21): 431-438.
- [2] 宋晨光. 植物多糖抗氧化活性研究进展[J]. 中国果菜, 2022, 42(4): 25-33.
SONG CG. Advances in antioxidant activity of plant polysaccharides [J]. Chin Fruit Veg, 2022, 42(4): 25-33.
- [3] FANG T, ZHANG XQ, HU SS, et al. Enzymatic degradation of *Gracilaria lemaneiformis* polysaccharide and the antioxidant activity of its degradation products [J]. Mar Drugs, 2021, 19(5): 270.
- [4] GAO Y, LI Y, NIU Y, et al. Chemical characterization, antitumor, and immune-enhancing activities of polysaccharide from *sargassum pallidum* [J]. Molecules, 2021, 26(24): 7559.
- [5] ZHENG Q, CHEN J, YUAN Y, et al. Structural characterization, antioxidant, and anti-inflammatory activity of polysaccharides from *Plumula nelumbinis* [J]. Int J Biol Macromol, 2022, 212: 111-122.
- [6] LONG H, XIA X, LIAO S, et al. Physicochemical characterization and antioxidant and hypolipidaemic activities of a polysaccharide from the fruit of *Kadsura coccinea* (Lem.) A. C. Smith [J]. Front Nutr, 2022, 9: 903218.
- [7] 贾哲宇, 刘岩, 黄钰迪, 等. 岩藻聚糖硫酸酯酶及其降解产物的研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2022, 48(7): 290-297.
JIA ZY, LIU Y, HUANG YD, et al. Research progress on the fucoidan degrading enzyme and its degradation products [J]. Food Ferment Ind, 2022, 48(7): 290-297.
- [8] XIAO J, CHEN X, ZHAN Q, et al. Effects of ultrasound on the degradation kinetics, physicochemical properties and prebiotic activity of *Flammulina velutipes* polysaccharide [J]. Ultrason Sonochem, 2022, 82: 105901.
- [9] LONG X, HU X, XIANG H, et al. Structural characterization and hypolipidemic activity of *Gracilaria lemaneiformis* polysaccharide and its

- degradation products [J]. *Food Chem*, 2022, 14: 100314.
- [10] LI P, XIONG C, HUANG W. Gamma-irradiation-induced degradation of the water-soluble polysaccharide from *auricularia polytricha* and its anti-hypercholesterolemic activity [J]. *Molecules*, 2022, 27(3): 1110.
- [11] LONG NT, ANH NTN, GIANG BL, *et al.* Radiation degradation of β -glucan with a potential for reduction of lipids and glucose in the blood of mice [J]. *Polymers*, 2019, 11(6): 955.
- [12] 龚志华. 茯苓辐照降解及其产物生物活性研究[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2010.
- GONG ZH. Study on irradiating effects of pachyman in *poria cocos* and its biological activity of decomposing products [D]. Changsha: Hunan Agricultural University, 2010.
- [13] PILLAI SD, SHAYANFAR S. Electron beam technology and other irradiation technology applications in the food industry [J]. *Top Curr Chem*, 2017, 375(1): 6.
- [14] 蓝碧锋, 张素平, 唐智洪, 等. ^{60}Co 射线辐照食品的工艺优化[J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2020, 38(3): 56–63.
- LAN BF, ZHANG SP, TANG ZH, *et al.* Optimization of ^{60}Co γ irradiation process for food [J]. *J Radiat Res Radiat Process*, 2020, 38(3): 56–63.
- [15] 沈志强. 辐照预处理提高小麦秸秆酶解产糖的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2008.
- SHEN ZQ. Irradiation pretreatment for enzymatic hydrolysis of wheat straw [D]. Changsha: Hunan University, 2008.
- [16] PUNIA S, DHULL SB, KUNNER P. Effect of γ -radiation on physico-chemical, morphological and thermal characteristics of lotus seed (*Nelumbo nucifera*) starch [J]. *Int J Biol Macromol*, 2020, 157: 584–590.
- [17] 董晓哈, 盛轲焱, 陈志炎, 等. 纤维素辐照改性及其应用[J]. *过程工程学报*, 2021, 21(12): 1395–1402.
- DONG XH, SHENG KY, CHEN ZY, *et al.* Radiochemical upgrading of cellulose and its application [J]. *Chin J Process Eng*, 2021, 21(12): 1395–1402.
- [18] DAR MZ, DEEPIK AK, JAN K, *et al.* Modification of structure and physicochemical properties of buckwheat and oat starch by γ -irradiation [J]. *Int J Biol Macromol*, 2018, 108: 1348–1356.
- [19] DUNG DD, HUNG LT, HA TLT, *et al.* Study on the biological effects of oligochitosan fractions, prepared by synergistic degradation method, on capsicum [J]. *Int J Polym Sci*, 2018, 9: 8156739.
- [20] LIU G, ZHANG J, KAN Q, *et al.* Extraction, structural characterization, and immunomodulatory activity of a high molecular weight polysaccharide from *ganoderma lucidum* [J]. *Front Nutr*, 2022, 9: 846080.
- [21] REN LN, WANG XF, LI S, *et al.* Effect of gamma irradiation on structure, physicochemical and immunomodulatory properties of *Astragalus* polysaccharides [J]. *Int J Biol Macromol*, 2018, 120: 641–649.
- [22] MULEY AB, LADOLE MR, SUPRASANNA P, *et al.* Intensification in biological properties of chitosan after γ -irradiation [J]. *Int J Biol Macromol*, 2019, 131: 435–444.
- [23] LI XN, WANG BY, HU WJ, *et al.* Effect of γ -irradiation on structure, physicochemical property and bioactivity of soluble dietary fiber in navel orange peel [J]. *Food Chem*, 2022, 14: 100274.
- [24] PATI S, CHATTERJI A, DASH BP, *et al.* Structural characterization and antioxidant potential of chitosan by γ -irradiation from the carapace of horseshoe crab [J]. *Polymers*, 2020, 12(10): 2361.
- [25] JIAN W, CHEN YH, WANG LG, *et al.* Preparation and cellular protection against oxidation of Konjac oligosaccharides obtained by combination of γ -irradiation and enzymatic hydrolysis [J]. *Food Res Int*, 2018, 107: 93–101.
- [26] 李彦杰. 黄原胶分子的辐射修饰、产物特征及功能特性研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2011.
- LI YJ. Study on irradiation modification of xanthan gum molecular and its product features and functional characteristics [D]. Beijing: Chin Acad Agric Sci, 2011.
- [27] XIONG C, LI P, LUO Q, *et al.* Effect of γ -irradiation on the structure and antioxidant activity of polysaccharide isolated from the fruiting bodies of *Morchella sextelata* [J]. *Biosci Rep*, 2020, 40(9): BSR20194522.
- [28] AHMED KBM, KHAN MMA, JAHAN A, *et al.* Gamma rays induced acquisition of structural modification in chitosan boosts photosynthetic machinery, enzymatic activities and essential oil production in citronella grass (*Cymbopogon winterianus* Jowitt) [J]. *Int J Biol Macromol*, 2020, 145: 372–389.
- [29] KAVITAKE D, TECHI M, ABID UK, *et al.* Effect of γ -irradiation on physico-chemical and antioxidant properties of galactan exopolysaccharide from *Weissella confusa* KR780676 [J]. *J Food Sci Technol*, 2019, 56(4): 1766–1774.
- [30] RAMACHUANDRAN S, NARASIMMAN V, RAIESH P. Low molecular weight sulfated chitosan isolation, characterization and anti-tuberculosis activity derived from *Sepioteuthis lessoniana* [J]. *Int J Biol Macromol*, 2022, 206: 29–39.
- [31] MAIEED T, WANI IA, HAMDANI AM, *et al.* Effect of sonication and γ -irradiation on the properties of pea (*Pisum sativum*) and vetch (*Vicia villosa*) starches: A comparative study [J]. *Int J Biol Macromol*, 2018, 114: 1144–1150.
- [32] CHENG TF, LIU CH, HU ZD, *et al.* Effects of γ -irradiation on structure and functional properties of pea fiber [J]. *Foods*, 2022, 11(10): 1433.
- [33] SUNDER M, MUMBREKAR KD, MAZUMDER N. Gamma radiation as a modifier of starch-Physicochemical perspective [J]. *Curr Res Food Sci*, 2022, 5: 141–149.
- [34] 陈祖琴, 李建伟, 黎青, 等. ^{60}Co - γ 射线辐照后效应对高直链玉米淀粉结构的影响[J]. *食品科技*, 2020, 45(4): 242–247.
- CHEN ZQ, LI JW, LI Q, *et al.* Effect of ^{60}Co - γ ray post-irradiation on the structure of high amylose corn starch [J]. *Food Sci Technol*, 2020, 45(4): 242–247.
- [35] BASHIR K, AGGARWAL M. Physicochemical, structural and functional properties of native and irradiated starch: A review [J]. *J Food Sci Technol*, 2019, 56(2): 513–523.
- [36] 曾凡珂, 潘蕾蔓, 张祎, 等. 荸荠皮多糖的理化性质及抗氧化活性[J]. *现代食品科技*, 2022, 38(3): 82–88, 81.
- ZENG FK, PAN LM, ZHANG Y, *et al.* Physicochemical properties and antioxidant activities of the polysaccharides from Chinese water chestnut

- peels [J]. *Mod Food Sci Technol*, 2022, 38(3): 82–88, 81.
- [37] BASHIR K, AGGARWAL M. Physicochemical, thermal and functional properties of gamma irradiated chickpea starch [J]. *Int J Biol Macromol*, 2017, 97: 426–433.
- [38] HOSSAIN MA, ISLAM JMM, HOQUE MM, *et al.* Field demonstration of irradiated sodium alginate as tea production booster [J]. *Heliyon*, 2021, 7(1): e05881.
- [39] MULEY AB, SHINGOTE PR, PATIL AP, *et al.* Gamma radiation degradation of chitosan for application in growth promotion and induction of stress tolerance in potato (*Solanum tuberosum* L.) [J]. *Carbohydr Polym*, 2019, 210: 289–301.
- [40] SUDHEESH C, SUNOOJ KV, GEORGE J, *et al.* Impact of irradiation on the physico-chemical, rheological properties and *in vitro* digestibility of kithul (*Caryota urens*) starch; a new source of nonconventional stem starch [J]. *Radiat Phys Chem*, 2019, 162: 54–65.
- [41] TEIXEIRA BS, GARCIA RHL, TAKINAMI PYI, *et al.* Comparison of gamma radiation effects on natural corn and potato starches and modified cassava starch [J]. *Radiat Phys Chem*, 2018, 142: 44–49.
- [42] 马之原, 朱科学, 吴桂萍, 等. 菠萝蜜多糖流变学特性研究[J]. *食品工业科技*, 2021, 42(23): 81–86.
- MA ZY, ZHU KX, WU GP, *et al.* Rheological properties of polysaccharide from artocarpus *Heterophyllus lam.* Pulp [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2021, 42(23): 81–86.
- [43] ATROUS H, BENBETTAIEB N, CHOUAIBI M, *et al.* Changes in wheat and potato starches induced by gamma irradiation: A comparative macro and microscopic study [J]. *Int J Food Prop*, 2017, 20(7): 1532–1546.
- [44] 吴先辉, 潘廷跳, 尹娜, 等. 辐照对魔芋葡甘聚糖溶解度及流变特性的影响[J]. *核农学报*, 2014, 28(10): 1834–1840.
- WU XH, PAN TT, YIN N, *et al.* Effect of irradiation on solubility and rheological properties of konjac glucomannan [J]. *J Nucl Agric Sci*, 2014, 28(10): 1834–1840.
- [45] PATI S, JENA P, SHAHIMI S, *et al.* Characterization dataset for pre-and post-irradiated shrimp waste chitosan [J]. *Data Brief*, 2020, 32: 106081.
- [46] 倪茂君, 王静霞, 张晓彬, 等. 辐照降解黄芪多糖及其抗氧化活性研究[J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2021, 39(4): 56–64.
- NI MJ, WANG JX, ZHANG XB, *et al.* Study on irradiation degradation and antioxidant activity of *Astragalus* polysaccharide [J]. *J Radiat Res Radiat Process*, 2021, 39(4): 56–64.
- [47] BYUN EB, PARK SH, JANG BS, *et al.* Gamma-irradiated β -glucan induces immunomodulation and anticancer activity through MAPK and NF- κ B pathways [J]. *J Sci Food Agric*, 2016, 96(2): 695–702.
- [48] HE D, YAN L, MA X, *et al.* Gamma-irradiation degraded sulfated polysaccharide from a new red algal strain *Pyropia yezoensis* Sookwawon 104 with *in vitro* antiproliferative activity [J]. *Oncol Lett*, 2020, 20(4): 91.
- [49] KANG HJ, JO C, KWON JH, *et al.* Antioxidant and cancer cell proliferation inhibition effect of citrus pectin-oligosaccharide prepared by irradiation [J]. *J Med Food*, 2006, 9(3): 313–20.
- [50] SUNG NY, BYUN EH, KWON SK, *et al.* Immune-enhancing activities of low molecular weight β -glucan depolymerized by gamma irradiation [J]. *Radiat Phys Chem*, 2009, 78: 433–436.

(责任编辑: 韩晓红 郑 丽)

作者简介



魏团团, 硕士研究生, 主要研究方向为藻类加工利用。

E-mail: 1403428390@qq.com



任丹丹, 博士, 教授, 主要研究方向为海洋生物资源利用。

E-mail: rdd80@163.com