

裙带菜多糖的提取、羧甲基化修饰及 抗氧化活性研究

田 数¹, 邢雨晴², 李力群¹, 郭春生¹, 贾学伟², 许春平^{2*}

(1. 内蒙古昆明卷烟有限责任公司, 呼和浩特 010020; 2. 郑州轻工业大学食品与生物工程学院, 郑州 450000)

摘 要: **目的** 研究裙带菜多糖及其羧甲基化衍生物的结构和抗氧化活性。**方法** 通过碱提醇沉法提取出裙带菜中的多糖, 并对其进行羧甲基化修饰, 通过高效液相色谱仪、傅里叶红外光谱仪、尺寸排阻色谱-多角度激光光散射-示差折光联用仪对裙带菜多糖分别进行结构表征, 并对裙带菜多糖和羧甲基化裙带菜多糖的抗氧化活性进行对比分析。**结果** 裙带菜多糖中单糖主要由葡萄糖和甘露糖两种成分组成, 分别占比为 76.59% 和 21.12%。红外光谱证明裙带菜多糖的羧甲基化修饰成功。裙带菜多糖的重均分子量为 6.935×10^4 g/mol, 多糖分散系数为 7.218, 均方根旋转半径为 37.2 nm, 分析表明裙带菜多糖分子在溶液中呈现无规线团链构象。裙带菜多糖和羧甲基化裙带菜多糖都具有抗氧化活性, 并且羧甲基化裙带菜多糖的抗氧化活性优于裙带菜多糖。**结论** 羧甲基化修饰能够提高裙带菜多糖的抗氧化性能, 为裙带菜多糖和羧甲基化裙带菜多糖在食品中的应用提供理论基础。

关键词: 裙带菜; 多糖; 提取; 羧甲基化; 抗氧化活性

Extraction, carboxymethylation and antioxidant activity of *Undaria pinnatifida* polysaccharide

TIAN Shu¹, XING Yu-Qing², LI Li-Qun¹, GUO Chun-Sheng¹, JIA Xue-Wei², XU Chun-Ping^{2*}

(1. Inner Mongolia Kunming Cigarettes Co., Ltd., Hohhot 010020, China; 2. College of Food and Biology Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450000, China)

ABSTRACT: Objective To study the structure and antioxidant properties of *Undaria pinnatifida* polysaccharides and their carboxymethylated derivatives. **Methods** The polysaccharide from *Undaria pinnatifida* was extracted by alkali extraction and alcohol precipitation, then it was modified by carboxymethylation. The structure of the polysaccharides was determined by high performance liquid chromatograph, Fourier transform-infrared spectrometer, size exclusion chromatography-multi-angle laser light scattering-refractive index detector, and the antioxidant activities of *Undaria pinnatifida* polysaccharide and carboxymethylated *Undaria pinnatifida* polysaccharide were compared and analyzed. **Results** The monosaccharide of *Undaria pinnatifida* polysaccharide mainly consisted of glucose and mannose, accounting for 76.59% and 21.12%, respectively. The results of infrared spectroscopy showed that the carboxymethylation modification of *Undaria pinnatifida* polysaccharide was successful. The weight-average molecular weight of *Undaria*

基金项目: 国家自然科学基金联合基金项目(U1604176)

Fund: Supported by the Joint Funds of the National Natural Science Foundation of China (U1604176)

*通信作者: 许春平, 博士, 教授, 主要研究方向为生物化工与烟草工程。E-mail: xuchunping05@163.com

*Corresponding author: XU Chun-Ping, Ph.D, Professor, College of Food and Biology Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450000, China. E-mail: xuchunping05@163.com

pinnatifida polysaccharide was 6.935×10^4 g/mol, the polysaccharide dispersion coefficient was 7.218, and the root mean square rotation radius was 37.2 nm. The analysis indicated that the *Undaria pinnatifida* polysaccharide molecule exhibited a random coil chain conformation in solution. The *Undaria pinnatifida* polysaccharide and carboxymethylated *Undaria pinnatifida* polysaccharide had antioxidant activity, and carboxymethylated *Undaria pinnatifida* polysaccharide had better antioxidant activity than *Undaria pinnatifida* polysaccharide. **Conclusion** Carboxymethylation can improve the antioxidant properties of *Undaria pinnatifida* and provide a theoretical basis for the application of *Undaria pinnatifida* and carboxymethylated *Undaria pinnatifida* in food health care.

KEY WORDS: *Undaria pinnatifida*; polysaccharides; extraction; carboxymethylation; antioxidant activity

0 引言

裙带菜(*Undaria pinnatifida*)为温带性多年生经济褐藻^[1],富含几十种常量元素及多种微量元素^[2-4],是一种口味极佳的天然矿物质海洋食品。已有研究发现,裙带菜根部富含膳食纤维和褐藻多糖等,具有良好的生物活性和保健功能^[5-8]。裙带菜多糖具有抗氧化、免疫调节、抗肿瘤、降血糖等多种生物活性^[9-11]。

羧甲基化修饰是目前多糖改性应用最广泛的方法之一。羧甲基的引入不仅可以大大提高多糖在水中的溶解性,而且能有效增强多糖的生物活性^[12-13]。曹莉莉等^[14]实验表明羧甲基化余甘多糖对人肝癌细胞 HepG-2 增殖的抑制作用也有所提高。张遥遥等^[15]通过实验表明在最大浓度时,黄精多糖的硫酸化产物和羧甲基化产物对 1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl, DPPH)自由基和羟自由基($\cdot\text{OH}$)的清除率均提高,得出两种修饰均能提高黄精多糖抗氧化能力的结论。姚秋萍等^[16]采用氢氧化钠-氯乙酸法对油菜花多糖进行羧甲基化修饰并进行抗氧化活性研究,发现与未修饰油菜花粉多糖相比,羧甲基化修饰能提高油菜花粉多糖的体外抗氧化活性。

目前对裙带菜多糖的研究主要集中在提取和生理作用^[17-21]等方面,对裙带菜多糖的结构以及修饰等方面鲜有研究。因此,本研究采用有机溶剂碱化法提取裙带菜多糖,并通过高效液相色谱仪(high performance liquid chromatograph, HPLC)、傅里叶红外光谱仪(Fourier transform-infrared spectrometer, FT-IR)、尺寸排阻色谱-多角度激光光散射-示差折光联用仪(size exclusion chromatography-multi-angle laser light scattering-refractive index detector, SEC-MALLS-RI)对裙带菜多糖进行结构表征,对裙带菜多糖羧甲基化修饰后进行抗氧化性能比较,以期对裙带菜多糖的深入研究提供一定的理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

裙带菜(广西北海产)。

乙酸乙酯、氢氧化钠、甲醇(分析纯,天津市津东天正精细化学试剂厂);氯化钠(分析纯,天津市凯通化学试剂

有限公司);正丁醇、氯乙酸、三氟乙酸、冰乙酸(分析纯,天津市富宇精细化工有限公司);氯仿、过氧化氢、无水碳酸钠(分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司);异丙醇(分析纯,郑州派尼化学试剂厂);溴化钾(光谱纯,天津市光复科技发展有限公司);吡啶(分析纯,天津市河东区红岩试剂厂);DPPH(分析纯,美国 Sigma 公司);维生素 C(分析纯,上海麦克林生物科技股份有限公司)。

1.2 仪器

TDZ5-WS 离心机、ATY124 电子天平(精度 0.001 g)、SB-1100 水浴锅、N-1100 旋转蒸发仪(上海爱朗仪器有限公司);DGX-9143 电热恒温鼓风干燥箱(上海福玛实验设备有限公司);SHZ-D(III)循环水式多用真空泵(河南省予华仪器有限公司);DLSB-10/10 低温冷却液循环泵、ZDHW 调温电热套(北京中兴伟业仪器有限公司);永磁直流电动搅拌机、PHS-3E pH 计(上海仪电科学仪器股份有限公司);SCIENTZ-10N 冷冻干燥机(宁波新芝生物科技股份有限公司);UV-17001C 紫外分光光度计(上海凤凰光学仪器有限公司);8860-5977B 高效液相色谱仪(美国安捷伦科技有限公司);DSC Q20 尺寸排阻色谱-多角度激光光散射-示差折光联用仪(美国怀雅特技术公司);Nicolet5700 傅立叶变换红外光谱仪(美国布鲁克海文仪器公司);AminexHPX-87H 糖分析柱(250 mm×4.6 mm)(美国伯乐公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 裙带菜多糖的提取方法

称取 200 g 裙带菜,粉碎后分别用乙酸乙酯和丙酮进行脱脂。向脱脂处理过的样品中加入 1000 mL 0.9% 的氯化钠溶液,搅拌过夜。4000 r/min 离心 15 min 去除上清液。称取 0.6 g 的硼氢化钠和 60 g 的氢氧化钠溶于 2000 mL 水中,搅拌均匀之后加入上述离心之后所得的样品渣,机械搅拌 4 h,用冰乙酸调节 pH=7,离心之后得上清液 a,再向离心之后的渣中加入 1 g 硼氢化钠和 100 g 氢氧化钠形成 2000 mL 的水溶液,机械搅拌 4 h,用冰乙酸调节 pH=7,离心之后取出上清液 b;将上清液 a 和 b 合并后旋蒸浓缩至 1500 mL,加入 4:1 (V:V) 的氯仿和正丁醇去除游离蛋白质,上清液与混合液 3:1 (V:V),搅拌静置,取出上清液,反复 3 次。用氨水调节 pH 至 8~9 之间,滴加 30% H_2O_2 进行脱

色,至溶液为无色透明。最后将所得的上清液离心,倒出上清液抽滤并旋蒸。再将旋蒸之后得到的溶液用纯水透析5 d。透析后进行浓缩、丙酮重沉淀、冷冻干燥得到裙带菜多糖。

1.3.2 羧甲基化裙带菜多糖的制备方法

准确称取300 mg 裙带菜多糖,加入10 mL 20% NaOH 溶液,搅拌3 h后加入25 mL 异丙醇,继续搅拌3 h制成均匀悬浊液;将2.63 g 氯乙酸溶于25 mL 异丙醇中,再加入10 mL 20% NaOH 溶液,形成混合液;缓慢滴加混合液到悬浊液中,搅拌3 h;升温至60℃,反应30 min^[22]。冷却至室温,然后用0.5 mol/L 冰乙酸溶液调节反应液至pH=7。用蒸馏水透析5 d,60℃下旋蒸浓缩至10 mL 以下,经冷冻干燥后得到羧甲基化裙带菜多糖。

1.3.3 基本化学组成测定

采用苯酚-硫酸法^[23]测定裙带菜多糖的含量,采用酸碱滴定法^[24]测定羧甲基化裙带菜多糖的取代度。

1.3.4 HPLC 分析单糖组成

准确称取20 mg 裙带菜多糖,加入到15 mL 2 mol/L 的三氟乙酸中,在121℃条件下油浴搅拌4 h。旋蒸至溶液蒸干;再加入2 mL 甲醇,再次蒸干,重复3次。最后加入2 mL 的纯水,摇晃均匀后用0.45 μm 滤膜过滤,装入液相小瓶后利用HPLC 检测单糖组成。

色谱柱: AminexHPX-87H 柱(250 mm×4.6 mm);柱温:50℃;流动性:5 mmol/L 经超声波脱气的硫酸溶液;流速:0.6 mL/min;检测器:示差折光检测器;进样量:20 μL。

分别配制1 mol/L 的葡萄糖、葡萄糖醛酸、半乳糖、甘露糖、木糖、阿拉伯糖、鼠李糖等标准样品。

1.3.5 红外光谱分析

分别取少量经过裙带菜多糖和羧甲基化裙带菜多糖,采用溴化钾压片,用红外光谱仪在4500~500 cm⁻¹ 范围内扫描。

1.3.6 激光光散射分析

准确称取15 mg 裙带菜多糖,然后配制5 mL 0.9%的氯化钠溶液,将称量好的裙带菜多糖加入配制好的溶液,80℃搅拌至完全溶解。利用尺寸排阻色谱、多角度激光光散射检测器及示差折光检测器联用测定裙带菜多糖相对分子质量和分子构象。流动相为0.2% NaNO₃ 和0.02% NaN₃, 测试温度25℃,进样量100 μL,流速为0.4 mL/min。采用Astra 4.72 软件(美国怀亚特技术公司)对光散射数据进行分析。

1.3.7 裙带菜多糖和羧甲基化裙带菜多糖的抗氧化性能测定

参照许春平等^[25]的方法测定多糖对 DPPH 自由基的清除能力。配制0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、10.0 mg/mL 质量浓度多糖水溶液作为样品溶液。将0.5 mL 样品溶液与3.5 mL 0.1 g/L 的DPPH 的50%乙醇溶液充分混匀,避光静置30 min,在517 nm 波长处测定吸光度。DPPH 的清除率按照式(1)计算:

$$E/\%=[1-(A_2-A_1)/A_0]\times 100\% \quad (1)$$

式中: E 为 DPPH 清除率,%; A_0 、 A_1 、 A 分别为对照组(DPPH+

蒸馏水)吸光度,空白组(无水乙醇+样品溶液)吸光度,样品组(DPPH+样品溶液)吸光度。

1.4 数据处理

所有实验均重复3次,结果以平均值±标准偏差表示。采用SPSS 25.0 对数据进行显著性分析,采用Origin 2021 绘制图形。

2 结果与分析

2.1 多糖提取和羧甲基化产物情况

纯化得精制裙带菜多糖10.8 g,多糖的提取率为5.4%,裙带菜多糖含量为96.7%,羧甲基化裙带菜多糖的取代度为0.29。

2.2 多糖的单糖组成分析

通过HPLC 分析裙带菜多糖的单糖组成,结果可以确定裙带菜多糖样品中所含的单糖主要有葡萄糖和甘露糖,再根据出峰面积计算出葡萄糖占样品中单糖含量的76.59%,甘露糖占样品中单糖含量的21.12%。

2.3 多糖的红外光谱结果分析

裙带菜多糖与羧甲基化裙带菜多糖红外光谱图如图1所示,在3253 和3201 cm⁻¹ 处为裙带菜多糖分子和羧甲基化裙带菜多糖分子中-OH 的伸缩振动峰,2916 和2905 cm⁻¹ 分别为裙带菜多糖分子和羧甲基化裙带菜多糖分子中亚甲基 C-H 伸缩振动峰,这两组特征峰都是较为典型的多糖类物质的特征峰。在波长1562 和1620 cm⁻¹ 附近的较为明显的吸收峰,该吸收峰是由 C=O 的伸缩振动引起的^[26];裙带菜多糖经过羧甲基化有新的特征峰出现,在吸收峰为1408 和1332 cm⁻¹ 处分别为羧甲基化裙带菜多糖分子中-COO-的非对称和对称伸缩振动吸收峰^[27-28];在1039 cm⁻¹ 处为羧甲基化裙带菜多糖分子中 C-O-C 对称伸缩振动,是羧甲基化多糖羧甲基特征峰的振动加强,这些特征峰说明了对裙带菜多糖的羧甲基化修饰是成功的^[29]。

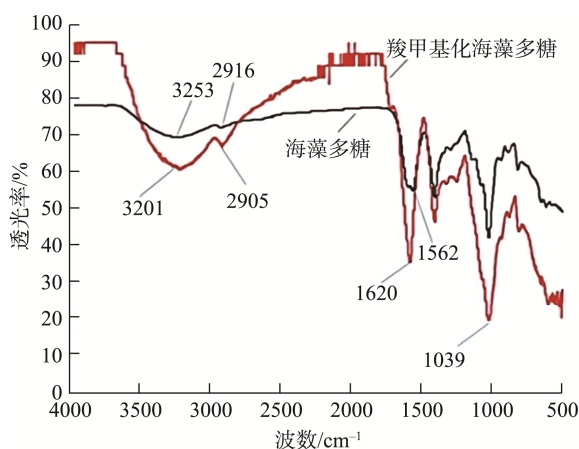
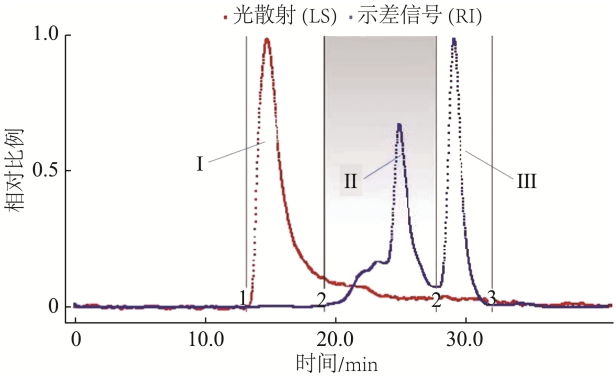


图1 裙带菜多糖的傅里叶红外谱图

Fig.1 Fourier infrared spectrum of *Undaria pinnatifida* polysaccharide

2.4 多糖的激光光散射分析

利用 SEC-MALLS-RI 联用技术, 可得到裙带菜多糖在水溶液中的光散射信号(light scattering, LS)和示差信号(refractive index, RI)与流出时间的关系图(图 2)。图 2 中 LS 与流出时间的关系曲线表示不同流出时间的多糖粒径大小; RI 与流出时间的关系曲线表示不同流出时间的多糖溶液浓度。图 2 中 I 部分表示少量多糖聚集体, II 部分表示多糖峰, III 部分表示溶剂峰。根据示差信号统计, 多糖聚集体所占质量分数为 0.73%, 含量很少, 但由于其粒径大, 故光散射信号较强。



注: I 部分表示少量多糖聚集体, II 部分表示多糖峰, III 部分表示溶剂峰。

图 2 裙带菜多糖重均分子量、LS 和 RI 与流出时间的关系图
Fig.2 Relationship between weight average molecular weight (M_w), LS and RI and the outflow time of *Undaria pinnatifida* polysaccharide

静态光散射可以通过测定流出时间内平均散射光强的角度和浓度, 精确地得到高分子的重均分子量(M_w)、均方根旋转半径(R_w)。分子参数检测结果见表 1, 裙带菜多糖聚集体的 M_w 最大, 为 4.032×10^7 g/mol, 而羧甲基化裙带菜多糖 M_w 为 1.896×10^4 g/mol, 小于裙带菜多糖, 说明羧甲基化裙带菜多糖在衍生化修饰的过程中发生降解。裙带菜多糖 M_w 为 6.935×10^4 g/mol, R_w 为 37.2 nm。由 SEC-MALLS-RI 联用测得 M_w 和 R_w 的连续实验数据点, 可以建立 R_w 与 M_w 之间的关系式: $R_w=K+M_w^\alpha$, 指数 α 与在指定溶剂中大分子的形状和构象相关, 可用于判断高分子在相应溶液中的链构象。方程两边取对数, $\log K$ 为 Y 轴上截距, α 为直线斜率。 α 值接近 1、0.5~0.6 和 0.33 时, 分别表示高分子在溶液中呈现刚性棒状链、无规线团链和球形链构象^[30-32]。经计算得到裙带菜多糖的 α 值为 0.5, 表明裙带菜多糖分子在溶液中呈现无规线团链构象。多分散系数 M_w/M_n 用于说明聚合物的宽度(如多糖)分子量分布, M_w/M_n 的值越大, 分子量分布越宽。由表 1 中裙带菜多糖的多分散系数可知, 提取出来的裙带菜多糖分子量分布较广, 不是很均^[33]。

表 1 SEC/MALLS/RI 测定的裙带菜多糖的分子参数表
Table 1 Molecular parameters of SEC/MALLS/RI determination of *Undaria pinnatifida* polysaccharide

多糖	M_n /(g/mol)	M_w /(g/mol)	多分散系数 M_w/M_n	R_w /nm
裙带菜多糖聚集体	1.420×10^7	4.032×10^7	2.840	49.3
裙带菜多糖	9.608×10^3	6.935×10^4	7.218	37.2
羧甲基化裙带菜多糖	3.013×10^3	1.896×10^4	6.293	-

注: M_n 为数均相对分子质量; M_w/M_n 指多分散系数, - 表示无此项。

2.5 裙带菜多糖和羧甲基化裙带菜多糖的抗氧化性能测定

DPPH 自由基清除实验经常用来测定体外抗氧化活性, 裙带菜多糖和羧甲基化裙带菜多糖清除 DPPH 测定结果见图 3。由图 3 可知, 裙带菜多糖、羧甲基化多糖和维生素 C (vitamin C, VC) 都具有清除 DPPH 自由基的能力。裙带菜多糖和羧甲基化裙带菜多糖对 DPPH 的清除能力均随其浓度的升高而增大, 且裙带菜多糖清除 DPPH 自由基的能力弱于羧甲基化裙带菜多糖, 浓度与清除率之间存在很好的正相关关系, 当裙带菜多糖质量浓度为 7.0 mg/mL 时, DPPH 清除率为 38.33%; 当多糖质量浓度为 4.0 mg/mL 时, 羧甲基化裙带菜多糖对 DPPH 自由基的清除效果最好, 清除率为 45.15%, 可能是羧甲基化导致链构象结构改变, 提高了裙带菜多糖清除 DPPH 自由基的能力^[34-35]。清除 DPPH 自由基的能力依次为 VC>羧甲基化裙带菜多糖>裙带菜多糖, 表明羧甲基化裙带菜多糖具有较好的清除 DPPH 自由基的能力。

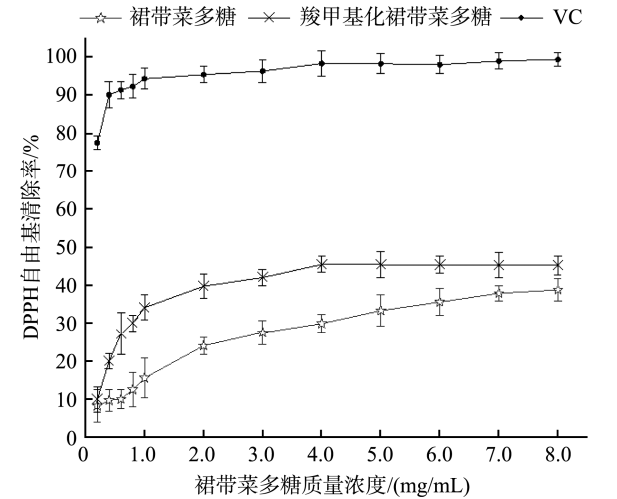


图 3 裙带菜多糖和羧甲基化裙带菜多糖清除 DPPH 测定结果
Fig.3 DPPH removal results of *Undaria pinnatifida* polysaccharide and carboxymethylated *Undaria pinnatifida* polysaccharide

3 结 论

通过 HPLC 分析得到裙带菜多糖的单糖组成,结果表明裙带菜多糖中单糖主要由葡萄糖和甘露糖两种成分组成,各占比 76.59%和 21.12%;通过红外光谱分析表明裙带菜多糖羧甲基化成功;通过 SEC-MALLS-RI 分析,得到裙带菜多糖的重均分子量为 6.935×10^4 g/mol,裙带菜多糖分子在溶液中呈现无规线团链构象。裙带菜多糖和羧甲基化裙带菜多糖的抗氧化活性测定可知,在相同质量浓度下,羧甲基化的裙带菜多糖抗氧化活性强于裙带菜多糖。目前涉及裙带菜多糖结构和活性的研究较少,通过考察裙带菜多糖的结构和抗氧化性等,为裙带菜多糖的开发提供了新的方向,如裙带菜多糖类药物、抗氧化抗衰老产品的开发等,将羧甲基化裙带菜多糖更加广泛地应用于食品行业和医药行业。

参考文献

- [1] 王彩,施松善,王顺春.裙带菜多糖研究进展[J].时珍国医国药,2010,21(1):206-208.
WANG C, CHI SS, WANG SC. Research advances on polysaccharides from *Undaria pinnatifida* [J]. Lishizhen Med Mater Med Res, 2010, 21(1): 206-208.
- [2] 孔珮雯,任丹丹,张临松,等.发酵型裙带菜调味酱脱腥和制作工艺研究[J].食品安全质量检测学报,2019,10(8):2139-2145.
KONG PW, REN DD, ZHANG LS, et al. Deodorization and processing of fermented *Undaria pinnatifida* sauce [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(8): 2139-2145.
- [3] RUPEREZ P. Mineral content of edible marine seaweeds [J]. Food Chem, 2002, 79(1): 23-26.
- [4] PRABHASANKAR P, GANESAN P, BHASKAR N, et al. Edible Japanese seaweed, wakame (*Undaria pinnatifida*) as an ingredient in pasta: chemical, functional and structural evaluation [J]. Food Chem, 2009, 115(2): 501-508.
- [5] 刘山,李冬梅,许喆,等.裙带菜孢子叶多糖体外降血脂活性的研究[J].食品工业,2016,37(11):177-179.
LIU S, LI DM, XU Z, et al. Hypolipidemic activity *in vitro* of polysaccharide from the sporophyll of *Undaria pinnatifida* [J]. Food Ind, 2016, 37(11): 177-179.
- [6] KAWAHARA M, NEMOTO M, NAKATA T, et al. Anti-inflammatory properties of fermented soy milk with *Lactococcus lactis* subsp. *Lactis* S-SU2 in murine macrophage RAW264.7 cells and DSS induced IBD model mice [J]. Int Immunopharmacol, 2015, 26: 295-303.
- [7] KUDA T, EDA M, KATAOKA M, et al. Anti-glycation properties of the aqueous extract solutions of dried algae products and effect of lactic acid fermentation on the properties [J]. Food Chem, 2016, 192: 1109-1115.
- [8] NAKATA T, KYOUI D, TAKAHASHI H, et al. Inhibitory effects of laminaran and alginate on production of putrefactive compounds from soy protein by intestinal microbiota *in vitro* and in rats [J]. Carbohydr Polym, 2016, 143: 61-69.
- [9] 游丽君,黄诗铭,郑桂青,等.裙带菜多糖的结构及抗氧化、免疫调节活性[J].华南理工大学学报(自然科学版),2018,46(11):29-38.
YOU LJ, HUANG SM, ZHENG GQ, et al. Structural, antioxidant activity and immunomodulatory activity of polysaccharides isolated from *Undaria pinnatifida* [J]. J South China Univ Technol (Nat Sci Ed), 2018, 46(11): 29-38.
- [10] 张临松,高万萍,宋悦凡,等.裙带菜孢子叶褐藻聚糖硫酸酯分离树脂的筛选及抗氧化活性研究[J].大连海洋大学学报,2019,34(5):697-703.
ZHANG LS, GAO WP, SONG YF, et al. Resin screening and antioxidant activity of fucoidan from sporophylls of macroalga *Undaria pinnatifida* suringar [J]. J Dalian Ocean Univ, 2019, 34(5): 697-703.
- [11] 秦洸,东方,季宇彬.几种常见藻类在肿瘤治疗中的应用[J].右江民族医学院学报,2013,35(5):684-686.
QIN L, DONG F, JI YB. Application of several common algae in tumor therapy [J]. J Youjiang Med Univ Nat, 2013, 35(5): 684-686.
- [12] 胡康.羧甲基裂褶多糖的制备及其抗氧化、保湿活性研究[D].广州:华南理工大学,2017.
HU K. Study on the preparation, antioxidant activity and moisture retention of carboxymethyl schizophyllan [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2017.
- [13] 林建翠,倪艳,吴琼,等.多糖化学修饰的方法及其对抗肿瘤活性影响的研究进展[J].食品安全质量检测学报,2021,12(4):1261-1266.
LIN JC, NI Y, WU Q, et al. Research progress on chemical modification of polysaccharide and its effect on anti-tumor activity [J], J Food Saf Qual, 2021, 12(4): 1261-1266.
- [14] 曹莉莉,李亮,王芳,等.羧甲基化修饰余甘多糖及生物活性研究[J].中国食品学报,2017,17(10):57-63.
CAO LL, LI L, WANG F, et al. Antioxidant and antineoplastic activities of carboxymethylated polysaccharide from fruits of *Phyllanthus emblic* L. [J]. J Chin Inst Food Sci Technol, 2017, 17(10): 57-63.
- [15] 张遥遥,张梦,胡悦,等.黄精多糖的提纯、硫酸化和羧甲基化修饰及其抗氧化活性研究[J].食品工业科技,2019,40(21):45-51.
ZHANG YY, ZHANG M, HU Y, et al. Purification, sulfation modification and carboxymethylation modification of polysaccharides from *Polygonatum sibiricum* and its antioxidant activity [J]. Sci Technol Food Ind, 2019, 40(21): 45-51.
- [16] 姚秋萍,卫亚丽,杨琼,等.油菜花粉多糖羧甲基化分子修饰及其抗氧化研究[J].食品研究与开发,2017,38(17):26-30.
YAO QP, WEI LY, YANG Q, et al. Carboxymethylated modification and antioxidant activity of rape pollen polysaccharides [J]. Food Res Dev, 2017, 38(17): 26-30.
- [17] 李建,杨波,季宇彬.超声波法提取裙带菜多糖的工艺研究[J].食品与药品,2010,12(11):404-407.
LI J, YANG B, JI YB. Study on extraction technology of *Undaria pinnatifida* polysaccharide by ultrasonic wave [J]. Food Drug, 2010, 12(11): 404-407.
- [18] 张胜帮,于萍,曾小明.超声波-酶解法和超声波法提取裙带菜多糖的比较研究[J].食品科学,2011,32(16):141-145.
ZHANG SB, YU P, ZENG XM. A comparative study of ultrasonic treatment alone and in combination with cellulase hydrolysis for extraction of *Undaria pinnatifida* polysaccharides [J]. Food Sci, 2011, 32(16): 141-145.
- [19] 石颖,侯和胜.裙带菜的生理作用及药用价值研究进展[J].食品与药品,2013,15(3):213-215.
SHI Y, HOU HS. Physiological effect and pharmacological importance of

- Undaria pinnatifida*: A literature review [J]. Food Drug, 2013, 15(3): 213–215.
- [20] NEMOTO M, KUDA T, EDA M, *et al.* Protective effects of mekabu aqueous solution fermented by *Lactobacillus plantarum* Sanriku-SU7 on human enterocyte-like HT-29-luc cells and DSS-induced murine IBD model [J]. Probiotics Antimicro, 2017, 9(1): 48–55.
- [21] KATAI K, LWAMOTO A, KIMURA Y, *et al.* Wakame (*Undaria pinnatifida*) modulates hyperphosphatemia in a rat model of chronic renal failure [J]. J Med Invest, 2015, 62(1-2): 68–74.
- [22] 王艺峰, 徐敏, 洪群峰, 等. 羧甲基化香菇多糖对壳聚糖表面的化学修饰[J]. 高分子材料科学与工程, 2011, 27(8): 109–112.
WANG YF, XU M, HONG QF, *et al.* Chemical modification of chitosan surface by carboxymethylated lentinan [J]. Polym Mater Sci Eng, 2011, 27(8): 109–112.
- [23] 李洋, 马文平, 倪志婧. 宁夏枸杞体外抗氧化机理研究[J]. 食品科学, 2014, 35(1): 79–84.
LI Y, MA WP, NI ZJ. Mechanism underlying the in vitro antioxidant capacity of goji berries [J]. Food Sci, 2014, 35(1): 79–84.
- [24] 孙志涛, 陈芝飞, 郝辉, 等. 羧甲基化黄芪多糖的制备及其保润性能[J]. 天然产物研究与开发, 2016, 28(9): 1427–1433.
SUN ZT, CHEN ZF, HAO H, *et al.* Preparation of carboxymethyl astragalus polysaccharide and its moisture retentivity [J]. Nat Prod Res Dev, 2016, 28(9): 1427–1433.
- [25] 许春平, 孙懿岩, 白家峰, 等. 怀山药多糖的羧甲基化修饰及保润性能[J]. 河南科技大学学报(自然科学版), 2019, 40(6): 70–74, 8–9.
XU CP, SUN YY, BAI JF, *et al.* Carboxymethylation modification and moisture retention properties of Chinese yam polysaccharide [J]. J Henan Univ Sci Technol (Nat Sci Ed), 2019, 40(6): 70–74, 8–9.
- [26] WU Y, YE M, DU Z, *et al.* Carboxymethylation of an exopolysaccharide from *Lachnum* and effect of its derivatives on experimental chronic renal failure [J]. Carbohydr Polym, 2014, 114: 190–195.
- [27] MA L, CHEN Y, WANG X, *et al.* Design, characterization, and *in vitro* antiproliferative efficacy of gemcitabine conjugates based on carboxymethyl glucan [J]. Bioorg Med Chem Lett, 2018, 28(17): 2920–2924.
- [28] SURHIO MM, WANG Y, FANG S, *et al.* Anti-fatigue activity of a *Lachnum* polysaccharide and its carboxymethylated derivative in mice [J]. Bioorg Med Chem Lett, 2017, 27(20): 4777–4780.
- [29] SUFLET DM, POPESCU I, PELIN IM, *et al.* Cationic curdlan: Synthesis, characterization and application of quaternary ammonium salts of curdlan [J]. Carbohydr Polym, 2015, 123: 369–405.
- [30] WYATT PJ. Light scattering and the absolute characterization of macro-molecules [J]. Anal Chim Acta, 1993, 272(1): 1–40.
- [31] LI B, XIE BJ, KENNEDY JF. Study on the molecular chain morphology of konjac glucomannan [J]. Carbohydr Polym, 2006, 64(4): 510–515.
- [32] 何培新, 吴双双, 贺新生, 等. 马勃状硬皮马勃胞外多糖的分子结构及抗氧化活性研究[J]. 河南工业大学学报(自然科学版), 2015, 36(6): 42–50.
HE PX, WU SS, HE XS, *et al.* The molecular structure and antioxidant activity of polysaccharides from *Scleroderma areolatum ehrenb* [J]. J Henan Univ Technol (Nat Sci Ed), 2015, 36(6): 42–50.
- [33] GONÇALVES MAD, PINTO VD, DIAS RCS, *et al.* FTIR-ATR monitoring and SEC/RI/MALLS characterization of ATRP synthesized hyperbranched polyacrylates [J]. Macromol Sym, 2010, 296(1): 210–228.
- [34] YIN TL, BING JC, WEI DW, *et al.* Antioxidant and antimicrobial evaluation of carboxymethylated and hydroxamated degraded polysaccharides from *Sargassum fusiforme* [J]. Biol Macromol, 2018, 118: 1550–1557.
- [35] XU J, LIU W, YAO W, *et al.* Carboxymethylation of a polysaccharide extracted from *Ganoderma lucidum* enhances its antioxidant activities *in vitro* [J]. Carbohydr Polym, 2009, 78(2): 227–234.

(责任编辑: 韩晓红 于梦娇)

作者简介



田 数, 硕士, 工程师, 主要研究方向为香精香料和烟草化学。
E-mail: 535183785@qq.com



许春平, 博士, 教授, 主要研究方向为生物化工与烟草工程。
E-mail: xuchunping05@163.com