

# 油茶籽粕多糖不同分子修饰产物的抗氧化活性

杨建安<sup>1,2</sup>, 张超<sup>1</sup>, 文焱炳<sup>2</sup>, 方芳<sup>1</sup>

(1. 长沙理工大学 化学与食品工程学院, 长沙 410114; 2. 贵州省化工研究院, 贵阳 550002)

**摘要:**为比较不同修饰方法对油茶籽粕多糖抗氧化活性的影响,通过硫酸酯化、羧甲基化及乙酰化3种方法对纯化的油茶籽粕多糖(COP)进行分子修饰,以制备具有不同取代度的COP。采用体外实验法,以羟自由基( $\cdot\text{OH}$ )、超氧阴离子自由基( $\cdot\text{O}_2^-$ )及DPPH自由基(DPPH $\cdot$ )清除率为指标,探究COP及其分子修饰产物的抗氧化活性。结果表明:较低取代度的硫酸酯化修饰能提高COP对 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 以及DPPH $\cdot$ 的清除能力;高取代度的羧甲基化修饰能提高COP对 $\cdot\text{OH}$ 的清除能力,低取代度的羧甲基化修饰则能提高COP对DPPH $\cdot$ 的清除能力;高取代度的乙酰化修饰COP对 $\cdot\text{OH}$ 和DPPH $\cdot$ 的清除效果更好;羧甲基化修饰和乙酰化修饰COP均会削弱其对 $\cdot\text{O}_2^-$ 的清除能力。总之,适度的分子修饰能提高COP的抗氧化活性。

**关键词:**油茶籽粕;多糖;分子修饰;抗氧化活性

中图分类号:TS229;O629.1

文献标识码:A

文章编号:1003-7969(2022)10-0143-06

## Antioxidant activity of different molecular modified products of polysaccharide from *Camellia oleifera* seed meal

YANG Jian'an<sup>1,2</sup>, ZHANG Chao<sup>1</sup>, WEN Yanbing<sup>2</sup>, FANG Fang<sup>1</sup>

(1. School of Chemistry and Food Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410114, China; 2. Guizhou Research Institute of Chemical Engineering, Guiyang 550002, China)

**Abstract:** In order to compare the effects of different modification methods on the antioxidant activity of polysaccharide from *Camellia oleifera* seed meal, the purified polysaccharides from *Camellia oleifera* seed meal (COP) was molecularly modified by sulfation, carboxymethylation and acetylation to prepare COP with different degrees of substitution. Using an in vitro test method, the antioxidant activity of COP and its molecular modification products was investigated with the scavenging rate of hydroxyl radical ( $\cdot\text{OH}$ ), superoxide anion radical ( $\cdot\text{O}_2^-$ ) and DPPH radical (DPPH $\cdot$ ) as indicators. The results showed that the sulfation modification with low degree of substitution could improve the scavenging ability of COP on  $\cdot\text{OH}$ ,  $\cdot\text{O}_2^-$  and DPPH $\cdot$ . Carboxymethylation with high degree of substitution could improve the ability of COP to scavenge  $\cdot\text{OH}$ , and carboxymethylation with low degree of substitution could increase the ability of COP to scavenge DPPH $\cdot$ . The acetylated modified COP with high degree of substitution had better scavenging effect on  $\cdot\text{OH}$  and DPPH $\cdot$ . Carboxymethylation and acetylation could reduce the ability of COP to scavenge  $\cdot\text{O}_2^-$ . In conclusion, moderate molecular modification can improve the antioxidant activity of COP.

**Key words:** *Camellia oleifera* seed meal; polysaccharide; molecular modification; antioxidant activity

收稿日期:2021-08-12;修回日期:2022-04-16

基金项目:贵州省科技计划项目“黔科合支撑”([2020]1Y143号);贵州省科学技术基金重点项目“黔科合基础”([2017]1414);湖南省教育厅优秀青年项目(19B015);湖南省重点研发项目(2020SK2100)

作者简介:杨建安(1981),男,高级工程师,硕士,主要从事食品化工方面的研究工作(E-mail)2281088229@qq.com。

通信作者:方芳,副教授,博士(E-mail)82710069@qq.com。

多糖是一类由不少于10个单糖分子通过糖苷键结合而成的多羟基醛或者酮的高分子聚合物<sup>[1]</sup>。研究表明,天然植物多糖具有抗肿瘤<sup>[2-3]</sup>、降血

糖<sup>[4]</sup>、降血脂<sup>[5-6]</sup>、抗氧化<sup>[7-8]</sup>、抗菌<sup>[9-10]</sup>等多种生物活性。油茶籽粕是油茶籽榨油后的副产物,含有多糖、脂肪、茶皂素、蛋白质等多种物质<sup>[11]</sup>。油茶籽粕中含有 20% ~ 40% 的多糖<sup>[12]</sup>。油茶籽粕多糖(COP)具有很高的药用价值,但其活性弱,存在溶解度差等不足,导致其难以广泛应用,而对 COP 进行分子修饰可提高和改善其生物活性,促进其应用<sup>[13]</sup>。天然植物多糖经硫酸酯化、羧甲基化修饰后,可以显著提高其在水中的溶解性,而且能显著增强其生物活性甚至被赋予新的生物活性<sup>[14]</sup>;天然植物多糖经乙酰化修饰后,其理化性质,特别是疏水性和硬度等变化显著<sup>[15-16]</sup>。目前,对于 COP 生物活性的研究比较广泛,但其分子修饰及修饰后产物生物活性变化尚缺乏深入系统的研究。因此,本文采用硫酸酯化、羧甲基化及乙酰化 3 种分子修饰方法对 COP 进行改性,考察 3 种多糖分子修饰方法对其抗氧化活性的影响,为进一步进行 COP 构效关系的研究及其在医药保健食品领域中的广泛应用奠定技术基础。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

#### 1.1.1 原料与试剂

油茶籽饼,购于湖南平江;氯磺酸、吡啶、氯化钡、硫酸钾、氯乙酸、乙酸酐、羟基乙酸、盐酸羟胺、三氯化铁、2,7-二羟基萘、 $\alpha$ -五乙酰基葡萄糖等,均为分析纯。

#### 1.1.2 仪器与设备

85-2 型恒温磁力搅拌器,常州亿通分析仪器制造有限公司;RE-201D 旋转蒸发器、DZF-6010 真空干燥箱,巩义市予华仪器有限责任公司;723 型紫外分光光度计,天津冠泽科技有限公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 COP 的制备

油茶籽饼经 60℃ 真空干燥、粉碎过 0.42 mm (40 目)筛后,用石油醚(固液比 1:4)回流脱脂 4 h,然后采用 95% 乙醇,在料液比 1:8、时间 2 h、温度 70℃ 的条件下对其中的茶皂素进行脱除,离心收集沉淀,干燥后即得脱除茶皂素的油茶籽粕粉。将脱除茶皂素的油茶籽粕粉按固液比 1:10 加入蒸馏水,在 75℃ 下搅拌浸提 3 h,离心后取上层清液,沉淀再次浸提,经 3 次浸提后,合并上清液,即得 COP 水提液。将 COP 水提液旋蒸浓缩至原来体积的 1/4,用 Sevag 法除去蛋白,然后加入 4 倍体积 95% 乙醇,于 4℃ 下醇沉 24 h 后再离心,将沉淀冷冻干燥即得 COP。

#### 1.2.2 COP 的分子修饰

##### 1.2.2.1 硫酸酯化修饰

精准称取 500 mg COP 均匀分散于 30 mL 无水甲酰胺中,于一定水浴温度下加入 10 mL 酯化试剂(氯磺酸与吡啶混合物),搅拌反应一定时间后,在冰浴中冷却至室温,用 5 mol/L NaOH 溶液调节溶液 pH 至中性,再加入 4 倍体积的无水乙醇搅拌均匀,放置一段时间后于 6 000 r/min 下离心 16 min,取沉淀并在蒸馏水中透析 3 d。透析液再次经无水乙醇醇沉,取沉淀冷冻干燥即得硫酸酯化修饰多糖(S-COP)。采用氯化钡-明胶比浊法测定 S-COP 的硫酸基取代度<sup>[17]</sup>。

调整反应条件,制备 4 种不同取代度的 S-COP,其修饰多糖的制备工艺条件详见表 1。

表 1 硫酸酯化油茶籽粕多糖的制备条件及取代度

样品	V(氯磺酸): V(吡啶)	反应 温度/℃	反应 时间/h	取代度
S-COP-A	1:4	80	3	0.899
S-COP-B	1:4	60	1	1.002
S-COP-C	1:5	60	3	1.183
S-COP-D	1:4	60	4	1.235

##### 1.2.2.2 羧甲基化修饰

取 240 mg COP 于三角瓶中,加入 20 mL 1.5 mol/L 的 NaOH 溶液和 25 mL 异丙醇充分溶解,边搅拌边缓慢加入 3 g 氯乙酸,充分混匀后,在一定温度下搅拌反应一定时间,然后于室温下冷却,用乙酸中和溶液 pH 至 7.0,用滤纸过滤后,滤液在蒸馏水中透析 72 h,透析袋内溶液经 75% 乙醇沉淀,将沉淀真空浓缩后冷冻干燥,即得羧甲基化修饰多糖(C-COP)。采用分光光度法测定 C-COP 的羧甲基取代度<sup>[18]</sup>。

调整反应条件,制备 4 种不同取代度的 C-COP,其修饰多糖的制备工艺条件详见表 2。

表 2 羧甲基化油茶籽粕多糖的制备条件及取代度

样品	反应温度/℃	反应时间/h	取代度
C-COP-A	40	3	0.232
C-COP-B	50	3	0.356
C-COP-C	60	1	0.423
C-COP-D	60	3	0.665

##### 1.2.2.3 乙酰化修饰

取 100 mg COP 于三角瓶中,加入 10 mL 蒸馏水充分溶解,并用质量分数 10% 的 NaOH 溶液调节 pH 至 9.6,然后加入乙酸酐,在一定温度下反应一定时间,期间用滴管滴加质量分数 10% 的 NaOH 溶液,使反应体系的 pH 保持在(9.6 ± 0.6)。反应结束

后将反应液加入 100 mL 无水乙醇中并在 6 °C 下沉淀 8 h, 然后于 6 000 r/min 下离心 16 min, 弃去上清液, 沉淀用少量蒸馏水溶解, 装透析袋中透析 72 h, 未透析部分经低温真空浓缩后冷冻干燥, 即得乙酰化修饰多糖(Ac-COP)。采用羟胺比色法测定 Ac-COP 的乙酰基取代度<sup>[19]</sup>。

调整反应条件, 制备 4 种不同取代度的 Ac-COP, 其修饰多糖的制备工艺条件详见表 3。

表 3 乙酰化油茶籽粕多糖的制备条件及取代度

样品	乙酸酐用量/mL	反应温度/°C	反应时间/h	取代度
Ac-COP-A	3	30	3	0.171
Ac-COP-B	2	60	1	0.268
Ac-COP-C	3	60	4	0.333
Ac-COP-D	3	60	3	0.400

### 1.2.3 抗氧化活性的测定

#### 1.2.3.1 对羟自由基( $\cdot\text{OH}$ )清除效果的测定

配制 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 mg/mL 的 COP 及其分子修饰产物溶液, 分别取 1 mL 于试管中, 加入 25 mmol/L  $\text{FeSO}_4$  溶液 1 mL、2 mmol/L 水杨酸钠溶液 1 mL 和 6 mmol/L  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液 1 mL, 在 37 °C 反应 1 h, 于 510 nm 处测定吸光度。以蒸馏水为空白对照<sup>[20]</sup>。按下式计算  $\cdot\text{OH}$  清除率( $Y$ )。实验重复 3 次, 最终结果以 3 次测试结果平均值表示。

$$Y = \frac{A_0 - (A_1 - A_2)}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $A_0$ 为不加样时吸光度; $A_1$ 为加样后吸光度; $A_2$ 为空白对照吸光度。

#### 1.2.3.2 对超氧阴离子自由基( $\cdot\text{O}_2^-$ )清除效果的测定

配制 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 mg/mL 的 COP 及其分子修饰产物溶液, 分别取 1 mL 于试管中, 加入 0.05 mol/L Tris-HCl 缓冲液 4.5 mL 和 25 mmol/L 邻苯三酚溶液 0.4 mL, 于 25 °C 反应 5 min, 然后加入 8 mmol/L HCl 溶液 1 mL 终止反应, 于 299 nm 处测定吸光度。以蒸馏水为空白对照。按下式计算  $\cdot\text{O}_2^-$  清除率( $Y$ )。实验重复 3 次, 最终结果以 3 次测试结果平均值表示。

$$Y = \frac{A_0 - (A_1 - A_2)}{A_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: $A_0$ 为不加样时吸光度; $A_1$ 为加样后吸光度; $A_2$ 为空白对照吸光度。

#### 1.2.3.3 对 DPPH 自由基(DPPH $\cdot$ )清除效果的测定

配制 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 mg/mL 的 COP 及

其分子修饰产物溶液, 分别取 1.0 mL 于试管中, 加入 0.2 mmol/L DPPH-乙醇溶液 1.0 mL, 摇匀。将混合物剧烈振荡并放置在铝箔覆盖的试管中反应 30 min 后, 采用紫外可见分光光度计在 517 nm 处测定吸光度<sup>[21]</sup>。按下式计算 DPPH $\cdot$ 清除率( $Y$ )。实验重复 3 次, 最终结果以 3 次测试结果的平均值表示。

$$Y = \frac{A_0 - (A_1 - A_2)}{A_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中: $A_0$ 为 1 mL 无水乙醇与 1 mL DPPH-乙醇溶液的吸光度; $A_1$ 为 1 mL DPPH-乙醇溶液和 1 mL 多糖样品的吸光度; $A_2$ 为 1 mL 多糖样品和 2 mL 无水乙醇的吸光度。

## 2 结果与分析

### 2.1 硫酸酯化修饰对 COP 抗氧化活性的影响

#### 2.1.1 对 $\cdot\text{OH}$ 的清除作用

COP 及 S-COP 对  $\cdot\text{OH}$  的清除作用如图 1 所示。由图 1 可以看出, 在 0.2 ~ 1.0 mg/mL 的范围内, COP 及 S-COP 的质量浓度与  $\cdot\text{OH}$  清除率呈正相关。当质量浓度为 1.0 mg/mL 时, COP、S-COP-A、S-COP-B、S-COP-C、S-COP-D 对  $\cdot\text{OH}$  的清除率分别为 48.7%、51.2%、54.7%、46.1%、37.8%。与 COP 相比, 取代度相对低的 S-COP-A 和 S-COP-B 的  $\cdot\text{OH}$  清除率提高, 而取代度相对高的 S-COP-C 和 S-COP-D 的  $\cdot\text{OH}$  清除率有所下降, 说明一定程度的硫酸酯化修饰有利于对  $\cdot\text{OH}$  的清除, 但过度硫酸酯化修饰会降低对  $\cdot\text{OH}$  的清除活性, 这与徐田甜等<sup>[22]</sup>的研究结果相似。

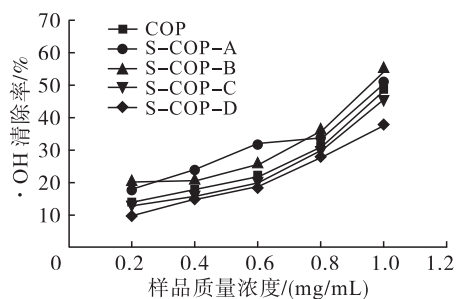


图 1 COP 及 S-COP 对  $\cdot\text{OH}$  的清除作用

#### 2.1.2 对 $\cdot\text{O}_2^-$ 的清除作用

COP 及 S-COP 对  $\cdot\text{O}_2^-$  的清除作用如图 2 所示。由图 2 可以看出, 在质量浓度为 0.2 ~ 1.0 mg/mL 的范围内, COP 及 S-COP 的质量浓度与  $\cdot\text{O}_2^-$  清除率呈正相关。当质量浓度为 1.0 mg/mL 时, COP、S-COP-A、S-COP-B、S-COP-C、S-COP-D 的  $\cdot\text{O}_2^-$  清除率分别为 38.2%、43.3%、50.4%、36.1%、29.8%。低取代度的 S-COP-A 和 S-

COP-B 相比 COP 对  $\cdot\text{O}_2^-$  的清除能力均有一定程度的增强,而高取代度的 S-COP-C 和 S-COP-D 相比 COP 对  $\cdot\text{O}_2^-$  的清除能力均有一定程度的减弱,说明过度硫酸酯化修饰不利于 COP 对  $\cdot\text{O}_2^-$  清除活性的提高。

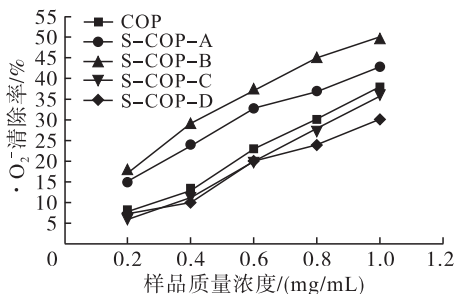


图2 COP及S-COP对 $\cdot\text{O}_2^-$ 的清除作用

### 2.1.3 对 DPPH $\cdot$ 的清除作用

COP 及 S-COP 对 DPPH $\cdot$  的清除作用如图 3 所示。由图 3 可以看出,当多糖质量浓度为 0.2 ~ 1.0 mg/mL 时,COP 和 S-COP 均对 DPPH $\cdot$  具有清除作用,且清除能力有明显浓度依赖性,两者呈正相关。当质量浓度为 1.0 mg/mL 时,COP、S-COP-A、S-COP-B、S-COP-C、S-COP-D 对 DPPH $\cdot$  的清除率分别为 49.7%、42.7%、59.2%、32.3%、37.7%,说明适度的硫酸酯化修饰可以提高 COP 对 DPPH $\cdot$  的清除能力。

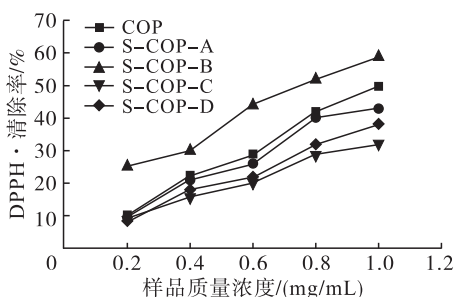


图3 COP及S-COP对DPPH $\cdot$ 的清除作用

综上,硫酸酯化修饰 COP 对  $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$  以及 DPPH $\cdot$  均有清除效果,4 种不同取代度的 S-COP 中,取代度为 1.002 的产物抗氧化活性最强。

## 2.2 羧甲基化修饰对 COP 抗氧化活性的影响

### 2.2.1 对 $\cdot\text{OH}$ 的清除作用

COP 及 C-COP 对  $\cdot\text{OH}$  的清除作用如图 4 所示。由图 4 可以看出:COP 及 C-COP 对  $\cdot\text{OH}$  均具有良好的清除作用;在 0.2 ~ 1.0 mg/mL 的范围内,COP 及 C-COP 对  $\cdot\text{OH}$  的清除能力与其质量浓度呈正相关。当质量浓度为 1.0 mg/mL 时,COP、C-COP-A、C-COP-B、C-COP-C、C-COP-D 对  $\cdot\text{OH}$  的清除率分别为 48.7%、49.7%、52.1%、63.4%、78.6%。不同取代度的 C-COP 相比 COP

对  $\cdot\text{OH}$  清除能力均有提高,可能是由于修饰后改变了多糖的链构象结构特征<sup>[23]</sup>,增强了活性中心捕获  $\cdot\text{OH}$  的能力<sup>[22]</sup>。

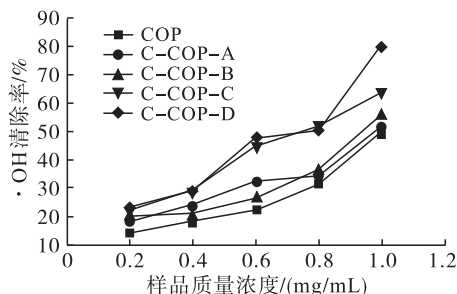


图4 COP及C-COP对 $\cdot\text{OH}$ 的清除作用

### 2.2.2 对 $\cdot\text{O}_2^-$ 的清除作用

COP 及 C-COP 对  $\cdot\text{O}_2^-$  的清除作用如图 5 所示。由图 5 可以看出,在 0.2 ~ 1.0 mg/mL 的范围内,COP 和 C-COP 的质量浓度与  $\cdot\text{O}_2^-$  清除率呈正相关。当质量浓度为 1.0 mg/mL 时,COP、C-COP-A、C-COP-B、C-COP-C、C-COP-D 对  $\cdot\text{O}_2^-$  的清除率分别为 38.2%、36.8%、35.3%、32.7%、35.1%。不同取代度的 C-COP 相比 COP 对  $\cdot\text{O}_2^-$  清除能力均有降低,说明羧甲基化修饰不利于 COP 对  $\cdot\text{O}_2^-$  的清除作用,这可能是因为经过修饰后 COP 的空间结构发生变化,影响了其对  $\cdot\text{O}_2^-$  的清除作用。

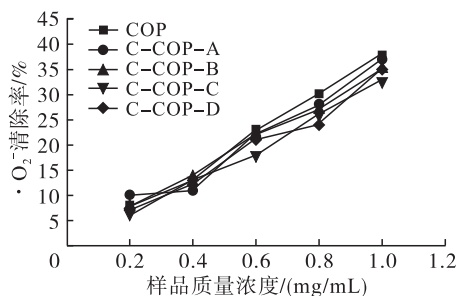


图5 COP及C-COP对 $\cdot\text{O}_2^-$ 的清除作用

### 2.2.3 对 DPPH $\cdot$ 的清除作用

COP 及 C-COP 对 DPPH $\cdot$  的清除作用如图 6 所示。由图 6 可以看出,在 0.2 ~ 1.0 mg/mL 的范围内,COP 和 C-COP 对 DPPH $\cdot$  均具有清除作用,且清除能力有明显浓度依赖性,即随着多糖质量浓度的增加其 DPPH $\cdot$  清除率也不断提高。当质量浓度为 1.0 mg/mL 时,COP、C-COP-A、C-COP-B、C-COP-C、C-COP-D 对 DPPH $\cdot$  的清除率分别为 49.7%、59.2%、67.7%、35.7%、45.2%。不同取代度的 C-COP 相比 COP 对 DPPH $\cdot$  的清除能力的影响不同,低取代度的 C-COP-A、C-COP-B 对 DPPH $\cdot$  的清除能力有一定程度的增强,而高取代度的 C-COP-C、C-COP-D 对 DPPH $\cdot$  自由

基的清除能力有一定程度的降低,这与胡康<sup>[24]</sup>的研究结果一致。

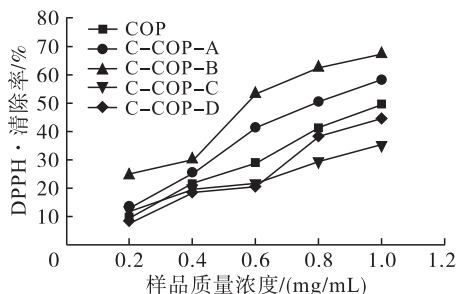


图6 COP及C-COP对DPPH·的清除作用

综上,在本实验条件下,不同取代度的羧甲基化修饰均能提高COP对 $\cdot\text{OH}$ 的清除能力,且取代度越高,对 $\cdot\text{OH}$ 的清除能力越强,低取代度的羧甲基化修饰则能提高COP对DPPH·的清除能力,但羧甲基化修饰不利于COP对 $\cdot\text{O}_2^-$ 的清除作用。

### 2.3 乙酰化修饰对COP抗氧化活性的影响

#### 2.3.1 对 $\cdot\text{OH}$ 的清除作用

COP及Ac-COP对 $\cdot\text{OH}$ 的清除作用如图7所示。由图7可以看出,在0.2~1.0 mg/mL的范围内,COP及Ac-COP的质量浓度与 $\cdot\text{OH}$ 清除率呈正相关。当质量浓度为1.0 mg/mL时,COP、Ac-COP-A、Ac-COP-B、Ac-COP-C、Ac-COP-D对 $\cdot\text{OH}$ 的清除率分别为48.7%、53.8%、68.7%、76.3%、82.8%。不同取代度的Ac-COP相比COP对 $\cdot\text{OH}$ 清除能力均有提高,这可能是因为引入乙酰基后,COP支链伸展,羟基暴露,从而有利于捕捉自由基,提高其清除率。

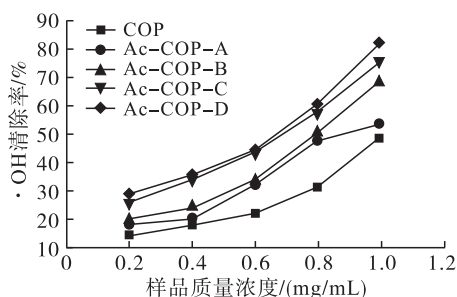


图7 COP及Ac-COP对 $\cdot\text{OH}$ 的清除作用

#### 2.3.2 对 $\cdot\text{O}_2^-$ 的清除作用

COP及Ac-COP对 $\cdot\text{O}_2^-$ 的清除作用如图8所示。由图8可以看出,在0.2~1.0 mg/mL的范围内,COP及Ac-COP的质量浓度与 $\cdot\text{O}_2^-$ 清除率呈正相关。当质量浓度为1.0 mg/mL时,COP、Ac-COP-A、Ac-COP-B、Ac-COP-C、Ac-COP-D对 $\cdot\text{O}_2^-$ 的清除率分别为38.2%、37.4%、36.4%、33.3%、30.6%。不同取代度的Ac-COP相比COP对 $\cdot\text{O}_2^-$ 的清除能力均有不同程度的下降,说明乙酰

化修饰COP会削弱COP对 $\cdot\text{O}_2^-$ 的清除能力,这可能是因为经过修饰后,乙酰基不同程度地改变了COP分子的定向性和横向次序,使多糖空间排布发生了较大变化,从而影响了COP的抗 $\cdot\text{O}_2^-$ 活性<sup>[22]</sup>。

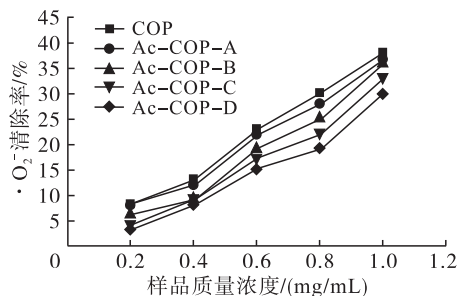


图8 COP及Ac-COP对 $\cdot\text{O}_2^-$ 的清除作用

#### 2.3.3 对DPPH·的清除作用

COP及Ac-COP对DPPH·的清除作用如图9所示。由图9可以看出,COP和Ac-COP对DPPH·均具有清除作用,且清除能力与其质量浓度呈正相关,另外,随着取代度的增加,Ac-COP对DPPH·的清除能力提高。当质量浓度为1.0 mg/mL时,COP、Ac-COP-A、Ac-COP-B、Ac-COP-C、Ac-COP-D对DPPH·的清除率分别为49.7%、51.8%、54.3%、57.6%、60.4%。不同取代度的Ac-COP相比COP对DPPH·的清除能力均有增强,这可能是因为乙酰基使糖链的伸展发生变化,导致多糖的羟基暴露,Ac-COP在水中的溶解度增加而导致其对DPPH·的清除作用增强<sup>[22]</sup>。

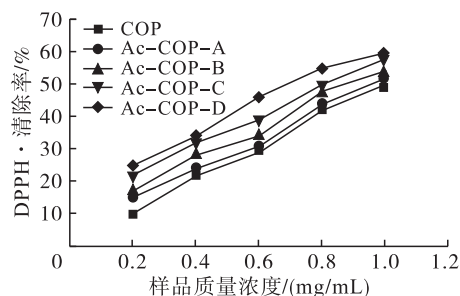


图9 COP及Ac-COP对DPPH·的清除作用

综上,乙酰化修饰能提高COP对 $\cdot\text{OH}$ 和DPPH·的清除能力,且取代度越高,对 $\cdot\text{OH}$ 和DPPH·的清除能力越强,而乙酰化修饰COP对 $\cdot\text{O}_2^-$ 的清除能力有所下降。

## 3 结论

在本实验条件下,COP及其硫酸酯化修饰、羧甲基化修饰、乙酰化修饰产物对自由基的清除能力均与其质量浓度呈正相关。硫酸酯化修饰COP具有一定的 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 以及DPPH·清除能力,且较低取代度的硫酸酯化修饰COP的抗氧化活性较COP提高,其中以取代度1.002的最强。羧甲基化

修饰可以提高 COP 对 ·OH 的清除能力,且清除能力随取代度的增大而增大,而低取代度的羧甲基化修饰可提高 COP 对 DPPH · 的清除能力。不同取代度的乙酰化修饰均能提高 COP 对 ·OH 和 DPPH · 的清除能力,且取代度越高,对 ·OH 和 DPPH · 的清除能力越强。但羧甲基化修饰和乙酰化修饰均会削弱 COP 对 ·O<sub>2</sub> 的清除能力。研究结果说明,适度的分子修饰能提高 COP 的抗氧化活性。

#### 参考文献:

- [1] XIA S, ZHAI Y, WANG X, et al. Phosphorylation of polysaccharides: a review on the synthesis and bioactivities [J]. *Int J Biol Macromol*, 2021, 184(8): 946–954.
- [2] JIN X, NING Y. Antioxidant and antitumor activities of the polysaccharide from seed cake of *Camellia oleifera* Abel [J]. *Int J Biol Macromol*, 2012, 51(4): 364–368.
- [3] JI X, HOU C, GAO Y, et al. Metagenomic analysis of gut microbiota modulatory effects of jujube (*Ziziphus jujuba* Mill.) polysaccharides in a colorectal cancer mouse model [J]. *Food Funct*, 2020, 11(12): 163–173.
- [4] 肖建琪, 李达, 张杰, 等. 蒿属植物降糖活性成分及提取方法研究进展[J]. *药学进展*, 2019, 43(1): 59–63.
- [5] CHEN M, XU J, WANG Y, et al. *Arctium lappa* L. polysaccharide can regulate lipid metabolism in type 2 diabetic rats through the SREBP-1/SCD-1 axis[J/OL]. *Carbohydr Res*, 2020, 494(8): 108055[2021-08-12]. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2020.108055>.
- [6] 张宽朝, 马皖燕, 文汉. 油茶籽多糖降血糖作用的初步研究[J]. *食品工业科技*, 2014, 35(2): 337–339.
- [7] CHEN L, LONG R, HUANG G, et al. Extraction and antioxidant activities in vivo of pumpkin polysaccharide[J/OL]. *Ind Crop Prod*, 2020, 146(4): 112199[2021-08-12]. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112199>.
- [8] JIA S, LI F, LIU Y, et al. Effects of extraction methods on the antioxidant activities of polysaccharides from *Agaricus blazei* Murrill[J]. *Int J Biol Macromol*, 2013, 62(1): 66–69.
- [9] HAJJI M, HAMDI M, SELLIMI S, et al. Structural characterization, antioxidant and antibacterial activities of a novel polysaccharide from *Periploca laevigata* root barks [J]. *Carbohydr Polym*, 2019, 206(2): 380–388.
- [10] 段雨萍, 苗丽坤, 孙炜炜, 等. 油茶多糖的提取及生物活性研究进展[J]. *粮食与油脂*, 2020, 33(11): 26–28.
- [11] GAO C, CAI C, LIU J, et al. Extraction and preliminary purification of polysaccharides from *Camellia oleifera* Abel. seed cake using a thermoseparating aqueous two-phase system based on EOPO copolymer and deep eutectic solvents[J/OL]. *Food Chem*, 2020, 313(3): 126164[2021-08-12]. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126164>.
- [12] 徐迪, 徐冰彦, 张浩, 等. 油茶子饼粕多糖的降血糖活性研究[J]. *湖北农业科学*, 2019, 58(20): 147–151, 160.
- [13] 陈灿辉, 江文韬, 林彤, 等. 竹笋多糖的提取、结构鉴定与生理功效研究进展[J]. *江苏农业学报*, 2019, 35(6): 1513–1520.
- [14] SOLHI L, SUN H S, DASWANI S H, et al. Controlled sulfation of mixed-linkage glucan by response surface methodology for the development of biologically applicable polysaccharides [J/OL]. *Carbohydr Polym*, 2021, 269(10): 118275[2021-08-12]. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118275>.
- [15] CHEN Y, ZHANG H, WANG Y, et al. Acetylation and carboxymethylation of the polysaccharide from *Ganoderma atrum* and their antioxidant and immunomodulating activities[J]. *Food Chem*, 2014, 156(8): 279–288.
- [16] 王晓璐, 汲晨锋. 多糖修饰物及其抗肿瘤作用机制研究[J]. *氨基酸和生物资源*, 2015, 37(4): 12–17.
- [17] 汤威威, 张宇, 王宇亮, 等. 硫酸酯化沙棘叶多糖的制备及其解酒作用[J]. *食品研究与开发*, 2019, 49(17): 47–51.
- [18] 王玉蓉, 冯斌, 巨佳, 等. 羧甲基化白及多糖-壳聚糖载姜黄素聚电解质复合膜的制备及其表征[J]. *中草药*, 51(4): 978–985.
- [19] HITRI K, KUTTEL M M, DE BENEDETTO G, et al. O-acetylation of typhoid capsular polysaccharide confers polysaccharide rigidity and immunodominance by masking additional epitopes [J]. *Vaccine*, 2019, 37(29): 3866–3875.
- [20] YANG H X, DENG J J, YUAN Y, et al. Two novel exopolysaccharides from *Bacillus amyloliquefaciens* C-1: antioxidation and effect on oxidative stress [J]. *Curr Microbiol*, 2015, 70(2): 298–306.
- [21] 韩丹. 滑子菇多糖提取、结构及体外抗氧化活性研究[D]. 天津:天津科技大学, 2018.
- [22] 徐田甜, 陈义勇. 松树蕈多糖乙酰化修饰工艺及其抗氧化活性[J]. *食品与发酵工业*, 2017, 43(4): 164–170.
- [23] 周际松, 汪芷玥, 汤凯, 等. 羧甲基化茯苓多糖的抗氧化性分析[J]. *中国食品添加剂*, 2020, 31(7): 120–125.
- [24] 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.