

李竹嘉, 徐静雯, 赵勇. 紫菜活性成分提取技术及其功能特性研究进展 [J]. 食品工业科技, 2022, 43(20): 437-446. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021090301

LI Zhujia, XU Jingwen, ZHAO Yong. Research Progress on Extraction Technology and Functional Characteristics of Active Components from *Porphyra*[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(20): 437-446. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021090301

· 专题综述 ·

紫菜活性成分提取技术及其功能特性研究进展

李竹嘉¹, 徐静雯^{1,2,3,*}, 赵 勇^{1,2,3,*}

(1. 上海海洋大学食品学院, 上海 201306;

2. 农业农村部水产品贮藏保鲜质量安全风险评估实验室(上海), 上海 201306;

3. 上海海洋大学食品质量安全检测实验室, 上海 201306)

摘要: 紫菜是我国一种具有重要经济和研究价值的海藻, 营养组成上主要含有多糖、藻胆蛋白等营养成分及多酚等活性物质, 因此具有良好的抗氧化、抗肿瘤、抗心血管疾病和免疫调节等功效。本文总结了紫菜中营养素多糖、蛋白、多酚等的常见提取方法及体外和体内模型下抗氧化、抗肿瘤、调节免疫等生物活性功能的最新研究进展, 以期对紫菜进一步高价值开发利用提供参考和借鉴。

关键词: 紫菜, 活性成分, 多糖, 多肽, 多酚, 功能活性

中图分类号: TS254.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2022)20-0437-10

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2021090301



本文网刊:

Research Progress on Extraction Technology and Functional Characteristics of Active Components from *Porphyra*

LI Zhujia¹, XU Jingwen^{1,2,3,*}, ZHAO Yong^{1,2,3,*}

(1. College of Food Science and Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China;

2. Laboratory of Quality & Safety Risk Assessment for Aquatic Product on Storage and Preservation (Shanghai), Shanghai 201306, China;

3. Laboratory of Food Quality and Safety Testing, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

Abstract: *Porphyra* is an algae with important economic and research value in China. Its nutritional composition mainly contains polysaccharide, phycobiliprotein and active substances such as polyphenols, and has good antioxidant, antitumour, anti-cardiovascular disease and immunomodulatory effects. This review summarises the common extraction methods of nutrients such as polysaccharides, proteins and polyphenols from *Porphyra* and the latest research progress on bioactive functions such as antioxidant, antitumour and immune modulation under *in vitro* and *in vivo* models, which would provide reference for further high value development and utilization of *Porphyra*.

Key words: *Porphyra*; bioactive compounds; polysaccharide; polypeptide; polyphenols; biological activities

紫菜(*Pyropia/Porphyra* spp.)在系统分类学上隶属于红藻门(Rhodophyta), 原红藻纲(Protofloridae), 红毛菜目(Bangiales), 红毛菜科(Bangiaceae), 是一类生长在潮间带的海藻, 其分布范围涵盖了寒带

到热带海域^[1]。在众多紫菜种类中, 条斑紫菜(*Pyropia yezoensis*)和坛紫菜(*Pyropia haitanensis*)是我国两种最重要的经济海藻, 为我国创造了很高的经济价值。其中坛紫菜在我国东南沿海广泛种植, 产量约占

收稿日期: 2021-09-26

基金项目: 上海海洋大学博士启动项目(A2-2006-21-200314)。

作者简介: 李竹嘉(1997-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 食品加工与营养, E-mail: lizhujia0303@163.com。

* 通信作者: 徐静雯(1990-), 女, 博士, 副教授, 研究方向: 食品加工与营养, E-mail: jwxu@shou.edu.cn。

赵勇(1975-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 食品安全与生物技术, E-mail: yzhaoh@shou.edu.cn。

全国紫菜的 75%^[2]。2019 年我国紫菜产量约为 2.12 万吨,较 2018 年增长了 5.22%^[3]。紫菜具有非常高的营养价值,早在《本草纲目》已有“紫菜可以主治热气,癭结积块之症”的报道,而现代研究发现紫菜富含蛋白质、多种维生素和矿物质,且脂肪含量较低,是一种理想的保健食品。随着现代社会对于饮食结构的不断重视,天然产物中对生活有益的活性成分正受到广泛的关注。紫菜兼有丰富的营养及食用价值,在开发功能性产品方面具有非常广阔的应用前景。文章针对紫菜多糖、藻胆蛋白、多酚等功能性物质及其提取技术研究现状进行综述,旨在全面阐释紫菜的营养价值及其健康功效,并为拓宽紫菜产业发展空间及加快开发紫菜活性成分应用提供科学参考。

1 紫菜多糖

多糖主要指由 20 个以上的单糖通过糖苷键连接形成的一种含醛基或酮基的多羟基聚合物及其衍生物,是植物界中存在数量最丰富、拥有重要生理功能的一类化合物。与陆生植物不同的是,紫菜中多糖的含量非常丰富,约占 20%~40%,主要集中在细胞壁基质中,由“ β -(1 $\rightarrow$ 3)-D-半乳糖”与“ α -(1 $\rightarrow$ 4)-3,6-内醚-L-半乳糖”连接的琼二糖重复单元构成的硫酸化多糖组成^[4],有研究表明,硫酸化多糖与普通多糖相比更具有生物学特性^[5]。近年来随着对于多糖不断地深入研究,人们对其的认识已经从一种维持生命体活动的必要物质转变成了一种具有抗氧化性、抗菌性、降血糖等多种生物活性的营养物质。紫菜多糖因其独特的结构特性和高生物利用度、低成本、高产量的特点十分适合作为食品补充剂和功能食品的原料来源。

1.1 紫菜多糖的提取

紫菜多糖的提取方法通常是将紫菜干燥后使用热水浸提或结合超声波、微波、酶等进行辅助。热水浸提法是最常见的提取方法,其原理是通过热作用使紫菜细胞质壁分离,从而水更容易进入细胞使多糖溶出。该方法主要受到溶剂扩散程度以及多糖在溶剂中的溶解度影响^[6],虽然方便简单但提取量较少,且容易受到水溶性蛋白的影响,周小伟等^[7]使用水提醇沉法提取紫菜多糖,提取时间 2 h 多糖得率仅为 3%,且粗提物中蛋白含量达 14.1301%。人们发现可以利用微波的热效应和高频电磁波^[8]来改善提取率低的问题。Chen 等^[4]利用微波辅助技术萃取紫菜多糖,采用响应面法优化后确定最佳提取条件,提取率为 5.01% $\pm$ 0.32%,相比普通热水法(1.72% $\pm$ 0.13%)提高约 191%。微波辅助提取对于多糖官能团无影响,是一种有效的提取工艺。超声波也可以作为一种辅助手段,通过其空化效应破坏细胞结构从而提高提取率。张帅等^[9]使用超声波辅助配合蛋白酶提取坛紫菜多糖,在最优条件下提取率可达 9.5%。然而有研究指出,超声诱导的空化会产生较高的剪切力和温度,而这些因素在增加提取率的同时也会改变多糖的

结构和理化性质,所以超声波常用于多糖等营养物质的改性作用^[10]。

由于紫菜多糖为半乳聚糖硫酸酯,生物体消化或作为生物医药材料的利用都受到一定限制^[11],而通过超声波、酶、化学等方法降解多糖可使其分子质量和表观黏度降低,活性基团暴露,从而使生物活性提升^[12]。Yu 等^[13]发现,经过超声脉冲处理后的紫菜多糖,其粘度和分子量都下降且对胃腺癌细胞 SGC7901 的增殖抑制作用有一定增强。过氧化氢(H_2O_2)等氧化剂可通过夺取多糖 β -1,4 糖苷键 1 位或 4 位上的质子,使其因非酶氧化而断裂产生水溶性多糖^[14]。黄海潮等^[15]实验发现,经超声波降解后,坛紫菜多糖的 1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(DPPH)清除能力 IC_{50} 由 9.37 mg/mL 降至 1.71 mg/mL,分子量由大于 670 kD 降至 235 kD。姜慧等^[16]使用 H_2O_2 和 V_C 联合降解法降解条斑紫菜多糖发现与降解前相比,其总糖、硫酸根质量分数增加,蛋白质量分数降低,还原力和 DPPH 自由基、羟自由基、超氧阴离子清除活性得到明显提高,且该方法更环保并更接近植物内部氧化还原反应。

如今紫菜多糖的提取技术已较为成熟,如何能在不改变生物活性、分子量和成分的前提下探索更多节能、高效的新型提取方法仍待学者们探索。

1.2 紫菜多糖的生物活性

1.2.1 抗氧化 多糖主要通过清除自由基,减少过氧化产物的含量,促进抗氧化酶的活性以及激活信号通路来表现抗氧化活性^[17]。现代研究表明,多糖对于 DPPH、羟基、ABTS、超氧阴离子等自由基、抑制脂质过氧化等都具有一定能力^[18]。而非硫酸多糖相比,紫菜中具有-OSO₃H 基团的硫酸化多糖更有可能将氢原子转移到自由基,从而导致更高的抗氧化活性^[17]。谢飞等^[19]发现坛紫菜多糖能提高受 H_2O_2 损伤的宫颈癌细胞(HeLa)存活率,并表现出显著的保护作用。脑缺血再灌注损伤与氧自由基损伤和炎症反应密切相关,张海红等^[20]通过建立小鼠脑缺血损伤模型发现,紫菜多糖能通过升高脑组织超氧化物歧化酶(SOD)和谷胱甘肽过氧化物酶(GSH-Px)活性,降低脂质过氧化物如丙二醛(MDA)含量来增强模型自由基清除能力,从而改善脑缺血再灌注损伤小鼠的学习和记忆障碍后遗症。Sun 等^[21]发现经过降解的小分子条斑紫菜多糖更能穿过细胞膜进入细胞中,在通过其丰富的-OSO₃-基团螯合 Ca^{2+} 在降低草酸钙(CaOx)溶液的过饱和度,并抑制 CaOx 的形成方面发挥着更出色的作用。一些合成的抗氧化食品添加剂如丁基羟基甲苯(BHT)具有潜在的毒性,而紫菜多糖作为一种纯天然抗氧化物在食品工业存在巨大的潜力。

1.2.2 免疫调节 近年来国内外对于多糖的免疫调节功能进行了大量研究,硫酸多糖可通过调节巨噬细胞功能、自然杀伤细胞和 T/B 淋巴细胞,以及刺激淋

巴细胞的免疫反应和激活补系统等机制发挥其免疫活性^[5]。李银停^[22]研究了坛紫菜多糖对巨噬细胞 RAW246.7 的调节作用发现,紫菜多糖主要通过促进巨噬细胞的增殖、吞噬能力以及释放 NO 的含量来提升机体的免疫能力。Gong 等^[23]将紫菜多糖降解后得到组分 PHPD-IV,并发现该组分可通过上调 MAPK 信号分子的磷酸化而诱导巨噬细胞的免疫调节活性。Shi 等^[24]向原肌球蛋白(TM)诱导的小鼠过敏模型中注入紫菜多糖,证明紫菜多糖可通过调节 Th1/Th2 失衡,促进 Th1 细胞反应和下调 TM 诱导的 Th2 细胞反应来抑制过敏反应。田冰等^[25]发现紫菜多糖可影响手足口病(HFMD)患病乳鼠体内 T 细胞表型表达和活化,并抑制致炎因子同时促进抗炎因子的分泌,有助于机体通过自身免疫对抗疾病。以上这些对于紫菜多糖的研究将有助于开发具有免疫调节活性的新型功能性食品或药物。有研究指出海藻中的硫酸多糖可通过阻断病毒的初始进入或通过调节宿主细胞的免疫反应来抑制其转录和翻译从而提升机体对病毒的免疫,并且提出了海藻多糖如从红藻中提取出的卡拉胶对于治疗新型冠状病毒(COVID-19)的可能^[26],但关于紫菜多糖对该方面的研究还较少。

1.2.3 肠道菌群调节 肠道菌群的失调或失衡被认为是肥胖^[27]、高血压^[28]、2 型糖尿病^[29]等一系列代谢综合症产生的直接诱因,近年来,多糖对肠道菌群的调节作用已引起广泛关注。尽管紫菜多糖对于肠道菌群所引起的疾病的保健或治疗作用目前还处于起步阶段,但由于紫菜多糖难以被上消化道消化,这使得其可作为底物促进肠道有益微生物的生长,因此被认为是一种拥有很大潜力的益生元化合物^[30]。Shepherd 等^[31]发现了一种消化紫菜多糖的拟杆菌,而当给小鼠喂食富含紫菜多糖的食物时,这种细菌菌株能稳定定植到小鼠中,该实验证明了紫菜多糖对于调节肠道菌群的可能性。Xu 等^[32]发现,坛紫菜多糖可通过改变微生物群落结构使变形杆菌尤其是大肠杆菌志贺氏菌群的相对丰度下降。曾傲琼等^[33]发现条斑紫菜多糖浓度为 30 mg/mL 时,对 α 淀粉酶的抑制率可超过 30%,可作为一种潜在天然抗糖尿病药物。Qiu 等^[34]在研究坛紫菜多糖对肠上皮细胞增殖和迁移的影响时发现坛紫菜多糖可以通过刺激细胞增殖和迁移来加速肠上皮细胞创伤的愈合,紫菜多糖除了对肠道有益外,对肝脏等其他消化系统也表现出显著的保护作用^[35],这对于研发相关保健食品有重要意义。

2 紫菜蛋白

紫菜中蛋白质含量十分丰富,其质量分数通常占干质量的 25%~50%^[36]。藻胆蛋白(phycobiliprotein, PBP)是一种常见于紫菜等藻类中的具有良好生物活性的物质,根据光谱特性的区别可分为藻红蛋白(Phycoerythrin, PE)、藻蓝蛋白(Phycocyanin, PC)、

别藻蓝蛋白(Allophycocyanin, APC)和藻红蓝蛋白(Phycocerythrocyanin, PEC)^[37]。其中 PE 含量最为丰富,约占干重的 2.43%^[38]。为了增强紫菜蛋白的活性,可通过酶解等技术将其分解为相对分子质量小于 6000 Da 的多肽。另外,紫菜中的氨基酸种类齐全,必需氨基酸质量分数达 40.29%^[39]。

2.1 紫菜蛋白的提取

由于藻胆蛋白是水溶性的胞内蛋白,想要提取效率更高,需要对藻体进行破碎。反复冻融法是将藻体在零下 20 °C 下冷冻,5 °C 下融解后引发冰晶体的形成以及盐浓度的增加使得藻体细胞破碎,促进蛋白的溶出;水溶胀法通过将紫菜在蒸馏水中长时间浸泡使细胞溶胀破裂从而使蛋白溶出。郑蔚然等^[40]比较了以上两种方法对坛紫菜 R-藻红蛋白的提取效果,得出,反复冻融法得率为 10.64 mg/g 虽然效果较好但需要冷冻设备,程序复杂;水溶胀法得率为 8.6 mg/g,操作方便、成本低但用时过长。针对传统方法的提取率低、用时长等缺点,现代往往通过液氮研磨法^[41]、超声波、微波、酶解等方法对水提法进行辅助。施瑛等^[42]使用响应面法优化复合酶法提取紫菜藻红蛋白,得率为 2.257%,纯度达到 1.656,且酶反应过程温和、能耗低。Benavides 等^[43]使用超声辅助提取紫球藻中的藻红蛋白,其提取率为传统水提法的 5 倍。近年来,脉冲电场技术(PEF)因其处理效率高,不产生二次污染等优点广泛应用于各领域。Käferböck 等^[44]使用 PEF 结合冻融法提取螺旋藻藻胆蛋白,相比未经 PEF 处理的组分,提取率及纯度都大大提高,但同时能源的巨大消耗也成为其目前所面临的一大问题。由于提取条件将直接影响蛋白质的含量、结构、生物活性及生物利用度、功能等特性,因此需要根据预期目标选择提取合适的条件。

由于藻胆蛋白在不同应用领域纯度($A_{\lambda_{\max}}/A_{280}$)要求不同,有越来越多学者投入到藻胆蛋白的纯化研究中。传统的藻胆蛋白的纯化都是通过数次的羟基磷灰石柱层析结合离子交换层析或凝胶过滤层析来进行的。郭凝等^[45]选用 Middle Fine Sephadex G-150、Fine Sephadex G-150 以及 Sephacryl S-300 3 种凝胶过滤对多管藻藻胆蛋白提取液进行 PE、PC 和 APC 的分离,并对所得三种组分用 DEAE Sepharose-Fast Flow 离子交换层析做进一步纯化,纯化后的三种组分收集率分别约为 28.8%、18.2% 和 22.5%。双水相(ATPS)萃取是一种近年来十分流行的分离纯化技术,其优点在于所需设备简单、条件温和、易于操作,可以获得较高的回收率^[46]。赵丽^[47]发现 EG1000/磷酸钠双水相体系提取 C-PC 效果最好,3 次提取后纯度最高可达 5.01;PEG1500/酒石酸钾钠双水相体系提取 R-PE 效果最好,2 次提取后纯度最高可达 3.60。为了避免众多纯化方法复杂且昂贵的缺点,Lauceri 等^[48]将一种亲水性聚偏氟乙烯(PVDF)膜配合适量的硫酸铵建立了疏水作用膜色谱法

(HIMC), 此方法所获得的分析级螺旋藻藻蓝蛋白纯度为 4.20。而进一步对螺旋藻中藻红蛋白以及别藻蓝蛋白进行纯化后发现, 两种成分经纯化的最佳纯度可达 4.8 和 3.7^[49]。此方法可用于纯化藻胆蛋白。此外, Pan-Utai 等^[50]发现, 使用活性炭纯化不仅可以提高纯度, 还可减少蛋白质中的不良气味。

生物活性肽是一种相对分子质量小于 10 kDa 仅有 2~20 个氨基酸组成的不同肽段的总称。根据氨基酸组成和顺序表现出抗凝血、抗菌、抗氧化等不同的功能活性^[51]。生物活性肽的制备方法主要有化学水解法、酶解法和微生物发酵法。生物发酵法是利用微生物代谢过程中生成的复合酶系从而产生特定种类的生物活性肽, 但其虽然价格低廉但产物利用率低且易造成污染^[52]。化学水解法可在一定温度下利用化学试剂使肽键断裂, 但产品不稳定且极易造成氨基酸的破坏^[53]。紫菜等海藻生物活性肽的制配常用酶解法。根据不同种酶的酶切位点不同可制成不同种类、不同分子量大小的多肽。Qu 等^[54]研究开发了更有效的酶水解-膜分离(CEH-MS)反应器系统, 从条斑紫菜中制备降血压肽并与传统的酶水解(EH)和离线膜分离(MS)方法进行了比较, 发现采用底物连续投料时可使多肽的产率提高 216.9%。

在所有紫菜含有的氨基酸种类中, 丙氨酸、天冬氨酸、谷氨酸等中酸性氨基酸较多, 且随着采收期的增加, 必须氨基酸的含量出现明显下降^[55]。现今对于紫菜提取氨基酸的研究较少, 史修周等^[56]采用盐酸水解法和浸提法分别提取了坛紫菜中的总氨基酸(TAA)和游离氨基酸(FAA), 结果显示 TAA 含量约为 340.43 mg/g, FAA 含量约为 40.52 mg/g。Wang 等^[57]使用超声辅助提取紫菜牛磺酸, 提取率最高可达 13.0 mg/g。

2.2 紫菜蛋白的生物活性

2.2.1 抗氧化 有研究结果表明, 藻红蛋白的 α 和 β 亚基分别含有约 50% 和 52% 的疏水性氨基酸。而这些疏水性氨基酸具有重要的抗氧化作用, 因为它们能够提供质子和生成金属离子而具有还原能力^[58]。姚兴存等^[59]使用超声波辅助提取紫菜蛋白, 并测得其清除羟自由基的 IC_{50} 为 1.481 mg/mL, 清除 DPPH 自由基的 IC_{50} 为 0.452 mg/mL, 具有较强的抗氧化活性。Chen 等^[60]发现肉制品中添加藻胆蛋白可以抑制亚油酸的过氧化作用, 从而降低硫代巴比妥酸反应物(TBARS)值, 具有作为脂质抗氧化剂的潜力。梁杰等^[61]使用中性蛋白酶酶解坛紫菜制备抗氧化肽, 其 DPPH 自由基清除率高达 91.83%±0.81%。胡晓等^[62]研究发现从坛紫菜中提取氧化肽可以有效抑制或预防由 H_2O_2 诱导的人体肝癌 HepG2 细胞的氧化应激如 SOD 活性增强、MDA 浓度显著下降。紫菜蛋白多肽属于天然的抗氧化多肽, 对人体危害较小, 安全性高, 且抗氧化能力突出, 更具开发利用的价值。

2.2.2 抗肿瘤 藻胆蛋白可通过使肿瘤细胞凋亡、

抑制肿瘤细胞生长以及提升机体免疫力等方式发挥抗肿瘤活性。顾丽^[63]研究发现条斑紫菜中 R-藻红蛋白可有效抑制人胃癌细胞 SGC 和乳腺癌细胞 MCF 的生长, 且抑制作用与剂量呈依赖关系。藻红蛋白作为一种高荧光量子产率的光敏剂, 已有研究将其运用于光动力治疗肿瘤。当藻红蛋白被生物体获取后, 可经过一定波长的激活产生激发态氧分子。这种单线态氧可亲和性结合肿瘤细胞, 并在肿瘤细胞内蓄积进而杀伤肿瘤细胞, 对正常细胞损伤却比较小。王源等^[64]研究藻红蛋白光动力可有效抑制人肝癌细胞 BEL-7402 和 SMC-7721 细胞生长增殖。白露等^[65]使用木瓜蛋白酶从坛紫菜中分离得到分子量为 0~3 ku 的多肽组分对 MCF7 和 HepG2 细胞有显著抑制作用。藻胆蛋白具有特异性的光谱, 正被应用于肿瘤免疫检测领域。王祥法^[66]研究了两种藻胆蛋白/链霉素和素探针分子对两种肝癌的早期标志物(甲胎蛋白 AFP 和癌胚抗原 CEA)的作用。结果显示两种探针分子对 AFP 的最低检测限分别为 1.01 和 0.25 ng/mL; 对 CEA 的检测限分别为 1.12 和 0.28 ng/mL, 根据现有肝癌早期检测标准, 其已具有较好的临床检测应用潜力。目前多数抗肿瘤药物选择性低, 而藻胆蛋白较高的抗肿瘤活性以及对正常细胞相对无毒的特性值得对其抗肿瘤活性成分和作用机理进行进一步研究。

2.2.3 抗心血管疾病 心血管病变是慢性肾脏病(CKD)患者的主要并发症和最常见的死因。通过将紫菜中获得的藻胆蛋白降解获得抗凝肽可有效地抑制血栓的形成。Indumathi 等^[67]在条斑紫菜中酶法分离得到一种有效的新型抗凝肽, 将该肽纯化后与人血浆的体外抗凝实验显示, 其可使凝血时间从 35 s 延长至 320 s。Syed 等^[68]也从紫菜中分离出一种具有抗凝血作用的 16 分子多肽 VITPOR AI, 其抑制凝血因子 FXIIa 的 IC_{50} 为 70.24 μ mol/L。该两项研究皆表明, 紫菜蛋白在治疗心血管疾病方面具有潜在的医用、药用研究价值。

2.2.4 其他 藻胆蛋白是一种纯天然色素, 研究发现藻胆蛋白中的藻红蛋白能够以 $(\alpha\beta)6\gamma$ 形式存在, 而高纯度的 PE 与生物素、单克隆抗体等蛋白结合稳定, 可以作为荧光免疫等技术中的荧光探针^[69]。郭子叶等^[70]发现条斑紫菜中的藻红蛋白 20 $^{\circ}C$ 时在 505 nm 处的荧光量子产率为 0.90, 能有效地使发射光和衍射光分离。Ghosh 等^[71]研究了一种藻红蛋白(CPE)作为硫化氢离子(HS^-)的荧光探针, 它对 HS^- 有选择性, 光学响应迅速, 且不受其他硫形态如亚硫酸盐、硫酸盐和硫代硫酸盐的影响。

3 紫菜其他活性成分

3.1 多酚

多酚是一类植物次生代谢产物, 广泛存在于大多数水果、蔬菜和草本植物中。多酚类化合物即苯环上连接有羟基($-OH$)基团的物质。多酚主要分为

两大类物质:类黄酮和非类黄酮多酚^[72]。目前对于紫菜多酚的研究处于起步阶段,主要集中在其提取和抗氧化层面,对于紫菜多酚的鉴定和进一步的药理活性的研究鲜有报道。

利用多酚类物质的溶解性可使用有机溶剂或有机溶剂水溶液进行提取。钟明杰等^[73]利用微波辅助提取坛紫菜多酚,在最佳条件下提取效果为 4.9 mg/紫菜干基。邱小明^[74]在单因素实验的基础上,采用响应面优化设计得到坛紫菜多酚提取率为 6.78 mg/g。

海藻类多酚如褐藻多酚的抗氧化机理一般认为存在两种途径:一是多酚作为供氢体与自由基反应,通过清除活性较高的自由基,生成活性较低的多酚自由基,终止原本的氧化链式反应,避免有害的过氧化物产生;二是作为供电子体,能够与起催化作用的金属离子如 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 作用,形成稳定的络合物,从而抑制和延缓氧化^[75]。研究表明,紫菜多酚对自由基有良好的清除作用^[76-77],李锋等^[78]发现紫菜多酚除了有一定的抑制铁还原能力和 β -胡萝卜素亚油酸体系褪色能力外,还能有效降低以紫外线 B(UVB)辐照所致人表皮成纤维细胞(HSFs)的乳酸脱氢酶活力,维护细胞膜的完整性,具有用于紫外损伤防护领域的潜力。紫菜多酚对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、枯草芽胞杆菌和藤黄八叠球菌都有一定的抑制能力^[76]。李颖畅等^[79]研究了 0.5% 紫菜多酚浸泡的中国对虾在 4 ℃ 冷藏条件下品质的变化特性。结果表明,紫菜多酚能够显著抑制微生物的增长、降低 pH、挥发性盐基氮(TVB-N)、硫代巴比妥酸值 TBA 和 K 值,相比对照组能够延长其货架期 3~4 d。

3.2 脂肪

紫菜脂肪的质量分数为其干质量的 1%~3%,富含 ω -3 和 ω -6 脂肪酸^[80],其中主要成分为二十碳五烯酸(EPA)和二十二碳六烯酸(DHA)。宋燕燕等^[81]采用 UPLC-Q-TOF MS 联用技术快速鉴定坛紫菜中脂质成分,测得坛紫菜中脂质成分大致分为糖脂、磷脂和甘油三酯三种。曲兴源^[82]在乙酸乙酯比例 13:10、超声时间 26 min、水浴时间 60 min、水浴温度 60 ℃ 条件下,获得渤海紫菜粗脂肪百分含量最高为 7.36%,经尿素包合法富集纯化获得的 EPA 和 DHA 含量分别为 45.27% 和 46.19%。其中 EPA 具有降血压、促进平滑肌收缩、扩张血管等作用,在预防动脉粥样硬化方面已被认为比花生四烯酸有效^[36]。Yanagita 等^[83]通过对 II 型糖尿病 db/db 小鼠喂食一种富含 EPA 的条斑紫菜发现,经过四周的喂养,小鼠的肝肿大、肝脂肪变性和肝损伤明显减轻。这可能是 EPA、磷脂和糖脂的生物活性结合抑制了慢性炎症,从而防止了肥胖诱导的肝脏脂肪变性的发生和进展。尽管各项研究表明,紫菜可作为制备 EPA、DHA 等多不饱和脂肪酸(polyunsaturated fatty acid, PUFA)的良好来源,但由于其 PUFA 含量较高,极易被氧化降解,因此应注意其贮藏条件及食用温度^[84]。

3.3 维生素

紫菜中的维生素种类丰富,其中维生素 A 的含量最高,且相较于裙带菜其维生素 B_1 、 B_2 含量更多^[85]。Bito 等^[86]对含有高 B_{12} 水平的天然植物性食品来源的调查表明,紫菜是目前从植物性食品中获得的最合适的 B_{12} 来源,可作为素食主义者的良好营养补充剂。国内对于藻类维生素的研究较少,主要集中在螺旋藻。研究表明,螺旋藻中富含维生素 A、维生素 K、维生素 B,可作为良好的维生素膳食补充剂。

3.4 矿物质

紫菜中的矿物质含量约为 15%~24%,是一种良好的碘来源^[85]。刘仙金^[87]使用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定得出,坛紫菜中含有丰富的人体必需常量矿物质元素 Ca、Mg,以及 Fe、Cu、Zn、Mn、Co、Se、Mo 等人体必需微量元素,具有很高的食用价值和保健价值。与其他植物相比,紫菜中的含铁量较高,而且对人类都有较好的铁吸收能力,因此紫菜还可以成为探索大型藻中铁的获取和储存机制的候选模型之一^[88]。

3.5 类胡萝卜素

类胡萝卜素是分布最广泛、最重要的一类光辅助合成色素,它可抵抗由植物自身叶绿素的光敏氧化作用引起的有害作用,类胡萝卜素的补充有助于预防各种心血管疾病、氧化损伤,对人体健康还具有抗癌、抗炎等医学功能^[89]。海藻中含有丰富的类胡萝卜素,通常可以分为胡萝卜素、叶黄素和类胡萝卜素酸。严小军等^[90]选取了青岛海域代表性的红藻、蓝藻和褐藻并对各分离组分进行了定性和定量分析发现, β -胡萝卜素是紫菜等红藻中所特有的,但含量极少,仅为 1.6%。李小平等^[91]采用硅胶柱层析和 Sephadex LH-20 柱层析,获得坛紫菜中的叶黄素,经 MTT 实验发现其对神经胶质瘤细胞具有潜在抑制活性。

3.6 蒽醌类

蒽醌是自然界中非常重要的一类醌类化合物,具有抗菌、抗癌、止血、防氧化等多种生物活性,受到药物学家及相关工作者的特别关注^[92]。冯强等^[93]利用硅胶色谱、Sephadex LH-20 凝胶色谱、HPLC 等技术,首次从坛紫菜醇提物中分离纯化出 1,8-二羟基-9,10-蒽醌、(E)-N-2(1,3-二羟基-4-十八烯基)-十六酰胺、邻苯二甲酸二异丁酯、胆甾醇、鲨肝醇等 7 个化合物。实验证明 1,8-二羟基蒽醌可通过损伤金黄色葡萄球菌菌体细胞壁和细胞质膜,增加其通透性,导致大量胞内物质外泄,从而对金黄色葡萄球菌生长起到抑制作用^[94]。

4 展望

近年来,紫菜丰富的营养价值已被人们普遍认可,对于其活性成分的提取分离以及功能活性已进行了一定的研究,但仍有许多问题亟需深入探讨。首先紫菜活性成分的研究主要集中在紫菜多糖和藻胆蛋

白方面,紫菜多酚、胡萝卜素、萜醌类等植物化学物质的研究仍处于初级阶段。目前国内外对于藻类以及其他种类植物活性成分提取的研究已经朝着超临界流体提取法、低共溶剂提取法、离子型液体提取法等新型绿色技术方向开展^[95-97],因此选用或开发何种技术才能更好地对紫菜中的活性物质进行提取、分离将会成为是解决紫菜资源充分开发利用的关键问题。其次对于紫菜活性成分功能活性的研究仍不够深入,研究大多集中在体外抗氧化实验阶段,活性成分的体内吸收及作用机制研究较少。此外,针对紫菜的营养成分所研发的创新型产品较少,依然以紫菜干制品为主。而围绕紫菜功能活性展开的保健食品、海洋药物等研究应用还处于初期发展阶段。

我国的紫菜资源非常丰富,而随着现代分析技术、生物技术快速发展,对于紫菜活性成分的提取技术将一步步实现工业化而非停留在实验室阶段。对紫菜活性成分功能活性的进一步深入研究也将为该行业带来相当的经济价值。

参考文献

- [1] 丁洪昌,严兴洪.紫菜遗传育种研究进展[J].中国水产科学,2019,26(3):592-603. [DING H C, YAN X H. Advances in *Pyropia* (formerly *Porphyra*) genetics and breeding[J]. Journal of Fishery Sciences of China, 2019, 26(3): 592-603.]
- [2] 黄冰心,刘金梅,马元元,等.坛紫菜生活史的研究现状及存在的问题[J].海洋科学,2020,44(9):166-175. [HUANG B X, LIU J M, MA Y Y, et al. Current situation and problems in the study of the life history of *Porphyra haitanensis*[J]. Marine Sciences, 2020, 44(9): 166-175.]
- [3] 农业部渔业渔政管理局.中国渔业统计年鉴[M].北京:中国农业出版社,2020:39. [Bureau of Fisheries, Ministry of Agriculture, PRC. China fishery statistical yearbook[M]. Beijing: China Agriculture Press, 2020: 39.]
- [4] CHEN Y Y, XUE Y T. Optimization of microwave assisted extraction, chemical characterization and antitumor activities of polysaccharides from *Porphyra haitanensis*[J]. Carbohydr Polym, 2019, 206: 179-186.
- [5] HUANG L, SHEN M, MORRIS G A, et al. Sulfated polysaccharides: Immunomodulation and signaling mechanisms[J]. Trends in Food Science & Technology, 2019, 92: 1-11.
- [6] 刘凤,顾中凯,何培民.影响紫菜多糖提取的几种因子[J].上海水产大学学报,2005(1):89-92. [LIU F, GU Z K, HE P M. Several factors to affect primary extraction of polysaccharides from *Porphyra*[J]. Journal of Shanghai Ocean University, 2005(1): 89-92.]
- [7] 周小伟,钟瑞敏.紫菜多糖提取工艺技术及抗氧化活性研究[J].食品研究与开发,2014,35(19):43-47. [ZHOU X W, ZHONG R M. Study on extraction of *Porphyra* polysaccharide and its antioxidant properties[J]. Food Research and Development, 2014, 35(19): 43-47.]
- [8] 景永师,孙丽丛,程文境,等.微波辅助法提取多糖的研究进展[J].食品与机械,2020,36(10):228-232. [JING Y S, SUN L C, CHENG W J, et al. Research progress in microwave-assisted ex-
- traction of polysaccharides[J]. Food & Machinery, 2020, 36(10): 228-232.]
- [9] 张帅,程昊,卢晓莹.超声波辅助水提-蛋白酶法提取末水坛紫菜多糖的研究[J].中国食品添加剂,2019,30(1):86-91. [ZHANG S, CHENG H, LU X Y. Extraction of polysaccharides from low-value *Porphyra haitanensis* using ultrasonic-assisted water extraction-protease method[J]. China Food Additives, 2019, 30(1): 86-91.]
- [10] CUI R, ZHU F. Ultrasound modified polysaccharides: A review of structure, physicochemical properties, biological activities and food applications[J]. Trends in Food Science & Technology, 2021, 107: 491-508.
- [11] 杨贤庆,黄海潮,潘创,等.紫菜的营养成分、功能活性及综合利用研究进展[J].食品与发酵工业,2020,46(5):306-313. [YANG X Q, HUANG H C, PAN C, et al. Advances on nutrient components, biological activities and comprehensive utilization of *Porphyra*[J]. Food and Fermentation Industries, 2020, 46(5): 306-313.]
- [12] 林坤竹.降解增强枸杞叶多糖抗血小板聚集和抗凝活性的研究[D].北京:北京林业大学,2020. [LIN S Z. Degradation enhances the antiplatelet aggregation and anticoagulant activities of polysaccharide from *Lycium barbarum* L. leaves[D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2020.]
- [13] YU X, ZHOU C, YANG H, et al. Effect of ultrasonic treatment on the degradation and inhibition cancer cell lines of polysaccharides from *Porphyra yezoensis*[J]. Carbohydr Polym, 2015, 117: 650-656.
- [14] 王灵昭,史辰娟,汪维喜,等.过氧化氢降解水不溶性条斑紫菜多糖[J].食品与发酵工业,2018,44(3):204-208. [WANG L Z, SHI C J, WANG W X, et al. Degradation of water-insoluble polysaccharide from *Porphyra yezoensis* by hydrogen peroxide[J]. Food and Fermentation Industries, 2018, 44(3): 204-208.]
- [15] 黄海潮,王锦旭,潘创,等.超声波辅助过氧化氢法降解坛紫菜多糖及其抗氧化活性的研究[J].南方水产科学,2020,16(1):110-119. [HUANG H C, WANG J X, PAN C, et al. Degradation of *Porphyra haitanensis* polysaccharide by ultrasonic assisted hydrogen peroxide method and its antioxidant activity analysis[J]. South China Fisheries Science, 2020, 16(1): 110-119.]
- [16] 姜慧,孔立敏,王翀,等.条斑紫菜多糖的降解条件优化及其生物活性[J].食品科学,2021,42(3):38-47. [JIANG H, KONG L M, WANG C, et al. Optimization of degradation conditions of polysaccharides from *Porphyra yezoensis* and changes in biological activities after degradation[J]. Food Science, 2021, 42(3): 38-47.]
- [17] CHEN X, WANG Y, SHEN M, et al. The water-soluble non-starch polysaccharides from natural resources against excessive oxidative stress: A potential health-promoting effect and its mechanisms[J]. Int J Biol Macromol, 2021, 171: 320-330.
- [18] MIRZADEH M, ARIANEJAD M R, KHEDMAT L. Antioxidant, antiradical, and antimicrobial activities of polysaccharides obtained by microwave-assisted extraction method: A review[J]. Carbohydr Polym, 2020, 229: 115421.
- [19] 谢飞,曹纯洁,陈美珍,等.响应面试验优化末水坛紫菜多糖除蛋白工艺及其抗氧化活性[J].食品科学,2016,37(22):77-84.

- [XIE F, CAO C J, CHEN M Z, et al. Optimization of deproteinization process of polysaccharides extracted from abandoned *Porphyra haitanensis* and their antioxidant activity[J]. *Food Science*, 2016, 37(22): 77–84.]
- [20] 张海红, 王树, 侯勇, 等. 紫菜多糖对脑缺血再灌注损伤保护作用的研究[J]. *营养学报*, 2016, 38(5): 498–502. [ZHANG H H, WANG S, HOU Y, et al. Protective effect of *Porphyra* polysaccharide on cerebral ischemia-reperfusion injury in mice[J]. *Acta Nutrimenta Sinica*, 2016, 38(5): 498–502.]
- [21] SUN X Y, ZHANG H, CHEN J Y, et al. *Porphyra yezoensis* polysaccharide and potassium citrate synergistically inhibit calcium oxalate crystallization induced by renal epithelial cells and cytotoxicity of the formed crystals[J]. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*, 2021, 119: 111448.
- [22] 李银停. 坛紫菜酶解多糖的分离纯化及生物活性研究[D]. 杭州: 浙江工商大学, 2019. [LI Y T. Isolation, purification and biological evaluation of enzymatic hydrolysate of polysaccharide from *Porphyra haitanensis*[D]. Hangzhou: Zhejiang Gongshang University, 2019.]
- [23] GONG G, DANG T, FANG J, et al. Preparation, structural characterization, and bioactivity of PHPD-IV-4 derived from *Porphyra haitanensis*[J]. *Food Chem*, 2020, 329: 127042.
- [24] SHI C, PAN T, CAO M, et al. Suppression of Th2 immune responses by the sulfated polysaccharide from *Porphyra haitanensis* in tropomyosin-sensitized mice[J]. *Int Immunopharmacol*, 2015, 24(2): 211–218.
- [25] 田冰, 刘璟. 紫菜多糖对肠道病毒 71 型乳鼠模型 T 细胞亚群及细胞因子的免疫干预作用[J]. *中国生物制品学杂志*, 2018, 31(2): 145–149. [TIAN B, LIU J. Immune intervention of *Porphyra* polysaccharide to T cell subsets and cell factor in suckling mouse model of enterovirus 71 infection[J]. *Chinese Journal of Biologicals*, 2018, 31(2): 145–149.]
- [26] HANS N, MALIK A, NAIK S. Antiviral activity of sulfated polysaccharides from marine algae and its application in combating COVID-19: Mini review[J]. *Bioresour Technol Rep*, 2021, 13: 100623.
- [27] 袁宵潇, 罗飞宏. 肠道菌群与肥胖、糖尿病关系的研究进展[J]. *医学综述*, 2020, 26(2): 346–350. [YUAN X X, LUO F H. Research progress in gut microbiota and its effects on diabetes and obesity[J]. *Medical Recapitulate*, 2020, 26(2): 346–350.]
- [28] 周玉虹, 陈宇峰, 党大胜, 等. 肠道菌群对高血压的作用[J]. *实用药物与临床*, 2017, 20(3): 353–357. [ZHOU Y H, CHEN Y F, DANG D S, et al. Effect of gut microbiota on hypertension[J]. *Practical Pharmacy and Clinical Remedies*, 2017, 20(3): 353–357.]
- [29] 薄其凤, 陈羽嫣. 肠道菌群调节与 2 型糖尿病相关性研究进展[J]. *上海预防医学*, 2019, 31(3): 242–246. [BO Q F, CHEN Y Y. Progress in research of relationship between intestinal flora regulation and type 2 diabetes[J]. *Shanghai Journal of Preventive Medicine*, 2019, 31(3): 242–246.]
- [30] ZHENG L X, CHEN X Q, CHEONG K L. Current trends in marine algae polysaccharides: The digestive tract, microbial catabolism, and prebiotic potential[J]. *Int J Biol Macromol*, 2020, 151: 344–354.
- [31] SHEPHERD E S, DELOACHE W C, PRUSS K M, et al. An exclusive metabolic niche enables strain engraftment in the gut microbiota[J]. *Nature*, 2018, 557(7705): 434–438.
- [32] XU S Y, CHEN X Q, LIU Y, et al. Ultrasonic/microwave-assisted extraction, simulated digestion, and fermentation *in vitro* by human intestinal flora of polysaccharides from *Porphyra haitanensis*[J]. *Int J Biol Macromol*, 2020, 152: 748–756.
- [33] 曾傲琼, 让一峰, 杨瑞金, 等. 条斑紫菜多糖对 α -淀粉酶的抑制效果[J]. *中国生物制品学杂志*, 2019, 32(4): 396–402. [ZENG A Q, RANG Y F, YANG R J, et al. Inhibitory effect of polysaccharide from *Porphyra yezoensis* on α -amylase[J]. *Chinese Journal of Biologicals*, 2019, 32(4): 396–402.]
- [34] QIU H M, VEERAPERUMAL S, LV J H, et al. Physicochemical properties and potential beneficial effects of porphyran from *Porphyra haitanensis* on intestinal epithelial cells[J]. *Carbohydr Polym*, 2020, 246: 116626.
- [35] 张忠山, 王晓梅, 毛根祥, 等. 紫菜半乳糖结构与生物活性研究进展[J]. *食品工业科技*, 2019, 40(11): 342–350. [ZHANG Z S, WANG X M, MAO G X, et al. Research progress on structure and biological activity of *Porphyran* of laver[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2019, 40(11): 342–350.]
- [36] 张全斌, 赵婷婷, 蔡慧敏, 等. 紫菜的营养价值研究概况[J]. *海洋科学*, 2005(2): 69–72. [ZHANG Q B, ZHAO T T, QI H M, et al. Review of the nutritional properties of nori[J]. *Marine Sciences*, 2005(2): 69–72.]
- [37] 马丞博, 秦松, 李文军, 等. 藻胆蛋白生物合成研究进展[J]. *科学通报*, 2019, 64(1): 49–59. [MA C B, QING S, LI W J, et al. Progress in biosynthesis of phycobiliprotein[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2019, 64(1): 49–59.]
- [38] 于娇, 胡晓, 杨贤庆, 等. 海洋藻类藻胆蛋白的提取、纯化与应用研究进展[J]. *食品工业科技*, 2018, 39(11): 314–318, 326. [YU J, HU X, YANG X Q, et al. Advances in extraction, purification and application of phycobiliprotein from marine algae[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2018, 39(11): 314–318, 326.]
- [39] 于娇, 陈胜军, 胡晓, 等. 超声波辅助提取坛紫菜蛋白条件优化及其基础特性研究[J]. *食品与发酵工业*, 2019, 45(8): 142–148. [YU J, CHEN S J, HU X, et al. Extraction and characterization of protein from *Porphyra haitanensis* by optimized ultrasound-assisted extraction[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2019, 45(8): 142–148.]
- [40] 郑蔚然, 刘书来, 聂小华, 等. 坛紫菜 R-藻红蛋白的提取技术研究[J]. *食品科技*, 2008(11): 190–193. [ZHENG W L, LIU S L, NIE X H, et al. A comparison of different methods extracting r-phycoerythrin from *Porphyra haitanensis*[J]. *Food Science and Technology*, 2008(11): 190–193.]
- [41] 丙潇潇, 陈晨, 蔡伟民, 等. R-藻红蛋白的提取方法的比较研究[J]. *哈尔滨商业大学学报(自然科学版)*, 2011, 27(2): 136–140. [BIN X X, CHEN C, CAI W M, et al. Comparative study of extraction methods of R-phycoerythrin[J]. *Journal of Harbin University of Commerce (Natural Sciences Edition)*, 2011, 27(2): 136–140.]
- [42] 施瑛, 裴斐, 周玲玉, 等. 响应面法优化复合酶法提取紫菜藻

- 红蛋白工艺[J]. *食品科学*, 2015, 36(6): 51-57. [SHI Y, PEI P, ZHOU L Y, et al. Optimization of phycoerythrin extraction from lavers by mixed enzymes using response surface methodology[J]. *Food Science*, 2015, 36(6): 51-57.]
- [43] BENAVIDES J, RITO-PALOMARES M. Simplified two-stage method to B-phycoerythrin recovery from *Porphyridium cruentum*[J]. *J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci*, 2006, 844(1): 39-44.
- [44] KÄFERBÖCK A, SMETANA S, DE VOS R, et al. Sustainable extraction of valuable components from spirulina assisted by pulsed electric fields technology[J]. *Algal Research*, 2020: 48.
- [45] 郭凝, 王玉, 赵明日, 等. 海生红藻多管藻中藻胆蛋白的分离纯化[J]. *烟台大学学报(自然科学与工程版)*, 2015, 28(3): 179-185. [GUO N, WANG Y, ZHAO M R, et al. Isolation and purification of phycobiliproteins from marine red alga *Polysiphonia urceolata*[J]. *Journal of Yantai University (Natural Science and Engineering Edition)*, 2015, 28(3): 179-185.]
- [46] CHEN Y, JIANG P, LIU S, et al. Purification of 6x His-tagged phycobiliprotein using zinc-decorated silica-coated magnetic nanoparticles[J]. *J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci*, 2011, 879(13-14): 993-997.
- [47] 赵丽. 藻胆蛋白清洁分离纯化技术研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015. [ZHAO L. The study of phycobiliprotein on extraction and purification technology[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2015.]
- [48] LAUCERI R, CHINI ZITTELLI G, MASERTI B, et al. Purification of phycocyanin from *Arthrospira platensis* by hydrophobic interaction membrane chromatography[J]. *Algal Research*, 2018, 35: 333-340.
- [49] LAUCERI R, CHINI ZITTELLI G, TORZILLO G. A simple method for rapid purification of phycobiliproteins from *Arthrospira platensis* and *Porphyridium cruentum* biomass[J]. *Algal Research*, 2019: 44.
- [50] PAN-UTAI W, IAMTHAM S. Extraction, purification and antioxidant activity of phycobiliprotein from *Arthrospira platensis*[J]. *Process Biochemistry*, 2019, 82: 189-198.
- [51] 周锋. 蛋白酶水解条斑紫菜产活性肽的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2014. [ZHOU F. Study on bioactive peptide from laver hydrolyzed by protease[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2014.]
- [52] 范吉钊, 柯义强, 刘红海, 等. 发酵法制备生物活性肽的研究进展[J]. *安徽农学通报*, 2020, 26(23): 19-23. [FAN J Y, KE Y Q, LIU H H, et al. Research progress in the preparation of bioactive peptides by fermentation[J]. *Anhui Agricultural Science Bulletin*, 2020, 26(23): 19-23.]
- [53] HOU Y, WU Z, DAI Z, et al. Protein hydrolysates in animal nutrition: Industrial production, bioactive peptides, and functional significance[J]. *Journal of Animal Science and Biotechnology*, 2017, 8(1): 24.
- [54] QU W, MA H, LI W, et al. Performance of coupled enzymatic hydrolysis and membrane separation bioreactor for antihypertensive peptides production from *Porphyra yezoensis* protein[J]. *Process Biochemistry*, 2015, 50(2): 245-252.
- [55] 宣仕芬, 朱煜康, 孙楠, 等. 不同采收期坛紫菜感官品质及蛋白组成分析[J]. *食品工业科技*, 2020, 41(14): 291-296. [XUAN S F, ZHU Y K, SUN N, et al. Sensory quality and protein composition analysis of *Porphyra haitanensis* in different harvest periods[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2020, 41(14): 291-296.]
- [56] 史修周, 陈昌生, 谢潮添, 等. 坛紫菜氨基酸提取工艺影响条件的优化与分析[J]. *台湾海峡*, 2011, 30(1): 132-137. [SHI X Z, CHEN C S, XIE C T, et al. Optimization and analysis of *Porphyra haitanensis* aminoacide extraction methods[J]. *Journal of Applied Oceanography*, 2011, 30(1): 132-137.]
- [57] WANG F, GUO X Y, ZHANG D N, et al. Ultrasound-assisted extraction and purification of taurine from the red algae *Porphyra yezoensis*[J]. *Ultrason Sonochem*, 2015, 24: 36-42.
- [58] 谢文熙, 罗辉, 黄永梅, 等. 紫球藻蛋白和活性肽的研究进展[J]. *食品工业*, 2020, 41(9): 246-250. [XIE W J, LUO H, HANG Y M, et al. Advances in studies on proteins and active peptides of *Porphyridium creuntum*[J]. *The Food Industry*, 2020, 41(9): 246-250.]
- [59] 姚兴存, 舒留泉, 盘赛昆, 等. 条斑紫菜蛋白提取与抗氧化活性[J]. *食品科学*, 2012, 33(20): 113-118. [YAO X C, SHU L Q, PAN S K, et al. Extraction and antioxidant activity of proteins from *Porphyra yezoensis*[J]. *Food Science*, 2012, 33(20): 113-118.]
- [60] CHEN X, WU M, YANG Q, et al. Preparation, characterization of food grade phycobiliproteins from *Porphyra haitanensis* and the application in liposome-meat system[J]. *Lwt*, 2017, 77: 468-474.
- [61] 梁杰, 邓波, 刘涛, 等. 响应面法优化坛紫菜抗氧化肽酶法制备工艺[J]. *食品研究与开发*, 2020, 41(5): 1-6. [LIANG J, DENG B, LIU T, et al. Preparation of antioxidant peptides from *Porphyra haitanensis* via response surface optimization[J]. *Food Research and Development*, 2020, 41(5): 1-6.]
- [62] 胡晓, 于娇, 陈胜军, 等. 末水坛紫菜蛋白源抗氧化肽的制备、分离纯化与体外抗氧化活性[J]. *食品科学*, 2020, 41(16): 37-44. [HU J, YU J, CHEN S J, et al. Preparation and purification of antioxidant peptide from *Porphyra haitanensis* protein and its antioxidant activities *in vitro*[J]. *Food Science*, 2020, 41(16): 37-44.]
- [63] 顾丽. 条斑紫菜(*Porphyra yezoensis*)R-藻红蛋白的制备及其抗氧化、抗肿瘤活性研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2009. [GU L. Preparation and *in vitro* antioxidant and antitumor activities of R-phycoerythrin from *Porphyra yezoensis*[D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2009.]
- [64] 王源, 蔡春尔, 李柏林, 等. 两种藻胆蛋白对人肝癌 SMMC-7721 细胞的光动力体外杀伤效应[J]. *生物工程学报*, 2009, 25(9): 1417-1423. [WANG Y, CAI C E, LI B L, et al. Photodynamic effect of two kinds of phycobiliproteins on human liver cancer cell line SMMC-7721 *in vitro*[J]. *Chinese Journal of Biotechnology*, 2009, 25(9): 1417-1423.]
- [65] 白露, 范晓丹, 张学武. 坛紫菜木瓜蛋白酶水解肽的抗肿瘤活性研究[J]. *食品工业科技*, 2016, 37(9): 352-356, 362. [BAI L, FAN X D, ZHANG X W. Study on the anti-tumor activity of papain hydrolysis peptides derived from *Porphyra haitanensis*[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2016, 37(9): 352-356, 362.]

- [66] 王祥法. 藻胆蛋白/链霉亲和素生物探针的研制及其在肝癌早期诊断中的应用[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2016. [WANG X F. Development of phycobiliprotein/streptavidin biological probe and its application in early diagnosis of liver cancer[D]. Qingdao: China University of Petroleum (East China), 2016.]
- [67] INDUMATHI P, MEHTA A. A novel anticoagulant peptide from the nori hydrolysate[J]. Journal of Functional Foods, 2016, 20: 606–617.
- [68] SYED A A, VENKATRAMAN K L, MEHTA A. An anticoagulant peptide from *Porphyra yezoensis* inhibits the activity of factor XIIa: *In vitro* and in silico analysis[J]. J Mol Graph Model, 2019, 89: 225–233.
- [69] 臧帆, 秦松, 马丞博, 等. 藻类特有的捕光色素蛋白——藻红蛋白的结构、功能及应用[J]. 科学通报, 2020, 65(7): 565–576. [ZHANG F, QING S, MA C B, et al. Structure, function and applications of phycoerythrin: A unique light[J]. Chinese Science Bulletin, 2020, 65(7): 565–576.]
- [70] 郭子叶, 蔡春尔, 李春霞, 等. 条斑紫菜高纯度藻红蛋白规模制备及光学性质研究[J]. 生物技术通报, 2013(3): 192–198. [GUO Z Y, CAI C E, LI C X, et al. Pilot preparation and optical properties of highly purified phycoerythrin from *Porphyra yezoensis*[J]. Biotechnology Bulletin, 2013(3): 192–198.]
- [71] GHOSH T, MISHRA S. A natural cyanobacterial protein C-phycoerythrin as an HS(-) selective optical probe in aqueous systems[J]. Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc, 2020, 239: 118469.
- [72] DURAZZO A, LUCARINI M, SOUTO E B, et al. Polyphenols: A concise overview on the chemistry, occurrence, and human health[J]. Phytother Res, 2019, 33(9): 2221–2243.
- [73] 钟明杰, 王阳光. 微波辅助提取紫菜多酚及抗氧化活性研究[J]. 食品科技, 2010, 35(10): 204–207. [ZHONG M J, WANG Y G. Microwave-assisted extraction of polyphenols from laver and study of antioxidant capacity[J]. Food Science and Technology, 2010, 35(10): 204–207.]
- [74] 邱小明. 响应面优化法提取坛紫菜多酚及抗氧化研究[J]. 闽南师范大学学报(自然科学版), 2019, 32(2): 81–89. [QIU X M. Optimization of extraction by response surface analysis and antioxidant effects of polyphenols from *Pyropia haitanensis*[J]. Journal of Minnan Normal University (Natural Science), 2019, 32(2): 81–89.]
- [75] 郑畅, 杨涓, 张苗, 等. 菜籽多酚研究进展[J]. 中国油料作物学报, 2017, 39(2): 269–280. [ZHENG C, YANG N M, ZHANG M, et al. Research developments on phenolics of rapeseed[J]. Chinese Journal of Oil Crop Sciences, 2017, 39(2): 269–280.]
- [76] 陈洪彬, 宋露露, 金瑾萱, 等. 坛紫菜多酚提取工艺及体外抗氧化与抑菌活性研究[J]. 食品与机械, 2018, 34(9): 157–161. [CHEN H B, SONG L L, JING J X, et al. The extraction process of polyphenols from *Porphyra haitanensis* and their antioxidant and antimicrobial activities *in vitro*[J]. Food & Machinery, 2018, 34(9): 157–161.]
- [77] 李颖畅, 王亚丽, 刘明爽, 等. 不同处理方式对紫菜多酚清除氧自由基的影响[J]. 食品工业科技, 2014, 35(10): 138–141. [LI Y C, WANG Y L, LIU M S, et al. Effect of different treatment on scavenging oxygen free radicals of polyphenols from *Porphyra dentata*[J]. Science and Technology of Food Industry, 2014, 35(10): 138–141.]
- [78] 李锋, 李清仙, 程志远, 等. 坛紫菜多酚抗氧化及抑制 UVB 致 HSF 细胞氧化损伤作用[J]. 食品科学, 2017, 38(17): 190–197. [LI F, LI Q Y, CHENG Z Y, et al. Antioxidant and protective effect of *Porphyra haitanensis* polyphenols against oxidative damage induced by UVB in HSF cells[J]. Food Science, 2017, 38(17): 190–197.]
- [79] 李颖畅, 王亚丽, 吕艳芳, 等. 紫菜多酚提取物对冷藏中国对虾品质的影响[J]. 食品与发酵工业, 2014, 40(5): 210–215. [LI Y C, WANG Y L, LÜ Y F, et al. Effect of polyphenols extract from *Porphyra* on the quality of refrigerated Chinese shrimp[J]. Food and Fermentation Industries, 2014, 40(5): 210–215.]
- [80] AMBROZOVA J V, MISURCOVA L, VICHA R, et al. Influence of extractive solvents on lipid and fatty acids content of edible freshwater algal and seaweed products, the green microalga *Chlorella kessleri* and the *Cyanobacterium Spirulina platensis*[J]. Molecules, 2014, 19(2): 2344–2360.
- [81] 宋燕燕, 李敏, 吴柱樟, 等. 采用 UPLC-Q-TOF MS 技术分析坛紫菜中脂质成分[J]. 质谱学报, 2015, 36(5): 425–433. [SONG Y Y, LI M, WU Z Z, et al. Rapid identification of lipid compositions from *Porphyra haitanensis* by UPLCQ-TOF MS[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2015, 36(5): 425–433.]
- [82] 曲兴源. 分离纯化渤海紫菜中 EPA-DHA 并对其加热稳定性进行评价[D]. 锦州: 辽宁医学院, 2015. [QU X Y. Isolate and purify EPA-DHA from *Porphyra* Bohai and evaluate its heating stability[D]. Jinzhou: Liaoning Medical College, 2015.]
- [83] YANAGITA T, TSUGE K, KOGA M, et al. Eicosapentaenoic acid-containing polar lipids from seaweed *Susabinori (Pyropia yezoensis)* alleviate hepatic steatosis in obese db/db mice[J]. Archives of Biochemistry and Biophysics, 2020: 691.
- [84] 田雨, 江艳华, 郭莹莹, 等. 紫菜营养品质及食用价值研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(12): 4929–4936. [TIAN Y, JIANG Y H, GUO Y Y, et al. Research progress on nutritional quality and edible value of *Porphyra*[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2021, 12(12): 4929–4936.]
- [85] TABOADA M C, MILLÁN R, MIGUEZ M I. Nutritional value of the marine algae wakame (*Undaria pinnatifida*) and nori (*Porphyra purpurea*) as food supplements[J]. Journal of Applied Phycology, 2012, 25(5): 1271–1276.
- [86] BITO T, TANIOKA Y, WATANABE F. Characterization of vitamin B₁₂ compounds from marine foods[J]. Fisheries Science, 2018, 84(5): 747–755.
- [87] 刘仙金. 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定坛紫菜中矿物质元素含量[J]. 福建农业科技, 2019(9): 36–39. [LIU X J. Determination of mineral element contents in *Porphyra haitanensis* by using inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)[J]. Fujian Agricultural Science and Technology, 2019(9): 36–39.]
- [88] MASUDA T, YAMAMOTO A, TOYOHARA H. The iron content and ferritin contribution in fresh, dried, and toasted nori, *Pyropia yezoensis*[J]. Biosci Biotechnol Biochem, 2015, 79(1): 74–81.

- [89] SWAPNIL P, MEENA M, SINGH S K, et al. Vital roles of carotenoids in plants and humans to deteriorate stress with its structure, biosynthesis, metabolic engineering and functional aspects[J]. *Current Plant Biology*, 2021; 26.
- [90] 严小军, 范晓, 姜清香, 等. 海藻中类胡萝卜素的提取及含量测定[J]. *海洋科学集刊*, 2001; 108-114. [YAN X J, FAN X, LOU Q X, et al. Isolation and quantification of carotenoids from ealgae[J]. *Studia Marina Sinica*, 2001; 108-114.]
- [91] 李小平, 闫忠辉, 别雨薇, 等. 坛紫菜中化学成分的提取及抗脑胶质瘤活性组分的筛选[J]. *中药药理与临床*, 2018, 34(5): 81-85. [LI X P, YAN Z H, BIE Y W, et al. Study on purification and anti-tumor effect of the extract from *Porphyra haitanensis*[J]. *Pharmacology and Clinics of Chinese Materia Medica*, 2018, 34(5): 81-85.]
- [92] DUVAL J, PECHER V, POUJOL M, et al. Research advances for the extraction, analysis and uses of anthraquinones: A review[J]. *Industrial Crops and Products*, 2016, 94: 812-833.
- [93] 冯强, 魏玉西, 齐君, 等. 坛紫菜 (*Porphyra haitanensis*) 化学成分的研究[J]. *海洋科学*, 2013, 37(5): 15-18. [FENG Q, WEI Y X, QI J, et al. Studies on chemical constituents of *Porphyra haitanensis*[J]. *Marine Sciences*, 2013, 37(5): 15-18.]
- [94] 冯强. 坛紫菜 (*Porphyra haitanensis*) 抑菌物质的分离纯化及其作用机理研究[D]. 青岛: 青岛大学, 2013. [FENG Q. Isolation and purification of antibacterial substances from *Porphyra haitanensis* and its mechanism of action[D]. Qingdao: Qingdao University, 2013.]
- [95] DE JESUS S S, FILHO R M. Recent advances in lipid extraction using green solvents[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2020: 133.
- [96] KUMAR M, DAHUJA A, TIWARI S, et al. Recent trends in extraction of plant bioactives using green technologies: A review[J]. *Food Chem*, 2021, 353: 129431.
- [97] UMMAT V, SIVAGNANAM S P, RAJAURIA G, et al. Advances in pre-treatment techniques and green extraction technologies for bioactives from seaweeds[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2021, 110: 90-106.