

卞筱嘉, 李睿, 贾鑫, 等. 羧甲基半乳甘露聚糖研究进展 [J]. 食品工业科技, 2022, 43(15): 459–468. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021080307

BIAN Xiaojia, LI Rui, JIA Xin, et al. Research Progress of Carboxymethyl Galactomannan[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(15): 459–468. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021080307

· 专题综述 ·

羧甲基半乳甘露聚糖研究进展

卞筱嘉¹, 李睿², 贾鑫¹, 程永强^{1,*}

(1. 中国农业大学食品科学与营养工程学院, 北京 100083;

2. 北京大学公共卫生学院, 北京 100191)

摘要: 半乳甘露聚糖属于多糖类天然高分子化合物, 具有一定的水溶性、增稠性及交联性, 但存在分散过程长、溶解度低等缺点, 对其进行物理或化学改性以优化理化性质和提高产品性能是当前研究工作的重点内容。通过羧甲基改性得到的阴离子型衍生物, 在溶解速度、水溶性、透明度等方面都有较为明显地改善, 具有广阔的应用前景。本文首先介绍了半乳甘露聚糖的成分、结构, 以及其在工业生产中的缺陷, 阐述了改性研究的必要性和羧甲基改性的优势; 然后总结了羧甲基半乳甘露聚糖的改性方法、表征情况和应用现状, 重点概述了改性后的结构及流变学特性以及其作为缓释载体在医药领域应用的研究进展; 最后对羧甲基半乳甘露聚糖研究现状存在的局限性以及未来研究的方向进行了总结与展望, 以期为我国半乳甘露聚糖资源的应用领域及深度提供参考。

关键词: 半乳甘露聚糖, 羧甲基改性, 制备工艺, 性质, 应用

中图分类号: O632.51

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2022)15-0459-10

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2021080307

本文网刊:



Research Progress of Carboxymethyl Galactomannan

BIAN Xiaojia¹, LI Rui², JIA Xin¹, CHENG Yongqiang^{1,*}

(1. College of Food Science and Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China;

2. Peking University School of Public Health, Beijing 100191, China)

Abstract: Galactomannan is a polysaccharide natural polymer compound, which has certain water-solubility, thickening and cross-linking, but has the shortcomings of long dispersion process and low solubility. Physical or chemical modification of galactomannan to optimize physical and chemical properties and improve product performance is the focus of current research. The anionic derivatives modified by carboxymethyl have obvious improvement in dissolution rate, water solubility, transparency and so on, and have broad application prospects. In this paper, the composition, structure and defects of galactomannan in industrial production are introduced, and the necessity of modification and the advantage of carboxymethyl modification are described. Secondly, the modification methods, characterization and application status of carboxymethyl galactomannan are summarized. The structure and rheological properties of the modified galactomannan as well as its research progress in the medical field as a sustained-release carrier are summarized. In the end, the limitations of the research status quo of carboxymethyl galactomannan and the direction of future research are summarized and prospected, in order to provide reference for expanding the application field and depth of galactomannan resources in China.

Key words: galactomannan; carboxymethyl modification; preparation technology; properties; application

半乳甘露聚糖是一种天然高分子多糖, 由 D-甘露糖单元通过 β -1,4 糖苷键构成主链, 侧基 D-半乳糖以 α -1,6 糖苷键连接在部分甘露糖主链上, 半乳糖呈无规则分布, 以田菁半乳甘露聚糖为例, 化学结构

式如图 1 所示^[1-2]。半乳甘露聚糖主要存在于植物种子的内胚乳中, 半乳甘露聚糖胶通常掺杂少量的粗纤维、蛋白质、油脂、灰分等, 不同植物来源和提取方法得到的半乳甘露聚糖在分子量、单糖比例和一些

收稿日期: 2021-08-27

基金项目: 财政部和农业农村部: 国家现代农业产业技术体系资助 (CARS-22); 国家自然科学基金: 不同来源淀粉凝胶品质调控及其机制的多尺度解析 (32172161)。

作者简介: 卞筱嘉 (1999-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 粮食、油脂及植物蛋白工程, E-mail: 18810327737@163.com。

* 通信作者: 程永强 (1972-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 食品科学、功能性食品, E-mail: chengyq@cau.edu.cn。

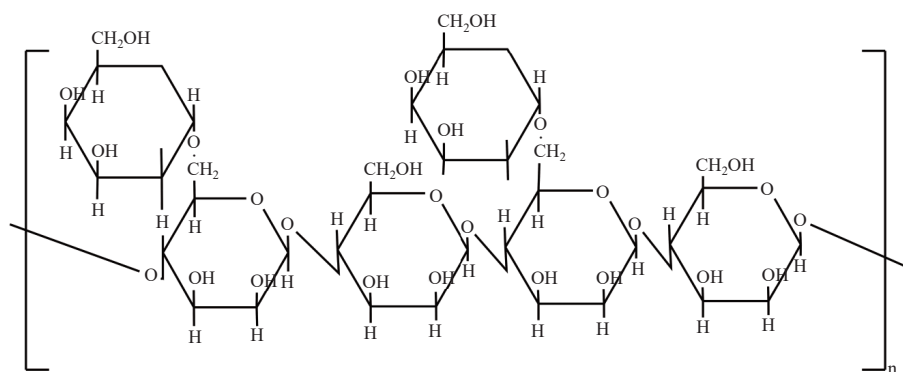


图1 田菁半乳甘露聚糖结构式

Fig.1 Structural formula of *Sesbania* galactomannan

精细结构上存在差异,进而形成不同的功能特性^[3]。多项半乳甘露聚糖溶液构象研究表明,其在水溶液中呈纤维网状和无规则卷曲状,在碱性条件下可形成少量螺旋结构^[4-5]。低浓度的半乳甘露聚糖能够形成高粘度、稳定的水溶液,具有优良的增稠性、凝胶性和持水性等^[6]。

绝大部分豆科植物中都含有半乳甘露聚糖,广泛的功能特性使其在食品医药、石油开采、造纸印花和日化陶瓷等行业均具有强大的开发潜力。我国半乳甘露聚糖植物胶资源丰富,分布广泛,种类包括皂角、胡里豆、槐豆、瓜尔豆和田菁等,但因种植环境或生产效益等条件的限制,只有少部分具有工业开发价值。瓜尔胶是目前国内外研究应用最为成熟的半乳甘露聚糖胶,近年来,随着我国绿肥产业体系的不断完善,田菁作为一种含半乳甘露聚糖且生长周期短、耐涝耐瘠土的改良盐碱地作物,受到学术界的广泛关注。Pollard 等^[7]对六种田菁胶半乳甘露聚糖的分子结构进行了表征,得到其半乳糖取代度(DS_{gal})约为 0.5~0.7,分子量(M_w)范围约为 $2\sim3\times10^6$ g/mol,与瓜尔胶分子量($DS_{gal}\approx0.5$, $M_w=2.1\sim2.8\times10^6$ g/mol)相近^[8],为田菁胶的应用研究开发提供了理论依据。

含有半乳甘露聚糖的植物胶通常具有较大的分子量($M_w=2\times10^5\sim3\times10^6$ g/mol)^[9-11],固态情况下通常为卷曲的球形结构,有序且有一定的结晶度^[12],大量羟基被包裹在分子内部,且分子内的氢键作用使得水溶性降低^[13],存在溶解速度慢、水中不溶物含量高、粘度不易控制等缺点,工业生产中不能满足快速水合及溶胀的要求,应用范围受到限制。通过改性工艺,改变其流变学特性,促进其与其他聚合物的络合,有效提高其理化性能,是目前半乳甘露聚糖植物胶研究的重点。

1 羧甲基半乳甘露聚糖改性及制备方法

目前,半乳甘露聚糖胶的改性方法研究可以分为物理改性和化学改性两类。半乳甘露聚糖胶主要聚集在细胞壁内表面,由于细胞壁的阻碍,水合时胞内胶无法充分溶解,因此对内胚乳片直接磨粉得到的糖胶粘度一般较低。物理改性方法是指采用湿法研磨或螺杆挤压、轧辊刨片和微粉碎等工艺以提高产

品表观粘度,水分散性及水溶性^[14-15]。化学改性主要是指半乳甘露聚糖与化学试剂反应以获得新的优良性能,主要包括:a.官能团衍生,利用半乳甘露聚糖的活性羟基进行酯化^[16]、醚化^[17]或氧化^[18]反应,生成醚、酯等衍生物;b.接枝聚合,在一定条件下,一些引发剂可以使得半乳甘露聚糖或乙烯基类单体产生自由基发生聚合反应^[19];c.酶法降解改变半乳甘露聚糖结构^[20];d.交联法,半乳甘露聚糖主链上的邻位顺式羟基与不同交联剂的活性位点结合,形成闭合的环状结构^[21]。此外,还可采用多种改性方法相结合的方式修饰结构,改善性能。

羧甲基化是一种较为普遍的多糖衍生化过程,具有易于加工、成本较低以及产品无毒的优点^[21]。羧甲基半乳甘露聚糖是采用羧甲基取代半乳甘露聚糖部分羟基而得到的阴离子型衍生物,是目前研究最为成熟、应用最为广泛的半乳甘露聚糖改性产物。目前已有许多研究表明,多种来源的半乳甘露聚糖经过羧甲基改性后,溶解速度、水溶性明显得到改善^[22],且透明度、稳定性也明显提升^[23],在保留了原胶粉流变特性的基础上,具有更高的流动性、更弱的粘弹性和更好的触变性^[24]。

半乳甘露聚糖的羧甲基改性是指以氯乙酸或氯乙酸钠为醚化剂,乙醇为分散剂,在氢氧化钠的存在下与半乳甘露聚糖发生反应,引入羧酸基团,图2为半乳甘露聚糖羧甲基化反应式。羧甲基半乳甘露聚糖改性方法主要有三种:湿法、干法及半干法,另外还有根据所需性能标准进行改进的新型制备方法,不同制备方法的特点如表1所示。目前,有关制备方法的研究主要应用于羧甲基瓜尔胶的工业生产领域,而其他羧甲基半乳甘露聚糖由于应用较为浅窄,还停留在实验室研究阶段,缺少大规模生产加工方法的总结。

湿法加工工艺是目前国内生产离子半乳甘露聚糖的主要加工技术,以工业异丙醇为反应溶剂,氢氧化钠为碱化剂,阴离子氯乙酸钠为醚化剂。反应后经过甲醇洗涤、醋酸中和 pH 后过滤处理,该方法在生产过程中需要大量有机溶剂,能耗高成本大,存在较大安全风险,且环境不友好^[25]。干法制备是指将半乳

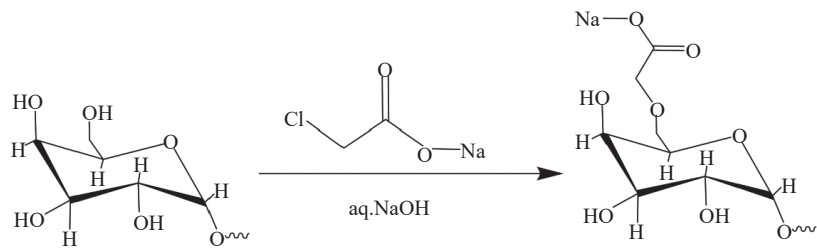


图 2 半乳甘露聚糖羧甲基化反应式

Fig.2 Formula for carboxymethylation of galactomannan

表 1 羧甲基半乳甘露聚糖制备方法

Table 1 Carboxymethyl galactomannan preparation methods

工艺类别	工艺特点	优缺点
湿法	多以有机醇作为反应溶剂, 反应结束后有机醇洗涤, 酸液中和pH后过滤处理	优点: 制备及技术水平要求不高 缺点: 能耗高成本大, 存在较大安全风险, 环境污染大
干法	只加入少量反应溶剂, 碱化剂、醚化剂均以固态粉料通过高速混合反应器反应	优点: 有效减少有机溶剂用量 缺点: 反应不均一, 对设备技术等要求较高
半干法	湿法反应过程中物料呈半干状态时碾碎过筛后进入反应器反应	优点: 反应物利用率提高 缺点: 操作复杂、对设备技术等要求较高
新型制备方法	采用高效雾化喷头喷淋加入反应物; 对反应体系超声处理等方法	优点: 制得产品性能优良 缺点: 经济效应低, 操作复杂、技术要求高

甘露聚糖、醚化剂和氢氧化钠放入高速混合反应器中反应,再经干燥、粉碎、过筛得到样品。龚红红^[26]将粉末状氢氧化钠与瓜尔胶混合,加入 95% 的乙醇控制温度,搅拌碱化后加入氯乙酸继续反应 20 min,转移至烘箱进行二次反应,室温下干燥粉碎处理后得到的样品能够有效代替海藻酸钠在印花糊料中的应用。干法制备能够有效减少加工过程中有机溶剂的用量,且产品性能好,但由于反应介质粘度较大,导致搅拌困难,反应不均一、温度难以控制、反应物结块等问题导致该方法对设备技术等要求较高。半干法是湿法与干法加工工艺的结合,在湿法反应过程中物料呈半干状态时,碾碎过筛,再进行干法制备中反应器控时控温反应。半干法加工工艺极大程度地提高了反应物的利用率,但操作较为复杂,且对设备技术等有一定的要求。此外,还有为了符合成品特定应用标准的新型制备方法,谈玉琴等^[27]将碱性催化剂溶液通过高效雾化喷头喷淋式加入,同时在碱性条件下采用雾化方式加入氧化剂、醚化剂进行反应,反应完成后冷却中和,干燥粉碎过筛得到具有高取代度的羧甲基瓜尔胶。Gupta 等^[28]等对已制备得到的低浓度羧甲基瓜尔胶进行超声处理,向悬浮胶体溶液中滴加丙酮,连续搅拌得到白色沉淀后干燥粉碎,制备羧甲基瓜尔胶纳米粒子。

2 羧甲基半乳甘露聚糖表征情况

2.1 取代度

取代度是指改性基团数目与糖单元的比值,半乳甘露聚糖分子链中平均每个单糖被反应试剂取代的羟基数目,称为半乳甘露聚糖的取代度。一般制备方法下,目前报道的羧甲基半乳甘露聚糖取代度在 0.3~1.8 范围内,羧甲基瓜尔胶取代度范围在 0.3~0.7 之间^[29],不同半乳甘露聚糖来源中羧甲基团菁胶更容

易得到较高取代值产品^[30]。根据 Gong 等^[31]等提出羧甲基改性反应应分为碱化和醚化两步,碱化步骤是指氢氧化钠为反应提供碱性环境,并作为溶胀剂促进醚化剂向半乳甘露聚糖结构的扩散和渗透的过程。影响羧甲基半乳甘露聚糖取代度的因素主要有氢氧化钠及氯乙酸的摩尔比、乙醇体积以及碱化、醚化反应的温度和时间。通常情况下,随着氯乙酸和氢氧化钠的比例增加,取代度先增大后减小。氯乙酸过多会导致氢氧化钠消耗,从而使得与半乳甘露聚糖作用的氢氧化钠量减少,取代度下降^[32]。溶剂介质对反应程度的影响与溶剂的互溶性、醚化剂的增溶能力、生物聚合物的膨胀能力以及创造有利于羧甲基化而非形成乙醇酸的环境有关^[33]。对于湿法反应来说,干法反应中溶剂含量的影响更加显著。醚化试剂的扩散和吸收、半乳甘露聚糖溶胀反应面积的增大都依赖于反应体系乙醇的量,但乙醇含量持续增加会出现团聚现象^[34],醚化剂与半乳甘露聚糖接触减少,取代值降低。温度的升高提高了醚化剂的溶解度,促进了分子的溶胀和反应物的扩散,高于活化能的分子比例增加,因此反应速率与取代值增加。温度过高反应介质挥发的同时,相邻链的羟基之间可能会发生分子间消除,形成醚键,羧甲基化羟基位点减少。取代值随反应时间先增大后减小是多糖羧甲基改性中常见的现象,研究学者推测这可能与醚化剂存在一个最大醚化能力或阳离子试剂分解以及羧甲基产物继续发生副反应等有关^[35-36]。

2.2 结构表征

Gao 等^[37]在采用瓜尔豆裂片制备羧甲基瓜尔胶的研究过程中发现,在碱化步骤中,反应体系中固体颜色由白色变为淡黄色,这种颜色的变化表明半乳甘露聚糖烷氧基钠盐的形成,颜色在醚化过程中基本保

持不变,成品一般呈黄褐色,酸性形式羧甲基半乳甘露聚糖的存在可能导致成品出现部分黄色到乳白色的变化。何建平^[38]制备出的高取代度羧甲基瓜尔胶微观结构表征结果显示与天然瓜尔胶彼此分散的离散的、细长光滑的颗粒结构不同,羧甲基瓜尔胶微观结构呈现一个致密多孔的三维网络结构,且孔道大小分布不均,表面有许多小蜂窝状孔,呈腐蚀状。其他羧甲基半乳甘露聚糖表面结构特性也呈现上述特征,可能是由于羧甲基反应过程中长时间的碱性环境^[33,39]。羧甲基田菁胶、塔拉胶、决明子胶^[40]等研究中都表明,天然形式下的半乳甘露聚糖为非结晶无定形物质,羧甲基改性后结晶度部分增加。但有关羧甲基瓜尔胶^[41-42]的研究显示,与天然瓜尔胶非常小的结晶度相比,羧甲基取代羟基导致了氢键的断裂,结晶度下降。非晶态或部分结晶聚合物随温度升高,分子链和链段会出现从都不能运动的玻璃态向分子链段能够发生类似于液体相对运动的高弹态或橡胶态转变的现象,发生这一转变的温度点,称为玻璃化转变温度^[43],由于羧甲基过程中分子结构中羟基被羧甲基所取代,分子间和分子内氢键减少,链段的移动变得容易,导致玻璃化转变温度降低。另外,Cerqueira 等^[44]观察得到不同半乳甘露聚糖降解温度在 309~320 ℃ 之间,多项研究表明羧甲基半乳甘露聚糖的降解发生在 300 ℃ 之前^[45],这一结果同样也表明羧甲基过程中氢键的断裂加速了改性聚合物的降解,降低了其热稳定性。

2.3 流变学特性表征

半乳甘露聚糖溶液通常为典型的非牛顿流体中的假塑型流体,为中性非离子型高聚物,具有较强的稳定性。改性后的羧甲基半乳甘露聚糖溶液粘度大大降低,但同样具有剪切变稀能力,并且随着浓度的增加,非牛顿假塑型行为更加显著。对于稀溶液来说,剪切速率增加,由强加的变形而引起的体系内缠结状态的变化被新的相互作用所代替,缠结密度没有发生净变化,因此,黏度降低不显著,这种情况对应于黏度速率剪切图中基本水平的曲线,称为“牛顿平台”^[46]。溶液浓度增大后,外部施加的运动速率大于体系内新缠结状态的形成速率,体系内网络的交联密度降低,出现剪切变稀现象^[47]。另外,随着浓度的增大,氢键作用及聚合物网络对单链的束缚力增强,粘度也相应增大^[48]。

流变学研究中的储存时间是评价物理化学稳定性的重要指标。研究表明,羧甲基半乳甘露聚糖水溶液在任何存储时间都保持剪切变稀能力,但存储时间延长,假塑型行为能力下降。另外,羧甲基瓜尔胶流变学研究表明,样品的表观粘度在储存时间为一天时达到最大值,随后随着储存时间的延长表观粘度下降。原因可能是储存过程中体系内会产生更加持久的缠结关系,例如:大分子的重新排列或糖苷键的水解等^[49]。

羧甲基半乳甘露聚糖溶液的粘度随温度的升高而降低,原因可能存在两点:温度升高后水的溶解能力增大,聚合物链被破坏,缠结体系减少;较高的温度可能直接改变聚合物链的构象,形成了较少缠结的体系^[50]。Arrhenius 公式描述了温度与粘度的关系:

$$\eta = A_0 \exp(E_a/RT)$$

式中: η 是粘度, A_0 为与体系组成有关的常数, E_a 为活化能, R 为气体常数, T 为绝对温度^[51]。从公式中可以看出,活化能越大,粘度随温度的变化越显著。根据样品粘度随温度变化曲线即可计算出活化能的值^[52]。有研究结果显示,羧甲基改性后样品活化能低于原样品活化能,同时羧甲基半乳甘露聚糖的活化能也低于其他多糖,表明其粘度特性对温度的依赖性较小,具有一定的稳定性^[53]。

流变学研究中振幅扫描分析可用于评价聚合物的粘弹性及线性粘弹范围。研究表明,半乳甘露聚糖水溶液表现为强弹性凝胶,高度结构化且具有显著的弹性特征,而羧甲基半乳甘露聚糖水溶液为具有解缠结结构的弱凝胶而非弹性凝胶。这两种聚合物流变性能的差异可归因于其结构构型的差异。原半乳甘露聚糖中高度缠结的聚合物链、聚合物中大量的羟基之间以及与水分子作用的氢键都增强了聚合物网络对每一个单独的链拓扑约束力的加强。就反应机理来说,羧甲基取代了一个氢原子,改性后产物的分子量应高于其母多糖,但一些羧甲基改性多糖的研究结果显示,可能由于聚合物之间非特异性消除或还原糖单元的解离反应,导致改性后产物分子量降低^[54-55]。此外,碱化过程中多糖链的氢键网络可能遭到破坏,产物的羧基也可在水中电离引起库仑排斥^[56],使得缠结结构解离,所有这些变化都对羧甲基半乳甘露聚糖的流变特性具有决定性的影响。

3 羧甲基半乳甘露聚糖应用

3.1 纺织领域

增稠剂是印花糊料中重要的组成成分,通过调节流变性能,部分抵消纤维毛细管效应引起的渗化,防止染料迁移,得到清晰的绘图图案^[57]。海藻胶作为一种天然亲水性高分子物质,适用于除阳离子染料外的大多数染料,尤其是活性染料印花的首选增稠剂,但其成本较高且供应有限。半乳甘露聚糖来源广泛且成本较低的优点,使得其在印染工业上逐渐引起关注,但其溶胀和水合速度较慢,且分子中大量的羟基会与活性染料发生反应,造成染料利用率下降、织物手感差等问题。通过羧甲基改性方法,可将增稠剂分子上的活性羟基封端,减少其与活性染料间的副反应,提高增稠剂稳定性^[58]。已有研究结果表明,使用羧甲基瓜尔胶可部分或完全替代海藻酸钠应用于活性染料印花,水溶性、色牢度、得色率、鲜艳度和手感都能达到一定的行业标准,且工艺更加简单、环保、经济^[27,59]。相比于其他改性瓜尔胶,羧甲基瓜尔胶与海藻酸钠复配的混合糊料性能更优^[60]。同样,研

究结果显示羧甲基田菁胶可以成功用作活性染料印花棉织物增稠剂, 产品整体牢固性能与海藻酸钠印刷产品相当。另外, 羧甲基田菁胶与海藻酸钠的混合使用, 能够在不损害整体色牢性能的同时, 提高产品的染色深度^[61]、羧甲基决明子胶^[25]及羧甲基银合欢胶^[23]的研究也有相同结论。

3.2 石油领域

随着现代工业领域的飞速发展, 海洋、陆地石油被大量开采, 使得水上石油运输逐渐成为重要的石油运输途径。近年来, 各种油类泄露事故的发生, 造成了严重的能源浪费及水体生态污染和破坏问题, 溢油的处理及回收技术关注度上升。采用凝油剂将溢油凝结成固态或半固态, 再使用固液分离的方法进行回收, 该方法绿色环保、毒性较小, 避免了二次污染的同时, 提高了回收装置的处理效率^[62-63]。通过对半乳甘露聚糖进行羧甲基改性, 引入长链脂肪酸作为亲油基团, 再与金属离子反应产生离子键, 可降低其亲水性、提高凝油性能。黎丽华^[64]采用硬脂酸酐氯对羧甲基瓜尔胶进行酯化, 再与硫酸铝进行反应, 得到处理原油的凝油剂效果显著。

水力压裂技术是一项提升油田开采效率的重要技术, 它是指利用高压泵向油层挤注具有较高粘度的压裂液使得油层产生裂缝, 再注入带有支撑剂的携砂液使裂缝保持张开状态并继续向内部扩张, 继而在油层与井筒间建立起许多新的流体通道^[65]。但由于压裂液的吸附作用, 滤液和残渣都会对储层及地层造成一定的损害^[66]。因此, 寻找低浓度、低残渣及低伤害的压裂液材料逐渐成为热点问题。瓜尔胶基水力压裂液是油田中最常用的压裂液之一, 研究显示羧甲基瓜尔胶相对分子质量较大且分子链构象更加伸展, 因此形成整体网络所需要的浓度更低、水溶性更好, 增稠效果也更优, 比羟丙基瓜尔胶更加适合在低渗透储层使用^[67]。许多研究人员针对不同的地下油气储存性质, 制定出特定的优良羧甲基瓜尔胶压裂液配方, 在实际生产中都表现出优良特性, 且取得了明显的增产效果^[68-69]。目前, 有关其它种类羧甲基半乳甘露聚糖的压裂液应用的研究较少, 但存在相关研究证实田菁胶、葫芦巴胶原液及羟丙基羧甲基田菁胶^[70]等在油田压裂作业中表现出优良的性能, 表明其他羧甲基半乳甘露聚糖在石油领域中也具有较为广阔的应用前景^[71-72]。

3.3 医药领域

通过物理或化学手段交联亲水聚合物链的三维网络系统称为水凝胶, 近年来绿色、可降解的天然生物大分子制备的水凝胶在组织工程支架、伤口愈合、药物递送、皮下细胞传递以及生物活性物质持续释放中的应用引起了许多关注。与合成聚合物相比, 天然多糖更好的生物相容性和可降解性使得其作为制备药物输送装置的材料关注度逐渐升高, 对其进行化学改性引入反应性官能团来改变聚合物性质, 使其成

为更加有效的药物递送体系也是目前研究的热点内容。多项研究结果表明, 羧甲基半乳甘露聚糖是优良的药物缓释材料, 所制备的传递体系在一定剂量下对细胞无毒, 且具有很好的生物相容性^[73]。具体应用可分为四类: a. 直接负载药物。在同样采用油包水乳液法制备瓜尔胶及羧甲基瓜尔胶分别负载硫酸阿巴卡韦微球的研究中发现, 在羧甲基瓜尔胶基质中, 药物的释放时间得到延长, 同时突然释放的情况减少^[74], 羧甲基刺槐豆胶也得到相似结论^[75], 造成这一结果的原因可能是由于两者流变学特性的差异。b. 交联金属离子使敏感大分子微胶囊化。许多研究已经证实阴离子聚合物例如海藻酸盐等通过与多价金属离子交联得到的酸不敏感微粒, 可用于包封敏感药物、蛋白质、活细胞及细胞器等^[76]。理论上来说, 所有的阴离子聚合物都能够通过此种方法形成微粒, 但由于这两者之间的相互作用不能完全用电中性原理解释, 三维结构和其他基团都会对阴阳离子官能团的共轭能力和某种选择性产生影响^[77], 不少研究对植物胶酸盐与金属离子交联后缓释药物的能力进行了探究。有研究结果显示羧甲基瓜尔胶交联金属离子后所得到的微粒可用于胃肠给药, 微粒形态、包封牛血清蛋白的量以及其在肠液中的模拟释放情况与金属离子的类型及浓度有关, 其中, 交联钴离子和锌离子未能形成可分离的微粒, 而在其他金属离子中交联三价金属离子所得到的微粒表征情况优于二价金属离子^[78]。羧甲基田菁胶、羧甲基决明子胶交联钙离子是良好的缓释盐酸二甲双胍模型^[39-40]。c. 制备纳米粒子或复合纳米级颗粒材料。药物递送体系中微粒结构是控制释放的关键, 研究表明虽然纳米沉淀和超声波处理是制备羧甲基半乳甘露聚糖纳米颗粒的有效方法, 但成品稳定性较差。目前仅有羧甲基瓜尔胶有相关方法的研究, 其交联三偏磷酸钠成功制备出能够负载罗丹明 B 的生物相容性药物纳米载体^[73], 通过复合化学修饰后碳纳米管形成的稳定分散杂化水凝胶^[79], 或继续接枝甲基丙烯酸羟乙酯^[80]都是能够实现双氯芬酸钠持续释放的良好透皮装置。d. 与其他聚合物共混。单一的聚合物网络结构一般存在机械性能较差、湿态强度较弱等缺陷导致其应用受到限制。研究认为由两种或两种以上聚合物共混形成非共价相互作用半互穿聚合物网络既可以避免单一聚合物的缺点, 还可能产生性能的协同等。研究结果表明多种羧甲基半乳甘露聚糖制备的半互穿聚合物网络都是良好的药物递送体系, 羧甲基瓜尔胶与明胶共混是控制茶碱、环丙沙星的缓释以及包封丁香油和磺胺甲恶唑的有效模型^[81-82], 与海藻酸钠共混制备包裹刚果红的微球在酸碱环境下都表现出优异的稳定性, 且可以有效控制药物的缓慢释放^[83], 与壳聚糖形成的共聚体复合物可用于保护三苯氧胺在胃肠道上部的释放, 是结肠输送三苯氧胺的有效模型, 羧甲基葫芦巴胶也得到相同的结论^[84]。羧甲基刺槐豆胶和聚乙烯

表 2 羧甲基半乳甘露聚糖应用
Table 2 Application of carboxymethyl galactomannan

应用领域	应用优势
纺织领域	增稠剂: 活性羟基被封端, 稳定性及产品染色深度提高
石油领域	凝油剂: 引入长链脂肪酸作为亲油基团, 再与金属离子反应产生离子键, 凝油性能提高 压裂液: 低浓度、低残渣及低伤害, 水溶性更好、增稠效果更优 直接负载药物
医药领域	交联金属离子使敏感大分子微胶囊化 纳米沉淀或超声波处理法制备纳米颗粒或复合纳米级颗粒材料 与其他聚合物共混形成非共价相互作用半互穿聚合物网络
其他工业领域	污水处理: 絮凝剂; 吸附粘土矿物等 造纸工业: 助留助滤作用、有效维持纸业均匀度, 减少灰斑形成 合成材料: 离子导电水凝胶传感器; 用于超吸收、絮凝剂、溶胀等

醇共混再交联戊二醛形成的互穿聚合物网络也被证明是一种更好的控制盐酸丁洛地尔口服给药的方法^[55]。还有一些研究结果表明, 上述方法可根据递送药物特性以及递送环境综合利用, 其中大部分为复合其他聚合物后进行离子处理, 例如: 羧甲基葫芦巴胶复合结冷胶后交联钙离子^[17], 采用低压氮气和氨气离子体处理羧甲基瓜尔胶聚乙烯醇聚合体等^[85]。另外, 此种载体模型还可应用于食品功能成分的递送, 体外胃肠模拟结果显示, 羧甲基塔拉胶和明胶以及乳铁蛋白的复合凝聚物控释系统提高了维生素 D3 的包封稳定性并延长了消化过程中的释放^[86-87], 但其在不同食品基质中的应用还有待研究。

另外, 羧甲基半乳甘露聚糖在组织工程支架、伤口愈合材料等领域也有一定的应用前景, 羧甲基瓜尔胶壳聚糖聚乙烯醇支架可用于细胞工程和组织工程, 无细胞毒性且允许细胞在生长培养基中繁殖^[88], 羧甲基瓜尔胶壳聚糖二氧化硅纳米颗粒是一种具有良好生物相容性及抑菌活性的多孔伤口敷料^[89]。

3.4 其他工业领域

除此之外, 羧甲基半乳甘露聚糖在矿物质过滤、污水处理、造纸工业及合成材料中也有较为广泛的应用。聚丙烯酰胺接枝羧甲基瓜尔胶作为有效的絮凝剂能够用于悬浮颗粒分离、城市污水处理和染料溶液脱色^[90]等, 羧甲基田菁胶可作为一种高效阴离子助滤剂起到脱水助滤的效果^[91]。羧甲基田菁胶能有效吸附粘土矿物, 吸附机理主要是离子键合或化学键、氢键等^[92]。羧甲基瓜尔胶在纸浆内添加, 起到增强、助留助滤作用, 有效维持纸业均匀度, 减少灰斑形成等, 普遍应用于生活用纸、食品包装纸尤其是卷烟纸生产中^[22], 多种改性田菁胶复配也可用于造纸涂料增稠剂^[93]。羧甲基瓜尔胶与聚丙烯酸及铁金属离子制备得到的共价聚合物网络是一种坚韧的且具有自修复能力的离子导电水凝胶传感器^[94], 其与丙烯酸钠^[95]、N-乙烯基甲酰胺^[96]和 N-羟甲基丙烯酰胺^[97]等制备得到的接枝聚合物具有更好的性能优势, 适用于超吸收、絮凝剂、溶胀等。表 2 对目前羧甲基半乳甘露聚糖在各工业领域的应用优势进行了总结。

4 总结及展望

半乳甘露聚糖是具有许多优良特性的绿色天然植物种子提取胶, 作为增稠剂、粘合剂和稳定剂等一直在各行业中被广泛研究与使用, 但其存在的水合速度较慢、储存不稳定、粘度难以控制等缺陷依然限制了其应用特性与使用效果, 通过化学修饰法来优化其结构与性能, 满足特殊应用的要求是当前研究的重点内容。在各种修饰方法中, 羧甲基改性除了具有成本效益且无毒外, 还能够增加多糖的溶解度、插入电荷, 从目前研究成果来看, 羧甲基改性后的半乳甘露聚糖水溶性、稳定性、分散性等都有明显的提升, 是一项极具应用前景的改性方法。

但从研究的数量和内容上来说, 还存在以下几个问题: a. 半乳甘露聚糖提取和纯化工艺不够完善导致产品无法进行工业化生产和应用; b. 改性后样品表征情况较为复杂, 且不同品种理化性质差异较大, 有待进一步分析总结, 改性研究依停留在实验室阶段, 应用成果还未得到大规模地投放使用; c. 就我国半乳甘露聚糖的资源情况来说, 田菁胶、葫芦巴胶等优良本土资源开发研究不够深入, 各行业实际应用研究数量较少; d. 从改性后优良的理化性质、流变学特性以及其作为缓释材料在医药领域的应用中可以看出, 羧甲基半乳甘露聚糖在改善食品特性及功能食品应用中具有极大的发展潜力, 但目前有关食品领域应用的研究成果较少, 还未能找到合适的应用定位。未来羧甲基半乳甘露聚糖的研究内容应集中在: 不断优化原料的提取纯化工艺及改性方法; 继续深入对改性后结果表征的研究, 总结归纳产品的性能优势, 提高产品稳定性; 以理化性质为导向, 挖掘其在食品领域的应用潜力, 使得我国丰富的半乳甘露聚糖资源能够得到合理、充分的利用。

参考文献

- [1] LIU H J, QI R L, GAO L, et al. Grafting modification of *Sesbania* gum and sizing performance[J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 33(1): 60-64.
- [2] TANG H, YAO Y, LI Y, et al. Effect of cross-linking and oxidation on structure and properties of *Sesbania* gum[J]. *Interna-*

- tional Journal of Biological Macromolecules, 2018, 114: 640–648.
- [3] BOURBON A I, PINHEIRO A C, RIBEIRO C, et al. Characterization of galactomannans extracted from seeds of *Gleditsia triacanthos* and *Sophora japonica* through shear and extensional rheology: Comparison with guar gum and locust bean gum[J]. *Food Hydrocolloids*, 2010, 24(2-3): 184–192.
- [4] SUN M, LI Y, WANG T, et al. Isolation, fine structure and morphology studies of galactomannan from endosperm of *Gleditsia japonica* var. *delavayi*[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 184: 127–134.
- [5] GUO R, AI L, CAO N, et al. Physicochemical properties and structural characterization of a galactomannan from *Sophora alopecuroides* L. seeds[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 140: 451–460.
- [6] 蒋建新, 张卫明, 朱莉伟, 等. 半乳甘露聚糖型植物胶的研究进展[J]. *中国野生植物资源*, 2001, 20(4): 1–5, 10. [JIANG J X, ZHANG W M, ZHU L W, et al. Development of studies on vegetable gums of galactomannan[J]. *Chinese Wild Plant Resources*, 2001, 20(4): 1–5, 10.]
- [7] POLLARD M A, FISCHER P, WINDHAB E J. Characterization of galactomannans derived from legume endosperms of genus *Sesbania* (Fabaceae)[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 84(1): 550–559.
- [8] POLLARD M A, EDER B, FISCHER P, et al. Characterization of galactomannans isolated from legume endosperms of Caesalpinioideae and Faboideae subfamilies by multidetection aqueous SEC[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 79(1): 70–84.
- [9] JIANG J X, ZHU L W, ZHANG W M, et al. Characterization of galactomannan gum from Fenugreek (*Trigonella foenum-graecum*) seeds and its rheological properties[J]. *International Journal of Polymeric Materials*, 2008(12): 1145–1154.
- [10] PRAJAPATI V D, JANI G K, MORADIYA N G, et al. Galactomannan: A versatile biodegradable seed polysaccharide[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2013, 60: 83–92.
- [11] NWOKOCHA L M, WILLIAMS P A. Rheological characterization of the galactomannan from *Leucaena leucocephala* seed[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012(2): 833–838.
- [12] MITTAL N, MATTU P, KAUR G. Extraction and derivatization of *Leucaena leucocephala* (Lam.) galactomannan: Optimization and characterization[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, 92: 831–841.
- [13] 吉毅, 李宗石, 乔卫红. 瓜尔胶的化学改性[J]. *日用化学工业*, 2005, 35(2): 111–114. [JI Y, LI Z S, QIAO W H. Chemical modification of guar gum[J]. *China Surfactant Detergent & Cosmetics*, 2005, 35(2): 111–114.]
- [14] SHEN D, XUE M, ZHANG L, et al. Preparation and characterization of oxidized *Sesbania* gum and evaluation of its warp sizing performance for fine cotton yarns[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2011, 96(12): 2181–2188.
- [15] LI R, JIA X, WANG Y, et al. The effects of extrusion processing on rheological and physicochemical properties of *Sesbania* gum[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 90: 35–40.
- [16] LIU W, GU J, HUANG C, et al. Fabrication of hydrophobic and high-strength packaging films based on the esterification modification of galactomannan[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 167: 1221–1229.
- [17] BERA H, MOTHE S, MAITI S, et al. Carboxymethyl fenugreek galactomannan-gellan gum-calcium silicate composite beads for glimepiride delivery[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 107(A): 604–614.
- [18] DA SILVA L M, SANTOS ARAUJO L F, ALVEZ R C, et al. Promising alternative gum: Extraction, characterization, and oxidation of the galactomannan of *Cassia fistula*[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 165(A): 436–444.
- [19] SHARMA P, GUPTA S, SONI P L, et al. Ce(IV)-ion initiated grafting of 1, 3 galactomannan biopolymer with acrylonitrile[J]. *Journal of Macromolecular Science Part A-Pure and Applied Chemistry*, 2020, 57(7): 519–530.
- [20] LIU C, LEI F, LI P, et al. Borax crosslinked fenugreek galactomannan hydrogel as potential water-retaining agent in agriculture[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 236(C): 116100.
- [21] VERRAEST D L, PETERS J A, BATELAAN J G, et al. Carboxymethylation of inulin[J]. *Carbohydrate Research*, 1995, 271(1): 101–112.
- [22] 王长红, 龙柱, 王凤. 羧甲基瓜尔胶的制备和应用现状[J]. *华东纸业*, 2017, 48(1): 46–52. [WANG C H, LONG Z, WANG F. Present situation of research and application of carboxyl methyl guar gum[J]. *East China Pulp Paper Industry*, 2017, 48(1): 46–52.]
- [23] EL-MOLLA M M. Preparation and characterization of carboxymethyl cassia obovata gum and their utilization in textile printing[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2000, 282(9): 51–57.
- [24] 李睿, 贾鑫, 王晨, 等. 田菁胶的改性和应用的研究进展[J]. *中国食物与营养*, 2019, 25(7): 52–55, 20. [LI R, JIA X, WANG C, et al. Research advancement on modifications and applications of *Sesbania* gum[J]. *Food and Nutrition in China*, 2019, 25(7): 52–55, 20.]
- [25] NASSAR S H. Evaluation of persulphate oxidized carboxymethyl leucaena gum as thickener in reactive dye printing pastes[J]. *Bulletin of the National Research Centre (Cairo)*, 2000, 25(3): 223–243.
- [26] 龚红红. 瓜尔胶的干法改性及其在活性印花中的应用研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2012. [GONG H H. Study on chemical modification of guar gum by dry method and its application in reactive dye printing[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2012.]
- [27] 谈玉琴, 许超, 徐渭春, 等. 一种高取代度羧甲基瓜尔胶印花糊料的制备方法: 中国, 201210223525.2[P]. 2012-10-10. <http://www.wanfangdata.com.cn/details/detail.do?type=patent&id=CN201210223525.2>. [TAN Y C, XU C, XU W C, et al. The invention discloses a preparation method for a high degree of substitution carboxymethyl guar offset printing flower paste: China, 20120223525.2 [P]. 2012-10-10.]
- [28] GUPTA A P, VERMA D K. Preparation and characterization of carboxymethyl guar gum nanoparticles[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2014, 68: 247–250.

- [29] 许正龙, 李鹏飞, 蒋建新. 羧甲基半乳甘露聚糖的制备及表征[J]. 广州化工, 2019, 47(11): 49–53. [XU Z L, LI P F, JIANG J X. Preparation and characterization of carboxymethyl modined galactomannan[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2019, 47(11): 49–53.]
- [30] 黄少斌, 方建章. 田菁胶羧甲基取代度的定量分析[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 1997(12): 116–118. [HUANG S B, FANG J Z. A quantitative analysis of substitution degree of carboxy methylation of guar gum[J]. Journal of South China University of Technology (Natural Science), 1997(12): 116–118.]
- [31] GONG H, LIU M, CHEN J, et al. Synthesis and characterization of carboxymethyl guar gum and rheological properties of its solutions[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 88(3): 1015–1022.
- [32] GAO W, LIN X, LIN X, et al. Preparation of nano-sized flake carboxymethyl cassava starch under ultrasonic irradiation[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 84(4): 1413–1418.
- [33] SANTOS M B, DOS SANTOS C H C, DE CARVALHO M G, et al. Physicochemical, thermal and rheological properties of synthesized carboxymethyl tara gum (*Caesalpinia spinosa*) [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 134: 595–603.
- [34] QIU L, SHEN Y, FAN H, et al. Carboxymethyl fenugreek gum: Rheological characterization and as a novel binder for silicon anode of lithium-ion batteries[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 115: 672–679.
- [35] LIU Y, LU K, HU X, et al. Structure, properties and potential applications of phytyloglycogen and waxy starch subjected to carboxymethylation[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 234: 115908.
- [36] 孙琪娟, 徐军礼, 孙长顺. 天然瓜尔胶改性研究[J]. 当代化工, 2014(10): 1971–1973. [SUN Q J, XU J L, SUN C S. Modification of natural guar gum[J]. Contemporary Chemical Industry, 2014(10): 1971–1973.]
- [37] GAO J, GRADY B P. Reaction kinetics and subsequent rheology of carboxymethyl guar gum produced from guar splits[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57(22): 7345–7354.
- [38] 何建平. 高取代度羧甲基瓜尔胶溶液的微观结构及流变性能[J]. 化学研究与应用, 2019, 31(3): 550–554. [HE J P. Microstructures and rheological properties of high substitution carboxymethyl guar gum solutions[J]. Chemical Research and Application, 2019, 31(3): 550–554.]
- [39] VERMA S, AHUJA M. Carboxymethyl *Sesbania* gum: Synthesis, characterization and evaluation for drug delivery[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2017, 98: 75–83.
- [40] VERMA S, RIMPY, AHUJA M. Carboxymethyl modification of *Cassia obtusifolia* galactomannan and its evaluation as sustained release carrier[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 164: 3823–3834.
- [41] ADHIKARY P, KRISHNAMOORTHY S, SINGH R P. Synthesis and characterization of grafted carboxymethyl guar gum[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 120(5): 2621–2626.
- [42] ORSU P, MATT A S. Fabrication and characterization of carboxymethyl guar gum nanocomposite for application of wound healing[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 164: 2267–2276.
- [43] 常伟伟, 王丽娜. 非晶态聚合物玻璃化转变温度的测定方法综述[J]. 广州化工, 2020, 48(14): 27–30. [CHANG W W, WANG L N. Several methods for glass transition temperature measurement of amorphous polymer[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2020, 48(14): 27–30.]
- [44] CERQUEIRA M A, SOUZA B W S, SIMOES J. Structural and thermal characterization of galactomannans from non-conventional sources[J]. Carbohydrate Polymers, 2011(No.1): 179–185.
- [45] THIMMA R T, TAMMISHETTI S. Study of complex coacervation of gelatin with sodium carboxymethyl guar gum: Microencapsulation of clove oil and sulphamethoxazole[J]. Journal of Microencapsulation, 2003, 20(2): 203–210.
- [46] CHAN P S, CHEN J, ETELEAIE R, et al. Study of the shear and extensional rheology of casein, waxy maize starch and their mixtures[J]. Food Hydrocolloids, 2007, 21(5-6): 716–725.
- [47] RISICA D, BARBETTA A, VISCHETTI L, et al. Rheological properties of guar and its methyl, hydroxypropyl and hydroxypropyl-methyl derivatives in semidilute and concentrated aqueous solutions[J]. Polymer, 2010, 51(9): 1972–1982.
- [48] NICKZARE M, ZOHURIAAN M M J, YOUSEFI A A, et al. Novel acrylic-modified acacia gum thickener: Preparation, characterization and rheological properties[J]. Starch-Starke, 2009, 61(3-4): 188–198.
- [49] CHENLO F, MOREIRA R, SILVA C. Rheological behaviour of aqueous systems of tragacanth and guar gums with storage time[J]. Journal of Food Engineering, 2010, 96(1): 107–113.
- [50] ANBARANI N M, RAZAVI S M A, TAGHIZADEH M. Impact of sage seed gum and whey protein concentrate on the functional properties and retrogradation behavior of native wheat starch gel[J]. Food Hydrocolloids, 2021, 111: 106261.
- [51] 孟政, 刘树江, 沈建兴, 等. 玻璃粘度与温度关系研究发展现状[J]. 山东陶瓷, 2010, 33: 9–13. [MENG Z, LIU S J, SHEN J X, et al. Progress of research of the glass viscosity-temperature relationship[J]. Shandong Ceramics, 2010, 33: 9–13.]
- [52] AVALLONE P R, RACCONE E, COSTANZO S, et al. Gelation kinetics of aqueous gelatin solutions in isothermal conditions via rheological tools[J]. Food Hydrocolloids, 2021, 111: 106248.
- [53] WU Y, GUO R, CAO N, et al. A systematical rheological study of polysaccharide from *Sophora alopecuroides* L. seeds[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 180: 63–71.
- [54] 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 Chemistry, 2014, 156: 279–288.
- [55] KAITY S, GHOSH A. Carboxymethylation of locust bean gum: Application in interpenetrating polymer network microspheres for controlled drug delivery[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(30): 10033–10045.
- [56] BERA H, KUMAR S, GUO X. Guar gum-alginate gel coated etherified fenugreek seed mucilage-alginate microhybrids as stomach-targeting flurbiprofen-cargos[J]. Journal of Polymers and the

Environment, 2021, 29(8): 2517–2529.

[57] FIJAN R, BASILE M, LAPASIN R, et al. Rheological properties of printing pastes and their influence on quality-determining parameters in screen printing of cotton with reactive dyes using recycled polysaccharide thickeners[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2009, 78(1): 25–35.

[58] 李青, 邢铁玲, 陈国强, 等. 纺织品印花增稠剂研究进展[J]. 印染, 2014, 40(14): 49–53. [LI Q, XING T L, CHEN G Q, et al. Advances in printing thickeners for textiles[J]. *China Dyeing and Finishing*, 2014, 40(14): 49–53.]

[59] 罗彤彤, 卢亚平, 李强. 印花糊料羧甲基瓜尔胶合成工艺研究[C]//铜牛杯第九届功能性纺织品及纳米技术研讨会. 北京: 北京矿冶研究总院, 2010: 306–309. [LUO T T, LU Y P, LI Q. Study on gluing technology of carboxymethyl guar for printing paste[C]//The 9th Functional Textiles and Nanotechnology Symposium. Beijing: Beijing General Research Institute of Mining and Metallurgy, 2010: 306–309.]

[60] IQBAL D N, NAZIR A, IQBAL M, et al. Green synthesis and characterization of carboxymethyl guar gum: Application in textile printing technology[J]. *Green Processing and Synthesis*, 2020, 9(1): 212–218.

[61] REKABY M M, EL-THALOUTH I A, RAHMAN A A H, et al. Technological evaluation of carboxymethyl *Sesbania* galactomannan gum derivatives as thickeners in reactive printing[J]. *Biore-sources*, 2010, 5(3): 1517–1529.

[62] 李俊同, 霍延平, 刘梦娟, 等. 可用于溢油处理的相选择性有机胶凝剂[J]. *化学进展*, 2017, 29: 617–627. [LI J T, HUO Y P, LIU M J, et al. Phase-selective organogelators for oil spill treatment[J]. *Progress in Chemistry*, 2017, 29: 617–627.]

[63] 丁国梁. 水面溢油凝油特性研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2017. [DING G L. Study on characteristics of gelling oil in oil spill on water surface[D]. Qingdao: China University of Petroleum (East China), 2017.]

[64] 黎丽华. 瓜尔胶的改性、共混及其应用研究[D]. 武汉: 武汉大学, 2004. [LI L H. Studies on the modification, mixed gelation and application of guar gum[D]. Wuhan: Wuhan University, 2004.]

[65] YIN Z, WANG Y, ZENG Y. Adsorption behavior of carboxymethyl guar gum onto quartz sand[J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42(19): 16273–16280.

[66] 柳海啸, 李亦白, 王庆龙, 等. 油田压裂技术和压裂液的优化[J]. 化工管理, 2021(4): 191–192. [LIU H X, LI Y B, WANG Q L, et al. Optimization of oilfield fracturing technology and fracturing fluid[J]. *Chemical Enterprise Management*, 2021(4): 191–192.]

[67] 王贤君, 张明慧, 肖丹凤. 超低浓度压裂液技术在海拉尔油田的应用[J]. *石油地质与工程*, 2012, 26: 111–113, 116. [WANG X J, ZHANG M H, XIAO D F. Application of ultra-low concentration fracturing fluid technology in Hailaer Oilfield[J]. *Petroleum Geology and Engineering*, 2012, 26: 111–113, 116.]

[68] 卞聃, 李达, 白建文, 等. 低渗致密砂岩气藏低伤害压裂技术研究与应用——以苏里格气田东区开发为例[J]. *石油天然气学报*, 2013, 35: 149–153. [KUANG D, LI D, BAI J W. Research and application of low-damage fracturing technology for tight sand-

stone gas reservoir: A case study of eastern Sulige Gas Field[J]. *Journal of Oil and Gas Technology*, 2013, 35: 149–153.]

[69] 贺娜. 羧甲基瓜尔胶酸性压裂液在延长油田长 10 储层的应用研究[D]. 西安: 西安石油学院, 2015. [HE N. Research on the carboxymethyl guar gum acid fracturing fluid applied on Chang 10 reservoir in Yanchang Oil Field[D]. Xi'an: Xi'an Petroleum Institute, 2015.]

[70] 王红科, 刘音, 靳剑霞, 等. 一种羟丙基羧甲基田菁胶及其制备方法: 中国, 201710287812.2[P]. 2017-07-21. <https://d.wanfangdata.com.cn/patent/ChJQYXRlbnROZXdTMTjA5MTAxMDk-SEENOMjAxNzEwMjg3ODEyLjlaCHVwNDk4czV5>. [WANG H K, LIU Y, JIN J X, et al. The invention discloses hydroxypropyl carboxymethyl *Sesbania* gum and a preparation method thereof: China, 201710287812.2[P]. 2017-07-21.]

[71] 环灿灿. 葫芦巴胶油层压裂液的制备及应用条件研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2015. [HUAN C C. Study on preparation and application conditions of fenugreek gum fracturing fluid[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science and Technology, 2015.]

[72] 罗彤彤. 植物胶在油田中的应用[J]. *精细与专用化学品*, 2009, 17: 18–20. [LUO T T. Applications of vegetable gum in oil field[J]. *Fine and Specialty Chemicals*, 2009, 17: 18–20.]

[73] DODI G, PALA A, BARBU E, et al. Carboxymethyl guar gum nanoparticles for drug delivery applications: Preparation and preliminary *in-vitro* investigations[J]. *Materials Science & Engineering C-Materials For Biological Applications*, 2016, 63: 628–636.

[74] SULLAD A G, MANJESHWAR L S, AMINABHAVI T M. Microspheres of carboxymethyl guar gum for *in vitro* release of abacavir sulfate: Preparation and characterization[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 122(1): 452–460.

[75] CHAKRAVORTY A, BARMAN G, MUKHERJEE S, et al. Effect of carboxymethylation on rheological and drug release characteristics of locust bean gum matrix tablets[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 144: 50–58.

[76] HU C, LU W, MATA A, et al. Ions-induced gelation of alginate: Mechanisms and applications[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 177: 578–588.

[77] REDDY T, TAMMISHETTI S. Gastric resistant microbeads of metal ion cross-linked carboxymethyl guar gum for oral drug delivery[J]. *Journal of Microencapsulation*, 2002, 19(3): 311–318.

[78] THIMMA R T, TAMMISHETTI S. Barium chloride cross-linked carboxymethyl guar gum beads for gastrointestinal drug delivery[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 82(12): 3084–3090.

[79] GIRI A, BHOWMICK M, Pal S, et al. Polymer hydrogel from carboxymethyl guar gum and carbon nanotube for sustained transdermal release of diclofenac sodium[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2011, 49(5): 885–893.

[80] GIRI A, BHUNIA T, MISHRA S R, et al. A transdermal device from 2-hydroxyethyl methacrylate grafted carboxymethyl guar gum-multi-walled carbon nanotube composites[J]. *Rsc Advances*, 2014, 4(26): 13546–13556.

[81] PHADKE K V, MANJESHWAR L S, AMINABHAVI T M. Biodegradable polymeric microspheres of gelatin and carboxy-

- methyl guar gum for controlled release of theophylline[J]. *Polymer Bulletin*, 2014, 71(7): 1625–1643.
- [82] GHOSH S K, DAS A, BASU A, et al. Semi-interpenetrating hydrogels from carboxymethyl guar gum and gelatin for ciprofloxacin sustained release[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 120(B): 1823–1833.
- [83] BOSIO V E, BASU S, ABDULLHA F, et al. Encapsulation of Congo Red in carboxymethyl guar gum-alginate gel microspheres[J]. *Reactive & Functional Polymers*, 2014, 82: 103–110.
- [84] RANDHAWA R, PALLAVI B, KAUR G. *In vitro, in vivo* evaluation of inter polymer complexes between carboxymethyl fennugreek gum and chitosan or carboxymethyl guar gum and chitosan for colon delivery of tamoxifen[J]. *Asian Pacific Journal of Tropical Disease*, 2012(Supplement 1): S202–S207.
- [85] DALEI G, DAS S, DAS S P. Low-pressure nitrogen and ammonia plasma treatment on carboxymethyl guar gum/PVA hydrogels: Impact on drug delivery, biocompatibility and biodegradability[J]. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 2021, 70(2): 75–89.
- [86] SANTOS M B, DE CARVALHO M G, GARCIA-ROJAS E E. Carboxymethyl tara gum-lactoferrin complex coacervates as carriers for vitamin D3: Encapsulation and controlled release[J]. *Food Hydrocolloids*, 2021, 112: 106347.
- [87] SANTOS M B, PILER DE CARVALHO C W, GARCIA-ROJAS E E. Microencapsulation of vitamin D3 by complex coacervation using carboxy-methyl tara gum (*Caesalpinia spinosa*) and gelatin A[J]. *Food Chemistry*, 2021, 343: 128529.
- [88] KUNDU S, DAS A, BASU A, et al. Carboxymethyl guar gum synthesis in homogeneous phase and macroporous 3D scaffolds design for tissue engineering[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 191: 71–78.
- [89] SOUBHAGYA A S, BALAGANGADHARAN K, SELVAMURUGAN N, et al. Porous wound dressings based on chitosan/carboxymethyl guar gum/TiO₂ nanoparticles[J]. *AIP Conference Proceedings*, 2020, 2297: 20028–20029.
- [90] PAL S, GHORAI S, DASH M K, et al. Flocculation properties of polyacrylamide grafted carboxymethyl guar gum (CMG-g-PAM) synthesised by conventional and microwave assisted method[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 192(3): 1580–1588.
- [91] 何绪文, 邵武, 夏畅斌. 新型助滤剂羧甲基钠盐田菁胶合成与应用研究[J]. *湘潭矿业学院学报*, 1995(4): 37–42. [HE X W, ZHAO W, XIA C B. Synthesis and application study of a new aid-fliter reagent sodium carboxy methyl guar gum[J]. *Journal of Hunan University of Science & Technology (Natural Science Edition)*, 1995(4): 37–42.]
- [92] 谢志鹏, 黄勇, 杜海清. 羧甲基田菁胶对高岭石、蒙脱石吸附机理的研究[J]. *硅酸盐学报*, 1993(5): 436–442. [XIE Z P, HUANG Y, DU H Q. Absorption mechanism study of ethyloic *Sesbania cannabian* pers gum on kaolinite and montmorillonite[J]. *Journal of The Chinese Ceramic Society*, 1993(5): 436–442.]
- [93] 刘阳, 杜祥森. 一种造纸涂料用改性田菁胶增稠剂及其制备方法: 中国, 201610066860.4[P]. 2016-06-08. <https://d.wanfang-data.com.cn/patent/ChJQYXRlbnROZXdTmJAYMTAxMDk-SEENOMjAxNjEwMDY2ODYwLjQaCDU3eXRseXlh>. [LIU Y, DU X S. The invention relates to a modified *Sesbania* gum thickener for papermaking coating and a preparation method thereof: China, 201610066860.4[P]. 2016-06-08.]
- [94] CHEN W, BU Y, LI D, et al. Development of high-strength, tough, and self-healing carboxymethyl guar gum-based hydrogels for human motion detection[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(3): 900–908.
- [95] 张旭. 瓜尔胶接枝聚丙烯酸钠高吸水树脂的合成及其性能研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2011. [ZHANG X. Study on the synthesis and properties of GG-g-PAANa superabsorbents[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2011.]
- [96] PANDEY V S, VERMA S K, BEHARI K. Graft [partially carboxymethylated guar gum-g-poly N-(hydroxymethyl) acrylamide] copolymer: From synthesis to applications[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 110: 285–291.
- [97] MISHRA M M, MISHRA D K, MISHRA P, et al. Synthesis and characterization of a novel graft copolymer of partially carboxymethylated guar gum and N-vinylformamide[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 115: 776–784.