

张娜, 刘扬, 陈小强, 等. 化学修饰植物多糖的生物活性及其在食品领域中的应用研究进展 [J]. 食品工业科技, 2025, 46(7): 375–384. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2024030466

ZHANG Na, LIU Yang, CHEN Xiaoqiang, et al. Research Progress on Chemically Modified Plant Polysaccharides: Bioactivities and Applications in the Food Industry[J]. Science and Technology of Food Industry, 2025, 46(7): 375–384. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2024030466

· 专题综述 ·

# 化学修饰植物多糖的生物活性及其在食品领域中的应用研究进展

张 娜<sup>1</sup>, 刘 扬<sup>1</sup>, 陈小强<sup>1,\*</sup>, 应苗苗<sup>2,\*</sup>

(1.湖北工业大学生命科学与健康工程学院, 湖北武汉 430068;

2.温州科技职业学院园林与水利工程学院, 浙江温州 325006)

**摘 要:**植物多糖是存在于植物中的一类天然大分子聚合物, 具有抗氧化、降血糖、免疫调节、抗肿瘤、抑菌等多种生物活性。大量研究发现多糖可以通过结构修饰增加其生物活性, 本文重点介绍了硫酸化、磷酸化、乙酰化、羧甲基化和硒化等五种化学修饰多糖方法及各方法对多糖生物活性的影响, 同时总结了化学修饰多糖作为食品添加剂、食品包装材料、食品功能因子和运载体及食品配料等应用。这为充分挖掘植物多糖生物活性, 推动其在食品领域的产品开发和研究提供理论参考。

**关键词:**植物多糖, 化学改性, 结构修饰, 生物活性, 应用

中图分类号: Q538

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2025)07-0375-10

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2024030466

本文网刊:



## Research Progress on Chemically Modified Plant Polysaccharides: Bioactivities and Applications in the Food Industry

ZHANG Na<sup>1</sup>, LIU Yang<sup>1</sup>, CHEN Xiaoqiang<sup>1,\*</sup>, YING Miaomiao<sup>2,\*</sup>

(1.School of Life and Health Sciences, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China;

2.College of Landscape Architecture and Hydraulic Engineering, Wenzhou Vocational College of Science and Technology, Wenzhou 325006, China)

**Abstract:** Plant polysaccharides represent a class of naturally occurring macromolecular polymers that exhibit diverse bioactivities, including antioxidant, hypoglycemic, immunomodulatory, antitumor, and antibacterial. A burgeoning body of research suggests that polysaccharide bioactivities can be enhanced via structural modifications. This study presents five chemical modification methods for polysaccharides—sulfation, phosphorylation, acetylation, carboxymethylation, and selenization—with particular emphasis on their effects on polysaccharide bioactivities. Furthermore, it summarizes the applications of chemically modified polysaccharides as food additives, edible packaging materials, functional food components, carriers, and food ingredients. This information provides a theoretical framework to fully investigate the bioactivities of plant polysaccharides and advance their product development and research in the food industry.

**Key words:** plant polysaccharides; chemical modification; structural modification; bioactivity; application

植物多糖是广泛存在于植物中的一类天然大分子聚合物, 主要是由 10 个或 10 个以上单糖通过不

同糖苷键缩合形成的, 主要来源于植物的细胞壁或细胞膜<sup>[1-2]</sup>。天然的植物多糖具有抗氧化<sup>[3]</sup>、降血糖<sup>[4]</sup>、

收稿日期: 2024-03-29

基金项目: 浙江省科技厅项目 (2023C35040)。

作者简介: 张娜 (1997-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品工程, E-mail: 1457107964@qq.com。

\* 通信作者: 陈小强 (1978-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 茶叶资源深加工利用, E-mail: biomed528@163.com。

应苗苗 (1983-), 女, 博士, 教授, 研究方向: 食品精深加工研究, E-mail: mmying0120@163.com。

降血脂<sup>[5]</sup>、免疫调节<sup>[6]</sup>、抑菌<sup>[7]</sup>、抗肿瘤<sup>[8]</sup>等多种生物活性,还具有低毒性、靶向性等优点<sup>[9]</sup>。多年来,植物多糖深受研究者的青睐,越来越多的植物多糖被开发利用,可作为食品添加剂<sup>[10]</sup>、食品包装材料<sup>[11]</sup>、食品功能因子<sup>[12]</sup>、运载体及食品配料<sup>[13]</sup>等应用于食品工业中。

由于天然多糖结构较为复杂,分子量较大,因此人体吸收较为困难,难以发挥其应有的生物活性。随着对植物多糖的研究越来越深入,研究者们开始通过对多糖进行化学修饰来改善其理化性质和生物活性,以便适应不同的应用条件<sup>[2]</sup>。为了更好地了解多糖的结构和生物活性之间的关系,本文首先系统总结了硫酸化、磷酸化、乙酰化、羧甲基化、硒化等五种常用化学修饰方法及其优缺点,进一步重点分析了各改性多糖的生物活性变化情况及其在食品中的应用,以期为深化植物多糖开发利用、推动其在食品领域的创新应用提供参考。

## 1 植物多糖的化学修饰

化学修饰是指通过化学试剂将不同反应基团引入多糖的支链取代羟基的过程<sup>[14]</sup>。反应基团的引入会影响多糖链的结构、分子量、电荷和溶解性等,并改变多糖的生物活性<sup>[15-16]</sup>。取代基的种类和取代度的大小都可直接影响多糖的生物活性<sup>[17]</sup>。常用的化学修饰方法主要包括硫酸化、磷酸化、乙酰化、羧甲基化、硒化等,具体如表 1 所示。

表 1 常见的化学修饰方法比较  
Table 1 Comparison of common chemical modification methods

| 修饰方法        | 优点/缺点                                 | 参考文献 |
|-------------|---------------------------------------|------|
| 氯磺酸-吡啶法     | 收率高、取代度高<br>试剂有毒、反应剧烈、时间长             | [17] |
| 硫酸化 浓硫酸法    | 操作简单、成本低<br>取代度低、多糖易降解、碳化             | [18] |
| 三氧化硫-吡啶法    | 取代度高、操作简单易控制<br>试剂昂贵                  | [19] |
| 磷酸-酸酐法      | 成本低、操作简单<br>取代度低、多糖易降解                | [20] |
| 磷酸化 三氯氧磷法   | 取代度高、反应时间短、多糖不被降解<br>反应剧烈不可控,伴随有毒物质生成 | [16] |
| 五氧化二磷法      | 反应时间短<br>取代度低、多糖易降解                   | [19] |
| 磷酸盐法        | 工艺简单、试剂低价易获得<br>收率低、取代度低              | [19] |
| 乙酰化 乙酸酐-吡啶法 | 取代度高、操作简单、反应时间短<br>吡啶具有刺激性和毒性、试剂价格昂贵  | [2]  |
| 羧甲基化 乙酸法    | 操作简单、产率高<br>试剂价格昂贵、有毒                 | [21] |
| 硒化 硝酸-亚硒酸钠法 | 成本低<br>操作复杂                           | [22] |

### 1.1 硫酸化修饰

多糖硫酸化是指多糖 C-1、2、3、4 和 6 处的羟基被硫酸基团取代<sup>[23]</sup>,从而在多糖结构中产生新的活性基团,使多糖结构发生改变,如图 1 所示。硫酸化修饰主要包括氯磺酸-吡啶法<sup>[24]</sup>、浓硫酸法<sup>[19]</sup>、三氧化硫-吡啶法<sup>[25]</sup>。

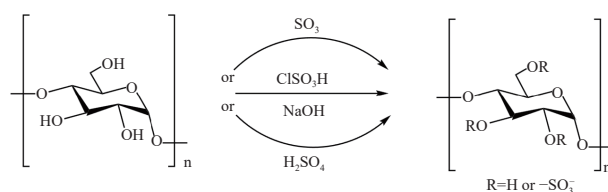


图 1 多糖的硫酸化修饰反应<sup>[18]</sup>

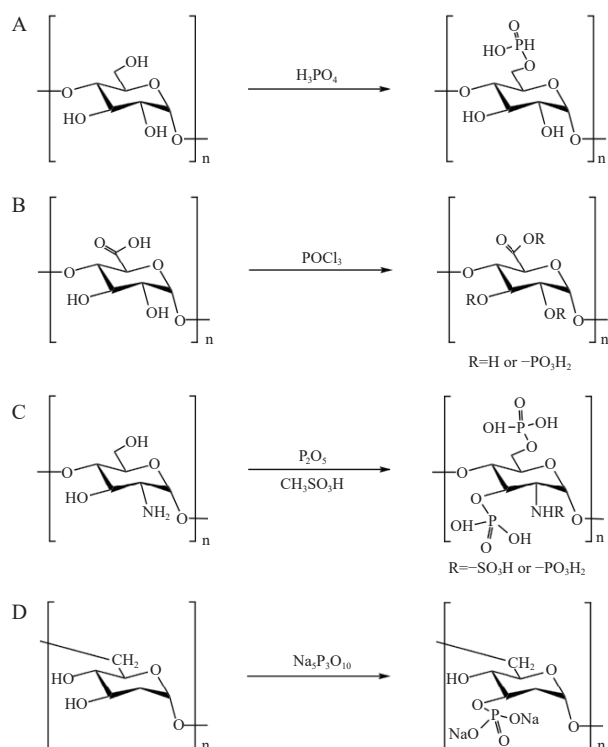
Fig.1 Sulfation modification of polysaccharides<sup>[18]</sup>

氯磺酸-吡啶法是在碱性条件下使用  $\text{SO}_3^{2-}$  取代多糖羟基上的氢原子从而改变多糖的结构,是最常用的硫酸化修饰方法<sup>[26]</sup>,此法具有产品收率高、取代度高等优点。Xiao 等<sup>[26]</sup>选择不同比例的氯磺酸和吡啶(1:4、1:6 和 1:8)对马尾藻多糖进行硫酸化修饰,得到了取代度在 0.85~1.19 之间的硫酸化马尾藻多糖,其中高取代度的硫酸化多糖具有更强的降血糖活性。由于氯磺酸具有毒性,同时存在遇水反应剧烈、时间较长等缺点,也有研究者使用操作简单、成本低、低毒性的浓硫酸法对多糖进行硫酸化修饰。如李婷婷等<sup>[27]</sup>通过该法研究黑木耳多糖反应条件对取代度的影响,当反应温度和时间一定时,其取代度随浓硫酸与正丁醇的比例增加呈先升高后减少的趋势,原因是浓硫酸会引起多糖降解、碳化,在操作中要注意用量和处理时间等。三氧化硫-吡啶法修饰的多糖具有较高的取代度,实验易操作、控制。郑必胜等<sup>[28]</sup>通过三氧化硫-吡啶法成功获得不同取代度(0.70、1.25、1.85)的硫酸化裂褶多糖,其中,取代度为 1.85 的硫酸化多糖具有更强的活性,但此方法所用的试剂价格较高,目前还不适合大规模使用。

### 1.2 磷酸化修饰

多糖的磷酸化修饰是指游离的磷酸基团共价取代多糖支链上的羟基,从而得到磷酸酯化多糖<sup>[18]</sup>,如图 2 所示。常见的磷酸化修饰方法有磷酸-酸酐法<sup>[29]</sup>(图 2 A)、三氯氧磷法<sup>[30]</sup>(图 2 B)、五氧化二磷法<sup>[31]</sup>(图 2 C)和磷酸盐法<sup>[32]</sup>(图 2 D)。

磷酸是磷酸-酸酐法最常用的试剂<sup>[20]</sup>,此方法成本低、操作简单,但多糖在磷酸的作用下易被降解,且产物取代度较低,所以未被大规模使用。为解决这一缺点,一些研究者通过三氯氧磷法获得磷酸化多糖,其产物取代度较高,反应时间短,多糖也不会被降解。Wang 等<sup>[33]</sup>通过此方法制备了磷酸化艾草多糖,其取代度范围为 0.34~0.54,分子量随着时间和温度的增加而增大,且高温促进了三氯氧磷与一级、二级羟基的反应,有利于通过磷酸二酯实现多糖链的交联。但此方法反应剧烈不可控,易发生二次反应,还伴随有毒物质生成。五氧化二磷法使用的试剂有五氧化二磷和甲磺酸<sup>[19]</sup>,反应过程时间短,和磷酸-酸酐法一样,获得的产物取代度较低,且五氧化二磷是强酸,易使多糖发生降解。此外,由于磷酸盐法所使用的三聚磷酸钠和三偏磷酸钠试剂价格低易获取,在反应过程中不会引起多糖降解<sup>[34]</sup>,许多研究者使用此法制备磷酸化多糖。如周蒙等<sup>[35]</sup>通过此法获得取代度

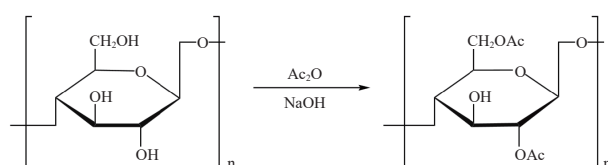
图 2 多糖的磷酸化修饰反应<sup>[16]</sup>Fig.2 Phosphorylation of polysaccharides<sup>[16]</sup>

注: A. 磷酸-酸酐法; B. 三氯氧磷法; C. 五氧化二磷法; D. 磷酸盐法。

在 0.055~0.092 之间的磷酸化若羌灰枣多糖,其中高取代度的磷酸化多糖具有更强的抗氧化活性,但此方法由于获得的产物取代度和产率较低,未被工业化使用,有待进一步优化。

### 1.3 乙酰化修饰

多糖的乙酰化修饰是指多糖的支链羟基与乙酰基团发生亲核取代反应,如图 3 所示。当取代度较低时,多糖糖苷键断裂、分子量减小,大分子聚合物降解成游离单糖、二糖和低聚糖,导致单糖组成比例发生改变;而取代度高则增大了多糖分子量,其分子量随着乙酰化程度的增大而增大,使分子构象更加致密<sup>[36]</sup>。由于多糖链的空间排列发生改变,致使更多的羟基基团暴露,多糖的溶解性也有所改善<sup>[15]</sup>。

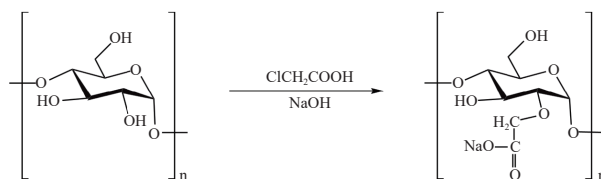
图 3 多糖的乙酰化修饰反应<sup>[18]</sup>Fig.3 Acetylation of polysaccharides<sup>[18]</sup>

最常用的方法是将多糖溶液与乙酸酐-吡啶混合进行反应,选用吡啶和 4-二甲氨基吡啶作为乙酰化修饰常用的催化剂<sup>[37]</sup>。Liu 等<sup>[38]</sup>通过乙酸酐-吡啶法成功制备取代度为 0.42 的乙酰化仓术多糖,改性后多糖的分子量和溶解性均增加,其溶解度由 15.0 mg/mL 提高至 137.5 mg/mL。由于引入的乙酰

基使多糖分支伸展,改变了多糖链空间排列导致多糖羟基暴露。此方法虽然操作简单,但吡啶具有刺激性和毒性,4-二甲氨基吡啶价格昂贵,在大规模工业生产中可能会受到限制。

### 1.4 羧甲基化修饰

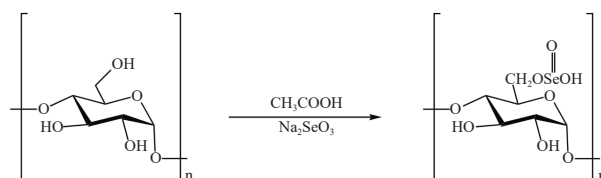
多糖的羧甲基化修饰是指多糖链上的羟基基团被羧甲基基团取代,如图 4 所示。反应基础是威廉姆森醚合成反应,其反应分两步进行:多糖的羟基与碱反应生成烷氧基,烷氧基再与一氯乙酸发生双分子亲核取代反应生成羧甲基<sup>[18]</sup>。

图 4 多糖的羧甲基化修饰反应<sup>[18]</sup>Fig.4 Carboxymethylation of polysaccharides<sup>[18]</sup>

常用的方法是乙酸法,多糖和异丙醇混合,通过添加一定比例的 20% 氢氧化钠、一氯乙酸进行反应获得羧甲基化多糖<sup>[39-40]</sup>。其中,通过控制一氯乙酸的添加量可获得不同取代度的羧甲基化多糖<sup>[41]</sup>。王俊龙等<sup>[42]</sup>通过此法获得取代度在 0.20~0.30 之间的羧甲基化桦树茸多糖,其取代度随一氯乙酸添加量的增大呈先升高后降低的趋势,可能是因为一氯乙酸添加量的增多消耗了更多的氢氧化钠,体系 pH 降低,不利于羧甲基化反应的顺利进行<sup>[43]</sup>。此方法虽操作简单、产率高,但是试剂价格较贵,且有毒,不适合大规模生产。

### 1.5 硒化修饰

硒是对人体健康至关重要的微量元素之一,是保护细胞免受自由基影响的抗氧化酶的一部分<sup>[44-45]</sup>。硒化修饰多糖是指多糖链上的羟基与含硒化合物结合,将无机硒以共价键接合在糖链上形成硒化多糖<sup>[46]</sup>,如图 5 所示。

图 5 多糖的硒化修饰反应<sup>[51]</sup>Fig.5 Selenization modification of polysaccharides<sup>[51]</sup>

硝酸-亚硒酸钠法是最常用的硒化修饰方法,在酸性条件下,亚硒酸基与多糖链中单糖上 C-6 羟基形成新的亚硒酸酯键,从而改变多糖结构提高生物活性<sup>[47]</sup>。如赵亚娜等<sup>[48]</sup>通过此方法获得硒化紫苏多糖,其中硒主要以 -Se(O)OH 基团结合到多糖 C-6 的 O-6 位置;且硒化修饰增加了多糖分子量,改变了多糖形态特征和晶体状态。此外,硒含量高的多糖具有更强的生物活性<sup>[49-50]</sup>。硝酸-亚硒酸钠法具有

成本低、副作用小、易被机体吸收等优点,但反应时间长、操作复杂,需进一步优化。

## 2 化学修饰对植物多糖生物活性的影响

### 2.1 抗氧化活性

人体的衰老和疾病的发生与细胞内自由基的增加密切相关,过多的自由基会导致脂质过氧化物的发生,加速机体衰老,增加患癌、损害肝脏等一系列疾病风险<sup>[52]</sup>。多糖是一种天然的抗氧化剂,经过适当的化学修饰后,其抗氧化能力得到进一步增强。

不同化学修饰的多糖均能提高其抗氧化能力,但程度和原理存在差异。研究表明,经硫酸化修饰后的多糖对 DPPH 和 OH<sup>-</sup> 自由基的清除能力显著增加<sup>[29,53]</sup>,可能是硫酸基团的存在导致端基碳上的氢原子变得更活跃,使其供氢能力增强从而提高了抗氧化能力<sup>[54]</sup>。磷酸化修饰能增加多糖的电负性,改变多糖在溶液中的高级构象,从而提高对自由基的络合能力<sup>[55]</sup>。李瑶等<sup>[56]</sup>研究发现经磷酸化修饰后的裙带菜多糖产生了原本不存在的三螺旋结构。同样,陈玥彤等<sup>[57]</sup>也发现经磷酸化修饰后的黑木耳多糖能通过 1→3 糖苷键结合形成三股螺旋结构,并提高其自由基清除能力。乙酰化多糖能增加分子间的交联情况,影响多糖的横向次序和定向性,改善多糖的溶解性<sup>[58]</sup>,同时,乙酰基团的存在能活化多糖链中的异头碳,使多糖供氢能力提升,抗氧化活性增加<sup>[59]</sup>。此外,不同多糖经乙酰化修饰后抗氧化活性的增强程度不同,如乙酰化辽东槲木芽多糖对 OH<sup>-</sup> 和 ABTS<sup>+</sup> 自由基清除能力较强<sup>[60]</sup>,而乙酰化油茶籽粕多糖则对 OH<sup>-</sup> 和 DPPH 自由基清除效果更好<sup>[61]</sup>,这可能与多糖的种类、自身的结构有关。羧甲基化多糖和硒化多糖同样具有较高的抗氧化能力,前者与磷酸化修饰相似,通过增强多糖的电负性和改变空间结构来提高自由基清除能力<sup>[15,62]</sup>,后者则降低了多糖氢键的解离能,提高了供氢能力<sup>[63-64]</sup>。

### 2.2 免疫调节活性

不同的化学修饰方法对多糖的免疫调节活性均具有一定的增强作用,可以通过刺激巨噬细胞、增强吞噬细胞活性、刺激细胞因子的分泌功能等多种机制来调节免疫系统<sup>[65]</sup>。

研究表明,硫酸基团可以改善多糖和巨噬细胞之间的相互作用<sup>[66]</sup>,可能是硫酸化修饰能增加多糖表面的负电荷,使其溶液性质得到改善,更有利于多糖免疫调节活性的发挥<sup>[67]</sup>。如薛雅儒等<sup>[66]</sup>研究发现铜藻多糖经硫酸化修饰后,对巨噬细胞 RAW264.7 的免疫调节作用增强,促进巨噬细胞活化,提高免疫应答能力。同样,李艾莲等<sup>[68]</sup>研究发现苹果渣多糖经磷酸化修饰后巨噬细胞 RAW264.7 的细胞活力、吞噬能力也得到显著提升。其原理同硫酸化修饰一样,磷酸基团所携带的负电荷使多糖具有较高的亲和力,能促进免疫细胞与表面受体结合,有效激活细胞的免疫应答<sup>[55]</sup>。乙酰化修饰使多糖的构型和取向

发生改变,有利于多糖链的延长和羟基的暴露,增加多糖的溶解性,从而改善多糖与特异性受体的相互作用<sup>[69]</sup>。另外,乙酰基基团取代的位置及数量都会影响其免疫调节活性,如 Deng 等<sup>[70]</sup>通过研究乙酰化石斛兰多糖发现,当乙酰基在 O-2 和 O-3 位置发生取代时,对 RAW264.7 巨噬细胞功能具有免疫调节作用以及促进吞噬活性和 NO 释放。羧甲基化修饰和硫酸化、乙酰化修饰相似,羧甲基基团的引入增加了多糖的溶解性,可以改善多糖和巨噬细胞之间的相互作用,有效提高多糖的免疫调节活性。此外,硒化修饰对多糖免疫调节活性的提高也非常有效,硒含量越高的多糖对巨噬细胞的激活效果越好,能明显增强巨噬细胞的吞噬功能<sup>[71]</sup>。如 Wang 等<sup>[72]</sup>将蒲公英根多糖进行硒化修饰,获得硒含量分别为 170 μg/g 和 710 μg/g 的两种硒化多糖,其中,硒含量高的多糖能显著提高 RAW264.7 细胞的吞噬能力。

### 2.3 降血糖活性

$\alpha$ -葡萄糖苷酶和  $\alpha$ -淀粉酶的活性是引发高血糖的重要因素,活性越强,水解的寡糖和淀粉越多,小肠粘膜对葡萄糖的吸收则越快<sup>[73]</sup>。部分多糖经适当的化学修饰后,能通过抑制  $\alpha$ -淀粉酶和  $\alpha$ -葡萄糖苷酶的活性有效降低血糖水平<sup>[74]</sup>。

多糖在水中的溶解性是影响其降血糖活性发挥的重要因素之一。研究发现,一些多糖经磷酸化修饰后,磷酸基团的存在使多糖空间形态发生改变,提高了在水中的溶解性,随着磷酸化多糖浓度的增加,其降血糖活性显著提高<sup>[56]</sup>。崔芳铭等<sup>[75]</sup>研究发现广叶绣球菌多糖经磷酸化修饰后,分子量下降,空间形态由大小无规则的碎片改变为细小碎片状,对  $\alpha$ -淀粉酶和  $\alpha$ -葡萄糖苷酶的抑制率均得到提高,且在一定浓度范围呈剂量依赖。同样,乙酰化修饰和羧甲基化修饰均能提高多糖的降血糖活性,但原理存在一定差异。乙酰化修饰使多糖结构伸展变化,导致更多的羟基基团暴露,增加了多糖的溶解性,提高降血糖活性<sup>[76-77]</sup>。而羧甲基基团的引入不仅能提高多糖在水中的溶解性,还能使多糖的电负性发生改变,增强对  $\alpha$ -葡萄糖苷酶和  $\alpha$ -淀粉酶的抑制作用,从而提高多糖的降血糖活性<sup>[42,78]</sup>。除此之外,硒化修饰同样能提高多糖的降血糖活性。有研究报道,硒化多糖的降血糖活性与硒含量、是否具有三螺旋结构密切相关。Liu 等<sup>[79]</sup>研究发现,具有三螺旋结构的硒化多糖降血糖活性高于不具有三螺旋结构的硒化多糖,且硒含量过高或过低都会影响三螺旋结构的形成,影响其降血糖活性。然而,另一项研究发现,硒化多糖的降血糖活性与硒含量没有正相关性,但其机制尚不清楚<sup>[80]</sup>。因此,硒含量是否一定会影响多糖的降血糖活性,还需要进一步研究。

### 2.4 抗肿瘤活性

目前,肿瘤已成为困扰人类健康的疾病之一,引起了研究者的广泛关注。一些天然多糖经改性后具

有良好的抗肿瘤活性和较低的毒副作用,能有效抑制肿瘤细胞生长,加速肿瘤细胞凋亡<sup>[17,81-82]</sup>。

硫酸化修饰过程中引入的硫酸基团通过结合氢键和静电吸引增加与免疫细胞受体的接触,增强免疫反应,可以刺激淋巴细胞的活性,增加巨噬细胞的吞噬作用,促进巨噬细胞产生大量细胞因子,进而抑制肿瘤细胞的增殖<sup>[83-84]</sup>。也有研究表明,硫酸化多糖的抗肿瘤活性还与取代度的大小有关。如 Tang 等<sup>[85]</sup>研究发现取代度较高的硫酸化落叶松阿拉伯半乳聚糖对 HepG-2 细胞抑制效果最强,而较低取代度的硫酸化多糖则对 A549 和 MCF-7 细胞抑制作用最好,表明适当的取代度可以提高硫酸化多糖的抗肿瘤活性。乙酰化修饰使多糖链的屈伸度发生改变,多糖分支延展,更多的羟基暴露,提高了静电排斥作用,增加多糖的溶解性,提高多糖的抗肿瘤活性<sup>[86-87]</sup>。此外,乙酰基基团取代的位置也会影响多糖抗肿瘤活性;当乙酰基取代 O-3 位置时,能显著增强多糖的抗肿瘤活性,取代 O-5 位置时,抗肿瘤活性减弱,当所有羟基被取代时,抗肿瘤活性消失<sup>[18,88]</sup>。羧甲基化修饰与硫酸化修饰一样,通过静电和氢键作用与免疫细胞受体结合,增强免疫反应,抑制肿瘤细胞增殖,提高抗肿瘤活性<sup>[89-90]</sup>。

## 2.5 抗病毒活性

部分天然植物多糖不具有抗病毒活性或活性较弱,经过适当的化学修饰能显著提高其抗病毒活性,可通过抑制某种酶的表达,抑制病毒复制、增强免疫功能、防止病毒吸附和入侵<sup>[2,91]</sup>。

研究表明,硫酸化与磷酸化修饰均能提高多糖的抗病毒活性<sup>[91-92]</sup>,可能是由于硫酸基团和磷酸基团携带的强负电荷可以与受体细胞表面带正电荷的分子结合,从而干扰病毒对受体细胞的吸附,抑制病毒逆转录酶,起到抑制病毒增殖作用,减弱病毒毒性<sup>[93]</sup>。如硫酸化海带多糖对单纯疱疹病毒 1 型具有抑制作用,当浓度达到 1 mg/mL 时没有细胞毒性,且浓度与抑制病毒的能力成正比<sup>[91]</sup>。Jyotsna 等<sup>[94]</sup>研究发现硫酸化马尾藻多糖可以阻止病毒的吸附和进入,从而达到抗病毒的效果,同时,与其他抗病毒药物相比,马尾藻硫酸化多糖的毒性较小。此外,值得注意的是,磷酸化修饰不仅能提高多糖的抗病毒活性,对一些多糖还具有新增的作用。如 Ming 等<sup>[95]</sup>通过观察 DHAV 型病毒性肝炎感染鸭胚肝细胞的毒力变化,发现党参多糖不能抑制 DHAV 的复制,但引入磷酸基团后具有抑制病毒复制的能力,这表明磷酸化修饰多糖可以作为一种修饰技术赋予和提高多糖的抗病毒活性,为抗病毒药物的优化提供理论依据。

## 2.6 抑菌活性

食品在加工、运输、贮藏等过程中可能被致病菌污染,从而危及人们的生命健康安全<sup>[96]</sup>。一些天然多糖本身具有一定的抑菌活性,通过一定的方法能显著提高其抑菌活性,更好地被开发利用。

不同的修饰方法表现出的抑菌活性有所不同,如牡丹籽粕多糖经硫酸化、羧甲基化和磷酸化修饰后对枯草芽孢杆菌、金黄色葡萄球菌、大肠杆菌、鼠伤寒沙门氏菌的抑制作用均具有一定的增强<sup>[97]</sup>,但硫酸化多糖表现出最强的抑菌活性。此外,羧甲基化修饰具有较高取代度时表现出较好的抑菌活性。如 Madruga 等<sup>[98]</sup>通过羧甲基化修饰获得不同取代度(0.8、1.0 和 1.2)的卡拉胶,发现改性后的卡拉胶对金黄色葡萄球菌、蜡样芽孢杆菌、大肠杆菌和铜绿假单胞菌的抑制作用均显著高于未修饰的,其中,取代度为 1.2 的羧甲基化卡拉胶具有更好的抑菌作用。目前,对多糖化学修饰后的抑菌活性研究还较少,多糖结构与抑菌活性之间的构效关系尚不明确,有待进一步研究。

## 3 改性多糖在食品中的应用

### 3.1 食品添加剂

食品添加剂能有效增强食品稳定性,改善质地,提升品质。多糖由于含有亲水和疏水基团,作为一种绿色、安全的食品添加剂,被广泛应用于烘焙、饮料、冰淇淋等行业<sup>[99]</sup>。淀粉经适当的化学修饰后吸水性及持水性增强。如乙酰化淀粉使面包制作过程中形成的面团含有更多的水分和空气,在烘焙时受热膨胀产生更大的体积,赋予产品更加柔软蓬松的组织结构,同时也提高了面包在低温下的稳定性<sup>[100]</sup>。添加磷酸化淀粉制作的蛋糕不仅体积增大,保质期也有所延长<sup>[16]</sup>。此外,纤维素经羧甲基化修饰后可作为稳定剂用于红酒中,有效地防止酒石酸氢钾的沉淀,改善红酒质量<sup>[101]</sup>。冰淇淋中也常将其作为稳定剂增强抗融性有助于运输和储存<sup>[102]</sup>。除此之外,化学修饰的多糖还能应用于水果馅料、酱汁、甜点浓缩物、酸奶等改善产品品质及延长货架期<sup>[103-104]</sup>。

### 3.2 食品包装

多糖经改性后抗氧化和抑菌活性得到显著提高,可用于生产水果和蔬菜包装的薄膜。羧甲基化壳聚糖制备的薄膜不仅具有优良的抗拉强度,还能有效抑制金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的生长<sup>[105]</sup>。纤维素经羧甲基化修饰后制作的保鲜膜耐热性良好,能有效减少蓝莓水分蒸发,降低果肉腐烂率<sup>[106]</sup>。同样,羧甲基化普鲁兰多糖制备的薄膜对车厘子和葡萄都表现出了良好的保鲜效果<sup>[107]</sup>。此外,多糖具有的可生物降解特性还能减轻传统包装材料对环境造成的长期污染<sup>[108]</sup>。总之,化学修饰多糖作为食品包装原料之一,不仅可以防止食品被细菌污染,还可以更好地维持食品的新鲜度、水分活性和颜色,从而延长货架期,是一种在食品包装中应用前景广阔的高分子材料。

### 3.3 食品功能因子

多糖因具有良好的生物活性,是功能性保健食品中重要的标志性功效成分,能开发出具有提高免疫力、调节血糖水平和调节肠道微生物群等特殊功能的产品。市面上主要以灵芝多糖、黄芪多糖、人参多

糖、枸杞多糖等药食同源类多糖应用于保健食品中<sup>[109]</sup>。此外,还具有少量可减轻体重和降低血糖功能的果胶类产品<sup>[110]</sup>。目前,改性多糖在食品中的应用相对较少,但一些多糖经改性后是一种具有良好水溶性的益生元,能有效促进有益菌和抑制有害菌生长,调节肠道微生物群预防慢性胰腺炎<sup>[111]</sup>。改性多糖在食品领域具有广泛的应用价值,未来可作为肠道有益菌的营养剂应用到酸奶、饼干、饮料和果冻中开发出更多新的功能性产品,对改善人体健康具有重要作用。

### 3.4 运载体及食品配料

食品运载体主要被用于包埋、保护、释放活性成分,从而达到提高活性成分的稳定性和生物利用率的目的<sup>[112]</sup>。天然植物多糖来源广泛,具有良好的生物相容性和可降解性,是生物活性载体的良好选择<sup>[113]</sup>。部分多糖经羧甲基化修饰后分子间氢键被破坏,溶解性增加,促进了在食品中的应用。如羧甲基化玉米纤维胶通过静电相互作用可制备一种新型的多糖基颗粒作为姜黄素载体,有效减少了姜黄素在口相和胃相中的降解,且在肠道消化液中的分散性更好,提高了姜黄素的生物利用率<sup>[114]</sup>。另外,含有羧甲基化壳聚糖形成的核-壳胶束能提高维生素 D<sub>3</sub> 的溶解性和稳定性,可作为维生素 D<sub>3</sub> 和其他生物活性剂的潜在载体<sup>[115]</sup>。总之,改性多糖的加入提高了有效成分的生物利用率,同时,也为提高功能性食品的稳定性、安全性提供了一定的思路。

## 4 结论与展望

近年来,植物多糖因具有良好的生物活性被广泛研究,尤其是在结构修饰和生物活性方面。不同的化学修饰方法通过在多糖羟基基团上引入不同的活性基团,改变多糖链的结构、分子量、电荷和溶解性等,显著提高天然植物多糖抗氧化、免疫调节、降血糖、抗肿瘤、抗病毒、抑菌等生物活性。改性后的多糖因具有更好的水溶性和活性功能,极大地拓宽了其在食品工业中的开发与应用范围。虽然化学修饰多糖的研究取得了很大的进展,但仍有以下问题需要解决:a.不同的修饰方法都存在一定的缺点,可探索多种修饰方法结合或协同对多糖进行改性;b.多糖经化学修饰后对毒性方面的评价较少,且有毒试剂的使用可能造成环境污染,需进一步研究解决;c.修饰后的多糖结构与抑菌活性之间的构效关系,还需进一步深入研究;d.改性多糖在食品中的应用研究较少,有待进一步开发。综上所述,绿色、高效经济的化学修饰方法是促进植物多糖在食品领域开发出更多功能性产品的重要途径。

## 参考文献

- [1] XIE J H, TANG W, JIN M L, et al. Recent advances in bioactive polysaccharides from *Lycium barbarum* L., *Zizyphus jujuba* mill, *Plantago* spp., and *Morus* spp.: Structures and functionalities [J]. Food Hydrocolloids, 2016, 60: 148–160.
- [2] LIU T B, REN Q Q, WANG S, et al. Chemical modification of polysaccharides: A review of synthetic approaches, biological activity and the structure–activity relationship [J]. Molecules, 2023, 28 (16): 6073.
- [3] 刘子怡, 李仪晴, 张仁群, 等. 天然植物多糖抗氧化活性的研究进展 [J]. 中国食物与营养, 2024, 30(8): 40–46. [LIU Z Y, LI Y Q, ZHANG R Q, et al. Research progress on antioxidant activity of natural plant polysaccharides [J]. Food and Nutrition in China, 2024, 30(8): 40–46.]
- [4] 王云鹏, 张晓苗, 谢卫红, 等. 天然活性多糖降血糖功能的研究进展 [J]. 食品工业, 2023, 44(6): 238–242. [WANG Y P, ZHANG X M, XIE W H, et al. Research progress on hypoglycemic effect of natural active polysaccharides [J]. The Food Industry, 2023, 44(6): 238–242.]
- [5] 吴雅清, 许瑞安. 降血脂多糖的研究进展 [J]. 中国中药杂志, 2018, 43(17): 3451–3459. [WU Y Q, XU R A. Research advances on hypolipidemic effect of polysaccharides [J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2018, 43(17): 3451–3459.]
- [6] 林智敏, 肖健. 植物多糖免疫调节作用研究进展 [J]. 标记免疫分析与临床, 2022, 29(7): 1252–1255. [LIN Z M, XIAO J. The research progress on immunomodulatory effects of plant polysaccharides [J]. Labeled Immunoassays and Clinical Medicine, 2022, 29(7): 1252–1255.]
- [7] 吴香云, 刘亚娜, 周喆麒, 等. 多糖类化合物的抗菌作用及其机制研究进展 [J]. 畜牧兽医学报, 2020, 51(6): 1167–1176. [WU X Y, LIU Y N, ZHOU Z Q, et al. Research progress on antimicrobial effects and mechanisms of polysaccharides [J]. Acta Veterinaria et Zootechnica Sinica, 2020, 51(6): 1167–1176.]
- [8] 葛桑骐, 邵宇波, 李颖, 等. 植物多糖抗肿瘤作用研究进展 [J]. 生物化工, 2024, 10(1): 192–196. [GE S Q, SHAO Y B, LI Y, et al. Research progress on antitumor effects of plant polysaccharides [J]. Biological Chemical Engineering, 2024, 10(1): 192–196.]
- [9] 冯兆园, 王贻森, 王振宇, 等. 植物多糖协同增效研究进展 [J]. 精细化工, 2024, 41(11): 2358–2369. [FENG Z Y, WANG Y S, WANG Z Y, et al. Research progress on cooperative synergism of plant polysaccharides [J]. Fine Chemicals, 2024, 41(11): 2358–2369.]
- [10] 贺莹, 韩淑雅, 杨秦玉. 银杏叶多糖泡腾片的制备工艺 [J]. 食品工业, 2021, 42(12): 116–120. [HE Y, HAN S Y, YANG Q Y. The preparation of *Ginkgo biloba* polysaccharide effervescent tablets [J]. The Food Industry, 2021, 42(12): 116–120.]
- [11] DAS S, VISHAKHA K, BANERJEE S, et al. Sodium alginate-based edible coating containing nanoemulsion of *Citrus sinensis* essential oil eradicates planktonic and sessile cells of food-borne pathogens and increased quality attributes of tomatoes [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 162: 1770–1779.
- [12] 马强, 杨焱, 张忠, 等. 猴头菌多糖的研究和开发应用进展 [J]. 食用菌学报, 2021, 28(6): 199–216. [MA Q, YANG Y, ZHANG Z, et al. Progress in the research, development and application of *Gerium erinaceus* polysaccharides [J]. Acta Edulis Fungi, 2021, 28(6): 199–216.]
- [13] JANIK M, HANULA M, KHACHATRYAN K, et al. Nano-/microcapsules, liposomes, and micelles in polysaccharide carriers: A

- pplications in food technology[J]. *Applied Sciences*, 2023, 13(21): 11610.
- [14] 张子木, 罗凯, 黄秀芳. 植物多糖改性研究进展[J]. *山东化工*, 2021, 50(9): 77-79, 101. [ZHANG Z M, LUO K, HUANG X F. Research progress on modification of plant polysaccharides[J]. *Shandong Chemical Industry*, 2021, 50(9): 77-79, 101.]
- [15] LI S J, XIONG Q P, LAI X P, et al. Molecular modification of polysaccharides and resulting bioactivities[J]. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2015, 15(2): 237-250.
- [16] CHEN X X, SHEN M Y, YU Q, et al. Recent advance in chemistry modified methods of natural polysaccharides and their applications[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2024, 144(14): 104317.
- [17] HAO Z T, DAI S S, TAN J Q, et al. Modification, structural characterizations, and biological activities of sulfated polysaccharides: A review[J]. *Starch-Stärke*, 2023, 76(5-6): 202300116.
- [18] CHEN Y, ZHANG N, CHEN X Q. Structurally modified polysaccharides: Physicochemical properties, biological activities, structure-activity relationship, and applications[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2024, 72(7): 3259-3276.
- [19] WANG Z J, XIE J H, SHEN M Y, et al. Sulfated modification of polysaccharides: Synthesis, characterization and bioactivities[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2018, 74: 147-157.
- [20] HU H B, LIANG H P, LI H M, et al. Isolation, purification, characterization and antioxidant activity of polysaccharides from the stem barks of *Acanthopanax leucorrhizus*[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 196: 359-367.
- [21] LIU C M, GUO X J, LIANG R H, et al. Alkylated pectin: Molecular characterization, conformational change and gel property[J]. *Food Hydrocolloids*, 2017, 69: 341-349.
- [22] 邱树磊, 杨海峰, 陈晓兰, 等. 碘化大蒜多糖对环磷酰胺所致免疫抑制鸡的颌颌作用[J]. *中国畜牧兽医*, 2018, 45(10): 2885-2893. [QIU S L, YANG H F, CHEN X L, et al. The antagonistic effect of selenizing garlic polysaccharide on immunosuppressed chicken induced by cyclophosphamide[J]. *China Animal Husbandry & Veterinary Medicine*, 2018, 45(10): 2885-2893.]
- [23] CHEN F, HUANG S Y, HUANG G L. Preparation, activity, and antioxidant mechanism of rice bran polysaccharide[J]. *Food & Function*, 2021, 12(2): 834-839.
- [24] 阙金涛, 皮正林, 杨锴莉, 等. 硫酸化修饰对椰子吸器多糖结构和抗氧化活性的影响[J]. *食品工业科技*, 2024, 45(20): 114-123. [KAN J T, PI Z L, YANG K L, et al. Effect of sulfated modification on the structural characterization and antioxidant activities of coconut (*Cocos nucifera* L.) haustorium polysaccharide[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2024, 45(20): 114-123.]
- [25] YANG X Y, PAN Y J, LI S N, et al. Effects of amylose and amylopectin molecular structures on rheological, thermal and textural properties of soft cake batters[J]. *Food Hydrocolloids*, 2022, 133(2): 107980.
- [26] XIAO H, FU X, CAO C L, et al. Sulfated modification, characterization, antioxidant and hypoglycemic activities of polysaccharides from *Sargassum pallidum*[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 121: 407-414.
- [27] 李婷婷, 王振宇, 尹红力, 等. 响应曲面法优化黑木耳多糖的硫酸化工艺研究[J]. *安徽农业科学*, 2015, 43(11): 263-266. [LI T T, WANG Z Y, YI H L, et al. Optimization on sulfated technology of *Auricularia auricular* polysaccharides by response surface method[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2015, 43(11): 263-266.]
- [28] 郑必胜, 伍磊, 周林, 等. 硫酸酯化裂褶多糖的制备及其抗凝血活性[J]. *华南理工大学学报(自然科学版)*, 2021, 49(11): 9-18. [ZHEN B S, WU L, ZHOU L, et al. Preparation and anticoagulant activity of sulfated *Schizophyllum* polysaccharides[J]. *Journal of South China University of Technology(Natural Science Edition)*, 2021, 49(11): 9-18.]
- [29] HU H B, LI H M, HAN M H, et al. Chemical modification and antioxidant activity of the polysaccharide from *Acanthopanax leucorrhizus*[J]. *Carbohydrate Research*, 2020, 487: 107890.
- [30] CHEN F, HUANG G L, YANG Z Y, et al. Antioxidant activity of *Momordica charantia* polysaccharide and its derivatives[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 138(10): 673-680.
- [31] LI Y, YUAN Y, LEI L, et al. Carboxymethylation of polysaccharide from *Morchella angusticepes* peck enhances its cholesterol-lowering activity in rats[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 172(7): 85-92.
- [32] XIE L M, SHEN M Y, WEN P W, et al. Preparation, characterization, antioxidant activity and protective effect against cellular oxidative stress of phosphorylated polysaccharide from *Cyclocarya paliurus*[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2020, 145(2): 111754.
- [33] WANG J L, WANG Y X, XU L, et al. Synthesis and structural features of phosphorylated *Artemisia sphaerocephala* polysaccharide[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 181: 19-26.
- [34] GHIMICI L, SUFLET D M. Phosphorylated polysaccharide derivatives as efficient separation agents for zinc and ferric oxides particles from water[J]. *Separation and Purification Technology*, 2015, 144: 31-36.
- [35] 周蒙, 罗鹏, 毛若冰, 等. 若羌灰枣多糖的磷酸化修饰及其抗氧化活性研究[J]. *粮食与油脂*, 2023, 36(2): 68-72, 86. [ZHOU M, LUO P, MAO R B, et al. Study on the phosphorylation modification and antioxidant activity of polysaccharides from Ruoqiang grey jujube[J]. *Cereals & Oils*, 2023, 36(2): 68-72, 86.]
- [36] LIN D R, ZHOU W, YANG Z F, et al. Study on physicochemical properties, digestive properties and application of acetylated starch in noodles[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 128: 948-956.
- [37] 宋虹, 张尊琴, 李一雪, 等. 化学修饰多糖的合成、结构表征及构效关系的研究进展[J]. *渤海大学学报(自然科学版)*, 2022, 43(3): 209-216. [SONG H, ZHANG Z Q, LI Y X, et al. Synthesis and structural characterization of chemically modified polysaccharides research progress on structure-activity relationships[J]. *Journal of Bohai University(Natural Science Edition)*, 2022, 43(3): 209-216.]
- [38] LIU C Y, HU D J, ZHU H, et al. Preparation, characterization and immunoregulatory activity of derivatives of polysaccharide from *Atractylodes lancea* (Thunb.) DC[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 216: 225-234.
- [39] 许春平, 姚延超, 白家峰, 等. 枸杞多糖的羧甲基化修饰及抗氧化性能[J]. *河南科技大学学报(自然科学版)*, 2021, 42(3): 85-89, 7-8. [XUE C P, YAO Y C, BAI J F, et al. Carboxymethylation modification and antioxidant activities of *Lycium barbarum* polysaccharide[J]. *Journal of Henan University of Science and Technology(Natural Science Edition)*, 2021, 42(3): 85-89, 7-8.]
- [40] 黄小倩, 李佳琪, 孙家会, 等. 多糖的修饰及其改善乳化性能的研究进展[J]. *食品工业科技*, 2023, 44(9): 437-445. [HUANG X Q, LI J Q, SUN J H, et al. Research progress of modification methods for improving emulsifying properties of polysaccharides[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2023, 44(9): 437-

445.]

[41] LI Y T, CHEN B J, WU W D, et al. Antioxidant and antimicrobial evaluation of carboxymethylated and hydroxamated degraded polysaccharides from *Sargassum fusiforme*[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 118: 1550–1557.

[42] 王俊龙, 时文盼, 简永刚, 等. 桦树茸多糖羧甲基化修饰工艺优化、理化性质及降糖活性研究[J]. *食品与发酵工业*, 2025, 51(4): 244–254. [WANG J L, SHI W P, LIN Y G, et al. Carboxymethyl modification, physicochemical properties, and hypoglycemic activity of *Lnonotuso bliquus* polysaccharides[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2025, 51(4): 244–254.]

[43] 慈璐雨, 倪天颖, 蓝蔚冰. 羧甲基化和磷酸化凝胶多糖的制备及结构与抗氧化活性对比分析研究[J]. *食品与发酵工业*, 2024, 50(16): 249–255. [CI L Y, NI T Y, LAN W B. Comparative analysis of preparation, structure, and antioxidant activity of carboxymethylated and phosphorylated curdlan[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2024, 50(16): 249–255.]

[44] RAYMAN M P. Selenium intake, status, and health: A complex relationship[J]. *Hormones*, 2019, 19(1): 9–14.

[45] GÓRSKA S, MAKSYMIAK A, TURLO J. Selenium-containing polysaccharides—structural diversity, biosynthesis, chemical modifications and biological activity[J]. *Applied Sciences*, 2021, 11(8): 3717.

[46] 孟舒昱, 天里别提·阿达力汗, 夏依旦木·努尔买买提, 等. 多糖提取纯化、化学修饰和抗氧化性研究进展[J]. *湖北农业科学*, 2020, 59(2): 5–8, 13. [MENG S Y, MERWERT A, XIAYIDA N, et al. Advances in extraction, purification, chemical modification and antioxidant activity of polysaccharides[J]. *Hubei Agricultural Sciences*, 2020, 59(2): 5–8, 13.]

[47] 寇德正, 林秀贤, 李伟, 等. 硒化修饰对多糖的分子构象、物理特性和生理功能的影响[J]. *食品与发酵工业*, 2024, 50(19): 361–370. [KOU D Z, LIN X X, LI W, et al. Effects of selenide modification on molecular conformation, physical properties and physiological functions of polysaccharides[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2024, 50(19): 361–370.]

[48] 赵亚娜, 郭江涛, 周田田, 等. 紫苏多糖硒改性及理化结构特性分析[J]. *食品科学*, 2023, 44(20): 94–99. [ZHAO Y N, GUO J T, ZHOU T T, et al. Selenization modification and physicochemical and structural characterization of polysaccharides from *Perilla frutescens* L. leaves[J]. *Food Science*, 2023, 44(20): 94–99.]

[49] 周美, 姜阳明, 国光梅, 等. 铁皮石斛多糖制备及免疫活性[J/OL]. *现代食品科技*, 2024: 1–12. <https://doi.org/10.13982/j.mfst.1673-9078.2024.2.1530>. [ZHOU M, JIANG Y M, GUO G M, et al. Preparation and immune activity of selenated *Dendrobium officinale* polysaccharide[J/OL]. *Modern Food Science and Technology*, 2024: 1–12. <https://doi.org/10.13982/j.mfst.1673-9078.2024.2.1530>.]

[50] 姚琳琳, 任蕊蕊, 李菁岚, 等. 连翘多糖纳米硒的制备及体外抗氧化和降血糖能力[J]. *精细化工*, 2024, 41(10): 2216–2222, 2309. [YAO L L, REN R R, LI J L, et al. Preparation, characterization, antioxidant and hypoglycemic ability of polysaccharide nano-selenium from *Forsythia suspensa* in vitro[J]. *Fine Chemicals*, 2024, 41(10): 2216–2222, 2309.]

[51] 杨艺, 赵媛, 孙纪录, 等. 化学修饰多糖的方法及生物活性研究进展[J]. *食品工业科技*, 2023, 44(11): 468–479. [YANG Y, ZHAO Y, SUN J L, et al. Research progress on chemical modification methods of polysaccharides and their biological activity[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2023, 44(11): 468–479.]

[52] LONG C Y, LING W R, YUE C S, et al. A galacturonic acid-

rich polysaccharide from *Diospyros kaki* peel: Isolation, characterization, rheological properties and antioxidant activities in vitro[J]. *Food Chemistry*, 2023, 416: 135781–135781.

[53] 宋照凤, 谭杰安, 周子凡, 等. 黄芪多糖衍生物的制备及乳化性能研究[J]. *轻工科技*, 2023, 39(5): 8–15. [SONG Z F, TAN J A, ZHOU Z F, et al. Preparation and emulsification of *Astragalus* polysaccharide derivatives[J]. *Light Industry Science and Technology*, 2023, 39(5): 8–15.]

[54] WANG C F, HE Y X, TANG X Z, et al. Sulfation, structural analysis, and anticoagulant bioactivity of ginger polysaccharides[J]. *Journal of Food Science*, 2020, 85(8): 2427–2434.

[55] 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 J C, NI Y, WU Q, et al. Research progress on chemical modification of polysaccharide and its effect on anti-tumor activity[J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2021, 12(4): 1261–1266.]

[56] 李瑶, 熊彩明, 张佳乐, 等. 磷酸化裙带菜多糖的制备及结构表征和生物活性分析[J]. *食品科学*, 2024, 45(7): 35–42. [LI Y, XIONG C M, ZHANG J L, et al. Preparation, structural characterization and biological activity of phosphorylated polysaccharide from *Undaria pinnatifida* Suringar[J]. *Food Science*, 2024, 45(7): 35–42.]

[57] 陈玥彤, 张闪闪, 李文意, 等. 黑木耳多糖的磷酸化修饰、结构表征及体外降糖活性[J]. *食品科学*, 2022, 43(8): 29–35.

[CHEN Y T, ZHANG S S, LI W Y, et al. Structural characterization and hypoglycemic effect in vitro of phosphorylated *Auricularia auriculata* polysaccharide[J]. *Food Science*, 2022, 43(8): 29–35.]

[58] 贾朋贺, 田轶男, 徐晓军, 等. 乙酰化蛋黄果多糖及其抗氧化活性研究[J]. *热带作物学报*, 2022, 43(9): 1862–1869. [JIA P H, TIAN Y N, XU X J, et al. Acetylated *Lucuma nervosa* polysaccharide and its antioxidant activity[J]. *Chinese Journal of Tropical Crops*, 2022, 43(9): 1862–1869.]

[59] WANG X M, ZHANG Z S, WU Y, et al. Synthesized sulfated and acetylated derivatives of polysaccharide extracted from *Gracilariopsis lemaneiformis* and their potential antioxidant and immunological activity[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 124: 568–572.

[60] 宫益霞, 孔凡星, 卢玉婷, 等. 辽东槲木芽多糖乙酰化修饰工艺及其抗氧化活性研究[J]. *中国食品添加剂*, 2024, 35(1): 162–170. [GONG Y X, KONG F X, LU Y T, et al. Optimization of acetylated modification of polysaccharide extracted from *Aralia elata* (Miq.) Seem. bud and its antioxidant activity[J]. *China Food Additives*, 2024, 35(1): 162–170.]

[61] 杨建安, 张超, 文焱炳, 等. 油茶籽粕多糖不同分子修饰产物的抗氧化活性[J]. *中国油脂*, 2022, 47(10): 143–148. [YANG J A, ZHANG C, WEN Y B, et al. Antioxidant activity of different molecular modified products of polysaccharide from *Camellia oleifera* seed meal[J]. *China Oils and Fats*, 2022, 47(10): 143–148.]

[62] 张力妮, 张静, 孙润广, 等. 麦冬多糖的修饰及其抗氧化活性与空间结构的研究[J]. *食品与生物技术学报*, 2014, 33(1): 27–33.

[ZHANG L N, ZHANG J, SUN R G, et al. Study on antioxidant activity and spatial structure of *Ophiopogon japonicus* polysaccharide with modified[J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*, 2014, 33(1): 27–33.]

[63] 胡润锋, 李浚哲, 李鹏飞, 等. 响应面法优化硒化桑叶多糖的制备工艺及其体外抗氧化活性[J]. *中南林业科技大学学报*, 2022, 42(8): 148–157. [HU R F, LI J Z, LI P F, et al. Optimization of selenized mulberry leaf polysaccharides preparation by re-

- sponse surface methodology and determination of the antioxidant activity *in vitro* [J]. *Journal of Central South University of Forestry & Technology*, 2022, 42(8): 148–157. ]
- [ 64 ] FENG H B, FAN J, BO H Q, et al. Selenylation modification can enhance immune-enhancing activity of *Chuanminshen violaceum* polysaccharide [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 153: 302–311. ]
- [ 65 ] WANG H L, MA C Y, SUN-WATERHOUSE D X, et al. Immunoregulatory polysaccharides from *Apocynum venetum* L. flowers stimulate phagocytosis and cytokine expression via activating the NF- $\kappa$ B/MAPK signaling pathways in RAW264.7 cells [J]. *Food Science and Human Wellness*, 2022, 11(4): 806–814. ]
- [ 66 ] 薛雅儒, 杨羽琪, 杨凌杰, 等. 铜藻硫酸化多糖对巨噬细胞 RAW264.7 的免疫调节作用及其机制 [J]. *浙江海洋大学学报(自然科学版)*, 2023, 42(3): 197–204. [ XUE Y R, YANG Y Q, YANG L J, et al. Immunomodulatory effects and mechanism of a sulfated polysaccharide from *Sargassum horneri* on RAW264.7 macrophages [J]. *Journal of Zhejiang Ocean University(Natural Science Edition)*, 2023, 42(3): 197–204. ]
- [ 67 ] 孙玉姣, 高润凝, 崔湘怡, 等. 枸杞多糖及其硫酸化产物的免疫调节活性 [J]. *陕西科技大学学报*, 2020, 38(1): 44–49, 70. [ SUN Y J, GAO R N, CUI X Y, et al. The immunoregulatory activity of *Lycium barbarum* polysaccharides and their sulfated products [J]. *Journal of Shaanxi University of Science & Technology*, 2020, 38(1): 44–49, 70. ]
- [ 68 ] 李艾莲, 陈雪峰, 蔡露阳, 等. 磷酸化苹果渣多糖的体外抗氧化、免疫调节活性研究 [J]. *食品科技*, 2023, 48(12): 197–204. [ LI A L, CHEN X F, CAI L Y, et al. *In vitro* antioxidant and immunomodulatory activities of phosphorylated apple pomace polysaccharides [J]. *Food Science and Technology*, 2023, 48(12): 197–204. ]
- [ 69 ] CHEN Y, ZHANG H, WANG Y X, et al. Acetylation and carboxymethylation of the polysaccharide from *Ganoderma atrum* and their antioxidant and immunomodulating activities [J]. *Food Chemistry*, 2014, 156: 279–288. ]
- [ 70 ] DENG Y, LI M, CHEN L X, et al. Chemical characterization and immunomodulatory activity of acetylated polysaccharides from *Dendrobium devonianum* [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 180: 238–245. ]
- [ 71 ] 林亚茹. 硒化修饰对马齿苋多糖体外免疫活性的影响 [D]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2022. [ LIN Y R. *In vitro* immuno-modulatory potentials of purslane (*Portulaca oleracea* L.) polysaccharides with a chemical selenylation [D]. Harbin: Northeast Agricultural University, 2022. ]
- [ 72 ] WANG L B, LI L Y, GAO J Y, et al. Characterization, antioxidant and immunomodulatory effects of selenized polysaccharides from dandelion roots [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 260: 117796–117796. ]
- [ 73 ] 王慧琴. 超声法辅助提取六堡茶多糖工艺及其降血糖活性研究 [J]. *中国食品添加剂*, 2023, 34(7): 57–65. [ WANG H Q. Optimization of ultrasonic-assisted extraction process of polysaccharides from Liubao tea and its hypoglycemic activity [J]. *China Food Additives*, 2023, 34(7): 57–65. ]
- [ 74 ] 周笑犁, 阳桥美, 孔艳秋, 等. 刺梨果渣多糖对  $\alpha$ -淀粉酶活性的抑制作用 [J]. *食品科技*, 2020, 45(10): 207–212. [ ZHOU X L, YANG Q M, KONG Y Q, et al. Inhibitory effect of polysaccharides from *Rosa roxburghii* Tratt on activity of  $\alpha$ -amylase [J]. *Food Science and Technology*, 2020, 45(10): 207–212. ]
- [ 75 ] 崔芳铭, 毕书瑜, 侯江燕, 等. 广叶绣球菌多糖磷酸化修饰及体外抗氧化和降糖活性 [J]. *食用菌学报*, 2024, 31(3): 51–58. [ CUI F M, BI S Y, HOU J Y, et al. Phosphorylation of *Sparassis latifolia* polysaccharides and their antioxidant and hypoglycemic activities *in vitro* [J]. *Acta Edulis Fungi*, 2024, 31(3): 51–58. ]
- [ 76 ] 房芳, 柳春燕, 陈靠山, 等. 多糖乙酰化修饰的最新研究进展 [J]. *黑龙江八一农垦大学学报*, 2017, 29(2): 42–47. [ FANG F, LIU C Y, CHEN K S, et al. Latest research progress on acetylation modification of polysaccharide [J]. *Journal of Heilongjiang Bayi Agricultural University*, 2017, 29(2): 42–47. ]
- [ 77 ] 李顺峰, 许方方, 崔国梅, 等. 不同纯化程度香菇柄多糖的乙酰化修饰及降血糖活性 [J]. *食品科学技术学报*, 2022, 40(6): 127–133. [ LI S F, XU F F, CUI G M, et al. Acetylation modification and hypoglycemic activity of *Lentinus edodes* Stipe polysaccharide with different purification degrees [J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2022, 40(6): 127–133. ]
- [ 78 ] 李灿, 张慧慧, 刘会平, 等. 裙带菜多糖羧甲基化修饰及降血糖活性 [J]. *食品研究与开发*, 2024, 45(6): 60–68. [ LI C, ZHANG H H, LIU H P, et al. Study on carboxymethylation modification and hypoglycemic activity of *Undaria pinnatifida* polysaccharide [J]. *Food Research and Development*, 2024, 45(6): 60–68. ]
- [ 79 ] LIU Y T, YOU Y X, LI Y W, et al. The characterization, selenylation and antidiabetic activity of mycelial polysaccharides from *Catathelasma ventricosum* [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 174: 72–81. ]
- [ 80 ] GAO Z Z, CHEN J, QIU S L, et al. Optimization of selenylation modification for garlic polysaccharide based on immune-enhancing activity [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 136: 560–569. ]
- [ 81 ] GU D, HUANG L L, CHEN X, et al. Structural characterization of a galactan from *Ophiopogon japonicus* and anti-pancreatic cancer activity of its acetylated derivative [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 113: 907–915. ]
- [ 82 ] LIU X F, WANG X Q, XU X F, et al. Purification, antitumor and anti-inflammation activities of an alkali-soluble and carboxymethyl polysaccharide CMP33 from *Poria cocos* [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 127(15): 39–47. ]
- [ 83 ] 李梦圆, 徐金龙, 刘咏, 等. 黄山花菇多糖硫酸化修饰条件的优化及修饰产物抗肿瘤活性研究 [J]. *合肥工业大学学报(自然科学版)*, 2020, 43(7): 992–995, 1008. [ LI M Y, XUE J L, LIU Y, et al. Optimization of sulfated modification conditions of polysaccharides from *Huangshan floral mushroom* and determination of antitumor activity of modified products [J]. *Journal of Hefei University of Technology(Natural Science Edition)*, 2020, 43(7): 992–995, 1008. ]
- [ 84 ] 王诗宝. 茯苓多糖的提取、硫酸化修饰及其抑制胃癌细胞 MGC803 增殖作用的研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2022. [ WANG S B. Extraction, sulfation modification of *Poria cocos* polysaccharide and its inhibitory effect on the proliferation of gastric cancer cell MGC 803 [D]. Changchun: Jilin University, 2022. ]
- [ 85 ] TANG S, WANG T, HUANG C X, et al. Sulfated modification of arabinogalactans from *Larix principis-rupprechtii* and their antitumor activities [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 215(6): 207–212. ]
- [ 86 ] 藏颖, 梁钟文, 刘松, 等. 化学修饰对雨生红球藻多糖体外抗肿瘤活性的影响 [J]. *食品科技*, 2024, 49(2): 203–210. [ ZANG Y, LIANG Z W, LIU S, et al. Effect of chemical modification on anti-tumor activity of *Haematococcus pluvialis* polysaccharide *in vitro* [J]. *Food Science and Technology*, 2024, 49(2): 203–210. ]
- [ 87 ] 雷雨薇. 天麻多糖及其衍生物的结构表征及抗乳腺癌活性研究 [D]. 保定: 河北工业大学, 2022. [ DOU Y W. Study on struc-

- tural characterization and anti-breast cancer activity of *Gastrodia elata* polysaccharide and its derivatives[D]. Baoding: Hebei University of Technology, 2022. ]
- [ 88 ] HUANG S Y, CHEN F, CHENG H, et al. Modification and application of polysaccharide from traditional Chinese medicine such as *Dendrobium officinale*[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 157: 385–393.
- [ 89 ] 李文婧, 张晨, 李大鹏. 化学修饰对多糖结构与生物活性影响的研究进展[J]. *食品研究与开发*, 2021, 42(2): 205–213. [ LI W J, ZHANG C, LI D P. Recent advances in understanding the effect of chemical modification on the structure and biological activities of polysaccharides[J]. *Food Research and Development*, 2021, 42(2): 205–213. ]
- [ 90 ] MALYARENKO O S, USOLTSEVA R V, RASIN A B, et al. The carboxymethylated derivative of laminaran from brown alga *Saccharina cichorioides*: Structure, anticancer and anti-invasive activities in 3D cell culture[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 226: 803–812.
- [ 91 ] CHEN L, HUANG G L. The antiviral activity of polysaccharides and their derivatives[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 115: 77–82.
- [ 92 ] LIU X X, WAN Z J, SHI L, et al. Preparation and antiherpetic activities of chemically modified polysaccharides from *Polygonatum cyrtoneura* Hua[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 83(2): 737–742.
- [ 93 ] THUY T T T, LY B M, VAN T T T, et al. Anti-HIV activity of fucoidans from three brown seaweed species[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 115(7): 122–128.
- [ 94 ] JYOTSNA, PARAMESWARAN V, THARMATHASS S D, et al. Antiviral activity of sulfated polysaccharides from *Sargassum ilicifolium* against fish Betanodavirus infection[J]. *Aquaculture International*, 2021, 29(3): 1–19.
- [ 95 ] MING K, CHEN Y, YAO F K, et al. Phosphorylated *Codonopsis pilosula* polysaccharide could inhibit the virulence of duck hepatitis A virus compared with *Codonopsis pilosula* polysaccharide[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, 94: 28–35.
- [ 96 ] WANG Z C, SUN Q, ZHANG H R, et al. Insight into antibacterial mechanism of polysaccharides: A review[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2021, 150(2): 111929.
- [ 97 ] 李晓丽. 牡丹籽粕多糖的化学修饰及其抗氧化和抑菌能力的研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2019. [ LI X L. Chemical modifications of polysaccharides extracted from peony seed dreg, and their antioxidant and antibacterial activities *in vitro*[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2019. ]
- [ 98 ] MADRUGA L Y C, SABINO R M, SANTOS E C G, et al. Carboxymethyl-kappa-carrageenan: A study of biocompatibility, antioxidant and antibacterial activities[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 152: 483–491.
- [ 99 ] 丁雅婷, 肖琼, 翁惠芬, 等. 决明胶功能性质及其在食品中的应用[J]. *食品与发酵工业*, 2024, 50(8): 374–384. [ DING Y T, XIAO Q, WENG H F, et al. Functional properties of cassia gum and its application in food[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2024, 50(8): 374–384. ]
- [ 100 ] 王晓艳, 蒋桂茹, 田颖. 变性淀粉对冷冻面团面包品质的影响[J]. *中国食品添加剂*, 2014(1): 192–197. [ WANG X Y, JIAN G R, TIAN Y. Effect of modified starch on the quality of frozen bread dough[J]. *China Food Additives*, 2014(1): 192–197. ]
- [ 101 ] FILIPE-RIBEIRO L, MILHEIRO J, GUISE R, et al. Efficiency of carboxymethylcellulose in red wine tartaric stability: Effect on wine phenolic composition, chromatic characteristics and colouring matter stability[J]. *Food Chemistry*, 2021, 360(1): 129996.
- [ 102 ] 周悦, 刘立增, 刘爱国, 等. 稳定剂对冰淇淋抗融性影响的研究进展[J]. *食品工业科技*, 2023, 44(13): 440–449. [ ZHOU Y, LIU L Z, LIU A G, et al. Research progress of effect of stabilizer on melting resistance of ice cream[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2023, 44(13): 440–449. ]
- [ 103 ] GALKOWSKA D, KAPUŚNIAK K, JUSZCZAK L. Chemically modified starches as food additives[J]. *Molecules*, 2023, 28(22): 7543.
- [ 104 ] ABBAS K A, KHALIL S K, HUSSIN A S M. Modified starches and their usages in selected food products: A review study[J]. *Journal of Agricultural Science*, 2010, 2(2): 4069.
- [ 105 ] XIE B, ZHANG X Z, LUO X G, et al. Edible coating based on beeswax-in-water Pickering emulsion stabilized by cellulose nanofibrils and carboxymethyl chitosan[J]. *Food Chemistry*, 2020, 331(2): 127108.
- [ 106 ] 谷芳, 马嘉欣, 车春波, 等. 低成本羧甲基纤维素保鲜膜的制备及性能[J]. *食品研究与开发*, 2023, 44(12): 122–128. [ GU F, MA J X, CHE C B, et al. Preparation and properties of low-cost carboxymethyl cellulose preservative film[J]. *Food Research and Development*, 2023, 44(12): 122–128. ]
- [ 107 ] 张蕾. 基于改性普鲁兰多糖的抑菌材料制备及应用研究[D]. 无锡: 江南大学, 2023. [ ZHANG L. Preparation and application of modified pullulan as an antibacterial material[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2023. ]
- [ 108 ] MOON S H, HWANG H J, JO J H, et al. Polysaccharide-based natural polymer for an eco-friendly food packaging material[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2023, 40(10): 2365–2375.
- [ 109 ] 段晨晨, 赵文晓, 吕琴, 等. 药食同源类中药多糖在功能性保健食品方面的药理作用研究进展[J]. *世界科学技术-中医药现代化*, 2022, 24(10): 3844–3850. [ DUAN C C, ZHAO X W, LÜ Q, et al. Research progress on pharmacological effects of medicinal and edible polysaccharides in functional health foods[J]. *Modernization of Traditional Chinese Medicine and Materia Medica-World Science and Technology*, 2022, 24(10): 3844–3850. ]
- [ 110 ] SHI L T, HE Q, LI J, et al. Polysaccharides in fruits: Biological activities, structures, and structure-activity relationships and influencing factors-A review[J]. *Food Chemistry*, 2024, 451: 139408.
- [ 111 ] REN G M, YU M, LI K K, et al. Seleno-lentinan prevents chronic pancreatitis development and modulates gut microbiota in mice[J]. *Journal of Functional Foods*, 2016, 22(2): 177–188.
- [ 112 ] 彭盛峰. pH驱动法制备姜黄素食品运载体及其生物利用率[D]. 南昌: 南昌大学, 2019. [ PENG S F. The preparation and bioavailability of curcumin loaded food delivery system by pH-driven method[D]. Nanchang: Nanchang University, 2019. ]
- [ 113 ] LU X, CHEN J H, GUO Z B, et al. Using polysaccharides for the enhancement of functionality of foods: A review[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2019, 86: 311–327.
- [ 114 ] MA Z Y, YAO J Q, WANG Y Y, et al. Polysaccharide-based delivery system for curcumin: Fabrication and characterization of carboxymethylated corn fiber gum/chitosan biopolymer particles[J]. *Food Hydrocolloids*, 2022, 125(1): 107367.
- [ 115 ] LI W J, PENG H L, NING F J, et al. Amphiphilic chitosan derivative-based core-shell micelles: Synthesis, characterisation and properties for sustained release of vitamin D3[J]. *Food Chemistry*, 2014, 152: 307–315.