姜志炫, 蔡自富, 董思思, 等. 刺梨多糖的化学修饰及其抗氧化和降血糖活性分析 [J]. 食品工业科技, 2026, 47(2): 94−103. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2025020006

JIANG Zhixuan, CAI Zifu, DONG Sisi, et al. Chemical Modification of *Rosa roxbunghii* Tratt. Polysaccharide and Their Antioxidant and Hypoglycemic Activities[J]. Science and Technology of Food Industry, 2026, 47(2): 94−103. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2025020006

· 研究与探讨 ·

刺梨多糖的化学修饰及其抗氧化和降血糖活性分析

姜志炫[1], 蔡自富[1,+], 董思思[1], 胡馨文[1], 陈　存[1], 张城铭[1,2], 赵　娟[1,2], 刘红玲[1,2], 伍　勇[1,2,3,*]

（1.成都师范学院化学与生命科学学院, 四川成都 611130;
2.农村土地利用监测与评价四川省哲学社会科学重点实验室, 四川成都 611130;
3.特色园艺生物资源开发与利用四川省高校重点实验室, 四川成都 611130）

摘　要: 为改善刺梨多糖（*Rosa roxbunghii* Tratt. polysaccharide，RTFP）功能性质，本研究以水提法制备刺梨粗多糖（RTFP-40、RTFP-60）经分离纯化和化学修饰获得硫酸化多糖（S-RTFP-40、S-RTFP-60）和磷酸化多糖（P-RTFP-40、P-RTFP-60），并通过体外抗氧化和降血糖实验，探讨化学修饰对其结构及生物活性的影响。结果表明：两种修饰均能显著改变刺梨多糖提取物 RTFP-40、RTFP-60 的三股螺旋结构，多糖表征结构上引入了硫酸、磷酸基团；两种修饰对刺梨多糖的体外降血糖能力表现出了显著的改善作用，其中 S-RTFP-60 和 P-RTFP-60 的 GDRI 指数分别提高了 8.27% 和 3.73%；四种衍生物均提高了对 α-淀粉酶的抑制作用，S-RTFP-40 和 S-RTFP-60 分别提高了 15.19%、41.53%。过度磷酸化修饰对于抗氧化活性存在负面效应，相较而言，硫酸化对于多糖抗氧化和降血糖活性的改善要优于磷酸化，其中修饰产物 S-RTFP-60 对体外降血糖活性提升显著，综上，硫酸化修饰法可适用于刺梨多糖降血糖活性提升。

关键词: 刺梨多糖, 分离纯化, 化学修饰, 生物活性, 体外降血糖活性

中图分类号: Q538　　**文献标识码:** A　　**文章编号:** 1002−0306(2026)02−0094−10

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2025020006　　本文网刊:

Chemical Modification of *Rosa roxbunghii* Tratt. Polysaccharide and Their Antioxidant and Hypoglycemic Activities

JIANG Zhixuan[1], CAI Zifu[1,+], DONG Sisi[1], HU Xinwen[1], CHEN Cun[1], ZHANG Chengming[1,2], ZHAO Juan[1,2], LIU Hongling[1,2], WU Yong[1,2,3,*]

（1.College of Chemistry and Life Science, Chengdu Normal University, Chengdu 611130, China;
2.Sichuan Provincial Key Laboratory of Philosophy and Social Sciences for Monitoring and Evaluation of Rural Land Utilization, Chengdu 611130, China;
3.Sichuan Provincial Key Laboratory for Development and Utilization of Characteristic Horticultural Biological Resources, Chengdu 611130, China）

Abstract: To improve the functional properties of *Rosa roxburghii* Tratt. polysaccharide (RTFP), this study prepared crude polysaccharides (RTFP-40, RTFP-60) using water extraction, which were then separated, purified, and chemically modified to obtain sulfated polysaccharides (S-RTFP-40, S-RTFP-60) and phosphorylated polysaccharides (P-RTFP-40, P-RTFP-60). The effects of chemical modification on their structure and bioactivity were explored through *in vitro* antioxidant and

收稿日期: 2025−02−08　　+并列第一作者

基金项目: 成都师范学院创新研究团队项目（CSCXTD2020A04）; 农地重点实验项目（NDZD202408）; 成都师范学院 2024 年大学生创新创业训练项目（S202414389109X）。

作者简介: 姜志炫（2004−）, 男, 本科, 研究方向: 生物学, E-mail: 3316244299@qq.com。
蔡自富（2003−）, 男, 本科, 研究方向: 生物学, E-mail: 2574571221@qq.com。

*** 通信作者:** 伍勇（1990−）, 男, 博士, 高级实验师, 研究方向: 食品营养与安全检测, E-mail: 083040@cdnu.edu.cn。

hypoglycemic experiments. The results showed that both modifications could significantly alter the triple-helix structure of the RTFP-40 and RTFP-60 extracts and introduce sulfate and phosphate groups into the polysaccharide structure. Both modifications significantly improved the *in vitro* hypoglycemic ability of *Rosa roxburghii* polysaccharides, with the GDRI indices of S-RTFP-60 and P-RTFP-60 increasing by 8.27% and 3.73%, respectively. All four derivatives enhanced the inhibitory effect on α-amylase, with S-RTFP-40 and S-RTFP-60 increasing it by 15.19% and 41.53%, respectively. Excessive phosphorylation had a negative effect on antioxidant activity. Comparatively, sulfation was more effective than phosphorylation in enhancing both antioxidant and hypoglycemic activities of the polysaccharides, with S-RTFP-60 showing a notable increase *in vitro* hypoglycemic activity. In summary, sulfation modification is suitable for improving the hypoglycemic activity of *Rosa roxburghii* polysaccharides.

Key words: *Rosa roxbunghii* Tratt. polysaccharide; separation and purification; chemical modification; bioactivity; hypoglycemic activity *in vitro*

植物多糖广泛存在于植物体中, 在抗氧化[1−2]、免疫调节[3−4]、降糖[5] 等各项生命活动中发挥着重要作用。其中, 刺梨多糖提取物具有显著的体外抗氧化活性和降血糖活性, Wang 等[6] 提取分离提纯出的酸性刺梨多糖组分具有较好的 α-葡萄糖苷酶抑制活性。有关天然植物多糖的制备与功能已开展了广泛研究, 其普遍具有抗氧化、降血糖等生理活性[7], 但天然多糖的部分结构缺陷导致其活性不稳定限制了其应用。植物多糖的化学成分、结构和构象在很大程度上决定其生物活性, 如单糖组成、分子质量等[8−9], 已有大量实验表明, 利用化学修饰是改善多糖的生物活性有效手段, 而有关刺梨多糖的化学修饰, 还未有充分报道。

多糖化学修饰可显著影响多糖组成结构、调整其空间构象以及取代基的种类和数量, 常见的修饰方式包括羧甲基化、磷酸化、硫酸化和乙酰化等[10]。已报道大量的多糖的化学修饰案例, 例如过硫酸化和羧甲基化[11] 对盘菌胞外多糖进行修饰, 能提高多糖对 α-葡萄糖苷酶和 α-淀粉酶抑制作用; 而杨嘉欣等[12] 采用羧甲基化、硫酸酯化和磷酸化修饰海带多糖, 发现羧甲基化和磷酸化显著提高了海带多糖对 3 种自由基的清除率; 修饰除了影响多糖的抗氧化活性外, 也有研究表明[13−14], 经磷酸化及硫酸化改性后的酸性多糖降血糖活性等显著增加。植物多糖的化学结构与其生物活性关系紧密, 通过化学修饰的途径, 让特定的基团取代多糖链上的羟基, 使本不具有生物活性或者具有较弱生物活性的植物多糖显著呈现出某种生物活性[15], 但因引入的基团不同而结果具有差异, 因此, 对于刺梨多糖的硫酸化和磷酸化修饰对其结构和活性的影响还尚不可知。

天然植物多糖经化学修饰后, 多糖的官能团发生改变, 原来多糖中的羟基被硫酸基团、羧甲基、乙酰基、硒酯基或磷酸基团等目标基团替换, 可通过结构表征验证[15]。在缺乏硫酸基团的多糖糖链上引入基团来取代羟基或氨基末端合成硫酸化多糖, 理论上多糖衍生物的构象变得更为伸展, 硫酸化多糖水溶性有所提高, 从而有利于多糖活性的表达[16]。同时反应中产生的酸使得聚合物的糖苷键发生水解, 导致磺化硫酸酯的相对分子质量降低, 这种改变有利于多糖透过多种屏障从而表现出更好的生物活性[17]; 而磷酸化修饰, 多糖侧链上的羟基被磷酸基团取代, 使得多糖链的结构中形成了新的活性基团[18]。研究发现一些多糖经磷酸化修饰后, 多糖的空间形态发生改变, 进而影响了多糖的活性[19]。据崔芳铭等[20] 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 α-淀粉酶和 α-葡萄糖苷酶的抑制率均得到提高。除此外, 巩晓佩[21] 则发现红枣粗多糖经化学修饰后还能提高降血糖能力。关于多糖的结构与生物活性之间的关系, 目前尚无确切的结论。理论上, 通过硫酸化和磷酸化修饰可影响刺梨多糖结构并改善生物活性, 但这种活性的改变与其结构变化之间的具体关系还有待进一步明确。

因此, 本研究以刺梨干果为原料, 采用热水提取法和醇沉技术提取多糖并对其进行硫酸化修饰和磷酸化修饰处理, 通过比较分析不同修饰方法处理前后刺梨多糖的结构差异与体外抗氧化活性差异和体外降血糖能力差异, 进一步探讨多糖结构的变化与活性之间的关系。

1　材料与方法

1.1　材料与仪器

刺梨干果　贵州贵定敏子食品有限公司; 无水乙醇、三氯甲烷、正戊醇、浓硫酸、正丁醇、硫酸钠、磷酸二氢钠　分析纯, 成都金山化学试剂有限公司; 三聚磷酸钠、三偏磷酸钠　分析纯, 天津市致远化学试剂有限公司; AB-8 大孔树脂　山东东鸿化工有限公司。

SZC-101S1 脂肪测定仪　上海纤检仪器有限公司; TH-22a 傅里叶红外光谱测定仪　长沙天恒科学仪器设备有限公司; JIDI-16R 高速冷冻离心机、JIDI-6D 低速台式离心机　广州吉迪仪器有限公司; TU-1901C 双光束紫外可见分光光度　上海昶析仪器仪表有限公司; RE-501 旋转蒸发仪　上海远怀实业有限公司; LGJ-80A 真空冷冻干燥机　上海豫明仪器有限公司; 101-1BS 恒温干燥箱　天津市力辰科技有限公司; LD-Y300A 摇摆式高速中药粉碎机　上海

顶帅电气公司。

1.2 实验方法

1.2.1 刺梨多糖的制备及化学修饰方法

1.2.1.1 刺梨粗多糖的制备 参考 Chen 等[22] 的方法稍作改进,将干燥后的刺梨果用去离子水冲洗干净,放置于 45 ℃ 的恒温干燥箱中干燥 36 h,然后采用粉碎机进行粉碎,刺梨粉末过 60 目筛,装入密封袋中备用。参考陈庆等[7]、汪磊[23] 的方法稍作改进。采用索氏提取法技术对刺梨粉末进行预处理后按 1∶30 g/mL 的料液比加入去离子水[4],于 95 ℃ 条件下搅拌提取 2 h,重复提取 1 次,收集滤液。于 45 ℃ 条件下旋转蒸发浓缩至原体积的 1/3。采用 Sevage 试剂(氯仿∶正戊醇=4∶1, V∶V)脱去结合蛋白,直至无明显蛋白析出,然后通过 AB-8 大孔树脂对多糖溶液进行脱色(树脂与提取液的体积比为 1∶6,振荡处理 8 h),抽滤收集滤液。向滤液中缓慢加入无水乙醇至乙醇体积分数达到 40%,于 4 ℃ 中过夜醇沉,于 8000 r/min 离心 8 min 分离收集多糖,得到 40% 醇沉组分。继续向上清液中添加一定量无水乙醇,至乙醇体积分数达到 60%,于 4 ℃ 中醇沉过夜,离心分离收集多糖,得到 60% 醇沉多糖组分。将两种多糖组分冷冻干燥,去除残留乙醇溶液,得到刺梨粗多糖。

1.2.1.2 刺梨粗多糖的纯化 将冷冻干燥后的刺梨粗多糖复溶于水,过 0.45 μm 水系膜后将滤液转移入 3000 Da 的透析袋,透析完成后冷冻干燥,40% 醇沉组分命名为 RTFP-40, 60% 醇沉组分命名为 RTFP-60。

1.2.1.3 刺梨多糖修饰产物的制备 a.硫酸化刺梨多糖(S-RTFP)的制备:参考陈放[24] 的方法稍加改进。取 2.5 mL 浓硫酸和 7.5 mL 正丁醇置于冰水浴中,加入 0.125 g 的硫酸铵,待其冷却至 0 ℃ 后加入 0.5 g 上述刺梨多糖,在 0 ℃ 下反应 30 min 后加 NaOH 溶液中和至中性,透析 3 d 后冷冻干燥得到硫酸化刺梨多糖(S-RTFP-40、S-RTFP-60)。

b.磷酸化刺梨多糖(P-RTFP)的制备:参考李晓丽[25] 的方法稍加改进。将磷酸化试剂(0.857 g 三聚磷酸钠和 0.143 g 三偏磷酸钠)溶于 10 mL 蒸馏水,加入等量 5% 硫酸钠,然后加入 50 mg 上述刺梨多糖,通过 $NaHCO_3$ 调 pH 为 8,在 80 ℃ 下反应 5 h,透析 2d 后冷冻干燥得到磷酸化刺梨多糖(P-RTFP-40、P-RTFP-60)。

1.2.2 刺梨多糖及其衍生物的常规指标测定和结构表征

1.2.2.1 总糖含量的测定 分别量取 0、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2 mL 葡萄糖溶液(0.1 mg/mL),用蒸馏水补齐到 2.0 mL。依次加入 1 mL 6% 的苯酚和 5.0 mL 浓硫酸,混匀后沸水浴 15 min,以 490 nm 处的吸光值为 y 轴,葡萄糖浓度为 x 轴,采用苯酚硫酸法对刺梨多糖及其衍生物进行糖含量测定,绘制出标准曲线 y=5.9684x+0.0042(R^2=0.992)。按照相同的方法测定刺梨多糖及其衍生物的总糖含量,并按照如下公式计算刺梨多糖及其衍生物的得率。

$$得率(\%) = m_1/m_0 \times 100$$

$$修饰得率(\%) = m_2/m_1 \times 100$$

其中,m_0 为刺梨粉末的质量,g;m_1 为 RTFP-40 或 RTFP-60 的质量,g;m_2 为修饰后 S-RTFP-40、S-RTFP-60、P-RTFP-40 和 P-RTFP-60 的质量,g。

1.2.2.2 紫外全波段扫描 配制浓度为 1 mg/mL 的刺梨多糖及其衍生物溶液,使用紫外分光光度计在 190~400 nm 进行全波段扫描,检测分析多糖吸收峰。

1.2.2.3 三股螺旋测定 参考刚果红试剂法[26] 稍加改进,吸取不同多糖样品与刚果红溶液进行混合,加入 NaOH 溶液,使 NaOH 的最终浓度分别为 0、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 mol/L。在 25 ℃ 下反应 10 min。使用紫外全扫描分光光度计在 400~600 nm 范围测量最大吸收波长。

1.2.2.4 傅里叶红外分析 采用 KBr 法制备样片[27]。将刺梨多糖及其衍生物与干燥的 KBr 粉末研磨,充分混合后压成光环的小薄片,使用傅里叶变换红外光谱技术进行分析。

1.2.3 刺梨多糖及其衍生物的生理活性测定

1.2.3.1 Fe^{3+}还原力测定 参考汪磊[23] 的方法稍加改进。取 1 mL 不同浓度的刺梨多糖及其衍生物溶液,依次加入 1% 铁氰化钾溶液 2.5 mL 和 pH 为 6.6、浓度为 0.2 mol/L 磷酸盐缓冲溶液(PBS) 2.5 mL,立即混匀。50 ℃ 下水浴保温 20 min,再加入 10% 三氯乙酸溶液 2.5 mL,混匀后 3000 r/min 下离心 10 min,吸取 2.5 mL 上清液,加入 0.1% 三氯化铁 0.5 mL,蒸馏水补齐至 3 mL,混匀静置 10 min。在 700 nm 下检测吸光值,并以抗坏血酸(V_C)为对照组。

1.2.3.2 DPPH 自由基清除能力测定 参考陈放[24] 的方法稍加改动。称取 20 mg DPPH,用无水乙醇溶解并定容至 250 mL。去离子水制备一定浓度梯度(50、100、200、300、400、500、750 μg/mL)的样品溶液,在黑暗条件下,吸取 2 mL 多糖样品溶液,加入 2 mL 0.2 mmol/L 用乙醇配制的 DPPH 溶液,混合均匀后黑暗条件下反应 30 min。用无水乙醇调零,在 517 nm 处测定吸光值。以 V_C 为参照,按照如下公式计算清除率:

$$清除率K(\%) = (A_0 - A_1)/A_0 \times 100$$

其中,A_1 为多糖样液吸光;A_0 为空自对照液吸光值。

1.2.3.3 葡萄糖透析延迟指数(GDRI)的测定 参考 Daou 等[28] 的方法稍作修改。在 10 mL 100 mmol/L

的葡萄糖溶液中加入 1 mL 样品，在 37 ℃ 下恒温连续振荡 1 h，之后转移至截留分子量为 3500 Da 的透析袋中，将透析袋放入盛有 150 mL 去离子水的烧杯中，在 37 ℃ 下恒温连续振荡 1 h，每隔 30 min 吸取 2 mL 样液，该实验取透析 30、60、90 min 时的溶液进行检测，使用苯酚-硫酸法测定葡萄糖含量。样品对空肠营养吸收的影响用 GDRI 来表示，按照如下公式计算 GDRI：

$$GDRI(\%) = (1 - C_1/C_2) \times 100$$

式中：C_1 为样品中葡萄糖含量，mg/mL；C_2 为透析后样品吸附葡萄糖含量，mg/mL。

1.2.3.4　对 α-葡萄糖苷酶的抑制作用　参照汪磊[23]的方法稍加改进。将多糖样品用 PBS 缓冲液进行稀释，配制一系列浓度为 0.1、0.5、1、2、3 和 6 mg/mL 的多糖溶液。取 200 μL 不同质量浓度的多糖样品加入试管中，分别加入 200 μL 的 α-葡萄糖苷酶溶液（比酶活=1 U/mL），振荡混匀后，再加入 100 μL pNPG 溶液（5 mmol/L，pH6.8 PBS 缓冲液配制）振荡混匀。37 ℃ 水浴 30 min，再加入 200 μL Na_2CO_3；终止反应，于 400 nm 处测定吸光度。样品对照管用 PBS 缓冲液代替酶溶液，空白对照管用 PBS 缓冲液代替多糖溶液，空白管为 PBS 缓冲溶液。按如下公式计算 α-葡萄糖苷酶抑制率。IC_{50} 值为达到 50% 抑制效果时抑制剂的浓度。

按照如下公式计算 α-葡萄糖苷酶抑制率：

$$抑制率(\%) = (1 - (B_i - B_j)/(B_1 - B_0)) \times 100$$

式中：B_i 为样品溶液+酶溶液吸光度值；B_j 为样品溶液+PBS 缓冲溶液吸光度值；B_1 为 PBS 缓冲溶液+酶溶液吸光度值；B_0 为 PBS 缓冲溶液。

1.2.3.5　对 α-淀粉酶的抑制作用　参照汪磊[23]的方法稍加改进。将多糖样品用 PBS 缓冲液进行稀释，配制一系列浓度为 0.1、0.5、1、2、3 和 6 mg/mL 的不同多糖溶液。取 100 μL 不同质量浓度的多糖样品加入试管中，分别加入 100 μL 的 α-淀粉酶溶液（比酶活=1 U/mL），再加入 1% 淀粉溶液 200 μL，振荡混匀。37 ℃ 恒温水浴 10 min，加入 1 mL DNS 试剂终止反应，100 ℃ 水浴 10 min，加入 7.5 mL 冰蒸馏水稀释，于 520 nm 处测吸光度。样品对照管用等量磷酸缓冲液代替酶溶液，空白对照管用等量磷酸盐缓冲液代替样品溶液，空白管为 PBS 缓冲溶液。按公式计算 α-淀粉酶抑制率。IC_{50} 值为达到 50% 抑制效果时抑制剂的浓度。

按照如下公式计算 α-淀粉酶抑制率：

$$抑制率(\%) = [1 - (B_i - B_j - B_z)/(B_1 - B_0)] \times 100$$

式中：B_i 为样品溶液+酶溶液吸光度值；B_j 为样品溶液+PBS 缓冲溶液吸光度值；Bz 为酶溶液+PBS 缓冲液吸光度值；B_1 为 PBS 缓冲溶液+酶溶液吸光度值；B_0 为 PBS 缓冲溶液。

1.3　数据处理

所有测定指标的样本平行测定 3 次，所测定实验数据采用 Excel 表格记录统计，并根据以上公式计算，采用 SPSS 数据分析软件进行显著性方差分析以及多重比较组间差异分析（$P<0.05$ 为差异显著，$P<0.01$ 为差异极显著），分析结果使用 GraphPad Prism 9.0 进行柱状和折线图的图形化展示。

2　结果与分析

2.1　刺梨多糖及修饰产物的性质和结构表征分析

2.1.1　刺梨多糖及其衍生物的总糖含量变化　采用苯酚硫酸法对刺梨多糖及其衍生物进行糖含量测定，绘制出标准曲线 y=5.9684x+0.0042（R^2=0.992），并根据标准曲线计算出各组分的糖含量（表 1、表 2），RTFP-60 的得率和总糖含量均低于 RTFP-40，修饰后其修饰得率均高于 50%，但磷酸化修饰导致其产物中总糖含量下降，这与杨嘉欣等[12]的结果一致。

表 1　刺梨多糖的糖含量

Table 1　Sugar content of *Rosa roxbunghii* Tratt. polysaccharide

多糖组分	得率(%)	总糖含量(%)
RTFP-40	2.89	99.58
RTFP-60	2.05	92.00

表 2　刺梨多糖衍生物的糖含量

Table 2　Sugar content of *Rosa roxbunghii* Tratt. polysaccharide derivatives

多糖组分	修饰得率(%)	总糖含量(%)
S-RTFP-40	72.00	76.34
P-RTFP-40	87.33	30.42
S-RTFP-60	54.00	90.98
P-RTFP-60	74.40	58.34

2.1.2　刺梨多糖及其衍生物的紫外全波段扫描分析　紫外吸收光谱可以检测多糖中是否含有蛋白质及核酸物质[25]。如图 1 所示，四种修饰后的刺梨多糖与天然刺梨多糖相比，在波长为 190 nm 附近处具有相似的最大吸收峰，其紫外图谱趋势基本相同，表明六种多糖的物质相对较单一，多糖仍是主要的组分。在紫外光谱波长为 260、280 nm 时，刺梨多糖及其衍生物不具有紫外吸收峰，这说明刺梨多糖及其衍生物中不含有核酸和蛋白质。刺梨多糖衍生物在 289 nm 处出现的新吸收峰，是由于 C-O 与苯环之间的 π-π 共轭引起的[25]，图 1B 中修饰前后多糖的差异，可能是两种修饰对 RTFP-60 中官能团替代率存在差异，引起较明显的多糖分子吸收光谱的变化吸收[29]。

结果表明，硫酸化修饰和磷酸化修饰改变了刺梨多糖的结构，并且对 RTFP-60 影响较大。

2.1.3　刺梨多糖及其衍生物的三股螺旋分析　研究表明，具有三股螺旋结构的多糖具有最佳的生理活性[30]，使多糖的结构复杂多样，能够承载更多的生物信息。具有三螺旋结构的多糖可以和酸性染料刚果

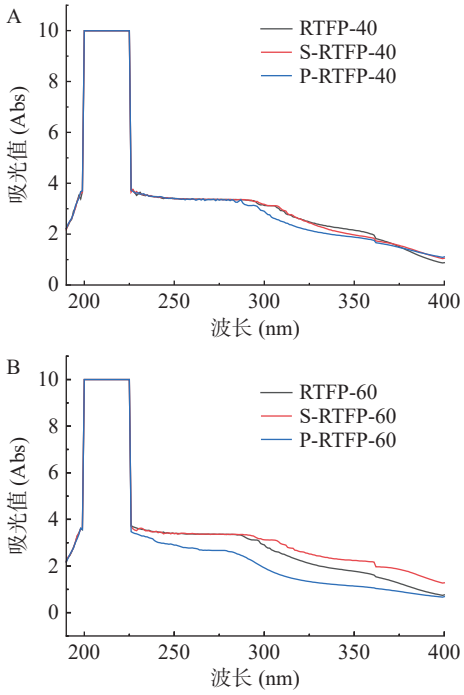


图 1　刺梨多糖及其修饰产物紫外光谱扫描图

Fig.1　UV spectra of *Rosa roxbunghii* Tratt. polysaccharides and their modification products

注: A 为 RTFP-40 修饰前后的紫外光谱扫描图; B 为 RTFP-60 修饰前后的紫外光谱扫描图。

红结合形成络合物, 在碱性环境中, 随着 pH 的增大, 溶液的最大吸收波长会出现红移, 因此, 常用刚果红来研究多糖在水溶液中的三股螺旋结构[31]。

刺梨多糖及其衍生物与刚果红在 0~0.5 mol/L 范围内的氢氧化钠溶液中最大波长吸收的变化如图 2 所示。RTFP-40 在 NaOH 浓度为 0.2 mol/L 的最大吸收波长与刚果红溶液相比, 发生了红移, 最大吸收波长为 498 nm, RTFP-60 与之相比, 最大吸收波长无明显变化。经硫酸化修饰和磷酸化修饰处理后, S-RTFP-40 的最大吸收波长与刚果红溶液相比无明显变化, P-RTFP-40 同样在 NaOH 浓度为 0.2 mol/L 时发生了明显红移, 最大吸收波长为 501 nm; S-RTFP-60 的最大吸收波长与刚果红溶液相比, 无明显变化, 但 P-RTFP-60 发生了明显红移, 最大吸收波长为 506 nm。

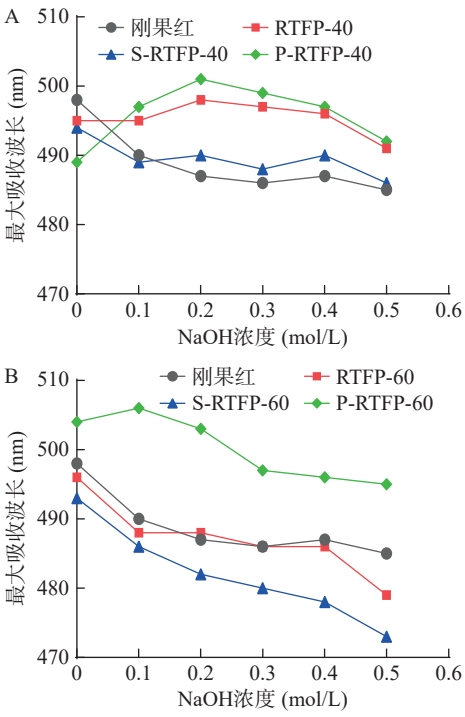


图 2　刺梨多糖及其衍生物的三股螺旋结构

Fig.2　Three-stranded helix structure of *Rosa roxbunghii* Tratt. polysaccharides and their derivatives

注: A 为 RTFP-40 组分刺梨多糖修饰前后的三股螺旋测定结果; B 为 RTFP-60 组分刺梨多糖修饰前后的三股螺旋测定结果。

结合之前的研究报道, 可能由于分子量大小和单糖组成的差异, RTFP-40 在修饰前就存在结构差异, 导致修饰前 RTFP-40 具有明显的三股螺旋结构, 而 RTFP-60 不具有, 通过磷酸化修饰保留 RTFP-40 的三股螺旋结构外, 并使得 P-RTFP-60 获得了三股螺旋结构, 但硫酸化修饰却改变了 RTFP-40 的三股螺旋结构[32]。

2.1.4　刺梨多糖及其衍生物的红外光谱分析　刺梨多糖及其衍生物的红外光谱图如图 3 所示, 为典型的多糖吸收峰并且两种修饰前后峰型未发生较大变化, 说明多糖的主体结构没有变化[33]。

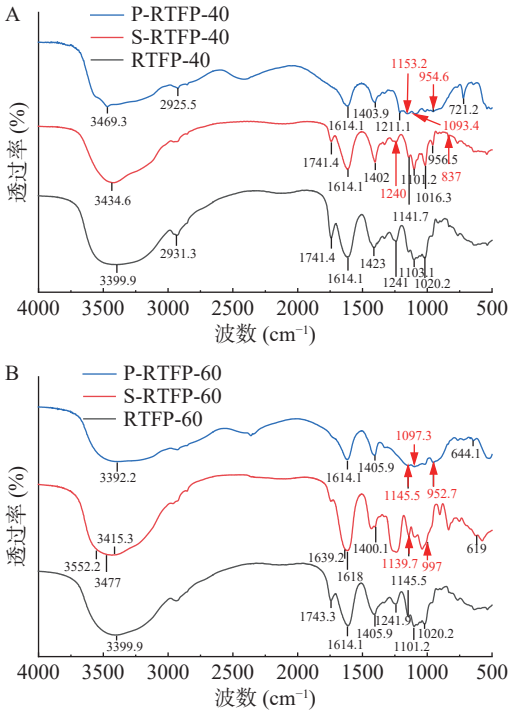


图 3　刺梨多糖及其衍生物的红外光谱图

Fig.3　Infrared spectra of *Rosa roxbunghii* Tratt. polysaccharides and their derivatives

注: A 为 RTFP-40 组分刺梨多糖修饰前后的红外光谱图; B 为 RTFP-60 组分刺梨多糖修饰前后的红外光谱图; 图中红色箭头标出的峰值为化学修饰后新出现的特征峰。

天然多糖 RTFP-40 和 RTFP-60 在 3399.9 cm^{-1} 处强而宽的吸收峰是多糖类物质的特征峰, 这是由于多糖分子结构中的 O-H 的伸缩振动[33]; 分别在

1741.4 cm^{-1} 和 1743.3 cm^{-1} 附近的吸收峰为乙酰基或者羧酸酯中 C=O 的特征峰；1614.1 cm^{-1} 处的吸收峰是 C=C 伸缩振动（共轭）引起的；分别在 1411.6 cm^{-1} 和 1405.9 cm^{-1} 处的特征吸收峰代表糖环上携带的 C-H 弯曲振动；1020.2 cm^{-1} 处是吡喃糖环的特征吸收峰[34]。其中 RTFP-40 在 2931.3 cm^{-1} 处的峰归因于糖类物质中亚甲基的-CH_2-的不对称伸缩振动，在 1240 cm^{-1} 和 1103.1 cm^{-1} 处是 C-O 伸缩振动的特征峰；RTFP-60 在 1241.9 cm^{-1} 和 1101.2 cm^{-1} 处是芳基烷基醚的特征吸收峰，在 1240 cm^{-1} 和 1103.1 cm^{-1} 处是 C-O 伸缩振动的特征峰。

经硫酸化修饰后，与天然多糖相比，硫酸化多糖在 3400 cm^{-1} 左右的 O-H 伸缩振动峰偏向高波数也有所增大，说明多糖的部分羟基被硫酸酯化[24]。S-RTFP-40 在 1741.4、1614.1 和 1240 cm^{-1} 处的吸收峰变化不大，但在 1240 cm^{-1} 处出现的吸收峰是由于在多糖中引入了硫酸基团，硫酸基团中 S=O 的不对称的伸缩振动会引起此处出现吸收峰；在 837 cm^{-1} 处的吸收峰是 C-S-O 伸缩振动引起的。S-RTFP-60 在 1139.7 cm^{-1} 和 997 cm^{-1} 处的吸收峰分别是 S=O 的伸缩振动和 C-S-O 的伸缩振动引起的。以上结果表明硫酸化修饰成功在天然多糖中引入了硫酸基团。

经磷酸化修饰后，与天然多糖相比，P-RTFP-40 在 1614.1 cm^{-1} 和 1411.6 cm^{-1} 处的吸收峰变化不大；在 1153.2、1093.4 和 954.6 cm^{-1} 处出现新的吸收峰，分别是 P=O、P-OH 和 P-O-C 引起的特征吸收峰。P-RTFP-60 在 1614.1、1405.9 和 1415.5 cm^{-1} 处的吸收峰变化不大；在 1145.5、1097.3 和 952.7 cm^{-1} 处同样有 P=O、P-OH 和 P-O-C 引起的新的特征吸收峰。二者在 3400 cm^{-1} 左右的 O-H 伸缩振动峰偏向低波数也有所增大。以上结果表明磷酸化修饰成功在天然多糖中引入了磷酸基团。

2.2　刺梨多糖及其衍生物抗氧化活性测定结果

2.2.1　刺梨多糖及其衍生物的 Fe^{3+} 还原力分析　还原力是常用于检测一种物质抗氧化能力的指标，在该试验中，红血盐 $K_3Fe(CN)_6$ 被还原成黄色血盐，再与 Fe^{3+} 作用形成普鲁士蓝复合物，其吸光值可间接反映刺梨多糖的还原能力，二者大小呈正比关系。

图 4 是各组分多糖还原能力测定结果，以 V_C 为阳性对照，在 100~500 μg/mL 浓度范围内，V_C 的还原能力最高，并且远远高于刺梨多糖及其衍生物，所有组分多糖以浓度依赖性的方式低于 V_C。在此范围内，修饰前的刺梨多糖还原能力 RTFP-40 大于 RTFP-60。经硫酸化修饰后，S-RTFP-60 的还原能力反而大于 S-RTFP-40；经磷酸化修饰后的衍生物的还原能力整体下降，但 P-RTFP-60 的还原能力大于 P-RTFP-40。对比修饰前后的刺梨多糖，RTFP-40 与 S-RTFP-40 还原能力相差较小，IC_{50} 分别为 1589、2420 μg/mL，而与 P-RTFP-40 还原能力相差较大，

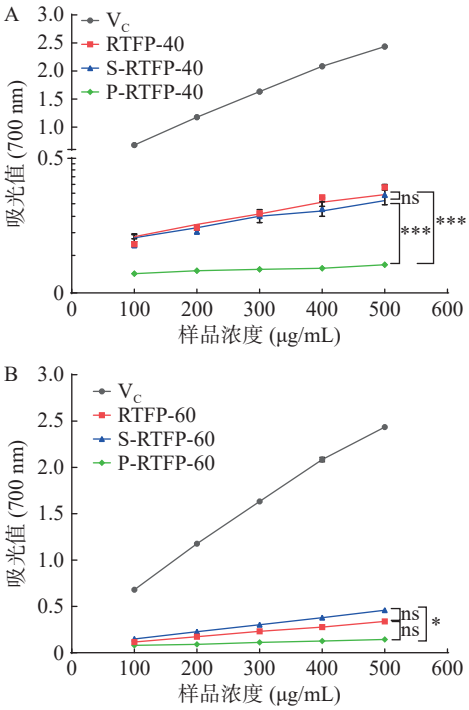


图 4　刺梨多糖及其衍生物的 Fe^{3+} 还原能力

Fig.4　Fe^{3+} reducing ability of *Rosa roxbunghii* Tratt. polysaccharides and their derivatives

注：A 为 RTFP-40 组分刺梨多糖修饰前后的 Fe^{3+} 还原能力；B 为 RTFP-60 组分刺梨多糖修饰前后的 Fe^{3+} 还原能力，“*”和“***”表示差异显著（P<0.05）和差异极显著（P<0.01），“ns”表示组间差异不显著（P>0.05）。

且 IC_{50} 大于实测浓度；RTFP-60 大于 P-RTFP-60，但小于 S-RTFP-60，三者 IC_{50} 分别为 1136、31720 和 629 μg/mL。

以上结果表明，刺梨多糖及其衍生物均具有还原能力，硫酸化修饰和磷酸化修饰都可改变刺梨多糖的还原能力，硫酸化修饰方法可以提高 RTFP-60 的还原能力，但却略微降低了 RTFP-40 的还原能力，而磷酸化修饰对两种组分的刺梨多糖还原力的作用都是降低。

2.2.2　刺梨多糖及其衍生物的 DPPH 自由基清除能力分析　DPPH 自由基通常被认为是具有稳定自由基的化合物之一，在 517 nm 处有特征吸收峰，该实验的原理是 DPPH 被还原为二苯基丙烯酰肼（黄色），溶液的初始颜色紫色迅速消失[23]。

图 5 是各组分多糖对 DPPH 自由基清除能力的结果，呈浓度依赖关系。化学修饰前，RTFP-40 和 RTFP-60 的 IC_{50} 分别为 81.91、92.10 μg/mL，其 DPPH 自由基清除率大小关系为 RTFP-40>RTFP-60。经硫酸化修饰和磷酸化后，S-RTFP-40、P-RTFP-40、S-RTFP-60 和 P-RTFP-60 的 IC_{50} 分别为 83.02、183.10、63.53 和 104.30 μg/mL，仅硫酸化修饰显著提高了 RTFP-60 的自由基清除能力，自由基清除与多糖的水溶性和单糖中的羟基含量有关，结合 2.1 中总糖含量的变化结果，由于磷酸化和硫酸化的取代作用导致部分总糖含量的下降，这促使修饰后 DPPH

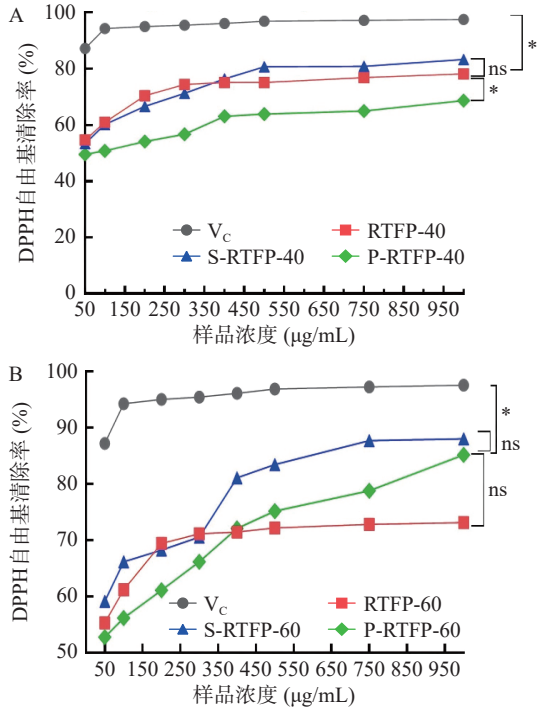


图 5　刺梨多糖及其衍生物的 DPPH 自由基清除能力

Fig.5　DPPH radical scavenging ability of *Rosa roxbunghii* Tratt. polysaccharides and their derivatives

注: A 为 RTFP-40 组分刺梨多糖修饰前后的 DPPH 自由基清除能力; B 为 RTFP-60 组分刺梨多糖修饰前后的 DPPH 自由基清除能力; “*”和“***”表示差异显著(P<0.05)和差异极显著(P<0.01), “ns”表示组间差异不显著(P>0.05)。

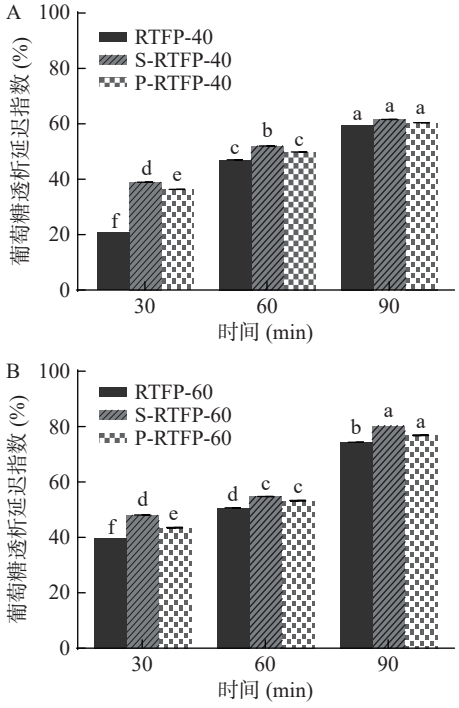


图 6　刺梨多糖及其衍生物的 GDRI

Fig.6　GDRI of *Rosa roxbunghii* Tratt. polysaccharides and their derivatives

注: A 为 RTFP-40 组分刺梨多糖修饰前后的 GDRI; B 为 RTFP-60 组分刺梨多糖修饰前后的 GDRI; 柱上的字母表示不同组间的差异性, 若以相同的字母标示差异显著(P<0.05), 若字母顺序相差两个字母及以上, 表示各组间差异为极显著水平(P<0.01)。

自由基清除效率下降, 而 S-RTFP-60 的总糖含量达 90.98%, 是多糖修饰产物中含量最高, 硫酸基团的引入增加了其水溶性, 促使 S-RTFP-60 的 DPPH 自由基清除效率提高。

2.3　刺梨多糖及其衍生物体外降血糖实验

2.3.1　刺梨多糖及其衍生物的葡萄糖透析延迟指数分析　葡萄糖透析延迟指数(GDRI)能够反应刺梨多糖及其衍生物使葡萄糖在胃肠道被延迟吸收的能力。据研究表明, 延迟葡萄糖的吸收, 可以增加其再肠道中被发酵为短链脂肪酸的时间, 从而降低血糖含量和肠道 pH, 有益于人体健康[35]。

如图 6 所示, 修饰前, RTFP-60 的 GDRI 大于 RTFP-40, 修饰后, S-RTFP-60、P-RTFP-60 的 GDRI 仍然分别大于 S-RTFP-40、P-RTFP-40。比较修饰前后, 在 30 min 时, S-RTFP-40 和 P-RTFP-40 较 RTFP-40 的 GDRI 分别提高了 18.04%、15.44%(P<0.01), S-RTFP-60 和 P-RTFP-60 较 RTFP-60 的 GDRI 分别提高了 8.26%、3.73%(P<0.01)。随着透析时间的增长, 修饰前后的刺梨多糖的 GDRI 逐渐趋于一致, 这可能是因为样品对葡萄糖的吸附接近饱和, 不能再吸附更多的葡萄糖。

结果表明, 刺梨多糖及其衍生物均能吸附葡萄糖, 两种修饰方法都能提高刺梨多糖对葡萄糖的吸附能力, 并且硫酸化修饰的效果更为显著。

2.3.2　刺梨多糖及其衍生物对 α-葡萄糖苷酶和 α-淀粉酶的抑制作用　α-葡萄糖苷酶和 α-淀粉酶是人体内消化淀粉的关键酶, 前者可催化 α-1,4 糖苷键, 使寡糖水解生成葡萄糖, 后者可以特异催化水解 α-(1,4)-糖苷键, 使淀粉水解成麦芽糖等寡糖, 因此抑制两种酶的活性被认为是控制血糖的有效手段[36]。

图 7A 和图 7B 是刺梨多糖及其衍生物对 α-葡萄糖苷酶的抑制率。在样品浓度 100~1000 μg/mL 范围内, 刺梨多糖及其衍生物均对 α-葡萄糖苷酶表现出显著的抑制活性, 且抑制率随浓度的增加而升高。RTFP-40 和 RTFP-60 对 α-葡萄糖苷酶活性的抑制作用无明显差别, IC_{50} 分别为 724、756 μg/mL。经硫酸化修饰后, RTFP-40 的 IC_{50} 为 442 μg/mL, RTFP-60 的 IC_{50} 为 614 μg/mL, S-RTFP-60 的抑制率反而高于 S-RTFP-40, 而磷酸化修饰后的刺梨多糖衍生物的抑制率相比较无明显差别。对比修饰前后, S-RTFP-40 对 α-葡萄糖苷酶抑制率略高于 RTFP-40, 而 S-RTFP-60 对其抑制率显著高于 RTFP-60; 但 P-RTFP-40 和 P-RTFP-60 对 α-葡萄糖苷酶抑制率均远低于修饰前的刺梨多糖。

图 7C 和图 7D 是刺梨多糖及其衍生物对 α-淀粉酶的抑制率。在样品浓度 100~1000 μg/mL 范围内, 刺梨多糖及其衍生物均对 α-淀粉酶表现出显著的抑制活性, 且呈浓度依赖关系。RTFP-40 和

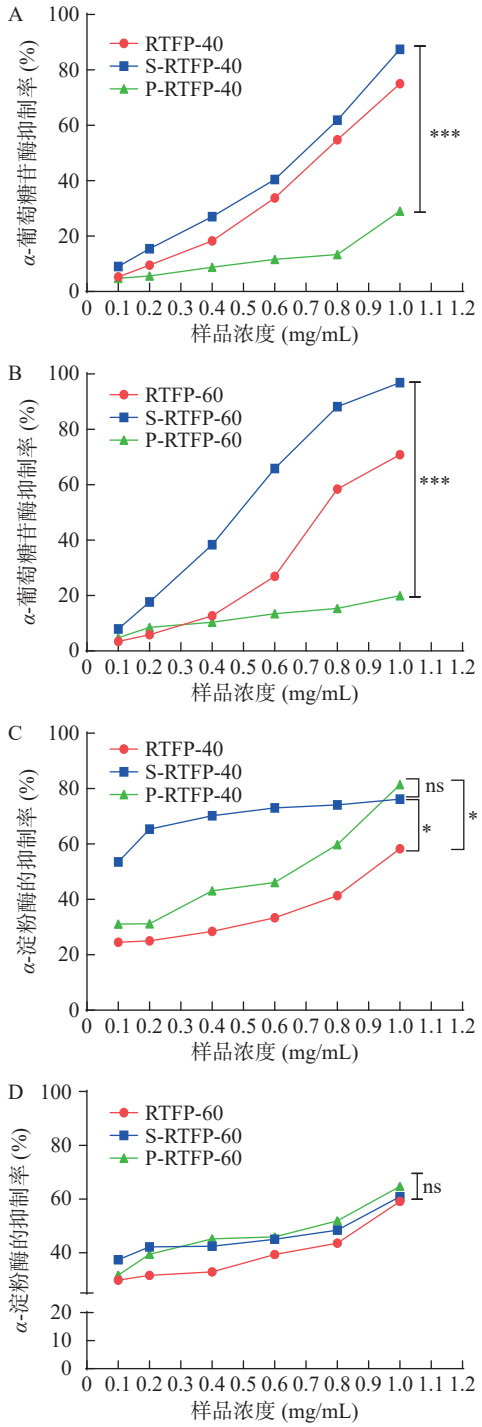


图 7　刺梨多糖及其衍生物对 α-葡萄糖苷酶（A、B）和 α-淀粉酶（C、D）的抑制率

Fig.7　Inhibition of α-glucosidase (A, B) and α-amylase (C, D) by *Rosa roxbunghii* Tratt. polysaccharides and their derivatives

注：A 为 RTFP-40 组分刺梨多糖修饰前后对 α-葡萄糖苷酶的抑制率；B 为 RTFP-60 组分刺梨多糖修饰前后对 α-葡萄糖苷酶的抑制率；C 为 40% 组分刺梨多糖修饰前后对 α-淀粉酶的抑制率；D 为 60% 组分刺梨多糖修饰前后对 α-淀粉酶的抑制率；“ns”表示组间差异不显著（$P>0.05$），而“*”和“***”表示差异显著（$P<0.05$）和差异极显著（$P<0.01$）。

RTFP-60 对 α-淀粉酶抑制的 IC_{50} 分别为 1165、1048 μg/mL，其大小关系为 RTFP-400<RTFP-60；经硫酸化修饰后，IC_{50} 分别为 666、590 μg/mL，S-RTFP-40 对 α-淀粉酶的抑制作用显著高于 S-RTFP-60；同样地，经磷酸化修饰后的 P-RTFP-40 对其抑制作用同样显著高于 P-RTFP-60，IC_{50} 分别为 443、541 μg/mL，对 α-淀粉酶抑制的最大抑制率为 81.44%。比较修饰前后，经修饰后的刺梨多糖对 α-淀粉酶活性的抑制率均高于修饰前的刺梨多糖，其中 S-RTFP-40 和 P-RTFP-40 对其抑制率提高尤为显著。

3　讨论

本研究表明，天然刺梨多糖具有典型的多糖结构，具有良好的生物活性。分离提取的两种多糖组分 RTFP-40 和 RTFP-60，在修饰前就出现三股螺旋结构的差异，这可能二者在分子量大小和单糖组成的差异，在经化学修饰后，刺梨多糖的结构表征发生了变化，但根据紫外全波段扫描结果表明，修饰前后的刺梨多糖物质组成单一，不含蛋白质和核酸等物质，表明其结构变化主要是其结构中的单糖分子或者官能团被取代。RTFP-40 在经硫酸化修饰后，三股螺旋结构被破坏，这可能是由于修饰过程中多糖的糖链发生断裂或降解，与巩晓佩[21] 和刘玉婷[31] 的实验结果一致。而 RTFP-60 不具有三股螺旋结构，但在经磷酸化修饰后的产物 P-RTFP-60 具有三股螺旋结构，这可能是磷酸根的接入，增加了分子内和分子间氢键以维持和稳定三螺旋结构，这与陈玥彤等[37] 的实验结果一致。根据傅里叶红外图谱分析可知，修饰后的刺梨多糖在 3400 cm^{-1} 处 O-H 伸缩振动引起的振动峰较天然多糖相比均发生了变化，硫酸化刺梨多糖峰偏向高，磷酸化刺梨多糖峰偏向低，此处的峰所显示出的宽型是由于多糖分子内或者分子间的氢键缔合作用[24]，这也与刚果红实验三股螺旋结构的变化结果相一致。多糖结构是其生物活性的基础，硫酸化和磷酸化两种不同的化学修饰，理论上已改变其结构，但其结构改变是否有利于其活性提高还需探究。对比修饰对多糖结构变化的影响，其中变化最大的是 S-RTFP-60 和 P-RTFP-60。硫酸化可一定程度改变原有多糖的官能团，提高其还原性，但 S-RTFP-60 可能由于总糖含量的下降，影响了其抗氧化活性。

在生物活性方面，两种修饰方法都能在不同程度上提高刺梨多糖的抗氧化能力和体外降血糖能力。根据还原力测定结果，硫酸化刺梨多糖的还原能力有所增加，而磷酸化刺梨多糖未有提高，这一结果与李晓丽[25] 的实验结果一致。比较修饰前后的多糖，还原能力大小应与引入的基团有一定关系，同时结合糖含量来看，天然刺梨多糖与硫酸化刺梨多糖的糖含量相对较高，所以还原能力比磷酸化刺梨多糖要高[38]。修饰产物 S-RTFP-60 对 DPPH 自由基清除能力显著增强，这可能是引入的硫酸基团使多糖链中更多的羟基暴露出来，增加其水溶性，因此显著提升了刺梨多糖对 DPPH自由基的清除能力[24]。

体外降血糖实验表明，修饰前后的刺梨多糖均具有较好的体外降血糖效果，硫酸化修饰 S-RTFP-

60 显著提高了刺梨多糖对葡萄糖的吸附作用和对 α-葡萄糖苷酶、α-淀粉酶的抑制作用，这是因为硫酸化修饰可以改变多糖的空间结构，从而影响其构效关系，这与巩晓佩[21]，刘阿娟等[39] 的实验结果一致，陈舒桐等[40] 的实验也证明硫酸基含量较高的多糖对 α-葡萄糖苷酶的抑制率更高。而磷酸化修饰 P-RTFP-60 对于提高刺梨多糖对葡萄糖的吸附作用和对 α-淀粉酶的抑制作用效果较弱，并且在对 α-葡萄糖苷酶的抑制作用测定中，与天然多糖相比，其抑制作用反而降低了。磷酸基团、硫酸基团作为多糖衍生物的吸电子基团，其引入的位置和数量可以改变多糖的三维结构，从而影响其生物活性。修饰前后的这种差异可能与引入磷酸基团的位置和数量改变了刺梨多糖的三股螺旋结构有关，如 P-RTFP-60，其三股螺旋结构的获得可能是其 α-淀粉酶活性提高的主要原因。但也有研究表明，螺旋结构数量少的反而对 α-葡萄糖苷酶抑制活性高[41−42]，该研究中 S-RTFP-40，虽然其三股螺旋结构发生变化，推测其螺旋结构数量变少，但其由于含硫基团的增加，仍保持较高的 α-葡萄糖苷酶的抑制率。

因此，通过硫酸化修饰和磷酸化修饰可以获得具有更高抗氧化活性和体外降血糖活性的刺梨多糖，分析刺梨多糖衍生物结构改变与生物活性的关系，其活性提高与引入硫酸、磷酸基团和三股螺旋结构改变有关。

4 结论

硫酸化和磷酸化均能显著改变刺梨多糖提取物 RTFP-40、RTFP-60 的三股螺旋结构与生物活性，过度磷酸化修饰对于抗氧化活性和总糖含量存在负面效应，相较而言，硫酸化对于多糖抗氧化和降血糖活性的改善要优于磷酸化，其中修饰产物 S-RTFP-60 对葡萄糖苷酶的抑制率提高了 41.53%，GDRI 提高了 8.26%，因此，硫酸化修饰可适用于刺梨多糖修饰。

© The Author(s) 2026. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

参考文献

[1] YARLEY O P N, KOJO A B, ZHOU C S, et al. Reviews on mechanisms of *in vitro* antioxidant, antibacterial and anticancer activities of water-soluble plant polysaccharides[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 183: 2262−2271.

[2] 万代林, 李秀芳, 李强明, 等. 流苏石斛多糖抗氧化活性研究[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版), 2020, 43(12): 1694−1698. [WAN Dailin, LI Xiufang, LI Qiangming, et al. Research on antioxidative activities of polysaccharides from *Dendrobium fimbriatum* Hook[J]. Journal of Hefei University of Technology (Natural Science), 2020, 43(12): 1694−1698.]

[3] 乌英, 李亚童, 聂昌宏, 等. 库尔勒香梨粗多糖的免疫调节作用研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(4): 1405−1411. [WU Ying, LI Yatong, NIE Changhong, et al. Immunoregulation effect of crude polysaccharides from Korla fragrant pear[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2021, 12(4): 1405−1411.]

[4] 许远征, 庞红利, 李洪影, 等. 山药多糖对肿瘤小鼠的抗肿瘤作用和免疫调节作用的研究[J]. 医药论坛杂志, 2020, 41(9): 8−10,15. [XU Yuanzheng, PANG Hongli, LI Hongying, et al. Research on anti-tumor and immunomodulatory effects of Yam polysaccharides on tumor mice[J]. Journal of Medical Forum, 2020, 41(9): 8−10,15.]

[5] 刘丹奇, 任发政, 侯彩云. 几种植物多糖降血糖活性的对比研究[J]. 中国食品学报, 2021, 21(1): 81−89. [LIU Danqi, REN Fazheng, HOU Caiyun. Comparative studies on the hypoglycemic activity of several plant polysaccharides[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2021, 21(1): 81−89.]

[6] WANG Huizhu, LI Yan, REN Zhihui, et al. Optimization of the microwave-assisted enzymatic extraction of *Rosa roxburghii* Tratt. polysaccharides using response surface methodology and its antioxidant and α-d-glucosidase inhibitory activity[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 112: 473−482.

[7] 陈庆, 李超, 黄婷, 等. 刺梨多糖的理化性质、体外抗氧化和α-葡萄糖苷酶抑制活性[J]. 现代食品科技, 2019, 35(11): 114−119,253. [CHEN Qing, LI Chao, HUANG Ting, et al. Physicochemical characterization, *in vitro* antioxidant and α-glucosidase inhibitory activity of polysaccharides from *Rosa sterilis* fruit[J]. Modern Food Science and Technology, 2019, 35(11): 114−119, 253.]

[8] YANG Liqun, ZHANG Liming. Chemical structural and chain conformational characterization of some bioactive polysaccharides isolated from natural sources[J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 76(3): 349−361.

[9] ZHANG Jixian, WEN Chaoting, ZHANG Haihui, et al. Review of isolation, structural properties, chain conformation, and bioactivities of *Psyllium* polysaccharides[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 139: 409−420.

[10] WANG Junlong, GUO Hongyun, ZHANG Ji, et al. Sulfated modification, characterization and structure-antioxidant relationships of *Artemisia sphaerocephala* polysaccharides[J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 81(4): 897−905.

[11] WANG Yufen, HOU Guohua, LI Jinglei, et al. Structure characterization, modification through carboxymethylation and sulfation, and *in vitro* antioxidant and hypoglycemic activities of a polysaccharide from *Lachnum* sp[J]. Process Biochemistry, 2018, 72: 177−187.

[12] 杨嘉欣, 黄显健, 黄良凤, 等. 不同方法修饰的海带多糖结构及自由基清除能力比较[J]. 现代食品科技, 2025, 41(3): 271−278. [YANG Jiaxin, HUANG Xianjian, HUANG Liangfeng, et al. Comparison on the structures and free radical scavenging abilities of the *Laminaria* japonica polysaccharides modified by different methods[J]. Modern Food Science & Technology, 2025, 41(3): 271−278.]

[13] WANG Zhijun, XIE Jianhua, SHEN Mingyue, et al. Sulfated modification of polysaccharides: Synthesis, characterization and bioactivities[J]. Trends in Food Science & Technology, 2018, 74: 147−157.

[14] SONG Yi, NI Yuanying, HU Xiaosong, et al. Effect of phosphorylation on antioxidant activities of pumpkin (*Cucurbita pepo*, Lady *Godiva*) polysaccharide[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2015, 81: 41−48.

[15] 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 Wenjing, ZHANG Chen, LI Dapeng. 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.]

[16] 赵艳艳, 宗爱珍, 周鹏程, 等. 多糖的硫酸化与磷酸化修饰及其活性研究进展[J]. 粮食与油脂, 2024, 37(10): 1−6. [ZHAO Yanyan, ZONG Aizhen, ZHOU Pengcheng, et al. Research progress on sulfation and phosphorylation modification of polysaccharides and their activity[J]. Cereals & Oils, 2024, 37(10): 1−6.]

［17］ LU Wenjing, YANG Zhifeng, CHEN Juan, et al. Recent advances in antiviral activities and potential mechanisms of sulfated polysaccharides[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 272: 118526.
［18］ 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 Yi, ZHAO Yuan, SUN Jilu, 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.］
［19］ 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 Yao, XIONG Caiming, ZHANG Jiale, et al. Preparation, structural characterization and biological activity of phosphorylated polysaccharide from *Undaria pinnatifida* suringar[J]. Food Science, 2024, 45(7): 35−42.］
［20］ 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 Fangming, BI Shuyu, HOU Jiangyan, et al. Phosphorylation of *Sparassis latifolia* polysaccharides and their antioxidant and hypoglycemic activities *in vitro*[J]. Acta Edulis Fungi, 2024, 31(3): 51−58.］
［21］ 巩晓佩. 硫酸化修饰红枣多糖的结构表征及生物活性的研究[D]. 石河子: 石河子大学, 2021. ［GONG Xiaopei. Study on the structure characterization and biological activity of sulfated modified jujube polysaccharide[D]. Shihezi: Shihezi University, 2021.］
［22］ CHEN Guangjing, KAN Jianquan. Characterization of a novel polysaccharide isolated from *Rosa roxburghii* Tratt. fruit and assessment of its antioxidant *in vitro* and *in vivo*[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 107: 166−174.
［23］ 汪磊. 刺梨多糖的分离纯化、降血糖作用及其对肠道微生态的影响[D]. 广州: 华南理工大学, 2019. ［WANG Lei. Isolation, purification and hypoglycemic activity of polysaccharides from *Rosa roxburghii* Tratt. fruit and their effect on gut microflora[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2019.］
［24］ 陈放. 苦瓜多糖及其衍生物的制备和抗氧化活性研究[D]. 重庆: 重庆师范大学, 2020. ［CHEN Fang. Study on preparation and antioxidant activity of *Momordica charantia* polysaccharide and its derivatives[D]. Chongqing: Chongqing Normal University, 2020.］
［25］ 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 Xiaoli. Chemical modifications of polysaccharides extracted from peony seed dreg, and their antioxidant and antibacterial activities *in vitro*[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2019.］
［26］ HWAN L, SEOK L, YOUL C, et al. Structural characteristics of immunostimulating polysaccharides from *Lentinus edodes*[J]. Journal of Microbiology and Biotechnology, 2009, 19(5): 455−461.
［27］ 席星雨, 郭兴利, 胡江苗, 等. 降解铁皮石斛多糖的内生真菌筛选及产物组分分析[J]. 中国现代中药, 2025, 27(7): 1283−1290. ［XI Xingyu, GUO Xingli, HU Jiangmiao, et al. Screening of endophytic fungi degrading polysaccharides from *Dendrobium officinale* and analysis of product components[J]. Modern Chinese Medicine, 2025, 27(7): 1283−1290.］
［28］ DAOU C, ZHANG H. Study on functional properties of physically modified dietary fibres derived from defatted rice bran[J]. Journal of Agricultural Science, 2012, 4(9).
［29］ 张秋平. 桦褐孔菌多糖的化学修饰、理化性质及生物活性研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2016. ［ZHANG Qiuping. Sulfated modification, composition and antioxidant activity of polysaccharides of liquid cultured *Inonotus obliquus*[D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2016.］
［30］ GUO Xiaoyu, KANG Ji, XU Zhiyuan, et al. Triple-helix polysaccharides: Formation mechanisms and analytical methods[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 262: 117962.
［31］ 刘玉婷. 羊肚菌胞外多糖结构、模拟消化及免疫活性探究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2021. ［LIU Yuting. Structure, simulated digestion and immune activity of expolysaccharide of *Morchella esculenta*[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2021.］
［32］ 伍勇, 韦艾骥, 杨堃, 等. 刺梨多糖提取物对小鼠Ⅱ型糖尿病的干预研究[J]. 广西植物, 2023, 43(11): 2120−2130. ［WU Yong, WEI Aiji, YANG Kun, et al. Intervention study of *Rosa roxbunghii* polysaccharide extracts on Type Ⅱ diabetes in mice[J]. Guihaia, 2023, 43(11): 2120−2130.］
［33］ 赵新悦, 王清玉, 王柏璇, 等. 硒化黄精多糖的制备、结构表征及体外抗氧化活性分析[J]. 食品科学, 2025, 46(11): 1−10. ［ZHAO Xinyue, WANG Qingyu, WANG Baixuan, et al. Preparation, structural characterization and *in vitro* antioxidant activity of selenized *Polygonatum sibiricum* polysaccharides[J]. Food Science, 2025, 46(11): 1−10.］
［34］ 刘良伟, 任杰, 侯俊财, 等. 牡蛎多糖结构特征、理化特性及抗氧化活性研究[J]. 食品与发酵工业, 2023, 49(6): 57−63. ［LIU Liangwei, REN Jie, HOU Juncai, et al. Structural characteristics, physicochemical properties, and antioxidant activity of oyster polysaccharides[J]. Food and Fermentation Industries, 2023, 49(6): 57−63.］
［35］ 龚卫华, 向卓亚, 叶发银, 等. 笋壳醋酸木质素对葡萄糖透析延迟指数、发酵特性及酶活力的影响[J]. 食品与发酵工业, 2017, 43(12): 55−60. ［GONG Weihua, XIANG Zhuoya, YE Fayin, et al. Effects of lignin from bamboo shoot shell on the glucose dialysis retardation index, fermentation property and enzyme activity[J]. Food and Fermentation Industries, 2017, 43(12): 55−60.］
［36］ 栾迪. 蕹菜体外胶多糖降血糖组分分离及其降血糖机理研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2020. ［LUAN Di. Isolation and hypoglycemic mechanism effect of polysacchaide from *Brasenia schreberi*[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2020.］
［37］ 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 Yuetong, ZHANG Shanshan, LI Wenyi, et al. Structural characterization and hypoglycemic effect *in vitro* of phosphorylated *Auricularia auriculata* polysaccharide[J]. Food Science, 2022, 43(8): 29−35.］
［38］ 程浩. 大蒜多糖衍生物的制备及抗氧化活性研究[D]. 重庆: 重庆师范大学, 2020. ［CHENG Hao. Preparation and antioxidant activity of garlic polysaccharide derivatives[D]. Chongqing: Chongqing Normal University, 2020.］
［39］ 刘阿娟, 张静, 张化朋, 等. 虎奶菇菌核多糖的化学修饰及活性研究[J]. 陕西师范大学学报(自然科学版), 2014, 42(1): 105−108. ［LIU Ajuan, ZHANG Jing, ZHANG Huapeng, et al. Chemical modification and activity of polysaccharides from *Pleurotus tuber*-regium[J]. Journal of Shaanxi Normal University (Natural Science Edition), 2014, 42(1): 105−108.］
［40］ 陈舒桐, 俞程, 李瑞, 等. 岩藻多糖的提取、化学改性、降血糖活性及机理研究进展[J]. 天然产物研究与开发, 2022, 34(1): 153−163. ［CHEN Shutong, YU Cheng, LI Rui, et al. Research progress on extraction, chemical modification and hypoglycemic property and mechanism of fucoidans[J]. Natural Product Research and Development, 2022, 34(1): 153−163.］
［41］ 杨玉洁, 刘静宜, 谭艳, 等. 多糖降血糖活性构效关系及作用机制研究进展[J]. 食品科学, 2021, 42(23): 355−363. ［YANG Yujie, LIU Jingyi, TAN Yan, et al. Progress in understanding the structure-activity relationship and hypoglycemic mechanism of polysaccharides[J]. Food Science, 2021, 42(23): 355−363.］
［42］ WANG Fengxia, WANG Wei, NIU Xiaobo, et al. Isolation and structural characterization of a second polysaccharide from bulbs of Lanzhou lily[J]. Applied Biochemistry and Biotechnology, 2018, 186(3): 535−546.