

# 化学合成香叶醇- $\beta$ -D 吡喃葡萄糖苷的分离纯化

## Separation and purification geraniol- $\beta$ -D-glycosidase by chemical synthesis

程东伟<sup>1</sup> 杨锡洪<sup>1,2</sup> 解万翠<sup>1,3</sup> 高倩<sup>1</sup> 雷声<sup>4</sup>

CHENG Dong-wei<sup>1</sup> YANG Xi-hong<sup>1,2</sup> XIE Wan-cui<sup>1,3</sup> GAO Qian<sup>1</sup> LEI Sheng<sup>4</sup>

(1. 广东海洋大学食品科技学院, 广东 湛江 524088; 2. 青岛科技大学化学与分子工程学院, 山东 青岛 266042;

3. 青岛科技大学化工学院, 山东 青岛 266042; 4. 云南中烟工业有限责任公司技术中心, 云南 昆明 650231)

(1. College of Food Science and Technology, Guangdong Ocean University, Zhanjiang, Guangdong 524088, China;

2. College of Chemistry and Molecular Engineering, Qingdao University of Science & Technology, Qingdao, Shandong 266042, China; 3. College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science & Technology, Qingdao, Shandong 266042, China;

4. Technology Center of China Tobacco Yunnan Industrial Co., Ltd., Kunming, Yunnan 650231, China)

**摘要:**为实现化学合成的香叶醇- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷的高效、系统分离纯化,采用改进的 Koenigs-Knorr 法,以硅胶担持碳酸银催化剂提高合成收率,利用硅胶柱层析及高效液相(HPLC)对粗样品进行分离纯化,硅胶柱层析通过薄层层析选择较佳的流动相配比,即乙酸乙酯和乙醇按照 50:1,40:1,30:1 依次进行梯度洗脱,利用 HPLC 技术的高精密性,其流动相乙腈:水为 55:45,分别纯化合成的粗品。结果表明:采用新型的催化剂使产物收率由 56.1% 提高到 75%,收率得以较为显著的提高;且硅胶柱层析得到产物纯度为 90.12%,HPLC 纯化得到的产物纯度为 98.66%,两种层析方法均可得到纯度较佳的香叶醇糖苷;为香叶醇吡喃葡萄糖苷合成及纯化提供一定的借鉴。

**关键词:**香叶醇葡萄糖苷;合成;硅胶柱层析;高效液相色谱;分离纯化

**Abstract:** In order to find an efficient and systematic way of producing and purifying geraniol glycosidase, an improved method of Koenigs-Knorr was gotten, which used the silicone to hold silver carbonate catalyst to improve the productivity and perfects the synthesis process, separating and purifying the crude sample by silica gel column chromatography (SGCC) and high performance liquid chromatography (HPLC). The method of SGCC applies the thin plate chromatography to get the better flow matches which is the ethyl acetate

**基金项目:**国家自然科学基金资助项目(编号:21275035);云南中烟工业有限责任公司技术中心科技项目(编号:HYHH2013HX03);云南中烟工业有限责任公司科技项目(编号:2013CP02)

**作者简介:**程东伟,男,广东海洋大学在读硕士研究生。

**通讯作者:**解万翠(1969—),女,青岛科技大学教授,博士。

E-mail: xiewancui@163.com

**收稿日期:**2016-01-05

and ethanol according to 50:1, 40:1, 30:1, but the HPLC selects water and acetonitrile which is to 45:55, each of the two flows with the raw sample. The results showed that the new way of synthesis could improve product yield from 61% to 68% and simplify the synthesis process; The purity of the final product purified by silica gel was 90.12%, and the purity of the final product purified by HPLC was 98.66%, both of them could get the better purity of geraniol glycoside. It provides a reference for the synthesis and purification of geraniol glycosidase.

**Keywords:** geraniol glycosidase; synthesis; silica gel column chromatography; High Performance Liquid Chromatography; separation and purification

香叶醇是一种具有类似玫瑰花香的非环单萜烯醇,通常作为香精的主香剂,在医药、食品、烟草等领域广泛应用<sup>[1-2]</sup>。但在烟草以及食品烘焙领域,由于香叶醇热不稳定,易挥发性降低了其使用效果<sup>[3]</sup>;而香叶醇葡萄糖苷作为香叶醇的香料前体物质相对提高了其热稳定性。

香叶醇葡萄糖苷是茶叶等植物体内天然存在的一种糖苷键合态的前体物质,本身无香气,在植物成熟期间通过 $\beta$ -葡萄糖苷酶水解释放出香气物质——香叶醇<sup>[4-6]</sup>;天然存在的香叶醇葡萄糖苷含量低,来源较少,分离较困难,因此有学者<sup>[7]</sup>采用化学合成的方法解决此难题。但化学法合成的糖苷类物质,粗产物所含成分较为复杂,需进一步的纯化分离。

Koenigs-Knorr 法<sup>[8-9]</sup>、相转移催化法<sup>[10]</sup>和化学酶法<sup>[11]</sup>是目前合成糖苷较为常见的化学方法,郭瑞霞等<sup>[12]</sup>通过相转移催化法合成了香叶醇吡喃葡萄糖苷,其收率达到了 64%,但是操作较为复杂,反应条件较为苛刻;Eiji Kawahara 等<sup>[13]</sup>采用化学酶法合成了苯乙醇糖苷,产率达到了 53%,但是合成酶比较昂贵,工业生产成本相对较高;张雷等<sup>[14]</sup>利用

碳酸银和硫酸钙作为催化剂合成了一定量的香叶醇糖苷,但是反应时间过长,产率相对不高。目前,糖苷的分离纯化方法使用较多的为硅胶柱层析,如:张雷等<sup>[14]</sup>利用硅胶柱层析技术纯化合成的香叶醇糖苷,得到一定纯度的产物,但是其流动相为氯仿与甲醇的混合溶液,对试验条件要求较为严格,而且香叶醇糖苷纯度越高对其热行为以及应用越有利。因此,本研究拟采用改进的 Koenigs-Knorr 法,以加入硅胶的碳酸银作为催化剂,探讨其合成率的提高方法,且优化其脱乙酰反应历程,并对比和优化硅胶柱层析、HPLC(高效液相色谱)对香叶醇葡萄糖苷的纯化条件和纯化效果,得到一定纯度的香叶醇葡萄糖苷,旨在为香叶醇葡萄糖苷的合成、分离纯化提供一定的借鉴。

## 1 材料与方 法

### 1.1 主要仪器

液相色谱仪:Agilent 1200 型,美国安捷伦公司;  
 数控层析冷柜:SL-II 型,北京四环科学仪器厂;  
 旋转蒸发仪:N-1000D-W 型,上海爱朗仪器有限公司;  
 层析柱(6 cm×85 cm),青岛海洋化工厂;  
 数显搅拌水浴锅:HH-1 型,金坛市城东新瑞仪器厂。

### 1.2 主要材料

硅胶薄层板(3 cm×10 cm,5 cm×10cm)、硅胶(直径 0.037~0.049 mm):青岛海洋化工厂;  
 溴- $\alpha$ -D-四乙酰葡萄糖:纯度 98%,楚盛威化工厂;  
 香叶醇:纯度 99%,环球天然香料油工厂;  
 乙腈:色谱级,美国 Merck 公司;  
 丙酮等试剂:分析纯,科密欧试剂公司。

### 1.3 硅胶担持碳酸银催化剂

精确称量 6.80 g 硝酸银及 4.50 g 硅胶,量取 60 mL 水,配制混合反应液 a;再次称取 2.12 g 碳酸钠,加入 50 mL 水制成反应液 b。室温下向制备液 a 中缓慢滴加制备液 b,边滴边搅拌,滴加完毕后搅拌反应 10 min,收集反应液真空过滤,蒸馏水水洗至滤液 pH 7 左右,收集沉淀得到黄绿色固体,继续真空低温干燥,得到干燥的黄绿色固体粉末,质量 9.30 g,整个过程应注意避光。

### 1.4 香叶醇糖苷的合成

香叶醇葡萄糖苷合成途径见图 1。

取 250 mL 三口圆底烧瓶,倒入 100 mL 丙酮,磁力搅拌下缓慢滴加 15 mmol(2.31 g)的香叶醇,待香叶醇滴加完毕后向反应瓶中加入 5 g 4A 分子筛,继续磁力搅拌,向反应瓶中分批滴加 10 mmol(4.11 g)溴代糖,磁力搅拌 10 min,然后

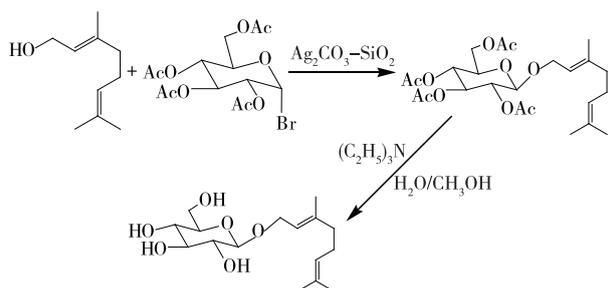


图 1 香叶醇葡萄糖苷合成途径

Figure 1 Geraniol glycoside synthesis procedures

向反应瓶中加入 10 mmol(3.76 g)自制的碳酸银硅胶催化剂,磁力搅拌下反应 10 min 后将反应瓶转入水浴中回流,直至 TLC(薄层层析色谱)检测至反应终点(整个反应过程均在磁力搅拌下进行)。停止反应,并迅速将反应液冷却至室温,真空过滤沉淀,收集滤液,滤液经真空旋蒸(50 ℃)浓缩后得到棕黄色糖浆 4.51 g,密封后冰箱冷藏待用。

取上述反应所得粗品 4.50 g,加入到盛有 125 mL 的水:三乙胺:甲醇比例为 1:1:8 混合溶液的反应瓶中,室温下磁力搅拌反应,TLC(薄层层析色谱)监测反应终点。停止反应,反应液继续真空旋蒸(50 ℃)浓缩得到棕黄色糖浆 3.96 g。

### 1.5 香叶醇葡萄糖苷的分离纯化

#### 1.5.1 色谱分离纯化理论及应用

(1) 色谱塔板理论:作为色谱学分离纯化的理论基础,将色谱柱视为一个分馏塔,待分离样品在其内的塔板间往返移动,样品中的各个组分在固定相与流动相之间达到一个动态平衡,随着流动相的移动,各组分流动至下一个塔板,达到重新平衡,从而各组分达到分离。理论塔板数按式(1)计算:

$$N = 16 \left( \frac{t_R}{Y} \right)^2 = \frac{L}{H}, \quad (1)$$

式中:

$N$ ——理论塔板数;

$t_R$ ——待分离样品的保留值;

$Y$ ——待分离样品的峰底宽,cm;

$L$ ——色谱柱长度,cm;

$H$ ——理论塔板高,cm。

(2) 色谱速率理论:建立在塔板理论上,并且认为样品中的各个组分分子在色谱柱内的运动不规则且随机,其移动的速率是不均一的,引入了影响塔板高的流动相移动速率以及其他三项因素。理论塔板高按式(2)计算:

$$H = A + B/\mu + C\mu, \quad (2)$$

式中:

$H$ ——理论塔板高,cm;

$A$ ——涡流扩散项;

$B$ ——分子扩散系数;

$C$ ——传质阻力系数;

$\mu$ ——流动相流速,mL/min。

(3) 分离度:又称分辨率定量描述混合样品中相邻的组分之间的分离情况,是柱效能以及选择性影响的综合,与色谱柱理论塔板数、相对保留值以及分配比相关。分离度按式(3)计算:

$$R = \frac{1}{4} \sqrt{N} \left( \frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) \left( \frac{k}{k + 1} \right), \quad (3)$$

式中:

$R$ ——分离度;

$N$ ——色谱柱理论塔板数;

$\alpha$ ——相对保留值;

$k$ ——分配比。

由式(3)可知: $\alpha$ 越大,样品的  $R$  越大。但当  $\alpha$  大于 1.5 时, $R$  的增加并不明显,而且分离速率相对较低,据此对流动相配比进行选择。

根据式(1)~(3)可知, $n$  不仅与相对保留值  $\alpha$  相关,与样品峰宽度  $Y$  亦有关。式(2)中当  $A$ 、 $B$ 、 $C$  均较小时,可得到较小的  $Y$ 。当固定相颗粒较小,填充越均匀涡流扩散项  $A$  越小;当柱压较大,柱温较低,分子扩散相系数  $B$  较小;上样量较小,固定相颗粒较小,柱温较大时,传质阻力系数  $C$  较小。由此,选择粒径为 0.037~0.049 mm 的硅胶,有利于降低  $A$  和  $C$ ,同时装填开始采用自然沉降,然后加压使硅胶颗粒的填充更加均匀,充实,降低了数值  $B$  以及  $A$ ;选择上样量为硅胶质量的 1/50 时,有利于降低  $C$ ,以此进行硅胶柱层析分离纯化。

### 1.5.2 硅胶柱层析法分离纯化

(1) 硅胶的预处理及装柱:取 450 g GF 硅胶于 110 °C 烘箱中烘 6 h,使其释放出硅羟基,然后用适量的乙酸乙酯浸泡硅胶 12 h,经超声脱气后直接用于装柱。

(2) 上样:采用湿法装柱,关闭玻璃柱(6 cm×100 cm)下端阀门,加入约 1/3 玻璃柱高的乙酸乙酯,再把处理过的硅胶在搅拌的条件下,迅速倒入玻璃柱内,然后将玻璃柱下端阀门打开,使倒入的硅胶自然沉降到玻璃柱底端,期间持续均匀地敲打玻璃柱壁,以驱赶加入硅胶过程产生的气泡,硅胶完全均匀的压实后,加入适量已烘干的无水硫酸钠作为缓冲层。

取 10.0 g 香叶醇糖苷粗品,用少量乙酸乙酯稀释样品,环玻璃柱快速的滴加,样品接触硅胶上层时,开始加入一定比例的流动相,进行梯度洗脱,每个梯度的流动相用量为 1 个柱床体积。薄层层析监控整个分离过程,并进行不同阶段的收集,合并相同组分,旋转蒸发得到香叶醇糖苷,HPLC 测定其纯度。

### 1.5.3 RP-HPLC 法分离纯化

(1) HPLC 分离纯化条件: $C_{18}$  高效液相制备柱(250 mm×20 mm);柱温:室温;流速:4 mL/min;上样量:50  $\mu$ L;乙腈与水溶液一定比例洗脱。

样品处理:取 20 mg 香叶醇糖苷粗品,色谱纯乙腈溶解,并定容至 5 mL 棕色容量瓶中,4 °C 冷藏保存,待纯化。

(2) RP-HPLC 分析条件: $C_{18}$  高效液相分析柱(250 mm×4.6 mm);柱温:室温;流速:1 mL/min;进样量:10  $\mu$ L;流动相:水:乙腈=30:70。

样品处理:取层析后旋转蒸发所得的样品 10 mg,色谱纯乙腈溶解,并定容到 50 mL,4 °C 冷藏保存,待分析。

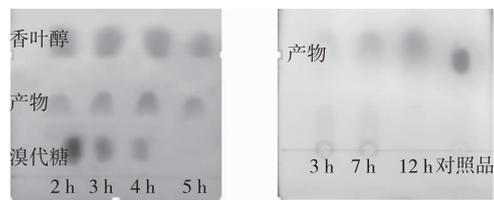
## 2 结果与讨论

### 2.1 香叶醇糖苷合成的优化

硅胶担持碳酸银催化剂代替传统的碳酸银催化剂,使反应底物与催化剂的接触面积加大,加快了反应进程,产物产率由 56.1% 提高到 75%,较文献[15]所述的产率(66%)有所提高。得到的香叶基四乙酰葡萄糖苷不需经过分离纯化,直接加入到上述三乙胺混合液中脱除乙酰基,较郭瑞霞等<sup>[12]</sup>对四乙酰香叶醇- $\beta$ -D-葡萄糖苷进行硅胶柱层析纯化再脱除乙酰基,简化了反应历程,较文献[15]反应条件更加温和、易操作。

薄层层析对香叶醇糖苷合成历程的监测见图 2。

由图 2(a)可知,香叶醇的添加量是过量的,整个反应历



(a) 香叶醇四乙酰葡萄糖苷 (b) 香叶醇葡萄糖苷

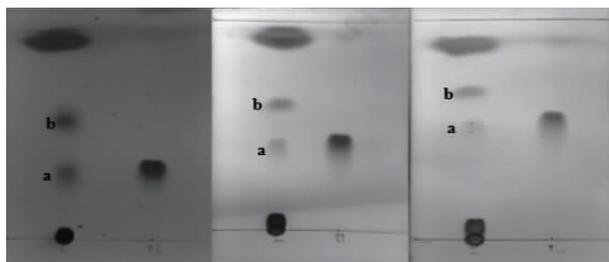
图 2 香叶醇四乙酰葡萄糖苷及香叶醇葡萄糖苷的合成 TLC 监控图

Figure 2 A is TLC of geraniol four acetyl glucoside synthesis, B is TLC of geraniol glycoside synthesis

程随着反应时间的增加,溴代糖的量逐渐降低,产物量逐渐增多,在 5 h 时,反应基本结束;由图 2(b)可知,随着反应进行,四乙酰葡萄糖苷脱除乙酰基,并生成目标产物,且产量不断增多,但反应产物较为复杂,有副产物生成。

### 2.2 香叶醇葡萄糖苷的分离纯化

2.2.1 薄层层析 选择硅胶柱层析流动相比。香叶醇葡萄糖苷粗品与纯化的对照品薄层层析确定最佳流动相比见图 3。



(a) 乙酸乙酯:乙醇=50:1 (b) 乙酸乙酯:乙醇=40:1 (c) 乙酸乙酯:乙醇=30:1

图 3 薄层层析确定流动相比

Figure 3 TLC of determining the proportion of flow

由图 3 可知,样品中组分较为复杂,流动相乙酸乙酯和乙醇配比为 50:1,40:1,30:1,均可使粗样品达到一定的分离,随着流动相极性比例的增加,样品中组分的移动速率相对加快,但是相邻组分则更接近,分离效果相对降低,但是亦能满足相邻组分分离的要求。

根据薄层层析色谱,得出香叶醇糖苷粗品中相邻组分在不同流动相比例条件下的比移值以及其相对保留值  $\alpha$  见表 1。

由表 1 可知,香叶醇糖苷相邻组分的相对保留值在 1.34~1.66,对于粗样品可以获得预期的分离度,且随着乙醇添加量的增加流动相的极性增加,相对保留值  $\alpha$  逐渐降低,表明分离效果下降,最低  $\Delta R_f$  值为 0.173,最低相对保留值为 1.34;但是,因香叶醇糖苷粗品组分较为复杂,选择梯度流动

表 1 香叶醇葡萄糖苷 TLC 分析

流动相比	不同组分比移值 $R_f$		$\Delta R_f$	相对保留值 $\alpha$
	$R_{f/a}$	$R_{f/b}$		
50:1	0.312	0.519	0.207	1.66
40:1	0.407	0.592	0.195	1.45
30:1	0.506	0.679	0.173	1.34

相比比例洗脱,可使相邻组分达到较好的分离效果,且分离效率高。

利用 1.5.2 中得到硅胶柱,并按照其所述进行分离纯化,并对每个收集瓶进行薄层层析以确定同类项见图 4。

由图 4 可知,5、6 号收集瓶含有少量的香叶醇糖苷,进行合并之后再次硅胶柱层析分离,7~15 号收集瓶均含有较纯的香叶醇糖苷,同时可以看出利用此硅胶柱以及流动相比可相对较好完成香叶醇糖苷的纯化。

2.2.2 RP—HPLC 纯化 根据液相色谱理论,较适宜的相对保留值  $\alpha$  可以提高分离度以及柱效,由此选择适宜的流动相比比例很重要,HPLC 法纯化粗品结果见图 5 和表 2。

表 2 香叶醇葡萄糖苷的高效液相色谱分析

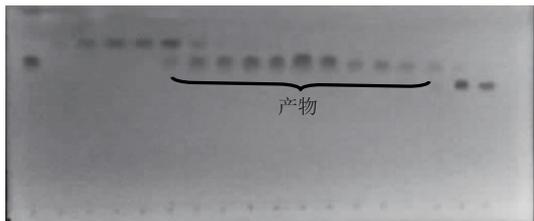
Table 2 HPLC analysis of geraniol glycoside

流动相比	相对保留值 $\alpha$	峰宽
25 : 75	1.10	0.259 9
40 : 60	1.12	0.247 3
45 : 55	1.26	0.227 6

由表 2 和图 5 可知,当流动相比为水 : 乙腈 = 45 : 55 时,所需组分之间的相对保留值为 1.26,且峰之间重叠很少,峰宽 Y 值较其他图谱小,所以理论塔板数  $n$  较其它较高,色谱柱效以及色谱柱分离度较好。

2.2.3 HPLC 纯度分析 HPLC 对经硅胶柱层析以及高效液相分离纯化的样品纯度进行检测,结果见图 6。

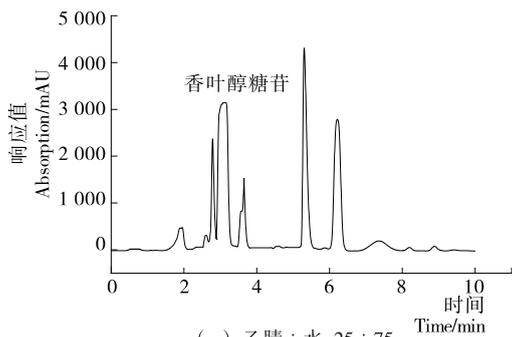
纯度分析采用面积归一法,硅胶柱层析纯化后样品的纯度为 90.12%,而经过 HPLC 纯化得到的样品的纯度为 98.66%,由此可知,HPLC 的纯化效果较硅胶柱层析好,但是硅胶柱层析可以处理较大的样品。



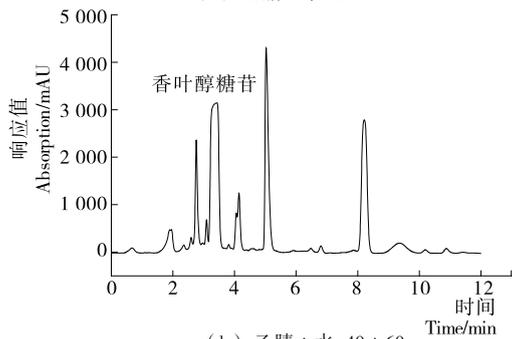
对品 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18

图 4 香叶醇葡萄糖苷硅胶柱层析后薄层层析分析

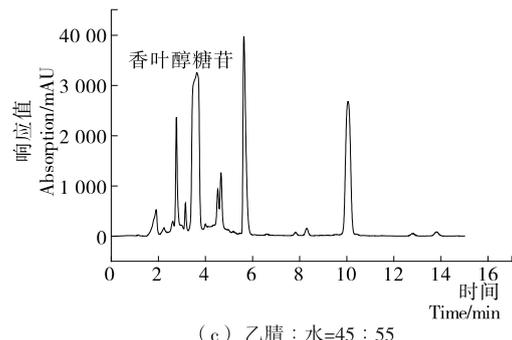
Figure 4 TLC analysis of SGCC purification



(a) 乙腈 : 水 = 25 : 75



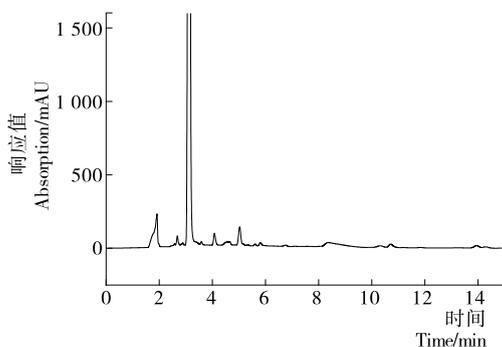
(b) 乙腈 : 水 = 40 : 60



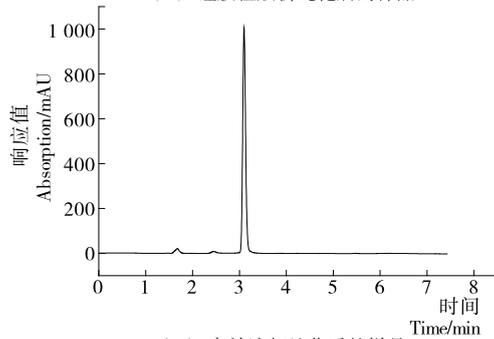
(c) 乙腈 : 水 = 45 : 55

图 5 不同流动相比比例的高效液相分析图

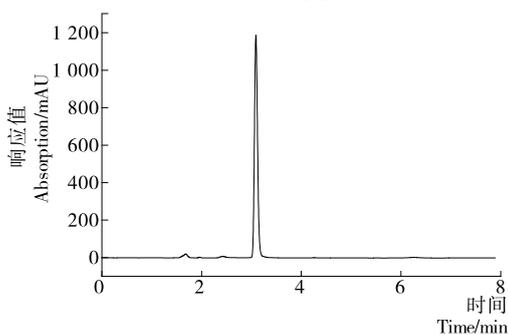
Figure 5 HPLC analysis of different proportion of the flow



(a) 硅胶柱层析纯化后的样品



(b) 高效液相纯化后的样品



(c) 对品

图 6 对两种纯化后样品纯度 HPLC 分析

Figure 6 HPLC analysis of two different purified methods for samples

### 3 结论

本研究通过加入新型的硅胶担持碳酸银催化剂进行催化合成香叶醇葡萄糖苷, 且所得粗产物不经纯化直接脱除乙酰基, 从而大大简化了反应进程, 相对提高产率及反应效率。

以分离纯化理论为依据对比和优化了两种香叶醇吡喃葡萄糖苷的分离纯化的方法。结果表明, HPLC 法得到的样品纯度较硅胶柱层析法较高, 可达到 98.66%, 更适合高纯度样品的制备。但处理大批量样品时硅胶柱层析法由于上样量相对较大, 利用其分离纯化既经济且效果较好。但是, 为了满足糖苷类香料前体分离纯化的经济、快速和高效, 将硅胶柱层析与 HPLC 结合用于糖苷类粗品的纯化是值得探索的新方向。

#### 参考文献

- [1] ZHAO Ji, BAO Xi, LI Ci, et al. Improving monoterpene geraniol production through geranyl diphosphate synthesis regulation in *Saccharomyces cerevisiae*[J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2016(11): 2 568-2 569.
- [2] YUAN Y, ZHOU R, LI D L, et al. Aromatic glycoside from flue-cured tobacco *nicotiana tabacum* leaves and its pyrolysis behavior studies by pyrolysis-GC/MS[J]. *Asian Journal of Chemistry*, 2014, 26(12): 3 620-3 622.
- [3] LI hua-jiang, HIROSHI Kojima. Isolation of some glycosides as aroma precursor in young leaves of Japanese pepper (*Xanthoxylum piperitum* DC.) [J]. *J. Agric. Food Chem.*, 2001(49): 5 888-5 894.
- [4] 解万翠, 杨锡洪, 汤坚, 等. 色谱技术在  $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷合成中的应用[C]//第十七届全国色谱学术报告会论文集. 长沙: 中国化学会, 中国色谱学会, 中国化工学会, 2009: 496.
- [5] YOKO Sekiwa, YURI Mizuno, YUKO Yamamoton, et al. Iso-

lation of some glycosides as aroma precursors from ginger[J]. *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 1999(3): 384-389.

- [6] JOSIP Mastelic, IGOR Jerkovic. Synthesis of selected naturally occurring glucosides of volatile compounds. Their chromatographic and spectroscopic properties [J]. *Croatia Chemica Acta.*, 2004, 77(3): 491-500.
- [7] FURNISS B S, HANNAFORD A J, Smith P W G, et al. *Textbook of practical organic chemistry*[M]. 5th ed. England: Prentice Hall, Pearson Education Limited, 1996: 647.
- [8] ZENG Shi-tong, SUN Shi-hao, LIU Shan, et al. Synthesis of  $\alpha$ -ionyl- $\beta$ -D-glucoside and its property of flavour release [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2014, 115(2): 1 049-1 056.
- [9] 杨锡洪, 解万翠, 汤坚, 等. 顺-3-己烯基- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷的合成、纯化与表征[J]. *江苏大学学报: 自然科学版*, 2007, 28(5): 439-441.
- [10] 嵇金丽, 杨始刚. 丁香酚和异丁香酚- $\beta$ -D-葡萄糖苷的合成[J]. *上海应用技术学院学报: 自然科学版*, 2011, 11(1): 46-50.
- [11] MASASHI Kishida, MIHO Nishiuchi, HIROYUKI Akita, et al. Chemoenzymatic synthesis of *n*-hexyl and *O*- $\beta$ -D-xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ -D-glucopyranosides[J]. *Chem. Pharm. Bull.*, 2004, 52(9): 1 105-1 108.
- [12] 郭瑞霞, 周冉, 陆敏, 等. 香料前体香叶醇- $\beta$ -D-葡萄糖苷的合成[J]. *河北化工*, 2011, 34(2): 59-62.
- [13] EIJI Kawahara, MIKIO Fujii, HIROYUKI Akita, et al. Chemoenzymatic synthesis of naturally occurring benzyl 6-*O*-glycosyl- $\beta$ -D-glucopyranosides[J]. *Chem. Pharm. Bull.*, 2005, 53(8): 1 058-1 061.
- [14] 张雷, 凌铁军, 张正竹, 等. 香叶醇- $\beta$ -D-葡萄糖苷的化学合成、纯化与表征[J]. *食品与发酵工业*, 2009, 35(4): 20-23.
- [15] 杨锡洪, 王颖, 李爱军. 香料前体香叶醇- $\beta$ -D-葡萄糖苷的合成、纯化与表征[J]. *食品与机械*, 2006, 22(3): 46-49.
- [16] PU Xin-ying, MA Xiao-long, LIU Lu, et al. Structural characterization and antioxidant activity in vitro of polysaccharides from angelica and astragalus[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 137(10): 154-164.
- [17] 吴振, 李红, 罗杨, 等. 不同干燥方式对银耳多糖理化特性及抗氧化活性的影响[J]. *食品科学*, 2014, 35(13): 93-97.
- [18] YU Ge, DUAN Yu-feng, FANG Gu-zhen, et al. Polysaccharides from fruit calyx of *Physalis alkekengi* var. *Francheti*: Isolation, purification, structural features and antioxidant activities[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2009, 77(3): 188-193.
- [19] KACURAKOVA M, CAPEK P, SASINKOVA V, et al. A FT-IR study of plant cell wall model compounds: Pectic polysaccharides and hemicelluloses [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2000, 43(8): 95-103.
- [20] CHEN Rui-zhao, LIU Zhi-qiang, ZHAO Ji-min, et al. Antioxidant and immunobiological activity of water-soluble polysaccharide fractions purified from *Acanthopanax senticosu* [J]. *Food Chemistry*, 2011, 127(2): 434-440.
- [21] LING Shi-kuan, LING Yang, TAO Fang, et al. Physicochemical characterization of the polysaccharides from *Bletilla striate*: Effect of drying method[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 12(5): 1-8.

(上接第 163 页)

- [9] FAN Liu-ping, LI Jin-wei, DENG Ke-quan, et al. Effects of drying methods on the antioxidant activities of polysaccharides extracted from *Ganoderma lucidum* [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 87(2): 1 849-1 854.
- [10] 李超, 林松毅, 周斌, 等. 废弃香菇培养基中多糖类化合物的提取与初步纯化[J]. *食品与机械*, 2008, 24(6): 62-67.
- [11] 王超, 甄润英. 海芦笋多糖超声波辅助提取工艺及抗氧化活性研究[J]. *食品与机械*, 2012, 28(6): 138-141.
- [12] CHENG Hao-ran, FENG Shi-ling, JIA Xue-jing, et al. Structural characterization and antioxidant activities of polysaccharides extracted from *Epimedium acuminatum* [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 92(1): 63-68.
- [13] GANESH K C, JOO H S, CHOI J W, et al. Purification and characterization of an extracellular polysaccharide from haloalkalophilic *Bacillus* [J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2004, 34(7): 673-681.
- [14] 聂少平, 谢明勇, 罗珍. 用清除有机自由基 DPPH 法评价茶叶多糖的抗氧化性[J]. *食品科学*, 2006, 27(3): 34-36.
- [15] 吴兰芳, 景永帅, 张震东, 等. 吊灯花提取物体外抗氧化活性评价[J]. *食品工业科技*, 2010, 31(11): 78-80.