

绿藻水溶性多糖的研究概况和进展

李莎兰, 洪亮, 李诚博, 刘晨光

(中国海洋大学 海洋生命学院, 山东 青岛 266003)

摘要: 对近年来绿藻多糖的提纯方法、组成结构及应用的研究进展进行了综述。绿藻多糖的提纯需要经过样品的前处理、提取和精制三个步骤, 提取方法包括酸提、酶提、加入钙螯合剂提取、微波及超声波辅助提取。绿藻多糖是水溶性的硫酸化杂多糖。从石莼(*Ulva*)、浒苔(*Enteromorpha*)、礁膜(*Monostroma*)、小球藻(*Chlorella*)、蕨菜(*Bracken*)及刚毛藻(*Bristles*)中提取的多糖的化学组成及结构特征各不相同, 而且多糖的化学组成和结构特征受提取方式的影响。绿藻多糖的生物相容性、生物可降解性及抗氧化、抗肿瘤、抗凝血、抗炎、免疫调节等多种生物活性使其在食品、医药、化妆品及农业中具有广泛的应用。有关绿藻多糖的精确结构、提纯方法及化学修饰的进一步研究将使绿藻多糖的应用更加广泛。

关键词: 绿藻多糖; 提取; 组成; 结构; 应用

中图分类号: Q53

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2016)09-0145-07

doi: 10.11759/hyxx20151217002

海藻是多糖物质的重要来源之一。目前已被广泛应用的海藻多糖是来源于褐藻的海藻酸钠、褐藻多糖硫酸酯; 来源于红藻(*Rhodophyta*)的琼脂、卡拉胶等。虽然一些绿藻(*Chlorophyta*)在亚洲的某些国家作为食品, 但作为一大类海藻, 其多糖的研究和应用与前两者相比相对较少。这可能是由于绿藻的养殖规模较小, 其产量受自然环境的影响较大。人们开始重视对绿藻的应用研究特别是其多糖的研究和应用, 主要是由于绿潮的出现。绿潮(Green tides)是大型绿藻(主要是石莼属(*Ulva*)绿藻)脱离固着基暴发性增殖或高度聚集, 形成漂浮增殖群体的一种生态异常现象。绿潮能引起多种危害, 已经成为一种世界性的海洋环境问题。20世纪70年代初, 绿潮出现在法国的布列塔尼地区。美洲、欧洲和亚太地区也出现过绿潮。2007年, 在中国的黄海首次爆发大规模的浒苔(*Enteromorpha*)绿潮; 2008年爆发了文献记载以来的世界最大规模的绿潮; 迄今在黄海连续9年爆发大规模浒苔绿潮。某些种类的绿藻, 如石莼、浒苔等可作为饲料、食品和药物开发的原料。如何实现这类绿藻的高效利用, 已成为我们面临的重要课题。本文综述了国内外有关绿藻来源的多糖的研究进展, 为进一步利用提供理论依据。

1 绿藻多糖制备的主要步骤

绿藻水溶性多糖主要通过样品的前处理、多糖的提取及多糖的精制等步骤获得。提取步骤如图1所示。

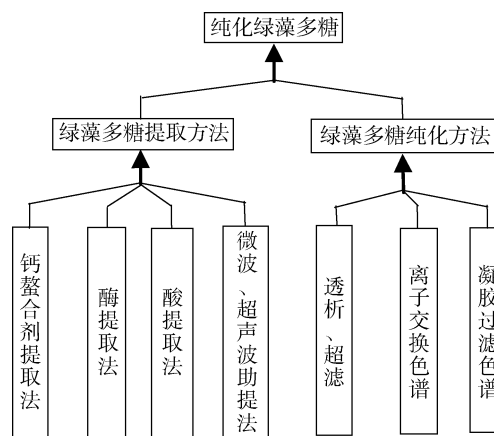


图1 绿藻多糖提取的主要步骤

Fig. 1 The important steps in green algae polysaccharide extraction

1.1 样品前处理

样品前处理主要经过材料的选择和杂质去除、样品的干燥和脂肪及色素的去除等步骤。绿藻的生长时期及生长环境会影响最终多糖的结构和产率,

收稿日期: 2015-12-17; 修回日期: 2016-03-06

基金项目: 国家“863”项目(2012AA092103); 山东省科技发展计划(2015GGE29028)

[Foundation: National “863” High-Tech program, No.2012AA092103; Science and technology develop project of Shandong province, No.2015GGE29028]

作者简介: 李莎兰(1990-), 女, 云南玉溪人, 硕士研究生, 主要从事海洋生物材料的研究, 电话: 13954292605, E-mail: 13954292605@163.com; 刘晨光, 通信作者, 教授, 主要从事海洋生物材料的研究, 电话: 0532-82032102, E-mail: liucg@ouc.edu.cn

因此需要选择合适的地点和采收时间。例如,石莼聚糖的产率、组成和结构会受到石莼种类及季节的影响^[1]。收集到的样品需要进行杂质的去除,主要是因为绿藻中含有泥沙和盐等杂质。其中水洗法是最常用的除去藻类中杂质的方法。

为了便于存储,样品需要进行干燥,藻类的干燥主要是通过室温下自然晾晒、烘干、冷冻干燥等方法。由于干燥的过程同样会影响多糖的产率,分子质量及结构等物化性质,所以要根据需要和成本,选择合适的干燥方式。如烘干可能会降低多糖的粘度但制备成本较低;而冷冻干燥可以得到高粘度和高分子质量的多糖,但生产成本较高。

最后,需要去除样品中的脂肪及色素等杂质。传统的去除脂质的方法主要有索式提取、有机溶剂浸提等。常用的有机溶剂主要有丙酮、乙醇、甲醇、石油醚和氯仿,其中乙醇安全性和去除色素的效果较好,所以乙醇是使用最广泛的有机溶剂。超临界萃取是近年来出现的去除脂质较好的方法。应用该方法去除脂质,具有对样品性质影响小、无有机溶剂残留等优点。但该方法比较昂贵,所以目前比较广泛使用的仍是索式提取、有机溶剂浸提法。

1.2 绿藻多糖的提取

绿藻多糖大多数位于细胞间质和细胞壁中,少量位于细胞质中。水溶性的硫酸化绿藻多糖占干重的8%~29%,不同的提取和纯化方式得到的多糖产率也会不同。目前研究最多的是用热水(80~100℃)直接提取水溶性多糖,也可以用酶辅助提取多糖从而提高多糖的产率。提取过程应该在不破坏多糖的分子结构和功能性基团的前提下,应最大限度地提高产率和纯度。

研究发现,酸性条件可以使细胞壁多糖发生聚合而提高多糖的产率,但是酸性条件会降低多糖的分子质量。另一方面,应用钙螯合剂如草酸铵、EDTA

的溶液也能促进多糖的提取。这主要是因为细胞壁中存在钙离子,钙螯合剂可以通过封存钙和扰乱多糖的化学键连接来促进多糖的提取。另外,陈小梅等^[2]的研究表明,在以上化学方法的基础上应用微波、超声波等物理方法也可以提高产率。但这类方法的主要缺点是容易造成多糖分子链的断裂和结构的破坏。

1.3 绿藻多糖的精制

热水直接提取多糖时,得到的混合物中有蛋白质、多酚类、色素等杂质。粗多糖一般用离子交换色谱进行纯化,小分子杂质如有特殊气味和色素时可用活性炭吸附或者过氧化氢氧化,也可以通过透析、层析等方法进行去除;去除多糖中的蛋白质的方法一般采用蛋白酶、三氯乙酸、Sevage 法等。此外,还可采用超滤、离子交换层析和凝胶过滤等方法进一步对多糖进行提纯。

2 绿藻多糖的组成及结构

海洋绿藻水溶性多糖是一种带负电荷的硫酸多糖,主要由鼠李糖、木糖和糖醛酸组成。糖醛酸主要包括葡萄糖醛酸和艾杜糖醛酸,此外有些绿藻还含有葡萄糖、半乳糖、甘露糖及阿拉伯糖^[3]。目前通过气相色谱、红外光谱、核磁共振和质谱等方法,已对浒苔属、石莼属、礁膜属、松藻属、小球藻属等来源的水溶性多糖的单糖组成、糖链的结构等方面进行了较为深入的研究。

石莼多糖的结构是目前研究最深入的绿藻多糖结构。石莼中提取出的水溶性多糖主要组成为艾杜糖醛酸、葡萄糖醛酸、木糖、鼠李糖和葡萄糖。石莼聚糖的糖残基绝大多数以 α -(1→4)-和 β -(1→4)-连接构成主链。分支位于鼠李糖的O-2位置,硫酸化基团位于鼠李糖的C-3位置^[4]。葡萄糖通过 β -(1→4)-连接,鼠李糖通过 α -(1→4)-连接,木糖通过 β -(1→4)-连接^[5],艾杜糖醛酸也通过 β -(1→4)-连接^[3]。石莼聚糖的主要连接方式如图2所示。

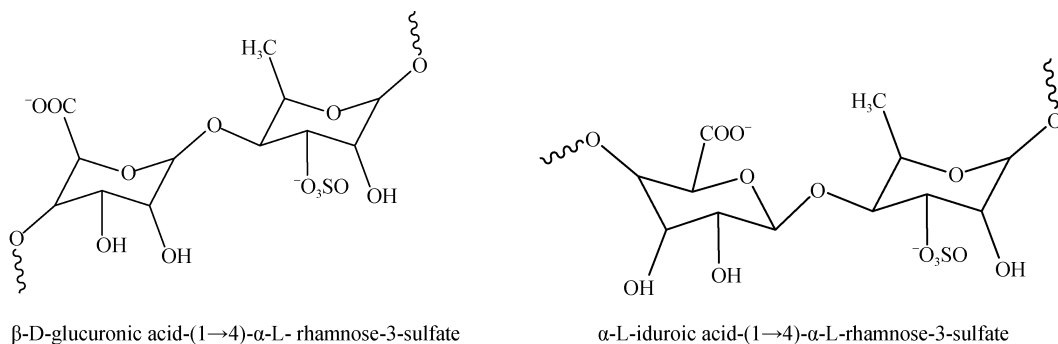


图2 石莼聚糖的糖单位

Fig. 2 Ulvan units

浒苔多糖是近几年研究较多的绿藻多糖，浒苔多糖的单糖组成、硫酸根的位置、糖链结构都会受到浒苔种类、季节及环境的影响，因此，要研究出浒苔多糖的精确结构非常的困难。一般情况下，浒苔多糖由糖醛酸、鼠李糖、木糖、半乳糖及岩藻糖组成。鼠李糖通过 1→2, 4 和 1→4 连接；葡萄糖通过 1→4 连接；半乳糖通过 1→3 和 1→6 连接；葡萄糖醛酸和木糖通过 1→4 连接并且位于末端，其中木糖的 O-2 位置部分硫酸化^[6]。此外，不同的提取方式也会产生不同的多糖结构。例如，碱提浒苔多糖主要由部分硫酸化的木葡聚糖组成，通过 β-(1→4)-连接。浒苔多糖主要连接方式如图 3 所示^[7]：

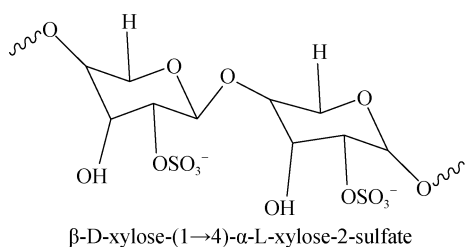


图 3 浒苔多糖的糖单位
Fig. 3 Enteromorpha polysaccharide units

目前，礁膜、小球藻、蕨藻及刚毛藻等一些不常见的绿藻多糖的结构和组成研究还比较少。礁膜科多糖主要由糖醛酸、葡萄糖、半乳糖、鼠李糖及木糖组成^[8]。其中，鼠李糖是主要的单糖单元，主要通过 1→3; 1→2; 1→2, 3, 4; 1→2, 3; 1→2, 4 连接^[9]。其中，硫酸基团主要位于 C-3, C-4 位置；葡萄糖、葡萄糖醛酸及木糖通过 1→4 连接，木糖的 O-2 位置部分硫酸化；半乳糖通过 1→3 和 1→6 进行连接。礁膜的主要连接方式如图 4 所示。

小球藻多糖主要组成为鼠李糖、葡萄糖醛酸、半乳糖醛酸、木糖、鼠李糖、葡萄糖^[10]。通过 1→3,

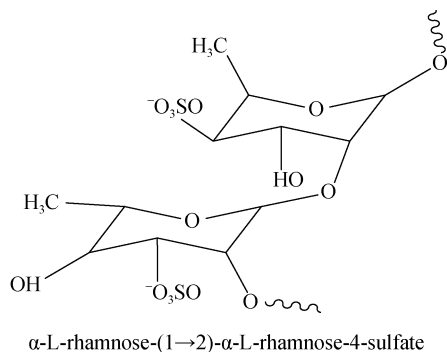


图 4 礁膜多糖的糖单位
Fig. 4 Monostroma polysaccharide units

1→2 连接，其中，鼠李糖的 C-2, C-4 被部分的硫酸基团取代。主要的连接方式如图 5 所示。

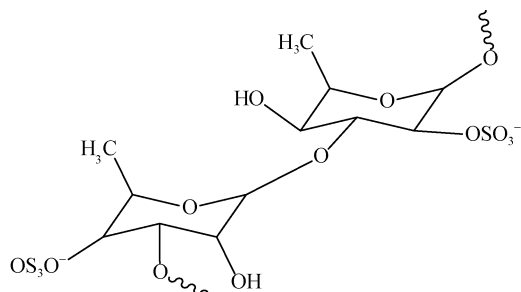


图 5 小球藻多糖的糖单位
Fig. 5 Chlorella polysaccharide units

Chattopadhyay^[11]和 Rao^[12]等研究表明，蕨藻科多糖主要组成为半乳糖、木糖、阿拉伯糖。半乳糖通过 1→3 连接，木糖和阿拉伯糖通过 1→4 连接，其中阿拉伯糖的 C-3 位和半乳糖的 C-6 位是硫酸基团的主要连接位。Ramana^[13]和 Cassolato^[14]等研究表明，刚毛藻科多糖主要组成为半乳糖，阿拉伯糖和木糖。半乳糖通过 1→3 连接，阿拉伯糖通过 1→4 连接，其中，半乳糖的 C-4, C-6, 及阿拉伯糖的 C-4 位被硫酸基团取代。它们的主要连接方式如下图所示：

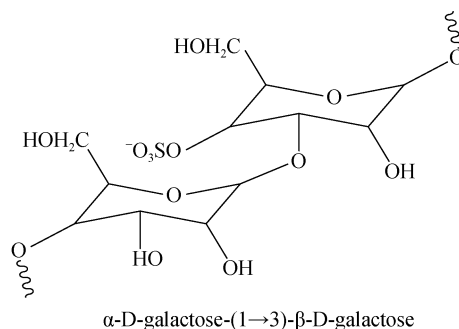


图 6 蕨菜、刚毛藻多糖的糖单位
Fig. 6 Bracken and Bristles algal polysaccharide units

3 绿藻多糖的应用

近 30 多年来的研究显示：绿藻水溶性多糖具有抗氧化、抗凝血、抗肿瘤、抗高血压、抗菌、抗病毒、免疫调节等多种生物学功能。此外，绿藻多糖还具有无毒、生物相容、生物可降解等特点，所以绿藻多糖在食品、医药、化妆品、农业中具有广阔的开发应用前景。

3.1 绿藻多糖在食品中的应用

硫酸化的绿藻多糖在食物工厂中可用作添加剂，

如增稠剂、稳定剂、乳化剂、膨胀剂、凝胶剂。目前,绿藻多糖在食品中应用较多的是石莼聚糖和浒苔多糖。石莼聚糖不但可以抵抗内源性的人类消化酶,具有一定的发酵性能,而且还对结肠细菌的新陈代谢有积极的影响,包括调节 β -葡萄糖醛酸酶和 β -葡萄糖苷酶,诱导肠道粘蛋白的分泌^[15]。此外,石莼聚糖还具有很好的水和能力,可以和胆固醇等生物分子相互作用加快代谢物的排出。因此,石莼聚糖是食品的理想添加剂。

浒苔中提取出的多糖在一定的浓度下可以形成凝胶,这种凝胶对温度、pH、离子具有响应性。浒苔多糖凝胶可以被用作果冻,这种浒苔果冻不仅保留了传统的果冻食品的润滑口感,而且凝胶食品可以改变食物的流变性质,延长食物的保质期,封装食物的味道。此外,浒苔多糖凝胶还可以被用作乳化系统来增加食物的弹性和粘稠度,锁住水分,所以浒苔多糖凝胶食品具有很大的市场价值^[16]。

3.2 绿藻多糖在生物医药中的应用

绿藻在古代更多的应用在病理方面,绿藻目前的医药研究主要是绿藻多糖。例如,大多数的绿藻多糖和金属离子相互作用形成水凝胶,可以根据这个原理移除不必要的离子和确保必要的离子,还可以用来进行金属中毒的治疗。

绿藻多糖在生物医药中的研究和应用较多的是石莼聚糖。石莼聚糖中含有葡萄糖醛酸,艾杜糖醛酸,鼠李糖及硫酸基团,使其用于免疫系统修复剂,抗氧化剂,抗肿瘤剂,抗高血压剂等。El-Baky^[17]等研究表明,石莼聚糖骨架中的木糖参与细胞受体的调节,被肝素膜受体识别,可以作为肝素凝集素,用作诊断和治疗的生物材料。Larraz^[18]等研究表明,石莼聚糖和哺乳动物的胺基葡聚糖相似,它可以在骨骼肌系统紊乱的制药中得到应用。Faury^[19]等研究表明,鼠李糖中的基团在石莼聚糖中是主要的骨架,根据这些,石莼聚糖可以用来治疗皮肤病,特别是随年龄增长所引发的一些病症。此外,石莼聚糖会和离子相互作用形成水凝胶,这种水凝胶和自然的活性组织相似,具有可控的降解率和适当的孔隙度,而且还可以保留水分和有用的生物活性物质,所以石莼聚糖水凝胶可用作组织工程中的生物支架及伤口敷料^[20-22]。

目前,浒苔多糖在医药中也具有重要的作用。例如,浒苔多糖具有抑制肿瘤细胞增殖,同时凝聚单细胞等功能,所以它可以用作抗肿瘤剂应用于生物

医药中^[23];高玉杰^[24]等研究表明,天然合成的浒苔多糖用作抑菌剂时具有无毒性,生物相容性及可降解性,因此它可以在生物医药中代替化学合成的抑菌剂;Zhongshan^[25]等研究表明,浒苔多糖也可以用作免疫调节剂和抗氧化剂;Leiro^[26]和郝翠^[27]等研究表明,浒苔多糖中提取出的寡糖具有降血压,减肥,防龋齿及提高免疫力等功能,所以这种寡糖可以用来预防糖尿病。

除了石莼聚糖和浒苔多糖外,礁膜多糖在医药中也有重要的应用。礁膜多糖可以加快小鼠的造血功能,促进脾脏细胞和白细胞的增殖,保护损伤的免疫器官,加强机体的免疫效应,从而使造血系统免受由放射治疗引起的损伤,所以礁膜多糖可以用作放射治疗中的防辐射剂^[28]。

3.3 绿藻多糖在化妆品中的应用

硫酸化的绿藻多糖中含有丰富的鼠李糖、糖醛酸、羧基、羟基等基团,所以绿藻多糖可以促进胶原蛋白的生成,与水分子形成氢键进而表现出很好的吸湿和保湿性,使皮肤在干燥的环境中得到保护。而且,绿藻多糖还具有保护DNA免受由放射线引起的损伤等功能,所以绿藻多糖是化妆品的理想添加剂。

目前,绿藻多糖在化妆品中的应用较多的是浒苔多糖。浒苔多糖具有与透明质酸相似的吸湿和保湿性。透明质酸来源比较困难,而浒苔多糖来源比较简便,所以浒苔多糖可以用来替代透明质酸用作天然的保湿剂^[29]。郭子叶和徐银峰^[30]等^[31]研究表明,浒苔多糖对自由基的清除能力和稳定性都明显高于Vc,浒苔多糖的吸湿性和保湿性高于甘油和干纤草丝瓜水,浒苔多糖与甘油1:1混合时保湿效果最好,浒苔多糖的防晒效果优于曼秀雷敦防晒喷雾。郭子叶等^[32]进一步研究表明,浒苔多糖可以减少 H_2O_2 对人类皮肤的损伤,并表现出抗氧化,抗紫外线,吸湿和保湿等性能。周慧萍等^[33]研究表明,浒苔多糖可以提高超氧化物歧化酶(SOD)活力,减少脂酯过氧化物的含量,促进淋巴细胞的增殖,提高机体的免疫效应,预防皮肤癌等的发生。

此外,石莼聚糖在化妆品中也有重要的应用。Alves等^[15]研究表明,石莼聚糖具有和皮肤组织中的软骨素等相似的黏多糖,它具有丰富的鼠李糖,可以诱导胶原的合成,具有抗氧化和高的水合能力。另一方面,石莼聚糖中含有的葡萄糖醛酸具有很好的保湿性能。这些功能加强了石莼聚糖在化妆品中的应用。

3.4 绿藻多糖在农业中的应用

绿藻中丰富的营养物质使其应用于饲料、饵料和肥料中,然而绿藻多糖在农业中研究应用还比较少。由于绿藻多糖种类较多,活性多样化,所以绿藻多糖在农业中的应用将会被进一步的研究和开发。目前,石莼聚糖在农业中的应用较多。石莼聚糖在植物细胞中激活信号通路,对植物病原体的防御具有很好的效果,可以抵抗和减少真菌疾病的影响,这些特别的应用是因为石莼聚糖本身带阴离子,它具有和氨基葡聚糖类似的物质,会通过静电作用固定酶等物质^[15]。

石莼聚糖还可以替代农药控制农作物的疾病,如白粉病。Jaulneau 等^[34]研究表明,石莼聚糖通过茉莉酸途径诱导防御基因的表达,最终诱导植物的防御系统进行响应,而且石莼聚糖处理豆类等作物的叶部时表现出抗炭疽菌的性能;另外,石莼聚糖还可以保护大豆,黄瓜,葡萄等植物免受白粉病的感染。石莼聚糖的结构和组成对防御系统的信号通路具有重要的影响,但是它在植物细胞中的分子机制的研究还不是很清楚。

4 结语

绿藻水溶性多糖具有新型和独特的结构,虽然它的相关知识和应用前景在不断增加,但是绿藻多糖仍然是一种没有被完全开发的资源。为了开发出更多的绿藻多糖的潜能,缩小绿藻多糖的科学理解和生产实际中的差距,继续对绿藻多糖进行有目的性的研究是有必要的。从二十世纪初到至今,绿藻多糖的结构,组成和性能一直在研究,但是由于绿藻的生存环境,种类,预处理及绿藻多糖的提取和纯化方式的不同会导致绿藻多糖结构的不同,因此,绿藻多糖的精确结构的研究是一项具有挑战性的工作,这些将会限制绿藻多糖的大规模生产和应用,所以选择合适的方式分离和纯化出高产率,高纯度,结构完整的绿藻多糖对其更进一步的研究具有重要的意义。

对绿藻多糖的功能基团进行修饰可以使其具有更多样化的应用,但是化学修饰的程度不仅会导致更多的不确定性和更少的专一性,而且对结构和功能关系的理解也是一个重大的挑战,然而,酶和化学修饰方法的结合可以提高绿藻多糖的靶向性,所以发现更多能降解绿藻多糖的酶在将来的结构研究中具有重要的意义。另外,大多数的绿藻多糖的生物

活性都是在体外实验或者是动物模型中观察到的,因此在将来的研究中,以人为对象的绿藻多糖的活性研究是非常有必要的。

参考文献:

- [1] Robic A, Sassi J F, Lahaye M L. Impact of stabilization treatments of the green seaweed *Ulvarotundata* (Chlorophyta) on the extraction yield, the physico-chemical and rheological properties of ulvan[J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 74(3): 344-352.
- [2] 陈小梅, 甘纯玑, 陈彩玲, 等. 响应面法优化微波辅助提取浒苔多糖工艺[J]. 食品研究与开发, 2011, 32(4): 44-48.
Chen Xiaomei, Gan Chunji, Chen Cailing, et al. Microwave-assisted Extraction of Polysaccharides from *Enteromorpha Prolifera* (EP) by Response Surface Methodology[J]. Food Research And Development, 2011, 32(4): 44-48.
- [3] 张会娟, 毛文君, 房芳, 等. 绿藻多糖结构与生物活性研究进展[J]. 海洋科学, 2009, 33(4): 90-93.
Zhang Huijuan, Mao Wenjun, Fang Fang, et al. Recent advances in the structure and biological function of polysaccharides from green seaweeds[J]. Marine Sciences, 2009, 33(4): 90-93.
- [4] Ray B, Lahaye M. Cell-wall polysaccharides from the marine green alga *Ulva "rigida"*(ulvales, chlorophyta) Extraction and chemical composition[J]. Carbohydrate Research, 1995, 274: 251-261.
- [5] Lahaye M. NMR spectroscopic characterisation of oligosaccharides from two *Ulva rigid* ulvan samples (Ulvales, Chlorophyta) degraded by alyase[J]. Carbohydrate Research, 1998, 314(1): 1-12.
- [6] Chattopadhyay K, Mandal P, Lerouge P, et al. Sulphated polysaccharides from indian samples of *Enteromorpha compressa* (Ulvales, Chlorophyta): Isolation and Structural Features[J]. Food Chemistry, 2007, 104(3): 928-935.
- [7] Cho M L, You S G. Sulfated Polysaccharides from Green Seaweeds, in Springer Handbook of Marine Biotechnology[J]. Springer Berlin Heidelberg, 2015, 941-953.
- [8] Harada N, Maeda M. Chemical structure of antithrombin-inactive rhamnan sulfate from *Monostromnitidum*[J]. Bioscience Biotechnology & Biochemistry, 1998, 62(9): 1647-1652.
- [9] Lee J B, Yamagaki T, Maeda M, et al. Rhamnan sulfate from cell walls of *monostroma latissimum*[J]. Phytochemistry, 1998, 48(6): 921-925.
- [10] Erick Reyes S, Kralovec J A, Bruce G T. Isolation of phosphorylated polysaccharides from algae: the immunostimulatory principle of *Chlorella pyrenoidosa*[J].

- Carbohydrate Research, 2010, 345(9): 190-124.
- [11] Chattopadhyay K, Adhikari U, Lerouge P, et al. Polysaccharides from *Caulerpa racemosa*: Purification and structural features[J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 68(3): 407-415.
- [12] Rao NVSAV. Prasada, Rao E V. Structural features of the sulphated polysaccharide from a green seaweed, *Caulerpa taxifolia*[J]. Phytochemistry, 1986, 25(7): 1645-1647.
- [13] Ramana K S, Rao E V. Structural features of the sulphated polysaccharide from a green seaweed, *Cladophora socialis*[J]. Phytochemistry, 1991, 30(1): 259-262.
- [14] Cassolato J E F, Nosedá M D, Pujol C A, et al. Chemical structure and antiviral activity of the sulfated heterorhamnan isolated from the green seaweed *Gayralia oxysperma*[J]. Carbohydrate Research, 2008, 343(18): 3085-3095.
- [15] Alves A, Rui A S, Rui L R. A practical perspective on ulvan extracted from green algae[J]. Journal of Applied Phycology, 2013, 25(2): 407-424.
- [16] 陈小梅, 甘纯玑, 戴艺娟. 浒苔凝胶在果冻中的应用研究[J]. 中国食品添加剂, 2011, 3(3): 206-210.
Chen Xiaomei, Gan Chunji, Dai Yijuan. Study on processing and formula of jelly using *Enteromorpha prolifera* gum[J]. China Food Additives, 2011, 3(3): 206-210.
- [17] El-Baky H H A, Baz F K E, El-Baroty G S. Potential biological properties of sulphated polysaccharides extracted from the macroalgae *Ulva lactuca*[J]. Cancer Research, 2009.
- [18] Larráz E, Elvari C, Fernandez M, et al. Selfcuring acrylic formulations with applications in intervertebral disk restoration: drug release and biological behaviour[J]. Journal of Tissue Engineering & Regenerative Medicine, 2007, 1(2): 120-127.
- [19] Faury G, Molinary J, Rusovo E. Receptors and aging: Structural selectivity of the rhamnose receptor on fibroblasts as shown by Ca^{2+} mobilization and gene expression profiles[J]. Arch Gerontol Geriatr, 2011, 53(1): 106-112.
- [20] Alves A, Duarte A R C, Mano J F, et al. PDLA enriched with ulvan particles as a novel 3D porous scaffold targeted for bone engineering[J]. Journal of Supercritical Fluids, 2012, 65(5): 32-38.
- [21] Morelli A, Chiellini F. Ulvan as a new type of biomaterial from renewable resources: functionalization and hydrogel preparation[J]. Macromolecular Chemistry & Physics, 2010, 211(7): 821-832.
- [22] Toskas G, Hund R D, Laourine E, et al. Nanofibers based on polysaccharides from the green seaweed *Ulva Rigida*[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 84(3): 1093-1102.
- [23] 宋玉娟, 崔铁军, 李丹彤, 等. 肠浒苔凝集素的分离纯化及性质研究[J]. 中国海洋药物, 2005, 24(1): 1-5.
Song Yujuan, Cui Tiejun, Li Dantong, et al. Isolation, purification and characterization of lectin from *Enteromorpha intestinalis*[J]. Chinese Journal of Marine Drugs, 2005, 24(1): 1-5.
- [24] 高玉杰, 吕海涛. 浒苔多糖和硒化浒苔多糖抑菌作用研究[J]. 食品科技, 2013, (1): 195-198.
Gao Yujie, Lü Haitao. Antimicrobial activities of *Enteromorpha* polysaccharide and selenium *Enteromorpha* polysaccharide[J]. Food Science and Technology, 2013, (1): 195-198.
- [25] Zhang Z, Wang X, Zhao M, et al. The immunological and antioxidant activities of polysaccharides extracted from *Enteromorpha linza*[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2013, 57(6): 45-49.
- [26] Leiro J M, Castro R, Arranzet J A, et al. Immunomodulating activities of acidic sulphated polysaccharides obtained from the seaweed *Ulva rigida* C. Agardh[J]. International Immunopharmacology, 2007, 7(7): 79-88.
- [27] 郝翠. 系列海洋寡糖衍生物的制备及其抗2型糖尿病作用机理研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2011.
Hao Cui. Studies on the Preparation and antidiabetic mechanisms of marine oligosaccharide derivatives[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2011.
- [28] 李翎, 王海青. 礁膜多糖的辐射防护及其机制的研究[J]. 中华放射医学与防护杂志, 2008, 28(6): 615-617.
Li Yi, Wang Haiqing. Radiation protection and its molecular mechanism of the polysaccharide from *Monostromaitidum*[J]. Chinese journal of radiological medicine and protection, 2008, 28(6): 615-617.
- [29] 石学连, 张晶晶, 宋厚芳, 等. 浒苔多糖的分级纯化及保湿活性研究[J]. 海洋科学, 2010, 34(7): 81-85.
Shi Xuelian, Zhang Jingjing, Song Houfang, et al. Polysaccharides from *Enteromorpha linza*: Purification and moisture preserving activity[J]. Marine Sciences, 2010, 34(7): 81-85.
- [30] 徐银峰, 王斌, 苏传玲, 等. 浒苔多糖的微波辅助提取工艺及抗氧化活性研究[J]. 浙江海洋学院学报: 自然科学版, 2011, 30(3): 211-216.
Xu Yinfeng, Wang Bin, Su Chuanling, et al. Microwave-assisted extraction and in vitro antioxidant evaluation of polysaccharide from *Enteromorpha prolifera*[J]. Journal of Zhejiang Ocean University(Natural Science), 2011, 30(3): 211-216.
- [31] 郭子叶, 蔡春尔, 耿中雷, 等. 浒苔粗多糖化妆品开发潜力研究[J]. 中国海洋药物, 2014, 33(2): 57-62.
Guo Ziye, Cai Chuner, Geng Zhonglei, et al. Study on potential use of crude polysaccharides from *Ulva pro-*

- lifera* in cosmetic[J]. Chinese journal of maring drugs, 2014, 33(2): 57-62.
- [32] 郭子叶. 浒苔多糖化妆品开发潜力研究[D]. 上海: 上海海洋大学, 2014.
Guo Ziye. Potential use of polysaccharides from *Ulva prolifera* in cosmetic[D]. shanghai: Ocean university of shanghai, 2014.
- [33] 周慧萍, 蒋巡天, 王淑如, 等. 浒苔多糖的降血脂及其对 SOD 活力和 LPO 含量的影响[J]. 中国生物化学与分子生物学报, 1995(2): 161-165.
Zhou HuiPing, Jing Xuntian, Wang Shuru, et al. Effect of polysaccharide from *Enteromorpha prolifera* on Lipemia, SOD Activity and LPO Content[J]. Chinese Biochemical Journal, 1995(2): 161-165.
- [34] Jaulneau V, Lafitte C, Corio-Costet M F, et al. An *Ulva armoricana* extract protects plants against three powdery mildew pathogens[J]. European Journal of Plant Pathology, 2011, 131: 393-401.

The research progress of water-soluble polysaccharides from green alga

LI Sha-lan, HONG Liang, LI Cheng-bo, LIU Chen-guang
(Ocean University of China, Qingdao 266003, China)

Received: Dec. 7, 2015

Key words: Green alga polysaccharides; extraction; composition; structure; application

Abstract: This article reviews the recent advances in various aspects of research findings on green algae polysaccharides, including purification methods, composition and structure, and applications. The purification method of green algae polysaccharides consists of pretreatment, extraction, and refinement. The extraction techniques include acid extraction, enzyme extraction, calcium chelating agent extraction, ultrasonic-assisted extraction, and microwave-assisted extraction. Green algae polysaccharides are water-soluble sulfate heteropolysaccharides. The composition and structure of green algae polysaccharides depend on the genus they belong to, such as *Ulva*, *Enteromorpha*, *Monostroma*, *Chlorella*, *Bracken*, and *Bristles*, as well as on the extraction techniques. Due to their biocompatibility, biodegradability, and various biological properties such as antioxidant, antitumor, anticoagulant, anti-inflammatory, and immunomodulatory activities, green algae polysaccharides are widely used in food, pharmaceutical, cosmetic, and agricultural industries. Further research on the exact structure, purification methods, and chemical modification of green algae polysaccharides will widen their application.

(本文编辑: 康亦兼)