研究论文

黄原胶琥珀酸衍生物的抗氧化活性

孙 涛， 周可鹏， 谢 晶， 熊小英
（上海海洋大学 食品学院，上海 201306）

摘要：黄原胶寡糖与琥珀酸酐反应，得到 3 种衍生物 XGOSSA-1、XGOSSA-2 和 XGOSSA-3，对产物进行 FT-IR 表征，GPC 法测定其相对分子质量分别为 7 560、6 400 和 7 430，3 种衍生物的丙酮酸质量分数分别为 4.6%、4.9%和 4.9%，还原糖质量分数分别为 20.5%、19.4%和 19.0%，取代度分别为 0.18、0.32 和 0.43。考察 3 种衍生物对超氧阴离子自由基、羟基自由基、DPPH 自由基和过氧化氢的清除活性以及还原能力。3 种衍生物的抗氧化强弱顺序为：XGOSSA-1>XGOSSA-2>XGOSSA-3。即当相对分子质量，还原糖和丙酮酸质量分数相近时，随着取代度的升高，抗氧化能力下降。造成这种现象的原因可能是随着取代度增大，活性羟基数目减少，导致抗氧化性能降低。

关键字：黄原胶寡糖；黄原胶琥珀酸衍生物；抗氧化活性
中图分类号：TS 201.7　**文献标志码**：A　**文章编号**：1673—1689(2014)12—1272—06

Antioxidant Activity of Succinyl Xanthan Oligosaccharides Derivatives

SUN Tao， *ZHOU Kepeng*， *XIE Jing*， *XIONG Xiaoying*
（College of Food Science and Technology，Shanghai Ocean University，Shanghai 201306，China）

Abstract：Three succinyl xanthan oligosaccharides （XGOSSA-1，XGOSSA-2，and XGOSSA-3） were prepared. The products were characterized by FT-IR，and the molecular weights of the products determined by GPC method were 7 560，6 400 and 7 430，respectively. The pyruvic contents of the three derivatives were 4.6% ，4.9% and 4.9% respectively. The reducing sugar contents were 20.5% ，19.4% and 19.0% . The substituting degrees were 0.18，0.32 and 0.43. Antioxidant activity of the derivatives was evaluated by the scavenging of superoxide anion radical （O_2^-），hydroxyl radical （·OH），2，2-diphenyl-1-picryhydrazyl （DPPH） radical，hydrogen peroxide （H_2O_2） and determination of reducing power. The order of antioxidant activity was：XGOSMA-1> XGOSMA -2 >XGOSMA -3. It indicated that the antioxidant activity of succinyl xanthan o ligosaccharides derivatives decreased with the increasing of substituting degrees when they have the similar molecular weight and contents of pyruvic acid and reducing sugar. The results may be related to the fact that the active hydroxyl group decreased with the increasing of the substituting degrees.

Keywords：xanthan oligosaccharides，succinyl xanthan oligosaccharides derivatives，antioxidant activity

收稿日期：2014-03-05
基金项目：国家“十二五”支撑计划项目(2012BAD38B04)。
作者简介：孙 涛(1970—)，女，黑龙江依兰人，工学博士，副教授，主要从事天然多糖研究。E-mail：taosun@shou.edu.cn

自由基和活性氧对人体影响深刻而广泛,许多疾病与自由基的代谢失衡导致的生物大分子损伤有关,活性氧如超氧阴离子等与心血管疾病、糖尿病及癌症都密切相关[1],因此抗氧化和清除自由基的研究日益受到关注。黄原胶是一种由野油菜黄单胞菌分泌的胞外多糖,其主链化学结构与纤维素相同,侧链末端甘露糖连接有丙酮酸。黄原胶侧链和主链通过氢键形成螺旋结构,使得其一定浓度水溶液呈现溶质液晶现象,导致黄原胶溶解速度缓慢,且羟基等官能团被包围在螺旋结构内部,极大地限制了黄原胶的活性及应用[2]。所以需要对黄原胶进行化学修饰,改善其水溶性以及提高其生物活性。

降解得到的黄原胶寡糖具有一定的抗氧化能力,且这种能力与黄原胶寡糖的相对分子质量大小、还原糖与丙酮酸质量分数有关[3]。化学接枝是多糖改性的一种重要手段,酰基化反应常用于多糖的衍生物制备,用以提升多糖的抗氧化、抗肿瘤及抗凝血等生物活性[4-6]。琥珀酸是一种常用的有机合成试剂,其具有抑菌、解毒及抗溃疡等生物活性。作者合成了取代度不同的3种黄原胶琥珀酸衍生物,考察了它们的抗氧化性能,为拓展黄原胶衍生物在生物医药领域中的应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

黄原胶(食品级),由上海联合食品添加剂有限公司提供;琥珀酸酐(分析纯),由上海化学试剂公司提供;鲁米诺,DPPH,由美国Sigma公司提供;其余试剂均为分析纯,由上海化学试剂公司提供;抗氧化测试所需溶液用二次蒸馏水配制。

EQUINOX 55型傅立叶红外-拉曼光谱仪,德国Bruke公司制造;IFFM-D型流动注射化学发光分析仪,西安瑞迈公司制造;IFFS-A型多功能化学发光检测器,西安瑞迈公司制造;UV-2000型紫外分光光度计,上海尤尼柯公司制造;WATERS 515型凝胶色谱仪,美国Waters公司制造;TDL80-2B型台式离心机,上海安亭公司制造;HHS型电热恒温水浴锅,上海博迅公司制造;79-3型恒温磁力搅拌器,上海司乐公司制造;Delta 320型pH计,瑞士Mettler Toledo公司制造;AB204-N型分析天平,瑞士Mettler Toledo公司制造。

1.2 黄原胶琥珀酸衍生物的制备

黄原胶琥珀酸衍生物的制备,根据文献所述方法[7]并稍作改进。向100 mL含黄原胶寡糖1.0 g的去离子水中滴加50 mL含琥珀酸酐0.5 g的丙酮溶液,恒温40 ℃,反应4 h,产物经丙酮析出后,用丙酮溶液反复洗涤、抽滤,真空干燥后得黄原胶琥珀酸衍生物XGOSSA-1,当反应时间为8 h,重复上述操作得XGOSSA-2;当琥珀酸酐量为1.0 g时,反应时间4 h,重复上述操作得XGOSSA-3。

1.3 黄原胶琥珀酸衍生物结构的表征

红外光谱在EQUNOX55傅立叶红外-拉曼光谱仪上进行,采用KBr压片法制样,测定波数范围为400~4 000 cm^{-1},分辨率为0.8 cm^{-1}。

采用GPC法测定黄原胶琥珀酸衍生物的相对平均分子质量及其分布。GPC测试条件如下:TOSOH BIOSEP G4000SWXL柱子,流动相为0.2 mol/L醋酸钠溶液,Waters 515型凝胶色谱仪,Waters 2410型示差折光检测器,进样量50 μL,柱温40 ℃。标准物质为葡聚糖(分子量:473 000、188 000、76 900、43 200、10 500 Da)。

丙酮酸含量测试方法根据文献[8]并稍作改动。依系列浓度丙酮酸溶液在320 nm处吸光度制作标准曲线,测定黄原胶琥珀酸衍生物的丙酮酸含量。

还原糖含量测定方法采用3,5-二硝基水杨酸法[9]。采用系列浓度葡萄糖溶液在540 nm处测定吸光度,制作标准曲线,测定黄原胶琥珀酸衍生物的还原糖含量。

1.4 黄原胶琥珀酸衍生物的取代度测定

黄原胶琥珀酸衍生物XGOSSA-1、XGOSSA-2、XGOSSA-3的取代度根据Sigga[10]方法并稍作调整。将1.0 g黄原胶琥珀酸衍生物样品与40 mL体积分数75%乙醇溶液置于250 mL的锥形瓶中,加热至55 ℃,恒温搅拌0.5 h。加入10 mL 0.05 mol/L NaOH溶液,搅拌15 min,进行皂化。然后用0.5 mol/L HCl溶液滴定至酚酞指示剂红色消失。用黄原胶琥珀酸衍生物样品等量寡糖测定空白。根据下式计算黄原胶琥珀酸衍生物中琥珀酸基团质量分数(W_{MA})以及取代度(DS)。

$$W_{MA}=\frac{100c(V_0-V)}{1\,000\times 2W}\times 100\% \quad (1)$$

$$DS=\frac{900W_{MA}}{100(100-W_{MA})} \quad (2)$$

式(1)(2)中:W 为样品质量(g);c 为 HCl 溶液质量浓度(mg/mL);V_0 为空白组消耗 HCl 溶液体积(mL);V 为实验组消耗 HCl 溶液体积(mL)。

1.5 抗氧化性能测试

1.5.1 黄原胶琥珀酸衍生物对超氧阴离子自由基的清除 采用邻苯三酚-鲁米诺化学发光体系来检测黄原胶琥珀酸衍生物对 $O_2^{-}\cdot$ 的清除[11],配制 pH=10.20 的 0.5 mol/L Na_2CO_3-$NaHCO_3$ 缓冲溶液。并以此缓冲液作为溶剂配制 1.5×10^{-3} mol/L 的鲁米诺溶液,以及不同浓度的黄原胶琥珀酸衍生物溶液。用 1×10^{-3} mol/L 的盐酸配制浓度为 0.1 mol/L 的邻苯三酚储备液,使用前用去离子水稀释至浓度为 1×10^{-4} mol/L。用流动注射化学发光分析仪依次测定从稀到浓的黄原胶琥珀酸衍生物溶液(缓冲液为空白溶液),读出峰面积,试验重复 3 次。按下式(3)计算黄原胶琥珀酸衍生物溶液对 $O_2^{-}\cdot$ 的清除率 r_1。

$$r_1=((A_0-A_i)/A_0)\times100\% \quad (3)$$

式(3)中:A_0 为未加入黄原胶琥珀酸衍生物溶液时的峰面积;A_i 为加入黄原胶琥珀酸衍生物溶液时的峰面积。

经 SOD、过氧化氢酶及甘露醇检测,该体系产生的自由基为 $O_2^{-}\cdot$。

1.5.2 黄原胶琥珀酸衍生物对羟基自由基的清除 采用 Fenton 体系来检测黄原胶琥珀酸衍生物对·OH 的清除[12]。用 pH=7.40 的 0.05 mol/L KH_2PO_4-NaOH 缓冲溶液分别配制浓度为 6.4×10^{-4} mol/L 的鲁米诺溶液、0.012 mol/L H_2O_2 和 0.8 mg/mL 亚铁氰化钾溶液。用流动注射化学发光分析仪依次测定从稀到浓的黄原胶琥珀酸衍生物溶液(缓冲液为空白溶液),读出峰面积,试验平行 3 次。按下式(4)计算黄原胶琥珀酸衍生物溶液对·OH 的清除率 r_2。

$$r_2=((A_0-A_i)/A_0)\times100\% \quad (4)$$

式(4)中:A_0 为未加黄原胶琥珀酸衍生物溶液的峰面积;A_i 为加入黄原胶琥珀酸衍生物溶液时的峰面积。

1.5.3 黄原胶琥珀酸衍生物对 DPPH 自由基的清除 黄原胶琥珀酸衍生物对 DPPH 自由基的清除采用文献[13]所述方法,并稍做改动。配制浓度为 1×10^{-4} mol/L 的 DPPH 溶液,取 DPPH 与黄原胶琥珀酸衍生物溶液各 2.0 mL。充分摇匀后于 33 ℃避光静置 0.5 h,在 517 nm 处测量吸光度 A_i';空白组用去离子水代替黄原胶琥珀酸衍生物溶液,测定吸光度 A_0';对照组用无水乙醇代替 DPPH,测定吸光度 A_j'。试验平行 3 次,并按下式(5)计算黄原胶琥珀酸衍生物溶液对 DPPH 的清除率 r_3。

$$r_3=[1-(A_i'-A_j')/A_0']\times100\% \quad (5)$$

式(5)中:A_0' 为未加入黄原胶琥珀酸衍生物时的吸光度;A_i' 为加入黄原胶琥珀酸衍生物溶液吸光度;A_j' 为对照组吸光度。

1.5.4 黄原胶琥珀酸衍生物对过氧化氢的清除 黄原胶琥珀酸衍生物对过氧化氢的清除采用文献[14]所述方法并稍作改动。配制 pH=7.20 的 0.2 mol/L Na_2HPO_4-NaH_2PO_4 缓冲溶液,并用该缓冲溶液配制 0.1 mol/L 的过氧化氢溶液,取过氧化氢溶液与黄原胶琥珀酸衍生物溶液各 2.0 mL。充分摇匀后于 33 ℃避光静置 0.5 h,在 230 nm 处测量吸光度 A_i';空白组以去离子水代替黄原胶琥珀酸衍生物溶液测定吸光度 A_0';对照组加入磷酸盐缓冲溶液代替过氧化氢溶液,测定吸光度 A_j'。试验重复 3 次,并按下式(6)计算样品溶液对过氧化氢的清除率 r_4。

$$r_4=[1-(A_i'-A_j')/A_0']\times100\% \quad (6)$$

式(6)中:A_0' 为空白组的吸光度;A_i' 为不同浓度黄原胶琥珀酸衍生物溶液吸光度;A_j' 为对照组的吸光度。

1.5.5 黄原胶琥珀酸衍生物的还原能力 黄原胶琥珀酸衍生物还原能力测定根据文献[15]所述方法进行并稍做改动,取 pH=6.60 的 0.2 mol/L 磷酸缓冲液、质量分数 1%铁氰化钾溶液各 2.5 mL,然后加入黄原胶琥珀酸衍生物溶液 2.0 mL。充分混匀后于 50 ℃水浴 20 min,取出后立即置于冰水中冷却,然后加入 2.5 mL 体积分数 10%三氯乙酸溶液,混匀后转速 2 000 r/min 下离心 10 min,然后取上层清液 2.0 mL 并加入去离子水 2.5 mL 和重新配制的质量分数 0.1%的三氯化铁溶液 0.5 mL,静置 10 min,以去离子水为空白对照,于 700 nm 处测定吸光度。试验平行 3 次。吸光度的增强表明还原能力的增强。

2 结果与讨论

2.1 黄原胶琥珀酸衍生物的结构表征

图 1 是黄原胶 XGOS 及 3 种黄原胶琥珀酸衍生物的红外谱图。由图 1 可知,黄原胶琥珀酸衍生物的大部分伸缩振动吸收峰与黄原胶的吻合,说明 3 种黄原胶琥珀酸衍生物保留了黄原胶骨架的基本结构。而 3 种黄原胶琥珀酸衍生物在 1 727 cm^{-1} 处

出现酯基中 C═O 的伸缩振动峰,表明琥珀酸酐与黄原胶发生了酯化接枝反应[16]。

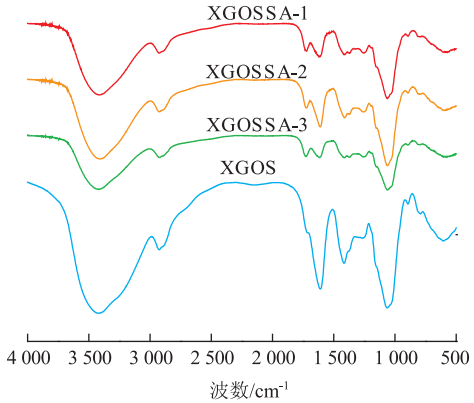


图 1 黄原胶琥珀酸衍生物红外图

Fig. 1 FTIR spectra of succinyl xanthan oligosaccharides

GPC 测试结果表明,XGOSSA-1、XGOSSA-2、XGOSSA-3 相对平均分子质量分别为 7 560、6 400 和 7 430。XGOSSA-1、XGOSSA-2、XGOSSA-3 的丙酮酸质量分数分别为 4.6%、4.9%和 4.9%;还原糖质量分数分别为 20.5%、19.4%和 19.0%。黄原胶琥珀酸衍生物 XGOSSA-1、XGOSSA-2、XGOSSA-3 的取代度分别为 0.18、0.32 和 0.43。

2.2 黄原胶琥珀酸衍生物对超氧阴离子自由基的清除

3 种衍生物对超氧阴离子自由基的清除能力见图 2,可知随着衍生物质量浓度升高,清除率增大。XGOSSA-1 及 XGOSSA-2 对超氧阴离子的半抑制质量浓度分别为 1.78 mg/mL 和 2.53 mg/mL。实验范围内,未得到衍生物 XGOSSA-3 清除超氧阴离子自由基的半抑制浓度。3 种衍生物对超氧阴离子自由基的清除活性顺序为 XGOSSA-1> XGOSSA-2> XGOSSA-3。黄原胶因其分子结构内形成的螺旋和多重螺旋高级结构,导致水溶性低,限制了其抗氧化活性;通过对黄原胶降解及衍生化可以改善其抗氧化活性。

本文作者合成的 3 种黄原胶琥珀酸衍生物,相对分子质量及丙酮酸和还原糖含量均相近,但取代度不同。对超氧阴离子的清除结果表明,随着取代度的上升,对超氧阴离子的清除能力下降。琥珀酸通过取代羟基上的氢与多糖进行接枝反应[17],随着取代度的上升,活性羟基减少,与超氧阴离子反应活性位点下降,导致黄原胶琥珀酸衍生物抗氧化活性下降。

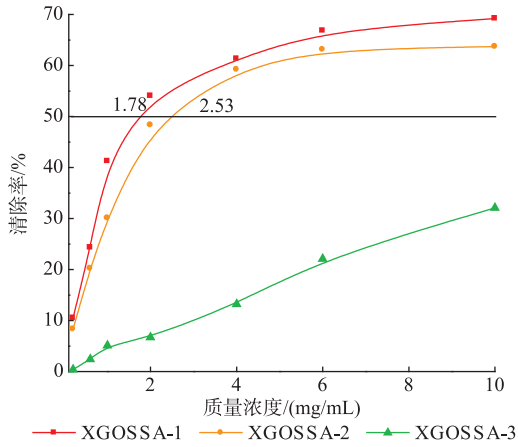


图 2 黄原胶琥珀酸衍生物对超氧阴离子自由基的清除能力

Fig. 2 Scavenging effect of succinyl xanthan oligosaccharides on superoxide anion radical

2.3 黄原胶琥珀酸衍生物对羟基自由基的清除

如图 3 所示,3 种衍生物均对羟基自由基具有一定清除能力,且随着质量浓度的升高,对羟基自由基的清除能力逐渐增强。它们对羟基自由基的半抑制质量浓度分别为 3.00、4.30、6.37 mg/mL。

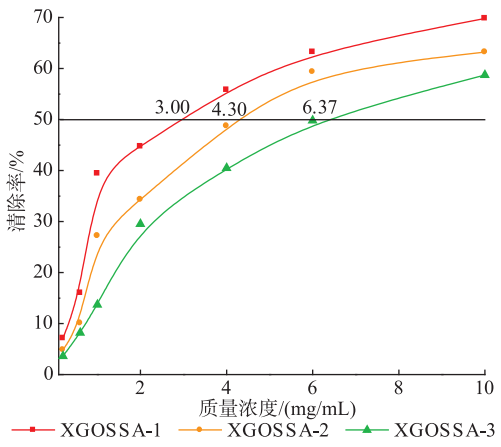


图 3 黄原胶琥珀酸衍生物对羟基自由基的清除能力

Fig. 3 Scavenging effect of succinyl xanthan oligosaccharides on hydroxyl radical

黄原胶琥珀酸衍生物对羟基自由基的清除能力大小顺序为:XGOSSA-1>XGOSSA-2>XGOSSA-3。这与对超氧阴离子自由基的清除规律一致。

2.4 黄原胶琥珀酸衍生物对 DPPH 自由基的清除

黄原胶琥珀酸衍生物 XGOSSA-1、XGOSSA-2 和 XGOSSA-3 对 DPPH 自由基的清除能力见图 4。随着质量浓度的升高,对 DPPH 自由基的清除能力逐渐增强。3 种衍生物对 DPPH 自由基的半抑制质量浓度分别为 0.58、0.70 mg/mL 和 1.15 mg/mL。

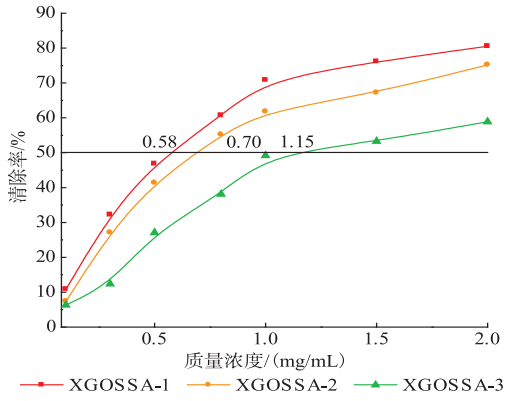


图 4　黄原胶琥珀酸衍生物对 DPPH 自由基的清除能力

Fig. 4　Scavenging effect of succinyl xanthan oligosaccharides on DPPH radical

黄原胶琥珀酸衍生物对 DPPH 自由基的清除能力大小顺序为:XGOSSA-1>XGOSSA-2>XGOSSA-3。这与超氧阴离子自由基和羟基自由基的清除规律一致。

2.5　黄原胶琥珀酸衍生物对过氧化氢的清除

黄原胶琥珀酸衍生物对过氧化氢的清除能力见图 5。3 种衍生物均对过氧化氢具有清除作用,对过氧化氢的半抑制质量浓度分别为 0.77、1.06 mg/mL 和 1.83 mg/mL。

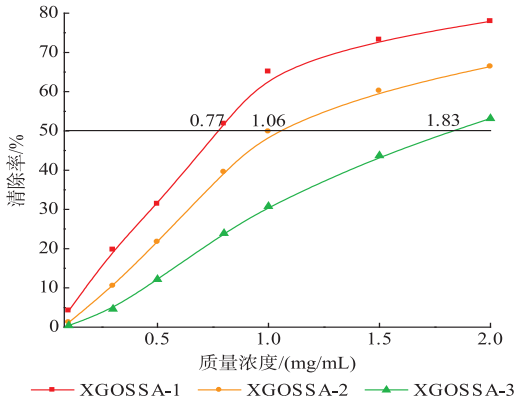


图 5　黄原胶琥珀酸酸衍生物对过氧化氢的清除能力

Fig. 5 Scavenging effect of succinyl xanthan oligosaccharides on hydrogen peroxide

黄原胶琥珀酸衍生物对过氧化氢的清除能力大小顺序为:XGOSSA-1>XGOSSA-2>XGOSSA-3。这与对超氧阴离子自由基、羟基自由基和 DPPH 的清除规律一致。

2.6　黄原胶琥珀酸衍生物的还原能力

图 6 描述了 3 种衍生物的还原能力。由图 6 可知,随着质量浓度的增加,体系的吸光值也随之增加,即还原能力逐渐增强。

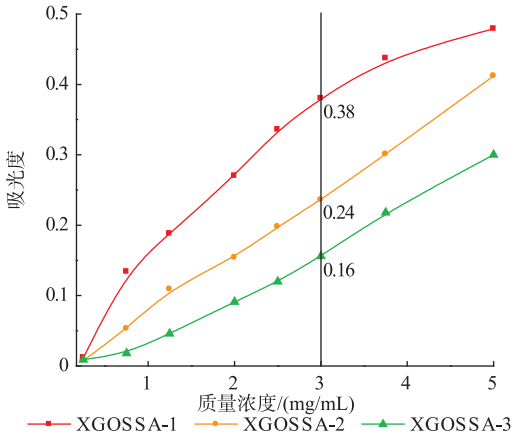


图 6　黄原胶琥珀酸衍生物的还原能力

Fig. 6　Reducing power of succinyl xanthan oligosaccharides

XGOSSA-1、XGOSSA-2 和 XGOSSA-3 在质量浓度为 3 mg/mL 时在波长 700 nm 处吸光度分别为 0.38、0.24 和 0.16。由此可知,3 种黄原胶琥珀酸衍生物还原能力顺序为:XGOSSA-1>XGOSSA-2>XGOSSA-3。这与 2.2—2.5 的结果规律一致。

3　结　语

合成取代度不同的 3 种黄原胶琥珀酸衍生物,通过测定它们对超氧阴离子自由基、羟基自由基、DPPH 自由基、过氧化氢的清除能力及还原能力,发现当相对分子质量、丙酮酸和还原糖含量相近时,随着取代度的上升,其抗氧化活性下降。但相关机理有待进一步研究。

参考文献:

[1] Forrest V J,Kang Y H,McClain D E,et al. Oxidative stress-induced apoptosis prevented by trolox [J]. **Free Radical Biology Medicine**,1994,16:675-684.

[2] 孙涛,熊小英,魏颖隽,等. 黄原胶降解及其抗氧化性能研究[J]. 天然产物研究与开发,2012,24:102-104,113.
SUN Tao,XIONG Xiaoying,WEI Yingjuan,et al. Degradation and antioxidant activity of xanthan gum [J]. **Natural Product Research and Development**,2012,24:102-104,113.(in Chinese)

[3] XIONG Xiaoying,LI Ming,XIE Jing,et al. Antioxidant activity of xanthan oligosaccharides prepared by different degradation

methods[J]. **Carbohydrate Polymers**,2013,92(2):1166-1171.
[4] 陈长春,吴人洁,孙康. 甲壳素的酰基化及其在生物材料上的应用[J]. 功能高分子学报,1997,10(2):276-280.
CHEN Changchun,WU Renjie,SUN Kang. Acylation of chitin and its application[J]. **Journal of Functional Polymers**,1997,10(2):276-280.(in Chinese)
[5] 刘晓辉,江和源,张建勇,等. 儿茶素酰基化修饰研究进展[J]. 茶叶科学,2009,29(1):1-8.
LIU Xiaohui,JIANG Hyuan,ZHANG Jianyong,et al. Advances in researches on catechins acylation modification [J]. **Journal of Tea Science**,2009,29(1):1-8.(in Chinese)
[6] 孙涛,银旭红,甘建红,等. 不同取代度 N-马来酰低聚壳聚糖的抗氧化活性的研究[J]. 天然产物研究与开发,2010,22(5):890-893.
SUN Tao,YIN Xuhong,GAN Jianhong,et al. Antioxidant activity of N-Maleoyl chitosan oligosaccharide with different substituting degrees[J]. **Natural Product Research and Development**,2010,22(5):890-893.(in Chinese)
[7] Zhu A P,Zhao F,Ma T. Photo-initiated grafting of gelatin/N-maleic acyl-chitosan to enhance endothelial cell adhesion, proliferation and function on PLA surface[J]. **Acta Biomaterialia**,2009,5(6):2033-2044.
[8] 楼良旺,高年发. 紫外分光光度法测定丙酮酸[J]. 分析试验室,2005,24(4):11-13.
LOU Liangwang,GAO Nianfa. Determination of pyruvate by ultraviolet spectrophotometry [J]. **Analytical Laboratory**,2005,24(4):11-13.(in Chinese)
[9] Miller G L. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar[J]. **Analytical Chemistry**,1959,31:426-428.
[10] Siggia S. Quantitative organic analysis via functional groups[M]. New York:John Wiley Inc,1954:45.
[11] Sun T,Xie W M,Xu P X. Superoxide anion scavenging activity of graft chitosan derivatives [J]. **Carbohydrate Polymers**,2004,58:379-382.
[12] Halliwell B,Gutteridge J M C,Aruoma O I. The deoxyribose method:A simple "test tube" assay for determination of rate constants for reactions of hydroxyl radicals[J]. **Analytical Biochemistry**,1987,165:215-219.
[13] Yamaguchi T,Takamura H,Matoba T,et al. HPLC method for evaluation of the free radical-scavenging activity of foods by using 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl[J]. **Bioscience,Biotechnology,and Biochemistry**,1998,62:1201-1204.
[14] Ruch R J,Cheng S J,Klauning J E. Prevention of cytotoxicity and inhibition of intercellular communication by antioxidant catechins isolated from Chinese green tea[J]. **Carcinogenesis**,1989(10):1003-1008.
[15] Yen G C,Chen H Y. Antioxidant activity of various tea extracts in relation to their antimutagenicity [J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**,1995,43:27-32.
[16] 王晓波,封禄田,闫碧莹,等. 乳酸酯化接枝改性聚乙烯醇的研究[J]. 化学与粘合,2010,32(5):38-44.
WANG Xiaobo,FENG Lutian,YAN Biying,et al. Study on modification of polyvinyl alcohol by lactic acid grafting[J]. **Chemistry and Adhesion**,2010,32(5):38-44.(in Chinese)
[17] 孙涛, 陶慧娜, 康永锋, 等. κ-卡拉胶琥珀酰基化衍生物的抗氧化活性研究 [J]. 天然产物研究与开发,2010,22 (2):41-44,103.
SUN Tao,TAO Huina,KANG Yongfeng,et al. Antioxidant activity of succinylated derivative of κ-Carrageenan oligasaccharides [J]. **Natural Product Research and Development**,2010,22(2):41-44,103.(in Chinese)