DOI:10.12441/spyswjs.20250525001　　[文章编号] 1673-1689(2025)06-0134-10

山药多糖-纳米硒复合物的构建、结构表征及抗氧化活性研究

肖益东　欧兰梅　赵萌萌

(武汉商学院食品科技学院,湖北 武汉 430056)

摘要:【目的】探讨山药多糖-纳米硒(YP-SeNPs)复合物的结构特征和体外抗氧化活性。**【方法】**利用热水浸提法提取,经除杂、二乙氨基乙基纤维素52(DEAE-52)柱层析和透析得到山药多糖(YP),以YP为模版,在抗坏血酸(VC)和亚硒酸钠(Na_2SeO_3)氧化还原体系中按不同Se/YP质量比(1∶3、1∶1、4∶3)制备YP-SeNPs复合物。通过溶液颜色观察、紫外-可见吸收光谱(UV-vis)扫描、粒径测定,采用透射电子显微镜(TEM)、扫描电子显微镜(SEM)、原子力显微镜(AFM)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、能量色散X射线(EDX)和X射线衍射(XRD)等多种技术,对复合物结构特性进行表征;通过测定YP-SeNPs复合物对1,1-二苯基-2-苦基肼(DPPH)、2,2'-联氮基双-(3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸)二氨盐(ABTS)自由基的清除能力,评价其体外抗氧化活性。**【结果】**成功构建球形YP-SeNPs复合物,其中包含C、O、Se元素,最佳Se/YP质量比为1∶3,此时粒径最小为(61.67±0.69) nm,两者结合稳定。YP可阻止SeNPs聚沉和团聚,从而提高体系分散性。YP-SeNPs复合物对DPPH、ABTS自由基具有良好的清除能力,最高清除率分别为(96.66±0.79)%、(96.66±1.19)%。**【结论】**YP-SeNPs复合物具有良好的抗氧化活性,可作为功能性抗氧化剂加以开发利用。

关键词:山药多糖;纳米硒;结构特征;抗氧化

Construction, Structural Characterization, and Antioxidant Activity Evaluation of Yam Polysaccharide-selenium Nanoparticle Complexes

XIAO Yidong　OU Lanmei　ZHAO Mengmeng

(College of Food Science and Technology, Wuhan Business University, Wuhan 430056, China)

Abstract: [**Objective**] This study explored the structural characteristics and *in vitro* antioxidant activity of yam polysaccharide-selenium nanoparticle (YP-SeNPs) complexes. [**Method**] Yam polysaccharide (YP) were obtained through hot water extraction and then purified by purification, diethylaminoethyl cellulose 52 (DEAE-52) column chromatography, and dialysis. With YP as a template, YP-SeNPs were prepared with different Se/YP mass ratios (1∶3, 1∶1, and 4∶3) in an oxidation-reduction system comprising ascorbic acid (VC) and sodium selenite (Na_2SeO_3). The complexes were characterized *via* multiple techniques, including visual observation of solution color, ultraviolet-visible absorption (UV-vis) spectroscopy, particle size measurement, transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), and X-ray diffraction (XRD). The *in vitro* antioxidant activity of YP-SeNPs was evaluated by measuring the scavenging ability against 1,1-diphenyl-2-picryl-hydrazyl (DPPH) and 2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid) diammonium salt (ABTS) free radicals. [**Result**] YP-SeNPs were successfully constructed, exhibiting spherical morphology

基金项目:湖北省教育厅科学技术研究项目(B2022292);武汉市知识创新专项曙光计划项目(2023020201020476)。
通信作者:肖益东(1992—),男,博士,讲师,主要从事食品大分子结构与功能特性研究。E-mail:xiaoyd@wbu.edu.cn
收稿日期:2025-05-25　**修回日期:**2025-06-03

and containing C, O, and Se elements. The optimal Se/YP mass ratio was determined to be 1∶3, yielding the smallest particle size of (61.67±0.69) nm. The complexes demonstrated high stability. YP effectively prevented the aggregation and sedimentation of SeNPs, thereby improving the dispersion of the complexes. YP-SeNPs exhibited good scavenging capacity against DPPH and ABTS free radicals, with the maximum scavenging rates of (96.66±0.79)% and (96.66±1.19)%, respectively. [**Conclusion**] YP-SeNPs have good antioxidant activity and can be developed and utilized as a functional antioxidant.

Keywords: yam polysaccharide; selenium nanoparticle; structural characteristic; antioxidant

Se是一种至关重要的微量元素，无论人类还是动物都需要通过饮食或者其他途径摄入适量Se，以确保身体的健康。同时，Se可通过影响谷胱甘肽过氧化物酶、硫氧还蛋白还原酶等各种酶的活性，参与人和动物机体的多种生理活动[1]。中国营养学会推荐，我国成人膳食Se摄入量为60 μg/d[2]，但中国居民的日均Se摄入量仅有28~40 μg[3]，远低于推荐摄入量。缺Se严重会导致人体免疫力下降，还会引起心血管病、大骨节病、癌症等多种病症[4]，适当补Se可以预防多种疾病的发生。因此，科学、精确地补Se刻不容缓。

YP是从山药中提取、纯化得到的一类多糖化合物，是天然水溶性多糖[5]，也是山药中主要活性成分之一，易溶于热水，难溶于高浓度的乙醇、乙醚、氯仿等有机溶剂，具有抗氧化、降血糖、调节免疫活性等多种功效[6]，尤其在抗氧化方面表现卓越，YP能够有效清除体内自由基，减少氧化损伤；其丰富的活性基团可调节抗氧化酶活性[7]，增强机体抗氧化能力；还能在细胞层面抵御氧化应激[8]，保护细胞免受损伤。

SeNPs与传统的有机Se复合物相比，具有更高的生物活性[9]、更好的生物利用率[10]，因此在功能性食品、保健品和医药品等产品开发上具有广阔的应用前景。但是，SeNPs表面具有较高的自由能，稳定性较低，在没有稳定剂的情况下极易团聚，形成灰色或黑色的单质Se[11]，单质Se不仅毒性更大，而且很难在体内运输和吸收。

为了获得较稳定的SeNPs，在SeNPs复合物中加入多糖（稳定剂），可有效防止Se粒子聚沉，还能提高其生物活性，形成一个均匀稳定的SeNPs体系[12]。因此，多糖作为现代纳米技术合成纳米颗粒的理想模板，已成为当前SeNPs方面的研究热点之一[13]。研究表明，多糖-SeNPs复合物具有抗肿瘤、降血糖、抗氧化等功效，如桔梗多糖-SeNPs复合物具有降血糖[14]、抗氧化和抗肿瘤功效[15]；浒苔多糖-SeNPs复合物具有较好的抗氧化能力[16]；竹荪多糖-SeNPs复合物具有优异的抗肿瘤功效[17]。但关于YP作为SeNPs的修饰模板还鲜少报道，故作者以YP为修饰模板，加到VC和Na_2SeO_3的氧化还原体系中，按照不同Se/YP质量比（1∶3、1∶1、4∶3）制备3种YP-SeNPs复合物，通过观察溶液颜色、UV-vis、粒径测定、TEM、SEM、AFM、EDX、FT-IR及XRD分析对其结构进行表征，验证YP-SeNPs是否成功合成；通过体外抗氧化试验初步探讨不同YP-SeNPs的抗氧化活性。通过将YP和SeNPs的优势结合，得到具有更高抗氧化活性的复合物，从而为YP及YP-SeNPs复合物在功能性食品和医药领域的应用提供新方向和理论支撑。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

铁棍山药：武汉市经济开发区俏邻居超市；α-淀粉酶、DPPH：分析纯，上海源叶生物科技有限公司；糖化酶、革兰氏碘液：分析纯，上海阿拉丁生化科技股份有限公司；石油醚、三氯化钾、正丁醇、无水乙醇、碳酸氢钠、乙二胺四乙酸二钠盐、无水葡萄糖、硫酸、VC：分析纯，国药集团化学试剂有限公司；Na_2SeO_3：分析纯，麦卡希化工有限公司；ABTS：分析纯，安耐吉医药化学有限公司。

1.2 仪器与设备

紫外可见分光光度计：722型，上海菁华科技仪器有限公司；FT-IR仪：Nicolet iS 5N型，美国Thermo Fisher Scientific公司；电炉：FL-2 Y型，上海力辰邦西仪器科技有限公司；马尔文粒度仪：Nano ZS型，英国马尔文有限公司；XRD：D8-Advance型，德国Bruker公司；SEM：Sigma 300型，德国Zeiss公司；TEM：JEOL-2100F型，日本电子株式会社；AFM：MultiMode8型，德国Bruker公司。

1.3 方法

1.3.1 YP-SeNPs复合物的构建

在50 mL的1 mg/mL YP溶液中加入一定体积（8.34、25.00、37.50 mL）的4 mg/mL Na_2SeO_3溶液，使溶液中的Se分别达到15.23、45.66、68.50 mg。搅拌24 h后，分别加入与Na_2SeO_3溶液等体积的VC溶液（18 mg/mL）和58.32、25.00、0 mL蒸馏水，同时将10 mL Na_2SeO_3溶液和等体积的VC溶液与5 mL蒸馏水混合作为空白组。搅拌2 h后，5 000 r/min离心20 min，用透析袋（截留相对分子质量3 500的物质）透析2 d，冷冻干燥后得到含不同Se/YP质量比（1∶3、1∶1、4∶3）的YP-SeNPs复合物。

1.3.2 YP-SeNPs复合物的结构表征

1）溶液颜色观察：各取1 mL不同Se/YP质量比的YP-SeNPs复合物溶液于比色皿中，置于白色背景下观察溶液颜色，拍照记录。

2）UV-vis扫描：分别取YP及不同Se/YP质量比的YP-SeNPs复合物，稀释溶解后用紫外可见分光光度计进行全波长光谱扫描，绘制谱图进行分析。

3）粒径测定：分别将YP和不同Se/YP质量比的YP-SeNPs复合物溶解稀释后，在25 ℃、120 s的条件下，用粒度仪检测，绘制粒径分布图进行分析。

4）TEM分析：分别取适量Se粒子和Se/YP质量比为1∶1的YP-SeNPs复合物，用水作为分散剂进行稀释，超声15 min，涂抹在载网的碳孔表面，干燥后用TEM观察。

5）SEM分析：参考汪磊[18]的方法并稍加修改。取Se/YP质量比为1∶3和1∶1的YP-SeNPs复合物，用导电胶固定并喷金，利用SEM进行观察。

6）AFM分析：分别取YP和不同Se/YP质量比的YP-SeNPs复合物，溶解稀释后滴在云母上，干燥后利用AFM进行扫描观察。

7）FT-IR分析：参考陈琬雯[19]的方法并稍加修改。分别取YP及不同Se/YP质量比的YP-SeNPs复合物与KBr混合研磨压片，以纯KBr为空白对照，用FT-IR进行检测[20]。

8）EDX分析：分别测定Se/YP质量比为1∶3和1∶1的YP-SeNPs复合物的EDX光谱，得到其元素组成和分布[21]。

9）XRD分析：分别取适量Se粒子、YP和Se/YP质量比为1∶1的YP-SeNPs复合物，采用铜靶作为测试靶材，Cu Kα放射波长为0.154 nm，电压40 kV，电流40 mA，扫描范围为5~90°，扫描速度5（°）/min，用XRD对样品进行测定。

1.3.3 YP-SeNPs复合物抗氧化活性的测定

1）DPPH自由基清除能力测定：参照王晓宇[22]的方法并稍加修改。避光称取一定质量的DPPH，用适量乙醇溶解，配制成10.0 mmol/L的DPPH储备液，置于冰箱低温避光保存。取适量DPPH储备液配制成0.1 mmol/L的溶液，即得DPPH工作液。分别吸取3 mL不同质量浓度（0.2~1.0 mg/mL）的样品溶液，加入3 mL 1.0 mol/L DPPH工作液，在室温避光反应0.5 h后，于517 nm下测定各样品的吸光度，每个样品均设置3个平行，试验重复2次，取平均值，以VC为阳性对照。DPPH自由基清除率按照式（1）计算。

$$I=(1-\frac{A_0-A_1}{A_2})\times 100\% \quad (1)$$

式中：

I——DPPH自由基清除率，%；

A_0——加入待测样品和DPPH溶液后的吸光度；

A_1——加入待测样品和乙醇溶液后的吸光度；

A_2——加入蒸馏水和DPPH溶液后的吸光度。

2）ABTS自由基清除能力测定：参考汪磊[18]和Li等[23]的方法并稍加修改。分别称取一定量的ABTS和$K_2S_2O_8$，各自配制成7.4 mmol/L和2.6 mmol/L的溶液，然后将两者等体积混合，室温避光反应12 h，制得ABTS储备液。然后用0.01 mol/L磷酸盐缓冲液（pH 7.4）稀释ABTS储备液，直至在734 nm处的吸光度为0.70±0.01，制得ABTS工作液。将1 mL ABTS工作液加到3 mL不同质量浓度（0.2~1.0 mg/mL）的待测样品溶液中，室温避光反应6 min，然后用全波长酶标仪测定样品在734 nm处的吸光度。每个样品均设置3个平行，试验重复2次，取平均值，同时用VC作为阳性对照。ABTS自由基清除率按照式（2）计算。

$$C=(1-\frac{A_3-A_4}{A_5})\times 100\% \quad (2)$$

式中：

C——ABTS自由基清除率，%；

A_3——加入待测样品和ABTS溶液后的吸光度；

A_4——加入待测样品和磷酸盐缓冲液后的吸光度；

A_5——加入蒸馏水和ABTS溶液后的吸光度。

1.4　数据分析

数据统一使用Excel和Origin Pro 2021处理，结果以平均值±标准差表示，并用Origin Pro 2021进行绘图。

2　结果与讨论

2.1　YP-SeNPs复合物的构建结果

如图1所示，当反应体系中未添加YP时，Se颗粒漂浮在溶液表面或沉淀在溶液底部，这是因为VC与Na_2SeO_3发生反应生成Se粒子，随着反应的进行，Se粒子聚集而产生黑色沉淀[24]。当Se/YP质量比为1∶3时，溶液清澈透明；随着Se/YP质量比增加，溶液颜色从最初的淡黄色逐渐变为橘黄色，最终呈现鲜明的橘红色，反应体系逐渐浑浊[25]。原因可能是当Se/YP质量比为1∶1时，有足够的YP作为稳定剂，阻止Se粒子之间的聚集，使溶液变得澄清透亮；随着Na_2SeO_3的质量增多，Se/YP质量比为4∶3时，反应溶液中没有足量的稳定剂，Se粒子容易团聚，导致溶液变浑浊，甚至出现沉淀[17]。

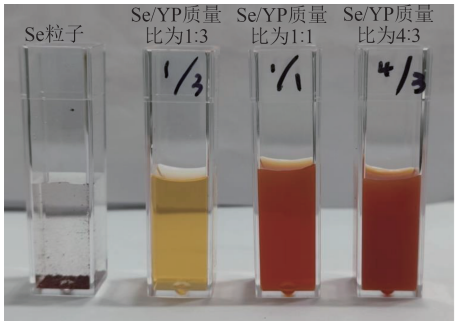


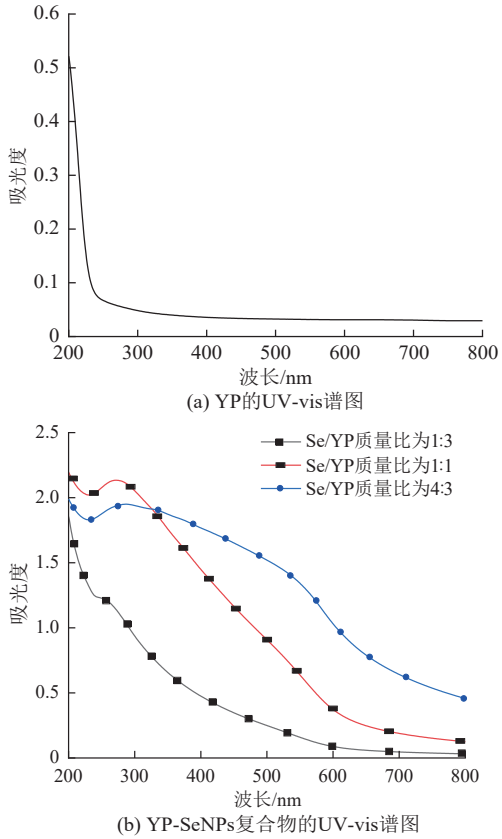
图1　Se粒子和YP-SeNPs复合物的颜色对比

Fig. 1　Color comparison of Se particles and YP-SeNPs

2.2　YP-SeNPs复合物的UV-vis分析结果

UV-vis分析可用于检测生物分子中的特定官能团，以此可判断待测多糖中是否含有蛋白质和核酸等杂质。蛋白质分子中的酪氨酸与色氨酸残基的苯环含共轭双键，会使蛋白质在紫外光280 nm处有特定吸收峰。由图2(a)可知，YP在280 nm处无明显吸收峰，表明该多糖样品中核酸与蛋白质等杂质基本不存在或者含量极低[26]。

利用紫外可见分光光度计进行测定，并绘制UV-vis谱图，根据特定吸收峰能够确定SeNPs的形成[16]。图2(b)是3种不同Se/YP质量比的YP-SeNPs复合物在200~800 nm时的全波长光谱扫描谱图。当Se/YP质量比为1∶3时，在250 nm左右出现最大吸收峰；而YP溶液在200~800 nm时无明显吸收峰，由此可推断该峰即为复合物中SeNPs的吸收峰。在Se/YP质量比为1∶1和4∶3时，SeNPs的最大吸收峰出现略微偏移，原因在于随着Se质量浓度升高，作为稳定剂的YP质量浓度相应降低，其阻止SeNPs团聚的能力减弱，致使溶液体系稳定性下降，进而形成较大尺寸的Se颗粒，结果表明，YP与SeNPs之间存在相互作用，并形成了YP-SeNPs复合物。



(a) YP的UV-vis谱图

(b) YP-SeNPs复合物的UV-vis谱图

图2　YP和YP-SeNPs复合物的UV-vis谱图

Fig. 2　UV-vis spectra of YP and YP-SeNPs

2.3　YP-SeNPs复合物的粒径

图3为YP和3种不同Se/YP质量比的YP-SeNPs复合物的粒径分布图。当Se/YP质量比为1∶3时，在33~142 nm处呈现单峰，峰形对称性

良好，无拖尾现象，表明其粒径分布集中且均匀一致；当 Se/YP 质量比为 1∶1 时，在 60~1 480 nm 处呈现单峰，对称性一般，有拖尾，表明其粒径分布相对集中且较为均匀；而 Se/YP 质量比为 4∶3 时，在 80~396 nm 和 396~1 990 nm 处呈现双峰，表明其粒径分布范围较宽且不均匀；YP 在 122~459 nm 处呈现单峰，对称性良好且无拖尾，表明其粒径分布集中且均一。同时，YP 的平均粒径为（237.40±1.13）nm，3 种不同 Se/YP 质量比（1∶3、1∶1、4∶3）的 YP-SeNPs 复合物的平均粒径分别为（61.67±0.69）、（123.92±1.33）、（238.39±13.76）nm。随着 Se/YP 质量比的增加，YP-SeNPs 复合物粒径逐渐增大，表明 YP 能够有效抑制 SeNPs 的聚沉，从而降低粒径，当 Se/YP 质量比为 1∶3 时，粒径最小，效果最佳。

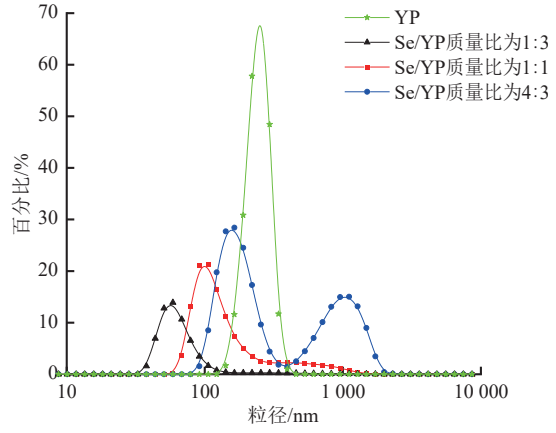


图 3　YP 和 YP-SeNPs 复合物的粒径分布

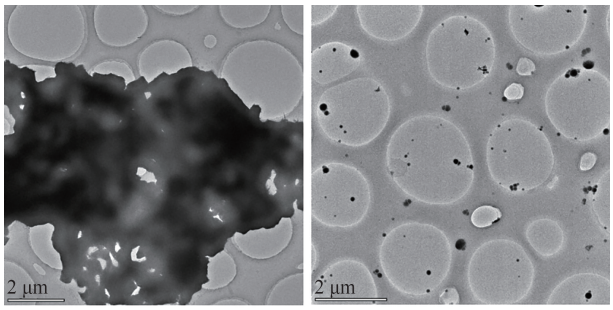
Fig. 3　Particle size distribution of YP and YP-SeNPs

2.4　YP-SeNPs 复合物的 TEM 分析结果

利用 TEM 对 Se 粒子以及 Se/YP 质量比为 1∶1 的 YP-SeNPs 复合物的微观形貌进行观察。由图 4（a）可知，Se 粒子呈现出不规则形状，彼此之间相互粘连，出现团聚现象，表明无 YP 作为模板调控时，Se 粒子易发生团聚。由图 4（b）可知，YP-SeNPs 复合物呈现间隙清晰的球形结构，分布较为均匀。表明 YP 能够有效抑制 SeNPs 的团聚，进而提升其分散性。

2.5　YP-SeNPs 复合物的 SEM 分析结果

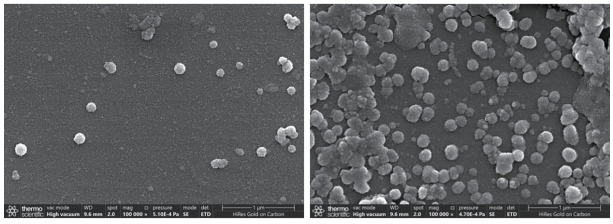
利用 SEM 对 Se/YP 质量比为 1∶3 和 1∶1 的 YP-SeNPs 复合物的表面形貌进行观察。由图 5 可知，YP-SeNPs 复合物呈球形结构，这一结果与图 4 的 TEM 结果相吻合。另外，Se/YP 质量比为 1∶3 的 YP-SeNPs 复合物的粒子分散性较好，而 Se/YP 质量比为 1∶1 的 YP-SeNPs 复合物的粒子相对较为集中，并且有部分粒子出现粘连现象。综上，当 Se/YP 质量比为 1∶3 时，YP 阻止 SeNPs 团聚的效果最为理想。



(a) Se粒子　(b) YP-SeNPs (Se/YP质量比为1:1)

图 4　Se 粒子和 YP-SeNPs 的 TEM 图

Fig. 4　TEM diagrams of Se particles and YP-SeNPs



(a) YP-SeNPs (Se/YP质量比为1:3)　(b) YP-SeNPs (Se/YP质量比为1:1)

图 5　YP-SeNPs 复合物的 SEM 图

Fig. 5　SEM diagrams of YP-SeNPs

2.6　YP-SeNPs 复合物的 AFM 分析结果

利用 AFM 可以直观地观测物质的微观分子形态。由图 6 可知，YP 样品呈链状[27]，包括长链与短链，表明 YP 在水溶液中呈现链状结构。3 种不同 Se/YP 质量比的 YP-SeNPs 复合物均呈现球形[28]，这一结果与 TEM 分析结果相符，其尺寸范围为 60~250 nm，这也与粒径分布结果一致。表明在 YP 的修饰下，SeNPs 在水溶液中呈现出球形形貌。

2.7　YP-SeNPs 复合物的 FT-IR 分析结果

不同化合物因官能团各异，在 FT-IR 中的吸收频率与吸收峰位置也不同。利用 FT-IR 测定并绘制光谱图，根据图中基团的特征吸收峰，可对多糖分子中的特征基团开展定性分析[29]。由图 7（a）可知，在 3 416.67 cm^{-1} 处呈现出一个相对较高且强的吸收峰，此为—OH 的伸缩振动峰，属于多糖类物质的典型特征峰之一；在 2 931.92 cm^{-1} 处出现的是烷基的拉伸振动吸收峰[30]；在 1 656.39 cm^{-1} 处的吸收峰由 C═O 的拉伸振动所引发[31]，这表明 YP 中存在糖醛酸；在 1 424.29 cm^{-1} 处的吸收峰同样是

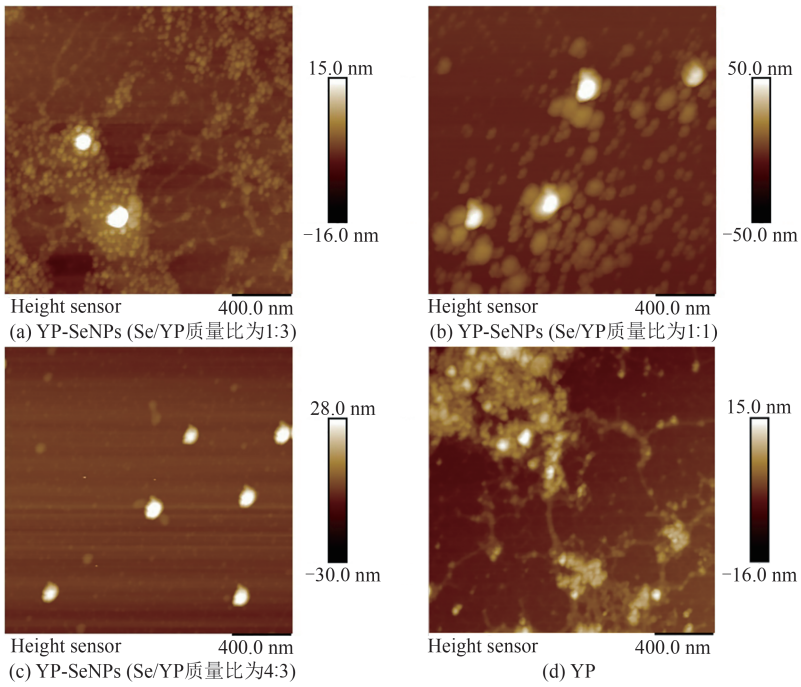


图 6　YP-SeNPs 复合物和 YP 的 AFM 图

Fig. 6　AFM diagrams of YP-SeNPs and YP

C—H 键的特征吸收峰；在 1 149.06 cm^{-1} 处的吸收峰是侧基 C—O—H 与吡喃糖环上的 C—O—C 键的共振吸收峰[32]；在 865.61~602.69 cm^{-1} 处出现相对较弱的吸收峰，表明 YP 中存在吡喃糖环。以上 FT-IR 光谱中的特征吸收峰结果均表明所提 YP 样品为多糖类物质。

利用 FT-IR 对 YP 与 SeNPs 之间的结合方式进行分析。由图 7(b)可知，YP-SeNPs 复合物在 FT-IR 光谱中呈现的吸收峰与图 7(a)中 YP 的特征吸收峰极为相似[33]，这意味着在形成 YP-SeNPs 过程中，YP 的主要官能团没有发生本质变化，且 SeNPs 在 YP 包裹下结构稳定。在 3 406.39~3 373.53 cm^{-1} 处相对较高且强的吸收峰是由—OH 引起的伸缩振动峰；在 2 931.92~2 925.76 cm^{-1} 处的吸收峰为烷基的拉伸振动峰；而 1 142.89~1 138.79 cm^{-1} 处的吸收峰则是侧基 C—O—H 和吡喃糖环上的 C—O—C 键的共振吸收峰。与 YP 相比，YP-SeNPs 复合物中的—OH 与烷基吸收峰，按照 Se/YP 质量比为 1∶3、1∶1、4∶3 的顺序依次向低波长方向发生移动，同时，侧基 C—O—H 和吡喃糖环上的 C—O—C 键共振吸收峰也依次向低波长移动[34]。表明 YP 中的—OH 与 SeNPs 结合形成了新的 Se—O 键。

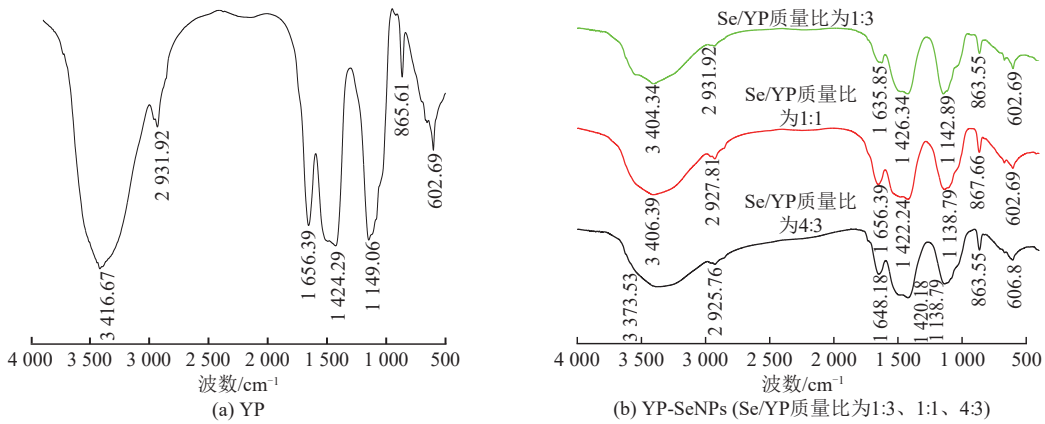


图 7　YP 和 YP-SeNPs 复合物的 FT-IR 图

Fig. 7　FT-IR diagrams of YP and YP-SeNPs

2.8 YP-SeNPs复合物的XRD分析结果

XRD可以辨别YP-SeNPs复合物的结晶性质。由图8可知，Se粒子在20~40°呈现出较宽的峰[35]，表明Se粒子以无定形的状态存在；YP的衍射峰在20~50°同样呈现较宽的峰，且YP-SeNPs与YP衍射峰的峰形相似，表明YP-SeNPs中存在结晶态的Se，此结果与Gao等[36]的研究结果相似。对比发现，Se粒子不存在衍射峰，当YP与Se结合后，YP-SeNPs复合物在30~50°出现了强烈的衍射峰，且比YP衍射峰的强度更大，这表明YP与Se结合后形成了YP-SeNPs。

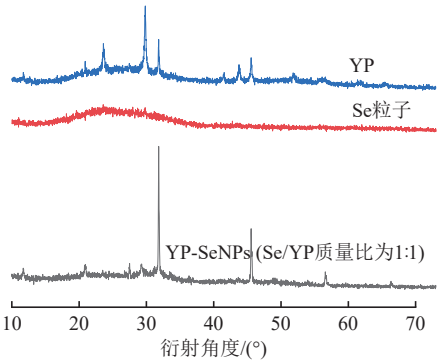


图8 YP、Se粒子和YP-SeNPs的XRD图

Fig. 8 XRD diagrams of YP, Se particles, and YP-SeNPs

2.9 YP-SeNPs复合物的EDX分析结果

利用EDX对Se/YP质量比为1∶3和1∶1的YP-SeNPs复合物的元素组成及占比进行分析。由图9可知，YP-SeNPs复合物中均含有C、O、Se元素，且其各自的衍射峰强度均不相同。同时由表1可知，当Se/YP质量比为1∶3时，其元素组成的百分比分别为：C元素占51.3%、O元素占21.1%、Se元素占27.6%；当Se/YP质量比为1∶1时，元素组成百分比分别为：C元素占51.7%、O元素占12.3%、Se元素占36.0%，这与单荣等[37]的研究结果一致。表明利用YP对SeNPs进行修饰，成功制备出了YP-SeNPs复合物。

2.10 YP-SeNPs的抗氧化活性

2.10.1 DPPH自由基清除能力

DPPH作为一种稳定的自由基，常被用于评估抗氧化剂的抗氧化效果。抗氧化剂可清除DPPH自由基，使溶液颜色变淡[38]，通过测定吸光度的变化，可以计算出DPPH自由基清除率，清除率越高，表明该样品的抗氧化能力越强。

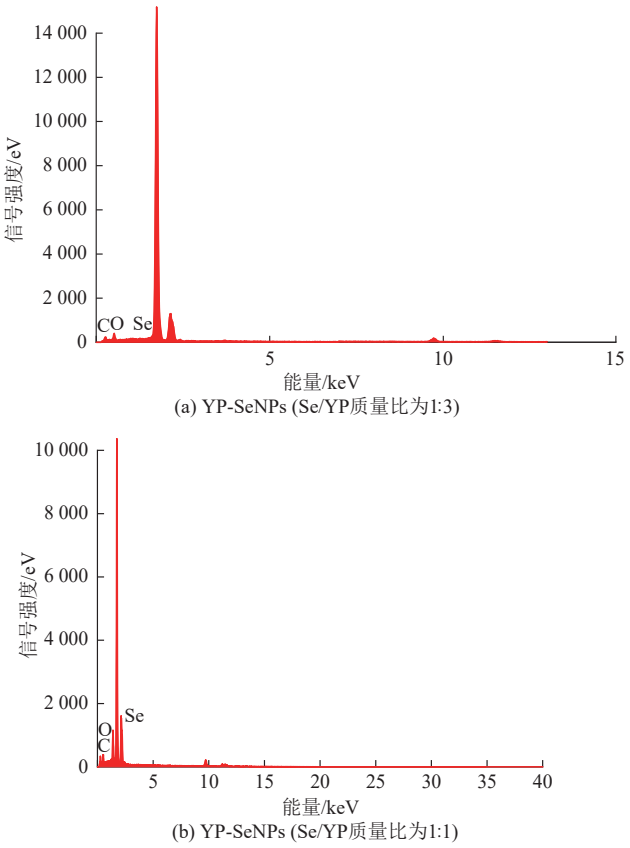


图9 YP-SeNPs复合物的EDX图

Fig. 9 EDX diagrams of YP-SeNPs

表1 YP-SeNPs复合物的元素组成及百分比

Table 1 Element composition and percentages of YP-SeNPs

YP-SeNPs复合物	元素组成	百分比/%
YP-SeNPs（Se/YP质量比为1∶3）	C	51.3
	O	21.1
	Se	27.6
YP-SeNPs（Se/YP质量比为1∶1）	C	51.7
	O	12.3
	Se	36.0

由图10可知，YP和不同Se/YP质量比的YP-SeNPs复合物的抗氧化能力有所不同，但抗氧化能力都随样品质量浓度增加呈现逐渐增强的趋势。YP单独作用时，其对DPPH自由基的清除率相对较低，说明其具有一定的抗氧化效果[39-40]。当Se/YP质量比为1∶1时，在低质量浓度（0.2 mg/mL）时，其DPPH自由基清除率为（37.19±7.80）%，可能由于Se和YP的协同作用尚未充分发挥，或YP-SeNPs复合物的活性位点相对较少，导致对DPPH自由基的清除率不高[41]。随着质量浓度的增加，清除率上升较快，在较高质量浓度

（1.0 mg/mL）时接近VC对DPPH自由基的清除率，为（96.66±0.79）%，说明该Se/YP质量比的YP-SeNPs复合物具有较好的抗氧化效果。当Se/YP质量比为1∶3、4∶3时，其对DPPH自由基的清除率与Se/YP质量比为1∶1时呈现一致的上升趋势，但整体上升速度较慢，其抗氧化效果均弱于Se/YP质量比为1∶1时的效果。YP-SeNPs复合物在清除DPPH自由基方面表现出优异效果，且Se/YP质量比为1∶1的YP-SeNPs的抗氧化效果最好。

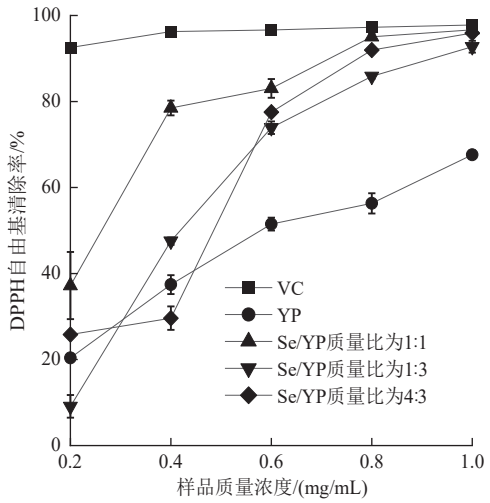


图10　YP和YP-SeNPs复合物对DPPH自由基的清除能力

Fig. 10　Scavenging ability of DPPH free radicals by YP and YP-SeNPs

2.10.2　ABTS自由基清除能力

ABTS可与过硫酸钾反应生成蓝绿色$ABTS^{+}$，当抗氧化物存在时，ABTS自由基的产生被抑制，使反应体系褪色。在734 nm处测定吸光度，通过吸光度的变化可以计算出ABTS自由基的清除率，从而反映样品的抗氧化能力[42]。

由图11可知，YP和不同Se/YP质量比的YP-SeNPs复合物对ABTS自由基的清除能力随样品质量浓度的升高呈现逐渐上升趋势[43]。当Se/YP质量比为1∶3时，ABTS自由基清除率与质量浓度呈正相关，在高质量浓度（0.8 mg/mL）时，具有较好的清除效果，ABTS自由基清除率为（96.66±1.19）%，说明该样品具有较好的抗氧化能力。Se/YP质量比为1∶1时的整体趋势与质量比为1∶3时相似，在低质量浓度（0.2 mg/mL）时，其清除率与Se/YP质量比为1∶3时接近，但在高质量浓度（1.0 mg/mL）时，清除率高于后者。当Se/YP质量比为4∶3时，在低质量浓度（0.2 mg/mL）时，清除率为（62.56±2.11）%，在高质量浓度（1.0 mg/mL）时，清除率为（82.81±0.39）%，此时其抗氧化能力相对较弱。综上所述，不同Se/YP质量比的YP-SeNPs复合物在清除ABTS自由基方面表现出良好效果，Se/YP质量比为1∶3且在较高质量浓度时，抗氧化效果较好，质量比为1∶1时次之，质量比为4∶3时相对较弱。

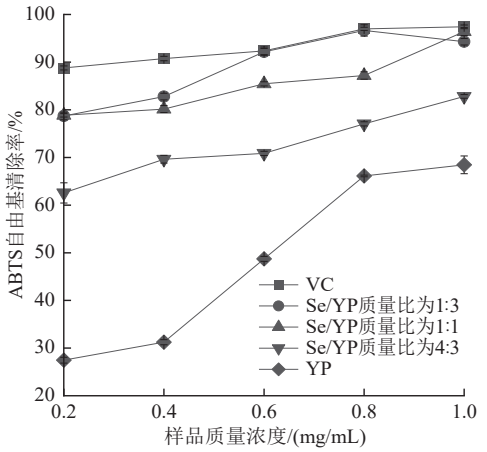


图11　YP和YP-SeNPs复合物对ABTS自由基的清除能力

Fig. 11　Scavenging ability of ABTS free radicals by YP and YP-SeNPs

3　结论

以YP作为稳定剂和分散剂，通过VC还原Na_2SeO_3构建3种不同Se/YP质量比（分别为1∶3、1∶1、4∶3）的YP-SeNPs复合物，表征其结构特征并评价其体外抗氧化活性。研究表明，随着Se/YP质量比从1∶3增加到4∶3时，YP-SeNPs复合物溶液由淡黄色向橘红色转变，其在250 nm处呈现SeNPs的典型吸收峰。YP-SeNPs复合物均呈现球形结构，3种复合物的平均粒径分别为（61.67±0.69）、（123.92±1.33）、（238.39±13.76）nm，Se/YP质量比为1∶3时粒径最小。YP-SeNPs复合物中Se为结晶态，且YP中的—OH能与SeNPs发生相互作用形成新的Se—O键，有效阻止SeNPs聚沉。YP-SeNPs复合物对DPPH、ABTS自由基具有良好的清除能力，其最高清除率分别为（96.66±0.79）%、（96.66±1.19）%，说明其可作为天然抗氧化剂加以开发利用。未来可进一步探究YP-SeNPs复合物的体内抗氧化活性、具体分子作用机制及其他生理活性，从而为YP-SeNPs复合物在功能性食品和医药等领域的开发和利用提供参考。

参考文献

[1] PAPP L V，LU J，HOLMGREN A，et al. From selenium to selenoproteins：synthesis，identity，and their role in human health[J]. Antioxidants & Redox Signaling，2007，9(7)：775-806.

[2] 中国营养学会膳食营养素参考摄入量专家委员会.《中国居民膳食营养素参考摄入量》2023修订版简介[J]. 营养学报，2023，45(6)：521-524.
Expert Committee on Dietary Nutrient Reference Intakes of the Chinese Nutrition Society. Brief introduction to the 2023 revised edition of chinese dietary (DRIs)[J]. Acta Nutrimenta Sinica，2023，45(6)：521-524.(in Chinese)

[3] ZHANG L，ZENG H W，CHENG W H. Beneficial and paradoxical roles of selenium at nutritional levels of intake in healthspan and longevity[J]. Free Radical Biology and Medicine，2018，127：3-13.

[4] BENSTOEM C，GOETZENICH A，KRAEMER S，et al. Selenium and its supplementation in cardiovascular disease：what do we know?[J]. Nutrients，2015，7(5)：3094-3118.

[5] 徐颖，康佳敏，魏宁果. 多糖-纳米硒复合物的合成方法、稳定性及生物活性研究进展[J]. 食品安全质量检测学报，2023，14(8)：119-127.
XU Y，KANG J M，WEI N G. Research progress on the synthesis method，stability and biological activity of polysaccharide-nano-selenium complex [J]. Journal of Food Safety & Quality，2023，14(8)：119-127.(in Chinese)

[6] SONG H，HUR I，PARK H J，et al. Selenium inhibits metastasis of murine melanoma cells through the induction of cell cycle arrest and cell death[J]. Immune Network，2009，9(6)：236-242.

[7] 董庆海，吴福林，王涵，等. 山药的化学成分和药理作用及临床应用研究进展[J]. 特产研究，2018，40(4)：98-103.
DONG Q H，WU F L，WANG H，et al. Research progress on chemical constituents，pharmacological activity and clinical application of Chinese yam [J]. Special Wild Economic Animal and Plant Research，2018，40(4)：98-103.(in Chinese)

[8] 陈梦雨，刘伟，俞桂新，等. 山药化学成分与药理活性研究进展[J]. 中医药学报，2020，48(2)：62-66.
CHEN M Y，LIU W，CHOU G X，et al. Research progress on chemical constituents and pharmacological activities of *Dioscorea* opposita thunb[J]. Acta Chinese Medicine and Pharmacology，2020，48(2)：62-66.(in Chinese)

[9] 陈雪花. 硫酸软骨素纳米硒的制备、结构表征及其抗肿瘤机制研究[D]. 湛江：广东海洋大学，2023.

[10] SOFLAEI S，DALIMI A，ABDOLI A，et al. Anti-leishmanial activities of selenium nanoparticles and selenium dioxide on *Leishmania infantum*[J]. Comparative Clinical Pathology，2014，23(1)：15-20.

[11] 刘晓庆，魏凌峰，贾继来，等. 纳米硒多糖载体的构建及其抗肿瘤应用的研究进展[J]. 食品工业科技，2022，43(21)：454-460.
LIU X Q，WEI L F，JIA J L，et al. Research progress of constructing selenium nanoparticles by polysaccharide carriers and their application in anti-tumor[J]. Science and Technology of Food Industry，2022，43(21)：454-460.(in Chinese)

[12] 王秋香. 纳米硒对PDCoV感染ST细胞的免疫相关细胞因子的作用效果评价[D]. 雅安：四川农业大学，2022.

[13] 赵胜男. 不同尺寸纳米硒的制备及其生物活性研究[D]. 佳木斯：佳木斯大学，2019.

[14] 侯巍，侯丽然，张云杰，等. 纳米硒桔梗多糖复合物对CCl_4致小鼠肝损伤的保护作用[J]. 食品工业科技，2018，39(1)：308-311，317.
HOU W，HOU L R，ZHANG Y J，et al. Protective effects of nano-selenium/*Platycodon* polysaccharides complex on CCl_4-induced liver damage in mice [J]. Science and Technology of Food Industry，2018，39(1)：308-311，317.(in Chinese)

[15] 郑晓凤. 桔梗多糖软模板法制备纳米硒及其活性研究[D]. 佳木斯：佳木斯大学，2017.

[16] 郭艳. 纳米硒-浒苔多糖制备及对AFB_1诱导肉仔鸡肝脏损伤的保护作用研究[D]. 湛江：广东海洋大学，2022.

[17] 廖文镇. 竹荪多糖的化学结构、生物活性及其功能化抗肿瘤药物的研究[D]. 广州：华南理工大学，2015.

[18] 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.

[19] 陈琬雯. 基于硒活性的壳聚糖复合物的制备研究[D]. 无锡：江南大学，2020.

[20] 武童，汪振炯，吴雨龙，等. 蛹虫草基质多糖纳米硒复合物的制备研究[J]. 食品工业科技，2017，38(5)：49-53，59.
WU T，WANG Z J，WU Y L，et al. Study on the preparation of *Cordyceps militaris* polysaccharide/nano-selenium complex[J]. Science and Technology of Food Industry，2017，38(5)：49-53，59.(in Chinese)

[21] 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.(in Chinese)

[22] 王晓宇. 葡萄酒抗氧化活性及其检测方法的研究[D]. 杨凌：西北农林科技大学，2008.

[23] LI C，HUANG Q，FU X，et al. Characterization，antioxidant and immunomodulatory activities of polysaccharides from *Prunella vulgaris* Linn [J]. International Journal of Biological Macromolecules，2015，75：298-305.

[24] FAN Y J，HE Q Y，LUO A S，et al. Characterization and antihyperglycemic activity of a polysaccharide from *Dioscorea* opposita thunb roots[J]. International Journal of Molecular Sciences，2015，16(3)：6391-6401.

[25] 孙伟姣. 纳米硒乳酸菌优化制备及其作为铝佐剂疫苗免疫增强剂的研究[D]. 哈尔滨：东北农业大学，2022.

[26] 焦健双. 黄芪多糖纳米硒的复合及其对HepG2细胞的毒性研究[D]. 天津：天津科技大学，2022.

[27] 高义霞，周向军，袁毅君，等. 刺槐豆多糖纳米硒的制备及表征[J]. 食品与生物技术学报，2014，33(9)：997-1002.
GAO Y X，ZHOU X J，YUAN Y J，et al. Preparation and characterization of nano-selenium with locust bean polysaccharides as soft template[J]. Journal of Food Science and Biotechnology，2014，33(9)：997-1002.(in Chinese)

[28] 李林键. 两种富硒黄牛肝菌伞多糖的制备工艺及其抗氧化活性研究[D]. 雅安：四川农业大学，2022.

[29] 曹欣瑜. 两亲性海藻多糖硒纳米颗粒自组装行为及其稳定的抗氧化Pickering乳液[D]. 海口：海南大学，2022.

[30] CHEN J P，CHEN X H，LI J R，et al. Preparation and characterization of nano-selenium decorated by chondroitin sulfate derived from shark cartilage and investigation on its antioxidant activity[J]. Marine Drugs，2022，20(3)：172.

[31] 张劲松，高学云，黄镇，等. 活性红色单质硒的制备方法：CN1184776[P]. 1998-06-17.

[32] 薛冰，谢超新，程水源，等. 微生物转化法制备纳米硒及有机硒的研究进展[J]. 食品科技，2022，47(10)：31-37.
XUE B，XIE C X，CHENG S Y，et al. Research progress on preparation of nano-selenium and organic selenium by microbial transformation[J]. Food Science and Technology，2022，47(10)：31-37.(in Chinese)

[33] 饶思远. 益气活血方治疗脊髓型颈椎病及其有效成分纳米粒子修复脊髓损伤的研究[D]. 广州：广州中医药大学，2022.

[34] 郑晓凤，侯丽然，廉亚楠，等. 桔梗多糖软模板法制备纳米硒及表征[J]. 广东化工，2016，43(16)：25-26，22.
ZHENG X F，HOU L R，LIAN Y N，et al. Preparation and characterization of nano-selenium using *Platycodon grandiflorum* polysaccharides as soft template [J]. Guangdong Chemical Industry，2016，43(16)：25-26，22.(in Chinese)

[35] CAI W F，HU T，BAKRY A M，et al. Effect of ultrasound on size，morphology，stability and antioxidant activity of selenium nanoparticles dispersed by a hyperbranched polysaccharide from *Lignosus rhinocerotis* [J]. Ultrasonics Sonochemistry，2018，42：823-831.

[36] GAO X，LI X F，MU J J，et al. Preparation，physicochemical characterization，and anti-proliferation of selenium nanoparticles stabilized by *Polyporus umbellatus* polysaccharide [J]. International Journal of Biological Macromolecules，2020，152：605-615.

[37] 单荣，许晓义，尹永奎，等. 多糖纳米硒制备和生物活性研究进展[J]. 食品工业科技，2024，45(18)：376-383.
SHAN R，XU X Y，YIN Y K，et al. Research progress in the preparation and biological activity of polysaccharide nano-selenium [J]. Science and Technology of Food Industry，2024，45(18)：376-383.(in Chinese)

[38] 李婷. 油橄榄叶不同形态多酚组成及其体内外抗氧化活性研究[D]. 杭州：浙江农林大学，2024.

[39] 李静文. 怀山药多糖和多酚的提取及其抗氧化和调节肠道菌群作用研究[D]. 天津：天津科技大学，2023.

[40] 黄少杰，黎攀，杜冰. 山药多糖的纯化、结构及生物活性研究进展[J]. 食品研究与开发，2022，43(16)：209-215.
HUANG S J，LI P，DU B. Progress in purification，structure and bioactivity of Chinese yam polysaccharide [J]. Food Research and Development，2022，43(16)：209-215.(in Chinese)

[41] 鞠敏. 三种天然抗氧化物质的活性比较及其协同抗氧化作用的研究[D]. 南京：南京师范大学，2013.

[42] DURGO K，KONCAR M，KOMES D，et al. Cytotoxicity of blended versus single medicinal mushroom extracts on human cancer cell lines：contribution of polyphenol and polysaccharide content[J]. International Journal of Medicinal Mushrooms，2013，15(5)：435-448.

[43] 王珊珊. 铁棍山药多糖的提取、纯化及体外抗氧化活性研究[D]. 合肥：安徽农业大学，2014.

（责任编辑：史润东东）