

玫瑰花多糖的现代研究进展

刘文静¹, 郑婷月¹, 邵士俊², 刘红², 冯金梁³, 杨扶德^{1*}

(1. 甘肃中医药大学药学院, 甘肃兰州 730000) (2. 中国科学院兰州化学物理研究所, 甘肃兰州 730000)

(3. 甘肃康乐药业有限责任公司, 甘肃兰州 730300)

摘要: 多糖是蔷薇科植物玫瑰 (*Rosa rugose* Thunb.) 的主要活性成分之一, 经药理学研究证实具有多种活性。目前玫瑰多糖的结构研究多集中在一级结构的修饰、单糖组成及糖苷键连接方式等方面。研究表明, 玫瑰多糖具有抗氧化、抗炎、抗肿瘤、降低血糖血脂、免疫调节、保护神经、护肝保肝等生物活性, 可应用于营养保健食品、护肤品和生物医药等产品中, 同时也可根据其物理特性, 将其应用于工业产品中。基于此, 该研究对玫瑰多糖的提取纯化、单糖组成、生物活性及现代应用进行分析总结, 以期对玫瑰多糖进一步的研究分析提供参考和依据。

关键字: 玫瑰; 多糖; 化学结构; 生物活性; 现代应用

文章编号: 1673-9078(2025)06-346-355

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2025.6.0492

Advances in Modern Research on Rose Polysaccharides

LIU Wenjing¹, ZHENG Tingyue¹, SHAO Shijun², LIU Hong², FENG Jinliang³, YANG Fude^{1*}

(1. College of Pharmacy, Gansu University of Chinese Medicine, Lanzhou 730000, China)

(2. Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

(3. Gansu Kangle Pharmaceutical Company Limited, Lanzhou 730300, China)

Abstract: Polysaccharides are one of the main active ingredients of the Rosaceae plant *Rosa rugose* Thunb., which have been proven to have various activities in pharmacological studies. At present, the structural studies on rose polysaccharide focus mainly on the modification of primary structure, monosaccharide composition and glycosidic bond linkage. Studies have shown that rose polysaccharides have biological activities such as antioxidant, anti-inflammatory, anti-tumor, blood glucose- and lipid-lowering, immunoregulatory, neuroprotective, and Hepato-protective functions, which can be used in nutritional and health foods, skin care products and biomedicine products, and can also be applied to industrial products according to their physical properties. Based on this, this paper analyzes and summarizes the extraction and purification, monosaccharide composition, biological activities and modern applications of rose polysaccharides, in order to provide a reference and basis for further research and analysis of rose polysaccharides.

Key words: *Rosa rugosa* Thunb.; polysaccharide; chemical structure; biological activity; modern application

引文格式:

刘文静, 郑婷月, 邵士俊, 等. 玫瑰花多糖的现代研究进展 [J]. 现代食品科技, 2025, 41(6): 346-355.

LIU Wenjing, ZHENG Tingyue, SHAO Shijun, et al. Advances in modern research on rose polysaccharides [J]. Modern Food Science and Technology, 2025, 41(6): 346-355.

收稿日期: 2024-04-16

基金项目: 甘肃省重点研发计划项目 (23YFGA0012); 甘肃高等学校产业支撑计划项目 (2021CYZC-40); 兰州市人才创新创业项目 (2020-RC-110; 2023-RC-9)

作者简介: 刘文静 (1999-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 中药鉴定与品质评价, E-mail: 1975902218@qq.com

通讯作者: 杨扶德 (1972-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 中药品质及中药材规范化栽培研究, E-mail: gszyyfd@163.com

蔷薇科植物玫瑰 (*Rosa rugose* Thunb.) 为药食同源中药材之一, 多以干燥花蕾入药, 其性甘、温, 味微苦。归肝、脾经。玫瑰在我国栽培历史悠久, 具有观赏、药膳、医用、化工等多重开发价值, 因此种植玫瑰具有较大的开发潜力和经济效益^[1]。现代研究表明, 玫瑰中主要活性成分有挥发油类、黄酮类、多酚类及多糖类等, 在临床上可用于治疗肿瘤、调节血糖、降血脂、抗炎以及镇静催眠^[2]。近年来, 多糖作为玫瑰的主要活性成分之一, 具有抗氧化、抗炎、抗肿瘤、降低血糖血脂、免疫调节、保护神经、护肝保肝等生物活性。因此, 本文对目前国内外已报道的玫瑰多糖进行了归纳与总结, 综述了玫瑰多糖的提取纯化技术、结构特征、药理活性和现代应用, 为玫瑰多糖的深入研究及相关产品开发提供理论依据。

1 玫瑰多糖的提取纯化

1.1 玫瑰多糖的提取方法

植物多糖来源广泛, 种类繁多, 传统的多糖提取方法主要是热水提取法。此法具有易操作、成本低、适合大规模工业使用等优点, 但同时也存在提取温度高、耗时长、实验耗材大等缺点。近年来, 一些新的提取方法, 如超声提取法、微波提取法和酶辅助提取法也被广泛应用于提取多糖。与传统的热热水提取方法相比, 新的提取方法通常可以提高玫瑰多糖得率。表 1 对比了玫瑰花瓣与玫瑰花渣中多糖的最佳提取工艺及产量。

研究表明, 分别采用热水提取法和超声辅助提取法提取玫瑰多糖, 对比二者产量, 热水提取多糖得率 (体积分数) 为 9.21%, 而超声提取多糖得率为 13.48%, 且超声提取多糖耗时更短。以此, 超声辅助提取法更优于热水提取法^[4]。张曰辉等^[10]通过研究加酶对玫瑰多糖提取率的影响发现, 非酶法对干花和花渣的多糖提取率 (体积分数) 分别为 9.87、5.09 g/100 g; 酶法对二者多糖提取率为 12.49、7.60 g/100 g, 由此可以说明加酶能够提高多糖产量, 同时, 也从侧面反映了玫瑰干花多糖含量高于玫瑰干花渣中多糖含量。此外, 姜曼等^[9]通过对比微波辅助提取法和热水提取法对玫瑰花多糖的提取效率, 结果表明, 微波辅助提取法具有提取时

间短、提取率高的优势。

综上所述, 超声辅助提取法、微波提取法和酶提取法这些方法虽然在一定程度上提高了玫瑰多糖得率, 但由于原料、预处理及提取条件等方面的差异, 在实际应用中还需要对提取方法进行筛选和条件优化。

1.2 玫瑰多糖的纯化方法

研究表明, 多糖粗提物中含有蛋白质、单糖、低聚糖、色素和无机盐等多种杂质, 这些杂质需要通过一系列提取纯化技术进一步除杂。多数去除杂质的步骤是脱脂、脱色、除蛋白、过滤和透析。在提取玫瑰多糖时可用石油醚先进行脱脂处理, 再进行提取。去除玫瑰多糖中的色素可用体积分数为 70% 乙醇或 40% H_2O_2 反复洗涤多糖, 也可以加入活性炭吸附色素, 同时大孔吸附树脂 D101 对色素也有较好的吸附效果^[11]。由于玫瑰多糖提取物中含有较多的蛋白质, 在除去色素后, 必须进行脱蛋白处理, 而氯仿和正丁醇 (4:1, *V/V*) 组成的 Sevag 试剂是除蛋白最常用的方法。除杂后, 得到的多糖提取物是具有不同结构的几个馏分的混合物, 因此, 在进行结构分析前, 采用水提醇沉法对不同分子量的多糖进行分离; 柱层析法则多用于中性多糖和酸性多糖的梯度洗脱。纯化后, 可将玫瑰多糖浓缩、透析和冻干以供进一步分析。

目前, 针对植物多糖的分离纯化方法有超滤法、季铵盐络合法、大孔树脂层析法、凝胶柱层析法和离子交换法^[12]。超滤法运用膜分离原理将小分子溶质和溶剂除去, 从而使大分子物质得到纯化。季铵盐络合法通过与酸性多糖形成沉淀, 进而与中性多糖分离。大孔树脂层析法是利用大孔树脂对不同成分的选择性吸附作用和分子筛作用分离纯化多糖。凝胶柱层析法常以不同浓度的盐溶液和缓冲液为洗脱剂, 使不同大小的多糖分子分离纯化。离子交换法则是根据物质的分子量及电荷性质的差异进行多糖组分分离的方法。Wu 等^[13]以玫瑰干花为原材料, 通过水提醇沉法可先获得玫瑰干花多糖粗提物, 后通过过滤、冻干, 离心除去不溶性物质, 将得到的粗多糖置于 DEAE-纤维素上层析, 用不同浓度的 NaCl 溶液线性梯度洗脱保留在 DEAE 纤维素上的组分, 获得纯化后的多糖 P1-A 和多糖 P1-B。

表 1 玫瑰多糖的提取
Table 1 Extraction of rose polysaccharide

提取部位	提取方法	最佳提取工艺	玫瑰花多糖得率 (体积分数)	文献
玫瑰花瓣	热水提取法	提取时间 256 min, 提取温度 95 ℃, 料液比 30:1 (mL/g)	1.46%	[3]
	超声提取法	超声时间 25 min, 超声温度 50 ℃, 料液比 1:55 (g/mL), 超声功率 300 W	13.48%	[4]
	微波辅助提取法	微波时间 4 min, 料液比 1:30 (g/mL), 微波功率 800 W	2.16%	[5]
玫瑰花渣	热水提取法	提取时间 37 min; 提取温度 82 ℃, 料液比 1:26 (g/mL)	1.59%	[6]
	超声提取法	超声温度 20 ℃, 超声次数 3 次; 料液比 1:35 (g/mL), 超声功率 125 W	4.13 mg/g	[7]
	酶提取法	酶解温度 50 ℃; 酶解 pH 值 4.6; 酶解时间 150 min; 酶加量 4.50%	11.10%	[8]
	微波辅助酶法	酶解温度 50 ℃, 酶解 pH 值 4.4, 酶加量 4.20%; 微波功率 650 W, 微波时间 4 min, 料液比 1:30	6.53%	[9]

2 玫瑰多糖的结构特征

由于玫瑰多糖结构的复杂性，为更好的了解其构成及生物活性，需对其分子量、单糖组成、单糖序列、糖苷键构型等特征进行论述。目前，鉴定玫瑰多糖基本结构特征的分析技术有高效液相色谱、气相色谱、核磁共振和红外光谱等。表 2 总结了目前已研究的不同提取部位玫瑰多糖结构特征。

2.1 分子量

分子量被认为是多糖化学性质的关键参数，与多糖的生物活性有着密切联系^[22]。目前多糖的分子量测定常用方法有高效液相色谱、渗透压沉降法、高效凝胶渗透色谱法、高效分子排阻色谱法及色谱联用技术^[23-26]。由于高效液相色谱（HPLC）建立时间早，分辨率高，灵敏性好，适应面广，在化合物结构分析等方面广为应用，经过技术发展后，高效凝胶渗透色谱（HPGPC）和高效尺寸排阻色谱（HPSEC）因其能够对不同分子量的物质实现更好的分离，而被广泛的应用于未知物分子量的测定和纯度鉴定上。由表 2 可知，目前，针对玫瑰多糖分子量的检测技术主要通过高效凝胶渗透色谱（HPGPC）和高效尺寸排阻色谱（HPSEC），部分采用高效液相色谱（HPLC）。

2.2 玫瑰多糖结构

研究表明，多糖是由单糖通过糖苷键连接而成。玫瑰多糖的结构多通过傅立叶变换红外光谱、气相色谱和高效液相色谱分析^[20,27]。玫瑰多糖主要由不同摩尔比的阿拉伯糖（Ara）、葡萄糖（Glc）、鼠李糖（Rha）和半乳糖（Gal）组成，此外，在玫瑰

多糖中也检测出甘露糖（Man）、核糖（Rib）、木糖（Xyl）和糖醛酸。由于对玫瑰提取部位和多糖分离纯化技术的差异性，玫瑰多糖的分子量、单糖组成也存在显著差异。如表 2 所示，Tang 等^[17]通过热水提取法和色谱柱纯化技术，从玫瑰花中提取出一种高纯度的酸性多糖 R-PL，且总糖体积分数为 92.51%。通过高碘酸盐氧化实验表明，R-PL 中存在 1→6 个连接的糖苷和非还原性末端残基键，对 R-PL 进行 GC-MS 检测后发现，其含有 1→4 和 1→4,6 糖苷键，Smith 降解实验表明，R-PL 中存在 D-半乳糖基，后通过刚果红试验确定了玫瑰花多糖溶液中不存在三螺旋结构。同时，在进行后续玫瑰花多糖体外抗氧化活性研究后发现，多糖纯度越高其抗氧化活性越强，这一结果与多糖结构具有一定关联性。Wu 等^[18]从玫瑰叶片中纯化出新型多糖 RL-P，根据紫外光谱和傅里叶红外光谱检测，玫瑰叶片多糖中不含核酸和蛋白质，糖单元之间以 β-糖苷键链接，后通过对玫瑰叶片多糖生物活性研究发现，多糖分子量越低、糖醛酸含量越高，其抗氧化活性与降糖效果越显著。Zhang 等^[16]从玫瑰花中分离出的花粉多糖（RBPP-P），通过 ¹³C-NMR 和 FT-IR 分析，玫瑰花粉多糖（RBPP-P）中含有阿拉伯半乳聚糖、鼠李糖半乳糖醛酸 I 和同型半乳糖醛酸结构，后通过凝胶色谱分离得到酸性多糖 RRPS-2 和中性多糖 RRPS-1，结果表明，酸性多糖对 DPPH 自由基清除活性、羟基自由基清除活性和超氧阴离子自由基清除活性均高于中性多糖，这一结论与 Wu 等^[18]研究结果一致。由此可见，从玫瑰植株不同部位提取多糖，经过核磁共振氢谱、GC-MS 和 HPLC 等不同分析技术，玫瑰多糖结构也具有差异性。

表 2 不同提取部位玫瑰花多糖结构特征

Table 2 Structural characteristics of rose polysaccharide from different extraction parts							
玫瑰花品种	提取部位	名称	分子量/Da	单糖组成 (物质的量比)	单糖连接方式	分析技术	文献
野玫瑰花	玫瑰果	RDPA1	26.80×10 ⁴	Rha, Ara, Man, Glu, GlcA(0.4:1.0:7.4:1.2:1)	α -吡喃糖	间羟基二苯比色法测定糖醛酸含量、FT-IR 检测官能团、HPGPC 测定分子量、GC 分析单糖组成和比例	[14]
紫花重瓣玫瑰	玫瑰花花粉	RBPP-P		Glc, Ara, Gal, Rha, GalA (2.9:51.8:21.0:5.4:18.9)	α -1,5-Araf, α -1,4-GalpA, α -1,2-Rhap	¹³ C-NMR、FT-IR	[15]
紫花重瓣玫瑰	玫瑰花花瓣	RRPS-1	8.80×10 ³	Fuc, Ara, Xyl, Man, Glc, Gal (1.79:6.14:5.64:2.69:65.47:18.26)		HPGPC 测定多糖分子量、FT-IR 测定多糖结构特征、GC 分析多糖中单糖组成	[16]
		RRPS-2	448.30×10 ³	Rha, Ara, Glc, Gal (10.31:35.53:14.02:40.14)			
平阴玫瑰花	玫瑰花花蕾	R-PL	7.73×10 ⁵	Ara, Xyl, Glu, Gal, GalA, GlcA(4.6:1.4:5.22:4.81:1:1.86)	主链→1)- α -D-Glcp-(6→;侧链→1)- β -D-Galp-(4,6→,→1)- β -D-Araf-(5→,→1) - α -D-Xylp-(4→,→1)- α -D-GlcpA-(2→;→1) - α -D-GalpA-(4→	HPGPC、FT-IR、GC-MS 测定单糖组成;高碘酸氧化及史密斯降解分析测定糖苷键;核磁共振、刚果红实验测定多糖构象转变、SEM 分析多糖的形貌和结构	[17]
紫玫瑰花	玫瑰叶片	RLP-1.2	4.05×10 ⁴	GalA, Glc, Gal, Ara(1:18.98:4.21:1.31)		HPLC 测定单糖组成、HPSEC 测定分子量、UV、FT-IR	[18]
		RLP-2.1	2.94×10 ⁴	GalA, Glc, Gal, Ara(1:6.30:2.18:0.53)			
平阴玫瑰花	玫瑰花托			Glc, Ara, Gal, GalA, Rha, GlcA, Man(24.01:14.57:11.50:9.77:5.5:1.09:1)	构型主要为呋喃糖	FT-IR、HPLC、UV	[19]
苦水玫瑰花	玫瑰花渣	WSRP-1b	1.11×10 ⁴	Glu, Man, Ara, Xyl, Gal (42.6:21.4:9.9:2.2:23.9)	→1)- α -D-Glcp-(4→,→1)- β -D-Glcp-(4→,→1)- β -Manp-(4	HPSEC、HPLC、GC-MS、FT-IR、UV、NMR	[20]
大马士革玫瑰花、百叶玫瑰花、白玫瑰花	玫瑰精油工业副产物	RD_SD	2.31×10 ⁴	GalA, GlcA, Rha, Gal, Ara, Glc, Xyl, Man, Fuc			
		RD_CO2	2.36×10 ⁴	GalA, GlcA, Rha, Gal, Ara, Glc, Xyl			
		RD_F、RD_X、RC_SD	2.41×10 ⁴ , 2.29×10 ⁴ , 2.36×10 ⁴	GalA, GlcA, Rha, Gal, Ara, Glc, Xyl, Man			
		RA_SD、RA_CO2	2.59×10 ⁴ 或2.32×10 ⁴ , 2.58×10 ⁴ 或2.35×10 ⁴	GalA, GlcA, Rha, Gal, Ara, Glc, Xyl, Fuc		HPLC 测定分子量及多糖组成	[21]

注: Rha: 鼠李糖、Ara: 阿拉伯糖、Man: 甘露糖、Glc: 葡萄糖、GlcA: 葡萄糖醛酸、Rib: 核糖、Xyl: 木糖、Gal: 半乳糖、GalA: 半乳糖醛酸; FT-IR: 傅里叶红外光谱仪、HPGPC: 高效凝胶渗透色谱、GC: 气相色谱、¹³C-NMR: 碳-13 核磁共振谱、SEM: 扫描电子显微镜、HPLC: 高效液相色谱、HPSEC: 高效尺寸排阻色谱。

由于从玫瑰中提取到的天然多糖可能受其本身结构特点或理化性质限制,为充分发挥其生物学活性,Zhan等^[28]将纯化后的玫瑰果肉多糖(PPRLMF-2)硒化为Se-PPRLMF-2。并比较了硒化前后多糖特性、抗氧化和免疫调节活性。结果表明,与多糖PPRLMF-2相比,硒化后多糖Se-PPRLMF-2成为了不规则的纤维网状结构,且硒化后的多糖显着提高了其抗氧化活性并减少了体内红细胞氧化损伤。同时,Se-PPRLMF-2显着增加了对巨噬细胞的免疫调节活性,这与硒的加入密不可分。因此,未来可将多糖的化学修饰作为研制多糖生物制剂的基本策略之一。

3 玫瑰多糖的生物活性

3.1 抗氧化活性

根据先前的报道,发现糖醛酸含量、分子量、单糖的链构象和组成对天然多糖的抗氧化活性有着显著影响^[29,30]。由于多糖能够提供电子或氢,通常表现出自由基清除活性。多糖中的糖醛酸基团可以与异构碳上的氢原子结合,增强其抗氧化能力^[31]。此外,酮或醛等反应性基团,特别是在酸性环境中,氢原子易从羟基中释放出来,增强了酸性多糖的抗氧化功效^[32]。因此,酸性多糖比中性多糖具有更好的抗氧化活性^[33]。对于分子量低的多糖,更容易获得羟基,可以有效的中和自由基,进而抗氧化活性增加^[34]。由于单糖的组成具有差异性,与不同的细胞膜受体相互作用后,对细胞内信号通路的干预效果也不相同。因此,多糖链构象与三螺旋结构一样,对维持与自由基的相互影响方面起着重要作用^[35]。

已有研究表明,玫瑰花多糖具有较好的抗氧化活性。Zhang等^[16]通过热水萃取和层析法从玫瑰花中提取出中性多糖RRPS-1和含有糖醛酸结构的酸性多糖RRPS-2。对比发现,酸性多糖RRPS-2对DPPH自由基、羟基自由基和超氧阴离子的清除活性均明显高于中性多糖RRPS-1,这一结果可能归因于RRPS-2中存在更多的糖醛酸。Chen等^[27]通过超声辅助提取,阴离子交换和尺寸排阻色谱纯化从玫瑰花中获得了一种没有三重螺旋结构的新型水溶性多糖(RRTP1-1)。通过体外抗氧化测试表明RRTP1-1具有明显的DPPH自由基,羟基自由基和超氧阴离子自由基清除活性。此外,体内抗氧化剂测定表明,以200或400 mg/kg剂量服用RRTP1-1

可以显着增强抗氧化酶的活性,降低脂质过氧化产生的丙二醛含量。马利平^[36]通过研究玫瑰花多糖对自由基的清除作用,结果表明,玫瑰花多糖质量浓度在25 mg/mL时,具有较好的抗氧化作用,其清除自由基的能力大于80%。由此表明,玫瑰花多糖可作为未来功能性食品和膳食补充产品中应用的天然抗氧化剂新来源。

衰老是一个复杂的生物学过程,多伴随着机体生理功能的逐渐下降。而抗氧化是抗衰老过程中的重要一环,是目前预防自然衰老的主要措施。韩晶利等^[37]分别以6 mL/kg和12 mL/kg玫瑰多糖对衰老小鼠灌胃15 d,结果表明,衰老小鼠红细胞C3b受体花环率、脾淋巴细胞增殖反应和IL-2活性指标均有明显的恢复作用,以此说明,玫瑰花多糖可通过改善免疫功能发挥抗衰老作用。

3.2 抗炎活性

炎症是机体对损伤、感染和应激反应过程的一种生理现象。同时,炎症由很多复杂的细胞信号通路介导的生物学过程,其中包含NO、环氧化物酶-2以及炎症细胞因子,如:肿瘤坏死因子- α (Tumor Necrosis Factor- α , TNF- α)、白细胞介素-1 β (Interleukin-1 β , IL-1 β)、白细胞介素-6(Interleukin-6, IL-6)等关键介质^[38]。而中性粒细胞作为免疫细胞中重要的组成部分,在炎症相关疾病的发生发展过程中也起到了关键作用。Tong等^[14]通过热水萃取、乙醇沉淀、DEAE-纤维素和琼脂糖CL-6B柱分馏,从玫瑰花中分离出一种可以显著抑制炎症反应的多糖(RDPA1)。研究表明,玫瑰花多糖RDPA1在体外可以显著抑制中性粒细胞的迁移。未用多糖处理的中性粒细胞迁移速度平均可达到约10.3 $\mu\text{m}/\text{min}$,处理后的中性粒细胞其迁移距离和平均速度均大大降低,并且通过体外蛋白结合试验的结果显示,RDPA1在 $\beta 2$ 整合素与其内源性配体ICAM-1之间的相互作用中也表现出显着的阻断能力,继而抑制炎症反应的发生。因此,玫瑰花多糖RDPA1可用于新型抗炎剂的原材料。

3.3 抗肿瘤活性

肿瘤的发病率和死亡率在全球居高不下,抗肿瘤药物也一直是新药研发的热点。近年来,药用植物多糖因其具有抗肿瘤活性且无副作用的优势而深受关注^[39]。徐洋洋^[40]从玫瑰花中分离出的三种多糖(REP0、REP05、REP4)对胰腺癌细胞SW1990的

生长有不同程度抑制作用。其中多糖 REP4 活性最好，在质量浓度为 1 mg/mL 给药 72 h 后对胰腺癌细胞 SW1990 的抑制率为 48.96%。此外，玫瑰花多糖还可以通过调控 PI3K/AKT/mTOR 信号通路诱导人类宫颈癌细胞凋亡，降低宫颈癌死亡率^[41]。综上所述，玫瑰花多糖发挥抗肿瘤活性的潜在机制见图 1。

3.4 降血糖和降血脂活性

目前，我国成人糖尿病和血脂异常患病率分别为 12.40% 和 40.40%^[42]。而糖尿病和血脂异常二者之间不仅有着密切的关系，同时他们也会导致心血管疾病的发生。高血脂患者体内通常会降低胰岛素的敏感性，引起胰岛素抵抗，而胰岛素抵抗则会导致血糖的升高。研究表明，植物多糖多可以通过促进胰岛素分泌，改善胰岛 β 细胞来降低血糖，也可以通过改善免疫功能等方式达到降血糖的作用，同时，植物多糖还能够通过多种途径协同作用，达到降低血糖的目的^[43]。

Li 等^[15]研究发现玫瑰花多糖可通过 AMPK/mTOR 信号通路刺激自噬，保护饮食诱导肥胖小鼠的肝脏免受脂肪变性和胰岛素抵抗的影响，改善肥胖小鼠的胰岛素抵抗，葡萄糖耐受不良和肝脂肪变性，以此预防肝脏脂质异常积累。这一研究表明，

玫瑰花多糖可以用于研制治疗肥胖症和糖尿病的新型药剂。目前，已有研究表明玫瑰花多糖具有降血糖活性，但降糖途径机理尚未报道^[44]。

3.5 免疫调节活性

研究表明，玫瑰花多糖 WSRP-1b 可以通过增强巨噬细胞的吞噬作用、增加 NO、活性氧、细胞因子 (IL-6、TNF- α) 的产生，以此激活 NF-KB 信号通路而产生免疫调节活性。这一研究发为玫瑰花用于研制开发一种潜在且安全的免疫调节剂，用于药理学或功能性食品领域提供了理论支撑^[44]。目前对于新药研制的开发，多通过对已有化合物结构进行修饰，以此提高其生物活性。Zhan 等^[28]研究发现，从玫瑰果中提取分离的多糖 PPRLMF-2 通过上调巨噬细胞中 TNF- α 的分泌以及 IL-6 和 mRNA 的表达，具有显著的免疫调节活性。由于大分子多糖在一般情况下不能直接进入细胞，因此多糖产生免疫调节活性的第一步是与细胞上的模式识别受体 (PRR) 相结合，而多糖的 PRR 主要包括 SR、GR、CR3、MR、TLR2 和 TLR4。通过实验结果证实，玫瑰果多糖 PPRLMF-2 主要 PRR 为 SR、GR、TLR-2 和 TLR-4，通过激活 MAPKs/NF-KB 信号通路进而发挥免疫调节活性。

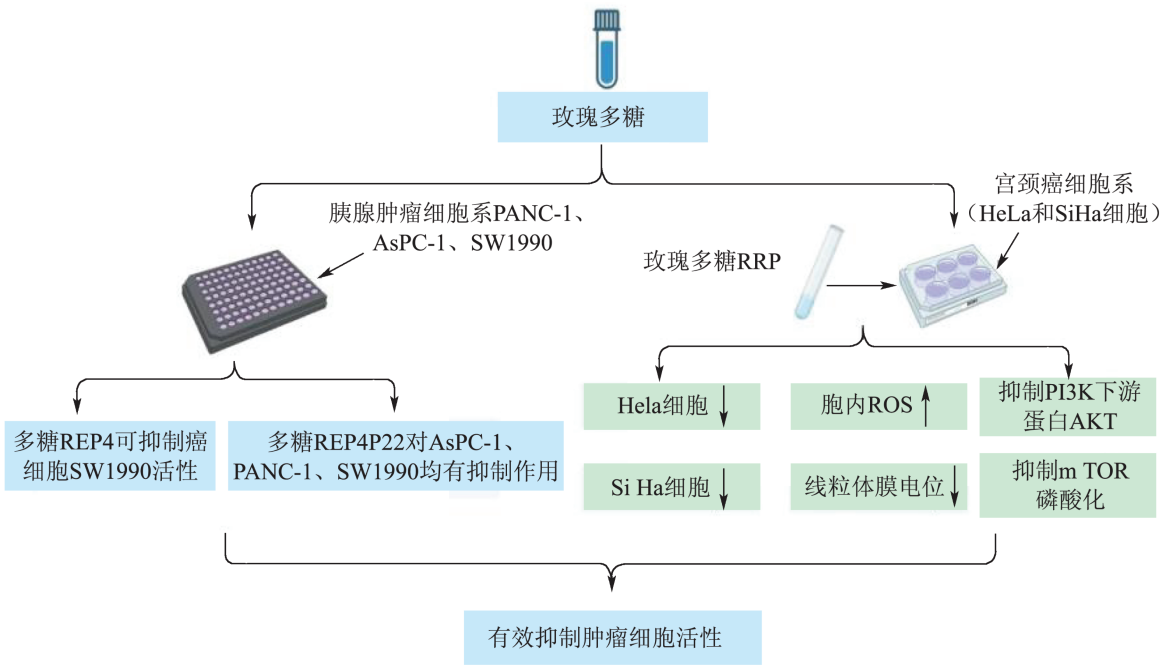


图 1 玫瑰花多糖发挥抗肿瘤活性的潜在机制

Fig.1 Potential mechanism of rose polysaccharides exerting antitumor activity

3.6 保护神经

中枢神经系统在维持机体内环境稳定,保持机体完整统一性及其与外环境的协调平衡中起着主导作用。研究发现,玫瑰花多糖 Se-RLFPs 可通过调控 Nrf2/HO-1 信号通路,增强抗氧化酶活性和总抗氧化能力,同时抑制丙二醛水平,以此保护人神经细胞 SH-SY5Y 免受损伤。因此,玫瑰花多糖 Se-RLFPs 可用于治疗神经退行性疾病药物的研发^[45]。

3.7 保肝护肝

肝脏器官在人体构造中是不可替代的。肝脏在胎儿时期是主要的造血器官,并具有代谢解毒,促进脂肪消化吸收的作用。Li 等^[46]研究发现,玫瑰花多糖 RRP 对治疗急性酒精性肝病具有良好的效果。通过对造模小鼠内脏指标、肝功能和 H&E 染色数据分析发现,RRP 可提高 ALD 小鼠 SOD、GSH、GSH-Px 活性,降低 NO、MDA 含量。同时,RRP 处理的 ALD 小鼠血清 IL-6、IL-1 β 和 TNF- α 水平降低。并且,随着多糖浓度的升高,对酒精诱导的肝毒性治疗效果更加显著。

4 玫瑰多糖的现代应用

植物多糖是一种普遍存在于植物体内的生物大分子物质,在生物体内发挥着重要作用。由于不同来源的植物多糖分子量和分子结构具有差异性,从而使其具有不同的功能性。近年来,国内外对植物多糖的研究逐渐深入,已有许多天然产物被提取、分离、纯化,并在多糖生理活性研究中取得重要进展。目前基于玫瑰多糖不同的功能特性,一方面利用其生物活性,如抗氧化、抗肿瘤、降血糖和降血脂等,以探索其在功能食品中的应用,开发具有治疗价值的新药^[47,48];另一方面,利用多糖易于成胶的特性,如高渗透压、高粘度、高吸水性等,可用于制作食品添加剂、涂膜材料及医药隔离剂等^[49,50]。

4.1 玫瑰多糖在食品中的应用

根据玫瑰多糖的功能活性和已有研究报道,可进行以下产品的开发^[36,51]。(1) 降糖、代糖产品。利用玫瑰多糖降糖的生物活性,将其添加至米、面和杂粮中,通过多糖对胰岛素分泌的促进作用,可降低血糖水平。(2) 降脂产品。除糖产品外,还能利用玫瑰多糖所具有的降脂生物活性,将玫瑰多糖应用于降脂食品的开发中。(3) 益生菌。

由于玫瑰多糖可以通过调节肠肝轴来维持肠道菌群的相对稳定性,因此,可以将其加入到酸奶、饮料及含片中,以此来调节肠道菌群微环境,维持人体肠道健康^[46,52]。

4.2 玫瑰多糖在护肤品中的应用

4.2.1 保湿补水产品的开发

保湿补水性是评价化妆品功能优劣的基础标准。一方面,植物多糖具有很强的亲水性,多糖中富含的极性官能团使其能够吸附大量的水,同时,多糖的链型、环型和网状结构具有很好的持水性,能与表皮的纤维蛋白形成大量的胶质基质,为皮肤补充水分^[53]。同时,植物多糖具有良好的成膜性和凝胶特性,能够为皮肤构建一道人造的水分保护屏障,提高皮肤对逆境环境的抵抗力^[54]。植物多糖的保湿和补水功能同时发挥作用,使肌肤充分保湿。Pressi 等^[55]使用创新 CROP (优化植物控释) 平台,体外培养玫瑰花组织细胞,以此获得稳定的玫瑰花多糖。通过尺寸排阻色谱 (HPLC-ELSD-SEC) 进行分析,提取物中的多糖含量 $\geq 20\%$,具有保湿的特性。Zhang 等^[16]通过控制干燥器的相对湿度,并与甘油和壳聚糖的相对湿度进行比较,以重量法测试了玫瑰叶中酸性多糖 RRPS-2 和中性多糖 RRPS-1 的吸湿性和保湿性。多糖、甘油和壳聚糖的保湿性能比较如下:壳聚糖 $>RRPS-2 > 甘油 > RRPS-1$,由此说明,玫瑰叶多糖均具有较好的保湿功效,而酸性多糖保湿效果更好,这可能源于其糖醛酸含量和空间网结构。

4.2.2 抗衰老产品的开发

皮肤老化主要表现为表皮细胞失去活力,角质层变硬,皮肤松弛,弹性下降,细纹增加等。当前,要想延缓皮肤老化,提升肌肤活性,需从控制体内氧化还原反应和外界光照引起的自由基累积两方面入手,而这也对化妆品的抗氧化和抗紫外线双重功能提出了更高的要求。Tang 等^[17]证明了从玫瑰花中提取的酸性多糖 R-PL 对 DPPH、羟基自由基和超氧阴离子具有较好的清除作用,并通过分析不同浓度多糖 R-PL 对果蝇衰老的影响发现,高浓度玫瑰花多糖可增加雄性和雌性果蝇过氧化氢酶 (CAT) 和超氧化物歧化酶 (SOD) 活性,同时,降低丙二醛含量。以上结果表明,以高浓度处理雌雄果蝇后,其平均预期寿命和最长预期寿命显著增加。目前,对于玫瑰花提取物可有效改善紫外线引起的皮肤老

化问题已有研究,但针对玫瑰多糖是否能改善紫外对皮肤的损失未有研究报道。

4.2.3 皮肤修复产品的开发

皮肤是让我们能够抵御外界刺激的一个重要功能屏障,让我们皮肤具有耐受力。然而,由于季节更替,环境改变以及自身免疫力下降等多种原因,会使皮肤受损。因此,提高皮肤耐受能力,保护皮肤屏障,以此改善皮肤状态尤为重要。多糖作为一种天然、绿色、可生物降解的聚合物,是制造多功能水凝胶的理想选择。这些水凝胶可用于皮肤损伤的伤口敷料,既能模拟天然细胞外基质,促进细胞增殖,又能为伤口愈合提供合适的环境,同时保护伤口免受细菌入侵。因此,多糖水凝胶为修复受损皮肤提供了一种很有前途的解决方案。目前,已有研究表明,中药多糖水凝胶(如:金银花、黄芪等)对皮肤损伤有较好的修复作用。我们可以以此为切入点,研发可促进皮肤更新和修复的玫瑰花多糖类产品^[56]。

4.3 玫瑰多糖在材料中的应用

基于玫瑰的结构、物理和化学特性,已有研究将其应用于制备仿生材料、合成有机电子材料、制造高性能电子皮肤、优化太阳能电池和设计石墨烯材料之中^[57]。以下是针对玫瑰花多糖在工业中的研究进展。

4.3.1 增加食品稳定性材料的制备

Wang 等^[58]以不同品种玫瑰花多糖(RLHP 和 RLDP)为研究对象,比较其在浓度、温度、pH 值、盐度条件下的表观粘度及动态粘弹性变化。研究发现,在同一含量(2%~6%)条件下,RLHP 的表观粘度比 RLDP 高,脱蛋白后 RLHP 的表观粘度提高了 7.20%,RLDP 的表观粘度提高了 20.50%。在此过程中,玫瑰花多糖溶液呈现出较强的剪切变稀现象,随着多糖浓度增加,其假塑性效应越明显,多糖粘度降低。当初始表观粘度低于 7.50 mPa·s 时,溶液的性质从假塑性变为可塑性。去除蛋白质后,玫瑰花多糖的触变性更强。此外,脱蛋白前多糖的凝胶性能优于脱蛋白后。基于玫瑰花多糖的流变特性信息,将有助于正确的应用于凝胶产品的设计,增强食品、药品和化妆品的稳定性。

4.3.2 增加植物抗逆性材料的制备

Alabdallah 等^[59]通过研究玫瑰花提取物粗多糖合成的纳米材料在缓解茄子干旱和盐胁迫中的作

用发现,在遭受干旱和盐胁迫的植物中观察到叶绿素含量、叶绿素荧光和叶绿素稳定性指数下降;脯氨酸、总可溶性蛋白和糖水平平均上升。然而,多糖粗纳米颗粒提取物可提高抗氧化酶活性,减少脂质过氧化的积累,逆转干旱和盐胁迫对植物生长的负面影响。此项研究表明,玫瑰花多糖纳米合成材料可用于提高植物的耐旱性和产量。同时,也有研究将玫瑰花多糖用于防治小麦、水稻、番茄和黄瓜等植物病害^[60]。因此,在未来的研究中,可以此为基点,制备玫瑰花多糖植物抗性诱导剂,防止植物病变,延长作物寿命

4.3.3 保鲜涂层材料的制备

涂膜是一种新型食品防腐手段,它能有效地保护水果的表皮,通过抑制食物表皮的呼吸作用,减少其内部营养损耗,进而防止氧化变质。当前,大多数的涂膜材料更倾向于选择纯天然,无毒无害的高分子多糖,蛋白类,脂类等。Zhang 等^[61]从玫瑰花中提取多糖,并利用该多糖在碱性条件下可还原硝酸银的特性,合成了具有稳定结构骨架的玫瑰花多糖-纳米银络合物。此法简单环保,成本低,可用于制备抑菌和水果保鲜的涂层材料。

5 结语

目前,就玫瑰多糖提取纯化技术而言,报道较多的是采用热水提取和色谱柱纯化的方式,超声辅助提取法和酶解法在玫瑰多糖提取文献中应用较少。通过对玫瑰多糖结构研究发现,采用传统化学方法和核磁共振谱法,只能获得部分寡糖连接顺序和多糖平均结构单元,无法确定多糖链的完整序列。而应用超高效液相色谱和液相色谱-质谱联用等技术可以表征多糖中单糖的构成及摩尔比、解析支链寡糖结构和多糖连接方式,以此弥补传统分析手段的不足。因此,为进一步探究玫瑰多糖结构,多分析技术联用的方式是不可或缺的。就生物活性而言,玫瑰多糖不仅具有多样的活性功能,且毒性低。但目前针对玫瑰多糖生物活性的体内实验和临床应用较少,其作用机理和途径尚不明确。同时,玫瑰多糖结构与活性功能之间的关联性研究较少,缺乏玫瑰多糖基本结构对生物活性影响的研究。从现代应用来看,玫瑰多糖在食品、化妆品和工业产品中均有涉及,但在医药领域,玫瑰多糖的应用基础较为薄弱。

综上所述,为获得高含量、高纯度的玫瑰多糖,需采用多技术联用的方式,如:超声辅助结合酶法、微波提取法与热水提取相结合。由于多糖结构是其具有生物活性之基石,而生物活性是玫瑰多糖应用之前提,因此,深入研究玫瑰不同提取部位多糖的分子量、单糖组成、结构构象及结构与生物活性之间的关联性,是实现玫瑰多糖多领域应用的基础。

参考文献

- [1] 侯秋梅,周薇,吴楠,等.玫瑰花种质资源的综合评价与品种优选[J].种子,2021,40(7):69-73,2.
- [2] 李雪,闫莎莎,魏嘉,等.不同品种玫瑰花的成分含量及产品研发进展[J].西北民族大学学报(自然科学版),2022,43(4):62-69.
- [3] 梁启超,邹玉龙,张秀萍,等.玫瑰花多糖提取工艺优化及其抗氧化活性研究[J].食品研究与开发,2018,39(22):41-46.
- [4] 刘瑶.玫瑰花多糖的提取及功能性饮料的制备[D].天津:天津科技大学,2017.
- [5] 姜曼.微波辅助提取玫瑰花多糖的工艺研究[J].食品研究与开发,2017,38(1):33-36.
- [6] 勾明江,许子竞,刘茜.响应面优化法提取玫瑰花渣多糖的工艺研究[J].梧州学院学报,2016,26(6):37-44.
- [7] 陈东明.超声提取玫瑰花渣中多酚、多糖的工艺研究[D].郑州:郑州大学,2014.
- [8] 张曰辉,马耀宏,史建国,等.纤维素酶法提取玫瑰花渣多糖工艺研究[J].山东科学,2012,25(3):71-74.
- [9] 姜曼,张伟.微波协同酶法提取玫瑰花渣多糖工艺优化[J].中国果菜,2020,40(5):36-39,70.
- [10] 张曰辉,韩立文,郑岚,等.玫瑰多糖的酶法提取及柱前衍生HPLC分析[J].湖北农业科学,2013,52(20):5031-5033.
- [11] 刘芳,任启飞,马菁华,等.玫瑰花主要功能性成分提取及纯化技术研究进展[J].农业与技术,2021,41(6):25-29.
- [12] 陈红,杨许花,查勇,等.植物多糖提取、分离纯化及鉴定方法的研究进展[J].安徽农学通报,2021,27(22):32-35.
- [13] WU D B, PI Z F, FU M, et al. A polysaccharopeptide complex and a condensed tannin with antioxidant activity from dried rose (*Rosa rugosa*) Flowers [J]. Journal of Pharmacy and Pharmacology, 2010, 58(4): 529-534.
- [14] TONG H, JIANG G, GUAN X, et al. Characterization of a polysaccharide from *rosa davurica* and inhibitory activity against neutrophil migration [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, 89: 111-117.
- [15] LI X, GONG H, YANG S, et al. Pectic bee pollen polysaccharide from *Rosa rugosa* alleviates diet-Induced hepatic steatosis and insulin resistance via induction of AMPK/mTOR-Mediated autophagy [J]. Molecules, 2017, 22(5): 699-699.
- [16] ZHANG C, ZHAO F, LI R, et al. Purification, characterization, antioxidant and moisture-preserving activities of polysaccharides from *Rosa rugosa* petals [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 124: 938-945.
- [17] TANG T, ZHU Z Y, LIU Y, et al. The chemical structure and anti-aging bioactivity of an acid polysaccharide obtained from rose buds [J]. Food Function, 2018, 9(4): 2300-2312.
- [18] WU H, LI M, YANG X, et al. Extraction optimization, physicochemical properties and antioxidant and hypoglycemic activities of polysaccharides from *Roxburgh Rose* (*Rosa roxburghii* Tratt.) leaves [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 165(PA): 517-529.
- [19] 马耀宏,马润隆,郑岚,等.平阴玫瑰花托多糖的结构特征及抗氧化活性分析[J].食品工业科技,2018,39(8):61-66.
- [20] WU M, FENG H, SONG J, et al. Structural elucidation and immunomodulatory activity of a neutral polysaccharide from the Kushui rose (*Rosa setate* x *Rosa rugosa*) waste [J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 232: 115804.
- [21] SLAVOV A, CHALOVA V. Physicochemical characterization of pectic polysaccharides from rose essential oil industry by-products [J]. Foods, 2024, 13(2): 270.
- [22] 王解语,滕迎弟,唐业豪,等.不同分子量牛蒡多糖的生物活性研究[J].农产品加工,2024,2:12-15, 20.
- [23] 张鑫,刘洋,程亚茹,等.枸杞多糖分子量分布测定与抗炎活性关联研究[J].北京中医药大学学报,2020,43(11):959-964.
- [24] 徐海军,杨洋,董雅琪,等.霍山石斛药渣中多糖的提取、乙醇分级沉淀、纯化和分子量测定[J].皖西学院学报,2022,38(5):1-6.
- [25] 顾健,吴伟,沈志冲,等.高效分子排阻色谱法测定滇黄精多糖的分子量[J].中国药业,2021,30(13):72-74.
- [26] 徐蕾,王瑾,陈涛,等.对照品及流动相对海藻酸钠分子量测定的影响[J].青岛大学学报(自然科学版),2022,35(2):19-22,28.
- [27] CHEN G, KAN J. 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(PA): 166-174.
- [28] ZHAN Q P, CHEN Y, GUO Y F, et al. Effects of selenylation modification on the antioxidative and immunoregulatory activities of polysaccharides from the pulp of *Rose laevigata* Michx fruit [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 206: 242-254.
- [29] CHEN G, FANG C, RAN C, et al. Comparison of different extraction methods for polysaccharides from bamboo shoots (*Chimonobambusa quadrangularis*) processing by-products [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 130: 903-914.
- [30] AN K J, WU J J, XIAO H W, et al. Effect of various drying

- methods on the physicochemical characterizations, antioxidant activities and hypoglycemic activities of lychee (*Litchi chinensis* Sonn.) pulp polysaccharides [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 220: 510-519.
- [31] WANG J Q, HU S Z, NIE S P, et al. Reviews on mechanisms of in vitro antioxidant activity of polysaccharides [J]. Oxidative Medicine and Cellular Longevity, 2016, 22: 5692852.
- [32] WANG Z, PEI J, MA H, et al. Effect of extraction media on preliminary characterizations and antioxidant activities of *phellinus linteus* polysaccharides [J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 109: 49-55.
- [33] LIU Y, ZHANG B, Ibrahim S, et al. Purification, characterization and antioxidant activity of polysaccharides from *flammulina velutipes* residue [J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 145: 71-77.
- [34] WANG W J, MA X B, JIANG P, et al. Characterization of pectin from grapefruit peel: A comparison of ultrasound-assisted and conventional heating extractions [J]. Food Hydrocolloids, 2016, 61: 730-739.
- [35] YIN M, ZHANG Y, LI H. Advances in research on immunoregulation of macrophages by plant polysaccharides [J]. Frontiers in Immunology, 2019, 10: 145.
- [36] 马利平. 玫瑰花瓣多糖的提取及口服液制备研究[D]. 新乡: 河南科技学院, 2022.
- [37] 韩晶利, 于文丽, 贾继英. 野玫瑰根多糖对D-半乳糖所致衰老模型小鼠免疫功能影响的实验研究[J]. 中国老年学杂志, 2008, 8: 759-760.
- [38] 薛卫, 王培培, 吴文惠, 等. 海洋植物多糖及其在食品工业应用的研究进展[J]. 中国酿造, 2022, 41(10): 1-7.
- [39] 李嘉辉, 龙洁怡, 林洪宇, 等. 富含多糖药食同源复合剂的抗肿瘤活性[J]. 现代食品科技, 2024, 40(8): 1-9.
- [40] 徐洋洋. 紫丹参寡糖、多糖和玫瑰花多糖的结构表征及其抗胰腺癌活性研究[D]. 遵义: 遵义医科大学, 2022.
- [41] 刘悦. 玫瑰花多糖通过调控PI3K/AKT/mTOR信号通路诱导自噬介导的人宫颈癌细胞凋亡[D]. 吉林: 吉林农业大学, 2022.
- [42] TU W J, XUE Y M, NIE D. The prevalence and treatment of diabetes in China from 2013 to 2018 [J]. JAMA, 2022, 327(17): 1706-1706.
- [43] 刘傲兵, 段君雅, 化稳, 等. 植物多糖的功能性及其在肉制品中的应用研究进展[J]. 中国调味品, 2023, 48(4): 205-210.
- [44] WU M Q, LI W, ZHANG Y L, et al. Structure characteristics, hypoglycemic and immunomodulatory activities of pectic polysaccharides from *Rosa setate* x *Rosa rugosa* waste [J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 253: 117190.
- [45] LIU X G, LIU J, LIU C F, et al. Selenium-containing polysaccharides isolated from *Rosa laevigata* Michx fruits exhibit excellent anti-oxidant and neuroprotective activity in vitro [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 209(PA): 1222-1233.
- [46] LI H L, XIE Z Y, ZHANG Y, et al. *Rosa rugosa* polysaccharide attenuates alcoholic liver disease in mice through the gut-liver axis [J]. Food Bioscience, 2021, 44(PA): 101385.
- [47] 关天越, 任怡琳, 管祺杰, 等. 枸杞多糖体外调节人体肠道菌群的功能研究[J]. 食品与生物技术学报, 2023, 42(9): 74-81.
- [48] 肖诚熠, 庞旭佳, 张瑞芬, 等. 淮山多糖的分离纯化、结构特性及抗氧化活性[J]. 现代食品科技, 2024, 40(11): 1-9.
- [49] 方娟丽, 熊群燕, 龚锐枝, 等. 黄皮多糖/壳聚糖复合可食膜的制备、结构表征及理化性质[J]. 现代食品科技, 2024, 40(8): 1-12.
- [50] 张迪, 付美玲, 费丛璇, 等. 多糖-植物蛋白复合物的制备及特性研究进展[J]. 食品与机械, 2024, 40(4): 227-232.
- [51] 王丽君, 曹炎生, 苗保河, 等. 两种玫瑰健康食品的开发及其检测与分析[J]. 现代食品, 2022, 28(19): 42-45.
- [52] 李晶晶. 玫瑰多酚的质量分析与体外活性研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2021.
- [53] 李影影. 几种天然提取物在功能性化妆品中的应用研究[D]. 郑州: 河南大学, 2016.
- [54] 王笑月, 刘效兰, 薛燕, 等. 黄精及其复配植物多糖提取工艺优化及人体保湿评价[J]. 食品工业科技, 2018, 39(5): 221-225, 240.
- [55] GIOVANNA P, ORIANA B, CHIARA G, et al. *Rosa chinensis* in vitro cell cultures: A phytocomplex rich of medium molecular weight polysaccharides with hydrating properties [J]. Natural Product Research, 2019, 35(15): 1-4.
- [56] ZHANG S, LIU H Y, LI W, et al. Polysaccharide-based hydrogel promotes skin wound repair and research progress on its repair mechanism [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 248: 125949-125949.
- [57] WANG H. Beneficial medicinal effects and material applications of rose [J]. Heliyon, 2023, 10(1): e23530.
- [58] WANG Y, GUO X, ZHANG L, et al. Effects of deproteinization on rheological properties of polysaccharides from *rosa acicularis* 'Lu He' and *Rosa acicularis* lindl fruits [J]. Journal of Food Measurement and Characterization, 2021, 15(3): 1-16.
- [59] ALABDALLAH N M, ALLUQMANI S M. The synthesis of polysaccharide crude nanoparticles extracts from *Taif Rose* petals and its effect on eggplant seedlings under drought and salt stress [J]. Journal of King Saud University-Science, 2022, 34(5): 102055.
- [60] 郑岚, 马耀宏, 梁洁, 等. 一种玫瑰多糖及其制备方法和应用: 中国, CN202111165399.5[P]. 2021-11-30.
- [61] 王莹, 韩尊强, 付丽纯, 等. 一种银纳米颗粒及其制备方法: 中国, CN201910410935.X[P]. 2019-08-30.