

不同生长时期酸枣果肉多糖相对分子质量分布和单糖组成及抗氧化活性研究

王磊, 李国龙, 唐志书, 宋忠兴, 袁书会, 刘红波, 史鑫波, 陈佳昕

The Relative Molecular Mass, Monosaccharide Composition and Antioxidant Activity of *Ziziphus jujuba* Flesh Polysaccharide at Different Stages

WANG Lei, LI Guolong, TANG Zhishu, SONG Zhongxing, YUAN Shuhui, LIU Hongbo, SHI Xinbo, and CHEN Jiaxin

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2023060269>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

亚麻籽胶相对分子质量测定及单糖组成分析

Determination of relative molecular mass and monosaccharide composition of flaxseed gum

食品工业科技. 2017(05): 71-76 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2017.05.005>

诺丽多糖的单糖组成分析及体外抗氧化活性研究

Study on monosaccharide compositions analysis and antioxidant activity in vitro of polysaccharides from Noni

食品工业科技. 2017(17): 56-60 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2017.17.011>

芽球菊苣根粗多糖提取工艺优化及其体外抗氧化活性和相对分子量分析

Optimization of Extraction Process of Crude Polysaccharide from Chicory Root of *Cichorium intybus* L. var. *foliosum* Hegi, and Analysis of Antioxidant Activity *in Vitro* and Relative Molecular Weight

食品工业科技. 2021, 42(10): 138-145 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020060337>

不同栽培方式银耳多糖单糖组成分析及体外抗氧化活性比较

Monosaccharide Composition Analysis and Antioxidant Activity Comparison of Polysaccharides from *Tremella fuciformis* Cultivated in Different Methods

食品工业科技. 2019, 40(8): 54-60 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2019.08.010>

GC-MS分析牛樟芝多糖的单糖组成及其抗氧化活性

Monosaccharide Composition Analysis of Polysaccharide from *Antrodia cinnamomea* by GC-MS and Its Antioxidant Activity

食品工业科技. 2019, 40(12): 85-89 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2019.12.014>

九蒸九制对黄精多糖单糖组成及其抗氧化性的影响

Effects of Nine-steam-nine-bask on the Monosaccharide Composition and Antioxidant Activities of *Polygonatum sibiricum* Polysaccharide

食品工业科技. 2021, 42(2): 42-46 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020030160>



关注微信公众号，获得更多资讯信息

王磊, 李国龙, 唐志书, 等. 不同生长时期酸枣果肉多糖相对分子质量分布和单糖组成及抗氧化活性研究 [J]. 食品工业科技, 2024, 45(7): 1–7. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023060269

WANG Lei, LI Guolong, TANG Zhishu, et al. The Relative Molecular Mass, Monosaccharide Composition and Antioxidant Activity of *Ziziphus jujuba* Flesh Polysaccharide at Different Stages [J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(7): 1–7. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023060269

· 特邀主编专栏—食品中天然产物提取分离、结构表征和生物活性 (客座主编: 杨栩、彭鑫) ·

不同生长时期酸枣果肉多糖相对分子质量分布和单糖组成及抗氧化活性研究

王磊¹, 李国龙^{2,*}, 唐志书^{1,2,3,*}, 宋忠兴², 袁书会², 刘红波², 史鑫波², 陈佳昕²

(1. 长春中医药大学药学院, 吉林长春 130117;

2. 陕西中医药大学, 陕西中药资源产业化省部共建协同创新中心/秦药特色资源研究开发

国家重点实验室(培育), 陕西咸阳 712083;

3. 中国中医科学院研究生院, 北京 100700)

摘要: 为了探究不同生长时期酸枣果肉中多糖含量、相对分子质量、单糖组成及抗氧化活性变化规律, 以野生型和种植型酸枣为研究对象, 分别采用苯酚-硫酸比色法、高效凝胶色谱法、高效离子色谱法和 DPPH 自由基清除实验研究其不同生长时期的果肉多糖含量、相对分子质量、单糖组成和自由基清除能力。研究发现野生型和种植型的酸枣果肉中多糖含量均表现出先下降后上升的趋势; 两种类型的酸枣果肉多糖的相对分子质量均随着酸枣的发育逐渐降低; 两种类型酸枣果实发育前期果肉多糖中单糖鼠李糖含量最高可达 46.14 mg/g, 半乳糖次之可达 33.10 mg/g; 果实发育后期, 两种类型的酸枣果肉多糖中单糖含量最高的为阿拉伯糖可达 60.30 mg/g, 半乳糖醛酸次之可达 45.02 mg/g; 两种类型酸枣果肉多糖的 DPPH 自由基清除能力变化趋势与其果肉中多糖含量变化趋势基本相同; 种植型酸枣与野生型酸枣在多糖含量、多糖相对分子质量、单糖组成和自由基清除能力方面均表现为相同的趋势, 且均属于还原糖积累类型果实。研究结果为酸枣果肉资源进一步开发与利用提供参考。

关键词: 酸枣果肉, 多糖, 相对分子质量, 单糖组成, 抗氧化活性

中图分类号: TS201.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2024)07-0001-07

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2023060269

本文网刊:



The Relative Molecular Mass, Monosaccharide Composition and Antioxidant Activity of *Ziziphus jujuba* Flesh Polysaccharide at Different Stages

WANG Lei¹, LI Guolong^{2,*}, TANG Zhishu^{1,2,3,*}, SONG Zhongxing², YUAN Shuhui², LIU Hongbo²,
SHI Xinbo², CHEN Jiaxin²

(1. College of Pharmacy, Changchun University of Chinese Medicine, Changchun 130117, China;

2. Shaanxi University of Chinese Medicine, Co-construction Collaborative Innovation Center for Chinese Medicine Resources Industrialization by Shaanxi & Education Ministry/State Key Laboratory of Research & Development of Characteristic Qin Medicine Resources (Cultivation), Xianyang 712083, China;

3. Graduate School, China Academy of Traditional Chinese Medicine, Beijing 100700, China)

Abstract: For the purpose of exploring the polysaccharide content, relative molecular mass, monosaccharide composition, as well as antioxidant activity in *Ziziphus jujuba* flesh polysaccharide (ZJFP) at distinct growth stages. The content, relative

收稿日期: 2023-06-27

基金项目: 中央本级重大增减支项目 (2060302); 咸阳市重大科技专项计划 (2018k01-41); 陕西中医药大学博士科研启动金项目 (17102032238)。

作者简介: 王磊 (1995-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 中药资源开发研究, E-mail: 875482033@qq.com。

* 通信作者: 李国龙 (1989-), 男, 博士, 讲师, 研究方向: 中药资源开发研究, E-mail: 1501033@sntcm.edu.cn。

唐志书 (1972-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 中药资源开发与中药质量分析研究, E-mail: tzs6565@163.com。

molecular weight, monosaccharide composition and free radical scavenging ability of ZJFP in wild-type and plant-type at different growth stages were studied by phenol-sulfuric acid assay, high performance gel chromatography, high performance ion chromatography, and DPPH free radical scavenging experiment. Moreover, the results determined that the polysaccharide content of ZJFP in both wild and plant types demonstrated a trend of first decreasing and consequently rising. Furthermore, the relative molecular mass of the two types of ZJFP gradually decreased with the development of the *Ziziphus jujuba*. During the initial stage of fruit development, the ZJFP exhibited the highest content of rhamnose, reaching 46.14 mg/g, followed by galactose up to 33.10 mg/g. Whereas, in the later stage of fruit development, the highest monosaccharide content in the two types of ZJFP was arabinose up to 60.30 mg/g, preceded by galacturonic acid up to 45.02 mg/g. Additionally, the trend of DPPH free radical scavenging capacity of ZJFP of the two types was identical to the trend of polysaccharide content in *Ziziphus jujuba* flesh. Plant-type and wild-type *Ziziphus jujuba* illustrated the identical trend regarding polysaccharide content, the relative molecular weight of polysaccharides, monosaccharide composition, as well as free radical scavenging ability, and both were of the type of fruit that reduces sugar accumulation. The research serve as a valuable reference for the future development and utilization of *Ziziphus jujuba* flesh resources.

Key words: *Ziziphus jujuba* flesh; polysaccharide; relative molecular mass; monosaccharide composition; antioxidant activity

酸枣(*Ziziphus jujuba* Mill. var. *spinosa* (Bunge) Hu. ex H.F. Chou)为鼠李科枣属落叶小乔木,其种子酸枣仁具有养心补肝,宁心安神等功效,是中医药临床治疗失眠的首选品,酸枣果肉为酸枣仁生产过程中的副产品。酸枣果肉含有多重化学成分^[1],如多糖、有机酸、多酚、甾醇、黄酮以及多种微量元素和大量维生素等,具有抗氧化、免疫调节、抗癌和保肝活性^[2-5]。据报道约每 30 kg 酸枣鲜果仅可产出酸枣仁药材 1 kg^[6],仅少量酸枣果肉作食品应用,如酸枣汁、酸枣糕、酸枣面等^[7-9]。每年有大量的酸枣果肉作为废弃组织被丢弃,造成极大的资源浪费,导致酸枣的资源利用率低下。

近年来,随着人们对健康生活的向往以及养生观念的提高,多糖的保健作用引起人们的广泛关注,研究发现很多植物多糖具有抗菌、抗氧化和保肝等多种生物活性^[10-12]。随着对植物多糖的研究逐步深入,发现在器官水平、细胞水平到分子水平,均有不同程度的免疫调节作用^[13];同时发现多种植物多糖具有抗氧化活性^[14-16],目前已有 80 多种植物多糖被成功提取并有望广泛地应用于医药和保健食品的研究和开发中^[17]。植物多糖的结构是影响其生物活性的关键因素,确定多糖的一级结构能够清楚地了解其生物活性及其机制^[18]。

虽然现今药食同源类中药多糖在功能性保健食品方面应用较少,但以药食同源类中药多糖为天然原料研发功能性保健食品具有巨大潜力^[19]。酸枣果肉中含有丰富的多糖,有研究报道酸枣果肉中多糖有增强小鼠的肌力、记忆力、食欲等作用^[20-21]。有研究表明植物多糖的生物活性和营养价值与其生长过程中的含量、相对分子质量及单糖组成密切相关^[22-23]。目前,对酸枣果肉中多糖相关研究大多针对其提取方式和生物活性^[24-25],而有关生长过程中酸枣果肉中多糖含量、相对分子质量、单糖组成等初级结构及抗氧化活性变化规律尚未见报道,本研究通过对不同时期野生型和种植型酸枣果肉多糖(*Ziziphus jujuba* flesh

polysaccharide, ZJFP)进行多糖含量、抗氧化能力、相对分子质量和单糖组成进行研究分析,探究酸枣果肉中多糖含量及其单糖组成变化、抗氧化活性在不同生长时期的变化规律,以期为进一步研究酸枣果肉多糖结构与其功能活性的关系和抗氧化功能食品的开发奠定基础。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

酸枣样品 采自陕西咸阳淳化县北仲山酸枣种植基地(N34°45'36", E108°30'6"),经陕西省中药资源产业化省部共建协同创新中心宋忠兴主任药师鉴定为鼠李科枣属植物酸枣 *Ziziphus jujuba* Mill. var. *spinosa* (Bunge) Hu ex H. F. Chou 的果实,本次研究选取基地外野生和基地内种植的不同生长时期的酸枣,共采摘五次共十批样品,分别为 7 月 7 日、8 月 7 日、9 月 7 日、9 月 25 日、10 月 7 日采摘的鲜果;三氟乙酸、葡萄糖对照品、岩藻糖对照品、鼠李糖对照品、阿拉伯糖对照品、半乳糖对照品、木糖对照品、甘露糖对照品、核糖对照品、葡萄糖醛酸对照品 Sigma 公司;甘露糖醛酸对照品 南通飞宇生物科技有限公司;普鲁兰 DXT3K、普鲁兰 DXT21K、普鲁兰 DXT130K、普鲁兰 DXT600K、普鲁兰 DXT820K、普鲁兰 DXT3755K、1-二苯基-2-三硝基苯肼(DPPH)、半乳糖醛酸对照品、古罗糖醛酸对照品 上海源叶生物科技有限公司;其余试剂均为国产分析纯;水 为纯化水。

ICS5000 离子色谱、Thermo Multiskan GO 多功能酶标仪、Forma 88000 超低温冰箱、Reacti-thermo 氮气吹扫仪、U3000 凝胶色谱 美国 Thermo 公司;OPTILAB T-rex 示差检测器 美国 Wyatt 公司;UV-2600 紫外可见分光光度计 日本岛津公司;Sartorius CPA225D 十万分之一电子分析天平 德国赛多利斯公司;SRA12N60 冷冻干燥机 上海舍岩仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 酸枣果肉粗多糖提取 酸枣样品自然阴干,除去果核,得到酸枣果肉。然后精密称取干燥至恒重的酸枣果肉细粉 0.25 g,置圆底烧瓶中,加入 80% 乙醇 150 mL,加热回流 1 h,趁热过滤,留残渣,残渣用 80% 热乙醇洗涤 3 次,每次 10 mL,将残渣及滤纸置于烧瓶中,加入 150 mL 水,加热回流 1 h,趁热过滤,留滤液,残渣及烧瓶用热水洗涤 4 次,每次 10 mL,合并滤液及洗液,浓缩,−80 ℃ 冰箱预冻 12 h,于冷冻干燥机−60 ℃ 条件下干燥 24 h,得酸枣果肉粗多糖^[26]。

1.2.2 总多糖含量测定 参照查娜等^[27] 酸枣果肉多糖含量测定方法,配制质量浓度为 0.1 mg/mL 的无水葡萄糖对照品溶液,使用苯酚-硫酸法进行显色,在 490 nm 波长处测定吸光度,得到标准曲线为 $y=0.0167x-0.0015$ ($R^2=0.9991$)。x 为葡萄糖质量浓度, y 为吸光度。

1.2.3 ZJFP 相对分子质量分布测定

1.2.3.1 多糖对照品溶液配制 取不同规格的普鲁兰多糖适量^[26],精密称定,用 0.1 mol/L NaNO_3 水溶液(含 0.02% NaN_3 , w/w)溶解,配成平均相对分子质量(M_w)为 6.10×10^5 Da 的对照品溶液(A), M_w 分别为 2.10×10^4 、 3.75×10^6 Da 的对照品混合溶液(B)和 M_w 为 3.65×10^3 、 1.31×10^4 、 8.21×10^5 Da 的对照品混合溶液(C),定容至浓度为 1.0 mg/mL。

1.2.3.2 高效凝胶色谱分析 称取适量“1.2.1”项下多糖溶解在 0.1 mol/L NaNO_3 水溶液(含 0.02% NaN_3 , w/w)中,配制终浓度为 1.0 mg/mL 的多糖溶液,并通过孔径为 0.45 μm 的过滤器过滤后上机检测^[28]。采用凝胶排阻色谱柱(Ohpak SB-805 HQ、Ohpak SB-804 HQ、Ohpak SB-803 HQ, 300 mm×8 mm)串联。柱温 45 ℃,进样量 100 μL ,流动相 A(0.02% NaN_3 , 0.1 mol/L NaNO_3),流速 0.5 mL/min,洗脱梯度为等度,洗脱时间为 100 min。

将多糖对照品溶液进行分析,以时间为横坐标,示差信号值为纵坐标。以 1 g(Vh)流体力学体积为纵坐标(y),洗脱体积 V_{el} 为横坐标(x),得线性回归方程为 $y=-0.8158x+15.233$ ($R^2=0.9946$),计算 ZJFP 的 M_w 。

1.2.4 ZJFP 中的单糖组成种类及含量测定

1.2.4.1 ZJFP 完全酸水解物的制备 取干净的色谱瓶,称取适量多糖样品,加入 1 mL 2.0 mol/L 三氟乙酸溶液,121 ℃ 加热 2 h^[29]。通氮气,吹干。加入甲醇清洗,再吹干,重复甲醇清洗 2~3 次。加入水溶解,转入色谱瓶中待测。

1.2.4.2 单糖对照品溶液配制 准确称取所需标准品后,加水配成 10 mg/mL 标准溶液母液单标,然后取适量标准品母液单标混合配制成最高指标浓度为 60、50、40 $\mu\text{g/mL}$ 的标准品混标,根据需要将其稀

释 1.25、1.66、2.5、5、10、50、100 倍。

1.2.4.3 离子色谱分析条件 根据文献^[30],采用 Dionex™ CarboPac™ PA20(150 mm×3.0 mm, 10 μm)液相色谱柱;进样量为 5 μL 。流动相 A(H_2O),流动相 B(0.1 mol/L NaOH),流动相 C(0.1 mol/L NaOH, 0.2 mol/L NaAc),流速 0.5 mL/min;柱温为 30 ℃;洗脱梯度: 0 min A 相/B 相/C 相(95:5:0, V/V/V), 26 min A 相/B 相/C 相(85:5:10, V/V/V), 42 min A 相/B 相/C 相(85:5:10, V/V/V), 42.1 min A 相/B 相/C 相(60:0:40, V/V/V), 52 min A 相/B 相/C 相(60:40:0, V/V/V), 52.1 min A 相/B 相/C 相(95:5:0, V/V/V), 60 min A 相/B 相/C 相(95:5:0, V/V/V)。

1.2.5 不同生长时期 ZJFP 的 DPPH 自由基清除能力测定 取不同时期 ZJFP 干品,配制成质量浓度为 1.0 mg/mL 的多糖溶液。取多糖 2.0 mL,加入 2.0 mL 浓度为 0.02 mol/mL 的现配 DPPH 乙醇溶液,混合均匀,于 37 ℃ 下避光反应 30 min,测定 517 nm 处吸光度^[31]。 V_C 作阳性对照。按公式计算 DPPH 自由基清除能力。以乙醇代替 DPPH 溶液为对照组 A_0 ,水替代样品作空白组 A_p ,多糖样品组为 A_s 。

$$W_{\text{DPPH}}(\%) = [1 - (A_s - A_0)/A_p] \times 100$$

1.3 数据处理

所有样品进行 3 次测定,显著性差异采用 SPSS 18.0 统计软件进行单因素方差分析,Origin 2019b 对数据进行绘图分析,色谱数据利用软件 Chromeleon 处理。

2 结果与分析

2.1 不同时期酸枣果肉中多糖含量

对采集的酸枣果肉进行多糖含量测定,结果见图 1。野生型 ZJFP 的含量为 $44.01 \pm 2.18 \sim 66.05 \pm 0.98$ mg/g;种植型 ZJFP 含量为 $41.08 \pm 2.27 \sim 59.66 \pm 2.97$ mg/g,酸枣果肉中多糖含量与生长期密切相关,生长前期酸枣膨大消耗多糖,中期果实大小稳定后多糖开始积累。野生型 ZJFP 在 7 月 7 日至 8 月 7 日

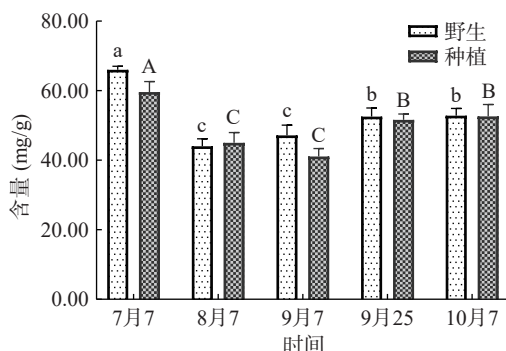


图 1 不同时期和种植方式 ZJFP 含量

Fig.1 ZJFP content in different stages and different planting methods

注:不同大小写字母表示差异显著($P<0.05$);图 6 同。

之间含量显著下降($P<0.05$),在 8 月 7 日至 10 月 7 日之间进行积累;种植型 ZJFP 在 7 月 7 日至 9 月 7 日之间含量显著下降($P<0.05$),在 9 月 7 日至 10 月 7 日之间进行积累。

2.2 ZJFP 相对分子质量分布

将多糖对照品溶液进行分析,以时间为横坐标,示差信号值为纵坐标,结果见图 2。将 ZJFP 溶液在 1.2.3 项色谱条件下进行分析,根据保留时间可以将 ZJFP 分为 P1、P2、P3、P4 四个组分,其中 P1、P2 峰面积较大,保留时间较长,平均 Mw 分别为 5.23×10^6 、 10.03×10^4 Da;P3、P4 峰面积较小,保留时间较短,平均 Mw 分别为 2.03×10^2 、 0.39×10^2 Da,见图 3。

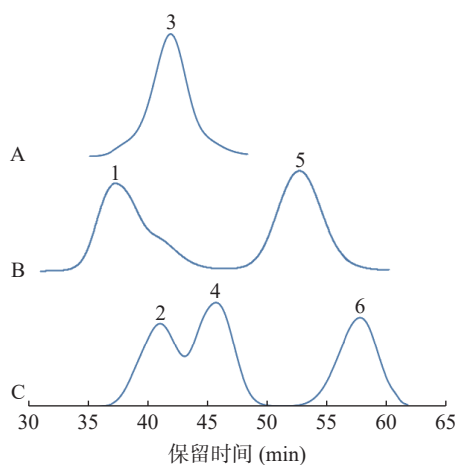


图 2 普鲁兰多糖对照品高效凝胶色谱图

Fig.2 High performance gel chromatogram of Pullulan reference substance

注: A. Mw 为 6.10×10^5 Da; B. Mw 依次为 2.10×10^4 、 3.75×10^6 Da; C. Mw 依次为 3.65×10^3 、 1.31×10^4 、 8.21×10^5 Da。

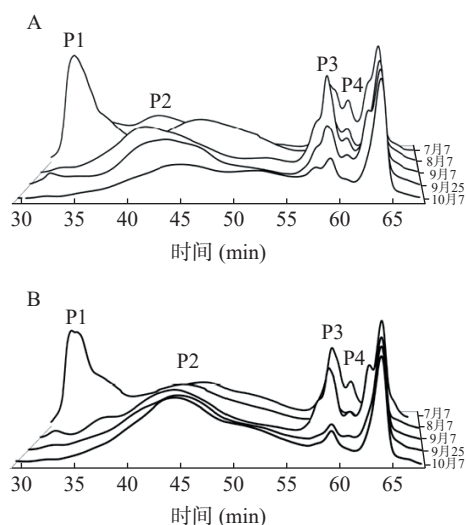


图 3 不同时期 ZJFP 高效凝胶色谱图

Fig.3 High performance gel chromatogram of ZJFP at different stages

注: A. 种植; B. 野生; P1~P4 ZJFP 在凝胶柱中按 Mw 大小分为四个峰。

随着酸枣果实的生长,野生型 ZJFP 的 P1、P4 两个组分含量逐步降低, P3 组分先降低后稳定,

P2 组分占比逐渐增大;种植型 ZJFP 的 P1 和 P4 两个组分的含量逐步降低, P3 组分含量先升高后降低、P2 组分含量逐步升高。随着酸枣的成熟,果肉多糖中相对分子量较大的 P1 组分逐渐消耗, P2 组分占比增大的相对分子质量发生变化,种植型 ZJFP 相对分子质量为 $4.46\times 10^5\sim 5.84\times 10^6$ Da,野生型 ZJFP 相对分子质量为 $6.90\times 10^5\sim 6.12\times 10^6$ Da,见表 1。

表 1 不同时期 ZJFP 相对分子质量

Table 1 Relative molecular weight of ZJFP in different stages

采样时间	Mw(kDa)	
	种植	野生
7月7	3048.17	4392.49
8月7	5844.23	6116.64
9月7	1181.74	1132.58
9月25	1265.06	919.66
10月7	445.71	690.09

2.3 ZJFP 中的单糖组成及含量分析

将“1.2.4”下制备的多糖酸水溶液采用离子色谱系统进行分析,通过对比标准单糖图谱可知,两种类型 ZJFP 酸水解液均有 9 种单糖共有峰,按保留时间依次鉴定为岩藻糖、阿拉伯糖、鼠李糖、半乳糖、葡萄糖、木糖、甘露糖、半乳糖醛酸、甘露糖醛酸,见图 4。酸枣果肉多糖的单糖组成数据处理时,采用外标法定量,测定不同浓度标品制定标准曲线,线性关

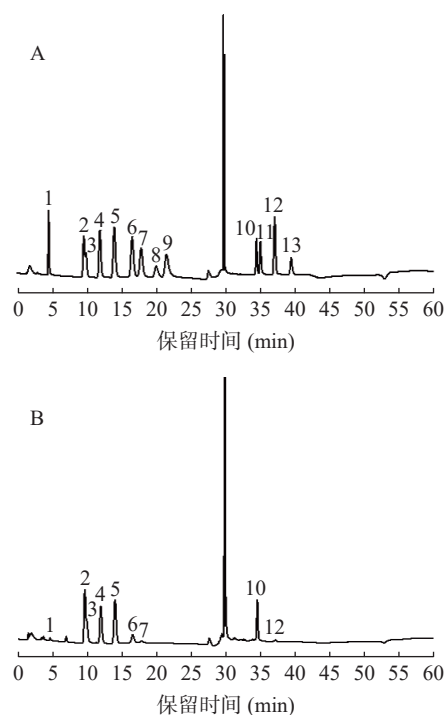


图 4 单糖对照品(A)及酸枣果肉多糖(B)中各单糖组成离子色谱图

Fig.4 Ion chromatogram of sugar components in monosaccharide control sample (A) and ZJFP (B)

注: 1.岩藻糖; 2.阿拉伯糖; 3.鼠李糖; 4.半乳糖; 5.葡萄糖; 6.木糖; 7.甘露糖; 8.果糖; 9.核糖; 10.半乳糖醛酸; 11.古罗糖醛酸; 12.葡萄糖醛酸; 13.甘露糖醛酸。

系信息见表 2。

表 2 各单糖标曲信息			
Table 2 Standard curve information of each monosaccharide			
标样名称	保留时间(min)	斜率	拟合度
岩藻糖	4.5503	0.5244	0.9921
阿拉伯糖	9.6170	0.609	0.9921
鼠李糖	9.9337	0.3754	0.9953
半乳糖	11.9253	0.9019	0.9923
葡萄糖	14.0087	1.0758	0.9914
木糖	16.5753	0.9556	0.991
甘露糖	17.8587	0.6859	0.9969
果糖	19.9420	0.2992	0.9937
核糖	21.4337	0.718	0.9978
半乳糖醛酸	34.4670	0.3962	0.994
古罗糖醛酸	35.0337	0.4635	0.992
葡萄糖醛酸	37.0920	0.7971	0.9951
甘露糖醛酸	39.4670	0.3032	0.9922

根据所得标准曲线, 计算样品中岩藻糖、葡萄糖醛酸、阿拉伯糖、鼠李糖、半乳糖、葡萄糖、木糖、甘露糖、半乳糖醛酸的含量。种植型 ZJFP 中 9 种单糖平均含量分别是 0.93、0.94、35.09、36.68、25.25、29.86、5.36、4.25、23.41 mg/g, 野生型 ZJFP 中 9 种单糖平均含量分别是 1.06、1.06、36.72、43.73、29.27、23.57、5.90、3.66、33.86 mg/g。从图 5 中可以看出, 两种类型 ZJFP 中 9 种单糖平均含量最高的是鼠李糖, 其次是阿拉伯糖, 其中岩藻糖与葡萄糖醛酸含量基本相同, 所占比例仅 0.4%。两种类型酸枣在发育过程中阿拉伯糖、葡萄糖、半乳糖醛酸、岩藻糖和葡萄糖醛酸五种单糖在多糖中占比增大, 鼠李糖、半乳糖、木糖和甘露糖在多糖中占比减少。野生型 ZJFP 中半乳糖醛酸占比高达 25.00%、葡萄糖醛酸

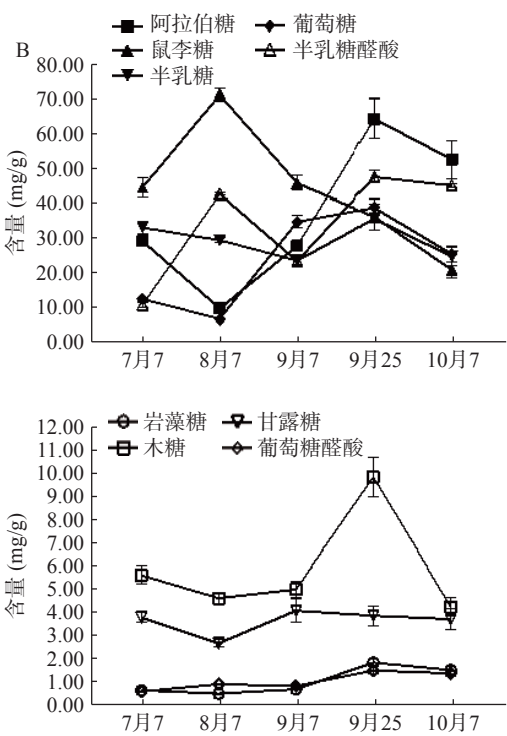


图 5 不同时期 ZJFP 中各单糖的含量变化
Fig.5 Changes in the content of polysaccharides and monosaccharides in ZJFP at different stages
注: A.种植; B.野生。

占比也可到 1.08%; 种植型 ZJFP 中半乳糖醛酸占比则为 16.26%, 葡萄糖醛酸占比为 0.64%。种植型酸枣相对与野生型酸枣其 ZJFP 中葡萄糖占比较大, 可达 22.51%, 野生型仅为 14.10%。

2.4 不同生长时期 ZJFP 的 DPPH 自由基清除能力测定

从图 6 中可以看出, ZJFP 浓度为 1.0 mg/mL 时, 野生型 ZJFP 的 DPPH 自由基清除率为 41.80%~65.36%, 在 7 月 7 日至 8 月 7 日显著下降($P<0.05$), 从 65.36% 降至 41.80%, 8 月 7 日至 9 月 7 日之间显著上升($P<0.05$), 自 41.80% 升至 52.46%, 9 月 7 日至 10 月 7 日, 清除能力无显著变化($P>0.05$); 种植型 ZJFP 的 DPPH 自由基清除率在 47.40%~60.25%, 于 7 月 7 日至 8 月 7 日之间显著下降($P<0.05$), 自 60.25% 降至 47.40%, 8 月 7 日至 10 月 7 日间, 清除

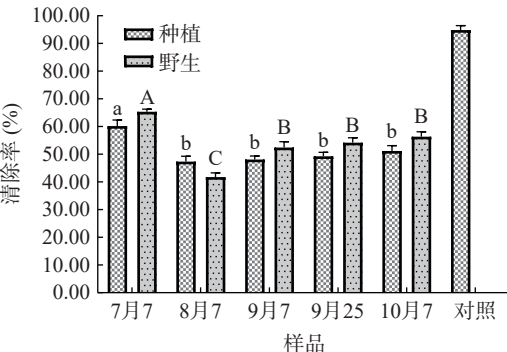
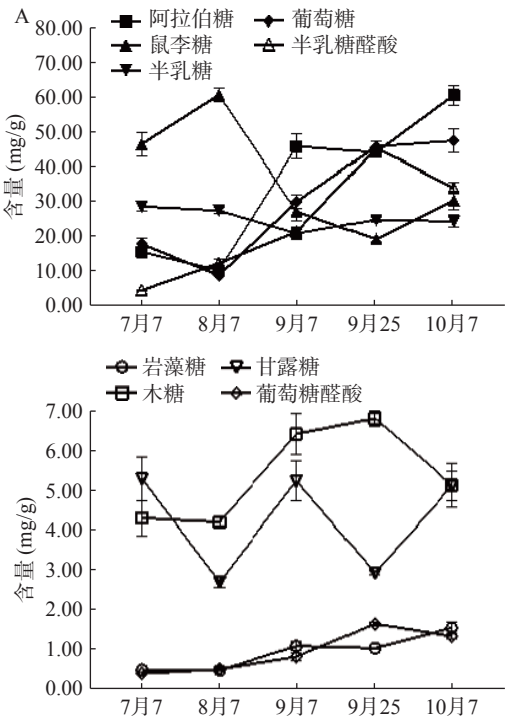


图 6 不同时期 ZJFP 的 DPPH 清除能力
Fig.6 DPPH scavenging capability of ZJFP at different stages

能力无显著变化($P>0.05$)。对不同时期 ZJFP 含量与 DPPH 自由基清除能力进行相关性分析, 结果发现不同时期 ZJFP 含量与其 DPPH 自由基清除能力显著相关($P<0.01$), 见表 3。

表 3 ZJFP 含量和 DPPH 自由基清除率相关性
Table 3 Correlation between ZJFP content and DPPH radical scavenging rate

名称	种植型 ZJFP	野生型 ZJFP
清除率	0.766**	0.896**

注: **代表在 0.01 水平上显著相关。

3 讨论与结论

本研究对不同时期酸枣的果肉多糖进行含量测定发现, 发育过程中果肉多糖含量呈现出先下降后上升的趋势, 且发育后期多糖含量低于发育初期。有研究表明酸枣果实总糖量显著低于一些枣类, 同时有机酸含量显著高于枣果实^[32], 这可能是酸枣独特风味的原因。通过对酸枣果肉多糖进行相对分子量测定发现, 酸枣果肉多糖可以分为 P1(5.23×10^6 Da)、P2(10.03×10^4 Da)、P3(2.03×10^2 Da)和 P4(0.39×10^2 Da)四个组分, P2 组分含量相对较高。单糖组成测定结果表明两种类型酸枣果肉多糖均由岩藻糖、葡萄糖醛酸、阿拉伯糖、鼠李糖、半乳糖、葡萄糖、木糖、甘露糖和半乳糖醛酸 9 种单糖组成, 与种植型相比野生型酸枣果肉多糖中葡萄糖醛酸、半乳糖醛酸所占比例相对较高, 成熟期酸枣中还还原糖类成分, 如阿拉伯糖、半乳糖醛酸、葡萄糖的含量较果实发育初期均出现了明显增长, 表明酸枣属于还原糖积累类型果实^[33]。DPPH 自由基清除能力测定结果显示, 当 ZJFP 浓度 1.0 mg/mL 时, 野生型 ZJFP 平均清除率可达 56.23%, 种植型 ZJFP 平均可达 51.22% 高于相同浓度的板枣多糖^[34]、骏枣多糖^[35] 的清除率, 表明两种类型酸枣果肉多糖具有较强的 DPPH 自由基清除能力。上述研究结果可为酸枣果肉多糖的开发和应用提供参考, 同时影响抗氧化能力强弱的因素和多糖代谢的机制仍需进一步探究。

© The Author(s) 2024. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

参考文献

- [1] 解玉军, 李泽, 崔小芳, 等. 酸枣化学成分及药理作用研究进展[J]. 中成药, 2021, 43(5): 1269–1275. [XIE Y J, LI Z, CUI X F, et al. Research progress on chemical constituents and pharmacological effects of wild jujube[J]. Chinese Traditional Patent Medicine, 2021, 43(5): 1269–1275.]
- [2] 张璐. 酸枣果肉多糖的提取优化及抗氧化活性研究[J]. 中国酿造, 2015, 34(8): 92–96. [ZHANG L. Optimization of extraction technology of polysaccharide from sour jujube fruits and its antioxidant activity[J]. China Brewing, 2015, 34(8): 92–96.]
- [3] 郎杰, 崔娜, 张立斌. 酸枣果肉多糖保健功能的初步研究[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2014, 42(2): 162–166.

- [4] LANG J, CUI N, ZHANG L B. Preliminary study on healthcare effects of wild jujube pulp polysaccharides[J]. Journal of Northwest A & F University (Natural Science Edition), 2014, 42(2): 162–166.]
- [5] QIAO A, WANG Y, XIANG L, et al. Triterpenoids of sour jujube show pronounced inhibitory effect on human tumor cells and antioxidant activity[J]. Fitoterapia, 2014, 98: 137–142.
- [6] YUE Y, WU S, ZHANG H, et al. Characterization and hepatoprotective effect of polysaccharides from *Ziziphus jujuba* Mill. var. *spinosa* (Bunge) Hu ex H F Chou sarcocarp[J]. Food and Chemical Toxicology, 2014, 74: 76–84.
- [7] 段金殿, 郭盛, 严辉, 等. 药材生产过程副产物的价值发现和资源化利用是中药材产业扶贫的重要途径[J]. 中国中药杂志, 2020, 45(2): 285–289. [DUAN J A, GUO S, YAN H, et al. Value discovery and resource utilization of by-products in production process of medicinal materials are important ways for poverty alleviation with Chinese herbal medicine industry[J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2020, 45(2): 285–289.]
- [8] 武延生, 曹萌, 牛伟涛, 等. 邢台酸枣汁产业现状及分析[J]. 现代农村科技, 2020(12): 107. [WU Y S, CAO M, NIU W T, et al. Current situation and analysis of Xingtai jujube juice industry[J]. Modern Rural Science and Technology, 2020(12): 107.]
- [9] 贾金辉, 何丹, 程贵兰, 等. 酸枣酒发酵工艺条件的研究[J]. 酿酒, 2022, 49(4): 87–90. [JIA J H, HE D, CHENG G L, et al. Study on fermentation conditions of *Jujube* cine [J]. Liquor Making, 2022, 49(4): 87–90.]
- [10] RUAN W, LIU J, LI P, et al. Dynamics of microbial communities, flavor, and physicochemical properties during *Ziziphus jujube* vinegar fermentation: Correlation between microorganisms and metabolites[J]. Foods, 2022, 11(21): 3334–3348.]
- [11] QU J, HUANG P, ZHANG L, et al. Hepatoprotective effect of plant polysaccharides from natural resources: A review of the mechanisms and structure–activity relationship[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 161: 24–34.
- [12] YARLEY O P N, KOJO A B, ZHOU C, et al. Reviews on mechanisms of *in vitro* antioxidant, antibacterial and anticancer activities of water-soluble plant polysaccharides[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 183: 2262–2271.
- [13] 王登辉, 李欣怡, 程国良, 等. 中药糖类上市药物研究进展[J]. 化学试剂, 2023, 45(6): 26–34. [WANG D H, LI X Y, CHENG G L, et al. Research progress of carbohydrate drugs from traditional Chinese medicine[J]. Chemical Reagents, 2023, 45(6): 26–34.]
- [14] 林智敏, 肖健. 植物多糖免疫调节作用研究进展[J]. 标记免疫分析与临床, 2022, 29(7): 1252–1255. [LIN Z M, XIAO J. The research progress on immunomodulatory effects of plant polysaccharides[J]. Labeled Immunoassays and Clinical Medicine, 2022, 29(7): 1252–1255.]
- [15] ZENG P, LI J, CHEN Y, et al. The structures and biological functions of polysaccharides from traditional Chinese herbs[J]. Progress in Molecular Biology and Translational Science, 2019, 163: 423–444.
- [16] HOU R, XU T, LI Q, et al. Polysaccharide from *Echinacea purpurea* reduce the oxidant stress *in vitro* and *in vivo*[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 149: 41–50.
- [17] LIU Y, SUN Y, HUANG G. Preparation and antioxidant activities of important traditional plant polysaccharides[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 111: 780–786.
- [18] 张晓寒, 张程慧, 于文睿, 等. 药食同源类植物多糖降血糖功

- 效的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(14): 3699–3705. [ZHANG X H, ZHANG C H, YU W R, et al. Research advances on the hypoglycemic function of drug and food homologous plant polysaccharides[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2018, 9(14): 3699–3705.]
- [18] XU Y, WU Y, SUN P, et al. Chemically modified polysaccharides: Synthesis, characterization, structure activity relationships of action[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 132: 970–977.
- [19] 段晨晨, 赵文晓, 吕琴, 等. 药食同源类中药多糖在功能性保健食品方面的药理作用研究进展[J]. 世界科学技术-中医药现代化, 2022, 24(10): 3844–3850. [DUAN C C, ZHAO W X, LÜ Q, et al. Research progress on pharmacological effects of medicinal and food homologous Chinese medicine polysaccharides in functional health foods [J]. *Modernization of Traditional Chinese Medicine and Materia Medica-World Science and Technology* 2022, 24(10): 3844–3850.]
- [20] 郎杰. 酸枣多糖的提取及对免疫功能影响的初探[J]. 食品研究与开发, 2013, 34(4): 35–36, 39. [LANG J. Effect of polysaccharides in wild jujube on mouse immunity[J]. *Food Research and Development*, 2013, 34(4): 35–36, 39.]
- [21] 郎杏彩, 李明湘, 贾秉义, 等. 酸枣仁、肉多糖增强小鼠免疫功能和抗放射性损伤的实验研究[J]. 中国中药杂志, 1991(6): 48–50, 66. [LANG X C, LI M X, JIA B Y, et al. Experimental study on wild jujube kernel and pulp polysaccharides enhancing immune function and resistance to radiation injury in mice[J]. *China Journal of Chinese Materia Medica*, 1991(6): 48–50, 66.]
- [22] 金友权, 张四杰, 钱正, 等. 木槿花多糖的组成分析及抗氧化活性研究[J]. 中国中药杂志, 2019, 44(9): 1822–1828. [JIN Y Q, ZHANG S J, QIAN Z, et al. Composition analysis and antioxidant activity of polysaccharide from *Hibiscus syriacus* [J]. *China Journal of Chinese Materia Medica*, 2019, 44(9): 1822–1828.]
- [23] 杨夏, 冯颖淑, 童珊珊, 等. 降血脂多糖活性机制及构效关系研究进展[J]. 中国中药杂志, 2018, 43(20): 4011–4018. [YANG X, FENG Y S, TONG S S, et al. Study on mechanism and structure-activity relationship of hypolipidemic polysaccharides: A review[J]. *China Journal of Chinese Materia Medica*, 2018, 43(20): 4011–4018.]
- [24] 李毅翔, 陈芋霏, 王艳艳. 超声-微波协同辅助优化酸枣果肉多糖提取工艺及抗氧化活性研究[J]. 中国食物与营养, 2023, 29(1): 23–28. [LI Y X, CHEN Y F, WANG Y Y. Ultrasound-microwave synergy assisted in optimizing the extraction process and antioxidant activity of jujube pulp polysaccharides[J]. *Food and Nutrition in China*, 2023, 29(1): 23–28.]
- [25] 杜晨晖, 解玉军, 申晨曦, 等. 干燥方式对酸枣果肉活性物质及抗氧化能力的影响[J]. 食品科学, 2020, 41(15): 140–147. [DU C H, XIE Y J, SHEN C X, et al. Effects of different drying methods on bioactive compounds and antioxidant capacity of *Ziziphi Spinosae* sarcocarp[J]. *Food Science*, 2020, 41(15): 140–147.]
- [26] 余蒙, 杨美森, 杨通广, 等. 大叶黄精多糖相对分子质量分布及其单糖组成的研究[J]. 中国中药杂志, 2022, 47(13): 3439–3446. [YU M, YANG M S, YANG T G, et al. Relative molecular mass distribution and monosaccharide composition of polysaccharides in *Polygonatum kingianum* var. *grandifolium* [J]. *China Journal of Chinese Materia Medica*, 2022, 47(13): 3439–3446.]
- [27] 查娜, 南丁, 娜仁. 酸枣果肉多糖含量测定[J]. 北方药学, 2021, 18(6): 13–14. [CHA N, NAN D, NA R. Determination of polysaccharides in wild jujube[J]. *Journal of North Pharmacy*, 2021, 18(6): 13–14.]
- [28] ZHENG Z, HUANG Q, LING C. Water-soluble yeast β -glucan fractions with different molecular weights: Extraction and separation by acidolysis assisted-size exclusion chromatography and their association with proliferative activity[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018(123): 269–279.
- [29] WANG L, ZHANG B, XIAO J, et al. Physicochemical, functional, and biological properties of water-soluble polysaccharides from *Rosa roxburghii* Tratt fruit[J]. *Food Chemistry*, 2018, 249: 127–135.
- [30] ZHU M, HUANG R, WEN P, et al. Structural characterization and immunological activity of pectin polysaccharide from kiwano (*Cucumis metuliferus*) peels[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 254: 117371.
- [31] 李哲明, 谢集照, 罗迪, 等. 青天葵多糖的分离纯化、表征及其抗氧化活性分析[J]. 食品工业科技, 2022, 43(22): 61–67. [LI Z M, XIE J Z, LUO D, et al. Separation, purification, structural characterization and antioxidation effects of a polysaccharide from *Nervilia fordii* [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2022, 43(22): 61–67.]
- [32] 赵爱玲, 薛晓芳, 王永康, 等. 枣和酸枣果实糖酸组分及含量特征分析[J]. 塔里木大学学报, 2016, 28(3): 29–36. [ZHAO A L, XUE X F, WANG Y K, et al. Characteristic analysis of sugars and organic acids components and contents of Chinese jujube and wild jujube fruits [J]. *Journal of Tarim University*, 2016, 28(3): 29–36.]
- [33] 郭雪飞, 周晓凤, 冯一峰, 等. 两种糖积累型枣品种果实糖积累生理代谢机制研究[J]. 植物生理学报, 2019, 55(6): 837–846. [GUO X F, ZHOU X F, FENG Y F, et al. Study on the physiological and metabolic mechanism of fruit sugar accumulation in two sugar-accumulating jujube cultivars[J]. *Plant Physiology Journal*, 2019, 55(6): 837–846.]
- [34] 李楠, 张香飞, 杨春杰. 板枣多糖初级结构表征及抗氧化活性[J]. 食品与机械, 2022, 38(10): 24–28, 49. [LI N, ZHANG X F, YANG C J. Primary structure characterization and antioxidant activity of polysaccharide from *Zizyphus jujuba* cv. Banzao [J]. *Food & Machinery*, 2022, 38(10): 24–28, 49.]
- [35] 赵建成, 刘慧燕, 方海田. 骏枣多糖的分离纯化、表征及抗氧化活性研究[J]. 食品工业科技, 2022, 43(23): 71–78. [ZHAO J C, LIU H Y, FANG H T. Study on isolation, purification, structure characterization and antioxidant activity of polysaccharide from *Zizyphus jujuba* cv. Junzao [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2022, 43(23): 71–78.]