

西伯利亚白刺果实多糖的结构表征及功能特性

阿衣吐逊·阿布都外力, 宋年年, 易宇欣, 赛那瓦尔·芒思尔*

(新疆农业大学化学化工学院, 新疆乌鲁木齐 830052)

摘要: 采用酶解法制备西伯利亚白刺果实多糖 (NSP-C), 经大孔吸附树脂进行纯化。经气相色谱、液相色谱、红外光谱、扫描电镜-X射线能谱、X-射线粉末衍射、刚果红染色法、热分析、高碘酸氧化及 Smith 降解等方法进行结构初探。通过测定持水性、持油性、乳化性、乳化稳定性及自由基清除能力评价 NSP-C 功能特性。NSP-C 由摩尔比为 1:1:0.73:2.04:3.75 的鼠李糖、阿拉伯糖、甘露糖、葡萄糖及半乳糖组成, 分子量为 5.07 ku。NSP-C 显出典型的红外吸收峰, 具有三螺旋结构, 呈现无定形结构, 且具有较好的热稳定性。NSP-C 具有较好的持水/油性, 分别为 2.87 g/g 和 5.97 g/g, 碱性条件下显出较好的乳化性 (64.41 m²/g)。NSP-C 清除 1,1-二苯基-2-苦基胍及羟自由基的半抑制浓度分别为 0.209 和 0.149 mg/mL, 具有较强的自由基清除能力。综上所述, 西伯利亚白刺果实多糖具有较好的功能特性及抗氧化活性, 实验结果可为西伯利亚白刺资源的综合利用提供科学依据。

关键词: 西伯利亚白刺; 多糖; 结构表征; 功能特性

文章编号: 1673-9078(2024)10-200-207

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2024.10.1026

Structural Characterization and Functional Properties of the Polysaccharides from the Fruits of *Nitraria sibirica* Pall

AYITUXUN Abuduwaili, SONG Niannian, YI Yuxin, SAINAWAER Mangsier*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang Agricultural University, Urumqi 830052, China)

Abstract: The polysaccharides from *Nitraria sibirica* Pall (NSP-C) fruit was prepared by enzymatic hydrolysis and purified using macroporous adsorption resin. The structure was preliminarily examined by gas-chromatography, liquid chromatography, infrared spectroscopy, scanning electron microscopy-energy dispersive X-ray spectroscopy, X-ray powder diffraction, Congo red staining, thermal analysis, periodate oxidation and the Smith degradation method; The functional properties of NSP-C were evaluated through measuring water- holding capacity, oil-holding capacity, emulsifying ability, emulsion-stabilizing ability, and free radical scavenging ability. NSP-C was composed of rhamnose, arabinose, mannose, glucose and galactose in a molar ratio of 1:1:0.73:2.04:3.75, and had a molecular weight of 5.07 ku. NSP-C had typical polysaccharide infrared absorption peaks, a triple helical structure and an amorphous structure, good thermal stability. NSP-C had good water-/oil-capacity (2.87 g/g and 5.97 g/g, respectively), and showed good emulsifying capacity under alkaline conditions (64.41 m²/g). The half maximal inhibitory concentrations of NSP-C against 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl

引文格式:

阿衣吐逊·阿布都外力, 宋年年, 易宇欣, 等. 西伯利亚白刺果实多糖的结构表征及功能特性[J]. 现代食品科技, 2024, 40(10): 200-207.

AYITUXUN Abuduwaili, SONG Niannian, YI Yuxin, et al. Structural characterization and functional properties of the polysaccharides from the fruits of *Nitraria sibirica* Pall [J]. Modern Food Science and Technology, 2024, 40(10): 200-207.

收稿日期: 2023-08-29

基金项目: 新疆农业大学高层次人才科研培育项目 (2522GCCRC)

作者简介: 阿衣吐逊·阿布都外力 (1991-), 女, 博士, 讲师, 研究方向: 功能多糖的制备与活性筛选, E-mail: Aytursun11@126.com

通讯作者: 赛那瓦尔·芒思尔 (1985-), 女, 博士, 讲师, 研究方向: 天然产物化学, E-mail: sanam0405@163.com

and hydroxyl free radicals were 0.209 and 0.149 mg/mL, respectively, indicating strong free radical scavenging ability. In summary, the NSP-C from the fruit of *Nitraria sibirica* has good functional properties and antioxidant activity, the experimental results can provide a scientific basis for the comprehensive utilization of *Nitrariasibirica* resources.

Key words: *Nitraria sibirica* Pall; polysaccharide; structural characterization; functional property

白刺 (*Nitraria*) 是蒺藜科白刺属植物, 是一种药食同源的野生植物, 分布于亚洲、欧洲、非洲和澳洲等地, 我国有 6 种和 1 个变种^[1], 最常见的有唐古特白刺及西伯利亚白刺; 其种子、叶子及果实等均可入药。白刺是蒙、藏、维等少数民族的习用药材, 具有健脾胃、滋补强壮、调经活血的功能; 在民间白刺果实用于治疗脾胃虚弱、消化不良、神经衰弱等^[2]。研究表明白刺属植物富含多糖类、黄酮类、生物碱类、蛋白质类、酚类及油脂类等活性成分^[3-6], 具有抗氧化、降血压、降血糖、免疫调节、抗疲劳、抗炎、抗肿瘤等活性^[7-12]。其中, 多糖为白刺属植物最为重要的活性成分之一, 具有较好的开发应用潜力。

西伯利亚白刺 (*Nitraria sibirica* Pall) 主要分布于我国西北地区, 是新疆优势资源植物, 其中富含生物碱、酚类及多糖等。前期有关西伯利亚白刺的研究主要集中在其生物碱、酚类等小分子化合物的分离纯化、结构鉴定及活性筛选等方面。有关其生物大分子多糖类成分的研究尚处于初级阶段, 有关其多糖的研究仅限于粗多糖的提取、初级结构表征及抗氧化活性的筛选等, 关于其结构鉴定的文献报道甚少, 尚未明确其药效物质, 因此需要对西伯利亚白刺在其化学及药效学研究领域系统性研究。因此, 本研究以西伯利亚白刺果实为原料, 通过酶解法制备多糖, 经 AB-8 型大孔树脂进行纯化; 结合多种现代仪器分析方法与经典化学方法分别探讨其功能特性、结构特性及抗氧化活性, 以期为西伯利亚白刺果实药效物质基础的研究提供科学依据, 同时为该资源的充分利用提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

西伯利亚白刺果实收集与新疆和田地区。纤维素酶 (分析纯)、Dextran 标准品 (T-10、T-40、T-70 及 T-500) 及蓝色葡聚糖色谱纯, 购买于北京索莱宝生物科技有限公司; AB-8 型大孔吸附树脂, 购买

于宝恩公司; 单糖标准品, 购买于上海蓝季生物试剂有限公司; 1,1-二苯基-2-苦基肼、赤藓醇、2,6-二叔丁基对甲酚分析纯, 购买于上海源叶生物科技有限公司; 石油醚、无水乙醇、甲醇、甘油、乙酸酐、吡啶、乙二醇、水杨酸、氢氧化钠、盐酸羟胺等均为分析纯, 购买于天津市鑫铂特化工有限公司; 三氟乙酸分析纯, 购买于广州科穆生物科技有限公司; 刚果红、高碘酸钠、溴酚甲紫、硫酸亚铁、过氧化氢均为分析纯, 购买于天津市致远化学试剂有限公司厂。

1.2 仪器

UV2550 分光光度计, 日本岛津公司; IR-Affinity1 红外光谱仪, 日本岛津公司; GC-2014C 型气相色谱仪, 日本岛津公司; LC-20AT 高效液相色谱仪, 日本岛津公司; D8 Advance X-射线粉末衍射仪, 美国布鲁克公司; STA449F3 热分析仪, 德国耐驰仪器公司; SUPRA 55VP 扫描电子显微镜, 德国蔡司公司; X-射线能谱仪, 美国布鲁克公司。

1.3 方法

1.3.1 多糖的制备

①原料预处理: 西伯利亚白刺果实经收集后, 于 45 °C 下烘干、粉碎、过筛。按液料比为 5:1 (mL:g) 加入石油醚对西伯利亚白刺果实进行脱脂, 重复至石油醚层无色, 再抽滤, 粉末自然风干。进一步按液料比为 5:1 (mL:g) 加入体积分数为 85% 的乙醇进行脱色至乙醇层颜色较淡、抽滤、粉末自然风干, 备用。

②多糖的提取: 取脱脂脱色后的西伯利亚白刺果实粉末, 在料液比 20:1 mL/g、纤维素酶加量 0.5% (质量分数)、温度 50 °C、pH 值 5.5、时间 2 h 的条件下进行提取。待提取完毕, 将提取液升温至 95 °C 灭酶 10 min。提取液降温至室温, 离心 (5 000 r/min, 10 min), 取上清液, 用旋转蒸发器浓缩至原体积的 1/3, 用体积比为 1:4 (mL/mL) 的无水乙醇进行醇沉, 放置 12 h, 再次离心 (5 000 r/min, 10 min), 取出沉淀, 沉淀加少量水复溶, 冷冻干燥, 得粗提多糖。

③多糖的纯化：按本课题组前期研究结果对西伯利亚白刺果实多糖进行 AB-8 大孔吸附树脂纯化^[13]，多糖上样质量浓度为 2 mg/mL，洗脱流速 2 BV/h，洗脱体积 2 BV，洗脱液经浓缩、透析（截留量 3 500 u）48 h、冻干，经纯化的西伯利亚白刺果实多糖命名为 NSP-C。

1.3.2 结构表征

1.3.2.1 单糖组成及分子量的测定

按照本课题组前期研究报道测定 NSP-C 的单糖组成及分子量^[13]。以葡萄糖、蓝色葡聚糖 2000 及 T-dextran（5、25、50、80、150 ku）为标准品绘制标准曲线测定分子量， $Y=1.899 4X^2-8.308 7X+11.62$ ， $R^2=0.999 4$ 。

1.3.2.2 傅里叶红外光谱（Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR）分析

取适量 NSP-C 与色谱纯 KBr 混合压片，通过红外吸收光谱仪测定样品在 4 000~500 cm^{-1} 范围内的吸收峰情况。

1.3.2.3 扫描电子显微镜 -X- 射线能谱（Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray, SEM-EDX）分析

取适量样品，用离子溅射仪镀一层铂金导电膜，在加速电压 20 kV 条件下用 SEM 观察样品表面形态。进一步用 X- 射线能谱仪对样品表面元素含量进行测定。

1.3.2.4 刚果红染色

配制质量浓度为 2 mg/mL 的 NSP-C 水溶液，准确称取 1 mL 样品溶液加入不同体积的 NaOH 溶液（1 mol/L）及 1 mL 刚果红溶液（0.2 mmol/L），使 NaOH 的终浓度分别为 0、0.1、0.2、0.3、0.4 及 0.5 mol/L，通过紫外吸收光谱仪测定溶液在 400~700 nm 范围内的最大吸收波长（ λ_{max} ），观察随着 NaOH 浓度样品 λ_{max} 的变化，以刚果红与不同浓度 NaOH 溶液作为对照组，并以 X 轴为 NaOH 浓度，Y 轴为 λ_{max} 绘制变化曲线^[14]。

1.3.2.5 X- 射线衍射（X-ray Diffraction, XRD）分析

使用 X 射线衍射仪于 5~80° 范围内测定 NSP-C 的晶体结构，步长为 0.01°，步速为 0.1 s。

1.3.2.6 热分析

使用热分析仪测定 NSP-C 热稳定性，分别测定热重分析（TG）、微商热重（DTG）和差示扫描量热（DSC）等。检测温度 25~600 °C，升温速度为 10 °C/min，氮气保护，流量为 50 mL/min。

1.3.2.7 高碘酸氧化及 Smith 降解

配制浓度为 30 mmol/L 的高碘酸钠标准溶液（现配现用），精确量取 100 μL 定容至 25 mL 棕色容量瓶，测定其在 223 nm 处的吸光度，吸光度大于 0.6 即可使用。分别量取 0.5、1、1.5、2、4 mL 的高碘酸钠标准溶液加水至 4 mL，分别取 100 μL 定容至 25 mL 测定吸光度，绘制高碘酸钠标准曲线（ $Y=9.992 69X+0.010 79$ ， $R^2=0.999 8$ ）。

准确称取 25 mg NSP-C，加入 12.5 mL 现配的高碘酸钠标准溶液，用水定容至 25 mL 的棕色容量瓶中。每隔 6 h 测吸光度至达到平衡，加 2 mL 乙二醇终止反应。取 2 mL 上述溶液，加 100 μL 溴酚甲紫，用已标定浓度的氢氧化钠（0.004 95 mol/L）进行滴定，计算甲酸生成量。将高碘酸氧化产物透析 24 h（截留量 3 500 u），加入 30 mg 硼氢化钠室温搅拌反应 12 h，待反应结束将 pH 值调至 5.5 左右，再次透析 48 h，冻干，产物测单糖组成^[15]。

1.3.3 功能特性研究

1.3.3.1 持水 / 持油性的测定

准确称取 100 mg 的多糖样品（ m ）于离心管中，加 1 mL 蒸馏水 / 植物油，质量记为 m_1 ，漩涡震荡 1 min，离心（2 000 r/min，30 min），去掉上层，离心管再次称重，质量记为 m_2 。按下式（1）计算持水 / 油性。

$$H = \frac{m_2 - m_1}{m} \quad (1)$$

式中：

H ——持水性（WHC）或持油性（OHC），g/g；

m ——多糖样品质量；

m_1 ——初次质量；

m_2 ——末次质量。

1.3.3.2 乳化性及乳化稳定性的测定

准确称取 30 mg 多糖样品，加入 30 mL 不同 pH 值的磷酸缓冲溶液（10 mmol/L，pH 值 5、7、9）及 10 mL 植物油，用均质机在转速 10 000 r/min 条件下混匀 1 min。取 200 μL 上述乳液，加入十二烷基硫酸钠（质量分数为 0.01%，6 mL）测定在 500 nm 处的吸光度为 A_0 ；10 min 后再取一次乳液，测定吸光度为 A_{10} ，以大豆卵磷脂及单硬脂酸甘油酯作为对照品，按下式（2）、（3）计算 NSP-C 在不同 pH 值条件下的乳化性（EAI）及乳化稳定（ESI）。

$$B = \frac{2 \times 2.303 \times A_0 \times N}{C \times \varphi \times 10\,000} \quad (2)$$

$$D = \frac{A_0}{A_0 - A_{10}} \times \Delta T \quad (3)$$

式中:

B —乳化性 (EAI), m^2/g ;

D —乳化稳定性 (ESI), min ;

N —稀释倍数;

C —样品浓度;

φ —光程。

1.3.3.3 DPPH 自由基清除能力

准确配制质量浓度为 4 mg/mL 的 NSP-C 溶液, 配制不同质量浓度的样品溶液各 2 mL , 加入等体积的配制好的 2 mmol/L 的 DPPH- 甲醇溶液, 于室温避光反应 30 min , 于 517 nm 处测定吸光度, 用水做空白对照, 2,6- 二叔丁基对甲酚 (BHT) 为阳性对照, 按下式 (4) 计算清除率。

$$E = \left(1 - \frac{A_i}{A_0}\right) \times 100\% \quad (4)$$

式中:

E —自由基清除能力 (FRSA), %;

A_0 —空白组吸光度;

A_i —样品组吸光度。

1.3.3.4 羟自由基清除能力

准确配制质量浓度为 4 mg/mL 的 NSP-C 溶液, 配制不同质量浓度的样品溶液各 1 mL , 加入硫酸亚铁溶液 (6 mmol/L)、水杨酸-乙醇溶液 (6 mmol/L) 及过氧化氢溶液各 1 mL , 混匀, 于室温避光反应 30 min , 于 510 nm 处测定吸光度, 用水做空白对照, 维生素 C 为阳性对照, 按上式 (4) 计算清除率。

1.3.4 数据统计

通过 Origin 2019 对数据进行绘图和处理。每次试验设置三组平行实验, 数据以平均值 \pm 标准偏差表示。

2 结果与讨论

2.1 西伯利亚白刺果实多糖的提取

提取方法是影响多糖结构及生物活性最为关键的一步, 因此, 不同提取方法制备的多糖结构差异较大。本文利用酶解法提取 NSP-C, 提取率达 13.82% 。Zhao 等^[7]在提取时间 7 h 、提取温度 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 、液料比 $15:1 \text{ mL/g}$ 时, 提取率达到 14.01% 。凹叶白刺果实多糖在提取温度 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 、提取时间 2 h 条件下提取

率为 8.65% ^[9], 其叶子多糖在同样条件下提取率仅有 4.0% ^[10]。王凌云等^[16]在液料比为 $5:1 \text{ g/mL}$ 、提取温度 $94 \text{ }^\circ\text{C}$ 、提取时间 2 h 时回流提取 3 次条件下得到的白刺多糖含量为 34.56 mg/g 。金建华等^[17]利用快速溶剂萃取法提取唐古特白刺果实多糖, 当提取温度 $102 \text{ }^\circ\text{C}$ 、压力 10 MPa 、提取时间 10 min 及循环提取 2 次时提取率高达 78.15% 。说明不同品种、来源、产地及部位的白刺多糖在提取率方面均有一定的差距。此结果说明提取方法对多糖提取率影响较大, 快速溶剂萃取法因在高温高压条件下大幅度提高多糖的提取率, 但其由于高温高压可能会破坏多糖结构。

2.2 西伯利亚白刺果实多糖的结构表征

2.2.1 单糖组成及分子量测定

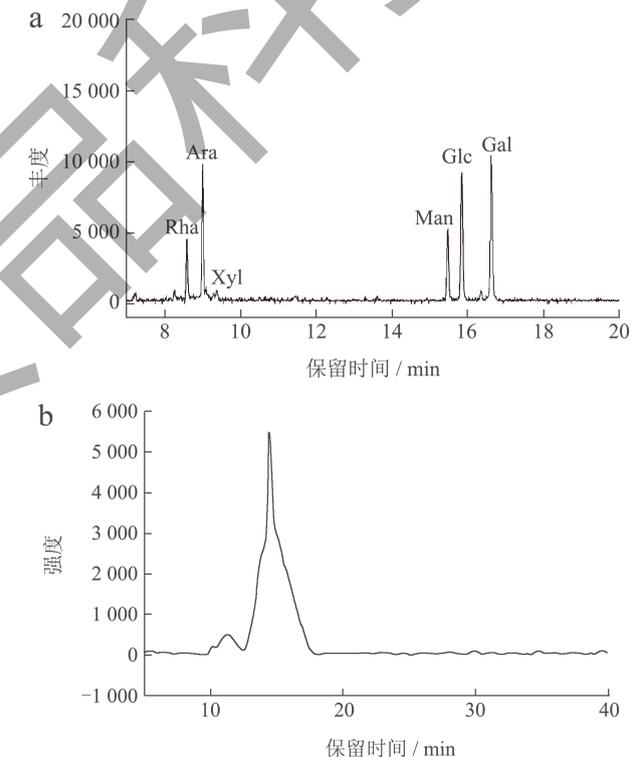


图 1 NSP-C 的 (a) GC 图和 (b) HPGPC 图
Fig.1 (a) GC and (b) HPGPC spectra of NSP-C

通过峰面积归一化确定 NSP-C 摩尔比为 $1:1:0.73:2.04:3.75$ 的阿拉伯糖 (Ara)、鼠李糖 (Rha)、甘露糖 (Man)、葡萄糖 (Glc) 及半乳糖 (Gal) 组成, GC 图如下图 1 所示。经 HPGPC 分析得出 NSP-C 的分子量为 5.07 ku 。Rjeibi 等^[9]研究了凹叶白刺果实多糖得出其由摩尔比为 $41.40:30.50:12.60:11.80:3.70$ 的 Glc、GalA (半乳糖醛酸)、Gal、Ara 及 Rha 组成, 分子量为 66.50 ku 。

张庆琳等^[18]研究报道经水提醇沉的产自于青海的西伯利亚白刺果实多糖由 Man、GalA、Gal、Rha、GlcA (葡萄糖醛酸)、Glc、Xyl (木糖) 及 Ara 组成。Golovchenko 等^[19]通过水及草酸铵连续提取, 从西伯利亚白刺果实中分离了果胶多糖, 所得多糖分子量为 556 ku。Meng 等^[20]得出唐古特白刺多糖由 Man、Rha、GalA、Glc、Gal 及 Ara 组成, 摩尔比为 3.52:15.08:10.00:26.73:38.08:6.59。以上结果表明虽然同属于白刺属植物, 但不同品种及产地的白刺果实在其结构方面的差异较大。除此, 产地、提取方法、提取溶剂等均对所得多糖单糖组成及分子量存在显著影响。

2.2.2 FT-IR

NSP-C 的 FT-IR 图谱如图 2 所示, NSP-C 在 4 500~500 cm^{-1} 范围内显出了典型的多糖吸收峰。3 434.94 及 2 922.60 cm^{-1} 处的吸收峰分别是 O-H 及 C-H 伸缩振动吸收峰, 1 618.13 cm^{-1} 处的吸收峰归咎于多糖的水合振动峰, 1 400.50 cm^{-1} 处的吸收峰为 C-H 面内弯曲振动引起的峰, 1 077.57 cm^{-1} 处的峰为 C-O-H 吸收峰。850 及 900 cm^{-1} 处的吸收峰的存在表明 NSP-C 中含有 α 及 β 构型的糖苷键^[21,22]。

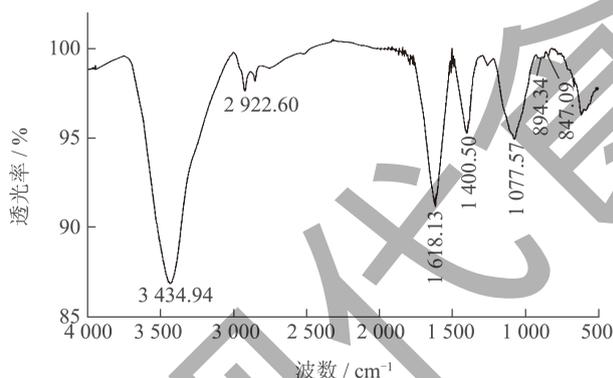


图 2 NSP-C 的 FT-IR 图谱

Fig.2 FT-IR spectrum of NSP-C

2.2.3 SEM-EDX

NSP-C 在 500~2 000 放大倍数下的 SEM 如图 3 所示。NSP-C 在 500 \times 放大倍数下呈现出无规则条状结构, 随着放大倍数的增加, 尤其是在 2 000 \times 放大倍数下 NSP-C 带支链的条状结构越来越明显, 且其表面均有光滑及粗糙区域, 且带有空隙。本课题组在前期研究中得出经超声-酶解协同提取法制备并分离纯化的中性及酸性西伯利亚白刺多糖组分均呈现出与 NSP-C 不同的表面形貌, 说明不同的制备方法将显著影响多糖的高级结构进而导

致其形貌出现差异^[4]。EDX 元素分析结果表明除了 C、O 之外, NSP-C 中含有 Na、Mg、P、S、K、Ca 等微量元素。

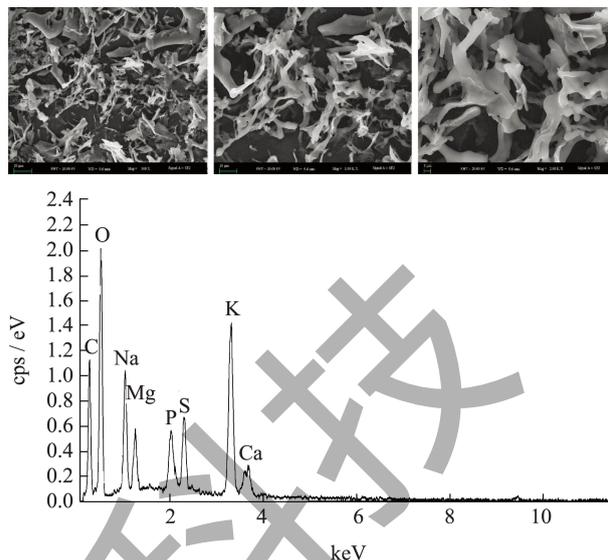


图 3 NSP-C 的 SEM-EDX 图

Fig.3 SEM-EDX spectra of NSP-C

2.2.4 刚果红试验结果

碱性条件下, 分子结构中含有三螺旋结构的多糖与刚果红形成红色络合物, 且络合物的 λ_{max} 发生红移^[23,24]。如图 4 所示, 与对照组相比, NSP-C 与刚果红络合物的 λ_{max} 发生了红移。随着 NaOH 浓度的增大, λ_{max} 发生无规则升降趋势, 最终逐渐降低, 表明碱性较高时, 该三螺旋结构被破坏; 以上结果表明 NSP-C 含有三螺旋结构。

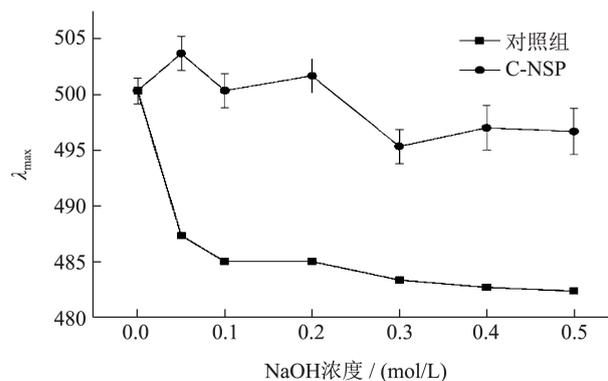


图 4 NSP-C 与刚果红络合物 λ_{max} 随 NaOH 浓度的变化曲线

Fig.4 The curves of the NSP-C and Congo red complex variation of λ_{max} with NaOH concentration

2.2.5 XRD

NSP-C 的 XRD 结果如图 5 所示, 在 20° 左右 NSP-C 有一个较强的衍射峰, 说明其中同时存在晶体与非定型结构^[9]。

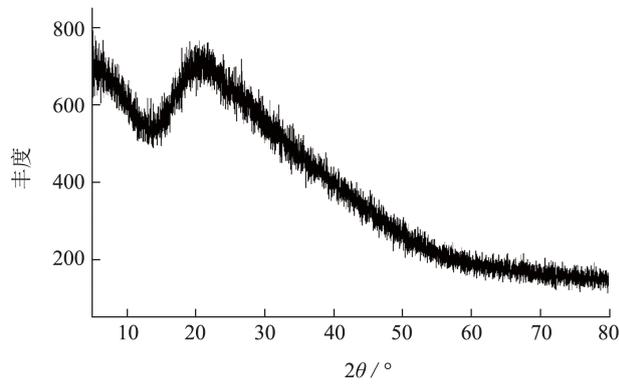


图5 NSP-C的XRD图

Fig.5 XRD spectra of NSP-C

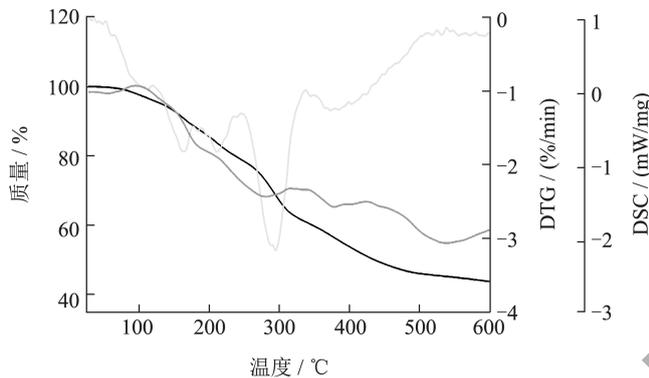


图6 NSP-C的热分析图

Fig.6 Thermogravimetric analysis of NSP-C

2.2.6 热分析

NSP-C的热分析结果如图6所示, TG结果表明在25~600 °C范围内NSP-C存在两个主要失重区, 第一段发生在100 °C左右, 主要是因失去结合水而引起。第二个失重区发生在160~500 °C范围之内, 此区域内NSP-C失去45%的质量, 此现象可能是因糖苷键断裂或解聚而发生化学裂解而引起的。当温度升温到612.7 °C, NSP-C残留量为43.35%, NSP-C的总质量损失为56.65%。从DTG结果可知, NSP-C在294.5 °C时裂解速率达到最大值(3.17%/min), 后趋于平稳。DSC结果表明NSP-C在100 °C附近有一个吸热峰, 在280、380及530 °C附近有三个放热峰。吴潇霞等^[25]报道大果白刺多糖加热温度到700 °C时多糖的质量损失

达82.75%, 说明西伯利亚白刺多糖的热稳定性明显高于大果白刺。以上结果表明NSP-C具有较好的热化学稳定性, 有望使用在食品加工行业中。

2.2.7 高碘酸氧化及Smith降解

NSP-C的高碘酸氧化反应进行70 h后溶液吸光度趋于稳定, 此时的吸光度为0.252。通过标准曲线及滴定算出NSP-C的高碘酸消耗量及反应中甲酸的生成量分别为0.224 mmol及0.065 mmol。甲酸的生成表明NSP-C中存在1→、1→6等含有连三羟基的糖残基; 高碘酸的消耗量与甲酸的生成量比例远大于2, 表明NSP-C中同时存在能够消耗高碘酸而不生成甲酸的糖苷键, 如1→2、1→2,6、1→4、1→4,6等。1 mol己糖消耗1.452 mmol的高碘酸, 并生成0.421 mmol的甲酸, 表明NSP-C中含有0.842 mmol的1→、1→6键及0.610 mmol的1→2、1→2,6、1→4、1→4,6键。GC结果表明NSP-C的Smith降解产物含有甘油及Gal, 甘油的产生表明其中含有说明含有1→、1→6、1→2、1→2,6链接的糖苷键, 此结果与高碘酸氧化结果基本一致。同时, Smith降解产物中检测到大量Gal, 说明Gal以不被高碘酸氧化的糖苷键链接方式存在于NSP-C中。

2.3 西伯利亚白刺果实多糖的功能特性

持水性用于评价样品的稳定性、质地和感官品质。NSP-C的持水、持油性及不同pH值条件下的乳化性及乳化稳定性如表1所示, 其持油能力显著高于持水能力(P<0.05), 其持水及持油能力分别为2.87及5.97 g/g, 高于蓝靛果多糖^[26], 研究表明较高的持油性有助于保持食品的风味, 并增加口感。同时, NSP-C在不同pH值下的乳化性及乳液稳定性结果如表1所示, NSP-C的EAI随着pH值的升高逐渐增大, 当pH值为5及7时NSP-C的EAI值大于对照品GMS, 但小于大豆卵磷脂。然而, NSP-C的乳化稳定向较差。对比可知NSP-C具有一定的乳化性能。

表1 NSP-C的功能特性

Table 1 Functional properties of NSP-C

样品	EAI/(m ² /g)			ESI/min			持水性/(g/g)	持油性/(g/g)
	pH值5	pH值7	pH值9	pH值5	pH值7	pH值9		
GMS	22.50 ± 0.85	40.72 ± 0.03	86.06 ± 0.98	17.25 ± 1.64	88.05 ± 0.65	15.29 ± 0.05	/	/
大豆卵磷脂	83.72 ± 0.59	85.86 ± 0.17	88.55 ± 0.98	39.51 ± 1.25	33.96 ± 0.97	53.96 ± 3.10	/	/
NSP-C	31.67 ± 0.53	46.41 ± 1.23	64.41 ± 1.52	20.41 ± 0.69	18.64 ± 0.49	27.09 ± 0.81	2.87 ± 0.26	5.97 ± 0.56

在氧化过程中一般会产生自由基,从而引起连锁反应,当连锁反应发生在细胞内时,其会侵蚀细胞膜,导致细胞完整性的丧失,从而成为各种疾病和衰老的根源。活性氧是机体正常氧代谢的副产物,在细胞信号转导和维持机体正常功能中起着重要作用。因此,科学合理地补充抗氧化剂是十分必要的。然而,大多数抗氧化剂是合成的,会引起肝损伤和致癌。目前,来源于植物、动物和微生物的天然多糖已显示出潜在的抗氧化活性。

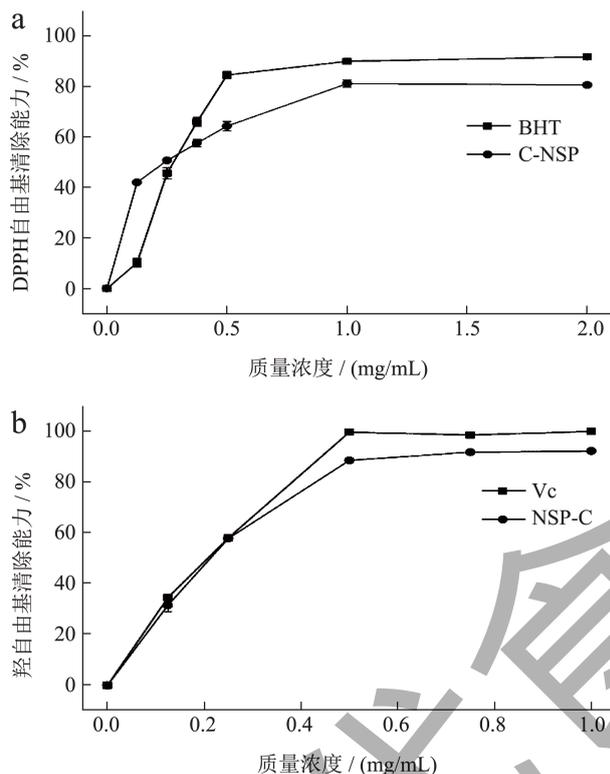


图7 NSP-C的抗氧化活性

Fig.7 Antioxidant activity of NSP-C

DPPH及羟自由基清除能力常用来评价化合物的抗氧化活性,NSP-C的抗氧化活性结果如图7所示,NSP-C显出较强的DPPH及羟自由基清除能力,且呈现剂量依赖性关系(图7)。当质量浓度为2 mg/mL时,NSP-C对DPPH自由基的清除率为80.52%, IC_{50} 为0.209 mg/mL。NSP-C对羟自由基的清除能力显著强于DPPH自由基($P < 0.05$), IC_{50} 值为0.149 mg/mL。多糖的抗氧化性主要来自多糖链提供氢原子的能力,研究表明多糖的生物活性与其分子量、单糖组成、糖苷键链接方式及其构象等关系较为紧密。其次,药材的来源、产地、批次,以及多糖的提取分离方法等均影响其理化性质及功能特性,尤其是分子量较低的多糖显出更强的抗氧化活性,因为分子量越低,多糖的还原端含量

越高,能够接受的自由基越多^[27-29]。Zhao等^[7]报道经分离纯化后的分子量为229 ku的唐古特白刺多糖NTWP-II清除羟自由基的 IC_{50} 为0.82 mg/mL;Rjeibi等^[9]研究得出由Glc、GalA、Gal、Ara及Rha组成的分子量为66.50 ku的凹叶白刺果实多糖清除DPPH自由基的 IC_{50} 值为0.87 mg/mL;谢瑞等^[30]报道不同干燥方式对西伯利亚白刺果实多糖抗氧化活性影响较大,多糖清除羟自由基的 EC_{50} 值在0.185~0.4 mg/mL之间。由Glc、Ara及Gal组成的大果白刺果实清除DPPH和羟基自由基半数 IC_{50} 值分别为1.14和1.11 mg/mL^[25]。通过对比发现NSP-C跟其他种类的白刺或不同制备方法所得的白刺相比较发现具有更小的相对分子量,且具有三螺旋结构,以上可能是NSP-C具有强抗氧化活性的主要原因。此结果表明不同品种的白刺多糖在其抗氧化活性方面差异较大,其主要跟各多糖的结构有关。

3 结论

本文通过酶解法制备西伯利亚白刺果实多糖,对其进行了结构鉴定及功能特性的研究。结果表明NSP-C的提取率为13.82%,由摩尔比为1:1:0.73:2.04:3.75的Rha、Ara、Man、Glc及Gal组成,分子量为5.07 ku,属于含有 α 及 β 构型的糖苷键的吡喃多糖,其含有明显的三螺旋结构,具有条状的表面,且含有多种微量元素,同时具有较好的热化学稳定性。NSP-C可能含有较多的1 \rightarrow 、1 \rightarrow 6、1 \rightarrow 2、1 \rightarrow 2,6、1 \rightarrow 4、1 \rightarrow 4,6键链接的糖残基。功能特性研究结果表明NSP-C具有较好的持水性及持油性,分别为2.87 g/g和5.97 g/g,碱性条件下显出较强的乳化性能。NSP-C清除DPPH及羟自由基的 IC_{50} 分别为0.209及0.149 mg/mL,说明其具有较强的抗氧化活性。本研究旨在为西伯利亚白刺资源的充分利用提供技术支撑,同时为西伯利亚白刺果实多糖的构效关系研究提供一定的物质基础参考。

参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会.中国植物志第33卷[M].北京:科学出版社,1987.
- [2] 刘勇民,维吾尔药志第二册[M].乌鲁木齐:新疆科技卫生出版社,1999.
- [3] SONG Q, XIA X, JI C, et al. Optimized flash extraction and UPLC-MS analysis on antioxidant compositions of

- Nitrariasibirica* fruit [J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2019, 172: 379-387.
- [4] ABUDUWAILI A, MUTAILIFU P, NUERXIATI R, et al. Structure and biological activity of polysaccharides from *Nitrariasibirica* pall fruit [J]. Food Bioscience, 2021, 40: 100903.
- [5] TURGHUN C, BAKRI M, ABDULLA R, et al. Comprehensive characterisation of phenolics from *Nitrariasibirica* leaf extracts by UHPLC-quadrupole-orbitrap-MS and evaluation of their anti-hypertensive activity [J]. Journal of Ethnopharmacology, 2020, 261: 113019.
- [6] BAKRI M, CHEN QB, MA QL, et al. Separation and purification of two new and two known alkaloids from leaves of *Nitrariasibirica* by pH-zone-refining counter-current chromatography [J]. Journal of Chromatography B, 2015, 1006: 138-145.
- [7] ZHAO BT, LIU J, CHEN X, et al. Purification, structure and anti-oxidation of polysaccharides from the fruit of *Nitrariatangutorum* Bobr [J]. RSC Advances, 2018, 8(21): 11731-11743.
- [8] BAKRI M, YI Y, CHEN LD, et al. Alkaloids of *Nitrariasibirica* Pall. decrease hypertension and albuminuria in angiotensin II-salt hypertension [J]. Chinese Journal of Natural Medicines, 2014, 12(4): 266-272.
- [9] RJEIBI I, FERIANI A, HENTATI F, et al. Structural characterization of water-soluble polysaccharides from *Nitraria retusa* fruits and their antioxidant and hypolipidemic activities [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 129: 422-432.
- [10] RJEIBI I, HENTATI F, FERIANI A, et al. Novel antioxidant, anti-alpha-amylase, anti-inflammatory and antinociceptive water-soluble polysaccharides from the aerial part of *Nitraria retusa* [J]. Foods, 2019, 9(1): 1-17.
- [11] NI WH, GAO TT, WANG HL, et al. Anti-fatigue activity of polysaccharides from the fruits of four Tibetan plateau indigenous medicinal plants [J]. Journal of Ethnopharmacology, 2013, 150(2): 529-535.
- [12] TURGHUN C, BAKRI M, ABDULLA R, et al. UHPLC-MS-assisted characterization of bioactive alkaloids extracted from *Nitrariasibirica* leaves and enriched using response surface method and adsorption on macroporous resin [J]. Industrial Crops & Products, 2018, 125: 529-536.
- [13] ABUDUWAILI A, NUERXIATI R, MUTAILIFU P, et al. Isolation, structural modification, characterization, and bioactivity of polysaccharides from *Folium isatidis* [J]. Industrial Crops & Products, 2022, 176: 114319.
- [14] NUERXIATI R, ABUDUWAILI A, MUTAILIFU P, et al. Optimization of ultrasonic-assisted extraction, characterization and biological activities of polysaccharides from *Orchis chusua* D. Don (Salep) [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 141: 431-443.
- [15] CHEN Z, ZHAO Y, ZHANG M, et al. Structural characterization and antioxidant activity of a new polysaccharide from *Bletilla striata* fibrous roots [J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 227: 115362.
- [16] 王凌云, 丁晨旭, 王洪伦, 等. 唐古特白刺果实多糖的提取工艺研究 [J]. 食品科学, 2008, 3: 233-236.
- [17] 金建华, 柳詹, 秦世荣. 唐古特白刺果实多糖提取工艺优化及其抗氧化活性研究 [J]. 内蒙古民族大学学报(自然科学版), 2021, 36(4): 290-297.
- [18] 张庆琳, 高慧琴, 凌丽君, 等. 青海产三种特色果实多糖及其活性比较 [J]. 天然产物研究与开发, 2017, 29(1): 34-39.
- [19] GOLOVCHENKO V V, KHRAMOVA D S, SHASHKOV A S, et al. Structural characterisation of the polysaccharides from endemic Mongolian desert plants and their effect on the intestinal absorption of ovalbumin [J]. Carbohydrate Research, 2012, 356: 265-272.
- [20] MENG J, DENG K, HU N, et al. *Nitrariatangutorum* Bobr. derived polysaccharides protect against LPS-induced lung injury [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 186: 71-78.
- [21] 方嘉沁, 郑青松, 文雨欣, 等. 不同提取方法的莲子心多糖结构与理化性质比较 [J]. 现代食品科技, 2023, 39(1): 92-103.
- [22] 王嘉铭, 雷于国, 胡国元, 等. 香菇多糖纯化前后结构和生物活性的比较 [J]. 食品与生物技术学报, 2020, 39(1): 99-106.
- [23] 杨可, 李霞, 李海鹏, 等. 西番莲果皮多糖锌的结构表征和益生元作用 [J]. 食品工业科技, 2023, 44(17): 27-34.
- [24] GUO XY, KANG J, XU ZY, et al. Triple-helix polysaccharides: formation mechanisms and analytical methods [J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 262: 117962.
- [25] 吴潇霞, 陈楠, 白冰瑶, 等. 大果白刺多糖的物理特性及抗氧化活性研究 [J]. 食品工业科技, 2021, 42(23): 87-94.
- [26] 徐雅琴, 刘柠月, 李大龙, 等. 蓝靛果多糖功能特性、结构及抗糖基化活性 [J]. 食品科学, 2020, 41(2): 8-14.
- [27] HUO J Y, WU Z Y, ZHAO H, et al. Structure-activity relationship of antioxidant polysaccharides from *Huangshui* based on the HPLC fingerprint combined with chemometrics methods [J]. LWT-Food Science and Technology, 2022, 159: 113201.
- [28] SHANG X L, LIU C Y, DONG H Y, et al. Extraction, purification, structural characterization, and antioxidant activity of polysaccharides from wheat bran [J]. Journal of Molecular Structure, 2021, 1233: 130096.
- [29] TANG Y Y, HE X M, LIU G M, et al. Effects of different extraction methods on the structural, antioxidant and hypoglycemic properties of red pitaya stem polysaccharide [J]. Food Chemistry, 2023, 405: 134804.
- [30] 谢瑞, 魏艳霞, 丁玉竹, 等. 不同处理方法对白刺多糖抗氧化活性的影响 [J]. 天然产物研究与开发, 2016, 28(1): 41-45.