

低相对分子质量黄精多糖制备工艺、抗氧化活性及在水果保鲜中的应用研究

胡城志¹ 马艳莉^{2,3} 沈青山^{2,3} 李梦娜¹ 李 密^{2,3} 费 鹏^{2,3}

(1. 河北农业大学食品科技学院, 河北 保定 071000; 2. 河南国医学院食品与健康学院, 河南 南阳 473013;
3. 南阳理工学院张仲景国医国药学院, 河南 南阳 473000)

摘要: [目的] 比较热压处理(HP)、蒸汽爆破(SE)、超声波处理(US)和固态发酵处理(SF) 4种预处理方法对黄精多糖(PSP)结构特征、抗氧化活性的影响,并探索其在水果保鲜中的应用潜力。[方法] 制备10个PSP样品,测定其得率、相对分子质量、官能团、热稳定性、表面形貌,评价样品对DPPH自由基、ABTS自由基和羟自由基的清除能力;将SE处理所得的低相对分子质量PSP负载 Zn^{2+} ,制成喷涂水凝胶并应用于砂糖橘保鲜试验。[结果] SE和US处理的PSP得率最高(约10%),显著高于HP和SF处理的($P<0.05$);SE和US所得PSP相对分子质量较低($32.92\times 10^3\sim 49.15\times 10^3$),显著低于HP与SF的。10个样品的官能团与热稳定性相似,但表面形貌各异。在0.5~4.0 mg/mL质量浓度范围内,各样品对3种自由基的清除率呈浓度依赖性,其中SE处理PSP的抗氧化活性显著高于其他处理的($P<0.05$)。由SE处理的低相对分子质量PSP制备的负载 Zn^{2+} 喷涂水凝胶能有效降低砂糖橘贮藏期间的失重率,减缓果实硬度下降和霉变程度,表现出良好抑菌效果,其中 Zn^{2+} 是发挥抑菌作用的关键成分。[结论] SE处理在制备低相对分子质量PSP、提升得率与抗氧化活性及水果保鲜应用方面具有显著优势。

关键词: 黄精多糖;低相对分子质量;理化性质;抗氧化活性;水凝胶;水果保鲜

Preparation process, antioxidant activity, and fruit preservation application of *Polygonatum sibiricum* polysaccharides with low relative molecular mass

Hu Chengzhi¹ Ma Yanli^{2,3} Shen Qingshan^{2,3} Li Mengna¹ Li Mi^{2,3} Fei Peng^{2,3}

(1. College of Food Science and Technology, Hebei Agricultural University, Baoding, Hebei 071000, China;
2. Henan College of Classical Chinese Medicine, Nanyang, Hebei 473013, China; 3. Zhang Zhongjing
School of Chinese Medicine, Nanyang Institute of Technology, Nanyang, Hebei 473000, China)

Abstract: [Objective] To compare the effects of four pretreatment methods-hot pressing (HP), steam explosion (SE), ultrasound (US), and solid-state fermentation (SF)-on the structural characteristics and antioxidant activities of *Polygonatum sibiricum* polysaccharides (PSP), and to explore the potential application of PSP in fruit preservation. [Methods] Ten PSP samples are prepared. The yield, relative molecular mass, functional groups, thermal stability, surface morphology, and DPPH·, ABTS·, and OH· free radical scavenging abilities of the samples are determined. The PSP sample with low relative molecular mass obtained by SE treatment is loaded with Zn^{2+} to prepare a sprayable hydrogel, which is then applied in the preservation of 'Shatangju' mandarins. [Results] The yields of PSP from SE and US treatments are the highest (~10%), and are higher than those from HP and SF treatments ($P<0.05$). The PSP samples from SE and US treatments have low relative molecular mass (32.92×10^3 to 49.15×10^3), which is significantly lower than that of samples from HP and SF treatments. All the ten samples

基金项目:河南省科技攻关项目(编号:252102111046);河南省科技攻关项目(编号:262102310329)

通信作者:马艳莉(1982—),女,南阳理工学院教授,博士。E-mail: myl_dz@sina.com

收稿日期:2026-05-07 改回日期:2026-07-14

引用格式:胡城志,马艳莉,沈青山,等. 低相对分子质量黄精多糖制备工艺、抗氧化活性及在水果保鲜中的应用研究[J]. 食品与机械, 2026, 42(8): 96-105.

Citation: Hu Chengzhi, Ma Yanli, Shen Qingshan, et al. Preparation process, antioxidant activity, and fruit preservation application of *Polygonatum sibiricum* polysaccharides with low relative molecular mass[J]. Food & Machinery, 2026, 42(8): 96-105.

show similar functional groups and thermal stability, while they differ in surface morphology. In the concentration range of 0.5 to 4.0 mg/mL, all the samples exhibit concentration-dependent scavenging rates against DPPH $\cdot$, ABTS $\cdot$, and OH $\cdot$ free radicals. The antioxidant activity of PSP from SE treatment is higher than that from the other treatments ($P<0.05$). The Zn $^{2+}$ -loaded sprayable hydrogel prepared from SE-derived PSP with low relative molecular mass effectively reduces the weight loss rate of 'Shatangju' mandarins during storage, slows down the decline in fruit firmness and the progression of mildew, and exhibits good antifungal effects, with Zn $^{2+}$ being the key component responsible for the antifungal activity. [Conclusion] SE treatment offers significant advantages in obtaining PSP with low relative molecular mass, improving the yield and antioxidant activity, and showing application potential in fruit preservation.

Keywords: *Polygonatum sibiricum* polysaccharide; low relative molecular mass; physicochemical property; antioxidant activity; hydrogel; fruit preservation

黄精(*Polygonatum sibiricum*)为百合科黄精属多年生草本植物,其药食同源特性在历代本草中均有记载,常用于补气养阴、健脾、润肺、益肾。黄精多糖(*Polygonatum sibiricum polysaccharides*, PSP)被认为是黄精主要的生物活性物质之一,具有抗氧化、免疫调节、抗肿瘤、降血糖等多种生理功能^[1]。与普通植物多糖(如淀粉、纤维素、果胶等)相比,PSP具有以下优势:①独特的化学组成与结构。PSP主要为一类果聚糖,其主链由 β -D-呋喃果糖以2 $\rightarrow$ 1或2 $\rightarrow$ 6糖苷键连接^[2],末端常连有葡萄糖残基。这种果聚糖结构在植物多糖中相对少见,常见于菊粉、龙舌兰等少数植物,而不同于大多数药用植物多糖(如灵芝多糖、枸杞多糖)的葡聚糖或杂多糖结构。独特的键合方式可赋予PSP特异性的受体识别能力与生物活性。②药食同源属性赋予的高安全性。黄精在传统中医中被用作补益药和食品,长期食用安全性高。这使得黄精多糖在开发为食品保鲜涂层时,无需担忧有毒有害残留问题,相比化学防腐剂具有明显优势。③炮制处理易于获得低相对分子质量活性片段。黄精的“九蒸九晒”炮制过程是一种多糖降解过程,随着蒸晒次数的增加,PSP相对分子质量降低,抗氧化活性增强^[3]。这一特性意味着通过温和的物理或生物处理,即可定向制备低相对分子质量高活性黄精多糖,无需使用强酸强碱或苛刻条件。④兼具水溶性、成膜性与内在活性。与壳聚糖(需在酸性条件下溶解)或海藻酸钠(需钙离子交联)等常见多糖保鲜材料相比,PSP在纯水中即具有良好的溶解性,且具有内在的抗氧化活性,适合单独与其他材料复配制备成透明、均匀的可食用喷涂液,不会影响水果外观。

多糖的生物活性与其理化性质(如相对分子质量、单糖组成、官能团、空间构象等)和结构特征(如链构象、结晶度等)紧密相关^[1]。其中,相对分子质量是影响多糖生物活性的关键因素之一,低相对分子质量多糖通常表现出更好的溶解性、更高的生物利用率及更强的抗氧化活性^[4]。而多糖的这些特性很大程度上受其提取与制备工艺的影响。不同的提取方法通过不同的物理、化学或生物机制作用于植物细胞壁,影响多糖的溶出、降解以及最终的结构,进而导致其生物活性的差异。目前,有关黄精多糖的提取方法较多,主要包括热处理提取和非热处理提取,如碱处理、热水提取、超声、复合酶辅助提取等^[5]。传统热水浸提法应用广泛,但可能存在耗时较长、得率有限等

问题。近年来,一些新型或改良的提取技术被引入,如超声波辅助提取能通过空化效应破坏细胞壁,提高提取率^[6];蒸汽爆破(steam explosion, SE)处理利用高温高压蒸汽瞬间泄压产生的机械力及化学作用,高效促进糖类的溶出,破坏多糖的长链结构^[7];热压处理则在相对温和的压力下促进可溶性成分溶出^[8];而固态发酵技术则利用微生物的酶系对底物进行生物转化,也可用于多糖提取^[9]。尽管这些方法在其他植物多糖提取中显示出独特优势,但目前针对黄精多糖,系统比较上述方法对其理化特性及关键生物活性(如抗氧化活性)影响的研究较少,尤其缺乏将提取方法与实际应用场景(如食品保鲜)相关联的探索。

近年来,多糖涂层因其绿色安全等特点,被广泛应用于果蔬保鲜领域^[10]。多糖涂层可通过调节果实表面气体交换、减少水分损失、抑制微生物生长等途径延长货架期。低相对分子质量PSP因其良好的抗氧化性及生物相容性,在保鲜材料开发方面展现出潜力。然而,不同提取方法所得PSP在相对分子质量、结构及活性上的差异,可能直接影响其保鲜效果。试验拟探究热处理类的热压处理(hot pressure, HP)与蒸汽爆破处理(SE),以及非热处理类的超声波处理(ultrasonication, US)与固态发酵处理(solid-state fermentation, SF)4种提取方法对黄精多糖得率、理化性质(如相对分子质量、还原糖含量、热稳定性)、精细结构(表面形貌、官能团、晶体结构)以及体外抗氧化活性的影响。在此基础上,筛选出具有低相对分子质量、高抗氧化活性的PSP,进一步将其制备为负载Zn $^{2+}$ 喷涂水凝胶,评价其在砂糖橘保鲜中的应用效果(包括失重率、腐烂率及抑菌效果),以期PSP的定向、高效制备及其在功能性食品包装材料中的开发应用提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料与试剂

砂糖橘:产地广西荔浦,挑选大小均匀,成熟度一致无机械损伤的砂糖橘样品进行试验,市售;

黄精根:河南联源生物科技有限公司;

副干酪乳杆菌(*Lactobacillus paracasei*, ATCC 334):北京微生物菌种保藏中心;

纤维素酶:10⁵ U/g,山东隆科特酶制剂有限公司;

木瓜蛋白酶:10⁵ U/g, 南宁庞博生物工程有限公司;

1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(DPPH)、2,2-联氮-二(3-乙基-苯并噻唑-6-磺酸)(ABTS):上海源叶生物科技有限公司;

海藻酸钠:分析纯,上海麦克林生化科技股份有限公司;

其他试剂为国产分析纯。

1.1.2 仪器与设备

多角度激光光散射仪:BI-MwA 型,美国布鲁克海文仪器公司;

场发射扫描电子显微镜:JSM-7900F 型,日本 JEOL 公司;

X 射线衍射仪:Miniflex 600 型,日本理学株式会社;

傅里叶红外光谱仪:Nicolet Summit 型,美国赛默飞世尔科技公司;

同步热分析仪:DZ-TGA101 型,南京大展检测仪器有限公司;

蒸汽爆破设备:QBS-80 型,鹤壁政道启宝实业有限公司;

紫外可见分光光度计:UV-752 N 型,北京普析通用仪器有限责任公司;

指针式水果硬度计:GY-3 型,浙江艾锐普仪器有限公司;

手持折射仪:WZS 32 型,上海电物理光学仪器有限公司;

电子分析天平:ME-204E 型,奥豪仪器(上海)有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 黄精原料预处理 将原料黄精切块,60℃干燥 48 h,粉碎,通过不同的前处理方法(包括 US、HP、SE 和 SF)提取黄精多糖。

1.2.2 超声波辅助酶法提取 PSP 参照谢冰宗等^[6]的方法并稍作修改。将黄精粉末与水按料液比 1:25 (g/mL)混匀,加入复合酶(*m*_{纤维素酶}:*m*_{木瓜蛋白酶}为 3:7,添加量 3%),超声处理 2 h,95℃水浴 10 min,过滤,向上清液中加入 3 倍体积乙醇,4℃沉淀 12 h,4 000 r/min 离心 5 min 收集沉淀,溶解并透析纯化,冷冻干燥获得黄精多糖,标记为 US。

1.2.3 热压处理提取 PSP 参照 Shen 等^[8]的方法并稍作修改。将黄精粉末与水按料液比 1:25 (g/mL)混匀,于 120℃(0.1 MPa)热压反应釜中分别处理 0.5、1.0、1.5 h。后续提取步骤(酶解、醇沉、透析、冻干)同 1.2.2,所得多糖样品分别标记为 HP-0.5、HP-1.0 和 HP-1.5。

1.2.4 汽爆处理提取 PSP 取 200 g 黄精粉末于汽爆设备中,1.5 MPa 下分别维压 90、120 s,2.0 MPa 下维压 90 s^[11-12]。汽爆处理后,物料与水按料液比 1:25 (g/mL)混匀,后续提取步骤同 1.2.2,所得多糖样品分别标记为 SE1.5-90、SE1.5-120 和 SE2.0-90。

1.2.5 固态发酵提取 PSP 参照杨壮等^[9]的方法并稍作修改。将黄精粉末与水按料液比 1:1 (g/mL)混匀,121℃灭菌 20 min,冷却后接入 5% 处于对数生长期的副干酪乳杆菌菌液,于 37℃分别发酵 24、48、72 h。加入 80℃热水(料液比 1:25 (g/mL))提取 3.5 h,后续步骤同 1.2.2,所得多糖样品分别标记为 SF-24、SF-48 和 SF-72。

1.2.6 PSP 得率与成分测定 按式(1)计算 PSP 得率。采用经典方法测定 PSP 样品中蛋白质^[13]、还原糖^[14]和总糖含量^[15]。

$$Y = \frac{m_1}{m_2} \times 100\%, \quad (1)$$

式中:

Y——黄精多糖得率,%;

*m*₁——提取的黄精多糖干重,g;

*m*₂——黄精粉末原料干重,g。

1.2.7 相对分子质量测定 采用多角度激光光散射系统凝胶色谱联用技术进行测定^[16]。用 2 mg/mL 葡聚糖标准品校准检测系统。流动相为 0.1 mol/L NaCl 溶液,使用流动相分别溶解 PSP 样品,配制终质量浓度为 2 mg/mL 的溶液。检测条件:进样体积 10 μL,流速 0.5 mL/min,PL aquagel-OH 40 色谱柱(7.5 mm×300 mm,15 μm),柱温 30℃,信号采集时间 30 min。

1.2.8 热稳定性测定 分别称取 40 mg PSP 样品,利用差示扫描量热法测定多糖的热稳定性。N₂保护下,温度范围为 25~600℃,升温速率为 20℃/min。

1.2.9 形貌特征观察 取少量干燥的 PSP 粉末均匀粘附于导电胶上并固定至样品台上,喷金处理,在 2 kV 加速电压、放大 3 000 倍下观察样品形貌。

1.2.10 结构特征分析 利用傅里叶变换红外光谱仪记录 PSP 样品的红外光谱,将干燥的 PSP 样品粉末与 KBr 混匀(质量比 1:200)压制成 1 mm 厚的薄片,透射模式下设置分辨率为 4 cm⁻¹,扫描范围为 4 000~400 cm⁻¹。利用核磁共振记录 PSP 样品的氢谱(¹H-NMR),使用高纯度(99.997%)重水(D₂O)溶解不同 PSP 样品,在 25 mg/mL 质量浓度下测定,使用 MestReNova 软件分析氢谱图。

1.2.11 晶体结构分析 将少量干燥的 PSP 粉末铺在样品板上压实,2θ 为 5°~80°,扫描速度为 10 (°)/min,电压为 40 kV、电流为 30 mA。

1.2.12 DPPH 自由基清除能力测定 分别配制 0.5、1.0、2.0、4.0 mg/mL 的 PSP 溶液,将 PSP 溶液与等体积 DPPH 溶液混匀。去离子水和等质量浓度的维生素 C 溶液分别设为空白对照和阳性对照。室温下避光振荡反应 30 min,测定 517 nm 处吸光值,并按式(2)计算 DPPH 自由基清除能力。

$$D = \left(1 - \frac{A_s - A_c}{A_0}\right) \times 100\%, \quad (2)$$

式中:

D——自由基清除率,%;

A_s ——PSP样品吸光度;

A_c ——对照的吸光度;

A_0 ——空白对照的吸光度。

1.2.13 ABTS 自由基清除能力测定 参考文献[17]的方法并适当修改。将ABTS溶液(7 mmol/L)与 $K_2S_2O_8$ 溶液(2.45 mmol/L)按体积比1:1混匀,室温下避光孵育12 h。取10 μ L不同质量浓度(0.5~4.0 mg/mL)的PSP样品和维生素C溶液与200 μ L ABTS 自由基溶液混匀。去离子水和等质量浓度的维生素C溶液分别设为空白对照和阳性对照。避光孵育5 min后,用酶标仪测量734 nm处吸光度值。按式(3)计算ABTS 自由基清除能力。

$$A = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100\%, \quad (3)$$

式中:

A ——ABTS 自由基清除率,%;

A_0 ——空白对照的吸光度(蒸馏水替代样品);

A_1 ——黄精多糖样品或维生素C在734 nm处的吸光度。

1.2.14 羟自由基清除能力测定 将1 mL不同质量浓度(0.5~4.0 mg/mL)的PSP和维生素C溶液(阳性对照)分别与1 mL $FeSO_4$ (9 mmol/L)、0.3 mL水杨酸钠溶液(9 mmol/L)和0.7 mL H_2O_2 混匀,37 $^{\circ}C$ 水浴1 h。去离子水作空白对照,测定562 nm处吸光度值,按式(2)计算羟自由基清除能力。

1.3 PSP喷涂水凝胶制备及其保鲜评价

1.3.1 负载 Zn^{2+} 的PSP喷涂水凝胶制备 根据前期预试验,分别配制质量浓度为100 mg/mL的低相对分子质量PSP溶液和143.77 mg/mL的硫酸锌溶液。按表1依次将PSP溶液、硫酸锌溶液和蒸馏水混匀,最后加入海藻酸钠(SA),分别制得3种喷涂水凝胶:海藻酸钠水凝胶(SA)、海藻酸钠-PSP复合水凝胶(SA@PSP)以及负载锌的PSP水凝胶(PSP@Zn)。

表1 喷涂水凝胶成分表(1 mL)

水凝胶	PSP/ μ L	硫酸锌/ μ L	蒸馏水/ μ L	SA/mg
SA			1 000	10
SA@PSP	600		400	10
PSP@Zn	600	30	370	10

1.3.2 砂糖橘保鲜试验 砂糖橘样品用蒸馏水轻轻冲洗1遍,自然晾干约30 min。将样品随机分为4组,每组20个,分别设为对照组(不作处理)、SA组、SA@PSP组和PSP@Zn组。将制备好的水凝胶均匀喷涂于砂糖橘表面,于恒温恒湿培养箱中贮藏(温度25 $^{\circ}C$,相对湿度75%),每隔5 d取样测定果实质量计算失重率,并观察霉变情况,记录砂糖橘的外观变化。

1.3.3 砂糖橘硬度检测 每隔5 d,随机选取3个砂糖橘样品,采用指针式水果硬度计测定样品不同部位的硬度。

1.3.4 砂糖橘可溶性固形物含量测定 参照GB 12295—1990。每隔5 d,随机选取3个砂糖橘样品,去皮后榨取果肉果汁,使用手持折光仪(以蒸馏水调零)测定果汁中可溶性固形物含量。

1.3.5 负载 Zn^{2+} 的PSP喷涂水凝胶抑菌活性测定 从霉菌变砂糖橘中分离青霉菌,涂布于马铃薯葡萄糖琼脂(PDA)固体培养基,28 $^{\circ}C$ 培养5~7 d,获得新鲜青霉菌平板。待菌丝长满平板后,加入生理盐水轻轻晃动,使青霉菌孢子分散,收集菌悬液至无菌离心管中。采用血球计数板在光学显微镜下计数,将菌悬液稀释至 $10^6 \sim 10^7$ CFU/mL。取180 μ L现配的青霉菌菌悬液(1×10^6 CFU/mL)加入96孔板中,分别加入20 μ L SA、SA@PSP及PSP@Zn水凝胶,28 $^{\circ}C$ 静置培养72 h,使用酶标仪测定 OD_{600} 值,评估不同水凝胶对青霉菌的抑制作用。

1.4 数据处理

所有试验均重复测定3次,结果以平均值 $\pm$ 标准差表示。数据统计采用SPSS软件ANOVA单因素方差分析及Duncan's多重检验进行差异显著性分析,*为 $P < 0.05$,**为 $P < 0.01$ 。

2 结果与讨论

2.1 PSP提取及其理化特性分析

2.1.1 对黄精原料特性的影响 黄精传统炮制方法“九蒸九晒”是通过反复热处理以达到增效减毒的目的^[18]。由图1和图2可知,HP处理虽使黄精粉末溶液颜色略微变浅,但显著提高了溶液中可溶性固形物含量($P < 0.05$),可能是HP处理促使多糖等成分溶出,进而使原料本身的黄色变浅,其与US处理的效果相似。SE处理则使黄精粉末变为深褐色并出现明显团聚现象。作为一种高效的热预处理技术,SE通过高温高压蒸汽的瞬间释放,对木质纤维素等复杂结构产生强大的机械撕裂和水解作用^[19],这可能是导致原料颜色加深和结构团聚的主要原因。SE处理可能会破坏原料样品结构(如破坏某些化学键),以利于成分提取。相比之下,SF处理使黄精粉末变为深黄色,可能是微生物生长代谢及其酶系作用的结果。综上,不同预处理技术通过其特有的作用方式(例如高温、高压),对

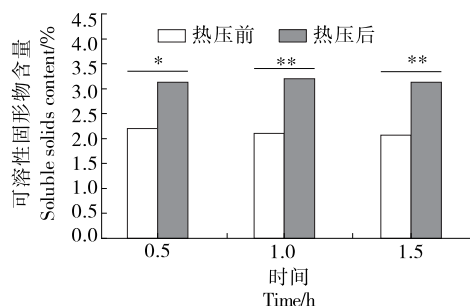


图1 热压前后提取液中可溶性固形物含量变化

Figure 1 Changes in soluble solids content of extract before and after HP treatment

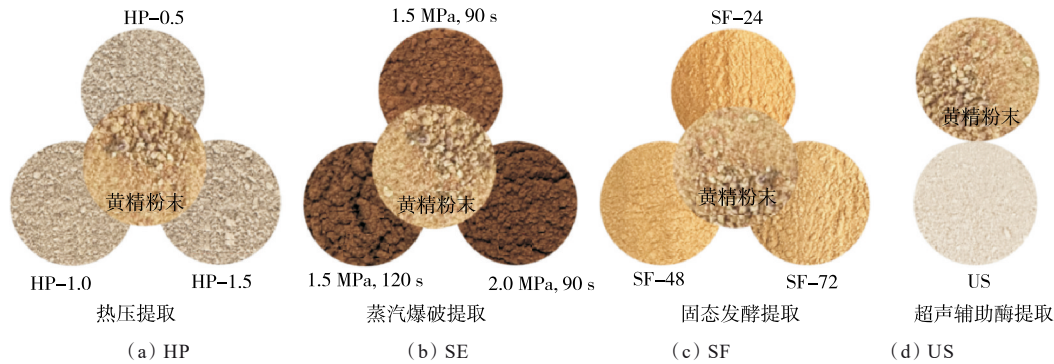


图 2 4 种处理方式对黄精粉末颜色的影响

Figure 2 Effects of four treatments on the color of *Polygonatum sibiricum* powder

黄精原料产生了差异化的影响。

2.1.2 微观形貌 由图 3 可知,所有 PSP 样品均呈现不规则的片状或块状结构,但不同方法间存在显著差异。SF 处理的 PSP 呈现相对完整、表面光滑且致密的大片状结构。而两种热处理方式(HP-0.5-1.5 和 SE1.5-90 及 SE2.0-90)提取的 PSP 则表现为较小碎片状,表面粗糙并伴有明显突起,与文献[18]的结果相似,可能是 HP 和 SE 处理过程的高温高压条件导致 PSP 样品分裂成更小的片段^[5]。US 处理的 PSP 表面呈现出多孔、疏松且高度褶皱的形貌,并伴有大量孔洞结构,这种特殊结构可能源于超声波的空化效应,其在液体中产生的瞬间高压冲击波和微射流能够强力破坏多糖的聚集态,从而形成多孔结构。

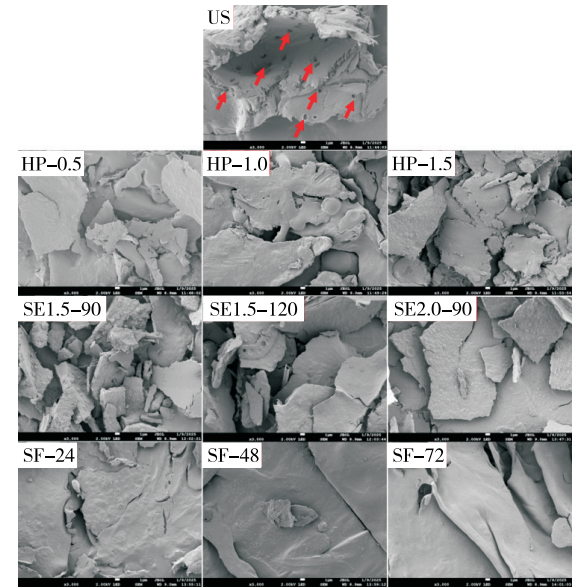
2.1.3 PSP 得率与基本化学组成 由图 4 可知,SE 处理的 PSP 得率最高,与 US 处理的相当,二者均显著高于 HP 和 SF 处理的($P<0.05$)。SE 作为一种高效的热压预处理技

术应用于木质纤维素材料和动物废物,可改变样品结构或破坏表面和化学键^[19],促进内容物释放,在提取过程中释放更多 PSP 从而提高提取率。此外,US 处理的 PSP 得率也远高于文献[5]的,验证了复合工艺的优越性。

在化学组成方面,所有 PSP 样品的蛋白质含量均较低($<1.27\%$),表明获得了纯度较高的多糖组分。US、HP 及 SE 处理的 PSP 总糖含量为 53.18%~82.84%,而 SF 处理的 PSP 总糖含量较低(33.20%~40.78%),暗示固态发酵过程可能产生了其他非多糖组分或发生了糖类的生物转化。SE 处理的 PSP 还原糖含量显著高于其他 3 种方法($P<0.05$),可能与 SE 处理过程中部分糖苷键的断裂有关。

2.1.4 对 PSP 相对分子质量的影响 由表 2 可知,不同处理方法对 PSP 相对分子质量的影响较为显著。US 和 SE 处理的 PSP 相对分子质量显著低于 HP 和 SF 处理的($P<0.05$),证实了 US 的空化效应和高能剪切力^[20-21],以及 SE 的热压—机械作用^[19],均能有效断裂多糖的糖苷键,从而获得低相对分子质量多糖。HP 与 SF 处理的 PSP 相对分子质量与文献[17]的相近。

2.1.5 PSP 的结构特性分析 由图 5 可知,所有 PSP 样品在 $3\,405\text{ cm}^{-1}$ (O—H 伸缩振动)、 $2\,933\text{ cm}^{-1}$ (C—H 伸缩振动)及 $1\,026\text{ cm}^{-1}$ (C—O—C/C—O—H 伸缩振动)附近均显示出典型的多糖特征吸收峰^[5]。 $1\,637, 1\,402\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰通常与 C=O 和 C—H 伸缩振动有关^[22]。此外,



箭头指示 PSP 表面观察到多孔结构

图 3 4 种处理方式所得 PSP 的 SEM 图像

Figure 3 SEM images of PSP obtained from four treatments

表 2 4 种处理方式所得黄精多糖的相对分子质量[†]

Table 2 Relative molecular mass of PSP obtained from four treatments

样品	相对分子质量($\times 10^3$)	样品	相对分子质量($\times 10^3$)
US	32.92 ± 11.41^d	SE1.5-120	42.89 ± 15.68^d
HP-0.5	149.03 ± 21.73^c	SE2.0-90	49.15 ± 8.61^d
HP-1.0	348.67 ± 70.13^b	SF-24	367.73 ± 19.08^{ab}
HP-1.5	344.80 ± 16.63^b	SF-48	393.27 ± 9.10^{ab}
SE1.5-90	39.14 ± 6.10^d	SF-72	425.77 ± 92.48^a

[†] 小写字母不同表示样品间差异显著($P<0.05$)。

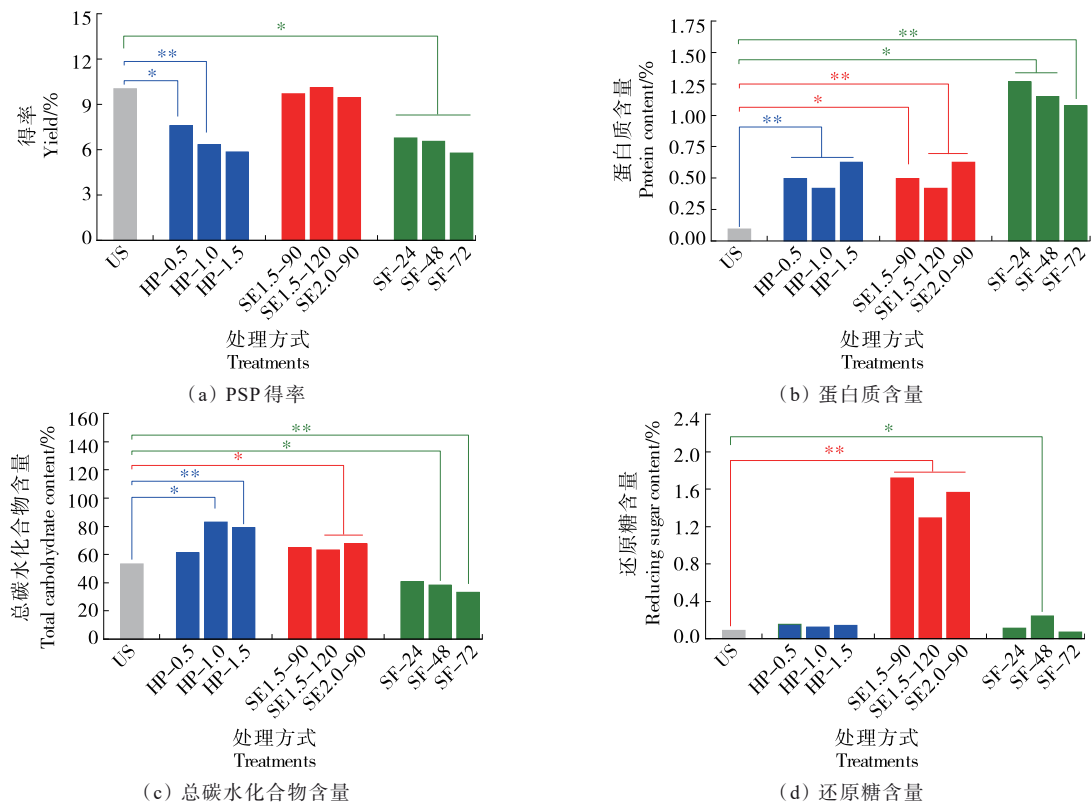


图4 4种处理方式对PSP的得率、蛋白质含量、总碳水化合物含量以及还原糖含量的影响

Figure 4 Effects of four treatments on the yield, protein content, total carbohydrate content, and reducing sugar content of PSP

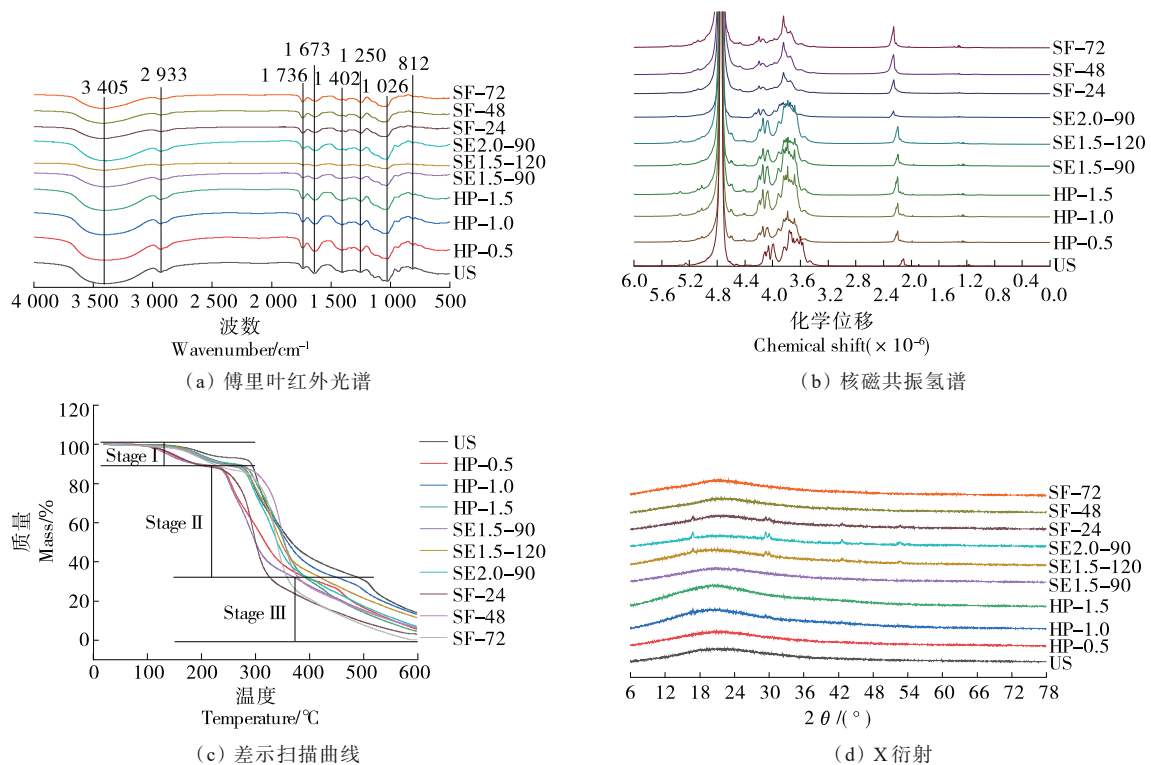


图5 4种处理方式对PSP样品结构特性的影响

Figure 5 Effects of four treatments on the structural properties of PSP

875 cm^{-1} 附近的吸收峰表明存在 α -糖苷键,872 cm^{-1} 处出现1个弱吸收峰,812 cm^{-1} 处出现1个强吸收峰,表明PSP样品含有甘露糖残基^[23]。总体来看,不同处理方法并未改变PSP的基本结构。

^1H -NMR分析进一步验证了PSP的结构特征。化学位移在 $5.1\times 10^{-6}\sim 5.8\times 10^{-6}$ 可指示 α -异头质子的信号, $4.3\times 10^{-6}\sim 4.8\times 10^{-6}$ 可指示 β -异头质子的信号^[24]。例如, $\text{H}_1\sim\text{H}_6$ 的化学位移为 $3.2\times 10^{-6}\sim 4.5\times 10^{-6}$,其中包括 $-\text{O}-\text{CH}_3$ ($3.3\times 10^{-6}\sim 3.5\times 10^{-6}$)和 $\text{CH}_3\text{COO}-$ ($1.8\times 10^{-6}\sim 2.2\times 10^{-6}$)的化学位移。但这些化学位移会因质子附近的官能团(如 O -乙酰基、 O -烷基、磷酸基、 O -硫酸基)而发生轻微变化^[25]。多糖样品的 ^1H -NMR信号主要出现在 $2.05\times 10^{-6}\sim 5.54\times 10^{-6}$,大部分信号集中在 $3.40\times 10^{-6}\sim 5.60\times 10^{-6}$,包括多个明显的异头氢信号(H_1 , δ $4.5\times 10^{-6}\sim 5.5\times 10^{-6}$; $\text{H}_2\sim\text{H}_6$, δ $3.0\times 10^{-6}\sim 4.5\times 10^{-6}$),与文献^[17]的相似。此外, 4.95×10^{-6} 的化学位移可用于判断吡喃糖构型^[5,26]。PSP样品在 5.0×10^{-6} 化学位移附近具有较强的信号,表明PSP样品中存在吡喃糖环结构。

热重分析结果显示,所有PSP样品的热分解过程可分为3个阶段。第1阶段(室温至200 $^{\circ}\text{C}$),发生轻微失重,主要由于PSP样品中结合水的损失引起;第2阶段(200~400 $^{\circ}\text{C}$),主链快速热解导致快速失重,通常产生气态产物;第3阶段(400~600 $^{\circ}\text{C}$),该阶段的失重通常与有机物的氧化、碳化有关。PSP样品在200 $^{\circ}\text{C}$ 前失重率均<

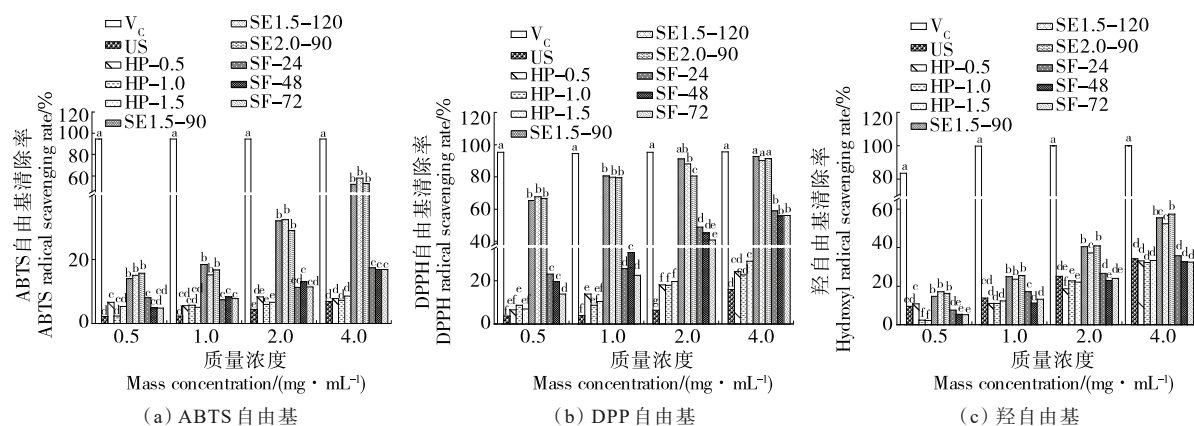
10%,表明PSP具有良好的热稳定性,适合用于高温食品加工^[27]。

X射线衍射技术被广泛用于生物大分子的晶体结构研究^[28]。无定形材料表现为宽衍射峰,而结晶组分的峰则尖锐。除SE样品外,其他PSP样品在20 $^{\circ}$ 附近出现1个宽而弥散的馒头峰,为非晶态多糖的典型特征。部分SE样品出现了尖锐的结晶衍射峰,可能是SE高温高压处理条件诱导了多糖链的局部有序排列,具体原因有待进一步研究。

综上,不同预处理方式对PSP的得率、相对分子量、还原糖含量及微观形貌产生了显著影响,但对基本官能团构成和热稳定性影响较小。其中,SE与US处理能够有效降低PSP相对分子质量至 5×10^4 以下,SE处理还可显著提高还原糖含量。这些结构上的差异,很可能进一步影响PSP的体外抗氧化活性。

2.2 体外抗氧化活性分析

多糖的抗氧化活性受其相对分子量、单糖组成、构象等多种结构因素影响^[29]。由图6可知,所有PSP样品对ABTS自由基、DPPH自由基和羟自由基的清除能力均呈现浓度效应(0.5~4.0 mg/mL)。其中,SE处理的PSP在相同质量浓度下表现出最强的抗氧化活性,尤其是对DPPH自由基的清除率在4 mg/mL 时>90%,与维生素C的相当。这可能是SE处理过程中产生了具有抗氧化活性的小分子衍生物。



同一浓度下小写字母不同表示显著差异($P<0.05$)

图6 4种处理方式下PSP样品的自由基清除能力

Figure 6 Free radical scavenging capacity of PSP samples obtained from four different treatments

SE处理的PSP不仅得率高,且还原糖含量显著高于其他处理组($P<0.05$),同时其抗氧化活性也显著增强。这可能与以下结构因素有关:①相对分子质量降低。SE和US处理的PSP相对分子质量均 $<5.0\times 10^4$,低相对分子质量多糖通常具有更多的还原性末端羟基,更容易与自由基发生反应。②还原糖含量增加。SE处理过程中高温高压引发的糖苷键断裂,产生了部分还原糖,还原糖

本身具有较强的还原能力,可直接清除自由基。③微观形貌改变。SE处理使PSP表面变得粗糙、碎片化,可能增加了多糖与自由基的接触面积,从而提高了清除率。相比之下,SF处理的PSP相对分子质量高、表面光滑致密,抗氧化活性最低。综上,SE处理通过适度降解多糖结构,从多个层面协同提升了PSP的抗氧化活性。

进一步将10个PSP样品的相对分子质量与其在

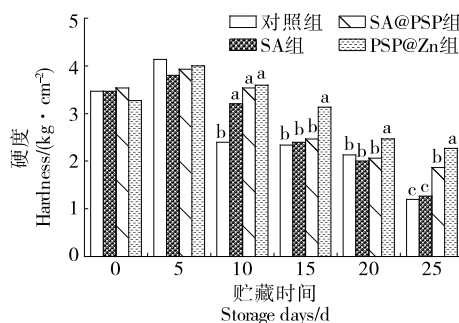
4 mg/mL 质量浓度下对 DPPH 自由基的清除能力进行关联分析发现:相对分子质量较低的样品(US 和 SE 组)的抗氧化活性普遍高于相对分子质量较高的样品(HP 和 SF 组),与文献[4]的结论一致。此外,SE 组样品在相对分子质量相近的情况下,其抗氧化活性(尤其是 DPPH 自由基清除率>90%)显著优于 US 组,除相对分子质量外,SE 处理过程中产生的其他结构变化(如还原糖含量显著增加)也可能协同增强了抗氧化能力。

2.3 PSP 喷涂水凝胶对砂糖橘的保鲜效果

2.3.1 外观 随着贮藏时间的延长,各组果实果皮颜色逐渐加深,果实变软。对照组(未涂覆水凝胶)在第 20 天出现明显霉变;对照组与 SA 组均在第 25 天出现腐烂、霉变或褐变现象;而 SA@PSP 组和 PSP@Zn 组在整个贮藏期间未见明显腐烂,果面保持相对完整。表明 PSP@Zn 喷涂水凝胶可有效延缓砂糖橘发霉变质,具有良好的保鲜效果。试验未对冲洗后、处理前的砂糖橘表面初始霉菌载量进行定量检测,为该研究的局限性之一,该试验主要为模拟实际消费场景下的自然状态而非无菌条件。对照组在贮藏第 20 天出现明显霉变,而 PSP@Zn 组在整个贮藏期内均未出现霉变,这一显著差异表明 PSP@Zn 水凝胶具有良好抑菌保鲜效果。后续应在试验起始点对果实表面菌落数进行取样检测,以更精确地量化保鲜材料的抑菌效率。

2.3.2 质量 失重是果实采后品质劣变的主要因素之一,主要源于果皮组织的蒸腾作用与呼吸代谢^[30]。由表 3 可知,4 组样品的失重率均随贮藏时间的延长呈上升趋势。贮藏第 25 天,对照组失重率达 50.4%,SA 组为 46.0%,SA@PSP 组为 37.2%,而 PSP@Zn 组仅为 22.9%,表明 PSP@Zn 复合水凝胶处理可显著减缓砂糖橘在贮藏过程中的水分流失。

2.3.3 硬度 砂糖橘的硬度在贮藏期内逐渐降低,与果实的呼吸作用有关,该过程会消耗部分糖类、有机酸等成分^[31]。由图 7 可知,随着贮藏时间的延长,4 组样品的硬度均呈下降趋势。贮藏第 15 天,PSP@Zn 组硬度开始显著高于其他 3 组($P<0.05$),并持续至贮藏第 25 天。贮藏第 25 天,对照组、SA 组、SA@PSP 组和 PSP@Zn 组硬度分别降至 1.2,1.3,1.9,2.3 kg/cm²。其中,PSP@Zn 组的硬度显著高于其他 3 组($P<0.05$),表明经 PSP@Zn 水凝胶喷



小写字母不同表示差异显著($P<0.05$)

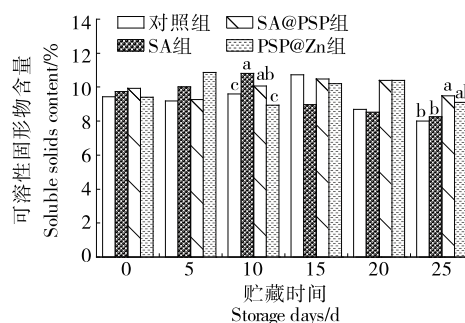
图 7 不同贮藏时间下砂糖橘的硬度变化

Figure 7 Changes in firmness of 'Shatangju' mandarins stored for different time periods

涂处理有利于延长砂糖橘的保鲜贮藏期。

2.3.4 可溶性固形物含量 由图 8 可知,4 组样品的可溶性固形物含量在贮藏期内变化不显著。贮藏结束时,对照组、SA 组、SA@PSP 组和 PSP@Zn 组的可溶性固形物含量分别为 8.0%,8.3%,9.5%,9.1%。其中,SA@PSP 组的可溶性固形物含量显著高于对照组、SA 组及 PSP@Zn 组($P<0.05$),但各组终值与各自初始值相比均无显著差异。表明水凝胶喷涂处理在 25 d 贮藏期间对砂糖橘可溶性固形物含量的整体变化趋势未产生显著影响。

2.3.5 对霉菌的抑制效果 青霉菌(*Penicillium* spp.)是柑橘类水果采后贮藏期间的主要致病真菌,常引发青霉



小写字母不同表示差异显著($P<0.05$)

图 8 不同贮藏时间下砂糖橘可溶性固形物含量变化

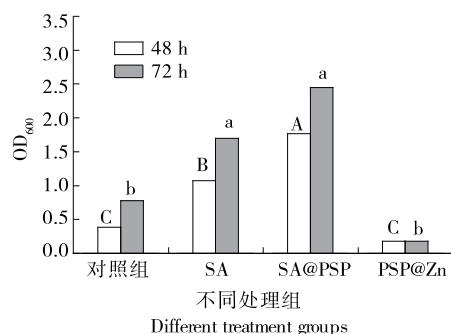
Figure 8 Changes in soluble solids content of 'Shatangju' mandarins stored for different time periods

表 3 不同贮藏时间下砂糖橘的失重率[†]

Table 3 Weight loss rates of 'Shatangju' mandarins stored for different time periods

组别	第 5 天	第 10 天	第 15 天	第 20 天	第 25 天
对照组	7.36±2.74 ^c	12.58±1.88 ^{bc}	25.24±10.45 ^{bc}	33.69±7.75 ^{ab}	50.44±12.00 ^a
SA 组	4.80±2.27 ^d	12.97±4.16 ^c	24.41±3.56 ^b	31.69±5.18 ^b	45.99±5.63 ^a
SA@PSP 组	8.20±2.69 ^c	14.42±3.31 ^c	23.14±4.48 ^b	29.01±4.22 ^{ab}	37.18±7.46 ^a
PSP@Zn 组	6.01±0.30 ^c	10.54±1.11 ^c	16.08±2.33 ^b	21.01±3.82 ^a	22.93±3.33 ^a

[†] 小写字母不同表示不同贮藏时间之间差异显著($P<0.05$)。



字母不同表示同一时间不同处理组间差异显著 ($P < 0.05$)

图 9 PSP@Zn 水凝胶对青霉菌的抑制效果

Figure 9 Inhibitory effects of PSP@Zn hydrogel on *Penicillium* spp.

病和绿霉病^[32]。由图 9 可知,水凝胶处理 48, 72 h 后,各组对青霉菌的抑制效果存在显著差异。PSP@Zn 组的吸光度值显著低于 SA 组与 SA@PSP 组 ($P < 0.05$),且培养液清澈透明,未见明显菌丝生长;而 SA 组与 SA@PSP 组均可观察到菌丝生长。

PSP@Zn 复合水凝胶对青霉菌的优异抑制作用明显依赖于 Zn^{2+} 的存在。SA 组与 SA@PSP 组的抑菌效果有限(两者之间无显著差异),表明单独的 SA 水凝胶及其与 PSP 的复合体系(不含 Zn^{2+})抗真菌能力均较弱。引入 Zn^{2+} 后, PSP@Zn 组表现出显著抑菌活性,主要归因于 Zn^{2+} 的抗真菌活性。PSP@Zn 水凝胶抑制青霉菌的可能机制包括以下方面:① 破坏真菌细胞膜的完整性,增加膜通透性,导致胞内物质泄漏;② 进入菌体后诱导活性氧(ROS)过量积累,引起氧化应激和脂质过氧化损伤;③ 干扰与 DNA 复制、转录及能量代谢相关的关键金属酶活性等^[33]。此外, PSP 可能作为 Zn^{2+} 的缓释载体表现出抗真菌活性, PSP 分子链上富含羟基和羧基(源于糖醛酸残基),这些基团可与 Zn^{2+} 发生配位作用,有助于实现 Zn^{2+} 的缓慢释放,延长其在果实表面的有效作用时间,从而增强持久的抑菌效果。试验条件下, PSP 主要作为 Zn^{2+} 的载体和喷涂成膜基质,其对抑菌活性的直接贡献较小。需要指出的是,上述机制主要基于文献报道和间接推断,该试验未直接验证。后续应通过扫描电镜观察青霉菌超微结构变化、测定胞外电导率(评估膜通透性)、检测丙二醛含量(评估脂质过氧化程度)以及使用荧光探针检测胞内 ROS 水平等方法,进一步阐明 PSP@Zn 水凝胶的确切抑菌机制。同时,试验未设置单独的 Zn^{2+} 对照组(如不含 PSP 的 Zn^{2+} 水凝胶),因此无法完全排除 PSP 与 Zn^{2+} 之间的协同效应,这也是未来研究需要完善之处。

3 结论

系统比较了热压处理、蒸汽爆破处理、超声波处理和固态发酵处理 4 种预处理方法对黄精多糖得率、相对分子质量、结构特性及抗氧化活性的影响,并基于优选黄精多

糖构建了负载 Zn^{2+} 的喷涂水凝胶,验证其在砂糖橘保鲜中的应用效果。结果表明,预处理方法显著影响黄精多糖的得率和相对分子质量。蒸汽爆破处理与超声波处理得率最高且能有效降低相对分子质量,而热压处理与固态发酵处理所得黄精多糖相对分子质量较高;不同处理未改变黄精多糖的基本官能团和热稳定性。低相对分子质量是黄精多糖高抗氧化活性的关键。蒸汽爆破处理所得黄精多糖抗氧化活性最强,这与其低相对分子质量、高还原糖含量及碎片化形貌密切相关。蒸汽爆破—黄精多糖构建的黄精多糖@Zn 喷涂水凝胶具有良好保鲜应用潜力,能显著延缓砂糖橘失重和霉变,延长货架期。

参考文献

- [1] 汪前, 翁丽萍, 刘军波, 等. 黄精多糖的制备、结构及构效关系研究进展[J]. 食品科技, 2025, 50(6): 214-221.
- [2] Wang Q, Weng L P, Liu J B, et al. Research progress on preparation, structure and structure-activity relationship of *Polygonatum polysaccharides*[J]. Food Science and Technology, 2025, 50(6): 214-221.
- [3] Zhao P, Li X, Wang Y, et al. Characterisation and saccharide mapping of polysaccharides from four common *Polygonatum* spp[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 233: 115836.
- [4] Chen Z R, Zhu B J, Chen Z X, et al. Effects of steam on polysaccharides from *Polygonatum cyrtonema* based on saccharide mapping analysis and pharmacological activity assays[J]. Chinese Medicine, 2022, 17(1): 97.
- [5] Lee Q, Xue Z X, Luo Y J, et al. Low molecular weight polysaccharide of *Tremella fuciformis* exhibits stronger antioxidant and immunomodulatory activities than high molecular weight polysaccharide[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 281: 136097.
- [6] Jing Y S, Yan M, Zhang H, et al. Effects of extraction methods on the physicochemical properties and biological activities of polysaccharides from *Polygonatum sibiricum*[J]. Foods, 2023, 12(10): 2 088.
- [7] 谢冰宗, 李密, 董彩文, 等. 黄精皂苷与多糖超声辅助提取工艺优化及降血糖活性研究[J]. 食品与机械, 2024, 40(1): 158-166, 196.
- [8] Xie B Z, Li M, Dong C W, et al. Study on the technology of ultrasonic assisted combined extraction of saponins and polysaccharides from *Polygonatum sibiricum* and its hypoglycemic activity[J]. Food & Machinery, 2024, 40(1): 158-166, 196.
- [9] 王晶, 匡楚玉, 夏智慧, 等. 蒸汽爆破燕麦体外消化特性及其对高脂诱导小鼠肥胖的影响[J]. 食品与机械, 2025, 41(5): 121-126.
- [10] Wang J, Kuang C Y, Xia Z H, et al. *In vitro* digestion characteristics of steam-exploded oats and their effects on obesity induced by high-fat diet in mice[J]. Food & Machinery, 2025, 41(5): 121-126.
- [11] Shen Q S, Zhang C H, Jia W, et al. Co-production of chondroitin sulfate and peptide from liquefied chicken sternal cartilage by hot-pressure[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 222: 115015.

- [9] 杨壮, 刘怡琳, 李隆熙, 等. 固态发酵制备黄精多糖的工艺优化、理化特性及抗氧化活性[J]. 食品与发酵工业, 2024, 50(7): 92-98.
Yang Z, Liu Y L, Li L X, et al. Process optimization, physicochemical properties, and antioxidant activity of *Polygonatum sibiricum* polysaccharide prepared by solid-state fermentation[J]. Food and Fermentation Industries, 2024, 50(7): 92-98.
- [10] 曲梦锐, 刘雨辰, 王东营. 壳聚糖—黄精精油复合涂膜对苹果果实的保鲜功效[J]. 食品与机械, 2025, 41(2): 115-120.
Qu M R, Liu Y C, Wang D Y. Preservation performance of chitosan-*Polygonatum* essential oil composite coating film on apple fruits[J]. Food & Machinery, 2025, 41(2): 115-120.
- [11] Shen Q S, Wang H, Zhang C H, et al. Liquefaction of porcine hoof shell to prepare peptone substitute by instant catapult steam explosion[J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2020, 129(4): 467-475.
- [12] Shen Q S, Zhang C H, Jia W, et al. Liquefaction of chicken sternal cartilage by steam explosion to isolate chondroitin sulfate[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 215: 73-81.
- [13] Bradford M M. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding[J]. Analytical Biochemistry, 1976, 72(1/2): 248-254.
- [14] Miller G L. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar[J]. Analytical Chemistry, 1959, 31(3): 426-428.
- [15] Dubois M, Gilles K A, Hamilton J K, et al. Colorimetric method for determination of sugars and related substances[J]. Analytical Chemistry, 1956, 28(3): 350-356.
- [16] Shen Q S, Qi X D, Liu Y L, et al. Anti-obesity and gut microbiota modulation effects of chondroitin sulfate on obese mice induced by high-fat diet[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2025, 298: 139968.
- [17] Wang S Q, Li G, Zhang X F, et al. Structural characterization and antioxidant activity of *Polygonatum sibiricum* polysaccharides[J]. Carbohydrate Polymers, 2022, 291: 119524.
- [18] Su L L, Li X M, Guo Z J, et al. Effects of different steaming times on the composition, structure and immune activity of *Polygonatum* polysaccharide[J]. Journal of Ethnopharmacology, 2023, 310: 116351.
- [19] Shen Q S, Ma Y L, Qin X J, et al. Steam explosion as a green method to treat animal waste: a mini-review[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2024, 181: 43-52.
- [20] Lee Q, Han X J, Zheng M F, et al. Preparation of low molecular weight polysaccharides from *Tremella fuciformis* by ultrasonic-assisted H_2O_2 - V_C method: structural characteristics, *in vivo* antioxidant activity and stress resistance[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2023, 99: 106555.
- [21] Pan Y, Liu C J, Jiang S, et al. Ultrasonic-assisted extraction of a low molecular weight polysaccharide from *Nostoc commune* Vaucher and its structural characterization and immunomodulatory activity[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2024, 108: 106961.
- [22] Cai M, Gao W J, Mao Y C, et al. The polysaccharides from mixed-culture fermentation of Huangjing: extraction, structural analysis and anti-lipid activity[J]. LWT-Food Science and Technology, 2025, 233: 118537.
- [23] Qi Z H, Gao T X, Li J J, et al. Structural characterization and prebiotic potential of polysaccharides from *Polygonatum sibiricum*[J]. Food Science and Human Wellness, 2024, 13(4): 2 208-2 220.
- [24] Yao H Y Y, Wang J Q, Yin J Y, et al. A review of NMR analysis in polysaccharide structure and conformation: progress, challenge and perspective[J]. Food Research International, 2021, 143: 110290.
- [25] Cheng H N, Neiss T G. Solution NMR spectroscopy of food polysaccharides[J]. Polymer Reviews, 2012, 52(2): 81-114.
- [26] Cheng J, He S Y, Wan Q, et al. Multiple fingerprinting analyses in quality control of Cassiae Semen polysaccharides [J]. Journal of Chromatography B-Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences, 2018, 1 077: 22-27.
- [27] Arab K, Ghanbarzadeh B, Ayaseh A, et al. Extraction, purification, physicochemical properties and antioxidant activity of a new polysaccharide from *Ocimum album* L. seed [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 180: 643-653.
- [28] Liu Y Y, Kan Y J, Huang Y T, et al. Physicochemical characteristics and antidiabetic properties of the polysaccharides from *Pseudostellaria heterophylla*[J]. Molecules, 2022, 27(12): 3 719.
- [29] Chen N, Jiang T Y, Xu J X, et al. The relationship between polysaccharide structure and its antioxidant activity needs to be systematically elucidated[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 270: 132391.
- [30] 佟彤. 柠檬草提取物纳米银的绿色合成及其抗菌保鲜作用研究[D]. 长春: 吉林大学, 2022.
Tong T. Green synthesis of silver nanoparticle using from lemon grass extract and its antibacterial and fresh-keeping effect[D]. Changchun: Jilin University, 2022.
- [31] 于泽东. 纳米银/壳聚糖复合涂膜中银的迁移及其对鲜食柑橘贮藏品质的影响[D]. 重庆: 西南大学, 2022.
Yu Z D. Migration of silver in nano silver/chitosan composite coating and its effect on the storage quality of fresh citrus[D]. Chongqing: Southwest University, 2022.
- [32] Duan B, Gao Z J, Reymick O O, et al. Cinnamaldehyde promotes the defense response in postharvest citrus fruit inoculated with *Penicillium digitatum* and *Geotrichum citri-aurantii*[J]. Pesticide Biochemistry and Physiology, 2021, 179: 104976.
- [33] Wang T L, Lu Z C, Wang X Q, et al. A compound of ZnO/PDMS with photocatalytic, self-cleaning and antibacterial properties prepared via two-step method[J]. Applied Surface Science, 2021, 550: 149286.