张心圆, 徐林娟, 王伟迎, 等. 桂郁金多糖锌的结构表征和益生元作用 [J]. 食品工业科技, 2026, 47(11): 459−469. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2025110214

ZHANG Xinyuan, XU Linjuan, WANG Weiying, et al. Structural Characterization and Prebiotic Effects of *Curcuma kwangsiensis* Polysaccharide-Zinc Complex[J]. Science and Technology of Food Industry, 2026, 47(11): 459−469. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2025110214

· 营养与保健 ·

桂郁金多糖锌的结构表征和益生元作用

张心圆[1,2], 徐林娟[1], 王伟迎[1], 卿明义[1,2], 梁舒韵[1,2], 蔡锦源[1,2], 孙　松[1,2,*], 孙永进[1,2,*]

（1.柳州工学院食品与化学工程学院, 广西柳州 545616;
2.柳州市螺蛳粉植物源性配料研究重点实验室, 广西柳州 545616）

摘　要: 为研究桂郁金多糖及其锌多糖的益生元作用，将水提桂郁金多糖（Water extracted polysaccharide from *Curcuma kwangsiensis*，WPCK）与锌配合，制得桂郁金多糖锌（WPCK-Zn）。通过锌含量、总糖含量、蛋白质含量以及溶解度研究其理化性质；采用紫外一可见光谱、傅里叶红外光谱、扫描电镜（SEM）、Zeta 电位等对其进行结构表征。通过模拟唾液、胃液和肠液检验 WPCK 和 WPCK-Zn 的抗消化性，最后研究了 WPCK 和 WPCK-Zn 对短乳杆菌 GIM1.773（*Lactobacillus brevis*）、植物乳杆菌 GIM1.191（*Lactobacillus plantarum*）、德氏乳杆菌保加利亚亚种 GIM 1.155 [*Lactobacillus delbrueckii* (sub sp.) bulgaricus] 和嗜热链球菌 GIM1.540（*Streptococcus thermophilus*）四种益生菌的促进增殖作用。结果表明，WPCK-Zn 的总糖含量和蛋白质含量分别为 70.45% 和 0.19%，与 WPCK 相比均有所降低。WPCK-Zn 的锌含量为 29.39 mg/g，且仍具有多糖基本结构、官能团分布以及三螺旋结构，扫描电镜表明 WPCK-Zn 与 WPCK 相比外表更均匀光滑，热稳定性和 Zeta 电位绝对值均有所增加，且 WPCK 和 WPCK-Zn 均为非定型结晶态。体外模拟消化实验表明，WPCK 与 WPCK-Zn 都具有抗消化特性，可以有效抵抗消化系统的消化作用，从而确保进入肠道后被肠道菌群利用。益生元作用研究表明，两者对于四种益生菌都具有益生元作用，且 WPCK-Zn 的益生元作用比 WPCK 更好，WPCK-Zn 浓度为 2% 时，均对短乳杆菌、植物乳杆菌和嗜热链球菌有较好的促进增殖作用。桂郁金多糖锌具有作为一种新型补锌剂的潜力，为桂郁金多糖及其金属配合物在功能性食品或微生态制剂中的应用提供理论依据。

关键词: 桂郁金, 多糖, 金属配合物, 结构表征, 益生元

中图分类号: TS201.4　　**文献标识码:** A　　**文章编号:** 1002−0306(2026)11−0459−11

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2025110214

本文网刊:

Structural Characterization and Prebiotic Effects of *Curcuma kwangsiensis* Polysaccharide-Zinc Complex

ZHANG Xinyuan[1,2], XU Linjuan[1], WANG Weiying[1], QING Mingyi[1,2], LIANG Shuyun[1,2], CAI Jinyuan[1,2], SUN Song[1,2,*], SUN Yongjin[1,2,*]

（1.School of Food and Chemical Engineering, Liuzhou University of Technology, Liuzhou 545616, China;
2.Liuzhou Luosifen Plant Source Ingredients Research Key Laboratory, Liuzhou 545616, China）

Abstract: This study investigated the prebiotic potential of polysaccharides isolated from *Curcuma kwangsiensis* and their zinc complex. A water-soluble polysaccharide fraction (WPCK) was extracted from *C. kwangsiensis* and subsequently complexed with zinc to yield WPCK-Zn. The physicochemical properties of WPCK-Zn, including zinc content, total carbohydrate content, protein content, and aqueous solubility were systematically characterized. Structural features were elucidated using ultraviolet–visible spectroscopy, Fourier-transform infrared spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), and Zeta potential analysis. *In vitro* digestibility was assessed under simulated salivary, gastric, and intestinal conditions to evaluate resistance to enzymatic degradation. Prebiotic activity was determined by measuring the proliferative effects of WPCK

收稿日期: 2025−11−20

基金项目: 广西高校中青年教师科研基础能力提升项目（2024KY1808, 2025KY1163, 2023KY1778）。

作者简介: 张心圆（2000−）, 女, 硕士, 研究方向: 天然产物结构与活性研究, E-mail: Zhangxy3637@163.com。

*** 通信作者:** 孙松（1985−）, 男, 硕士, 讲师, 研究方向: 天然产物构效研究, E-mail: 6371073428@163.com。

孙永进（1997−）, 男, 博士, 研究方向: 天然产物构效研究, E-mail: yongjinsun@163.com。

and WPCK-Zn on four representative probiotic strains: *Lactobacillus brevis* GIM1.773, *Lactobacillus plantarum* GIM1.191, *Lactobacillus delbrueckii* sub sp. bulgaricus GIM1.155, and *Streptococcus thermophilus* GIM1.540. Results indicated that WPCK-Zn exhibited a total carbohydrate content of 70.45% and a protein content of 0.19%, both lower than those of native WPCK; its zinc content was 29.39 mg/g. Spectroscopic and microscopic analysed confirmed retention of core polysaccharide architecture, including characteristic functional groups and a triple-helix conformation. SEM revealed a more homogeneous and smoother surface morphology for WPCK-Zn relative to WPCK, accompanied by enhanced thermal stability and an increased absolute zeta potential value. Both WPCK and WPCK-Zn existed in an amorphous crystalline state. *In vitro* digestion assays demonstrated robust resistance to gastrointestinal degradation for both samples, supporting their bioavailability to colonic microbiota. Prebiotic evaluation revealed dose-dependent stimulation of all four probiotic strains, with WPCK-Zn consistently outperforming WPCK—particularly at 2% (w/v), where it significantly enhanced proliferation of *L. brevis*, *L. plantarum*, and *S. thermophilus*. Polysaccharide-Zinc complex from *Corydalis kwangsiensis* shows potential as a novel zinc supplement, providing a theoretical basis for the application of *Corydalis kwangsiensis* polysaccharides and their metal complexes in functional foods or microecological preparations.

Key words: *Curcuma kwangsiensis*; polysaccharide; metal complex; structural characterization; prebiotic

桂郁金(*Curcuma kwangsiensis*)是姜科植物温郁金、姜黄、莪术等植物的干燥块根,性温味辛,研究表明其具有活血止痛、行气郁闷、清血凉血等众多药理功效,在广西地区种植面积较大,占全国总产量的60%,且品种繁多[1−3]。桂郁金具有黄酮、挥发油、姜黄素和多糖等众多化学成分,且对其成分和药理活性作用分析是目前对桂郁金的主要研究方向[4]。而多糖是构成生命的重要物质之一,植物、动物和微生物中都含有一定含量的多糖,而桂郁金中的多糖类成分含量丰富,具有降血糖、抗氧化以及抗凝血等活性,有助于提升免疫功能,降低内分泌紊乱和肠炎的风险,具有广阔的应用前景[5]。

锌是维持人体正常的生理功能的必需微量元素之一,可以促进机体的正常生长发育、新陈代谢以及免疫功能[6−7]。但传统的补锌方式大多是从食物和补锌剂中获取锌元素,而这样摄取的无机锌容易在小肠中沉淀,从而降低锌的生物利用率[8],研究表明,多糖作为一种新型的金属离子螯合剂可以与锌元素形成多糖—锌配合物。通过研究银耳多糖[9]、桦褐孔菌多糖[10]、荷叶离褶伞多糖[11] 与锌的配合,发现多糖锌的制备工艺与反应时间、温度、pH 有关。多糖锌配合物不仅具有良好的溶解性和稳定性,而且可以改善原有多糖的生物活性,可以作为安全、健康、稳定的锌元素补充剂,以增加人体对锌等金属离子的吸收[12−14];多数相关研究表明,多糖锌配合物具有调节肠道菌群、增强肠道屏障、改善肠道免疫的作用,并且多糖锌可以作为益生元促进益生菌的增殖。

本研究旨在从桂郁金中提取粗多糖并与锌配合,检测分析桂郁金多糖锌配合物的理化性质和结构表征,通过体外模拟消化实验和益生元作用实验,研究桂郁金多糖锌配合物的最佳活性条件,为桂郁金多糖锌这种新型补锌剂在保健食品和医药保健领域的发展提供一定的理论与实验基础。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

短乳杆菌 GIM1.773(*Lactobacillus brevis*)、植物乳杆菌 GIM1.191(*Lactobacillus plantarum*)、德氏乳杆菌保加利亚亚种 GIM 1.155 [*Lactobacillus delbrueckii* (sub sp.) bulgaricus]、嗜热链球菌 GIM1.540 (*Streptococcus thermophilus*) 广东省微生物菌种保藏中心;桂郁金(*Curcuma kwangsiensis*) 购买于柳州市中药材市场;α-淀粉酶(≥ 5000 U/g)、胃蛋白酶(3000 U/g)、胰蛋白酶(≥ 2500 U/g)、胆盐 罗恩试剂;无水乙醇、七水合硫酸锌、氢氧化钠、盐酸、苯酚、硫酸、考马斯亮蓝、酒石酸钾钠、亚硫酸氢钠 四川西陇科学有限公司;葡萄糖、3,5-二硝基水杨酸、碳酸氢钠 国药集团化学试剂有限公司;刚果红 天津市科密欧化学试剂有限公司;低聚果糖(FOS,低聚果糖含量大于 90.0%,葡萄糖+蔗糖+果糖:≤10%)、牛血清白蛋白 上海麦克林生化科技有限公司;胰酶(8 × USP, Protease ≥200 U/mg enzyme powder; Amylase ≥200 U/mg enzyme powder; Lipase ≥ 16 U/mg enzyme powder) 上海阿拉丁生化科技股份有限公司;甘露糖(Man)、鼠李糖(Rha)、葡萄糖醛酸(GlcA)、半乳糖醛酸(GalA)、葡萄糖(Glc)、半乳糖(Gal)、木糖(Xyl)、阿拉伯糖(Ara)、岩藻糖(Fuc) 上海源叶生物科技有限公司;MRS 肉汤培养基、MRS 肉汤(不含葡萄糖)培养基 青岛海博生物技术有限公司;以上所用试剂均为分析纯及以上。

DF-101S 集热式恒温磁力搅拌器 巩义市予华仪器有限公司;P901 酸度计 上海佑科仪器仪表有限公司;HH-S6 数显恒温水浴锅 江苏金怡仪器科技有限公司;TD4 低速离心机 上海卢湘仪离心机有限公司;DHG-9140A 电热恒温鼓风干燥箱 上海齐欣科学仪器有限公司;AA-6880 原子吸收光谱仪、UV-2600 紫外-可见光光谱仪、IRAFLINTY-1S 傅里叶红外光谱仪 岛津仪器有限公司;SX2-4—10W 箱式电阻炉 上海一恒科技有限公司;LC-20A 高效液相色谱仪 株式会社岛津制作所;K6600 全波长酶标仪 北京凯奥科技发展有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 桂郁金多糖锌的制备 根据 Bai 等[15] 的方法

并做出适量改动，将桂郁金粉碎过筛，用 75% 的乙醇以 1∶7.5 比例进行醇提 2 次，每次 3 h，温度 70 ℃，醇提后的桂郁金粉末烘干后以 85 ℃、60 min 水提，进行 3 次，过滤去掉残渣，用无水乙醇以 1∶3 的比例进行醇沉，在 4 ℃ 条件下静置 12 h，离心弃除上清液，加入适量的蒸馏水复溶后冷冻干燥，制备得到桂郁金粗多糖（Water extracted polysaccharide from *Curcuma kwangsiensis*，WPCK）。

根据 Zhou 等[16] 的方法，将 1.0 g WPCK 溶于 450 mL 蒸馏水中，搅拌溶解 10 min，加入 0.88 g $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 后调节 pH 到 6.0，在 60 ℃ 下反应 2 h，流水透析 48 h 后，浓缩，冻干，得到桂郁金多糖锌配合物（WPCK-Zn）。

1.2.2　理化性质测定

1.2.2.1　锌含量测定　将 0.1 g 样品置于马弗炉中进行灰化，灰化后加 0.5 mL 硝酸溶解试样，定容 9.5 mL 蒸馏水溶解作为样品液。蒸馏水溶解 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 并配制浓度为 2、4、6、8、10 mg/L 的标准溶液，使用氢火焰原子吸收光谱仪（锌空心阴极灯电流 5.0 mA、狭缝宽度 0.5 nm 空气-乙炔火焰、分析波长 213.9 nm）对样品液和标准液进行检测[17]，得到锌标准曲线为 y=0.0413x−0.013（其中 x 为锌溶液浓度，mg/L；y 为吸光度），R^2=0.9976。

$$\text{锌含量}(X,\text{mg/g}) = \frac{V_0 \times (A_1 - b_1)}{k_1 \times M_0} \qquad \text{式（1）}$$

式中：V_0，定容体积，0.01 L；M_0，灰化前取样重量，0.1 g；A_1，样品液中 Zn^{2+}的吸光度；b_1，锌标准曲线中截距；k_1，锌标准曲线中斜率。

1.2.2.2　总糖含量测定　根据戴洁等[18] 的方法，采用苯酚-硫酸法对 WPCK、WPCK-Zn 进行总糖含量测定。标准曲线的绘制：取无水葡萄糖配制系列标准溶液为 0、0.02、0.04、0.06、0.08、0.1 mg/mL，各取浓度标准液 1.0 mL 于试管中，依次加入 0.5 mL 6% 苯酚溶液、2.5 mL 浓硫酸，室温静置 20 min 后，于 490 nm 处测定各管吸光度绘制总糖标准曲线。得到总糖标准曲线为 y=1.3285x−0.15（其中 x 为总糖浓度，mg/mL；y 为吸光度），R^2=0.9985

样品的总糖含量测定具体方法如下：配制多糖溶液浓度为 0.1 mg/mL，取 1 mL 多糖溶液使用相同处理方法测定其吸光度 A_2，代入总糖含量计算公式进行计算。

$$\text{总糖含量}(\%) = \frac{(A_2 - b_2) \times V_1}{k_2 \times m} \times 100 \qquad \text{式（2）}$$

式中：A_2，样品液中的吸光度值；b_2，总糖标准曲线中截距；k_2，总糖标准曲线中斜率；m，吸取多糖溶液中样品质量，0.1 mg；V_1，吸取样品体积，1 mL。

1.2.2.3　蛋白质含量测定　采用考马斯亮蓝法对 WPCK、WPCK-Zn 进行蛋白质含量测定[19]。标准曲线的绘制：配制牛血清白蛋白标准溶液（0、10、20、30、40、50 μg/mL），取 20 μL 标准溶液加入 980 μL 考马斯亮蓝染色剂，充分混合后，室温静置 3 min 在 595 nm 波长处测定各管吸光度绘制标准曲线。得到蛋白质标准曲线为 y=10.278x+0.0248（其中 x 为蛋白质浓度，mg/L；y 为吸光度），R^2=0.9919。

样品的蛋白质含量测定具体方法如下：配制多糖溶液浓度为 1 mg/mL，取 20 μL 样品溶液使用相同处理方法测定其吸光度 A_3，代入总糖含量计算公式进行计算。

$$\text{蛋白质含量}(\%) = \frac{(A_3 - b_3) \times V_2}{k_3 \times m \times 1000} \times 100 \qquad \text{式（3）}$$

式中：A_3，样品液中的吸光度值；b_3，总糖标准曲线中截距；k_3，总糖标准曲线中斜率；m，吸取多糖溶液中样品质量，mg；V_2，吸取样品体积，mL。

1.2.2.4　溶解度测定　根据尹艳等[20] 的方法测定 WPCK、WPCK-Zn 的溶解度。在 100 mg 多糖样品中加入 10 mL 蒸馏水，室温静置 90 min，充分溶解，使用低速离心机 4000 r/min 离心 30 min，除去上清液，收集试管内的沉淀，使用真空干燥箱 50 ℃ 干燥 4 h，使其烘干为粉末，称取粉末的重量。多糖样品的溶解度计算公式如下：

$$\text{溶解度}(\%) = \frac{W_0 - W_1}{W_0} \times 100 \qquad \text{式（4）}$$

式中：W_0，多糖总重量，g；W_1，沉淀粉末的重量，g。

1.2.3　结构表征

1.2.3.1　紫外-可见光谱扫描　参考 Ma 等[21] 的方法。称取 4 mg WPCK、WPCK-Zn 多糖样品，分别用 2 mL 蒸馏水溶解为样品溶液，使用紫外-可见光光度计在 200~400 nm 波长处扫描，绘制扫描曲线。

1.2.3.2　傅里叶红外光谱扫描　参考 Yang 等[22] 的方法。使用傅里叶红外光谱仪在 500~4000 cm^{-1} 波数范围下对 WPCK、WPCK-Zn 进行扫描，并绘制红外光谱图。

1.2.3.3　扫描电镜（SEM）检测　取适量样品放置于导电胶上，进行必要实验操作，采用 SU5000 扫描电子显微镜进行检测，加速电压为 5 kV，放大倍率为 500 和 1000 倍，观察多糖样品的外貌形态[23]。

1.2.3.4　Zeta 电位检测　根据陈薛[24] 的方法，配制浓度为 1 mg/mL 的样品液，并用 0.22 μm 膜过滤，采用 Zetasizer Nano-ZS 电位-粒度分析仪进行检测。

1.2.3.5　刚果红实验　根据 Li 等[25] 的方法，配制 1 mg/mL 的多糖样品溶液，取 1 mL 多糖溶液和刚果红溶液（80 μmol/L）按照 1∶1 的比例进行混匀，加入 2 mL 不同浓度梯度的 NaOH（0~1 mol/L）溶液，使用紫外-可见光光度计在 400~600 nm 波长下测定最大吸收波长（A_{max}）。

1.2.3.6　X-射线衍射检测　将其用载玻片在磨具中压平，采用 X-射线衍射仪（Cu 靶，λ=1.54056 Å）分析样品的 晶体结构，测试扫描的步长为 0.02626°，扫描

速度为 0.6565°/s, 扫描范围为 5°~90°[26]。

1.2.3.7 热重检测 根据 Zhang 等[27] 的方法, 在坩埚中称取 10 mg 多糖样品, 放入热重分析仪的炉腔内, 从 25℃ 升温至 400 ℃, 升温速率为 20 ℃/min, 以高纯氩气(99%)作为保护气(20 mL/min), 反应气(50 mL/min), 通过多糖的质量损失率来研究温度对多糖的影响。

$$质量占比(\%) = \frac{W_1}{W_0} \times 100 \quad 式(5)$$

式中: W_0, 多糖总重量, g; W_1, 煅烧余下粉末重量, g。

1.2.4 多糖抗消化特性研究 参考相关文献, 配制模拟唾液消化液、胃液消化液、小肠消化液, 并稍作修改实验方案[28]。

1.2.4.1 体外模拟唾液消化 WPCK 和 WPCK-Zn 模拟唾液消化液的配制: 称取 48 mg NaCl、60 mg KCl 及 400 mg $NaHCO_3$ 溶于 400 mL 蒸馏水中, 调节 pH 为 6.9±0.5, 后加入 α-淀粉酶 400 mg, 充分溶解后过滤, 得到模拟唾液消化液(pH6.9±0.5)。

模拟唾液消化液与 10 mg/mL 的多糖样品溶液等体积混合, 于 37 ℃ 条件下恒温反应 2 h, 分别在 0、0.5、1 h 时取出反应液 10 mL, 并立即置于沸水浴中对 α-淀粉酶进行灭活 10 min, 将灭活处理后的反应液进行冷冻干燥, 得到模拟唾液消化后的多糖粉末。

1.2.4.2 体外模拟胃液消化 WPCK 和 WPCK-Zn 模拟胃液消化液: 称取 1.24 g NaCl、0.45 g KCl、0.06 g $CaCl_2$ 及 0.24 g $NaHCO_3$ 溶于 400 mL 蒸馏水中, 调节 pH 为 2±0.5。后加入 47.2 mg 胃蛋白酶和 1 mL CH_3COONa(1 mol, pH5), 调节 pH 为 2±0.5, 得到模拟胃液消化液。

取经唾液消化后的多糖溶液与模拟胃液消化液等体积混合, 后置于 37 ℃ 条件下恒温反应 6 h, 分别在 0、1.5、3 h 时取出反应液 10 mL, 并立即置于沸水浴中对胃蛋白酶进行灭活 10 min, 将灭活处理后的反应液进行冷冻干燥, 得到模拟胃液消化后的多糖粉末。

1.2.4.3 体外模拟肠液消化 WPCK 和 WPCK-Zn 模拟小肠消化液: 称取 1.08 g NaCl、0.13 g KCl 及 0.048 g $CaCl_2$ 溶于 200 mL 蒸馏水中, 调节 pH 为 7±0.5。后加入 40 mg 胰酶、5.2 mg 胰蛋白酶和 40 mL 4% 胆盐溶液, 调节 pH 为 7±0.5。充分混匀后, 4000 r/min 离心 30 min 得到模拟肠液消化液。

取胃液消化后的样品溶液与模拟肠液消化液混合, 体积比为 10∶3, 37 ℃ 条件下恒温反应 6 h, 于 0、1.5、3 h 时分别取出 50 mL 反应液, 沸水浴中灭活 10 min, 冷冻干燥, 得到消化后的多糖粉末。

1.2.4.4 WPCK 和 WPCK-Zn 消化后总糖含量的测定 消化后总糖含量测定方法同上的 1.2.2.2。

1.2.4.5 WPCK 和 WPCK-Zn 消化后还原糖含量测定 采用 DNS 法对消化后的 WPCK 和 WPCK-Zn 进行还原糖含量的检测[29]。

1.2.4.6 WPCK 和 WPCK-Zn 消化后单糖组成的测定 参考文献 [30] 中的方法。采用 HPLC 测定 WPCK 和 WPCK-Zn 消化后的单糖组成, 对多糖组分进行酸水解和衍生化, 加入 0.5 mL PMP 和 0.5 mL 0.3 mol/L NaOH, 将混合物搅拌均匀, 70 ℃ 水浴反应 30 min, 充分反应后加入 0.5 mL 0.3 mol/L 的 HCl 和 0.5 mL 超纯水, 然后加入 1 mL 氯仿去除 PMP。获取水层, 并通过 0.22 μm 滤膜进行过滤, 后使用高效液相色谱进行检测。采用 Shimadzu HPLC 系统(LC-20AT 泵和 SPD-20A 紫外检测器), 连接 C_{18} 色谱柱(4.6×250 mm), 用于分析单糖。流动相为 PBS(1 mol/L, pH7.0)与乙腈按 82∶18(V/V)的比例混合, 流速为 1.0 mL/min, 进样量为 20 μL, 总运行时间为 25 min, 检测波长为 245 nm。选取甘露糖(Man)、鼠李糖(Rha)、葡萄糖醛酸(GlcA)、半乳糖醛酸(GalA)、葡萄糖(Glc)、半乳糖(Gal)、木糖(Xyl)、阿拉伯糖(Ara)、岩藻糖(Fuc)作为标品。

1.2.5 多糖体外益生元作用

1.2.5.1 菌株活化 配制 MRS 液体培养基, 121 ℃ 下灭菌 20 min 后, 置于无菌操作台中, 待冷却后, 分别吸取四种菌株(短乳杆菌 GIM1.773、植物乳杆菌 GIM1.191、德氏乳杆菌保加利亚亚种 GIM 1.155 和嗜热链球菌 GIM1.540)200 μL 接种于液体 MRS 培养基中, 37 ℃ 培养 48 h, 然后吸取 200 μL 于固体 MRS 培养基中培养 48 h, 挑选单个菌株于液体 MRS 培养基中再培养 12 h 备用。

1.2.5.2 不同浓度多糖对益生菌增殖的影响 分别以质量浓度为 1%、1.5%、2%、2.5%、3% 的 WPCK 和 WPCK-Zn 加入无糖 MRS 基础培养基中进行益生菌的培养, 以 FOS 为阳性对照。吸取上述培养基 250 μL, 加入 96 孔板中, 再加入 50 μL 纯化后菌落数为 10^{-6}~10^{-8} CFU/mL 的菌悬液, 在培养 24 h 时, 使用酶标仪在 600 nm 处检测吸光度, 确定其最适益生菌增殖浓度。

1.2.5.3 多糖对益生菌生长曲线的影响 参考 Sun 等[31] 的方法。配制最佳浓度的 WPCK、WPCK-Zn 培养基, 在 121 ℃ 的高压灭菌锅中灭菌 20 min, 冷却后分别加入 100 μL 已经活化的实验菌株(10^{-6}~10^{-8} CFU/mL)。于 37 ℃ 培养箱中培养 48 h, 前 24 h 每隔 2 h 测一次 OD 值, 后 24 h 每隔 6 h 测一次, 波长设置为 600 nm。

1.2.5.4 多糖对益生菌发酵 pH 的影响 配制最佳浓度的 WPCK、WPCK-Zn 为唯一碳源培养基 200 mL, 在 121 ℃ 的高压灭菌 20 min, 分装到培养瓶里面, 冷却后分别加入 100 μL 已经活化的实验菌株(10^{-6}~10^{-8} CFU/mL)。在 37 ℃ 培养箱中培养 48 h, 每隔 4 h 测一次 pH。

1.3　数据处理

所有实验均平行实验三次，使用 Excel 2021 对数据进行处理分析，结果以平均值±标准偏差（$\overline{X}$±SD）的形式表示。采用 Origin8.0 等软件进行数据处理并绘制图像，采用 SPSS Statistics27.0 软件 ANOVA 检验中邓肯检验（Duncan's text）对数据间的差异显著性进行分析（P<0.05）。

2　结果与分析

2.1　桂郁金多糖锌的理化性质分析

锌含量、总糖、蛋白质和溶解度测定实验结果如表 1 所示。WPCK 未检测到 Zn，WPCK-Zn 的锌含量为 29.39±0.19 mg/g，表明 WPCK 与 Zn 的配合物制备成功。通过对 WPCK 和 WPCK-Zn 的总糖和蛋白质含量分析发现多糖在经过锌修饰后，总糖含量显著降低（P<0.05），相关研究表明多糖锌配合物的总糖含量有一定程度降低，锌的配位反应改变了多糖中的主要基团和作用成分，从而相应地引起总糖含量降低等多方面的生物效应的变化[32−33]；而锌螯合多糖在蛋白质含量上虽有降低但效果并不显著。WPCK 和 WPCK-Zn 均具有较好的溶解性，但修饰前后溶解性变化并未发生显著性变化。Hao 等[34] 的研究表明，水溶性的增加和新基团的引入可能会改善多糖本身某些生物活性。

表 1　WPCK 和 WPCK-Zn 的理化性质

Table 1　Physicochemical properties of WPCK and WPCK-Zn

样品	锌含量(mg/g)	总糖含量(%)	蛋白质含量(%)	溶解度(%)
WPCK	ND	88.69±0.13^a	0.23±0.07^a	99.93±0.03^a
WPCK-Zn	29.39±0.19	70.45±0.17^b	0.19±0.06^a	99.82±0.01^a

注：ND：未测出；同一列中，不同字母之间表示具有显著性差异，P<0.05。

2.2　桂郁金多糖锌的结构表征

2.2.1　多糖锌的紫外光谱分析　WPCP、WPCP-Zn 紫外扫描图谱如图 1 所示。多糖中的核酸、蛋白质因其共轭双键的作用下会分别在波长 260 nm 和 280 nm 处具有吸收峰，而图 1 中多糖紫外光谱扫描曲线平滑，且在波长 260 nm 和 280 nm 处均没出现吸收峰，表明 WPCK 和 WPCK-Zn 没有核酸、蛋白质或两者的含量极低，该测量结果与蛋白质含量测定结果一致。

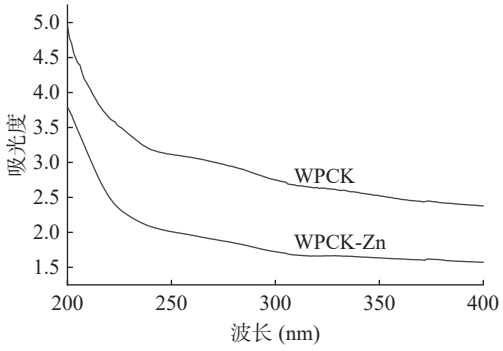


图 1　紫外扫描图谱

Fig.1　UV scanning spectra

2.2.2　多糖锌的傅里叶红外光谱分析　WPCK 和 WPCK-Zn 的红外光谱如图 2 所示。在 3400 cm^{-1} 附近，两种多糖都出现了宽峰，这是由多糖分子内 O-H 的伸缩振动所导致的；而在 2900 cm^{-1} 处，则出现一个 C-H 伸缩振动峰；在 1645 cm^{-1} 处，可以观察到 C=O 伸缩振动引起的吸收峰。上述都是多糖的典型特征吸收峰，表明 WPCK 和 WPCK-Zn 均保有多糖的基本结构以及官能团分布[35]。通过对比二者峰型，发现在 1424 cm^{-1} 吸收峰（C-H 弯曲振动）、1151 cm^{-1} 处吸收峰（C-O 伸缩振动）、1012 cm^{-1} 吸收峰（C-O-C 伸缩振动）、850 cm^{-1} 处吸收峰（C-H 弯曲振动）处均出现明显差异，峰型更宽或更尖锐，此类差异可能与锌的配位作用有关，锌离子可能与多糖链上氧原子（如羟基-OH 或醚键 C-O-C 中的氧）发生配位，从而导致多糖中 C-O 和 C-H 的振动模式发生变化[36]。

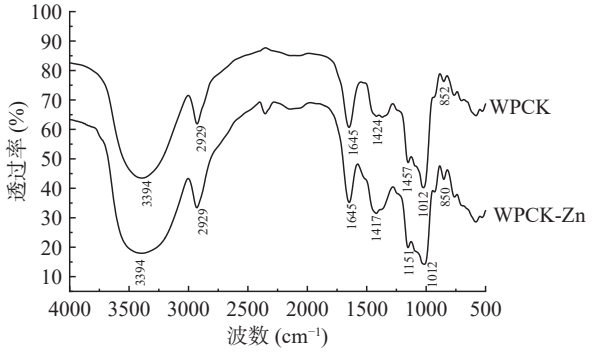


图 2　WPCK、WPCK-Zn 红外光谱图

Fig.2　WPCK and WPCK-Zn infrared spectra

2.2.3　多糖锌的扫描电镜（SEM）分析　WPCK、WPCK-Zn 的 SEM 扫描结果如图 3 所示，WPCK 和 WPCK-Zn 的表面形态有明显的差异。从图 3a、c 可以看出，WPCK 显示出不规则的块状结构，表面粗糙，颗粒之间有较多的孔隙；WPCK-Zn 显示出较为细长的片状或纤维状结构，颗粒之间的排列更加有

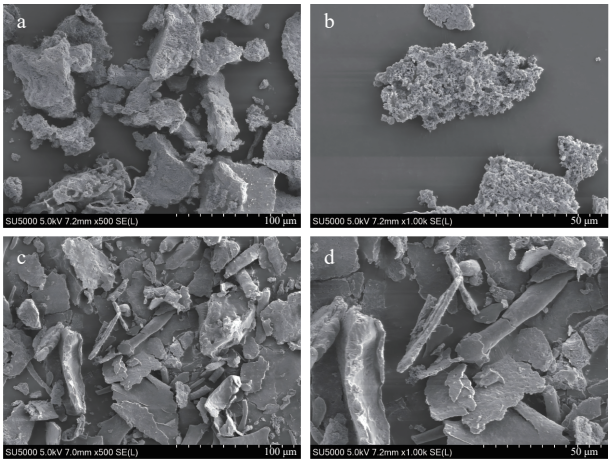


图 3　WPCK、WPCK-Zn 的电镜扫描图

Fig.3　Scanning electron microscopy images of WPCK and WPCK-Zn

注：a：WPCK 500×；b：WPCK 1000×；c：WPCK-Zn 500×；d：WPCK-Zn 1000×。

序。从图 3b、d 可以看出 WPCK 表面结构表现出不规则块状、粗糙多孔的结构，WPCK-Zn 为细长的片状结构、表面更均匀的结构，这可能是由于 WPCK 与锌离子的配合使得分子间的相互作用力增强，通过物理吸附（如静电引力、范德华力等非共价力）从而导致了这种不同的表面形态。扫描电镜结果表明锌与 WPCK 的配合不仅使得空间结构发生了变化，还使多糖的表面结构发生改变[37]。

2.2.4 多糖锌的 Zeta 电位分析 Zeta 电位也称为电势，可以在一定程度上反映多糖分子的稳定性。Zeta 电位的绝对值越大，表明多糖分子在体系中越容易分散或溶解，稳定性越高[38]。经检测 WPCK 和 WPCK-Zn 的 Zeta 电位，图 4 结果表明 WPCK 和 WPCK-Zn 带负电荷，且 WPCK-Zn 的电位绝对值大于 WPCK，由此说明 WPCK 经过锌配合后，其稳定性和分散性得到提高。

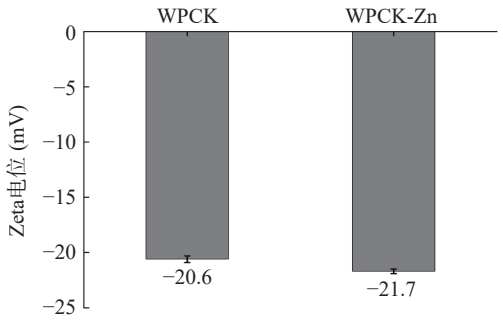


图 4 WPCK 和 WPCK-Zn 的 Zeta 电位图

Fig.4 Zeta potential graph of WPCK and WPCK-Zn

2.2.5 多糖锌的刚果红实验分析 WPCK、WPCK-Zn 的刚果红测试结果如图 5 所示。具有三螺旋结构的多糖能与刚果红溶液在碱性条件下络合形成配合物。与刚果红溶液相比，多糖-刚果红复合物的最大吸收波长会随着碱性浓度的增加而增加，即发生红移，而当 NaOH 溶液浓度大于某一浓度后，多糖-刚果红复合物的三螺旋结构解旋，最大吸收波长急剧下降[39]。图 5 表明，在 NaOH 浓度小于 0.05 mol/L 时 WPCK 与 WPCK-Zn 的最大吸收波长随 NaOH 浓度增大而增大，发生红移；当浓度大于 0.05 mol/L WPCK 与 WPCK-Zn 最大吸收波长逐渐降低，表明三螺旋结构被破坏。结果说明 WPCK、WPEP-Zn 具有多糖的三螺旋结构。

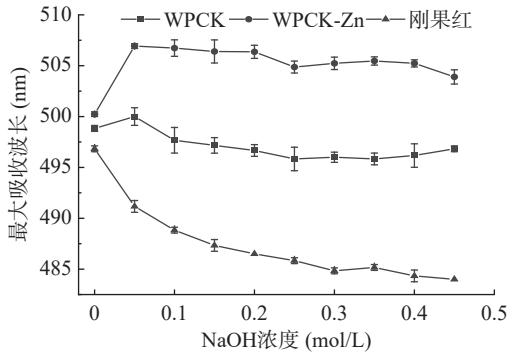


图 5 刚果红实验图谱

Fig.5 Congo red experimental atlas

2.2.6 多糖锌的 X-射线衍射分析 通过 X 射线衍射技术，可以对多糖的晶体构型进行深入分析，WPCK、WPCK-Zn 的 XRD 扫描结果如图 6 所示。WPCK 与 WPCK-Zn 的衍射图在 2θ=20°、2θ=17°有明显的结晶度峰。WPCK 和 WPCK-Zn 的 X 射线衍射强度曲线基本一致，尤其是在 2θ 角为 20°附近，衍射峰的形状圆滑，表明它们的晶体结构为非定型的结晶态。说明这两种多糖均以非定型的结晶态存在。在 2θ=17°处，发现 WPCK-Zn 的峰型更为明显，这种峰型的增强通常与结晶区域或类型的改变有关[40]，可能在 WPCK 与锌配合的过程中通过分子间相互作用（如配位键），使 WPCK-Zn 整体结晶度提高，但并未改变其以非定型结晶态为主的基本性质[41]。根据相关文献研究，结晶度可能与溶解度呈负相关，溶解性越好，其相对结晶度越低[42]。而结果表明，WPCK 与 WPCK-Zn 具有较好的溶解性，且 WPCK-Zn 的溶解度稍弱于 WPCK，这与溶解性测定结果相互印证。

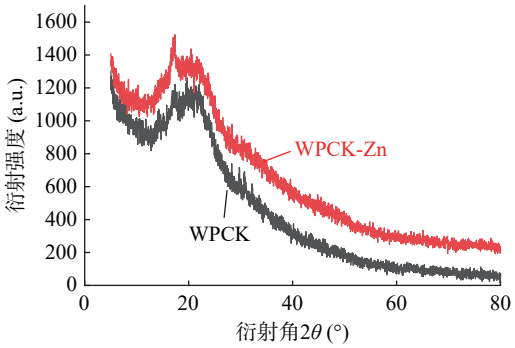


图 6 WPCK、WPCK-Zn XRD 衍射图

Fig.6 XRD diffraction patterns of WPCK and WPCK-Zn

2.2.7 多糖锌的热重分析 WPCK、WPCK-Zn 的热重分析如图 7 所示，WPCK、WPCK-Zn 的热失重可以分为两个阶段来分。在第一个阶段，当温度上升至 130 ℃ 时多糖失去吸附水，WPCK、WPCK-Zn 的质量占比为 85.41% 和 85.49%。随着温度的上升，WPCK、WPCK-Zn 的重量变化趋于平缓。第二个失

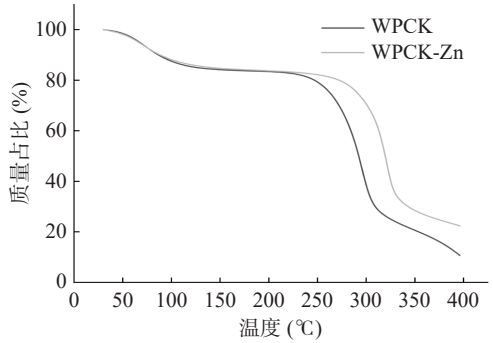


图 7 WPCK 和 WPCK-Zn 的热重分析图

Fig.7 Thermogravimetric analysis (TGA) curves of WPCK and WPCK-Zn

重阶段发生在 220 ℃ 到 330 ℃ 时，WPCK、WPCK-Zn 的质量占比分别为 24.98% 和 33.14%，多糖的失重曲线急剧下降，说明多糖的结构发生分解，重量减小。在 330 ℃ 之后多糖重量变化开始趋于平缓，这时多糖处于缓慢碳化阶段，大部分变成灰分和无机成分。经热重分析可以看出，WPCK-Zn 的稳定性相较高于 WPCK。可能是糖链上的-COO-、-CH_3、-OSO_3 与锌离子建立配位键，使结构更加稳定，从而在加热时减少 WPCK-Zn 的质量损失[27]。

2.3　多糖锌的抗消化特性分析

2.3.1　消化后产物总糖含量测定分析　WPCK、WPCK-Zn 通过体外模拟消化后总糖含量的变化如表 2 所示。结果表明，消化后 WPCK 与 WPCK-Zn 的总糖含量具有显著差异（P<0.05）。通过与 WPCK-Zn 消化前的总糖含量进行对比，发现消化后 WPCK-Zn 总糖含量升高，这可能是由于模拟消化时使部分锌离子从多糖锌的配合物中解离出来，而消化液中的蛋白酶、胆盐等成分也可能与锌离子相互作用，均可能使得多糖链更充分地暴露出来，从而导致消化后 WPCK-Zn 总糖含量升高。

表 2　WPCK、WPCK-Zn 模拟消化后总糖含量

Table 2　Total sugar content after simulated digestion of WPCK and WPCK-Zn

消化后样品	总糖含量(%)
WPCK	62.02±0.03^{b}
WPCK-Zn	73.02±0.14^{a}

注：同一列中不同字母之间表示具有显著性差异，P<0.05。

2.3.2　消化后产物还原糖的测定分析　多糖中糖苷键的断裂会引起还原糖含量的增加，采用 DNS 法可以进行测定。如表 3 所示，在唾液消化阶段，WPCK 和 WPCK-Zn 还原糖含量在 0.5 h 时无显著变化（P>0.05），并均在消化 1 h 后出现显著升高（P<0.05）。在胃液消化 1.5 h 后，WPCK 和 WPCK-Zn 的还原糖含量均有所降低，发生显著变化（P<0.05），这是由于在胃液较低的 pH 环境下，导致多糖开始降解，但持续消化 3 h 后，二者均呈现上升趋势，但 WPCK 出现显著上升，而 WPCK-Zn 的上升趋势并不显著。在小肠消化阶段，WPCK、WPCK-Zn 的还原糖最终变化至 0.4984 和 0.5084 mg/mL，在小肠消化之后 WPCK、WPCK-Zn 的还原糖发生显著增加（P<0.05），模拟消化液中的还原糖含量增加，说明两种多糖在经唾液、胃液、肠液消化之后，其他非还原糖被此三道消化过程消化、降解为部分还原糖。

表 3　多糖消化后还原糖含量

Table 3　Content of reducing sugars after polysaccharide digestion

模拟消化	时间(h)	WPCK还原糖含量（mg/mL）	WPCK-Zn还原糖含量（mg/mL）
唾液消化	0	0.2063±0.0021^{b}	0.1994±0.0056^{b}
	0.5	0.2098±0.0014^{b}	0.1986±0.0029^{b}
	1	0.2228±0.0108^{a}	0.2054±0.0088^{a}
胃液消化	0	0.4541±0.0265^{b}	0.4509±0.0362^{a}
	1.5	0.4330±0.0020^{c}	0.4070±0.0061^{b}
	3	0.4723±0.0089^{a}	0.4092±0.0072^{b}
小肠消化	0	0.4439±0.0339^{c}	0.4246±0.0188^{c}
	1.5	0.4799±0.0019^{b}	0.4920±0.0017^{b}
	3	0.4984±0.0082^{a}	0.5084±0.0221^{a}

注：每个消化阶段同一指标不同小写字母之间表示具有显著性差异，P<0.05。

2.3.3　消化产物游离单糖的测定分析　根据表 4 和表 5 的多糖消化后的单糖组成分布可知，WPCK、WPCK-Zn 的主要单糖组成葡萄糖（Glc）的含量最多。对 WPCK 消化后单糖组成分析发现，在唾液消化和胃液消化过程中 Man 变化较为明显，但 变化趋势相反，而在小肠消化 阶段五种单糖均存在明显变化，尤其是半乳糖醛酸（GalA）和阿拉伯糖（Ara）。经过三个阶段的消化过后，对比各单糖消化始终的含量变化，发现 WPCK-Zn 中除葡萄糖外的其他单糖组成在三种模拟消化阶段后占比大部分有所降低，这与 WPCK 消化后的单糖组成分布表现结果基本一致；不同的是，对比 WPCK 与 WPCK-Zn 发现，WPCK 中 Gal 在经三道消化后分布占比有少量提升，而 WPCK-Zn 中则是 Man 有此变化；并且发现各葡萄糖仍为样品的主要单糖成分，说明 WPCK与 WPCK-Zn 在不同阶段消化均能保持相对稳定不被消化液裂解糖苷键产生游离单糖。

表 4　WPCK 消化后单糖组成分布

Table 4　Monosaccharide composition distribution after digestion of WPCK

模拟消化	时间(h)	单糖组成分布占比(%)				
		Man	GalA	Glc	Gal	Ara
唾液消化	0	6.74	2.17	89.68	0.57	0.85
	0.5	9.08	3.15	86.98	0.24	0.54
	1	10.15	2.66	85.95	0.50	0.75
胃液消化	0	8.88	3.86	80.61	0.81	1.07
	1.5	9.01	2.94	85.28	0.55	0.53
	3	3.28	3.48	91.52	0.87	0.86
小肠消化	0	4.93	6.21	84.06	1.97	2.83
	1.5	6.29	1.45	89.95	2.21	0.10
	3	5.07	0.04	93.83	0.98	0.08

表 5　WPCK-Zn 消化后单糖组成分布

Table 5　Monosaccharide composition distribution after digestion of WPCK-Zn

模拟消化	时间(h)	单糖组成分布占比(%)				
		Man	GalA	Glc	Gal	Ara
唾液消化	0	3.50	3.06	90.64	0.95	1.85
	0.5	2.57	3.27	91.97	0.60	1.58
	1	1.08	6.41	91.26	0.47	0.79
胃液消化	0	0.35	2.17	96.77	0.43	0.28
	1.5	0.45	2.64	95.82	0.56	0.53
	3	0.51	2.76	95.33	0.63	0.76
小肠消化	0	8.39	2.76	87.04	1.35	0.46
	1.5	2.46	6.03	89.80	0.88	0.84
	3	3.71	1.90	93.68	0.56	0.15

2.4 多糖锌的体外益生元作用

2.4.1 不同浓度多糖锌对益生菌增殖的影响 不同浓度多糖对益生菌增殖的影响结果如图 8 所示。培养 24 h 后四种益生菌(短乳杆菌 GIM1.773、植物乳杆菌 GIM1.191、德氏乳杆菌保加利亚亚种 GIM 1.155 和嗜热链球菌 GIM1.540)生长处于稳定期,通过对比不同浓度碳源培养基中的益生菌在 24 h 时不同浓度菌液的 OD_{600} 值,可以确定四种益生菌生长的最佳多糖浓度的培养基。在以 WPCK-Zn 为唯一碳源的培养基中,对四种益生菌的最佳生长浓度依次分别为 2%、2%、2.5%、2%;在以 WPCK 为唯一碳源的培养基中,对四种益生菌的最佳生长浓度依次分别为 2.5%、2.5%、2.5%、2%。通过显著性分析可知,在不同浓度下,FOS 对四种益生菌的促进增殖作用与 WPCK 和 WPCK-Zn 之间均具有显著性差异(P<0.05),表明实验中 FOS 作为阳性对照可以较好地促进益生菌的增殖,通过控制样品浓度,可以使 WPCK-Zn 作用效果更接近 FOS,尤其是植物乳杆菌(图 8 b)和嗜热链球菌(图 8 d);而在最佳生长浓度条件下,WPCK-Zn 对植物乳杆菌的增殖效果最好,吸光度值为 2.07,此时 FOS 的吸光度值为 2.21,WPCK 的吸光度值仅为 1.74;WPCK-Zn 对短乳杆菌的增殖效果最差,吸光度最大仅为 1.85,此时 FOS 吸光度值为 2.27,WPCK 的吸光度值仅为 1.61。结果表明 WPCK-Zn、WPCK 均具有较好地促进益生菌增殖效果,且 WPCK-Zn 的效果比 WPCK 更佳,但均弱于 FOS。

2.4.2 多糖锌对益生菌生长曲线的影响分析 最佳浓度下的 WPCK、WPCK-Zn 对益生菌生长曲线的影响结果如图 9 所示。在分别以 WPCK、WPCK-Zn 为碳源的培养基中,四个菌种均在培养 20 h 左右时菌液浓度达到最大值;且在 WPCK-Zn 的培养基中四个菌种的 OD_{600} 值均大于 WPCK,但均未达到阳性对照 FOS 的作用效果;随着培养时间加长,菌液浓度开始下降且 WPCK-Zn 变化幅度较 WPCK 更小。结果表明,在相同浓度下 WPCK-Zn 对 4 种益生菌促进增殖和维持生长的效果高于 WPCK,这说明 WPCK 在经过锌的配合后对益生菌的生长具有良好的促进作用,是一种具有发展潜力的益生元。

2.4.3 多糖锌对益生菌发酵 pH 的影响 益生菌在利用糖类物质生长代谢时,会产生酸性代谢产物,因此可以通过 pH 的变化间接反映益生菌的增殖。从图 10 的 pH 变化曲线可以看出,含有 WPCK 和 WPCK-Zn 的培养基在培养 5 h 后出现了 pH 有较大程度地降低,说明此时菌种开始生长,代谢活跃,酸性代谢产物开始大量产生,20 h 之后细菌生长达到生长稳定期,pH 基本保持不变。从结果可以看出 WPCK-Zn 对四个菌种的 pH 影响要大过 WPCK,说明了 WPCK-Zn 能够更好地被益生菌分解和利用,但与阳性对照 FOS 相比还是略有不足。

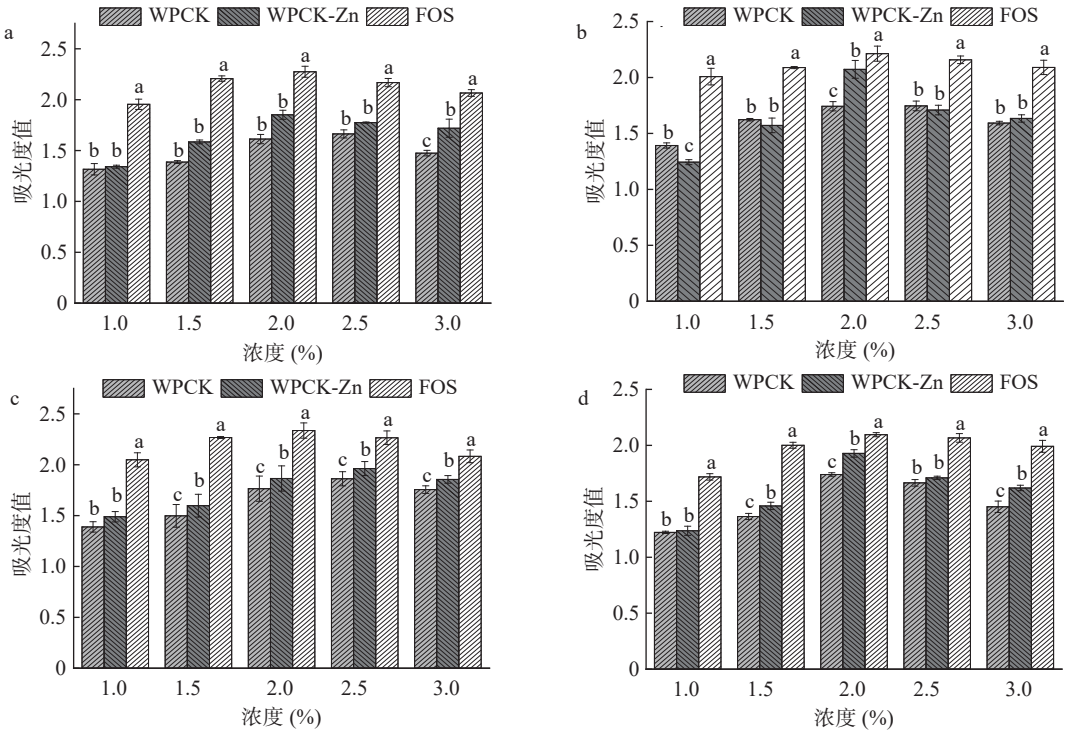


图 8 不同浓度多糖对益生菌吸光度值的影响

Fig.8 Impact of different concentrations of polysaccharides on the optical density values of probiotics

注:a:对短乳杆菌的影响;b:对植物乳杆菌的影响;c:对德氏乳杆菌保加利亚亚种的影响;d:对嗜热链球菌的影响;同一浓度下不同字母表示不同样品之间具有显著性差异,P<0.05;图 9、图 10 同。

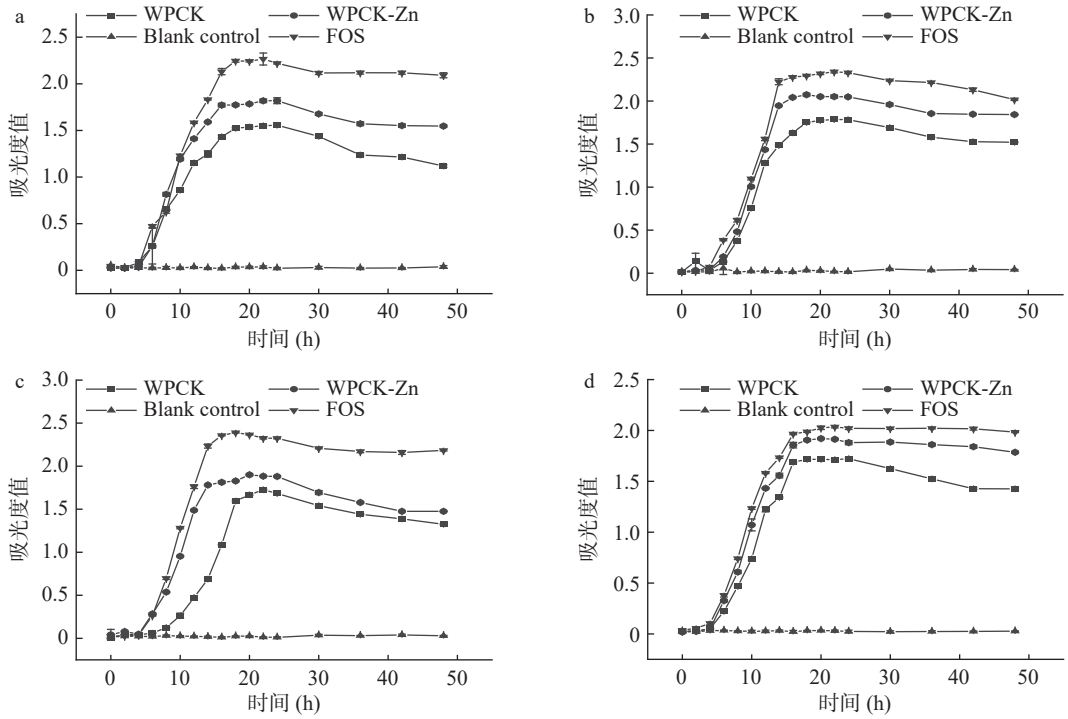


图 9　多糖对不同益生菌生长曲线的影响

Fig.9　Effect of polysaccharides on the growth curves of different probiotics

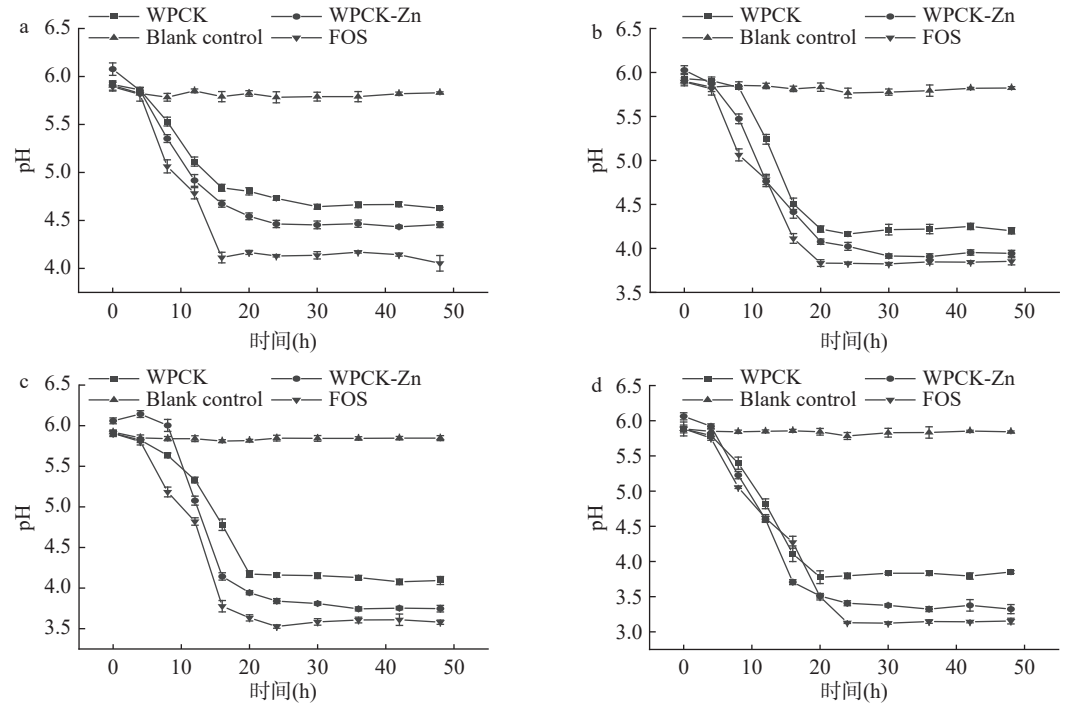


图 10　多糖对不同益生菌 pH 的影响

Fig.10　Effect of polysaccharides on the pH values of different probiotics

3　结论

本研究以桂郁金水提多糖(WPCK)为原料，与七水硫酸锌配位制备桂郁金多糖锌配合物(WPCK-Zn)，开展了理化性质、结构表征、抗消化特性及益生元活性的研究。研究结果表明成功制得的 WPCK-Zn 锌含量达 29.39±0.19 mg/g，但总糖含量显著降低(P<0.05)，蛋白质含量和溶解性未发生显著变化，说明 WPCK 与锌通过配位反应只影响总糖含量。结构表征表明，WPCK 与锌配位后仍保留多糖基本骨架、官能团分布及三螺旋结构，且表面形貌更均匀光滑，热稳定性与 Zeta 电位绝对值有所提升，WPCK 与 WPCK-Zn 均呈非定型结晶态。这些变化共同揭示了锌离子与多糖链间形成了稳定的相互作用，改善了多糖的物化稳定性。体外模拟消化实验显示，两种多糖均具备抗消化特性，可抵抗消化系统降解并完整进入肠道，具备了作为结肠靶向递送载体和微生物碳源

的先决条件；益生元活性研究进一步证实，WPCK 与 WPCK-Zn 对植物乳杆菌、德氏乳杆菌保加利亚亚种等四种益生菌均有增殖作用，且 WPCK-Zn 的益生元效果优于 WPCK，这更表明了多糖锌配合物不仅具有补锌潜能，更可能具有通过改变多糖的微观结构或提供协同效应，从而强化其益生元功能的作用。

本研究从分子结构与功能活性层面，明确了桂郁金多糖锌配合物的结构特征与生物活性优势，证实其兼具补锌功能与益生元活性，为桂郁金多糖的高值化利用提供了理论依据，也为新型补锌剂与功能性微生态制剂的研发提供了新的候选材料，对推动药食同源资源在保健食品、医药保健领域的应用具有重要实用价值。但仍存在一定局限性，本研究尚难以深入阐明 WPCK 与锌离子的配位位点及配位机制，且未开展动物体内实验以验证 WPCK-Zn 的生物利用度、补锌效率及调节肠道菌群的具体作用路径。后续研究可借助 X 射线光电子能谱、核磁共振等技术解析 WPCK-Zn 的精准配位结构；通过构建动物模型，探究 WPCK-Zn 在体内的代谢过程、组织分布及生理功能；也可以开展 WPCK 与其他微量元素的配位研究，开发多功效配合多糖金属配合物，为桂郁金资源的深度开发奠定更坚实的基础。

© The Author(s) 2026. 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] 胡明霞, 邓艳萍, 何永芸, 等. 桂郁金醇提物对脂多糖致小鼠肺损伤的保护作用研究[J]. 中国畜牧兽医, 2024, 51(8): 3652−3661. [HU Mingxia, DENG Yanping, HE Yongyun, et al. Protective effect of alcohol extract from *Curcuma kwangsiensis* on lung injury induced by LPS in mice[J]. China Animal Husbandry & Veterinary Medicine, 2024, 51(8): 3652−3661.]

[2] 李泽宇, 郝二伟, 杜正彩, 等. 桂郁金研究进展及基于质量标志物的保肝、抗肿瘤机制分析[J]. 中国中药杂志, 2022, 47(7): 1739−1753. [LI Zeyu, HAO Erwei, DU Zhengcai, et al. Research progress of *Curcuma kwangsiensis* root tubers and analysis of liver protection and anti-tumor mechanisms based on Q-markers[J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2022, 47(7): 1739−1753.]

[3] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典-三部[M]. 2020 年版. 北京: 中国医药科技出版社, 2020. [Chinese Pharmacopoeia Commission. People's republic of China (PRC) pharmacopoeia-part III [M]. 2020 Edition. Beijing: China Medical Science Press, 2020.]

[4] CHUN S, GOPAL J, MUTHU M. Antioxidant activity of mushroom extracts/polysaccharides: Their antiviral properties and plausible AntiCOVID-19 properties[J]. Antioxidants, 2021, 10(12): 1899.

[5] 关媛, 严淑昕, 钱少林, 等. 桂郁金多糖结构表征及其体外抗氧化活性研究[J]. 中成药, 2023, 45(12): 4166−4170. [GUAN Yuan, YAN Shuxin, QIAN Shaolin, et al. Structural characterization and antioxidant activity of polysaccharides from *Curcuma aromatica in vitro*[J]. Chinese Traditional Patent Medicine, 2023, 45(12): 4166−4170.]

[6] KIOURI D P, TSOUPRA E, PEANA M, et al. Multifunctional role of zinc in human health: An update[J]. EXCLI Journal, 2023, 22: 809−827.

[7] ROOHANI N, HURRELL R, KELISHADI R, et al. Zinc and its importance for human health: An integrative review[J]. Journal of Research in Medical Sciences, 2013, 18(2): 144−157.

[8] LIU Yi, NIU Chaofei, WANG Yi, et al. Preparation, structural characteristics and antioxidant activity of polysaccharide and its metal chelates from the peel of *Dioscorea oppositifolia* L[J]. Natural Product Research, 2025, 39(1): 119−126.

[9] WU Xinyi, DING Xiao, ZHANG Ze, et al. Characterization, antioxidant activities and optimization of preparation process of a *Auricularia polytricha* polysaccharide-zinc (II) complex[J]. American Journal of Biochemistry and Biotechnology, 2021, 17(1): 118−129.

[10] DING Xiao, WU Xinyi, ZHANG Ze, et al. Characterization, optimization of preparation process of an *Inonotus obliquus* polysaccharide-Zinc (II) complex and its antioxidant activities[J]. Biotechnology & Biotechnological Equipment, 2021, 35(1): 1274−1283.

[11] XU Bing, DAI Yi, HONG Jing, et al. Optimization of chelating process of polysaccharides of *Lyophyllum decastes* with zinc and its antioxidant activity[J]. Current Research in Bioinformatics, 2020, 9(1): 26−34.

[12] 高然, 苏赟, 陈俊德, 等. 硫酸软骨素螯合锌的制备、表征及体外生物活性[J]. 食品工业科技, 2022, 43(9): 194−202. [GAO Ran, SU Yun, CHEN Junde, et al. Preparation, characterization and *in vitro* bioactivity of chondroitin sulfate chelated zinc[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(9): 194−202.]

[13] YAN Youyu, YUAN Shuai, MA Haohai, et al. Structural modification and biological activities of carboxymethyl *Pachymaran*[J]. Food Science & Nutrition, 2021, 9(8): 4335−4348.

[14] 张雅施, 李文文, 宗爱珍, 等. 菊芋多糖锌的制备及其抗氧化活性评价[J]. 食品工业科技, 2023, 44(12): 251−259. [ZHANG Yashi, LI Wenwen, ZONG Aizhen, et al. Preparation and antioxidant activity evaluation of Jerusalem artichoke polysaccharide-Zn complex[J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(12): 251−259.]

[15] BAI Xinyu, LIU Ping, SHEN Hengyan, et al. Water-extracted *Lonicera japonica* polysaccharide attenuates allergic rhinitis by regulating NLRP3-IL-17 signaling axis[J]. Carbohydrate Polymers, 2022, 297: 120053.

[16] ZHOU Hongfu, WANG Ziyao, KE Qinhao, et al. Preparation and characterisation of Qingzhuan dark tea polysaccharide–zinc[J]. Food Science and Technology, 2022, 42: e32022.

[17] 车曦. 黑化金丝小枣多糖锌复合物结构表征及其抗结肠炎活性研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2025. [CHE Xi. Structural characterization and anti-colitis activity of polysaccharide-zinc complex of blackened *Zizyphus jujuba* Mill[D]. Tai'an: Shandong Agricultural University, 2025.]

[18] 戴洁, 周子明, 刘敬. 苯酚-硫酸比色法检测白芨多糖含量的分析[J]. 中国处方药, 2021, 19(3): 33−35. [DAI Jie, ZHOU Ziming, LIU Jing. The analyzing of detecting *Bletilla striata* polysaccharide by phenol sulfuric acid colorimetry[J]. Journal of China Prescription Drug, 2021, 19(3): 33−35.]

[19] LI Junchi, CHEN Zhongxuan, SHI Huimin, et al. Ultrasound-assisted extraction and properties of polysaccharide from *Ginkgo biloba* leaves[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2023, 93: 106295.

[20] 尹艳, 宋冠华, 李周玉, 等. 水溶性大豆多糖溶解性的研究[J]. 惠州学院学报, 2009, 29(3): 13−16. [YIN Yan, SONG Guanhua, LI Zhouyu, et al. Study on the solubility of soluble soybean

polysaccharides[J]. Journal of Huizhou University, 2009, 29(3): 13−16.]
[21] MA Fengwei, WEN Qihua, DENG Qingfang, et al. Preparation of high selenized *Gastrodia elata* blume polysaccharide and its immunomodulatory effects on $RAW_{264.7}$ cells and cyclophosphamide-treated mice[J]. Pakistan Journal of Zoology, 2025, 57(2): 747−758.
[22] YANG Wenjian, HUANG Gangliang. Extraction, structural characterization, and physicochemical properties of polysaccharide from purple sweet potato[J]. Chemical Biology & Drug Design, 2021, 98(6): 979−985.
[23] 孙永进. 西番莲果皮多糖的纯化、结构表征及体外降脂活性研究[D]. 桂林: 桂林理工大学, 2023. [SUN Yongjin. *In vitro* lipid-lowering activity, purification, structural characterization of polysaccharides fractionated from *Passiflora edulis* peel[D]. Guilin: Guilin University of Technology, 2023.]
[24] 陈薛. 不同茶树品种鲜叶多糖的理化性质和抗氧化活性比较研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2022. [CHEN Xue. Comparative study on the physicochemical characteristics and antioxidant activity of the polysaccharides from fresh leaves of different tea cultivars [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2022.]
[25] LI Hui, LIU Ming, LIU Zikun, et al. Purification, structural characterization, and antitumor activity of a polysaccharide from *Perilla* seeds[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2023, 24(21): 15904.
[26] 孙永进, 王泓杰, 黄静, 等. 羧化壳聚糖-果胶基纳米银的制备、结构表征及抗氧化活性分析[J]. 食品工业科技, 2025, 46(12): 91−100. [SUN Yongjin, WANG Hongjie, HUANG Jing, et al. Preparation, structural characterization and antioxidant activity of carboxylated chitosan-pectin-based silver nanoparticles[J]. Science and Technology of Food Industry, 2025, 46(12): 91−100.]
[27] ZHANG Man, ZHAO Hong, SHEN Yu, et al. Preparation, characterization and antioxidant activity evaluation *in vitro* of *Fritillaria ussuriensis* polysaccharide-zinc complex[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 146: 462−474.
[28] 薛卫. 金针菇根多糖的体外消化及其对肠道菌群的影响[D]. 上海: 上海海洋大学, 2022. [XUE Wei. *In vitro* digestion of *Flammulina velutipes* root polysaccharide and its effect on intestinal flora[D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2022.]
[29] LIU Chuan, MIAO Yu, ZHAO Jingwen, et al. *In vitro* simulated digestion of different heat treatments sweet potato polysaccharides and effects on human intestinal flora[J]. Food Chemistry, 2025, 463: 141190.
[30] HUSSAIN M, ULLAH KHAN A, SAEED F, et al. Physicochemical characterization of cereal bran cell wall with special reference to its rheological and functional properties[J]. International Journal of Food Properties, 2022, 25(1): 305−314.
[31] SUN Y J, GUAN Y, KHOO H E, et al. *In vitro* assessment of chemical and pre-biotic properties of carboxymethylated polysaccharides from *Passiflora edulis* peel, xylan, and *Citrus* pectin[J]. Frontiers in Nutrition, 2021, 8: 778563.
[32] LI Wenwen, QIU Zhichang, MA Yue, et al. Preparation and characterization of ginger peel polysaccharide–Zn (II) complexes and evaluation of anti-inflammatory activity[J]. Antioxidants, 2022, 11(12): 2331.
[33] BAI Xinyan, QIU Zhichang, ZHENG Zhenjia, et al. Preparation and characterization of garlic polysaccharide-Zn (II) complexes and their bioactivities as a zinc supplement in Zn-deficient mice[J]. Food Chemistry, 2022, 15: 100361.
[34] HAO Hui, CUI Chun, XING Yuqing, et al. Sulfation of the extracellular polysaccharide from the edible fungus *Stropharia rugosoannulata* with its antioxidant activity[J]. Journal of Future Foods, 2023, 3(1): 37−42.
[35] 赵宇哲. 泽泻叶多糖锌的制备、表征及其对腹泻的防治作用研究[D]. 雅安: 四川农业大学, 2024. [ZHAO Yuzhe. Preparation and characterization of polysaccharide zinc from *Alisma orientalis* leaves and its preventive and therapeutic effects on diarrhea [D]. Ya'an: Sichuan Agricultural University, 2024.]
[36] 杜利月, 赵新如, 王飞. 香菇多糖锌螯合物的制备及结构表征和体外抗氧化活性研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(4): 290−298. [DU Liyue, ZHAO Xinru, WANG Fei. Preparation, structure characterization and *in vitro* antioxidant activity of lentinan-znic chelate[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2023, 14(4): 290−298.]
[37] DONG Jinman, LI Hongmei, MIN Weihong. Preparation, characterization and bioactivities of *Athelia rolfsii* exopolysaccharide-zinc complex (AEPS-zinc)[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 113: 20−28.
[38] 祝钢, 鞠梦楠, 崔守琦, 等. 大豆蛋白/表没食子儿茶素没食子酸酯纳米复合颗粒制备 Pickering 乳液及其性质研究[J]. 食品科技, 2020, 45(9): 221−226. [ZHU Gang, JU Mengnan, CUI Shouqi, et al. Preparation and characterization of Pickering emulsion stabilized by soybean protein/epigallocatechin gallate nanocomposite particles[J]. Food Science and Technology, 2020, 45(9): 221−226.]
[39] 温启华, 陆逸昊, 杨露芳, 等. 硒化天麻多糖的制备、结构表征及其抗氧化活性评价[J]. 食品工业科技, 2024, 45(3): 18−30. [WEN Qihua, LU Yihao, YANG Lufang, et al. Preparation, structure characterization and antioxidant activity evaluation of selenized *Gastrodia elata* polysaccharides[J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(3): 18−30.]
[40] 谢佳琪, 赵洁. 发酵乳中乳酸菌菌株间互作机制及其对产品特性影响的研究进展[J]. 食品工业科技, 2023, 44(17): 1−7. [XIE Jiaqi, ZHAO Jie. Interaction mechanism of lactic acid bacteria in fermented milk and its effect on product characteristics[J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(17): 1−7.]
[41] GUO Xiaoyu, KANG Ji, XU Zhiyuan, et al. Triple-helix polysaccharides: Formation mechanisms and analytical methods[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 262: 117962.
[42] LÓPEZ-LEGARDA X, ARBOLEDA-ECHAVARRÍA C, PARRA-SALDÍVAR R, et al. Biotechnological production, characterization and *in vitro* antitumor activity of polysaccharides from a native strain of *Lentinus crinitus*[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 164: 3133−3144.