

铁皮石斛多糖中乙酰基含量对其流变性、质构及抗氧化性的影响

陈思伊, 唐文*

(上海应用技术大学香料香精化妆品学部 上海 201418)

摘要 铁皮石斛多糖(DOP)中的乙酰基含量对其凝胶性和抗氧化能力的影响尚未有文献报道。本研究通过非均相脱乙酰法制备不同脱乙酰度(DD)的DOP,分析其溶胶和凝胶的流体性质、质构及总抗氧化能力,探究乙酰基对DOP性质的影响。DOP中乙酰基含量影响其溶解性,表明乙酰基的存在使DOP具有较好的水溶性。随着DD的增加,溶胶的黏度降低,凝胶的形成速率较快,改变了溶胶形成凝胶时的热敏感性,显著提高DOP凝胶的硬度和弹性。此外,除去部分乙酰基可显著提高总抗氧化能力。因此,通过控制DOP的乙酰基数量可调节DOP的流变性能和凝胶质构以及抗氧化性。本研究可为DOP在食品、医药及化工等领域的应用提供新的思路。

关键词 铁皮石斛多糖; 脱乙酰度; 流变性质; 质构特性; 抗氧化性

文章编号 1009-7848(2024)03-0036-10 **DOI**: 10.16429/j.1009-7848.2024.03.004

铁皮石斛 (*Dendrobium officinale* Kimura et Migo)多糖是兰科石斛属多年生植物的多糖^[1-2]。铁皮石斛多糖的主链结构上 β -1,4-D-甘露糖残基的C2位的O上连有乙酰基^[3],是一种天然的乙酰化多糖^[4-5]。研究表明,乙酰基对多糖的性质有一定的影响。例如,魔芋多糖的凝胶性、黏度和溶解度受到乙酰基的影响^[6-8]。乙酰基是决定多糖凝胶性能和吸湿性的重要因素^[9]。Maekaji^[10]早期研究表明,KGM分子在碱性及加热条件下失去乙酰基,分子间通过氢键和疏水作用形成网络结构,形成不可逆凝胶^[11]。脱乙酰化多糖可能会导致溶解度的降低,进一步影响凝胶的性质^[11-12]。此外,脱乙酰基后具有免疫增强活性的效果^[13],DOP中乙酰基的修饰影响了其免疫调节活性^[14]。DOP具有显著的抗氧化活性。研究表明,化学改性(乙酰化、脱乙酰化、硫酸化等)对抗氧化性的影响很大。例如,化学修饰后的杏鲍菇多糖对Fe²⁺诱发的脂质过氧化反应的抑制作用明显增强^[15]。乙酰化红花多糖对OH和DPPH清除活性影响最大^[16]。

目前DOP脱乙酰化的制备及对性质(凝胶性、流变性、抗氧化能力等)的研究尚未见文献报道。本研究通过制备不同程度脱乙酰化DOP,分析乙酰基含量对多糖的凝胶特性、质构和总抗氧化

能力的影响。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

新鲜铁皮石斛茎购自安徽省霍山黑石渡生物科技有限公司(安徽省六安市霍山县),经本校生态学院植物学教授鉴定为铁皮石斛。Na₂CO₃、乙醇、NaOH、HCl、酚酞试剂均为分析级,上海泰坦科技股份有限公司;T-AOC试剂盒,南京建成生物有限公司。所有水溶液均用蒸馏水配制。

1.2 仪器

Nicolet iS10 傅里叶红外光谱仪,美国 Thermo 公司;ARES-G2 流变仪,美国 TA 公司;物性测定仪,英国 Stable Micro System 有限公司。

1.3 方法

1.3.1 DOP的制备与纯化 根据前期试验方法^[17]制备DOP,称取100g铁皮石斛干茎,进行脱脂脱色后再次烘干。然后90℃水提4~5次,溶液浓缩后静置24h,离心收集沉淀。沉淀用无水乙醇清洗3次,过滤,冷冻干燥得到铁皮石斛粗多糖DOP。所得的粗多糖溶液用Sevag法进行脱蛋白,经浓缩,醇沉,离心后得到铁皮石斛多糖DOP。

1.3.2 不同脱乙酰度DOP的制备 根据魔芋多糖脱乙酰化的方法并改进^[18]。将DOP分散于乙醇-水溶液(体积分数为75%)形成非均相体系,在40℃水浴摇床中(150r/min)溶胀30min后,加入一定量的Na₂CO₃,30℃反应一定时间。待脱乙酰

收稿日期: 2023-03-21

基金项目: 上海市教育委员会重点课程建设项目(20170355)

第一作者: 陈思伊,女,硕士生

通信作者: 唐文 E-mail: bj552@163.com

完成后,用乙醇洗涤产物多次,并用无水乙醇进行脱水,然后挥干乙醇并进行真空干燥,最后通过改变 Na_2CO_3 的添加量及反应时间得到不同程度脱乙酰化 DOP 粉末。

1.3.3 脱乙酰度的测定 脱乙酰度(DD)的定义是多糖分子中脱除乙酰基数量与总乙酰基数量的比率^[19]。测定方法按照改良的盐酸滴定法^[20]。

将干燥的样品粉末加入 75% 的乙醇摇匀。在 40 °C 下溶胀 30 min, 随后立即加入 0.5 mol/L 的 NaOH 进行振荡 24 h。过量的碱用 0.1 mol/L 的盐酸返滴定 3 次,以酚酞为指示剂,并作空白对照。通过控制碱的用量及反应时间得到不同 DD 的 DOP, 然后计算得到乙酰基含量和脱乙酰度,所有数据均为平均值。DD 测定计算公式如下:

$$w_0(\%) = \frac{(v_2 - v_1) \times N_{\text{HCl}} \times M_{\text{actyl}}}{m_s} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{DD}(\%) = \frac{w_0 - w}{w_0} \times 100 \quad (2)$$

式中: V_2 ——空白所消耗的盐酸体积, L; V_1 ——样品所消耗的盐酸体积, L; N_{HCl} ——盐酸浓度值, mol/L; $M_{\text{actyl}} = 43$ g/mol; m_s ——样品的质量, g; w ——脱除的乙酰基含量, %。

1.3.4 溶胶制备 在室温下, 将 1.0 g DOP 分散到 100.0 mL 的蒸馏水中, 在磁力搅拌下放置 2 h, 得到 DOP 含量为 1.0% (质量分数) 的均一溶胶。

1.3.5 凝胶制备 在室温下, 将 3.0 g DOP 分散到 100.0 mL 的蒸馏水中, 在磁力搅拌下放置 2 h, 得到了 DOP 含量为 3.0% (质量分数) 的均一溶胶。然后用恒温磁力搅拌器在 80 °C 搅拌 (150 r/min) 30 min, 立即灌入容器内, 密封, 室温条件下静置 24 h。

1.3.6 质构分析 凝胶强度使用 TA-XT plus 物性测试仪。TPA 分析模式, 测试条件用直径 5 mm 的圆柱形探头加压试件 (P/0.5)。测试速度为 1 mm/s, 压缩深度为 8 mm, 保留间隔为 5 s, 感应力为 5.0 g, 所有样品平行测定 3 次, 并进行显著性分析。

1.3.7 持水性分析 凝胶持水性(WHC)分析按照 Zhang 等^[21]的方法并进行适当修改。凝胶的初始质量和离心管质量表示为 M_3 (离心管质量为 M_1), 凝胶以 3 500 r/min 的速度离心 20 min 后, 用

滤纸轻轻擦拭凝胶表面, 凝胶的质量以 M_2 表示。持水率可按照以下公式计算:

$$\text{WHC}(\%) = \frac{M_3 - M_1}{M_2 - M_1} \times 100 \quad (3)$$

式中: M_3 ——初始质量和离心管质量, g; M_1 ——离心管质量, g; M_2 ——离心后质量, g。

1.3.8 溶解度测定 将所有 DOP 样品 (0.10 g) 分散在 24.90 g 碎冰中, 在冰水浴中猛烈搅拌约 1 h 至碎冰完全解冻。样品溶液在 3 500 r/min 下离心 20 min, 分离出上部溶液和底部沉淀。将 10.0 g 上部溶液在 105 °C 的烤箱中烘干, 直到获得常数 (记录为 m)。溶解度用等式计算。

$$\text{溶解度}(\%) = \frac{m \times 2.5}{w} \times 100 \quad (4)$$

式中: m ——10.0 g 上清液中可溶部分的质量, g; w ——DOP 样品的总质量, g。试验均进行 3 次取平均数。

1.3.9 流变学分析 采用 MCR301 流变仪和平行板传感器 (间隙 1 mm, 直径 40 mm) 测定其流变特性^[17]。

稳态剪切: 恒定频率为 1 Hz, 恒温为 25 °C, 在 0.01~0.1 s^{-1} 范围内进行了稳定剪切测量。

应变扫描: 应变扫描试验在 0.01%~100% 的范围内, 以 1 Hz 的恒定频率, 恒温为 25 °C 进行, 确定应变范围。

频率扫描: 在线性范围内的恒应变幅值下进行了动态扫描试验。0.1~10 Hz 和 1% 应变范围内的粘弹性区域

温度扫描: 在 5~80 °C 的加热过程中观察不同脱乙酰度 DOP 溶胶的温度扫描试验; 在 80~5 °C 的冷却过程中, 分别以 1 °C·min⁻¹ 和 1% 的应变观察温度扫描试验。

1.3.10 总抗氧化能力(T-AOC)测定 总抗氧化能力(T-AOC)测定具体详细试验操作均参照试剂盒说明。计算公式如下:

$$\text{总抗氧化能力 (U/mg)} = \frac{A_{\text{测定}} - A_{\text{对照}}}{0.01} \div T \times$$

$$\frac{V_{\text{反应}}}{V_{\text{样}} \div C_p} \quad (5)$$

式中: T ——反应时间 30 min; $V_{\text{反应}}$ ——反应体系总体积, mL; $V_{\text{样}}$ ——取样量, mL; C_p ——多糖质量浓度, mg/mL。

2 结果与分析

2.1 脱乙酰度 DOP 的制备及红外表征

通过改变碱的添加量得到,DOP0 (DD 为 0%)、DOP1(DD 为 11.8%)、DOP2(DD 为 24.4%)、DOP3(DD 为 66.0%)、DOP4(DD 为 88.0%)、DOP5 (DD 为 100.0%)。图 1 为不同脱乙酰度 DOP 的红外光谱图。波数 1735.14 cm^{-1} 的吸收峰属于乙酰基或羧酸酯中 C=O 非对称伸缩振动,而不同脱乙酰度 DOP 其显著差异在于 1735.14 cm^{-1} 处的特征吸收峰减少或消除,这一峰从 DOP0 到 DOP4 呈下降趋势,在 DOP5 完全消失,可清楚地看到,DD 与 1735.14 cm^{-1} 吸收峰的强度成正比,而其它特征的吸收峰没有显著变化,表明乙酰基含量不改变 DOP 的主链分子骨架。此外,改进的酸碱滴定法测定 DOP 中乙酰基含量与红外光谱图结果一致。

2.2 脱乙酰度对 DOP 溶解度和持水性变化

在表 1 中,DOP 的溶解度随着 DD 增加而降低,但达到一定脱乙酰度时(DD 为 88.0%),溶解度开始增加,甚至比 DOP0 高,然后继续下降,猜测 88.0%是一个折点。如图 2 所示,肉眼观察到不同脱乙酰度 DOP 样品的溶解行为,未脱乙酰和低脱乙酰度 (DD<66.0%) 对 DOP 溶解度的影响很小,呈透明溶胶,DOP4 呈凝胶状态,可能因为空间位阻随着乙酰基量的减少而消除,使聚合物有更

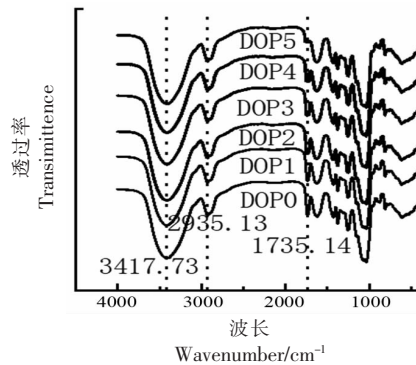


图 1 不同脱乙酰度 DOP 红外光谱

Fig.1 FT-IR spectra of DOP with different degrees of deacetylation

多的结合区自由地缔合^[22]。与 DOP1、DOP2 相比,DOP3、DOP4 的浊度较小,DOP5 呈分层现象,这种溶解性被认为与乙酰基的存在有关^[23]。有研究认为^[24],这是因为 DD 与溶解度之间的关系是 DOP 的内在属性。

表 1 还显示了,随着乙酰基含量的减少,凝胶的 WHC 逐渐降低,较高 WHC 值表明凝胶中的水的表现力较差^[25]。与 DOP0 相比,较高 DD 可降低凝胶的 WHC,表现出大量的水分。因为乙酰基对 DOP 具有较高溶解性,所以当 DOP1 一直下降到 DOP4 说明乙酰基的存在使分子间的疏水相互作用减弱,凝胶网络更为疏松,因此持水性能降低。

表 1 不同脱乙酰度 DOP 的理化性质(%)

Table 1 Physicochemical properties of DOP with different degrees of deacetylation (%)

样品	DOP0	DOP1	DOP2	DOP3	DOP4	DOP5
脱乙酰度	0	11.8	24.4	66.0	88.0	100.0
溶解度	61.6	60.7	57.6	46.3	63.1	52.5
持水性	—	84.8	81.1	80.1	78.4	—

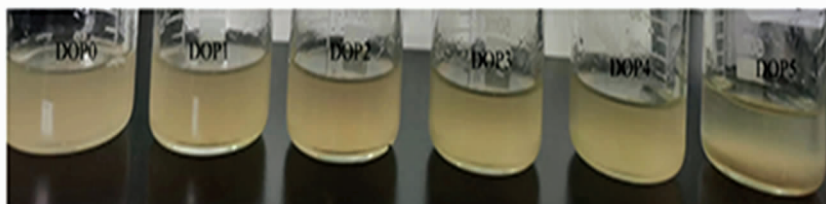


图 2 1.0%不同脱乙酰度 DOP 的溶解度

Fig.2 The solubility of 1.0% DOP with different degrees of deacetylation

2.3 脱乙酰度对 DOP 溶胶流变性质的影响

图 3 中显示了不同脱乙酰度 DOP (1.0%) 溶胶黏度稳态流动曲线。如图所示,随着剪切速率的增大,样品的黏度减弱,其中 $DOP0 < DOP1 < DOP2 < DOP3 < DOP4$, 当速率达到 0.62 s^{-1} 时逐渐趋于平稳。在低剪切速率下,低脱乙酰度的样品有个稳定的平台期,可能因为在低剪切速率下,氢键的形成与断裂处于平衡状态,导致体系暂时处于稳定状态。然而,随着剪切速率的增大,在高速率下的剪切变稀,分子间作用力的减小和体系流动性的增

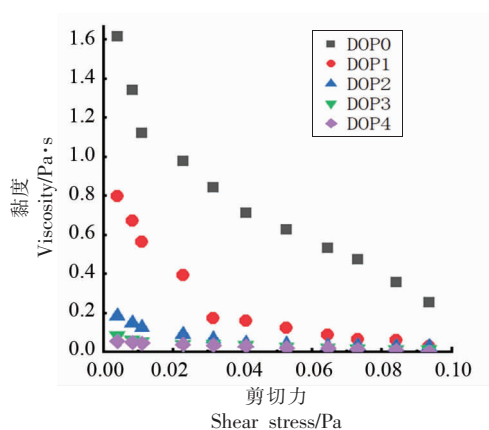


图 3 不同脱乙酰度 DOP 溶胶 (1.0%) 的黏度稳态流动曲线

Fig.3 The steady-state flow curves of viscosity of DOP sols (1.0%) with different degrees of deacetylation

图 5 显示不同脱乙酰度 DOP 的储能模数 G' 、损耗模数 G'' 与角频率的关系。图示表明,样品在低频下 $G' > G''$, 表现出更多的弹性固体行为。然而,由于增加速度的不一致使得 G' 与 G'' 的值在某一频率上相交,在较高频率下, $G' < G''$, 表现出更多的黏性流体。因此可假设分子链的纠缠是暂时的而不是永久的。结果还显示,随着脱乙酰化的进行,交叉点移动向频率低的方向移动,越低的交叉频率表示纠缠和氢键的影响越强^[27-28]。所以,随着 DD 的增加, DOP 的黏度降低,交叉点提前利于凝胶的形成。图 6 显示了不同脱乙酰度 DOP 的 G' 和 G'' 随温度的变化曲线。图示表明,在低温下, $G' > G''$ 表现为类固体状态,且这两个值之间的差距较大,根据力学光谱的特征^[26],样品被认为具有“真凝胶”的性质。这与频率扫描表现出一样的溶胶行

加,导致氢键断裂从而降低黏度^[18]。有研究认为^[11],高脱乙酰度导致较低黏度。图 4 显示了不同脱乙酰度 DOP (1.0%) 溶胶的剪切应力稳态流动曲线。如图所示,随着剪切速率的增加,样品的剪应力均呈现快速增长的趋势,其中 $DOP2 > DOP1 > DOP0 > DOP3 > DOP4$ 。可能在稳态剪切试验中,外部环境对样品施加的剪切应力影响了系统的内部结构。有研究也表明,剪切速率和剪切应力之间的关系表明该体系表现出假塑性流体性能^[26]。

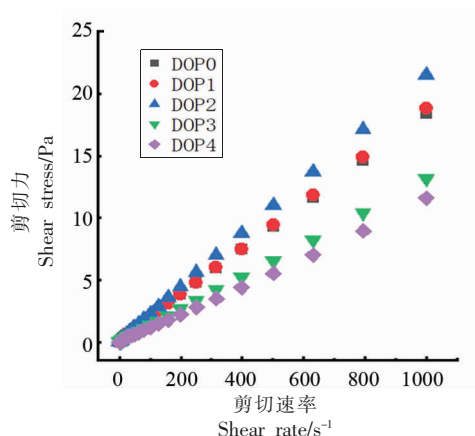


图 4 不同脱乙酰度 DOP 溶胶 (1.0%) 的剪切应力稳态流动曲线

Fig.4 The steady-state flow curves of shear stress of DOP sols (1.0%) with different degrees of deacetylation

为。在高温下, $G' < G''$, 表现出类似液体行为,可能因为高温促进分子运动,所以从类固体状态转变为类似液体状态^[29]。结果还显示,在一定的温度下出现一个交叉点,此交叉点的温度被认为是凝胶-溶胶的转变温度^[28]。由于下降速度的不一致,脱乙酰化 DOP 凝胶的交叉点均高于天然 DOP 凝胶,说明当 DOP 中的一些乙酰基丢失时,需要较高的温度才能形成凝胶,与凝胶的制备温度一致。这意味着乙酰基的存在在 DOP 的凝胶行为中起着重要作用。

2.4 脱乙酰度对 DOP 凝胶特性的影响

图 7a 显示了 3.0% 不同脱乙酰度 DOP 凝胶对硬度的影响。如图所示,凝胶硬度随 DD 的增加而增加,在 DOP4 时达到最大值。结果也表明了,脱乙酰化 DOP 凝胶比天然的 DOP 疏水性更好,脱

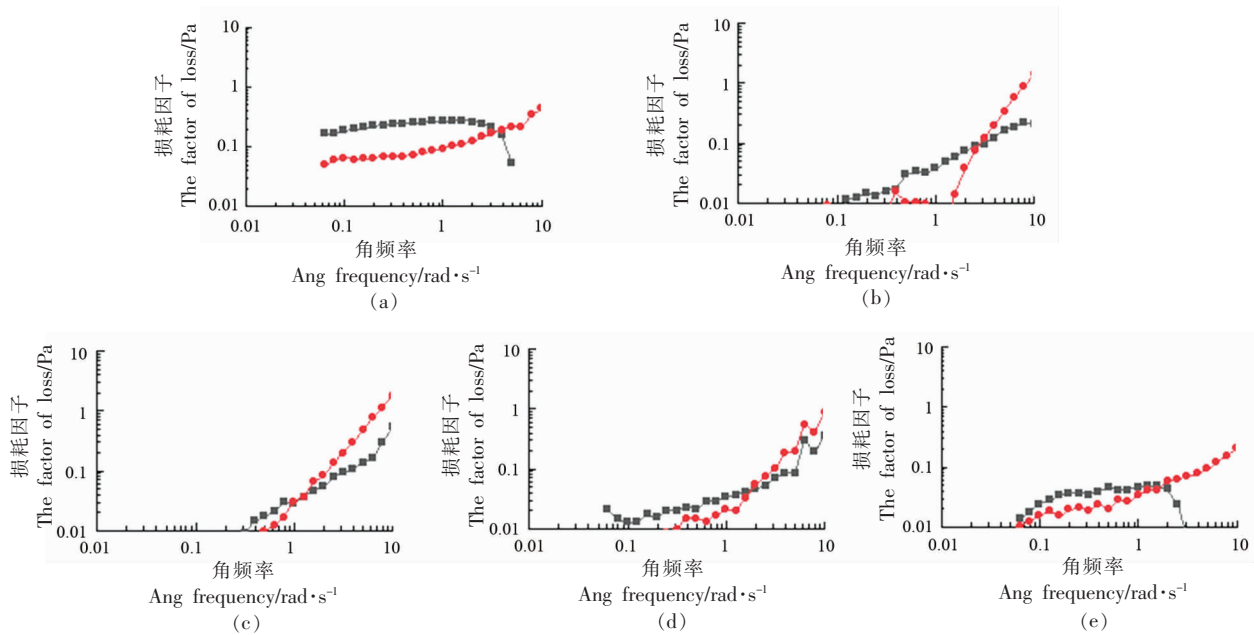


图5 1.0%DOP0(a)、DOP1(b)、DOP2(c)、DOP3(d)和 DOP4(e)的角频率扫描模式的 G' (黑)和 G'' (红)曲线
 Fig.5 The curves of G' (black) and G'' (red) of 1.0% DOP0 (a), DOP1 (b), DOP2 (c), DOP3 (d) and DOP4 (e) of ang. frequency scanning mode

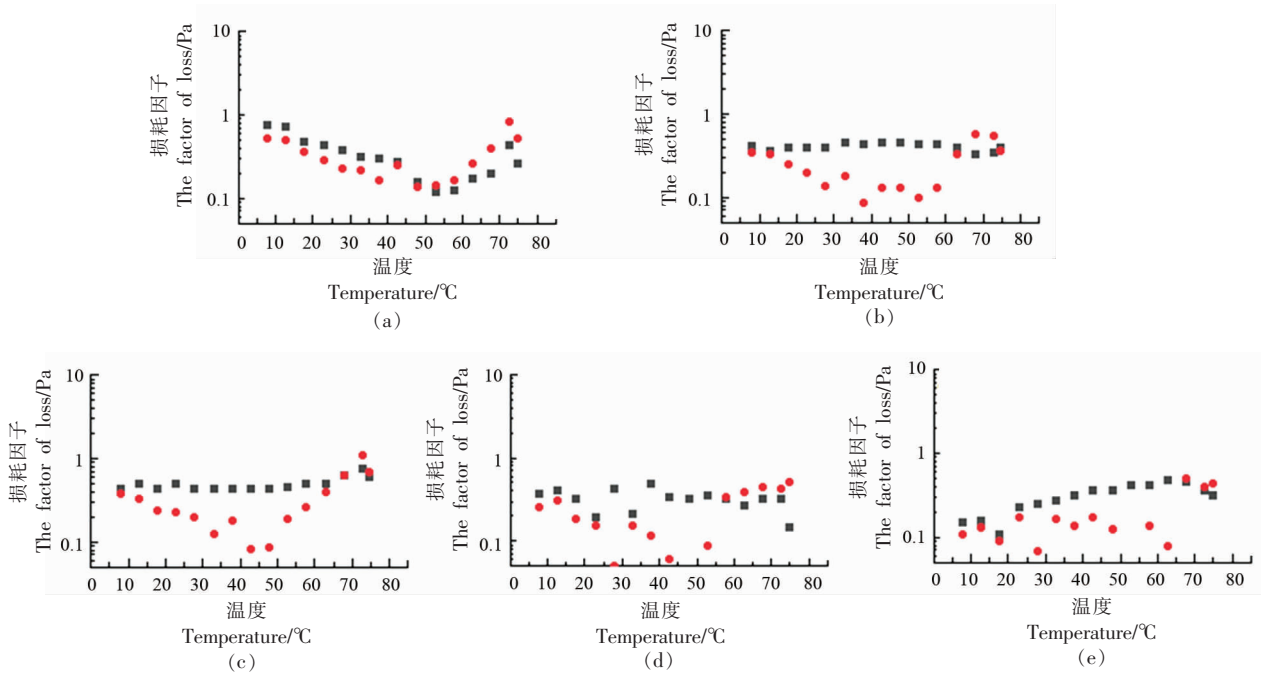


图6 1.0%DOP0(a)、DOP1(b)、DOP2(c)、DOP3(d)和 DOP4(e)的温度扫描模式 G' (黑)和 G'' (红)曲线
 Fig.6 The curves of G' (black) and G'' (red) of 1.0% DOP0 (a), DOP1 (b), DOP2 (c), DOP3 (d) and DOP4 (e) of temperature scanning mode

乙酰 DOP 分子更容易发生缠结和聚集。图 7b 显示了 3.0% 不同脱乙酰度 DOP 凝胶对弹性的影响。如图所示,随着 DD 的增加,凝胶的弹性先减

小后增大,当乙酰基含量达到一定的程度(DD=88.0%)时,弹性又反向增加,猜测较少乙酰基含量可能改变 DOP 凝胶内部结构。图 7c 显示了 3.0%

不同脱乙酰度 DOP 凝胶对内聚力的影响。如图所示,随着 DD 的增加,凝胶的内聚性逐渐增加。可能因为随着乙酰基基团的减少,网络结构越来越致密。图 7d 显示了 3.0% 不同脱乙酰度 DOP 凝胶对黏着性的影响。如图所示,随着 DD 的增加,凝胶的黏附性逐渐增加。因此,较高的脱乙酰度利于 DOP 凝胶的黏附性。图 7e 显示了 3.0% 不同脱乙酰度 DOP 凝胶对咀嚼性的影响。如图所示,随着

DD 的增加,凝胶的咀嚼性能逐渐增大。图 7f 显示了 3.0% 不同脱乙酰度 DOP 凝胶对回复性的影响。如图所示,随着乙酰基基团的减少,聚集后的分子链具有回到初始状态的趋向,故回复性成增大趋势。综上所述,乙酰基对 DOP 凝胶特性具有很大影响,适当的 DD 可获得高硬度高弹性和黏附性较强的凝胶,还会影响 DOP 凝胶的内聚性和回复性。

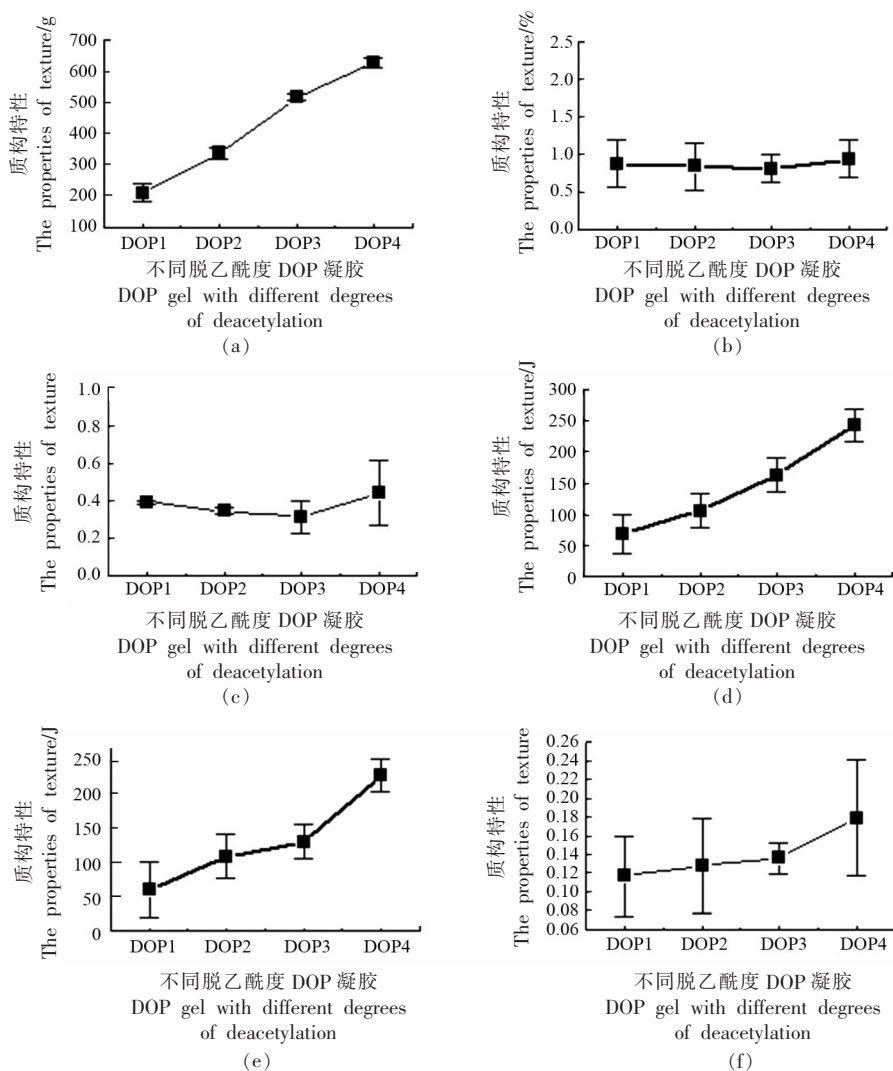


图 7 3.0%不同脱乙酰度 DOP 凝胶的质构特性

Fig.7 The texture properties of 3.0% DOP gel with different degrees of deacetylation

图 8 显示不同质量浓度 (15,30 mg/mL) 不同弱碱 (NaHCO_3 、 Na_2CO_3 、 NaOH) 对 3.0% DOP1 凝胶质构特性的影响。如图所示, Na_2CO_3 对 DOP1 硬度、弹性及回复性的影响尤为显著,而对 DOP1 的内聚性的影响相对较小。表明在脱乙酰化中强碱和

弱碱均不适合作为脱乙酰剂,弱碱的效果不明显,而强碱除了本身具有腐蚀性,反应过程中速率太快导致反正进程不容易控制。表明当脱去乙酰基数量较少时,添加适量的 Na_2CO_3 代表脱乙酰化进程继续进行,说明 $\text{DD}=11.8\%$ 还未达到折点,这与

前面的分析是完全一致的。图9显示不同质量浓度(15,30 mg/mL)不同碱(NaHCO_3 、 Na_2CO_3 、 NaOH)对3.0%DOP3凝胶质构特性的影响。与DOP1相比, Na_2CO_3 对DOP₃硬度和弹性的影响较为显著,表明随着乙酰基的脱除,凝胶的硬度、弹性越来越大,更能促进DOP凝胶的形成。而从内聚性方面分析,凝胶的内聚性是反映分子间相互作用力大

小的一个综合体现,分子间簇集紧密,其内聚性应更大。图中看到相同凝胶条件、相同浓度下, Na_2CO_3 对DOP₃凝胶的内聚力虽然较小,但比DOP1的大,说明分子间簇集变得更紧密,而 NaOH 又比 Na_2CO_3 的大,说明乙酰基的数量还未达到折点,这与前面的分析是一致的。再一次验证了乙酰基显著影响DOP凝胶的质构特性。

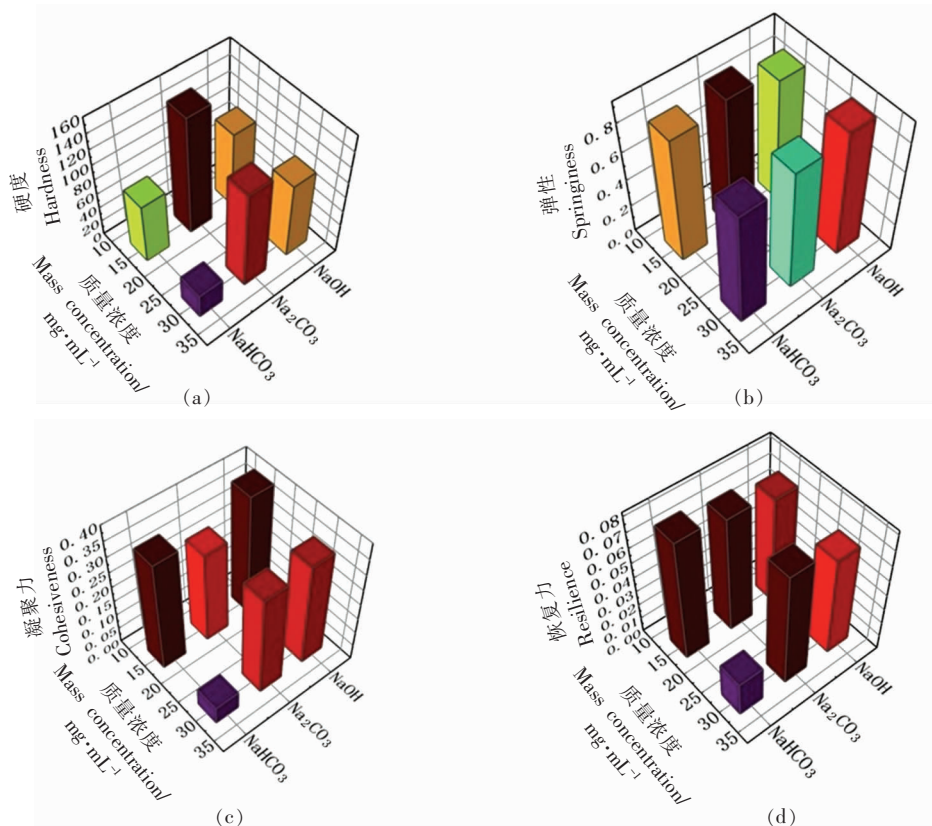
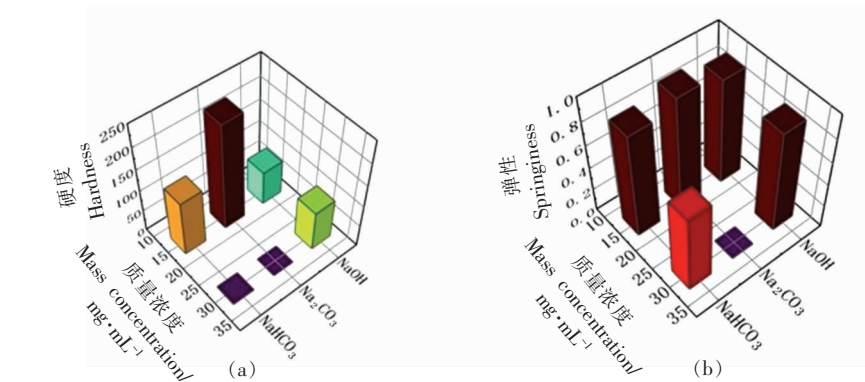


图8 不同质量浓度(15,30 mg/mL)不同碱(NaHCO_3 、 Na_2CO_3 、 NaOH)对3.0%DOP1凝胶质构特性

Fig.8 The texture properties of 3.0% DOP1 gel with different concentrations (15, 30 mg/mL) and different bases (NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaOH)



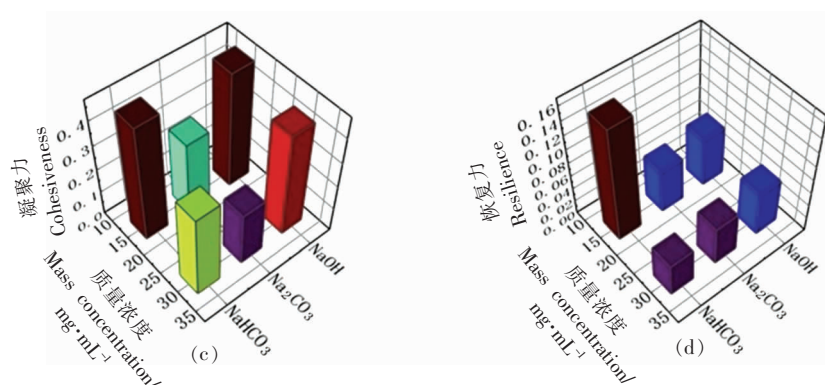


图 9 不同质量浓度 (15, 30 mg/mL) 不同碱 (NaHCO_3 、 Na_2CO_3 、 NaOH) 对 3.0% DOP3 凝胶质构特性
Fig.9 The texture properties of 3.0% DOP3 gel with different concentrations (15, 30 mg/mL)
and different bases (NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaOH)

2.5 脱乙酰度对 DOP 总抗氧化能力的影响

图 10 显示了不同脱乙酰度 DOP 的总抗氧化能力。在 T-AOC 试剂盒试验中, 与 VC 相比, 在 0.02~2 mg/mL 范围内 DOP0、DOP1、DOP2、DOP3 及 DOP4 均呈现快速增长的趋势, 从 0.5~2 U/mg 范围增长到 3~8 U/mg, 但每个样品的增大速率不一致, 其中 $\text{DOP4} > \text{DOP3} > \text{DOP2} > \text{DOP1} > \text{DOP0}$ 。达到 2~4 mg/mL 时增长逐渐缓慢, 所有样品都在 1 U/mg 的范围内波动。但 DOP5 在 0.02~4 mg/mL 范围内一直呈上升趋势, 增长较为缓慢, 总抗氧化能力也比其它样品强, 在低质量浓度 0.02 mg/mL 时就达到 8.2 U/mg, 然后逐渐增长到 10.2 U/mg。综上, 可看出脱乙酰化 DOP 的总抗氧化能力整体均比天然 DOP 好, 并随浓度的增加而增加。猜测乙酰基在抗氧化体系中可能发挥较大的作用。其中乙酰基完全脱除时总抗氧化能力达到最好, 可能在全脱乙酰化过程中引入 Na_2SO_3 导致对总抗氧化体系的影响, 但其猜测有待进一步的验证。

3 结论

本文经非均相脱乙酰法制备了不同脱乙酰度 DOP。红外结果表明乙酰基不改变 DOP 的主链分子骨架。随乙酰基数量的减少, DOP 的溶解度随 DD 的增加先减小后增加, 并且存在一个折点, DOP 凝胶持水性能逐渐降低。

流变研究结果表明, 随着剪切速率的增大, 样品黏度先减弱后趋于平稳, 并随 DD 的增加下降越快。样品的剪应力均呈现快速增长的趋势。在恒定剪切条件下, 乙酰基的去除导致溶胶的黏度降

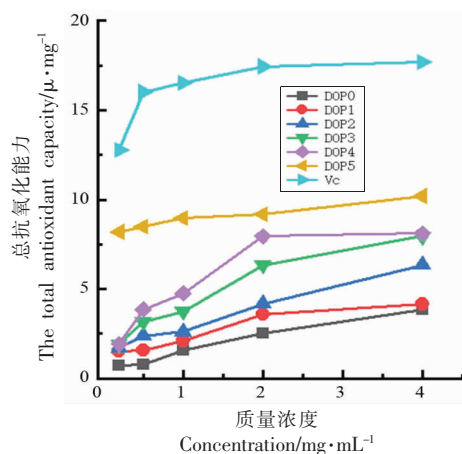


图 10 不同脱乙酰度 DOP 的总抗氧化能力
Fig.10 The total antioxidant capacity of DOP
with different degrees of deacetylation

低, 脱乙酰化有利于凝胶的形成。随着乙酰基数量的减少, 温度的升高, 改变了溶胶形成凝胶时的热敏感性, DOP 溶胶从类固体状态转化为类似液体状态。

质构分析结果表明, 要获得高硬度、高弹性和高咀嚼性的 DOP 凝胶, 需高度的 DD。脱乙酰度越高越利于 DOP 凝胶的黏附性, 回复性也逐渐增大, 且乙酰基的含量会影响 DOP 凝胶内聚性。从 DOP1 和 DOP3 对 DOP 凝胶特性的影响进一步验证了脱乙酰化 DOP 的制备方法及脱乙酰化过程中的折点。此外, T-AOC 试验表明, 脱乙酰化 DOP 的总抗氧化能力均比天然 DOP 好。

以上结果表明, 控制 DOP 的乙酰基数量可以调节 DOP 的流变性能和凝胶质构特性以及抗氧化性, 我们的研究结论可为 DOP 的结构修饰及应

用提供思路。

参 考 文 献

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典: 一部[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2015: 283.
Chinese Pharmacopoeia Commission. Pharmacopoeia of the People's Republic of China: Volume I[M]. Beijing: China Medical Science Press, 2015: 283.
- [2] YU Z, YANG Z, TEIXEIRA D, et al. Influence of low temperature on physiology and bioactivity of postharvest *Dendrobium officinale* stems[J]. Postharvest Biology and Technology, 2019, 148 (2019): 97–106.
- [3] HE C M, WU K L, ZHANG J X, et al. Cytochemical localization of polysaccharides in *Dendrobium officinale* and the involvement of DoCSLA6 in the synthesis of mannan polysaccharides[J]. Frontiers in Plant Science, 2017, 8(15): 173.
- [4] HUAN X, NIE S, CAI H, et al. Study on *Dendrobium officinale* O-acetyl-glucomannan (Dendronan). 7. improving effects on colonic health of mice[J]. J Agric Food Chem, 2015, 64(12): 2485–2491.
- [5] HUA Y F, ZHANG M, FU C X, et al. Structural characterization of a 2-O-acetylglucomannan from *Dendrobium officinale* stem[J]. Carbohydrate Research, 2004(13): 2219–2224.
- [6] LONG H, TAKAHASHI R, KOBAYASHI S, et al. Gelation behavior of native and acetylated konjac glucomannan[J]. Biomacromolecules, 2002, 3(6): 1296.
- [7] PENROJ P, MITCHELL J R, HILL S E, et al. Effect of konjac glucomannan deacetylation on the properties of gels formed from mixtures of kappa carrageenan and konjac glucomannan[J]. Carbohydr. Polym, 2005, 59(3): 367–376.
- [8] LI J, YE T, WU X, et al. Preparation and characterization of heterogeneous deacetylated konjac glucomannan[J]. Food Hydrocolloids, 2014, 40(10): 9–15.
- [9] YI Y, LIN W, JIE P, et al. A review of the development of properties and structures based on konjac glucomannan as functional materials[J]. Chinese Journal of Structure Chemistry, 2017, 36(2): 15.
- [10] MAEKAJI K. The mechanism of gelation of konjac mannan[J]. Agricultural and Biological Chemistry, 1974, 38(2): 315–321.
- [11] DU Z, LI J, CHEN J, et al. Effect of degree of deacetylation on physicochemical and gelation properties of konjac glucomannan[J]. Food Research International, 2012, 46(1): 270–278.
- [12] GAO S, NISHINARI K. Effect of degree of acetylation on gelation of konjac glucomannan[J]. Biomacromolecules, 2004, 5(1): 175–185.
- [13] 刘祎帆, 郭烁璇, 林映好, 等. 石斛多糖的构效关系研究进展[J]. 现代食品科技, 2021, 37(1): 415–425.
LIU W F, GUO L X, LIN Y Y, et al. Research progress on structure-activity relationship of *Dendrobium* polysaccharides[J]. Modern Food Science & Technology, 2021, 37(1): 415–425.
- [14] TONG W, QIANG Y U, HU L I, et al. Chemical modification and immunoregulatory activity of polysaccharides from *Dendrobium officinale*[J]. Food Science, 2017, 38(7): 155–160.
- [15] 南征. 杏鲍菇多糖的化学修饰及体外生物活性研究[D]. 西安: 陕西师范大学, 2014.
NAN Z, Chemical modification and *in vitro* biological activity of *Pleurotus eryngii* polysaccharide[D]. Xi'an: Shaanxi Normal University, 2014.
- [16] 胡月. 红花多糖的结构分析及其抗氧化活性研究[D]. 石河子: 石河子大学, 2020.
HU Y. Structural analysis of safflower polysaccharide and study on antioxidant activity[D]. Shihezi: Shihezi University, 2020.
- [17] 井玉林, 侯芙蓉, 唐文. 铁皮石斛多糖的流体性质与凝胶性质分析[J]. 中国食品学报, 2022, 22(2): 10.
JIN Y L, HOU F R, TANG W. Analysis of fluid and gel properties of *Dendrobium officinale* polysaccharides[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2022, 22(2): 10.
- [18] WU D, YU S, LIANG H, et al. The influence of deacetylation degree of konjac glucomannan on rheological and gel properties of konjac glucomannan/kappa-carrageenan mixed system[J]. Food Hydrocolloids, 2020, 10(1): 10.
- [19] HU Y, TIAN J, ZOU J, et al. Partial removal of acetyl groups in konjac glucomannan significantly

- improved the rheological properties and texture of konjac glucomannan and kappa-carrageenan blends [J]. *Int J Biol Macromol*, 2019, 123(21): 1165–1171.
- [20] ZHANG T, XUE Y, WANG Y M, et al. Effects of deacetylation of konjac glucomannan on Alaska Pollock surimi gels subjected to high-temperature (120 °C) treatment[J]. *Food Hydrocolloids*, 2015, 43(5): 125–131.
- [21] ZHANG S, HSIEH F H, VARDHANABHUTI B. Acid-induced gelation properties of heated whey protein-pectin soluble complex (Part I): Effect of initial pH[J]. *Food Hydrocolloids*, 2014, 36(7): 76–84.
- [22] CHEN J, LI J, LI B. Identification of molecular driving forces involved in the gelation of konjac glucomannan: Effect of degree of deacetylation on hydrophobic association[J]. *Carbohydr Polym*, 2011, 86(2): 865–871.
- [23] HWANG J, KOKINI J L. Structure and rheological function of side branches of carbohydrate polymers [J]. *Journal of Texture Studies*, 1991, 22(2): 123–167.
- [24] LI J, YE T, WU X, et al. Preparation and characterization of heterogeneous deacetylated konjac glucomannan[J]. *Food Hydrocolloids*, 2014, 40(2): 9–15.
- [25] SUN C X, CHEN S, DAI L, et al. Structural characterization and formation mechanism of zein-propylene glycol alginate binary complex induced by calcium ions[J]. *Food Research International*, 2017, 100(8): 57–68.
- [26] CROSS M M. Rheology of non-newtonian fluids: a new flow equation for pseudoplastic systems[J]. *Journal of Colloid Science*, 1965, 20(5): 417–437.
- [27] GAO S, NISHINARI K. Effect of deacetylation rate on gelation kinetics of konjac glucomannan[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2004, 38(3/4): 241–249.
- [28] CAI J, ZHANG L. Unique gelation behavior of cellulose in NaOH/urea aqueous solution[J]. *Biomacromolecules*, 2006, 7(1): 183–189.
- [29] SONG T T. Study on chemical constituents of *Zanthoxylum bungeanum* and *Zanthoxylum bungeanum* [M]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2018: 44–45.

Effects of Acetyl Group Content of Dendrobium Polysaccharides on the Rheology, Textural Properties and Total Antioxidant Capacity

Chen Siyi, Tang Wen*

(School of Perfume and Aroma Technology, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418)

Abstract The effects of acetyl groups in dendrobium polysaccharide (DOP) on gel properties and antioxidant capacity have not been reported in the literature. In this study, we prepared DOP with different degrees of deacetylation by non-homogeneous deacetylation, analyzed its fluid properties, textural properties and total antioxidant capacity of sol and gel, and investigated the effect of acetyl group on the properties of DOP and its mechanism of action. The results showed that the presence of acetyl group made the DOP have good water solubility. With the increase of deacetylation, the viscosity of the sol decreased and the gel formation rate was faster, which changed the thermal sensitivity of the sol when forming the gel and improved the hardness and elasticity of the DOP gel significantly. In addition, the results also showed that the removal of some acetyl groups significantly improved the total antioxidant capacity. Therefore, the rheological and textural properties as well as antioxidant properties of DOP can be adjusted by controlling the amount of acetyl groups of DOP. This study may provide new ideas for the application of DOP in food, pharmaceutical and chemical industries.

Keywords dendrobium polysaccharide; degree of deacetylation; rheological properties; textural properties; antioxidation