

铁皮石斛多糖的流体性质与凝胶性质分析

井玉林, 侯芙蓉, 唐文*

(上海应用技术大学香料香精技术与工程学院 上海 201418)

摘要 以铁皮石斛多糖(DOP)为研究对象,通过流变与 FT-IR 方法,考察多糖质量浓度、温度、体系 pH 值及金属离子种类与浓度对铁皮石斛多糖的流体性质及凝胶性质的影响。结果表明:在不同质量浓度、温度、金属离子和 pH 值条件下,DOP 水溶液表现出剪切稀释现象。DOP 水溶液的黏度随 DOP 质量浓度的增加而增大;在 5~75 °C 范围,DOP 水溶液的黏度随温度的升高而降低;Na⁺的添加显著提高了 DOP 溶液的黏度,K⁺、Ca²⁺、Al³⁺可降低溶液的黏度,黏度变化趋势与金属离子浓度和价态有关。DOP 水溶液在 pH 2.0~6.8 范围具有良好的稳定性,在碱性条件下,DOP 水溶液的黏度显著增加。具体而言,当 pH>10.0 时,DOP 溶液形成真正的凝胶。FT-IR 结果显示,凝胶现象可能与 1 735,2 935,2 881 cm⁻¹ 处吸收峰的变化有关。上述结果表明,DOP 水溶液具有独特的流体性质和凝胶性质,研究结果对铁皮石斛多糖的制备和加工具有一定的参考价值。

关键词 铁皮石斛;多糖;黏度;流变性;凝胶

文章编号 1009-7848(2022)02-0088-10 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2022.02.010

铁皮石斛 (*Dendrobium officinale* Kimura et Migo)是一种具有很高药用价值的食用植物^[1-2]。作为一种中药,它在医学上表现出多种生物活性,包括治疗高血糖、肺病、咽喉炎症等^[3-5]。多糖是铁皮石斛主要的活性成分,受到国内外越来越多的关注,近年来,关于铁皮石斛多糖(DOP)的研究主要集中在其分离、结构分析和药理活性作用上^[3-10]。DOP 的提取主要采用热水提取、超声波与微波辅助热水提取以及酶辅助热水提取等方法,最高提取率可达到 26.49%^[6]。结构研究表明,DOP 是一种相对分子质量较高的 β -D-葡甘聚糖 (23.7~960 ku)且富含 O-乙酰基,甘露糖残基与葡萄糖残基的物质的量比为 2.38:1~5.2:1^[7-9]。研究表明 DOP 具有抗氧化、降血糖、肠道免疫等多种功能,是铁皮石斛发挥生物活性的物质基础^[3-5]。

流变学是对物体流动和形变的研究,一些植物多糖不仅具有显著的生物活性,还具有优良的流变学性能,可作为稳定剂、增稠剂、胶凝剂和黏合剂等食品添加剂广泛应用于食品工业中。近年来,从不同来源获得的食品亲水胶体被广泛用于

食品工业,如凉粉草多糖、苦参多糖等^[11-12]。关于 DOP 的提取、结构分析和药理作用的研究虽然取得显著的成果,但是对 DOP 溶液特性的研究报道尚不多见,其加工适应性尚不明确。

基于以上研究情况,本研究通过流变与 FT-IR 方法重点考察多糖质量浓度、温度、pH 值及金属离子种类与浓度对铁皮石斛多糖流体性质和胶凝性质的影响,以期为铁皮石斛多糖这种新的亲水胶体资源在食品工业中的利用提供试验数据。

1 材料与方法

1.1 材料

新鲜铁皮石斛由安徽省霍山黑石渡生物科技有限公司提供(安徽省六安市霍山县),上海应用技术大学生态学院鉴定为兰科植物铁皮石斛 4 年生的鲜茎。

1.2 试剂

葡聚糖 (5.2, 25, 50, 150, 410, 670 ku),Sigma Adrich 公司(上海);其它试剂均为分析纯级。

1.3 仪器与设备

ARES-G2 流变仪,美国 TA 公司;FE 20 实验室 pH 计,梅特勒-托利多仪器有限公司;Nicolet iS10 傅里叶红外光谱仪,美国 Thermo 公司;GPC SYSTEM 200 凝胶色谱仪,珀金埃尔默仪器有限公司。

收稿日期: 2021-02-21

基金项目: 上海市教育委员会重点课程建设项目
(20170355)

作者简介: 井玉林(1996—),男,硕士生

通信作者: 唐文 E-mail: tangw@sit.edu.cn

1.4 方法

1.4.1 铁皮石斛多糖的提取与纯化 根据参考文献[7],称取铁皮石斛干茎 100 g 粉碎,加入 10 倍体积的无水乙醇溶液静置 72 h。过滤除去乙醇,收集脱脂、脱色后的铁皮石斛残渣,挥干溶剂,然后加入 25 倍体积的去离子水,90 °C 水提 2 h,重复提取 5 次,提取液浓缩后加入 4 倍体积的无水乙醇,于 4 °C 冰箱中静置 24 h,离心(4 °C,5 000 r/min,15 min),收集沉淀。沉淀用无水乙醇清洗 3 次,然后加入去离子水溶解得铁皮石斛粗多糖溶液。粗多糖溶液用 Sevag 法脱蛋白,所得多糖溶液层浓缩后醇沉静置过夜,离心收集沉淀,所得沉淀经冷冻干燥后得到铁皮石斛多糖。

1.4.2 DOP 的化学成分测定 参考文献[13]的方法,分别用苯酚-硫酸法、硫酸-咔唑法和考马斯亮蓝法测定 DOP 的总糖含量、糠醛酸含量和蛋白质含量。

1.4.3 DOP 的相对分子质量测定 参考文献[14]的方法,采用 GPC 测定 DOP 的分子质量。测试条件:色谱柱型号 Ultrahydrogel™ Column (7.8 mm × 300 mm),DOP 质量浓度 1 mg/mL,进样量为 10 μL,流动相为 0.05% NaN₃,流速为 0.6 mL/min,柱温 25 °C。

1.4.4 质量浓度对 DOP 水溶液表观黏度的影响

用去离子水配制质量浓度分别为 5,10,20,40,60 mg/mL DOP 水溶液,采用 MCR301 流变仪,考察多糖质量浓度对 DOP 水溶液表观黏度的影响。测试条件:25 °C,平行板(50 mm 和 1 mm 间隙),剪切速率为 0.01~1 000 s⁻¹。

1.4.5 温度对 DOP 水溶液表观黏度的影响 配制 20 mg/mL DOP 水溶液,采用 MCR301 流变仪考察温度对 DOP 水溶液表观黏度的影响。测定条件:测试温度分别为 5,15,25,35,45,55,65,75 °C,将 DOP 水溶液在水浴中于设定温度下平衡 30 min,剪切速率为 0.01~1 000 s⁻¹。

1.4.6 金属离子对 DOP 水溶液表观黏度的影响

配制 20 mg/mL DOP 水溶液,分别加入 KCl、NaCl、CaCl₂ 和 AlCl₃,使得溶液中金属离子的最终浓度分别为 0.01,0.05,0.1,0.5 mol/L。测定条件与 1.4.4 节相同。

1.4.7 体系 pH 值对 DOP 溶液表观黏度的影响 用 4 mol/L NaOH 和 HCl 调节质量浓度为 20 mg/mL DOP 水溶液的 pH 值分别为 2.0,4.0,6.0,6.8,8.0,10.0。测定条件与 1.4.4 节相同。

1.4.8 DOP 的频率扫描试验 配制 10,20,40 mg/mL DOP 水溶液,采用 MCR301 流变仪,在应变为 1% 条件下,分别测定其储能模量(G')与损耗模量(G'')在不同剪切频率下的变化。测试条件:温度 25 °C,平行板(50 mm 和 1 mm 间隙),频率范围为(0~100 Hz)。

1.4.9 DOP 凝胶的 FT-IR 分析 将 1.4.7 节中的样品进行冻干,取冻干后的 DOP 与 DOP 凝胶样品,与适量的 KBr 粉末压片,采用 Nicolet iS10 傅里叶红外光谱仪在 4 000~400 cm⁻¹ 频率范围内进行光谱扫描。

2 结果与分析

2.1 DOP 的化学成分与相对分子质量分布

DOP 的化学成分与相对分子质量分布如表 1 所示。经 Sevag 法脱蛋白后所得的 DOP,蛋白质含量较低(0.68%),主要由糖(89.38%)和糠醛酸(2.19%)组成,试验结果与 He 等^[6]的结果相似。由图 1 与表 1 可知,DOP 由 2 种不同相对分子质量的多糖组成,分别为 435 526 和 64 713,Wang 等^[15]认为铁皮石斛中内源性甘露聚糖酶可能会导致多糖链的水解,是 DOP 出现多种相对分子质量的可能原因。

2.2 质量浓度对 DOP 水溶液表观黏度的影响

由图 2 可知,在 1 s⁻¹ 剪切速率条件下,5 mg/mL 的 DOP 水溶液的表观黏度为 0.019 Pa·s,当 DOP 水溶液质量浓度增加到 10,20,40,60 mg/mL 时,黏度分别增加为 0.38,2.38,16.2,56.47 Pa·s。

表 1 DOP 的化学成分与相对分子质量

Table 1 Chemical composition and molecular weights of DOP

样品	糖含量/%	糠醛酸含量/%	蛋白质含量/%	相对分子质量	
				峰 1	峰 2
DOP	89.38 ± 1.07	2.19 ± 0.13	0.68 ± 0.09	435 526	64 713

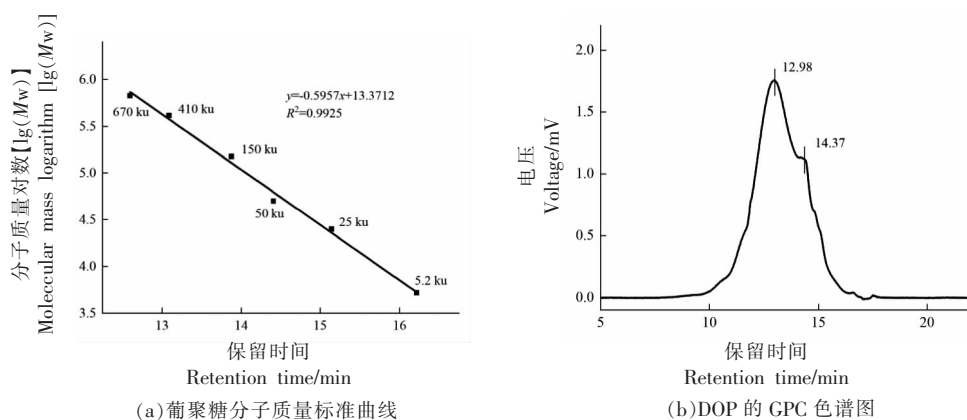


图1 DOP的GPC色谱图

Fig.1 GPC profiles of DOP

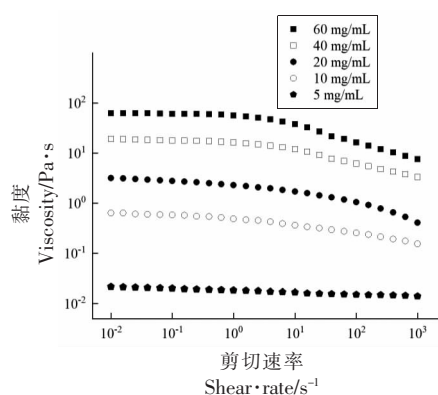


图2 质量浓度对DOP水溶液表观黏度的影响

Fig.2 Effects of mass concentration on the apparent viscosity of DOP aqueous solution

结果表明,DOP水溶液的黏度随着DOP质量浓度的增大而增加。这可能是随着DOP质量浓度的增加,DOP分子链之间的作用加强,从而形成更加稳定的网络结构或缠卷结构^[16-17]。当剪切速率从 0.01 s^{-1} 增加到 1000 s^{-1} 时,5~60 mg/mL DOP水溶液黏度分别从62.19,19.02,3.18,0.64,0.021 Pa·s降低为7.51,3.32,0.41,0.15,0.014 Pa·s,表

现出剪切稀释的流动现象,这是假塑性流体的典型特征,通常在聚合物分子质量较高的溶液中出现^[18-19]。高质量浓度(10~60 mg/mL)的DOP水溶液的表观黏度随着剪切速率的增加而明显地下降,低质量浓度(5 mg/mL)的DOP水溶液的表观黏度较低(0.021 Pa·s),且随着剪切速率增加,多糖的表观黏度无显著变化,表明此质量浓度下多糖呈现牛顿流体流动特性。Adeli等^[20]认为水溶性多糖的剪切稀释行为是取向效应的结果,随着剪切速率的增加,无序的多糖分子在流动方向上趋于一致,导致相邻多糖链之间的相互作用减少,溶液黏度降低。

对于假塑性流体,表观黏度 η 与剪切速率 γ 之间的关系可以用Power-law模型 $\eta=k(\gamma)^{n-1}$ 进行拟合。由表2可知,不同质量浓度的DOP水溶液拟合系数 $R^2>0.99$,这说明在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下,质量浓度为5~60 mg/mL DOP水溶液均服从Power-law模型。所有样品的 n 值小于1,表明在剪切速率范围内($0.01\sim 1000 \text{ s}^{-1}$),5种质量浓度的DOP水溶液均为非牛顿假塑性流体^[21]。当DOP水溶液质量

表2 DOP水溶液Power-law方程拟合参数

Table 2 Fitting parameters of Power-law equation for DOP aqueous solution

质量浓度/mg·mL ⁻¹	n	$k/\text{Pa}\cdot\text{s}$	R^2
5	0.96317 ± 0.00199	0.01827 ± 0.000244	0.9938
10	0.8811 ± 0.00052	0.27798 ± 0.00096	0.9961
20	0.85818 ± 0.000675	6.17318 ± 0.00257	0.9983
40	0.73165 ± 0.00105	21.18134 ± 0.14616	0.9986
60	0.66263 ± 0.00182	77.1296 ± 0.90673	0.9991

注: n :流变特性指数; k :稠度系数; R^2 :拟合系数。

浓度为 5 mg/mL 时, $n=0.96317\pm 0.00199$, 其流动行为接近于理想状态的牛顿流体, 随着质量浓度的增加, DOP 溶液的流变特性指数逐渐减小, 牛顿性流体行为减弱, 当 DOP 溶液质量浓度为 60 mg/mL 时, $n=0.66263\pm 0.00182$, 溶液呈现很好的假塑性。随着 DOP 水溶液的质量浓度从 5 mg/mL 增加到 60 mg/mL, DOP 水溶液的 k 值从 0.01827 Pa·s 迅速增加到 77.1296 Pa·s, 这是由于在高质量浓度的多糖溶液中, 多糖分子可以形成更加致密的网络结构, 使得体系所需克服的应力增大, 稠度系数也相应增大^[22]。

图 2 及表 2 结果表明 DOP 水溶液为非牛顿假塑性流体, 与已报道的凉粉草多糖、苦参多糖等^[11-12]流变行为相似。多糖因为其特殊的结构和延展构象, 大多表现出剪切稀释现象, 然而也有一些多糖表现出剪切增稠行为。Shao 等^[23]在裂片石莼多糖的流变特性的研究中发现其具有独特的剪切增稠现象, 多糖在不同剪切速率下所表现的流动行为可能其结构和构象的变化有关。

2.3 温度对 DOP 水溶液表观黏度的影响

由图 3 可知, 在 5~75 °C 范围内, 质量浓度为 20 mg/mL 的 DOP 水溶液的黏度变化表现为: 随着体系温度的升高, DOP 水溶液的表观黏度逐渐降低。在 1 s⁻¹ 剪切速率下, 5 °C 时 DOP 水溶液的表观黏度为 4.21 Pa·s, 当温度升高到 15, 25, 35, 45, 55, 65, 75 °C 时, 黏度分别变化为 3.11, 2.28, 1.80, 1.71, 1.49, 1.46, 1.29 Pa·s, 表明 DOP 水溶液的黏度下降趋势随着温度的上升而逐渐趋缓, 当温度大于 45 °C 时, 溶液表观黏度趋于稳定, 这一现象与温度对鼠尾草多糖相似和车前草种子多糖的影响相似^[24-25]。

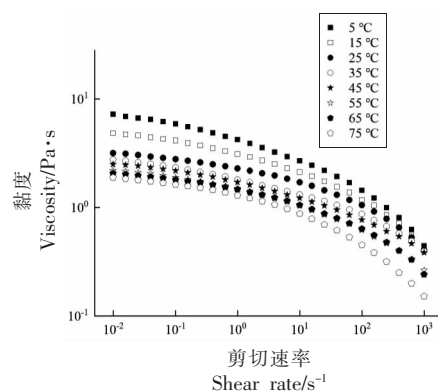
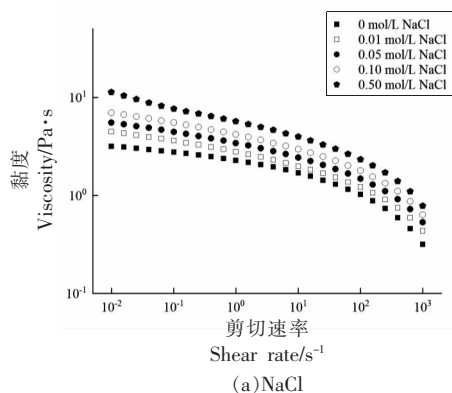


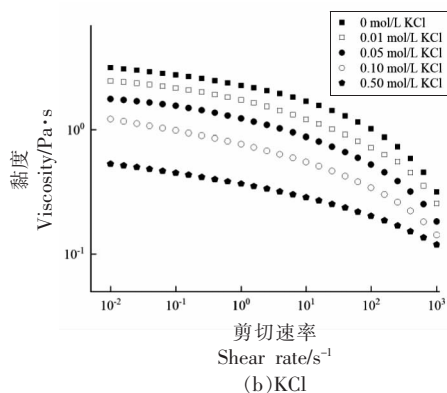
图 3 温度对 DOP 水溶液黏度的影响

Fig.3 Effects of temperature on the apparent viscosity of DOP aqueous solution

这种流变行为可能的原因是在较低的温度下, 多糖能维持其本身网络结构。随着温度的升高, 一些分子间结合力, 如氢键、疏水键会被破坏, 导致多糖溶液黏度降低^[26]。从热力学角度看, 温度升高促进了溶液体系的热膨胀, 分子的热运动加剧, 水/溶质-溶质的相互作用因分子间作用力的减小而减弱, 从而导致多糖分子间距离的增加, 溶液黏度下降; 另一方面, 根据 Eyring 理论, 多糖的流动行为实际上是分子链连续进入流体结构的空隙, 在此过程中, 在较高温度的保证下, 多糖分子可以自由移动, 从而减少相互作用, 降低了多糖黏度^[24, 27]。因此, 多糖溶液黏度对温度的依赖性, 可能是由于多糖大分子的构象变化, 或是从一个分子平衡过渡到另一个不太稳定并伴有热膨胀现象的分子平衡所致^[28]。

2.4 金属离子对 DOP 水溶液表观黏度的影响

由图 4 可知, 金属离子对 DOP 水溶液黏度的影响表现为: DOP 水溶液的表观黏度随着 Na⁺浓



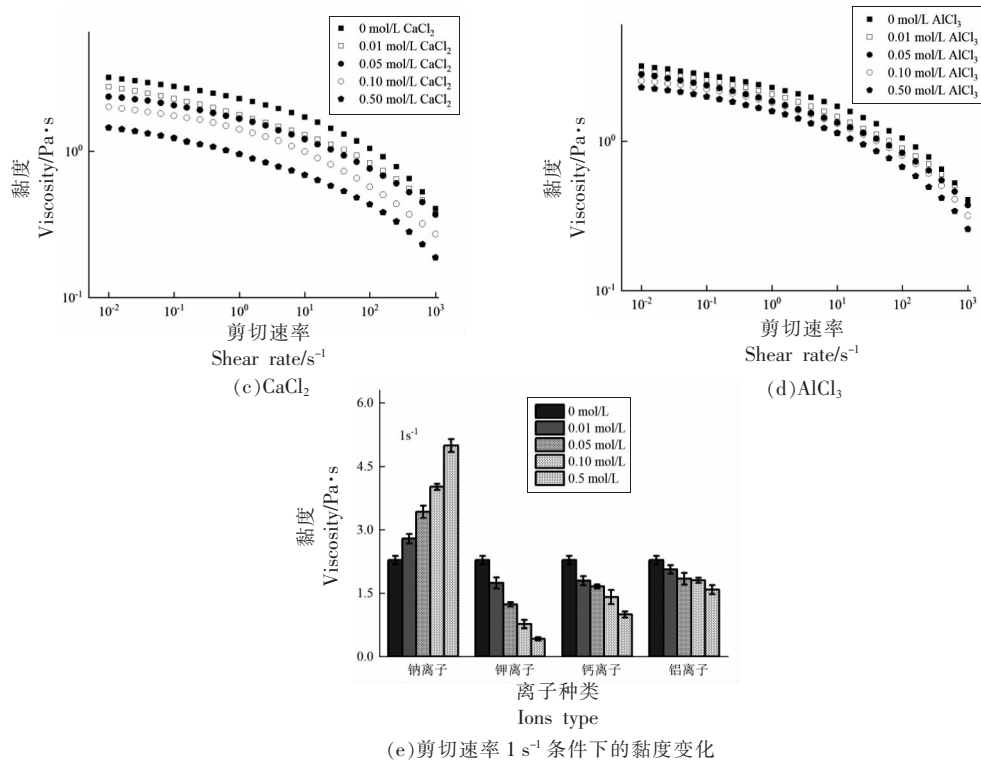


图4 金属离子对 DOP 水溶液表观黏度的影响

Fig.4 Effects of metal ions on the apparent viscosity of DOP aqueous solution

度的增大而增加,可能是 Na⁺ 的加入减少了多糖分子的电荷,促使了可溶性分子配合物的产生,从而导致黏度增加;添加 K⁺、Ca²⁺、Al³⁺ 导致 DOP 水溶液黏度下降,推测 K⁺、Ca²⁺、Al³⁺ 的添加导致了多糖分子的紧密构象,改变了多糖大分子的流体力学尺寸,从而引起多糖溶液黏度降低^[29]。

在剪切速率为 1 s⁻¹ 的条件下,20 mg/mL 的 DOP 水溶液表观黏度为 1.71 Pa·s, 当分别添加 Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Al³⁺ 至 DOP 水溶液中金属离子浓度为 0.5 mol/L 时,溶液的黏度分别变为 3.42, 1.23, 1.66, 1.84 Pa·s。结果表明:在等离子浓度下,DOP 盐溶液的黏度大小顺序为:Na⁺>Al³⁺>Ca²⁺>K⁺。DOP 的黏度不仅与特定离子种类有关,还与离子的价态成正比(Na⁺除外),价态越高,黏度保持率越高。这一现象与 Xu 等^[30]在研究无机阳离子价态对结冷胶的黏度影响结果相似,Xu 等认为多糖分子与多价金属离子之间可能发生较弱的络合反应,这种相互作用只能部分抵消静电屏蔽造成的黏度损失。Na⁺与 K⁺对黏度影响的趋势不同这一特性与已报道的突尼斯褐藻多糖的流动行为相似,Hentati

等^[28]在研究一价阳离子对突尼斯褐藻多糖的流变行为中发现,Na⁺比 K⁺使多糖具有更坚硬的内部结构,这是由于在 Na⁺ 的存在下,多糖分子间相互作用的显著增加,有助于改善多糖螺旋线圈的尺寸,然而在 K⁺ 存在下,这些现象则会减少。

与钠、钾离子对 DOP 溶液黏度影响相反的是,在结冷胶中,K⁺ 的添加使结冷胶的黏度显著增加,而 Na⁺ 的添加使结冷胶的黏度显著降低。对于这一现象,Xu 等^[30]分析表明,K⁺ 的存在导致多糖的聚集增强,多糖的构象转变伴随着一些网络的形成,形成弱凝胶。这可以用 K⁺ 与结冷胶的相容性来解释, K⁺ 的水动力半径与多糖螺旋线形成的空穴结构相似,以及 K⁺ 沿螺旋线的有序排列,加强了多糖的网络结构。对于 DOP 溶液中 Na⁺ 加入引起的黏度增加行为,是由于盐的诱导络合作用或者盐诱导的竞争水合作用的影响还有待进一步研究。

2.5 pH 值对 DOP 水溶液表观黏度的影响

如图 5 所示。在 1 s⁻¹ 剪切速率下,20 mg/mL 的 DOP 水溶液在 pH 为 2.0 时的表观黏度为

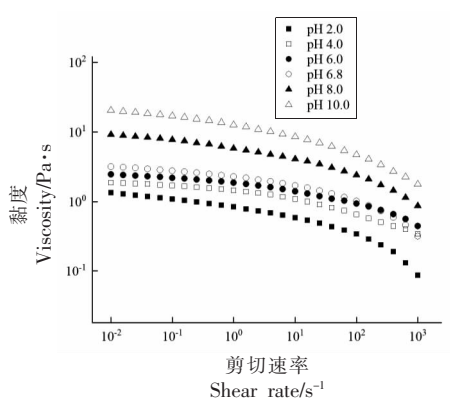


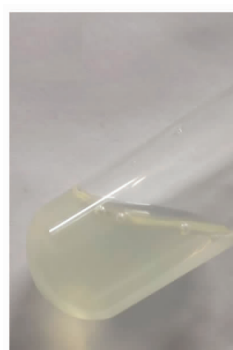
图 5 pH 值对 DOP 溶液表观黏度的影响

Fig.5 Effects of pH value on the apparent viscosity of DOP solution

0.83 Pa·s, 当 pH 升高到 4.0, 6.0, 6.8, 8.0, 10.0 时, 黏度分别增加到 1.32, 1.86, 2.28, 5.98, 12.75 Pa·s。结果表明: DOP 水溶液的黏度随着 pH 值的升高, 不断上升, 且溶液在碱性条件下的黏度增长趋势较酸性条件下变化明显。Valeria 等^[31]研究发现, pH 值会影响高聚物的电荷密度和排列方式, 使溶液黏度发生变化, 在酸性条件下, 多糖分子间的氢键被破坏, 多糖分子的网络结构崩塌, 从而降低了

其黏度。DOP 溶液的黏度在 pH 6.84~10.0 范围内的变化可能是因为 DOP 是一种富含乙酰基的多糖, 在碱性条件下乙酰基发生水解, 促进了 DOP 分子间氢键的形成, 导致溶液黏度增加。

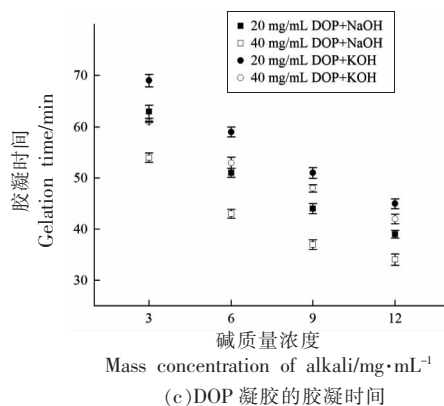
当溶液的 $\text{pH} \geq 10.0$ 时, 20 mg/mL 的 DOP 水溶液静置后形成凝胶。由图 6 可知, 在 20 mg/mL 的 DOP 水溶液中, 随着溶液中 NaOH 或 KOH 的质量浓度从 3 mg/mL 增加到 12 mg/mL, DOP 水溶液的胶凝时间分别从 63 min 和 69 min 变为 39 min 和 45 min。当多糖水溶液中 NaOH 或 KOH 的质量浓度为 9 mg/mL 时, 随着溶液中 DOP 的质量浓度从 20 mg/mL 增加到 40 mg/mL, 溶液的胶凝时间分别从 44 min 和 51 min 变为 37 min 和 48 min。结果表明, DOP 水溶液的胶凝速度与强碱添加量和多糖溶液的质量浓度有关, 同等质量浓度的 DOP 溶液, 添加 NaOH 比 KOH 出现胶凝的速度更快, 这一现象可能与 2.4 节中 Na^+ 与 K^+ 的作用有关。相比较, 在 pH 2~6.8 范围内, DOP 溶液的黏度变化趋势较小, 说明 DOP 溶液在酸性条件下有较好的稳定性。



(a) 胶凝前的 DOP 溶液



(b) 胶凝后的 DOP 凝胶



(c) DOP 凝胶的胶凝时间

图 6 强碱种类对 DOP 溶液胶凝化时间的影响

Fig.6 Effects of alkalis on gelation time of DOP solution

2.6 DOP 的频率扫描结果

多糖溶液的黏弹性可以通过储能模量 (G') 和损耗模量 (G'') 体现, 损耗角正切 ($\tan\delta$) 是 G'' 与 G' 的比值, 当 $\tan\delta < 1$ 时主要表现为固体弹性特征; $\tan\delta = 1$ 时, G'' 曲线与 G' 曲线相交, 交点处的频率称为交叉频率, 通常被定义为弹性行为或凝胶状态的开始; 而 $\tan\delta > 1$ 则主要表现为液体黏性特

征^[32]。

通过应变扫描测定了 DOP 水溶液的线性黏弹性区, 由图 7 可知, 3 种质量浓度的 DOP 溶液储能模量 (G') 和损耗模量 (G'') 在小于 1% 应变下均保持恒定。为确保动态振荡剪切测量时 DOP 结构不被破坏, 测量在 1% 应变下进行。

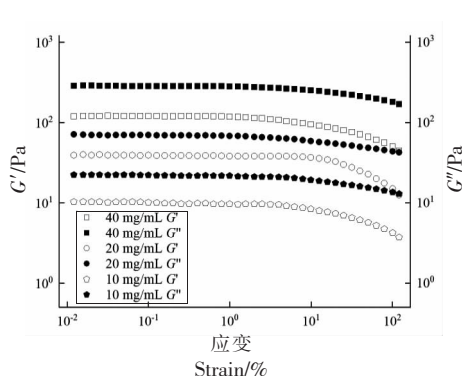
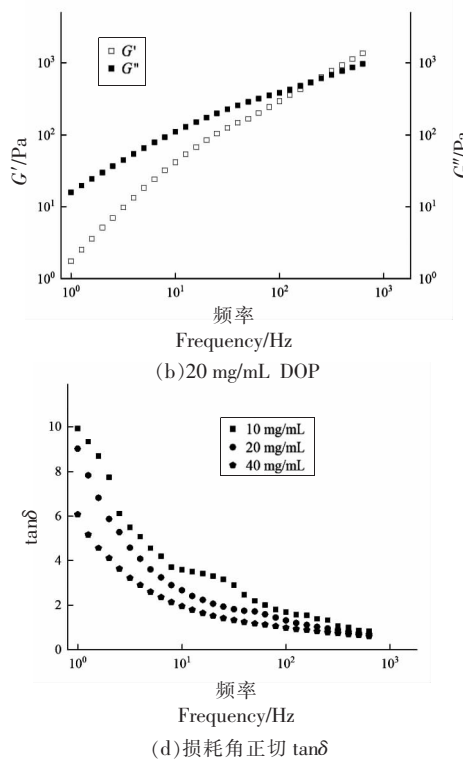
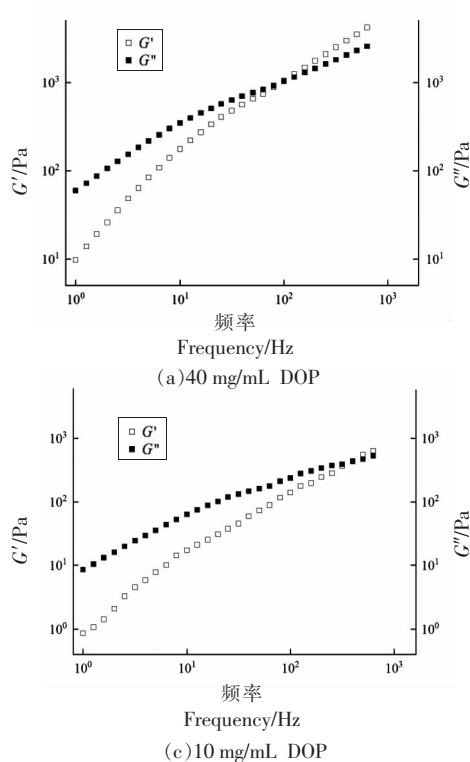


图7 DOP溶液的应变扫描

Fig.7 The strain sweeps of DOP solutions

图8 铁皮石斛多糖溶液的储能模量(G')与损耗模量(G'')随频率变化规律Fig.8 Frequency dependence of storage (G') and loss (G'') modulus of DOP solution

2.7 DOP凝胶的FT-IR分析

pH值对DOP的凝胶影响的红外图谱如图9所示。2935 cm^{-1} 和2881 cm^{-1} 处的吸收峰属于甲基和亚甲基C-H键吸收峰^[33]。1735 cm^{-1} 吸收峰属于属于乙酰基或羧酸酯中C=O振动^[6]。866 cm^{-1} 左右的吸收峰表明DOP由 β -D-甘露糖组成^[8]。由图9可知,与pH 4.0和pH 6.8的DOP样品相比,DOP凝胶在1735,2935 cm^{-1} 和2881 cm^{-1} 处的

图8为3种质量浓度的DOP水溶液在应变为1%的频率扫描试验图谱。结果表明,在频率扫描范围内(0~100 Hz),DOP水溶液的 G'' 与 G' 均随频率增加而增加,表现出对频率的依赖性,可能是高频率促进了分子之间临时网络结构的形成。黏弹性行为似乎与质量浓度有关,表现为随着DOP质量浓度的增加, G'' 与 G' 曲线的交叉频率逐渐降低(10 mg/mL,398.1 Hz;20 mg/mL,199.5 Hz;40 mg/mL,79.43 Hz)。苦参多糖^[11]、西藏灵菇发酵乳胞外多糖^[18]和凉粉草多糖^[12]的流变特性也有相似的结果。

吸收峰发生了明显变化,DOP凝胶化现象可能与碱性条件下乙酰基的水解及非亲水基甲基与亚甲基的吸收峰变化有关。

3 结论

研究表明,DOP是一种相对分子质量分布为435 526和64 713的亲水性胶体。DOP水溶液在不同DOP质量浓度、温度、金属离子和溶液酸

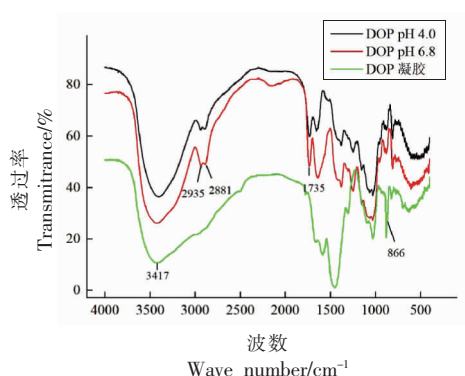


图 9 DOP 与 DOP 凝胶的红外光谱图

Fig.9 FT-IR spectra of DOP and DOP gel

碱度条件下表现为假塑性流体,其流变特性符合 Power-law 模型。金属离子对多糖的黏度有显著影响,多糖溶液黏度的变化趋势与阳离子的价态相关,表现为价态越高(Na^+ 除外),黏度越高。DOP 在碱性条件下黏度会发生显著变化,当 $\text{pH}>10.0$ 时, DOP 溶液形成真正的凝胶。红外结果显示, DOP 的胶凝现象可能与碱性条件下乙酰基的水解及非亲水基甲基与亚甲基的吸收峰变化有关,另外,更准确的 DOP 胶凝机理正在探究中。DOP 独特的流体性质与凝胶性质表明,其在食品水胶体工业研究中具有潜在价值,可能成为水溶性凝胶多糖的新来源。

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 People's Republic of China: One edition[M]. Beijing: China Medical Science Press, 2015: 283.
- [2] YU Z, YANG Z, TEIXEIRA D S J A, et al. Influence of low temperature on physiology and bioactivity of postharvest *Dendrobium officinale* stems[J]. Postharvest Biology and Technology, 2019, 148: 97-106.
- [3] HUANG K W, LI Y R, TAO S C, et al. Purification, characterization and biological activity of polysaccharides from *Dendrobium officinale* [J]. Molecules, 2016, 21(6): 701.
- [4] 李杰, 章金辉, 叶庆生, 等. 大苞鞘石斛和铁皮石斛多糖提取及其免疫调节作用比较[J]. 中国食品学报, 2019, 19(1): 89-95.
- [5] LI J, ZHANG J H, YE Q S, et al. Extracting and immune activity comparison of polysaccharides from *Dendrobium wardianum* and *Dendrobium officinale*[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2019, 19(1): 89-95.
- [6] FU Y S, ZHANG J N, CHEN K N, et al. An *in vitro* fermentation study on the effects of *Dendrobium officinale* polysaccharides on human intestinal microbiota from fecal microbiota transplantation donors[J]. Journal of Functional Foods, 2019, 53: 44-53.
- [7] HE L, YAN X T, LIANG J, et al. Comparison of different extraction methods for polysaccharides from *Dendrobium officinale* stem[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 198: 101-108.
- [8] FAN H R, MENG Q R, XIAO T, et al. Partial characterization and antioxidant activities of polysaccharides sequentially extracted from *Dendrobium officinale*[J]. Journal of Food Measurement and Characterization, 2018, 12(5): 1-11.
- [9] 高云霄, 胡小龙, 王月荣, 等. 铁皮石斛多糖的初级结构分析[J]. 高等学校化学学报, 2018, 39(5): 934-940.
GAO Y X, HU X L, WANG Y R, et al. Primary structural analysis of *Dendrobium officinale* polysaccharide[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2018, 39(5): 934-940.
- [10] LUO Q L, TANG Z H, ZHANG X F, et al. Chemical properties and antioxidant activity of a water-soluble polysaccharide from *Dendrobium officinale*[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, 89(89): 219-227.
- [11] XIE S Z, LIU B, ZHANG D D, et al. Intestinal immunomodulating activity and structural characterization of a new polysaccharide from stems of *Dendrobium officinale* [J]. Food & Function, 2016, 7(6): 2789-2799.
- [12] WANG W J, SHEN M Y, JIANG L, et al. Rheological behavior, microstructure characterization and formation mechanism of *Mesona blumes* polysaccharide gels induced by calcium ions[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 94: 136-143.
- [13] WU Y, GUO R, CAO N N, et al. A systematical

- rheological study of polysaccharide from *Sophora alopecuroides* L. seeds[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 180: 63–71.
- [13] ZHANG D Y, LI S J, XIONG Q P, et al. Extraction, characterization and biological activities of polysaccharides from *Amomum villosum*[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 95(1): 114–122.
- [14] JEDDOU K B, CHAARI F, MAKTOUF S, et al. Structural, functional, and antioxidant properties of water-soluble polysaccharides from potatoes peels[J]. Food Chemistry, 2016, 205(15): 97–105.
- [15] WANG B, ZHANG W M, BAI X P, et al. Rheological and physicochemical properties of polysaccharides extracted from stems of *Dendrobium officinale*[J]. Food Hydrocolloids, 2020, 103: 105706.
- [16] LI L, LIAO B Y, THAKUR K, et al. The rheological behavior of polysaccharides sequential extracted from *Polygonatum cyrtoneuma* Hua[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 109: 261–771.
- [17] BAO H, ZHOU R, YOU S G, et al. Gelation mechanism of polysaccharides from *Auricularia auricula-judae*[J]. Food Hydrocolloids, 2017, 76: 35–41.
- [18] 陈志娜, 杨希娟, 师俊玲. 西藏灵菇发酵乳胞外多糖的流变学特性[J]. 食品科学, 2016, 37(5): 1–5.
CHEN Z N, YANG X J, SHI J L. Rheological properties of exopolysaccharide produced by Tibetan Kefir[J]. Food Science, 2016, 37(5): 1–5.
- [19] BAO H, YOU S G, CAO L, et al. Chemical and rheological properties of polysaccharides from fruit body of *Auricularia auricular-judae*[J]. Food Hydrocolloids, 2016, 57: 30–37.
- [20] ADELI M, SAMAVATI V. Studies on the steady shear flow behavior and chemical properties of water-soluble polysaccharide from *Ziziphus lotus* fruit [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2015, 72: 580–587.
- [21] 支梓鉴, 邹明明, 李珊, 等. 柑橘果肉果胶的流变和结构特性[J]. 高等学校化学学报, 2016, 37(6): 1175–1181.
ZHI Z J, ZOU M M, LI S, et al. Rheological and structural characterization of pectin polysaccharides from citrus pulp[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2016, 37(6): 1175–1181.
- [22] 余振宇, 姜绍通, 潘丽军, 等. 芋头浆的流变特性[J]. 食品科学, 2015, 36(7): 36–40.
YU Z Y, JIANG S T, PAN L J, et al. Rheological properties of taro pulp[J]. Food Science, 2015, 36(7): 36–40.
- [23] SHAO P, QIN M P, HAN L F, et al. Rheology and characteristics of sulfated polysaccharides from chlorophytan seaweeds *Ulva fasciata*[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 113: 365–372.
- [24] GOH K K T, MATIA-MERINO L, CHIANG J H, et al. The physico-chemical properties of chia seed polysaccharide and its microgel dispersion rheology [J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 149: 297–307.
- [25] BENAOUN F, DELATTRE C, BOUAL Z, et al. Structural characterization and rheological behavior of a heteroxylan extracted from *Plantago notata* Lagasca (Plantaginaceae) seeds [J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 175: 96.
- [26] WU Y B, DING W, JIA L R, et al. The rheological properties of tara gum (*Caesalpinia spinosa*)[J]. Food Chemistry, 2015, 168: 366–371.
- [27] ANVARI M, TABARSA M, CAO R, et al. Compositional characterization and rheological properties of an anionic gum from *Alyssum homolocarpum* seeds [J]. Food Hydrocolloids, 2016, 52: 766–773.
- [28] HENTATI F, PIERRE G, URSU A V, et al. Rheological investigations of water-soluble polysaccharides from the Tunisian brown seaweed *Cystoseira compressa*[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 103(7): 105631.
- [29] JIN W G, WU H T, LI X S, et al. Microstructure and inter-molecular forces involved in gelation-like protein hydrolysate from neutrase-treated male gonad of scallop (*Patinopecten yessoensis*)[J]. Food Hydrocolloids, 2014, 40: 245–253.
- [30] XU L, DONG M Z, GONG H J, et al. Effects of inorganic cations on the rheology of aqueous welan, xanthan, gellan solutions and their mixtures[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 121: 147–154.
- [31] DE OLIVEIRA CARDOSO V M, Gremião M P D, Cury B S F. Mucin-polysaccharide interactions: A rheological approach to evaluate the effect of pH on the mucoadhesive properties[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 149: 234–245.
- [32] XU J L, ZHANG J C, LIU Y, et al. Rheological properties of a polysaccharide from floral mushrooms cultivated in Huangshan mountain [J]. Carbohydrate

- Polymers, 2016, 139: 43–49.
- [33] WANG B. Chemical characterization and ameliorating effect of polysaccharide from Chinese jujube on intestine oxidative injury by ischemia and reperfusion [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2011, 48(3): 386–391.

Analysis of Fluid and Gelation Properties of *Dendrobium officinale* Polysaccharide

Jing Yulin, Hou Furong, Tang Wen*

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

Abstract The effects of mass concentration, temperature, inorganic cation type and pH on the fluid and gelation properties of polysaccharide from *Dendrobium officinale* (DOP) were evaluated by rheological analysis and FT-IR analysis in this study. The results showed that the DOP aqueous solution exhibited shear-thinning flow behavior under different concentration, temperature, inorganic cation type and solution pH. The viscosity of DOP solution increased with its increasing concentration and the pseudoplastic was more obvious. The viscosity of DOP solution decreased with the increasing of temperature in the range of 5–75 °C. The addition of Na⁺ significantly increased the viscosity of DOP solution. However, the viscosity of DOP solution was decreased when K⁺, Ca²⁺, Al³⁺ were added respectively and the change trend was related to the inorganic cation concentration and valence. DOP extracted with hot water had good stability under acidic conditions. However, the viscosity of DOP solution significantly increased under alkaline conditions and the gelation of solution will be occurred under alkaline conditions (pH>10.0). The dynamic rheological results showed that the gel transition was enhanced with the increasing of polysaccharide mass concentration. The FT-IR results indicated that the gelation was related to the absorption peaks at 1 735 cm⁻¹, 2 935 cm⁻¹ and 2 881 cm⁻¹. The above results suggested that the aqueous solution of DOP had unique fluid and gelation properties for processing. The results are useful for the formulation and processing of polysaccharide extracted from *Dendrobium officinale*.

Keywords *Dendrobium officinale*; polysaccharide; viscosity; rheological properties; gelation