

# 不同铁皮石斛红鑫品种品质的对比研究

钟淳菲<sup>1</sup>, 陈燕兰<sup>1</sup>, 任运红<sup>1</sup>, 黎攀<sup>1</sup>, 查应洪<sup>2</sup>, 杜冰<sup>1,\*</sup>

(1. 华南农业大学食品学院, 广东广州 510642;

2. 红河群鑫石斛种植有限公司, 云南红河 661200)

**摘要:**本研究比较不同铁皮石斛红鑫品种(红鑫1号青杆、红鑫1号红杆、红鑫5号)的品质,对比了三种红鑫铁皮石斛的硬度、剪切力和剪切位移、粘度和稠度、感官评分、色差值;多糖含量、分子量、单糖组分,黄酮类物质含量和生物碱含量,同时探究了打浆前后石斛品质与质构的关系。结果表明:三种石斛样品的硬度、剪切力、多糖分子量,打浆后稠度、色差值有显著性差异。多糖为非均一组分,是杂多糖,其中红鑫1号红杆多糖含量最高,其次是红鑫1号青杆、红鑫5号。多糖的单糖组成基本相同,主要由4种六碳糖(甘露糖、葡萄糖、半乳糖、鼠李糖)和3种五碳糖(核糖、阿拉伯糖、木糖)组成,其中甘露糖和葡萄糖含量最高,其次是阿拉伯糖,但相对含量有所不同。其中红鑫1号红杆的甘露糖相对含量最高,含量为46.71%,红鑫1号青杆是36.52%,最小的是红鑫5号为35.92%。三种石斛样品的水分含量、剪切位移、感官评分等无显著差异。打浆前干品石斛多糖的含量与其质构(硬度、剪切力、剪切位移)呈正相关,而石斛浆多糖含量与其稠度呈正相关。表明同产地、同系列、不同红鑫品种的铁皮石斛品质存在显著性差异,红鑫1号红杆在感官综合评分、多糖含量、单糖组成上优于红鑫1号青杆、红鑫5号,研究结果为铁皮石斛优良种源的选育及科学评价提供参考。

**关键词:**红鑫系列,铁皮石斛,品质差异

## Comparative Study on the Quality of Different Varieties of *Dendrobium officinale*

ZHONG Chun-fei<sup>1</sup>, CHEN Yan-lan<sup>1</sup>, REN Yun-hong<sup>1</sup>, LI Pan<sup>1</sup>, ZHA Ying-hong<sup>2</sup>, DU Bing<sup>1,\*</sup>

(1. College of Food, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China;

2. Honghe Qunxin Dendrobium Planting Co., Ltd., Honghe 661200, China)

**Abstract:** This study compared the quality of different varieties of Hongxin *Dendrobium officinale* (*D. officinale*) (Hongxin No.1 green pole, Hongxin No.1 red pole, hongxin no.5 red pole), such as the hardness, shear force and shear displacement, viscosity and consistency, sensory score, color difference value; the content of polysaccharide, molecular weight, monosaccharide, flavonoids and alkaloids. Meanwhile, this study explored the relationship between the quality and texture of *D. officinale* before and after pulping. The results showed that the hardness, shear force, the molecular weight of polysaccharide, consistency and color difference of three *D. officinale* samples were significantly different. The polysaccharide was a heterogeneous component, which was heteropolysaccharide. The content of polysaccharide in Hongxin No.1 red pole was the highest, followed by Hongxin No.1 green pole and Hongxin No.5. The monosaccharide composition of polysaccharides was basically the same, mainly composed of 4 six-carbon sugars (mannose, glucose, galactose, rhamnose) and 3 five-carbon sugars (ribose, arabinose, xylose), among which the content of mannose and glucose was the highest, followed by arabinose, but the relative content was different. Among them, the relative content of mannose in hongxin NO.1 red rod was the highest (46.71%), while that in hongxin no.1 green rod was 36.52%, and that in hongxin NO.5 red rod was 35.92%. There was no significant difference in moisture content, shear displacement and the sensory score of three *D. officinale* samples. The content of polysaccharide in dry *D. officinale* before beating was positively correlated with its texture (the hardness, shear force and shear displacement), while the content of polysaccharide in *D. officinale* was positively correlated with its consistency. The results showed that the quality of *D. officinale* was significantly different from that of *D. officinale* from the place of the the same origin, the same series, and different varieties.

**Key words:** Hongxin series; *Dendrobium officinale*; quality difference

中图分类号: TS201.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2020)12-0041-07

doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2020.12.007

引文格式: 钟淳菲, 陈燕兰, 任运红, 等. 不同铁皮石斛红鑫品种品质的对比研究[J]. 食品工业科技, 2020, 41(12): 41-46, 55.

收稿日期: 2019-09-12

作者简介: 钟淳菲(1997-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品加工与安全, E-mail: Zhong\_Chunfei@foxmail.com。

\* 通讯作者: 杜冰(1973-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 新资源食品, E-mail: gzdubing@163.com。

基金项目: 广东省重点领域研发计划(2018B020206001); 广东省现代农业产业技术体系创新团队建设专项资金(2019KJ125)。

铁皮石斛又名铁吊兰、黑节草等,是石斛属药用植物中最为珍稀名贵的一种,早在《神农本草经》和《本草纲目》等医药古籍均有记载。现代医学和药理研究表明,铁皮石斛有多种药理作用,如抗肿瘤<sup>[1]</sup>、抗衰老、抗疲劳<sup>[2]</sup>、降低血糖<sup>[3]</sup>、增强免疫力、改善胃肠道健康<sup>[4]</sup>、通过抗炎和抗氧化作用减轻学习和记忆障碍等作用<sup>[5]</sup>,因此在民间有“救命仙草”、“中华仙草”的美称。现代药理学研究表明,铁皮石斛含有石斛多糖、氨基酸、黄酮、生物碱及微量元素等多种对人体健康有益的药理成分。

石斛药材属于野生资源,而铁皮石斛对自然生态条件要求极其苛刻,自然繁殖能力低、生长缓慢,自然产量极为稀少,使野生资源濒临绝种,成为“濒危珍稀植物”,被列入《中国植物红皮书》。近年来的过度开采导致野生石斛导致市场供不应求。所以,优质的人工栽培铁皮石斛大大解决了人们的需求。关于石斛品质研究方面,国内已有部分对不同品种、部位、长期、培养方式和干燥方式的石斛多糖、氨基酸、生物碱含量进行了研究,用来评价铁皮石斛的质量。鲁芹飞等<sup>[6]</sup>比较铁皮石斛和细茎石斛、金钗石斛、马鞭石斛、鼓槌石斛的总多糖、氨基酸、甘露糖含量,结果发现铁皮石斛的总多糖和甘露糖含量远高于其他四种,但氨基酸含量略低于细茎石斛、马鞭石斛和鼓槌石斛。母多<sup>[7]</sup>比较铁皮石斛、金钗石斛、球花石斛、棒槌石斛、大苞鞘石斛、兜唇石斛的糖类、氨基酸、生物碱含量等指标,结果表明从糖类成分看,铁皮石斛质量最优。

红鑫系列铁皮石斛属于优质品种,目前仅围绕红鑫系列高产人工栽培技术<sup>[8]</sup>有一些相关研究,然而对于红鑫系列产品的品质研究鲜有报道。此外,铁皮石斛产品的加工工艺很多,其中打浆处理也是铁皮石斛产品开发的一种方式,但打浆对铁皮石斛活性成分的影响未见相关研究报道,石斛浆品质和质构的关系也缺乏相关评价体系。因此,本研究对同产于云南红鑫系列铁皮石斛进行品质对比,同时探究了打浆后石斛品质与质构的关系,以期对石斛品质的快速鉴定提供借鉴。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

红鑫石斛 均由红河群鑫石斛种植有限公司提供,具体的种类、批号及产地见表1;无水葡萄糖标准品 上海士锋科技有限公司;甘露糖标准品、石斛碱标准品 上海江莱科技有限公司;芦丁标准品 广州市齐云生物技术有限公司,均为色谱纯;无水乙醇、硫酸、苯酚、乙腈、甲醇、乙酸铵、三氯甲烷、酚酞、氢氧化钠、盐酸、亚硝酸钠 分析纯,广州化学试剂厂;PMP(1-苯基-3-甲基-5-吡唑啉酮) 分析纯,上海酶联检测技术有限公司。

DGG-924 型电热恒温鼓风干燥箱 上海森信实验仪器有限公司;RE-52A 旋转蒸发器 巩义市予华仪器有限责任公司;SHZ-D(Ⅲ)型循环水真空泵 上海一科仪器有限公司;HY-5 回旋式振荡器 常州澳华仪器有限公司;SC-80C 全自动色差仪 北京康光

表1 石斛样品的种类、批号及产地

Table 1 Species, batch number and producing area of dendrobium samples

| 样品名      | 样品批号     | 样品产地         |
|----------|----------|--------------|
| S15-铁皮石斛 | 20150312 | 云南屏边(红鑫1号青杆) |
| S16-铁皮石斛 | 20150313 | 云南屏边(红鑫1号红杆) |
| S17-铁皮石斛 | 20160314 | 云南屏边(红鑫5号)   |

仪器厂;UV5100 紫外分光光度计 上海元析仪器有限公司;HH-2 数显恒温水浴锅 金坛市鸿科仪器厂;MAT 95XP Thermo 型质谱仪 Thermo 公司;Kromacil C18 制备色谱柱 美国 Kromacil 公司;LC-20A液相色谱仪、RID-10A 示差折光检测器、EZ-Test质构仪 日本(岛津)有限公司;TSKgel G5000PWxl 凝胶柱、TSKgel G3000PWxl 凝胶柱 东曹达(上海)贸易有限公司。

### 1.2 实验方法

1.2.1 石斛的处理 将石斛统一进行干燥处理,取新鲜铁皮石斛,洗净、沥干后,于 65 ℃热风干燥48 h。并测定其水分含量,石斛干品水分含量约为 9.00% ±0.5%。

1.2.2 石斛的物性测定 物性的测定均参考文献[9]的操作进行。

1.2.2.1 硬度的测定 选取石斛相同部位,采用 EZ-Test 质构仪测定其硬度。测试参数为圆柱形探头,平端直径为 50 mm;测试前探头下降速度:1.0 mm/s;测试速度:1.0 mm/s;测试后探头回程速度:8.0 mm/s;时间:5.0 s;测试距离:30.0 mm,位移原点:载荷10 gf;试验类型:压缩。每个样品重复 10 次。

1.2.2.2 剪切力和剪切位移的测定 选取石斛相同部位。使用 ALKB 切刀对样品进行 TPA 测试。测试参数为:下压速率、上行速率分别为 1 和 5 mm/s,切割程度为 75%,停留间隔为 5 s,数据采集速率:400 pps;触发力值:5 kg。最大剪切位移值和变形应力值表征石斛的脆度。每个样品重复 10 次。

1.2.2.3 粘度与稠度的测定 称取 5 g 的石斛样品,100 ℃复水 5 min,取出沥干后加水打浆(料液比为 1:20)。分别将石斛浆样品置于高度 50 cm,直径 8.0 cm 的待测玻璃杯中,采用 EZ-Test 质构仪测定其粘度和稠度。测试参数为反挤出试验探头,平端直径为 60 mm;测试前探头下降速度:1.0 mm/s;测试速度:8.0 mm/s;测试后探头回程速度:5.0 mm/s;时间:5.0 s;测试距离:30.0 mm;位移原点:载荷 10.0 gf;试验类型:压缩。每个样品重复 6 次。

1.2.2.4 感官评价 对石斛样品清洗干净,10 个以上人员进行品尝(准确给出感官评定人员的数量),对石斛的香气、滋味和接受程度等指标进行综合评价。具体评分标准如表 2 所示。

1.2.2.5 色差值测定 参考文献[10],称取一定质量(5 ±0.5) g 的石斛浆样品,将不同石斛浆样品分别平铺于带盖的透明塑料皿中,压实,采用色差仪测定色度值  $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$ ,每个样品测量 3 次,取平均值。

1.2.3 活性成分含量测定

表2 石斛浆样品的感官评价标准  
Table 2 Sensory evaluation criteria for dendrobium samples

| 评定指标     | 感官评价标准                       | 评价分数(分) |
|----------|------------------------------|---------|
| 香气(5分)   | 具有非常明显的草本香味,香气浓郁             | 5       |
|          | 具有较为清淡的草本香味,香气柔和             | 4       |
|          | 具有轻微的草本香味,但不明显               | 3       |
|          | 具有近似草本的香味,但稍有异味              | 2       |
|          | 不具有草本的香味,且有强烈的异味             | 1       |
| 滋味(5分)   | 味道甘甜,入口粘稠,富含粘液,长时间咀嚼没有渣滓     | 5       |
|          | 味道微甜,入口粘稠,富含粘液,会粘牙,长时间咀嚼渣滓较少 | 4       |
|          | 味道平淡,入口较粘稠,有轻微的粘滞感,有少量渣滓     | 3       |
|          | 味道微苦,含有少量粘液,渣滓较多             | 2       |
|          | 味苦,缺乏粘液,长时间咀嚼有很多渣滓           | 1       |
| 接受程度(5分) | 非常喜欢                         | 5       |
|          | 比较喜欢                         | 4       |
|          | 一般喜欢                         | 3       |
|          | 比较不喜欢                        | 2       |
|          | 十分不喜欢                        | 1       |

1.2.3.1 多糖含量测定 参照 2010 版《中国药典》<sup>[11]</sup>测定铁皮石斛多糖含量。

葡萄糖标准曲线的测定:配置浓度为 0.01 μg/mL 葡萄糖的标准液,精密量取标准液 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 mL,分别置 10 mL 具塞试管中,各加水补至 1.0 mL,精密加入 5% 苯酚溶液 1 mL(临用配制),摇匀,再精密加硫酸 5 mL,摇匀,置沸水浴中加热 20 min,取出,置冰浴中冷却 5 min,以相应试剂为空白,用紫外-可见分光光度在 488 nm 的波长处测定吸光度,以吸光度为纵坐标,浓度为横坐标,绘制得到葡萄糖标准曲线:  $y = 9.1529x + 0.0471$ ,  $R^2 = 0.9991$ 。

样品溶液的制备:取石斛干粉约 0.3 g(过 100 目筛),用水提醇沉法提取石斛多糖,得石斛多糖提取液。

样品多糖含量的测定:用紫外-可见分光光度在 488 nm 的波长处测定吸光度,从标准曲线上得出供试品溶液中无水葡萄糖的量,计算,即得石斛多糖含量。

1.2.3.2 多糖分子量测定 石斛多糖分子量的测定采用高效凝胶渗透色谱法<sup>[12]</sup>测定。

分析条件:色谱柱:TSKgel G5000PWxl 与 G3000PWxl(7.8 mm × 30 cm, Tosoh Bioscience, Stuttgart, Germany)串联使用,最大压力设置为 3 MPa。流动相为 20 mmol/L 磷酸缓冲液, pH7.0。进样量:20 μL;流速为 0.5 mL/min。洗脱时间 80 min。

标准曲线的测定:取葡萄糖和 8 个已知分子量的右旋糖酐标准品(Dextran),重均分子量分别为 198、5000、12000、50000、150000、410000、670000、1100000、2290000 Da,分别用 20 mmo/L 磷酸缓冲液, pH7.0 溶解,制成 10 mg/mL 的溶液。根据多糖标准品的分子量和色谱图的保留时间,由 GPC 软件(LCsolution GPC)处理,以保留时间为横坐标,相对分子质量对数值为纵坐标,绘制标准曲线,得回归方程:  $\log(M_w) = -0.1579t_R + 12.799$ ,  $M_w$  为重均分子量,

$t_R$  为保留时间(min),相关系数  $r = 0.9949$ 。

样品分子量的测定:石斛多糖样品溶液,冷冻干燥后用 ddH<sub>2</sub>O 溶解成 10 mg/mL 溶液,过 0.45 μm 尼龙膜,取 20 μL 注入色谱仪,记录色谱图。根据样品的保留时间,与标准曲线对照,用 GPC 软件计算出多糖分子的分子量。

1.2.3.3 多糖的单糖组分分析 多糖的提取及纯化<sup>[13]</sup>:石斛样品经过烘干后粉碎,过 100 目筛,称取 50 g 石斛粉末,按照料液比 1:20 加入蒸馏水,浸泡 1 h 后置于 100 ℃ 水浴锅回流提取 3 h,过滤,滤液加入 5 倍体积的无水乙醇,振荡摇匀,冷藏 1 h,4000 r/min 下离心 20 min,收集沉淀物,再用 80% 的乙醇洗涤 2 次,离心,弃去上清液,沉淀物经冷冻干燥即得石斛粗多糖样品。

石斛粗多糖样品再经过 SephadexG-50 葡聚糖凝胶色谱柱进一步纯化,收集第 101~275 mL 淋洗液于 60 ℃ 水浴烘干,得纯化的石斛多糖<sup>[14]</sup>。

多糖的水解及乙酰化:取 500 mg 纯化的石斛多糖,加入 2 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 38 mL 加热回流 6 h,冷却,用饱和 Ba(OH)<sub>2</sub> 溶液中和至中性,过滤,滤液彻底蒸干水分后,加入 70 mg 盐酸羟胺和 5 mL 吡啶,于 90 ℃ 水浴加热 1 h,取出稍冷,加入 5 mL 醋酸酐,再于 90 ℃ 水浴加热 1 h,冷却,加 10 mL 水破坏醋酐,用氯仿萃取乙酰化产物,氯仿萃取液用水洗涤,无水硫酸钠脱水,上清液通氮气浓缩定容至 1 mL,进行 GC-MS 分析。

GC-MS 条件:SE-30 弹性石英毛细管柱(15 m × 0.2 mm × 0.33um),柱温初温 100 ℃,以 10 ℃/min 程序升温至 280 ℃,保持 10 min,载气 He。柱前压 70 kPa,分流比 10:1,溶剂延迟 2 min,进样量 1.0 μL。EI 离子源,电子能量 70 eV,四极杆温度 150 ℃,离子源温度 230 ℃,电子倍增器电压 2300 V,GC-MS 接口温度 280 ℃,质量扫描范围 29~500 m/z。

1.2.3.4 黄酮类物质含量的提取与测定 参考文献[15]的方法。芦丁标准曲线的测定:配置浓度为

0.2 mg/mL的芦丁标准液,准确吸取0.2 mg/mL芦丁溶液0.4、0.8、1.2、1.6、2.0、2.4 mL,分别置于比色皿中,用蒸馏水代替芦丁溶液为零管,各加水至2.4 mL,分别加入5% NaNO<sub>2</sub>溶液0.4 mL,摇匀,静置6 min;加入4% NaOH溶液4 mL,摇匀,静置15 min;在510 nm处测定吸光度,以吸光度为纵坐标,芦丁含量为横坐标绘制得标准曲线: $y = 0.98x + 0.0008$ ,  $R^2 = 1$ 。

样品溶液的制备:准确称取2.0 g石斛干粉(60目筛),置于索氏提取器中,加入乙醇回流提取1 h,过滤。光照去叶绿素,用乙醇定容。

样品中总黄酮含量的测定:精确吸取样品溶液1.0 mL,置于10 mL容量瓶中,按照标准曲线项下操作,每个样品平行测定3次,测得的吸光度代入芦丁标准曲线方程中,计算石斛中总黄酮的含量采用醇沉法提取石斛样品,光照去叶绿素后,测定其吸光度并代入标准曲线进行计算得出黄酮含量。

1.2.3.5 生物碱含量测定 参考文献[16]的方法。标准曲线的测定:精密称取石斛碱1.00 mg,置100 mL容量瓶中,加氯仿至刻度。精密量取1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 mL分别置分液漏斗中,用氯仿准确稀释至10.0 mL,加入pH4.5缓冲溶液5.0 mL和0.04%溴甲酚绿溶液1.0 mL,剧烈振摇3 min,静置30 min,氯仿层通过经氯仿浸泡处理并干燥后的药棉滤过,取续滤液6.0 mL,加0.01 N氢氧化钠无水乙醇液1.0 mL,摇匀,以氯仿10.0 mL,同样操作,做空白对照。于波长620 nm处分别测得吸光度值,以石斛碱量为横坐标,吸光度为纵坐标绘制得石斛碱标准曲线: $y = 0.0084x + 0.0013$ ,  $R^2 = 0.9983$ 。

样品溶液的制备:精密称取0.5 g石斛干粉(60目筛),用适量氨水湿润,密塞放置30 min,精密加入氯仿10.0 mL,称重,置水浴上加热回流2 h,冷却后称重,补充氯仿达原重,过滤,精密量取续滤液1.0 mL,置10 mL容量瓶内,加氯仿至刻度线,摇匀,从中吸取2.0 mL置25 mL容量瓶中,加氯仿稀释至刻度,摇匀,作为样品液。

样品中生物碱含量的测定:精密量取样品液10 mL,按“标准曲线”项下测定其吸光度,每个样品平行测定3次,计算石斛中生物碱的含量。采用氯

仿回流制备样液,通过测定其在620 nm处的吸光度值,并代入标准曲线进行计算得出生物碱的含量。

### 1.3 数据处理

应用SPSS 21.0数据处理系统、Excel 2013、GPC软件(LCsolution GPC)进行试验数据输入、分析和制图。结果采用GPC软件计算多糖分子的分子量,用单因素方差分析法进行品种间差异性比较,用相关系数、偏回归系数进行分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 三种石斛的物性及活性成分含量分析

2.1.1 三种石斛干品的水分含量及质构的差异 由表3可以看出,三种石斛样品经同样方法干燥处理后,水分含量相近,无显著性差异。红鑫1号红杆铁皮石斛的硬度最大,其次是红鑫1号青杆,最小的是红鑫5号,且硬度大小存在显著性差异。三种石斛样品剪切力从大到小为:红鑫1号青杆>红鑫1号红杆>红鑫5号,而剪切位移无显著性差异。

2.1.2 三种石斛浆粘稠度、色泽、感官评分的差异 由表4可知,石斛浆的粘度与其所含成分有关,石斛中的粘性多糖含量越高,多糖分子内部聚合在一起的概率越大,分子间的相互作用力产生使粘度增大<sup>[17]</sup>。由表4可知,一同产自云南屏边的不同品系的铁皮石斛中,红鑫1号青杆、红鑫1号红杆、红鑫5号的粘度相近,都在0.45~0.49 J之间,三者粘度没有显著性差异。石斛浆的稠度越小,流动性越好,稠度越大,流动性越差。红鑫1号红杆的流动性较红鑫1号青杆差,红鑫5号石斛浆流动性最好。

这三个石斛浆样品中,红鑫5号的亮度最大。三个样品石斛浆颜色偏黄绿色,其中红鑫1号青杆颜色最深,红鑫1号红杆颜色最浅。红鑫1号红杆的感官评价总分最高,其次是红鑫5号,红鑫1号青杆的总分最低,三个品种的石斛浆的稠度、亮度和感官评分均存在显著差异。姜波等<sup>[18]</sup>对浙江、云南、江苏等地的铁皮石斛进行感官评价,结果显示3种铁皮石斛粘度与稠度差异较明显。

2.1.3 三种石斛干品的活性成分含量 由表5可知,这3个石斛样品中黄酮、生物碱、多糖含量均无显著性差异。其中多糖含量最高为产自红鑫1号红杆,

表3 三种石斛干品的水分含量及质构的测定结果

Table 3 Determination of water content and texture of three dendrobium stem products

| 样品     | 水分含量(%)                  | 硬度(N)                       | 剪切力(N)                      | 剪切位移(mm)                 |
|--------|--------------------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------------|
| 红鑫1号青杆 | 9.01 ± 0.11 <sup>a</sup> | 199.14 ± 7.63 <sup>b</sup>  | 149.24 ± 26.34 <sup>a</sup> | 1.38 ± 0.44 <sup>a</sup> |
| 红鑫1号红杆 | 9.21 ± 0.13 <sup>a</sup> | 219.79 ± 6.86 <sup>a</sup>  | 90.50 ± 25.36 <sup>b</sup>  | 1.08 ± 0.24 <sup>a</sup> |
| 红鑫5号   | 9.09 ± 0.10 <sup>a</sup> | 180.74 ± 14.93 <sup>c</sup> | 63.28 ± 19.07 <sup>c</sup>  | 1.17 ± 0.24 <sup>a</sup> |

注:不同小写字母表示不同品质铁皮石斛中各指标在 $P < 0.05$ 水平存在显著性差异,表4~表6同。

表4 石斛复水打浆后的物性测定结果

Table 4 Determination of physical properties of dendrobium after rehydration and pulping

| 样品      | 粘度(J)                      | 稠度(J)                      | $L^*$ 值                   | $a^*$ 值                    | $b^*$ 值                  | 感官评价总分                    |
|---------|----------------------------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|--------------------------|---------------------------|
| 红鑫1号青杆' | 0.487 ± 0.007 <sup>a</sup> | 0.972 ± 0.008 <sup>b</sup> | 27.26 ± 0.64 <sup>b</sup> | -20.77 ± 1.21 <sup>c</sup> | 7.61 ± 0.05 <sup>a</sup> | 9.50 ± 0.20 <sup>b</sup>  |
| 红鑫1号红杆' | 0.489 ± 0.014 <sup>a</sup> | 1.771 ± 0.016 <sup>a</sup> | 22.64 ± 1.52 <sup>c</sup> | -3.37 ± 0.42 <sup>a</sup>  | 4.58 ± 0.22 <sup>c</sup> | 10.85 ± 0.29 <sup>a</sup> |
| 红鑫5号'   | 0.467 ± 0.023 <sup>a</sup> | 0.767 ± 0.058 <sup>c</sup> | 30.34 ± 1.50 <sup>a</sup> | -15.05 ± 0.81 <sup>b</sup> | 6.46 ± 0.32 <sup>b</sup> | 10.70 ± 0.40 <sup>a</sup> |

注:红鑫1号青杆'、红鑫1号红杆'、红鑫5号'为对应品种的石斛复水打浆样品。

表6 3种石斛样品多糖平均分子量及分布情况

| 样品编号   | 保留时间 (min) | 重均分子量 (M <sub>w</sub> ) | 数均分子量 (M <sub>n</sub> ) | 分布系数 D |
|--------|------------|-------------------------|-------------------------|--------|
| 红鑫1号青杆 | 44.927     | 1.11 × 10 <sup>6c</sup> | 2.49 × 10 <sup>5a</sup> | 4.45   |
| 红鑫1号红杆 | 46.101     | 5.59 × 10 <sup>5a</sup> | 1.85 × 10 <sup>5b</sup> | 3.03   |
| 红鑫5号   | 45.953     | 5.15 × 10 <sup>5b</sup> | 1.75 × 10 <sup>5c</sup> | 2.94   |

达 27.64% ,其次为红鑫 1 号青杆,达 25.96% ,而红鑫 5 号的多糖含量最低,为 25.70% 。根据药典规定铁皮石斛中多糖含量不得少于 25.0% ,本试验中均符合此标准的样品。谢鲁灵枫等<sup>[19]</sup>对不同产地铁皮石斛主要成分及甲醇提取物 HPLC 指纹图谱研究,其中来自云南昆明的铁皮石斛多糖含量为 39.08% ,总黄酮含量为 0.071% ,多糖含量较本试验红鑫铁皮石斛含量高,总黄酮含量较本试验结果低。Wang 等<sup>[20]</sup>对不同来源铁皮石斛及其混淆品多糖含量进行了比较,其中 4 种产于云南的铁皮石斛多糖含量在 32.23% ~47.17% 之间,均比本试验的红鑫铁皮石斛含量高。铁皮石斛总生物碱含量较低,一般在 0.0083% ~0.0241% 之间<sup>[21]</sup>。本试验结果除中红鑫 1 号红杆生物碱含量未检出,红鑫 1 号青杆与红鑫 5 号生物碱含量处于正常范围。

表5 石斛干品的活性成分含量的测定结果  
Table 5 Determination of active components of dry dendrobium

| 样品       | 黄酮含量 (%)                 | 生物碱含量 (%)                  | 多糖含量 (%)                  |
|----------|--------------------------|----------------------------|---------------------------|
| 红鑫 1 号青杆 | 0.14 ± 0.01 <sup>a</sup> | 0.009 ± 0.000 <sup>a</sup> | 25.96 ± 0.82 <sup>a</sup> |
| 红鑫 1 号红杆 | 0.16 ± 0.03 <sup>a</sup> | 0.000 ± 0.000 <sup>a</sup> | 27.64 ± 1.24 <sup>a</sup> |
| 红鑫 5 号   | 0.19 ± 0.03 <sup>a</sup> | 0.065 ± 0.000 <sup>a</sup> | 25.70 ± 0.76 <sup>a</sup> |

2.2 三种石斛的多糖成分评价

2.2.1 三种石斛多糖的分子量及单糖组成

2.2.1.1 多糖分子量及其分布 由表 6 可知,3 种石斛多糖色谱峰的保留时间在 44.927~46.101 min 之间。3 种石斛样品多糖分子量及其分布有明显的差异。而三种铁皮石斛中,分子量从大到小为红鑫 1 号青杆>红鑫 1 号红杆>红鑫 5 号,华允芬等<sup>[12]</sup>利用高效凝胶色谱法测定铁皮石斛中多糖的重均分子量,为 128 kDa,在本试验结果的范围内。

多糖的均一性与其分子量的分布相关,多糖的均一性在一定程度上与其多分散性系数(D)有关。铁皮石斛多糖分子量的分布系数 D 较大,均大于 2, S15 的分布系数达 4.45。说明铁皮石斛的多糖非均一组分,是杂多糖。

2.2.1.2 多糖的总离子流图与单糖组成和含量 有研究表明,通过多糖凝胶电泳法建立铁皮石斛主要成分多糖的指纹图谱,不仅可以区分不同地区的铁皮石斛,也可鉴定不同种类的石斛<sup>[22]</sup>。

由图 2 可知,不同品种的红鑫铁皮石斛单糖组成种类相近,但含量存在差异。它们的甘露糖绝对峰面积范围在 9.30 × 10<sup>5</sup>~4.87 × 10<sup>7</sup> 之间,其中红鑫 1 号红杆、甘露糖绝对峰面积最大,在 4.0 × 10<sup>7</sup> 以上,甘露糖含量达 46.71%。最小的是红鑫 1 号青杆,甘露糖含量为 35.92%。3 种石斛样品的单糖组成相

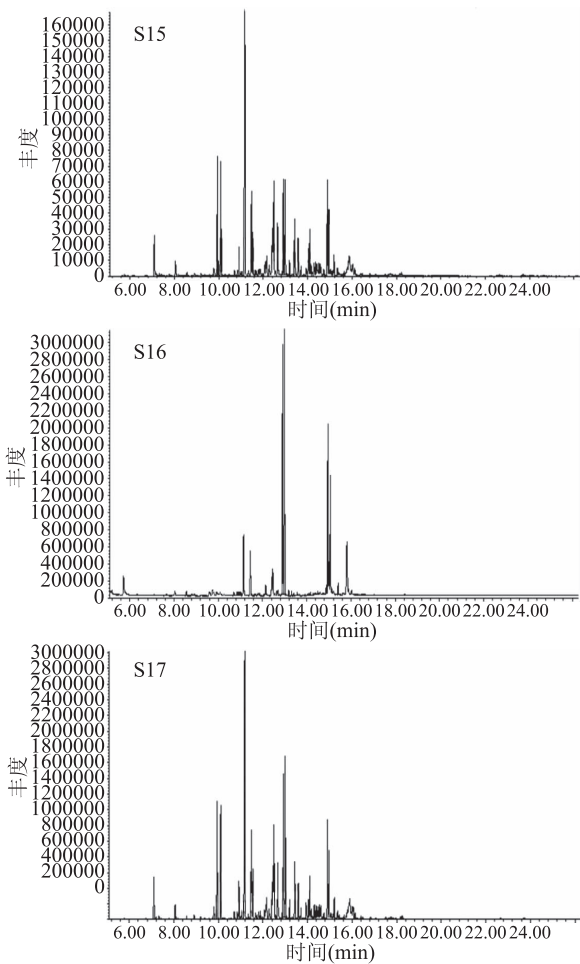


图1 3种石斛多糖的GC-MS总离子流色谱图  
Fig.1 GC-MS Tic of three dendrobium species

近,都是一种酸性杂多糖,主要由 4 种六碳糖(甘露糖、葡萄糖、半乳糖、鼠李糖)和 3 种五碳糖(核糖、阿拉伯糖、木糖)组成,其中甘露糖和葡萄糖含量最高,其次是阿拉伯糖。

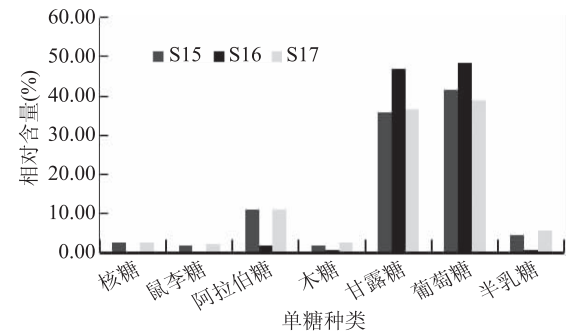


图2 3种石斛的单糖组成及其相对含量  
Fig.2 Monosaccharide composition and relative content of three dendrobium species

李龙因等<sup>[23]</sup>用高效液相色谱法测定了云南瑞丽品种铁皮石斛中甘露糖的含量,为26.32%,甘露糖含量较高,相对品质较好,低于本试验中红鑫系列铁皮石斛。宾宇波等<sup>[24]</sup>对铁皮石斛多糖进行高效液相色谱分析得出,铁皮石斛多糖由D-甘露糖、L(+)-鼠李糖和D-葡萄糖三种单糖组成。Luo等<sup>[25]</sup>对铁皮石斛多糖组分结构进行了分析,单糖组成为甘露糖、葡萄糖、阿拉伯糖及微量的半乳糖醛酸,其物质的量之比为6.2:2.3:2.1:0.1。本试验分析红鑫铁皮石斛多糖的单糖组成,发现其由7种单糖组成。

### 2.3 三种石斛的质构与多糖含量的相关性分析

2.3.1 干石斛的质构-多糖含量的相关性分析 由表7的相关性表明,石斛多糖含量与其硬度呈显著正相关。说明干品石斛多糖的含量与其质构有关,多糖含量越高,石斛的硬度越大。

表7 石斛多糖含量与质构的相关性分析

Table 7 Correlation analysis of polysaccharide content and texture of dendrobium

| 指标   | 多糖      | 硬度       | 剪切力   | 剪切位移 |
|------|---------|----------|-------|------|
| 多糖   | 1       | -        | -     | -    |
| 硬度   | 0.934 * | 1        | -     | -    |
| 剪切力  | -0.082  | 0.279    | 1     | -    |
| 剪切位移 | -0.620  | -0.300 * | 0.832 | 1    |

注:相关系数临界值,当 $\alpha=0.01$ 时, $r(3)=0.959$ ;  $\alpha=0.05$ 时, $r(3)=0.878$ ,表8同。

2.3.2 石斛浆的质构-多糖的相关性分析 对石斛浆的质构、感官评分与其多糖含量做相关性分析,由表8的相关性表明,石斛浆多糖含量与其稠度呈正相关。石斛多糖含量越高,质越重,嚼之越有粘性,质量更优<sup>[26]</sup>。石斛浆多糖含量与其粘度滋味、感官评分的相关性也不显著,但感官评分与其滋味呈极显著正相关。由此说明石斛浆的多糖含量与其质构、感官品质没有明显的相关性。

表8 石斛浆质构-多糖-感官评价的相关性分析

Table 8 Correlation analysis of the texture-polysaccharide-sensory evaluation of *Caulis dendrobii* pulp

|      | 多糖       | 滋味       | 感官评分   | 粘度    | 稠度 |
|------|----------|----------|--------|-------|----|
| 多糖   | 1        | -        | -      | -     | -  |
| 滋味   | 0.688    | 1        | -      | -     | -  |
| 感官评分 | 0.479    | 0.966 ** | 1      | -     | -  |
| 粘度   | 0.684    | -0.059   | -0.313 | 1     | -  |
| 稠度   | 0.998 ** | 0.637    | 0.418  | 0.732 | 1  |

以多糖为Y值,滋味、稠度、粘度、感官总分为自变量,对其做多元回归方程发现,滋味、稠度、粘度、感官总分这4个自变量对石斛浆多糖含量的影响都不显著( $P>0.05$ ),而且以此建立的多元回归方程拟合程度不高,模型不显著( $P>0.05$ )。因此对粘度、稠度等质构指标与多糖含量进行逐步回归分析,得最优回归方程为:

$$Y = 21.485 + 5.672X_1 + 1.896X_2$$

式中: $X_1$ 为石斛的粘度, $X_2$ 为石斛的稠度。它们与多糖含量的多元相关在 $\alpha=0.05$ 水平显著( $P<$

0.05)。由偏回归系数分析可知,对石斛多糖含量影响最大的因素是粘度,稠度次之。

### 3 结论

本研究对高产的铁皮石斛红鑫系列品种进行了品质对比研究,结果表明:同产地、同系列、不同红鑫品种的铁皮石斛品质存在显著性差异,红鑫1号红杆在感官综合评分、多糖含量、单糖组成上优于红鑫1号青杆、红鑫5号,为红鑫系列铁皮石斛的进一步利用提供了理论依据。然而,本文仅补充了云南屏边三个红鑫系列铁皮石斛的研究数据,而未对其他品种的石斛植物进行研究对比。我国石斛品种众多,大多数成分还未有质量控制方法,后续研究可以通过对比多品种的品质差异,建立石斛中主要成分的质量评价技术。

### 参考文献

- [1] Zhao Yi, Li Bingtao, Wang Gaoyu, et al. *Dendrobium officinale* polysaccharides inhibit 1-methyl-2-nitro-1-nitrosoguanidine induced precancerous lesions of gastric cancer in rats through regulating wnt/ $\beta$ -catenin pathway and altering serum endogenous metabolites [J]. *Molecules* (Basel, Switzerland), 2019, 24(14):2660.
- [2] Wei W, Li Z P, Zhu T, et al. Anti-fatigue effects of the unique polysaccharide marker of *Dendrobium officinale* on BALB/c mice [J]. *Molecules*, 2017, 22(1):1-12.
- [3] Chang Jingzhi, Zhou Yuanting, Cong Guobin, et al. *Dendrobium candidum* protects against diabetic kidney lesions through regulating vascular endothelial growth factor, glucose transporter 1, and connective tissue growth factor expression in rats [J]. *Journal of Cellular Biochemistry*, 2019, 120(8):13924-13931.
- [4] Yousi Fu, Junnan Zhang, Kainan Chen, 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.
- [5] Liang Jian, Wu Yanfang, Yuan Han, et al. *Dendrobium officinale* polysaccharides attenuate learning and memory disabilities via anti-oxidant and anti-inflammatory actions [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 126:414-426.
- [6] 鲁芹飞, 黄松, 林培, 等. 5种不同石斛的多糖与氨基酸及甘露糖的含量比较 [J]. *中国实验方剂学杂志*, 2014(2):59-62.
- [7] 母多. 六种石斛的鉴别研究与质量评价 [D]. 昆明: 昆明医科大学, 2018.
- [8] 周莹, 毛昆明, 闫培睿, 等. 优质铁皮石斛红鑫一号的高产栽培 [J]. *云南农业*, 2013(7):26-28.
- [9] 姚佳. 超高压下莴笋质构的变化及机制研究 [D]. 北京: 中国农业大学, 2014.
- [10] 杨晓娜. 水煮藕片非酶褐变形成因素及机理研究 [D]. 武汉: 华中农业大学, 2018.
- [11] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典 [M]. 北京: 中国

(下转第55页)

diversity and biogenic amines content during the fermentation processing of stinky tofu[J]. Food Research International, 2018, 111:689-698.

[5] 元顺平, 翁新楚. 非发酵臭豆腐挥发性风味物质的研究[J]. 食品科学, 2007, 28(12):400-404.

[6] 顾振华. 关于街头美食这些说法是真还是假[J]. 大众医学, 2011(10):46-47.

[7] Tang H, Ma J K, Chen L, et al. GC-MS characterization of volatile flavor compounds in stinky tofu brine by optimization of headspace solid-phase microextraction conditions[J]. Molecules, 2018, 23(12):3155.

[8] 孙洁雯, 杨克玉, 李燕敏, 等. SDE 结合 GC-MS 分析王致和臭豆腐中的特征香气成分[J]. 食品科学, 2015, 36(16):127-131.

[9] S C J, Bo Z, Y S Li, et al. An analysis of volatile components in *Didymium iridis* by GLME/GC-MS[J]. Journal of Fungal Research, 2017, 15(04):255-258, 270.

[10] Yang C, Xiangfan Piao, Jinxue Qiu, et al. Gas purge microsyringe extraction for quantitative direct gas chromatographic-mass spectrometric analysis of volatile and semivolatile chemicals[J]. Journal of Chromatography A, 2011, 1218(12):1549-1555.

[11] Zhang W, Zhu S, Pang L, et al. Determination of diamondoids in crude oils using gas purge microsyringe extraction with comprehensive two dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2016, S0021967316315874.

[12] 贺静, 谢靓, 刘军鸽, 等. 臭豆腐卤水发酵过程中挥发性成分的变化趋势分析[J]. 中国酿造, 2016, 35(7):79-84.

(上接第46页)

医药科技出版社, 2010.

[12] 华允芬, 陈云龙, 张铭. 三种药用石斛多糖成分的比较研究[J]. 浙江大学学报(工学版), 2004(2):122-125.

[13] 王丽霞, 刘孟宗, 王芳, 等. 铁皮石斛多糖提取及抗氧化活性研究[J]. 中国食品添加剂, 2019, 30(2):85-90.

[14] 黄晓兰, 吴惠勤, 王蔚, 等. 天花粉多糖的单糖组成和相对分子质量的测定[J]. 中草药, 2008, 39(12):1810-1812.

[15] 李芳, 魏云, 陈艳杰. 铁皮石斛茎、叶、花中黄酮含量及其体外抗氧化活性研究[J]. 中医学报, 2019, 34(5):1020-1023.

[16] 刘莉, 钱均祥, 萧凤回, 等. 快速测定铁皮石斛总生物碱含量方法的优化[J]. 西南农业学报, 2015, 28(2):575-579.

[17] 冯云. 铁皮石斛储藏与加工特性研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2015.

[18] 姜波, 彭鹏, 倪向全, 等. 不同铁皮石斛栽培品系感官评价与多糖含量比较研究[J]. 常熟理工学院学报, 2019, 33(2):105-107, 124.

[19] 谢鲁灵枫, 史明敏, 贡小辉, 等. 不同产地铁皮石斛主要成分及甲醇提取物 HPLC 指纹图谱研究[J]. 天然产物研究与开发, 2018, 30(7):1181-1187.

[20] Wang Z H, Zhang J H, Li J, et al. Optimization of the

[13] 袁晓阳. 中国传统食品——臭冬瓜的发酵技术研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2008:34-35.

[14] 林晓华. 曲霉型豆豉的发酵条件及挥发性成分的研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2013:55.

[15] Thierry A, Maillard M B. Production of Cheese flavor compounds derived from amino acid catabolism by *Propionibacterium freudenreichii*[J]. Dairy Science & Technology, 2002, 82(1):17-32.

[16] 尹建邦, 范文来, 徐岩. 蛇龙珠葡萄酒中挥发性有机酸风味的研究[J]. 食品工业科技, 2009(12):142-144.

[17] 苗志伟, 刘玉平, 孙宝国. 东北特产香其酱中挥发性成分的 SPME-GC-MS 分析[J]. 食品与发酵工业, 2011, 37(10):139-144.

[18] 王学敬, 李聪, 王玉峰, 等. SPME-GC-MS 法分析德州扒鸡挥发性风味成分的条件优化及成分分析[J]. 南京农业大学学报, 2016, 39(3):495-501.

[19] 贺红军, 邹慧, 孙宁, 等. 紫薯酸奶和普通酸奶挥发性风味物质差异性研究[J]. 现代食品科技, 2014(8):225-230.

[20] 李里. 臭豆腐风味产生菌的分离、鉴定及风味产生机理初探[D]. 武汉: 华中农业大学, 2010:45.

[21] 柳倩. 猪血酶解物热反应制备猪肉香精及其风味改善研究[D]. 无锡: 江南大学, 2018:29.

[22] 何宇洁. 液熏灌肠加工工艺研究及其挥发性风味物质的检测[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2012:34.

[23] 方俊, 蒋立文, 邓放明, 等. 不同盐度盐渍的雪菜化学及挥发性成分的分析[J]. 中国酿造, 2018, 37(11):82-87.

[24] 曲云卿, 张同刚, 刘敦华. 不同干燥方式枸杞挥发性风味成分的比较及主成分分析[J]. 食品工业科技, 2015, 36(11):296-300.

extraction technology of *Dendrobium* polysaccharides from *Dendrobium officinale* by mixed enzyme[J]. Northern Horticulture, 2015(19):140-143.

[21] 丁亚平, 杨道麒, 吴庆生, 等. 安徽霍山三种石斛总生物碱的测定及其分布规律研究[J]. 安徽农业大学学报, 1994, 21(4):503-506.

[22] Zha X Q, Pan L H, Luo J P, et al. Enzymatic fingerprints of polysaccharides of *Dendrobium officinale* and their application in identification of *Dendrobium* species[J]. Journal of Natural Medicines, 2012, 66(3):525-534.

[23] 李龙国, 丁晴, 孙鹏飞. 不同产地铁皮石斛的质量比较研究[J]. 中国现代中药, 2017, 19(12):1702-1707.

[24] 宾宇波, 王亚芸, 安欣, 等. 铁皮石斛多糖分离纯化及单糖组成测定[J]. 食品工业科技, 2014, 35(6):122-125.

[25] Luo Qiulian, Tang Zhuanhui, Zhang Xuefeng, et al. Chemical properties and antioxidant activity of a water-soluble polysaccharide from *Dendrobium officinale*[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, 89:219-227.

[26] 金乐红, 刘传飞, 唐婷. 石斛水溶性多糖的抗肿瘤作用及其机制的研究[J]. 健康研究, 2010, 30(3):167-170, 241.