

猴头菇多糖的乙酰化修饰及其抗氧化活性研究

徐 兵,王华丽,林晓颖,陈义勇*

(常熟理工学院,生物与食品工程学院,江苏常熟 215500)

摘 要:以猴头菇为原料,采用传统水提法提取猴头菇多糖,并制备乙酰化猴头菇多糖。以乙酰基取代度为实验指标,研究料液比(即多糖与乙酸酐的比例(g/mL))、反应时间和反应温度对 HEP 乙酰化修饰取代度的影响。在单因素实验的基础上,通过响应面实验设计对乙酰化实验的工艺参数进行优化,并比较修饰前后 HEP 的抗氧化活性。结果表明,HEP 乙酰化的最佳工艺条件为:料液比为 1:34 g/mL,反应时间 3 h,反应温度 30 ℃,在此条件下测得猴头菇多糖乙酰化的取代度为 0.609,与修饰前的 HEP 相比,A-HEP 的抗氧化性均有显著提高。乙酰化修饰是一种能够有效提高猴头菇多糖抗氧化活性的一种方法。

关键词:猴头菇多糖,乙酰化修饰,抗氧化活性

Acetylation modification of polysaccharides from *Hericum erinaceus* and its antioxidant activity

XU Bing, WANG Hua-li, LIN Xiao-ying, CHEN Yi-yong*

(School of Biology and Food Engineering, Changshu Institute of Technology, Changshu 215500, China)

Abstract: *Hericum erinaceus* (HE) was used as raw materials. Polysaccharides from *Hericum erinaceus* (HEP) was extracted by water. Acetylation of polysaccharides from *Hericum erinaceus* (A-HEP) were prepared. The degree of substitution was used as index, the effect of the ratio of polysaccharides to acetic anhydride (g/mL), reaction temperature and time on the degree of substitution of polysaccharide was studied. Based on single factor experiment, response surface experiments with Box-Behnken design for the optimization of acetylation process were adopted. Antioxidant activity of HEP and A-HEP was discussed. The optimal conditions of A-HEP were as follows: Material liquid ratio of 1:34 (g/mL), reaction time of 3 h and reaction temperature of 30 ℃. Under the optimum process conditions, the degree of A-HEP substitution was 0.609. Compared with the unmodified HEP, the oxidation resistances of A-HEP were improved. Acetylation modification was a method that could effectively improve the antioxidant activity of HEP.

Key words: polysaccharides from *Hericum erinaceus*; acetylation modification; antioxidant activity

中图分类号:TS201.1

文献标识码:A

文章编号:1002-0306(2018)08-0050-06

doi:10.13386/j.issn1002-0306.2018.08.010

引文格式:徐兵,王华丽,林晓颖,等.猴头菇多糖的乙酰化修饰及其抗氧化活性研究[J].食品工业科技,2018,39(8):50-55.

猴头菇(*Hericum erinaceus*, HE)是一类罕有珍稀的药用菌,其子实体外形像猴子的头,味美可食,富含多种营养成分,并且还含有 16 种氨基酸,其中有 8 种为人体必需氨基酸,并且比例与人体需要的氨基酸相接近^[1-2]。猴头菇多糖(HEP)可以控制细胞分裂速度,调控细胞分裂,衰老程度,经研究发现,可以用作免疫促进剂^[3]。同时,猴头菇多糖还具有降低血糖血脂^[4]、促进胃的健康^[5]、提高免疫力^[6]等生理作用,用其制成的医药保健品及功能性食品深受消费

者喜爱,具有广阔的市场前景^[7]。

乙酰化修饰是糖类物质的一种常见的修饰方法。目前,多糖的乙酰化修饰的研究主要集中在灵芝多糖^[8]、南瓜多糖^[9]、青钱柳叶多糖^[10]、松树藁多糖^[11]等,对猴头菇多糖的研究仅限于提取、纯化方面^[12-13],关于对其乙酰化修饰的研究还未见报道。为此,本文对猴头菇多糖乙酰化修饰进行研究探讨。研究料液比(多糖与乙酸酐的比例, g/mL)、反应温度以及反应时间对多糖乙酰化修饰的影响。在单因

收稿日期:2017-08-17

作者简介:徐兵(1982-),男,硕士,实验师,研究方向:微生物学,E-mail:xubing@csitg.cn。

*通讯作者:陈义勇(1974-),男,博士,副教授,研究方向:食品科学与天然活性成分,E-mail:chenyixp@126.com。

基金项目:苏州市农业科技创新项目(SNG201615)。

素实验基础上采用响应面分析法对乙酰化工艺进行优化,并探讨乙酰化猴头菇多糖的抗氧化活性,旨在为猴头菇多糖在保健食品领域应用奠定基础。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

猴头菇 东北黑龙江海成科技有限公司;乙酸酐、NaOH、浓盐酸、无水乙醇、DPPH、水杨酸、NaNO₂、双氧水、硫酸亚铁、硝酸钠等 以上试剂均为国产分析纯。

RE-52A 型旋转蒸发仪 上海亚荣仪器厂;HH-22型恒温数显水浴锅 金坛杰瑞尔有限公司;HK-20B 型 1000 g 摇摆式高速粉碎机 广州旭朗机械设备有限公司;722 型分光光度计 上海金华科技仪器有限公司;Z326K 型离心机 Hermle labor technik;DFS-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器 巩义予华仪器有限公司;DHG-P030A 型电热恒温鼓风干燥箱 上海三发仪器有限公司;FE20 pH 计 梅特勒-托利多仪器上海有限公司;NICOLET 380 傅立叶变换红外光谱仪 美国 Thermo 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 猴头菇多糖的提取 将猴头菇置入 30 ℃ 鼓风干燥箱干燥,粉碎,过 40 目筛。取 50.0 g 猴头菇粉,按固液比 1:40 g/mL 加入 2 L 蒸馏水,80 ℃ 水浴 4 h 得到猴头菇的初提液,经 4500 r/min 离心 10 min,取上清液,经 Sevag 法脱蛋白、过氧化氢脱色得到洗脱液,将洗脱液旋蒸至一定体积,以 1:4 的比例加入无水乙醇进行醇沉,静置 12 h,经 10000 r/min 离心 10 min,取沉淀,在 40 ℃ 条件下恒温鼓风干燥 24 h,取出后研磨成粉状,过 60 目筛,即为 HEP 样品,经苯酚-硫酸法测定^[14-15],以葡萄糖浓度为横坐标,OD₄₉₀为纵坐标,绘制标准曲线。

1.2.2 猴头菇多糖的乙酰化 参照梁少茹等的研究^[16],精确称取 HEP 样品 0.5 g 加入烧杯中,加入 10 mL 蒸馏水充分混匀,用 0.5 mol/L 氢氧化钠溶液调节 pH 至 9.0,在恒温下保持一定的时间,然后分别向 HEP 溶液中加入一定量的乙酸酐,并且用 0.5 mol/L 的氢氧化钠溶液保持 pH 为 8.0,恒温反应一定时间。待反应完成后,用浓度为 5 mol/L 的盐酸调节反应液 pH 至 7.0,待冷却后将反应液置于截留分子量为 15000 的透析袋中,流水透析 48 h 后将透析液置于旋转蒸发仪减压浓缩,用 4 倍 95% 乙醇醇沉 24 h,沉淀经冷冻干燥后即得到乙酰化猴头菇多糖。

1.2.3 猴头菇多糖乙酰化取代度的测定 根据刘莹等^[17]的研究,采用酸碱滴定法测定猴头菇多糖乙酰化取代度。准确称取 10 mg 乙酰化猴头菇多糖放入 100 mL 烧杯中,用 10 mL 0.01 mol/L 的氢氧化钠标准溶液溶解。以酚酞作为指示剂,用 0.01 mol/L 标准盐酸溶液反滴定至红色消失,记录加入盐酸的体积。取代度(DS)按下式计算^[18]:

$$A(\%) = \frac{(V_0C_0 - V_1C_1) \times 0.043 \times 100}{m}$$
$$DS = \frac{132A}{4300 - 42A}$$

式中:A 为乙酰基含量,%;V₀ 为加入氢氧化钠溶液的体积, mL;C₀ 为氢氧化钠溶液的浓度(0.01 mol/L);V₁ 为消耗盐酸溶液的体积, mL;C₁ 为盐酸溶液的浓度(0.01 mol/L);m 为乙酰化猴头菇多糖样品质量,g。

1.2.4 猴头菇多糖乙酰化修饰的单因素实验

1.2.4.1 料液比对猴头菇多糖乙酰化修饰的影响 精确称取 0.1 g HEP,反应时间 35 ℃,保持反应液 pH 为 8.0 反应时间 3 h,分别考察料液比 1:20、1:25、1:30、1:35 和 1:40 g/mL 对 HEP 乙酰化反应的影响,确定适宜的料液比。

1.2.4.2 反应时间对猴头菇多糖乙酰化修饰的影响 精确称取 0.1 g HEP,反应温度 40 ℃,乙酸酐 3.5 mL,保持反应液 pH 为 8.0,分别考察反应时间 2、2.5、3、3.5 和 4 h 对 HEP 乙酰化反应的影响,确定适宜的反应时间。

1.2.4.3 反应温度对猴头菇多糖乙酰化修饰的影响 精确称取 0.1 g HEP,乙酸酐 3.5 mL,反应时间 3 h,保持反应液 pH 为 8.0,分别考察温度 25、30、35、40 和 45 ℃ 对 HEP 乙酰化反应的影响,确定适宜的反应温度。

1.2.5 猴头菇多糖乙酰化修饰工艺条件优化 在单因素实验基础上,根据 Box-Behnken 的中心组合实验设计原理,以取代度为指标,选取料液比(A)、反应时间(B)和反应温度(C)三个主要因素进行响应面设计优化猴头菇多糖乙酰化修饰工艺条件,实验因素及水平设计见表 1。

表1 响应面实验因素水平
Table 1 Level and code of independent variable used for response surface analysis

水平	因素		
	A 料液比 (g/mL)	B 时间 (h)	C 温度 (℃)
-1	1:30	2.5	25
0	1:35	3	30
1	1:40	3.5	35

1.2.6 乙酰化猴头菇多糖的红外结构表征 充分干燥的乙酰化猴头菇多糖与 KBr 一起充分研磨,并取适量压片,用红外光谱仪在 4000~400 cm⁻¹ 范围内进行红外线光谱扫描,同时与修饰前猴头菇多糖的红外光谱图进行比较。

1.2.7 抗氧化活性测定

1.2.7.1 DPPH 自由基清除率的测定 根据宋道等^[19]的研究,取不同浓度的(0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 mg/mL) HEP 样品溶液 2 mL,加入 2 mL 现配的 DPPH-乙醇溶液(0.1 g/mL)2 mL,作为样品管,混匀后常温避光 30 min,在 517 nm 波长处测定溶液 OD 值,记录数据 A₁;用蒸馏水代替 HEP 溶液重复以上操作,在 517 nm 处测得吸光度值,记录数据 A₀;用蒸馏水代替 DPPH-乙醇溶液,重复上述操作,测得吸光度数据为 B₁。

DPPH 自由基清除率公式为:

$$E(\%) = 1 - \frac{(A_1 - B_1)}{A_0} \times 100$$

式中: A_1 为加入不同浓度 HEP 溶液的吸光度; A_0 为空白组的吸光度; B_1 为不同浓度 HEP 不加 DPPH-乙醇溶液的吸光度。

1.2.7.2 羟基自由基清除率的测定 根据王之珺等^[20]的研究,各取 1.2.7.1 中配制好的不同浓度的 HEP 样品溶液 1 mL,先后加入 FeSO_4 (9 mmol/L) 溶液 1 mL,水杨酸-乙醇溶液(9 mmol/L) 1 mL, H_2O_2 溶液(9 mmol/L) 1 mL, 37 °C 水浴加热, 30 min 后,在波长为 510 nm 处测定 OD 值,记录数据 A_1 ;用蒸馏水代替 HEP 溶液重复以上操作,在 510 nm 处测定 OD 值,记录数据 A_0 ;用蒸馏水替代 H_2O_2 溶液重复上述操作,测得吸光度数据为 B_1 。

羟基自由基清除率公式为:

$$E(\%) = \frac{A_1 - B_1}{A_0} \times 100$$

式中: A_1 为加入不同浓度 HEP 溶液的吸光度; A_0 为空白组的吸光度; B_1 为不加 H_2O_2 溶液不同浓度 HEP 的吸光度。

1.2.7.3 清除超氧阴离子自由基($\text{O}_2^{\cdot-}$)能力的测定

根据杨春瑜等^[21]的研究,取 1.2.7.1 中配制好的不同浓度的 HEP 样品溶液 2 mL,依次加入 Tris-HCl 缓冲液(pH8.2, 50 mmol/L) 2 mL,蒸馏水 2 mL,将混合液于 25 °C 条件下水浴加热 20 min,在试管中加入 0.5 mL 邻苯三酚溶液(0.3 mmol/L),迅速混匀,在波长 325 nm 条件下测定溶液吸光度值(每反应 30 s 测定一次吸光度值),通过直线回归图测定邻苯三酚自氧化速率 V_0 。采用同样的方法,在样品管中加入 0.2 mL 不同浓度的样品溶液,通过直线回归图测定加多糖样品后清除超氧阴离子的速率 V_1 。按下式计算超氧阴离子自由基($\text{O}_2^{\cdot-}$)的清除率 K :

$$K(\%) = \frac{V_1 - V_0}{V_0} \times 100$$

式中: V_1 为加多糖样品后清除超氧阴离子的速率; V_0 为邻苯三酚自氧化速率。

1.3 数据处理

所有实验数据均为 3 次重复实验的平均值,并以平均值 $\pm$ 标准差表示,实验数据用 Design Expert 8.0.5 以及 Microsoft Office Excel 进行处理分析。

2 结果与分析

2.1 猴头菇多糖含量

根据标准曲线测定多糖含量(图 1),获得回归方程: $y = 0.0050x + 0.0155$, $R^2 = 0.9931$ 。经测定猴头菇多糖含量为 10.89%。

2.2 单因素对猴头菇多糖乙酰化修饰的影响

2.2.1 料液比对猴头菇多糖乙酰化取代度的影响 料液比对猴头菇多糖乙酰化取代度的影响结果见图 2。

由图 2 可知,随着料液比的减少,HEP 乙酰化取代度有一定程度增加,当料液比为 1:35 (g/mL) 时,取代度达到最大值,乙酰化效果最好。当料液比进一步减少,水解副反应增加,反应体系取代度反而下

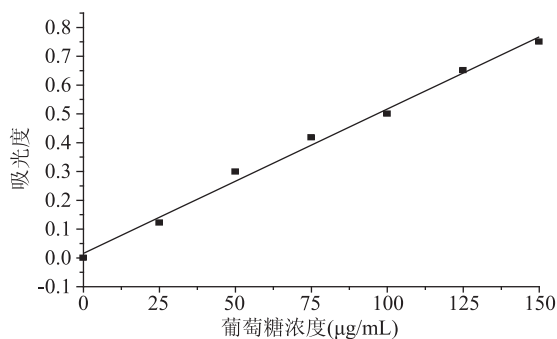


图 1 标准曲线

Fig.1 Standard curve

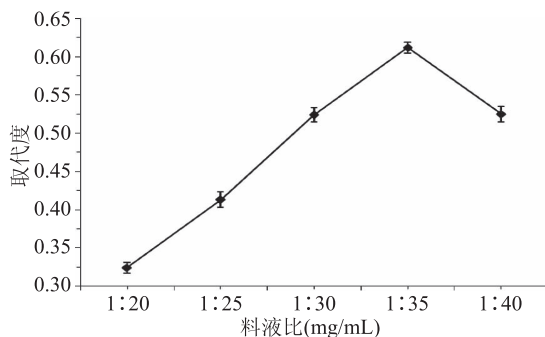


图 2 料液比对猴头菇多糖乙酰化取代度的影响

Fig.2 Effect of polysaccharides-to-acetic anhydride ratio on substitution degree of HEP

降,这主要是因为生成的乙酰化多糖对反应起抑制作用导致,因此确定最适宜料液比为 1:35 (g/mL)。

2.2.2 反应时间对猴头菇多糖乙酰化取代度的影响

反应时间对猴头菇多糖乙酰化取代度的影响结果见图 3。

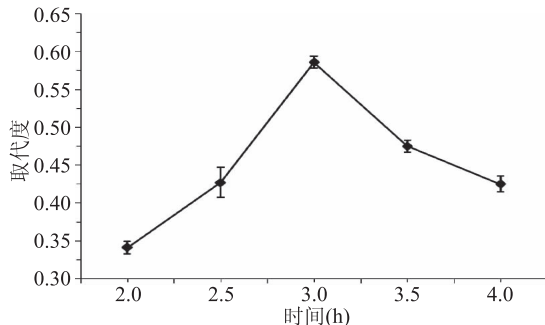


图 3 反应时间对猴头菇多糖乙酰化取代度的影响

Fig.3 Effect of the reaction time on substitution degree of HEP

由图 3 可知,反应时间在 1~3 h 时,乙酰取代度随反应时间的增加而增加;在 3 h 时取代度达到最大为 0.593,此时乙酸酐与 HEP 完全反应,乙酰化效果最好;超过 3 h 时,取代度下降,可能是由于反应时间过长,部分乙酰化多糖的乙酰基游离出来,使取代度降低^[17],因此确定最适宜反应时间为 3 h。

2.2.3 反应温度对猴头菇多糖乙酰化取代度的影响 反应温度对猴头菇多糖乙酰化取代度的影响结果见图 4。

由图 4 可知,反应温度在 25~30 °C 时,取代度递增;30 °C 时取代度达到最大值;超过 30 °C 时,取代度

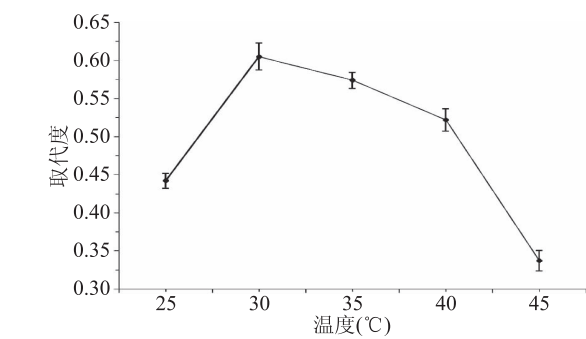


图4 反应温度对猴头菇多糖乙酰化取代度的影响
Fig.4 Effect of the reaction temperature on substitution degree of HEP

随温度升高降低,原因是温度升高使乙酸酐的水解速度加快,乙酰基与多糖的结合力降低,导致取代度下降^[18]。因此确定最适宜反应温度为 30 ℃。

2.3 响应面分析

2.3.1 响应面优化实验分析 为了确定猴头菇多糖乙酰化修饰的最优工艺条件,利用 3 因素 3 水平响应面分析法优化猴头菇多糖乙酰化工艺参数。选取料液比、反应时间和温度三个考察因素,以乙酰化取代度 DS 作为响应值,进行三因素三水平的实验设计。用 Design-expert 软件对 17 个实验点的取代度进行数据处理,从中发现各影响因素对修饰的 HEP 取代度的影响,找到各因素作用的最优区域,实验结果见表 2,方差分析结果见表 3。

通过对响应面优化实验的结果进行分析研究,三个因素经拟合,得到的多糖取代度的回归方程为

$$Y = 0.59 - 0.036A + 0.000875B - 0.011C - 0.028AB + 0.021AC + 0.00675BC - 0.11A^2 - 0.11B^2 - 0.087C^2$$

由表 3 方差分析可以看出,模型 p 小于 0.05,说明模型有意义。失拟项 p 值为 $0.0917 > 0.05$,失拟项差异不显著,表明干扰因素较小。相关系数 $R^2 = 0.9047$,表明超过 90% 的实验数据可用该模型进行解释,说明该方程可靠性较高。影响 HEP 乙酰化因素

表 2 实验方案与结果分析
Table 2 Design and results of tests

实验号	A	B	C	取代度
1	-1	0	-1	0.515
2	-1	1	0	0.414
3	0	0	0	0.593
4	-1	0	1	0.393
5	0	1	-1	0.378
6	0	1	1	0.428
7	-1	-1	0	0.367
8	1	1	0	0.325
9	0	-1	1	0.401
10	0	0	0	0.573
11	0	0	0	0.636
12	1	0	-1	0.359
13	0	0	0	0.599
14	1	-1	0	0.392
15	0	-1	-1	0.378
16	0	0	0	0.594
17	1	0	1	0.321

的次序依次为 $A > C > B$,即料液比 $>$ 反应温度 $>$ 反应时间。

2.3.2 响应面图分析 通过响应面实验得到响应面图,更直观地反映各因素交互作用对猴头菇多糖乙酰化取代度影响的强弱关系。各因素交互作用影响的响应面图见图 5。

由图 5 可知:料液比对乙酰化取代度的影响最大,表现为曲线最陡;温度的影响次之,而图中时间曲线最平滑,因此影响最不显著。料液比和时间的交互作用最明显,料液比和温度的交互作用次之,时间和温度的交互作用不太明显,但都不显著。

2.3.3 最佳条件的确定及验证实验 利用 Design-Expert 8.06 软件对工艺参数进行优化,得到的最佳工艺条件为:料液比为 1:34.1 g/mL,反应时间 3.01 h,

表 3 方差分析表
Table 3 Analysis of variance

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	p 值	显著性
模型	0.16	9	0.018	9.45	0.0037	显著
A	0.011	1	0.0114	5.51	0.0514	
B	6.125×10^{-6}	1	6.125×10^{-6}	3.164×10^{-3}	0.9567	
C	9.461×10^{-4}	1	9.461×10^{-4}	0.49	0.5070	
AB	3.249×10^{-3}	1	3.249×10^{-3}	1.68	0.2362	
AC	1.764×10^{-3}	1	1.764×10^{-3}	0.91	0.3716	
BC	1.823×10^{-4}	1	1.823×10^{-4}	0.094	0.7679	
A ²	0.050	1	0.050	25.78	0.0014	显著
B ²	0.051	1	0.051	26.14	0.0014	显著
C ²	0.032	1	0.032	16.51	0.0048	显著
残差	0.014	7	1.936×10^{-3}			
失拟项	0.010	3	3.475×10^{-3}	4.45	0.0917	不显著
纯误差	3.126×10^{-3}	4	7.815×10^{-4}			
总离差	0.18	16				

注: $p < 0.05$ 为显著; $p < 0.001$ 为差异极显著;相关系数 $R^2 = 0.9047$;校正相关系数 $R^2_{Adj} = 0.8475$;变异系数 $CV = 9.34\%$ 。

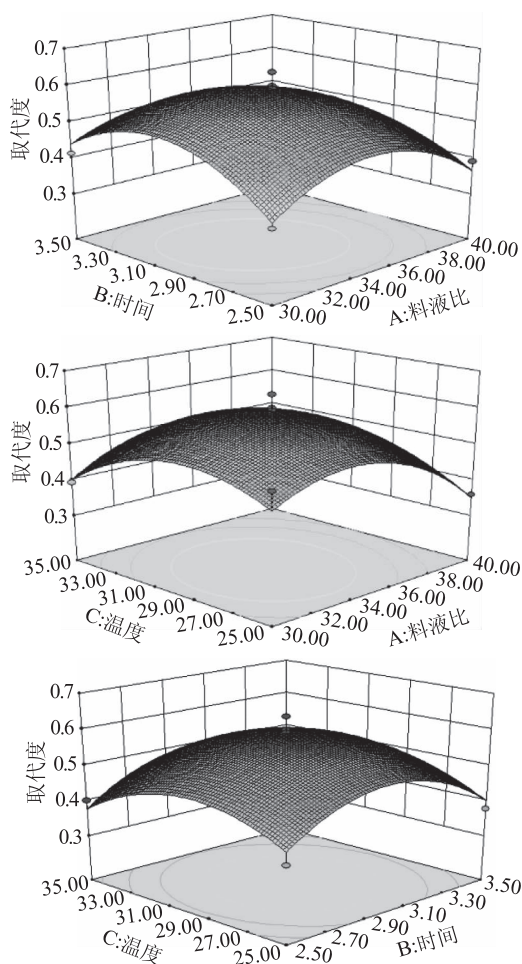


图5 两因素交互作用对取代度的影响

Fig.5 Effects of cross-interaction of two factors on substitution degree of Ac-TMP

温度为 29.59 ℃ 时,猴头菇多糖乙酰化取代度最大为 0.612。考虑实际操作,调整工艺参数料液比为 1:34 g/mL,反应时间 3 h,反应温度 30 ℃,在此条件下测得猴头菇多糖乙酰化的取代度为 0.609,与预测值十分接近,表明该实验的最佳优化条件合理可行。

2.4 红外结构表征分析

乙酰化修饰前后猴头菇多糖红外光谱见图 6 和图 7。

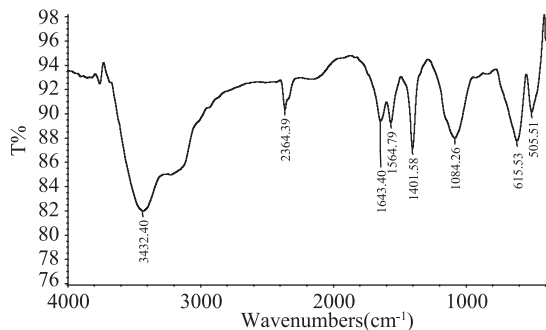


图6 HEP 的红外光谱

Fig.6 Infrared spectra of HEP

由图 6 和图 7 可见修饰前后的猴头菇多糖均具有多糖类物质红外的特征吸收峰:如图 6,在 1401.58 cm^{-1} 显现了多糖物质的特征吸收,表明该物质即为猴头

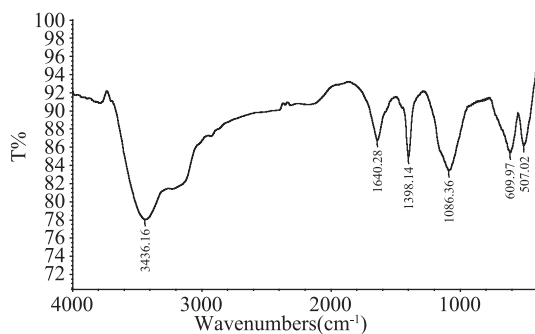


图7 A-HEP 的红外光谱

Fig.7 Infrared spectra of A-HEP

菇多糖。同样,如图 7 所示,乙酰化猴头菇多糖在 1640.28 cm^{-1} 出现了一个吸收峰,为酯基 C=O 双键的伸缩振动,在 1398.14 cm^{-1} 处有 C-O 单键的伸缩振动,说明乙酰化产物中成功引入了乙酰基。

2.5 抗氧化活性检测

2.5.1 DPPH 自由基清除能力 修饰前后猴头菇多糖对 DPPH· 的清除作用见图 8。

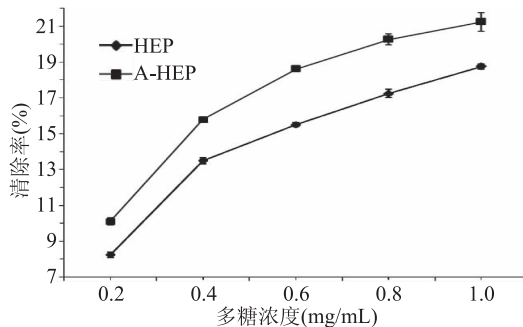


图8 HEP 和 A-HEP 对 DPPH· 的清除作用

Fig.8 Scavenging capacity of HEP and A-HEP on DPPH free radicals

由图 8 可知,HEP 和 A-HEP 在多糖浓度 0.2~0.6 mg/mL 范围内,清除率随多糖浓度增加而明显提高,而当多糖浓度大于 0.6 mg/mL 的时候,A-HEP 对 DPPH· 的清除有明显变缓的趋势。HEP 的最大清除率为 18.7%,A-HEP 最大清除率为 22.8%,乙酰化后的 HEP 对 DPPH· 的清除能力略有增强。

2.5.2 羟基自由基清除能力 修饰前后猴头菇多糖羟基自由基清除能力结果见图 9。

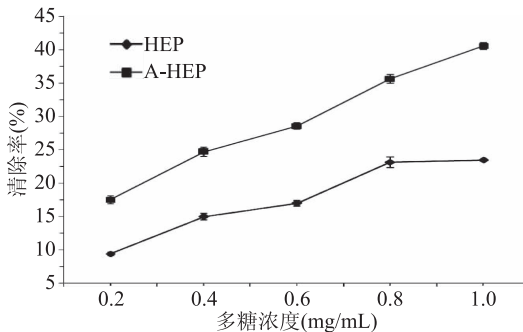


图9 HEP 和 A-HEP 对 ·OH 的清除作用

Fig.9 Scavenging capacity of HEP and A-HEP on hydroxyl free radicals

由图9可知,在所选多糖浓度范围内 HEP 和 A-HEP对 $\cdot\text{OH}$ 的清除作用均随浓度升高而增强,与 HEP 相比 A-HEP 对 $\cdot\text{OH}$ 的清除能力显著增强, A-HEP的清除率最大为42.8%,而 HEP 清除率最大为23.7%,表明了对 HEP 进行乙酰化修饰能提高其对 $\cdot\text{OH}$ 的清除能力。

2.5.3 清除超氧阴离子能力 修饰前后猴头菇多糖对超氧阴离子清除能力的影响结果见图10。

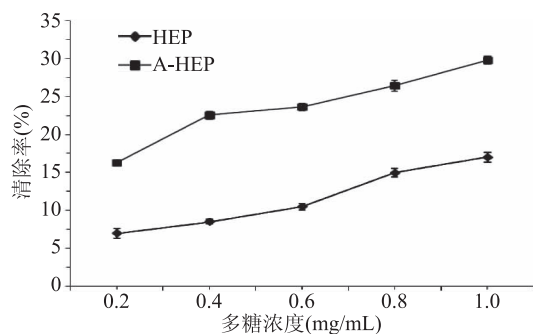


图10 HEP 和 A-HEP 对超氧阴离子清除作用

Fig.10 Scavenging capacity of HEP

and A-HEP on superoxide anion free radicals

由图10可知,不同浓度下的 A-HEP 对超氧阴离子的清除作用都远远大于相同多糖浓度下 HEP 的清除作用, HEP 的最大清除率为17.2%, A-HEP 的最大清除率为30.2%,表明对 HEP 进行乙酰化修饰能提高超氧阴离子的清除作用。

对修饰前后猴头菇多糖抗氧化活性研究表明:猴头菇多糖经过乙酰化修饰后抗氧化活性有了明显增强,可能是因为猴头菇多糖经乙酰化修饰后,其空间构象发生变化,使其更易于提供羟基,从而有利于捕捉自由基,提高抗氧化活性。

3 结论

本文以猴头菇为原料,采用传统水提法提取猴头菇多糖,采用乙酸酐法对 HEP 进行乙酰化修饰,以乙酰基取代度为指标,通过响应面分析对 HEP 乙酰化修饰工艺参数进行优化,并比较修饰前后 HEP 的抗氧化活性。确定了猴头菇多糖乙酰化修饰的最佳工艺条件为:料液比1:34 g/mL,反应时间3 h,反应温度30℃,在最佳修饰工艺条件下,猴头菇多糖乙酰化的取代度为0.609。利用该方法对多糖进行乙酰化修饰,具有反应可操作性强、试剂便宜易得、多糖的乙酰化取代度较高的优点,是一种较理想的能够有效提高猴头菇多糖抗氧化活性的一种修饰方法。

抗氧化性研究表明:HEP 和 A-HEP 对 DPPH 自由基、羟基自由基和超氧阴离子自由基均有一定的清除作用,且清除率随多糖浓度增加而增大。与 HEP 相比, A-HEP 抗氧化活性明显增强。本研究表明乙酰化修饰可以提高猴头菇多糖的抗氧化活性,可用于猴头菇多糖的结构改性,为其构效关系研究提供新的方向和思路。

参考文献

[1] 黄年来.中国食用菌百科[M].北京:农业出版社,1997.

[2] 樊伟伟,黄惠华.猴头菇多糖研究进展[J].食品科学,2008,29(1):355-358.

[3] Yang B K, Park J B, Song C H. Hypolipidemic effect of an exo-biopolymer produced from a submerged mycelial culture of *hericium erinaceus* [J]. Bioscience Biotechnology & Biochemistry, 2003, 67(6):1292-1298.

[4] Kim D M, Pyun C W, Ko H G, et al. Isolation of antimicrobial substances from *hericium erinaceum* [J]. Mycobiology, 2000, 28(1):33-38.

[5] 黄萍,罗珍,郭重仪,等.猴头菇多糖胃黏膜保护作用研究[J].中药材,2011,34(10):1588-1590.

[6] 罗珍,黄萍,郭重仪,等.猴头菇多糖增强免疫功能的实验研究[J].中国实验方剂学杂志,2011,17(4):182-183.

[7] 皇甫永冠,闫宝松,宗宪春.猴头菇的营养功效及在食品加工中的应用[J].食用菌,2016,38(2):7-8.

[8] Chen Y, Zhang H, Wang Y, et al. Acetylation and carboxymethylation of the polysaccharide from *ganoderma atrum*, and their antioxidant and immunomodulating activities [J]. Food Chemistry, 2014, 156(3):279-288.

[9] Song Y, Yang Y, Zhang Y, et al. Effect of acetylation on antioxidant and cytoprotective activity of polysaccharides isolated from pumpkin (*Cucurbita pepo*, lady godiva) [J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 98(1):686-91.

[10] Xie J H, Zhang F, Wang Z J, et al. Preparation, characterization and antioxidant activities of acetylated polysaccharides from *Cyclocarya paliurus* leaves [J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 133:596-604.

[11] 徐田甜,陈义勇.松树茸多糖乙酰化修饰工艺及其抗氧化活性[J].食品与发酵工业,2017(4):164-170.

[12] 张树海.猴头菇多糖提取及纯化的研究[J].食品研究与开发,2006,27(11):103-106.

[13] 韩伟,豆欣欣.猴头菇多糖的提取纯化工艺及抗氧化活性研究[J].徐州工程学院学报:自然科学版,2016,31(3):22-28.

[14] 韩伟,刘瑞丽,张晓坚.猴头菇多糖纯化及活性研究[J].安徽医药,2008,12(9):793-794.

[15] 和法涛,刘光鹏,朱凤涛,等.响应面法优化热水法浸提猴头菇多糖工艺提高多糖得率[J].食品科技,2015(1):210-215.

[16] 梁少茹,肖霄,肖斌.绿茶多糖的乙酰化修饰及其清除自由基、 NO^{2-} 活性的研究[J].食品工业科技,2015,36(11):84-87,99.

[17] 刘莹,赵杰,许琳.乙酰化修饰金针菇多糖衍生物的抗氧化性研究[J].食品与发酵工业,2014,40(7):88-91.

[18] 王晶,张全斌,张忠山,等.乙酰化海带褐藻多糖硫酸酯的制备及其抗氧化活性研究[J].中国海洋药物,2008,27(1):50-54.

[19] 宋道,张丽华,赵鹏,等.响应面法优选款冬花多糖的乙酰化工艺研究[J].中成药,2013,35(9):2030-2033.

[20] 王之珺,张柳婧,钟莹霞,等.青钱柳多糖的乙酰化修饰及抗氧化活性[J].食品科学,2015,36(21):6-9.

[21] 杨春瑜,杨春莉,刘海玲,等.乙酰化黑木耳多糖的制备及其抗氧化活性研究[J].食品工业科技,2015,36(23):105-110.