石斛多糖的构效关系研究进展

刘祎帆[1]，郭烁璇[1]，林映妤[1]，吴晖[2]，赖富饶[2]，刘建高[3]，李忠良[3]，任洪[3]，钟玉鸣[1]，马路凯[1]
（1.仲恺农业工程学院轻工食品学院，广东广州 510000）（2.华南理工大学食品科学与工程学院，广东广州 510640）（3.广州希望饲料有限公司，广东广州 510000）

摘要：基于石斛中多糖含量较高，近年来国内外学者对石斛多糖的结构以及活性的研究逐渐深入，本综述对石斛多糖的单糖组成、糖苷键、乙酰基与分支度等结构进行了整理，对石斛多糖在抗氧化、免疫调节、抗糖尿病等活性方面的作用机制进行了总结。本文计算了具有抗氧化活性的石斛多糖清除 DDPH 自由基的 EC_{50} 值，从具有抗氧化活性的石斛多糖单糖组成与相对丰度的角度出发，建立了随机森林模型。该模型预测了石斛多糖抗氧化活性的高低，模型预测准确度为 70.00%。研究表明，对石斛多糖有无抗氧化活性影响最大的单糖为葡萄糖，石斛多糖抗氧化活性的高低与甘露糖和半乳糖的线性关系以及甘露糖与阿拉伯糖的线性关系具有相关性。本文对探究不同结构石斛多糖活性的定性与定量关系提供一定了的参考。

关键词：石斛多糖；结构；活性；联系
文章篇号：1673-9078(2021)01-308-338 DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2021.01.0790

The Relationship between the Structure and Function of *Dendrobium* Polysaccharides: a Review

LIU Hui-fan[1], GUO Shuo-xuan[1], LIN Ying-yu[1], WU Hui[2], LAI Fu-rao[2], LIU Jian-gao[3], LI Zhong-liang[3], REN Hong[3], ZHONG Yu-ming[1], MA Lu-kai[1]
(1.College of Light Industry and Food Sciences, Zhongkai University of Agriculture and Engineering, Guangzhou 510000, China) (2.School of Food Science and Engineering South China University of Technology, Guangzhou 510640, China) (3.Guangzhou Hope Feed Co. Ltd., Guangzhou 510000, China)

Abstract: Based on the high content of polysaccharides in *Dendrobium*, the structure and activity of *Dendrobium* polysaccharides have been studied deeply in recent years. In this review, the monosaccharide composition, glycoside bond, acetyl group and branching degree of *Dendrobium* polysaccharides have been sorted out. The mechanism of activity of *Dendrobium* polysaccharides in antioxidant, immunomodulatory and anti-diabetic activities has been summarized. This paper calculated the EC_{50} value of free radicals scavenging DDPH *Dendrobium* polysaccharides with antioxidant activity, and established a random forest model from the point of view of the composition and relative abundance of polysaccharides monosaccharides of *Dendrobium officinale* with antioxidant activity. The model predicted the antioxidant activity of *Dendrobium* polysaccharides, and the accuracy of the model was 70.00%. The results showed that the monosaccharide which had the greatest influence on the antioxidant activity of *Dendrobium* polysaccharides was glucose. The linear relationship between the antioxidant activity of *Dendrobium* polysaccharides, mannose and galactose and the linear relationship between mannose and arabinose was related. This paper provides a reference for exploring the qualitative and quantitative relationship between polysaccharide activity of *Dendrobium officinale* with different structures.

Key words: *Dendrobium* polysaccharide; structure; activity; contact

引文格式：

刘祎帆,郭烁璇,林映妤,等.石斛多糖的构效关系研究进展[J].现代食品科技,2021,37(1): 308-338

LIU Hui-fan, GUO Shuo-xuan, LIN Ying-yu, et al. The relationship between the structure and function of *Dendrobium* polysaccharides: a review [J]. Modern Food Science and Technology, 2021, 37(1): 308-338

收稿日期：2020-08-24

基金项目：广东省基础与应用基础研究基金项目（2019A1515011283）；广州市科技计划项目（202002030383）；广州市对外合作项目（201807010056；201907010005）

作者简介：刘祎帆（1990-），女，博士，副教授，研究方向：天然产物开发

通讯作者：钟玉鸣（1980-），男，博士，讲师，研究方向：构效关系与模型；马路凯（1991-），男，博士，副教授，研究方向：农产品加工与贮藏

石斛是兰科石斛属植物，分布地域广泛，包括印度、尼泊尔、锡金、越南、中国等国家和地区。石斛属现有 1500 余个品种，我国发现的石斛有 78 种，其中有将近40种具有药用价值[1]。石斛含多种功能成分，其中多糖含量较高，含量范围在 9.90%[2]~48.60%[3]区间内，是石斛药理学活性的主要作用因子[4]。目前，对于石斛多糖的研究主要集中在霍山石斛、铁皮石斛、兜唇石斛等品种，其中霍山石斛的多糖含量高达 19.90%[2]，铁皮石斛的多糖含量高达 36.30%[5]，兜唇石斛的多糖含量高达 37.95%[6]。据报道，石斛活性的强弱与多糖含量有关[7]。

石斛多糖，是一种聚合糖高分子碳水化合物，从一级到四级结构丰富多变，空间构型十分复杂。不同品种、来源的石斛所提取的多糖结构存在较大差异。首先，石斛多糖的分子量跨度大，从 11.60 u 到 9519.00 ku 不等；其次，石斛多糖的单糖组成与相对丰度也有很大差异；再次，其单糖的连接方式及空间结构变化繁多，常见的糖苷键类型包括 β-(1→4)和 α-(1→4)糖苷键。此外，在石斛多糖的骨架上往往附有乙酰基或者连接有分支链等其他结构。石斛多糖是一种活性多糖，功能多样，具有抗氧化[6]、调节免疫[8]、抗糖尿病[9]、抗衰老[10]、抗肿瘤[11]等多种功能。

多糖结构与功能相适应，因此研究多糖与功能间的构效关系十分必要，对预测多糖功能有重要的意义。然而现有文献对多糖构效关系的研究进展缓慢，因此本研究拟以石斛多糖为例，对现有文献进行总结分析，重点关注石斛多糖结构与功能的相互作用关系，从而探究石斛多糖结构与其功能之间的联系，为预测不同结构石斛多糖活性的定性与定量关系提供理论基础。

1 石斛多糖结构

1.1 单糖组成

单糖分子是多糖的基础组成部分，经过缩合、失水形成多糖。目前关于石斛多糖的单糖组成的研究数据较为丰富，本文整理了近年来学者所研究的 113 种石斛多糖，发现不同石斛多糖的单糖组成差异较大，具体表现在相对含量差距较大（表 1），如葡萄糖最高相对含量能达到 670.20[1]，但最低的仅为 0.01[4]。

石斛多糖主要包括甘露糖、葡萄糖、鼠李糖、阿拉伯糖、核糖、半乳糖、木糖、葡萄糖醛酸、半乳糖醛酸及果糖在内的 10 种单糖，这些单糖在 113 种多糖中被检测到的频率分别为：105:111:42:51:3:90:34:6:9:3（图 1）。在 113 种多糖的单糖组成分析中，90.00%以上的多糖其单糖组成都能检测到葡萄糖和甘露糖；79.50%的多糖检测到有半乳糖的存在；45.10%的多糖检测到阿拉伯糖；37.20%的多糖可以检测到鼠李糖，30.00%的多糖检测到木糖；但检测得到核糖、半乳糖醛酸[4,14,34,35,37,39,41,48]、葡萄糖醛酸[10,18,26,51]和果糖只存在于极少数的多糖。根据初步分析可知，多糖的单糖组成以葡萄糖、甘露糖为主，半乳糖、阿拉伯糖、鼠李糖也是常见组分。

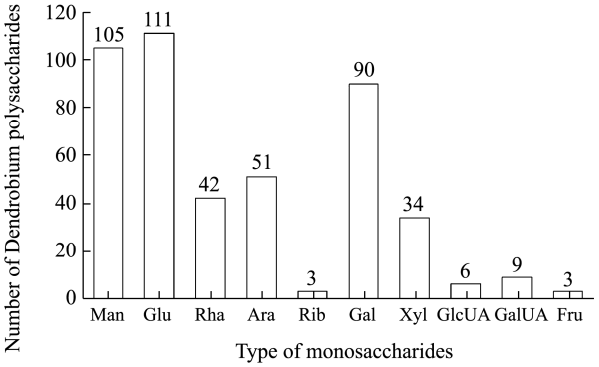

图 1 文献中石斛多糖中单糖数量的组成图

Fig.1 Composition of monosaccharides in *Dendrobium* polysaccharides in literature

在单糖组成与活性的联系中，研究发现，多糖的功能活性与其单糖组成具有直接与间接的联系。SóniaS. Ferreira[70]等研究表明，多糖的免疫刺激活性与单糖有关。在 ZhimingLi[71]等建立的多糖定量结构活性关系模型中，发现具有显著的抗氧化活性的多糖富含半乳糖醛酸，并且多糖抗氧化活性受到阿拉伯糖的影响。AoXueLuo[46]等的研究也提出多糖的强氧化性与鼠李糖的含量可能有关。由以上结果可以推断石斛多糖的功能活性可能受单糖种类的影响，包括糖醛酸、阿拉伯糖以及鼠李糖等。而石斛多糖的功能活性的高低与单糖的相对含量的高低有关，这可能是寻找石斛多糖活性的定性与定量关系的突破口。

表 1 石斛多糖的单糖组成与相对含量

Table 1 Monosaccharide composition and relative content of Dendrobium polysaccharides

多糖种类	Man	Glu	Rha	Ara	Rib	Gal	Xyl	GlcUA	GalUA	Fru	参考文献
DOP(1)	57.30	670.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	[12]
DO	0.03	0.01	0.06	0.00	0.03	0.01	0.03	0.03	0.03	0.00	[13]
DOP(2)	6.20	2.30	0.00	2.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	[14]

转下页

接上页

DOP-GY	1.00	2.13	0.00	0.00	0.00	1.34	0.00	0.00	0.00	0.00	[15]
TWSP	223.00	28.00	0.00	0.00	0.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	[16]
DOP(3)	0.03	0.01	0.06	0.00	0.03	0.01	0.03	0.03	0.00	0.00	[12]
DOP(4)	3.80	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	[17]
S32	0.00	8.50	3.90	8.90	0.00	3.70	62.70	12.30	0.00	0.00	[18]
DOP(5)	1.00	1.38	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	[19]
DOPS	5.55	1.00	0.00	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	[20]
DOP30	4.99	1.00	0.05	0.00	0.00	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00	[21]
DOP40	6.36	1.00	0.03	0.00	0.00	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	[21]
DOP50	8.85	1.00	0.06	0.00	0.00	0.21	0.00	0.00	0.00	0.00	[21]
DOP60	9.47	1.00	0.09	0.29	0.00	0.65	0.00	0.00	0.00	0.00	[21]
DOP70	7.86	1.00	0.21	0.56	0.00	0.73	0.86	0.00	0.00	0.00	[21]
DOP80	7.13	1.00	0.13	0.44	0.00	0.39	0.45	0.00	0.00	0.00	[21]
DG2	1.90	2.80	0.00	1.00	0.00	4.30	0.00	0.00	0.00	0.00	[22]
DOP(6)	0.49	0.17	0.00	0.00	0.00	0.15	0.00	0.00	0.00	0.00	[23]
DOP(7)	4.41	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	[24]
DOP(8)	40.20	8.40	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	[25]
DP	10.00	0.25	0.00	4.70	0.00	1.20	1.30	1.40	0.00	0.00	[26]
DOP-1(0)	7.30	1.30	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	[27]
DOP-1	3.13	1.24	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	[28]
DOP-2	3.13	1.24	0.00	0.02	0.00	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00	[28]
DOYN	100.00	206.00	0.00	0.00	0.00	5.00	0.00	0.00	0.00	0.00	[29]
DOAH	100.00	44.00	0.00	0.00	0.00	2.00	0.00	0.00	0.00	0.00	[29]
DOZJ	100.00	38.00	0.00	0.00	0.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	[29]
DOP(9)	0.13	1.00	0.00	0.04	0.00	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00	[9]
DOP(10)	6.90	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	[5]
DOP-W3-b	4.50	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	[30]
DOPA-1	5.80	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	[31]
DOPA-2	4.80	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	[31]
DOP-1-1	5.90	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	[32]
DOP(11)	1.00	14.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	[33]
DDP	0.64	0.34	0.02	0.15	0.00	0.84	0.04	0.00	0.91	0.24	[34]
DDFPs30	4.77	5.18	0.46	0.64	0.00	1.00	0.00	0.00	1.39	0.50	[35]
DDFPs50	8.45	2.93	0.06	0.37	0.00	1.00	0.00	0.00	0.20	0.04	[35]
DDFPs70	9.00	1.43	0.28	0.59	0.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	[35]
DvP-1	10.11	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	[36]
DCCP	2.49	9.17	0.76	1.86	0.00	8.59	2.05	1.19	1.23	0.00	[37]
DCPP	0.23	3.95	0.00	0.05	0.00	7.77	0.06	0.00	0.00	0.00	[37]
DCPP-I	0.00	4.75	0.00	0.00	0.00	8.55	0.37	0.00	0.00	0.00	[37]
DCPP-I-a	0.00	6.93	0.00	0.00	0.00	12.79	1.44	0.00	0.00	0.00	[37]
DCPP-II	5.12	3.60	1.13	1.05	0.00	6.16	0.00	0.00	0.00	0.00	[37]
DCYN	100.00	614.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	[29]
DCP	0.42	1.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	[9]

转下页

接上页

DCP-E	12.70	85.10	0.00	0.80	0.00	1.40	0.00	0.00	0.00	0.00	[38]
DCP-H	38.50	57.50	0.00	1.70	0.00	1.50	0.80	0.00	0.00	0.00	[38]
DAP(1)	2.48	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	[6]
DNP-W4(1)	1.00	4.90	1.00	0.00	0.00	2.50	0.50	0.00	0.90	0.00	[39]
JCS1(0)	2.00	40.20	0.00	1.00	0.00	0.00	1.30	0.00	0.00	0.00	[40]
DNP-W6(1)	0.60	1.00	1.00	0.00	0.00	1.50	0.00	0.00	1.10	0.00	[41]
DNPE6(4)	0.80	0.90	2.50	0.00	0.00	0.30	0.00	0.00	0.00	0.00	[42]
DNP(1)	30.76	117.96	1.00	2.80	0.00	31.76	2.20	0.00	0.00	0.00	[43]
DNP-W2(1)	2.90	6.10	0.00	0.00	0.00	2.00	0.00	0.00	0.00	0.00	[44]
DNP-W	42.20	31.10	2.80	7.40	0.00	13.60	2.90	0.00	0.00	0.00	[45]
DNP-OH	16.10	23.30	3.40	1.80	0.00	51.20	4.20	0.00	0.00	0.00	[45]
DNP-H	9.10	30.60	3.70	1.30	0.00	53.30	2.00	0.00	0.00	0.00	[45]
DNP-W1	64.20	28.10	0.00	1.10	0.00	6.60	0.00	0.00	0.00	0.00	[45]
DNP-W2(2)	21.10	65.30	0.00	1.90	0.00	11.20	0.00	0.00	0.00	0.00	[45]
DNP-W3(1)	21.20	52.60	5.90	4.60	0.00	14.30	1.10	0.00	0.00	0.00	[45]
DNP-W4(2)	12.80	54.90	4.60	3.90	0.00	23.60	0.00	0.00	0.00	0.00	[45]
DNP-W5(1)	7.50	52.50	4.70	2.10	0.00	29.30	3.90	0.00	0.00	0.00	[45]
DNP-W6(2)	10.60	41.20	3.10	1.20	0.00	42.30	1.60	0.00	0.00	0.00	[45]
DNP1-1	12.97	44.65	2.11	3.54	0.00	35.85	0.89	0.00	0.00	0.00	[46]
DNP2-1	16.99	53.26	0.00	0.00	0.00	29.46	0.00	0.00	0.00	0.00	[46]
DNP3-1	6.55	12.58	3.76	8.48	0.00	68.63	0.00	0.00	0.00	0.00	[46]
DNP4-2	11.64	23.47	12.59	4.20	0.00	48.10	0.00	0.00	0.00	0.00	[46]
DNP-W3(2)	0.00	0.00	1.10	1.00	0.00	3.10	0.00	0.00	0.00	0.00	[47]
DNP-W5(2)	3.10	8.10	4.20	0.00	0.00	8.20	0.60	0.00	3.90	0.00	[48]
DNYN	100.00	133.00	0.00	0.00	0.00	2.00	0.00	0.00	0.00	0.00	[29]
DNP(2)	0.14	1.00	0.06	0.07	0.00	0.10	0.04	0.00	0.00	0.00	[9]
JCS1	3.00	76.70	0.60	6.90	0.00	7.60	5.10	0.00	0.00	0.00	[49]
cDHP(1)	1.89	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	[50]
TC-DHPA4	1.67	4.71	1.28	1.00	0.00	10.43	0.00	1.42	0.00	0.00	[51]
GXG	2.85	0.00	0.00	0.00	0.00	1.00	2.13	0.00	0.00	0.00	[52]
HPS-1B23	10.00	31.00	0.00	0.00	0.00	8.00	0.00	0.00	0.00	0.00	[53]
GGM	10.00	31.00	0.00	0.00	0.00	8.00	0.00	0.00	0.00	0.00	[54]
DHAH	100.00	53.00	0.00	0.00	0.00	2.00	0.00	0.00	0.00	0.00	[29]
DHPD1(1)	0.00	1.02	1.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	[55]
DHPD11	0.09	2.82	2.00	0.09	0.00	0.01	0.04	0.00	0.00	0.00	[55]
DHPD12	0.06	1.27	3.00	0.04	0.00	0.04	0.01	0.00	0.00	0.00	[55]
DHPD13	0.09	0.88	4.00	0.03	0.00	0.09	0.02	0.00	0.00	0.00	[55]
DHP-W2	0.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.50	1.00	0.00	0.00	0.00	[56]
DHP1A(0)	2.50	16.00	0.00	0.00	0.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	[57]
DHP(1)	0.07	1.00	0.00	0.03	0.00	0.11	0.00	0.00	0.00	0.00	[9]
DHPD2	0.00	0.72	0.00	0.20	0.00	0.90	0.00	0.00	0.00	0.00	[58]
DHPD1(2)	0.00	1.02	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	[59]
DHP(2)	10.00	31.00	0.00	0.00	0.00	8.00	0.00	0.00	0.00	0.00	[60]

转下页

接上页

DHP1A	2.50	1.60	0.00	0.00	0.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	[61]
DHP-4A	6.10	13.80	2.10	3.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	[62]
DHP(3)	31.00	10.00	0.00	0.00	0.00	8.00	0.00	0.00	0.00	0.00	[63]
DH01	3.54	1.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	[2]
DH02	2.86	1.00	0.00	0.00	0.00	0.18	0.00	0.00	0.00	0.00	[2]
DH03	3.78	1.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	[2]
DH04	6.43	1.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	[2]
DH05	3.81	1.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	[2]
DH06	3.57	1.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	[2]
DH07	3.32	1.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	[2]
DH08	3.39	1.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	[2]
DH09	3.83	1.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	[2]
DH10	3.17	1.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	[2]
DSP	16.49	24.74	20.62	6.19	0.00	15.46	16.49	0.00	0.00	0.00	[64]
DTP	150.70	9.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	[65]
DTP-N	262.50	12.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	[65]
DFHP	0.38	0.43	0.00	0.00	0.00	0.19	0.00	0.00	0.00	0.00	[66]
DFYN	100.00	523.00	0.00	0.00	0.00	2.00	0.00	0.00	0.00	0.00	[29]
DMP	51.83	38.90	0.00	1.65	4.01	4.20	0.00	0.00	0.00	0.00	[3]
DDP1-1	57.11	140.82	0.00	1.00	0.00	7.76	2.82	0.00	0.00	0.00	[67]
DDP2-1	1.18	77.50	0.00	1.00	0.00	7.79	1.62	0.00	0.00	0.00	[67]
DDP3-1	1.03	8.84	0.00	1.00	0.00	2.00	0.00	0.00	0.00	0.00	[67]
DDP-1-D	1.00	3.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	[68]
DTTPS-N	29.90	3.00	0.00	0.00	0.00	1.50	1.30	0.00	0.00	0.00	[69]

注：Man-甘露糖；Glu-葡萄糖；Rha-鼠李糖；Ara-阿拉伯糖；Rib-核糖；Gal-半乳糖；Xyl-木糖；GlcUA-葡萄糖醛酸；GalUA-半乳糖醛酸；Fru-果糖。

1.2 糖苷键

糖苷键是多糖的主要结构单元。在所报道石斛多糖糖苷键的 32 篇文献中发现，石斛多糖具有的糖苷键类型有 α 或 β 类型。α 和 β 类型也通过不同的连接位点连接，分别是 α-(1→4)、α-(1→6)、α-(1→2)、α-(1→3)、α-(1→3.6)、α-(1→5)、β-(1→4)、β-(1→6)、β-(1→3)、β-(1→3.6)、β-(1→4.6)，它们在 32 个石斛多糖之间被检测到的比例为 9:6:3:1:3:1:21:6:1:3:2。其中，有 65.63%的石斛多糖糖苷键为 β-(1→4)，28.13%的石斛多糖糖苷键为 α-(1→4)，18.75%的石斛多糖糖苷键为 α-(1→6)和 β-(1→6)，9.38%的石斛多糖糖苷键为 α-(1→2)β-(1→3.6)α-(1→3.6)，而只有接近 5.00%的石斛多糖糖苷键为 β-(1→4.6)、α-(1→3)、α-(1→5)和 β-(1→3)。

糖苷键的种类与多糖的功能存在一定的关系，糖苷键类型影响了多糖的免疫活性[70]。因此推测石斛多糖的活性可能与糖苷键的类型有关。

1.3 乙酰基与分支度

通过对 36 种石斛多糖整理可知（表 2），50.00%的石斛多糖检测到了乙酰基信号值的存在，38.90%的石斛多糖存在分支。在 Wang Jun Hui[41]等研究结果中，存在乙酰基的石斛多糖在浓度为 25.00 μg/mL 时已具有免疫活性，而去乙酰基后的石斛多糖仅在 100.00 μg/mL 浓度具有免疫增强活性，还发现具有较高免疫活性的石斛多糖存在分支，但水解纯化为无分支的石斛多糖后，其免疫活性明显降低。因此，乙酰基的存在及石斛多糖分支的存在是影响石斛多糖活性的一个因素。

表 2 石斛多糖的糖苷键类型、乙酰基与分支度

Table 2 Glycosidic bond types, acetyl groups and degree of branching of *Dendrobium* polysaccharides

多糖种类	糖苷键	乙酰基	分支	参考文献
DOP(2)	*β*-(1→4)	1	-	[14]
DDP	*β*-(1→4)	1	-	[34]
DNP-W4(1)	*β*-(1→4) *β*-(1→6)	1	terminal Manp, -(1→6)-linked *β*-D-Manp, (1→3)-linked *β*-D-Glcp, *β*-D-Glcp, *β*-D-Galp, (1→4)-linked *α* -D-GalAp, (1→2)-linked *α*-L-Rhap, and Xylp.	[39]
JCS1	*β*-(1→4) *α*-(1→4)	1	C-6 of (1→4)-linked-Glcp residues	[40]
S32	*β*-(1→4)	1	1,4-linked *α*-D-glucose, 1,3-linked *α*-L-rhamnose, and terminal-linked *α*-L-arabinose, *β*-D-galactose, 4-MGA, and *β*-D-xylose directly or indirectly attached to C-2 position of glycosyl residues on backbone	[18]
cDHP	(1→4) (1→4(6)) (1→4)	-	-	[50]
DAP	*β*-(1→4)	1	-	[6]
DWDOP1	(1→4) (1→4)	1	-	[72]
DNP-W6(1)	*α*-(1→4) *α*-(1→2)	1	including galactosyl, mannosyl and glucosyl chains.	[41]
cDHP(2)	(1→4) (1→4(6)) (1→4)	-	-	[73]
DG2	*β*-(1→4) *β*-(1→6) *β*-(1→3(6)) *α*-(1→3) *α*-(1→3(6))	-	-	[22]
DAP(2)	*β*-(1→4)	-	-	[74]
DvP-1	*β*-(1→4)	1	-	[36]
DNPE6(4)	(1→6) (1→3) (1→2) (1→4)	-	-	[42]
DOP(6)	-	1	-	[23]
GXG	(1→4) (1→6) (1→4(6)) (1→4) (1→3(6)) (1→4) (1→2(4))	-	-	[52]

转下页

接上页

GXG(2)	β-(1→4) β-(1→6) β-(1→4(6))	-	-	[75]
DOPS	β-(1→4)	-	-	[76]
DOP(8)	β-(1→4)	-	-	[25]
HPS-1B23	α-(1→4) α-(1→6)	-	(1→4)-linked glucose, (1→6)-linked glucose and (1→6)-linked mannose.	[53]
DHP(4)	β-(1→4)	1	β-(1→4)-D-Glcp and β-(1→4)-D-Manp linkages with partial acetylated mannosides at the 2- and 3-position	[77]
DNP(1)	α-(1→6)	-	-	[43]
DNP-W2(1)	β-(1→4) β-(1→6)	1	O-6 of (1→4)-linked β-D-Glcp and β-D-Manp	[44]
DNP-W3(2)	β-(1→3)	-	(1→4)-linked α-L-rhamnopyranosyl residues and terminated with β-L-arabinopyranosyl residues	[47]
DNP-W5(2)	α-(1→4) α-(1→2)	1	at O-4 of the Rhap and O-3 of the GalpA. The side chains consisted of galactosyl, mannosyl, glucosyl, and xylosyl residues	[48]
DFHP	α-(1→4)	-	-	[66]
DHP-W2	β-(1→4) β-(1→6) β-(1→4(6))	-	1,2,4-linked-α-D-Xylp, 1,4-linked α-D-Xylp, 1-linked α-D-Xylp, 1-linked α-D-Galp and 1-linked α-D-GalpA.	[56]
DHP1A	β-(1→4) α-(1→4) α-(1→6)	1	terminal β-D-Galp.	[57]
DHPD2	β-(1→4) β-(1→6) α-(1→4) α-(1→6) β-(1→3(6)) α-(1→5)	-	-	[58]
DTTPS-N	(1→2)- (1→6)- (1→2)-	-	-	[69]
DHP(3)	β-(1→4) α-(1→4) α-(1→6) α-(1→3(6))	1	terminal α-D-Galp at O-3	[63]
DOPA	β-(1→4) α-(1→4) α-(1→6) α-(1→3(6))	-	-	[31]
DHP-4A	β-(1→4) α-(1→2) α-(1→3)	-	The -l-Rhap-(1→2)- -l-Rhap-(1→4)- -d-Manp-(1→ and -l-Araf-(1→3)- -l-Araf -(1→3)- -l-Araf-(1→ were regarded as the branchesattached to the C-3 position of (1→6)-linked mannose in the backbone	[62]

转下页

接上页

DOP-W3-b	*β*-(1→4) *β*-(1→3(6))	1	a branch consisting of *β*-(1→4)-D-Manp, *β*-(1→4)-D-Glcp and terminal *β*-D-Glcp, and O-acetyl groups attached to O-2 of *β*-(1→4)-D-Manp	[30]
DHP(3)	*β*-（1→4） *α*-（1→4） *α*-(1→6) *α*-(1→3(6))	1	that the repeating units of DHP are composed of 1,6-linked *α*-D-Glcp, 1,6-linked 3-O-acetyl-*α*-D-Glcp, 1,4-linked *α*-D-Glcp and 1,3,6-linked *α*-D-Manp with branches of terminal *α*-D-Galp at O-3	[63]
DOPA-2	*β*-(1→4) *α*-(1→4) *α*-(1→6) *β*-(1→3(6))	1	-	[31]
DOPA-1	*β*-(1→4) *α*-(1→4) *α*-(1→6) *β*-(1→3(6))	1	-	[31]
DOP1-1	-	1	-	[32]

表 3 具有免疫活性的石斛多糖的结构关系

Table 3 Structural relationships of *Dendrobium* polysaccharides with immunological activity

多糖类型	糖苷键	分支度	参考文献
DDP	*β*-(1→4)	glucomannan contained O-acetyl groups on Man residues	[34]
DNP-W4(1)	*β*-(1→6) *β*-(1→4)	with substitutes at O-4/6 of Glcp residues and O-3 of Galp. The branches of DNP-W4 were composed of terminal Manp, (1-6)-linked -D-Manp, (1-3)-linked -D-Glcp, -D-Glcp, -D-Galp, (1-4)-linked -D-GalAp, (1-2)-linked -L-Rhap, and Xylp.	[39]
DTTPS-N	(1→2)- (1→6)- (1→2)-	-	[69]
JCS1	*β*-(1→4) *α*-(1→4)	with branches at C-6 of (1-4)-linked -Glcp residues	[40]
S32	*β*-(1→4)	with branches of 1,4-linked *α*-D-glucose, 1,3-linked *α*-L-rhamnose, and terminal-linked *α*-L-arabinose, *β*-D-galactose, 4-MGA, and *β*-D-xylose directly or indirectly attached to C-2 position of glycosyl residues	[18]
DAP(1)	*β*-(1→4)	O-acetyl groups	[6]
DNP-W6(1)	*α*-(1→4) *α*-(1→2)	with approximate 50% substitution at O-4 of the rhamnopyranosyl residues. The side chains were neutral chains including galactosyl, mannosyl and glucosyl chains.	[41]
DG2	*β*-(1→4) *β*-(1→6) *β*-(1→3(6)) *α*-(1→3(6)) *α*-(1→5)	-	[22]
DvP-1	*β*-(1→4)	O-acetyl groups	[36]
GXG（1）	(1→4) (1→6) (1→4(6)) (1→4) (1→3(6))	-	[52]

转下页

接上页

HPS-1B23	α-(1→4) α-(1→6)	-α-D-Glup-（6→1）-	[53]
DNP-W2(1)	β-(1→4) β-(1→6)	with branches at O-6 of (1-4)-linked β-D-Glcp and β-D-Manp. The branches are composed of α-D-Galp. The acetyl groups are substituted at O-2 of (1-4)-linked Manp.	[44]
DNP-W3(2)	β-(1→3)	with occasionally branches at O-4. The branches were mainly composed of (1-4)-linked α-L-rhamnopyranosyl residues and terminated with β-L-arabinopyranosyl residues.	[47]
DNP-W5(2)	α-(1→4) α-(1→2)	with branches at O-4 of the Rhap and O-3 of the GalpA. The side chains consisted of galactosyl, mannosyl, glucosyl, and xylosyl residues	[48]
DHP-4A	β-(1→4) α-(1→2) α-(1→3)	The -l-Rhap-(1→2)- -l-Rhap-(1→4)- -d-Manp-(1→ and -l-Araf-(1→3)- -l-Araf -(1→3)- -l-Araf-(1→ were regarded as the branchesattached to the C-3 position of (1→6)-linked mannose in the backbone	[62]
DOP-W3-b	β-(1→4) β-(1→3(6))	a branch consisting of β-(1→4)-D-Manp, β-(1→4)-D-Glcp and terminal β-D-Glcp, and O-acetyl groups attached to O-2 of β-(1→4)-D-Manp	[30]
DHP(3)	β-(1→4) α-(1→4) α-(1→6) α-(1→3(6))	that the repeating units of DHP are composed of 1,6-linked α-D-Glcp, 1,6-linked 3-O-acetyl-α-D-Glcp, 1,4-linked α-D-Glcp and 1,3,6-linked α-D-Manp with branches of terminal α-D-Galp at O-3	[63]
DOPA-2	β-(1→4) α-(1→4) α-(1→6) β-(1→3(6))	O-acetyl groups	[31]
DOPA-1	β-(1→4) α-(1→4) α-(1→6) β-(1→3(6))	O-acetyl groups	[31]
DOP1-1	-	O-acetyl groups	[32]

1.4 石斛多糖一级结构间关系

糖苷键与单糖之间存在联系。在 Wang[39]等人以金钗石斛水提多糖研究上，通过甲基化分析、部分酸水解、果胶酶处理等手段，阐明了其单糖组成主要是甘露糖、葡萄糖、半乳糖、木糖、鼠李糖和半乳糖醛酸。而从甲基化分析后的比率上观察发现甘露糖与葡萄糖依旧是占有明显的结构优势，其多糖结构主要是以 β 糖苷键连接而成。研究发现在多糖多次纯化的组分中，依然能够在体外免疫实验中提高细胞因子的浓度，以达到调节免疫机制的目的，其衍生物也含有甘露糖和葡萄糖这两种决定活性的单糖[45]。因此可以预测甘露糖和葡萄糖这两种优势单糖与 β-(1→4)糖苷键之间的联系，这两种单糖与糖苷键的不同连接方式，决定了石斛多糖是否存在活性，与此同时单糖的比率和糖苷键的不同折叠方式都影响石斛多糖对应活性的强弱。

主链与分支结构之间存在联系。一般来说，支链较直链的分子作用力小，会影响多糖活性。对不同品种的石斛支链研究中，我们关注到组成支链的糖苷键主要是(1→4)或(1→6)位置的糖苷键，主链上的 β-(1→4)-D-Glcp 的连接方式有可能是多糖在免疫活性上的关键结构，同时多糖结构的分支复杂程度也是影响活性作用的一个关键因素。在对（表 3）同一活性的分支复杂程度进行比较中发现，含有单个分支链的多糖仅在实验中发现具有促进细胞因子释放作用[53]，而含有复杂程度较高的分支多糖具有提高 NO 产量或促进细胞因子释放作用等功能活性。

2 石斛多糖的功能活性

2.1 抗氧化性

石斛多糖具有显著的抗氧化活性（见表 4）。在不同抗氧化实验体系中，浓度与活性呈正相关，但不同来源石斛多糖的抗氧化活性有显著差异。对其机制进行总结发现，石斛多糖主要通过 3 个途径来增强机体

抗氧化活性（见图 2）。（1）通过提高超氧化歧化酶（SOD）、过氧化氢酶（CAT）、谷胱甘肽过氧化酶（GPx）等酶类自由基清除剂活性，清除自由基；（2）通过提高线粒体膜电位水平，抑制线粒体凋亡；（3）通过减低丙二醛 MDA 含量，提高细胞活力。

表 4 具有抗氧化活性的石斛多糖

Table 4 *Dendrobium* polysaccharides with antioxidant activity

多糖类型	剂量 mg/mL	作用机制	体内/体外	参考文献
DOP(2)	0.50~10.00 0.05~0.80 0.20~1.20	↑DDPH 自由基清除率 ↑金属螯合性 ↑羟基自由基清除率	体外	[14]
DOP(0)	62.50/125.00/250.00/500.00 μg/mL	↑细胞活力 ↓ROS ↓细胞凋亡率	体内	[17]
DOE	0.10/0.20/0.40	↓丙二醛 MDA ↑T-SOD ↓ROS ↑MMP ↓心肌细胞凋亡率 ↓细胞活力	体内	[8]
DDFPs70	0.50~3.00	↑DDPH 自由基清除率 ↑铁还原能力	体外	[35]
DDFPs50	0.50~3.00	↑DDPH 自由基清除率 ↑铁还原能力	体外	
DDFPs30	0.50~3.00	↑DDPH 自由基清除率 ↑铁还原能力	体外	
DOP60	0.13~4.00	↑DDPH 自由基清除率 ↑ABTS 自由基清除率 ↑羟基自由基清除率 ↑铁还原能力	体外	[21]
DOP50	0.13~4.00	↑DDPH 自由基清除率 ↑ABTS 自由基清除率 ↑羟基自由基清除率 ↑铁还原能力	体外	
DOP70	0.13~4.00	↑DDPH 自由基清除率 ↑ABTS 自由基清除率 ↑羟基自由基清除率 ↑铁还原能力	体外	
DOP80	0.13~4.00	↑DDPH 自由基清除率 ↑ABTS 自由基清除率 ↑羟基自由基清除率 ↑铁还原能力	体外	
DOP40	0.13~4.00	↑DDPH 自由基清除率 ↑ABTS 自由基清除率 ↑羟基自由基清除率 ↑铁还原能力	体外	

转下页

接上页

DOP30	0.13~4.00	↑DDPH 自由基清除率 ↑ABTS 自由基清除率 ↑羟基自由基清除率 ↑铁还原能力	体外	[21]
DDP1-1	0.50~2.00	↑DDPH 自由基清除率 ↑ABTS 自由基清除率 ↑羟基自由基清除率	体外	[67]
DDP2-1	0.50~2.00	↑DDPH 自由基清除率 ↑ABTS 自由基清除率 ↑羟基自由基清除率	体外	
DDP3-1	0.50~2.00	↑DDPH 自由基清除率 ↑ABTS 自由基清除率 ↑羟基自由基清除率	体外	
DNP（1）	0.50~2.00	↑DDPH 自由基清除率 ↑ABTS 自由基清除率 ↑羟基自由基清除率	体外	[43]
DNP4-2	0.01/0.10/0.50/1.00	↑DDPH 自由基清除率 ↑羟基自由基清除率	体外	[46]
	0.01/0.10/0.50/1.00/2.00	↑ABTS 自由基清除率		
DFHP	0.30~3.00	↑DDPH 自由基清除率 ↑ABTS 自由基清除率 ↑羟基自由基清除率	体外	[66]
DHP1A	0.50~2.00	↑DDPH 自由基清除率 ↑脂质过氧化抑制率	体外	[57]
	100.00/200.00 mg/kg	↓丙二醛 MDA ↑T-SOD ↑CAT ↑GPx ↑GSH	体内	
DHP	50.00/100.00/200.00 mg/kg	↓丙二醛 MDA ↑T-SOD ↑CAT ↑GSH	体内	[9]
DOP	50.00/100.00/200.00 mg/kg	↑T-SOD ↑CAT ↑GSH		
	100.00/200.00 mg/kg	↓丙二醛 MDA		
DNP	50.00/100.00/200.00 mg/kg	↑T-SOD ↑CAT ↑GSH		
	100.00/200.00 mg/kg	↓丙二醛 MDA		
DCP	200.00 mg/kg	↓丙二醛 MDA		

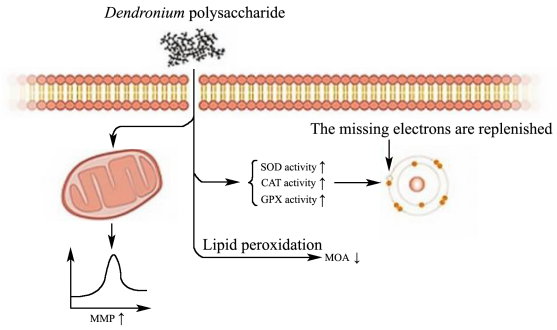

图 2 石斛多糖抗氧化机理及通路图

Fig.2 Antioxidant mechanism and pathway map of *Dendrobium* polysaccharides

2.2 免疫调节作用

石斛多糖具有显著的免疫调节作用，归纳总结 34 种石斛多糖免疫调节作用后得到（见表 5），石斛多糖在调节细胞免疫方面主要通过以下 4 个途径刺激机体产生免疫反应（详见图 3、4）。（1）通过促进巨噬细胞增殖或提高巨噬细胞的吞噬作用，提高其自然杀伤细胞毒性，从而消化或清除病原体的多种水解酶，以消除病原体；（2）通过增殖 CD4 细胞（T 辅助淋巴细胞）对免疫系统发出对抗信息，以刺激产生 CD8 细胞对抗或消除病毒，CD4 细胞活化后产生 IFN-γ，其通过 NF-kB、p38、ERK、JNK 等信号通路再次激活巨噬细胞对抗病原体，达到增强免疫应答作用；（3）诱导巨噬细胞释放 IL-6、IL-10、TNF-α 等细胞因子作用于靶细胞，释放反应产物合成 NO 抑制靶细胞三羧酸循环、电子传递和细胞合成 DNA 途径以杀灭靶细胞；（4）抑制病毒释放中信号通路作用，以减少病原体数量。在体液免疫中，多糖直接刺激 B 细胞增殖，B 细胞增殖分化后形成抗体和记忆细胞并作用于靶细胞。

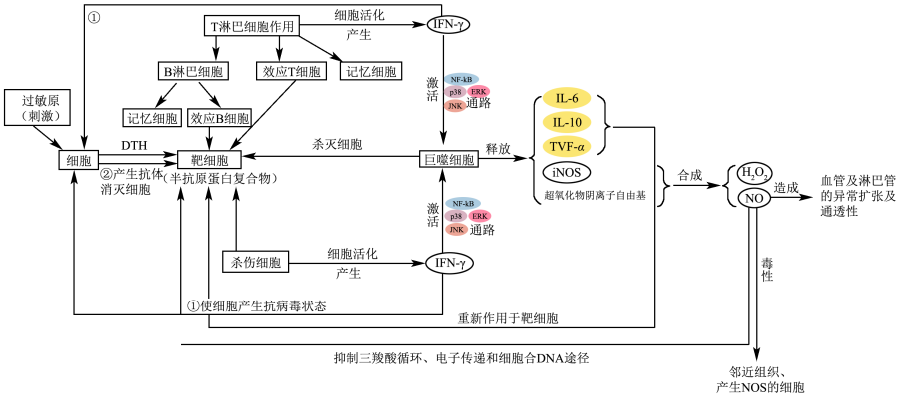

图 3 石斛多糖调节免疫作用机制图

Fig.3 Mechanism of immune regulation of *Dendrobium* polysaccharides

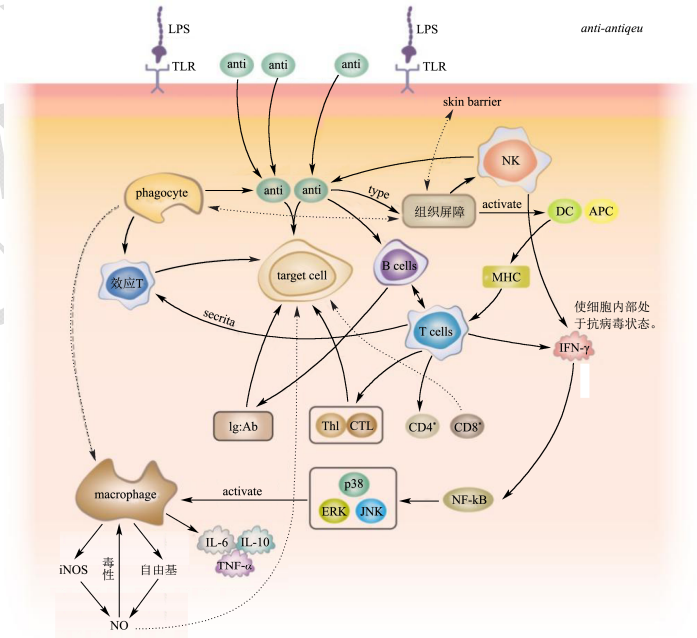

图 4 石斛多糖免疫刺激作用机制

Fig.4 Immune stimulation mechanism of *Dendrobium* polysaccharides

表 5 具有免疫活性的石斛多糖

Table 5 *Dendrobium* polysaccharides with immunological activity

多糖类型	剂量/(μg/mL)	作用机制	体内/体外	LPS	参考文献
DDP	10.00/50.00/100.00/200.00/500.00	↑NK 细胞 ↑巨噬细胞吞噬作用	体外	y	[34]
DOP(4)	31.50/62.50/125.00/250.00/500.00	↓氧化损害细胞凋亡 ↑ROS	体内	-	[17]
DNP-W4(1)	50.00/100.00	↑淋巴细胞	体外	y	[39]
DTTPS-N	100.00/300.00 mg/kg	↑脾 NK 细胞 ↑NK 细胞毒性 ↑巨噬细胞吞噬作用 ↑IL-2 ↑IL-4 ↑IL-6 ↑INF-γ	体内	y	[69]
JCS1	50.00	诱导 PC-12 细胞神经突扩张	体外	-	[40]
S32	0.29 μM	↑抗血管生成	体外	-	[18]
cDHP	100.00/200.00/400.00 mg/kg	（血清和肺） ↑TNF-α ↑IL-1β	体内	-	[50]
DAP	62.50/125.00/250.00/500.00/1000.00	↑IL-6 ↑TNF-α ↑NO ↑巨噬细胞	体外	y	[6]
DNP-W6(1)	25.00/50.00/100.00	↑淋巴细胞	体外	y	[41]
DOPS	50.00/100.00/200.00	↓IL-1β ↓IL-6 ↓IL-8 ↑IL-10 ↓TNF-α ↓IFN-γ	体外	y	[20]
		↓IL-1β ↓IL-18	体内	-	[20]
DG2	31.25/62.50/125.00/250.00/500.00	↑IL-6 ↑TNF-α ↑NO ↑巨噬细胞	体外	y	[22]
DvP-1	3.13/12.50/50.00	↑IL-6 ↑TNF-α ↑NO ↑巨噬细胞	体外	y	[36]

转下页

接上页

		（十二指肠，空肠，回肠和结肠）			
GXG（1）	50.00/200.00 mg/kg	↑GM-CSF ↑IL-1α ↑IL-1β ↑IL-2 ↑IL-3 ↑IL-4 ↑IL-5 ↑IL-6 ↑IL-9 ↑IL-10 ↑IL-12 ↑IL-13 ↑IL-17 ↑KC ↑MCP-1 ↑M-CSF	体内	-	[52]
DOPS	50.00/100.00/200.00	↓IL-1β ↑IL-10 ↓TNF-α	体外	-	[76]
		↓AOM/DSS 诱导结肠损伤	体内	-	[76]
DSP	100.00/200.00/300.00	（血清） ↑IL-6, ↑TNF-α ↑IFN-γ	体内	y	[64]
HPS-1B23	200.00	↑IFN-γ ↑TNF-α	体外	y	[53]
DNP-W2(1)	25.00/50.00/100.00	↑淋巴细胞	体外	y	[44]
DNP-W3(1)	50.00/100.00/200.00	↓HL-60 细胞增殖 ↓HepG2 细胞增殖	体外	-	[45]
DNP-W5(1)	25.00/50.00/100.00/200.00	↑抗肿瘤活性	体内	-	[45]
DNP-W3(2)	25.00/50.00/100.00/200.00	↑淋巴细胞	体外	y	[47]
DNP-W5(2)	25.00/50.00/100.00/200.00	↑淋巴细胞	体外	y	[48]
DOP-1	50.00/100.00/200.00	↑INF-γ ↑NK 细胞活性 ↑巨噬细胞吞噬作用 ↑血清溶血 OD_{540}	体外	-	[27]
DP	0.10/1.00/10.00	↑TNF-α ↑IL-1 ↑IL-6 ↓MMP-9	体外	-	[26]

转下页

接上页

DOP-1	12.50/50.00/100.00/200.00	↑脾细胞增殖指数（SPI） ↑IL-32 ↑IL-3 , ↑IL-4, ↑IL-1β ↑TNF-α ↑NK 细胞毒性	体外	-	[28]
DOP-2	12.50/50.00/100.00/200.00	↑NO ↑吞噬细胞吞噬作用	体外	-	[28]
GGM	50.00/100.00/200.00	↑MDA ↑GSH ↑CAT ↓SOD ↓GST	体内	-	[54]
DCCP	500.00/1000.00/1500.00	↑SPC-A-1 细胞增殖抑制	体外	-	[37]
DOYN	10.00/30.00/100.00/300.00/1000.00	↑NO	体外	y	[29]
	100.00/300.00/1000.00	↑吞噬细胞吞噬作用 ↑IL-6 ↑IL-10			
DOAH	10.00/30.00/100.00/300.00/1000.00	↑NO	体外	y	[29]
	100.00/300.00/1000.00	↑吞噬细胞吞噬作用 ↑IL-6 ↑IL-10 ↑IL-1α ↑TNF-α			
DOZJ	10.00/30.00/100.00/300.00/1000.00	↑NO	体外	y	[29]
	100.00/300.00/1000.00	↑吞噬细胞吞噬作用 ↑IL-6 ↑IL-10 ↑TNF-α			
	300.00/1000.00 1000.00	↑IL-1α ↑IL-6			
DCYN	100.00/300.00/1000.00	↑NO ↑吞噬细胞吞噬作用 ↑IL-1α ↑TNF-α	体外	y	[29]
	300.00/1000.00	↑IL-6			
DHAH	100.00/300.00/1000.00	↑NO ↑吞噬细胞吞噬作用 ↑IL-10 ↑IL-1α ↑TNF-α	体外	y	[29]

转下页

接上页

DFYN	300.00/1000.00	↑NO ↑IL-10	体外	y	[29]
	100.00/300.00/1000.00	↑吞噬细胞吞噬作用 ↑IL-1α ↑TNF-α			
	1000.00	↑IL-6			
DNYN	300.00/1000.00	↑NO ↑IL-10	体外	y	[29]
	100.00/300.00/1000.00	↑IL-6 ↑IL-1α ↑TNF-α			
DTP	100.00 mg/kg	↑脾 NK 细胞 ↑NK 细胞毒性 ↑巨噬细胞吞噬作用 ↑IL-2 ↑IL-4 ↑IL-6 ↑INF-γ	体内	y	[65]
DTP-N	300.00 mg/kg	↑脾 NK 细胞 ↑NK 细胞毒性 ↑巨噬细胞吞噬作用 ↑IL-2 ↑IL-4 ↑IL-6 ↑INF-γ	体内	y	[65]
DHP1A	100.00-200.00 mg/kg	↓TNF-α ↓IL-1β	体内	-	[61]
DCP-H	25.00/50.00/100.00/200.00	↑脾细胞增殖	-	-	[38]
DCP-E	25.00/50.00/100.00/200.00	↑脾细胞增殖	-	-	[38]
DHP-4A	50.00/100.00/200.00	↑NO ↑TNF-α ↑IL-10 ↑IL-6	体外	y	[62]
DOP-W3-b	50.00/100.00/200.00	↑INF-γ ↑IL-4 ↑骨髓细胞增殖	体内	y	[30]
DHP(3)	10.00/25.00/50.00/100.00/ 200.00/400.00	↑NO (血清) ↑TNF-α ↑IL-1β	体外	y	[63]
DOPA-2	6.25/12.50/25.00/50.00	↑脾细胞增殖 ↑NO	-	y	[31]

转下页

接上页

DOPA-1	6.25/12.50/25.00/50.00	↑脾细胞增殖 ↑NO	-	y	[31]
DOP1-1	25.00/50.00/100.00	↓A-TNF-α ↓IL-1β	-	y	[32]

表 6 具有抗糖尿病活性的石斛多糖

Table 6 *Dendrobium* polysaccharides with anti-diabetic activity

多糖类型	剂量/(mg/mL)	作用机制	体内/体外	参考文献
DOP(5)	100.00/200.00/400.00 μg/mL	↓FBG 水平 ↑胰岛素水平 ↓胰岛素抵抗 ↑糖原合成 ↓血糖水平 ↑葡萄糖代谢酶活性（PK，HK） ↑葡萄糖耐量 ↓脂肪蓄积，血脂异常 胰岛形态恢复	体内	[19]
GXG	50.00/200.00 mg/(kg·d)	↓血糖水平 ↑对葡萄糖的耐受性 ↓FBG 水平 ↓血清 GSP ↑血清胰岛素水平 ↓胰岛的β细胞凋亡 ↑血清 GLP-1 ↓脂肪蓄积，血脂异常 ↑肝糖原贮藏能力 胰岛形态恢复	体内	[75]
DOP(7)	100.00/200.00/400.00 μg/mL	↓FBG 水平 ↑胰岛素水平 ↓胰岛素抵抗 ↓胰高血糖素水平 ↑糖原合成 ↑葡萄糖代谢酶活性（PK） ↓GP,G6Pase，PEPCK 表达 ↑GS 表达 ↑肝糖原结构稳定性 胰岛形态恢复	体内	[24]
DCLP	200.00/500.00 mg/kg body wt.	↓血糖水平	体内	[11]
DHP(1)	50.00/100.00/200.00 mg/kg	↑体重 ↓FBG 水平 ↓血糖水平 ↓GSP 水平 ↑胰岛素水平 ↑胰岛细胞数量	体内	[9]

转下页

接上页

DOP(9)	50.00/100.00/200.00 mg/kg	↓FBG 水平 ↓血糖水平 ↓GSP 水平 ↑胰岛素水平 ↑胰岛细胞数量	体内	[9]
DNP(2)	50.00/100.00/200.00 mg/kg	↓FBG 水平 ↓血糖水平 ↓GSP 水平 ↑胰岛素水平 ↑胰岛细胞数量		
DCP	100.00/200.00 mg/kg 50.00/100.00/200.00 mg/kg	↓血糖水平 ↑胰岛细胞数量		

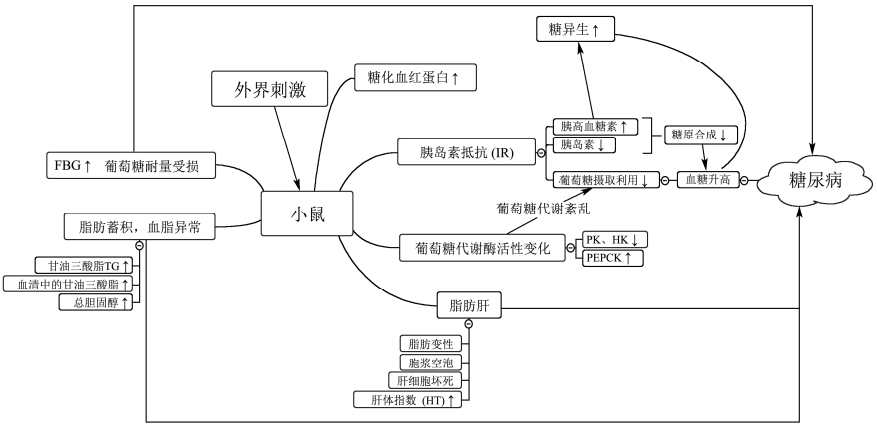

图 5 体外刺激小鼠血糖升高及效应图

Fig.5 Hyperglycemia and response map of mice stimulated *in vitro*

2.3 抗糖尿病

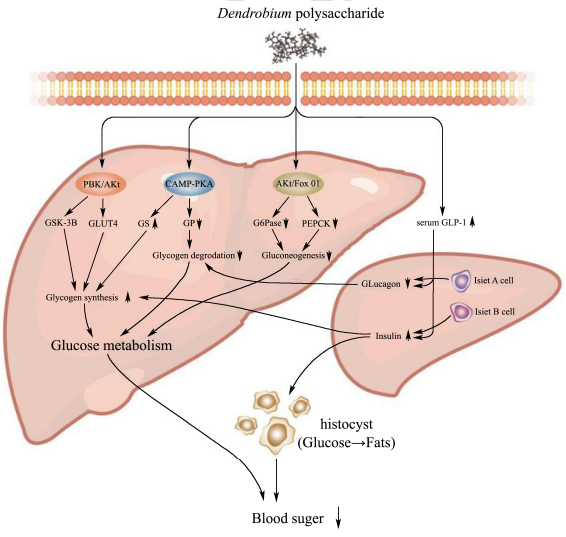

图 6 石斛多糖通过肝脏和胰腺降低血糖机制图

Fig.6 Mechanism of *Dendrobium* polysaccharides reducing blood glucose through liver and pancreas

注：部分信息引用 Yage Liu 等人研究[24]内图示。

石斛多糖具有显著的抗糖尿病活性，但往年对于抗糖尿病石斛多糖活性研究的文章较少。通过整理列出学者们研究的抗糖尿病石斛多糖（见表 6），发现小鼠在受到外界刺激的情况下，机体的各项指标会产生变化（图 5）。最后使血糖升高，导致小鼠糖尿病多糖在体内降低血糖，主要通过 2 条途径治疗糖尿病（见图 6）。

在肝脏中，多糖可以调节葡萄糖正常代谢来治疗糖尿病，主要有 3 种调节方式：（1）通过 AKt/FoxO1 的信号通路，降低 G6Pase 和 PEPCK，使得糖异生能力降低；（2）通过 CAMP-PKA 信号通路，调节降低 GP，降低糖原降解能力或升高 GS，提高糖原合成能力；（3）通过 PBK/AKT 信号通路，调节 GS、GSK-3B 以及 GLUT4 来提高糖原合成能力。在胰腺中，多糖可以通过 2 种方式降低血糖：（1）降低胰岛 A 细胞分泌的胰高血糖素，降低少糖原降解能力；（2）胰岛 B 细胞分泌的胰岛素增加，糖原合成能力提高以及刺激从血液中获取葡萄糖。

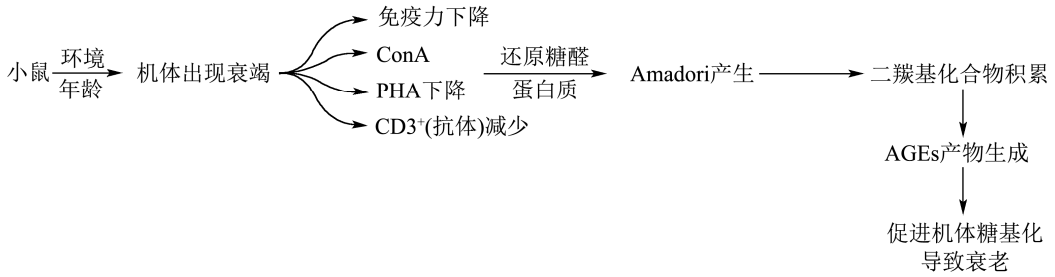

图 7 石斛多糖参与抗衰老作用机制

Fig.7 Anti aging mechanism of *Dendrobium* polysaccharides

表 7 具有抗氧化活性的石斛多糖的单糖组成

Table 7 Monosaccharide composition of *Dendrobium* polysaccharides with antioxidant activity

多糖类型	石斛多糖的单糖组成								剂量/(mg/mL)	参考文献
	Man	Glu	Rha	Ara	Gal	Xyl	GalUA	Fru		
DOP	6.20	2.30	0.00	2.10	0.00	0.00	0.10	0.00	0.50~10.00 0.05~0.80 0.20~1.20	[14]
DDFPs70	9.00	1.43	0.28	0.59	1.00	0.00	0.00	0.00	0.50~3.00	[35]
DDFPs50	8.45	2.93	0.06	0.37	1.00	0.00	0.20	0.04	0.50~3.00	[35]
DDFPs30	4.77	5.18	0.46	0.64	1.00	0.00	1.39	0.50	0.50~3.00	[35]
DOP60	9.47	1.00	0.09	0.29	0.65	0.00	0.00	0.00	0.13~4.00	[21]
DOP50	8.85	1.00	0.06	0.00	0.21	0.00	0.00	0.00	0.13~4.00	[21]
DOP70	7.86	1.00	0.21	0.56	0.73	0.86	0.00	0.00	0.13~4.00	[21]
DOP80	7.13	1.00	0.13	0.44	0.39	0.45	0.00	0.00	0.13~4.00	[21]
DOP40	6.36	1.00	0.03	0.00	0.09	0.00	0.00	0.00	0.13~4.00	[21]
DOP30	4.99	1.00	0.05	0.00	0.12	0.00	0.00	0.00	0.13~4.00	[21]
DDP1-1	57.11	140.82	0.00	1.00	7.76	2.82	0.00	0.00	0.50~2.00	[67]
DDP2-1	1.18	77.50	0.00	1.00	7.79	1.62	0.00	0.00	0.50~2.00	[67]
DDP3-1	1.03	8.84	0.00	1.00	2.00	0.00	0.00	0.00	0.50~2.00	[67]
DNP	30.76	117.96	1.00	2.80	31.76	2.20	0.00	0.00	0.50~2.00	[43]
DNP4-2	11.64	23.47	12.59	4.20	48.10	0.00	0.00	0.00	0.01/0.10/0.50/1.00 0.01/0.10/0.50/1.00/2.00	[46]
DFHP	0.38	0.43	0.00	0.00	0.19	0.00	0.00	0.00	0.30~3.00	[66]
DHP1A	2.50	16.00	0.00	0.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.50~2.00	[57]

2.4 其他功能

除上述免疫调节、抗氧化、抗糖尿病等功能作用外，近年来学者们还报道了石斛多糖的其它活性。霍山石斛多糖对于蛋白质非酶糖基化具有抑制作用，导致糖基化反应无法进行，抑制了机体衰老（图 7）。铁皮石斛多糖能通过降低心脏体重比，抑制促炎因子表达与脂质蛋白的积累，对糖尿病患者的心脏有一定的保护作用[7]；金钗石斛茎多糖在肉瘤与白血病细胞实验中，表达出了抗肿瘤活性[45]；霍山石斛多糖通过信号通路介导促炎细胞因子的释放，表现出较强抗炎活性[50]等。

3 石斛多糖结构与活性

3.1 单糖组成与活性的联系

3.1.1 与抗氧化活性的关系

通过整理列出近年来前人研究的 20 种具有抗氧化活性的石斛多糖（见表 7）中发现，其单糖组成涵盖了 8 种单糖，其中包括：葡萄糖、甘露糖、鼠李糖、阿拉伯糖、半乳糖、木糖、葡萄糖醛酸和果糖。在这 20 种具有抗氧化活性的石斛多糖中，其单糖组成大都以葡萄糖、甘露糖及半乳糖为主；部分多糖中含有鼠李糖、阿拉伯糖和木糖；半乳糖醛酸和果糖只在极少

数的多糖中检测到[14.35]（图 8），而葡萄糖和甘露糖在本文整理的 17 种拥有抗氧化活性的石斛多糖中被检测到的频率为 100.00%（图 9）。此外，通过图 10，可知具有抗氧化活性的石斛多糖，其单糖组成都在 3 种或以上。葡萄糖和甘露糖这 2 种单糖在每种具有抗氧化活性的石斛多糖都存在，但是他们之间含量变化并不一致。通过图 11，可以发现超过 3/4 的石斛多糖，其单糖组成总是以甘露糖或者葡萄糖中的某一种为主，即其中一种含量高，相应的另一种含量低。

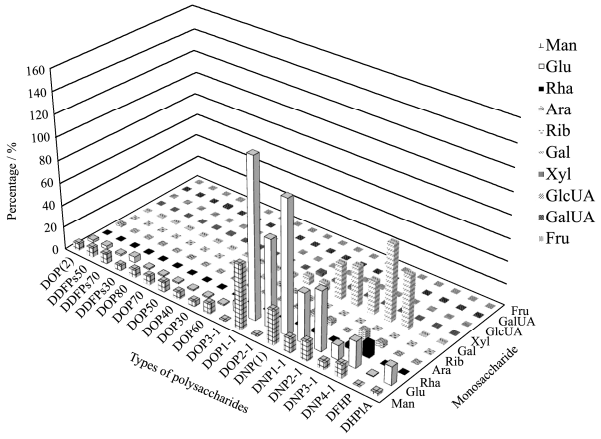

图 8 具有抗氧化性的石斛多糖单糖组成及丰度图

Fig.8 Monosaccharide composition and abundance of *Dendrobium* polysaccharides with antioxidant activity



图 9 具有抗氧化性的石斛多糖中单糖组成相关性及聚类分析

Fig.9 Correlation and cluster analysis of monosaccharide composition in *Dendrobium* polysaccharides with antioxidant activity

通过近年来前人对石斛多糖体外抗氧化实验 DPPH 自由基能力的实验模型数据的整理，计算列出 EC_{50}（见表 8）。从总体数据来看，各个单糖相对含量与 EC_{50} 之间并没有简单的线性关系，但在部分石斛多糖 DDP2-1、DOP80、DOP70、DDFPs50、DOP60、DNP4-2、DNP(1)、DDP1-1 中，葡萄糖，甘露糖的相对含量与 DPPH 自由基清除率的 EC_{50} 的变化有明显的规律。

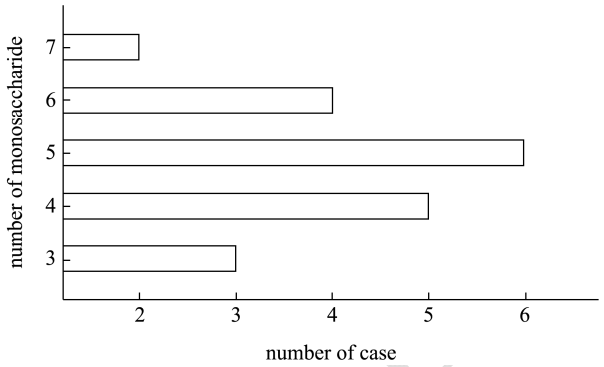

图 10 具有抗氧化性的石斛多糖中单糖组成数量分析

Fig.10 Quantitative analysis of monosaccharide composition in *Dendrobium* polysaccharides with antioxidant activity

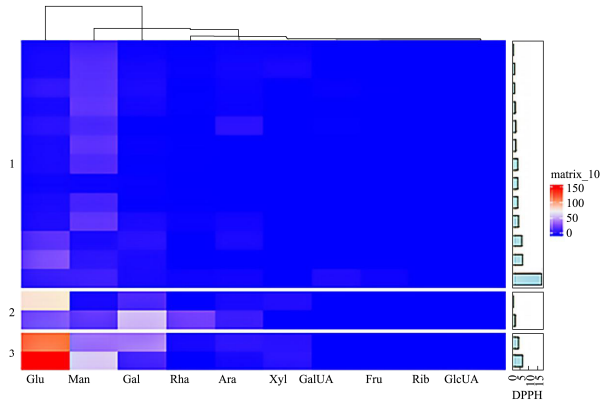

图 11 具有抗氧化性的石斛多糖中单糖组成与自由基 DPPH 清除能力的关系

Fig.11 Relationship between monosaccharide composition and DPPH scavenging ability of *Dendrobium* polysaccharides with antioxidant activity

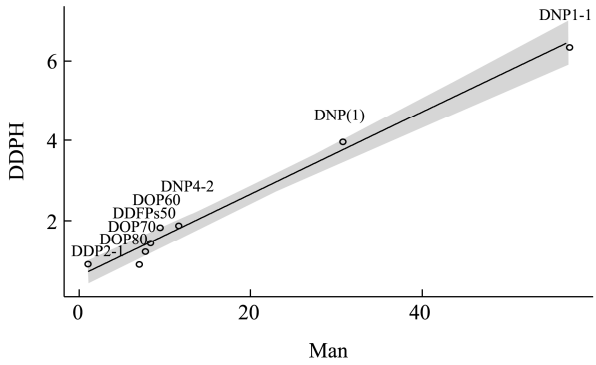

图 12 部分具有抗氧化性的石斛多糖甘露糖含量与 DDPH 强弱关系图

Fig.12 Relationship between mannose content and DDPH of some *Dendrobium* polysaccharides with antioxidant activity

因此，本文以这部分样品为研究对象，建立甘露糖含量与 DPPH 自由基清除率 EC_{50} 值的线性回归方程（见图 12），根据图形分析并进行 Pearson 检验，察觉图形中的点非常集中在一条直线，且二者的相关性系数为 0.99（检验 p 值为 1.05e-06<0.05），我们推测甘

露糖的相对含量与石斛多糖 DPPH 抗氧化性存在较强的相关性。

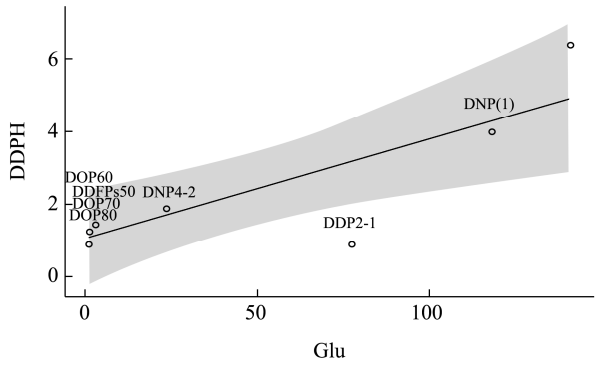

图 13 部分具有抗氧化性的石斛多糖葡萄糖含量与 DDPH 强弱关系图

Fig.13 Relationship between DDPH and glucose content of some *Dendrobium* polysaccharides with antioxidant activity

以这些样本再次建立葡萄糖含量与 DPPH 自由基清除率 EC_{50} 值的线性回归方程（见图 13），通过 pearson 检验，我们得到其相关系数为 0.82（检验 p 值为 0.01<0.05），可见葡萄糖与石斛多糖抗氧化性也存在较强的相关性。

然而，在建立甘露糖比葡萄糖含量与 DPPH 自由基清除率 EC_{50} 值的线性回归方程（见图 14）中，根据图形分析，我们观察到点的分布线性趋势不强，从而推测甘露糖与葡萄糖的比例并非决定石斛多糖抗氧化活性的决定因素。

综上所述，具有抗氧化活性的石斛多糖单糖组成需要有以下特征：（1）单糖组成种类需要在 3 种或以上；（2）其单糖组成中均存在葡萄糖和甘露糖。同时，石斛多糖抗氧化活性的高低，与其甘露糖或者葡萄糖相对含量最高者呈正相关。

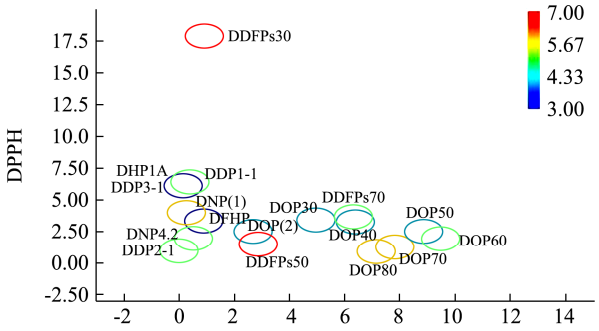

图 14 甘露糖/葡萄糖比值，自由基 DPPH 清除率高低，单糖数量三者关系气泡图

Fig.14 The relationship among mannose/glucose ratio, free radical DPPH scavenging rate, and monosaccharide number was shown in the bubble diagram

表 8 自由基 DPPH 清除率 EC_{50} 值的石斛多糖单糖组成数据集

Table 8 Data set of *Dendrobium* polysaccharide monosaccharide composition of DPPH free radical scavenging rate EC_{50} value

多糖类型	Man	Glu	Rha	Ara	Gal	Xyl	GalUA	Fru	EC_{50}	参考文献
DOP(2)	6.20	2.30	0.00	2.10	0.00	0.00	0.10	0.00	2.47	[14]
DDFPs50	8.45	2.93	0.06	0.37	1.00	0.00	0.20	0.04	1.43	[35]
DDFPs70	9.00	1.43	0.28	0.59	1.00	0.00	0.00	0.00	3.64	[35]
DDFPs30	4.77	5.18	0.46	0.64	1.00	0.00	1.39	0.50	17.86	[35]
DOP80	7.13	1.00	0.13	0.44	0.39	0.45	0.00	0.00	0.89	[21]
DOP70	7.86	1.00	0.21	0.56	0.73	0.86	0.00	0.00	1.23	[21]
DOP60	9.47	1.00	0.09	0.29	0.65	0.00	0.00	0.00	1.83	[21]
DOP50	8.85	1.00	0.06	0.00	0.21	0.00	0.00	0.00	2.47	[21]
DOP40	6.36	1.00	0.03	0.00	0.09	0.00	0.00	0.00	3.21	[21]
DOP30	4.99	1.00	0.05	0.00	0.12	0.00	0.00	0.00	3.36	[21]
DDP2-1	1.18	77.50	0.00	1.00	7.79	1.62	0.00	0.00	0.89	[67]
DDP3-1	1.03	8.84	0.00	1.00	2.00	0.00	0.00	0.00	5.99	[67]
DDP1-1	57.11	140.82	0.00	1.00	7.76	2.82	0.00	0.00	6.36	[67]
DNP(1)	30.76	117.96	1.00	2.80	31.76	2.20	0.00	0.00	3.96	[43]
DNP3-1	6.55	12.58	3.76	8.48	68.63	0.00	0.00	0.00	0.00	[46]
DNP4-2	11.64	23.47	12.59	4.20	48.10	0.00	0.00	0.00	1.86	[46]
DNP1-1	12.97	44.65	2.11	3.54	35.85	0.89	0.00	0.00	82.25	[46]
DNP2-1	16.99	53.26	0.00	0.00	29.46	0.00	0.00	0.00	6067381.90	[46]
DFHP	0.38	0.43	0.00	0.00	0.19	0.00	0.00	0.00	3.32	[66]
DHP1A	2.50	16.00	0.00	0.00	1.00	0.00	0.00	0.00	6.08	[57]

3.1.2 与免疫调节作用的关系

由归纳整理列出近年来学者们所研究的 33 种具有免疫性的石斛多糖（见表 9），可知具有免疫活性的多糖其单糖组成涵盖了 7 种单糖，其中包括：葡萄糖、甘露糖、鼠李糖、阿拉伯糖、半乳糖、木糖和葡萄糖醛酸（图 15）。在这 33 种具有免疫活性的石斛多糖的单糖组成分析中，93.00%以上的石斛多糖，其单糖组成检测到多数有葡萄糖和甘露糖的存在；63.63%的石斛多糖的单糖组成检测到半乳糖；接近 20.00%左右的石斛多糖的单糖组成有鼠李糖、阿拉伯糖和木糖的存在；但是半乳糖醛酸只在不到 1.00%的极少数石斛多糖中被检测到[39.41.48]。

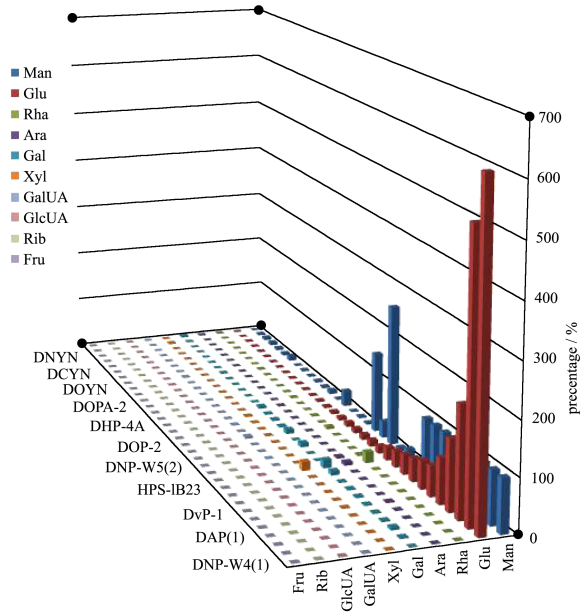

图 15 具有免疫功能的石斛多糖单糖组成及丰度图

Fig.15 Monosaccharide composition and abundance of *Dendrobium* polysaccharides with immune function

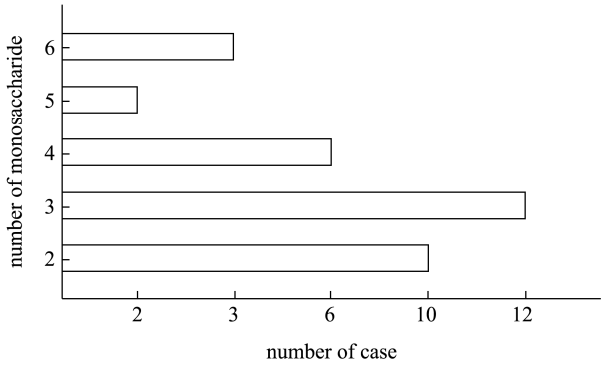

图 16 具有免疫功能的石斛多糖中单糖组成数量分析

Fig.16 Quantitative analysis of monosaccharide composition in *Dendrobium* polysaccharides with immune function

从整理前期的相关研究中发现，具有免疫活性的石斛多糖即使仅含有两种单糖（图 16），也可拥有免疫活性，但其单糖组成至少拥有葡萄糖、甘露糖和半乳糖中的一种。由此通过图 17 和 18，研究具有免疫活性石斛多糖其单糖组成两两之间的关系，发现这 7 种单糖彼此之间密切相关，其中葡萄糖和半乳糖、葡萄糖和甘露糖、半乳糖和甘露糖之间关系最为密切，而葡萄糖与甘露糖这两种单糖同时存在的比例高达 97.00%。

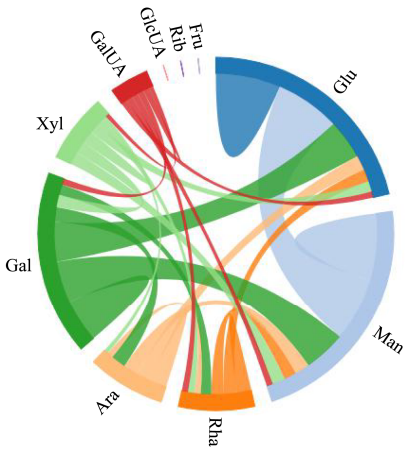

图 17 具有免疫功能的石斛多糖间不同单糖的关系

Fig.17 Relationship between different monosaccharides of *Dendrobium* polysaccharides with immune function

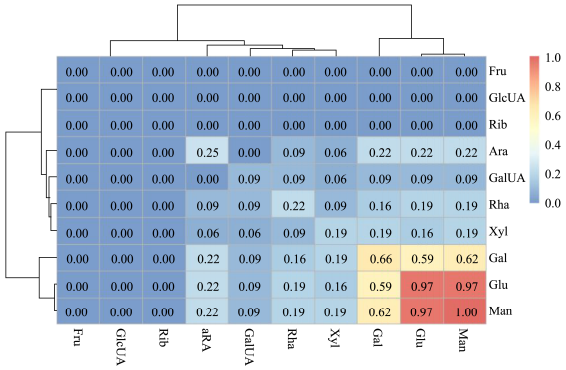

图 18 具有免疫功能的石斛多糖间不同单糖的关系

Fig.18 Relationship between different monosaccharides of *Dendrobium* polysaccharides with immune function

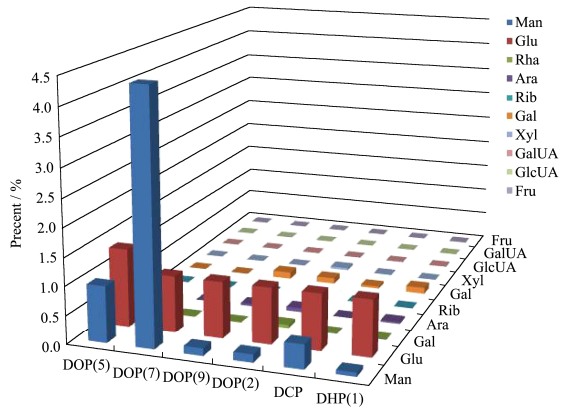

图 19 具有抗糖尿病功能的石斛多糖单糖组成及丰度图

Fig.19 Monosaccharide composition and abundance of *Dendrobium* polysaccharides with antidiabetic function

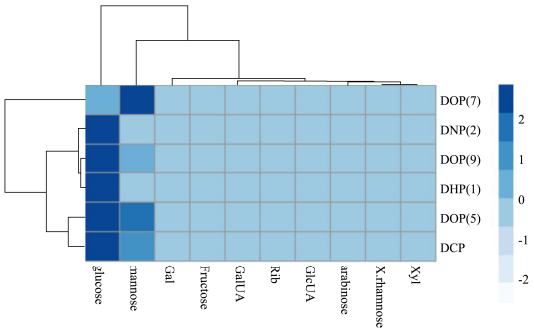

图 20 具有抗糖尿病功能的石斛多糖单糖组成热图

Fig.20 Thermogram of monosaccharide composition of *Dendrobium* polysaccharides with antidiabetic function

3.1.3 与抗糖尿病的关系

通过整理列出近年来研究者们发现的 6 种具有抗糖尿病活性多糖（见表 10）中，其单糖组成涵盖了 6 种单糖，包括：葡萄糖、甘露糖、鼠李糖、阿拉伯糖、半乳糖、木糖（图 19）。在这 6 个具有抗糖尿病活性的石斛多糖的案例中，可以发现其石斛多糖的单糖组成 100.00%都存在葡萄糖和甘露糖，这 2 种单糖虽同时存在，但是它们之间的含量变化却并非一致，通过研究抗糖尿病石斛多糖的单糖组成热图，可知具有抗糖尿病活性的石斛多糖总是以其中一种单糖为主干，一种单糖的含量高，则另一种含量低（图 20）。

表 9 具有免疫活性的石斛多糖的单糖组成

Table 9 Monosaccharide composition of *Dendrobium* polysaccharides with immunological activity

多糖类型	石斛多糖单糖组成							剂量	参考文献
	Man	Glu	Rha	Ara	Gal	Xyl	GalUA		
DNP-W4(1)	1.00	4.90	1.00	0.00	2.50	0.50	0.90	25.00/50.00/100.00 μg/mL	[39]
DTTPS-N	29.9	3.00	0.00	0.00	1.50	1.30	0.00	100.00/300.00 mg/kg	[69]
cDHP	1.89	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00/200.00/400.00 mg/kg	[50]
DAP(1)	2.48	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	62.50/125.00/250.00/500.00/1000.00 μg/mL	[6]
DNP-W6(1)	0.60	1.00	1.00	0.00	1.50	0.00	1.10	25.00/50.00/100.00 μg/mL	[41]
DG2	1.90	2.80	0.00	1.00	4.30	0.00	0.00	31.25/62.50/125.00/250.00/500.00 μg/mL	[22]
DvP-1	10.11	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.13/12.50/50.00 μg/mL	[36]
GXG	2.85	0.00	0.00	0.00	1.00	2.13	0.00	50.00/200.00 mg/kg	[52]
DSP	16.49	24.74	20.62	6.19	15.46	16.49	0.00	100.00/200.00/300.00 μg/mL	[64]
HPS-1B23	10.00	31.00	0.00	0.00	8.00	0.00	0.00	50.00/100.00/200.00 μg/mL	[53]
DNP-W2(1)	2.90	6.10	0.00	0.00	2.00	0.00	0.00	25.00/50.00/100.00/200.00 μg/mL	[44]
DNP-W3(2)	0.00	0.00	1.10	1.00	3.10	0.00	0.00	25.00/50.00/100.00 μg/mL	[47]
DNP-W5(2)	3.10	8.10	4.20	0.00	8.20	0.60	3.90	25.00/50.00/100.00 μg/mL	[48]
DOP-1	7.30	1.30	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	5/12.5 mg/kg	[27]
DOP-1	3.13	1.24	0.00	0.01	0.02	0.00	0.00	3.13/12.50/50.00/100.00 μg/mL 12.50/50.00/100.00 μg/mL	[28]
DOP-2	3.13	1.24	0.00	0.02	0.12	0.00	0.00	3.13/12.50/50.00/100.00 μg/mL 12.50/50.00/100.00 μg/mL	[28]
DOYN	100.00	206.00	0.00	0.00	5.00	0.00	0.00	10.00/30.00/100.00/300.00/1000.00 μg/mL 100.00/300.00/1000.00 μg/mL	[29]
DOAH	100.00	44.00	0.00	0.00	2.00	0.00	0.00	10.00/30.00/100.00/300.00/1000.00 μg/mL 100/300/1000 μg/mL	[29]
DOZJ	100.00	38.00	0.00	0.00	1.00	0.00	0.00	10.00/30.00/100.00/300.00/1000.00 μg/mL 100.00/300.00/1000.00 μg/mL 300.00/1000.00 μg/mL	[29]
DCYN	100.00	614.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1000.00 μg/mL 100.00/300.00/1000.00 μg/mL	[29]
DHAH	100.00	53.00	0.00	0.00	2.00	0.00	0.00	300.00/1000.00 μg/mL 100.00/300.00/1000.00 μg/mL	[29]

转下页

接上页

DFYN	100.00	523.00	0.00	0.00	2.00	0.00	0.00	300.00/1000.00 μg/mL 100.00/300.00/1000.00 μg/mL 1000.00 μg/mL	[29]
DNYN	100.00	133.00	0.00	0.00	2.00	0.00	0.00	300.00/1000.00 μg/mL 100.00/300.00/1000.00 μg/mL	[29]
DTP	150.70	9.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00/300.00 mg/kg	[65]
DTP-N	262.50	12.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00/300.00 mg/kg	[65]
DCP-E	12.70	85.10	0.00	0.80	1.40	0.00	0.00	25.00/50.00/100.00/200.00 μg/mL	[38]
DCP-H	38.50	57.50	0.00	1.70	1.50	0.80	0.00	25.00/50.00/100.00/200.00 μg/mL	[38]
DHP-4A	6.10	13.80	2.10	3.00	0.00	0.00	0.00	50.00/100.00/200.00 μg/mL	[62]
DOP-W3-b	4.50	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.50/2.00 g/kg/d	[30]
DHP(3)	31.00	10.00	0.00	0.00	8.00	0.00	0.00	10.00/25.00/50.00/100.00 /200.00/400.00 μg/mL	[63]
DOPA-2	4.80	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	6.25/12.50/25.00/50.00 μg/mL	[31]
DOPA-1	5.80	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	6.25/12.50/25.00/50.00 μg/mL	[31]
DOP-1-1	5.90	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	25.00/50.00/100.00 μg/mL	[32]

表 10 具有抗糖尿病活性的石斛多糖的单糖组成

Table 10 Monosaccharide composition of *Dendrobium* polysaccharides with anti-diabetic activity

多糖类型	石斛多糖单糖组成						剂量	参考文献
	Man	Glu	Rha	Ara	Gal	Xyl		
DOP(5)	1.00	1.38	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00/200.00/400.00 μg/mL	[19]
GXG	-	-	-	-	-	-	50.00/200.00 mg/(kg·d)	[75]
DOP(7)	4.41	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00/200.00/400.00 μg/mL	[24]
DCLP	-	-	-	-	-	-	200.00 /500.00 mg/kg body wt.	[11]
DHP(1)	0.07	1.00	0.00	0.03	0.11	0.00	50.00/100.00/200.00 mg/kg	[9]
DOP(9)	0.13	1.00	0.00	0.04	0.12	0.00	50.00/100.00/200.00 mg/kg	
DNP(2)	0.14	1.00	0.06	0.07	0.10	0.04	50.00/100.00/200.00 mg/kg	
DCP	0.42	1.00	0.00	0.00	0.04	0.00	100.00/200.00 mg/kg 50.00/100.00/200.00 mg/kg	

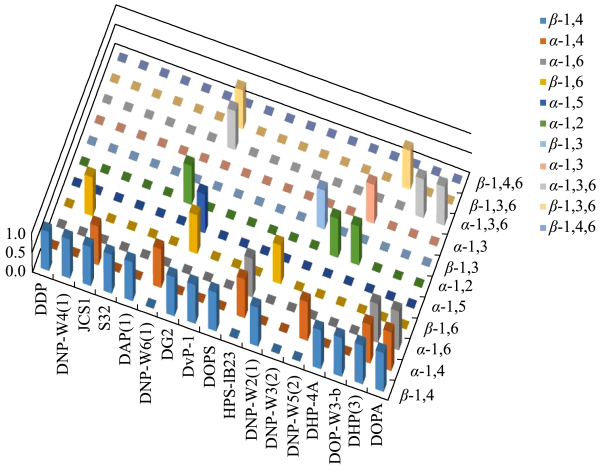

图 21 具有免疫功能石斛多糖的糖苷键类型统计

Fig.21 Statistics of glycosidic bond types of Polysaccharides from *Dendrobium* with immune function

3.2 糖苷键与活性的联系

3.2.1 与免疫调节作用的关系

从近年来前人所研究的 17 篇描述了糖苷键结构且具有免疫活性的石斛多糖的文章发现，具有免疫活性的多糖可能是含有 α 类型、也可能是含有 β 类型的糖苷键（见表 11），而且其糖苷键类型涵盖 9 种，包括 α-(1→4)、α-(1→6)、α-(1→2)、α-(1→3)、α-(1→3.6)、β-(1→4)、β-(1→6)、β-(1→3)、β-(1→3.6)。其中，64.71%具有免疫活性的多糖含有 β-(1→4)糖苷键，且近年来，仅有兜唇石斛多糖（DNP-W6(1)）、霍山石斛多糖（HPS-1B23）、金钗石斛多糖（DNP-W3(2)与 DNP-W5(2)[41.47.48.53]未检测显示含有 β-(1→4)糖苷键（详见图 21）；而 35.29%具有免疫活性的多糖存在 α-(1→4)糖苷键，只有接近 18.00%的免疫活性多糖具

有 α-(1→6)或β-(1→6)糖苷键。在 Sónia S. Ferreira 等[70]研究者对不同来源的生物多糖分析总结图中，具有免疫作用活性的多糖均被检测出含有 β-(1→4)糖苷键结构，与石斛多糖结构糖苷键相对比，我们推测β-（1→4）糖苷键可能是具有免疫活性的关键因素。

3.2.2 与抗氧化活性的关系

结合近年来国内外学者们研究的具有抗氧化活性多糖与多糖糖苷键结构的 5 篇文章中发现（表 12、图 22），β-(1→4)、α-(1→4)和 α-(1→6)同时存在，或者其中一种类型糖苷键存在，均具有抗氧化活性。而且在这 5 个案例中，60.00%的石斛多糖都含有 β-(1→4)糖苷键，而 40.00%的石斛多糖被检测到含有 α-(1→4)和 α-(1→6)糖苷键。因此，我们推测具有抗氧化活性的石斛多糖的糖苷键类型，可能是 β-(1→4)、α-(1→4)和 α-(1→6)这 3 种类型之一。

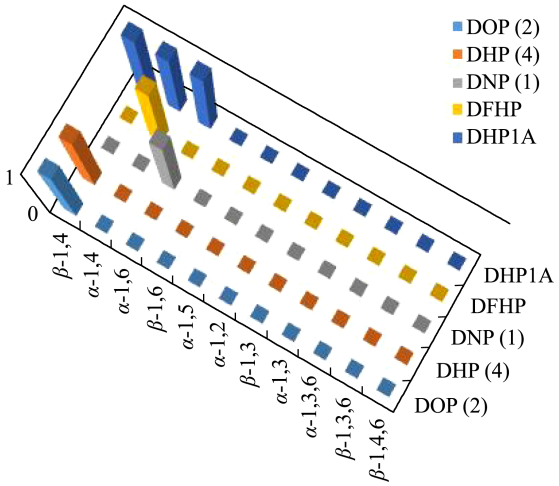

图 22 具有抗氧化性的石斛多糖中糖苷键类型统计

Fig.22 Statistics of glycosidic bond types in *Dendrobium* polysaccharides with antioxidant activity

表 11 具有免疫活性的石斛多糖的糖苷键类型

Table 11 Glycosidic bond types of *Dendrobium* polysaccharides with immunological activity

多糖种类	β-1,4	α-1,4	α-1,6	β-1,6	α-1,5	α-1,2	β-1,3	α-1,3	α-1,3,6	β-1,3,6	β-1,4,6	参考文献
DDP	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	[34]
DNP-W4(1)	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	[39]
JCS1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	[40]
S32	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	[18]
DAP(1)	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	[6]
DNP-W6(1)	0	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	[41]
DG2	1	0	0	1	1	0	0	0	1	1	0	[22]
DvP-1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	[36]
DOPS	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	[76]
HPS-1B23	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	[53]
DNP-W2(1)	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	[44]
DNP-W3(2)	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	[47]
DNP-W5(2)	0	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	[48]
DHP-4A	1	0	0	0	0	1	0	1	0	0	0	[62]
DOP-W3-b	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	[30]
DHP(3)	1	1	1	0	0	0	0	0	1	0	0	[63]
DOPA	1	1	1	0	0	0	0	0	1	0	0	[31]

表 12 具有抗氧化活性的石斛多糖的糖苷键

Table 12 Glycosidic bonds of *Dendrobium* polysaccharides with antioxidant activity

多糖种类	β-1,4	α-1,4	α-1,6	β-1,6	α-1,5	β-1,3	α-1,3	α-1,3,6	β-1,3,6	β-1,4,6	参考文献
DOP(2)	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	[14]
DHP(4)	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	[77]
DNP(1)	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	[43]
DFHP	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	[66]
DHP1A	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	[57]

4 抗氧化石斛多糖单糖组成与活性的定量分析

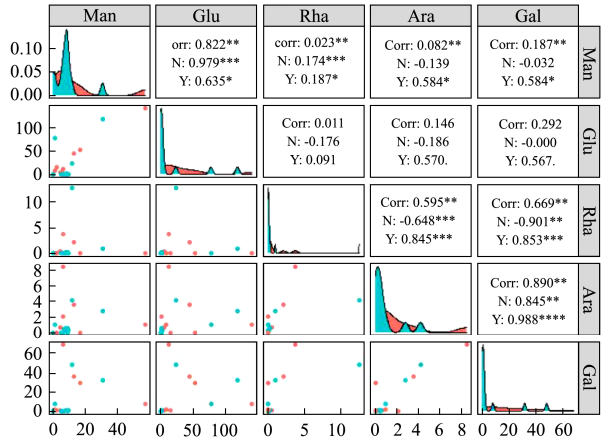

图 23 单糖组成与有无抗氧化活性矩阵图

Fig.23 Monosaccharide composition and antioxidant activity matrix

注：N：DPPH 活性很低组；Y：DPPH 活性较高组。

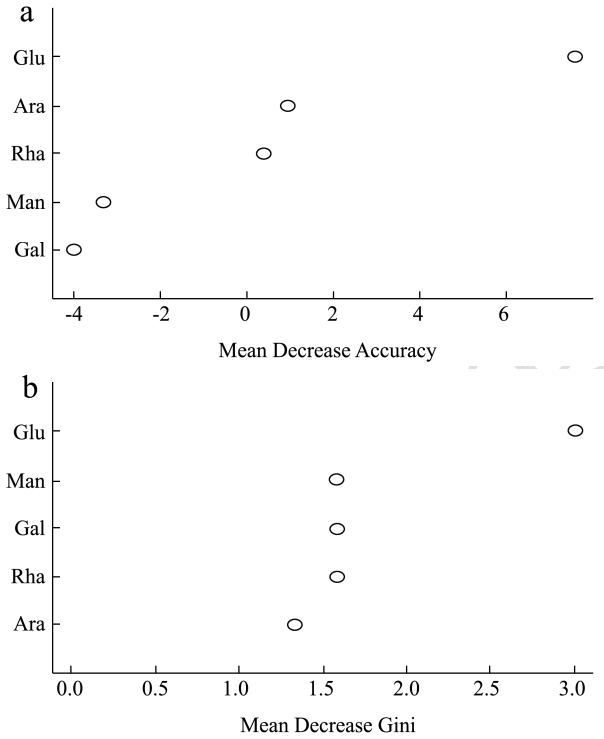

图 24 基于随机森林模型分析单糖组成与是否有抗氧化活性重要性排序图

Fig.24 Analysis of the importance of monosaccharide composition and antioxidant activity based on random forest model

本文通过研究具有抗氧化活性石斛多糖的单糖组成中重要的 5 种单糖，两两之间的关系，根据图 23，可以确定甘露糖和半乳糖的线性关系以及甘露糖与阿拉伯糖的线性关系，在有较高抗氧化活性的石斛多糖中，都具有一定的相关性，相关性都为 0.58，而在极低（几乎没有）抗氧化活性的石斛多糖中，它们之间的相关性为-0.03 和-0.14，几乎没有联系；而其他单糖两两之间线性关系并非越高，抗氧化性越强。由随机森林模型对抗氧化活性的石斛多糖中的单糖的重要性进行判定。对比多种石斛单糖对随机森林模型准确度下降速率与指标纯度贡献的基础上，发现具有抗氧化活性的石斛多糖 DPPH·模型影响最大的单糖为葡萄糖，其它单糖影响的重要性如图 24a 和 24b 所示。

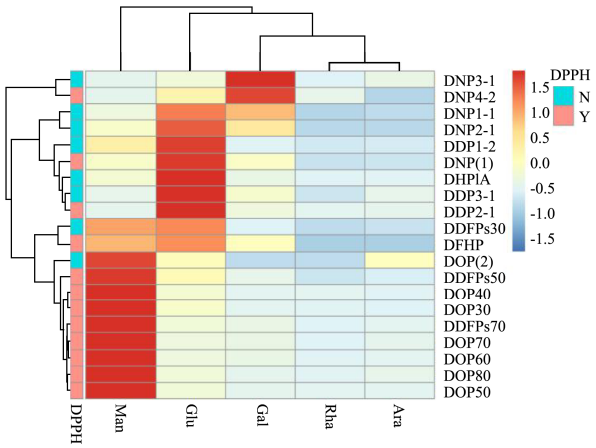

图 25 具有抗氧化性的石斛多糖单糖组成总体与有无活性规律聚类热图

Fig.25 Cluster heat map of monosaccharide composition and activity of *Dendrobium* polysaccharides with antioxidant activity

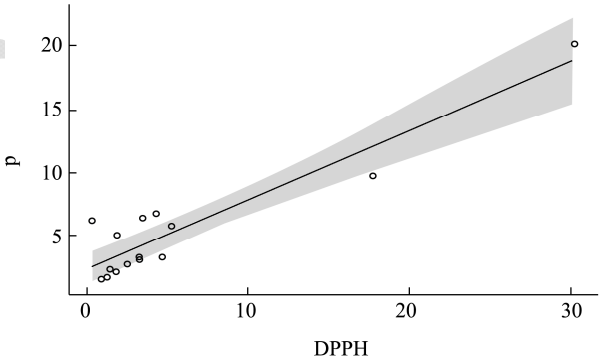

图 26 基于随机森林模型预测石斛多糖的清除自由基 DPPH 实验抗氧化性模型

Fig.26 Prediction of DPPH antioxidant activity of *Dendrobium* polysaccharides based on random forest model

为建立石斛多糖结构与抗氧化活性强弱的关联，我们以单糖组成与相对丰度为自变量，DPPH·的 EC_{50} 为因变量，通过随机森林模型，分别建立了石斛多糖结构与抗氧化的定性与定量模型。石斛多糖结构与抗氧化的定性模型预测准确度可达 70.00%，基本可以通过单糖组成与相对丰度判断 DPPH·活性的高与低，与此同时发现部分高活性与低活性的多糖结构中存在一定的相似性；石斛多糖具有抗氧化性的模式结构具有

多种可能的组合（图 25）。

我们建立DPPH自由基清除率EC_{50}实验值与预测值的线性回归方程（见图 26），根据图形分析，可以发现实验值和预测值的趋势整体一致，图形中的点大部分集中在置信区间内。实验所得的 DPPH 自由基清除率 EC_{50} 数值与模型预测所得的 EC_{50} 数值较为接近（表 13），这证明模型预测的结果整体趋势是准确的，石斛多糖的单糖组成与相对丰度能够预测抗氧化活性的高低。

表 13 石斛多糖 DPPH 自由基清除率模型

Table 13 *Dendrobium* polysaccharide DPPH free radical scavenging rate model

多糖种类	Man	Glu	Rha	Ara	Gal	Xyl	DDPH	P
DDPPs50	8.45	2.93	0.06	0.37	1.00	0.00	1.45	2.24
DDPPs70	9.00	1.43	0.28	0.59	1.00	0.00	4.70	3.27
DOP80	7.13	1.00	0.13	0.44	0.39	0.45	0.91	1.50
DOP70	7.86	1.00	0.21	0.56	0.73	0.86	1.23	1.71
DOP50	8.85	1.00	0.06	0.00	0.21	0.00	2.45	2.66
DOP40	6.36	1.00	0.03	0.00	0.09	0.00	3.23	3.38
DOP30	4.99	1.00	0.05	0.00	0.12	0.00	3.26	3.03
DOP60	9.47	1.00	0.09	0.29	0.65	0.00	1.82	2.12
DDP3-1	1.03	8.84	0.00	1.00	2.00	0.00	17.71	9.71
DDP1-1	57.11	140.82	0.00	1.00	7.76	2.82	30.18	20.15
DDP2-3	1.18	77.50	0.00	1.00	7.79	1.62	0.36	6.16
DNP(1)	30.76	117.96	1.00	2.80	31.76	2.20	4.31	6.75
DNP4-2	11.64	23.47	12.59	4.20	48.10	0.00	1.87	4.98
DFHP	0.38	0.43	0.00	0.00	0.19	0.00	3.44	6.39
DHP1A	2.50	16.00	0.00	0.00	1.00	0.00	5.29	5.74

5 结论

5.1 近年来，学者们对石斛多糖的结构进行了研究，也对石斛多糖的多种功能：抗氧化、调节免疫、抗糖尿病等活性进行了探讨，但是仅浅显说明石斛多糖的活性与单糖有关，并未对石斛多糖的结构与功能两者之间的关系进行深入探索。因此，本文对石斛多糖的不同活性的结构进行归纳总结，对石斛多糖的构效关系进行分析，发现单糖组成和糖苷键是石斛多糖活性的重要影响因素。并且首次通过具有抗氧化活性的石斛多糖的单糖组成、相对含量和 DPPH 自由基清除率 EC_{50} 值，建立随机森林模型，简单预测石斛多糖有无抗氧化活性，模型预测准确度为 70.00%。在本综述中，发现对石斛多糖有无抗氧化活性影响最大的单糖为葡萄糖，石斛多糖抗氧化活性的高低与甘露糖和半乳糖的线性关系以及甘露糖与阿拉伯糖的线性关系具有相关性，相关性均为 0.58。模型结果与现有研究多糖抗氧化活性受到阿拉伯糖的影响的结论一致，同时观察到甘露糖和半乳糖也有可能对多糖抗氧化活性有所影响。

5.2 本文对石斛多糖结构与功能间的作用关系进行了深入的讨论与探究，为以后石斛多糖相关药物的研发提供了帮助，对人类疾病治疗具有临床应用价值。但是由于石斛多糖复杂的结构特性，目前对其研究不够深入也不够成熟，使得实验数据不够统一以及全面，因此更加精确的石斛多糖结构预测活性定性与定量关系的研究有待进一步探索。

参考文献

[1] YE Wei. A review of research advances on polysaccharide accumulation pattern in *Dendrobium officinale* [J]. Subtropical Plant Science, 2013,4: 367-372

[2] Deng Yong, Chen Ling Xiao, Han Bang Xing, et al. Qualitative and quantitative analysis of specific polysaccharides in *Dendrobium huoshanense* by using saccharide mapping and chromatographic methods [J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2016, 129(10): 163-171

[3] Xing J X, Shang Z X, Fei T, et al. Monosaccharide analysis of *Dendrobium moniliforme* polysaccharides by high performance liquid chromatography/electrospray ionization mass spectrometry [C]//. Shanghai Laixi Conference Service Co. Ltd. 2016 Proceedings of the 2nd International Conference on health, medicine and Life Science, 2016:

34-40

[4] Yang H, Wang S C, Wang Z T, et al. Structural analysis of polysaccharide from *Dendrobium candidum* [J]. Chinese Journal of Pharmacy，2004, 39(4): 254-256

[5] Xing X, Cui S W, Nie S, et al. Study on *Dendrobium officinale* O-acetyl-glucomannan (Dendronan): part I. extraction, purification, and partial structural characterization [J]. Bioactive Carbohydrates and Dietary Fibre, 2014, 4(1): 74-83

[6] Liu Hui fan, Ma Juan Juan, Gong fan, et al. Structural characterisation and immunomodulatory effects of polysaccharides isolated from *Dendrobium aphyllum* [J]. International Journal of Food Science & Technology, 2018, 53:1185-1194

[7] Zhang Z, Zhang D, Dou M, et al. *Dendrobium officinale* Kimura et *Migo* attenuates diabetic cardiomyopathy through inhibiting oxidative stress, inflammation and fibrosis in streptozotocin-induced mice [J]. Biomedicine & Pharmacotherapy, 2016, 84(10): 1350-1358

[8] Zhao X, Dou M, Zhang Z, et al. Protective effect of *Dendrobium officinale* polysaccharides on H_2O_2-induced injury in H_9C_2 cardiomyocytes [J]. Biomedicine & Pharmacotherapy, 2017, 94: 72

[9] Pan Li Hua, Li Xiu Fang, Wang Mei Na, et al. Comparison of hypoglycemic and antioxidative effects of polysaccharides from four different *Dendrobium* species [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2014,64:420-427

[10] Liang C Y, Liang Y M, Liu H Z, et al. Effect of *Dendrobium officinale* on D-galactose-induced aging mice [J]. Chinese Journal of Integrative Medicine, 2017

[11] Zhao Y, Son Y O, Kim S S, et al. Antioxidant and anti-hyperglycemic activity of polysaccharide isolated from *Dendrobium chrysotoxum* Lindl [J]. Journal of Biochemistry & Molecular Biology, 2007, 40(5): 670

[12] Song T H, Chen X X, Tang S C W, et al. *Dendrobium officinale* polysaccharides ameliorated pulmonary function while inhibiting mucin-5AC and stimulating aquaporin-5 expression [J]. Journal of Functional Foods, 2016, 21: 359-371

[13] Hou S Z, Liang C Y, Liu H Z, et al. *Dendrobium officinale* Prevents early complications in streptozotocin-induced diabetic rats [J]. Evidence-Based Complementray and Alternative Medicine, 2016, 2: 1-10

[14] 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: 219-227

[15] Zhang Jing yi, Guo Ying, Si Jin Ping, et al. A polysaccharide of *Dendrobium officinale* ameliorates H_2O_2-induced apoptosis in H_9C_2 cardiomyocytes via PI3K/AKT and MAPK pathways [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2017,104: 1-10

[16] Chunmei H, Kunlin W, Jianxia Z, 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(1599): 173

[17] Zeng Q, Ko C H, Siu W S, et al. Polysaccharides of *Dendrobium officinale* Kimura & *Migo* protect gastric mucosal cell against oxidative damage-induced apoptosis *in vitro* and *in vivo* [J]. Journal of Ethnopharmacology, 2017, 17(4): 214-224

[18] Yue H, Liu Y, Qu H, et al. Structure analysis of a novel heteroxylan from the stem of *Dendrobium officinale* and anti-angiogenesis activities of its sulfated derivative [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, 103: 533-542

[19] Wang K, Wang H, Liu Y, et al. *Dendrobium officinale* polysaccharide attenuates type 2 diabetes mellitus via the regulation of PI3K/Akt-mediated glycogen synthesis and glucose metabolism [J]. Journal of Functional Foods, 2018, 40: 261-271

[20] Liang J, Chen S, Chen J, et al. Therapeutic roles of polysaccharides from *Dendrobium officinaleon* colitis and its underlying mechanisms [J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 185: 159-168

[21] Fan H, Meng Q, 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

[22] Zeng Y J, Yang H R, Wang H F, et al. Immune enhancement activity of a novel polysaccharide produced by *Dendrobium officinale* endophytic fungus *Fusarium solani* DO7 [J]. Journal of Functional Foods, 2019, 53: 266-275

[23] Fu Y, Zhang J, Chen K, 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

[24] Yage Liu, Linlin Yang, Yu Zhang, et al. *Dendrobium*

officinale polysaccharide ameliorates diabetic hepatic glucose metabolism *via* glucagon-mediated signaling pathways and modifying liver-glycogen structure [J]. Journal of Ethnopharmacology, 2020, 248

[25] Yun-fen Hua, Ming Zhang, Cheng-xin Fu, et al. Structural characterization of a 2-O-acetylglucomannan from *Dendrobium officinale* stem [C]//. Zhejiang Association for science and technology. Proceedings of the first Yangtze River Delta Forum on biomedical development.-Zhejiang science and Technology Association: Zhejiang Association of science and technology, 2004: 34-42

[26] Lin X, Shaw P C, Sze C W, et al. *Dendrobium officinale* polysaccharides ameliorate the abnormality of aquaporin 5, pro-inflammatory cytokines and inhibit apoptosis in the experimental sjgren's syndrome mice [J]. International Immunopharmacology, 2011, 11(12): 2025-2032

[27] Liu Xiao-fei, Zhu Jun, Ge Shao-yang, et al. Orally administered *Dendrobium officinale* and its polysaccharides enhance immune functions in BALB/c mice [J]. Natural Product Communications, 2011, 6(6): 867-870

[28] Xia L, Liu X, Guo H, et al. Partial characterization and immunomodulatory activity of polysaccharides from the stem of *Dendrobium officinale* (Tiepishihu) *in vitro* [J]. Journal of Functional Foods, 2012, 4(1): 294-301

[29] Meng L Z, Lv G P, Hu D J, et al. Effects of polysaccharides from different species of *Dendrobium* (Shihu) on macrophage function [J]. Molecules, 2013, 18(5): 5779-5791

[30] 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

[31] Huang K, Li Y, Tao S, et al. Purification, characterization and biological activity of polysaccharides from *Dendrobium officinale* [J]. Molecules, 2016, 21(6): 701

[32] He Tao Bin, Huang Yan Ping, Yang Liu, et al. Structural characterization and immunomodulating activity of polysaccharide from *Dendrobium officinale* [J]. International Journal of Biological Macromolecules Structure Function & Interactions, 2016, 129(15): 608-614

[33] Dandan Luo, Cao Qu, Guosheng Lin, et al. Character and laxative activity of polysaccharides isolated from *Dendrobium officinale* [J]. Journal of Functional Foods, 2017, 34: 106-117

[34] Li-tao Tong, Xian-rong Zhou. Antitumor activity of *Dendrobium devonianum* polysaccharides based on their immunomodulatory effects in S180 tumor-bearing mice [J]. RSC Advances, 2016, 6: 40250-40257

[35] Wang D, Fan B, Wang Y, et al. Optimum extraction, characterization, and antioxidant activities of polysaccharides from flowers of *Dendrobium devonianum* [J]. International Journal of Analytical Chemistry, 2018, 2018: 1-8

[36] Yue-Guo, Wu, Kui-Wu, et al. A novel polysaccharide from *Dendrobium devonianum* serves as a TLR4 agonist for activating macrophages [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 133(15): 564-574

[37] Sun Y D, Wang Z H, Ye Q S. Composition analysis and anti-proliferation activity of polysaccharides from *Dendrobium chrysotoxum* [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2013, 62(Complete): 291-295

[38] Pan Li-hua, Wang Jian, Ye Xing-qian et al. Enzyme-assisted extraction of polysaccharides from *Dendrobium chrysotoxum* and its functional properties and immunomodulatory activity [J]. LWT-Food Science and Technology, 2015, 60(2): 1149-1154

[39] Jun-Hui W, Shu-Rong Z, Jian-Ping L. Structural analysis and immuno-stimulating activity of an acidic polysaccharide from the stems of *Dendrobium nobile* Lindl [J]. Molecules, 2017, 22(4): 611

[40] Can J, Zhenyun D, Liyan L, et al. Structural characterization of mannoglucan from *Dendrobium nobile* Lindl and the neuritogenesis-induced effect of its acetylated derivative on PC-12 cells [J]. Polymers, 2017, 9(12): 399

[41] Wang J H, Zhang Y D, Luo J P. Structure elucidation of a pectin from *Dendrobium nobile* Lindl and its immunological activity [J]. Biotechnology & Biotechnological Equipment, 2018: 1-7

[42] Li Z, Shi J, Hu D, et al. A polysaccharide found in *Dendrobium nobile* Lindl stimulates calcium signaling pathway and enhances tobacco defense against TMV [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 137: 1286-1297

[43] Luo A X, He X J, Zhou S D, et al. *In vitro* antioxidant activities of a water-soluble polysaccharide derived from *Dendrobium nobile* Lindl extracts [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2009, 45(4): 359-363

[44] Jun-Hui Wang, Xue-Qiang Zha, Jian-Ping Luo, et al. An acetylated galactomannoglucan from the stems of *Dendrobium nobile* Lindl [J]. Carbohydrate Research, 2010, 345(8): 1023-1027

[45] Jun-Hui Wang, Jian-Ping Luo, Xue-Qiang Zha, et al.

Comparison of antitumor activities of different polysaccharide fractions from the stems of *Dendrobium nobile* Lindl [J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 79(1): 114-118

[46] Ao-xue Luo, Xing-jin He, Song-dong Zhou, et al. Purification, composition analysis and antioxidant activity of the polysaccharides from *Dendrobium nobile* Lindl [J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 79(4): 1014-1019

[47] Jun-hui Wang, Jian-ping Luo, Xue-fei Yang, et al. Structural analysis of a rhamnoarabinogalactan from the stems of *Dendrobium nobile* Lindl [J]. Food Chemistry, 2010, 122(3): 572-576

[48] Jun-hui Wang, Jian-ping Luo, Xue-qiang Zha. Structural features of a pectic polysaccharide from the stems of *Dendrobium nobile* Lindl [J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 81(1): 1-7

[49] Can Jin, Zheng Wang, Kan Ding. Structural characterization of a polysaccharide from the stems of *Dendrobium nobile* Lindl and the bioactivities of sulfated and acetylated derivatives [C]. Chinese Chemical Society, 2016 Abstracts of National Symposium on Polysaccharides, 2016

[50] Ge Ji-Chun, Zha Xue-Qiang, Nie Chun-Yan, et al. Polysaccharides from *Dendrobium huoshanense* stems alleviates lung inflammation in cigarette smoke-induced mice [J]. Carbohydrate Polymers Scientific & Technological Aspects of Industrially Important Polysaccharides, 2018,189(1): 289-295

[51] Hua-Yang, Si, Nai-Fu, et al. Structural characterisation of a water-soluble polysaccharide from tissue-cultured *Dendrobium huoshanense* C.Z. Tang et S.J. Cheng [J]. Natural Product Research, 2017, 235(6): 252-260

[52] Xie S Z, Liu B, Ye H Y, et al. *Dendrobium huoshanense* polysaccharide regionally regulates intestinal mucosal barrier function and intestinal microbiota in mice [J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 206(15):149-162

[53] Zha X Q, Luo J P, Luo S Z, et al. Structure identification of a new immunostimulating polysaccharide from the stems of *Dendrobium huoshanense* [J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 69(1): 86-93

[54] Pan L H, Lu J, Luo J P, et al. Preventive effect of a galactoglucomannan (GGM) from *Dendrobium huoshanense*on selenium-induced liver injury and fibrosis in rats [J]. Experimental & Toxicologic Pathology, 2012, 64(7-8): 899-904

[55] Zha Xue-qiang, Li Xiao-long, Zhang Hai-lin ,et al. Pectinase hydrolysis of *Dendrobium huoshanense* polysaccharide and its effect on protein nonenzymatic glycation [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2013, 61:439-447

[56] Pan L H, Feng B J, Wang J H, et al. Structural characterization and anti-glycation activity *in vitro* of a water-soluble polysaccharide from dendrobium huoshanense [J]. Journal of Food Biochemistry, 2013, 37(3): 313-321

[57] Yu R, Yang W, Song L, et al. Structural characterization and antioxidant activity of a polysaccharide from the fruiting bodies of cultured *Cordyceps militaris* [J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 70(4): 430-436

[58] Structural identification and sulfated modification of an antiglycation *Dendrobium huoshanense* polysaccharide [J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 106: 247-254

[59] Qian X P, Zha X Q, Xiao J J, et al. Sulfated modification can enhance antiglycation abilities of polysaccharides from *Dendrobium huoshanense* [J]. Carbohydr Polym, 2014, 101(1): 982-989

[60] Wang Xiao-Yu, Luo Jian-Ping, Chen Rui, et al. The effects of daily supplementation of *Dendrobium huoshanense* polysaccharide on ethanol-induced subacute liver injury in mice by proteomic analysis [J]. Food & Function, 2014, 5(9): 2020-2035

[61] Chang-Cheng, Tian, Xue-Qiang, et al. A polysaccharide from *Dendrobium huoshanense* prevents hepatic inflammatory response caused by carbon tetrachloride [J]. Biotechnology & Biotechnological Equipment, 2015, 28(5): 132-138

[62] Li F, Cui S H, Zha X Q, et al. Structure and bioactivity of a polysaccharide extracted from protocorm-like bodies of *Dendrobium huoshanense* [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2015, 72: 664-672

[63] Xie S Z, Hao R, Zha X Q, et al. Polysaccharide of *Dendrobium huoshanense* activates macrophages via toll-like receptor 4-mediated signaling pathways [J]. Carbohydrate Polymers, 2016: 292-300

[64] Liu W, Yan R, Zhang L. *Dendrobium sonia* polysaccharide regulates immunity and restores the dysbiosis of the gut microbiota of the cyclophosphamide-induced immunosuppressed mice [J]. Chinese Journal of Natural Medicines, 2019, 17(8): 600-607

[65] Yang L C, Lu T J, Hsieh C C, et al. Characterization and immunomodulatory activity of polysaccharides derived from *Dendrobium tosaense* [J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 111: 856-863

[66] Aoxue Luo, Yijun Fan. *In vitro* antioxidant of a water-soluble

polysaccharide from *Dendrobium fimhriatum* Hook *var. oculatum* Hook [J]. International Journal of Molecular Sciences, 2011, 12(6): 4068-4079

[67] Fan Yi-jun, He Xing-jin, Zhou Song-dong, et al. Composition analysis and antioxidant activity of polysaccharide from *Dendrobium denneanum* [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2009, 45(2): 169-173

[68] Qiang Li, Yang Xie, Jian-wei Su, et al. Isolation and structural characterization of a neutral polysaccharide from the stems of *Dendrobium densiflorum* [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2012, 50(5): 1207-1211

[69] Li-chan Yang, Chang-chi Hsieh, Chi-luan Wen, et al. Structural characterization of an immunostimulating polysaccharide from the stems of a new medicinal *Dendrobium* species: *Dendrobium Taiseed Tosnobile* [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2017, 103: 1185-1193

[70] Ferreira Sonia S, Passos Claudia P, Madureira Pedro, et al. Structure-function relationships of immunostimulatory polysaccharides: a review [J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 132: 378-396

[71] Li Z, Nie K, Wang Z, et al. Quantitative structure activity relationship models for the antioxidant activity of polysaccharides [J]. Plos One, 2016, 11(9): e0163536

[72] Yu Wen-xia, Ren Zhi-yao, Zhang Xiao-feng, et al. Structural characterization of polysaccharides from *Dendrobium officinale* and their effects on apoptosis of hela cell line [J]. Molecules (Basel, Switzerland), 2018, 23(10): 2484

[73] Ji-Chun Ge, Xue-Qiang Zha, Chun-Yan Nie, et al. Polysaccharides from *Dendrobium huoshanense* stems alleviates lung inflammation in cigarette smoke-induced mice [J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 189: 289-295

[74] Hui-fan Liu, Hui Wu, Qin Wang. Health-promoting effects of dietary polysaccharide extracted from *Dendrobium aphyllum* on mice colon, including microbiota and immune modulation [J]. International Journal of Food Science & Technology, 2019, 54(5): 1684-1696

[75] Hong-yan Wang, Qiang-ming Li, Nian-jun Yu, et al. *Dendrobium huoshanense* polysaccharide regulates hepatic glucose homeostasis and pancreatic *β*-cell function in type 2 diabetic mice [J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 211(1): 39-48

[76] Jian Liang, Hai-lun Li, Jian-qiang Chen, et al. *Dendrobium officinale* polysaccharides alleviate colon tumorigenesis via restoring intestinal barrier function and enhancing anti-tumor immune response [J]. Pharmacological Research, 2019, 148: 104417

[77] Yves S-Y Hsieh, Cheng Chien, Sylvian K-S Liao, et al. Structure and bioactivity of the polysaccharides in medicinal plant *Dendrobium huoshanense* [J]. Bioorganic & Medicinal Chemistry, 2008, 16(11): 6054-6068

[78] Calder, D M, Slater, et al. The stigma of *Dendrobium speciosum* Sm. (Orchidaceae): a new stigma type comprising detached cells within a mucilaginous matrix [J]. Ann Bot, 1985

（上接第 250 页）

[40] You C C, Chompoosor A, Rotello V M. The biomacromolecule nanoparticle interface [J]. Nano Today, 2007, 2(3): 34-43

[41] Ji X, Song X, Li J, et al. Size control of gold nanocrystals in citrate reduction: the third role of citrate [J]. Journal of The American Chemical Society, 2007, 129: 13939-13948

[42] Zhang Z, Zhang M, Wu XY, et al. Upconversion fluorescence resonance energy transfer-a novel approach for sensitive detection of fluoroquinolones in water samples [J]. Microchemical Journal, 2016,124: 181-187

[43] Andresen E, Resch-Genger U, Schäferling M. Surface modifications for photon-upconversion-based energy-transfer nanoprobes [J]. Langmuir: the Acs Journal of Surfaces and Colloids, 2019, 35(15): 5093-5113

[44] Li C, Zuo J, Li Q, et al. One-step in situ solid-substrate-based whole blood immunoassay based on FRET between upconversion and gold nanoparticles [J]. Biosensors & Bioelectronics, 2017, 92: 335-341