

# 抗氧化肽延缓油脂氧化作用机制研究进展

颀宇<sup>1,2</sup>, 张柏林<sup>3</sup>, 石天玉<sup>2</sup>, 张忠杰<sup>2</sup>, 闫巧娟<sup>1</sup>

(1. 中国农业大学工学院, 北京 100083; 2. 国家粮食和物资储备局科学研究院, 北京 100037;

3. 北京林业大学生物科学与技术学院, 北京 100083)

**摘要:** 油脂的氧化会引起食品质量劣变, 影响其风味、色泽以及营养成分, 寻找延缓油脂氧化的方法始终是产业发展的研究热点。抗氧化肽属于新型的抗氧化剂, 然而其作用机制尚未完全了解。为推进肽在油脂体系中作用机制的认识, 基于油脂氧化机理, 系统梳理了抗氧化肽对油脂氧化各阶段诱因的抑制机制, 主要归结于其多种功能的复杂相互作用, 这些功能包括抑制活性氧生成, 清除自由基, 整合促氧化金属离子, 降低过氧化物的反应性。抗氧化肽清除自由基的抗氧化效果主要依赖其氨基酸残基组成, 其中非极性氨基酸残基通过自由基加成作用, 延缓油脂氧化起始期; 极性不带电氨基酸残基通过将氢原子转移, 形成抗氧化自由基来延迟油脂氧化的增长期; 极性带正电荷氨基酸残基可以吸引负电荷自由基, 如超氧阴离子自由基; 相反地, 极性带负电荷氨基酸残基可以通过排斥负电荷自由基从而减少金属离子促油脂氧化作用。

**关键词:** 油脂氧化; 抗氧化肽; 作用机制

中图分类号: TS221; TS201.2 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2021)12-0050-06

## Progress on action mechanism of antioxidant peptides delaying lipid oxidation

JIE Yu<sup>1,2</sup>, ZHANG Bolin<sup>3</sup>, SHI Tianyu<sup>2</sup>, ZHANG Zhongjie<sup>2</sup>, YAN Qiaojuan<sup>1</sup>

(1. College of Engineering, China Agriculture University, Beijing 100083, China; 2. Academy of

National Food and Strategic Reserves Administration, Beijing 100037, China;

3. College of Biological Sciences and Biotechnology, Beijing Forestry University,

Beijing 100083, China)

**Abstract:** The lipid oxidation will lead to the deterioration of food quality and the decline of flavor, color and nutrients, so it is always a hot issue of industrial development to find a way to delay it. Antioxidant peptides are new antioxidants, but their action mechanism has not been fully understood. In order to promote the understanding of the action mechanism of peptides in lipid system, based on the mechanism of lipid oxidation, the inhibition action of antioxidant peptides on the inducement of each stage of lipid oxidation was systematically summarized, which was mainly attributed to the complex interaction of their multiple functions, including inhibiting the generation of reactive oxygen, scavenging free radicals, chelating metal ions, and reducing the reactivity of peroxidation. The antioxidant effect of antioxidant peptides mainly depended on the composition of their amino acid residues, among which non-polar amino acid residues delayed the initial period of lipid oxidation by the radical adduct formation; polar uncharged amino acid residues delayed the growth period of lipid oxidation by hydrogen-atom transfer to form antioxidant free radicals; polar positively charged amino acid residues could attract negative free

radicals, such as superoxide anion radical; polar negatively charged amino acid residues could repel the negative free radical to prevent lipid oxidation promoted by metal ions.

**Key words:** lipid oxidation; antioxidant peptide; action mechanism

收稿日期: 2021-01-19; 修回日期: 2021-08-18

作者简介: 颀宇 (1989), 女, 博士, 研究方向为储粮生态与工艺 (E-mail) jyu@ags.ac.cn.

通信作者: 张忠杰, 研究员 (E-mail) zzj@ags.ac.cn; 闫巧娟, 教授 (E-mail) yanqj@cau.edu.cn.

油脂作为食物成分和营养成分有着重要的作用。作为食物成分,油脂有助于提高食品的稳定性和感官特性,即产品的质地和风味<sup>[1-2]</sup>;作为营养成分,油脂中不饱和脂肪酸如 $\omega-3$ 或 $\omega-6$ 系列脂肪酸有利于控制高血脂等疾病的发生<sup>[3-5]</sup>。然而,高度不饱和脂肪酸会使油脂快速氧化,缩短其货架期,从而限制其在健康食品中的应用<sup>[6-9]</sup>。人们一直试图找到保护油脂免受氧化变质的方法,但迄今没有找到令人满意的解决方案<sup>[10]</sup>。

20世纪40年代,科学家们指出油脂氧化过程经历3个阶段,即引发期、增长期和终止期。油脂的劣化首先起始于食物中产生的自由基(如羟自由基( $\cdot\text{OH}$ ))引起的不饱和脂肪酸分解,氢原子从碳链上被分离,从而形成烷基自由基( $\text{L}\cdot$ ),氢原子的分离取决于共价碳氢键的键解离能,共价碳氢键的键解离能会被相邻双键的键解离能削弱,因此多不饱和脂肪酸更容易出现氢原子分离。烷基自由基形成后,双键的 $\pi$ 电子通过共轭二烯结构上的离域作用使自由基稳定,并将其中一个双键转化为更稳定的反式结构,三重态氧( $^3\text{O}_2$ )在正常氧气压力下会与烷基自由基迅速反应,与其形成共价键,由此产生的烷基过氧化自由基( $\text{LOO}\cdot$ )能够从不饱和脂肪酸中吸引另一个氢原子,形成过氧化物( $\text{LOOH}$ ),并通过在下一个脂肪酸上产生另一个自由基来传播自由基链式反应。值得注意的是,油脂氢过氧化物不会引起酸败,但油脂氢过氧化物可以由光、热或过渡金属触发的 $\beta$ -裂解反应分解为与异味相关的醇、酮、醛、酸和酯类化合物。最后,两个烷基自由基可能反应形成非自由基物质,从而终止自由基的链式反应<sup>[11]</sup>。目前,油脂氧化过程不仅可以通过化学反应来解释,而且可以通过空间中的分子位置来阐释,抗氧化剂的开发和机理研究也获得了快速的发展<sup>[11]</sup>。

抗氧化肽由于其强大的自由基清除能力和对脂质、蛋白质氧化应激过程的积极影响,一直是抗氧化剂开发的热点。近几年,利用不同生物资源筛选和获取具有明确抗氧化活性的肽类产品正在成为油脂产业的驱动力。因此,本文以油脂乳液氧化为主,系统论述了抗氧化肽对油脂氧化各阶段的关键诱因,包括对活性氧、自由基、金属离子、过氧化物等的影响,以期推进肽在油脂体系中的应用及油脂产业的发展。

## 1 抑制活性氧生成

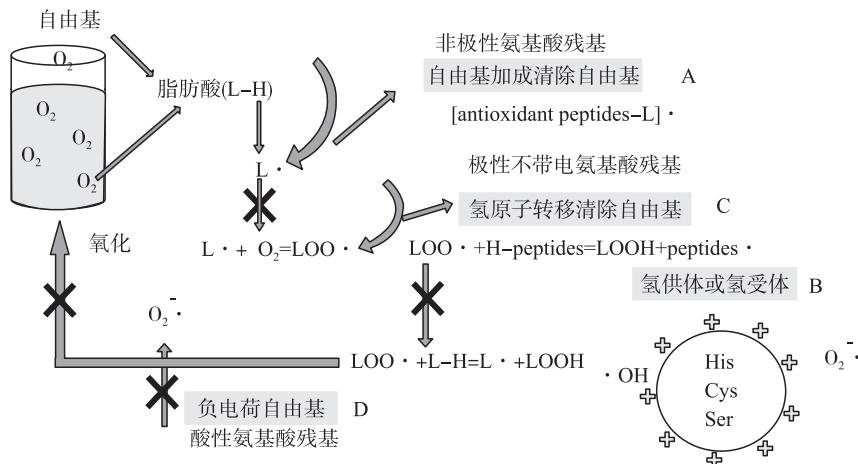
当其他分子在氧化过程中将氧气还原时,就会

形成活性氧(ROS)。活性氧以多种活泼的自由基形式存在,如超氧阴离子自由基( $\text{O}_2^-\cdot$ )。超氧阴离子自由基可以促进氧化反应,还原已经氧化的金属离子,释放已结合于蛋白质上的金属离子,并能在酸性条件下( $\text{pH} < 4.8$ )形成直接催化油脂氧化的烷基过氧化自由基<sup>[12]</sup>。超氧化物歧化酶(SOD)是生物体中抵御氧化剂的第一道防线,它可以催化超氧阴离子自由基向过氧化氢转化,但当氧化剂克服了这种抗氧化防御时,就需要外源抗氧化剂来防止生物体的氧化损伤。Chou等<sup>[13]</sup>通过对D-半乳糖诱导小鼠的抗衰老研究,评估了从鸡肝中水解释放的抗氧化肽的作用,给予小鼠0.05 g/kg和0.25 g/kg剂量的鸡肝抗氧化肽能够明显提高小鼠脑、心脏、肝脏和肾脏中过氧化氢酶(CAT)、谷胱甘肽过氧化物酶(GSH-Px)和SOD的含量。李艳红<sup>[14]</sup>对鹰嘴豆蛋白酶解物进行体内抗氧化试验,结果显示:中、高剂量的鹰嘴豆蛋白酶解物能显著提高D-半乳糖致衰老模型小鼠血清、肝脏和心脏组织中SOD和GSH-Px的活性;另外,体外抗氧化试验同样证明鹰嘴豆蛋白酶解物对超氧阴离子自由基生成有较强的抑制能力。顏宇等<sup>[15]</sup>研究发现柠条籽蛋白水解物猝灭超氧阴离子自由基达85%以上。

## 2 清除自由基

自由基是食物氧化反应中的促发因子,也是重要参与者。从化学角度看,自由基是含有一个或多个不成对电子的物质,这一特征使其具有极强的反应性并能触发链式反应。与油脂相关的自由基大多是以氧为中心的自由基和以碳为中心的自由基,包括超氧阴离子自由基、羟自由基、烷基过氧化自由基、烷基自由基和氢过氧自由基等<sup>[16]</sup>。羟自由基是脂类氧化的重要引发剂,可以从脂肪链中结合氢原子并形成以碳为中心的自由基。如前所述,烷基过氧化自由基在脂类氧化的传播阶段起中间体的作用,高能量的烷基过氧化自由基可从邻近的脂肪链中结合氢原子从而破坏脂肪酸。

抗氧化肽清除自由基的能力与其氨基酸组成有着密不可分的关系,而氨基酸的作用机制则取决于其侧链的功能基团<sup>[17]</sup>。据统计,抗氧化肽组成中频率最高的氨基酸种类分别是非极性氨基酸、极性不带电氨基酸、极性带正电荷氨基酸和极性带负电荷氨基酸<sup>[18]</sup>,这些类型氨基酸清除自由基的机制如图1所示。



注: L-H 代表油脂中不饱和脂肪酸, L· 代表烷基自由基, LOO· 代表烷基过氧化自由基, LOOH 代表过氧化物。

图1 不同类型氨基酸残基在抗氧化肽中的作用机制

## 2.1 非极性氨基酸

非极性氨基酸包括甘氨酸、丙氨酸、缬氨酸、亮氨酸、异亮氨酸和脯氨酸。此类氨基酸残基通过其脂肪侧链提高抗氧化肽在油脂中的溶解度,然后利用自由基加成方式捕获脂类衍生自由基<sup>[19-22]</sup>,其抗氧化机制如图1中A处所示。Ranathunga等<sup>[23]</sup>发现抗氧化肽氨基末端的亮氨酸残基可以增强其清除自由基的能力,Li等<sup>[24]</sup>也发现氨基末端是脂肪族氨基酸残基的抗氧化肽呈现更高的抗氧化活性。另外,脯氨酸除脂肪侧链外还含有吡咯环,吡咯环易被氧化,因此含脯氨酸的抗氧化肽可以减缓食品中脂类的氧化。Kim等<sup>[25]</sup>从胶原蛋白中分离到几条具有较好自由基清除能力的抗氧化肽,这些抗氧化肽均含有重复序列 Gly-Pro-Hyp,说明它们的抗氧化机制与甘氨酸残基、脯氨酸残基、羟脯氨酸残基相关。

## 2.2 极性不带电氨基酸

极性不带电氨基酸包括天冬酰胺、谷氨酰胺、苏氨酸、丝氨酸、甲硫氨酸、半胱氨酸、色氨酸和酪氨酸。其中,丝氨酸可以作为氢原子的供体从而吸引带负电荷的自由基(见图1中B处)。谷氨酰胺残基和天冬酰胺残基可以在中性pH下提供氢原子吸引带正电荷的自由基来提高肽的抗氧化活性<sup>[20]</sup>。甲硫氨酸和半胱氨酸是两种含硫氨基酸,可以作为合成谷胱甘肽的前体,含有这两种氨基酸残基的抗氧化肽可以有效清除自由基<sup>[21-22]</sup>,甲硫氨酸是生物系统中重要的自由基清除剂,可以通过甲硫氨酸亚砷还原酶使氧化的甲硫氨酸残基还原回初始状态。因此,类似甲硫氨酸的再生性自由基清除剂有着更强的抗氧化能力,不会像其他自由基清除剂一样在早期被氧化而消失<sup>[26]</sup>。同理,半胱氨酸具有活性硫

基氢,易氧化,但氧化后可脱氧,从而达到自由基清除剂的目的<sup>[17,27]</sup>。Huang等<sup>[28]</sup>合成了4条抗氧化肽,其中1条CFCTKPC含有3个半胱氨酸,具有最强的自由基清除能力,并能抑制亚油酸氧化,另外2条肽中因含有1个半胱氨酸也表现出很强的抑制亚油酸氧化的能力。Chen等<sup>[29]</sup>从大豆蛋白中分离出6条高活性抗氧化肽序列,其中4个序列VNPHDQNH、LVNPHDQNH、LLPHHADADY和LQSGDALRVPSGTTY均含有极性不带电氨基酸。酪氨酸或色氨酸不仅具有和非极性氨基酸相同的增强抗氧化肽疏水性的功能,而且分别依靠其芳香环、酚羟基和吡啶基转移抗氧化肽上的氢原子,从而形成更稳定的抗氧化自由基(见图1中C处)。酪氨酸可以作为氢原子供体捕获自由基;色氨酸的吡啶侧链通过与苯-氧自由基的共振形成稳定的化合物。Guo等<sup>[30]</sup>发现序列中具有酪氨酸残基的短肽对亚油酸氧化具有抑制性。Decker等<sup>[31]</sup>也指出,含有酪氨酸残基或色氨酸残基的二肽或三肽可以很好地抑制亚油酸乳液的自氧化。

## 2.3 极性带正电荷氨基酸

抗氧化肽中存在高比例的极性带正电荷氨基酸残基组氨酸、赖氨酸和精氨酸,可以使其在油滴双层界面的内层显正电荷,吸引负电荷自由基如羟自由基等,从而抑制脂类的氧化(见图1中B处)。对马铃薯蛋白水解物在大豆油水包油乳液中的抗氧化能力测试研究表明,将油-水界面上的马铃薯蛋白水解物进行分离纯化,筛选出具有高抗氧化能力的肽,这些肽表现了很多的共性特点,它们是由2~7个氨基酸组成,相对分子质量在200~800 Da之间,在氨基酸组成上表现出一定的亲水疏水平衡性,且亮氨酸、脯氨酸、赖氨酸和精氨酸出现的概率较高<sup>[32]</sup>。

组氨酸是抗氧化肽中最常见的氨基酸之一,其抗氧化特性是由于侧链上的咪唑环可与单线态氧反应,并干扰金属离子的反应,避免烷基过氧化自由基的产生<sup>[33]</sup>。Saito等<sup>[34]</sup>发现抗氧化肽PHH有很强的抗氧化活性。Jiang等<sup>[35]</sup>从竹夹鱼中鉴定并合成了2条肽(HDHPVC和HEKVC),这2条肽的氨基端都含有组氨酸。

#### 2.4 极性带负电荷氨基酸

极性带负电荷氨基酸,也就是酸性氨基酸谷氨酸和天冬氨酸。谷氨酸是二元酸,其中一个羧基形成肽键,另一个侧链羧基则可以与许多化合物发生化学反应。如图1中D处所示,极性带负电荷氨基酸能通过带电荷的侧链基团排斥负电荷自由基。Jie等<sup>[36]</sup>在一个酸性肽中发现,酸性氨基酸组合谷氨酸-天冬氨酸(ED)能够帮助提升抗氧化肽抑制亚油酸氧化的能力,且通过猝灭超氧阴离子自由基来避免金属离子的氧化作用。

综上所述可以看出,非极性氨基酸残基清除自由基的机制是对脂类自由基的加成作用<sup>[37]</sup>,其增强了肽清除油脂自由基的能力,从而延缓油脂氧化的起始期;极性不带电氨基酸残基的机制类似于酚类抗氧化剂,通过将氢原子转移,形成抗氧化自由基来延迟油脂氧化的增长期;极性带正电荷氨基酸残基可以吸引负电荷自由基,如超氧阴离子自由基;相反地,极性带负电荷氨基酸残基可以排斥负电荷自由基从而减少金属离子促油脂氧化作用。

#### 3 螯合促氧化金属离子

具有氧化还原活性的金属(例如铁和铜)能够催化脂类衍生过氧化物还原成反应性的自由基,是食品油脂氧化重要的促发剂,其促发反应为 $\text{Metal}^{n+} + \text{Lipid} - \text{OOH} \rightarrow \text{Metal}^{(n+1)+} + \text{OH} + \text{Lipid} - \text{O} \cdot$ 。

丝胶肽<sup>[38]</sup>、酪蛋白水解物<sup>[39]</sup>、乳清蛋白水解物<sup>[40-41]</sup>、大豆蛋白水解物<sup>[40]</sup>、牛血清白蛋白水解物<sup>[42]</sup>、玉米蛋白水解物<sup>[43]</sup>以及马铃薯蛋白水解物<sup>[44]</sup>均被观察到可以作为金属离子螯合剂来抑制水包油型乳液体系和肉类中的脂质氧化。不同于某些特定蛋白,抗氧化肽螯合金属离子依赖于某些带电荷的氨基酸残基,它们螯合金属离子的能力取决于自身的pH,当抗氧化肽的pH高于其等电点时,其表面出现净阴离子电荷,则会与金属离子产生静电吸引,从而抑制油脂氧化反应;反之,当抗氧化肽中存在高比例的正电荷氨基酸残基时,油滴表面出现阳离子电荷,则会排斥金属离子对脂类的促氧化

作用<sup>[20]</sup>。因此,运用抗氧化肽抑制水包油型乳液中油脂氧化反应的另一种方式是改变连续相中促氧化剂的位置,水包油型乳液中的过氧化物分解发生于乳液液滴的表面<sup>[45]</sup>,在抗氧化肽存在的情况下,金属离子会从乳液液滴表面移开,从而降低其分解过氧化物的能力。Tong等<sup>[41]</sup>发现,乳清蛋白水解物抑制油脂氧化的原因之一是改变铁原子的位置,即从鲑鱼水包油乳液表面将铁原子去除。

#### 4 降低过氧化物的反应性

抗氧化肽的另一个抗氧化机理可能来自其降低过氧化物反应性的能力,使过氧化物无法发生自由基反应<sup>[46]</sup>。甲硫氨酸被认为是这个过程的关键,甲硫氨酸中的硫原子是质子供体,很容易被氧化成甲硫氨酸亚砷,而甲硫氨酸亚砷可以通过还原酶脱氧还原为甲硫氨酸,甲硫氨酸通过电子转移能够降低过氧化物的反应活性,从而干扰油脂氧化的增长期<sup>[26,47]</sup>。尽管在某些食物仍具有生理活性时,如刚采摘的水果蔬菜或略微加工的肉质产品,甲硫氨酸残基仍能够通过甲硫氨酸亚砷还原酶还原,但在加工食品中,甲硫氨酸在缺少甲硫氨酸亚砷还原酶的条件下,则不再是重要的抗氧化剂。另外,Jie等<sup>[48]</sup>从柠条种子的蛋白质中分离出抗氧化肽QITEGEDGGG,发现抗氧化肽氨基端的谷氨酰胺可以与不饱和脂肪酸形成氢键,保护脂肪酸的双键位置,从而减少过氧化物的生成。

#### 5 展望

抗氧化肽可以通过生物学设计的机制(例如抗氧化酶和铁结合肽)或通过非特异性机制抑制油脂氧化。总体而言,抗氧化肽的活性归结于其多种功能的复杂相互作用,这些功能包括抑制活性氧,清除自由基,螯合促氧化金属离子,减少过氧化物生成,清除特定的氧化剂以及与食品中物质发生反应等。与其他食品抗氧化剂相比,肽类抗氧化剂在某种程度上具有独特性,因为它们是潜在的多功能抗氧化剂,可以抑制几种不同的油脂氧化途径。

油脂的氧化是一个复杂的过程,例如在水包油乳液中,油脂的氧化主要发生在油滴内部和油-水界面,因此疏水性较高的抗氧化肽可以在该体系中展现更好的抗氧化性;相反,在均相体系中,油脂的氧化主要发生在油-气界面,相较于非极性较高的抗氧化肽,极性较高的抗氧化肽更易累积于油-气界面,因此具有更强的抗氧化性。由此推理,两性抗氧化剂可以定位于不同油脂体系氧化反应的界面层,可以使其抗氧化效力更强。肽表面活性剂的开发或许为解决两亲性抗氧化肽问题提供了潜在的方

案,多肽可以按照所需的性质进行修饰或重新设计,以达到提高多肽的溶解度,使其在原有抗氧化基础上,具有增加乳化性或起泡性,防止聚结或絮凝,增加溶液的黏度,在适当的物理化学条件下形成凝胶等功效。目前国际上已经设计和研究了4种通用类型的肽表面活性剂,即两亲性螺旋肽、脂肽复合物、仿制油脂的自组装短肽和 $\beta$ -折叠肽,未来肽表面活性剂将在抑制乳化液氧化方面具有非常大的发展潜力。

#### 参考文献:

- [1] JACOBSEN C, BRUNI L M, NIELSEN N S, et al. Antioxidant strategies for preventing oxidative flavour deterioration of foods enriched with  $n-3$  polyunsaturated lipids: a comparative evaluation [J]. Trends Food Sci Technol, 2008, 19: 76-93.
- [2] SHAHIDI F, ZHONG Y. Novel antioxidants in food quality preservation and health promotion [J]. Eur J Lipid Sci Technol, 2010, 112: 930-940.
- [3] AFONSO C B, SOUSA B C, PITT A R, et al. A mass spectrometry approach for the identification and localization of small aldehyde modifications of proteins [J]. Arch Biochem Biophys, 2018, 646: 38-45.
- [4] BANERJEE C, WESTBERG M, BREITENBACH T, et al. Monitoring interfacial lipid oxidation in oil-in-water emulsions using spatially resolved optical techniques [J]. Anal Chem, 2017, 89: 6239-6247.
- [5] KANAVOURS A, COUTELIERIS F A. Systematic transition from description to prediction for the oxidation in packaged olive oil [J]. Food Chem, 2017, 229: 820-827.
- [6] PINEDO A T, PENALVER P, PEREZ V I, et al. Synthesis of new phenolic fatty acid esters and their evaluation as lipophilic antioxidants in an oil matrix [J]. Food Chem, 2007, 105: 657-665.
- [7] CHOE E, MIN D B. Mechanisms and factors for edible oil oxidation [J]. Compr Rev Food Sci Food Safety, 2006, 5 (4): 169-186.
- [8] CHEN B, HAN A, MCCLEMENTS D J, et al. Physical structures in soybean oil and their impact on lipid oxidation [J]. J Agric Food Chem, 2010, 58: 11993-11999.
- [9] CHEN B, MCCLEMENTS D J, DECKER E A. Minor components in food oils: a critical review of their roles on lipid oxidation chemistry in bulk oils and emulsions [J]. Crit Rev Food Sci, 2011, 51: 901-916.
- [10] SHAHIDI F, CHANDRASEKARA A. Hydroxycinnamates and their in vitro and in vivo antioxidant activities [J]. Phytochem Rev, 2010, 9: 147-170.
- [11] BUDILARTO E S, KAMAL E A. The supramolecular chemistry of lipid oxidation and antioxidation in bulk oils [J]. Eur J Lipid Sci Tech, 2015, 117: 1095-1137.
- [12] DECKER E A, MCCLEMENTS D J. Transition metal and hydroperoxide interactions [J]. Information, 2001, 12: 251-256.
- [13] CHOU C H, WANG S Y, LIN Y T, et al. Antioxidant activities of chicken liver hydrolysates by pepsin treatment [J]. Int J Food Sci Tech, 2014, 49: 1654-1662.
- [14] 李艳红. 鹰嘴豆蛋白酶解物的制备及其抗氧化肽的研究 [D]. 江苏 无锡: 江南大学, 2008.
- [15] 颢宇, 胡锦涛, 赵宏飞, 等. 基于生物信息学定向制备柠条籽蛋白抗氧化肽的工艺优化 [J]. 食品科学, 2020, 40: 278-284.
- [16] CHOE E, MIN D B. Chemistry of deep-fat frying oils [J]. J Food Sci, 2007, 72: 77-86.
- [17] ELIAS R J, KELLERBY S S, DECKER E A. Antioxidant activity of proteins and peptides [J]. Crit Rev Food Sci Nutr, 2008, 48: 430-441.
- [18] MAESTRI E, PAVLICEVIC M, MONTORSI M, et al. Meta-analysis for correlating structure of bioactive peptides in foods of animal origin with regard to effect and stability [J]. Compr Rev Food Sci Food Safety, 2019, 18 (1): 3-30.
- [19] CHEISON S C, WANG Z, XU S Y. Preparation of whey protein hydrolysates using a single- and two-stage enzymatic membrane reactor and their immunological and antioxidant properties: characterization by multivariate data analysis [J]. J Agric Food Chem, 2007, 55: 3896-3904.
- [20] UDENIGWE C C, ALUKO R E. Chemometric analysis of the amino acid requirements of antioxidant food protein hydrolysates [J]. Int J Mol Sci, 2011, 12: 3148-3161.
- [21] PAEK S Y, LEE J S, BAEK H H, et al. Purification and characterization of antioxidant peptides from soy protein hydrolysate [J]. J Food Biochem, 2010, 34: 120-132.
- [22] JE J Y, PARK P J, KIM S K. Antioxidant activity of a peptide isolated from Alaska pollack (*Theragra chalcogramma*) frame protein hydrolysate [J]. Food Res Int, 2005, 38: 45-50.
- [23] RANATHUNGA S, RAJAPAKSE N, KIM S K. Purification and characterization of antioxidative peptide derived from muscle of conger eel (*Conger myriaster*) [J]. Eur Food Res Technol, 2006, 222: 310-315.
- [24] LI Y W, LI B, HE J, et al. Structure-activity relationship study of antioxidative peptides by QSAR modeling: the amino acid next to C-terminus affects the activity [J]. J Pept Sci, 2011, 17: 454-462.
- [25] KIM S K, KIM Y T, BYUN H G, et al. Isolation and characterization of antioxidative peptides from gelatin hydrolysate of Alaska pollack skin [J]. J Agric Food Chem, 2001, 49: 1984-1989.

- [26] LACOU L, LEONIL J, GAGNAIRE V. Functional properties of peptides: from single peptide solutions to a mixture of peptides in food products [J]. Food Hydrocolloid, 2016, 57:187 - 199.
- [27] HERNANDEZ L B, DAVALOS A, BARTOLOME B, et al. Preparation of antioxidant enzymatic hydrolysates from  $\alpha$  - lactalbumin and  $\beta$  - lactoglobulin identification of active peptides by HPLC - MS/MS [J]. J Agric Food Chem, 2005, 53:588 - 593.
- [28] HUANG G J, DENG J S, CHEN H J, et al. Defensin protein from sweet potato (*Ipomoea batatas* [L.] Lam 'Tainong 57') storage roots exhibits antioxidant activities in vitro and ex vivo [J]. Food Chem, 2012, 135 (3): 861 - 867.
- [29] CHEN H M, MURAMOTO K, YAMAUCHI F. Structural analysis of antioxidative peptides from soybean  $\beta$  - conglycinin [J]. J Agric Food Chem, 1995, 43:574 - 578.
- [30] GUO H, YOSHIKI K, MASAMMI Y. Structures and properties of antioxidative peptides derived from royal jelly protein [J]. Food Chem, 2009, 113:238 - 245.
- [31] DECKER E A, CRUM A D, CALVERT J T. Differences in the antioxidant mechanism of carnosine in the presence of copper and iron [J]. J Agric Food Chem, 1992, 40: 756 - 759.
- [32] CHENG Y, XIONG Y L, CHEN J. Antioxidant and emulsifying properties of potato protein hydrolysate in soybean oil - in - water emulsions [J]. Food Chem, 2010, 120:101 - 108.
- [33] WADE A M, TUCKER H N. Antioxidant characteristics of L - histidine [J]. J Nutr Biochem, 1998, 9:308 - 315.
- [34] SAITO K, JIN D H, OGAWA T, et al. Antioxidative properties of tripeptide libraries prepared by the combinatorial chemistry [J]. J Agric Food Chem, 2003, 51:3668 - 3674.
- [35] JIANG H, TONG T, SUN J, et al. Purification and characterization of antioxidative peptides from round scad (*Decapterus maruadsi*) muscle protein hydrolysate [J]. Food Chem, 2014, 154:158 - 163.
- [36] JIE Y, ZHAO H F, ZHANG B L. The role of an acidic peptide in controlling the oxidation process of walnut oil [J/OL]. Foods, 2019, 8:499 [2021 - 01 - 19]. <https://doi.org/10.33901foods8100499>.
- [37] GALANO A, MAZZONE G, RUSLAN A, et al. Food antioxidants: chemical insights at the molecular level [J]. Annu Rev Food Sci T, 2016, 7:335 - 352.
- [38] 吴金鸿. 丝胶肽的制备及其生物活性功能和结构的研究 [D]. 江苏 无锡: 江南大学, 2008.
- [39] DIAZ M, DECKER E A. Antioxidant mechanisms of caseinophosphopeptides and casein hydrolysates and their application in ground beef [J]. J Agric Food Chem, 2004, 52:8208 - 8213.
- [40] FARAJI H, MCCLEMENTS D J, DECKER E A. Role of continuous phase protein on the oxidative stability of fish oil - in - water emulsions [J]. J Agric Food Chem, 2004, 52:4558 - 4564.
- [41] TONG L M, SASAKI S, MCCLEMENTS D J, et al. Mechanisms of the antioxidant activity of a high molecular weight fraction of whey [J]. J Agric Food Chem, 2000, 48: 1473 - 1478.
- [42] VILLIERE A, VIAU M, BRONNEC I, et al. Oxidative stability of bovine serum albumin - and sodium caseinate - stabilized emulsions depends on metal availability [J]. J Agric Food Chem, 2005, 53:1514 - 1520.
- [43] 张强. 玉米抗氧化肽的分离制备及其体外抗氧化活性的研究 [D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2005.
- [44] WANG L L, XIONG Y L. Inhibition of lipid oxidation in cooked beef patties by hydrolyzed potato protein is related to its reducing and radical scavenging ability [J]. J Agric Food Chem, 2005, 53:9186 - 9192.
- [45] MCCLEMENTS D J, DECKER E A. Lipid oxidation in oil - in - water emulsions: impact of molecular environment on chemical reactions in heterogeneous food systems [J]. J Food Sci, 2000, 65:1270 - 1282.
- [46] 郑淋. 抗氧化肽的构效关系及定向制备的研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2015.
- [47] LI Y, YU J. Research progress in structure - activity relationship of bioactive peptides [J]. J Med Food, 2015, 18:147 - 156.
- [48] JIE Y, ZHAO H F, SUN X Q, et al. Isolation of antioxidative peptide from *Caragana ambigua* seeds' protein hydrolysate and its mechanism in retarding lipid auto - oxidation [J]. J Sci Food Agric, 2019, 99: 3078 - 3085.