

茶籽多糖羧甲基化修饰及其对油脂抗氧化作用研究

周丽明, 张 勇

(上饶师范学院 生命科学学院, 江西 上饶 334001)

摘要:以羧甲基化茶籽多糖对 $O_2^- \cdot$ 的比清除率作为茶籽多糖羧甲基化修饰的衡量指标, 优化 NaOH、一氯乙酸钠反应体系对茶籽多糖进行羧甲基化修饰的条件, 并探讨羧甲基化茶籽多糖对油脂的抗氧化作用。通过单因素试验和正交试验分析乙醇体积分数, 茶籽多糖与 NaOH、一氯乙酸钠的质量比, 反应温度, 反应时间对羧甲基化茶籽多糖对 $O_2^- \cdot$ 的比清除率的影响; 采用 Schaal 烘箱法研究羧甲基化茶籽多糖对油脂的抗氧化作用。结果表明: 茶籽多糖羧甲基化修饰的最佳条件为乙醇体积分数 80%, 茶籽多糖与 NaOH、一氯乙酸钠的质量比 1:3:2, 反应温度 50℃, 反应时间 3 h。在最佳条件下, 羧甲基化茶籽多糖对 $O_2^- \cdot$ 的比清除率为 0.600 mL/mg, 取代度为 0.624。羧甲基化茶籽多糖对油脂的抗氧化作用较茶籽多糖有明显提高。茶籽多糖羧甲基化修饰有利于提高茶籽多糖的抗氧化效果。

关键词:茶籽多糖; 羧甲基化; 比清除率; 油脂; 抗氧化

中图分类号: TS229; TS202

文献标识码: A

文章编号: 1003-7969(2020)07-0045-06

Carboxymethylation modification of *Camellia oleifera* seed polysaccharides and its antioxidant effect on oils and fats

ZHOU Liming, ZHANG Yong

(School of Life Science, Shangrao Normal University, Shangrao 334001, Jiangxi, China)

Abstract: The conditions of *Camellia oleifera* seed polysaccharides (COSP) modified by carboxymethylation were optimized in the NaOH and sodium chloroacetate reaction system with the specific scavenging rate of COSP carboxymethylation (COSPC) on $O_2^- \cdot$ as an index. The antioxidant effect of COSPC on oils and fats was investigated. The effects of ethanol volume fraction, mass ratio of COSP to NaOH and sodium chloroacetate, reaction temperature and reaction time on specific scavenging rate of COSPC on $O_2^- \cdot$ were analysed by single factor experiment and orthogonal experiment. The antioxidant effects of COSPC on oils and fats were investigated by Schaal oven method. The results showed that the optimal conditions of COSP modified by carboxymethylation were obtained as follows: ethanol volume fraction 80%, mass ratio of COSP to NaOH and sodium chloroacetate 1:3:2, reaction temperature 50℃ and reaction time 3 h. Under these conditions, the specific scavenging rate of COSPC on $O_2^- \cdot$ was 0.600 mL/mg and the substitution degree was 0.624. The antioxidant effect of COSPC on oils and fats was significantly higher than that of COSP. The carboxymethylation modification of COSP could improve its antioxidant effect.

Key words: *Camellia oleifera* seed polysaccharides; carboxymethylation; specific scavenging rate; oils and fats; antioxidation

收稿日期: 2020-01-14; 修回日期: 2020-03-26

基金项目: 江西省教育厅科学技术研究项目 (GJJ161055)

作者简介: 周丽明 (1980), 女, 讲师, 硕士, 研究方向为生物活性物质 (E-mail) 312140@sru.edu.cn。

油茶, 茶科山茶, 是主要种植在我国南方地区的木本油料植物, 也是世界四大木本食用油源树种之一^[1]。油茶籽是油茶的种子, 含油量为 25% ~ 35%^[2], 榨油后剩余大量的油茶粕; 油茶粕中含有脂肪、茶皂素、蛋白质、多糖、咖啡碱等多种成分^[3]。

油茶起源于我国,主产地也在我国,从油茶粕中提取茶籽多糖等生物活性物质的研究也主要集中在国内。目前,已有茶籽多糖的提取工艺^[4-7]和降血糖^[8-9]、清除亚硝酸盐、清除·OH和 $O_2^- \cdot$ ^[4,10-11]、抗凝血和抗血栓^[12]、提高肉鸡生长性能^[13]、改善猪的生长性能^[14]等生物功能方面的报道,凸显出茶籽多糖具有广阔的应用前景。

食用植物油中含有甾醇、生育酚、多酚、 β -胡萝卜素等生物活性物质,其中生育酚和多酚具有抗氧化作用^[15-16]。但在油脂精炼过程中会造成生物活性物质减少,因此添加油脂抗氧化剂就成为保障油脂品质的一种常见方法^[17]。目前,食用油脂天然抗氧化剂分为油源性天然抗氧化剂和非油源性天然抗氧化剂^[18]。油源性天然抗氧化剂来源于油料,既能保障油脂品质,又能加强油料的综合利用,从而具有重要的经济和社会价值。目前,将茶籽多糖作为油源性油脂抗氧化剂的研究还不多见。本项目组的前期研究^[19]表明,茶籽多糖对油脂具有一定的抗氧化作用,但效果比传统的油脂抗氧化剂稍弱。多糖的生物功能与其结构有着紧密联系,通过修饰多糖结构以加强其生物功能已成为增强多糖应用价值的一条有效途径。

目前,对多糖进行结构修饰的化学方法主要有硫酸化修饰、羧甲基化修饰、乙酰化修饰、硒化修饰和磷酸化修饰等。羧甲基化修饰因具有试剂易得、成本低、制备方法简单、生成物无毒或低毒等特点而受到学者们的青睐^[20]。房斐等^[21]对苹果渣多糖进行羧甲基化修饰以提高其溶解度;曹莉莉等^[22]研究羧甲基化修饰余甘多糖以改善其部分生物活性;Wang等^[23]对粒毛盘菌(*Lachnum*)多糖进行羧甲基化修饰提高了该多糖抗氧化、降血糖的生物活性;李霞等^[24]对肠浒苔多糖进行羧甲基化修饰以增强多糖的抗氧化活性。但尚未见对茶籽多糖进行羧甲基化修饰的报道。研究多糖羧甲基化修饰的条件时大多以多糖羧甲基化取代度为衡量指标。从文献^[22-24]的研究结果可以看出,多糖的羧甲基化取代度与多糖的抗氧化活性之间并无明确关系,并且在羧甲基化修饰时会损失部分多糖,考虑到对茶籽多糖进行羧甲基化结构修饰的目的是提高其抗氧化活性,本研究以一氯乙酸钠为羧甲基化试剂,乙醇为反应溶剂,羧甲基化茶籽多糖对 $O_2^- \cdot$ 的比清除率为茶籽多糖羧甲基化修饰的衡量指标,通过单因素试验和正交试验,考察乙醇体积分数,茶籽多糖与NaOH、一氯乙酸钠的质量比,反应温度,反应时间对

羧甲基化茶籽多糖对 $O_2^- \cdot$ 的比清除率的影响,确定茶籽多糖以增加抗氧化性为目的的结构修饰条件,并研究茶籽多糖羧甲基化修饰前后对油脂的抗氧化作用,为茶籽多糖开发为天然油脂抗氧化剂和加强油茶粕的综合利用提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

油茶粕,江西华尔圣实业有限公司提供。金龙鱼食用植物调和油,购于超市,氯仿、正丁醇、三羟甲基氨基甲烷、盐酸、邻苯三酚、乙二胺四乙酸、柠檬酸、特丁基对苯二酚、乙醚、无水乙醇、丙酮、氢氧化钠、一氯乙酸钠等均为分析纯。

UV-2102. PC型紫外可见分光光度计,尤尼柯上海仪器有限公司;HH-6数显恒温水浴锅,江西省博力仪器设备有限公司;AL204型电子天平,梅特勒-托利多仪器上海有限公司;TGL-16C型离心机,上海安亭科学仪器厂;FD-1A-50型真空冷冻干燥机,上海继谱电子科技有限公司;GZX-9076MBF型电热恒温鼓风干燥箱,上海博迅实业有限公司医疗设备厂。

1.2 试验方法

1.2.1 茶籽多糖制备

以油茶粕为原料,按文献^[6]操作,经80%乙醇沉淀,离心,丙酮和乙醚分别洗涤沉淀,真空冷冻干燥后得茶籽多糖。

1.2.2 茶籽多糖羧甲基化修饰及其对 $O_2^- \cdot$ 的比清除率测定

准确称取250 mg茶籽多糖,加入25 mL一定体积分数的乙醇溶液,在一定温度下充分搅拌1 h以混匀,然后加入一定质量的NaOH,搅拌1 h以使多糖充分碱化,再缓慢加入一定质量的一氯乙酸钠,继续搅拌一定时间后,自来水辅助快速冷却至室温,冰醋酸调pH至7.0,加入同体积无水乙醇,4℃静置12 h,4 500 r/min离心10 min,将沉淀用蒸馏水溶解并定容至500 mL,得羧甲基化茶籽多糖(COSPC)溶液。

按文献^[25]操作,测定羧甲基化茶籽多糖溶液对 $O_2^- \cdot$ 的清除率,然后按下式计算羧甲基化茶籽多糖对 $O_2^- \cdot$ 的比清除率。同时做平行试验。

羧甲基化茶籽多糖对 $O_2^- \cdot$ 的比清除率 = 羧甲基化茶籽多糖溶液对 $O_2^- \cdot$ 的清除率/茶籽多糖溶液质量浓度

茶籽多糖溶液质量浓度 = 茶籽多糖质量(mg)/500 mL

1.2.3 羧甲基化茶籽多糖取代度的测定

在最佳羧甲基化修饰条件下按1.2.2操作,离心后的沉淀真空冷冻干燥即为羧甲基化茶籽多糖。按文献[21]操作,测定羧甲基化茶籽多糖取代度。

1.2.4 茶籽多糖羧甲基化修饰前后对油脂的抗氧化作用

以30%乙醇为溶剂,配制质量浓度分别为5、10 mg/mL的羧甲基化茶籽多糖溶液和茶籽多糖溶液。采用Schaal烘箱法研究茶籽多糖羧甲基化修饰前后对食用油脂的抗氧化作用。准确称取50.0 g食用调和油8份,分别置于250 mL锥形瓶中,其中2份分别加入1 mL 5 mg/mL的茶籽多糖溶液和羧甲基化茶籽多糖溶液,使多糖添加量为0.01%;2份分别加入1 mL 10 mg/mL的茶籽多糖溶液和羧甲基化茶籽多糖溶液,使多糖添加量为0.02%;以不添加任何物质的食用调和油为空白对照;以添加1 mL 30%乙醇溶液的食用调和油为阴性对照;以分别加入1 mL 10 mg/mL柠檬酸的30%乙醇溶液、1 mL 10 mg/mL特丁基对苯二酚的30%乙醇溶液的食用调和油为阳性对照。同时做平行试样。将全部样品混合均匀后置于(65 ± 1)°C恒温干燥箱中强化贮存,定时振荡混匀并改变样品在干燥箱中的相对位置,每隔2 d取样,按照GB/T 5009.37—2003测定过氧化值。研究茶籽多糖羧甲基化修饰前后对食用油脂的抗氧化作用,并与10 mg/mL的柠檬酸和特丁基对苯二酚溶液比较对食用油脂的抗氧化效果。

2 结果与分析

2.1 单因素试验

2.1.1 乙醇体积分数对羧甲基化茶籽多糖对 $O_2^- \cdot$ 的比清除率的影响

在茶籽多糖与NaOH、一氯乙酸钠的质量比1:3:2,反应温度60°C,反应时间4 h的条件下,考察乙醇体积分数对羧甲基化茶籽多糖对 $O_2^- \cdot$ 的比清除率的影响,结果见图1。

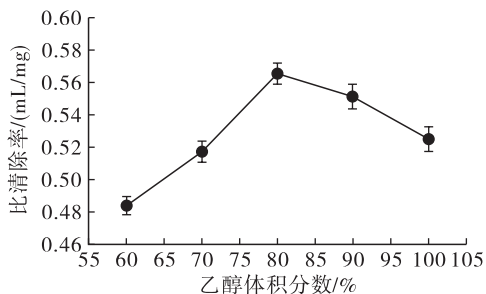


图1 乙醇体积分数对羧甲基化茶籽多糖对 $O_2^- \cdot$ 的比清除率的影响

由图1可知:乙醇体积分数从60%增加至80%时,羧甲基化茶籽多糖溶液对 $O_2^- \cdot$ 的比清除率随着乙醇体积分数的增加而增加;乙醇体积分数超过80%后,羧甲基化茶籽多糖溶液对 $O_2^- \cdot$ 的比清除率有所下降。这可能是因为当乙醇体积分数过高时,茶籽多糖的溶解性下降,减少了茶籽多糖分子与醚化试剂一氯乙酸钠之间的分子碰撞,特别是一氯乙酸钠与碱化茶籽多糖的羟基氧原子^[26]之间的接触频率减少,从而降低了茶籽多糖的羧甲基化程度,减弱了羧甲基化茶籽多糖对 $O_2^- \cdot$ 的比清除率。因此,确定乙醇体积分数为80%。

2.1.2 茶籽多糖与NaOH、一氯乙酸钠的质量比对羧甲基化茶籽多糖对 $O_2^- \cdot$ 的比清除率的影响

在乙醇体积分数80%、反应温度60°C、反应时间4 h的条件下,考察茶籽多糖与NaOH、一氯乙酸钠的质量比对羧甲基化茶籽多糖对 $O_2^- \cdot$ 的比清除率的影响,结果见图2。

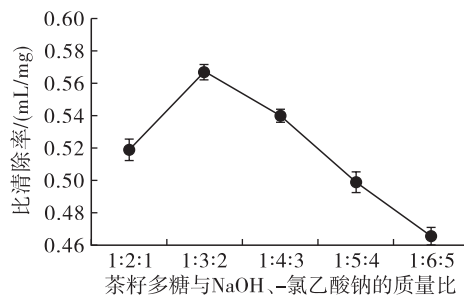


图2 茶籽多糖与NaOH、一氯乙酸钠的质量比对羧甲基化茶籽多糖对 $O_2^- \cdot$ 的比清除率的影响

由图2可知:随着NaOH和一氯乙酸钠用量的增加,羧甲基化茶籽多糖溶液对 $O_2^- \cdot$ 的比清除率也增加;当茶籽多糖与NaOH、一氯乙酸钠的质量比超过1:3:2后,羧甲基化茶籽多糖溶液对 $O_2^- \cdot$ 的比清除率下降较快。这可能是因为茶籽多糖与NaOH、一氯乙酸钠质量比从1:2:1增加到1:3:2时,NaOH对茶籽多糖的碱化以及一氯乙酸钠对碱化茶籽多糖的醚化越来越充分;当NaOH用量进一步增加时,过强的碱性造成茶籽多糖的降解,以及碱化茶籽多糖后剩余的NaOH与一氯乙酸钠发生副反应产生羧酸钠^[26]而消耗了醚化试剂造成茶籽多糖取代度下降,影响了羧甲基化茶籽多糖溶液对 $O_2^- \cdot$ 的比清除率。因此,确定茶籽多糖与NaOH、一氯乙酸钠的质量比为1:3:2。

2.1.3 反应温度对羧甲基化茶籽多糖对 $O_2^- \cdot$ 的比清除率的影响

在乙醇体积分数80%,茶籽多糖与NaOH、一氯乙酸钠的质量比1:3:2,反应时间4 h的条件下,考

察反应温度对羧甲基化茶籽多糖对 $O_2^- \cdot$ 的比清除率的影响,结果见图3。

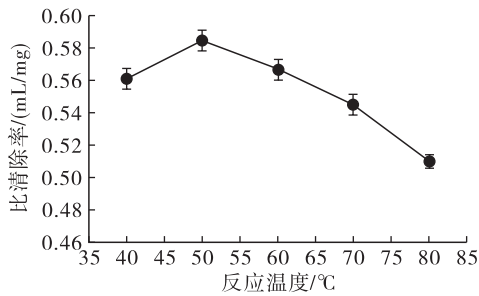


图3 反应温度对羧甲基化茶籽多糖对 $O_2^- \cdot$ 的比清除率的影响

由图3可知,反应温度升高,分子热运动加快,羧甲基化取代度较高,羧甲基化茶籽多糖溶液对 $O_2^- \cdot$ 的比清除率提高,在 50°C 时比清除率达到最大值。随着反应温度进一步提高,可能因为 NaOH 造成部分茶籽多糖降解,以及在高温下乙醇挥发加快,乙醇浓度降低,一氯乙酸钠与水发生副反应产生羟乙酸^[26],导致茶籽多糖羧甲基化程度减弱,降低了羧甲基化茶籽多糖溶液对 $O_2^- \cdot$ 的比清除率。因此,确定反应温度为 50°C 。

2.1.4 反应时间对羧甲基化茶籽多糖对 $O_2^- \cdot$ 的比清除率的影响

在乙醇体积分数 80%,茶籽多糖与 NaOH、一氯

乙酸钠的质量比 1:3:2,反应温度 50°C 的条件下,考察反应时间对羧甲基化茶籽多糖对 $O_2^- \cdot$ 的比清除率的影响,结果见图4。

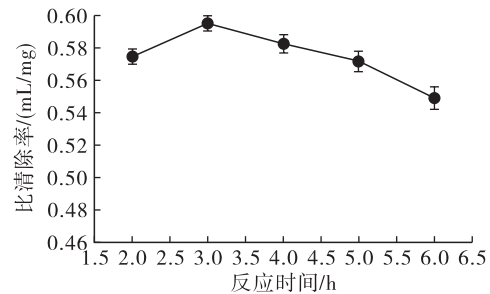


图4 反应时间对羧甲基化茶籽多糖对 $O_2^- \cdot$ 的比清除率的影响

由图4可知:随着反应时间从 2 h 延长至 3 h 时,醚化充分,羧甲基化取代度提高,在反应时间为 3 h 时羧甲基化茶籽多糖溶液对 $O_2^- \cdot$ 的比清除率达到最大;反应时间超过 3 h 后,NaOH 对茶籽多糖作用的时间也有所延长,可能造成茶籽多糖少量降解,使羧甲基化茶籽多糖溶液对 $O_2^- \cdot$ 的比清除率缓慢下降。因此,确定反应时间为 3 h。

2.2 正交试验

以羧甲基化茶籽多糖对 $O_2^- \cdot$ 的比清除率为衡量指标,在单因素试验的基础上设计了 $L_9(3^4)$ 正交试验。正交试验设计及结果见表1。

表1 正交试验设计及结果

试验号	A 乙醇体积分数	B 茶籽多糖与 NaOH、一氯乙酸钠的质量比	C 反应温度	D 反应时间	羧甲基化茶籽多糖对 $O_2^- \cdot$ 的比清除率/(mL/mg)
1	1(80%)	1(1:2:1)	1(40°C)	1(2 h)	0.502
2	1	2(1:3:2)	2(50°C)	2(3 h)	0.598
3	1	3(1:4:3)	3(60°C)	3(4 h)	0.539
4	2(90%)	1	2	3	0.507
5	2	2	3	1	0.533
6	2	3	1	2	0.501
7	3(100%)	1	3	2	0.497
8	3	2	1	3	0.529
9	3	3	2	1	0.511
k_1	0.546	0.502	0.511	0.515	
k_2	0.514	0.553	0.539	0.532	
k_3	0.512	0.517	0.523	0.525	
R	0.034	0.051	0.028	0.017	

从表1可以看出,4种因素对羧甲基化茶籽多糖对 $O_2^- \cdot$ 的比清除率影响的主次顺序依次为茶籽多糖与 NaOH、一氯乙酸钠的质量比 > 乙醇体积分数 > 反应温度 > 反应时间。直观分析茶籽多糖羧甲基化修饰的最佳条件是 $A_1B_2C_2D_2$,即乙醇体积分数 80%,茶籽多糖与 NaOH、一氯乙酸钠的质量比

1:3:2,反应温度 50°C ,反应时间 3 h,与单因素试验结果一致。在最佳条件下进行了 3 次验证试验,羧甲基化茶籽多糖对 $O_2^- \cdot$ 的比清除率分别为 0.603、0.599、0.597 mL/mg,平均值为 0.600 mL/mg;按 1.2.3 操作,测定其取代度分别为 0.631、0.626、0.616,平均值为 0.624。较未进行羧甲基化修饰的

茶籽多糖对 $O_2^- \cdot$ 的比清除率 $0.461 \text{ mL/mg}^{[19]}$ 有大幅度提高,说明在该条件下对茶籽多糖进行羧甲基化修饰是可靠且有效的。因此,确定此条件为以羧甲基化茶籽多糖对 $O_2^- \cdot$ 的比清除率为衡量指标的羧甲基化修饰茶籽多糖的最佳工艺条件。

2.3 茶籽多糖羧甲基化修饰前后对油脂的抗氧化作用(见图5)

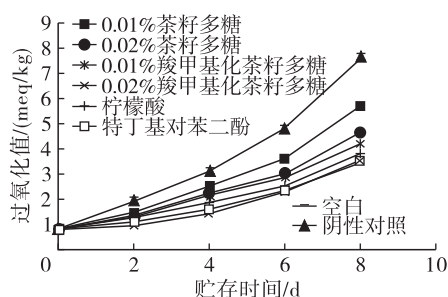


图5 茶籽多糖羧甲基化修饰前后对油脂的抗氧化作用

从图5可以看出:茶籽多糖羧甲基化修饰前后均有延缓油脂氧化的效果,羧甲基化茶籽多糖对油脂的抗氧化作用明显强于茶籽多糖,当羧甲基化茶籽多糖的添加量为0.02%时,在贮存时间6d前其对油脂的抗氧化效果要强于传统的油脂抗氧化剂——柠檬酸和特丁基对苯二酚;但在试验后期(6d后),羧甲基化茶籽多糖对油脂的抗氧化效果略弱于特丁基对苯二酚,可能是因为作为天然物质的茶籽多糖在稳定性方面要稍差些。结果表明,茶籽多糖进行羧甲基化修饰有利于提高茶籽多糖的抗氧化效果。多糖羧甲基化修饰后多糖链结构特征发生改变^[27],多糖的水溶性增加^[28],造成多糖抗氧化活性增加,说明多糖在羧甲基化修饰后活性极性基团外露,从而使多糖更易于与氧化性物质反应从而保护油脂被氧化和提高多糖对 $O_2^- \cdot$ 的比清除率。

3 结论

根据单因素试验和正交试验,本研究确定以羧甲基化茶籽多糖对 $O_2^- \cdot$ 的比清除率为衡量指标的羧甲基化修饰茶籽多糖的最佳工艺条件为乙醇体积分数80%,茶籽多糖与NaOH、一氯乙酸钠的质量比1:3:2,反应温度50℃,反应时间3h。在最佳条件下,羧甲基化茶籽多糖对 $O_2^- \cdot$ 的比清除率达到0.600 mL/mg,取代度达到0.624,较未羧甲基化修饰的茶籽多糖对 $O_2^- \cdot$ 的比清除率有大幅度提高。羧甲基化茶籽多糖对油脂的抗氧化效果可比肩特丁基对苯二酚,但其稳定性方面还有待于进一步提高,这也是今后的研究方向。

参考文献:

- [1] 龙学为,游国庆. 锦屏县油茶产业现状及发展对策探讨[J]. 贵州林业科技,2007,35(2):62-64.
- [2] 肖志红,陈永忠. 油茶加工利用研究综述[J]. 林业科技开发,2005,19(2):10-13.
- [3] 王明乐,房婉萍,黎星辉. 茶籽多糖的提纯、理化特征和生物活性研究进展[J]. 食品科学,2014,35(7):280-285.
- [4] 张智敏,夏伯侯,周万猛,等. 微波辅助提取茶籽多糖的工艺优化及其体外抗氧化活性评价[J]. 中国油脂,2017,42(4):131-135.
- [5] 周丽明,张勇,林弘. 油茶饼粕中醇溶性茶籽多糖提取条件[J]. 江苏农业科学,2013,41(2):240-242.
- [6] 王艾平,周丽明,张勇,等. 水溶性茶籽多糖提取条件研究[J]. 上饶师范学院学报,2012,32(6):70-73.
- [7] 李博,屠幼英,梅鑫,等. 响应面法优化超临界CO₂提取茶籽多糖的工艺研究[J]. 高校化学工程学报,2010,24(5):897-902.
- [8] 张宽朝,马婉燕,文汉. 油茶籽多糖降血糖作用的初步研究[J]. 食品工业科技,2014,35(2):337-339,345.
- [9] JIN R S, GUO Y H, XU B Y, et al. Physicochemical properties of polysaccharides separated from *Camellia oleifera* Abel seed cake and its hypoglycemic activity on streptozotocin-induced diabetic mice[J]. Int J Biol Macromol, 2019,125:1075-1083.
- [10] XU Z, LI X, FENG S L, et al. Characteristics and bioactivities of different molecular weight polysaccharides from camellia seed cake[J]. Int J Biol Macromol, 2016,91:1025-1032.
- [11] 胡平平,李加兴,李忠海,等. 油茶饼粕茶皂素与多糖综合提取工艺[J]. 食品科技,2012,37(2):196-200,204.
- [12] 王淑如,王丁刚. 茶叶多糖的抗凝血及抗血栓作用[J]. 中草药,1992,23(5):254-256.
- [13] 袁钟宇,张石蕊,贺喜,等. 茶籽多糖及茶皂素对肉鸡生长性能和肠道微生物的影响[J]. 中国畜牧杂志,2010,46(7):28-31.
- [14] 李学军,朱良. 茶籽多糖对生长猪生长性能及抗氧化能力的影响[J]. 广东饲料,2010,19(7):17-18.
- [15] 王瑛瑶,魏翠平,段章群,等. 精炼对大豆油和菜籽油中主要微量成分的影响研究[J]. 中国粮油学报,2014,29(10):47-50,55.
- [16] 张亮,李世刚,曹培让,等. 制油工艺对菜籽油微量成分和氧化稳定性的影响[J]. 中国油脂,2017,42(2):1-6.
- [17] 蒋汉良,倪勤学,高前欣,等. 3种天然抗氧化剂对栀子果油氧化稳定性的影响[J]. 中国油脂,2018,43(1):31-33.

- [3] 赵殷勤, 张晖, 郭晓娜, 等. 米渣蛋白和大米蛋白的结构及性质比较[J]. 粮食与饲料工业, 2010 (9): 22-24.
- [4] 罗舜菁, 耿勤, 颜小燕, 等. 不同脱脂条件下米渣蛋白的结构及功能性质[J]. 食品科学, 2017 (5): 202-207.
- [5] YANG L, CHEN J H, LÜ J, et al. Rice protein improves adiposity, body weight and reduces lipid level in rats through modification of triglyceride metabolism[J]. Lipids Health Dis, 2012, 11: 1-10.
- [6] 王章存, 姚惠源. 大米蛋白质的酶法水解及其性质研究[J]. 中国粮油学报, 2003, 18 (5): 5-8.
- [7] 崔沙沙, 钟俊楨, 方冲, 等. 不同低水解度的大米蛋白溶解性与结构变化的关系[J]. 食品工业科技, 2016 (7): 86-91.
- [8] 鲁倩. 大米蛋白糖基化改性及其体外抗氧化活性的研究[D]. 长沙:中南林业科技大学, 2015.
- [9] WANG H B, WANG J, LÜ Z J, et al. Preparing oligopeptides from broken rice protein by ultrafiltration-coupled enzymatic hydrolysis[J]. Eur Food Res Technol, 2013, 236: 419-424.
- [10] 沈敏江, 王文辉, 刘丽, 等. 核桃蛋白有限酶解增溶改性的工艺研究[J]. 中国粮油学报, 2015, 30 (8): 93-98.
- [11] MONIKA B G, THERESIA H H, NESLI S, et al. Foaming characteristics of oat protein and modification by partial hydrolysis[J]. Eur Food Res Technol, 2018, 244: 2095-2106.
- [12] AGUILAR J G S, DE CASTRO R J S. Optimization of the enzymatic hydrolysis of rice protein by different enzymes using the response surface methodology[J]. Biotechnology, 2018, 8: 372-380.
- [13] 江连洲, 佟晓红, 刘宝华, 等. 酶种类对生物解离大豆蛋白酶解物功能性和苦味的影响[J]. 农业机械学报, 2018, 49 (8): 368-374.
- [14] ZHANG Y W, ZHANG H, WANG L, et al. Influence of the degree of hydrolysis (DH) on antioxidant properties and radical-scavenging activities of peanut peptides prepared from fermented peanut meal[J]. Eur Food Res Technol, 2011, 232: 941-950.
- [15] 罗艳华, 王全杰, 陈沛海, 等. 蛋白水解物水解度测定方法的研究[J]. 皮革与化工, 2017, 34 (2): 26-31.
- [16] SAEHUN M, MALSHICK S, YONG-RO K. Emulsifying properties of proteins isolated from various rice cultivars[J]. Food Bioprocess Technol, 2016, 9: 813-821.
- [17] 赵城彬, 张浩, 鄢健楠, 等. 葡聚糖分子量对玉米醇溶蛋白接枝物结构和乳化性的影响[J]. 农业工程学报, 2018, 34 (14): 288-295.
- [18] AO X L, YU X, WU D T, et al. Purification and characterization of neutral protease from *Aspergillus oryzae* Y1 isolated from naturally fermented broad beans[J]. AMB Express, 2018, 8: 96 [2019-04-06]. <https://doi.org/10.1186/S13568-018-0611-6>.
- [19] GUPTA R, BEG Q, LORENZ P. Bacterial alkaline proteases: molecular approaches and industrial applications[J]. Appl Microbiol Biotechnol, 2002, 59: 15-32.
- [20] LI C H, XU D F, ZHAO M M, et al. Production optimization, purification, and characterization of a novel acid protease from a fusant by *Aspergillus oryzae* and *Aspergillus niger* [J]. Eur Food Res Technol, 2014, 238: 905-917.
- [21] MAURER H R. Bromelain: biochemistry, pharmacology and medical use[J]. Cell Mol Life Sci, 2001, 58: 1234-1245.
- [22] 高进. 木瓜蛋白酶加工过程中的性质及结构研究[D]. 天津:天津科技大学, 2018.
- [23] 李霞, 胡楠, 赵启迪, 等. 肠浒苔多糖的羧甲基化修饰及其抗氧化活性研究[J]. 广西植物, 2019, 39 (11): 1519-1526.
- [24] 周丽明, 张勇, 林国卫, 等. 葛根多糖提取条件的优化及其抗氧化活性的研究[J]. 湖北农业科学, 2012, 51 (19): 4344-4347.
- [25] 王惟帅, 杨世琦. 羧甲基纤维素钠制备及改性研究[J]. 合成纤维, 2018, 47 (10): 24-30.
- [26] XU J, LIU W, YAO W B, et al. Carboxymethylation of a polysaccharide extracted from *Ganoderma lucidum* enhances its antioxidant activities in vitro [J]. Carbohydr Polym, 2009, 78 (2): 227-234.
- [27] WANG X M, ZHANG Z S, ZHAO M X. Carboxymethylation of polysaccharides from *Tremella fuciformis* for antioxidant and moisture-preserving activities [J]. Int J Biol Macromol, 2015, 72: 526-530.
- (上接第49页)
- [18] 李杰, 赵声兰, 陈朝银. 食用油天然抗氧化剂的研究与开发[J]. 食品工业科技, 2015, 36 (2): 373-378.
- [19] 张勇, 周丽明, 黄章平. 比清除率衡量 Sevage 法脱茶籽多糖蛋白的效果[J]. 南方农业学报, 2016, 47 (1): 107-111.
- [20] 谭西, 周欣, 陈华国. 多糖结构修饰研究进展[J]. 食品工业科技, 2019, 40 (4): 341-349, 356.
- [21] 房斐, 陈雪峰, 刘宁, 等. 羧甲基化苹果渣多糖的制备及其表征[J]. 食品科技, 2019, 44 (9): 289-294, 302.
- [22] 曹莉莉, 李亮, 王芳, 等. 羧甲基化修饰余甘多糖及生物活性研究[J]. 中国食品学报, 2017, 17 (10): 57-63.
- [23] WANG Y, HOU G, LI J, et al. Structure characterization, modification through carboxymethylation and sulfation, and in vitro antioxidant and hypoglycemic activities of a polysaccharide from *Lachnum* sp. [J]. Process Biochem, 2018, 72: 177-187.