

寡糖金属螯合物的研究进展

Research progress in the studies of oligosaccharides metal complex

何 洪 常满倩 宋洪波

HE Hong CHANG Man-qian SONG Hong-bo

(福建农林大学食品科学学院, 福建 福州 350002)

(College of Food Science, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou, Fujian 350002, China)

摘要:寡糖金属螯合物因同时具备寡糖和金属离子的生物活性而成为研究热点。文章综述寡糖金属螯合物的制备工艺、产品性质、功能应用等方面的研究进展,并展望寡糖金属螯合物的发展方向和前景。

关键词:寡糖;金属螯合物;研究;应用;进展

Abstract: The research about oligosaccharide-metal chelate, which has the biological activities of oligosaccharides and metal ions, had been becoming a hot topic. In this study, the recent achievements of preparation technology, product properties and functional applications of oligosaccharide-metal chelate were reviewed, and the development direction was also prospected.

Keywords: oligosacchari; metal chelate; research; application; progress

寡糖(oligosaccharides)是自然界存在的低分子量碳水化合物,介于单糖和多糖之间^[1]。分子式为 $(C_6H_{10}O_5)_n$, $n = 2 \sim 9$ ^[2-3]。寡糖具有增强免疫、抗肿瘤、抗炎、抗氧化、抑菌、防癌抗癌、调节肠道菌群和提高营养吸收率(特别是对钙、铁、锌离子的吸收)等诸多生物活性^[4-5]。寡糖与金属离子配位的螯合物更有结构和生物活性的特殊性,不仅可充分发挥寡糖金属螯合物的功能作用,还可降低金属元素在体内易产生内源性自由基而导致细胞膜脂质过氧化造成细胞膜损伤的风险^[6]。早期主要利用无机金属盐补充金属元素,近几年关于多肽金属螯合物和多糖金属螯合物等大分子补充金属元素的研究较多,而关于寡糖金属螯合物的研究较少,且集中在从虾、蟹等甲壳动物中提取的壳寡糖与金属元素的螯合。本文综述了寡糖金属螯合物的制备、产品性质、功能的研究和应用进展,展望其发展方向,以期为寡糖金属螯合物

的研发及应用提供依据。

1 寡糖金属螯合物的制备工艺

就寡糖螯合的金属元素而言,主要有钙、铁、锌、硒、铜、铬等金属离子。寡糖金属螯合物制备工艺流程见图 1。

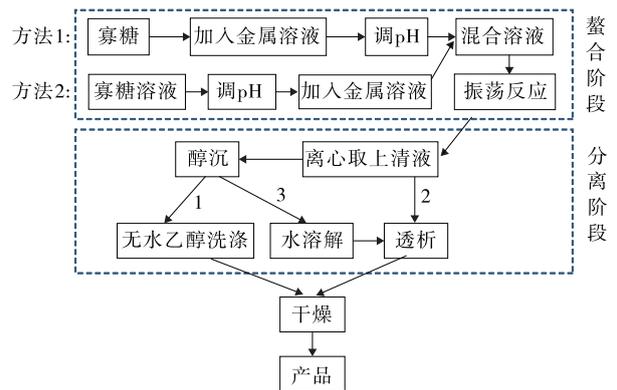


图 1 寡糖金属螯合物制备的基本流程

Figure 1 General preparation process of oligosacchari-metal chelate

寡糖金属螯合物的制备主要包括螯合和分离 2 个阶段。螯合阶段是将寡糖与金属离子进行螯合以制备螯合物,即图 1 中从方法 1 和方法 2 到振荡反应结束。螯合反应阶段有 2 种操作方法,大多数研究者采用方法 1,即先把寡糖(溶液或粉末)与金属溶液混合后,再调节混合液的 pH 值。童春义等^[7]在制备壳寡糖-硒纳米螯合物时,将壳寡糖溶液与亚硒酸钠溶液混合,用冰醋酸调 pH 至 5.0,冰浴搅拌 6 h。任群翔等^[8]用恒压滴液漏斗将硝酸镉溶液缓慢滴加到寡糖溶液中,再调节混合液的 pH 值制备了壳寡糖-镉螯合物。田金花等^[9]将 1.0 g 壳寡糖粉末加入 25 mL Zn^{2+} 溶液(0.5 mol/L)中,用 0.1 mol/L 盐酸调节溶液 pH 值,制备了壳寡糖-锌螯合物。采用相似的方法,毛跟年等^[10]制备了甘露低聚糖-锌螯合物,曲婉秋等^[11]制备了壳寡糖-铬螯合物。以上研究表明方法 1 适用于螯合过程中无沉淀产生的螯合物的制备。

基金项目:福建省区域发展项目(编号:2016N3004);福建农林大学
高科技创新专项基金(编号:CXZX2017020)

作者简介:何洪,女,福建农林大学在读硕士研究生。

通信作者:宋洪波(1966—),男,福建农林大学教授,博士。

E-mail: sghgbode@163.com

收稿日期:2017-08-10

尽管方法1较为通用,但因螯合的金属离子不同,也有采用方法2的。如:方敏等^[6]采用先调节寡糖溶液pH为6,再滴加铁离子溶液的方法制备了甲壳低聚糖-铁螯合物;郭芳宁^[12]以三氯化铁和壳寡糖为原料,通过先调节寡糖溶液的pH值,后加入氯化铁溶液制备出壳寡糖-铁螯合物。方法2多用于寡糖与金属铁离子的螯合,这是因为铁离子在酸性或碱性溶液中易产生氢氧化物沉淀导致与寡糖竞争铁离子,使铁离子的浓度无法固定。因此,该方法更适用于螯合过程中有沉淀产生的螯合物的制备。

第二阶段即分离阶段,是将寡糖金属螯合物从螯合反应后的混合物中分离出来,即图1中从离心取上清液到干燥前的操作步骤。分离方法主要有3种:① 醇沉,即采用无水乙醇醇沉,沉淀再用无水乙醇洗涤数次,该方法生产成本低廉,但操作较为复杂,产品纯度低,且易造成浪费;② 直接透析,该方法操作简单、方便,产品纯度较高,但生产成本低;③ 醇沉后再透析,较仅采用透析的效率高,产品得率较高、纯度高,不足之处在于操作方法较前2种更为复杂、成本高。

2 寡糖金属螯合物的性质

2.1 一般物理性质

寡糖金属螯合物大多呈无定型的粉末状,无臭,易溶于水,在水溶液中接近中性,几乎不溶于乙醇、乙醚等有机溶剂等。但其螯合物的颜色却不尽相同,这是因为金属离子或者寡糖自身所带的颜色不同,螯合物基本与金属离子的颜色一致:寡糖-铁螯合物一般呈棕褐色或棕红色、寡糖-硒螯合物呈黄色、壳寡糖-铜螯合物呈蓝色和壳寡糖-锌螯合物呈浅褐色等。

2.2 稳定性

通常,寡糖与金属配位后的螯合物稳定性较好,可作为口服补充剂,且无游离金属离子所致的胃肠道刺激等副作用。方敏等^[6]向寡糖铁螯合物溶液中加入氢氧化钠、铁氰化钾溶液,无沉淀产生,与硫氰酸钾试液无反应,且在生理pH条件下不发生水解,说明寡糖铁水溶液中几乎无游离的铁离子存在,生成了较为稳定的螯合物。杨秀芳等^[13]向大豆低聚糖-铁(Ⅲ)螯合物水溶液中滴加铁氰化钾溶液,无普鲁氏蓝特殊反应,表明大豆低聚糖铁溶液中无游离铁离子存在,即铁离子没溶出。

2.3 寡糖金属螯合物评价

为了评价和利用寡糖金属螯合物,明确螯合物中金属元素含量以及结构特性是关键。寡糖金属螯合物的评价主要包括结合率和结构构象两个方面。

2.3.1 结合率表征 结合率是指寡糖金属螯合物中金属元素质量与螯合物质量的比值。目前较为常用的测定金属结合率的方法有原子吸收光谱法和紫外分光光度法。吴海歌^[14]用原子吸收光谱法测得硒化卡拉胶中硒结合率分别为30 μg/mg;郭芳宁等^[12]用原子吸收光谱法测得壳寡糖-铁螯合物中铁结合率为27.6 mg/g;方敏等^[15]和金黎明等^[16]用紫外分光光度法分别测出甲壳低聚糖-硒螯合物和硒化壳寡糖中硒结合率为575.6 μg/g、9.02 mg/g;杨秀芳等^[13]采用紫外

分光光度法测得大豆低聚糖铁(Ⅲ)、硒(Ⅳ)螯合物中铁、硒的结合率分别为0.089 8%、0.035 4%。虽然这2种测定方法均具有较好的稳定性和较高的准确度,其中原子吸收光谱法分析速度快、效率高、操作简便,但仪器较昂贵^[17-18],因此可根据实际情况选择合适的测定方法。

2.3.2 结构表征 国内外对寡糖金属螯合物结构的分析主要分为超微结构观测和分子结构测定。

超微结构又称为亚显微结构,是指能在电子显微镜下看到直径<0.2 μm的细微结构。主要采用透射电子显微镜(TEM)和扫描电镜(SEM)对其超微结构进行分析。TEM是把经加速和聚集的电子束投射到非常薄的样品上,通过电子穿透样品成像,获得的是螯合物某个剖面的组织形态,通常其分辨率可达到0.1~0.2 nm;SEM是介于透射电镜和光学显微镜之间的一种微观形貌观察手段,主要利用二次电子信号成像来观察样品的表面或断面的组织形态,其分辨率为5~10 nm。TEM的分辨率较SEM高,可以观察到原子晶格,但TEM不可以观测螯合物的表面形貌。童春义等^[7]对壳寡糖硒纳米配合物进行形态学表征,通过TEM检测发现螯合物呈圆球形,其平均直径100 nm,颗粒堆积排列成线状。Mao Kai等^[19]采用TEM和SEM对低聚异麦芽糖-铁螯合物进行表征,使其更好地分析其微观结构,结果表明螯合物呈纳米不规则球状,平均粒径为26.31 nm,并且呈现聚集状态,相对较稳定,这是因为寡糖的聚合度较高,与铁螯合后并未改变其性质。由此可见,纳米水平上表现出的颗粒大小及形态因寡糖金属螯合物种类的不同而不同。

分子结构表征的方法主要有紫外光谱(UV)、红外光谱(IR)、核磁共振(NMR)、圆二色谱(CD)、X射线(XRD)、光电子能谱(XPS)、热分析以及元素分析等。UV和IR应用的最为广泛,但这2种方法仅能对寡糖金属螯合物的结构做出推测,而不能测出其精细结构和解释作用机理。NMR、CD、XRD以及XPS等也被陆续用来分析寡糖与金属离子的相互作用。其中,CD和X射线衍射的应用近年也得到迅速发展,是因为CD能从物质的二级结构分析其立体结构,X射线衍射能够准确分析晶体结构及测定表面元素组成和化学状态。毛跟年等^[10]采用UV和IR对甘露寡糖-锌进行表征,紫外扫描显示寡糖锌的最大吸收波长较寡糖向左偏移了4~5 nm,证明寡糖与锌发生了配位;红外光谱表明寡糖分子中C₂、C₃、C₆位上的一OH均具有较强的反应活性,由此得出主要是羟基与锌离子发生配位作用。吴海歌^[14]、况伟^[20]和李小芳^[21]等都采用UV和IR分别对硒化卡拉胶寡糖、壳寡糖-锌螯合物和壳寡糖-钨(Ⅲ)螯合物进行了表征。XRD表征能反映原料的晶体结构,Mao Kai等^[19]在对低聚异麦芽糖-铁螯合物进行XRD表征时,发现螯合物中没有晶体存在,是高度分散的无定型粉末状螯合物。XPS表征能测试元素的化合价态,有研究^[8]对壳寡糖、壳寡糖-铜和壳寡糖-铈螯合物进行XPS表征,发现壳寡糖-铜和壳寡糖-铈螯合物中壳寡糖的O原子上的电子云密度较壳寡糖降低,结合能增大;硝酸根的O原子和N原子在形成螯合物后,结合能都降低,这是由于壳寡糖参与配位后,其配体中N和O原子的孤对电子离域

作用和硝酸根强的吸电子作用使硝酸根负电荷有所增多。热分析和元素分析能确定螯合物配位时的摩尔比值、推测出螯合物的分子表达式,并能比较判断螯合物和寡糖的热稳定性大小^[22-23]。徐进云等^[24]通过热分析和元素分析表明壳寡糖-铁(Ⅲ)螯合物的热稳定性较壳寡糖本身的高,且螯合物中壳寡糖与 Fe³⁺ 的摩尔配位比为 3:1,并由此确定了配合物的结构式。

3 寡糖金属螯合物的功能及应用

3.1 去除重金属

利用寡糖金属螯合物及其螯合原理来去除重金属主要有 2 种方法:一种是给动物喂食寡糖金属螯合物以去除其体内其它重金属;另一种是利用寡糖与重金属的配位原理,在重金属溶液中加入寡糖以配位成螯合物从而去除重金属。

通过给水产动物喂食寡糖金属螯合物实现去除动物体内的重金属。孙继鹏^[25]比较了壳寡糖金属螯合物[壳寡糖钙(COS-Ca)、壳寡糖镁(COS-Mg)、壳寡糖锌(COS-Zn)、壳寡糖铁(COS-Fe)和壳寡糖稀土(COS-Ree)]分别对栉孔扇贝 Cd 的脱除效果,发现螯合物对其体内 Cd 均有一定的去除作用,其中 COS-Zn 对 Cd 的去除效果最佳,达 80% 以上。李会英^[26]通过养殖大菱鲆幼鱼试验探讨了壳寡糖稀土配合物脱 Cd 的作用,发现 COS-Ree 对 Cd 有一定的脱除作用,还证明 COS-Ree 对鱼体内抗氧化酶体系有一定的修复作用,这是因为 COS-Ree 能脱除使抗氧化酶抵抗能力降低的 Cd 元素。黄国清等^[27]研究了壳寡糖金属螯合物[壳寡糖钙(COS-Ca)、壳寡糖镁(COS-Mg)、壳寡糖锌(COS-Zn)和壳寡糖稀土(COS-Ree)]分别对太平洋牡蛎体内 Cd 的去除能力,当壳寡糖金属螯合物浓度为 100 mg/L,脱除 2 d 即可达到很好的脱 Cd 效果(34.68%);其中 COS-Mg 去除太平洋牡蛎体内 Cd 的效果最佳,是一种非常有潜力的贝类重金属去除剂。因此,寡糖金属螯合物为无公害水产养殖提供了新方法。

寡糖与金属离子通过配位形成螯合物以去除重金属,因此可将寡糖作为净水剂应用于环境保护。已有研究者应用糖基表面活性剂吸附工业废水和硬水中的重金属离子。Nadege Ferlin 等^[28-29]利用糖基表面活性剂(D-葡萄糖苷)螯合废水中的三价铁离子,表明 D-葡萄糖苷表面活性剂能使铁(Ⅲ)从水溶液中去;由于硬水中存在高浓度的二价阳离子(Ca²⁺ 或 Mg²⁺),会降低表面活性剂的去净效率,应用糖基表面活性剂螯合硬水中的 Ca²⁺ 和 Mg²⁺,结果提高了硬水的去垢效率。但这些研究都还只是局限于实验室阶段,尚未大规模应用。

3.2 促进生长发育作用

生命必需元素中金属元素共有 14 种,例如钙、铁、锌和硒等,有些金属元素(铜、锌和稀土元素等)具有生长促进作用^[30-31]。孙丽娜^[32]报道了寡聚半乳糖醛酸-铜螯合物对小鼠生长的促进作用,其生长促进作用较寡聚半乳糖醛酸显著提高,且生长促进作用的大小为:寡糖-铜螯合物>寡糖与 CuSO₄ 的混合物>CuSO₄。M. Castillo 等^[33]研究了寡糖锌对断奶仔猪的生长促进作用,表明螯合物确实能改善仔猪的

生长性能。丁琳琳^[34]以小鼠为试验动物研究壳寡糖-锌螯合物(COS-Zn)对其生长和大脑形态的影响,发现在饲料中添加 COS-Zn(30 mg/kg,以锌计)有助于动物的生长,这是因为 COS-Zn 能增加小鼠的食欲,从而使其体重增加;通过对小鼠的大脑进行石蜡切片和 HE 染色,观察海马的组织形态,表明 COS-Zn 可促进脑部沟回以及海马的发育,这与 COS-Zn 促进蛋白质的合成以及缓解海马神经元的凋亡有关。王中成等^[35-36]比较添加不同水平量的果胶寡糖-锌螯合物(POS-Zn)对肉仔鸡生长性能的影响,发现 POS-Zn 的添加使 1~42 d 龄肉仔鸡的平均日采食量和体重显著增加,且以 600 mg/kg 的添加量较为适宜。白阳^[37]比较了壳寡糖和壳寡糖稀土螯合物(COS-REE)作为刺参饲料添加剂对刺参生长的影响,表明饲料中添加 300 mg/kg 的 COS-REE 能够促进刺参生长,并能相应提高刺参的品质。以上研究表明,寡糖金属螯合物对生长发育具有一定的促进作用。

3.3 医疗保健功效

医疗保健是大家都非常关注的话题,因为其与改善病人生命质量密切相关,已有研究表明寡糖金属螯合物在医疗保健领域有良好的发展前景。

在医疗方面,寡糖金属螯合物具有治疗尿毒症、抑制血管生成等作用。毛跟年等^[38]的研究表明:甘露低聚糖-锌螯合物吸附尿素的最佳条件是尿素溶液初始浓度为 2.0 mg/mL、pH 7.5、反应时间 1.8 h、螯合物的结合率为 40%,在此条件下,尿素吸附量达 66.7 mg/g。由此可知,寡糖-锌螯合物对尿素的吸附容量大,吸附效果好,可为尿毒症的治疗提供新方法。吴海歌等^[44]以鸡胚尿囊膜为模型研究了硒化卡拉胶寡糖抑制血管生成作用,结果表明,硒化卡拉胶寡糖具有抑制血管生成的作用,且与其抑制血管内皮细胞迁移和分化成管作用相关,并且在 50~200 μg/mL 时抑制作用与浓度正相关。

在保健方面,寡糖与人体必需的微量金属元素(铁、硒和铬等)螯合后形成的螯合物水溶性较好,易被人体吸收利用,因此可作为营养补充剂,通过口服或静脉注射补充微量金属元素,对大多数人群,尤其是婴幼儿、孕妇以及老人预防铁、硒和铬等微量元素缺乏极其重要,也为人们补充微量金属元素提供了新的途径。方敏等^[6]制备的甲壳低聚糖硒和曲婉秋等^[11]制备的壳寡糖-铬螯合物,可降低糖尿病空腹血糖,具有改善糖尿病症状的作用。郭芳宁等^[12]制备的壳寡糖-铁螯合物和刘广洋^[39]制备的海藻寡糖-钼螯合物,能清除 DPPH 自由基和羟自由基,具有抗氧化作用。

3.4 其它应用

寡糖金属螯合物还可作为人工模拟酶和快速检测重金属的检测剂,作为一种新兴的研究领域,已显示出寡糖金属螯合物颇具特色的应用潜力。大多数寡糖金属螯合物的配体为环糊精,因环糊精具有不同尺寸的疏水性内腔和亲水的表面,底物分子可在环糊精立体手性空腔内与其结合。环糊精作为配体与金属离子形成客体包结配合物^[40],主要在以下两个方面应用。

(1) 寡糖金属螯合物可作为人工模拟酶具有催化作用。

王秉^[41]利用环糊精为骨架,与Cu(II)形成螯合物,此螯合物可模拟多酚氧化酶发挥其催化作用,通过催化氧化作用把有毒的邻苯二酚转化为邻苯二醌,使其降解为无毒无害的小分子物质。寡糖金属螯合物作为一种新型的仿生催化材料,为环境保护和食品安全提供了一条新途径。

(2)寡糖金属螯合物具有检测重金属的作用,可作为电化学传感器。刘志华等^[42]以 γ -环糊精为骨架与 K^+ 合成新型金属有机骨架螯合物(K^+ -CD-MOFs),利用螯合物修饰电极,成功构建了检测铜的电化学传感器。传感器对铜的检测范围为0.1~91.7 mg/L,检出限为0.018 mg/L。这种新型螯合物具有较好的电化学活性和选择性,可迅速、精准地测定工业废水中 Cu^{2+} 。

4 展望

尽管寡糖金属螯合物还未广泛应用,但研究结果已显现出其具有巨大的发展前景。寡糖金属螯合物既克服了多糖的水溶性差、不易吸收的缺陷,又克服了无机金属盐直接吸收时游离金属离子对消化道不良刺激的副作用。从功能来看,寡糖金属螯合物可以在医疗保健、化学工业以及动物的生长方面发挥至关重要的作用。

虽然寡糖金属螯合物功效众多,其研究取得了一定的进展,但要推广和应用寡糖金属螯合物,还需要进一步做好以下工作,才能为加速寡糖金属螯合物的产业化加工和广泛应用提供保障:①进一步简化操作步骤,使其能够实现工业化制备;②深入研究和明确螯合机理以及螯合物在体内的消化吸收与代谢途径;③研究和明确其使用的方法和量效关系,为新产品开发提供科学依据;④开展毒理学评价,为寡糖金属螯合物的实际应用提供安全保障。

参考文献

- [1] Ji Jing, WANG Ling-chong, WU Hao, et al. Bio-function Summary of Marine Oligosaccharides[J]. International Journal of Biology, 2011, 3(1): 74-86.
- [2] 董权锋, 于荣敏. 寡糖研究新进展[J]. 食品与药品, 2009, 11(7): 63-66.
- [3] 范程瑞, 黎佳颖, 王雨雨, 等. 寡糖及其在动物营养中的研究进展[J]. 饲料工业, 2016, 37(18): 27-31.
- [4] OLIVEIRA D L, WILBEY R A, GRANDISON A S, et al. Milk oligosaccharides: A review[J]. International Journal of Dairy Technology, 2015, 68(3): 305-321.
- [5] 管宁, 韩建东, 李瑾, 等. 天然寡糖的研究进展[J]. 山东农业科学, 2013, 45(7): 141-145.
- [6] 方敏, 曹朝晖, 方垂, 等. 甲壳低聚糖铁(III)、硒配合物的制备及其表征[J]. 微量元素与健康研究, 2004, 16(6): 36-39.
- [7] 童春义, 肖苏尧, 王贝, 等. 壳寡糖-硒纳米植物营养调节剂的研制与应用[J]. 湖南大学学报: 自科版, 2008, 35(10): 60-64.
- [8] 任群翔, 翟玉春, 秦岩. 壳寡糖铜、铋配合物的合成、表征及抗 O_2^- 活性[J]. 中国稀土学报, 2008, 26(4): 385-389.
- [9] 田金花, 杨华, 迟光伟, 等. 壳寡糖锌(II)配合物的合成与结构表征[J]. 高分子通报, 2011(1): 71-74.
- [10] 毛跟年, 齐凤, 李丽维, 等. 甘露低聚糖锌配合物的制备工艺[J]. 食品研究与开发, 2010, 31(3): 1-4.
- [11] 曲婉秋, 唐晓琳, 王秀武. 壳寡糖螯合铬对糖尿病小鼠降血糖作用的研究[J]. 天然产物研究与开发, 2012, 24(5): 605-609.
- [12] 郭芳宁, 李春超, 金黎明, 等. 壳寡糖铁配合物的合成及抗氧化作用[J]. 食品工业科技, 2013, 34(20): 119-121.
- [13] 杨秀芳, 陈梅, 马养民. 大豆低聚糖铁(III)、硒(IV)配合物制备及其表征[J]. 粮食与油脂, 2011(8): 47-49.
- [14] 吴海歌. 硒化卡拉胶寡糖的制备及其抑制血管生成作用研究[J]. 化学与生物工程, 2014(9): 13-16.
- [15] 方敏, 王及科, 曹朝晖, 等. 甲壳低聚糖硒的合成、表征及降血糖作用[J]. 医学理论与实践, 2008, 21(8): 874-876.
- [16] 金黎明, 郝苗, 赵小菁, 等. 硒化壳寡糖的合成及抗氧化作用研究[J]. 大连民族大学学报, 2012, 14(5): 445-448.
- [17] 贺光忠, 秦玫. 原子吸收光谱法与二氮杂菲分光光度法测定水中铁的方法比较[J]. 医学动物防制, 2012(11): 1 289-1 290.
- [18] 关智维, 李梅, 伍伟超. 食品添加剂碳酸钙中铅的测定方法研究[J]. 广东化工, 2017(13): 266-267.
- [19] MAO Kai, LIU Li, MO Ting, et al. Preparation, characterization, and antioxidant activity of an isomaltooligosaccharide-iron complex (IIC)[J]. Journal of Carbohydrate Chemistry, 2015, 34(7): 430-443.
- [20] 况伟. 低聚水溶性壳聚糖与锌的络合[J]. 食品与机械, 2006, 22(1): 15-17.
- [21] 李小芳, 冯小强, 杨声. 壳寡糖及酰化壳寡糖与钨(III)配合物的合成及其与牛血清白蛋白相互作用的对比研究[J]. 化学研究与应用, 2015(9): 1 253-1 257.
- [22] 王金明. 壳寡糖金属配合物的合成及应用研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2009: 20-54.
- [23] 贾辉. 壳寡糖及其金属离子配合物的合成研究[D]. 天津: 天津工业大学, 2017: 23-41.
- [24] 徐进云, 贾辉, 杨俊玲, 等. 壳寡糖铁(III)配位产物的合成与表征[J]. 天津工业大学学报, 2017, 36(2): 25-30.
- [25] 孙继鹏. 壳寡糖金属配合物对扇贝体内重金属的影响[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2009: 65-80.
- [26] 李会英. 壳寡糖稀土配合物对大菱鲆体内镉的影响[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2011: 24-64.
- [27] 黄国清, 李志茹, 朱常龙, 等. 壳寡糖-金属配合物对太平洋牡蛎体内Cd脱除效果的研究[J]. 中国食品学报, 2012, 12(4): 121-126.
- [28] FERLIN N, GRASSI D, OJEDA C, et al. Synthesis of sugar-based chelating surfactants for metal removal from wastewater[J]. Carbohydrate Research, 2008, 343(5): 839-847.
- [29] FERLIN N, GRASSI D, OJEDA C, et al. Calcium chelating sugar-based surfactants for hard-water detergency[J]. Journal of Surfactants & Detergents, 2012, 15(3): 259-264.
- [30] 汪政富. 金属元素在家畜生长中的作用[J]. 金属世界, 1995(5): 26-27.
- [31] 吴彩霞, 刘朝明, 邓凤如, 等. 微量元素的功能及其相互作用[J]. 江西饲料, 2008(6): 13-17.
- [32] 孙丽娜. 寡聚半乳糖醛酸的酶解制备及其铜螯合物对小鼠生长特性的影响[D]. 北京: 中国农业科学院, 2007: 41-49.

(下转第220页)

(上接第 89 页)

- [3] ROSTRON F. Egg handing plants; US, 2895589[P]. 1959-07-21.
- [4] READING J W. Automatic egg orientors; US, 3024889[P]. 1962-03-13.
- [5] GIBBS F P. Egg Orienting mechanism; US, 3075629[P]. 1963-01-29.
- [6] 近藤林. 鶏卵の方向を揃える装置: 日本, 特開平 9-150938[P]. 1997-06-10.
- [7] 山下刚. 卵の方向整理装置: 日本, 特開平 11-147508[P]. 1999-06-02.
- [8] 今井隆之. 鶏卵配向装置: 日本, 特開 2009-51652[P]. 2009-03-12.
- [9] 俞兆志, 林玉藤. 蛋品大小头同向调整装置: 中国, CN201020501239.4[P]. 2011-05-04.
- [10] 蒋焕煜, 徐敏雅, 应义斌, 等. 一种实现禽蛋大小头整序的自动包装设备: 中国, CN201210224686.3[P]. 2013-1-2.
- [11] JIANG Song, SUN Ke, WANG Guo-jiang, et al. Study on the

mechanical automatic orientation regulations about the axial and the turnover motions of eggs[J]. Journal of Food Engineering, 2014, 133(4): 46-52.

- [12] 孙柯, 姜松, 朱红力, 等. 卵形体质量和材质对大小头自动定向运动的影响[J]. 食品与机械, 2014, 30(3): 72-75.
- [13] 姚俊. 禽蛋大小头自动定向中水平偏转角自适应规律研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2015.
- [14] 姜松, 姚俊, 徐斌, 等. 卵形体大小头自动定向过程中水平偏转角影响因素的研究[J]. 现代食品科技, 2015(10): 168-173.
- [15] 朱杰. 卵形体水果大小头自动定向运动规律的研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2016: 13-14.
- [16] 孙柯. 禽蛋大小头自动定向机理及应用研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2014.
- [17] 姜松, 王国江, 漆虹, 等. 禽蛋大小头自动定向排列系统设计[J]. 农业机械学报, 2012, 43(6): 113-117.
- [18] 姜松, 漆虹, 王国江, 等. 禽蛋基本特性参数分析与试验[J]. 农业机械学报, 2012, 43(4): 137-142.

(上接第 208 页)

- [33] CASTILLO M, MARTÍNORÚE S M, TAYLORPICKARD J A, et al. Use of mannanoligosaccharides and zinc chelate as growth promoters and diarrhea preventative in weaning pigs: Effects on microbiota and gut function[J]. Journal of Animal Science, 2008, 86(1): 94-101.
- [34] 丁琳琳. 壳寡糖螯合锌对小鼠学习记忆能力影响的比较研究[D]. 大连: 辽宁师范大学, 2013: 12-32.
- [35] 王中成, 吴学壮, 崔虎, 等. 饲料添加不同水平果胶寡糖螯合锌对肉仔鸡生长性能、免疫功能和血清抗氧化功能的影响[J]. 动物营养学报, 2016, 28(6): 1757-1764.
- [36] WANG Zhong-cheng, YU Hin-min, WU Xue-zhuang, et al. Effects of dietary zinc pectin oligosaccharides chelate supplementation on growth performance, nutrient digestibility and tissue zinc concentrations of broilers[J]. Biological Trace Element

Research, 2016, 173(2): 475-482.

- [37] 白阳. 壳聚糖和壳寡糖及其配合物对刺参生长和品质相关指标的影响[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2015: 28-80.
- [38] 毛跟年, 齐凤, 李丽维, 等. 甘露低聚糖锌配合物对尿素吸附的研究[J]. 陕西科技大学学报, 2009, 27(5): 62-64.
- [39] 刘广洋. 四种海藻寡糖钒配合物的制备及其生物活性的研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2013: 40-68.
- [40] LIU Yu, CHEN Guo-song, CHEN Yong, et al. Cyclodextrins as carriers for cinchona alkaloids: a pH-responsive selective binding system[J]. Organic & Biomolecular Chemistry, 2005, 3(14): 2519-2523.
- [41] 王秉. 环糊精金属配合物模拟多酚氧化酶及其催化性能[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2009: 39-56.
- [42] 刘志华, 纪永升, 张静, 等. 基于环糊精配体骨架化合物的铜离子电化学行为及其检测[J]. 分析测试学报, 2015, 34(8): 939-943.

(上接第 213 页)

- [29] LAKKAKULA N R, MARYBETH L, TERRY W. Rice bran stabilization and rice bran oil extraction using ohmic heating[J]. Bioresource Technology, 2004, 92(2): 157-161.
- [30] SABERIAN H, HAMIDI-ESFAHANI Z, HASSAN A G, et al. Optimization of pectin extraction from orange juice waste assisted by ohmic heating[J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2017, 117(6): 154-161.
- [31] NADIDE S, HOSAHALLI S R, ZHU Song-ming, et al. Ohmic tempering of frozen potato puree[J]. Food Bioprocess Technologies, 2013(6): 3200-3205.
- [32] KIM N H, RYANG J H, LEE B S, et al. Continuous ohmic heating of commercially processed apple juice using five sequential electric fields results in rapid inactivation of Alicyclobacillus acidoterrestris spores[J]. International Journal of Food Microbiology, 2017, 246(4): 80-84.

- [33] CHO W, YOON J Y, CHUNG M. Pasteurization of fermented red pepper paste by ohmic heating[J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2016, 34(4): 180-186.
- [34] ZELL M, LYNG J G, CRONIN D A, et al. Ohmic cooking of whole turkey meat: Effect of rapid ohmic heating on selected product parameters [J]. Food Chemistry, 2010, 120(3): 724-729.
- [35] NGUYEN Loc T, CHOI Won, LEE Seung Hyun, et al. Exploring the heating patterns of multiphase foods in a continuous flow, simultaneous microwave and ohmic combination heater [J]. Journal of Food Engineering, 2013, 116(1): 65-71.
- [36] LEE Seung Hyun, CHOI Won, KIM Chong-Tai, et al. Development of a dual cylindrical microwave and ohmic combination heater for minimization of thermal lags in the processing of particulate foods[J]. LWT-Food Science and Technology, 2015, 63(2): 1220-1228.