

DOI: 10.13652/j.issn.1003-5788.2020.03.039

木聚糖—铁复合物的制备工艺优化及 抗氧化活性研究

Optimization on preparation technology of xylan polysaccharides
iron complex and its antioxidant activities

李霞¹ 孙鹤飞¹ 陶扬妃¹ 陈清¹

LI Xia¹ SUN He-fei¹ TAO Yang-fei¹ CHEN Qing¹

周玉恒² 单杨³ 关媛¹

ZHOU Yu-heng² SHAN Yang³ GUAN Yuan¹

(1. 桂林理工大学化学与生物工程学院, 广西 桂林 541006; 2. 广西植物

研究所, 广西 桂林 541006; 3. 湖南省农科院农产品加工研究所, 湖南 长沙 410125)

(1. College of Chemistry and Bioengineering, Guilin University of Science and Technology, Guilin, Guangxi 541006, China; 2. Guangxi Botanical Research Institute, Guilin, Guangxi 541006, China; 3. Hunan Agricultural Product Processing Institute, Hunan Academy of Agricultural Sciences, Changsha, Hunan 410125, China)

摘要:以木聚糖(Xyl)与三氯化铁为底物,考察 Xyl 与柠檬酸钠质量比、制备温度及 pH 对产物得率的影响,通过响应面法优化以确定木聚糖—铁复合物(XPC)的制备工艺,采用红外光谱及 X-射线衍射对 Xyl 和 XPC 结构进行表征和分析,并对 XPC 的 DPPH 自由基、羟基自由基、超氧阴离子自由基清除能力及还原能力进行研究。结果表明:制备 XPC 的最佳工艺条件为 Xyl 与柠檬酸钠质量比 3:1,制备温度 70 ℃,pH 8.0,该条件下的得率为 66.59%,含铁量为 22.57%。红外光谱及 X-射线衍射分析表明,铁(III)离子成功与 Xyl 螯合且未破坏其基本骨架。XPC 对 DPPH 自由基、羟基自由基、超氧阴离子自由基的最大清除率分别为 73.44%,30.95%,22.72%。与 Xyl 相比,XPC 抗氧化性能显著提高。

关键词:木聚糖;铁复合物;结构特征;抗氧化活性

Abstract: Taking xylan (Xyl) and ferric chloride as substrates, the effects of the mass ratio of Xyl to sodium citrate, reaction temperature and pH on yield rate was investigated by single factor test. Preparation technology of xylan polysaccharides iron complex (XPC) was optimized by response surface methodology. The preliminary structure characterization of Xyl and XPC was

performed by infrared spectroscopy and X-ray diffraction. The DPPH free radical, superoxide anion, hydroxyl radical and reducing power of XPC was also studied. The results showed that the optimum preparation conditions were as follows: the mass ratio of Xyl to sodium citrate of 3:1, reaction temperature of 70 ℃ and pH of 8.0. Under the optimal conditions, the yield of XPC was 66.59%, and the iron content was 22.57%. Infrared spectroscopy and X-ray diffraction confirmed that iron (III) ions were successfully chelated with Xyl without destroying its basic framework. The maximum scavenging rates of XPC to DPPH, hydroxyl and superoxide anion radicals were 73.44%, 30.95% and 22.72%, respectively. Compared with Xyl, the antioxidant activities of XPC significantly increased.

Keywords: xylan; iron complex; structure characteristics; antioxidant activity

木聚糖(Xyl)是自然界中含量丰富的多糖,具有甜度低、热量少、可发酵、润肠通便等特性;对双歧杆菌有显著增殖作用,可促进机体对钙和铁的吸收^[1]。Xyl 常作为促进人体钙、铁吸收,增强人体免疫等的功能性保健品^[2]。此外,Xyl 主链木糖重复单元上的糖基侧链的多变性及羟基的存在为其化学修饰提供了可能^[3]。铁是人体中最重要的微量矿物质之一,对有机体的正常功能,尤其是作为新陈代谢和免疫功能的辅助因子的活性至关重要^[4]。人体内缺乏铁时会出现乏力、免疫力下降及贫血等症状^[5],

基金项目:国家自然科学基金地区基金(编号:31860251)

作者简介:李霞,女,桂林理工大学教授,博士。

通信作者:关媛(1989—),女,桂林理工大学讲师,博士。

E-mail:2019017@glut.edu.cn

收稿日期:2019-12-20

而缺铁性贫血已成为一种世界上常见的营养性疾病。目前,补铁剂主要有无机和有机两种形式,无机铁会导致肠胃不适及口腔异味等^[6-7],因此多糖铁复合物作为一种有机铁补充剂已成为研究热点。

多糖铁复合物具有较理想的稳定性和水溶性,具有免疫保护作用等优点,生物利用度高于无机补铁剂^[8]。肖雄等^[9]研究发现土党多糖铁配合物在 pH 3~12 时可溶且能稳定存在;张喜峰等^[10]研究表明螺旋藻多糖铁配合物具有较高免疫作用与较好的生物活性;Tang 等^[4]研究发现茶多糖铁配合物具有增加铁的吸收和生物利用度的能力。此外,多糖铁复合物具有良好的临床效果,且鲜有不良反应,可作为优良的补铁剂治疗缺铁性贫血^[11]。但关于 Xyl 修饰成多糖铁复合物及生物活性方面的研究鲜有报道。

试验拟以 Xyl 和 FeCl₃ 为底物,采用响应面分析法优化木聚糖-铁复合物(XPC)的制备工艺,通过红外光谱及 X-射线衍射对 Xyl 和 XPC 结构进行表征和分析,并对 Xyl 和 XPC 的抗氧化活性进行研究,以期治疗缺铁性贫血及 Xyl 的开发利用提供参考。

1 材料与方 法

1.1 材料与仪器

Xyl:广西植物研究所;

1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(DPPH):生物试剂,东京化成工业株式会社;

氯化铁、抗坏血酸、氢氧化钠等:国产分析纯;

傅里叶红外光谱仪:IS10 型,美国 Thermo Fisher 公司;

X-射线衍射仪:Xpert³ Power 型,荷兰帕纳公司;

紫外-可见分光光度计:UV760CART 型,上海微谱分析仪器有限公司;

冷冻干燥机:FD-1B-50 型,北京博医康实验仪器有限公司;

离心机:DL-5-B 型,上海安亭科学仪器厂。

1.2 试验方法

1.2.1 XPC 的制备 称取 60 mg Xyl 及 20 mg 柠檬酸钠,用 30 mL 蒸馏水溶解,70 °C 水浴并不断搅拌。先逐滴加入 20% NaOH 溶液调节反应体系 pH 为 8.0,之后缓慢滴加 2.0 mol/L FeCl₃ 溶液并搅拌,重复上述过程,保持反应体系 pH 为 8.0。当反应体系中出现红棕色不溶沉淀时,停止滴加。70 °C 水浴 1 h,4 000 r/min 离心 15 min,收集上层深红棕色离心液,流水透析 24 h,浓缩冷冻干燥,得 XPC。

1.2.2 单因素试验

(1) Xyl 与柠檬酸钠质量比:制备温度 70 °C, pH 8.0,考察 Xyl 与柠檬酸钠质量比(1:1,2:1,3:1,4:1,5:1)对 XPC 得率的影响。

(2) 制备温度:Xyl 与柠檬酸钠质量比 3:1, pH 8.0,考察制备温度(60,70,80,90,100 °C)对 XPC 得率的影响。

(3) pH:Xyl 与柠檬酸钠质量比 3:1,制备温度 70 °C,考察 pH(7.0,7.5,8.0,8.5,9.0)对 XPC 得率的影响。

1.2.3 响应面试验设计 基于单因素试验,以 Xyl 与柠檬酸钠质量比、制备温度、pH 为自变量^[12],XPC 得率为响应量,设计三因素三水平的优化试验^[13]。

1.2.4 XPC 得率的测定 按照邻菲罗啉法^[14]测定吸光度值,根据标准曲线($y = 0.2049x + 0.0031$, $R^2 = 0.9999$,其中 y 为吸光度值, x 为 Fe²⁺ 浓度)计算铁的含量,并按式(1)、(2)分别计算 XPC 中含铁量及 XPC 得率。

$$S = \frac{C}{0.08} \times 100\%, \quad (1)$$

式中:

S——XPC 中含铁量,%;

C——Fe²⁺ 的质量浓度,mg/mL;

0.08——XPC 的浓度,mg/mL。

$$Y = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100\%, \quad (2)$$

式中:

Y——XPC 得率,%;

C₀——螯合前溶液中铁质量浓度,mg/mL;

C₁——为螯合后溶液中铁质量浓度,mg/mL。

1.2.5 XPC 的结构特征

(1) 红外光谱分析:根据文献^[15]。

(2) X 射线衍射分析:根据文献^[16]略作修改,采用 XPert³ Powder 型多功能 X-射线衍射仪(Cu 靶,λ = 1.54056 Å)分析 Xyl 和 XPC 的晶体结构,测试扫描步长为 0.02626°,扫描范围 5°~90°,扫描速度 0.6565°/s。

1.2.6 XPC 的抗氧化活性测定

(1) DPPH 自由基清除能力:参考文献^[17]的方法并略有改动,量取不同浓度的样品液 2.0 mL,加入 0.04 mg/mL DPPH 溶液 2.0 mL(乙醇作为溶剂),室温下混匀后避光反应 30 min,517 nm 处测定吸光值。按式(3)计算 DPPH 自由基清除率。

$$K = \frac{A_c - (A_i - A_j)}{A_c} \times 100\%, \quad (3)$$

式中:

K——DPPH 自由基清除率,%;

A_i——2.0 mL 样品液和 2.0 mL DPPH 乙醇溶液的吸光度;

A_j——2.0 mL 乙醇和 2.0 mL 样品液的混合液的吸光度;

A_c——2.0 mL 乙醇和 2.0 mL DPPH 溶液混合液的吸光度。

(2) 超氧阴离子清除能力:根据文献^[18]。

(3) 羟基自由基清除率能力:参考文献[19]的方法并略作改动,取 9.0 mmol/L FeSO_4 和 9.0 mmol/L 水杨酸—乙醇溶液各 1.0 mL,加入不同浓度的样品溶液 1.0 mL,混均后加入 8.8 mmol/L H_2O_2 溶液 1.0 mL 启动反应,37 °C 水浴 30 min,于 510 nm 处测定吸光度,每组测 3 次,取平均值。在其他条件不变下改动 3 种试剂进行相应试验:蒸馏水代替多糖做空白对照,蒸馏水替换 H_2O_2 溶液测定多糖本底液吸光度,以抗坏血酸替换 XPC 为阳性对照。按式(4)计算羟基自由基清除率。

$$E = \frac{A_0 - (A_x - A_{x_0})}{A_0} \times 100\%, \quad (4)$$

式中:

E ——羟基自由基清除率, %;

A_0 ——空白对照液的吸光度;

A_x ——样品液的吸光度;

A_{x_0} ——多糖本底溶液的吸光度。

(4) 还原性能力:参考杨柳等[20]的方法并略作修改,量取 0.5 mL 不同浓度的样品液于试管,依次加入 0.5 mL 的 1% $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液与 0.5 mL 的 PBS 溶液(0.2 mol/L,

pH 6.7),50 °C 水浴 20 min,冷却,依次加入 0.5 mL 的 10% TCA 溶液,0.5 mL 的 0.1% FeCl_3 溶液及 2.0 mL 蒸馏水,混匀后静置 10 min,于 700 nm 处测定其吸光度值,以抗坏血酸为阳性对照。

1.3 数据分析

采用 Excel 软件和 Design-Expert 8.0.6 软件中的多元线性回归分析程序对试验结果进行处理,所有数据均为 3 次重复试验的平均值。采用 SPSS 17.0 软件进行单因素方差分析, $P < 0.05$ 差异显著, $P < 0.01$ 差异极显著。

2 结果与分析

2.1 单因素试验

由图 1 可知,当 Xyl 与柠檬酸钠质量比为 3:1 时,产物得率最高(62.9%);螯合的最适温度为 70 °C,温度过低不利于 Xyl 与铁离子的螯合,温度过高可能会破坏 Xyl 的自身结构;当 pH 为 8.0 时,XPC 得率最大,说明 pH 的增大有利于 Xyl 的溶解和扩散,但 pH 过高会使 OH^- 与 Xyl 分子的活性基团竞争,与 Fe^{3+} 结合形成沉淀,导致 Fe^{3+} 不能与 Xyl 螯合[21]。

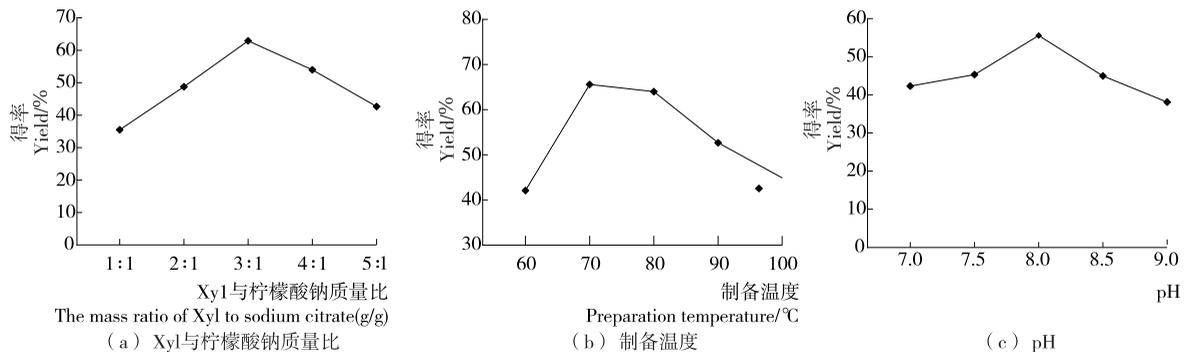


图 1 单因素对 XPC 得率的影响

Figure 1 Effects of single factor on the yield of XPC

2.2 制备工艺优化

2.2.1 响应面试验分析 综合单因素试验结果,以 Xyl 与柠檬酸钠质量比、制备温度和 pH 为影响因素,以 XPC 得率为响应值,根据 Box-Behnken 试验设计原理进行试验设计,因素与水平见表 1,试验设计及结果见表 2。

如表 2 可知,XPC 得率为 46.44%~65.91%,对试验数据进行二次多项式回归拟合,得回归方程:

$$Y = 59.68 + 3.50A + 5.95B + 3.25C + 2.70AB - 1.60AC - 1.30BC - 2.54A^2 - 3.69B^2 + 0.31C^2. \quad (6)$$

2.2.2 响应面回归模型分析 由表 3 可知,模型 $P < 0.01$,说明回归模型具有高度显著性;失拟项 $P = 0.238 1 > 0.05$,说明失拟项不显著;模型 $R^2 = 0.983 3$,表明可用该模型解释 98.33% 的关于各因素与得率之间的关系变化; $R_{\text{adj}}^2 = 0.961 7$,表明回归方程的拟合程度较好,试验误差较小,可信度较高[22],能很好地对 XPC 得率进行分析和

预测。回归模型中一次项 A、B、C 及交互项 AC 影响极显著($P < 0.01$),二次项 (A^2 、 B^2) 具有高度显著性($P < 0.01$);各因素对 XPC 的影响大小依次为 $\text{pH} > \text{制备温度} > \text{Xyl 与柠檬酸钠质量比}$ 。

由图 2 可知,制备温度对 XPC 得率的影响最大,其次是 Xyl 与柠檬酸钠质量比和 pH;Xyl 与柠檬酸钠质量比和制备温度的等高线为椭圆形,说明这两个因素交互作用显著,而 Xyl 与柠檬酸钠质量比和 pH 的等高线以及制

表 1 因素与水平表

Table 1 Factors and levels of response surface analysis

因素	A Xyl 与柠檬酸钠质量比	B 制备温度/°C	C pH
-1	2:1	65	7.5
0	3:1	70	8.0
1	4:1	75	8.5

表 2 响应面试验设计及结果

Table 2 Experiments design and results of response surface analysis

试验号	A	B	C	Y 多糖得率/%
1	1	-1	0	48.53
2	0	0	0	60.91
3	0	1	1	63.34
4	-1	0	-1	48.52
5	-1	0	1	59.91
6	0	-1	-1	46.71
7	0	0	0	58.83
8	1	0	1	63.21
9	0	-1	1	54.13
10	0	0	0	58.71
11	-1	0	0	53.03
12	1	1	0	65.91
13	0	0	0	60.51
14	1	0	-1	58.22
15	0	1	-1	61.13
16	0	0	0	59.51
17	-1	-1	0	46.44

表 3 回归模型方差分析[†]

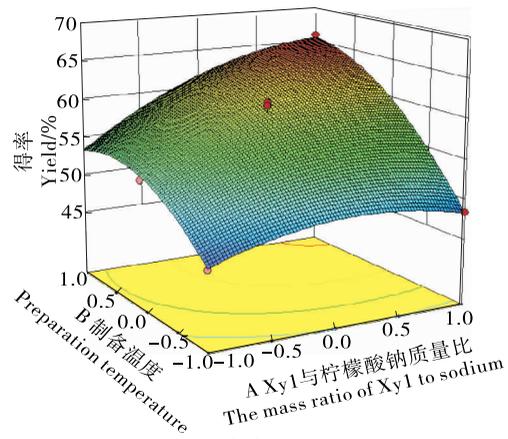
Table 3 Regression model variance analysis results

来源	平方和	自由度	均方和	F 值	P 值	显著性
模型	600.98	9	66.75	45.69	<0.000 1	**
A	98.00	1	98.00	67.07	<0.000 1	**
B	283.22	1	283.22	193.83	<0.000 1	**
C	84.50	1	84.50	57.83	0.000 1	**
AB	29.16	1	29.16	19.96	0.002 9	**
AC	10.24	1	10.24	7.01	0.033 1	*
BC	6.76	1	6.76	4.63	0.068 5	*
A ²	27.16	1	27.16	18.59	0.003 5	**
B ²	57.33	1	57.33	39.24	0.000 4	**
C ²	0.40	1	0.40	0.28	0.615 0	
残差	10.23	7	1.46			
失拟项	6.30	3	2.10	2.14	0.238 1	不显著
误差	3.93	4	0.98			
总和	611.01	16				

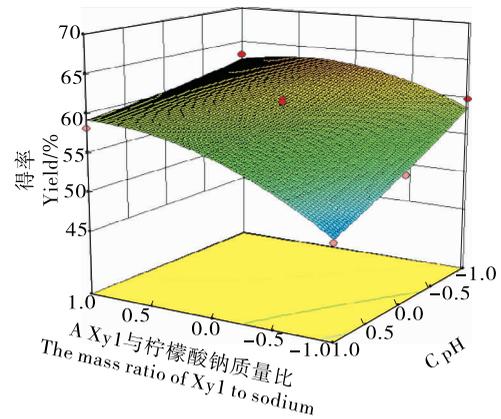
[†] * 表示差异显著 (P<0.05); ** 表示差异极显著 (P<0.01); R²=0.983 3; R_{Adj}²=0.961 7。

备温度和 pH 的等高线皆为圆形,说明 Xyl 与柠檬酸钠质量比和 pH、制备温度和 pH 间的交互作用不明显,与方差分析结果一致。

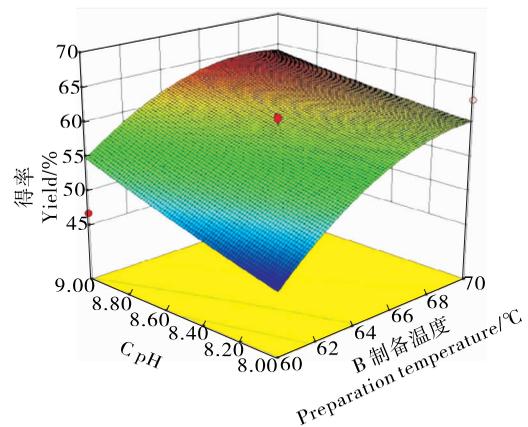
2.2.3 模型验证实验 利用 Design-Expert 8.0.6 软件分析,得到最佳制备条件为 Xyl 与柠檬酸钠质量比为 3.2 : 1、制备温度 70 °C、pH 8.09,此条件下 XPC 得率为 66.59%。



(a) AB



(b) AC



(c) BC

图 2 因素间的交互作用对 XPC 得率的影响

Figure 2 Response surface of yield of XPC affected by different variables

为验证模型的可靠性与方便实际操作,将工艺参数修正为 Xyl 与柠檬酸钠质量比 3 : 1、制备温度 70 °C、pH 8.0,此条件下制备的 XPC 得率为 66.35%,与预测值接近,说明基于响应面法优化工艺可靠。

2.2.4 铁含量的测定 由标准曲线方程得 XPC 中铁含量为 22.57%。王花等^[21]研究的大枣多糖铁复合物中铁

含量为 20.26%；李玉贤等^[23]制备的百合多糖铁中铁(Ⅲ)含量为 20.81%；王峰等^[24]研究的绞股蓝多糖铁中铁含量为 29.14%。结果表明,最佳制备条件下的 XPC 不仅得率可观,铁含量也较高。

2.3 XPC 结构特征

2.3.1 红外光谱分析 由图 3 可知, Xyl 和 XPC 在 3 000 cm^{-1} 处有一强烈的吸收峰,为 XPC 中 -OH 的伸缩振动吸收,峰的强度和形状的差异表明 XPC 的结构中有更多的羟基,与金属离子结合后,该吸收峰趋势较陡,说明多糖中的 -OH 参与了络合反应^[25]; 3 000 ~ 2 900 cm^{-1} 处存在小的吸收峰,为 XPC 中 C-H 的伸缩振动; 1 200 ~ 1 000 cm^{-1} 处的吸收峰是由 C-O 伸缩振动引起的;但在 XPC 光谱中有两个峰值显示一些迁移(1 633, 1 045 cm^{-1}),表明铁(Ⅲ)和 Xyl 有被羟基结合的

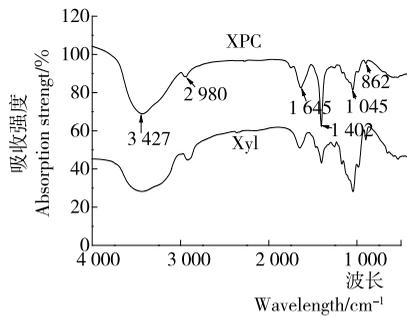


图 3 XPC 和 Xyl 的红外图谱

Figure 3 The infrared spectroscopy spectrum of XPC and Xyl

可能^[4];碳水化合物指纹区 1 000 ~ 400 cm^{-1} 处的吸收带对 XPC 的变化敏感; 862 cm^{-1} 处有一特殊吸收峰,与文献^[26]报道的 $\beta\text{-FeOOH}$ 的特征吸收一致,表明 XPC 中的铁都是以聚合的 $\beta\text{-FeOOH}$ 铁核结构存在的。

2.3.2 X-射线衍射分析 由图 4 可知, Xyl 和 XPC 未出现尖锐的吸收峰,修饰前后粉末衍射图谱趋势基本一致,说明形成复合物后,未破坏多糖结构的基本骨架。XPC 未呈现晶体的趋势,结构基本上是无定形的,与文献^[27]基本一致。此外, XPC 的 X-射线衍射图谱不含 FeCl_3 中的特征衍射峰,表明铁(Ⅲ)可以与 Xyl 螯合并广泛分散在糖链中。

2.4 抗氧化活性分析

由图 5 可知, XPC 对 DPPH 自由基的清除活性较显著,当样品浓度为 0.1 ~ 2.0 mg/mL 时, XPC 对 DPPH 自由基的清除能力呈现一定剂量效应,随样品浓度的增高

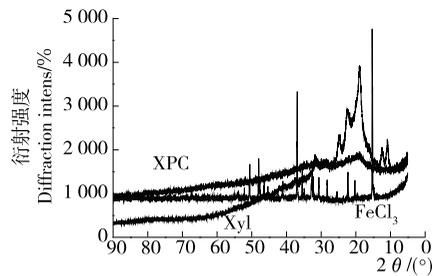
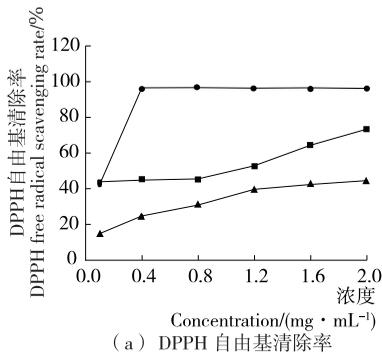
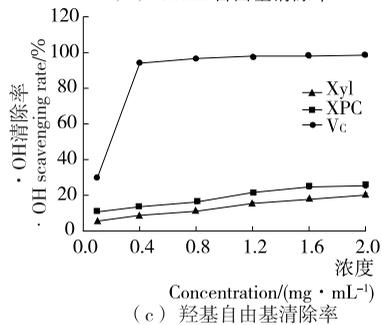


图 4 FeCl_3 、Xyl 及 XPC 的 X-射线衍射图谱

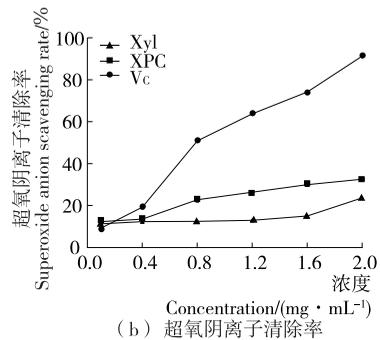
Figure 4 The X-ray diffraction patterns of FeCl_3 , Xyl and XPC



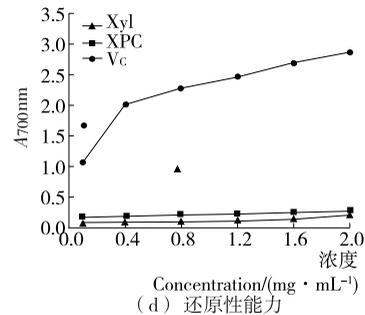
(a) DPPH 自由基清除率



(c) 羟基自由基清除率



(b) 超氧阴离子清除率



(d) 还原性能力

图 5 XPC 的抗氧化活性

Figure 5 Antioxidant activity of XPC

而增大;当样品浓度为 2.0 mg/mL 时,XPC 对 DPPH 自由基的清除率达到最大值 73.44%,比 Xyl 的高 64.48%。当样品浓度为 0.1~2.0 mg/mL 时,XPC 对超氧阴离子的清除率随样品浓度的增高而增大;当样品浓度为 2.0 mg/mL 时,XPC 对超氧阴离子的清除率高达 30.95%,比 Xyl 的高 37.20%。XPC 对清除羟基自由基的能力随样品浓度的增高而增大,当样品浓度为 2.0 mg/mL 时,其对羟基自由基的清除率为 22.72%,比 Xyl 的高 26.36%。当样品浓度为 0.1~2.0 mg/mL 时,Xyl 和 XPC 均具有一定的还原能力,随着样品浓度的增高其还原能力不断增强,但变化不明显,与文献[28]中大分子量的水溶性大豆多糖铁还原能力相似。研究[28]表明,Xyl 自身具有一定的抗氧化活性,与三价铁离子螯合后,其抗氧化活性显著增加,可能与三价铁与 Xyl 共轭引起的结构和分子量的变化有关。据报道[27],相较于多糖自身,合成的平贝母多糖铁配合物抗氧化活性显著增加,与试验结果相似,可能是 Xyl 结构中的羟基与三价铁离子螯合形成复合物,使其抗氧化活性增强[29]。

3 结论

以木聚糖为原料,与 FeCl₃ 螯合形成木聚糖—铁复合物,通过响应面法优化以确定木聚糖—铁复合物的制备工艺。结果表明,最佳制备木聚糖—铁复合物的工艺条件为木聚糖与柠檬酸钠质量比 3:1,制备温度 70 °C,pH 8.0,木聚糖—铁复合物得率为 66.35%,含铁量为 22.57%。红外光谱和 X-射线衍射分析表明 Fe³⁺ 成功与木聚糖螯合,形成了稳定的复合物,结构呈无定形状态。木聚糖分子中存在大量的羟基,由于与铁离子螯合,木聚糖—铁复合物的抗氧化活性明显高于木聚糖。后续可采用动物试验进一步研究木聚糖—铁复合物的毒性和生理功能特性,对木聚糖—铁复合物能否开发为一种新型补铁剂具有重要意义。

参考文献

- [1] 杨益毅. 木聚糖的高温降解及酶解规律的研究[D]. 南京: 南京林业大学, 2006: 3-4.
- [2] 钱莹, 段钢. 新型麦芽四糖酶及其应用[J]. 食品与生物技术学报, 2013, 32(1): 100-101.
- [3] 李和平, 何利霞. 木聚糖的化学修饰及其衍生物的应用研究进展[J]. 化工进展, 2009, 28(11): 1 955-1 964, 1 981.
- [4] TANG Min-min, WANG Dong-feng, HOU Yang-feng, et al. Preparation, characterization, bioavailability in vitro and in vivo of tea polysaccharides-iron complex[J]. European Food Research and Technology, 2013, 236(2): 341-350.
- [5] 董亚茹, 陈贵堂. 多糖铁复合物研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2015, 6(8): 2 890-2 895.
- [6] FLOYD R A, LEWIS C A. Hydroxyl free radical formation from hydrogen peroxide by ferrous iron nucleotide complexes[J]. Biochemistry, 1983, 22(11): 2 645-2 649.
- [7] 王花. 大枣多糖铁(Ⅲ)复合物的合成研究[D]. 西安: 西北大学, 2009: 8-9.
- [8] 王珮珮. 当归多糖铁的药效学及急性毒理研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2008: 10-14.
- [9] 肖雄, 彭梅, 杨娟. 土党参多糖铁配合物的制备及其理化性质[J]. 食品科学, 2015, 36(17): 13-16.
- [10] 张喜峰, 崔晶, 王文琴, 等. 螺旋藻多糖铁配合物制备、抗氧化及淋巴细胞增殖活性分析[J]. 精细化工, 2019, 36(6): 1 097-1 103.
- [11] 韩国雄, 蒋白丽, 沈括, 等. 多糖铁胶囊治疗妊娠合并缺铁性贫血的临床疗效及不良反应观察[J]. 当代医学, 2019, 25(6): 162-164.
- [12] 李霞, 熊峰, 覃献杏, 等. 西番莲果皮多糖微波辅助提取工艺优化及其体外抗氧化性[J]. 食品工业科技, 2018, 39(15): 141-146.
- [13] 舒畅, 夏洁, 徐长远, 等. 响应面法优化天麻多糖铁的制备工艺[J]. 武汉轻工大学学报, 2018, 37(6): 96-101.
- [14] 胡莉, 江昌照, 张静, 等. 邻菲罗啉法测定低聚异麦芽糖铁Ⅲ配合物铁含量及条件优化[J]. 食品与机械, 2016, 32(10): 48-52.
- [15] WANG Li-li, ZHANG Xiao-feng, NIU Ying-ying, et al. Anticoagulant activity of two novel polysaccharides from flowers of *Apocynum venetum* L.[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 124: 1 230-1 237.
- [16] JIANG Qian-qian, GAO Wen-yuan, LI Xia, et al. Characteristics of native and enzymatically hydrolyzed *Zea mays* L., *Fritillaria ussuriensis* Maxim. and *Dioscorea opposita* Thunb. starches[J]. Food Hydrocolloids, 2010, 25(3): 521-528.
- [17] 王羚佳, 舒晓梦, 辛文, 等. 雅津蛋白桑多糖的分离纯化及生物活性研究[J]. 食品与机械, 2018, 34(3): 175-179.
- [18] 陈义勇, 冯燕红. 微波辅助提取银杏叶多糖工艺及其体外抗氧化活性研究[J]. 食品科学, 2012, 33(6): 24-28.
- [19] 刘玥, 刘晓兰, 郑喜群, 等. 复合蛋白酶水解玉米谷蛋白产物的抗氧化活性研究[J]. 食品与机械, 2015, 31(1): 141-145.
- [20] 杨柳, 李伟光, 王瑞雪, 等. 不同抗氧化剂配伍组合对抗氧化能力的影响[J]. 军事医学, 2015, 39(1): 22-25, 51.
- [21] 王花, 樊君, 汤春妮, 等. 大枣多糖铁复合物的制备及表征[J]. 中成药, 2009, 31(10): 1 584-1 587.
- [22] XU Ya-qin, CAI Fei, YU Ze-yuan, et al. Optimisation of pressurised water extraction of polysaccharides from blackcurrant and its antioxidant activity[J]. Food Chemistry, 2016, 194(1): 650-658.
- [23] 李玉贤, 游志恒, 褚意新. 百合多糖铁复合物的合成及其铁含量的测定[J]. 中国实验方剂学杂志, 2010, 16(7): 47-49.
- [24] 王峰, 马万良, 胡振兴, 等. 响应面优化胶股蓝多糖铁复合物制备工艺[J]. 食品工业, 2014, 35(5): 81-86.

(下转第 236 页)

- [29] HARIKRISHNAN S, KALAISELVAM S. Preparation and thermal characteristics of CuO-oleic acid nanofluids as a phase change material[J]. *Thermochimica Acta*, 2012, 533(4): 46-55.
- [30] 熊绍森. 纳米流体热物性及相变蓄冷特性研究[D]. 武汉: 武汉工程大学, 2018: 32.
- [31] 李新芳, 朱冬生, 付文亭, 等. 纳米复合相变蓄冷材料黏度特性的影响因素分析[J]. *化学世界*, 2017, 11(2): 119-123.
- [32] 赵宁波, 郑洪涛, 李淑英, 等. Al₂O₃-H₂O 纳米流体的热导率与粘度实验研究[J]. *哈尔滨工程大学学报*, 2018, 7(1): 60-66.
- [33] BHATTAD A, SARKAR J, GHOSH P. Improving the performance of refrigeration systems by using nanofluids: A comprehensive review [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 82(17): 3 656-3 669.
- [34] DEFRAEYE T, VERBOVEN P, OPARA U L, et al. Feasibility of ambient loading of citrus fruit into refrigerated containers for cooling during marine transport [J]. *Biosystems Engineering*, 2015, 134(7): 20-30.
- [35] 张哲, 郭永刚, 田津津, 等. 冷板冷藏汽车箱体内部温度场的数值模拟及试验[J]. *农业工程学报*, 2013, 29(1): 18-24.
- [36] FIORETTI R, PRINCIPI P, COPERTARO B. A refrigerated container envelope with a PCM (Phase Change Material) layer: Experimental and theoretical investigation in a representative town in Central Italy[J]. *Energy Conversion and Management*, 2016, 122(4): 131-141.
- [37] COPERTARO B, PRINCIPI P, FIORETTI R. Thermal performance analysis of PCM in refrigerated container envelopes in the Italian context-Numerical modeling and validation[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2016, 102(4): 873-881.
- [38] 李细霞, 肖颖, 汤云峰, 等. 分体式冷板冷藏车设计及温度场分析[J]. *包装工程*, 2018(23): 56-61.
- [39] 谢如鹤, 唐海洋, 陶文博, 等. 基于空载温度场模拟与试验的冷藏车冷板布置方式优选[J]. *农业工程学报*, 2017(24): 290-298.
- [40] 谢如鹤, 唐海洋, 陶文博, 等. 基于冷冻肉的冷板冷藏车的数值模拟研究[J]. *冷藏技术*, 2017(2): 32-40
- [41] 陈海洋, 张建业. 蓄冷型运输保温箱在冷链中的应用[J]. *冷藏技术*, 2010, 21(3): 12-16.
- [42] 刘娟. 改性酚醛树脂基泡沫材料的制备与性能研究[D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2017: 15.
- [43] BOJAN A, ACIU C. Optimal technologies for External thermal insulation with polystyrene panels for different support materials [J]. *Procedia Technology*, 2015, 19: 512-517.
- [44] 潘欣艺, 王冬梅, 朱宏. 保温材料对保温箱内温度场的影响[J]. *食品与机械*, 2018, 34(8): 115-118.
- [45] CHOI Bongsu, SONG Tae-ho. Investigation of edge taping method applied to vacuum insulation panels[J]. *Energy and Buildings*, 2017, 134(4): 52-60.
- [46] KWON J S, JANG C H, JUNG H, et al. Effective thermal conductivity of various filling materials for vacuum insulation panels [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2009, 52(23): 5 525-5 532.
- [47] 赵炜. 真空绝热板芯材/整体传热性能及新型应用研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2019: 29.
- [48] BRUNNER S, GHAZI WAKILI K. Hints for an additional aging factor regarding the thermal performance of vacuum insulation panels with pyrogenic silica core[J]. *Vacuum*, 2014, 100(2/3): 4-6.
- [49] 王保文. 干法制备木纤维基真空绝热板及其性能优化[D]. 福州: 福建农林大学, 2019: 13.
- [50] 邸小波, 陈照峰. 真空绝热板用复合吸气剂研究[J]. *南京航空航天大学学报*, 2017, 49(1): 24-28.
- [51] DI Xiao-bo, GAO Yi-min, BAO Chong-gao. Thermal insulation property and service life of vacuum insulation panels with glass fiber chopped strand as core materials[J]. *Energy & Buildings*, 2014, 73: 176-183.
- [52] 李君, 栗栋, 王海林, 等. 真空绝热板覆盖率对冷藏箱体内部温度场特性的影响[J]. *食品与机械*, 2016, 32(7): 99-102.

(上接第 208 页)

- [25] 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, 21(6): 36-39.
- [26] 高文宏, 何瑞雪, 万真真. 水溶性大豆多糖-铁(III)的制备及结构表征[J]. *华南理工大学学报: 自然科学版*, 2012, 40(5): 127-132, 144.
- [27] 张曼, 张宇, 徐少博, 等. 平贝母多糖铁配合物的合成、结构特征及抗氧化活性[J/OL]. *食品科学*. (2019-07-12) [2019-12-02]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.ts.20190710.0948.022.html>.
- [28] 万真真, 高文宏, 曾新安. 不同分子量水溶性大豆多糖铁(III)配合物的合成及其抗氧化活性研究[J]. *食品工业科技*, 2013, 34(16): 109-113.
- [29] 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.