

蛋白质糖基化接枝改性研究进展

Research progress on grafting modification of protein glycosylation

冯燕英 牟代臣 祁文磊

FENG Yan-ying MU Dai-chen QI Wen-lei

陈茂龙 许 宙 程云辉

CHEN Mao-long XU Zhou CHENG Yun-hui

(长沙理工大学化学与食品工程学院, 湖南 长沙 410000)

(College of Chemistry and Food Engineering, Changsha University of Science and Technology,
Changsha, Hunan 410000, China)

摘要:食品蛋白质的糖基化改性可通过美拉德反应使蛋白质分子的 ϵ -氨基与糖分子的还原性羰基进行共价结合而实现,该过程不需任何化学催化剂参与,是一种绿色有效的化学改性方法。文章系统介绍了蛋白质糖基化的反应机理、反应标志物、改性方法以及功能特性,并对糖基化的研究方向进行了探讨。

关键词:蛋白质;糖基化;反应进程;改性方法;功能特性

Abstract: Glycosylation modification of food proteins with reducing sugars allows covalent attachment of the ϵ -amino group of the protein to the reducing carbonyl group of the sugar by Maillard reaction, which does not require any chemical catalyst, and is a green and effective chemical modification method. We systematically introduced the reaction mechanism, reaction markers, modification methods and functional properties of protein glycosylation, and discussed the research direction of protein glycosylation.

Keywords: protein; glycosylation; reaction process; modification method; functional properties

食品蛋白质不仅是最重要的营养成分,还可在不同的加工条件下改变食品的外观、滋味和质构。然而,食品蛋白质的工业应用往往受限于极端加工条件下的不稳定性,如加热、剪切等处理;而难以同时具备多种功能特性,也是导致不少天然蛋白质无法满足更多食品加工要求的主要原因^[1]。因此,通过合适的改性技术来拓展天然蛋白质在食品工业中的应用具有重要意义^[2]。

蛋白质的改性是通过修饰其结构,改变其理化性质,进而达到改善其功能性质的目的。蛋白质改性常用的方法有物理改性^[3-4]、化学改性^[1,5]和酶法改性^[6]等。大多数化学改性方法因使用了对人体健康有害的试剂而无法应用于食品行业^[7];物理改性的效果主要取决于机械力,且改性效果大多不明显;而酶法改性主要受限于酶的成本以及蛋白质水解所产生的苦味。深度开发绿色、高效、安全的改性方法一直是蛋白质研究领域的热点。

蛋白质的糖基化改性是基于美拉德反应机理的羰氨缩合反应,该过程不需任何化学催化剂参与,通过自发的美拉德反应即可使蛋白质分子的 ϵ -氨基与糖分子的还原性末端羰基进行共价结合而实现^[1],所得到的蛋白质—糖共价复合物常可作为性质优良的多功能添加剂,因其反应条件温和、安全性高而倍受瞩目。但因难以控制美拉德反应进程,限制了其工业化、规模化应用;同时,蛋白质糖基化分子修饰的反应机制和糖基化产物构效关系的研究尚未明了。

本文拟综述近年来国内外蛋白质糖基化接枝改性机理及其反应进程中标志物筛选的研究进展,并对接枝方法进行分析比较,介绍美拉德反应改善蛋白质功能性质的研究现状,以期对蛋白质糖基化改性提供理论参考。

1 蛋白质糖基化改性的反应机制与进程

1.1 蛋白质糖基化改性的反应机制

糖基化改性由蛋白质、肽或氨基酸侧链上的游离氨基与还原糖分子末端的羰基缩合引发,形成席夫碱并重排为 Amadori 或 Heyns 产物^[8]。美拉德反应一般分为 3 个阶段^[1],在初始阶段,蛋白质氨基与还原性羰基发生缩合反应,形成 *N*-糖胺并释放一分子水形成 Schiff 碱,进一步环化为 *N*-取代糖基胺,再经 Amadori 重排生成 Amadori 产物,即 1-氨基-1-脱氧-酮糖。赖氨酸残基的 ϵ -

基金项目:国家自然科学基金(编号:31771901)

作者简介:冯燕英,女,长沙理工大学在读硕士研究生。

通信作者:程云辉(1964—),女,长沙理工大学教授,博士。

E-mail: Chengyh6488@sina.com

收稿日期:2018-12-25

氨基反应活性最高,此外来自氨基酸的末端胺基团、组氨酸残基的咪唑基、色氨酸残基的吡啶基以及精氨酸残基的胍基也发生不同程度的反应。在中间阶段,始于 Amadori 产物或 Heyns 产物的降解,可以通过氧化、断裂、烯醇化、脱水、酸水解和自由基反应而改变,生成多种化合物。其中,Amadori 产物的降解取决于体系环境,如 pH、时间和温度等。在酸性条件下,初始阶段形成的氨基酮糖或氨基醛糖经 1,2-烯醇化生成各种羰基化合物,如羧甲基呋喃醛、麦芽酚、异麦芽酚和还原酮等化合物;在碱性条件下,Amadori 产物的降解主要涉及 2,3-烯醇化,形成还原酮类,如 4-羟基-5-甲基-2,3-二氢呋喃-3-酮以及各种裂变产物,包括缩醛、丙酮醛和丁二酮。这些化合物具有高反应活性,可进一步经 strecker 降解反应生成醛类、吡嗪及褐色色素^[9]。在高级阶段,多羰基不饱和和衍生物继续进行裂解反应,形成挥发性化合物;同时还进行醇醛缩合、聚合反应,形成棕色共聚物,统称为类黑素^[10]。

1.2 蛋白质糖基化反应进程

糖基化反应对食品的色泽、风味具有重要意义,但也可能带来负作用,如乳制品的褐变。同时,糖基化反应高级阶段形成的晚期糖基化终末产物(AGEs),可能在诸如糖尿病、动脉粥样硬化、阿尔茨海默病等慢性疾病的发病机理中起着重要作用^[9]。将糖基化反应进程各阶段形成的特征化合物作为标志物来监测与控制反应进程的意义不言而喻。

通常可将 294,420 nm 处的吸光度值分别作为监测蛋白质—糖美拉德反应中间体的产生(如还原酮、醛类)^[11-13]及褐变程度的指标^[14-16]。Yu 等^[13]在研究酸性氨基酸-L 抗坏血酸反应进程时,发现在 120~150 °C 反应 10~120 min 的条件下,延长反应时间、升高反应温度皆会导致 294 nm 处吸光度值随之增加,通过拟合 420 nm 处吸光度值,发现 150 °C 时反应速率常数比 120 °C 高出 10 倍。Sheng 等^[17]采用 A294 nm 作为考察指标优化了溶菌酶—普鲁兰多糖的改性条件,研究结果表明在糖质比 8:1、pH 7.5、60 °C 条件下反应 5 d,接枝产物溶解度可由 61.73% 提高至 81.61%。

α -二羰基化合物(丙酮醛、乙二醛)、5-羟甲基糠醛(HMF)和还原酮都是美拉德反应的活性中间体^[10],可作美拉德反应的标志物^[18]。Han 等^[18]研究了棕色发酵乳的加工和储藏过程,结果表明脱脂奶粉与葡萄糖在 95 °C 反应 180 min 时,3-脱氧葡萄糖醛酮浓度高达 (82.13 ± 0.64) mg/L,高出丙酮醛 20 倍,HMF 浓度在 60~180 min 加工时间内也从 (0.16 ± 0.03) mg/L 提高至 (0.53 ± 0.02) mg/L。此外,在乳制品^[1]、肉制品^[19]加工领域,也常将糠氨酸作为美拉德反应的标志物。

AGEs 也是美拉德反应进程的重要标志物,如羧甲基赖氨酸(CML)和羧乙基赖氨酸(CEL)^[10]。Oh 等^[20]研究发现在酪蛋白和葡萄糖、半乳糖美拉德反应过程中,CML

含量随加热温度提高和时间延长而增大,在加热时间为 114.8/117.9 min、温度为 145.1/148.8 °C 时,CML 生成量达最大值,分别为 12.0/14.0 μ g/mL。Courel 等^[21]研究发现曲奇中 AGEs 的形成与加热时间存在相关性,但与加热温度呈非线性相关,因而可通过工艺条件优化来减少 AGEs 的生成。

美拉德反应的中间与高级阶段十分复杂,反应机理目前尚不明瞭,这些阶段产生的部分化合物的结构与性质仍有待确定,利用美拉德反应特征化合物监测跟踪反应进程还需要更深入地开展研究。

2 蛋白质糖基化改性方法

糖基化改性方法主要有干热法和湿热法。干热法反应时需控制体系水分活度在较低状态,以使蛋白质的氨基处于非聚集或少聚集的状态,但反应时间往往长达几天至几周。湿热法的反应速度虽有所提高,但在传统水溶液体系中,蛋白质—糖接枝反应效率一直受到反应温度和反应物浓度的制约,但反应温度和反应物浓度的提高又将导致蛋白质更易发生变性或形成更多聚集^[22]。

2.1 干热法

干热法是一种基于固相体系的反应方法,首先由日本 Kato 教授^[23]提出,将蛋白质和糖均匀分散于缓冲溶液中,然后进行冷冻干燥,通常在 50~60 °C 和一定的相对湿度范围内进行美拉德反应,降温即可终止反应的进行。

目前已报道的通过糖基化干热法改性的蛋白质有乳清蛋白^[24-25]、酪蛋白^[26]、大豆分离蛋白^[27]、 β -伴大豆球蛋白^[28]、小麦蛋白^[29]、米渣蛋白^[30]等。虽然该法所制备的接枝产物功能特性较好,但反应耗时长,且反应条件较为严格,这使干热法的产业化应用受到了很大限制。

2.2 湿热法

湿热法一般是将蛋白质与糖的混合溶液在高温加热的条件下进行,主要步骤与干热法相同,先将蛋白质和糖分散于缓冲溶液中,再置于水浴或油浴中加热,最后利用冰浴终止反应。

Meng 等^[31]分别采用干热、湿热法制备酪蛋白—葡聚糖接枝物,发现湿热法制备的接枝物粒径大小是干热产物的 1.32 倍,且对姜黄素具有较好的包埋能力。Yue 等^[32]研究了大米蛋白水解产物与糖类(单糖、寡糖、多糖)的湿法接枝改性,发现接枝产物的功能性质得到大大改善,溶解性、乳化性及乳化稳定性分别提高了 3.5、5.3、7.3 倍。

2.3 其他改性方法

传统湿热法改性蛋白质因反应时间较长、能耗较高也难以实现工业化应用。近年来,国内外对接枝方法的改进大多聚焦于其他辅助手段与湿热法的结合,如利用超声波^[33-34]、微波^[35-36]、高压^[37]等作为辅助手段。

Wang 等^[38]利用超声波辅助湿热法进行了绿豆分离

蛋白和葡萄糖的接枝改性,发现在 300 W 超声辅助加热 20 min 条件下,接枝产物的接枝度、溶解度、乳化活性均取得最大值。Farzaneh 等^[35]采用微波辅助湿热与传统湿热法对牛血清白蛋白和麦芽糊精进行糖基化改性,发现微波辅助制备接枝产物的接枝度由传统湿热法的 29% 提高至 33%,溶解度从 0.745 mg/mL 提高至 1.105 mg/mL。

目前大量研究报道集中在采用干热法、湿热法以及其他技术手段辅助传统湿热法改性蛋白质的工艺条件探索上,鲜少有加热类型对接枝物理化性质影响的报道,不同改性方法反应机制之间差异性的揭示也很少涉及。

3 糖基化改性对蛋白质功能特性的影响

糖基化改性赋予了接枝产物不同于未改性蛋白质的功能性质,已报道的功能特性改善包括溶解性、乳化性、起泡性、凝胶性、热稳定性和抗氧化、抗菌等活性。

3.1 溶解性

通过糖基化接枝反应改善蛋白质的溶解性是基于糖分子的引入可以增加亲水基团的数量,并增强蛋白质的空间稳定性^[25,39]。同时,亲水性多糖无规则线团结构对蛋白质的屏蔽效应也能减弱蛋白质聚集的趋势^[40]。

Lei 等^[41]研究发现糖基化制备的燕麦分离蛋白— β 葡聚糖共价复合物在等电点附近的溶解度可由 5.5% 提高至 38.6%。Cheng 等^[42]优化了大米谷蛋白与葡聚糖湿热反应条件,发现在质糖比 5 : 1、95 °C 条件下反应 20 min 可使接枝度达到 52.02%,其溶解性和乳化活性都有明显改善。Kasran 等^[43]研究发现大豆乳清蛋白与香豆胶混合物在 60 °C、75% 相对湿度环境下反应 3 d 所获得的糖基化产物具有良好的溶解性。但 Alvarez 等^[44]研究发现猪血血浆蛋白、血红蛋白与 10 kDa 葡聚糖在 80 °C 下加热 60 min 所获得的接枝产物,其热稳定性和乳化性均得到改善,溶解度反而有所降低,这可能归因于蛋白质以及与之反应的多糖的复杂性^[45]。

3.2 乳化性

蛋白质可有效吸附在分散的油—水界面上,从而使其在乳化体系的形成中发挥乳化剂的作用。糖基化改善蛋白质乳化性质主要取决于以下 2 种作用:接枝物的蛋白质部分吸附在油—水界面上,导致表面张力显著降低;接枝物的多糖分子链吸附在膜的周围,形成立体网络结构,增加了膜厚度和机械强度,而多糖的增稠和胶凝行为赋予了胶体稳定性^[46],且分枝多糖提供的更大空间位阻可防止液滴聚集^[47]。

Li 等^[48]研究了糖链长度对大豆蛋白水解产物 ($M_w > 30$ kDa) 功能特性的影响,采用葡萄糖 (180 Da)、麦芽糖 (342 Da)、麦芽糊精 (DE20) 和葡聚糖 (40 kDa) 与大豆蛋白水解产物进行湿法改性,发现接枝产物的乳化性、乳化稳定性均随糖链长度的增长而提高。Safoura 等^[49]研究发现油菜分离蛋白与阿拉伯树胶在 90 °C、

pH 7.0 条件下获得的接枝产物,其乳化活性和乳化稳定性分别为 61.72 m²/g、70.04 min,显著高于两者混合物和油菜分离蛋白。

3.3 起泡性

泡沫一般定义为气泡在连续液相或者含可溶性表面活性剂状态下逐渐形成的分散体系。蛋白质起泡性是指蛋白质在搅拌时并入大量空气在气—水界面形成薄膜的能力,因蛋白质具有疏水和亲水特性,使其能够作为泡沫分散体系中的稳定剂。

Cheng 等^[42]研究发现大米蛋白质—葡聚糖接枝物的起泡性及起泡稳定性较改性前分别提高了 1.69、2.01 倍。Jian 等^[50]采用干热法制备的牛血清蛋白—葡萄糖接枝产物的起泡性从 80% 增加到 160%,而发泡稳定性从 105% 显著降低到 47.5%。

3.4 凝胶性

蛋白质凝胶是通过共价键或非共价键连接的分子或颗粒所形成的连续三维网状结构。该网状结构可容纳大量溶剂和其他小分子,从而保留大量液体连续相,以此提高蛋白质的持水性。糖基化改性可改变蛋白质的凝胶特性,通过控制糖的浓度、分子量等因素,调节凝胶网络结构,从而改变蛋白质的凝胶质构^[51]。

Spoti 等^[7]采用干热法研究了牛奶乳清蛋白与葡聚糖 (6, 40, 70 kDa) 在 60 °C、63% 相对湿度环境中加热不同时间 (2, 5, 9 d) 的改性效果,结果表明反应时间显著影响乳清蛋白的凝胶特性;与乳清蛋白/葡聚糖混合物凝胶相比,发现复合物凝胶在形变量达到 80% 时仍不会发生断裂。Sun 等^[14]也报道了类似的研究结果。

3.5 抗氧化活性

不少学者将糖基化产物表现出的抗氧化活性,归因于中间阶段化合物^[24,52] (还原酮) 以及晚期糖基化产物^[53] (类黑素) 的形成。

Diego 等^[24]研究了乳清蛋白和葡萄糖、乳糖接枝产物的抗氧化活性,且比较了各阶段反应产物的抗氧化性能,结果表明乳清蛋白—乳糖接枝产物具有更强的清除自由基能力。同时还发现抗氧化活性对热处理时间有很强的相关性,在反应速度较慢体系中,延长反应时间有助于形成更多具有抗氧化活性的产物。Marija 等^[12]利用 12% 聚乙二醇 (MW6000) 制造大分子拥挤环境,研究了超声辅助乳清蛋白—阿拉伯糖湿法改性效果,发现超声处理能增加糖基化产物抑制脂质过氧化能力,且在大分子拥挤环境下效果更明显。Farzaneh 等^[35]研究发现牛血清白蛋白—麦芽糊精接枝产物具有良好的抗氧化活性,且清除自由基的能力随糖基化反应程度的加剧而提高。

3.6 抗菌活性

糖基化改性形成的类黑素具有抗菌活性,可能与它

们所带阴离子电荷数以及螯合病原菌生长所必需的阳离子(如 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Zn^{2+})的能力相关^[9,54]。

I.Habinshtut 等^[55]发现葵花蛋白与 D-木糖在 120 °C 水浴中加热 2 h 所获得的糖基化产物对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌具有显著的抑菌效果,最低抑菌浓度分别为 86, 70 mg/mL。Hashemi 等^[56]研究了 pH 8.5、60 °C、10 d 条件下溶菌酶与黄原胶的共价结合效果,与天然溶菌酶相比,当浓度为 400 $\mu\text{g/mL}$ 时,接枝物表现出更广泛的抗菌活性。Sheng 等^[17]研究表明溶菌酶和普鲁兰多糖在 60 °C、pH 7.5 条件下反应 5 d 即可形成具有良好抗菌活性的共价复合物。

现阶段通过糖基化改善蛋白质功能特性的研究大多停留在糖基化产物功能特性表征的层面上,蛋白质糖基化分子修饰的反应机制和糖基化产物构效关系的研究还有待继续深入。

4 展望

蛋白质糖基化改性因反应条件温和、安全性高,且接枝物表现出多种功能特性而受到青睐,但现阶段仍然存在蛋白质-糖接枝物难以实现可控制备以及工业化、规模化应用的局限性。未来研究方向可考虑从以下几方面展开:① 通过美拉德反应进程临界条件的控制实现蛋白质-糖接枝物定向可控制备;② 继续深入探索蛋白质糖基化分子修饰的反应机制和糖基化产物的构效关系;③ 微波、超声波、脉冲电场等物理辅助手段促进蛋白质糖基化反应机理的研究;④ 糖基化产物的在医学、材料等其它领域的应用拓展。

参考文献

- [1] DE OLIVEIRA F C, COIMBRA J S, DE OLIVEIRA E B, et al. Food protein-polysaccharide conjugates obtained via the Maillard reaction: A Review[J]. Crit Rev Food Sci Nutr, 2016, 56(7): 1 108-1 125.
- [2] LIU Jian-hua, RU Qiao-mei, DING Yu-ting. Glycation a promising method for food protein modification: Physico-chemical properties and structure, a review [J]. Food Research International, 2012, 49(1): 170-183.
- [3] KETNAWA S, LICEAGA A M. Effect of microwave treatments on antioxidant activity and antigenicity of fish frame protein hydrolysates[J]. Food and Bioprocess Technology, 2017, 10(3): 582-591.
- [4] ZHANG Zi-ye, REGENSTEIN J M, ZHOU Peng, et al. Effects of high intensity ultrasound modification on physico-chemical property and water in myofibrillar protein gel[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2017, 34: 960-967.
- [5] AKHTAR M, DING R. Covalently cross-linked proteins & polysaccharides: Formation, characterisation and potential applications[J]. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2017, 28: 31-36.
- [6] ZHOU Quan-cheng, LIU Na, FENG Chuan-xing. Research on the effect of papain co-extrusion on pea protein and enzymolysis antioxidant peptides[J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2017, DOI: 10.1111/jfpp.13301.
- [7] SPOTTI M J, PERDUCA M J, PIAGENTINI A, et al. Gel mechanical properties of milk whey protein-dextran conjugates obtained by Maillard reaction[J]. Food Hydrocolloids, 2013, 31(1): 26-32.
- [8] HELLWIG M, HENLE T. Baking, Ageing, Diabetes: A short history of the Maillard reaction[J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2014, 53(39): 10 316-10 329.
- [9] ECHAVARRIA A P, PAGAN J, IBARZ A. Melanoidins formed by Maillard reaction in food and their biological activity[J]. Food Engineering Reviews, 2012, 4(4): 203-223.
- [10] LUND M N, RAY C A. Control of Maillard reactions in foods: strategies and chemical mechanisms [J]. J Agric Food Chem, 2017, 65(23): 4 537-4 552.
- [11] LIANG Chun-xuan, YUAN Fang, LIU Fu-guo, et al. Structure and antimicrobial mechanism of epsilon-polylysine-chitosan conjugates through Maillard reaction [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2014, 70: 427-434.
- [12] PERUSKO M, AL-HANISH A, CIRKOVIC VELICKO-VIC T, et al. Macromolecular crowding conditions enhance glycation and oxidation of whey proteins in ultrasound-induced Maillard reaction [J]. Food Chem, 2015, 177: 248-257.
- [13] YU Ai-nong, ZHOU Yong-yan, YANG Yi-ni. Kinetics of browning and correlations between browning degree and pyrazine compounds in L-ascorbic acid/acidic amino acid model systems[J]. Food Chem, 2017, 221: 1 678-1 684.
- [14] SUN Wei-wei, YU Shu-juan, YANG Xiao-quan, et al. Study on the rheological properties of heat-induced whey protein isolate-dextran conjugate gel[J]. Food Research International, 2011, 44(10): 3 259-3 263.
- [15] HAN Miao-miao, YI Yang, WANG Hong-xun, et al. Investigation of the Maillard reaction between polysaccharides and proteins from Longan Pulp and the improvement in activities[J]. Molecules, 2017, DOI: 10.3390/molecules22060938.
- [16] OCHAROEN S, HAYAKAWA S, OGAWA M. Food properties of egg white protein modified by rare ketohexoses through Maillard reaction[J]. International Journal of Food Science And Technology, 2015, 50(1): 194-202.
- [17] SHENG Long, SU Peng, HAN Ke, et al. Synthesis and structural characterization of lysozyme-pullulan conjugates obtained by the Maillard reaction[J]. Food Hydrocolloids, 2017, 71: 1-7.
- [18] HAN Zhong-hui, GAO Jian-xin, WANG Xiao-min, et al. Formation and alterations of the Potentially Harmful Maillard reaction products during the production and storage of

- brown fermented milk [J]. *Molecules*, 2019, DOI: 10.3390/molecules24020272.
- [19] YAMAGUCHI K, NOMI Y, HOMMA T, et al. Determination of furosine and fluorescence as markers of the Maillard reaction for the evaluation of meat products during actual cooking conditions[J]. *Food Science and Technology Research*, 2012, 18(1): 67-76.
- [20] OH M J, KIM Y, HOON LEE S, et al. Prediction of CML contents in the Maillard reaction products for casein-mono-saccharides model[J]. *Food Chem*, 2018, 267: 271-276.
- [21] COUREL M, AIT-AMEUR L, CAPUANO E, et al. Effects of formulation and baking conditions on neo-formed contaminants in model cookies[J]. *Czech Journal of Food Sciences*, 2009, 27: 93-95.
- [22] BRAUN M K, GRIMALDO M, ROOSEN-RUNGE F, et al. Crowding-controlled cluster size in concentrated aqueous protein solutions: structure, self-and collective diffusion[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2017, 8(12): 2 590-2 596.
- [23] KATO A M K, KOBAYASHI K. Preparation and characterization of ovalbumin-dextran conjugate having excellent emulsifying properties[J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 1988(3): 421-425.
- [24] CORTES Yáñez D A, GAGNETEN M, LEIVA G E, et al. Antioxidant activity developed at the different stages of Maillard reaction with milk proteins[J]. *Lwt*, 2018, 89: 344-349.
- [25] MULCAHY E M, PARK C W, DRAKE M, et al. Enhancement of the functional properties of whey protein by conjugation with maltodextrin under dry-heating conditions[J]. *International Journal of Dairy Technology*, 2018, 71(1): 216-225.
- [26] MUHOZA B, ZHANG Y, XIA S, et al. Improved stability and controlled release of lutein-loaded micelles based on glycosylated casein via Maillard reaction[J]. *Journal of Functional Foods*, 2018, 45: 1-9.
- [27] BOOSTANI S, AMINLARI M, MOOSAVI-NASAB M, et al. Fabrication and characterisation of soy protein isolate-grafted dextran biopolymer: A novel ingredient in spray-dried soy beverage formulation[J]. *Int J Biol Macromol*, 2017, 102: 297-307.
- [28] WENG Jing-yi, QI Jun-ru, YIN Shou-wei, et al. Fractionation and characterization of soy beta-conglycinin-dextran conjugates via macromolecular crowding environment and dry heating[J]. *Food Chem*, 2016, 196: 1 264-1 271.
- [29] WANG Yong-quan, GAN Jing, LI Yang, et al. Conformation and emulsifying properties of deamidated wheat gluten-maltodextrin/citrus pectin conjugates and their abilities to stabilize beta-carotene emulsions[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 87: 129-141.
- [30] DU Yan-xue, SHI Su-hua, JIANG Yan, et al. Physico-chemical properties and emulsion stabilization of rice dreg glutelin conjugated with kappa-carrageenan through Maillard reaction[J]. *J Sci Food Agric*, 2013, 93(1): 125-133.
- [31] MENG Jun, KANG Ting-ting, WANG Hui-fang, et al. Physicochemical properties of casein-dextran nanoparticles prepared by controlled dry and wet heating[J]. *Int J Biol Macromol*, 2018, 107(Pt B): 2 604-2 610.
- [32] LI Yue, ZHONG Fang, JI Wei, et al. Functional properties of Maillard reaction products of rice protein hydrolysates with mono-, oligo- and polysaccharides[J]. *Food Hydrocolloids*, 2013, 30(1): 53-60.
- [33] BI Wei-wei, GE Wei, LI Xiao-dong, et al. Effects of ultrasonic pretreatment and glycosylation on functional properties of casein grafted with glucose[J]. *Journal of Food Processing and Preservation*, 2017, DOI: 10.1111/jfpp.13177.
- [34] YU H, SEOW Y-X, ONG P K C, et al. Kinetic study of high-intensity ultrasound-assisted Maillard reaction in a model system of D-glucose and glycine[J]. *Food Chemistry*, 2018, 269: 628-637.
- [35] NASROLLAHZADEH F, VARIDI M, KOOCHEKI A, et al. Effect of microwave and conventional heating on structural, functional and antioxidant properties of bovine serum albumin-maltodextrin conjugates through Maillard reaction[J]. *Food Res Int*, 2017, 100(2): 289-297.
- [36] LI He, WU Chun-jian, YU Shu-juan. Impact of microwave-assisted heating on the pH value, Color, and flavor compounds in Glucose-Ammonium Model System[J]. *Food and Bioprocess Technology*, 2018, 11(6): 1 248-1 258.
- [37] RUIZ G A, XI B, MINOR M, et al. High-Pressure-High-Temperature Processing Reduces Maillard Reaction and Viscosity in Whey Protein-Sugar Solutions[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2016, 64(38): 7 208-7 215.
- [38] WANG Zhong-jiang, HAN Fei-fei, SUI Xiao-nan, et al. Effect of ultrasound treatment on the wet heating Maillard reaction between mung bean [*Vigna radiate* (L.)] protein isolates and glucose and on structural and physico-chemical properties of conjugates[J]. *J Sci Food Agric*, 2016, 96(5): 1 532-1 540.
- [39] MU Li-xia, ZHAO Hai-feng, ZHAO Mou-ming, et al. Physicochemical properties of soy protein isolates-acacia gum conjugates[J]. *Czech Journal of Food Sciences*, 2011, 29(2): 129-136.
- [40] MULCAHY E M, PARK C W, DRAKE M, et al. Improvement of the functional properties of whey protein hydrolysate by conjugation with maltodextrin[J]. *International Dairy Journal*, 2016, 60: 47-54.
- [41] ZHONG Lei, MA Ning, WU Yi-liang, et al. Characterization and functional evaluation of oat protein isolate-Pleurotus ostreatus β -glucan conjugates formed via Maillard reaction[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 87: 459-469.

- [42] CHENG Yun-hui, TANG Wen-juan, XU Zhou, et al. Structure and functional properties of rice protein-dextran conjugates prepared by the Maillard reaction[J]. International Journal of Food Science And Technology, 2018, 53 (2): 372-380.
- [43] KASRAN M, CUI S W, GOFF H D. Emulsifying properties of soy whey protein isolate-fenugreek gum conjugates in oil-in-water emulsion model system [J]. Food Hydrocolloids, 2013, 30(2): 691-697.
- [44] ALVAREZ C, GARCIA V, RENDUELES M, et al. Functional properties of isolated porcine blood proteins modified by Maillard's reaction[J]. Food Hydrocolloids, 2012, 28 (2): 267-274.
- [45] OLIVER C M, MELTON L D, STANLEY R A. Creating proteins with novel functionality via the Maillard reaction: A review [J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2006, 46(4): 337-350.
- [46] RU Qiao-mei, CHO Younghee, HUANG Qing-rong. Bio-polymer-stabilized emulsions on the basis of interactions between β -lactoglobulin and ι -carrageenan [J]. Frontiers of Chemical Engineering in China, 2009, 3(4): 399-406.
- [47] CASTEL V, RUBIOLO A C, CARRARA C R. Improvement of emulsifying properties of Brea gum by controlled thermal treatment[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 85: 93-101.
- [48] LI Wei-wei, ZHAO Hai-bo, HE Zhi-yong, et al. Modification of soy protein hydrolysates by Maillard reaction: Effects of carbohydrate chain length on structural and interfacial properties[J]. Colloids Surf B Biointerfaces, 2016, 138: 70-77.
- [49] PIRESTANI S, NASIRPOUR A, KERAMAT J, et al. Effect of glycosylation with gum Arabic by Maillard reaction in a liquid system on the emulsifying properties of canola protein isolate[J]. Carbohydr Polym, 2017, 157: 1 620-1 627.
- [50] JIAN Wen-jie, HE Jing, SUN Yuan-ming, et al. Comparative studies on physicochemical properties of bovine serum albumin-glucose and bovine serum albumin-mannose conjugates formed via Maillard reaction[J]. LWT-Food Science and Technology, 2016, 69: 358-364.
- [51] OLIVER C M, MELTON L D, STANLEY R A. Functional properties of caseinate glycoconjugates prepared by controlled heating in the 'dry' state[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2006, 86(5): 732-740.
- [52] FRANCISCO J Morales, SALVIO Jimeanezpearez. Free radical scavenging capacity of Maillard reaction products as related to colour and fluorescence [J]. Food Chemistry, 2001, 72: 119-125.
- [53] LIU Qian, KONG Bao-hua, HAN Jian-chun, et al. Structure and antioxidant activity of whey protein isolate conjugated with glucose via the Maillard reaction under dry-heat-ing conditions[J]. Food Structure, 2014, 1(2): 145-154.
- [54] TAGLIAZUCCHI D, VERZELLONI E. Relationship between the chemical composition and the biological activities of food melanoidins[J]. Food Science and Biotechnology, 2014, 23(2): 561-568.
- [55] HABINSHUTI I, CHEN X, YU J, et al. Antimicrobial, antioxidant and sensory properties of Maillard reaction products (MRPs) derived from sunflower, soybean and corn meal hydrolysates[J]. Lwt, 2019, 101: 694-702.
- [56] HASHEMI M M, AMINLARI M, MOOSAVINASAB M. Preparation of and studies on the functional properties and bactericidal activity of the lysozyme-xanthan gum conjugate[J]. LWT-Food Science and Technology, 2014, 57 (2): 594-602.

(上接第 86 页)

- [4] 马海宽, 张旭, 钟石磊, 等. 基于静电富集-表面增强拉曼光谱联用技术的抗生素检测[J]. 中国激光, 2018, 45(2): 306-313.
- [5] 马君, 孔德地, 韩晓红, 等. 应用银溶胶膜探测水中抗生素的表面增强拉曼光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33 (10): 2 688-2 693.
- [6] 修梓侨, 梅雪峰, 孙秀平. 激素类药品的拉曼光谱研究[J]. 长春理工大学学报: 自然科学版, 2015(5): 120-122.
- [7] 彭义杰, 刘木华, 赵进辉, 等. 应用表面增强拉曼光谱法检测鸭肉中茚夫西林残留的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(12): 3 736-3 742.
- [8] 郭红青, 刘木华, 袁海超, 等. 表面增强拉曼光谱技术快速检测鸭肉中的土霉素[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8 (1): 169-176.
- [9] PENG Yi-jie, LIU Mu-hua, CHEN Xiong-fei, et al. Surface-enhanced Raman spectroscopy coupled with gold nanoparticles for rapid detection of amoxicillin residues in duck meat [J]. Spectroscopy Letters, 2017, 50 (10): 579-584.
- [10] 罗晓燕, 林玉娜, 刘莉治, 等. 固相萃取高效液相色谱法同时测定禽畜组织中雌雄性激素残留的研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2005(4): 387-389.
- [11] 李维红, 熊琳, 高雅琴, 等. HPLC 法同时测定牛羊肉中 4 种雌激素的残留量[J]. 黑龙江畜牧兽医, 2014(11): 207-209.
- [12] 李卫玲, 叶阳, 周有祥, 等. 柠檬酸三钠法制备胶体金的工艺条件优化[J]. 湖北农业科学, 2010(10): 2 529-2 532.
- [13] 高书燕, 张树霞, 杨恕霞, 等. 表面增强拉曼散射活性基底[J]. 化学通报, 2007, 70(12): 908-914.
- [14] 张亚南. 多吡啶铜配合物的合成及与 DNA 的相互作用研究[D]. 新乡: 河南师范大学, 2013: 38-51.