



吕强,韩小贤,李力,等. 羧甲基化改性对麦麸膳食纤维特性的影响[J]. 轻工学报,2026,41(3):62-75.

LYU Q, HAN X X, LI L, et al. Effect of carboxymethylation modification on the characteristics of wheat bran dietary fiber[J]. Journal of Light Industry, 2026, 41(3): 62-75. DOI: 10. 12187/2026. 03. 007

羧甲基化改性对麦麸膳食纤维特性的影响

吕强,韩小贤,李力,马森

河南工业大学 粮油食品学院,河南 郑州 450001

摘要:【目的】改善麦麸膳食纤维(Wheat Bran Dietary Fiber, WBDF)的理化特性、功能特性及结构特征,提高其资源利用率。【方法】采用羧甲基化改性处理 WBDF, 并对比分析其改性前后的理化特性、功能特性及结构特征。【结果】成功制备出取代度为 0.16 的羧甲基化麦麸膳食纤维(Carboxymethylated Wheat Bran Dietary Fiber, CWBDF), 其可溶性膳食纤维含量由改性前的 3.31% 提高到 20.76%, 持水力、持油力和膨胀力分别提升至改性前的 1.81 倍、1.31 倍和 1.30 倍, 葡萄糖吸附能力最高提升至改性前的 2.18 倍, 胆固醇吸附能力显著提高且表现出良好的无 pH 依赖性, DPPH 和 ABTS⁺ 自由基清除率分别为改性前的 1.33 倍和 1.53 倍, 总酚含量提高至改性前的 1.74 倍, 纤维素和半纤维素均发生降解, 结晶区被破坏, 形成疏松多孔结构, 比表面积增大。【结论】羧甲基化改性能显著提高 WBDF 中可溶性膳食纤维含量, 是改善 WBDF 物理结构并增强其加工和功能特性的有效途径。

关键词:羧甲基化改性; 麦麸膳食纤维; 理化特性; 功能特性; 结构特征

中图分类号:TS201.2 **文献标识码:**A **文章编号:**2096-1553(2026)03-0062-14

0 引言

麦麸约占小麦籽粒总质量的 12%~17%, 是面粉生产中的核心副产物, 富含膳食纤维(Dietary Fiber, DF)(含量 40%~60%)、蛋白质、酚类物质等功能性成分, 是一种极具开发潜力的 DF 资源^[1]。然而, 天然麦麸膳食纤维(Wheat Bran Dietary Fiber, WBDF)的组成以不可溶性膳食纤维(Insoluble Dietary Fiber, IDF)为主, 占比超过 90%, 导致其水溶性差、功能活性低, 严重限制了其在食品、医药、保

健品等领域的应用^[2-3]。因此, 通过改性技术提高 WBDF 中的可溶性膳食纤维(Soluble Dietary Fiber, SDF)含量, 改善其理化和功能特性, 是突破麦麸高价值化应用瓶颈的关键方向^[4]。

目前, WBDF 的改性主要依赖物理场辅助(如超微粉碎、超声波处理)、酶定向水解、菌种发酵重构和化学基团嫁接(如硫酸酯化、乙酰化)这 4 类技术^[4]。其中, 物理场辅助改性虽能破坏 WBDF 的颗粒度、孔隙率、结晶度等宏观物理结构, 但难以破坏其内部化学键连接, 这不利于其功能活性提升; 酶

收稿日期:2025-08-09; 修回日期:2025-12-24; 出版日期:2026-06-15

基金项目:河南省杰出青年科学基金资助项目(252300421032); 国家自然科学基金面上项目(32272249); 河南省高校科技创新人才项目(23HASTIT033); 河南省科技研发计划联合基金项目(232103810060)

作者简介:吕强(2001—), 男, 河南省济源市人, 河南工业大学硕士研究生, 主要研究方向为谷物资源开发与利用。E-mail: lingyv2022@163.com

通信作者:马森(1983—), 男, 河南省新乡市人, 河南工业大学教授, 博士, 主要研究方向为谷物资源开发与利用。E-mail: masen@haut.edu.cn

定向水解和菌种发酵重构改性依赖特定酶制剂和菌种,存在反应周期长、成本高、工艺稳定性差等问题。相比之下,化学基团嫁接改性中的羧甲基化的反应条件温和(低温碱化、中性终止)、原料适用性强,可通过调控氯乙酸用量精准控制取代度,且在低取代度下即可显著提升 SDF 含量,兼具高改性效率和低成本的优势^[5-6]。此外,羧甲基化通过引入亲水基团,能够有效改善 WBDF 的理化特性。例如,曹家玮等^[6]研究发现,经羧甲基化改性后,小米糠膳食纤维中的 SDF 含量从 1.49% 显著提升至 10.72%;P. Kanwar 等^[7]研究发现,羧甲基化对高粱纤维的持水力、溶胀度、脂质吸附量及 SDF 占比的提升效果均显著优于交联/羟丙基化;吴丽萍等^[8]研究发现,羧甲基化改性后竹笋纤维的膨胀力提高了 36%,结合水力达 3.64 g/g,且 SDF 含量增至 16.2%;李霞等^[9]研究发现,羧甲基化木聚糖具有抗消化特性,是一种潜在的益生元。

前期研究^[10]发现,羧甲基化改性可提升 WBDF 持水性,具有调节血糖、血脂及肠道菌群的潜力^[11]。然而,现有研究多侧重 WBDF 的单一功能提升或改性工艺优化,缺乏对其结构变化与功能特性改善之间关系的系统阐释,改性产物多维功能协同演变规律及结构基础仍需探究。鉴于此,本研究拟系统解析羧甲基化改性前后 WBDF 的理化特性、多维功能和结构特征的演变规律,明晰其构效关系,以期 WBDF 的高效利用与高值化开发提供参考。

1 材料与方法

1.1 主要材料与试剂

麦麸,益海嘉里(郑州)食品工业有限公司;大豆油,益海嘉里金龙鱼食品集团股份有限公司;新鲜鸡蛋,郑州当地超市;高温 α -淀粉酶(40 U/mg)、没食子酸、总胆固醇试剂盒,北京索莱宝科技有限公司;碱性蛋白酶(200 U/mg)、1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(DPPH)、2,2'-联氮-二(3-乙基苯并噻唑-6-磺酸)(ABTS),上海源叶生物科技有限公司;氯乙酸、福林酚,上海麦克林生化科技有限公司;过硫酸钾、3,5-二硝基水杨酸(DNS),国药集团化学试剂有限公司;NaOH,天津市致远化学试剂有限公

司;无水乙醇、KBr,郑州派尼化学试剂厂;葡萄糖、 Na_2CO_3 ,天津市凯通化学试剂有限公司;HCl,洛阳市化学试剂厂; I_2 ,天津市恒兴化学试剂制造有限公司; AgNO_3 检测洗液,福州韦伯康生物科技有限公司。除特别标注外,其余试剂均为分析纯。

1.2 主要仪器与设备

JP-3000C 型高速粉碎机,永康市久品工贸有限公司;JM-F500 型胶体磨,温州麦特隆机械有限公司;SHA-B 型恒温振荡器,上海力辰邦西仪器科技有限公司;CR-400 型色差仪,日本柯尼卡美能达控股公司;UV2400 型紫外分光光度计,上海舜宇恒平科技仪器有限公司;Sigma 300 型扫描电子显微镜(SEM),德国卡尔·蔡司股份公司;BELSORP MAX II 型全自动物理吸附(BET)仪,日本麦奇克拜尔有限公司;Tensor II 型傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪,德国布鲁克公司;SmartLab SE 型 X 射线衍射(XRD)仪,日本理学公司。

1.3 实验方法

1.3.1 WBDF 提取 参考 S. Ma 等^[12]的方法,采用物理-酶法提取 WBDF。取一定量的麦麸粉碎并过 40 目筛,将麦麸粉与蒸馏水按照 $m(\text{麦麸粉}/\text{g}) : V(\text{蒸馏水}/\text{mL}) = 1 : 10$ 混合,胶体磨处理 25 min,过 150 目筛除去杂质。向滤渣中加入与前一步等体积的蒸馏水,于 95 °C 条件下加热 30 min,用 1 mol/L HCl 溶液调节 pH 值至 5.6 后,加入质量分数为 1.5% 的高温 α -淀粉酶,于 95 °C 条件下反应 30 min,用碘液检测酶解终点。反应完成后降温至 50 °C,用 1 mol/L NaOH 溶液调节 pH 值至 9.0 后,加入质量分数为 3% 的碱性蛋白酶,继续反应 2 h。反应完成后弃去上清液,以流动水冲洗残渣至洗液澄清,再经静置、反复洗涤直至上清液透明且无悬浮物。然后用无水乙醇洗涤 2 次,最后用蒸馏水冲洗去除无水乙醇。将最终残留物于 60 °C 条件下干燥 24 h,粉碎后过 100 目筛,即得 WBDF,于 4 °C 保存,备用。

1.3.2 羧甲基化麦麸膳食纤维(Carboxymethylated Wheat Bran Dietary Fiber, CWBDF) 制备 参考曹家玮等^[6]的方法,并稍作修改。称取 10 g WBDF,依次加入 80 mL 体积分数为 85% (若无特殊说明,下文百分号均指体积分数)的乙醇溶液和 50 mL 1 mol/L

的 NaOH 溶液,于 35 °C 条件下静置 2 h;再依次加入 30 mL 0.5 mol/L 的氯乙酸溶液和 50 mL 85% 乙醇溶液,混匀,于 53 °C 条件下反应 3 h 后,过滤,用无水乙醇洗涤滤渣至中性,冷冻干燥,即得 CWBDF。

1.3.3 取代度测定 参考 Y. J. Wang 等^[13]的方法,采用滴定法测定样品的取代度。称取 1.00 g 样品,加入 30 mL 2 mol/L 的 HCl 溶液,磁力搅拌 1 h 后,使用 80% 乙醇溶液充分洗涤,直至 AgNO₃ 检测洗液中无 Cl⁻,即无沉淀产生。将样品溶液置于 4000 r/min 条件下离心 10 min,所得沉淀物溶解于过量 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液中,使样品中的羧基与其完全反应,然后用 HCl 标准溶液滴定剩余 NaOH。基于无水葡萄糖(AGU)质量平衡和取代基贡献,按下式计算取代度。

$$\text{取代度} = \frac{0.162 \times A}{1 - 0.058 \times A}$$

$$A = \frac{C_1 \times V_1 - C_2 \times V_2}{M}$$

式中, A 为 1.0 g 样品中羧基的物质的量/mmol, C_1 和 C_2 分别为 NaOH 溶液和 HCl 标准溶液的浓度/(mol · L⁻¹), V_1 和 V_2 分别为 NaOH 溶液体积及滴定消耗的 HCl 标准溶液体积/mL, 0.162 和 0.058 分别为 AGU 和羧基的摩尔质量/(g · mmol⁻¹), M 为样品质量/g。

1.3.4 基本成分测定 按照《食品安全国家标准 食品中水分的测定》(GB 5009.3—2016)^[14]中直接干燥法测定水分含量;按照《食品安全国家标准 食品中蛋白质的测定》(GB 5009.5—2016)^[15]中凯氏定氮法测定粗蛋白含量;按照《食品安全国家标准 食品中淀粉的测定》(GB 5009.9—2023)^[16]中酶水解法测定粗淀粉含量;按照《食品安全国家标准 食品中灰分的测定》(GB 5009—2016)^[17]中总灰分的测定方法测定灰分含量;按照《食品安全国家标准 食品中膳食纤维的测定》(GB 5009.88—2023)^[18]测定 DF、SDF 和 IDF 含量。

1.3.5 色泽测定 采用色差仪对样品进行色泽测定。每个样品选取 3 个不同位置进行测定,分别记录亮度值(L^*)、红绿值(a^*)和黄蓝值(b^*),按下式计算样品的白度值(W)。

$$W = 100 - \sqrt{(100 - L^*)^2 + a^{*2} + b^{*2}}$$

1.3.6 持水力、持油力和膨胀力测定 1) 持水力:参考宋丽丽等^[19]的方法,称取 0.50 g 样品(m_1)于离心管中,加入 15 mL 蒸馏水,36 °C 水浴振荡 2 h,于 6000 r/min 条件下离心 15 min,弃去上清液,称量离心管与吸水后样品总质量(m_2)。随后将离心管和样品于 60 °C 烘箱中干燥至恒重后称量质量(m_3)。按下式计算持水力/(g · g⁻¹)。

$$\text{持水力} = \frac{m_2 - m_3}{m_1}$$

2) 持油力:参考栗俊广等^[20]的方法,称取 0.50 g 样品(m_1')于离心管(m_2')中,加入 12.5 mL 大豆油,36 °C 水浴振荡 2 h,于 4000 r/min 条件下离心 10 min,弃去上清液,称量离心管与吸油后样品总质量(m_3')。按下式计算持油力/(g · g⁻¹)。

$$\text{持油力} = \frac{m_3' - m_2' - m_1'}{m_1'}$$

3) 膨胀力:参考 G. M. Khan 等^[21]的方法,称取 1.00 g 样品(m)于量筒中,加入 10 mL 蒸馏水,记录初始体积(V_1),室温静置 24 h 后读取溶胀后体积(V_2)。按下式计算溶胀力/(mL · g⁻¹)。

$$\text{溶胀力} = \frac{V_2 - V_1}{m}$$

1.3.7 葡萄糖吸附能力测定 参考 M. Y. Zhang 等^[22]的方法,取 1.00 g 样品于 250 mL 烧杯中,分别加入 200 mL 不同质量浓度(0.3 g/L、0.5 g/L 和 0.7 g/L)的葡萄糖溶液,37 °C 振荡 6 h 后,于 4000 r/min 条件下离心 15 min,采用 DNS 法测定上清液中葡萄糖质量浓度。按下式计算葡萄糖吸附能力/(mg · g⁻¹)。

$$\text{葡萄糖吸附能力} = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m}$$

式中, C_0 、 C_e 分别为初始和平衡阶段葡萄糖质量浓度/(g · L⁻¹), V 为葡萄糖溶液体积/L, m 为样品质量/g。

1.3.8 胆固醇吸附能力测定 参考关玉婷等^[23]的方法,将新鲜蛋黄与蒸馏水按质量比 1 : 9 混合配制蛋黄乳液,称取 2.00 g 样品和 50.00 g 蛋黄乳液于锥形瓶中,混匀,用 1 mol/L HCl 溶液和 NaOH 溶液分别调节 pH 值至 2.0(模拟胃环境)和 7.0(模拟肠

环境),在 37 °C、180 r/min 条件下振荡 2 h,然后于 4000 r/min 条件下离心 20 min,取上清液,使用总胆固醇试剂盒测定胆固醇含量。按下式计算胆固醇吸附能力/(mg·g⁻¹)。

$$\text{胆固醇吸附能力} = \frac{m_0 - m_e}{m'}$$

式中, m_0 为蛋黄中胆固醇质量/mg, m_e 为上清液中胆固醇质量/mg, m' 为样品质量/g。

1.3.9 阳离子交换能力测定 参考张建勋等^[24]的方法,并稍作修改。称取 1.0 g 样品与 50 mL 0.1 mol/L HCl 溶液混合均匀,静置 12 h,于 4000 r/min 条件下离心 10 min,收集沉淀,用蒸馏水洗涤,直到无 Cl⁻ 检测出,置于 60 °C 烘箱中干燥;称取 0.1 g 干燥后样品,加入 50 mL 质量分数为 5% 的 NaCl 溶液,混匀,用 0.01 mol/L 的 NaOH 溶液进行滴定,记录 pH 值变化。用蒸馏水代替 HCl 溶液进行空白实验。

1.3.10 抗氧化能力测定 参考郑佳等^[25]的方法,提取样品中的抗氧化物质。称取 1.00 g 样品于 50 mL 离心管中,加入 25 mL 70% 乙醇溶液,振荡混匀后,于 70 °C 水浴中提取 6 h,在 4000 r/min 条件下离心 10 min,收集上清液,避光保存,备用。

1) DPPH 自由基清除率测定:称取 3.9 mg DPPH,用无水乙醇溶解并定容至 100 mL。取 0.2 mL 样液与 3.8 mL 0.1 mmol/L DPPH 溶液混匀,室温避光反应 40 min,于 517 nm 波长处测定吸光度 A_i ^[26];并在相同条件下分别测定 0.2 mL 超纯水和 3.8 mL 无水乙醇混合后的吸光度 A_j 、0.2 mL 无水乙醇与 3.8 mL DPPH 溶液混合后的吸光度 A_0 。按下式计算 DPPH 自由基清除率。

$$\text{DPPH 自由基清除率} = \frac{A_0 - (A_i - A_j)}{A_0} \times 100\%$$

2) ABTS⁺ 自由基清除率测定:将 ABTS 溶于超纯水,配成 7 mmol/L 溶液;取 5 mL ABTS 溶液与 88 μL 140 mmol/L 过硫酸钾溶液混匀,室温避光反应 12 h,获得 ABTS⁺ 储备液;然后用无水乙醇稀释 ABTS⁺ 储备液,使其在 734 nm 处的吸光度为 0.70 ± 0.02,获得 ABTS⁺ 工作液。取 1.0 mL 样液和 1 mL ABTS⁺ 工作液于 3.0 mL 小试管中,混匀,避光反应

6 min,于 734 nm 波长处测定吸光度 (A_s)^[27];在相同条件下分别测定 1 mL 70% 乙醇溶液与 1 mL 无水乙醇混合后的吸光度 (A_r)、1 mL 无水乙醇与 1 mL ABTS⁺ 工作液混合后的吸光度 (A_k)。按下式计算 ABTS⁺ 自由基清除率。

$$\text{ABTS}^+ \text{ 自由基清除率} = \frac{A_k - (A_s - A_r)}{A_k} \times 100\%$$

1.3.11 总酚含量测定 称取 1.00 g 样品于烧杯中,加入 25 mL 70% 乙醇溶液,磁力搅拌至样品完全分散,在 70 °C 水浴中浸提 6 h 后,于 4000 r/min 条件下离心 20 min,收集上清液作为待测液。取 0.5 mL 待测液(或没食子酸标准品)、0.5 mL 福林酚试剂和 7.5 mL 去离子水,混合均匀;向混合物中加入 3 mL 质量分数为 20% 的 Na₂CO₃ 溶液,置于 40 °C 水浴 20 min,于 760 nm 波长处测定吸光度^[28]。通过没食子酸校准曲线进行定量,结果以没食子酸当量(mg/g)表示。

1.3.12 微观结构表征 使用 SEM 在 3.00 kV 电压下扫描样品,分别在 500、1000、5000 和 10 000 放大倍数下采集图像。

1.3.13 孔结构表征 采用低温氮气吸附-脱附法,使用 BET 仪测定比表面积、总孔体积和平均孔径。准确称取 1.00 g 样品,在 105 °C 条件下干燥至恒重后,于相同温度下真空脱气 8 h,随后在液氮(77 K)中进行氮气吸附-脱附测试,通过 BET 模型计算比表面积,采用 Barrett-Joyner-Halenda 方法分析总孔体积和平均孔径。

1.3.14 FTIR 检测 将样品与 KBr 按照质量比 1:100 混合均匀后,研磨,压片后放入 FTIR 仪中扫描,设定分辨率为 4 cm⁻¹,扫描范围为 4000 ~ 400 cm⁻¹。以纯 KBr 为对照。

1.3.15 XRD 检测 将干燥样品粉末置于涂抹了凡士林的玻璃板上,放入 XRD 仪中,设定扫描速率为 6 (°)/min,扫描范围为 5°~50°。

1.4 数据处理

所有实验均平行测定 3 次,采用 SPSS 27.0 软件进行数据处理分析,结果取(平均值±标准差),利用 Origin 2022 绘图。使用邓肯多重范围检验样品的相关性,显著性水平设置为 95% ($P < 0.05$)。

2 结果与分析

2.1 取代度分析

取代度是评价 WBDF 羧甲基化程度的核心指标,反映了 WBDF 分子中羟基被羧甲基取代的比例^[29],直接影响改性后 WBDF 的保水性、溶解性、黏度等理化性质^[13]。本研究制备的 CWBDF 取代度为 0.16,属于较低的取代度范围。研究^[6-7]表明,不同来源膳食纤维的适宜羧甲基化取代度存在显著差异。曹家玮等^[6]制备的小米糠羧甲基化膳食纤维取代度为 0.08, SDF 含量为 10.72%; P. Kanwar 等^[7]指出,取代度在 0.30~0.60 的羧甲基化高粱膳食纤维功能特性得到显著提升。相比之下, WBDF 以 IDF 为主,其纤维素结晶区结构致密、氢键网络发达,适度引入羧甲基基团即可有效破坏结晶结构,显著改善溶解性和功能特性。从食品应用角度考虑,取代度过高虽可进一步提高溶解性,但往往伴随反应条件苛刻、试剂消耗增加、体系黏度过高、加工适应性下降等问题^[30]。因此,本研究选择取代度为 0.16 的低改性强度,在保证食品级安全性和加工稳定性的前提下,实现 SDF 含量及多项功能特性的显著提升,体现了该取代度在 WBDF 改性中的合理性与应用优势。

2.2 基本成分分析

羧甲基化改性前后 WBDF 的基本成分见表 1。由表 1 可知,羧甲基化改性对 WBDF 的基本成分具有显著影响($P < 0.05$)。经改性处理后, CWBDF 的粗蛋白含量显著增加,这可能是因为羧甲基基团的引入引发了纤维基质结构重组,形成了更疏松的多孔结构^[6],从而使原本被包裹的蛋白质释放出来。CWBDF 的粗淀粉含量显著降低,这可能是因为羧甲基化破坏了淀粉晶体结构,导致 WBDF 中淀粉组分出现溶出性损失^[31]。CWBDF 的水分含量显著升高,这可能是因为羧甲基化改性在 WBDF 分子链中

引入亲水基团,提升了结合水能力。同时, CWBDF 的灰分含量也显著增加,这可能是因为 Na^+ 以离子键形式与羧甲基基团 ($-\text{CH}_2\text{COOH}$) 稳定结合 ($-\text{CH}_2\text{COO}^-\text{Na}^+$),形成了羧甲基纤维素钠,该钠盐在高温灰化时转化为无机盐残留,导致灰分含量增加;同时,灰分含量增加也间接表明改性成功。DF 含量未发生显著变化,表明羧甲基化改性是一种“官能团装饰”而非“骨架解构”,即改变的是 WBDF 的功能性质,而非含量^[23]。SDF 含量从 3.31% 提升至 20.76%,这可能与 IDF 含量降低相关,羧甲基基团的共价结合能显著增强纤维分子的极性特征,其电离产生的负电荷基团通过静电斥力作用促使纤维大分子发生解结晶化^[28];同时,增强的亲水特性能促进水合层形成,并通过氢键网络与游离水分子建立稳定的相互作用,最终导致部分 IDF 转变为 SDF。

黄芮等^[32]利用混菌固态发酵改性 WBDF,通过微生物代谢酶系对麸皮细胞壁进行生物降解,使 SDF 由 3.91% 增加至 7.47%;余青^[33]采用超微粉碎处理麦麸,通过物理破碎提高纤维的比表面积,促使部分不溶性纤维转化为可溶性组分,使 SDF 含量最高达到 5.70%。S. J. Zhang 等^[34]通过挤压结合半固态酶解对麦麸进行改性,利用剪切力与酶协同解构纤维基质,使得 SDF 含量从 6.2% 提升到 16.4%。与上述物理和生物改性方法相比,羧甲基化改性在作用机制上存在本质区别,其不仅依托于强碱环境对纤维素结晶区的破坏,更关键的是在纤维分子链上引入羧甲基基团,实现化学修饰。在本研究中,在低取代度 ($DS = 0.16$) 条件下, SDF 含量提升至 20.76%,显著优于上述报道方法。这既体现了羧甲基化在提高 SDF 转化效率上的独特优势,也赋予了 WBDF 更优异的水合特性,充分显示出其在精准调控膳食纤维功能属性方面的潜力。

表 1 羧甲基化改性前后 WBDF 的基本成分

Table 1 Basic composition of WBDF pre- and post-carboxymethylation modification

样品	水分含量	粗蛋白含量	粗淀粉含量	灰分含量	DF 含量	SDF 含量	IDF 含量
WBDF	8.85±1.28 ^b	3.00±0.21 ^b	5.72±0.66 ^a	1.75±0.45 ^b	80.68±0.04 ^a	3.31±0.22 ^b	77.38±0.26 ^a
CWBDF	11.01±0.66 ^a	4.25±0.04 ^a	2.09±0.03 ^b	2.72±0.51 ^a	79.94±0.15 ^a	20.76±0.15 ^a	59.23±0.37 ^b

注:同列不同小写字母表示组间差异显著($P < 0.05$),下同。

2.3 色泽分析

色泽是直观反映 WBDF 在羧甲基化改性过程中品质变化的重要指标,可体现碱处理、取代反应等化学修饰,以及色素降解、副产物生成等杂质转化情况,进而反映工艺稳定性、产物纯度和结构完整性^[6]。羧甲基化改性前后 WBDF 的色泽见表 2。由表 2 可知,经羧甲基化改性后,CWBDF 的 L^* 和 W 均显著提高($P<0.05$),而 a^* 和 b^* 均无显著变化。这表明羧甲基化改性主要提升了 WBDF 的亮度和白度,对红绿、黄蓝色调影响不明显。这可能是因为羧甲基化过程破坏了 WBDF 中天然色素分子结构,或促使色素与纤维分离^[35],减少了对光的吸收;同时,羧甲基化会破坏部分氢键,降低结晶度^[13],使 WBDF 结构变得更加松散,这有助于减少色素的累积或掩盖,使整体色泽变浅,进而提高 WBDF 的白度。

2.4 持水力、持油力和膨胀力分析

持水力、持油力和膨胀力是 WBDF 的三大核心功能性质,是评价其理化特性的关键指标^[36]。羧甲基化改性前后 WBDF 的持水力、持油力和膨胀力见表 3。由表 3 可知,CWBDF 持水力是改性前的 1.81 倍,这可能是因为是在改性过程中引入了羧甲基基团,增加了分子的极性和亲水性,使得 SDF 含量提高^[37];同时,WBDF 中部分纤维素和半纤维素降解,亲水位点增多,持水力增强^[24]。与黄纪念等^[10]制备的 CWBDF ($DS = 0.29$) 相比,本研究中低取代

表 2 羧甲基化改性前后 WBDF 的色泽

Table 2 Color of WBDF pre- and post-carboxymethylation modification

样品	L^*	a^*	b^*	W
WBDF	64.58±0.25 ^b	4.45±0.11 ^a	19.14±0.11 ^a	59.49±0.15 ^b
CWBDF	65.81±0.53 ^a	4.58±0.38 ^a	19.22±0.62 ^a	60.57±0.54 ^a

表 3 羧甲基化改性前后 WBDF 的持水力、持油力和膨胀力

Table 3 Water-holding capacity, oil-holding capacity, and swelling capacity of WBDF pre- and post-carboxymethylation modification

样品	持水力/ ($g \cdot g^{-1}$)	持油力/ ($g \cdot g^{-1}$)	膨胀力/ ($mL \cdot g^{-1}$)
WBDF	4.23±0.25 ^b	2.13±0.17 ^b	4.87±0.12 ^b
CWBDF	7.63±0.20 ^a	2.77±0.09 ^a	6.33±0.14 ^a

度($DS=0.16$) 在持水力提升幅度相近的同时,避免了高取代度可能导致的黏度激增问题,更适用于需控制面团流变特性或乳液稳定性的食品体系。CWBDF 的持油力是改性前的 1.31 倍,这可能是因为羧甲基基团的引入改变了 WBDF 的化学键排列和表面性质,使得 CWBDF 表面更加疏松多孔,从而增大了其与油脂分子的接触面积,增强了持油力^[6]。CWBDF 的膨胀力为改性前的 1.30 倍,这可能是由于羧甲基化改性使分子结构发生变化,纤维素长链断裂,形成松散多孔结构,表面积增加,提高了膨胀力^[6]。这与孟晶岩等^[38]的研究结果较一致。

2.5 葡萄糖吸附能力分析

WBDF 对葡萄糖的吸附能力主要依赖于其分子内极性基团(羟基、羧基)与葡萄糖之间的氢键和疏水相互作用,同时 WBDF 溶胀形成的凝胶网络也能通过物理截留作用吸附葡萄糖分子。该能力受 WBDF 链构象(聚合度/分支度)和溶液流变特性(黏度)调控:高黏度环境能延缓葡萄糖扩散,增加分子接触频率;而有序凝胶网络能通过空间位阻增强吸附滞留^[36]。羧甲基化改性对 WBDF 葡萄糖吸附能力的影响如图 1 所示,其中不同小写字母表示组间差异显著($P<0.05$),下同。由图 1 可知,在葡萄糖质量浓度为 0.3 mg/mL、0.5 mg/mL 和 0.7 mg/mL 时,CWBDF 的葡萄糖吸附能力分别为改性前的 1.94 倍、1.79 倍和 2.18 倍。这主要归因于以下三方面:一是羧甲基基团的引入增加了极性位点数量,强电负性的羧酸根更易与葡萄糖分子中的羟基

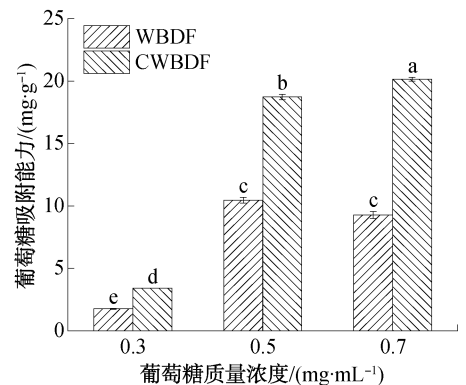


图 1 羧甲基化改性对 WBDF 葡萄糖吸附能力的影响

Fig. 1 Effects of carboxymethylation modification on glucose adsorption capacity of WBDF

形成定向氢键,增强特异性结合能力;二是改性破坏了 WBDF 的致密结构,形成了多孔结构,显著提高了比表面积和孔容,为葡萄糖分子提供了更充分的物理吸附空间;三是羧甲基化改性能显著提高 WBDF 的溶液黏度^[38],形成更致密的三维网络结构,延缓葡萄糖扩散并延长其传质路径,进一步提高葡萄糖吸附能力。这与苏靖程等^[36]的研究结果较一致,说明羧甲基化能从分子相互作用、物理结构、传质动力学等多个层面协同增强 DF 的葡萄糖吸附功能。

2.6 胆固醇吸附能力分析

膳食纤维的胆固醇吸附能力是指其通过物理截留、化学结合、离子交换等机制,特异性结合或非特异性吸附肠道内胆固醇及其代谢产物(如胆汁酸)的能力^[24]。羧甲基化改性对 WBDF 胆固醇吸附能力的影响如图 2 所示。由图 2 可知,经羧甲基化改性后,CWBDF 的胆固醇吸附能力显著提高($P < 0.05$),这可能是由分子结构重构与官能团修饰的协同作用所致。羧甲基化改性使 WBDF 的分子结构发生改变,相对分子质量减小,分子链断裂形成多孔结构,为胆固醇提供更多的物理吸附位点^[6];另外,改性过程中引入的羧甲基基团增强了纤维表面极性,使其能够通过静电吸引力和氢键作用与胆固醇分子形成稳定的复合物,进而增强胆固醇吸附能力^[39]。

在模拟胃肠道环境中,WBDF 表现出明显的 pH 依赖性吸附差异。WBDF 在模拟肠环境中的胆固醇

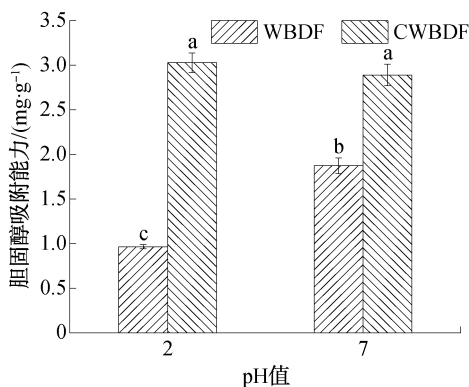


图 2 羧甲基化改性对 WBDF 胆固醇吸附能力的影响

Fig. 2 Effects of carboxymethylation modification on cholesterol adsorption capacity of WBDF

吸附能力是模拟胃环境中的 1.94 倍,这可能是因为因为在酸性胃环境中,WBDF 表面的氨基质子化($+NH_3^+$)与胆固醇分子中的羟基产生电荷排斥,从而导致胆固醇吸附能力变差。而 CWBDF 在模拟胃与肠环境中的胆固醇吸附能力无显著差异($P > 0.05$),即表现出良好的无 pH 依赖性。这可能是由于羧甲基化改性通过在纤维分子链上引入亲水性羧甲基基团,改变了纤维表面的化学性质。在酸性胃环境中,这些羧基可质子化作为氢键供体;在中性肠道环境中则可解离,通过离子等多种方式发挥作用^[40]。这种多样化的作用机制使 CWBDF 在不同 pH 环境下均能有效地与胆固醇分子结合,从而实现无 pH 依赖性的稳定吸附。P. Kanwar 等^[7]报道的中高取代度羧甲基化高粱纤维($DS = 0.3 \sim 0.6$)在模拟肠环境中的吸附能力比胃环境升高了 28%,表明高取代度虽能提升吸附量,但仍存在 pH 依赖性波动。本研究中低取代度($DS = 0.16$)CWBDF 实现了无 pH 依赖性的稳定吸附,更适应胃肠道复杂环境。

2.7 阳离子交换能力分析

阳离子交换能力是指 DF 分子结构中含有的酸性官能团通过静电作用,与肠道内的 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 等阳离子发生可逆交换反应的能力。这一特性与 DF 的化学结构密切相关,是其参与体内离子平衡调节、重金属吸附及矿物质代谢的核心机制之一^[40]。羧甲基化改性对 WBDF 阳离子交换能力的影响如图 3 所示。由图 3 可知,随着 NaOH 消耗量的增加,各组 pH 值均呈上升趋势。反应初始阶段,WBDF 和 CWBDF 的 pH 值均快速上升,且 CWBDF 上升幅度大于 WBDF,表明 CWBDF 与 NaOH 反应更剧烈,这可能是因为羧甲基化引入了更多可与阳离子交换的羧基等酸性基团,从而增强了阳离子交换能力。当 NaOH 消耗量达到 5 mL 后,各组 pH 值上升趋于平缓并逐渐接近,表明此时阳离子交换反应逐渐达到平衡,交换能力接近饱和。空白对照组(WBDF 空白、CWBDF 空白)的 pH 值变化相对较小且趋势相似,进一步表明羧甲基化改性显著改变了 WBDF 的阳离子交换特性。这与李玉栋^[41]的研究结果较一致。

2.8 抗氧化能力分析

DPPH 和 ABTS⁺ 自由基清除率能直观反映物质

的抗氧化活性,自由基清除率越高,表明抗氧化活性越强^[25]。羧甲基化改性对 WBDF 抗氧化能力的影响如图 4 所示。由图 4 可知,羧甲基化改性能显著提升 WBDF 的抗氧化活性($P < 0.05$),其 DPPH 和 ABTS⁺ 自由基清除率分别为改性前的 1.33 倍和 1.53 倍。这可能是由羧甲基化反应将部分 IDF 转化为 SDF 所致。温月等^[42]研究发现,高粱乌米 SDF 具有较高的抗氧化活性,其 DPPH 和 ABTS⁺ 自由基清除率与 SDF 浓度呈正相关。由此推测,SDF 含量升高带来的溶解度提升与化学供氢/供电子能力增强的协同机制增强了 CWBDF 的 DPPH 和 ABTS⁺ 自由基清除能力。

2.9 总酚含量分析

从 WBDF 中提取的酚酸主要有阿魏酸、香草

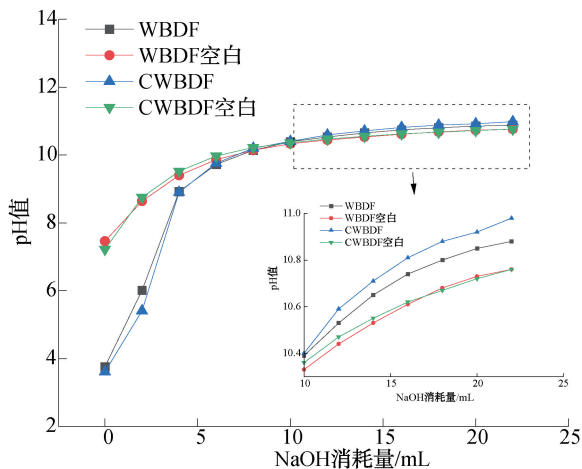


图 3 羧甲基化改性对 WBDF 阳离子交换能力的影响

Fig. 3 Effects of carboxymethylation modification on cation exchange capacity of WBDF

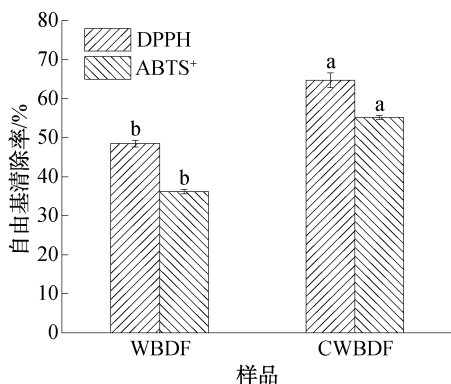


图 4 羧甲基化改性对 WBDF 抗氧化能力的影响
Fig. 4 Effects of carboxymethylation modification on antioxidant capacity of WBDF

酸、对羟基苯甲酸等^[25]。羧甲基化改性对 WBDF 总酚含量的影响如图 5 所示。由图 5 可知,羧甲基化改性显著提高了 WBDF 的总酚含量,达到改性前的 1.74 倍($P < 0.05$),且与自由基清除率的提升趋势一致,这可能是因为羧甲基化改性在 WBDF 分子链上引入了羧甲基基团,增强了其与酚类物质的相互作用;同时表明羧甲基化改性对 WBDF 的抗氧化活性具有协同增效作用。M. Razem 等^[43]研究发现,小麦及其组分的总酚含量与抗氧化活性呈显著正相关,本研究结果与其较一致。

2.10 微观结构分析

羧甲基化改性对 WBDF 微观结构的影响如图 6 所示。由图 6 可知,WBDF 呈致密块状结构,表面光滑且无孔隙,反映出天然纤维素微纤丝通过氢键网络紧密堆叠的特征;而 CWBDF 呈现明显的结构重构。在放大 500 倍下,其微观形貌发生明显重构,原始致密、连续的块状结构解离为尺寸不一、边缘粗糙的不规则碎片状形态,这可能与羧甲基化过程中 NaOH 溶液对纤维素分子之间氢键的破坏有关;在放大 1000 倍下,CWBDF 表面出现密集的沟壑状裂纹和蜂窝状凹陷,而 WBDF 表面仍保持相对平整,这可能与引入的羧甲基对纤维表面的化学蚀刻作用直接相关;在放大 5000 倍下,CWBDF 内部呈三维多孔网络结构,而 WBDF 仍以紧密堆积的纤维束为主,这种多孔结构的形成可能是由羧甲基化反应中糖苷键断裂、半纤维素降解及强碱环境下与纤维素-半纤维素网络共价或非共价结合的贮藏蛋白、结构蛋白发生解离与溶出所致^[8];在放大 10 000 倍下,CWBDF 表面可见较多纳米级孔隙和纤维束解

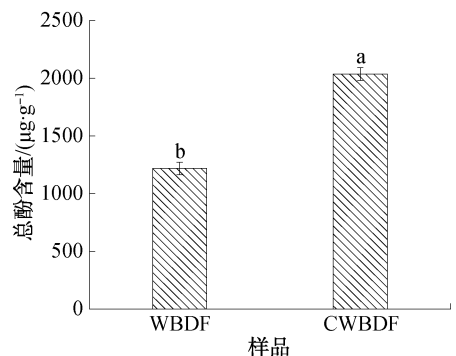


图 5 羧甲基化改性对 WBDF 总酚含量的影响
Fig. 5 Effects of carboxymethylation modification on total phenol content of WBDF

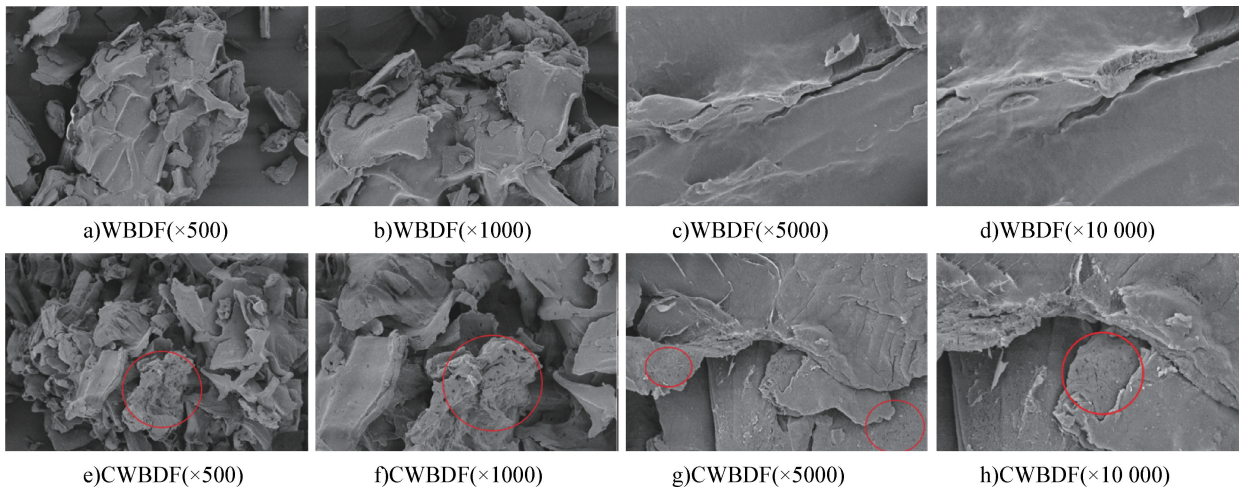


图6 羧甲基化改性对 WBDF 微观结构的影响

Fig. 6 Effects of carboxymethylation modification on microstructure of WBDF

离现象,这与改性过程中纤维素微纤丝的解聚密切相关。综上所述,羧甲基改性可显著优化 WBDF 的微观结构,形成更疏松、多孔的形态。这一结构变化不仅能暴露更多潜藏的活性基团,增大孔隙率和比表面积,从而提升 WBDF 的吸附和结合能力;同时也增加了抗氧化物质与自由基的接触面积和酚类物质的暴露,改善了传质效率。来思彤等^[44]通过高压脉冲电场改性麦麸,发现其纤维结构被破坏, IDF 转化为 SDF 并形成疏松多孔结构,抗氧化活性显著增强。苏靖程等^[36]研究发现,羧甲基化无籽刺梨渣 DF 的阳离子交换力、持水力和抗氧化活性均显著提升。本研究结果与上述报道趋势较一致。

2.11 孔结构分析

DF 的理化性质与其吸附作用密切相关,其吸附作用可分为物理吸附和化学吸附。DF 作为一种多糖高分子聚合物,可以形成具有一定立体结构的网状物,其中网孔结构可以截留并吸附多种物质^[45]。羧甲基化改性对 WBDF 孔结构的影响见表 4。与 WBDF 相比,CWBDF 的比表面积、总孔体积和平均孔径均显著增大($P < 0.05$),与 SEM 结果相符。这可能是因为羧甲基化过程中碱处理破坏了纤维素中的氢键,以及羧甲基基团产生的空间位阻效应,二者协同促使原本狭缝状孔隙扩展为更开阔的介孔结构,同时伴随半纤维素的降解与结合蛋白的溶出,暴露出更多被包埋的内表面。这种从致密到疏松多孔的结构重构,有效增加了活性位点数量、扩大了传质通道和容纳空间,从微观层面解释了

表4 羧甲基化改性对 WBDF 孔结构的影响

Table 4 Effects of carboxymethylation modification on the pore structure of WBDF

样品	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	总孔体积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/ nm
WBDF	1.32 ± 0.14^b	0.02 ± 0.00^b	7.35 ± 0.28^b
CWBDF	5.63 ± 0.22^a	0.03 ± 0.00^a	11.529 ± 0.16^a

CWBDF 在葡萄糖、胆固醇吸附及持水持油等功能特性上显著增强的根本原因。

2.12 FTIR 分析

羧甲基化改性前后 WBDF 的 FTIR 图如图 7 所示。由图 7 可知,CWBDF 在整体上仍然保持了纤维素-半纤维素-木质素的复合结构特征,但部分特征峰的强度和位置较改性前发生明显变化,这可能是由纤维素与半纤维素分子之间羟基的伸缩振动所致,反映了改性过程中分子链的化学修饰与结构重组。WBDF 和 CWBDF 在 3420 cm^{-1} 附近均出现明显吸收峰,该处主要归属于羟基($-\text{OH}$)的伸缩振动。 2928 cm^{-1} 附近的吸收峰归属于甲基伸缩振动,是纤维素和半纤维素的典型特征吸收峰,改性后 CWBDF 在此处的峰强度有所增强,这并非由于甲基的增多,而是因为引入的羧甲基中的亚甲基($-\text{CH}_2-$)导致 C—H 总体振动增强。CWBDF 在 1420 cm^{-1} 处出现了一个新的强吸收峰,对应于羧酸盐基团($-\text{COO}^-$)的对称伸缩振动,是羧甲基化改性成功的标志性特征;同时,在 1328 cm^{-1} 处观察到 $-\text{CH}_2-$ 剪式振动峰增强,进一步佐证了羧甲基基

团已成功引入膳食纤维分子链中,与 2928 cm^{-1} 处吸收峰强度增强的结果相互印证。此外, 1055 cm^{-1} 附近的强吸收峰为多糖分子中 C—O—C 的伸缩振动特征峰,改性前后该特征峰均稳定存在,进一步说明羧甲基化改性仅在分子侧链引入官能团,未破坏 WBDF 的多糖主链结构。

2.13 XRD 分析

羧甲基化改性前后 WBDF 的 XRD 图如图 8 所示。由图 8 可知, WBDF 和 CWBDF 均在 21.6° 处出现明显的衍射峰,该峰属于纤维素 I 型的典型衍射信号。纤维素 I 型晶体是天然纤维素的主要晶型,通常具有较高的结晶度,会直接影响纤维素的持水力、持油力、膨胀力等理化特性^[46]。相较于 WBDF, CWBDF 在 21.6° 处的衍射峰强度有所降低,表明羧

甲基化改性可能降解部分纤维素并破坏其结晶结构,同时强碱环境破坏了残余淀粉颗粒的晶体结构,导致淀粉分子溶出,使其从有序结晶态转变为无序状态,从而降低了材料的整体结晶度^[21]。CWBDF 的结晶度 (12.38%) 较 WBDF (16.29%) 减小,这可能是因为羧甲基基团的引入增加了纤维素分子之间距离,破坏了原有氢键结构;此外,羧甲基化还可能导致部分纤维素结构退化并形成无序状态,进一步降低了结晶度。较低结晶度会使 CWBDF 具有更大的比表面积,有助于提高其吸附能力^[47]。这一结果印证了低取代度改性的合理性,仅需适度破坏结晶区即可实现功能特性明显提升,与张舒婷等^[29]报道的低取代度修饰可在保留多糖骨架完整性的同时优化功能特性的结论一致。

3 结论

本文研究了羧甲基化改性对 WBDF 理化特性、功能特性和结构特征的影响,得到如下结论:成功制备了取代度为 0.16 的 CWBDF,并系统揭示了其功能增强的结构机制。羧甲基化改性在 WBDF 分子链中成功引入亲水性羧甲基基团,并破坏了纤维素的结晶区,形成了疏松多孔的微观结构,这些结构变化直接促进了 CWBDF 功能性的提升。亲水基团的引入显著增强了持水力和膨胀力的提升,并通过离子交换作用实现了不依赖 pH 的高效胆固醇吸附;多孔结构的形成显著增强了物理截留葡萄糖与油脂的能力,并促进了包埋酚类物质的释放,从而协同提升了其吸附功能与抗氧化活性。综上,羧甲基化是一种能协同优化 WBDF 多种功能特性并克服其天然局限性的有效改性策略。本研究为 CWBDF 在低 GI 食品、胆固醇管理及抗氧化功能性食品中的应用提供了参考。后续研究将围绕 CWBDF 在真实食品基质中的加工适应性、体内生理活性验证及其与肠道菌群的互作机制展开,以推动其实际应用。

参考文献:

[1] 苏婧媛,张静,刘欣,等. 响应面法优化低共熔溶剂提取黑小麦麸皮多酚的工艺研究[J]. 粮食与油脂,

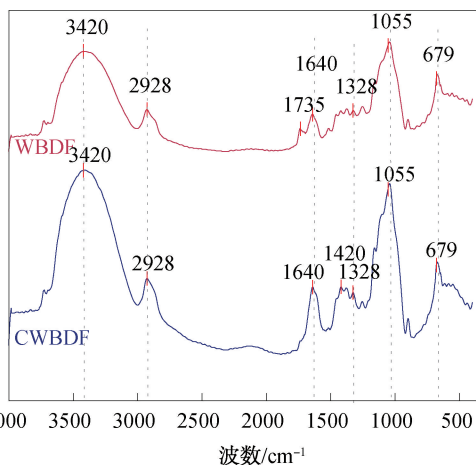


图 7 羧甲基化改性前后 WBDF 的 FTIR 图
Fig. 7 FTIR spectra of WBDF pre- and post-carboxymethylation modification

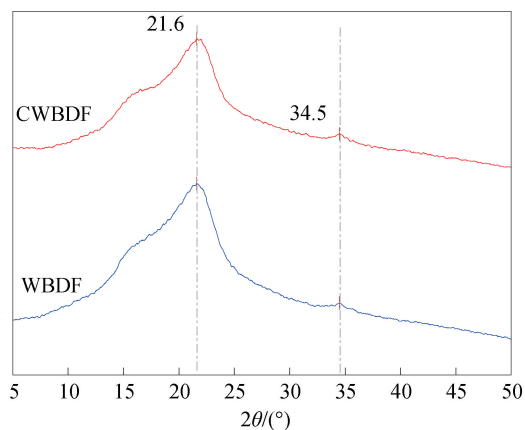


图 8 羧甲基化改性前后 WBDF 的 XRD 图
Fig. 8 XRD patterns of WBDF pre- and post-carboxymethylation modification

- 2024,37(3):22-26.
- SU J Y, ZHANG J, LIU X, et al. Optimization of deep eutectic solvent extraction process for polyphenols from rye bran by response surface method[J]. *Cereals & Oils*, 2024,37(3):22-26.
- [2] 朱卫华,陈绍华. 麦麸膳食纤维在食品中应用的研究进展[J]. *食品研究与开发*,2023,44(22):212-217.
- ZHU W H, CHEN S H. Research progress in the application of wheat bran dietary fiber in food[J]. *Food Research and Development*,2023,44(22):212-217.
- [3] 陈蒙慧,刘远晓,关二旗,等. 生物处理对麦麸品质及全麦制品品质改善的研究进展[J]. *食品与发酵工业*, 2023,49(7):324-329.
- CHEN M H, LIU Y X, GUAN E Q, et al. Research progress of biological treatment on quality improvement of wheat bran and whole-wheat products [J]. *Food and Fermentation Industries*,2023,49(7):324-329.
- [4] 刘宁,马森,王晓曦. 麦麸膳食纤维改性方法的比较研究与展望[J]. *粮食与油脂*,2020,33(2):23-25.
- LIU N, MA S, WANG X X. Comparative study and prospect of modified wheat bran dietary fiber[J]. *Cereals & Oils*,2020,33(2):23-25.
- [5] FAN Y, YU L Q, ZHANG L P, et al. Preparation, characteristics, and antioxidant activities of carboxymethylated polysaccharides from *Paeonia × suffruticosa* petals [J]. *Process Biochemistry*,2023,133:158-168.
- [6] 曹家玮,郭益孜,李艳,等. 羧甲基化与接枝化改性对小米糠膳食纤维结构与理化性质的影响[J]. *食品研究与开发*,2023,44(15):43-49.
- CAO J W, GUO Y Z, LI Y, et al. Effects of carboxymethylation and grafting on structure and physicochemical properties of millet bran dietary fiber [J]. *Food Research and Development*, 2023, 44 (15): 43-49.
- [7] KANWAR P, YADAV R B, YADAV B S. Cross-linking, carboxymethylation and hydroxypropylation treatment to sorghum dietary fiber: Effect on physicochemical, micro structural and thermal properties[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*,2023,233:123638.
- [8] 吴丽萍,朱妞. 化学改性对竹笋膳食纤维结构及理化性能的影响[J]. *食品工业科技*,2013,34(21):124-126,132.
- WU L P, ZHU N. Influence of chemical modification on the structure and physicochemical properties from bamboo-shoot dietary fiber[J]. *Science and Technology of Food Industry*,2013,34(21):124-126,132.
- [9] 李霞,陈海鸥,韩淑芳,等. 羧甲基化木聚糖的益生元作用研究[J]. *食品与发酵工业*,2021,47(2):45-50.
- LI X, CHEN H O, HAN S F, et al. The prebiotic effect of carboxymethyl xylan[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2021,47(2):45-50.
- [10] 黄纪念,孙强,王长虹,等. 羧甲基化法制备高持水力麦麸膳食纤维研究[J]. *中国粮油学报*,2012,27(6):94-100.
- HUANG J N, SUN Q, WANG C H, et al. Research on the preparation of high water-holding capacity of dietary fiber from wheat bran through carboxymethylation [J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2012, 27 (6): 94-100.
- [11] 李肖肖. 基于肠道菌群探讨羧甲基改性小麦膳食纤维对II型糖尿病小鼠的改善作用[D]. 合肥:合肥工业大学,2022.
- LI X X. The effect of carboxymethylated wheat bran dietary fiber on type II diabetic mice through gut microbiota [D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2022.
- [12] MA S, LIU N, WANG Z, et al. Wheat bran dietary fibre-induced changes in gluten aggregation and conformation in a dough system[J]. *International Journal of Food Science & Technology*,2021,56(1):86-92.
- [13] WANG Y J, XIE Z F, WU Q, et al. Preparation and characterization of carboxymethyl starch from cadmium-contaminated rice[J]. *Food Chemistry*,2020,308:125674.
- [14] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品中水分的测定: GB 5009.3—2016 [S]. 北京:中国标准出版社,2016.
- National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China. National food safety standard Determination of moisture in foods: GB 5009.3—2016 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2016.
- [15] 中华人民共和国国家卫生健康委员会,国家市场监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中蛋白质的测定: GB 5009.5—2016 [S]. 北京:中国标准出版社,2016.
- National Health Commission of the People's Republic of China, State Administration for Market Regulation. National food safety standard Determination of protein in foods: GB 5009.5—2016 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2016.
- [16] 中华人民共和国国家卫生健康委员会,国家市场监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中淀粉的测定: GB 5009.9—2023 [S]. 北京:中国标准出版社,2023.
- National Health Commission of the People's Republic of China, State Administration for Market Regulation. National food safety standard Determination of starch in foods: GB 5009.9—2023 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2023.
- [17] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品中灰分的测定: GB 5009.4—2016 [S]. 北京:中国标准出版社,2016.
- National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China. National food safety standard Determination of ash in foods: GB 5009.4—2016 [S].

- Beijing: Standards Press of China, 2016.
- [18] 中华人民共和国国家卫生健康委员会, 国家市场监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中膳食纤维的测定: GB 5009. 88—2023 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2023.
- National Health Commission of the People's Republic of China, State Administration for Market Regulation. National food safety standard Determination of dietary fiber in foods; GB 5009. 88—2023 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2023.
- [19] 宋丽丽, 霍姍浩, 胡冉冉, 等. 复合乳酸菌固态发酵对脱脂米糠理化性质、生物活性和功能特性的影响[J]. 轻工学报, 2024, 39(3): 21-28.
- SONG L L, HUO S H, HU R R, et al. Effect of solid-state fermentation with compound lactic acid bacteria on the physicochemical properties, biological activities and functional characteristics of defatted rice bran[J]. Journal of Light Industry, 2024, 39(3): 21-28.
- [20] 栗俊广, 张旭玥, 陈宇豪, 等. 鹰嘴豆分离蛋白对猪肉肌原纤维蛋白乳化特性的影响[J]. 轻工学报, 2021, 36(6): 30-37.
- LI J G, ZHANG X Y, CHEN Y H, et al. Effects of chickpea protein isolate on the emulsification properties of pork myofibrillar protein[J]. Journal of Light Industry, 2021, 36(6): 30-37.
- [21] KHAN G M, KHAN N M, KHAN Z U, et al. Effect of extraction methods on structural, physicochemical and functional properties of dietary fiber from defatted walnut flour[J]. Food Science and Biotechnology, 2018, 27(4): 1015-1022.
- [22] ZHANG M Y, LIAO A M, THAKUR K, et al. Modification of wheat bran insoluble dietary fiber with carboxymethylation, complex enzymatic hydrolysis and ultrafine comminution[J]. Food Chemistry, 2019, 297: 124983.
- [23] 关玉婷, 张瑞, 柴燃, 等. 发酵改性黑米渣膳食纤维工艺及功能特性研究[J]. 中国调味品, 2023, 48(5): 10-16, 23.
- GUAN Y T, ZHANG R, CHAI R, et al. Study on fermentation and modification process of dietary fiber from black rice residues and its functional characteristics[J]. China Condiment, 2023, 48(5): 10-16, 23.
- [24] 张建勋, 谢萱, 田婷婷, 等. 改性方法对豆渣不溶性膳食纤维结构、理化性质及功能特性的影响[J]. 食品工业科技, 2025, 46(10): 154-162.
- ZHANG J X, XIE X, TIAN T T, et al. Effect on the structure, physicochemical properties and functional properties of insoluble dietary fiber from soybean residue by modification methods[J]. Science and Technology of Food Industry, 2025, 46(10): 154-162.
- [25] 郑佳, 王军茹, 张根生, 等. 花椒果多酚物质提取及抗氧化性的研究[J]. 中国林副特产, 2023(1): 9-14.
- ZHENG J, WANG J R, ZHANG G S, et al. Extraction technology and its oxidation resistance of polyphenols of rowan fruit [J]. Forest By-Product and Speciality in China, 2023(1): 9-14.
- [26] BAI Z Z, NI J, TANG J M, et al. Bioactive components, antioxidant and antimicrobial activities of *Paeonia rockii* fruit during development [J]. Food Chemistry, 2021, 343: 128444.
- [27] 雷月馨, 程张晨, 陈瑾, 等. 不同大麦多酚的抗氧化及降脂能力差异研究[J]. 轻工学报, 2025, 40(4): 30-40.
- LEI Y X, CHENG Z C, CHEN J, et al. Study on the differences in antioxidant and lipid-lowering activities of different barley polyphenols[J]. Journal of Light Industry, 2025, 40(4): 30-40.
- [28] 先兆君. 超声辅助冷冻对预制调理红糖馒头面团品质的影响及作用机制研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2021.
- XIAN Z J. Effect of Ultrasound-assisted freezing on quality of prepared brown sugar steamed bread dough and its mechanism investigation [D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2021.
- [29] 张舒婷, 黄凯, 轩华龙, 等. 羧甲基化修饰多糖及其应用研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2025, 51(20): 414-426.
- ZHANG S T, HUANG K, XUAN H L, et al. Research progress of carboxymethylated polysaccharide and its application[J]. Food and Fermentation Industries, 2025, 51(20): 414-426.
- [30] ZHANG J J, XU Y, BIAN X, et al. Physicochemical, structural, and film properties of octenyl succinic anhydride rice starch esters with different degrees of substitution and their correlation analysis [J]. Food Research International, 2025, 221(Pt 4): 117577.
- [31] 李敏, 田芸芸, 徐中岳, 等. 羧甲基木薯淀粉的理化性质研究[J]. 粮油加工, 2010(7): 67-70.
- LI M, TIAN Y Y, XU Z Y, et al. Physicochemical properties of carboxymethyl cassava starch [J]. Cereals and Oils Processing, 2010(7): 67-70.
- [32] 黄芮, 李力, 马森, 等. 麦麸膳食纤维混菌固态发酵的条件优化及特性分析[J]. 河南工业大学学报(自然科学版), 2024, 45(1): 81-89.
- HUANG R, LI L, MA S, et al. Fermentation optimization and characterization of wheat bran dietary fiber mixed with microbes in solid state[J]. Journal of Henan University of Technology (Natural Science Edition), 2024, 45(1): 81-89.
- [33] 余青. 超微粉碎麦麸膳食纤维和富硒西兰花对香肠品质的影响[D]. 武汉: 武汉轻工大学, 2020.
- YU Q. Effects of superfine grinding wheat bran dietary fiber and selenium-enriched broccolipowder on the quality of sausages [D]. Wuhan: Wuhan Polytechnic University, 2020.

- [34] ZHANG S J, JIA X W, XU L N, et al. Effect of extrusion and semi-solid enzymatic hydrolysis modifications on the quality of wheat bran and steamed bread containing bran [J]. *Journal of Cereal Science*, 2022, 108: 103577.
- [35] ZHENG Y J, LI Y, TIAN H L. Effects of carboxymethylation, acidic treatment, hydroxypropylation and heating combined with enzymatic hydrolysis on structural and physicochemical properties of palm kernel expeller dietary fiber [J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2020, 133: 109909.
- [36] 苏靖程, 李晗, 范方宇. 无籽刺梨渣膳食纤维的羧甲基化改性及性质[J]. *食品工业科技*, 2022, 43(14): 34-42.
SU J C, LI H, FAN F Y. Carboxymethylation modification and properties of dietary fiber from *Rosa sterilis* pomace [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2022, 43(14): 34-42.
- [37] 白皓宸, 卞筱嘉, 唐宁, 等. 不同取代度羧甲基葫芦巴胶的制备、表征及功能特性[J/OL]. *食品工业科技*, 2026.
BAI H C, BIAN X J, TANG N, et al. Exploring preparation, structural modification, and functional performance of carboxymethylated fenugreek gum with varying degrees of substitution [J/OL]. *Science and Technology of Food Industry*, 2026.
- [38] 孟晶岩, 李敏, 张倩芳, 等. 不同加工条件对小米膳食纤维品质及理化特性的影响[J]. *粮食与油脂*, 2020, 33(11): 123-125.
MENG J Y, LI M, ZHANG Q F, et al. The effects on quality and physicochemical properties of milled dietary fiber under different processing conditions [J]. *Cereals & Oils*, 2020, 33(11): 123-125.
- [39] KHORASANI A C, KOUHFAR F, SHOJAOSADATI S A. Pectin/lignocellulose nanofibers/chitin nanofibers bionanocomposite as an efficient biosorbent of cholesterol and bile salts [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 261: 117883.
- [40] ZHANG N, HUANG C H, OU S Y. *In vitro* binding capacities of three dietary fibers and their mixture for four toxic elements, cholesterol, and bile acid [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186(1): 236-239.
- [41] 李玉栋. 麦麸不溶性膳食纤维改性及对面条品质的影响[D]. 郑州: 河南工业大学, 2023.
- LI Y D. Modification of wheat bran insoluble dietary fiber and its effect on noodle quality [D]. Zhengzhou: Henan University of Technology, 2023.
- [42] 温月, 闫小娟, 张海悦. 高粱乌米可溶性膳食纤维提取工艺优化及功能性分析[J]. *食品工业科技*, 2023, 44(5): 213-221.
WEN Y, YAN X J, ZHANG H Y. Extraction process optimization and functional analysis of soluble dietary fiber from *Sporisorium reilianum* [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2023, 44(5): 213-221.
- [43] RAZEM M, MOROZOVA K, DING Y B, et al. Determination of free and bound antioxidants in Kamut® wheat by HPLC with triple detector (DAD-CAD-MS) [J]. *Food Chemistry*, 2024, 21: 101216.
- [44] 来思彤, 崔清亮, 孙元琳, 等. 高压脉冲电场对麦麸结构和理化特性的影响[J]. *中国粮油学报*, 2025, 40(6): 67-76.
LAI S T, CUI Q L, SUN Y L, et al. Effects of high-voltage pulse electric field on structure and physicochemical properties of wheat bran [J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2025, 40(6): 67-76.
- [45] HUANG L R, DING X N, ZHAO Y S, et al. Modification of insoluble dietary fiber from garlic straw with ultrasonic treatment [J]. *Journal of Food Processing and Preservation*, 2018, 42(1): e13399.
- [46] 黄浩然, 张星启, 温辉翠, 等. 球磨处理对菠萝蜜果皮不溶性膳食纤维结构及性能的影响[J]. *食品工业科技*, 2023, 44(11): 211-218.
HUANG H R, ZHANG X Q, WEN H C, et al. Effect of ball milling on the structure and properties of insoluble dietary fiber in jackfruit peel [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2023, 44(11): 211-218.
- [47] 吴长玲, 陈鹏, 李顺秀, 等. 空化射流条件下豆渣不溶性膳食纤维结构与功能性研究[J]. *农业机械学报*, 2021, 52(3): 350-356.
WU C L, CHEN P, LI S X, et al. Effect of cavitation jets on structure and function of okara insoluble dietary fiber [J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2021, 52(3): 350-356.

Effect of carboxymethylation modification on the characteristics of wheat bran dietary fiber

LYU Qiang, HAN Xiaoxian, LI Li, MA Sen

College of Food Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China

Abstract: [Objective] This study aimed to improve the physicochemical properties, functional properties, and structural characteristics of wheat bran dietary fiber (WBDF) and to enhance its resource utilization. **[Methods]**

WBDF was subjected to carboxymethylation modification, and its physicochemical properties, functional properties, and structural characteristics pre-and post-modification were compared and analyzed. **【 Results 】** Carboxymethylated wheat bran dietary fiber (CWBDF) with a degree of substitution of 0.16 was successfully prepared, and its soluble dietary fiber content increased from 3.31% to 20.76%. The water-holding capacity, oil-holding capacity, and swelling capacity increased to 1.81, 1.31, and 1.30 times those of the unmodified WBDF, respectively. The glucose adsorption capacity reached up to 2.18 times that of the unmodified WBDF. The cholesterol adsorption capacity was significantly enhanced and exhibited good pH independence. The DPPH and ABTS⁺ radical scavenging rates were 1.33 and 1.53 times those of the unmodified WBDF, respectively. The total phenol content increased to 1.74 times that of the unmodified WBDF. Structural analysis revealed that cellulose and hemicellulose in CWBDF were degraded, the crystalline region was destroyed, and a loose porous structure with increased specific surface area was formed. **【 Conclusion 】** Carboxymethylation modification significantly increased the soluble dietary fiber content in WBDF and proved to be an effective approach to modifying its physical structure and enhancing its processing and functional properties.

Key words: carboxymethylation modification; wheat bran dietary fiber; physicochemical property; functional property; structural characteristic

[责任编辑:杨晓娟 申慧珊]

(上接第 53 页)

polyketides, 446 organic heterocyclic compounds, 360 organic acids and derivatives, 284 benzenoids, 183 organic oxygen compounds, 49 organic nitrogen compounds, and 5 organic sulfur compounds. The Tianshui samples showed significant differences from those of the other two regions, whereas the Dingxi and Lanzhou samples exhibited certain similarities. Orthogonal partial least squares-discriminant analysis (OPLS-DA) with $VIP > 1$ and $P < 0.05$ identified 568 differential metabolites, including 36 taste-related metabolites. Among them, sour and bitter substances were the main contributors to the taste of Jiang-shui; sour substances were predominantly accumulated in Tianshui samples, while bitter substances were mainly concentrated in Lanzhou samples. Among the 21 bioactive substances identified, phenolic acids and organic acids were relatively abundant. Kyoto Encyclopedia of Genes and Genomes (KEGG) annotation revealed that the alanine, aspartate and glutamate metabolism pathway was significantly enriched among the differential metabolites from the three regions. **【 Conclusion 】** The Jiang-shui samples from different regions exhibited significant differences in metabolite composition, abundance, and metabolic pathways. These findings provide a reference for further understanding the quality formation mechanism of Gansu Jiang-shui.

Key words: Jiang-shui; non-targeted metabolomics; differential metabolite; biologically active substance; metabolic pathway

[责任编辑:杨晓娟]