



李翠翠,贾笑莉,张丽,等. 面制品加工过程中小麦面筋蛋白巯基、二硫键变化的研究进展[J]. 轻工学报, 2024,39(6):1-8,56.

LI C C, JIA X L, ZHANG L, et al. Research progress on the change of sulfhydryl group and disulphide bond in wheat gluten protein during processing of flour products[J]. Journal of Light Industry, 2024,39(6):1-8,56.

DOI:10.12187/2024.06.001

面制品加工过程中小麦面筋蛋白巯基、二硫键变化的研究进展

李翠翠^{1,2}, 贾笑莉^{1,2}, 张丽², 郭赛赛², 孙薇³, 陆啟玉⁴

1. 郑州轻工业大学 食品与生物工程学院, 河南 郑州 450001;
2. 南阳理工学院 张仲景康养与食品学院, 河南 南阳 473000;
3. 南阳理工学院 教师教育学院, 河南 南阳 473000;
4. 河南工业大学 粮油食品学院, 河南 郑州 450001

摘要: 二硫键(Disulphide Bond, S—S)是小麦面筋蛋白中最重要的共价键,可使蛋白质肽链的空间结构更为紧密,在一定条件下可与巯基(Sulfhydryl Group, —SH)相互转化。对近年来国内外有关面制品加工过程中小麦面筋蛋白—SH、S—S变化的研究进行综述,阐述—SH和S—S对面筋蛋白网络结构的影响机制,并从加工条件(温度变化、非热加工技术)和外源添加物(盐类物质、蛋白质、酶类、氧化剂、还原剂和巯基阻断剂)两方面论述面制品加工过程中小麦面筋蛋白—SH、S—S的变化机理。认为,小麦面筋蛋白S—S的形成通常有—SH的氧化和—SH/S—S的交换反应两种途径;冷藏、冷冻等低温条件会增加体系游离—SH的含量,使面筋蛋白网络结构的牢固性变差,适度的高温、高压、机械外力、真空等条件可促进蛋白质通过S—S发生交联,有利于面筋蛋白网络结构的形成;适量钾盐、小麦蛋白质二硫键异构酶、还原剂和巯基封闭剂可干扰游离—SH向S—S的转化,减缓面筋蛋白中S—S的形成,而适量钠盐、酸性蛋白酶、氧化酶和氧化剂则可促进S—S和三维聚合网络结构的形成。然而,目前相关研究对象主要集中于面条等主食面制品,且对其加工过程中—SH和S—S的动态分子结构变化的研究有限,有关天然功能因子与面筋蛋白—SH和S—S关系的研究也较少。未来应进一步扩大研究对象的种类,协同应用多种新技术解析面筋蛋白—SH和S—S的动态分子结构,重视功能性面制品的研发和化学机理探索,以期研究—SH、S—S对面制品品质的影响机理提供参考,同时为基于—SH、S—S改良面制品品质、培育特种小麦等开拓新的研究思路。

关键词: 巯基;二硫键;面制品;小麦面筋蛋白

中图分类号: TS213.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 2096-1553(2024)06-0001-09

0 引言

小麦是世界上种植面积最大的谷类作物之一,

2022—2023年度全球小麦总产量约为 7.95×10^8 t,总消费量约为 7.79×10^8 t^[1]。我国是小麦种植面积最大、总产量最多的国家,2023年我国小麦总产量

收稿日期:2024-01-02;修回日期:2024-03-03;出版日期:2024-12-15

基金项目:国家自然科学基金项目(31772002);河南省科技攻关项目(212102110330);河南省高等教育重点科研项目(23A550017);南阳市科技发展计划项目(23JCQY2011);南阳理工学院交叉科学研究项目(2024NGJC018)

作者简介:李翠翠(1985—),女,河南省柘城县人,南阳理工学院副教授,博士,主要研究方向为面制品加工与研发。E-mail: licui8@yeah.net

约为 1.34×10^8 t, 总消费量约占全球总消费量的 17%, 其中约 90% 的小麦通过面粉的形式被消费^[2]。面粉中的蛋白质含量为 9%~14%, 其对面粉及面制品的品质至关重要^[3]。根据小麦蛋白质在不同溶剂中的溶解度, 可将其分为清蛋白、球蛋白、醇溶蛋白和麦谷蛋白^[4]。清蛋白和球蛋白均为单体蛋白, 对面制品的加工性能影响不大。醇溶蛋白和麦谷蛋白统称为小麦面筋蛋白, 前者的单链通过氢键、分子内二硫键 (Disulphide Bond, S—S)、范德华力、静电相互作用与疏水键连接并形成紧密的球状结构, 主要赋予面团黏性和延伸性; 后者含有分子内和分子间 S—S, 且所含谷氨酰胺和半胱氨酸通过 S—S 形成呈纤维状的三维结构, 因此它是多肽链聚合物, 分子质量高于 80 kDa^[5], 可为面团提供弹性^[6]。小麦面筋蛋白为面团提供一个能包裹淀粉、脂质及其他组分的骨架, 这是面粉形成面团的基础, 也是面粉与 大麦粉、玉米粉或其他谷物粉的主要区别。

小麦面筋蛋白半胱氨酸残基中的巯基 (Sulfhydryl Group, —SH) 是所有蛋白质氨基酸残基中最活泼的基团, 在多种反应中扮演着重要角色, 可通过氧化反应或 —SH/S—S 的交换反应形成 S—S^[7]。目前, 从 —SH、S—S 角度对面制品的加工过程及其品质变化的相关报道较多, 而针对面制品加工过程中 —SH、S—S 的变化展开系统论述的研究仍较少, 鉴于此, 本文拟对国内外相关研究进行综述, 以期更好地理解 —SH、S—S 对面制品品质的影响机理, 同时为改良面制品品质、培育特种小麦等提供新的研究思路。

1 —SH 和 S—S 对面筋蛋白网络结构的影响机制

相互接触的两个 —SH 之间通常会形成共价 S—S, 其键能高达 125.52~418.40 kJ/mol, 能将同一条肽链不同部位或不同肽链的氨基酸残基聚拢起来, 形成较稳定的、具有高度密集氨基酸残基的空间拓扑结构。而当 S—S 被疏水性氨基酸残基包围后会形成局部疏水中心, 阻碍水分子进入, 保护内部氢键, 所形成网络结构中的蛋白质分子排列更加有序, 能够更好地稳定蛋白质的构象^[7-8]。S—S 的形成通

常有两种途径, 且多是热诱导所致: 第一种为 —SH 的氧化, 即蛋白质中的两个半胱氨酸残基的侧链 —SH 可通过氧化反应形成 S—S, 并伴随着半胱氨酸残基变为胱氨酸残基^[9]; 第二种为 —SH/S—S 的交换反应, 即游离 —SH 中的阴离子 S⁻ 对 S—S 中的 S 原子进行亲核质子攻击, 使原有 S—S 被破坏, 同时形成新的 S—S 和游离 —SH。

对小麦面筋蛋白而言, 呈链状的高分子质量麦谷蛋白亚基 (High Molecular Weight Glutenin Subunit, HMW-GS) 末端彼此相连充当主干结构, 簇状的低分子质量麦谷蛋白亚基 (Low Molecular Weight Glutenin Subunit, LMW-GS) 借助 S—S 与主干结构发生交联作用, 而醇溶蛋白小分子随机分布其中, 热诱导作用促使麦谷蛋白游离 —SH 中的阴离子 S⁻ 对醇溶蛋白的分子内 S—S 发动亲核质子攻击, 导致醇溶蛋白分子内 S—S 断裂并与麦谷蛋白形成新的 S—S, 进而使醇溶蛋白与麦谷蛋白连接起来共同形成面筋蛋白三维网络结构。也有研究^[10]发现, 青稞蛋白与小麦面筋蛋白的 —SH、S—S 含量相当, 但青稞蛋白并不能形成网络结构, 因此, S—S 的存在只是面筋蛋白网络结构形成的因素之一。

2 加工条件对 —SH、S—S 变化的影响

2.1 温度变化

冷藏、冷冻等低温加工往往导致面制品的质构品质变差, 这主要归因于低温会破坏麦谷蛋白聚合体的链间 S—S^[11]。S—S 的稳定性是相对的, 游离 —SH 含量的增加通常表明存在 S—S 断裂的情况, 面筋蛋白大分子发生解聚, 进而引发蛋白质性质及结构的一系列变化。以速冻面制品为例, 一方面, 冷冻可降低游离水含量, 诱发冷冻浓缩效应, 提高蛋白质内部或蛋白质之间发生 S—S 交换反应的概率; 另一方面, 冷冻过程中冰晶发生重结晶, 导致蛋白质分子内部分 S—S 断裂及 —SH 暴露, 游离 —SH 的含量增加^[12-13]。P. Wang 等^[14]研究发现, 冻藏处理后的面筋蛋白在热处理下的去折叠过程被抑制, 所形成的 S—S 以更不稳定的 trans-gauche-trans (t-g-t) 构型为主导, 其中麦谷蛋白网络更加扭曲, 醇溶蛋白分布更加不均匀。N. Bai 等^[15]研究发现, 当面团冻藏

120 d后,游离—SH增加了 $3.1 \mu\text{mol/L}$;反复冻融循环后,油条面团的变形能力增强,蛋白质网络强度减弱,十二烷基硫酸钠(SDS)可使所提取蛋白质和游离—SH含量均增加。

蒸汽处理、蒸煮、炸制、焙烤等高温加工也会影响面制品中—SH、S—S的含量及面筋蛋白网络的状态。Y. M. Hu等^[16]研究发现,面粉经 $170 \text{ }^\circ\text{C}$ 蒸汽处理后,总—SH含量无显著改变,游离—SH含量显著下降,且水分含量高的面粉其蒸汽处理效果更明显。林江涛等^[17]研究发现,随着干热处理温度的升高和处理时间的延长,面筋蛋白中的醇溶蛋白和麦谷蛋白含量均先升高后降低,游离—SH和S—S含量均有显著变化。

通常,热处理温度较低时,蛋白质能通过S—S发生交联,但当温度超过 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,蛋白质会发生降解作用生成多肽^[18]。如烘干温度为 $45 \sim 75 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,挂面面筋蛋白中的S—S含量较高,但随着烘干温度继续升高,S—S含量下降幅度会增大^[19]。而连续强热处理(如高温干燥、蒸煮、过度蒸煮)可促使面条面筋蛋白链间S—S的形成,加强面筋蛋白的聚集行为。N. Gasparre等^[20]研究发现,意大利面在蒸煮过程中所发生的醇溶蛋白-麦谷蛋白交联是由—SH/S—S的交换反应实现的,且遵循一级反应动力学。另外,面包焙烤时主要发生S—S的交换反应,这可能是因为麦谷蛋白的热敏性强于醇溶蛋白,麦谷蛋白亚基的游离—SH在 $55 \text{ }^\circ\text{C}$ 时会发生氧化反应生成S—S,交联聚合作用使麦谷蛋白的相对分子质量变大,而醇溶蛋白在高于 $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下会发生—SH/S—S交换反应,在 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 时才会聚合形成麦谷蛋白结构^[21]。

可见,低温会增加面筋蛋白体系中游离—SH的含量,使面筋蛋白网络结构的牢固性变差,从而降低面制品的品质;适度高温可促进蛋白质通过S—S发生交联,改善面制品的加工性能和食用品质。

2.2 非热加工技术

高压、机械外力、真空等非热加工技术会影响蛋白质的性质从而改变面制品的品质。超高压(如 $400 \sim 800 \text{ MPa}$)可促进水合面筋蛋白(水分含量为 62.5%)中的S—S含量增加,若同时将温度升高至

$60 \text{ }^\circ\text{C}$,效果更显著^[22]。秦瑞旗^[23]研究发现,压力小于 100 MPa 时,面筋蛋白的S—S断裂,隐藏在分子内部的半胱氨酸残基逐渐暴露出来,导致—SH含量增多、S—S含量减少;压力高于 100 MPa 时,暴露的—SH除转化成S—S之外,还因热力学不稳定性又重新折叠、掩埋在蛋白质分子内部,导致—SH含量减少、S—S含量增多;将经 398 MPa 压力处理的面筋蛋白(质量分数为 2%)加入面粉中制备面条,可提升面条的品质。然而,若要单独考查S—S对面条的影响,高压处理并不可行。因为高压不仅会提高—SH的活性,促进—SH转化成S—S,还会破坏或重新形成蛋白质中的离子键、疏水键、氢键等,扰乱蛋白质三、四级结构的稳定性^[24]。

机械外力可形成一种特殊的隐蔽结构,而游离—SH能以可溶性或不可溶性蛋白的形式埋藏其中,如制作馒头时,和面与揉捏工艺会降低游离—SH含量^[25]。Y. H. Wang等^[26]研究发现,厚度为 2 mm 的挂面复煮后表现出更好的质地特性和感官品质,这归因于压延法可使面团在低湿度条件下形成更多的氢键,缩短蛋白质分子之间的距离并产生S—S,有利于面筋蛋白网络结构的形成,同时,面团成型和改变压延方向可增强面团的横向和纵向断裂力,提高面团表面的韧性。在意大利面的和面过程中,蛋白质会发生分子聚集作用并形成面筋蛋白网络结构,其中,—SH/S—S的交换反应是关键^[27-28]。

此外,加工过程中保持一定的真空度可促进小麦面筋蛋白的吸水性,有利于面筋蛋白网络结构的形成。M. Li等^[29]研究发现,相较于常规和面,经真空和面的低筋粉面团中的游离—SH含量明显下降,而高筋粉面团中的游离—SH含量下降不明显,且由这两种面团所制得的面片具有更好的延展性和抗压性。这可能是因为适度的真空和面可提高—SH与S—S的交换速度,促使面团产生更多的麦谷蛋白大聚体(Glutenin Macropolymer, GMP),改善面团的延展性^[30-31];而过高的真空度会破坏GMP中相对较弱的S—S^[32-33]。

可见,适度的高压、机械外力、真空等非热加工技术可提高小麦面筋蛋白中—SH的活性,使其更易

转化为 S—S,有利于面筋蛋白网络结构的形成,进而改善面团的品质。

3 外源添加物对—SH、S—S 变化的影响

3.1 盐类物质

面制品中常用的盐类物质主要为钠盐(如 NaCl、NaHCO₃、Na₂CO₃、Na₅P₃O₁₀ 等)和钾盐(KCl、KHCO₃、K₂CO₃ 等),这些盐类物质可影响面团的加工性能和面制品的品质属性。X. H. Wang 等^[34]研究发现,当添加质量分数为 3.2% 的低钠盐(由质量分数为 70% 的 NaCl 和质量分数为 30% 的 KCl 组成)时,小麦面筋蛋白中的游离—SH 含量下降了 0.65 μmol/g, S—S 含量提高了 1.11 μmol/g,且 S—S 含量的增加值低于 NaCl 处理组,高于 KCl 处理组,表明 K⁺ 干扰了游离—SH 向 S—S 的转化,进而减缓了面筋蛋白中 S—S 的形成。这一结论与 G. J. Chen 等^[35]报道的 NaCl 或 KCl 可降低游离—SH 含量的结果一致。

G. J. Chen 等^[36]研究发现,游离—SH 含量随着 KHCO₃ 质量分数的增加而明显增多,且在 KHCO₃ 质量分数为 2.0% 时最多,而对照组(NaHCO₃ 质量分数为 2.0%)未观察到游离—SH 含量的显著变化。这可能是因为当 KHCO₃ 质量分数为 2.0% 时,非氧化还原反应(如 β-消除反应)可诱导游离—SH 含量明显增加;另外, KHCO₃ 可能通过—SH 的氧化或—SH/S—S 交换反应增强麦谷蛋白与醇溶蛋白之间的聚合作用,增加面筋蛋白二级结构中 β-折叠的含量,且不会降低饼干的焙烤特性和感官品质。同样地, K₂CO₃ 也可增强小麦面团 S—S 的稳定性,促进 S—S 的形成,诱导蛋白质之间的聚集作用,但当 K₂CO₃ 质量分数超过 0.6% 时,由于环境 pH 值的增加, S—S 的稳定性被破坏,导致其含量下降^[37]。

碱水是 Na₂CO₃ 和 K₂CO₃ 的混合物,是制备拉面必不可少的辅料之一,加入碱水可改变面团的疏水性、静电性等相互作用,促进 S—S 和三维聚合网络结构的形成^[38]。H. P. Fan 等^[39]研究发现,不同质量分数的碱水可通过增强物理交联、游离—SH/S—S 之间的交换反应影响面团的流变特性,进而引起面团宏观品质的变化。而 Y. Y. Ding 等^[40]研究发

现,当碱水质量分数为 0.6% ~ 1.2% 时,面团中游离—SH 含量没有显著降低,这说明碱处理诱导 S—S 的形成受到了限制,在高碱水质量分数条件下, β-消除反应更易发生,导致游离—SH 含量升高。

3.2 蛋白质和酶类

小麦蛋白质的含量和品质均会影响面团中化学键的形成,与低筋面粉相比,高筋面粉所制备的面团更易形成 S—S,而低筋面粉面团结构的维持主要依靠疏水键^[41]。其他类型蛋白质与面筋蛋白的相互作用同面筋蛋白自身的相互作用略有不同,面筋蛋白与蛋清蛋白之间会发生交联作用,且二者的交联作用比面筋蛋白自身的相互作用更易发生,这是因为蛋清蛋白中游离—SH 含量约为面筋蛋白的 7 倍^[42]。M. A. Lambrecht 等^[43]研究发现,在 100 °C 温度下,球状蛋白所含的大量—SH 和疏水基团可强化其与面筋蛋白的聚合作用。牛血清白蛋白、卵清蛋白、大豆球蛋白可与面条中的面筋蛋白发生共价交联作用并决定熟面条的品质^[44]。此外,抗冻蛋白和多肽可提高冷冻熟面的品质,如 ε-聚赖氨酸预处理酵母菌可有效降低冷冻面团的酸度及—NH₂ 和游离—SH 的含量,提高面团的耐冻性^[45],这可能是因为 ε-聚赖氨酸预处理酵母菌可减少由酸介导的水解反应,增强由 S—S 介导的面筋蛋白聚合作用。

对—SH、S—S 有影响的酶类主要包括小麦自身所含的酶和外源添加的酶。麦谷蛋白中含有一定数量的活性蛋白水解酶(如偶氮酪蛋白酶等),可切断麦谷蛋白的肽链,导致游离氨基含量增加,而面筋蛋白侧链游离氨基和羧基含量的变化对生面条和熟面条的拉伸断裂力、拉伸距离、弹性、硬度和咀嚼性均有明显影响^[46];小麦蛋白质二硫键异构酶(Wheat Protein Disulfide Isomerase, wPDI)可使面团中的—SH 含量增加 24%,这可能是因为 wPDI 是通过催化形成具有流变活性的 S—S 及以特定底物方式还原非活性的 S—S 来起作用的^[47]。外源添加的酶通常包括酸性蛋白酶、葡萄糖氧化酶、谷氨酰胺转氨酶、脂肪酶、木聚糖酶、淀粉酶等,如采用酸性蛋白酶处理面筋蛋白,可使水解产物中的—SH 含量下降、S—S 含量升高^[48]。若用两种不同的酶进行处理,情况则复杂得多。如 K. Q. Wang 等^[49]研究发现,将

Alcalase 蛋白酶和微生物谷氨酰胺转氨酶复合作用于面筋蛋白,能明显提高游离—SH 含量,促进蛋白质解聚,进而打开面筋蛋白的分子链;若过度水解又会发生水解物的聚集作用,即在谷氨酰胺转氨酶催化聚集体形成过程中,游离—SH 会形成 S—S,进而导致游离—SH 含量下降。葡萄糖氧化酶与面团中葡萄糖作用所生成的 H_2O_2 可与小麦蛋白反应产生更多的 S—S,这会加强面筋蛋白网络与蛋白质-多糖的相互作用,改善面团的流变特性,提高冷冻熟面的品质^[50-51]。

3.3 氧化剂、还原剂和巯基封闭剂

已有诸多学者利用氧化剂(KIO_3 、 $KBrO_3$ 、偶氮二甲酰胺(Azodicarbonamide, ADA)等)、还原剂(L-半胱氨酸(L-cysteine Hydrochloride, C-SH)、二硫苏糖醇(DL-dithiothreitol, DTT)、抗坏血酸、谷胱甘肽、亚硫酸盐类等)、巯基封闭剂(β -巯基乙醇、N-乙基马来酰亚胺(N-ethylmaleimide, NEMI)等)改变面制品体系中的—SH 和 S—S,其中, $KBrO_3$ 、ADA 等人工合成的氧化剂因具有潜在的健康风险而正在审查中,在澳大利亚、新加坡和许多欧洲国家已被禁止使用^[52]。B. Pareyt 等^[53]研究发现,低剂量下,氧化剂(KIO_3 、 $KBrO_3$)和还原剂(C-SH、谷胱甘肽和偏亚硫酸氢钠)均不会导致高油、高糖曲奇品质的变化;在高糖、高脂蛋糕面团模型体系中,上述还原剂能显著影响面团发酵膨胀和烘焙时的蛋白质聚集作用,其中 C-SH 更有利于半胱氨酸与麦谷蛋白的交联作用,释放出更多的游离—SH,这也有利于后续焙烤过程中由—SH/S—S 交换反应主导的麦谷蛋白-醇溶蛋白的交联作用^[54]。

在新鲜意大利面加工和烹煮过程中,还原剂谷胱甘肽可引入活性—SH,加速意大利面烹煮时麦谷蛋白-醇溶蛋白的聚集作用,而 KIO_3 和 NEMI 的作用则相反^[55]。F. Baudouin 等^[56]研究发现,NEMI 和双甲酮能显著缩短面团的搅拌时间。B. Lagrain 等^[57]研究发现,在面筋蛋白悬浮液热处理过程中加入 $1.65 \mu\text{g/g}$ 的还原剂 DTT,可提高该悬浮液的黏度,降低提取物 SDS 的含量,而氧化剂 $KBrO_3$ 、 KIO_3 的作用则与之相反。因此在热作用下,低含量的还原剂有利于面筋蛋白的交联作用,而氧化剂由于降

低了体系中游离—SH 的含量,会阻碍面筋蛋白的聚集作用。

C. Li 等^[58]研究发现,将经 Na_2SO_3 处理的面筋蛋白加入面粉后,游离—SH 与 S—S 的比值主要受游离—SH 的影响,而 S—S 含量与面粉的峰值黏度和回生值均呈极显著负相关,与面团的形成时间、稳定时间、弱化度均呈极显著正相关。在泡芙或发酵糕点制作时常用到夹层面团,其品质也与蛋白质功能密切相关。N. Ooms 等^[59]研究发现,氧化剂(抗坏血酸、 KIO_3)可提高夹层面团的拉伸强度,增强层次的完整性和均匀度,还原剂 C-SH 则不利于夹层面团品质的提高。

此外,一些植物源酚酸类也会改变—SH、S—S 的状态,如咖啡酸、阿魏酸对面筋蛋白聚集作用的破坏,其本质就是抗氧化作用^[60]。将柿粉加入面团中,所含柿丹宁对 S—S 的还原作用同样会对面团的延展性、弹性及面包的质地带来负面影响^[61]。

综上所述,外源添加物可改变面筋蛋白—SH/S—S 的交换反应,钾盐、部分酶类(如偶氮酪蛋白酶、wPDI 等)、还原剂、巯基封闭剂可抑制游离—SH 向 S—S 的转化,而钠盐、其他种类蛋白质(如蛋清蛋白、大豆球蛋白、抗冻蛋白等)、部分酶类(如酸性蛋白酶、谷氨酰胺转氨酶、氧化酶等)、氧化剂等则可促进 S—S 和三维聚合网络结构的形成,进而提高面制品的品质。

4 结论与展望

本文综述了—SH 和 S—S 对面筋蛋白网络结构的影响机制及面制品加工过程中加工条件、外源添加物对—SH、S—S 变化的影响,得出如下结论:小麦面筋蛋白 S—S 的形成途径主要是—SH 氧化和—SH/S—S 的交换反应,低温条件(如冷藏、冷冻)会增加体系游离—SH 含量,使面筋蛋白网络结构的牢固性变差,适度高温、高压、机械外力、真空度等可促进蛋白质通过 S—S 发生交联并形成面筋蛋白网络结构;外源添加物可不同程度地改变面筋蛋白—SH 和 S—S 的交换反应,如适量的钾盐、酶类(如偶氮酪蛋白酶、wPDI 等)、还原剂、巯基封闭剂可干扰游离—SH 向 S—S 的转化,不利于面筋蛋白中 S—S 的

形成,而钠盐、其他种类蛋白质、部分酶类(如酸性蛋白酶、氧化酶等)和氧化剂却可促进S—S和三维聚合网络结构的形成。然而,目前相关研究对象主要集中于面条、面包、馒头等主食面制品,且对其加工过程中—SH和S—S的动态分子结构变化的研究有限,有关天然产物、功能因子与面筋蛋白—SH和S—S关系的研究仍较少。未来应不断扩大研究对象(如调味面制品、花色面点等),协同应用计算机断层扫描等多种新技术追踪面筋蛋白—SH和S—S的动态分子结构变化,聚焦功能性面制品的研发和化学机理探索,为研究—SH、S—S对面制品品质的影响机理提供理论依据。

参考文献:

- [1] 国家粮油信息中心. 世界粮油供需状况月报(2023年3月)[J]. 中国粮食经济, 2023(3):44-47.
- [2] 董连生. 2019—2023年国审小麦品种产量相关性状的变化趋势分析[J]. 安徽农学通报, 2023, 29(20):7-12.
- [3] ISLAS-RUBIO A R, LABORIN-ESCALANTE F, VÁSQUEZ-LARA F, et al. Coconut flour (*Cocos nucifera* L.) as a partial replacement in wheat flour (*Triticum aestivum*)-based tortillas and its effect on dough rheology and tortilla quality [J]. *Plant Foods for Human Nutrition* (Dordrecht, Netherlands), 2023, 78(2):314-319.
- [4] OJEWUMI E O, OMOBA O S, AWOLU O O. Nutritional properties of wheat flour supplemented with modified tacca (*Tacca involucreata*) flour for production of healthy biscuits [J]. *Bulletin of the National Research Centre*, 2022, 46:196.
- [5] DU X Y, WEI J L, LUO X, et al. Low-molecular-weight glutenin subunit LMW-N13 improves dough quality of transgenic wheat [J]. *Food Chemistry*, 2020, 327:127048.
- [6] LI Y, FU J H, SHEN Q, et al. High-molecular-weight glutenin subunits: Genetics, structures, and relation to end use qualities [J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2020, 22(1):184.
- [7] BONILLA J C, RYAN V, YAZAR G, et al. Conjugation of specifically developed antibodies for high- and low-molecular-weight glutenins with fluorescent quantum dots as a tool for their detection in wheat flour dough [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2018, 66(16):4259-4266.
- [8] YANG Z X, XU D, ZHOU H L, et al. New insight into the contribution of wheat starch and gluten to frozen dough bread quality [J]. *Food Bioscience*, 2022, 48:101777.
- [9] 刘瑞雪, 陈纪超, 李迎博. 基于动态共价键和非共价键相互作用的自愈水凝胶研究进展 [J]. 轻工学报, 2021, 36(6):110-124.
- [10] 刘立品. 青稞蛋白质结构与功能特性的研究 [D]. 杨凌:西北农林科技大学, 2015.
- [11] ZHU F. Frozen steamed breads and boiled noodles: Quality affected by ingredients and processing [J]. *Food Chemistry*, 2021, 349:129178.
- [12] 王小花. 低钠盐诱导面团中面筋蛋白聚集特性及对面条加工品质的影响研究 [D]. 郑州:河南工业大学, 2023.
- [13] 张艳艳, 吴昊, 白冰洁, 等. 冻结过程中面团水分均匀度及面筋蛋白网络结构变化规律研究 [J]. 轻工学报, 2023, 38(6):11-17.
- [14] WANG P, ZOU M, LI D D, et al. Conformational rearrangement and polymerization behavior of frozen-stored gluten during thermal treatment [J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 101:105502.
- [15] BAI N, GUO X N, XING J J, et al. Effect of freeze-thaw cycles on the physicochemical properties and frying performance of frozen Youtiao dough [J]. *Food Chemistry*, 2022, 386:132854.
- [16] HU Y M, WANG L J, LI Z G. Modification of protein structure and dough rheological properties of wheat flour through superheated steam treatment [J]. *Journal of Cereal Science*, 2017, 76:222-228.
- [17] 林江涛, 黄美琳, 苏东民. 受热对小麦粉品质及其面团特性的影响 [J]. 食品与发酵工业, 2020, 46(6):54-59.
- [18] 刘荟. 冷冻生鲜面在冻藏过程中的品质变化规律及机理研究 [D]. 无锡:江南大学, 2023.
- [19] 张剑, 李雪杰, 屈念念, 等. 挂面在常温储藏过程中品质及麦谷蛋白化学特性的变化 [J]. 河南工业大学学报(自然科学版), 2022, 43(5):45-52.
- [20] GASPARRE N, BETORET E, ROSELL C M. Quality indicators and heat damage of dried and cooked gluten free spaghetti [J]. *Plant Foods for Human Nutrition*, 2019, 74(4):481-488.
- [21] ROY N, ISLAM S, YU Z T, et al. Introgression of an expressed HMW 1Ay glutenin subunit allele into bread wheat cv. Lincoln increases grain protein content and breadmaking quality without yield penalty [J]. *Theoretical and Applied Genetics*, 2020, 133(2):517-528.
- [22] 王炳智. 高压与TG酶处理对小麦面筋蛋白的凝胶性影响研究 [D]. 合肥:合肥工业大学, 2019.
- [23] 秦瑞旗. 谷朊粉超高压改性及其在面制品中的应用研究 [D]. 郑州:河南工业大学, 2019.
- [24] BERGER J E, TEIXEIRA S C M, SLOEY C J, et al. High pressure light scattering of therapeutic proteins to probe aggregation and protein-protein interactions [J]. 2023, 127

- (26):5742-5754.
- [25] LI Y, SHI W T. Steaming time effects on the moisture migration and structural properties of Chinese Northern-style steamed bread[J]. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 2018, 12(4):2435-2443.
- [26] WANG Y H, ZHANG Y R, XU F, et al. Effect of boiling and steaming on the surface tackiness of frozen cooked noodles[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2020, 130:109747.
- [27] ALBAGUL A, OMAR K K, ALMABROUK A, et al. Automation of pasta manufacturing process and its impact on cost and quality using PLCs[J]. *International Science and Technology Journal*, 2018, 14:1-28.
- [28] 李翠翠, 马宇翔, 闫慧丽, 等. 面条加工过程中蛋白质中巯基和二硫键的变化规律[J]. *中国食品学报*, 2021, 21(1):143-147.
- [29] LI M, ZHU K X, PENG J, et al. Delineating the protein changes in Asian noodles induced by vacuum mixing[J]. *Food Chemistry*, 2014, 143:9-16.
- [30] LIU S Y, SUN Y L, OBADI M, et al. Effects of vacuum mixing and mixing time on the processing quality of noodle dough with high oat flour content[J]. *Journal of Cereal Science*, 2020, 91:102885.
- [31] CAPPELLI A, BETTACCINI L, CINI E. The kneading process: A systematic review of the effects on dough rheology and resulting bread characteristics, including improvement strategies [J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2020, 104:91-101.
- [32] ZHU S Y, HE Z, OBADI M, et al. A study of vacuum mixing parameters for high-water-added dried noodles using color difference method and gluten network quantitative analysis [J]. *Journal of Cereal Science*, 2022, 104:103427.
- [33] 刘锐, 张影全, 武亮, 等. 真空和面过程中面团蛋白质结构的变化[J]. *中国食品学报*, 2019, 19(5):139-148.
- [34] WANG X H, LIANG Y, WANG Q, et al. Effect of low-sodium salt on the physicochemical and rheological properties of wheat flour doughs and their respective gluten[J]. *Journal of Cereal Science*, 2021, 102:103371.
- [35] CHEN G J, EHMKE L, SHARMA C, et al. Physicochemical properties and gluten structures of hard wheat flour doughs as affected by salt [J]. *Food Chemistry*, 2019, 275:569-576.
- [36] CHEN G J, HU R J, LI Y H. Potassium bicarbonate improves dough and cookie characteristics through influencing physicochemical and conformation properties of wheat gluten [J]. *Food Chemistry (X)*, 2020, 5:100075.
- [37] JIA S Q, CAO J A, DAI Y Y, et al. Effect of potassium carbonate on rheological properties of dough and its mechanism [J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2021, 152:112335.
- [38] HAN C W, MA M, LI M, et al. Further interpretation of the underlying causes of the strengthening effect of alkali on gluten and noodle quality: Studies on gluten, gliadin, and glutenin[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 103:105661.
- [39] FAN H P, FU F, CHEN Y H, et al. Effect of NaCl on rheological properties of dough and noodle quality [J]. *Journal of Cereal Science*, 2020, 93:102936.
- [40] DING Y Y, WANG J R, SUN L N, et al. Effect of Kansui on the physicochemical, structural, and quality characteristics of adlay seed flour-fortified wheat noodles [J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2021, 146:111458.
- [41] 杨剑婷. 添加淀粉和面筋蛋白及小麦籽粒不同层次配粉对面粉加工品质的影响[D]. 南京:南京农业大学, 2017.
- [42] 王雍清, 王嘉璐, 李海峰, 等. 蛋黄与蛋清对特二粉面筋聚集特性的影响[J]. *食品与机械*, 2023, 39(4):9-13, 18.
- [43] LAMBRECHT M A, ROMBOUTS I, DE KETELAERE B, et al. Prediction of heat-induced polymerization of different globular food proteins in mixtures with wheat gluten[J]. *Food Chemistry*, 2017, 221:1158-1167.
- [44] LAMBRECHT M A, ROMBOUTS I, NIVELLE M A, et al. The impact of protein characteristics on the protein network in and properties of fresh and cooked wheat-based noodles[J]. *Journal of Cereal Science*, 2017, 75:234-242.
- [45] LU L, YANG Z, GUO X N, et al. Thermal-aggregation behavior of gluten in frozen dough induced by ϵ -poly-L-lysine treated yeast [J]. *Food Chemistry*, 2021, 359:129985.
- [46] FENG W J, MA S, WANG X X. Quality deterioration and improvement of wheat gluten protein in frozen dough[J]. *Grain & Oil Science and Technology*, 2020, 3(1):29-37.
- [47] ZHAO C F, LUO Z Y, LI M Z, et al. Wheat protein disulfide isomerase improves bread properties *via* different mechanisms[J]. *Food Chemistry*, 2020, 315:126242.
- [48] 张少敏, 钱杨鹏, 刘慧燕, 等. 底物浓度对酸性蛋白酶水解面筋流变特性的影响[J]. *食品工业科技*, 2017, 38(9):66-69, 74.
- [49] WANG K Q, LUO S Z, CAI J, et al. Effects of partial hydrolysis and subsequent cross-linking on wheat gluten physicochemical properties and structure [J]. *Food Chemistry*, 2016, 197:168-174.
- [50] GE J Z, JIANG X, LIU W N, et al. Characterization, stability improvement, and bread baking applications of a novel cold-adapted glucose oxidase from *Cladosporium neopsychrotolerans* SL16[J]. *Food Chemistry*, 2020, 310:

- 125970.
- [51] DAUGELAITE D, STRYBULEVYCH A, NORISUYE T, et al. Frozen convenience noodles: Use of ultrasound to study the influence of preparation methods on their rheological parameters [J]. *Cereal Chemistry*, 2017, 94(5):892–896.
- [52] TEBBEN L, SHEN Y T, LI Y H. Improvers and functional ingredients in whole wheat bread: A review of their effects on dough properties and bread quality [J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2018, 81:10–24.
- [53] PAREYT B, VAN STEERTEGEM B, BRIJS K, et al. The impact of redox agents on sugar-snap cookie making [J]. *Journal of Cereal Science*, 2010, 52(2):192–199.
- [54] ZHANG Z W, FAN X Y, YANG X Y, et al. Effects of amylose and amylopectin fine structure on sugar-snap cookie dough rheology and cookie quality [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 241:116371.
- [55] BRUNEEL C, LAGRAIN B, BRIJS K, et al. Redox agents and N-ethylmaleimide affect the extractability of gluten proteins during fresh pasta processing [J]. *Food Chemistry*, 2011, 127(3):905–911.
- [56] BAUDOUIN F, NOGUEIRA T L, VAN DER MIJNSBRUGGE A, et al. Mechanochemical activation of gluten network development during dough mixing [J]. *Journal of Food Engineering*, 2020, 283:110035.
- [57] LAGRAIN B, BRIJS K, DELCOUR J A. Impact of redox agents on the physico-chemistry of wheat gluten proteins during hydrothermal treatment [J]. *Journal of Cereal Science*, 2006, 44(1):49–53.
- [58] LI C C, LU Q Y. Effects of disulfide bonds and sulphhydryl concentrations on properties of wheat flour [J]. *Czech Journal of Food Sciences*, 2020, 38(5):265–272.
- [59] OOMS N, PAREYT B, JANSSENS K J A, et al. The impact of redox agents on further dough development, relaxation and elastic recoil during lamination and fermentation of multi-layered pastry dough [J]. *Journal of Cereal Science*, 2017, 75:84–91.
- [60] 张慧娟, 靳程茗, 吕世豪, 等. 麦麸酚酸对面团及面筋蛋白理化性质的影响 [J]. *中国食品学报*, 2023, 23(11):94–104.
- [61] 刘滔. 柿粉对面包品质的影响及柿单宁-面筋蛋白相互作用及机制研究 [D]. 武汉: 华中农业大学, 2017.

Research progress on the change of sulfhydryl group and disulphide bond in wheat gluten protein during processing of flour products

LI Cuicui^{1,2}, JIA Xiaoli^{1,2}, ZHANG Li², GUO Saisai², SUN Wei³, LU Qiyu⁴

1. College of Food and Bioengineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;

2. School of Zhang Zhongjing Health Care and Food, Nanyang Institute of Technology, Nanyang 473000, China;

3. School of Teachers Education, Nanyang Institute of Technology, Nanyang 473000, China;

4. School of Food Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China

Abstract: Disulphide bond (S—S) is the most important covalent bond in wheat gluten protein, enhancing the compactness of the spatial structure of protein peptide chains. Under certain conditions, S—S can be converted into sulfhydryl group (—SH). This paper reviewed recent domestic and international research on the changes of —SH and S—S in the processing of flour products elucidating the mechanisms of —SH and S—S in changing the network structure of gluten protein. The transforming mechanisms of —SH and S—S in wheat gluten protein in the processing of flour products were discussed from two aspects: processing conditions (temperature change, non-thermal processing technology) and additives (salts, proteins, enzymes, oxidants, reducing agents, and sulfhydryl blocking agents). It was believed that the formation of S—S in wheat gluten protein usually involves two pathways: —SH oxidation and —SH/S—S exchange reaction. Low temperature conditions such as refrigeration and freezing could increase the free —SH content of the system, leading to a decrease in the firmness of the gluten protein network. Moderate high temperature, high pressure, mechanical external force, vacuum and other conditions could promote protein cross-linking through S—S, which was conducive to the formation of the gluten protein network. External additives could alter the exchange reaction of —SH and S—S in gluten proteins. The moderate potassium salts, wheat protein disulfide isomerases, reducing agents, and thiol blocking agents could interfere with the conversion of free —SH to S—S, thereby slowing down the formation of S—S in gluten proteins. The moderate sodium salts, acidic proteases, oxidases, and oxidants could promote the formation of S—S and three-dimensional

(下转第56页)

Preparation and property study of cellulose/nanocellulose and its hydrogel from *Gracilaria lemaneiformis* residue

WU Jingna^{1,2}, LIN Zeye^{1,2}, SU Xiao^{1,2}, ZHANG Renxiang³, CHEN Xiaoting³, PAN Nan³

1. Fujian Universities and Colleges Engineering Research Center of Marine Biopharmaceutical Resources,

Xiamen Medical College, Xiamen 361023, China;

2. Xiamen Key Laboratory of Marine Medicinal Natural Products Resources, Xiamen Medical College, Xiamen 361023, China;

3. Fisheries Research Institute of Fujian, Xiamen 361013, China

Abstract: *Gracilaria lemaneiformis* residue was used as a raw material to prepare *Gracilaria lemaneiformis* cellulose (GLC) and nanocellulose (NGLC), which were then used to develop cellulose (GLC-H) and nanocellulose hydrogels (NGLC-H) by dissolving them in ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazole acetate. Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction, and differential scanning calorimetry were employed to characterize and analyze the structure, morphology, thermal stability, and rheological properties. Additionally, the swelling properties, drug release performance, and antibacterial properties of GLC-H and NGLC-H were investigated. The results indicated that the preparation of GLC, NGLC, GLC-H, and NGLC-H was a non-derivatization process. GLC and NGLC successfully crosslinked to form a porous structure in the ionic liquid system, with the three-dimensional network structure of NGLC-H being more pronounced than that of GLC-H. After forming hydrogels, the crystalline form of GLC and NGLC changed from type I to type II, and their thermal stability decreased. The water absorption performance of NGLC-H was significantly higher than that of GLC-H, with swelling rates of 560.3% and 175.3% respectively at equilibrium. When the drug release time was 30 minutes, the maximum drug release amounts from drug-loaded GLC-H and drug-loaded NGLC-H were 87.22% and 73.33% respectively. Throughout the drug-loading process, the drug release amount from NGLC-H was consistently lower than that from GLC-H. Both drug-loaded GLC-H and drug-loaded NGLC-H exhibited certain antibacterial effects, with comparable efficacy.

Key words: *Gracilaria lemaneiformis* residue; cellulose; nanocellulose; hydrogel; swelling property; drug release property; antibacterial property

[责任编辑:王晓波]

(上接第8页)

polymerization networks. However, current research objects mainly focus on staple flour products such as noodles, and the research on the dynamic molecular structure changes of —SH and S—S during the processing of facial products is limited. In addition, the research on the relationship between natural functional factors and —SH and S—S in gluten protein is also less. In the future, the variety of research objects should be further expanded, and multiple new technologies should be synergistically applied to analyze the dynamic molecular structure of —SH and S—S in gluten protein. More emphasis should be placed on the research and development of functional flour products and the exploration of chemical mechanisms. The review provided theoretical reference for deciphering the mechanism of —SH and S—S in influencing the quality of flour products and explored new research ideas for improving the quality of flour products and breeding special wheat varieties with —SH and S—S as the breakthroughs.

Key words: sulfhydryl group; disulphide bond; flour product; wheat gluten protein

[责任编辑:杨晓娟]