DOI:10.13652/j.spjx.1003.5788.2022.60166　　[文章编号] 1003-5788(2023)04-0184-07

# 谷物食品加工中促进蛋白交联方法的应用研究进展

## Application research advances of different protein cross-linking methods in cereal foods processing

陈桢芸　沈禹希　李骏杰　刘闽楠　王　立

*CHEN Zhen-yun　SHEN Yu-xi　LI Jun-jie　LIU Min-nan　WANG Li*

(江南大学,江苏 无锡　214026)

(*Jiangnan University*, *Wuxi*, *Jiangsu* 214026, *China*)

**摘要:** 蛋白交联在谷物食品加工领域中发挥着重要作用。但有关谷物蛋白交联的原理与分子作用机理尚未明确。文章综述了谷物食品加工中不同促进谷物蛋白交联的方法(包括物理交联法、化学交联法以及酶交联法)及其最新进展,并从原理方面分析了这三大类蛋白交联方法对谷物蛋白及其相关制品结构特性的影响,最后探讨了这三大类蛋白交联方法中可能存在的问题并进行了展望。

**关键词:** 谷物;蛋白交联;物理交联;化学交联;酶交联;原理机制

**Abstract:** Protein crosslinking plays an important role in cereal food processing. In recent years, many studies have been carried out on the crosslinking of cereal proteins. However, it is not clear about the principles and molecular mechanisms of crosslinking of cereal proteins. In this review, three kinds of different methods, including physical cross-linking, chemical cross-linking and enzymatic cross-linking, for enhancing the crosslinking of cereal proteins in cereal food processing were summarized, and their recent advances were discussed. Moreover, the effects of the three kinds of protein crosslinking methods on the structural properties of cereal proteins and related products were analyzed. Finally, the possible problems in these three kinds of protein crosslinking methods were discussed and prospected.

**Keywords:** cereals; protein crosslinking; physical cross-linking; chemical crosslinking; enzymatic crosslinking; principle and mechanism

**基金项目:** 国家自然科学基金面上项目(编号:32072254);国家现代农业产业技术体系专项资金项目(编号:CARS-08-G19)

**作者简介:** 陈桢芸,男,江南大学在读本科生。

**通信作者:** 王立(1978—),男,江南大学教授,博士。E-mail: wangli@jiangnan.edu.cn

**收稿日期:** 2022-11-20　**改回日期:** 2023-02-18

蛋白交联是指蛋白质内多肽链发生分子内或分子间交联的过程,这个过程可以形成共价键或疏水相互作用等作用力,使蛋白质的分子结构以及功能性质得以稳固和改善[1]。近年来,蛋白交联已被广泛应用于抗器官纤维化[2]、仿生纳米材料[3-4]、机械工程[5]以及食品加工[6]等领域。在上述众多领域中,蛋白交联在食品加工尤其是谷物食品加工领域中的应用最为广泛,如无麸质制品中常使用促进蛋白交联的方法形成稳定的空间网络结构,使其营养成分得到有效保留、产品质构得到稳定[7]。目前在谷物食品加工中促进蛋白交联的方法有很多,例如超声波促进蛋白交联[8]、碱诱导蛋白质交联[9]和谷氨酰胺转氨酶促进蛋白交联[10]等。

研究拟综述物理交联法、化学交联法以及酶交联法3种类型促进蛋白交联的方法及其在谷物食品加工中的作用,并对这3种类型蛋白交联方法中可能存在的问题进行分析与展望,以期为蛋白交联法在谷物食品加工中的开发与应用提供参考。

## 1　物理交联法

谷物食品加工中的物理交联法是通过外力或者温度变化来改变蛋白质内部结构,使蛋白质分子之间形成二硫键和疏水相互作用,促使蛋白质产生交联。目前常用的物理交联法主要包括超声波、非热等离子体以及高静水压等。

### 1.1　超声波

超声波促进蛋白交联法是指利用超声波引发蛋白质分子的粒子机械振动,使蛋白质分子之间发生诱导剪切、空化以及聚合等反应,促进蛋白质分子之间作用力重新形成,使蛋白交联更加有序,最终改善产品的结构与品质。研究[11]表明,超声波可以促使蛋白质的片状结构拉伸,进而增强蛋白质分子之间的相互作用,从而提高蛋白质的泡沫稳定性、持水能力以及持气能力。Zhang等[12]

发现对小麦粉进行超声波(23.08 W/L)处理 30 min 后,小麦粉谷蛋白中 $\beta$-折叠含量上升 4.4%、$\beta$-转角含量下降 4.5%,这种由 $\beta$-转角向 $\beta$-折叠的转化使得小麦面团中网络更加完整有序。Luo 等[13]发现同样在 23.08 W/L 下使用超声波对小麦粉处理 50 min 后,小麦面团的硬度下降了 22.4%,推测主要原因是小麦面团蛋白质分子之间更容易碰撞并进行交联从而增强了面团的韧性。同时,超声波促进蛋白交联也被运用到了无麸质食品中,杨晓清等[14]发现在使用 400~450 W 的超声波对调质米粉处理 15~20 min 后,调制米粉中的蛋白质形成了更加坚固的网络结构,且调质米粉的回生值降低了 20 mPa·s 左右,热稳定性得到增强。以上研究表明,超声波促进蛋白交联的条件虽对环境友好,但是该交联过程会造成蛋白质结构的破坏与重组,易导致蛋白质变性,因此,如何选用较优超声波工艺条件仍有待研究。

### 1.2 非热等离子体

非热等离子体属于低温等离子体,是在低于 60 ℃的条件下产生的一种非平衡等离子体,常用于生成等离子体的气体有大气、氧气、氩气和二氧化碳[15-16]。大气是最常用于产生非热等离子体的气体,成本低,且其中的活性氧和氮可以与食物成分相互作用,产生新官能团从而改变食品的结构和物理化学性质[17]。谷物食品加工中,非热等离子体常氧化谷物食品中的游离巯基形成二硫键,促进蛋白质分子之间产生交联。Misra 等[18]发现低筋小麦粉在经非热等离子体处理后,其中的二硫键含量增加,且 $\alpha$-螺旋与 $\beta$-转角含量分别增加了近 2%和 1%,进而增强了小麦面团的面筋强度和黏弹性。Zare 等[19]通过对藜麦粉进行 10 kV 的非热等离子体处理,发现处理 60 min 后,藜麦粉的复数模量增加了近 3.8 MPa,阻尼系数下降了 0.029,藜麦粉的流变特性得到改善,推测是由于非热等离子体的氧化作用,使得藜麦粉蛋白质分子之间产生了二硫键而使蛋白交联更加紧密。然而,长时间的非热等离子体处理会使食品中的脂质成分氧化,产生醛、酮和酸等具有不良风味的产物,导致食品品质下降。因此,为保证谷物食品品质,可以考虑在非热等离子体处理前加入适量的抗氧化剂。

### 1.3 高静水压

高静水压是一种在间歇或半连续系统中运行的加工技术,具体是将真空包装产品装入一个高压室,通过传递介质将压力传递到整个材料,接着对腔室进行压缩,使产品和压缩液的温度以 3 ℃/100 MPa 的速率提高,由于压力在所有方向上均匀施加,因此食品整体外观不会受到影响[20]。该技术可用于液体和固体食品,压力范围为 50~900 MPa[21]。谷物食品加工中,高静水压通过高压力使氨基酸侧链基团展开或部分变形,进而增加蛋白质分子中游离巯基的反应性,游离巯基更易氧化成二硫键,从而强化面筋网络结构。Yao 等[22]发现小麦面筋经高静水压处理后,游离巯基会氧化形成分子间二硫键,从而促进蛋白质分子之间的交联。Zhang 等[23]发现在 100 MPa 和 300 MPa 静水压处理下,由于麦谷醇溶蛋白中的游离巯基被氧化形成分子间二硫键,游离巯基含量分别下降了 13.40%,22.74%,二硫键的形成更好地促进了蛋白质的交联。综合看来,高静水压促进蛋白交联的原理是其通过促进蛋白质分子之间形成二硫键,进而增强谷物食品的稳定性和流变特性。但高静水压处理必须保持在合适的压力范围内(一般为 50~200 MPa),一旦超过了 200 MPa,可能会导致谷物食品中蛋白质或其他组分的分子结构发生不可逆的损坏,另外,针对不同谷物食品的特性选择适宜的压力范围也有待于进一步研究。

### 1.4 其他物理交联法

在谷物食品加工过程中,还用到其他一些物理交联法,包括高压均质、紫外线、改变硫化温度等(见表 1),其作用原理一般是运用某种物理因素改变谷物蛋白质分子结构,促进蛋白质分子间二硫键的形成,使蛋白质分子之间的交联更加紧密,进而提升谷物食品品质。

## 2 化学交联法

谷物食品加工中的化学交联法是指选用合适的蛋白交联剂,通过化学反应促进谷物蛋白质之间更加紧密地交联,进而改善谷物食品的品质,目前使用较多的交联剂主要包括葡萄籽低聚原花青素、柠檬酸及抗坏血酸等。

### 2.1 低聚原花青素

近年来研究发现,低聚原花青素在预防代谢性疾

表 1 其他物理交联方法在谷物食品加工中的应用

Table 1 Application of other physical crossing-linking methods in cereal foods processing

| 方法 | 样品 | 现象 | 结果 | 参考文献 |
|---|---|---|---|---|
| 高压均质 | 藜麦蛋白 | 游离巯基含量增加 14 μmol/L | 藜麦蛋白构象稳定性增强 | [24] |
| 紫外线 | 小麦粉 | 二硫键和巯基转化反应增强 | 面筋结构更加紧密、凝聚性更强 | [25] |
| 改变硫化温度 | 小麦麸质蛋白 | 硫化温度由 130 ℃增至 160 ℃,交联反应常数增加 0.6 $min^{-1}$ | 小麦麸质蛋白的交联度增大 | [26] |
| 臭氧化 | 小麦面团 | 麸质蛋白聚合物比例提高 0.1 左右 | 面粉韧性和延展性提高 | [27] |

病[28]、肥胖[29]、心血管疾病[30]等方面有着重要的作用，同时，因其绿色、安全以及高度的生物兼容性常被用作谷物蛋白的交联剂。低聚原花青素中的酚羟基可以与面筋蛋白中的游离氨基发生反应，从而促进蛋白交联。孟莹等[31]发现当葡萄籽低聚原花青素添加量为 0.4%时，小麦面团中游离氨基含量相较于对照组下降了近 56%，推测低聚原花青素参与了面筋蛋白的交联。宋英石[32]发现向小麦面团中加入 0.3%低聚原花青素时，小麦面团中游离巯基含量相较于对照组下降了近 16%，推测是由于低聚原花青素促进了游离巯基向二硫键的转化。有报道[33]显示，低聚原花青素在巯基与二硫键的转化反应中被氧化生成邻醌，邻醌通过亲核反应促使游离巯基向二硫键转化，使面筋蛋白结构紧密。综上所述，低聚原花青素可以通过与游离氨基进行反应或以邻醌的形式促进蛋白交联，也有研究[34]表明，低聚原花青素可以与麸质形成不聚原花青素—蛋白质复合物，进而促进麸质之间更强的交联，但这 3 种促进蛋白交联途径的分子机理还有待于深入研究。

### 2.2　柠檬酸

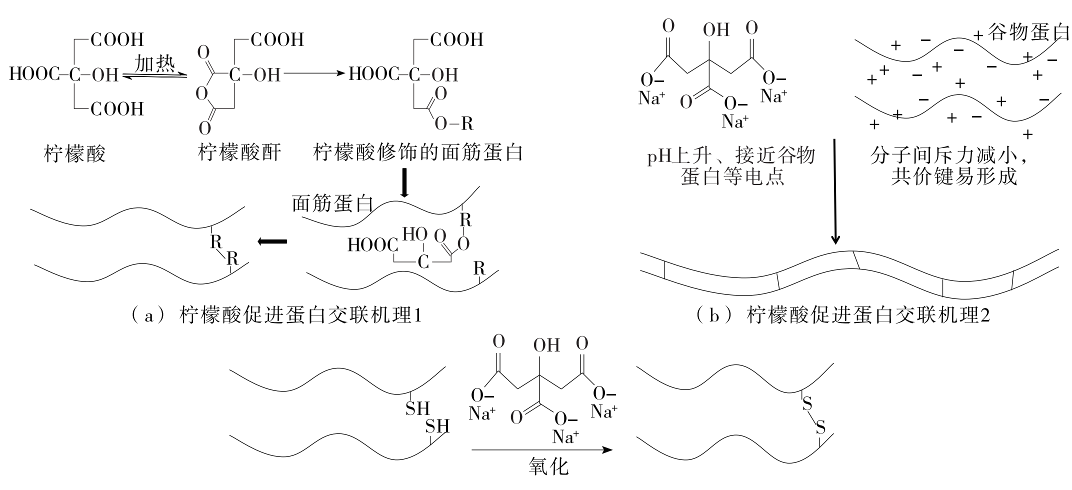
柠檬酸具有多羧基和羟基基团结构，有助于催化各种生物分子间的结合，是良好的蛋白交联剂[35−36]，且交联度可以被较好的控制[37]。研究[38]表明，柠檬酸可以促进非酸性条件下乳清分离蛋白质分子之间形成二硫键，加强蛋白质的交联。在谷物食品的加工中，柠檬酸促进蛋白交联的分子机理有以下 3 种推测（见图 1）：① 柠檬酸加热时会自行脱水形成柠檬酸酐，与谷物氨基酸中的羟基发生反应，形成有柠檬酸修饰的麸质蛋白，该修饰部位可以通过脱酰胺作用与其他蛋白质分子进行交联[39]；② 当有柠檬酸钠生成时，体系 pH 升高，接近谷物蛋白的等电点（麦醇溶蛋白 pH 8.1；麸质 pH 7.1），蛋白分子之间的斥力减小，促进形成共价和非共价相互作用，进而增加蛋白质的交联[40]；③ 当生成柠檬酸钠时，柠檬酸钠可以氧化谷物蛋白中的游离巯基，从而促进二硫键的形成，加强蛋白质分子之间的交联[41]。柠檬酸不仅可以促进谷物蛋白质分子的交联，也可以促进其他成分与谷物蛋白分子交联。Nataraj 等[42]发现，柠檬酸可以通过消耗体系中的羟基和氨基来促进小麦面筋与香蕉纤维之间的交联。虽然已有许多研究证实柠檬酸能显著促进谷物蛋白交联，但其具体作用机制还有待于进一步研究。

### 2.3　抗坏血酸

抗坏血酸，即维生素 C，具有 *L*-苏式-抗坏血酸、*L*-赤式-抗坏血酸、*D*-苏式-抗坏血酸、*D*-赤式-抗坏血酸 4 种结构[43]，其中 *L*-苏式-抗坏血酸是最有效的面团改良剂。抗坏血酸在促进谷物蛋白交联方面有着很多的应用，魏晓明等[44]发现向荞麦面条中添加 100 mg/kg 的抗坏血酸，能促进蛋白交联形成致密且连续的网络结构，该结构使淀粉颗粒被充分包裹，减少可溶性淀粉的溶出，使得荞麦面条蒸煮损失降低 0.8%左右。Chompoorat 等[45]发现在加热条件下，向麸质中添加 100 mg/kg 抗坏血酸时，$\alpha$-螺旋、$\beta$-片层和无规则卷曲含量增加，促进了麸质的交联。抗坏血酸在改善谷物食品品质方面虽有着广泛的应用，但是抗坏血酸促进蛋白交联的分子机理仍有待研究。目前，存在 3 种推测[46]，包括：① 抗坏血酸被氧气或内源性抗坏血酸氧化酶氧化成脱氢抗坏血酸，与谷胱甘肽在脱氢抗坏血酸还原酶的催化下反应，从而阻碍了谷胱甘肽将二硫键还原成游离巯基，增强了谷物蛋白质分子之间的交联；② 抗坏血酸与脱氢抗坏血酸诱导蛋白质二硫异构酶参与二硫键的形成，增强谷物蛋白质分子之间的交联；③ 抗坏血酸被氧化的过程中会产生氧自由基或者超氧阴离子自由基，这两种自由基能参与面筋蛋白的游离巯基—二硫键转化反应，从而调节面团的流变特性。

### 2.4　其他化学交联剂

除了上述几种化学交联剂，谷物食品加工中经常使



（a）柠檬酸促进蛋白交联机理1　（b）柠檬酸促进蛋白交联机理2

（c）柠檬酸促进蛋白交联机理3

图 1　柠檬酸促进谷物蛋白交联机理推测

Figure 1　Speculation on the mechanism of citric acid promoting grain protein cross-linking

用的还有偶氮二甲酰胺、京尼平[47]等化学交联剂。其中，偶氮二甲酰胺作用于谷物蛋白时会产生双脲、氨基脲以及聚氨酯 3 种副产物。这 3 种副产物会对人体产生潜在的健康风险，许多国家已经限制或禁止了偶氮二甲酰胺的使用。

## 3 酶交联法

谷物食品加工中促进蛋白交联的酶交联法是指选用合适的酶催化谷物蛋白质分子之间的交联反应。近年来，有关酶促进蛋白交联的报道已有很多，主要包括谷氨酰胺转胺酶、漆酶、葡萄糖氧化酶等外源酶，以及酪氨酸酶、小麦蛋白二硫异构酶、巯基氧化酶等内源酶[48]。其中谷氨酰胺转氨酶、漆酶、葡萄糖氧化酶和蛋白质二硫异构酶的使用较为广泛。

### 3.1 谷氨酰胺转氨酶

谷氨酰胺转氨酶（Transglutaminase，TG）通常用于催化蛋白质分子之间的共价交联，来源广泛且催化效率高，被广泛应用于食品行业[49−50]。TG 促进蛋白交联的分子机理可以分为两个阶段：首先是在酶的催化下，肽结合谷氨酰胺残基，生成共价酰基酶中间体，并生成氨；其次是该酶中间体与第二种蛋白质游离氨基发生反应，生成ε-（γ-谷氨酰）赖氨酸同肽键和 ε-（γ-谷氨酰胺）。谷物蛋白中的谷氨酰胺含量较高，为 TG 促进蛋白交联提供了足够的作用底物。Zheng 等[51]发现向复合荞麦面团中添加 4 mg TG 后，面团弹性值增加了 0.6%，黏聚性提升了 8.1%，复合荞麦面团中面筋网络结构强度得到了增强，面团更加紧密。Zhu 等[52]研究发现，向大麦面条中加入 1.5% TG 后能促进高分子量蛋白聚集体的形成，进而形成稳定的蛋白质二级结构，减少蒸煮过程中淀粉的渗出。但由于谷物蛋白中赖氨酸含量较少，所以在添加 TG 的基础上加入赖氨酸含量较高的大豆蛋白等外源蛋白，可以更好地改善谷物食品品质[53]。同时，在使用 TG 改善谷物食品特性时，需要注意 TG 的添加量。Han 等[54]发现当荞麦粉中 TG 的添加量从 1.0%增加到 1.5%时，荞麦的存储模量呈下降趋势，推测是由于荞麦粉中的谷氨酰胺含量相对赖氨酸含量较低，TG 催化反应受限。因此，谷氨酰胺转氨酶虽然在促进谷物蛋白交联方面有着积极的作用，且联合赖氨酸含量较高的外源蛋白可以更好地促进谷物蛋白的交联，但针对不同谷物食品的具体用量仍需要进一步探索。

### 3.2 漆酶

漆酶（Laccase，LAC）是一种活性位点含有 4 个铜原子的含铜离子酶，具有高催化性和广泛的基底范围[55]。LAC 促进蛋白交联分子机理可以分为 3 种：① 催化肽链上的残基或酚类物质氧化生成酚自由基，酚自由基自发聚合促进蛋白交联[56]；② 氧化谷物蛋白中的游离巯基形成分子间二硫键，促进蛋白交联[57]；③ 催化酪氨酸和含酪氨酸肽氧化形成二酪氨酸键，促进蛋白交联[58]，以第一种分子机理占主导地位。谷物食品加工中，富含酚类化合物的谷物蛋白都是 LAC 潜在作用底物[59]。Fan 等[60]发现在 LAC 促进黑青稞蛋白交联的过程中，涉及上述 3 种机理，由于黑青稞中酚类物质含量高，所以由酚自由基自发聚合所诱导的蛋白质交联占据了主导地位，且交联后黑青稞的体外淀粉消化率从 96.27%下降到25.60%。贾潇等[61]研究发现，当大米蛋白与阿魏酸经漆酶催化交联后，α-螺旋与 β-转角含量分别降低了近 13%和 2%，无规则卷曲含量增加了 11%，β-折叠含量增加了近 4%，大米蛋白的抗氧化性有了很大的提升。虽然漆酶有着良好的催化氧化能力，但仍存在稳定性差的问题。

### 3.3 葡萄糖氧化酶

葡萄糖氧化酶（Glucose oxidase，GOX）由某些真菌、昆虫和植物产生[62]，能以分子氧为电子受体，特异性催化 β-D-葡萄糖产生过氧化氢和葡萄糖酸，所产生的过氧化氢可以氧化游离巯基形成二硫键[63]。研究[64]表明 GOX 可以显著改善面筋网络结构：一方面是因为过氧化氢氧化游离巯基形成二硫键，促进了蛋白交联；另一方面，过氧化氢可以被谷物中天然存在的过氧化物酶转化成自由基，该自由基可以和谷物蛋白中的半胱氨酸残基、酪氨酸残基以及阿魏酸形成网络结构。Niu 等[65]研究发现在全麦面团中添加 1.5 U/g GOX 能显著降低游离巯基的含量，并且面团蛋白高分子聚合物的含量随之上升，面团强度增强。同时，GOX 的加入也可以改善面团的褐变程度，Yang 等[66]发现添加 0.001% GOX 使面团的褐变指数降低了 5.20。GOX 在催化过程中产生的过氧化氢存在产物抑制，降低 GOX 的催化活性。所以在谷物食品加工中不能一次性添加大量 GOX，否则将会积累过多的过氧化氢，导致 GOX 的催化活性降低。因此，GOX 添加量的限制将会是加工工艺中提高生产能力时所面临的重要问题。

### 3.4 蛋白质二硫异构酶

蛋白质二硫异构酶（Protein disulfide isomerase，PDI）在小麦之中天然存在，据报道[67]，小麦中大多数蛋白分子间和分子内的二硫键都是通过 PDI 催化形成的。PDI 不仅可以直接催化二硫键的形成，也可以通过与脱氢抗坏血酸反应生成氧化型 PDI，从而氧化游离巯基生成二硫键[68]。目前 PDI 作为潜在的酶交联剂，在谷物食品加工中有着广泛的应用。Gao 等[69]发现 PDI 可以增强高分子量谷蛋白亚基 1Dx5 中重复结构域的折叠，从而缩短该结构域的两个末端之间的距离，因此这种作用提高了二硫键形成的可能性。Zhao 等[70]发现 PDI 催化形成的二硫键具有更高的流变活性，这使得 PDI 促进蛋白交联的效果相比于抗坏血酸和偶氮二甲酰胺等化学交联剂更好。总体看来，PDI 作为一种天然存在的内源性酶，安全且具有高度的生物兼容性，并可以通过多种途径促进谷物蛋白的交联。因此，相较于其他酶交联剂，PDI 是目前最有潜力的酶交联剂。

### 3.5 其他酶交联剂

除了上述 4 种主要的酶交联剂，还存在着许多酶交联剂，如巯基氧化酶、酪氨酸酶以及过氧化氢酶等，其交联机理见表 2。

表 2　其他酶交联剂在谷物食品加工中的分子机理

Table 2　Molecular mechanism of other enzymatic cross-linking agents in cereal food processing

| 酶促蛋白交联剂 | 酶促蛋白交联机理 | 作用结果 | 参考文献 |
|---|---|---|---|
| 巯基氧化酶 | 氧化游离巯基，形成二硫键 | 强化面筋网络结构，改善面粉粉质特性 | [71] |
| 酪氨酸酶 | 氧化酚酸成醌，并与半胱氨酸残基结合，促进蛋白交联 | 强化麸质网络 | [72] |
| 过氧化氢酶 | 分解 $H_2O_2$，生成 $O_2$，从而氧化游离巯基，促进蛋白质分子间二硫键的形成 | 强化面团结构，增加麸质聚合物 | [73] |

## 4 总结与展望

目前对谷物食品加工中促进蛋白交联的方法主要分为物理交联法、化学交联法、酶交联法三大类，它们虽各有优势，但也存在不足：① 物理交联法可能会涉及蛋白质结构的破坏与重组，进而引起蛋白质的变性，为了在实现蛋白交联的同时，维持蛋白质的结构，可对该方法进行更深入的研究；② 化学交联法往往伴随着次级产物的产生，鉴于这些次级产物可能产生消极影响，还需进一步研究和解决其带来的健康问题；③ 酶交联法是目前应用最广泛的方法，但该法需要专一性强、特异性高的酶。

综合以上问题，选择天然、高生物兼容性的蛋白交联剂将成为谷物食品加工中的一大趋势。例如植物源性的低聚原花青素、京尼平和柠檬酸等；又或是生物内源性酶。但这些物质促进蛋白交联的作用机理尚未明确。随着蛋白交联技术的不断开发，绿色、安全、高效的蛋白交联方法会愈发成为改善谷物食品品质的热点。

### 参考文献


[1] 龙梦飞, 郑楠, 张泽华, 等. 蛋白质交联用酶的作用机制及研究进展[J]. 生物工程学报, 2022, 38(7): 2 499-2 512.
LONG M F, ZHENG N, ZHANG Z H, et al. Mechanisms and applications of enzyme-catalyzed protein cross-linking[J]. Chin J Biotech, 2022, 38(7): 2 499-2 512.

[2] PEHRSSON M, MORTENSEN J H, MANON-JENSEN T, et al. Enzymatic cross-linking of collagens in organ fibrosis-resolution and assessment[J]. Expert Review of Molecular Diagnostics, 2021, 21(10): 1 049-1 064.

[3] MABROUK M T, ZHANG H, ZIDAN A A, et al. Cross-linked histone as a nanocarrier for gut delivery of hydrophobic cargos[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(23): 26 712-26 720.

[4] CIULLA M G, PUGLIESE R, GELAIN F. Boosted cross-linking and characterization of high-performing self-assembling peptides[J]. Nanomaterials, 2022, 12(3): 320.

[5] YE X C, CAPEZZA A J, DAVOODI S, et al. Robust assembly of cross-linked protein nanofibrils into hierarchically structured microfibers[J]. ACS Nano, 2022, 16(8): 12 471-12 479.

[6] RAAK N, CORREDIG M. Kinetic aspects of casein micelle cross-linking by transglutaminase at different volume fractions[J]. Food Hydrocolloids, 2022, 128: 107603.

[7] EBLING C D, THYS R C S, KLEIN M P. Influence of amyloglucosidase, glucose oxidase, and transglutaminase on the technological quality of gluten-free bread[J]. Cereal Chemistry, 2022, 99(4): 802-810.

[8] CUI R B, ZHU F. Effect of ultrasound on structural and physicochemical properties of sweetpotato and wheat flours[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2020, 66: 105118.

[9] ZHANG L L, LI M M, GUAN E Q, et al. Interactions between wheat globulin and gluten under alkali or salt condition and its effects on noodle dough rheology and end quality[J]. Food Chemistry, 2022, 382: 132310.

[10] KANG M J, CHUNG S J, KIM S S. The effects of transglutaminase and refrigerated storage on the physicochemical properties of whole wheat dough and noodles[J]. Foods, 2021, 10(7): 1 675.

[11] ZHANG Y Y, MA H L, WANG B, et al. Effects of ultrasound pretreatment on the enzymolysis and structural characterization of wheat gluten[J]. Food Biophysics, 2015, 10(4): 385-395.

[12] ZHANG J, LUO D L, XIANG J L, et al. Structural variations of wheat proteins under ultrasound treatment[J]. Journal of Cereal Science, 2021, 99: 103219.

[13] LUO D L, WU R Y, ZHANG J, et al. Effects of ultrasound assisted dough fermentation on the quality of steamed bread[J]. Journal of Cereal Science, 2018, 83: 147-152.

[14] 杨晓清, 刘晓波. 超声波联合外源蛋白增强米粉糊化特性的研究[J]. 粮食与油脂, 2022, 35(3): 57-61.
YANG X Q, LIU X B. Gelatinization properties of protein enrichment rice flour with ultrasonic treatment[J]. Cereals & Oils, 2022, 35(3): 57-61.

[15] SANDHU H P S, MANTHEY F A, SIMSEK S, et al. Comparison between potassium bromate and ozone as flour oxidants in bread-making[J]. Cereal Chemistry, 2011, 88(1): 103-108.

[16] HELD S, TYL C E, ANNOR G A. Effect of radio frequency cold plasma treatment on intermediate wheatgrass (*Thinopyrum intermedium*) flour and dough properties in comparison to hard

and soft wheat（*Triticum aestivum* L.）[J]. Journal of Food Quality, 2019, 2 019: 1-8.

[17] PANKAJ S K, WAN Z, KEENER K M. Effects of cold plasma on food quality: A review[J]. Foods, 2018, 7(1): 4.

[18] MISRA N N, KAUR S, TIWARI B K, et al. Atmospheric pressure cold plasma（ACP）treatment of wheat flour [J]. Food Hydrocolloids, 2015, 44: 115-121.

[19] ZARE L, MOLLAKHALILI-MEYBODI N, FALLAHZADEH H, et al. Effect of atmospheric pressure cold plasma（ACP）treatment on the technological characteristics of quinoa flour[J]. LWT-Food Science and Technology, 2022, 155: 112898.

[20] BALASUBRAMANIAM V M, MARTINEZ-MONTEAGUDO S I, GUPTA R. Principles and application of high pressure-based technologies in the food industry [J]. Annual Review of Food Science and Technology, 2015, 6(1): 435-462.

[21] BARROS J H T, DE CARVALHO OLIVEIRA L, CRISTIANINI M, et al. Non-thermal emerging technologies as alternatives to chemical additives to improve the quality of wheat flour for bread-making: A review [J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2021, 1: 1-17.

[22] YAO Y Y, JIA Y M, LU X R, et al. Release and conformational changes in allergenic proteins from wheat gluten induced by high hydrostatic pressure[J]. Food Chemistry, 2022, 368: 130805.

[23] ZHANG Y D, ZHANG X B, ZHANG Z H, et al. Effect of high hydrostatic pressure treatment on the structure and physicochemical properties of millet gliadin[J]. LWT-Food Science and Technology, 2022, 154: 112755.

[24] LUO L, CHENG L R, ZHANG R J, et al. Impact of high-pressure homogenization on physico-chemical, structural, and rheological properties of quinoa protein isolates [J]. Food Structure, 2022, 32: 100265.

[25] KUMAR A, RANI P, PUROHIT S R, et al. Effect of ultraviolet irradiation on wheat（Triticum aestivum）flour: Study on protein modification and changes in quality attributes[J]. Journal of Cereal Science, 2020, 96: 103094.

[26] 王雪红, 潘泳康, 王庆海, 等. 可降解小麦麸质蛋白材料交联反应过程[J]. 华东理工大学学报（自然科学版），2010, 36(2): 234-238.
WANG X H, PAN Y K, WANG Q H, et al. Cross-linking process of biodegradable wheat gluten sheet [J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2010, 36(2): 234-238.

[27] VIOLLEAU F, PERNOT A G, SUREL O. Effect of Oxygreen wheat ozonation process on bread dough quality and protein solubility[J]. Journal of Cereal Science, 2012, 55(3): 392-396.

[28] HOLLANDS W J, TAPP H, DEFERNEZ M, et al. Lack of acute or chronic effects of epicatechin-rich and procyanidin-rich apple extracts on blood pressure and cardiometabolic biomarkers in adults with moderately elevated blood pressure: a randomized, placebo-controlled crossover trial [J]. The American Journal of Clinical Nutrition, 2018, 108(5): 1 006-1 014.

[29] XING Y W, LEI G T, WU Q H, et al. Procyanidin B2 protects against diet-induced obesity and non-alcoholic fatty liver disease via the modulation of the gut microbiota in rabbits [J]. World Journal of Gastroenterology, 2019, 25(8): 955.

[30] ZINEB O Y, RASHWAN A K, KARIM N, et al. Recent developments in procyanidins on metabolic diseases, their possible sources, pharmacokinetic profile, and clinical outcomes [J/OL]. Food Reviews International. [2022-12-24]. https://doi.org/10.1080/87559129.2022.2062770.

[31] 孟莹, 宋英石, 刘锐, 等. 葡萄籽低聚原花青素对面筋蛋白交联作用的影响[J]. 食品研究与开发, 2022, 43(14): 8-15.
MENG Y, SONG Y S, LIU R, et al. Effects of grape seed oligomeric procyanidins on the cross-linking of gluten proteins[J]. Food Research and Development, 2022, 43(14): 8-15.

[32] 宋英石. 原花青素调控面筋蛋白聚集机制的研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2018: 28-30.
SONG Y S. Mechanism of proanthocyanidins regulating the aggregation of gluten proteins [D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2018: 28-30.

[33] LIU R, SHI C Y, SONG Y S, et al. Impact of oligomeric procyanidins on wheat gluten microstructure and physicochemical properties[J]. Food Chemistry, 2018, 260: 37-43.

[34] GIRARD A L, BEAN S R, TILLEY M, et al. Interaction mechanisms of condensed tannins（proanthocyanidins）with wheat gluten proteins[J]. Food Chemistry, 2018, 245: 1 154-1 162.

[35] HUSSAIN M A, RANA A I, HASEEB M T, et al. Citric acid cross-linked glucuronoxylans: A pH-sensitive polysaccharide material for responsive swelling-deswelling vs various biomimetic stimuli and zero-order drug release [J]. Journal of Drug Delivery Science and Technology, 2020, 55: 101470.

[36] PEIDAYESH H, AHMADI Z, KHONAKDAR H A, et al. Baked hydrogel from corn starch and chitosan blends cross-linked by citric acid: Preparation and properties[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2020, 31(6): 1 256-1 269.

[37] TRAN R T, THEVENOT P, GYAWALI D, et al. Synthesis and characterization of a biodegradable elastomer featuring a dual crosslinking mechanism[J]. Soft Matter, 2010, 6(11): 2 449-2 461.

[38] LI T, HU J L, TIAN R, et al. Citric acid promotes disulfide bond formation of whey protein isolate in non-acidic aqueous system[J]. Food Chemistry, 2021, 338: 127819.

[39] LI H, WANG J J, PAN L, et al. Effect of amino and thiol groups of wheat gluten on the quality characteristics of Chinese noodles [J]. Journal of Food Science and Technology, 2019, 56(6): 2 825-2 835.

[40] AMIRI A, FARSHI-MARANDI P, SHAHEDI M. Impact of sodium citrate on structural properties of gluten [J]. Journal of Food Science and Technology, 2019, 56(2): 1 090-1 093.

[41] BHOWMIK P, KANT R, NAIR R, et al. The synergistic influence of lemon extract on the physio-chemical properties of Kibisu silk reinforced wheat gluten biocomposite[J]. Polymer Bulletin, 2022, 80(4): 1-16.

[42] NATARAJ D, SAKKARA S, MEENAKSHI H N, et al. Properties and applications of citric acid crosslinked banana fibre-wheat

gluten films[J]. Industrial Crops and Products, 2018, 124: 265-272.

[43] VERBAUWHEDE A E, LAMBRECHT M A, FIERENS E, et al. Thermo-reversible inhibition makes aqualysin 1 from Thermus aquaticus a potent tool for studying the contribution of the wheat gluten network to the crumb texture of fresh bread[J]. Food Chemistry, 2018, 264: 118-125.

[44] 魏晓明, 郭晓娜, 朱科学, 等. 抗坏血酸对荞麦面条品质的影响[J]. 中国粮油学报, 2017, 32(9): 49-55.

WEI X M, GUO X N, ZHU K X, et al. The effect of *L*-ascorbic acid on the qualities of buckwheat noodles[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2017, 32(9): 49-55.

[45] CHOMPOORAT P, FASASI A, LAVINE B K, et al. Gluten conformation at different temperatures and additive treatments[J]. Foods, 2022, 11(3): 430.

[46] LIANG Z X, GAO J H, YU P X, et al. History, mechanism of action, and toxicity: A review of commonly used dough rheology improvers[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2021, 63(7): 947-963.

[47] CAPEZZA A J, WU Q, NEWSON W R, et al. Superabsorbent and fully biobased protein foams with a natural cross-linker and cellulose nanofibers[J]. Acs Omega, 2019, 4(19): 18 257-18 267.

[48] POURMOHAMMADI K, ABEDI E. Enzymatic modifications of gluten protein: Oxidative enzymes[J]. Food Chemistry, 2021, 356: 129679.

[49] LIU Y X, WENG R R, WANG W H, et al. Tunable physical and mechanical properties of gelatin hydrogel after transglutaminase crosslinking on two gelatin types[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 162: 405-413.

[50] MANHIVI V E, AMONSOU E O, KUDANGA T. Transglutaminase and tyrosinase as potential cross-linking tools for the improvement of rheological properties of gluten-free amadumbe dough[J]. International Journal of Food Science & Technology, 2020, 55(6): 2 399-2 407.

[51] ZHENG Q N, WEI T, SONG Y, et al. Comparative study on composite buckwheat dough and steamed bread modified by transglutaminase and ascorbic acid[J]. International Journal of Food Science & Technology, 2022, 57(2): 1 273-1 282.

[52] ZHU J C, LIU Z P, CHEN L, et al. Impact of protein network restructured with soy protein and transglutaminase on the structural and functional characteristics of whole-grain highland barley noodle[J]. Food Hydrocolloids, 2022, 133: 107909.

[53] CUI L, YUAN J G, WANG P, et al. Facilitation of $\alpha$-polylysine in TGase-mediated crosslinking modification for gluten and its effect on properties of gluten films[J]. Journal of Cereal Science, 2017, 73: 108-115.

[54] HAN L H, CHENG Y Q, QIU S, et al. The effects of vital wheat gluten and transglutaminase on the thermomechanical and dynamic rheological properties of buckwheat dough[J]. Food and Bioprocess Technology, 2013, 6(2): 561-569.

[55] CEN Q J, WU X D, CAO L P, et al. Green production of a yellow laccase by Coriolopsis gallica for phenolic pollutants removal[J]. AMB Express, 2022, 12(1): 1-15.

[56] FLANDER L, HOLOPAINEN U, KRUUS K, et al. Effects of tyrosinase and laccase on oat proteins and quality parameters of gluten-free oat breads[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2011, 59(15): 8 385-8 390.

[57] FLANDER L, ROUAU X, MOREL M H, et al. Effects of laccase and xylanase on the chemical and rheological properties of oat and wheat doughs[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008, 56(14): 5 732-5 742.

[58] JOYE I J, LAGRAIN B, DELCOUR J A. Use of chemical redox agents and exogenous enzymes to modify the protein network during breadmaking: A review[J]. Journal of Cereal Science, 2009, 50(1): 11-21.

[59] GUO T L, HORVATH C, CHEN L, et al. Understanding the nutrient composition and nutritional functions of highland barley (Qingke): A review[J]. Trends in Food Science & Technology, 2020, 103: 109-117.

[60] FAN J X, GUO X N, ZHU K X. Impact of laccase-induced protein cross-linking on the in vitro starch digestion of black highland barley noodles[J]. Food Hydrocolloids, 2021, 124: 107298.

[61] 贾潇, 赵谋明, 贾春晓, 等. 漆酶催化大米蛋白与阿魏酸交联及其结构和抗氧化活性的变化[J]. 现代食品科技, 2016, 32(11): 98-105.

JIA X, ZHAO M M, JIA C X, et al. Laccase-mediated cross-linking of rice protein with ferulic acid: Changes in structural properties and antioxidant activity[J]. Modern Food Science and Technology, 2016, 32(11): 98-105.

[62] BANKAR S B, BULE M V, SINGHAL R S, et al. Glucose oxidase: An overview[J]. Biotechnology Advances, 2009, 27(4): 489-501.

[63] TILLEY K A, BENJAMIN R E, BAGOROGOZA K E, et al. Tyrosine cross-links: Molecular basis of gluten structure and function[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2001, 49(5): 2 627-2 632.

[64] ABEDI E, POURMOHAMMADI K. Chemical modifications and their effects on gluten protein: An extensive review[J]. Food Chemistry, 2021, 343: 128398.

[65] NIU M, XIONG L C, ZHANG B J, et al. Comparative study on protein polymerization in whole-wheat dough modified by transglutaminase and glucose oxidase[J]. LWT-Food Science and Technology, 2018, 90: 323-330.

[66] YANG T Y, BAI Y X, WU F F, et al. Combined effects of glucose oxidase, papain and xylanase on browning inhibition and characteristics of fresh whole wheat dough[J]. Journal of Cereal Science, 2014, 60(1): 249-254.

[67] FU J H, GAO J H, LIANG Z X, et al. PDI-regulated disulfide bond formation in protein folding and biomolecular assembly[J]. Molecules, 2020, 26(1): 171.

[68] HATAHET F, RUDDOCK L W. Protein disulfide isomerase: A critical evaluation of its function in disulfide bond formation[J]. Antioxidants & Redox Signaling, 2009, 11(11): 2 807-2 850.

(下转第 197 页)

YANG C H. Study on the influence of whey protein isolate on the digestibility of starch and its mechanism [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2019.

[35] GUI Y F, ZOU F X, ZHU Y, et al. The structural, thermal, pasting and gel properties of the mixtures of enzyme-treated potato protein and potato starch [J]. LWT-Food Science and Technology, 2022, 154: 112882.

[36] LI J H, YANG N, TANG J, et al. The characterization of structural, thermal, pasting and gel properties of the blends of laccase-and tyrosinase-treated potato protein and starch[J]. LWT-Food Science and Technology, 2022, 153: 112463.

[37] LI W D, GU Z B, CHENG L, et al. Effect of endogenous proteins and heat treatment on the in vitro digestibility and physicochemical properties of corn flour [J]. Food Hydrocolloids, 2023, 135: 108220.

[38] TARAHI M, SHAHIDI F, HEDAYATI S. Physicochemical, pasting, and thermal properties of native corn starch-mung bean protein isolate composites[J]. Gels, 2022, 8(11): 693.

[39] HOU D Z, ZHAO Q Y, YOUSAF L, et al. In vitro starch digestibility and estimated glycemic index of mung bean (*Vigna radiata* L.) as affected by endogenous proteins and lipids, and exogenous heat-processing methods [J]. Plant Foods for Human Nutrition, 2020, 75(4): 547-552.

[40] YAO M D, LI M, DHITAL S, et al. Texture and digestion of noodles with varied gluten contents and cooking time: The view from protein matrix and inner structure[J]. Food Chemistry, 2020, 315: 126230.

[41] FURLÁN L T R, PADILLA A P, CAMPDERRÓS M E. Improvement of gluten-free bread properties by the incorporation of bovine plasma proteins and different saccharides into the matrix [J]. Food Chemistry, 2015, 170: 257-264.

[42] JOSHI M, ALDRED P, PANOZZO J F, et al. Rheological and microstructural characteristics of lentil starch-lentil protein composite pastes and gels [J]. Food Hydrocolloids, 2014, 35: 226-237.

[43] BAXTER G, BLANCHARD C, ZHAO J. Effects of glutelin and globulin on the physicochemical properties of rice starch and flour [J]. Journal of Cereal Science, 2014, 60(2): 414-420.

[44] YU B, REN F, ZHAO H B, et al. Effects of native starch and modified starches on the textural, rheological and microstructural characteristics of soybean protein gel [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 142: 237-243.

[45] LIU F Y, YANG Z, GUO X N, et al. Influence of protein type, content and polymerization on in vitro starch digestibility of sorghum noodles [J]. Food Research International, 2021, 142: 110199.

[46] JIN Z Q, BAI F L, CHEN Y B, et al. Interactions between protein, lipid and starch in foxtail millet flour affect the in vitro digestion of starch[J]. CyTA-Journal of Food, 2019, 17(1): 640-647.

[47] ZHANG S H, YANG C H, ZHU S, et al. Understanding the mechanisms of whey protein isolate mitigating the digestibility of corn starch by in vitro simulated digestion[J]. Food Hydrocolloids, 2022, 124: 107211.

[48] KHATUN A, WATERS D L, LIU L. The impact of rice protein on in vitro rice starch digestibility [J]. Food Hydrocolloids, 2020, 109: 106072.

[49] 付田田, 靳凤芳, 牛丽亚, 等. 大豆肽和豌豆肽对大米淀粉理化性质的影响[J]. 中国粮油学报, 2019, 34(6): 53-58, 67.
FU T T, JIN F F, NIU Y L, et al. Effect of pea peptides and soybean peptides on physicochemical properties of rice starch[J]. Journal of the Chinese and Oils Association, 2019, 34(6): 53-58, 67.

[50] 屈展平, 任广跃, 张迎敏, 等. 马铃薯淀粉—小麦蛋白共混体系的相互作用及对复合面条性质的影响[J]. 食品与机械, 2020, 36(1): 72-78.
QU Z P, REN G Y, ZHANG Y M, et al. Interaction of potato starch-wheat protein blend system and its effect on the properties of compound noodles[J]. Food & Machinery, 2020, 36(1): 72-78.

[51] SAHAGÚN M, BRAVO-NÚÑEZ Á, BÁSCONES G, et al. Influence of protein source on the characteristics of gluten-free layer cakes [J]. LWT-Food Science and Technology, 2018, 94: 50-56.

[52] SOFI S, SINGH J, CHHIKARA N, et al. Effect of incorporation of germinated flour and protein isolate from chickpea on different quality characteristics of rice-based noodle [J]. Cereal Chemistry, 2020, 97(1): 85-94.

---

（上接第 190 页）

[69] GAO J H, YU P X, LIANG H R, et al. The wPDI redox cycle coupled conformational change of the repetitive domain of the HMW-GS 1Dx5: A computational study [J]. Molecules, 2020, 25 (19): 4 393.

[70] 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.

[71] SISWOYO T A, MORITA N. Influences of sulfhydryl oxidase isolated from *Aspergillus niger* on physicochemical properties of starch and rheological properties of wheat dough[J]. International Food Research Journal, 2016, 23(5): 1 960-1 964.

[72] SELINHEIMO E, NIEIDHIN D, STEFFENSEN C, et al. Comparison of the characteristics of fungal and plant tyrosinases [J]. Journal of Biotechnology, 2007, 130(4): 471-480.

[73] ZHANG Y P, CHEN M R, CHEN Y, et al. Characterization and exploration of recombinant wheat catalase for improvement of wheat-flour-processing quality[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2019, 67(9): 2 660-2 669.