

超声波处理对马铃薯全粉面团网状结构的影响

徐茹, 杨晓清*, 刘晓波, 米雪

(内蒙古农业大学食品科学与工程学院 呼和浩特 010018)

摘要 为解决因马铃薯全粉不含麸质蛋白而使面团无法形成网状结构导致的面团延展性和弹性差等加工性能问题,以二硫键与游离巯基的比值及面团微观形貌作为无麸质面团网状结构形成效果的依据,采用超声波处理协同大豆分离蛋白(SPI)对马铃薯全粉进行调质处理。结果表明:超声波与SPI的协同处理虽提高了体系中巯基向二硫键的转化,使二硫键含量与游离巯基含量比值明显增大,但超声时间过长和超声波功率过高使形成的二硫键崩解。通过响应面试验获得超声波对蛋白强化马铃薯全粉无麸质面团内部网络构造作用的多元二次回归模型,经优化验证,当SPI添加量0.94%、超声时间15.19 min和超声功率500 W时,二硫键与游离巯基比值达0.278,与空白组相比,提高2.53倍。SEM结果也显示此优化组合处理后的面团内部构造及紧密程度更接近对照组小麦面团,表明超声波处理协同SPI对无麸质马铃薯全粉面团网状结构的构建作用,有利于无麸质马铃薯全粉加工性能的提高。

关键词 超声波; 大豆分离蛋白; 马铃薯全粉; 无麸质; 面团网状结构

文章编号 1009-7848(2022)10-0242-10 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2022.10.026

马铃薯(*Solanum tuberosum* L.)是位于小麦、稻谷和玉米之后的第四大作物,鲜薯年产量巨大。内蒙古地区是典型的马铃薯种植大区,使马铃薯全粉生产具有显著的地区资源优势^[1]。马铃薯全粉的营养成分随鲜薯产地的不同而有变化。据文献报道,内蒙古马铃薯全粉中水分含量低,平均仅为8.34%,还原糖含量平均为5.73%,粗脂肪含量仅为0.37%,淀粉含量为62.92%,主要为支链淀粉,总蛋白含量为9.69%^[2-3]。马铃薯全粉中必需氨基酸含量高,富含赖氨酸、苏氨酸和色氨酸,而高含量的赖氨酸使马铃薯全粉制作的主食非常具有吸引力,正好弥补大米、小麦制作主食的缺陷。同时,大力发展马铃薯全粉主食也是对国家马铃薯主粮化战略的积极响应。然而,目前马铃薯全粉主食加工的相关报道中,面团成型性、延展性等加工性能差,无法单独作为主食原料,加工时往往与小麦粉混合使用,马铃薯全粉占比较低。不含麸质蛋白是造成马铃薯全粉加工性能差、主食难推行的主要原因。

麸质蛋白,简称麸质(Gluten),即面筋蛋白,主要存在于小麦、黑麦、大麦及其杂交品种中,包括

麦醇溶蛋白和麦谷蛋白。麦醇溶蛋白为单肽链,分子质量较小,在30~75 ku,通过分子内二硫键、氢键和疏水作用形成球状结构,赋予面团延展性、流动性和膨胀性。麦谷蛋白是非均质的大分子聚合物,分子质量高达 1×10^6 u,分子中(链内和链间)含有大量的二硫键,容易发生聚集作用,构成面团网络的骨架作用,主要赋予面团弹性、黏合性和强度^[4]。然而,近年来,麸质敏感患者逐年增加,引起国内外学者的关注。严格依从无麸质饮食(Gluten free food)是缓解此症状的有效方法^[5-8]。在不添加小麦粉的情况下,使马铃薯全粉面团像小麦粉面团一样能够加工成型,将原本“无麸质”这一影响加工性能的缺陷,转变为能够生产无麸质食品,既发挥马铃薯全粉无麸质蛋白的独特性,又充分利用地区资源优势,推进马铃薯主粮化进程。如何赋予马铃薯全粉面团良好的加工成型特性,值得深入研究。

鉴于马铃薯全粉中不含麸质蛋白、总蛋白含量低,添加可替代具有麸质蛋白功能性作用的外源蛋白质可起到一举两得的作用,既有助于构建面团网状结构,又增加主食中蛋白含量,提高无麸质食品的营养。常用的外源蛋白质有大豆分离蛋白(Soy protein isolate, SPI)、乳清蛋白和鸡蛋蛋白等^[9-10]。大豆分离蛋白的基因结构与人体中的大部分氨基酸有相似之处,在食品工业中得到广泛应

收稿日期: 2021-10-14

基金项目: 国家自然科学基金项目(32060582)

作者简介: 徐茹(1994—),女,硕士生

通信作者: 杨晓清 E-mail: yxqnmq@163.com

用^[11-12],然而,仅凭单纯添加外源蛋白质也不能保障其蛋白质肽链的交联与重排,难以形成稳定的空间构象。大量研究表明,超声波处理作为一种物理改性方法,其剪切、空化和冲击震荡的综合效应可使蛋白质部分伸展,分子内部的疏水基团暴露出来,使分子的疏水性增大。与化学改性相比,其作用更为迅速且副产物少,在较大程度上保存了营养和特性^[13]。淀粉颗粒中也含有大量的氢键,超声波同样可使淀粉改性,分子键断裂、颗粒结构疏松、暴露大量羟基,增加淀粉与水分子的相互作用^[14-16]。本研究通过添加 SPI 提供更多巯基,借助超声波物理效应促进马铃薯全粉面团内部巯基向二硫键的转化,使游离巯基减少、二硫键增多,为面团内部提供更多形成网状构造的机会,改善马铃薯全粉面团的微观结构,从而提高其加工性能。

1 材料与方法

1.1 材料

马铃薯全粉的制备:马铃薯品种为费乌瑞它,购于内蒙古自治区农牧科学院。参考周清贞^[17]的方法制备马铃薯全粉,即去皮→擦丝→预煮→护色→烘干→粉碎→过筛 80 目→真空包装,于 4℃ 冷藏,备用。

试剂:尿素 AR,天津永晟精细化有限公司;氯化钠 AR,天津风船化学试剂科技有限公司;三氯乙酸 AR、盐酸 AR、5,5'-二硫代双(2-硝基苯甲酸)纯度 98%、三羟甲基氨基甲烷(Tris)BR、甘氨酸 AR、β-巯基乙醇 BR,国药集团化学试剂有限公司;大豆分离蛋白 BR,麦克林试剂公司。

设备与仪器:Biosafar 1000 型超声波细胞粉碎机,赛飞(中国)有限公司;FD-1-50 型真空冷冻干燥机,北京博医康实验仪器有限公司;HH-2 水浴锅,上海福玛实验设备有限公司;HS 4 磁力搅拌器,德国 IKA 公司;TGL-20B 离心机,海安亭科学仪器厂;VORTEX 2 旋涡振荡器、All basic 研磨杯,德国 IKA 公司;TM 4000Pul 扫描电子显微镜、U-2910 紫外-可见分光光度计,日本 Hitachi 公司。

1.2 测试方法

1.2.1 溶液的配制

1) Tris-甘氨酸缓冲溶液 6.9 g 甘氨酸+1.2 g EDTA+10.4 g Tris+蒸馏水,用 0.1 mol/L 盐酸调

节 pH 值至 8.0,定容 1 000 mL。

2) 0.1% 盐酸 9 mL 36% 的盐酸+蒸馏水,定容 1 000 mL。

3) 8 mol/L 脲 48.048 g 脲+Tris-甘氨酸缓冲溶液,定容 100 mL。

4) 8 mol/L 脲+5 mol/L 盐酸脲 48.048 g 脲+47.765 g 盐酸脲+Tris-甘氨酸缓冲溶液,定容 100 mL。

5) 12% 三氯乙酸 12 g 三氯乙酸+蒸馏水,定容 100 mL。

6) Ellman's 试剂 4 mg/mL DTNB。

1.2.2 巯基及二硫键的测定 测定马铃薯全粉面团中巯基与二硫键含量的变化,并辅助电镜扫描观察面团的微观形貌,考察超声处理与添加外源蛋白的协同作用对构建面团中网状结构的影响。参照高雪丽等^[18]的方法并略有改动,测定面团中的总巯基、游离巯基和二硫键含量。取 150 mg 制备的冷冻马铃薯全粉,用 1.2.1 节配制的 1 mL 的 Tris-甘氨酸缓冲溶液(pH 8.0)混匀后加 4.7 g 盐酸脲,Tris-甘氨酸缓冲液定容 10 mL,作为样液待测。

巯基的测定:取 1 mL 样液加入 4 mL(8 mol/L 脲+5 mol/L 盐酸脲)溶液和 0.1 mL Ellman's 试剂,混匀后于 412 nm 波长处比色,得吸光值,计算巯基含量。

总巯基的测定:取 1 mL 样液加入 4 mL(8 mol/L 脲+5 mol/L 盐酸脲)溶液后加入 0.1 mL 巯基乙醇,于室温反应 1 h 后加入 10 mL 12% 三氯乙酸溶液,继续反应 1 h,以 5 000 r/min 转速离心 10 min,弃上清液,用 5 mL 12% 三氯乙酸分 2 次洗沉淀,每次洗沉淀后都以 5 000 r/min 转速离心 10 min,将沉淀物溶解于 10 mL 8 mol/L 脲中,加入 0.08 mL 质量浓度为 4 mg/mL 的 DTNB,取 1 mL 该溶液并加入 5 mL Tris-甘氨酸缓冲溶液,混匀后在 412 nm 波长处比色,得吸光值,计算-S-S-含量。计算公式:

$$-\text{SH}=73.53A_{412\text{nm}}\times\frac{D}{C} \quad (1)$$

式中,-SH——巯基含量,μmol/g; $A_{412\text{nm}}$ ——波长 412 nm 波长处的吸光值; D ——稀释因子,5.02(巯基)和 10(巯基+还原的二硫键); C ——样品质

量浓度,mg/mL,本试验样品质量浓度为15 mg/mL。

-S-S-含量计算公式:

$$-S-S- = \frac{N_2 - N_1}{2} \quad (2)$$

式中,-S-S-——二硫键含量, $\mu\text{mol/g}$; N_1 ——还原前的巯基数; N_2 ——还原后的巯基数。

1.2.3 单因素实验 以游离巯基与二硫键的比值为测试指标,分别确定SPI添加量、超声时间和超声波功率。按照每0.01 g SPI与0.99 g马铃薯全粉混合,以形成的1 g混合粉中加入9 mL水的基础比例计算超声处理样品中马铃薯全粉和SPI的用量。将样品置于磁力搅拌器中,以500 r/min搅拌5 min后超声处理。空白组为不做任何处理的马铃薯全粉,仅超声处理而不添加SPI的组别为对照组1,小麦粉为对照组2。将超声处理的样品放入烘箱,60℃烘干至恒重,粉碎过80目筛,待测。设定1% SPI、超声时间10 min和超声功率300 W为常规量,以SPI添加量(1%,2%,3%,4%)、超声功率(300,400,500,600 W)和超声处理时间(10,15,20,25 min)作为因素和水平,分别考察超声处理及蛋白强化的协同作用对面团中总巯基、游离巯基和二硫键含量的影响。

1.2.4 响应面优化试验 采用响应面试验设计优化超声波与SPI协同处理构建马铃薯全粉面团网络结构的工艺条件。以二硫键/游离巯基的值作为响应值,根据单因素实验结果,确定SPI添加量(X_1 ,%)、超声预处理功率(X_2 ,W)和超声时间(X_3 ,min)3个变量与水平见表1。在最优工艺条件下处理的马铃薯全粉称作为调质马铃薯全粉,简称调质粉。

表1 响应面试验设计变量与水平

水平	因素		
	$X_1/\%$	X_2/min	X_3/W
-1	0	10	400
0	1	15	500
1	2	20	600

1.2.5 面团微观形貌观测 采用SEM观测面团微观形貌,并结合巯基和二硫键含量的变化,考察超声处理与添加外源蛋白的协同作用对面团中网

状结构的强化情况。取响应面优化工艺处理的混合粉12 g,进行真空冻干处理,参照刘颖华等^[19]方法并略有改动。将冻干样品等分为4份,均匀固定在直径1 cm的样品台上,喷金,然后置扫描电子显微镜下以600放大倍数观察分析样品。

1.3 数据统计

采用Excel 2019、Origin 2018和SPSS 26软件分析试验数据,用Design-Expert.V8.0.6分析数据回归模型,绘制响应面图。所有数据均平行测定4次,结果以“平均值(\bar{x}) \pm 标准偏差(s)”表示。

2 结果与分析

2.1 超声波协同SPI对马铃薯全粉面团巯基和二硫键的影响

马铃薯全粉(空白组)及仅超声波处理的马铃薯全粉(对照组1)与小麦粉(对照组2)等3种粉质形成的面团的总巯基、游离巯基和二硫键测定结果见表2。对照组2小麦面团中游离巯基和二硫键含量分别为10.82 $\mu\text{mol/g}$ 和34.85 $\mu\text{mol/g}$,二硫键含量远多于游离巯基。因小麦粉中含有麦醇溶蛋白和谷蛋白,在面团揉混过程中蛋白质分子相互靠近,邻近的巯基氧化形成二硫键,二硫键相互结合形成的大分子纤维状聚合体即面团的“骨架”^[20],使小麦面团具有良好延展加工性的空间网络结构。由小麦面团中游离巯基减少和二硫键增加可知,面团网络结构的形成基础是游离巯基转化为二硫键,因此,可用二硫键与游离巯基的比值(以二硫键/游离巯基标记)来表示面团网络结构的形成程度,比值越大,形成的网络结构越稳固紧密。表2显示,空白组中游离巯基含量为14.92 $\mu\text{mol/g}$,二硫键含量仅1.73 $\mu\text{mol/g}$,面团外观松散,而经超声波处理的面团即对照组1中,二硫键含量明显增加为原来的1.5倍,二硫键/游离巯基值增加1.82倍,与小麦面团相比仍相差巨大,即单纯超声处理马铃薯全粉形成的面团较为松散。可见,单纯超声波处理对马铃薯全粉面团网络结构的强化虽有一些作用但效果不明显。

图1显示SPI以不同比例添至马铃薯全粉中,经超声波处理后,面团中总巯基、游离巯基、二硫键及二硫键/游离巯基的测定结果。在马铃薯全粉中添加SPI后经超声波处理,与表2空白组相

比,面团中二硫键含量和二硫键/游离巯基数值发生明显变化。随着 SPI 添加量的增加,总巯基及二硫键含量变化趋势基本一致,均先升高后降低,说明面团形成过程中存在巯基与二硫键的交换反应。在 SPI 添加量为 1% 时,二硫键含量为 3.22 $\mu\text{mol/g}$,达到最大值,游离巯基含量最小为 12.40 $\mu\text{mol/g}$,总巯基含量最高为 18.84 $\mu\text{mol/g}$,表明添加 SPI 并经超声处理后产生空穴作用,增大淀粉、蛋白质与液体接触的表面积,大量的空穴气泡对颗粒周围施加较大的压强,使蛋白质结构伸展,淀

粉颗粒结构疏松甚至降解,水更容易进入网状结构,从而提高淀粉在水中的溶解度^[21],加快了蛋白质淀粉和水间的相互作用,使其更易形成网络结构。超声波的震荡冲击效应同样加剧了蛋白质分子运动和淀粉颗粒降解以及与水之间的相互反应,马铃薯面团中总巯基增多,游离巯基两两形成二硫键。二硫键/游离巯基值最大,表明 SPI 添加量为 1% 时,面团形成的网络结构较为稳固。

表 2 空白与对照组的总巯基、游离巯基、二硫键含量和二硫键/游离巯基比值
Table 2 Contents of total sulfhydryl group, free sulfhydryl group, disulfide bond and disulfide bond / free sulfhydryl group

指标	马铃薯全粉 (空白组)	仅超声处理的马铃薯全粉 (对照组 1)	小麦粉 (对照组 2)
总巯基含量/ $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	18.38 \pm 2.57 ^b	18.16 \pm 0.56 ^b	80.52 \pm 1.83 ^a
游离巯基/ $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	14.92 \pm 0.26 ^a	12.93 \pm 0.13 ^b	10.82 \pm 0.26 ^c
二硫键/ $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	1.73 \pm 1.16 ^d	2.62 \pm 0.27 ^c	34.85 \pm 0.85 ^a
二硫键/游离巯基	0.11 \pm 0.08 ^d	0.20 \pm 0.02 ^c	3.22 \pm 0.08 ^a

注:同一列中不同的肩字母表示水平间差异显著($P < 0.05$)。

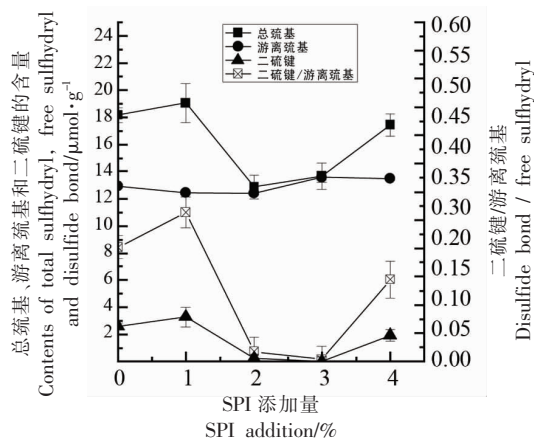


图 1 SPI 添加量对马铃薯全粉中总巯基、游离巯基、二硫键的含量及二硫键/游离巯基的影响

Fig.1 Effects of SPI addition on the contents of total sulfhydryl group, free sulfhydryl group, disulfide bond and disulfide bond / free sulfhydryl group in potato flour

2.2 超声波处理条件对巯基和二硫基的影响

图 2a 为不同超声时间处理马铃薯全粉后样品的总巯基、游离巯基、二硫键含量及二硫键/游离巯基图,图 2b 为不同超声时间处理并添加 SPI

的马铃薯全粉样品的总巯基、游离巯基、二硫键含量及二硫键/游离巯基图。对比图 2a 和图 2b 可知,超声波处理马铃薯全粉在不添加 SPI 时,随超声处理时间的延长,总巯基、游离巯基和二硫键均呈下降趋势,可能是因为马铃薯全粉中无麸质蛋白,总蛋白含量少,体系中虽有一定数量巯基,但基本呈游离态,极少量的二硫键在超声空穴作用下被部分降解。将超声波与 SPI 添加协同处理马铃薯全粉时,面团中的游离巯基和二硫基略有变化,而二硫键/游离巯基的数值变化明显,超声处理 15 min 时达到最大值 0.13,继续延长超声时间,内部结构趋于解体。这与陈万义等^[22]的研究结论一致。王小英等^[23]发现不同超声时间影响蛋白的溶解度原因可能是超声波产生的空化、机械剪切和热作用,破坏了大豆蛋白中维持蛋白质高级结构的次级键,使肽链变得疏松,与水分子结合能力增强。

图 3 显示不同超声功率的马铃薯全粉中总巯基、游离巯基、二硫键含量及二硫键/游离巯基的变化。超声波功率对总巯基、游离巯基、二硫键均有影响。当超声功率为 500 W 时,二硫键/游离巯基数值最大,游离巯基含量最少,此时形成的二硫

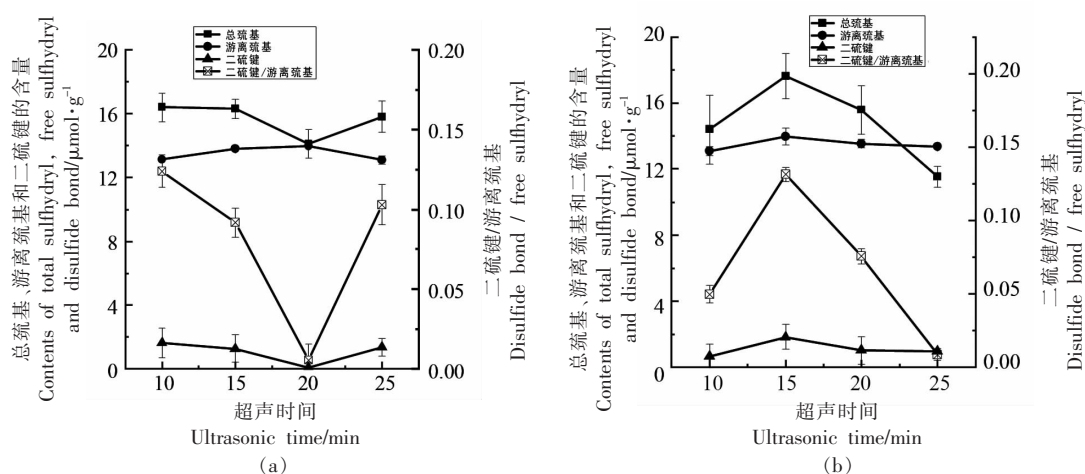


图2 超声时间对两种样品中总巯基、游离巯基、二硫键含量及二硫键/游离巯基的影响

Fig.2 Effect of ultrasonic time on the content of total sulfhydryl group, free sulfhydryl group, disulfide bond and disulfide bond / free sulfhydryl group in two samples

键最多,为 $0.17 \mu\text{mol/g}$;当超声功率大于 500 W 时,二硫键/游离巯基数值降低,说明适当的超声处理可使 SPI 分子内的多肽链降解,分子键断裂,分子内巯基基团暴露出来,颗粒结构疏松,暴露大量羟基,有利于淀粉和蛋白质之间氢键的结合,增强了体系结构的稳定性,同时超声波适度的空穴和冲击震荡作用使巯基相互靠拢,促进分子间二硫键的结合,使二硫键增多^[24-25];然而,过高的超声波功率,空穴作用强烈,蛋白质难与淀粉颗粒形成较为稳定的结构,形成的二硫键可能被打断,使二硫键/游离巯基数值下降,其机理有待研究。

2.3 响应面法优化超声波协同 SPI 处理工艺

以二硫键/游离巯基数值为响应(Y),以 X_1 , X_2 , X_3 为自变量进行响应面试验设计,优化超声波处理协同 SPI 构建马铃薯全粉面团网络结构的工艺条件,结果见表 3。

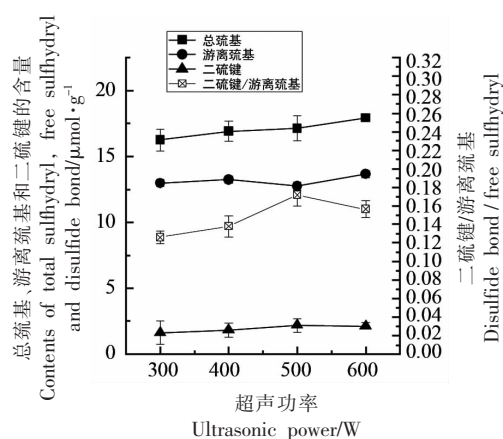


图3 超声功率对样品中总巯基、游离巯基、二硫键含量及二硫键/游离巯基的影响

Fig.3 Effect of ultrasonic power on the content of total sulfhydryl group, free sulfhydryl group, disulfide bond and disulfide bond / free sulfhydryl group in samples

表3 Box-Behnken 响应面试验设计与结果

Table 3 Factors and levels of response surface analysis with Box-Behnken experiments

试验号	X_1 (SPI 添加量%)	X_2 (超声 时间/min)	X_3 (超声 功率/W)	二硫键/ 游离巯基	试验号	X_1 (SPI 添加量%)	X_2 (超声 时间/min)	X_3 (超声 功率/W)	二硫键/ 游离巯基
1	1	20	400	0.02	10	0	20	500	0.11
2	0	15	600	0.03	11	2	15	600	0.04
3	0	15	400	0.05	12	1	15	500	0.35
4	1	20	600	0.04	13	1	10	400	0.04
5	1	15	500	0.29	14	1	10	600	0.03
6	2	15	400	0.04	15	2	10	500	0.01

(续表 3)

试验号	X_1 (SPI 添加量 %)	X_2 (超声 时间 / min)	X_3 (超声 功率 / W)	二硫键 / 游离巯基	试验号	X_1 (SPI 添加量 %)	X_2 (超声 时间 / min)	X_3 (超声 功率 / W)	二硫键 / 游离巯基
7	0	10	500	0.04	16	1	15	500	0.21
8	1	15	500	0.39	17	1	15	500	0.25
9	2	20	500	0.02					

将表 3 的试验数据采用 Design-Expert 8.0.6 软件进行回归拟合与方差分析, 得到如下多元二次响应面回归模型, 见公式 (3), 方差分析见表 4。

$$Y = -4.29075 + 0.25050X_1 + 0.15355X_2 +$$

$$0.013237X_3 - 3.00000 \times 10^{-3}X_1X_2 + 5.00000 \times 10^{-5}X_1X_3 + 1.50000 \times 10^{-5}X_2X_3 - 0.12275X_1^2 - 5.21000 \times 10^{-3}X_2^2 - 1.35250 \times 10^{-5}X_3^2 \quad (3)$$

表 4 回归方程方差分析表

Table 4 Results of regression and variance

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值
模型	0.2404	9	0.0267	7.7254	0.0067**
X_1 (SPI 添加量 %)	0.0018	1	0.0018	0.5206	0.4940
X_2 (超声时间 / min)	0.0006	1	0.0006	0.1771	0.6865
X_3 (超声功率 / W)	1.25×10^{-5}	1	1.25×10^{-5}	0.0036	0.9537
X_1X_2	0.0009	1	0.0009	0.2603	0.6256
X_1X_3	1×10^{-4}	1	1×10^{-4}	0.0289	0.8698
X_2X_3	0.0002	1	0.0002	0.0651	0.8060
X_1^2	0.0634	1	0.0634	18.3473	0.0036**
X_2^2	0.0714	1	0.0714	20.6578	0.0027**
X_3^2	0.0770	1	0.0770	22.2743	0.0022**
残差	0.0242	7	0.0035		
失拟项	0.0029	3	0.0010	0.1833	0.9026
纯误差	0.0213	4	0.0053		
总离差	0.2646	16			

注: **. 表示极显著 ($P < 0.01$), *. 表示显著 ($P < 0.05$)。

由表 4 可知, 该模型差异极显著 ($P < 0.01$), 失拟项不显著, 说明方程与实际情况拟合较好。由 F 值大小可以判断影响感官评分的主次因素顺序为 $X_2 > X_1 > X_3$ 。根据方差分析可以看出, 二硫键/游离巯基值小于 0.01, 为极显著, 说明二硫键/游离巯基和 3 个因素间存在非常显著的影响。其中, 二次项均表现为极显著。失拟项的 P 值大于 0.05, 表现为不显著, 本试验的回归模型成立。

根据回归方程, 用 Design-Expert 8.0.6.1 软件作响应曲面, 反映各因素间的两两交互作用对马铃薯全粉面团网络结构构建的影响, 如图 4 所示。响应值受曲线走势影响, 即越陡的曲线走势, 对面

团网络构建的影响越大; 越平滑的曲线走势, 影响越小。

图 4a 中, 超声功率与 SPI 添加量的交互作用曲面较为扁平, 曲线走势较为平滑, 说明二者的交互作用对二硫键/游离巯基值的影响较小。有研究报告, 大豆分离蛋白经超声波处理后, 溶解过程中形成以氢键和二硫键的作用来维持结构的可溶性聚合物^[26-27], 而 SPI 溶解后, 也可能直接与淀粉分子形成以二硫键的作用来维持稳定的聚合物。

图 4b 中, 超声时间的曲线较超声功率更为陡峭, 即超声时间对二硫键/游离巯基值影响较大, 这与方差分析结果相吻合, 当超声处理功率增大

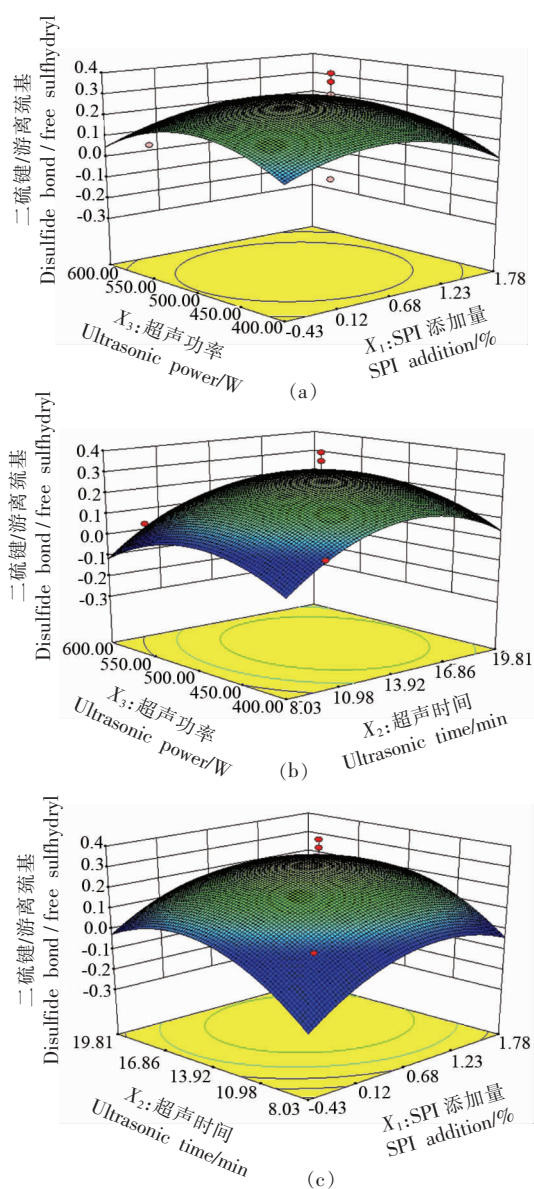


图4 各因素交互作用图

Fig.4 Diagram of various factors interaction

时,超声的剪切力、湍流力和微流等机械作用力改变蛋白质的二级结构,增加蛋白间碰撞和聚集速度^[28-29],淀粉因超声功率的增大而加速运动甚至裂解,与蛋白质相互碰撞,从而形成大的聚集体。超声功率对其影响较小可能是“过度”的超声处理使蛋白质亲水基团被掩埋,疏水基团暴露出来,难以与淀粉颗粒形成聚集体,二硫键难以建立^[30]。图4c中,超声时间和SPI添加量交互作用图的曲面坡度最陡,即二者对二硫键/游离巯基值的影响最大。

经 Design-Expert 8.0.6 软件的最优组合分析,得到马铃薯全粉面团网络结构形成的最佳优化工艺为 SPI 添加量 0.94%, 超声时间 15.19 min, 超声功率 499.55 W, 在此条件下,二硫键/游离巯基的理论预测值达到最大值 0.299。经 3 次优化验证并考虑实际操作性,将超声功率设定为 500 W, 结果二硫键/游离巯基的实测值为 0.278, 与空白组相比,提高 2.53 倍,接近理论预测,说明该模型合理,优化工艺切实可行,适用于马铃薯的物理改性。此优化工艺处理马铃薯全粉即调质粉。

2.4 面团的微观形貌

为了进一步探究超声波处理与 SPI 协同作用对马铃薯全粉面团网状结构的构建效果,将空白组(马铃薯全粉)、小麦粉、马铃薯粉+SPI 与调质马铃薯全粉等 4 种面团分别进行电镜扫描。由图 5b 可看出,小麦粉面团中的淀粉颗粒被面筋蛋白包裹覆盖,分布相对均匀。而马铃薯全粉中网络结构有空洞(图 5a),淀粉颗粒被面筋蛋白包裹不完全,有完全裸露的淀粉颗粒,这与刘颖等^[31]的观测结果相似。马铃薯全粉中添加大豆分离蛋白后形成的网络结构呈明显的松散和撕裂状态(图 5c),有完整的淀粉颗粒暴露,而调质马铃薯全粉(图 5d)空洞明显变小且数量减少,与只添加 SPI 的马铃薯全粉相比,内部结构更加均匀、紧实,与小麦粉中面筋蛋白所形成的网络结构更接近,可能由于在超声波作用下,超声波机械效应引起淀粉分

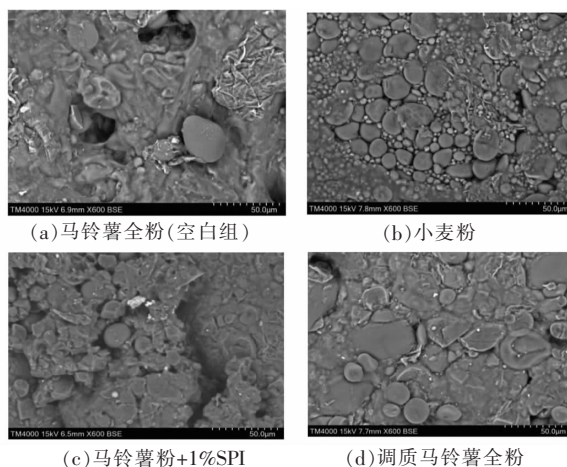


图5 不同面团微观形貌的电镜扫描结果

Fig.5 Microstructure of different kind of dough with SEM

子震动、旋转和摩擦,使淀粉得以降解^[32]。超声波处理促进了蛋白质变性,蛋白质内部疏水基团的暴露增强了疏水相互作用,导致蛋白分子聚集程度增加^[33],促进外源蛋白质巯基与二硫键的交换反应,使蛋白质肽链相互交联折叠重排的几率增加,进一步说明超声波处理与SPI的协同作用可增加马铃薯全粉中淀粉与内外源蛋白质间氢键的结合,蛋白质包裹淀粉颗粒的能力变强,增强体系结构的稳定性,使面团更加紧致,强化了马铃薯全粉面团内部网状结构,使其更接近小麦面团麸质蛋白的网络结构。

3 结论

单纯超声波处理对马铃薯全粉面团网络结构的强化效果不明显,而超声波处理与SPI协同作用提高了体系中巯基向二硫键的转化能力,游离巯基减少,二硫键增多,二硫键/游离巯基数值变大,为面团内部形成网状结构提供更多“机会”,在一定程度上使其更接近小麦面团麸质蛋白的网络结构,然而过长的超声时间和过高的超声波功率均会使形成的二硫键崩解。由响应面法优化获得强化马铃薯全粉面团网状结构的多元二次回归模型,当SPI添加量0.94%、超声时间15.19 min和超声功率499.55 W时,二硫键/游离巯基数值达到0.299,马铃薯全粉面团内部形成紧密的网络结构的“机会”更多。考虑实际操作,将超声功率设定为500 W,在此条件下做3次验证,最终所得实际值0.278与预测值接近,说明该模型合理,优化工艺切实可行,适用于马铃薯的物理改性。SEM结果证实超声波处理与SPI添加的协同作用改善了马铃薯全粉面团内部的微观结构,使其内部构造更加均匀紧实并接近小麦面团的微观结构状态。

参 考 文 献

- [1] 杨亚东. 中国马铃薯种植空间格局演变机制研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2018.
YANG Y D. Research on evolution mechanism of potato planting spatial pattern in China[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2018.
- [2] 曾凡逵, 许丹, 刘刚. 马铃薯营养综述[J]. 中国马铃薯, 2015, 29(4): 233-243.
- [3] 代春华, 刘晓叶, 屈彦君, 等. 不同产地马铃薯全粉的营养及理化性质分析[J]. 食品工业科技, 2019, 40(19): 29-33.
DAI C H, LIU X Y, QU Y J, et al. Analysis on the nutritional components and physical and chemical properties of potato granules from different provinces DAI[J]. Science and Technology of Food Industry, 2019, 40(19): 29-33.
- [4] 阚建全. 食品化学[M]. 北京: 中国农业大学出版社, 2016.
KAN J Q. Food Chemistry[M]. Beijing: China Agricultural University Press, 2016.
- [5] VALENTINA M, FRANCESCA M. Gluten-free diet: Gaps and needs for a healthier diet[J]. Nutrients, 2019, 11(1): 170.
- [6] SIMONA G, ELENA L, LINDA B, et al. Increased prevalence of celiac disease in school-age children in Italy[J]. Clinical Gastroenterology and Hepatology, 2020, 18(3): 596-603.
- [7] CABANILLAS B. Gluten-related disorders: Celiac disease, wheat allergy, and nonceliac gluten sensitivity[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2020, 60(15): 2606-2621.
- [8] 朱晓燕. 基于T细胞表位筛选低乳糜泻致敏性小麦品种[D]. 南昌: 南昌大学, 2013.
ZHU X Y. Screening of low allergenic wheat accessions based on T-cell epitopes related to celiac disease[D]. Nanchang: Nanchang University, 2013.
- [9] SAHAGÚN M, GÓMEZ M. Influence of protein source on characteristics and quality of gluten-free cookies[J]. Journal of Food Science and Technology, 2018, 55(10): 4131-4138.
- [10] WITEK M, MACIEJASZEK I, SUROWKA K. Impact of enrichment with egg constituents on water status in gluten-free rice pasta - nuclear magnetic resonance and thermogravimetric approach[J]. Food Chemistry, 2020, 304: 125417.
- [11] 袁娟丽, 单玲克, 高金燕, 等. 品质改良剂及燕麦酸面团对燕麦面团黏弹特性的改善[J]. 食品科学, 2016, 37(15): 56-62.
YUAN J L, SHAN L K, GAO J Y, et al. Effects of quality improvers and oat sourdough on viscoelasticity of oat dough[J]. Food Science, 2016, 37(15): 56-62.

- ticity of oat dough[J]. Food Science, 2016, 37(15): 56-62.
- [12] ZHANG Y, GUO X, SHI C, et al. Effect of soy proteins on characteristics of dough and gluten[J]. Food Chemistry, 2020, 318: 126494.
- [13] 王思雨. 浅析超声波技术对大豆蛋白改性的影响[J]. 当代化工研究, 2019(4): 19-21.
- WANG S Y. Influence of ultrasonic technology on modification of soybean protein[J]. Chemical Intermediate, 2019(4): 19-21.
- [14] 张奎亮, 代养勇, 侯汉学, 等. 超声处理对马铃薯淀粉结构特性及理化性质的影响[J]. 食品科学, 2018, 39(5): 128-34.
- ZHANG K L, DAI Y Y, HOU H X, et al. Effect of ultrasonic treatment on structure and physicochemical properties of potato starch[J]. Food Science, 2018, 39(5): 128-134.
- [15] ZHU J, LI L, CHEN L, et al. Study on supramolecular structural changes of ultrasonic treated potato starch granules[J]. Food Hydrocolloids, 2012, 29(1): 116-122.
- [16] O'SULLIVAN J, MURRAY B, FLYNN C, et al. The effect of ultrasound treatment on the structural, physical and emulsifying properties of animal and vegetable proteins[J]. Food Hydrocolloids, 2016, 53: 141-154.
- [17] 周清贞. 马铃薯全粉的制备及其应用的研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2010.
- ZHOU Q Z. Study on preparation of potato granules and its application[D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2010.
- [18] 高雪丽, 陈复生, 张丽芬, 等. 大豆 7S 和 11S 球蛋白对面团特性及馒头品质的影响[J]. 现代食品科技, 2014, 30(10): 13-18.
- GAO X L, CHEN F S, ZHANG L F, et al. Effects of 7S and 11S soy protein on the qualities of dough and chinese steamed bread[J]. Modern Food Science and Technology, 2014, 30(10): 13-18.
- [19] 刘颖华, 王传花, 肖荣, 等. 不同微生物熟化面团淀粉颗粒的扫描电子显微镜分析[J]. 食品科学, 2012, 33(21): 114-116.
- LIU Y H, WANG C H, XIAO R, et al. SEM analysis of starch granules in dough matured with different microorganisms[J]. Food Science, 2012, 33(21): 114-116.
- [20] GAO L, BUSHUK W. Polymeric glutenin of wheat lines with varying number of high molecular weight glutenin subunits[J]. Cereal Chemistry, 1993, 70(4): 475-480.
- [21] XU D, HUA X H, RENPAN D, et al. Drying treatments on Chinese yam (*Dioscorea spp.*) prior to wet milling influence starch molecular structures and physicochemical properties[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 102: 105599.
- [22] 陈万义, 司学芝, 王金水. 面团搅拌过程中麦谷蛋白大聚体的变化 Ⅲ. 麦谷蛋白大聚体中二硫键的变化研究[J]. 河南工业大学学报(自然科学版), 2005(2): 12-15.
- CHEN W Y, SI X Z, WANG J S. Changes of glutenin macropolymer during dough mixing Ⅲ. changes of -SH and -S-S- of glutenin macropolymer[J]. Journal of Henan University of Technology (Natural Science Edition), 2005(2): 12-15.
- [23] 王小英, 李娜. 超声处理对大豆蛋白溶解性及蛋白组分的影响[J]. 中国油脂, 2009, 34(4): 31-34.
- WANG X Y, LI N. Effect of ultrasonic treatment on solubility and protein component of soybean protein [J]. China Oils and Fats, 2009, 34(4): 31-34.
- [24] 严伟, 李淑芬, 田松江. 超声波协助提取技术[J]. 化工进展, 2002(9): 649-651.
- YAN W, LI S F, TIAN S J. Ultrasound-assisted extraction technology[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2002(9): 649-651.
- [25] 谢建华, 张巧芬, 张桂云, 等. 超声对魔芋葡甘聚糖与大豆蛋白复配体系粒径与流变性的影响[J]. 中国粮油学报, 2021, 36(4): 45-50.
- XIE J H, ZHANG Q F, ZHANG G Y, et al. Effect of ultrasound on particle size and rheological property of konjac gum and soybean protein isolate [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2021, 36(4): 45-50.
- [26] IIDA Y, TUZUUTI T, YASUI K, et al. Control of viscosity in starch and polysaccharide solutions with ultrasound after gelatinization [J]. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 2007, 9(2): 140-146.
- [27] TANG C H, WANG X Y, YANG X Q, et al. Formation of soluble aggregates from insoluble commercial soy protein isolate by means of ultrasonic treatment and their gelling properties[J]. Journal of Food Engineering, 2008, 92(4): 432-437.
- [28] ARZENI C, MARTÍNEZ K, ZEMA P, et al. Com-

- parative study of high intensity ultrasound effects on food proteins functionality[J]. *Journal of Food Engineering*, 2012, 108(3): 463–472.
- [29] LINLIN L, JIANHUA Z, BINGYU S, et al. Ultrasound-assisted mild heating treatment improves the emulsifying properties of 11S globulins[J]. *Molecules* (Basel, Switzerland), 2020, 25(4): 875.
- [30] 赵飞. 物理预处理对大豆分离蛋白结构和理化性质的影响机制[D]. 泰安: 山东农业大学, 2019.
ZHAO F. Effect of physical pretreatment on structure and physicochemical properties of soybean protein isolate[D]. Tai'an: Shandong Agricultural University, 2019.
- [31] 刘颖, 张丹, 刘丽宅. 马铃薯-小麦混合粉面团制备及品质改良研究[J]. *食品工业科技*, 2017, 38(6): 137–141, 146.
LIU Y, ZHANG D, LIU L Z. Effect of potato flour on properties of wheat flour dough and its quality improvement[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2017, 38(6): 137–141, 146.
- [32] 罗安, 牛黎莉, 李丽, 等. 响应面法优化超声波前处理对马铃薯淀粉反应活性的作用[J]. *甘肃农业大学学报*, 2013, 48(4): 131–138, 143.
LUO A, NIU L L, LI L, et al. Optimization of ultrasonic pre-treatment for improving the reaction activity of potato starch by response surface methodology[J]. *Journal of Gansu Agricultural University*, 2013, 48(4): 131–138, 143.
- [33] 李健, 吴珊珊, 赵兰, 等. 超声处理对燕麦球蛋白结构及凝胶特性的影响[J]. *中国食品学报*, 2018, 18(11): 127–134.
LI J, WU S S, ZHAO L, et al. Effect of ultrasound on the structure of oat globulin and properties of the gel[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2018, 18(11): 127–134.

Effect of Ultrasonic Pretreatment on Protein Enhanced Network Structure of Potato Flour Dough

Xu Ru, Yang Xiaoqing*, Liu Xiaobo, Mi Xue

(College of Food Science and Engineering, Inner Mongolia Agricultural University, Hohhot 010018)

Abstract Ultrasonic treatment combined with soy protein isolate (SPI) was used to modify and modulate potato flour in order to solve the processing performance defects such as poor dough ductility and instability due to the lack of gluten in potato flour and the inability to form a network structure of dough. The ratio of sulfhydryl to disulfide bond and the SEM observation results were used as the basis for the construction of gluten free dough simulation network. The results showed that ultrasonic treatment had a certain effect on the construction of the simulated network structure of gluten free dough with potato flour, but the effect was not obvious. The synergistic effect of ultrasonic treatment combined with SPI could significantly improve the conversion ability of sulfhydryl and disulfide bonds in the system as shown with significant increase of the ratio of disulfide bond content to free sulfhydryl content increases. The ‘opportunities’ of forming network structure similar to wheat gluten protein in potato whole flour dough increased, which strengthened the internal structure of potato whole flour dough to a certain extent. Too long ultrasonic time and too high ultrasonic power would cause the formation of disulfide bonds to collapse. The multiple quadratic regression model for constructing the simulated network structure of gluten free dough with potato flour was optimized by response surface method. The gluten free dough simulation network of potato flour was formed evidently through the proper treatment with the addition of 0.94% SPI, the ultrasonic time of 15.19 min, and the ultrasonic power of 500 W, at which the ratio of disulfide bond content to free sulfhydryl content reached optimized value of 0.278, which is 2.53 times to that of 0.11 of controlled group. SEM indicated that the microstructure of potato flour dough with synergistic treatment of ultrasonic and SPI was closer to that of wheat dough. The results showed that ultrasonic treatment combined with SPI could construct the network structure of gluten-free potato flour, which was helpful to improve the processing performance of gluten-free potato flour.

Keywords ultrasonic treatment; soybean protein isolate; potato flour; gluten free; dough network structure