

利用NMR研究赤藓糖醇对糙米面包贮藏期间保水性的影响

杨 柳, 陈宇飞, 张 一
(吉林工商学院食品工程学院, 吉林 长春 130062)

摘 要: 利用低场核磁共振 (nuclear magnetic resonance, NMR) 及成像技术, 研究赤藓糖醇和蔗糖对糙米面包贮藏期间保水性的影响。通过检测面包¹H NMR弛豫时间、峰面积、核磁共振成像 (magnetic resonance imaging, MRI) 以及水分活度, 得出贮藏期间面包结合水 (弛豫时间 T_{21}) 相对稳定, 不易流动水 (弛豫时间 T_{22}) 和自由水 (弛豫时间 T_{23}) 逐渐减少, 与蔗糖面包相比, 添加赤藓糖醇的面包具有高水分含量和低水分活度的特点, MRI同样体现出添加赤藓糖醇的面包具有良好的保水性。

关键词: 低场核磁共振; 赤藓糖醇; 核磁共振成像; 弛豫时间; 糙米面包; 保水性

Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Studies of the Effect of Erythritol on Water-Retaining Property of Brown Rice Bread during Storage

YANG Liu, CHEN Yufei, ZHANG Yi
(School of Food Engineering, Jilin Business and Technology College, Changchun 130062, China)

Abstract: The effect of erythritol on water-retaining property of brown rice bread during storage was studied by measuring relaxation time, peak area and water activity using low-field nuclear magnetic resonance (NMR) and magnetic resonance imaging (MRI). Results showed that the bound water (T_{21}) of bread was stable, while the immobilized water (T_{22}) and free water (T_{23}) were dwindling. Compared with sugar bread, erythritol incorporated bread had higher water content and lower water activity. MRI also suggested that erythritol incorporated bread had a better water-retaining property.

Key words: nuclear magnetic resonance (NMR); erythritol; magnetic resonance imaging (MRI); relaxation time; brown bread; water-retaining property

中图分类号: TS207.3

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2015) 06-0262-05

doi:10.7506/spkx1002-6630-201506050

糙米 (稻谷脱去稻壳后加工而成) 作为一种极具发展潜力和食用价值的全谷食物成为各国营养专家向民众推荐的健康食品^[1]。糙米面包是以糙米和面粉混合作为主要原料加工而成的, 与单纯以面粉为主要原料加工的面包相比, 具有更高营养价值。20世纪20年代, 在面粉中掺入3%~5%糙米粉的糙米面包已经问世, 但产品容易老化、比容小、食感发黏、易掉渣, 加工过程中面包的吸水性差、延展性差^[2], 使得糙米面包难以推广。谭斌等^[3]研究指出, 糙米食品加工与推广需要攻克利用现代食品科技手段在糙米食品口感与营养之间寻求一种最佳平衡, 应用稳定化处理技术解决糙米产品货架期等难题。

赤藓糖醇即1,2,3,4-丁四醇, 分子式为 $C_4H_{10}O_4$ ^[4], 是一种采用生物技术生产的新型发酵型低热量甜味剂, 为白色结晶多醇类化合物。1999年6月国际食品添加剂专家

委员会批准赤藓糖醇作为食品甜味剂, 根据肖素荣等^[5]的研究, 无需规定每日允许摄入量。庞明利等^[6]研究发现, 赤藓糖醇溶点低、吸湿性低的特点, 应用于焙烤食品, 可防潮, 延长食品货架寿命。杨海军等^[7]研究指出, 在蛋糕和饼干加工中, 和蔗糖类产品比较, 使用赤藓糖醇的产品可以延长货架期。赤藓糖醇不仅可以抑制焙烤产品微生物增长, 还可以较好地保持产品新鲜度和柔软性。

测定食品中水分含量方法有很多, 魏决等^[8]采用常压干燥法对面包水分进行了测定。赵俊芳等^[9]采用红外水分测定仪研究了面包在发酵、烘烤和冷却过程中各层水分的变化规律。蒋耀庭等^[10]研究了现代近红外光谱分析在食品检测中的应用。常压干燥法^[11]的测定结果经常与物质的实际含水量不符, 红外线加热干燥^[11]的缺点是受到样品颗粒大小和形状的限制, 近红外技术^[12]受样品厚度、形状、颜色、大小的影响, 而核磁共振 (nuclear

收稿日期: 2014-05-08

作者简介: 杨柳 (1975—), 女, 副教授, 本科, 研究方向为食品科学。E-mail: yl0313@163.com

magnetic resonance, NMR) 技术不受这些因素影响, 在测量准确度和灵敏度上占有一定的优势。

NMR是指具有固定磁矩的原子核, 在恒定磁场与交变磁场作用下, 与交变磁场发生能量交换的现象^[13]。NMR技术是应用于食品领域的一项新技术, 可以从微观上研究食品内部水分分布和迁移情况, 具有快速、无损、准确的特点^[14]。NMR技术通常利用两相体系来解释弛豫现象, 即假设体系中存在“束缚相”和“自由相”^[15]。食品中大部分水处于自由状态, 弛豫性质类似于纯水, 另外还有一部分水与一些亲水性基团结合而被束缚, 运动受到限制。利用NMR技术测定反映水分子流动性的氢核的自旋-晶格弛豫时间 T_1 和自旋-自旋弛豫时间 T_2 , 就可以测定食品中水分与一些亲水性物质结合程度^[16]。

本实验以糙米面包为研究对象, 采用NMR横向弛豫时间(T_2)的NMR图谱和核磁共振成像(magnetic resonance imaging, MRI)图谱, 分析添加蔗糖和添加赤藓糖醇的糙米面包贮藏期间保水性的变化, 以期对糙米面包的开发利用提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料

糙米购于黑龙江五常农家鲜米店; 鸡蛋、蔗糖、盐、奶粉购于长春欧亚超市; 改良剂、香精、奶油购于长春食品添加剂商店。

赤藓糖醇(食品级) 山东三元生物科技股份有限公司; 面包粉 山东鹏泰食品有限公司; 酵母 安琪酵母股份有限公司。

1.2 仪器与设备

HWT-50型和面机 广东穗华机械设备有限公司; FX-20醒发箱 广东恒联有限公司; SK-924G食品电烤炉 无锡新麦机械有限公司; CP214电子天平 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司; XTY5102779水分活度测定仪 轩泰仪(北京)科技有限公司; 20-Analyst MRI分析仪 苏州纽曼电子科技有限公司。

1.3 方法

1.3.1 糙米面包配方

蔗糖糙米面包(以下简称蔗糖面包)配方: 面粉800 g、糙米粉200 g、蔗糖200 g、奶粉40 g、盐8 g、鸡蛋1个、水550 g、酵母35 g、改良剂5 g、香精5 g、奶油40 g。

赤藓糖醇糙米面包(以下简称糖醇面包)配方: 面粉800 g、糙米粉200 g、赤藓糖醇200 g、奶粉40 g、盐8 g、鸡蛋1个、水550 g、酵母35 g、改良剂5 g、香精5 g、奶油40 g。

1.3.2 糙米面包制作工艺流程和操作要点

参考文献[17-18]的工艺流程和操作要点。

原辅料处理→面团调制→松弛→分块、搓圆→醒发→烘烤→刷油→冷却→成品

1.3.3 NMR检测

1.3.3.1 样品制备

选取同一批次加工的糙米面包, 于室温(20 ± 1) °C条件下用塑料袋密封贮存。贮存期间, 每隔24 h选取一个面包在中心部位切出长10~15 mm、宽5~10 mm、厚5~10 mm的长方形状, 置于玻璃试管中, 用于NMR实验。为最大程度减少样品水分散失, 样品制备过程要迅速, 待检测样品尽量保持形状一致。为保证数据可靠, 每次测定均固定在相同时间段, 采用3个平行样品进行测试。

1.3.3.2 脉冲序列实验

利用CPMG(Carr-Purcell-Meiboom-Gill)脉冲序列实验^[19-20]测定样品自旋-自旋弛豫时间(T_2)。将处理好的样品放入试管中, 置于磁场中心位置, 进行CPMG实验。检测结合水、不易流动水、自由水量的变化和运动性^[21]。

实验采用参数为: 主频23 MHz、偏移频率75.487 4 kHz、90°脉冲时间15 μ s、采样点数172 620、重复时间1 500 ms、累加次数8、回波时间200 ms、回波数7 500。采用CPMG序列检测样品, 利用拟合软件得到横向弛豫时间 T_2 , 通过反演软件对 T_2 数据进行反演计算, 得到 T_{21} 、 T_{22} 、 T_{23} 值。

1.3.3.3 MRI

自旋回波(spinecho, SE)实验: 采用SE成像序列对样品进行质子密度的成像^[22]。实验参数为: 主频率23 MHz、偏移频率75.487 4 kHz、重复时间300 ms、累加次数8、相位编码频数128、对灰度进行统一处理, 像素平均值和基底像素平均值均统一, 图像最终以标准BMP的格式保存^[23]。

1.3.4 水分活度

面包贮藏期间, 每隔24 h用水分活度仪进行检测^[24]。

2 结果与分析

2.1 面包贮藏0 h的NMR图谱

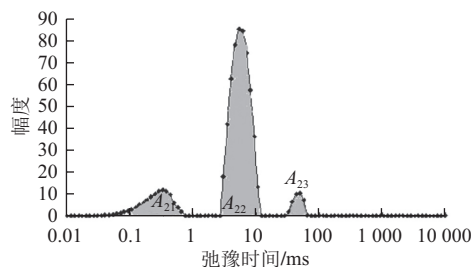


图1 蔗糖面包贮藏0 h的NMR图谱

Fig.1 NMR profile of sugar bread stored for 0 h

由图1可知,通过CPMG检测,弛豫时间表示各种水的运动性,峰面积表示各种水含量。其中弛豫时间 T_{21} (0.1~1 ms)代表与蛋白质结合紧密的水分子层,即结合水^[25], A_{21} 代表结合水量; T_{22} (4~15 ms)代表存在于肌纤维、肌原纤维及膜之间的相对稳定的水分,即不易流动水^[25], A_{22} 代表不易流动水量; T_{23} (40~110 ms)代表细胞间隙可以自由流动的水分,即自由水^[25], A_{23} 代表自由水量; A_{24} 代表总水量。

2.2 面包贮藏期间弛豫时间、峰面积的检测结果

2.2.1 贮藏期间结合水含量 A_{21} 的变化

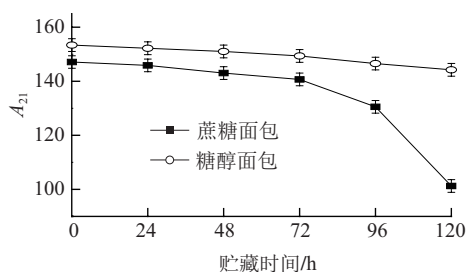


图2 面包贮藏期间结合水含量 A_{21} 的变化

Fig.2 Changes in bound water content (A_{21}) during storage

由图2可知,贮藏期间两种面包结合水量 A_{21} 值差别较大。对于蔗糖面包,72 h内 A_{21} 值相对稳定,略有下降,从72 h开始下降显著,说明随着贮藏时间延长,水分子逐渐脱离蛋白质分子的束缚而解离出来,尤其96 h之后,结合水下降幅度很大;糖醇面包 A_{21} 值总体平稳,稍有降低,因为赤藓糖醇是一种多羟基化合物^[26],可以氢键形式与水结合,即使在贮藏后期,结合水的水分脱离蛋白质的束缚,仍能与赤藓糖醇相结合,体现出结合水量的相对稳定性。

2.2.2 贮藏期间不易流动水含量 A_{22} 的变化

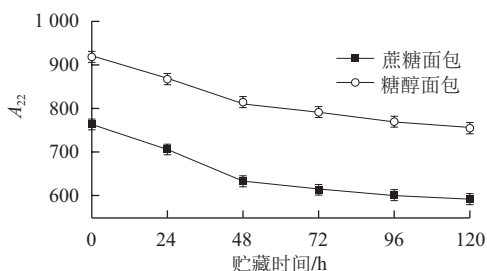


图3 面包贮藏期间不易流动水含量 A_{22} 的变化

Fig.3 Changes in immobilized water content A_{22} during storage

由图3可知,贮藏期间面包不易流动水含量 A_{22} 值呈下降趋势。蔗糖面包48 h内水分下降明显,48 h后下降趋势稍缓,说明在贮藏初期,水分散失较快,不易流动水以较快速度迁移补充到自由水中,因此水分下降较快,后期不易流动水量减少,致使水分迁移减缓;糖醇面包 A_{22} 值总体缓慢下降,并且在贮藏初期水分含量就高于蔗糖

面包,这与赤藓糖醇的多羟基具有保水性有关,48 h后,2种面包水分含量差别更大。

2.2.3 贮藏期间自由水含量 A_{23} 的变化

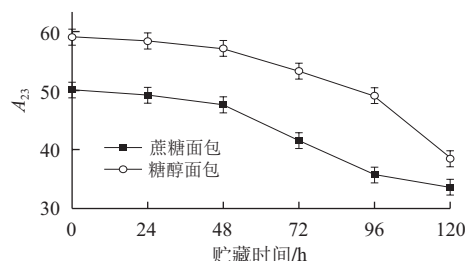


图4 面包贮藏期间自由水含量 A_{23} 的变化

Fig.4 Changes in free water content (A_{23}) during storage

由图4可知,贮藏期间面包自由水含量 A_{23} 值皆呈下降趋势。蔗糖面包48 h内水分下降较少,是因为不易流动水迁移较快,补充了自由水,致使曲线相对平稳,48 h后水分下降明显,因为水分迁移趋缓,失去了不易流动水的补充,96 h后,曲线再次平稳,说明自由水含量已经很低;糖醇面包水分亦呈下降趋势,由于水分迁移及保水性,前期水分下降稍缓,96 h后水分下降明显,接近蔗糖面包含水量,分析原因,可能是因为自由水运动性较强,赤藓糖醇对于自由水的保水性低于不易流动水。

2.2.4 贮藏期间总水量 A_{24} 的变化

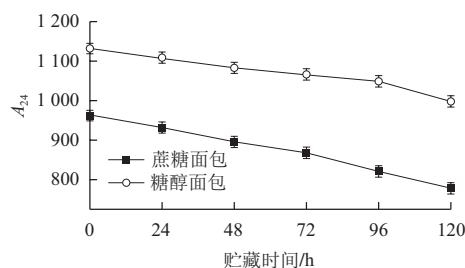


图5 面包贮藏期间总水量 A_{24} 的变化

Fig.5 Changes in total water moisture (A_{24}) during storage

由图5可知,贮藏期间面包总水量呈下降趋势。糖醇面包比蔗糖面包水分含量高,并且随着贮藏时间延长,更加明显体现出在保质期后期,糖醇面包比蔗糖面包具有更好的品质,说明赤藓糖醇具有良好的保水性能。

2.2.5 贮藏期间结合水运动性 T_{21} 的变化

由图6可知,贮藏期间面包结合水运动性 T_{21} 相对稳定。蔗糖面包前期稳定,72 h后曲线上升明显,说明结合水运动性增强,弛豫时间延长,结合水与蛋白质等大分子脱离,向外释放,导致结合水向不易流动水转化,这与面包贮藏后期结合水含量降低吻合,与郇延军等^[25]研究所得出的随大分子降解,结合水量减少的观点一致;糖醇面包曲线波动较小,弛豫时间较为稳定,且低于蔗

糖面包,说明赤藓糖醇具有降低水分运动性的作用,这与其具有保水性相一致。

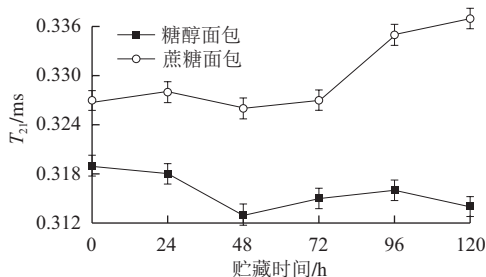


图6 面包贮藏期间结合水运动性 T_{21} 的变化

Fig.6 Changes in bound water motility (T_{21}) during storage

2.2.6 贮藏期间不易流动水运动性 T_{22} 的变化

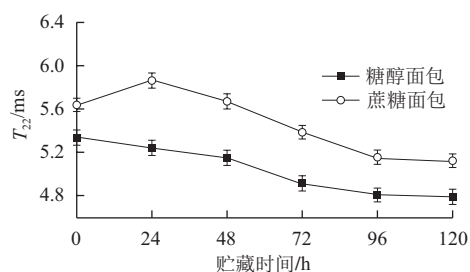


图7 面包贮藏期间不易流动水运动性 T_{22} 的变化

Fig.7 Changes in immobilized water motility (T_{22}) during storage

由图7可知,贮藏期间面包不易流动水运动性 T_{22} 变化较为复杂。蔗糖面包运动性呈先上升再下降趋势,说明贮藏开始的24 h内,不易流动水运动性增强,逐渐向自由水转化,表现为弛豫时间延长,24 h后水分迁移减缓,流动性降低,弛豫时间开始下降;糖醇面包弛豫时间明显小于蔗糖面包,且48 h内相对稳定,以后逐渐下降,弛豫时间变小,水的运动性减弱,说明赤藓糖醇具有降低水分运动性的功能。

2.2.7 贮藏期间自由水运动性 T_{23} 的变化

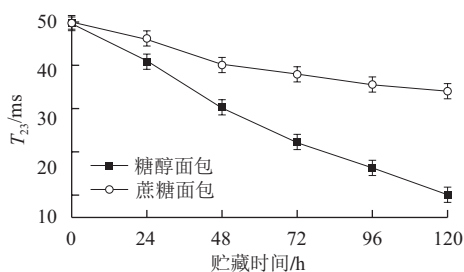


图8 面包贮藏期间自由水运动性 T_{23} 的变化

Fig.8 Changes in free water motility (T_{23}) during storage

由图8可知,贮藏期间面包自由水运动性 T_{23} 呈下降趋势。在相同贮藏时间内,糖醇面包弛豫时间明显低于蔗糖面包,96 h后,趋势更加明显,到120 h,弛豫时间

为14.6 ms,已经进入 T_{22} 范围内,说明自由水已经基本蒸发,这与 A_{23} 自由水含量后期急剧下降相吻合,之后水分不易再减少,说明自由水运动性的降低,主要是自由水含量下降引起的,体现了赤藓糖醇的保水性;蔗糖面包弛豫时间下降缓慢,即使在水分含量较低的情况下,仍在蒸发水分。

2.3 MRI图谱

MRI是一种无损检测的新方法,能得到样品内部的质子密度图,反映样品中氢质子的分布,通常氢质子越密集的区域,质子密度图谱越亮,表明该区域水分含量越高,因此通过测定图谱的灰度值可以反映样品的水分含量^[27]。

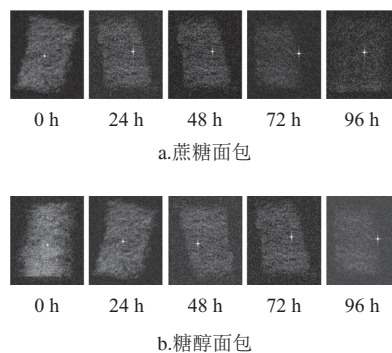


图9 糖米面包贮藏期间MRI图

Fig.9 MRI profiles of brown bread during storage

由图9可知,随贮藏时间延长,图像逐渐变暗,即贮藏期间水分含量呈下降趋势。48 h内变暗较为缓慢,48 h后变暗明显,说明前期自由水下降较少,后期下降较快,这与不易流动水水分迁移变化相一致;相同贮藏时间,糖醇面包比蔗糖面包亮度高,说明水分含量多,体现了赤藓糖醇的保水性,后期亮度差别更加明显,这与总水量 A_{24} 的变化相符。

2.4 水分活度检测结果

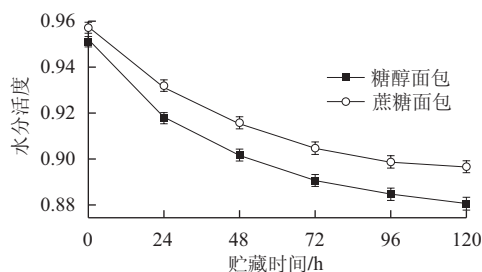


图10 贮藏期间面包水分活度的变化

Fig.10 Changes in water activity during storage

由图10可知,贮藏期间面包水分活度呈下降趋势,这与面包总水分含量变化具有相关性。在相同贮藏时间,糖醇面包比蔗糖面包水分活度低,说明具有更长的

货架期。因为糖醇面包具有高水分含量、低水分活度的特点,因此在保证糙米面包具有较好口感和较低硬度的同时,延长了货架期,保证了面包的品质。

3 结 论

本实验通过利用NMR及其成像技术,对添加赤藓糖醇糙米面包和添加蔗糖糙米面包在贮存期间水分含量、水分运动性进行了研究,并与水分活度检测结果进行对比。研究发现:

1) 贮藏期间,糖醇面包结合水含量 A_{21} 相对稳定,蔗糖面包的结合水含量 A_{21} 逐渐下降,后期下降明显;蔗糖面包的不易流动水含量 A_{22} 呈下降趋势,且先急后缓,糖醇面包缓慢下降;自由水含量 A_{23} 都呈下降趋势,蔗糖面包先缓后急;总水量 A_{24} 都呈下降趋势,相同贮藏时间,糖醇面包水分含量均高于蔗糖面包。

2) 弛豫时间 T_{21} 表明,蔗糖面包后期运动性升高,说明结合水与大分子发生分离,而糖醇面包相对稳定;弛豫时间 T_{22} 表明2种面包的不易流动水运动性皆呈下降趋势,而蔗糖面包先升高,后下降;弛豫时间 T_{23} 表明2种面包的自由水运动性呈下降趋势,糖醇面包下降明显,120 h时弛豫时间达14.6 ms。

3) 利用MRI技术研究了水分的变化,水分含量随贮藏时间延长逐渐下降,贮藏时间相同时,糖醇面包比蔗糖面包具有更多的水分。水分活度的检测得出了糖醇面包比蔗糖面包水分含量高、水分活度低。

通过以上实验数据得出,赤藓糖醇具有较好的保水性,并能降低水分的运动性,添加在糙米面包中,在保证面包具有较好的口感和较低硬度的同时能延长货架期,具有更优良的品质。但是赤藓糖醇添加量对糙米面包贮藏期间保水性的影响需要进行后续的深入研究。

参考文献:

- [1] 李瑞贞,刘玉环,韩东平,等.糙米主食和糙米休闲食品开发现状[J].食品科学,2008,29(8): 676-679.
- [2] SIVARAMAKRISHNANA H, SENGEB B, CHATTOPADHYAY P. Rheological properties of rise dough for making rice bread[J]. Food Engineering, 2004, 62(1): 37-45.
- [3] 谭斌,刘明,吴娜娜,等.发展糙米全谷物食品改善国民健康状况[J].食品与机械,2012,28(5): 2-5.
- [4] 蔡威,张建志,江正强,等.梅利斯丛梗孢酵母发酵生产赤藓糖醇的条件优化[J].食品科学,2013,34(21): 259-263. doi: 10.7506/spkx1002-6630-201321052.
- [5] 肖素荣,李京东.赤藓糖醇的特性及应用[J].中国食物与营养,2008,5(5): 26-28.
- [6] 庞明利,杨海军.赤藓糖醇的功能研究及应用分析[J].食品安全导刊,2011,6(6): 64-65.
- [7] 杨海军,蔡荣.焙烤精制食品的新型功能性配料[J].中外食品,2006,5(5): 56-58.
- [8] 魏决,罗雯. β -葡聚糖对改善面包品质的研究[J].食品科技,2010,35(11): 174-178.
- [9] 赵俊芳,吕银德,豆康宁,等.面包加工过程中水分的变化研究[J].食品研究与开发,2013,34(17): 1-3.
- [10] 蒋耀庭,梁承红,陈菊娜.现代近红外光谱分析在食品检测中的应用[J].粮食与食品工业,2010,17(1): 51-54.
- [11] 陈卫江,林向阳,阮榕生,等.核磁共振技术无损快速评价食品水分的研究[J].食品研究与开发,2006,27(4): 125-127.
- [12] 孙通,徐惠荣,应义斌.近红外光谱分析技术在农产品/食品品质在线无损检测中的应用研究进展[J].光谱学与光谱分析,2009,29(1): 122-126.
- [13] 阮榕生,林向阳,张锦胜,等.核磁共振技术在食品和生物体系中的应用[M].北京:中国轻工业出版社,2009: 1.
- [14] 林向阳,张宏,林玲,等.利用核磁共振技术研究添加剂对面团持水性的影响[J].食品科学,2008,29(10): 353-356.
- [15] 郑栋林.核磁共振成像学[M].北京:高等教育出版社,2004: 46-53.
- [16] 林向阳,何承云,陈卫江,等.核磁共振研究蔗糖对面团中分子流动性的影响[J].中国食品学报,2006,6(1): 30-34.
- [17] 熊兰,李百顺,袁美兰.糙米面包的研制[J].农业机械,2012,27(9): 92-95.
- [18] 李次力,王茜.发芽糙米面包的研制[J].食品科学,2009,30(18): 436-439.
- [19] 张锦胜.核磁共振及其成像技术在食品科学中的应用研究[D].南昌:南昌大学,2007: 20-22.
- [20] 王娜,陈卫江,林向阳,等.核磁共振及成像技术中的基本序列在食品中的应用[J].农产品加工: 学刊,2006,39(6): 11-15.
- [21] 李资玲,刘成梅,万婕,等.核磁共振研究膳食纤维面包制作过程的水分迁移行为[J].食品科学,2007,28(10): 127-130.
- [22] 张锦胜,林向阳,阮榕生,等.磁共振成像之SE序列在食品质量评估中的应用[J].农产品加工: 学刊,2005,38(5): 11-13.
- [23] 林向阳,陈卫江,何承云,等.核磁共振及其成像技术在面团形成过程中的研究[J].中国粮油学报,2006,21(6): 163-167.
- [24] 刘长虹.食品分析及实验[M].北京:化学工业出版社,2006: 84-85.
- [25] 邹延军,闫晓蕾,孙冬梅,等.核磁共振法研究山梨糖醇对发酵香肠的保水性和质构的影响[J].食品科学,2013,34(1): 22-26.
- [26] 谷微微.假丝酵母发酵生产赤藓糖醇工艺优化研究[D].长春:吉林农业大学,2007: 1.
- [27] 李银,李侠,张春晖,等.利用低场核磁共振技术测定肌原纤维蛋白凝胶的保水性及其水分含量[J].现代食品科技,2013,29(11): 2777-2781.