

低场核磁共振分析仪研究添加剂对冷冻面团持水性的影响

吴西芝, 刘宝林*, 樊海涛
(上海理工大学低温与食品冷冻研究所, 上海 200093)

摘 要: 为提高面团的持水性以降低面团在冷冻过程中的水分迁移。利用低场核磁共振分析仪(NMR)研究 34 种面团常用添加剂的持水特性。对于发酵面团, 提高面团持水性能力排在前 5 位的依次为双乙酰酒石酸单(双)甘油酯(DATEM)、瓜尔豆胶、硬脂酰乳酸钠(SSL)、抗坏血酸(VC)、三聚磷酸钠, 它们能使深层结合水的比例从 19.29% 分别提高到 28.66%、25.80%、25.10%、24.90%、23.86%。对于未发酵面团, 提高面团持水性能力排在前 5 位的依次为三聚磷酸钠、羟甲基纤维素钠(CMC)、瓜尔豆胶、VC、六偏磷酸钠, 它们能使深层结合水的比例从 17.27% 分别提高到 23.80%、23.35%、23.16%、23.07%、22.84%。

关键词: 冷冻面团; 持水性; 添加剂; 深层结合水

Effect of Food Additives on Water-Holding Capacity of Frozen Dough Examined by NMR

WU You-zhi, LIU Bao-lin*, FAN Hai-tao
(Institute of Cryomedicine and Food Freezing, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: In order to improve the water-holding capacity of dough and reduce water migration during freezing process, the effect of 34 food additives on water-holding capacity of frozen dough was explored by low-field nuclear magnetic resonance (NMR). For fermented dough, top five food additives that could improve the water-holding capacity were DATEM, guar gum, SSL, VC and sodium tripolyphosphate, which could increase deep bound water percentage in dough from 19.29% to 28.66%, 25.80%, 25.10%, 24.90% and 23.86%, respectively. For unfermented dough, top five food additives that could improve the water-holding capacity were hexametaphosphate, VC, guar gum, CMC and sodium tripolyphosphate, which could increase deep bound water percentage in dough from 17.27% to 23.80%, 23.35%, 23.16%, 23.07% and 22.84%, respectively.

Key words: frozen dough; water-holding capacity; additives; deep bound water

中图分类号: TS202.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2012)13-0021-05

冷冻面团的出现为面食制品和主食的工业化、标准化、连锁化生产创造了条件^[1]。影响冷冻面团质量的主要因素是水分迁移和结构松弛, 冻结过程中, 随着结晶过程的进行, 面团中与高分子物质结合不紧密的半结合水会迁移, 不断地向细小的冰晶靠拢, 然后形成大的冰晶, 这个过程会使面筋网络中失去半结合水而出现塌陷, 另一方面, 大的冰晶会破坏面筋网络, 刺破面团中的小气泡。结构松弛, 是由于面团中含有大量的水分, 水结晶后体积变大, 而使得面团体积变大, 出现结构松弛^[2-5]。

核磁共振是应用于食品领域的一项新技术, 它可以从微观上研究食品内部水分的分布和迁移情况, 具有快速、无损、准确的特点^[6-9]。本实验旨在通过合适的添加剂来提高面团的持水性能, 从而降低面团在冷冻过程中产生的水分迁移, 保证面团原有品质, 提高冷冻面团的质量。本实验将在前述研究的基础上, 利用核磁共振研究水分在面团中的作用机理, 并通过测定约 30 种面团中常用添加剂的水分状态分布情况, 筛选出适合冷冻面团的食品添加剂。

收稿日期: 2011-06-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(50776060); 教育部新世纪优秀人才计划项目(07-0559); 上海市重点学科建设项目(S30503)

作者简介: 吴西芝(1985—), 男, 博士研究生, 研究方向为食品药品的冷冻保存。E-mail: herohuatuo@163.com

* 通信作者: 刘宝林(1968—), 男, 教授, 博士, 研究方向为低温生物医学技术, 食品冷冻冷藏。E-mail: bliiuk@163.com

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

面包专用粉 上海福星面粉有限公司；盐、糖、油、燕子牌干酵母均为市售。

抗坏血酸(VC, 编号 1#, 下同) 上海盛元化工有限公司；DATEM(2#) 河南正通化工有限公司；海藻酸钠(3#) 连云港环宇海藻助剂有限公司；黄原胶(4#)、黄蓍胶(5#)、羟丙基甲基纤维素(HPMC, 6#)、果胶(7#)、微晶纤维素(8#)、槐豆胶(9#)、甘油(10#)、甘露糖醇(11#)、磷酸二氢钠(12#)、预糊化淀粉(13#)、司盘 60(14#)、山梨糖醇(15#)、卵磷脂(16#)、卡拉胶(17#)、海藻糖(18#)、阿拉伯胶(19#)、硬脂酰乳酸钙(CSL)(20#)、糊精(21#)、明胶(22#)、单甘酯(23#)、沙蒿籽胶(24#)、乳糖醇(25#)、红藻胶(26#)、木糖醇(27#)、角豆胶(28#)、蔗糖醇(29#)、SSL(30#)、六偏磷酸钠(31#)、瓜尔豆胶(32#)、羧甲基纤维素钠(CMC, 33#)、三聚磷酸钠(34#) 河南明瑞食品添加剂有限公司。

1.2 仪器与设备

电子恒温不锈钢水浴锅 上海光地仪器设备有限公司；东菱面包机 广东新宝电器股份有限公司；核磁共振仪 上海纽迈电子科技有限公司；四联磁力加热搅拌器 上海硕光电子科技有限公司。

1.3 方法

1.3.1 面团配方

面包冷冻面团的基本配方为：面粉 100g、水 55g、大豆油 8g、盐 2.3g、糖 5g、酵母 1g (均以面粉为基准)。使用食品添加剂时，其添加比例也以面粉添加量为基准。

1.3.2 面团制作过程

未发酵面团制作方法：运用东菱自动面包机进行和面，具体步骤为：1)加水；2)加盐；3)加糖；4)加油；5)加面粉；6)在面粉上按一小窝，让水进入窝内，将干酵母粉加入渗水的小窝内；7)开启面包机，执行程序依次为搅拌 10min、停止搅拌 20min、慢速搅拌 10min、快速搅拌 5min。至此，和面完成，制成的面团是未发酵面团。

发酵面团制作方法：将未发酵面团放入烧杯中，置于水浴锅中发酵 70min，水浴锅温度设为 40℃，同时，在水浴锅上盖上玻璃罩，保持发酵环境相对湿度为 80%~90%。

面团中添加剂的添加方法：1)没有特殊要求的添加剂的添加方法为：在基本制作工艺中，加完面粉后，将添加剂粉末洒在面粉表面；2)亲水胶体添加方法为：将亲水胶体先制备成质量分数 1%~3% 的溶液，在加入水后，添加相应量的亲水胶体溶液；3)单甘酯等乳化剂的添加方法为：将乳化剂用热水溶解，配制成质量分数

20% 的乳状液，在加水后，添加相应量的乳液。

1.3.3 NMR 检测

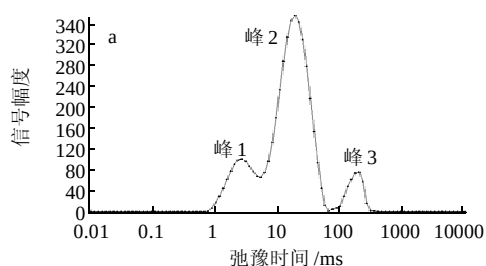
利用 CPMG(Carr-Purcell-Meiboom-Gill)脉冲序列测定样品的横向弛豫时间(T_2)。将面团样品置于永久磁场中心位置的射频线圈的中心，进行 CPMG 脉冲序列实验。CPMG 序列采用的参数：采样点数 TD = 100130，回波个数 $C_0 = 5000$ ，重复扫描次数 $N_s = 4$ ，弛豫衰减时间 $T_0 = 1500\text{ms}$ ；半回波时间 TE = 100 μs 。利用 T2_FitFrm 软件调用 CPMG 序列反演得到各样品的波谱图和 T_2 值。

2 结果与分析

2.1 面团的 T_2 分布图形

利用低场核磁共振分仪器，测定面团的横向弛豫时间(T_2)分布情况，采用 CPMG 序列可以获得横向弛豫时间(T_2)大于 0.4ms 的面团弛豫时间分布图谱。如图 1 所示，NMR 的 T_2 信号曲线，分为 3 类，第 1 类如图 1a 所示，曲线有 3 个不同的峰，峰与峰之间的分隔点清晰可辨，这说明可以清楚地将面团中的 ^1H 分为 3 种不同的运动特性；第 2 类如图 1b 所示，除存在图 1a 中的 3 个峰之外，还存在一个前置峰，由于本实验中使用的是低场 NMR 设备，利用 CPMG 测定 T_2 时，0.4ms 以下的曲线都不准确，所以在分析数据时，不考虑前置峰的数据；第 3 类如图 1c 所示，它的峰 1 和峰 2 重叠，没有明显的间隔点，说明在此横向弛豫时间区间内，面团中的 ^1H 的运动呈连续的变化。

Assifaoui 等^[10]使用 NMR 研究了饼干面团的 T_2 信号特性，运用 FID 和 CPMG 序列获得了饼干面团的 T_2 弛豫时间信号图，能够分辨出 4 个峰：峰 1 是通过 FID 系列获得的，横向弛豫时间为 11 μs ，认为是淀粉、面筋蛋白分子中的 H 质子产生的信号；峰 2~4 是通过 CPMG 序列获得的，其弛豫时间分别为 2、12、105ms。研究认为，峰 2 是与淀粉、面筋紧密相连的内部水质子的信号，峰 3 则是与淀粉、面筋等相结合的水质子信号，峰 4 是面团中油性非极性质子的信号，即油的 NMR 信号。



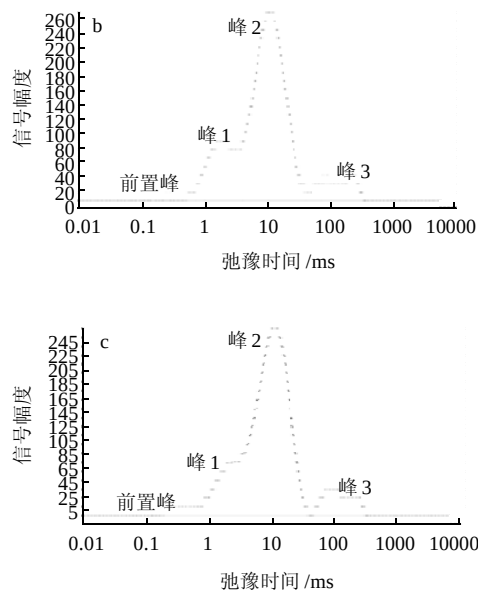


图1 面团的横向弛豫时间(T_2)分布
Fig.1 Distribution of relaxation time (T_2) of dough

林向阳等^[11]研究了变性玉米淀粉、馒头改良剂、蔗糖脂肪酸酯对馒头面团持水性的影响,认为,峰1表示深层结合水,峰2代表半结合水, T_2 值越低,表示水分的自由度越低,结合越牢靠,面团持水性越好,测得的峰1的弛豫时间为1.05~2.63ms,峰2为9.71~10.48ms,与本实验获得的数据大致吻合。

Doona等^[12]测定了未添加油脂的淀粉-水、面筋-水混合物的 T_2 曲线,其不存在本实验中的峰3,其峰1和峰2的弛豫时间值和两峰的面积比例,与本实验类似。

本研究表明,面团中不存在完全自由的水分,面团中的水分都会与面筋、淀粉不同程度的结合;面团的水分分为两部分:峰1代表的是深层结合水,其与面筋、淀粉等紧密结合,在面团冻结过程中,不会移动;峰2代表的是半结合水,其在冻结过程中,会迁移,形成冰晶。

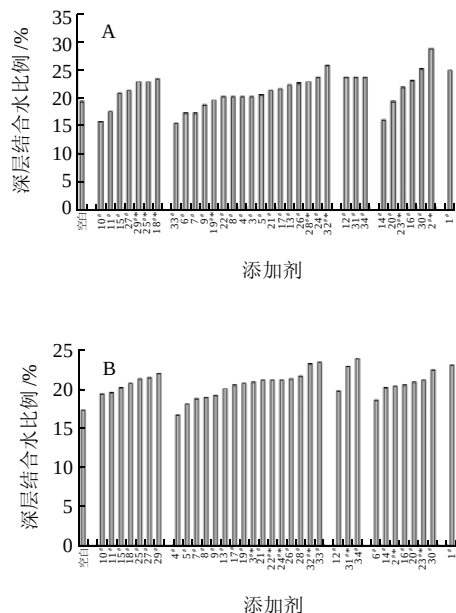
运用深层结合水的含量来衡量各种添加剂提高面团持水性的能力是比较合适的。NMR信号幅度与水质子量成正比,但每次测量样品的量不相同,深层结合水含量应以公式:峰1面积比例/(峰1面积比例+峰2面积比例)表示较为合适。

如图1c所示 T_2 曲线,其峰1与峰2相互重合,根据图1b所示的 T_2 曲线确定峰1与峰2的分隔点,其 T_2 值为3.51ms。深层结合水的含量为:前半部分面积所占峰1和峰2重合总面积的比例。

2.2 添加剂对面团持水性的影响

测定34种面团常用添加剂的横向弛豫时间 T_2 特性,

添加剂种类可以分为:多元醇、亲水胶体、磷酸盐、乳化剂、氧化剂(VC),根据各种类添加剂的性质、参考添加量及其国家标准的限值,确定添加剂的添加量为:多元醇3%、亲水胶体0.5%、磷酸盐0.2%、乳化剂0.8%、VC 0.05%。



A.发酵面团; B.未发酵面团; *,其比例是通过分隔NMR的 T_2 分布曲线而获得。下同。

图2 各种添加剂的发酵面团和未发酵面团深层结合水所占比例
Fig.2 Deep bound water percentage in fermented and unfermented dough containing different additives

由图2可知,大部分添加剂都能使面团的持水性提高,只有一小部分会使面团的持水性降低。对于发酵面团来讲,提高面团持水性能力排在前5位的依次为DATEM、瓜尔豆胶、SSL、VC、三聚磷酸钠,它们能使深层结合水的比例从19.29%分别提高到28.66%、25.80%、25.10%、24.90%、23.86%。对于未发酵面团来讲,提高持水性能力排在前5位的依次为三聚磷酸钠、CMC、瓜尔豆胶、VC、六偏磷酸钠,它们能使面团深层结合水的比例从17.27%分别提高到23.80%、23.35%、23.16%、23.07%、22.84%。

2.2.1 多元醇对面团持水性的影响

发酵面团中,海藻糖、乳糖醇、蔗糖醇、木糖醇、山梨糖醇均能使面团持水性能力提高,其中海藻糖效果最好,乳糖醇、蔗糖醇的效果与海藻糖相差不多。海藻糖可以使表面的水分子依次规则排序,或者直接与极性分子相互作用,从而在表面研成稳定的脂质双层^[13-14]。未发酵面团中,实验所用添加剂均能使面团

持水性提高,其中,蔗糖醇效果最好。多羟基结构使它们具有与水结合的能力,从而在食品中起到保持湿度,降低水分活度、控制结晶、改善和保持食品的柔软度。

2.2.2 胶体对面团持水性的影响

发酵面团中,除CMC、HPMC、果胶、槐豆胶等之外,其他所用亲水胶体均能使面团持水性提高,其中,瓜尔豆胶最好,深层结合水比例达到25.80%,与空白面团相比,持水能力提高了33.82%,另外,沙蒿籽胶面团、角豆胶面团的持水能力都很好。发酵面团中,除黄原胶之外,其他所用亲水胶体均能使面团持水能力提高,其中,瓜尔豆胶、CMC效果最好,深层结合水比例达到23%以上,与空白未发酵面团相比,持水能力提高了34.11%。瓜尔豆胶在低添加量条件下有高黏度,在冷冻面团中,通过水分滞留作用,以防止面团脱水收缩^[15]。胶体属于亲水高分子化合物,能够与面团中的水分紧密结合。

2.2.3 磷酸盐对面团持水性的影响

同其他种类添加剂相比,磷酸盐类提高面团持水性能都比较好。在发酵面团中,磷酸二氢钠、六偏磷酸钠、三聚磷酸钠提高面团持水性能力基本持平,均使面团深层结合水比例从19.29%提高到23.70%以上。对于未发酵面团,磷酸二氢钠对提高面团的持水性,效果不大,而六偏磷酸钠、三聚磷酸钠都能大大地提高面团的持水能力,与空白未发酵面团相比,提高了34.34%。

缩合磷酸盐是亲水性很强的物质,可以稳定食品中的水分。将淀粉与磷酸盐反应获得的淀粉磷酸酯,可以用做食品乳化剂,提高面团的保水率,具有良好的冻结融化稳定性。淀粉磷酸酯可以提高食品的玻璃化转变温度^[16]。

2.2.4 乳化剂对面团持水性的影响

乳化剂提高面团持水性的能力与面团的发酵过程密切相关,在发酵面团中,乳化剂提高面团的持水性能力相差很大,在未发酵面团中,各种添加剂提高面团持水性能力大致相同。这种差异与乳化剂的HLB值密切相关。亲水性乳化剂可以形成层状液晶结晶,其水相与醇溶蛋白关联^[17-18]。在发酵面团中,DATEM提高持水性能力最好,深层结合水能力达到28.66%,在所测添加剂中,比例最高。SSL、卵磷脂也能一定程度地提高面团的持水性能力。在未发酵面团中,SSL效果最好,单甘酯、CSL的效果次之。

2.2.5 VC对面团持水性的影响

在所测的34种添加剂中,VC表现了很强的提高面

团持水性的能力,在发酵与不发酵面团中,其提高持水性能力都排在第四,与空白面团相比,持水性能力分别提高了29.15%、33.58%。至今为止,没有相关文献对VC提高面团持水性的能力进行相关的解释,不过,有研究^[19]认为,抗坏血酸的作用机理是抗坏血酸被面粉中的抗坏血酸氧化酶或被空气中的氧氧化成脱氢抗坏血酸,脱氢抗坏血酸作用于面粉中的巯基而起氧化作用。

2.3 发酵作用对面团持水性的影响

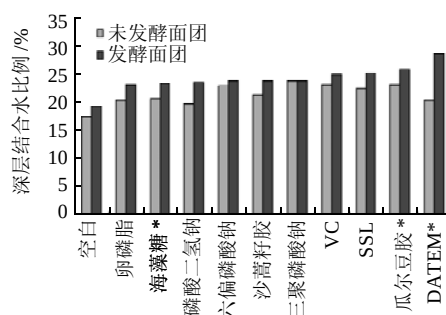


图3 发酵面团与未发酵面团的持水性比较

Fig.3 Comparison of water-holding capacity between fermented dough and unfermented dough

由图3可知,发酵过程使面团的持水性增加。面团发酵后,面筋网络结构扩张,使一部分水有机会与面团中的大分子物质结合从而使发酵后的深层结合水的比例增加,而加入添加剂的样品,除了这个因素外,添加剂也会束缚一定的自由水,加入添加剂的样品深层结合水的比例要大于没有添加添加剂的样品。另外,有一小部分的面团在发酵之后,其深层结合水的比例会下降,这是因为发酵过程产生水分,当大分子物质和添加剂结合的水量小于发酵过程产生的水量时,深层结合水的比例就会下降。

发酵面团和未发酵面团都可以做成冷冻面团,然而,各有其特点。发酵面团对酵母没有较高要求,比较符合市场“即食”的要求,但是,由于面团中有大量的小气泡,从而对冻结工艺要求较高,面团在冻结过程中容易产生结构松弛,破坏小气泡结构,面包体积会减小;未发酵面团比较容易避免结构松弛,但是对酵母的要求很高,发酵过程控制比较严格,也会使销售过程比较复杂。

大体来讲,发酵面团的深层结合水比例比未发酵面团要好,持水能力较高,但是,不能认为发酵冷冻面团工艺比较容易实现,要根据具体的条件来选择工艺,上述的发酵面团和未发酵面团的数据对制作冷冻面团都有参考依据。

3 结 论

3.1 运用低场 NMR 测定面团的横向弛豫时间 T_2 曲线, 面团中的水分均以结合水的形式存在, 一部分是深层结合水, 其弛豫时间为 1.7~2.6ms 之间, 这部分水在面团冻结过程中不会迁移, 另一部分水为半结合水, 其弛豫时间为 9.6~12.6ms 之间, 这部分水在冻结过程中, 会迁移。在正常状态下, 深层结合水比例为 18%~25%。

3.2 测定 34 种添加剂对面团持水性的影响, 提高面团持水能力最强的前 5 位分别是: 对于发酵面团为 DATEM、瓜尔豆胶、SSL、VC、三聚磷酸钠, 它们能使面团深层结合水的比例从 19.29% 分别提高到 28.66%、25.80%、25.10%、24.90%、23.86%; 对于未发酵面团为六偏磷酸钠、VC、瓜尔豆胶、CMC、三聚磷酸钠, 它们能使面团深层结合水的比例从 17.27% 分别提高到 23.80%、23.35%、23.16%、23.07%、22.84%。

3.3 各类添加剂在提高面团持水性能力方面。多元醇中海藻糖对发酵面团效果最好; 亲水胶体中, 瓜尔豆胶对两种面团的效果均较好, 提高持水性能力均在 33% 以上; 磷酸盐提高面团持水性能力都很强; 不同 HLB 值的乳化剂的作用相差很大, 其中, DATEM 对发酵面团的作用最大; VC 也有很强的提高面团持水性的能力。

3.4 对于大部分的面团, 发酵过程会使面团的深层结合水的比例提高, 持水能力增强, 但是, 发酵冷冻面团和未发酵冷冻面团各有优缺点, 不能根据此结论来判断哪种类型面团更适合冷冻, 要根据具体的环境条件来定。

参考文献:

- [1] 李书国, 陈辉, 李雪梅, 等. 复合添加剂改善面包冷冻面团质量的试验研究[J]. 中国粮油学报, 2003, 18(3): 24-27.
- [2] SELOMULYO V O, ZHOU Weibiao. Frozen bread dough: effects of freezing storage and dough improvers[J]. Journal of Cereal Science, 2007, 45(1): 1-17.
- [3] MATUDA T G, CHEVALLIER S, de ALCANTARA PESSOA FILHO P, et al. Impact of guar and xanthan gums on proofing and calorimetric parameters of frozen bread dough[J]. Journal of Cereal Science, 2008, 48(3): 741-746.
- [4] XU Huaneng, HUANG Weining, JIA Chunli, et al. Evaluation of water holding capacity and breadmaking properties for frozen dough containing ice structuring proteins from winter wheat[J]. Journal of Cereal Science, 2009, 49(2): 250-253.
- [5] GABRIC D, BEN-AISSA F, LE-BAIL A, et al. Impact of process conditions on the structure of pre-fermented frozen dough[J]. Journal of Food Engineering, 2011, 105(2): 361-366.
- [6] PITOMBO R N M, LIMA G A M R. Nuclear magnetic resonance and water activity in measuring the water mobility in Pintado (*Pseudoplatystoma corruscans*) fish[J]. Journal of Food Engineering, 2003, 58(1): 59-66.
- [7] MCENTRYRE E, RUAN R, FULCHER R G. Comparison of water absorption patterns in two barley cultivars, using magnetic resonance imaging[J]. Cereal Chem, 1998, 75(6): 792-795.
- [8] CLARK C J, MACFALL J S, BIELESKIR L, et al. Amelioration of water core in Fuji apple viewed by two-and three dimensional nuclear magnetic resonance imaging[C]//BIELESKI R, LAING W, CLARK C. International post harvest science conference posharvest 96. Taupo: ISHSActa Horticulturae, 1998: 91-96.
- [9] ISHIDA N, KOIZUMI M. ^1H -NMR imaging of tomato fruits[J]. J Agric Biol Chem, 1989, 53(9): 2363-2367.
- [10] ASSIFAOU I, CHAMPINON D, CHIOTELLI E, et al. Characterization of water mobility in biscuit dough using a low-field ^1H NMR technique[J]. Carbohydrate Polymers, 2006, 64(2):197-204.
- [11] 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.
- [12] DOONA C J, BAIK M Y. Molecular mobility in model dough systems studied by time-domain nuclear magnetic resonance spectroscopy[J]. Journal of Cereal Science, 2007, 45(3): 247-262.
- [13] RICHARDS A B, KRAKOWKA S, DEXTER L B, et al. Trehalose: a review of properties, history of use and human tolerance, and results of multiple safety studies[J]. Food and Chemical Toxicology, 2002, 40(7): 871-898.
- [14] KAWAI H, SAKURAI M, INOUE Y, et al. Hydration of oligosaccharides: anomalous hydration ability of trehalose[J]. Cryobiology, 1992, 29(5): 599-606.
- [15] WHISTLER R L, BEMILLER J N. Industrial gums: polysaccharides and their derivatives[M]. New York: Academic Press, 1993:182-205.
- [16] WANG Peng, XU Xinglian, ZHOU Guanghong. Effects of meat and phosphate level on water-holding capacity and texture of emulsion-type sausage during storage[J]. Agricultural Sciences in China, 2009, 8(12): 1475-1481.
- [17] BLANSHARD J, FRAZIER P, GALLIARD T. Chemistry and physics of baking[M]. Bristol: The Royal Society of Chemistry, 1986: 75-88.
- [18] RIBOTTA P D, PEREZ G T, LEON A E, et al. Effect of emulsifier and guar gum on micro structural, rheological and baking performance of frozen bread dough[J]. Food Hydrocolloids, 2004, 18(2): 305-313.
- [19] MAFORIMBO E, NGUYEN M, SKURRAY G R. The effect L-ascorbic acid on the rheological properties of soy-wheat dough: a comparison of raw and physically modified soy flours[J]. Journal of Food Engineering, 2006, 72(4): 339-345.