

三种甘油酯对冷冻面团及其面包品质的对比分析

周锦枫¹, 吴磊燕¹, 钟雅云¹, 涂瑾¹, 董武辉², 罗登²

(1. 江西农业大学食品科学与工程学院, 江西南昌 330000) (2. 广东佳焙食品股份有限公司, 广东东莞 523000)

摘要: 本文通过核磁共振测定冷冻面团及其面包的水分迁移情况, 流变仪测定冻藏过程中冷冻面团的流变学特性, 质构仪和扫描仪分析面包的品质, 研究三种甘油酯: 乙酰化单、双甘油脂肪酸酯 (ACETEM), 双乙酰酒石酸单双甘油酯 (DATEM) 和六聚甘油单油酸酯, 对冷冻面团及其面包品质的影响。结果表明: 在冻藏过程中, 三种甘油酯对冷冻面团及其面包的品质均有改善。与对照组相比, 冻藏前三种甘油酯增加了面团及其面包的结合水比例, 分别是面团增加了 4.21%、7.02%、11.23% 和面包增加了 0.27%、4.67%、16.00%。而冻藏后, 三种甘油酯降低了冷冻面团及其面包的水分迁移。在冻藏期间, 冷冻面团的粘弹性降低, 它们的损耗角正切值 ($\tan \delta$) 增加, 发酵后对照组面团的 $\tan \delta$ 增加了 11.90%, 添加了 0.5% ACETEM 面团的 $\tan \delta$ 仅增加了 4.76%。冻藏 60 d 后, 含 0.5% ACETEM 的面包比容为 3.29 mL/g, 比对照组增大了 23.50%; 面包硬度为 2298.92 g, 比对照组柔软 19.18%。因此, 添加了 0.5% ACETEM 的改善效果最好。

关键词: 甘油酯; 冷冻面团; 核磁共振; 流变特性

文章编号: 1673-9078(2020)03-38-47

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2020.3.006

Comparative Analysis of Three Glycerides on the Quality of Frozen Dough and Bread

ZHOU Jin-feng¹, WU Lei-yan¹, ZHONG Ya-yun¹, TU Jin¹, DONG Wu-hui², LUO Deng²

(1. School of Food Science and Engineering, Jiangxi Agricultural University, Nanchang 330000, China)

(2. Guangdong Jiabei Food Stock Corporation, Dongguan 523000, China)

Abstract: In this work, the water migration of frozen dough and bread, the rheological properties of frozen dough during freezing and the quality of bread were determined by NMR, rheometer, texture analyzer and scanner, respectively, to investigate the effects of three kinds of glycerides (*acetylated monoglycerin and diglycerin fatty acid esters* (ACETEM), *diacetyl tartrate monodiglyceride* (DATEM) and *hexaglycerol monooleate*) on the quality of frozen dough and bread. The results showed that the quality of frozen dough and bread were improved by the three kinds of glycerides during freezing process. Before freezing process, compared with the control group, the three kinds of glycerides increased the proportion of bound water in the dough and bread. The dough increased by 4.21%, 7.02% and 11.23%, respectively, and the bread increased by 0.27%, 4.67% and 16.00%, respectively. After freezing process, the three kinds of glycerides reduced the moisture migration of the frozen dough and bread. During freezing process, the viscoelasticity of the frozen dough decreased and the loss tangent ($\tan \delta$) increased. After fermentation, the $\tan \delta$ of the control dough increased by 11.90%, while the dough with 0.5% ACETEM addition increased by only 4.76%. After 60 days of freezing storage, the specific volume and hardness of bread containing 0.5% ACETEM were 3.29 mL/g and 2298.92 g, respectively, which were 23.50% larger and 19.18% softer than the control group. Therefore, the best improvement was achieved by adding 0.5% ACETEM.

Key word: glyceride; frozen dough; nuclear magnetic resonance; rheological behavior

引文格式:

周锦枫, 吴磊燕, 钟雅云, 等. 三种甘油酯对冷冻面团及其面包品质的对比分析[J]. 现代食品科技, 2020, 36(3): 38-47

ZHOU Jin-feng, WU Lei-yan, ZHONG Ya-yun, et al. Comparative analysis of three glycerides on the quality of frozen dough and bread [J]. Modern Food Science and Technology, 2020, 36(3): 38-47

面包是世界上最广泛食用的食物之一, 新鲜的面

包呈现出诱人的金棕色外表, 柔软而富有弹性的内部质地和令人愉悦的烘烤香味。然而, 像面包这样新鲜烘烤出来的面包, 它的保质期相对较短, 随着保存时间的延长, 面包会发生很多的物理和化学变化, 导致面包质地变硬和香味减少, 新鲜度下降, 货架期寿命

收稿日期: 2019-11-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (31660481)

作者简介: 周锦枫 (1989-), 男, 硕士, 研究方向: 食品加工与安全

通讯作者: 吴磊燕 (1973-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 蛋白界面

短。面对传统现做的面包工艺复杂和对面包需求量的增加,致使食品从业者不断创新技术。冷冻面团技术的出现,提高了烘焙类产品的生产效率、降低了人工成本,便于销售运输^[1],但也存在面筋被破坏和酵母活性降低的不足^[2]。冻藏过程中,面团的冰晶形成是面筋网络被破坏的主要原因^[3,4],导致麦谷蛋白(GMP)的解聚^[5]。目前,改善上述问题主要通过优化工艺、使用抗冻酵母和添加食品添加剂等方法,其中食品添加剂以胶体、乳化剂、酶制剂和天然提取物为主^[6]。Huang^[7]等人研究了2%、3%和4%甘油对冷冻面团馒头冰晶形成的影响;Tao^[8]等人通过添加0.75%、1.00%和1.25%等不同浓度的蔗糖酯和硬脂酰乳酸钠来研究冻藏5 d后的冷冻面团及其面包的质量情况;Ponzio^[9]等人通过添加1%高甲氧基果胶和1.50%DATEM来研究面团特性及其烘焙性能;Schoenlechner^[10]等人将酶制剂、0.625%单甘酯和0.375%DATEM添加到50:50小麦/小米复合面粉中,研究它们对面包质量的影响。相比之下,将甘油酯类乳化剂应用到冷冻面团中研究长期(60 d)冻藏期间水分迁移情况和面团流变性质的文献较少。

甘油酯,又称为脂肪酸甘油酯,由甘油和脂肪酸(包括饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸)经过酯化而成。通过调节甘油聚合度、脂肪酸种类和其他基团进行反应^[11],可得HLB值由1~20的乳化剂。本实验长期冻藏过程中,将ACETEM、DATEM和六聚甘油单油酸酯(化学式如下图1所示)添加到冷冻面团中,利用它们的亲水亲油特性探讨其对冷冻面团的水分迁移和延缓面筋网络劣化的影响,为寻求品质更佳的冷冻面团提供理论依据。

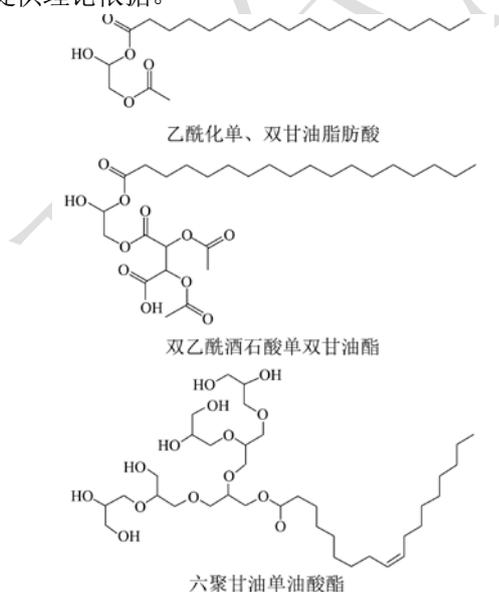


图1 三种甘油酯的化学式

Fig.1 Chemical formulas of three glycerides

1 材料与方法

1.1 材料与设备

金像牌面包用小麦粉(蛋白质13.70%、水分13.24%),蛇口南顺面粉有限公司;乙酰化单、双甘油脂肪酸酯(ACETEM),双乙酰酒石酸单双甘油酯(DATEM)和六聚甘油单油酸酯,广东佳焙食品股份有限公司;高活性干酵母,安琪酵母股份有限公司;Farinograph-E自动型粉质仪,德国布拉本德公司;MicroMR-25核磁共振成像分析仪,上海纽迈电子科技有限公司;TA-XT Plus质构仪,英国Stable Micro Systems公司;Discovery HR-1型流变仪,美国TA仪器有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 冷冻面团的制备

冷冻面团的基本配方:小麦粉100 g、蒸馏水60 g、白砂糖10 g、高活性干酵母2 g、食盐1 g、乳化剂0.5 g;黄油5 g。将除黄油和乳化剂外的其余原料加入Farinograph-E自动型粉质仪揉面钵中,在转速60 r/min的条件下揉制5 min后,加入预先溶化好的黄油和乳化剂,继续揉制15 min;面团制好后分切成30 g/个,放置于在-80 °C条件下速冻30 min,再冻藏于-18 °C冰箱中备用。称取(2±0.01) g面团置于10 mL玻璃瓶中,冻藏于-18 °C冰箱中待用。

1.2.2 冷冻面团水分分布及其迁移特性测定

取冷冻面团于4 °C条件下解冻2 h,待面团解冻结束后置于32 °C的低场核磁共振扫描仪的磁场中心,进行低场水分核磁共振扫描实验。利用Q-FID试验模式调节共振中心频率,使用Q-CPMG脉冲序列模式测试面团的自旋弛豫时间(T_2)。Q-CPMG脉冲序列模式的主要试验参数:主频=21 MHz,偏移值O1=79556.7 Hz(面团)和75259.8 Hz(面包),90°脉冲时间P1=7 μs,180°脉冲时间P2=14 μs,重复采样点TD=156992累加采样次数NS=64,重复采样时间TW=1500 ms,回波个数NECH=5000;通过 T_2 反演拟合软件进行反演,得到水分分布及其迁移特性^[12]。

面包烘烤后,在室温条件下冷冻1 h,将在面包中心位置切出(2±0.01) g面包置于10 mL玻璃瓶中,试验操作如上^[13]。

1.2.3 冷冻面团动态流变学特性测定

根据M.I. SILVAS-GARCÍA等人的方法^[14],并稍作修改,取冷冻面团于4 °C条件下解冻2 h,待面团解冻结束后,称取(3±0.01) g面团备用。采用振荡模式下

的频率扫描,测定时将解冻面团置于平板上,然后在平台上放置 3 min,从而平衡面团应力和温度。使用 40 mm 直径的平板模具,设置测定温度为 25 °C,夹缝距离为 2 mm,频率扫描应变力为 0.1%,扫描频率为 0.1~10.0 Hz。为防止测定过程中水分的蒸发,面团测定过程采用二甲基硅油密封面包。弹性模量 G' 反映面团的弹性,粘性模量 G'' 反映面团的粘度,损耗角正切值 $\tan \delta$ 是 G'' 与 G' 之比,可以反映面团的品质情况,面团品质越差, $\tan \delta$ 就越大^[15]。

将已解冻的面团置于发酵箱中,在温度 37 °C 和相对湿度 85% 的下发酵 1.5 h。待发酵结束,从面团中心部分取样(3±0.01) g 备用。采用振荡模式下的频率扫描,测试条件同上。

1.2.4 冷冻面团的面包比容测定

把不同冻藏时间的冷冻面团解冻、发酵和烘烤(200 °C、8 min)后,在室温条件下冷却 1 h,使用油菜籽置换法测定面包比容^[16],其计算公式为面包比容(mL/g)=面包体积(mL)/面包质量(g)。

1.2.5 冷冻面团的面包质构测定

从冷却好的面包中心位置切出厚度为 20 mm 的均匀薄片,进行面包质构的测定。试验参数设定:采用 P36/R 探头,测前速度为 5 mm/s,测中速度为 2 mm/s,测后速度为 2 mm/s,压缩程度为 50%,感应力 5 g,两次压缩间隔时间 5 s。

1.2.6 冷冻面团的面包内部纹理结构分析

根据 M. Mariotti 等人的方法^[17]并稍作修改,从冷却好的面包中心位置切出厚度为 20 mm 的均匀薄片,使用 Perfection V330 Photo 扫描仪在分辨率为 300 dpi 的条件下截取 40 mm×40 mm 大小的图片,然后利用 Image J 分析软件对该面包切面进行分析。

1.3 数据处理和分析

本次试验采用 SPSS 20.0 软件进行数据处理,Origin 8.5 软件整理数据和作图。

2 结果与讨论

2.1 甘油酯对冷冻面团水分分布的影响

图 2 是冷冻面团加入甘油酯后水分分布图, T_{21} 、 T_{22} 、 T_{23} 等三个峰分别代表面团中的结合水、束缚水和自由水^[18]。由图可看出,加入甘油酯后,面团中的结合水与束缚水比对照组的含量稍高,自由水的含量稍低。而且,这种趋势随着面团冷冻时间的延长更加明显。由表 1 可见,在冻藏 30 d 后,对照组面团的结合水比例由 14.25% 降低到 12.15%,它的自由水比例

由 4.70% 增加到 7.75%。含甘油酯面团的结合水比例最大降到 14.35%,它们的自由水比例最大增加到 5.25%。经过 60 d 冻藏,对照组面团的结合水降到 11.50%,它的自由水比例增加到 9.50%,三种甘油酯面团的结合水比例最大降到 13.30%,而它们的自由水最大增到 7.00%;含甘油酯面团的结合水比例和自由水比例与对照组相比较,均有显著性差异($p < 0.05$)。冻藏时面团中的自由水形成冰晶,自由水含量越多,形成冰晶的数量也增多,尺寸越大,对面筋造成机械损伤越严重^[19]。甘油酯亲水能力较强,能与面团中的水分结合,影响面团中水分的分布。三种甘油酯的加入使面团中结合水分比例增加,自由水比例降低,面筋网络结构受冰晶损伤降低。另一方面,这三种甘油酯都含有羟基,它们通过氢键与面筋蛋白上的氨基酸相互作用^[20],提高面筋相互之间的结合程度。由于甘油酯链接的基团种类和数量不同,导致改善效果的差异。在这三种甘油酯中,六聚甘油单油酸酯的亲水性最强,所含羟基最多;其次是 DATEM;最后是 ACETEM。目前,在冷冻面团的研究中,主要利用瓜尔胶^[21]、羧甲基纤维素钠^[22]、羟丙基甲基纤维素^[23]、蔗糖酯和硬脂酰乳酸钠的复合物^[8]等食品添加剂(胶体和乳化剂)的亲水性基团与水结合,提高面团中结合水的比例和降低自由水的比例。

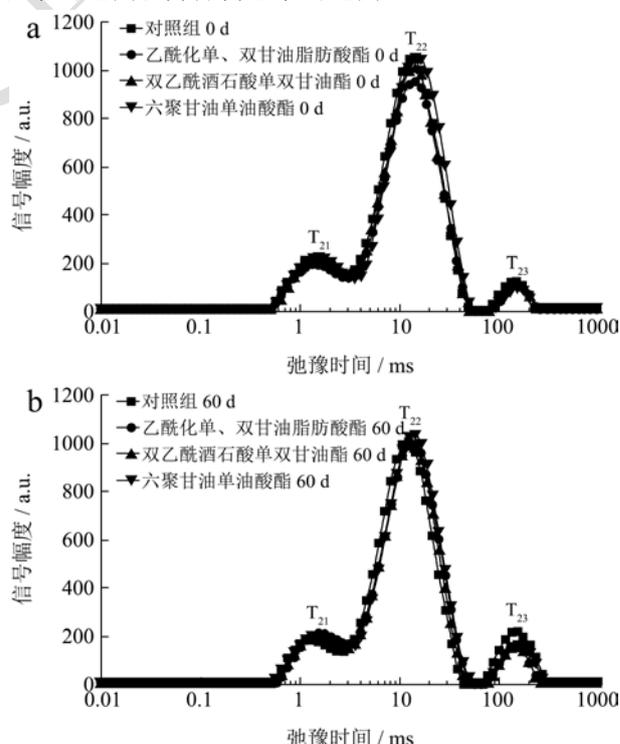


图 2 不同冻藏时间内 3 种甘油酯对冷冻面团 T2 分布的影响
Fig.2 Effects of three glycerides on T2 distribution of frozen dough during different freezing period

表 1 不同冻藏时间内 3 种甘油酯对冷冻面团 T2 面积比例的影响

Table 1 Effects of three glycerides on T2 area ratio of frozen dough during different freezing period

样品	时间/d	面团		
		T ₂₁ /%	T ₂₂ /%	T ₂₃ /%
对照组	0	14.25±0.65 ^c	81.05±0.55 ^a	4.70±0.01 ^a
乙酰化单、双甘油脂肪酸酯		14.85±0.45 ^{bc}	80.70±0.70 ^a	4.45±0.01 ^a
双乙酰酒石酸单双甘油酯		15.25±0.45 ^{ab}	81.10±0.10 ^a	3.65±0.01 ^b
六聚甘油单油酸酯		15.85±0.45 ^a	80.40±0.10 ^a	3.75±0.01 ^b
对照组	30	12.15±0.75 ^b	80.10±0.50 ^a	7.75±0.25 ^a
乙酰化单、双甘油脂肪酸酯		14.45±0.35 ^a	80.60±1.30 ^a	4.95±1.65 ^b
双乙酰酒石酸单双甘油酯		14.35±0.15 ^a	80.70±0.60 ^a	4.95±0.75 ^b
六聚甘油单油酸酯		15.00±0.20 ^a	79.75±0.95 ^a	5.25±0.75 ^b
对照组	60	11.50±0.40 ^c	79.00±1.30 ^a	9.50±0.90 ^a
乙酰化单、双甘油脂肪酸酯		13.30±0.20 ^b	79.85±0.55 ^a	6.85±0.35 ^b
双乙酰酒石酸单双甘油酯		13.50±0.30 ^b	79.50±0.70 ^a	7.00±1.00 ^b
六聚甘油单油酸酯		14.20±0.10 ^a	78.85±0.85 ^a	6.95±0.75 ^b

注：冻藏时间相同的同一列，英文字母上标不同代表均值之间存在显著性差异 ($p < 0.05$)。下表同。

表 2 1 Hz 时不同冻藏时间内 3 种甘油酯对冷冻面团（发酵前）粘弹性的影响

Table 2 Effects of three glycerides on the viscoelasticity of frozen dough (before fermentation) during different freezing period at 1 Hz

样品	时间/d	frequency		
		G'/kPa	G''/kPa	tan δ
对照组	0	11.30±0.89 ^a	4.33±0.06 ^{ab}	0.39±0.01 ^a
乙酰化单、双甘油脂肪酸酯		9.73±0.28 ^b	3.88±0.05 ^c	0.39±0.01 ^a
双乙酰酒石酸单双甘油酯		11.85±0.09 ^a	4.65±0.05 ^a	0.39±0.00 ^a
六聚甘油单油酸酯		9.77±0.01 ^b	3.89±0.04 ^{bc}	0.40±0.00 ^a
对照组	30	9.83±0.01 ^b	4.15±0.08 ^b	0.42±0.01 ^a
乙酰化单、双甘油脂肪酸酯		9.50±0.07 ^c	3.79±0.04 ^c	0.40±0.00 ^c
双乙酰酒石酸单双甘油酯		10.72±0.06 ^a	4.23±0.01 ^a	0.40±0.00 ^c
六聚甘油单油酸酯		8.22±0.08 ^d	3.37±0.01 ^d	0.41±0.00 ^b
对照组	60	7.82±0.09 ^c	3.47±0.04 ^c	0.44±0.00 ^a
乙酰化单、双甘油脂肪酸酯		8.91±0.01 ^b	3.78±0.05 ^b	0.42±0.00 ^c
双乙酰酒石酸单双甘油酯		9.61±0.27 ^a	4.19±0.16 ^a	0.43±0.00 ^b
六聚甘油单油酸酯		8.02±0.03 ^c	3.38±0.03 ^c	0.42±0.00 ^c

表 3 1 Hz 时不同冻藏时间内 3 种甘油酯对冷冻面团（发酵后）粘弹性的影响

Table 3 Effects of three glycerides on the viscoelasticity of frozen dough (after fermentation) during different freezing period at 1 Hz

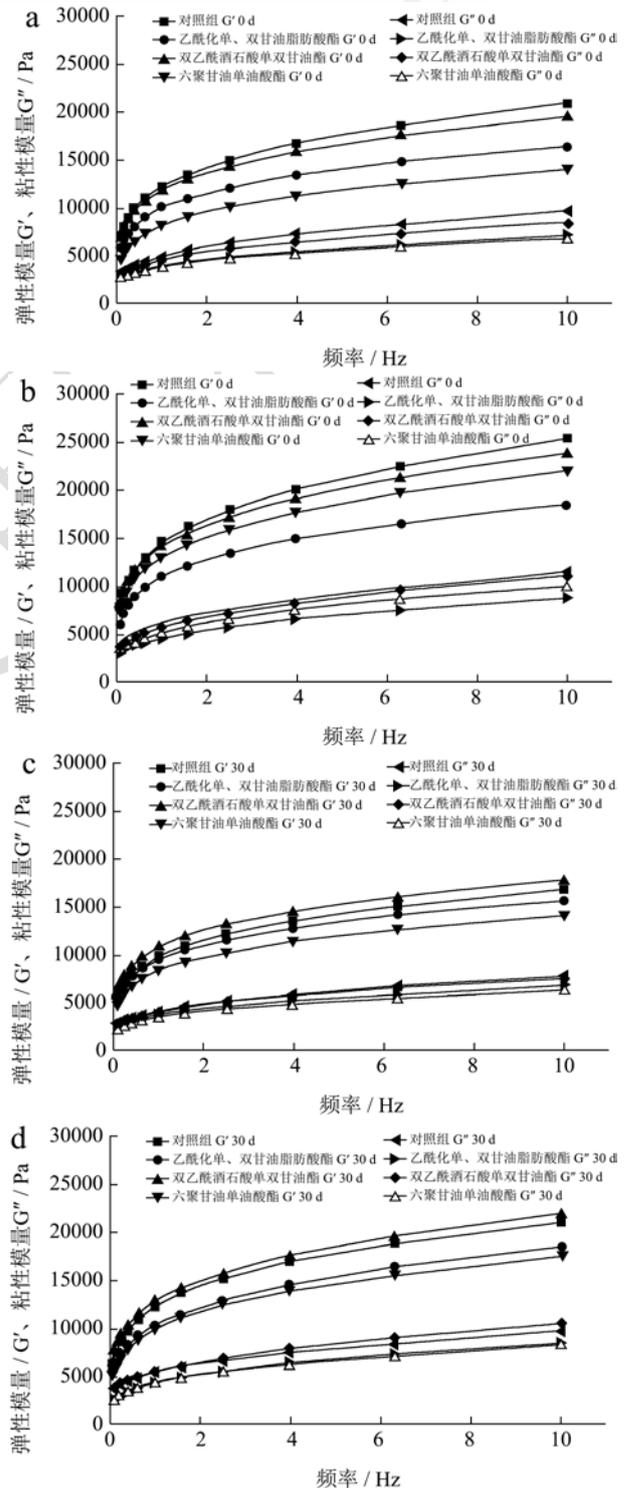
样品	时间/d	frequency		
		G'/kPa	G''/kPa	tan δ
对照组	0	14.18±0.28 ^a	5.94±0.15 ^a	0.42±0.00 ^a
乙酰化单、双甘油脂肪酸酯		10.83±0.04 ^c	4.09±0.01 ^d	0.42±0.00 ^a
双乙酰酒石酸单双甘油酯		14.15±0.14 ^a	5.17±0.14 ^b	0.40±0.01 ^b
六聚甘油单油酸酯		12.97±0.08 ^b	4.65±0.10 ^c	0.40±0.01 ^b

转下页

接上页				
	对照组	12.35±0.21 ^a	5.35±0.04 ^a	0.43±0.01 ^{ab}
30	乙酰化单、双甘油脂肪酸酯	10.51±0.27 ^b	4.00±0.27 ^c	0.42±0.02 ^{ab}
	双乙酰酒石酸单双甘油酯	12.68±0.10 ^a	4.72±0.14 ^b	0.41±0.01 ^b
	六聚甘油单油酸酯	10.28±0.46 ^b	4.07±0.27 ^c	0.45±0.01 ^a
	对照组	7.85±0.24 ^d	3.69±0.05 ^a	0.47±0.01 ^a
60	乙酰化单、双甘油脂肪酸酯	9.19±0.03 ^{bc}	3.71±0.06 ^a	0.44±0.01 ^b
	双乙酰酒石酸单双甘油酯	10.15±0.37 ^a	4.00±0.21 ^a	0.44±0.01 ^b
	六聚甘油单油酸酯	8.44±0.23 ^c	3.39±0.14 ^b	0.45±0.01 ^b

2.2 甘油酯对发酵前后冷冻面团粘弹性的影响

小麦面团同时具有粘性和弹性特性^[24]，其中面筋对面团流变性能起主要作用。从图3可见，在频率(0.1~10 Hz)时，面团弹性(G')显著大于黏性(G'')，说明面团弹性更强。加入甘油酯后，发酵前后面团粘弹性均低于对照组^[25]。由表2和3(1 Hz)可见，冻藏30 d后，发酵前对照组面团弹性由11.30 kPa降到9.83 kPa，发酵后由14.18 kPa降到12.35 kPa；发酵前含甘油酯面团弹性最大降低由9.77 kPa降到8.22 kPa，发酵后由12.97 kPa降到10.28 kPa。经过60 d冻藏，发酵前对照组的弹性降到7.82 kPa，发酵后对照组的弹性降到7.85 kPa；发酵前含甘油酯面团的弹性最大降低到8.02 kPa，发酵后含甘油酯面团的弹性最大降低到8.44 kPa。随冻藏时间延长，面团中的共价键(SS键)被破坏^[26]，导致面筋的麦谷蛋白解聚^[27-29]；另一面，在冻藏期间，面筋的麦谷蛋白和麦醇溶蛋白相互作用的非共价键(主要是氢键)也被破坏，使得面筋有序的 α -螺旋结构向脆弱无序的 β -结构转变^[30]，让面筋暴露更多的疏水基团，导致面筋聚合度降低，面筋结构变得松散。甘油酯的亲油性能力较好，在冻藏过程中，甘油酯的亲油基团与面团中暴露的疏水基团结合，延缓面筋粘弹性的下降趋势；另一方面，甘油酯的亲油基团上的羰基能与面团的谷氨酰胺形成氢键^[31]，延缓面筋解聚的趋势。因为甘油酯的脂肪酸和链接侧链基团不同，导致甘油酯对面团的改善效果各异。这三种甘油酯中，ACETEM亲油性最好，其次是DATEM；最后是六聚甘油单油酸酯。另外DATEM的亲油基团含5个羰基，其次是ACETEM含2个羰基，最后是六聚甘油单油酸酯含1个羰基。Chen Xin等^[22]所研究含羧甲基纤维素钠面团 $\tan \delta$ 是0.50~0.55，冻藏8周后含羧甲基纤维素钠面团 $\tan \delta$ 上升至0.59~0.60；而含三种甘油酯面团的 $\tan \delta$ 为0.39~0.40，冻藏8周后， $\tan \delta$ 为0.42~0.43。可见，含三种甘油酯面团的 $\tan \delta$ 冻藏前后都小于含羧甲基纤维素钠面团。 $\tan \delta$ 就越大，面团品质越差^[15]。



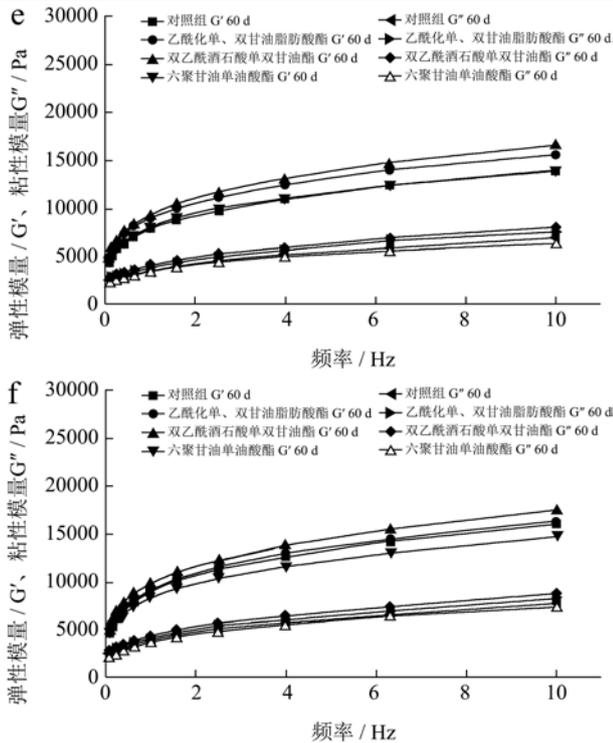


图3 不同冻藏天数内3种甘油酯对冷冻面团发酵前(a、c、e)和发酵后(b、d、f)粘弹性的影响

Fig.3 Effects of three glycerides before fermentation (a, c, e) and after fermentation (b, d, f) viscoelasticity of frozen dough during different freezing period

2.3 甘油酯对冷冻面团面包水分分布的影响

由图4可看出,不同冻藏期,面包加入甘油酯后水分分布图, T_{21} (0.01~3.05 ms)、 T_{22} (3.05~75.00 ms)

表4 不同冻藏时间内3种甘油酯对面包T2面积比例的影响

Table 4 Effects of three glycerides on T2 area ratio of bread during different freezing period

样品	时间/d	面包		
		$T_{21}/\%$	$T_{22}/\%$	$T_{23}/\%$
对照组	0	7.50±0.20 ^b	86.65±1.15 ^b	5.85±0.95 ^a
乙酰化单、双甘油脂肪酸酯		7.52±0.10 ^b	89.13±0.45 ^a	3.35±0.55 ^b
双乙酰酒石酸单双甘油酯		7.85±0.05 ^b	88.20±0.90 ^{ab}	3.95±0.95 ^b
六聚甘油单油酸酯		8.70±0.30 ^a	88.30±0.80 ^{ab}	3.00±0.50 ^b
对照组	30	7.65±0.05 ^a	85.45±0.35 ^a	6.90±0.40 ^a
乙酰化单、双甘油脂肪酸酯		7.60±0.30 ^a	86.85±1.25 ^a	5.55±0.95 ^b
双乙酰酒石酸单双甘油酯		8.15±0.05 ^a	86.70±0.40 ^a	5.15±0.45 ^b
六聚甘油单油酸酯		8.60±2.70 ^a	85.85±3.45 ^a	5.55±0.75 ^b
对照组	60	4.30±0.10 ^c	87.20±0.50 ^a	8.50±0.40 ^a
乙酰化单、双甘油脂肪酸酯		6.95±0.05 ^b	86.95±0.15 ^a	6.10±0.20 ^b
双乙酰酒石酸单双甘油酯		7.00±0.00 ^b	87.05±0.35 ^a	5.95±0.35 ^b
六聚甘油单油酸酯		7.45±0.15 ^a	86.20±0.40 ^b	6.35±0.25 ^b

由表4可看出,在冻藏30d后,对照组面包的自由水比例由5.85%增加到6.90%,含甘油酯面包的自由

和 T_{23} (75.00~500.00 ms) 三个峰,分别代表面包中的结合水、束缚水和自由水^[13]。由图可看出,含甘油酯面包的结合水比对照组的含量稍高,而自由水有显著降低。随冻藏时间的延长,含甘油酯面包的结合水和自由水比对照组的含量明显改善。

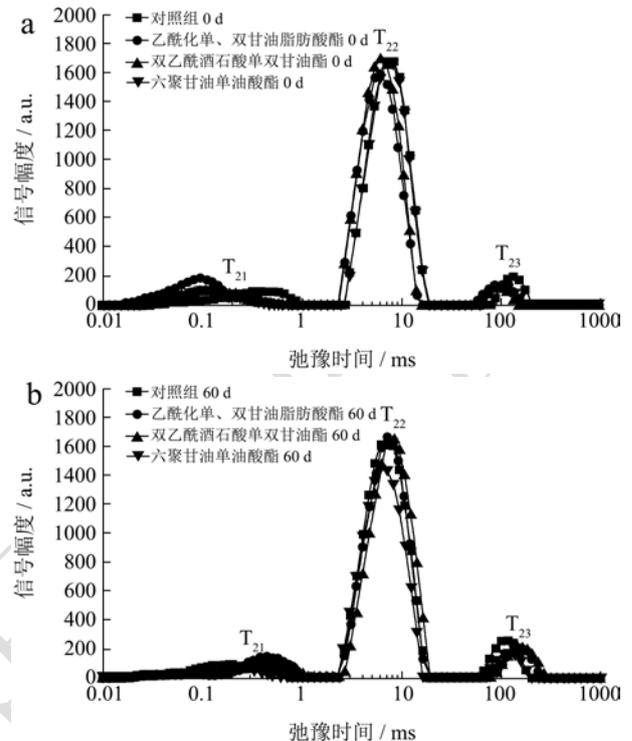


图4 不同冻藏时间内3种甘油酯对面包T2分布的影响

Fig.4 Effects of three glycerides on T2 distribution of bread during different freezing period

由水比例最大增加到5.55%,均有显著性差异。经过60d冻藏后,对照组面包的自由水比例增加到8.50%,

与甘油酯面包的自由水含量同样有显著性差异 ($p < 0.05$)。随冻藏时间的延长, 面团中的面筋被破坏, 面筋的持水能力下降^[30], 导致烘烤后面包中的自由水含量逐渐变多。淀粉老化程度与含水率呈正相关^[32]。面包的气泡适当膨胀而不破裂, 需要在烘烤过程中面筋、淀粉和水分的相互充分水合^[33]。而甘油酯的亲油基团与面筋结构结合, 使面包质地更加柔软^[34]; 另外, 甘油酯的亲油基团与面团中直链淀粉的 α -螺旋结构结合, 形成稳定的复合物^[35]。甘油酯的亲油基团与面筋和糊化的直链淀粉结合, 其亲水基团与自由水结合, 从而降低面包中自由水含量, 延缓面包的老化速度。Geertrui M. Bosmans 等人^[36]利用核磁共振研究了 28 d 内不同储存温度 (-25 °C、4 °C 和 23 °C) 面包的水分状况, Elena Curti 等人^[37]利用核磁共振研究了马铃薯纤维对 7 d 内面包的水分影响。目前, 利用核磁共振研究不同冻藏期间, 冷冻面团所烤制面包的水分变化研究较少。

2.3 甘油酯对冷冻面团面包比容的影响

如图 5 和图 6 可看出, 随冻藏时间的增加, 对照组面包的内部开始变得紧实^[38], 它的比容逐渐变小^[39]。甘油酯良好的乳化性, 能明显改善冻藏导致的面

包比容变小的情况^[40]。含三种甘油酯的面团比容与对照组 (4.08 mL/g) 相比, 含三种甘油酯面包的比容分别为 5.71、4.58、4.44 mL/g, 其中含 ACETEM 的面包比容最大; 随冻藏时间的延长, 添加三种甘油酯的面包比容仍然大于对照组 (2.67 mL/g), 添加三种甘油酯面包的比容分别为 3.29、2.82、2.73 mL/g, 所以添加 ACETEM 的面包改善效果最好。这与上述甘油酯对冷冻面团的研究结果相符, 面包体积与面团的流变学变化趋势一致, 面团的 G' 和 G'' 太低不能让面团在发酵和烘烤时很好的膨胀起来^[41]。

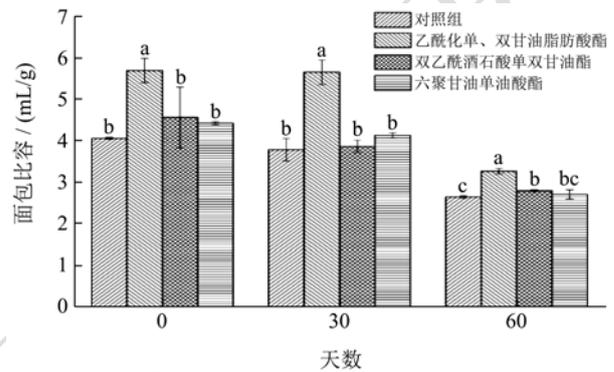


图 5 不同冻藏天数内 3 种甘油酯对冷冻面团面包比容的影响

Fig.5 Effects of three glycerides on the specific volume of bread during different freezing period



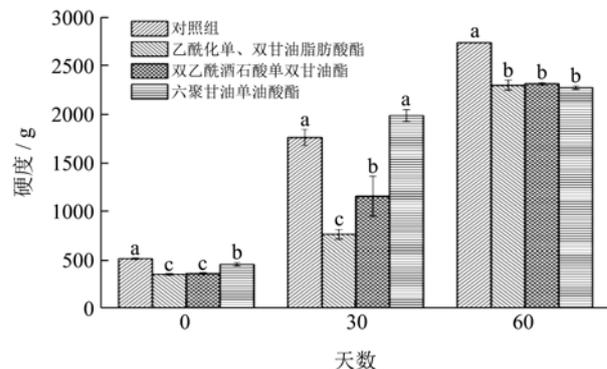
图 6 不同冻藏天数内 3 种甘油酯对面包 (横切面) 形状的影响

Fig.6 Effects of three glycerides on the shape of bread (cross-section) during different freezing period

2.4 甘油酯对面包质构的影响

如图 7 所示, 随着冻藏时间的增加, 对照组面包的硬度和咀嚼性明显增大, 代表面包品质在劣化。这由于冻藏导致面包密度更大, 面包质地更硬^[21]。冻藏之前, 含三种甘油酯面包的硬度与对照组相比较, 它们的硬度分别降低了 31.69%、30.09% 和 11.82%, 它们的硬度和咀嚼性均显著性 ($p < 0.05$) 改善。在冻藏 60 d 后, 含三种甘油酯的面包与对照组相比, 它们的硬度分别降低了 16.09%、15.49% 和 17.04%, 它们的硬度和咀嚼性均显著性 ($p < 0.05$) 改善。这一结果与

面团流变学和面包水分研究中的现象一致, 该三种甘油酯能使冷冻面团所烤的面包更加柔软。



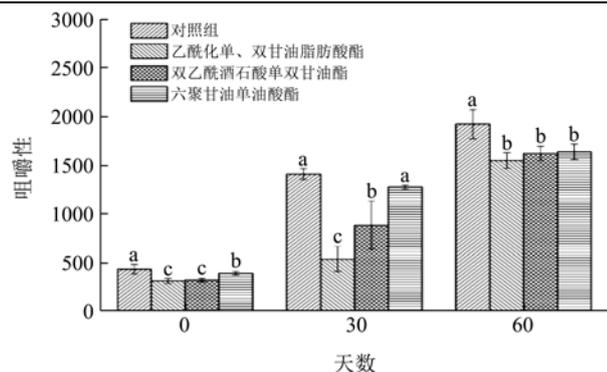


图7 不同冻藏天数内3种甘油酯对冷冻面团面包质构的影响

Fig.7 Effects of three glycerides on the Texture of bread during different freezing period

2.5 甘油酯对面包内部纹理结构的影响

面包的成分和制作过程都会气孔大小和分布产生影响, 气孔的变化反映面包的质量情况^[42,43]。与对照组相比, 该三种甘油酯增加面包中气孔的数量, 使得面包有更大的体积和更软的质地, 与上述面包比容和硬度的实验结果一致。从图8可看出, 冻藏导致面包的气泡数量减少, 气孔逐渐变大, 气泡壁的厚度增加。从表5可看出, 对照组面包的气孔数量降低了66.71%; 气孔均面积增大180.00%; 气孔均直径增大了81.63%。甘油酯能降低面包中气泡的表面张力, 从而产生更多的小气泡^[44], 还能减少在面团揉制后期和烘焙前期中气泡的聚合并成大气泡, 使烘焙后的面包结构更精致^[45]。添加了三种甘油酯的面包与对

照组相比, 它们的气孔数量更多, 气孔更细。ACETEM的面包改善效果最好, 它的气孔数量降低了50.98%; 气孔均面积增大113.64%; 气孔均直径增大了58.14%。

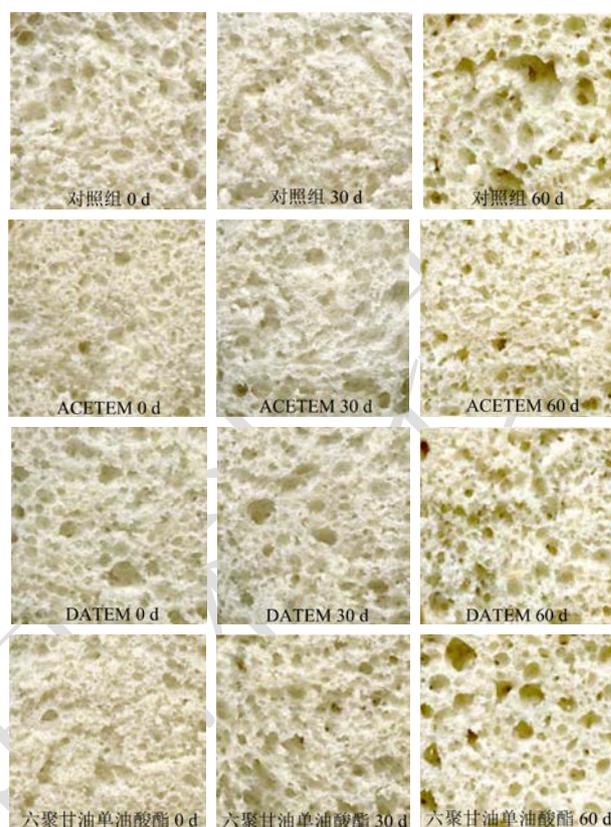


图8 不同冻藏天数内3种甘油酯对面包内部纹理结构的影响

Fig.8 Effects of three glycerides on the internal texture of bread during different freezing period

表5 不同冻藏天数内3种甘油酯对面包气孔分布的影响

Table 5 Effects of three glycerides on stomatal distribution of bread during different freezing period

样品	时间/d	气孔密度/(个/cm ²)	气孔均面积/(mm ²)	气孔均直径/(mm)
对照组	0 d	66.54±0.58 ^c	0.35±0.07 ^{ab}	0.49±0.05 ^{ab}
乙酰化单、双甘油脂肪酸酯		96.38±6.07 ^a	0.22±0.01 ^c	0.43±0.01 ^b
双乙酰酒石酸单双甘油酯		75.19±2.42 ^b	0.37±0.03 ^a	0.51±0.02 ^a
六聚甘油单油酸酯		74.42±4.44 ^b	0.27±0.04 ^{bc}	0.47±0.04 ^{ab}
对照组	30 d	58.90±1.01 ^c	0.36±0.03 ^a	0.52±0.02 ^a
乙酰化单、双甘油脂肪酸酯		72.69±0.56 ^a	0.25±0.01 ^b	0.44±0.02 ^b
双乙酰酒石酸单双甘油酯		64.90±1.10 ^b	0.36±0.07 ^a	0.53±0.04 ^a
六聚甘油单油酸酯		58.32±2.50 ^c	0.36±0.06 ^a	0.50±0.03 ^a
对照组	60 d	22.15±0.87 ^c	0.98±0.12 ^a	0.89±0.06 ^a
乙酰化单、双甘油脂肪酸酯		47.25±1.63 ^a	0.47±0.07 ^c	0.68±0.04 ^b
双乙酰酒石酸单双甘油酯		31.56±1.84 ^b	0.62±0.07 ^b	0.72±0.05 ^b
六聚甘油单油酸酯		24.67±2.37 ^c	0.74±0.07 ^b	0.76±0.04 ^b

3 结论

随着冻藏时间的增加, 面团中面筋被破坏, 导致面团的自由水比例增加, 结合水比例减少; 面团的粘

弹性降低, 面团品质劣化; 由冷冻面团所烤的面包, 它的自由水比例增加, 结合水比例减少; 面包的体积变小, 质地越硬。这三种甘油酯通过链上的亲水基团增加冷冻面团中结合水的比例, 延缓冻藏过程中面筋

空间构象由 α -螺旋结构(有序)向 β -结构(无序)变化和麦谷蛋白的解聚;通过甘油酯链上的亲油基团与冷冻面团所暴露的疏水基团结合,降低面团中自由水的比例。其中 ACETEM 和 DATEM 等甘油酯的羰基与面团的谷氨酰胺形成氢键,诱导面筋集聚,使得面团更有弹性。在烘焙过程中,该三种甘油酯与直链淀粉糊化形成复合物,让面包有更大的体积,更柔软的质地,更精致的纹理结构。相同冻藏期内,这三种甘油酯的面包与对照组相比,均有良好的改善;但面包的质量与甘油酯的基团种类和数量有关,并不是甘油酯分子量越大,面包的质量就越好。综合而言,在本次实验中添加 ACETEM 的对冷冻面团及其面包的改善效果最好。

参考文献

- [1] Wang R, Zhou W, Yu H-H, et al. Effects of green tea extract on the quality of bread made from unfrozen and frozen dough processes [J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2006, 86(6): 857-864
- [2] Wang X, Pei D, Teng Y, et al. Effects of enzymes to improve sensory quality of frozen dough bread and analysis on its mechanism [J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2018, 55(1): 389-398
- [3] Sharadanant R, Khan K. Effect of hydrophilic gums on the quality of frozen dough: Electron microscopy, protein solubility, and electrophoresis studies [J]. *Cereal Chemistry* 2006, 83(4): 411-417
- [4] Asghar A, Anjum F M, Allen J C. Utilization of dairy byproduct proteins, surfactants, and enzymes in frozen dough [J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2011, 51(4): 374-82
- [5] Wang P, Wu F, Rasoamandrary N, et al. Frozen-induced depolymerization of glutenin macropolymers: Effect of the frozen storage time and gliadin content [J]. *Journal of Cereal Science*, 2015, 62: 159-162
- [6] Omedi J O, Huang W, Zhang B, et al. Advances in present-day frozen dough technology and its improver and novel biotech ingredients development trends-A review [J]. *Cereal Chemistry*, 2019
- [7] Huang L, Wan J, Huang W, et al. Effects of glycerol on water properties and steaming performance of prefermented frozen dough [J]. *Journal of Cereal Science*, 2011, 53(1): 19-24
- [8] Tao H, Xiao Y, Wu F, et al. Optimization of additives and their combination to improve the quality of refrigerated dough [J]. *LWT - Food Science and Technology*, 2018, 89: 482-488
- [9] Ponzio N R, Ferrero C, Puppo M C. Wheat varietal flours: influence of pectin and DATEM on dough and bread quality [J]. *International Journal of Food Properties*, 2012, 16(1): 33-44
- [10] Schoenlechner R, Szatmari M, Bagdi A, et al. Optimisation of bread quality produced from wheat and proso millet (*Panicum miliaceum* L.) by adding emulsifiers, transglutaminase and xylanase [J]. *LWT - Food Science and Technology*, 2013, 51(1): 361-366
- [11] Aoshima H, Miyagisima A, Nozawa Y, et al. Glycerin fatty acid esters as a new lubricant of tablets [J]. *Int J Pharm*, 2005, 293(1-2): 25-34
- [12] Wang H, Xiao N, Wang X, et al. Effect of pregelatinized starch on the characteristics, microstructures, and quality attributes of glutinous rice flour and dumplings [J]. *Food Chemistry*, 2019, 283: 248-256
- [13] Shiyong D, Bo P, Youqian L, et al. Evaluation of specific volume, texture, thermal features, water mobility, and inhibitory effect of staling in wheat bread affected by maltitol [J]. *Food Chemistry*, 2019, 283: 123-130
- [14] Silvas-García M I, Ramírez-Wong B, Torres-Chávez P I, et al. Effect of freezing rate and storage time on gluten protein solubility, and dough and bread properties [J]. *Journal of Food Process Engineering*, 2014, 37(3): 237-247
- [15] Song Y, Zheng Q. Dynamic rheological properties of wheat flour dough and proteins [J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2007, 18(3): 132-138
- [16] Hejrani T, Sheikholeslami Z, Mortazavi A, et al. The properties of part baked frozen bread with guar and xanthan gums [J]. *Food Hydrocolloids*, 2017, 71: 252-257
- [17] Mariotti M, Cappa C, Picozzi C, et al. Compressed yeast and type I gluten-free sourdough in gluten-free breadmaking [J]. *Food and Bioprocess Technology*, 2017, 10(5): 962-972
- [18] Ding X, Zhang H, Wang L, et al. Effect of barley antifreeze protein on thermal properties and water state of dough during freezing and freeze-thaw cycles [J]. *Food Hydrocolloids*, 2015, 47: 32-40
- [19] Tang X, Zhang B, Huang W, et al. Hydration, water distribution and microstructure of gluten during freeze thaw process: Role of a high molecular weight dextran produced by *Weissella confusa* QS813 [J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 90: 377-384
- [20] Pouplin M, Redl A, Gontard N. Glass transition of wheat gluten plasticized with water, glycerol, or sorbitol [J]. *Journal*

- of Agricultural & Food Chemistry, 1999, 47(2): 538-543
- [21] Zapata F, Zapata E, Rodríguez-Sandoval E. Influence of guar gum on the baking quality of gluten-free cheese bread made using frozen and chilled dough [J]. International Journal of Food Science and Technology, 2019, 54(2): 313-324
- [22] Xin C, Nie L, Chen H, et al. Effect of degree of substitution of carboxymethyl cellulose sodium on the state of water, rheological and baking performance of frozen bread dough [J]. Food Hydrocolloids, 2018, 80: 8-14
- [23] Xuan Y-F, Zhang Y, Zhao Y-Y, et al. Effect of hydroxypropylmethylcellulose on transition of water status and physicochemical properties of wheat gluten upon frozen storage [J]. Food Hydrocolloids, 2017, 63: 35-42
- [24] Shao L-F, Guo X-N, Li M, et al. Effect of different mixing and kneading process on the quality characteristics of frozen cooked noodle [J]. LWT - Food Science and Technology, 2019, 101: 583-589
- [25] O'Brien C M, Grau H, Neville D P, et al. Effects of microencapsulated high-fat powders on the empirical and fundamental rheological properties of wheat flour doughs [J]. Cereal Chemistry, 2000, 77(2): 111-114
- [26] Zhao L, Li L, Liu G Q, et al. Effect of frozen storage on molecular weight, size distribution and conformation of gluten by SAXS and SEC-MALLS [J]. Molecules, 2012, 17(6): 7169-7182
- [27] Wang P, Chen H, Mohanad B, et al. Effect of frozen storage on physico-chemistry of wheat gluten proteins: Studies on gluten-, glutenin- and gliadin-rich fractions [J]. Food Hydrocolloids, 2014, 39: 187-194
- [28] Kontogiorgos V, Goff H D, Kasapis S. Effect of aging and ice structuring proteins on the morphology of frozen hydrated gluten networks [J]. Biomacromolecules, 2007, 8(4): 1293-1299
- [29] Gerardo-Rodríguez J E, Ramirez-Wong B, Ledesma-Osuna A I, et al. Management of freezing rate and trehalose concentration to improve frozen dough properties and bread quality [J]. Food Science and Technology, 2016, 37(1): 59-64
- [30] Wang P, Xu L, Nikoo M, et al. Effect of frozen storage on the conformational, thermal and microscopic properties of gluten: Comparative studies on gluten-, glutenin- and gliadin-rich fractions [J]. Food Hydrocolloids, 2014, 35: 238-246
- [31] Hähnel W, Jussofie I, Müller F. Investigations into the properties of emulsifiers in yeast-leavened dough by means of infrared spectroscopy [J]. European Food Research and Technology, 1995, 200(4): 244-246
- [32] Liu Z, Gong B, Zhang L, et al. The influence of emulsifiers on retrogradation properties of waxy starch [J]. Advances in Computational Environment Science, 2012, 142: 351-358
- [33] Pojić M, Musse M, Rondeau C, et al. Overall and local bread expansion, mechanical properties, and molecular structure during bread baking: Effect of emulsifying starches [J]. Food and Bioprocess Technology, 2016, 9(8): 1287-1305
- [34] Curti E, Carini E, Tribuzio G, et al. Bread staling: Effect of gluten on physico-chemical properties and molecular mobility [J]. LWT - Food Science and Technology, 2014, 59(1): 418-425
- [35] Kawai K, Takato S, Ueda M, et al. Effects of fatty acid and emulsifier on the complex formation and in vitro digestibility of gelatinized potato starch [J]. International Journal of Food Properties, 2016, 20(7): 1500-1510
- [36] Bosmans G M, Lagrain B, Ooms N, et al. Storage of parbaked bread affects shelf life of fully baked end product: A ¹H NMR study [J]. Food Chemistry, 2014, 165: 149-56
- [37] Curti E, Carini E, Diantom A, et al. The use of potato fibre to improve bread physico-chemical properties during storage [J]. Food Chemistry, 2016, 195: 64-70
- [38] Sharadanant R, Khan K. Effect of hydrophilic gums on the quality of frozen dough: II. bread characteristics [J]. Cereal Chemistry, 2003, 80(6): 773-780
- [39] Jia C, Yang W, Yang Z, et al. Study of the mechanism of improvement due to waxy wheat flour addition on the quality of frozen dough bread [J]. Journal of Cereal Science, 2017, 75: 10-16
- [40] Köhler P, Grosch W. Study of the effect of DATEM. 1. influence of fatty acid chain length on rheology and baking [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1999, 47(5): 1863-1869
- [41] Mancebo C M, Martínez M M, Merino C, et al. Effect of oil and shortening in rice bread quality: Relationship between dough rheology and quality characteristics [J]. Journal of Texture Studies, 2017, 48(6): 597-606
- [42] Chevallier S, Zúñiga R, Le-Bail A. Assessment of bread dough expansion during fermentation [J]. Food and Bioprocess Technology, 2010, 5(2): 609-617
- [43] Polaki A, Xasapis P, Fasseas C, et al. Fiber and hydrocolloid content affect the microstructural and sensory characteristics of fresh and frozen stored bread [J]. Journal of Food Engineering, 2010, 97(1): 1-7