

基于低场核磁和差示量热扫描的面条面团水分状态研究

刘锐¹, 武亮¹, 张影全¹, 张鹤岭¹, 张波¹, 黄柏林², 魏益民^{1*}

(1. 中国农业科学院农产品加工研究所/农业部农产品加工综合性重点实验室, 北京 100193;

2. 上海纽迈电子科技有限公司, 上海 200333)

摘要: 为了解低水分面条面团中水的存在状态, 明确真空度及和面时间对水分状态的影响, 该研究以 3 个小麦品种(济麦 20、宁春 4 号、济麦 22)磨制的面粉为材料, 采用真空和面制作低水分面条面团(含水率 35%), 采用低场核磁共振技术(LF-NMR, low-field nuclear magnetic resonance)和差示量热扫描(DSC, differential scanning calorimetry)2 种技术, 测定不同真空度(0、0.06、0.09 MPa)和搅拌时间(4、8、12 min)下面团中水的形态和分布, 并进一步分析 2 种技术测定水分形态结果的相关性。结果表明, 在低水分面条面团中, 水主要以弱结合水形态存在。不同品种的小麦粉面团的水分形态及分布存在差异, 强筋小麦粉(济麦 20)制作面团的水分自由度较低。真空和面(0.06 MPa)可以促进水分与面筋蛋白的相互作用, 降低面团中水分子流动性, 促进水分结构化; 而非真空或过高真空度均会导致面团中水分自由度增加。济麦 20、济麦 22 小麦粉和面时间为 8 min 时, 面团水分流动性较低; 而宁春 4 号小麦粉面团在 4 min 时, 水分自由度较低; 继续搅拌, 深层结合水减少、弱结合水增多。LF-NMR 和 DSC 测得面团水分状态的结果具有一致性。LF-NMR 测得的弱结合水峰面积百分比与 DSC 测得的冻结水百分比具有相同的变化趋势($r=0.695$), 且深层结合水峰面积百分比与非冻结水百分比具有相同的变化趋势($r=0.564$)。研究结果为认识制面过程中水的作用, 优化和面工艺和调整产品特性提供参考。

关键词: 真空; 和面; 核磁共振(NMR); 差示量热扫描(DSC); 低水分面条面团; 水分形态和分布

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2015.09.043

中图分类号: TS213.2

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2015)-09-0288-07

刘锐, 武亮, 张影全, 等. 基于低场核磁和差示量热扫描的面条面团水分状态研究[J]. 农业工程学报, 2015, 31(9): 288—294.

Liu Rui, Wu Liang, Zhang Yingquan, et al. Water state and distribution in noodle dough using low-field nuclear magnetic resonance and differential scanning calorimetric[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2015, 31(9): 288—294. (in Chinese with English abstract)

0 引言

小麦粉与适量的水在搅拌作用下, 会形成具有黏弹性、延展性的面团。这一过程的实质是小麦粉中的面筋蛋白水合形成面筋网络结构, 并将吸水膨胀的淀粉颗粒包裹其中^[1]。水分在面团形成过程中起重要作用, 其在面团中的含量、分布及与其他组分的结合程度对面团的外观和内在结构及最终制品的质量有重要影响^[2-3]。研究面团中水的形态和分布, 对理解和面过程中的物理化学变化、阐明水分在面制品加工中的作用、指导和面工艺优化有重要意义。

低场核磁共振(low-field nuclear magnetic resonance, LF-NMR)和差示量热扫描(differential scanning calorimetry, DSC)是目前表征聚合物体系中水分形态、分布和运动

的 2 种经典方法。LF-NMR 是利用氢质子在磁场中的自旋-弛豫特性, 通过弛豫时间的变化分析研究物质的水分形态、分布和迁移。横向弛豫时间(T_2)越短, 说明样品中水的自由度越小, 与非水组分结合更紧密; T_2 越长, 水分自由度越大^[4]。DSC 是根据自由水和冻结束缚水之间结晶行为的不同来区分水分的不同状态^[5]。

关于 NMR 和 DSC 技术在面团及其制品水分分布与形态分析方面已有部分研究。Ruan 等^[6]利用核磁共振技术对面团(含水率 12%~45%)中的水分进行研究, 分别用离散和连续模型对 T_2 进行了分析; 在离散模型中, 发现了 3 组不同弛豫时间的质子; 在连续模型中, 当面团含水率 $\geq 23\%$ 时, 出现了 5 组质子。Doona 和 Baik^[7]研究认为, 在含水率为 41.1%的模型面团中, 水分以不同形态存在, 这是因为水分与不同的成分结合或者与束缚水以不同的方式交换; 其中, 水与淀粉的作用对面团中水分子的流动性起主导作用。Assifaoui 等^[8]采用 LF-NMR 研究了饼干面团中水的流动性, 根据 T_2 将水分分为 2 个部分, T_{21} 约为 2 ms, 表示淀粉内部的水或与面筋蛋白紧密结合的水; T_{22} 约为 12 ms, 表示大分子间的水, 这部分水流动性较大, 易受面团含水率、蔗糖含量和温度变化的影响。林莹等^[9]采用 DSC 技术研究了变性淀粉对冷冻面团可冻结水含量的影响。林向阳和陈卫江等^[10-11]利

收稿日期: 2015-01-29 修订日期: 2015-04-07

基金项目: 公益性行业(农业)科研专项经费资助(201303070); 现代农业产业技术体系建设专项(CARS-03)

作者简介: 刘锐, 男, 安徽利辛人, 博士生, 研究方向为谷物加工与综合利用。北京 中国农业科学院农产品加工研究所, 100193。

Email: liurui891106@163.com

*通信作者: 魏益民, 男, 汉, 陕西咸阳人, 博士, 教授, 研究方向为食品科学与工程。北京 中国农业科学院农产品加工研究所, 100193。

Email: weiyimin36@hotmail.com

用核磁共振及成像技术研究了面团（含水率 45%）形成过程中水分的迁移变化，并根据水分形态和分布确定面团的加水量、形成时间及面筋形成程度。Esselink 等^[12]通过流变仪、NMR、扫描电镜观察（scanning electron microscopy, SEM）研究发现，含水率为 56%的生面团压片后，内部结构变劣，黏聚性降低，水分流动性增加；成型后内部结构变得致密， T_2 降低，水分流动性下降。Chen 等^[13]采用 NMR 弛豫技术研究了面包在储藏期间水分的迁移，在面包储藏过程中， T_{21} （流动性最差的水）质子密度增大，而 T_{23} （流动性最好的水）时间和对应的质子密度下降，结合 T_1 的降低，表明面包体系中水分流动性降低。Lai 等^[14]利用核磁共振成像（magnetic resonance imaging, MRI）技术研究了面条在煮制和储藏过程中水分的分布和迁移，并发现面条在储藏过程中的硬度变化与面条中水分的迁移有关。

与传统含水率 50%左右的面团不同，工业化面条面团是一种含水率仅为 32%~35%，所含面筋并不连续的松散面团，只有在复合压延后，面筋碎片才形成连续的网络结构^[15]。理想的面条面团要求吸水适当、均匀，颗粒松散、粒度大小一致，面筋黏弹性和延展性适宜^[16-18]。然而，关于低水分面条面团中的水分形态和分布研究较少，真空度与和面时间对面团中水分状态的影响尚不明确。NMR 和 DSC 2 种技术的测定结果也缺乏系统的比较分析。

为了解低水分面条面团中水分的存在状态，明确真空度与和面时间对水分状态的影响，本研究以 3 种质量类型小麦品种磨制的面粉为材料，采用真空和面制作面团（含水率 35%），采用 LF-NMR 和 DSC 技术测定不同真空度和搅拌时间下低水分面条面团中水分的形态和分布，并进一步分析 2 种技术测定水分形态结果的相关性，以期为优化和面工艺和调整产品特

性，选择水分形态分析方法，深入认识制面过程中水分的作用提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验选用的济麦 20、宁春 4 号、济麦 22 为中国小麦主栽品种，2012 年收获籽粒，分别由山东省农业科学院作物研究所（济麦系列）、内蒙古巴彦淖尔市农牧业科学研究院（宁春 4 号）提供。小麦籽粒清理后，测定含水率和硬度。润麦参照 NY/T 1094.1-2006，根据籽粒硬度确定润麦加水量，硬麦为 16.5%，中硬为 15.5%。润麦时间为 24 h，采用 Buhler MLU 202 实验磨制粉，出粉率约 70%。

小麦粉质量测定方法：灰分、蛋白质含量采用 Perten DA 7200 型近红外分析仪测定，参照小麦粉灰分含量测定：近红外法（GB/T 24872-2010）^[19]、小麦粉粗蛋白质含量测定：近红外法（GB/T 24871-2010）^[20]。粉质参数采用 Brabender 827504 型粉质仪测定，参照小麦粉面团的物理特性-吸水量和流变学特性测定：粉质仪法（GB/T 14614-2006）^[21]。拉伸参数采用 Brabender 860033/002 型拉伸仪测定，参照小麦粉面团的物理特性-流变学特性测定：拉伸仪法（GB/T 14615-2006）^[22]。淀粉糊化特性采用 Brabender MVAG803202 型微量快速黏度仪测定，参照小麦、黑麦及其粉类和淀粉糊化特性测定：快速黏度仪法（GB/T 24853-2010）^[23]。

试验用小麦粉的质量性状如表 1 所示。济麦 20 小麦粉的蛋白质和湿面筋含量较高，面团稳定时间、最大拉伸阻力、延伸性均明显大于其他 2 种小麦粉，属于强筋小麦粉^[24]；其淀粉糊化特性也与其他 2 种小麦粉有较大差异。宁春 4 号小麦粉的蛋白质和湿面筋含量低于济麦 22，而面团稳定时间和最大拉伸阻力明显大于济麦 22，两者均属于中筋小麦粉。

表 1 试验用小麦粉质量性状
Table 1 Flour quality properties of wheat cultivars

小麦粉 Wheat flours	蛋白质质量分数 Protein content/%	湿面筋 Gluten content/%	稳定时间 Stability/min	最大拉伸阻力 Max. resistance/EU	延伸性 Extensibility/mm	峰值黏度 Peak viscosity/BU	崩解值 Breakdown/BU
济麦 22 Jimai 22	13.3	32.40	1.9	128.1	168.4	451	56
宁春 4 号 Ningchun 4	12.1	28.98	5.2	231.3	163.4	459	128
济麦 20 Jimai20	15.2	33.08	23.4	813.9	186.0	563	100

1.2 主要仪器与设备

真空和面机（河南东方面机集团有限公司）；JMTD-168/140 试验面条机（北京东方孚德技术发展中心）；Q-200 型差示扫描量热仪（美国 TA 仪器公司）；NMI 20-030H-I 核磁共振成像与分析系统（上海纽迈电子科技有限公司）；MLU 202 实验磨（瑞士 Buhler 公司）；DA 7200 型近红外分析仪（瑞典 Perten 公司）；827504 型粉质仪（德国 Brabender 公司）；860033/002 型拉伸仪（德国 Brabender 公司）；MVAG803202 型微量快速黏度仪（德国 Brabender 公司）。

1.3 和面试验设计

准确称量 1 000 g 小麦粉于真空和面机中，加入适量蒸馏水，控制面团最终含水率为 35%，启动和面机；先低速搅拌（70 r/min）1 min，然后高速（120 r/min）搅拌 3 min，再低速（70 r/min）搅拌设计的时间；真空泵在低速搅拌 1 min 后启动。

作者前期研究结果表明，和面最优真空度为 0.06 MPa，常压和面或过高的真空度均会导致面条质量下降；真空和面时间最佳设置为 8 min^[25]。据此，真空度及

和面时间的组合设计如表 2 所示。和面时间固定为 8 min 时,即低速 1 min、高速 3 min、再低速 4 min,真空度设置为 0、0.06、0.09 MPa;真空度固定为 0.06 MPa 时,和面时间设置为 4、8、12 min。

表 2 试验设计		
Table 2 Experimental design		
试验处理 Treatments	真空度 Vacuum degree/MPa	和面时间 Mixing time/min
1	0	8(1+3+4)
2	0.06	8(1+3+4)
3	0.09	8(1+3+4)
4	0.06	4(1+3+0)
5	0.06	12(1+3+8)

注:括号中表示低速和面时间+高速和面时间+低速和面时间。
Note: Numbers in brace indicated low-speed mixing time + high-speed mixing time + low-speed mixing time.

1.4 低场脉冲核磁共振 (LF-NMR) 分析

将调制后的松散面团在试验面条机上压延成厚 4~5 mm 的面片;先在 4.0 mm 轴间距处直接压 1 次,再对折压 2 次。将面片裁切成边长约 2 mm 的正方形,放入直径 30 mm 的核磁共振专用试管,然后置于永久磁场(磁场强度为 0.5 T)中心位置的射频线圈的中心,利用 Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) 脉冲序列进行扫描,测定样品的自旋-自旋弛豫时间 T_2 。参数设置:采样点数 TD=10 004,采样频率 SW=100.00 kHz,采样间隔时间 TW=500 ms,回波个数 Echo Count=1 000,回波时间 Echo Time=100 μ s,累加次数 NS=64。检测结束后保存数据,然后进入 T_2 反演程序得出面团样品 T_2 弛豫时间反演谱图。 T_2 反演谱图中不同波峰代表水分的不同形态,各峰所覆盖范围信号幅值的总值表示对应形态水分的数量,以每个峰的积分面积占总峰面积的百分比表示面团中不同形态水分的相对含量^[6,26]。按照 T_2 值的大小,分别记为 T_{21} 、 T_{22} 、 T_{23} ($T_{21}<T_{22}<T_{23}$)。弛豫时间越短,表明水与底物结合越紧密;弛豫时间越长,说明水分自由度越大^[4-6]。每个样品重复测定 2 次,结果用平均值±标准差表示。

1.5 差示量热扫描 (DSC) 分析

将调制后的松散面团在试验面条机上压延成约 1~2 mm 厚的面片;先在 4.0 mm 辊间距直接压 1 次、对折压 2 次,再在 3.0、2.0、1.0 mm 辊间距上分别压一次。精确称取 20 mg 左右,小心置于铝制坩埚中(紧贴底部),密封,放到提前用钢校对的 DSC 仪器的样品支持器上。以密封的空坩埚为对照,在流速为 40 mL/min 的氮气气氛保护下,以 5℃/min 从室温 (20℃) 降至 -40℃,然后再以 5℃/min 升温至 40℃,得到如图 1 所示的 DSC 分析曲线,记录结晶和融化过程中的焓变和温度。每个样品重复测定 2 次,结果用平均值±标准差表示。

水分形态分析:假设面团中水的热焓值 ΔH_0 与纯水的相同,即 334 J/g,则从 DSC 图上 0℃ 附近吸收热量的焓变 ΔH ,即可计算出可冻结水 (W_{fro}) 的百分比^[5]。

$$W_{\text{fro}} = \Delta H / \Delta H_0 \times 100\%$$

式中: ΔH 为由面团 DSC 测得吸热峰面积计算的单位质量焓变, J/g; ΔH_0 为纯水的单位质量焓变, J/g。

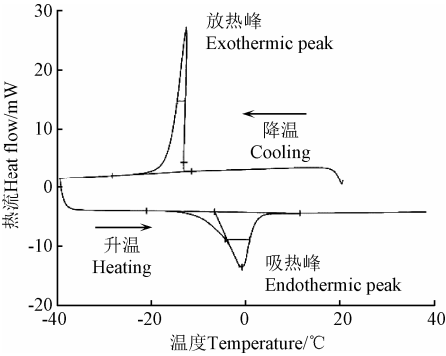


图 1 面团的差示量热扫描 (DSC) 分析结果
Fig.1 Differential scanning calorimetry (DSC) analysis of water in sheeted noodle dough

非冻结水百分比 (W_{nf}) 由总含水率减去可冻结水百分比而得。

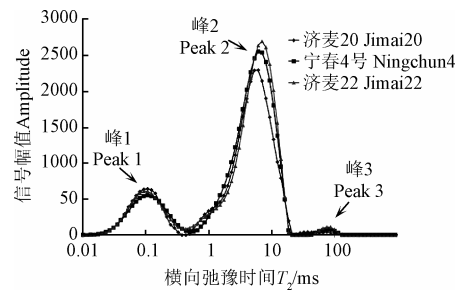
1.6 统计分析

采用 Excel 2007 进行数据整理和图表绘制。采用 SPSS 16.0 中的 One-Way ANOVA 程序对不同处理条件下得到的试验数据进行方差分析, LSD 法进行多重比较; Bivariate Correlations 程序进行相关分析,采用 Pearson 相关系数、Two-tailed 显著性检验。

2 结果与分析

2.1 低场核磁共振 (LF-NMR) 分析低水分面条面团的水分形态

图 2 为 3 种小麦粉在 0.06 MPa 真空条件下搅拌 8 min 制作的面团水分的 T_2 反演图。图中每个曲线上都有 3 个波峰,代表着样品中水分存在的 3 种形态。 T_{21} (0.01~0.44 ms) 表示深层结合水,主要是与淀粉或面筋蛋白紧密结合的水; T_{22} (0.49~21.54 ms) 表示弱结合水,流动性介于深层结合水和自由水之间,此部分水结合于蛋白质、淀粉等大分子之间; T_{23} (32.75~151.99 ms) 表示自由水^[13,27-28]。如图 2 所示, T_{22} 的峰为主峰,其信号幅值占总信号的 80%左右;表明在面筋形成较为完善的面条面团中,水分的主要存在形态为弱结合水。从图中还可以看出,3 种小麦粉面团的水分形态及分布存在差异,济麦 20 面团的 T_{22} 峰值时间 (5.74 ms) 小于济麦 22 (6.60 ms), 宁春 4 号 (6.36 ms) 介于济麦 20 和济麦 22 之间;济麦 20 面团的 T_{22} 信号幅值显著小于宁春 4 号和济麦 22, 而其 T_{21} 信号幅值显著较大 ($P<0.05$)。结果表明,济麦 20 面团的水分流动性最弱,水分与其他组分的结合更为紧密。Umbach 等^[29]研究认为,面团中水与蛋白质的结合比与淀粉的结合更为紧密。济麦 20 属于强筋小麦,蛋白质和湿面筋含量高,面筋网络致密,对水分的束缚能力强,因此制作的面团中水分自由度低。3 种小麦粉面团水分状态的差异也可能是由淀粉特性的不同导致的, Doona 和 Baik^[7]研究认为,水与淀粉的作用对面团中水分的流动性起决定作用。其中具体原因及作用机制还需要进一步的研究和确证。



注：0.06 MPa 真空度下搅拌 8 min。
Note: Mixing for 8 min at vacuum degree of 0.06 MPa.

图 2 3 种小麦粉制作的低水分面团水分横向弛豫时间 T_2 反演图
Fig.2 Water inversion results of transverse relaxation times T_2 in sheeted noodle doughs from three wheat flours

真空度对低水分面条面团 T_2 及对应峰面积 A_2 的影响结果如表 3 所示。真空度对 T_{21} 、 T_{22} 、 A_{23} 无显著影响 ($P>0.05$)。对于济麦 22，真空度 0.06 MPa 条件下制作的面团 T_{23} 显著小于非真空和面 ($P<0.05$)。对于济麦 20

和宁春 4 号，真空 (0.06、0.09 MPa) 和面制作的面团 A_{21} 显著高于非真空和面，而 A_{22} 显著低于非真空和面 ($P<0.05$)。上述结果表明，真空度为 0.06 MPa 时，面团中的水分与其他组分结合较为紧密，水分自由度较低。

和面时间对面团 T_2 及对应峰面积 A_2 的影响结果如表 4 所示。和面时间对 T_{21} 、 T_{22} 、 A_{23} 无显著影响 ($P>0.05$)。对于济麦 20，和面 8 min 制作的面团 T_{23} 和 A_{22} 显著小于和面 4 min 制作的面团，而其 A_{21} 则显著大于 4 min 面团 ($P<0.05$)。对于宁春 4 号，较长和面时间 (12 min) 制作的面团 A_{21} 显著小于 4 min 和面，而其 A_{22} 则显著较大 ($P<0.05$)。对于济麦 22，和面 8 min 制作的面团 A_{21} 显著大于其他和面时间，而其 A_{22} 较小。结果表明，和面时间为 8 min 时，济麦 20 和济麦 22 面团中水分流动性较低，和面时间不足 (4 min) 或和面过度 (12 min) 均会导致水分流动性的增加；而对于宁春 4 号，随着和面时间延长，面团中深层结合水 (T_{21}) 减少，弱结合水 (T_{22}) 增加。

表 3 真空度对面团水分弛豫时间 T_2 及对应峰面积的影响

Table 3 Effects of vacuum degree on relaxation times T_2 and populations of sheeted noodle dough

小麦粉 Wheat flours	真空度 Vacuum degree/MPa	深层结合水横向 弛豫时间 T_{21}/ms	弱结合水横向 弛豫时间 T_{22}/ms	自由水横向 弛豫时间 T_{23}/ms	深层结合水峰 面积百分比 $A_{21}/\%$	弱结合水峰面积 百分比 $A_{22}/\%$	自由水峰面积 百分比 $A_{23}/\%$
济麦 20 Jimai20	0	0.10±0.01a	6.14±0a	87.82±17.22a	18.13±0.33b	80.61±0.57a	1.27±0.24a
	0.06	0.12±0.01a	5.74±0.56a	76.02±8.66a	19.43±0.49a	79.25±0.41b	1.32±0.06a
	0.09	0.11±0a	6.14±0a	86.97±10.25a	19.05±0.11a	79.76±0.22b	1.19±0.11a
宁春 4 号 Ningchun4	0	0.12±0.01a	6.14±0a	76.38±14.98a	17.09±0.33b	81.82±0.41a	1.09±0.17a
	0.06	0.10±0.01a	6.36±0.46a	70.72±6.97a	18.13±0.11a	80.68±0.30b	1.19±0.19a
	0.09	0.12±0.01a	6.60±0.65a	75.65±0a	18.35±0.19a	80.38±0.14b	1.27±0.05a
济麦 22 Jimai22	0	0.09±0a	6.14±0a	86.97±6.54a	18.01±0.35b	80.74±0.24a	1.25±0.11a
	0.06	0.10±0.01a	6.60±0.53a	75.65±0b	18.31±0.30ab	80.29±0.27a	1.40±0.06a
	0.09	0.09±0a	6.60±0.65a	87.82±17.22ab	18.84±0.31a	79.84±0.53a	1.32±0.22a

注：同一列不同小写字母表示 $P<0.05$ 水平上差异显著，下同。和面时间为 8 min。
Note: Different letters within columns are significantly different at $P<0.05$, the same below. Mixing time was fixed at 8 min.

表 4 和面时间对面团水分弛豫时间 T_2 及对应峰面积的影响

Table 4 Effects of mixing time on T_2 relaxation times and populations of sheeted noodle dough

小麦粉 Wheat flours	和面时间 Mixing time/min	深层结合水横向 弛豫时间 T_{21}/ms	弱结合水横向 弛豫时间 T_{22}/ms	自由水横向 弛豫时间 T_{23}/ms	深层结合水峰 面积百分比 $A_{21}/\%$	弱结合水峰 面积百分比 $A_{22}/\%$	自由水峰 面积百分比 $A_{23}/\%$
济麦 20 Jimai20	4	0.11±0a	6.14±0a	100.00±0a	18.32±0.24b	80.49±0.20a	1.19±0.04a
	8	0.12±0.01a	5.74±0.56a	76.02±8.66b	19.43±0.49a	79.25±0.41b	1.32±0.06a
	12	0.11±0a	6.14±0a	81.31±8.01ab	18.75±0.38ab	80.02±0.52ab	1.23±0.15a
宁春 4 号 Ningchun4	4	0.11±0a	6.60±0.65a	87.82±17.22a	18.89±0.34a	79.90±0.16b	1.21±0.18a
	8	0.10±0.01a	6.36±0.46a	70.72±6.97a	18.13±0.11ab	80.68±0.30ab	1.19±0.19a
	12	0.11±0a	6.60±0.65a	87.82±17.22a	17.71±0.43b	81.19±0.33a	1.10±0.10a
济麦 22 Jimai22	4	0.10±0.01a	6.14±0a	87.82±17.22a	17.71±0.06b	80.90±0.26ab	1.39±0.33a
	8	0.10±0.01a	6.60±0.53a	75.65±0a	18.31±0.30a	80.29±0.27b	1.40±0.06a
	12	0.11±0a	6.60±0.65a	76.38±14.98a	17.39±0.13b	81.25±0.28a	1.37±0.15a

注：和面真空度为 0.06 MPa。
Note: Vacuum degree was fixed at 0.06 MPa.

2.2 差示量热扫描 (DSC) 分析低水分面条面团的水分形态

不同真空度、和面时间制作的面团中水分融化焓变、可冻结水和非冻结水的测定结果如表 5、6 所示。由表 5 可知，真空度对济麦 22 面团中可冻结水和非冻结水含量

均无显著影响 ($P>0.05$)。对于济麦 20，真空 (0.06、0.09 MPa) 和面制作的面团的水分融化焓变、可冻结水含量显著低于非真空和面。对于宁春 4 号，0.06 MPa 真空度下制作的面团的水分融化焓变、可冻结水含量显著低于 0.09 MPa 的面团 ($P<0.05$)。整体分析，合适

的真空度 (0.06 MPa) 和面, 其面团中可冻结水百分比相对较低。

由表 6 可知, 和面时间对非冻结水含量无显著影响。对于济麦 20, 和面 8 min 制作的面团水分融化焓变和可冻结水含量显著低于和面 4 min 制作的面团。对于济麦 22, 和面 8 min 制作的面团水分融化焓变和可冻结水含量显著低于和面 12 min 制作的面团 ($P<0.05$)。整体来看, 和面时间为 8 min 时, 面团中可冻结水含量较低, 表明此时水分流动性较低, 而和面时间不足或和面过度均可能导致较高的水分流动性。

表 5 真空度对面团水分融化焓变、可冻结水、非冻结水的影响
Table 5 Effects of vacuum degree on melt enthalpy change, freezable water and non-freezable water in sheeted noodle dough

小麦粉 Wheat flours	真空度 Vacuum degree/MPa	融化焓变 $\Delta H/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	可冻结水百分比 Freezable water content/%	非冻结水百分比 Non-freezable water content/%
济麦 20 Jimai20	0	41.43±0.21a	12.40±0.06a	20.30±0.78a
	0.06	35.28±1.41b	10.56±0.42b	21.94±1.75a
	0.09	37.32±1.39b	11.17±0.42b	21.03±0.48a
宁春 4 号 Ningchun4	0	39.96±0.35ab	11.96±0.11ab	18.29±0.59a
	0.06	38.81±0.41b	11.62±0.12b	18.17±1.35a
	0.09	40.70±1.13a	12.19±0.34a	17.00±1.45a
济麦 22 Jimai22	0	40.16±1.84a	12.02±0.55a	18.96±2.14a
	0.06	38.34±2.81a	11.48±0.70a	17.97±0.01a
	0.09	38.78±0.18a	11.61±0.05a	17.96±0.76a

注: 和面时间为 8 min。
Note: Mixing time was fixed at 8 min.

表 6 和面时间对面团水分融化焓变、可冻结水、非冻结水的影响
Table 6 Effects of mixing time on melt enthalpy change, freezable water and non-freezable water in sheeted noodle dough

小麦粉 Wheat flours	和面时间 Mixing time/min	融化焓变 $\Delta H/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	可冻结水百分比 Freezable water content/%	非冻结水百分比 Non-freezable water content/%
济麦 20 Jimai20	4	39.91±0.16a	11.95±0.05a	20.60±1.21a
	8	35.28±1.41b	10.56±0.42b	21.94±1.75a
	12	38.57±0.41ab	11.55±0.12ab	20.95±0.84a
宁春 4 号 Ningchun4	4	38.37±0.10a	11.49±0.03a	18.04±0.78a
	8	38.81±0.41a	11.62±0.12a	18.17±1.35a
	12	38.71±0.83a	11.59±0.25a	18.45±1.40a
济麦 22 Jimai22	4	39.93±1.93ab	11.95±0.58ab	17.92±1.18a
	8	38.33±2.33b	11.48±0.70b	17.97±0.01a
	12	41.60±0.64a	12.46±0.19a	17.22±0.43a

注: 和面真空度为 0.06 MPa。
Note: Vacuum degree was fixed at 0.06 MPa.

2.3 LF-NMR 和 DSC 测得水分状态结果的相关分析

LF-NMR 和 DSC 2 种技术分析低水分面条面团中的水分状态, 结果的相关性分析如表 7 所示。DSC 测得的可冻结水 W_{fzo} 与 LF-NMR 测得的横向弛豫时间峰面积 A_{21} 极显著负相关 ($r=-0.726$, $P<0.01$), 与 A_{22} 极显著正相关 ($r=0.695$, $P<0.01$)。非冻结水 W_{nf} 与横向弛豫时间 T_{22} 和峰面积 A_{22} 显著负相关, 相关系数分别为 -0.714 ($P<0.01$) 和 -0.520 ($P<0.05$); 与峰面积 A_{21} 显著正相关 ($r=0.564$, $P<0.05$)。结果表明, 尽管 LF-NMR 和 DSC 2 种技术的测定原理不同, 但分析水分状态的结果具有一致性; LF-NMR 测得的弱结合水峰面积百分比 A_{22} 与 DSC 测得的可冻结水百分比具有相同的变化趋势, 而深层结合水峰面积百分比 A_{21} 与非冻结水百分比具有相同的变化趋势。

表 7 DSC 和 LF-NMR 测定面条面团中水分状态结果的相关分析
Table 7 Correlation analysis of results of water state in sheeted noodle dough measured by LF-NMR and DSC

	深层结合水横向弛豫时间 T_{21}	弱结合水横向弛豫时间 T_{22}	自由水横向弛豫时间 T_{23}	深层结合水峰面积百分比 A_{21}	弱结合水峰面积百分比 A_{22}	自由水峰面积百分比 A_{23}
可冻结水百分比 Freezable water content W_{fzo}	-0.204	0.104	0.124	-0.726**	0.695**	0.044
非冻结水百分比 Non-freezable water content W_{nf}	0.181	-0.714**	0.291	0.564*	-0.520*	-0.173

注: * 表示在 $P<0.05$ 水平上显著, ** 表示在 $P<0.01$ 水平上显著。
Note: * represents significance at $P<0.05$ level, ** represents significance $P<0.01$ level.

3 讨论

本试验研究了真空度对低水分面条面团中水分形态和分布的影响。LF-NMR 和 DSC 测定结果均表明, 0.06 MPa 真空和面会降低面团中水分的流动性, 促进水分结构化。作者前期研究了真空和面对低水分面团结构特性的影响, 结果表明, 采用 0.06 MPa 真空和面可以改善面团质地, 使面团内部结构更加致密, 面筋形成更为充分、均匀^[30]。2 个研究从不同角度表明, 适度的真空和面, 可以促进水分与面筋蛋白的相互作用, 有利于面团结构的形成。本研究结果还表明, 非真空或过高真空度均可能导致面团中水分自由度的增加, 这也与前期所得到“最佳真空度为 0.06 MPa”的结果一致^[25]。

本研究分析了和面时间对低水分面条面团中水分形态和分布的影响。除宁春 4 号外, 而其他 2 种小麦粉面团的 LF-NMR 和 DSC 分析结果均表明, 和面时间为 8 min 时, 面团中水分流动性较低, 而和面时间不足或和面过度均可能导致水分流动性的增加; 这与前期所得“最佳和面时间为 7.2 min”的结果相对应^[25]。这是由于和面时间短会导致水分分布不均匀, 面筋蛋白水合不充分; 和面时间过长, 机械能输入较多, 导致面团温度升高, 面筋延展过度, 持水能力降低。宁春 4 号的分析结果与其他 2 个小麦粉略有不同, 即随着和面时间延长, 其面团中深层结合水减少, 弱结合水增加。这可能是因为宁春 4 号蛋白质和湿面筋含量低、筋力强, 在较短的搅拌时间内, 面筋蛋白即完成吸水^[11]; 继续搅拌, 在机械外力作用下, 物料不断相互撞击、摩擦, 面筋网络中紧密结合的水开始缓慢游离出来。宁春 4 号面筋筋力强, 对水的结合和保持能力强, 因此搅拌至 8 min 时, 差异并不显著; 搅拌至 12 min, 面团中的水分状态与 4 min 时表现出显著差异 ($P<0.05$) (表 4)。

用 LF-NMR 和 DSC 分析面团中的水分状态, 其测定结果具有一定的相关性 ($P<0.05$)。其中, 弱结合水横向弛豫时间 T_{22} 与非冻结水百分比 W_{nf} 高度负相关 ($r=-0.714$)。 T_{22} 反映的是弱结合水的结合程度, T_{22} 的降低表明这部分水结合地更为紧密; 而非冻结水是指在测试温度范围内未发生相变、与高分子物质结合紧密的一部分水; 因此 T_{22} 的降低可能会引起非冻结水的增多。

A_{21} 表示面团中深层结合水的百分比, 这部分水主要存在于淀粉粒内部, 不易冻结^[27], 故而与 DSC 测试结果中的非冻结水百分比呈显著正相关 ($r=0.564$, $P<0.05$)。LF-NMR 操作方法简单快速, 精确度高, 重复性好, 能够保持样品的完整性, 且测量结果受样品形状、大小的影响较小, 是一种便捷、有效、无损的测定分析方法^[31]。LF-NMR 还具有可成像的优势, 可以直接观察到样品内部不同切层的质子密度图像, 对于分析物质结构特性有重要意义。而 DSC 是通过样品中水的结晶行为反映水分结合状况, 并不能提供关于食品中结合水物理状态的直接信息, 并且在测定过程中, 降温 and 加热可能会导致一些物理、化学变化, 不能精确反映体系的水分结合特征。本研究还可以看出, LF-NMR 技术灵敏度更高, 提供的水分状态信息也更为详细。通过 LF-NMR 可以分析出真空度对济麦 22 面团 T_{23} 、 A_{21} 有显著影响, 以及和面时间对宁春 4 号面团 A_{21} 、 A_{22} 有显著影响; 而 DSC 分析结果却表明, 真空度对济麦 22 面团的水分结合状态以及和面时间对宁春 4 号面团的水分结合状态无显著影响。

4 结 论

1) 在含水率为 35% 的面条面团中, 水分主要以弱结合水形态存在, 占总水分的 80% 左右。蛋白质含量和面团强度不同的小麦粉, 其面团中水分形态及分布存在差异, 强筋小麦济麦 20 制作的面团中水分自由度较低。

2) 0.06 MPa 真空和面, 可以促进水分与面筋蛋白的相互作用, 降低面团中水分子流动性, 促进水分结构化; 而非真空或过高真空度均会导致面团中水分自由度增加。

3) 对于济麦 20 和济麦 22, 和面时间为 8 min 时, 面团中水分流动性较低, 和面时间不足或和面过度均会导致水分流动性的增加。而宁春 4 号的蛋白质和湿面筋含量低, 和面 4 min 时面团水分自由度较低; 继续搅拌, 深层结合水减少, 弱结合水增多。

4) 采用低场核磁共振 (low-field nuclear magnetic resonance, LF-NMR) 和差示量热扫描 (differential scanning calorimetry, DSC) 测得面团中水分状态的结果具有一致性。LF-NMR 测得弱结合水峰面积百分比与 DSC 测得的可冻结水百分比具有相同的变化趋势 ($r=0.695$), 且深层结合水峰面积百分比与非冻结水百分比具有相同的变化趋势 ($r=0.564$)。LF-NMR 技术具有准确、灵敏、便捷、无损的优势, 是分析食品中水分形态和分布的优选技术。

[参 考 文 献]

- [1] 刘锐, 魏益民, 张影全, 等. 谷蛋白大聚体在小麦加工中的作用[J]. 中国粮油学报, 2014, 29(1): 119—122.
Liu Rui, Wei Yimin, Zhang Yingquan, et al. Review on effects of glutenin macropolymer on wheat processing quality[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2014, 29(1): 119—122. (in Chinese with English abstract)
- [2] Schiraldi A, Fessas D. The role of water in dough formation and bread quality, in Breadmaking: Improving quality (Second edition) (ed Cauvain S P)[M]. Cambridge: Woodhead Publishing, 2012: 352—369.

- [3] Hou G G, Otsubo S, Okusu H, et al. Noodle processing technology, in Asian noodles: Science, technology, and processing (ed Hou G Gary)[M]. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc. 2010: 99—140.
- [4] 张绪坤, 祝树森, 黄俭花, 等. 用低场核磁分析胡萝卜切片干燥过程的内部水分变化[J]. 农业工程学报, 2012, 28(22): 282—287.
Zhang Xukun, Zhu Shusen, Huang Jianhua, et al. Analysis on internal moisture changes of carrot slices during drying process using low-field NMR[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2012, 28(22): 282—287. (in Chinese with English abstract)
- [5] 魏益民, 张波, 陈锋亮. 食品挤压理论与技术 (下卷) [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2011.
- [6] Ruan R R, Wang X, Chen P L, et al. Study of water in dough using nuclear magnetic resonance[J]. Cereal Chemistry, 1999, 76(2): 231—235.
- [7] 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): 257—262.
- [8] Assifaoui A, Champion 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.
- [9] 林莹, 辛志平, 古碧, 等. 不同变性淀粉对冷冻面团热力学特性的影响[J]. 食品工业科技, 2012, 33(5): 59—62.
Lin Ying, Xin Zhiping, Gu Bi, et al. Effect of different kinds of modified starch on calorimetric parameters of frozen dough[J]. Science and Technology of Food Industry, 2012, 33(5): 59—62. (in Chinese with English abstract)
- [10] 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.
Lin Xiangyang, Chen Weijiang, He Chengyun, et al. Study on industrial dough formation by using NMR and MRI technique[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2006, 21(6): 163—167. (in Chinese with English abstract)
- [11] 陈卫江, 林向阳, 阮榕生, 等. 核磁共振及其成像技术研究面粉吸水率及其形成过程[J]. 食品科学, 2006, 27(11): 124—129.
Chen Weijiang, Lin Xiangyang, Ruan Rongsheng, et al. Study on the absorbability and formation of flour with NMR and MRI techniques[J]. Food Science, 2006, 27(11): 124—129. (in Chinese with English abstract)
- [12] Esselink E, Aalst H, Maliepaard M, et al. Impact of industrial dough processing on structure: A rheology, nuclear magnetic resonance, and electron microscopy study[J]. Cereal Chemistry, 2003, 80(4): 419—423.
- [13] Chen P L, Long Z, Ruan R. Nuclear Magnetic Resonance studies of water mobility in bread during storage [J]. LWT—Food Science and Technology, 1997, 30(2): 178—183.
- [14] Lai H M, Hwang S C. Water status of cooked white salted noodles evaluated by MRI[J]. Food Research International, 2004, 37(10): 957—966.
- [15] 刘锐, 卢洋洋, 邢亚楠, 等. 双轴卧式和面机的和面效果及其对面条质量的影响[J]. 农业工程学报, 2013, 29(21): 264—270.
Liu Rui, Lu Yangyang, Xing Yanan, et al. Mixing effects and noodles quality of differential horizontal mixers with double shafts[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2013, 29(21): 264—270. (in Chinese with English abstract)
- [16] 陆启玉. 挂面生产工艺与设备[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [17] 沈群. 挂面生产配方与工艺[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.

- [18] Fu B X. Asian noodles: history, classification, raw materials, and processing[J]. Food Research International, 2008, 41(9): 888—902.
- [19] GB/T 24872-2010, 小麦粉灰分含量测定: 近红外法[S].
- [20] GB/T 24871-2010, 小麦粉粗蛋白质含量测定: 近红外法[S].
- [21] GB/T 14614-2006, 小麦粉 面团的物理特性-吸水性和流变学特性的测定: 粉质仪法[S].
- [22] GB/T 14615-2006, 小麦粉 面团的物理特性-流变学特性的测定: 拉伸仪法[S].
- [23] GB/T 24853-2010, 小麦、黑麦及其粉类和淀粉糊化特性测定: 快速黏度仪法[S].
- [24] GB/T 17892-1999, 优质小麦-强筋小麦[S].
- [25] 刘锐, 任晓龙, 邢亚楠, 等. 真空和面工艺对面条质量的影响及参数优化[J/OL]. 中国粮油学报, <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.2864.TS.20150505.0812.011.html>. Liu Rui, Ren Xiaolong, Xing Yanan. Effect of vacuum mixing on the noodles quality properties and optimization of its process parameters[J/OL]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.2864.TS.20150505.0812.011.html>. (in Chinese with English abstract)
- [26] 叶晓枫, 韩永斌, 赵黎平, 等. 冻融循环下冷冻非发酵面团品质的变化及机理[J]. 农业工程学报, 2013, 29(21): 271—278. Ye Xiaofeng, Han Yongbin, Zhao Liping, et al. Quality changes and mechanism of frozen non-fermented dough upon consecutive freeze-thaw cycles[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2013, 29(21): 271—278. (in Chinese with English abstract)
- [27] Lu Z, Seetharaman K. ^1H Nuclear magnetic resonance (NMR) and differential scanning calorimetry (DSC) studies of water mobility in dough systems containing barley flour[J]. Cereal Chemistry, 2013, 90(2): 120—126.
- [28] 薛雅萌, 赵龙, 李保国. 低场核磁共振法测定热烫面团水分迁移特性及超微结构分析[J]. 食品科学, 2014, 35(19): 96—100. Xue Yameng, Zhao Long, Li Baoguo. Moisture migration and ultrastructure of hot-water dough as studied with LF-NMR and SEM[J]. Food Science, 2014, 35(19): 96—100. (in Chinese with English abstract)
- [29] Umbach S L, Davis E A, Gordon J, et al. Water self-diffusion coefficients and dielectrics determination for starch-gluten-water mixture by microwave and by conventional methods[J]. Cereal Chemistry, 1992, 69(6): 637—642.
- [30] 刘锐, 张波, 张影全, 等. 基于红外显微成像和扫描电镜的真空和面效果分析[C]//杭州: 中国食品科学技术学会第十一届年会论文摘要集, 2014: 465—466. Liu Rui, Zhang Bo, Zhang Yingquan, et al. Effect of vacuum mixing on dough texture characteristics with ATR-FTIR micro-spectroscopy and scanning electron microscopy[C]// Hangzhou: Abstracts of 11th Annual Meeting of CIFST, 2014: 465—466. (in Chinese with English abstract)
- [31] 郭婷, 何新益, 邓放明, 等. 利用 LF-NMR 探讨冻融处理影响甘薯膨化产品品质的机理[J]. 农业工程学报, 2013, 29(17): 279—285. Guo Ting, He Xinyi, Deng Fangming, et al. Mechanism of freeze-thaw treatment influencing quality of puffing product for sweet potato using low-field nuclear magnetic resonance[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2013, 29(17): 279—285. (in Chinese with English abstract)

Water state and distribution in noodle dough using low-field nuclear magnetic resonance and differential scanning calorimetric

Liu Rui¹, Wu Liang¹, Zhang Yingquan¹, Zhang Heling¹, Zhang Bo¹, Huang Bolin², Wei Yimin^{1*}

(1. Institute of Agro- Products Processing Science and Technology, Chinese Academy of Agriculture Sciences/Key Laboratory of Agro-Products Processing, Ministry of Agriculture, Beijing 100193, China; 2. Shanghai Niumag Corporation, Shanghai 200333, China)

Abstract: Dough mixing is the key step in noodle production, which has a great influence on noodle quality and performance in subsequent processing. During the noodle dough mixing, there is a limited development of gluten due to low water addition (only 30%-37% moisture content), resulting in crumbly dough pieces. Studying the state and distribution of water in noodle dough has important implications for better understanding physical and chemical changes during dough mixing, illuminating the effect of water on noodle processing and providing the guidance for mixing technology optimization. In this study, 3 kinds of wheat flour with different qualities were used as test materials, and the noodle doughs (with the moisture content of 35%) were made by vacuum mixing at different vacuum degrees and mixing time. The state and distribution of water in sheeted noodle dough were determined by low-field nuclear magnetic resonance (LF-NMR) and differential scanning calorimetric (DSC). The correlation between the results of water state detected by the 2 techniques was also analyzed. The results showed that 3 spin-spin relaxation time constants, namely T_{21} , T_{22} and T_{23} , were identified by the LF-NMR experiments using the Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) pulse sequences. The second category of water (T_{22} , 0.49-21.54 ms) represented the less tightly bound water, and made up almost 80% of the total moisture in noodle dough. The gluten content and quality of wheat flour had influence on the state and distribution of water in noodle dough, and the mobility of water in dough from strong gluten wheat (Jimai 20) was lower than that from other 2 weak gluten wheats. According to the effects of vacuum degree on T_2 and its corresponding peak area, the vacuum mixing at 0.06 MPa may promote the interaction of water and gluten protein, and result in a decrease in the molecular mobility of water in noodle dough. And non-vacuum condition or excessive vacuum (0.09 MPa) could also increase the molecular mobility of water in dough. For Jimai 20 and Jimai 22, the mobility of water was low in noodle dough after being mixed for 8 min, and the mixing time of deficiency (4 min) or excess (12 min) could lead to significantly higher water mobility as evidenced by LF-NMR and DSC. While for the flour of Ningchun 4 with low protein and gluten content, the water mobility was low in dough after mixed for 4 min; with mixing time prolonging, the fraction of less mobile water decreased and the more mobile fraction increased. The results of water state in noodle dough measured by LF-NMR and DSC were consistent. The change tendency for the less tightly bound water (T_{22}) detected by LF-NMR was the same to that for freezable water detected by DSC, and the change tendency for the tightly bound water (T_{21}) was the same to that for non-freezable water. LF-NMR technique is accurate, sensitive, convenient and non-destructive, which is the preferred technique to analyze the state and distribution of moisture in food.

Key words: vacuum; mixing; nuclear magnetic resonance (NMR); differential scanning calorimetric (DSC); low moisture noodle dough; water state and distribution