

# 小麦粉成熟作用的研究

周世英 钟丽玉 王建永

(粮油系)

## 一、前言

新加工面粉同新收获小麦一样,其烘焙品质和流变学特性较差。但存放一定时间后,就会自然地得到一定程度的改善,这种现象称为小麦粉的成熟(maturation)或陈化(aging)。

关于小麦粉的熟化机理和化学改良剂的作用,在国内很少进行专门的研究,而国外已发表过许多研究报告。早在30年代, Balls<sup>[1]</sup>指出面粉的氧化改良涉及到蛋白质链间的二硫键。Jorgensen<sup>[2]</sup>首次报道了抗坏血酸对面团的改良作用。Melville<sup>[3]</sup>等证明脱氢抗坏血酸(DHA)是有效的改良成分。40年代, Munz<sup>[4]</sup>研究了溴酸盐的改良作用。60年代, Betty Sullivan<sup>[5]</sup>指出化学改良剂的氧化作用涉及巯基。Tsen, C.C.<sup>[6]</sup>则进一步研究了抗坏血酸的氧化作用机理及其与溴酸盐的增效作用, Wren 和 Meredish<sup>[7]</sup>用凝胶过滤法测定了小麦粉蛋白质的分子量分布。70年代, Yoneyama<sup>[8]</sup>等人把新加工的精白粉和全麦粉在空气或氮气中贮藏90天(温度30℃),测定了pH、带菌量、蛋白酶活性,偏磷酸溶解物的巯基和有机氮含量、抗坏血酸和脱氢抗坏血酸含量、脂肪过氧化物、可滴定酸度及一些流变学特性,实验结果证明,巯基变化最明显,并且与面团流变学特性及烘焙品质有关。

本文旨在前人研究的基础上对新加工面粉的熟化机理作进一步的探讨,着重研究贮藏初期蛋白质中巯基的变化及由此而引起的蛋白质组成分布的变化,结合面团流变学特性与面包烘焙试验,寻求面粉成熟的敏感性指标及加速熟化的方法,为使面粉能合理利用提供科学依据。

## 二、材料与方 法

### 1. 材料

- 1) 新加工上白粉 由无锡第一面粉厂生产
- 2) 新加工标准粉 由徐州面粉厂生产其成分如下(%):

名称	成分	水分	灰分	蛋白质	脂肪	酸度
上白粉		15.3	0.81	12.4	1.25	1.50
标准粉		—	0.899	10.92	1.52	—

将上白粉装入聚乙烯薄膜袋中,分别放在7℃、室温及35℃条件下贮藏。

### 2. 方法

本文1987年7月25日收到

2) 面团流变学特性 ①粉质测定 用 Brabender 粉质仪按照 AACC 方法 54—21<sup>[9]</sup>测定面团的吸水率、形成时间、稳定时间和衰减、②拉伸试验 用 Brabender 拉伸仪按照 AACC 方法 54—16<sup>[9]</sup>测定面团的抗拉阻力和延伸性。

2) 巯基(-SH)含量测定 称取 75mg 面粉,加 10ml 三羟甲基氨基甲烷(Tris)-甘氨酸(Gly)缓冲溶液(含 0.1% 乙二胺四乙酸, pH8.0),抽提 1~2h,过滤,取 1 ml 滤液与 4ml 0.5% 十二烷基磺酸钠(溶于 Tris-Gly 缓冲液中)和 0.05ml Ellman 试剂(5,5'-二硫-双-2-硝基苯甲酸溶于 Tris-Gly 缓冲溶液),混和均匀,在 412nm 处比色,以 1 ml Tris-Gly 缓冲液代替滤液作空白管,读取吸光值,按 Beveridge 方法<sup>[10]</sup>计算:

$$\text{巯基 } (\mu\text{mol/g}) = \frac{73.53 \times D \times A_{412}}{C}$$

式中

$A_{412}$ —在 412nm 处的吸光值

D—稀释因子(5.02)

C—样品浓度(mg/ml)

$$73.53 = \frac{10^6}{1.36 \times 10^4}, \text{ 其中 } 1.36 \times 10^4 \text{ 为摩尔吸收系数}$$

3) 蛋白质组分分布(用凝胶过滤法) 称取面粉 5g,加入十二烷基磺酸钠(SDS)1.5~2g(蛋白质与 SDS 之比应为 1:3~4),溶于 0.1M Tris-HCl 缓冲液(内含 0.6M NaCl, pH8.0) 100ml,在室温下置于磁力搅拌器上缓慢搅拌 17h,然后在高速离心机(25,000g)中离心 1h(10°C),上清液和沉淀分别用凯氏定氮法测定其蛋白质含量。

取上清液 1.5ml,小心地加到琼脂糖凝胶-4B(Sepharose-4B)或葡聚糖凝胶 G-200(Sephadex-G200)凝胶柱上,然后用缓冲液洗脱,流速为 12~14ml/h,同时用紫外分光光度计在 280nm 处检测,并联结记录仪,得到纵坐标为吸光值  $A_{280}$ 。横坐标为洗脱体积的洗脱曲线。

标准分子量的蛋白质与样品均在相同的条件下操作。

4) 烘焙试验 用贮藏 0、16 和 34 天的上白粉,按常规方法进行面包烘焙试验,然后用感官评分并测定其比容。

### 三、结果与讨论

#### 1. 新加工面粉自然熟化过程中流变学特性试验

##### 1) 粉质测定

表1 新加工上白粉自然熟化期间粉质曲线

贮藏条件	项目	水分 (%)	吸水率 (%)	面团形成时间 (min)	稳定值 (rain)	衰减 (BU)	附图
室温	三天	15.3	57.2	2.5	4.2	130	图 1 a
室温	九天	14.8	57.2	2.5	4.7	122	图 2 a
室温	十四天	14.6	57.3	2.5	5.0	120	图 3 a
35°C	九天	13.9	58.1	2.0	5.6	115	图 4 a
35°C	十四天	13.3	58.3	2.0	5.8	115	图 5 a
7°C	十四天	14.9	56.9	2.2	4.3	130	图 6 a

表2 新加工标准粉自然熟化期间粉质曲线

项目 贮藏天数	水分 (%)	吸水率 (%)	面团形成时间 (min)	稳定值 (min)	衰减 值 (BU)
室温三天	13.55	57.23	2.5	3.0	90
室温六天	13.70	56.67	3.0	3.0	80
室温十天	13.94	57.47	3.0	3.5	70
室温十三天	14.08	57.87	3.5	4.0	65

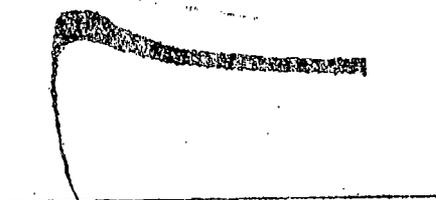


图1(a) 上白粉存放三天(室温)粉质曲线

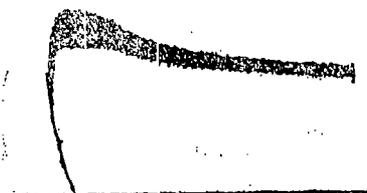


图2(a) 上白粉存放九天(室温)粉质曲线

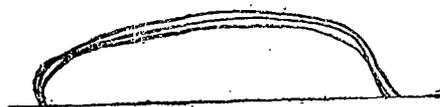


图1(b) 上白粉存放三天(室温)拉伸曲线

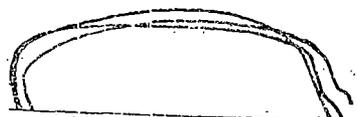


图2(b) 上白粉存放九天(室温)拉伸曲线

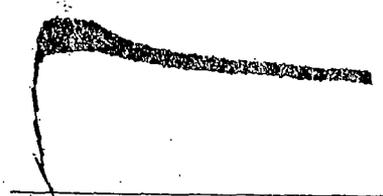


图3(a) 上白粉存放十四天(室温)粉质曲线

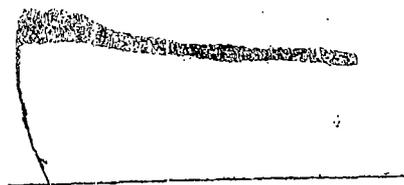


图4(a) 上白粉存放九天(35°C)粉质曲线

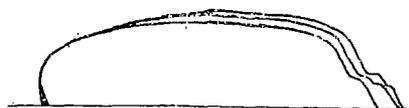


图3(b) 上白粉存放十四天(室温)拉伸曲线

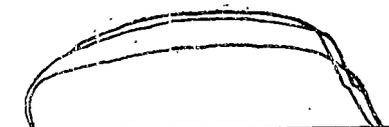


图4(b) 上白粉存放九天(35°C)拉伸曲线



图5(a) 上白粉存放十四天(35°C)粉质曲线

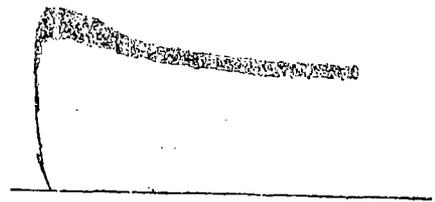


图6(a) 上白粉存放十四天(7°C)粉质曲线

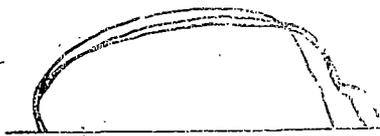


图5(b) 上白粉存放十四天(35°C)拉伸曲线

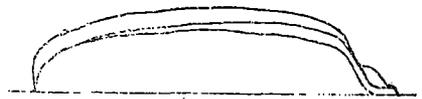


图6(b) 上白粉存放十四天(7°C)拉伸曲线

2) 拉伸试验

表3 新加工上白粉自然熟化期间拉伸曲线

项目 贮藏天数	水分 (%)	吸水率 (%)	抗拉阻力 A (BU)	延伸性 B mm	拉力比数 A/B	附图
室温三天	15.3	56.3	220	200	1.10	图1 b
室温九天	14.8	57.2	280	180	1.56	图2 b
室温十四天	14.6	57.3	290	175	1.66	图3 b
35°C 九天	13.9	58.0	290	182	1.59	图4 b
35°C十四天	13.3	56.4	300	168	1.79	图5 b
7°C十四天	14.9	56.9	190	195	0.98	图6 b

表4 新加工标准粉自然熟化期间拉伸曲线

项目 贮藏条件	水分 (%)	吸水率 (%)	抗拉阻力 (BU)	延伸性 (mm)	拉力比数
室温四天	14.00	60.5	180	153	1.18
室温六天	13.38	59.9	215	186	1.16
室温七天	14.09	59.3	220	184	1.20
室温十天	13.72	58.3	260	165	1.58
室温十七天	13.72	59.3	325	146	2.23

2. 新加工标准粉添加氧化剂的拉伸曲线

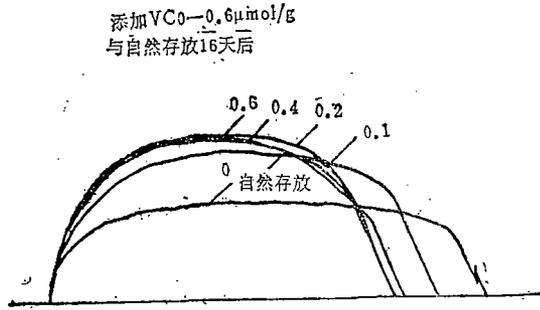


图7 单独添加VC的拉伸曲线

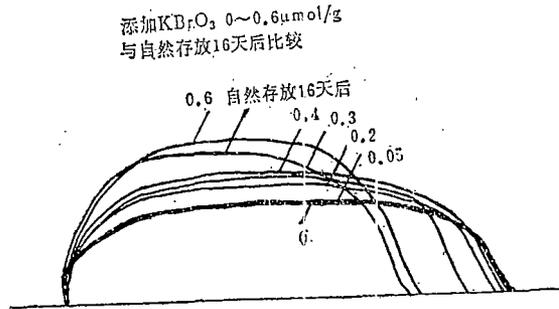


图8 单独添加KBrO<sub>3</sub>的拉伸曲线

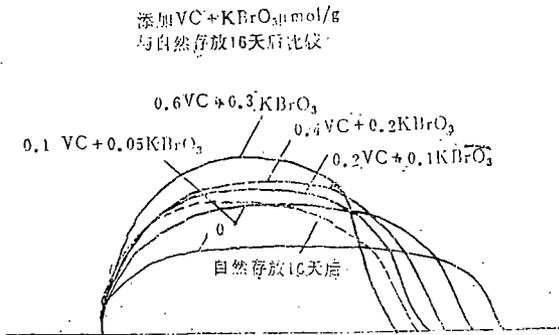


图9 同时添加V.C和KBrO<sub>3</sub>的拉伸曲线

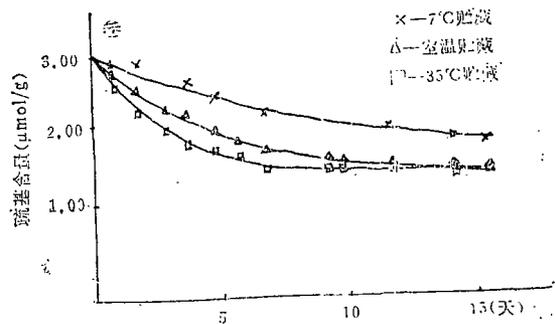


图10 不同贮藏条件巯基含量的变化

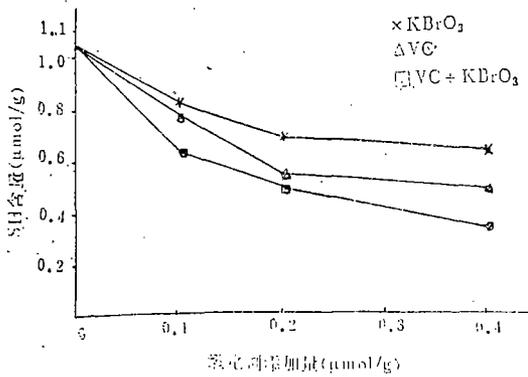


图11 添加氧化剂后巯基含量的变化

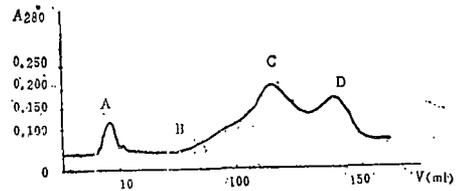


图12 上白粉存放三个月(室温)蛋白质凝胶过滤图谱

表5 添加抗坏血酸的拉伸曲线

项目 添加量	水分 (%)	抗拉阻力 (BU)	延伸性 (mm)	拉力比数
0 μmol/g	13.58	240	187	1.28
0.1 μmol/g	13.58	355	165	2.15
0.2 μmol/g	13.58	390	147	2.65
0.4 μmol/g	13.58	390	150	2.60
0.6 μmol/g	13.58	385	147	2.62
自然存放16天	13.58	355	165	2.15

单独添加 V<sub>c</sub>的拉伸曲线见图7

表6 添加溴酸钾的拉伸曲线

项目 添加量	水分 (%)	抗拉阻力 (BU)	延伸性 (mm)	拉力比数
0 μmol/g	14.09	250	182	1.37
0.05 μmol/g	14.09	250	182	1.37
0.2 μmol/g	14.09	280	180	1.56
0.3 μmol/g	14.09	300	167	1.80
0.4 μmol/g	14.09	310	178	1.74
0.6 μmol/g	14.09	380	148	2.57
自然存放16天	14.09	355	144	2.47

单独添加 KBrO<sub>3</sub>的拉伸曲线见图8

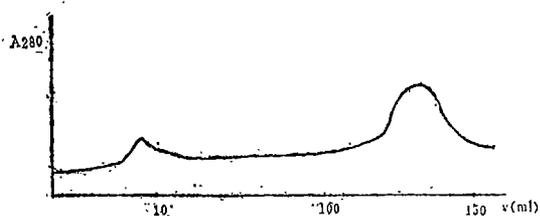


图13 上白面粉存放一天(室温)蛋白质凝胶过滤图谱

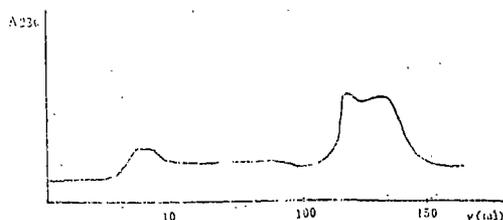


图14, 上白粉存放三天(室温)蛋白质凝胶过滤图谱

表7 添加抗坏血酸和溴酸钾的拉伸曲线

添加量 VC+KBrO <sub>3</sub>	项目	水分 (%)	抗拉阻力 (BU)	延伸性 (mm)	拉力比数
0μmol/g		14.09	240	186	1.29
0.1+0.05		14.09	350	170	2.06
0.2+0.1		14.09	385	152	2.53
0.4+0.2		14.09	405	158	2.56
0.6+0.3		14.09	465	135	3.44
自然存放16天		14.09	355	145	2.45

同时添加 V.C 和 KBrO<sub>3</sub> 的拉伸曲线见图 9

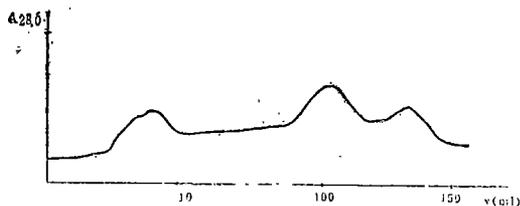


图15 上白粉存放十六天(室温)蛋白质凝胶过滤图谱

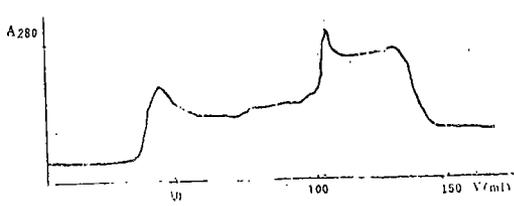


图16 上白粉存放三天(35°C)蛋白质凝胶过滤图谱

从以上粉质测定结果表明:面团形成时间和稳定性随贮藏时间延长而增加,衰减值则降低。拉伸试验结果表明:抗拉阻力和拉力比数随贮藏时间延长而增加,延伸性则减小。说明面筋强度增加,品质变好。贮藏同样天数,35°C条件下品质变化比室温更为显著,可以认为是高温加速了这种变化,7°C则没有明显变化。

添加 V.C 后,抗拉阻力显著增加,延伸性则减少,低浓度时效果明显,高浓度以后几乎不再变化。添加 KBrO<sub>3</sub> 后,则低浓度时效果很小,高浓度时效果明显。V.C 和 KBrO<sub>3</sub> 同时添加,其变化比相应的单独添加都大,在相同浓度下,两者同时添加效果最好,单加 V.C 次之,单加 KBrO<sub>3</sub> 最小,与自然存放 16 天相比较,只要添加少量的氧化剂就可以达到相同的效果,使面筋强度增加。

### 3. 面粉中巯基含量的变化

表8 新加工上白粉在不同贮藏条件下自然熟化期间巯基含量的变化(单位:  $\mu\text{mol/g}$ )

贮藏天数	0	1	2	3	4	5	6	7	9	10	12	14	16
7°C	3.00	2.87	2.84	—	2.59	2.39	—	2.10	—	—	1.83	1.71	1.60
室温	3.00	2.71	2.46	2.16	1.95	1.77	1.53	1.41	1.41	1.40	1.38	1.35	1.31
35°C	3.00	2.50	2.14	1.87	1.67	1.62	1.50	1.37	1.37	1.38	1.38	1.34	1.33

不同贮藏条件巯基含量的变化见图10

表9 新加工标准粉自然熟化期间巯基含量的变化

贮藏天数	1	5	8	10	12	18
巯基含量	1.24	0.83	0.59	0.49	0.44	0.34

表10 新加工标准粉添加V.C后巯基含量的变化

添加量( $\mu\text{mol/g}$ )	0	0.1	0.2	0.4
巯基含量(″)	1.04	0.69	0.54	0.49

表11 新加工标准粉添加 $\text{KBrO}_3$ 后巯基含量的变化

添加量( $\mu\text{mol/g}$ )	0	0.1	0.2	0.4
巯基含量(″)	1.04	0.84	0.69	0.64

表12 同时添加V.C和 $\text{KBrO}_3$ 后巯基含量的变化

添加量(V.C+ $\text{KBrO}_3$ )	0	0.1+0.05	0.2+0.1	0.4+0.2
巯基含量( $\mu\text{mol/g}$ )	1.04	0.65	0.49	0.34

添加氧化剂后巯基含量的变化见图11

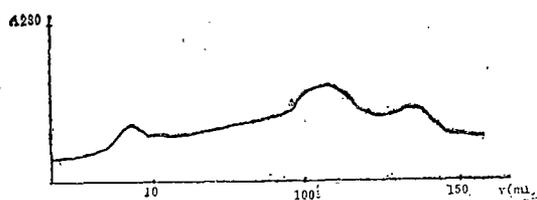


图17 上白粉存放八天(35°C)蛋白质凝胶过滤图谱

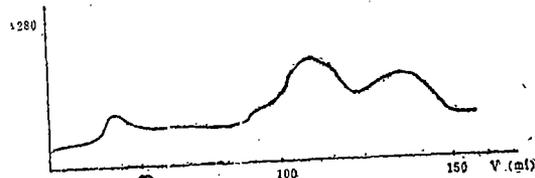


图18 上白粉存放十六天(35°C)蛋白质凝胶过滤图谱

由表8至表12可见:①新加工面粉中巯基含量随贮藏时间的增加而下降,最初几天下降速率较快,35°C条件下下降更快,一星期后下降较慢,逐渐趋于稳定,7°C条件下下降较缓慢,这说明巯基氧化与贮藏温度有关,②添加氧化剂后,巯基含量均显著下降,其下降速率以同时加入V.C和 $\text{KBrO}_3$ 为最快,单加V.C次之,单加 $\text{KBrO}_3$ 最慢,与自然熟化相比,少量的氧化剂,例如添加V.C0.4 $\mu\text{mol/g}$ 或V.C0.2再加 $\text{KBrO}_3$ 0.1即可达到相同的效果。

4. 面粉中蛋白质组分的分布的变化

1) 面粉中蛋白质组分的分子量范围 用凝胶层析法测定面粉蛋白质各组分的分子量范围,以图12为例讨论,先将图中所得的峰分为A、B、C、D四个区域,据文献[11]报道,A区域为分子量约为 $5 \times 10^6$ 以上的蛋白质聚合物,主要为麦谷蛋白;B区域为麦谷蛋白亚基,分子量范围约为 $10^5$ 至 $5 \times 10^6$ ;C和D区域为分子量小于 $10^5$ 的单聚蛋白质,用其他方法证明C区域主要为麦醇溶蛋白;D区域主要为水溶性的清蛋白和盐溶性的球蛋白,还有小分子的麦醇溶蛋白。

以标准分子量蛋白系列,即血清白蛋白的单体、二聚体、三聚体和四聚体为标样,测得A、C、D三个峰的大约分子量范围:

A峰 $7.5 \times 10^5$ , 主要含麦谷蛋白

C峰 $8.0 \times 10^4$ , 主要含麦醇溶蛋白

D峰 $6.5 \times 10^4$ , 主要含清蛋白和球蛋白,以及小分子醇溶蛋白。

这些结果除A峰分子量比上述文献报道的略低外,其余基本一致。

2) 不同贮藏条件下面粉蛋白质组分分布的变化 图13, 14, 15分别为新加工面粉室温贮藏一、三、十六天后蛋白质组分分布;图16, 17, 18分别为 $35^\circ\text{C}$ 贮藏三、八、十六天的蛋白质组分分布;图12和图19分别为室温和 $7^\circ\text{C}$ 贮藏三个月后蛋白质组分的分布。

图13, 14, 16表明新加工面粉在第一星期其品质变化明显是由于蛋白质组分的变化,即小分子量组分减少,大分子量组分增加,图17, 18表明第二星期以后蛋白质组分分布变化趋于稳定。

图14和图16表明,同样贮藏三天, $35^\circ\text{C}$ 贮藏的变化大于室温贮藏的变化,说明高温加速了面粉的熟化。图12与图15比较表明,室温贮藏三个月后的变化与室温贮藏十六天的结果较为相似,均趋于稳定。而低温贮藏( $7^\circ\text{C}$ )则变化不大(图19)。

### 5. 烘焙试验

用不同条件下贮藏的面粉做面包,然后进行感官评定,并测定其比容,结果如表13所示,

表13 面包比容及感官评分

贮藏条件	比容 (c.c/g)	面包皮颜色	外观	面包心颜色	面包心结构	口感风味	评分
对照	3.45	9	9	7	9	16	50
$7^\circ\text{C}$ 、十六天	3.15	9	8	7	10	16	50
室温、十六天	3.53	9	9	9	13	17	57
$35^\circ\text{C}$ 、十六天	3.50	9	9	10	16	15	59
$7^\circ\text{C}$ 、三十四天	2.95	9	8	7	10	16	50
室温、三十四天	3.54	9	9	9	13	17	57
$35^\circ\text{C}$ 、三十四天	3.49	9	8	10	14	15	56

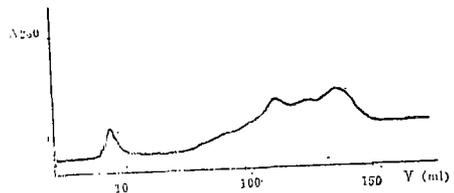


图19 上白粉存放三个月( $7^\circ\text{C}$ )蛋白质凝胶过滤图谱

由表可见,新加工面粉的烘焙品质较差,面包比容小,面包心气孔大,纹理不均,缺乏弹性。经过不同条件贮藏后,面包比容和感官评分均有提高,其中以室温贮藏十六天和35℃贮藏16天较为明显,比容增大,面包心组织细密,气孔小而匀,有弹性,而低温贮藏则无明显变化。

根据面粉蛋白质组分分布的测定和巯基含量的测定,参照面团流变学特性和面包烘焙品质试验,说明新加工面粉经贮藏后蛋白质组分分布发生了变化,即小分子量蛋白质减少,大分子量蛋白质增加。这是由于面粉在贮藏时受到空气中氧的作用,使面粉中还原性巯基被氧化成二硫键。自然熟化和加入氧化剂都能促进二硫键的形成,致使巯基与二硫键发生交换,从而生成高分子量蛋白质,使面筋网络变得结实,因而抗拉力增加,延伸性减少,即面筋强度增加,因此面包比容和感官评分均有所提高,面粉品质得到改善。

#### 四、结 论

1) 通过本试验进一步证实了新加工面粉自然熟化的机理是由于空气中的氧对面粉中蛋白质的巯基缓慢氧化的结果,表现在巯基含量减少时,形成了二硫键,低分子量蛋白质转变为高分子量蛋白质,面筋网络变得结实。由于面团形成时间和稳定性增加,衰减值减小,抗拉力增加,延伸性减小,从而增加了面筋强度,使面包比容和感官评分增加,面粉烘焙品质改善。

2) 试验结果表明,新加工面粉一般存放1~2星期即可自然成熟,高温可加速熟化。

3) 添加少量氧化剂,均能使面筋强化,达到与自然成熟相同的效果,因此新加工面粉不必存放就可使用,如同时添加V.C与KBrO<sub>3</sub>效果最显著,单加V.C次之,单加KBrO<sub>3</sub>只有在高浓度时才有明显作用。

4) Ellman试剂比色法测定巯基含量,准确度高,重现性好,一般单位就可测试。有条件的单位还可进行面团流变学特性测定,并与常规分析(如面粉的酸价,面筋含量等)相对照,从而确定面粉存放时间,达到合理利用的目的。

由于时间和条件限制,我们未能做更多的面粉种类试验,这还有待进一步验证。

#### 参 考 文 献

- [1] Balls, A.K. et al. *Cereal Chem.* 13:656~664(1936)
- [2] Jorgensen, H. *Biochem. Z.* 280:1~37(1935)
- [3] Melville, J. et al. *Cereal Chem.* 15:201~205(1938)
- [4] Munz, E. et al. *Cereal Chem.* 17:313~332(1940)
- [5] Betty Sullivan. et al. *Cereal Chem.* 38:273~280(1961)
- [6] Tsen, C.C. *Cereal Chem.* 42:86(1965)
- [7] Wren, J.J. Meredith D.B. *Cereal Chem.* 43:169(1966)
- [8] Yoneyama, et al. *Cereal Chem.* 47:19~26, 27~33(1970)
- [9] AACC *Approved methods of the AACC*(1953)
- [10] Beveridge T. et al. *J. Ed. Sci* 39:49~50(1974)
- [11] Bottomley, R.C. et al. *J. Sci. Ed. Agri.* 36:431~491(1952)
- [12] 袁静明:《凝胶层析法及其应用》科学出版社(1975)