

麦麸酚酸对面团及面筋蛋白理化性质的影响

张慧娟^{1,2,3}, 靳程茗¹, 吕世豪¹, 刘书畅¹, 王静^{1,3*}

(¹中国-加拿大品营养与健康联合实验室(北京) 北京 100048

²北京市食品添加剂工程技术研究中心(北京工商大学) 北京 100048

³北京工商大学食品与健康学院 北京 100048)

摘要 选取 4 种酚酸【咖啡酸(CA)、对香豆酸(*p*-CA)、丁香酸(SA)和没食子酸(GA)]添加到高筋小麦粉中,探讨小分子酚酸物质对面团理化特性的影响。采用快速黏度仪测定面团的糊化性质,Mixolab 测定面团的热机械学特性,流变仪测定面筋蛋白的流变特性,差示扫描量热法(DSC)和热重分析(TGA)测定面筋蛋白的热力学性质。结果表明:在 *p*-CA 添加量为 0.1% 时有利于面团保持较高的终止黏度(4 399 cp),添加 CA 和 SA 能抑制淀粉的老化。CA、*p*-CA、GA、SA 可以显著提高($P<0.05$)面团的吸水率,减少稳定时间,其中添加 0.3% 的 GA 时,面团吸水率最高为 63.08%。然而,4 种酚酸的添加也会导致淀粉分子的重新排列被破坏,从而导致凝胶程度增加。在添加 CA、*p*-CA、GA、SA 后,总体上面筋蛋白黏弹性提高,且除 *p*-CA 以外,其余 3 种酚酸均会导致面筋蛋白的热稳定性降低并使面筋强度减弱。最后,面团的微观结构图还表明 CA、*p*-CA、GA、SA 的添加均使面筋蛋白原本均匀致密的微观结构被破坏,并且破坏程度随酚酸添加量的增加而增大。

关键词 麦麸; 酚酸; 面团; 面筋蛋白

文章编号 1009-7848(2023)11-0094-11 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2023.11.010

全麦食品属于全谷物的范畴,比精制食品有更大的营养价值,这是由于在麸皮中存在着独特的促进健康的成分^[1-5],特别是麦麸中的酚酸类物质^[6],这些生物化学物质可以提供除基本营养之外的健康益处。

酚类化合物至少由一个酚环和一个羟基组成,属于植物的次生代谢产物^[7]。许多研究表明酚类化合物可以用作抗氧化应激性疾病的抗氧化剂^[8-10]。多酚可分成类黄酮类和非类黄酮类两大类,类黄酮可分为黄烷醇、黄酮醇、花青素、黄酮、黄烷酮和查耳酮,非类黄酮包含二苯乙烯、酚酸、皂苷和单宁^[11]。其中,酚酸是一类特殊的麦麸成分,对于促进胃肠道健康具有重要意义,因此可以作为功能性食品的成分^[12]。麦麸中的酚酸由两大类组成:一类为羟基苯甲酸类如没食子酸(Gallic acid, GA)、丁香酸(Syringic acid, SA)和香草酸(Vanillic acid, VA)^[13],另一类为羟基肉桂酸类如对香豆酸(*p*-Coumaric acid, *p*-CA)、咖啡酸(Caffeic acid, CA)和阿魏酸(Ferulic acid, FA)^[14-15]。

羟基肉桂酸比羟基苯甲酸具有更强的抗氧化活性^[8]。

很多研究使用酚类物质作为面制品中的强化剂开发功能性食品,尤其是酚酸。有研究表明,麦麸中存在的酚酸会对面团和面筋蛋白产生一定的影响^[16]。面筋蛋白可以通过二硫键、氢键和疏水键连接在一起,从而在肽链内与酚类化合物形成交联^[17],进而影响面团特性。研究表明小麦粉中添加 FA 可减少面团的混合时间并最大程度地提高面团的混合耐受性,增加面团的回生值、吸水率,增加游离巯基含量^[18]。向小麦粉中添加 CA、FA、SA 和 GA 会减少面团混合时间、混合耐受性及对面团延展的最大抵抗力^[16,19]。张慧娟等^[20]的研究发现当添加一定量的 FA 和 CA 时,会使得面团的稳定时间以及面筋蛋白的热降解温度、热变性温度和焓变降低,增加面团的回生值和面筋蛋白的黏弹性模量,并且随着添加量的增加微观结构变得混乱无序。不难发现,FA 作为麦麸中含量最高的一种羟基肉桂酸,能够改变面团和面筋蛋白的性质并受到较多的关注,其次 CA 也被广泛研究。目前对羟基苯甲酸的研究甚少,并且关于酚酸对面团和面筋蛋白的研究范围还不够全面,不能更好地阐述它们之间的作用。本研究各选择两大类中较

收稿日期: 2022-11-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(31871839)

第一作者: 张慧娟,女,博士,教授

通信作者: 王静 E-mail: wangjing@th.btbu.edu.cn

具代表性的酚酸 CA、*p*-CA、GA、SA 为研究对象, 阐述不同种类的麦麸酚酸对面团和面筋蛋白的影响, 为小分子酚酸在面制品中的应用提供理论依据。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与试剂

高筋小麦粉购自金沙河面业集团有限公司, 水分含量 13.1%, 蛋白质含量 12.2%(N \times 5.7), 脂肪含量 2%。

咖啡酸、对香豆酸、没食子酸、丁香酸、甲基硅油, 上海麦克林生化科技有限公司, 分析纯级; 冰醋酸、碘液, 北京半夏科技发展有限公司。

1.2 仪器与设备

Mixolab 谷物综合特性测定仪, 法国 Chopin 公司; FreeZone 冷冻干燥机, 美国 Labconco 公司; Brookfield CT3025K 质构仪, 美国 Brookfield 公司; 自动差示扫描量热仪 DSC-60 Plus, 日本岛津公司; 快速粘度分析仪, 瑞典 Perten 公司; DHR-2 混合型流变仪, 美国 TA 仪器公司; TGA 8000 热重分析仪, 铂金埃尔默股份有限公司; HMJ-D3826 和面机, 顺德小熊电器有限公司。

1.3 方法

1.3.1 混合粉的制备 将 CA、*p*-CA、GA、SA 分别以 0.05%、0.1%、0.2%、0.3% 的添加量添加到高筋小麦粉中, 充分混匀, 制得混合粉。

1.3.2 面团糊化特性 使用快速粘度仪测定加入 25 mL 蒸馏水后混合面粉的糊化特性。混合粉样品悬浮于蒸馏水中 50 $^{\circ}$ C 维持 1 min, 再以 12 $^{\circ}$ C/min 加热至 95 $^{\circ}$ C, 随后保持 2.5 min 结束升温程序。再以 12 $^{\circ}$ C/min 冷却至 50 $^{\circ}$ C 并保持 2 min。

1.3.3 面团热机械学特性 使用 Mixolab 谷物综合测定仪测定面团在加热过程中蛋白质和淀粉的性质。试验仪器设定参数按照“Chopin+”标准: 根据混合粉水分含量, 计算要称取的面粉的质量, 使加水后面团总质量为 75 g。首先使面团扭矩达到 1.1 Nm, 30 $^{\circ}$ C 恒温保持 8 min 后以 4 $^{\circ}$ C/min 的速度升温至 90 $^{\circ}$ C, 保持 7 min, 之后以 4 $^{\circ}$ C/min 的速度冷却至 50 $^{\circ}$ C, 恒温保持 5 min, 整个过程面团搅拌速度保持在 80 r/min。

1.3.4 面筋蛋白的制备 参照 Day 等^[21]的方法稍

作修改。向和面机中加入 100 g 混合粉和 60 mL 蒸馏水于室温下和面 5 min 得到表面光滑的面团, 用保鲜膜包裹静置 30 min 醒发。充分醒发后的面团用蒸馏水洗涤至洗出的清水遇碘不变蓝, 得到面筋蛋白样品, 将部分湿面筋取出用于测定流变学特性, 其余进行冷冻干燥, 磨碎过 80 目筛后得到面筋蛋白粉末。

1.3.5 面筋蛋白流变学特性 面筋蛋白的流变学特性根据 Ma 等^[22]的方法稍作修改。将 1.3.4 节中制得的湿面筋的中心部位取 3 g 面筋蛋白揉成小球放在流变仪平台上, 使上下平板间距为 2 mm, 切去多余的面筋蛋白, 盖上盖子并在边缘涂甲基硅油用来防止面筋蛋白干燥, 在流变仪平台上放置 5 min 以平衡面筋蛋白内部结构。测量参数为: 40 mm 圆形平板检测探头, 25 $^{\circ}$ C, 频率 0.01~10 Hz。

1.3.6 面筋蛋白热力学特性 面筋蛋白的热力学性质通过热重分析仪(TGA 8000)和差示扫描量热仪(DSC-60 Plus)进行测定。根据 Nawrocka 等^[23]的方法进行热重分析得到 TGA 曲线, 并用 Pyris 软件分析, 检测程序为: 10 mg 左右面筋蛋白样品, 10 $^{\circ}$ C/min 升温速率, 初始温度为 50 $^{\circ}$ C, 结束温度为 900 $^{\circ}$ C。参考 Wang 等^[24]的检测方法和程序得到样品的 DSC 曲线, 检测程序为: 2~3 mg 面筋蛋白样品, 以 5 $^{\circ}$ C/min 的升温速率由 30 $^{\circ}$ C 加热至 100 $^{\circ}$ C。

1.3.7 面筋蛋白微观结构的测定 面筋蛋白的微观结构用扫描电子显微镜进行观察, 取冷冻干燥的面筋蛋白小块进行喷金镀膜。随后将处理好的样品立即放入电镜载物腔内抽真空, 加压至 5 kV, 选择合适的放大倍数进行观察。

1.4 数据分析

所有试验重复 3 次, 试验数据用平均值 \pm 标准差($\bar{x}\pm s$)来表示。采用 SPSS Statistics 25 软件对试验数据进行显著性分析。

2 结果与分析

2.1 CA、*p*-CA、GA、SA 对面团糊化特性的影响

添加 CA、*p*-CA、GA、SA 对混合粉糊化特性的影响见表 1。峰值黏度可以衡量淀粉溶胀能力, 发生在膨胀和聚合物浸出之间的平衡点^[25]。衰减

与面团的弹性、光滑性呈正相关关系,与淀粉颗粒的稳定性、抗剪切力和耐搅拌力呈负相关关系。回生值能反应淀粉的老化程度,回生值越高,淀粉越容易老化^[26]。

p-CA 仅在添加量为 0.1% 时显著增加了面团的峰值黏度、最低黏度和终止黏度,显著增长 ($P < 0.05$) 了 6.62%, 7.96% 和 5.42%, 表明淀粉黏度升高。GA 虽没有显著改变 ($P > 0.05$) 淀粉的黏度,但降低了回生值,抑制了淀粉的老化。面团峰值黏度、最低黏度和终止黏度随着 CA 和 SA 添加量的增加而降低,说明糊化黏度降低,可能是由于 CA 和 SA 破坏了变性蛋白质与淀粉颗粒之间的分子

间氢键^[27-28],从而降低了黏度。CA 在所有的添加量下均会使衰减值和回生值降低,说明直链淀粉含量上升,淀粉颗粒更加稳定且抑制了淀粉的老化。添加 SA 时,面团的衰减值呈现先降低后增加的趋势,表明 SA 在一定程度上能增强面团的弹性和表面光滑性。综上所述,羟基苯甲酸 GA 和 SA 能够降低衰减值和回生值,由于苯甲酸侧链具有双键,能够通过自由基机制与面团相互作用^[29],这可能赋予了它们稳定淀粉颗粒的能力。羟基肉桂酸 CA 和 *p*-CA 具有不同的效果,可能与羟基含量不同有关。

表 1 CA、*p*-CA、GA、SA 对面团糊化特性的影响

Table 1 Effects of CA, *p*-CA, GA and SA on the pasting properties of dough

组别	添加量/%	糊化温度/°C	峰值时间/min	峰值黏度/cp	最低黏度/cp	终止黏度/cp	衰减值/cp	回生值/cp
对照	0.00	67.68 ± 0.03 ^{ab}	6.44 ± 0.08 ^a	3 490 ± 2 ^{efg}	2 602 ± 12 ^{cd}	4 173 ± 6 ^{ah}	888 ± 14 ^{efg}	1 571 ± 18 ^{de}
CA	0.05	68.77 ± 0.43 ^{de}	6.56 ± 0.04 ^{bc}	3 318 ± 9 ^{abc}	2 567 ± 30 ^{ek}	4 031 ± 5 ^{def}	751 ± 39 ^{ab}	1 467 ± 30 ^c
	0.10	68.55 ± 0.43 ^{cde}	6.55 ± 0.04 ^{bc}	3 231 ± 139 ^a	2 460 ± 35 ^b	3 916 ± 33 ^{cd}	771 ± 21 ^{bc}	1 456 ± 1 ^c
	0.20	68.20 ± 0.13 ^{bcd}	6.51 ± 0.04 ^{abc}	3 260 ± 30 ^{ab}	2 450 ± 19 ^b	3 893 ± 103 ^c	808 ± 10 ^{cd}	1 468 ± 23 ^c
	0.30	68.83 ± 0.47 ^e	6.56 ± 0.11 ^{bc}	3 253 ± 39 ^{ab}	2 431 ± 34 ^b	3 892 ± 25 ^c	835 ± 13 ^{de}	1 465 ± 6 ^c
<i>p</i> -CA	0.05	68.00 ± 0.43 ^{abc}	6.49 ± 0.04 ^{abc}	3 476 ± 7 ^g	2 646 ± 42 ^e	4 239 ± 106 ⁱ	930 ± 24 ^g	1 593 ± 65 ^{de}
	0.10	68.03 ± 0.46 ^{abc}	6.53 ± 0.01 ^{abc}	3 721 ± 47 ^h	2 809 ± 19 ^f	4 399 ± 22 ^j	915 ± 31 ^g	1 590 ± 18 ^{de}
	0.20	68.07 ± 0.45 ^{abc}	6.52 ± 0.02 ^{abc}	3 547 ± 26 ^{fg}	2 622 ± 64 ^{cd}	4 200 ± 46 ^{hi}	882 ± 18 ^{efg}	1 558 ± 20 ^{de}
	0.30	68.58 ± 0.49 ^{cde}	6.51 ± 0.04 ^{abc}	3 482 ± 38 ^{def}	2 545 ± 9 ^{cd}	4 062 ± 57 ^{efg}	919 ± 17 ^g	1 537 ± 42 ^{de}
GA	0.05	68.10 ± 0.42 ^{abcd}	6.56 ± 0.03 ^{bc}	3 436 ± 48 ^{de}	2 624 ± 27 ^{de}	4 200 ± 12 ^{hi}	818 ± 21 ^{cd}	1 559 ± 30 ^{de}
	0.10	68.32 ± 0.03 ^{bcd}	6.49 ± 0.08 ^{abc}	3 393 ± 5 ^{cd}	2 543 ± 27 ^{cd}	4 089 ± 8 ^{gh}	850 ± 24 ^{def}	1 546 ± 33 ^{de}
	0.20	68.01 ± 0.49 ^{abc}	6.49 ± 0.04 ^{abc}	3 456 ± 24 ^{de}	2 553 ± 21 ^{cd}	4 113 ± 22 ^{gh}	903 ± 16 ^{fg}	1 560 ± 5 ^{de}
	0.30	67.50 ± 0.05 ^a	6.48 ± 0.02 ^{ab}	3 441 ± 34 ^{de}	2 536 ± 43 ^c	4 091 ± 38 ^{gh}	915 ± 4 ^g	1 545 ± 26 ^{de}
SA	0.05	68.88 ± 0.42 ^e	6.53 ± 0.01 ^c	3 270 ± 19 ^{ab}	2 544 ± 40 ^{cd}	3 942 ± 28 ^{cd}	712 ± 36 ^a	1 398 ± 13 ^b
	0.10	68.26 ± 0.03 ^{bcd}	6.43 ± 0.11 ^{abc}	3 295 ± 37 ^{ab}	2 055 ± 32 ^a	3 078 ± 47 ^a	1 222 ± 22 ^b	1 023 ± 25 ^a
	0.20	68.30 ± 0.09 ^{bcd}	6.52 ± 0.02 ^{abc}	3 342 ± 34 ^{bc}	2 062 ± 30 ^a	3 067 ± 31 ^a	1 279 ± 5 ⁱ	1 005 ± 1 ^a
	0.30	68.33 ± 0.03 ^{bcd}	6.51 ± 0.04 ^{abc}	3 290 ± 46 ^{ab}	2 046 ± 37 ^a	3 753 ± 141 ^b	1 244 ± 82 ^{hi}	1 707 ± 18 ^c

注:不同字母表示同列差异显著 ($P < 0.05$)。

2.2 CA、*p*-CA、GA、SA 对面团热机械学性质的影响

Mixolab 可测量面团的热机械学特性,其具体参数及含义如表 2 所示。添加 CA、*p*-CA、GA、SA 后对面团热机械学特性的影响见表 3。CA、*p*-CA、GA、SA 在所有的添加量下均能显著增加面团的吸水率,且与添加量有一定的正相关关系。添加 CA、*p*-CA、GA、SA 后面团的稳定时间显著降低 ($P < 0.05$),因为酚酸对二硫键的强还原作用,所以

表 2 Mixolab 混合实验仪的参数及含义^[30]

Table 2 Parameter and meaning of Mixolab mixing experimental instrument^[30]

参数	含义
C_1 时间/min	达到 C_1 所需要的时间(面团形成时间)
稳定时间/min	力矩在 $C_{1-11\text{min}}$ 的时间(面团稳定时间)
C_1	测定吸水率
C_3-C_4	黏度崩解值
C_5-C_4	回生值

面团在达到最佳搅拌时间后崩溃,稳定性下降。黏度崩解值代表面团的糊化稳定性,添加 CA、*p*-CA、GA、SA 后黏度崩解值没有显著性差异 ($P>0.05$),表明都具有良好的糊化稳定性,淀粉破损程度变化不大。回生值反映了面团中糊化后的淀粉分子重新排列并重结晶的现象,添加 CA、*p*-CA、GA、

SA 后回生值均随着添加量的增加而增加,表明 4 种酚酸的加入在一定程度上促进了淀粉分子的重新排列,使淀粉糊凝胶程度增高。综上所述,添加羧基肉桂酸和羧基苯甲酸均会对面团的热机械学特性产生不利影响。

表 3 CA、*p*-CA、GA、SA 对面团热机械学特性的影响Table 3 Effects of CA, *p*-CA, GA and SA on the thermal mechanical properties of dough

组别	添加量/%	吸水率/%	形成时间/min	稳定时间/min	黏度崩解值/Nm	回生值/Nm
对照	0.00	61.06 ± 0.06 ^a	2.90 ± 0.05 ^{bc}	5.27 ± 0.11 ^k	0.11 ± 0.05 ^{bc}	1.06 ± 0.04 ^a
CA	0.05	61.47 ± 0.24 ^b	3.20 ± 0.06 ^c	2.94 ± 0.04 ^b	0.08 ± 0.03 ^{abc}	1.55 ± 0.12 ^{bcd}
	0.10	62.08 ± 0.12 ^c	3.59 ± 0.09 ^d	2.49 ± 0.22 ^a	0.06 ± 0.01 ^{ab}	1.51 ± 0.14 ^{bcd}
	0.20	62.33 ± 0.11 ^{cd}	3.37 ± 0.15 ^f	2.44 ± 0.21 ^a	0.06 ± 0.03 ^{ab}	1.58 ± 0.14 ^{bcd}
	0.30	62.46 ± 0.12 ^{de}	3.58 ± 0.07 ^e	2.67 ± 0.11 ^a	0.03 ± 0.01 ^a	1.62 ± 0.04 ^{cde}
<i>p</i> -CA	0.05	62.5 ± 0.10 ^{de}	2.76 ± 0.11 ^a	3.30 ± 0.07 ^{cd}	0.13 ± 0.04 ^c	1.49 ± 0.05 ^{bc}
	0.10	62.5 ± 0.26 ^{de}	2.80 ± 0.04 ^{ab}	3.12 ± 0.09 ^{bc}	0.11 ± 0.05 ^{bc}	1.48 ± 0.17 ^{bc}
	0.20	62.53 ± 0.05 ^{de}	2.92 ± 0.03 ^{bc}	3.14 ± 0.20 ^{bc}	0.10 ± 0.02 ^{bc}	1.52 ± 0.02 ^{bcd}
	0.30	62.63 ± 0.15 ^e	3.01 ± 0.10 ^{cd}	3.51 ± 0.05 ^{de}	0.08 ± 0.03 ^{abc}	1.52 ± 0.03 ^{bcd}
GA	0.05	62.53 ± 0.05 ^{de}	3.19 ± 0.05 ^c	3.89 ± 0.06 ^{gh}	0.06 ± 0.02 ^{ab}	1.54 ± 0.03 ^c
	0.10	62.88 ± 0.08 ^{de}	2.95 ± 0.09 ^{cd}	3.77 ± 0.08 ^{fg}	0.09 ± 0.01 ^{abc}	1.56 ± 0.01 ^{bcd}
	0.20	63.01 ± 0.03 ^f	3.10 ± 0.06 ^{de}	3.51 ± 0.16 ^{de}	0.09 ± 0.02 ^{abc}	1.59 ± 0.04 ^{bcd}
	0.30	63.08 ± 0.08 ^f	3.05 ± 0.14 ^{cd}	3.65 ± 0.12 ^{ef}	0.07 ± 0.02 ^{abc}	1.66 ± 0.04 ^{de}
SA	0.05	62.57 ± 0.06 ^e	3.01 ± 0.04 ^{cd}	4.63 ± 0.06 ^j	0.08 ± 0.01 ^{abc}	1.43 ± 0.02 ^{bcd}
	0.10	62.67 ± 0.11 ^{ef}	2.93 ± 0.04 ^{bc}	4.59 ± 0.10 ^j	0.19 ± 0.06 ^d	1.43 ± 0.01 ^b
	0.20	62.72 ± 0.19 ^{ef}	2.94 ± 0.05 ^{bc}	4.20 ± 0.23 ⁱ	0.11 ± 0.01 ^{bc}	1.44 ± 0.03 ^b
	0.30	62.67 ± 0.11 ^{ef}	3.02 ± 0.03 ^{cd}	4.08 ± 0.06 ^{hi}	0.13 ± 0.02 ^c	1.53 ± 0.04 ^{bcd}

注:不同字母表示同列差异显著 ($P<0.05$)。

2.3 CA、*p*-CA、GA、SA 对面筋蛋白动态流变特性的影响

对制备的面筋蛋白样品进行动态振荡流变学测量,结果如图 1 和图 2 所示。 $\tan\delta = G'' / G'$,代表样品中高聚物的变化趋势和化合物的聚合程度。从图 1 可以看出,所有面筋蛋白样品的弹性模量均大于黏性模量,说明 $\tan\delta$ 均小于 1,具有类似固体的性质。总体上 CA、*p*-CA、GA、SA 组的面筋蛋白均表现出明显更高的 G' 和 G'' ,表明添加 4 种酚酸后的面筋蛋白具有更大的黏弹性。然而当 CA 和 SA 的添加量为 0.05% 时, G' 和 G'' 在部分或全部频率下低于对照组,说明低添加量的 CA 和 SA 降低了面筋蛋白的黏弹性。可能是 CA 和 SA 的羧基更多,增加了与面筋蛋白的结合度,从而增加了面筋蛋白的黏弹性。然而低剂量的酚酸与面筋蛋

白的结合能力较弱,因此增加程度不明显。

当 $\tan\delta$ 降低,表明样品组分中高聚物的含量增加或者化合物的聚合度增大。从图 2 可以看出,多数情况下的 $\tan\delta$ 值均低于对照组,表明面筋蛋白中高聚物含量增加,固体性质增强。据 2.2 节可知,面团的稳定时间有所降低,同样表明酚酸参与了面筋蛋白在解聚-重聚的过程,促进面筋蛋白的聚集。综上所述,羧基苯甲酸和羧基肉桂酸均具有增加面筋蛋白黏弹性和高聚物含量的能力。

2.4 CA、*p*-CA、GA、SA 对面筋蛋白热力学性质的影响

面筋蛋白样品的 DSC 和 TGA 分析结果分别如图 3 和图 4 所示。由表 4 可知,当添加 *p*-CA 时,面筋蛋白的热降解温度 (T_d) 值与对照组相比降低,而随着添加量的增加,降低程度有所缓解,

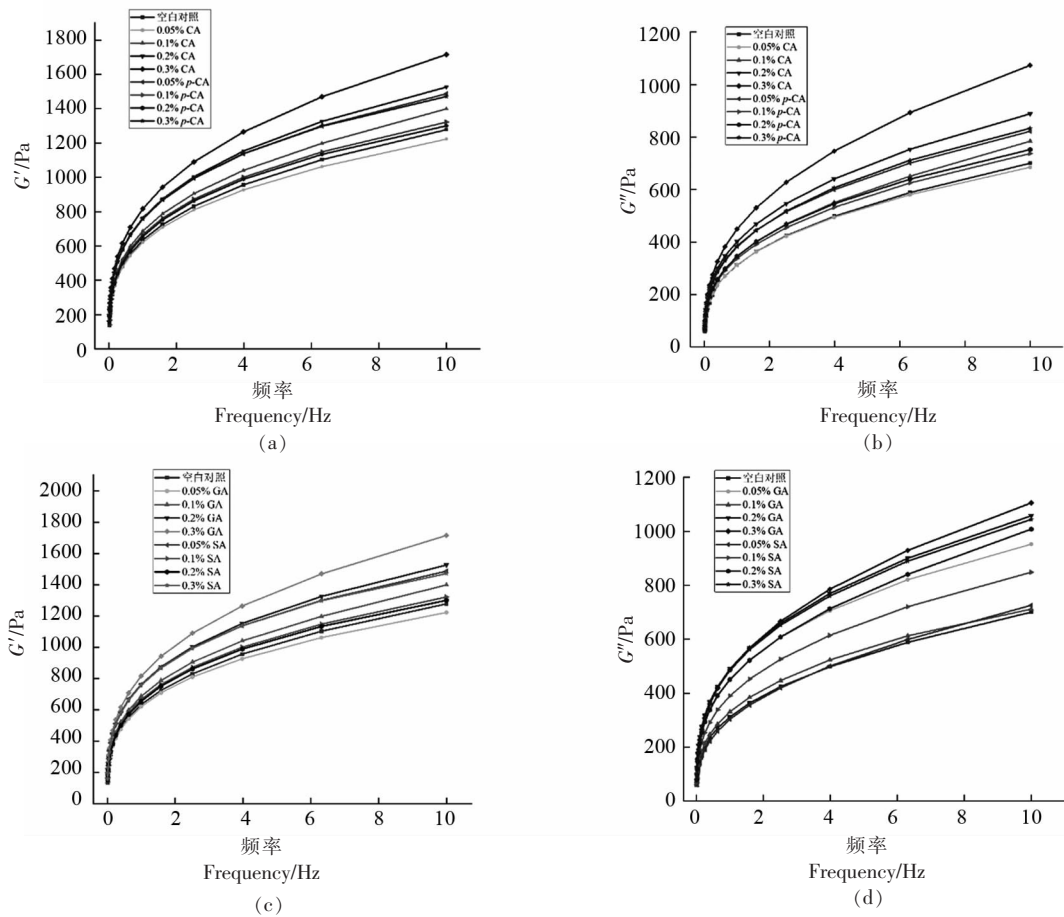


图1 CA、p-CA、GA、SA 对面筋蛋白弹性模量(a,c)与黏性模量(b,d)的影响

Fig.1 Effects of CA, p-CA, GA, SA on the elasticity modulus (a, c) and viscous modulus (b, d) of gluten proteins

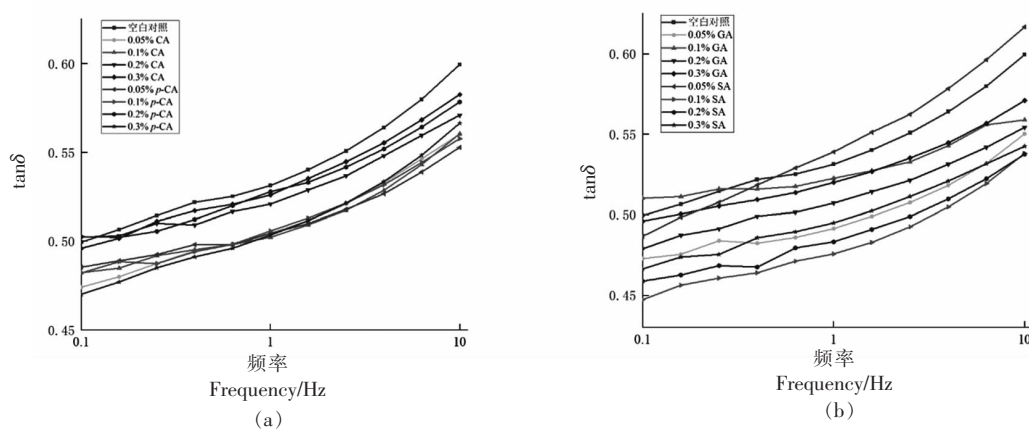


图2 CA、p-CA、GA、SA 对面筋蛋白 $\tan\delta$ 的影响

Fig.2 Effects of CA, p-CA, GA, SA on the $\tan\delta$ value of gluten proteins

说明对香豆酸在一定程度上可以增加面筋蛋白的热稳定性。而添加 CA、GA 后,面筋蛋白的 T_d 值与对照组相比均显著升高 ($P < 0.05$),且随着添加量

的增加而增大。添加 SA 后,随着添加量增加,面筋蛋白的 T_d 值呈现先降低后增加的趋势,说明小剂量的丁香酸有增强面筋蛋白热稳定性的作用。质

量损失率可以反映面筋网络结构的变化,质量损失率越低表示面筋网络的结构更加致密有序。与对照组相比,SA 组面筋蛋白质量损失率只有在添加量为 0.3% 时显著降低($P < 0.05$),说明高剂量

的丁香酸能使面筋网络更紧密。添加 GA、*p*-CA 和 CA 后面筋蛋白的质量损失率与对照组相比均增加,说明面筋蛋白的结构更加松散无序。

热变性温度(T_p)在一定程度上反映了材料的

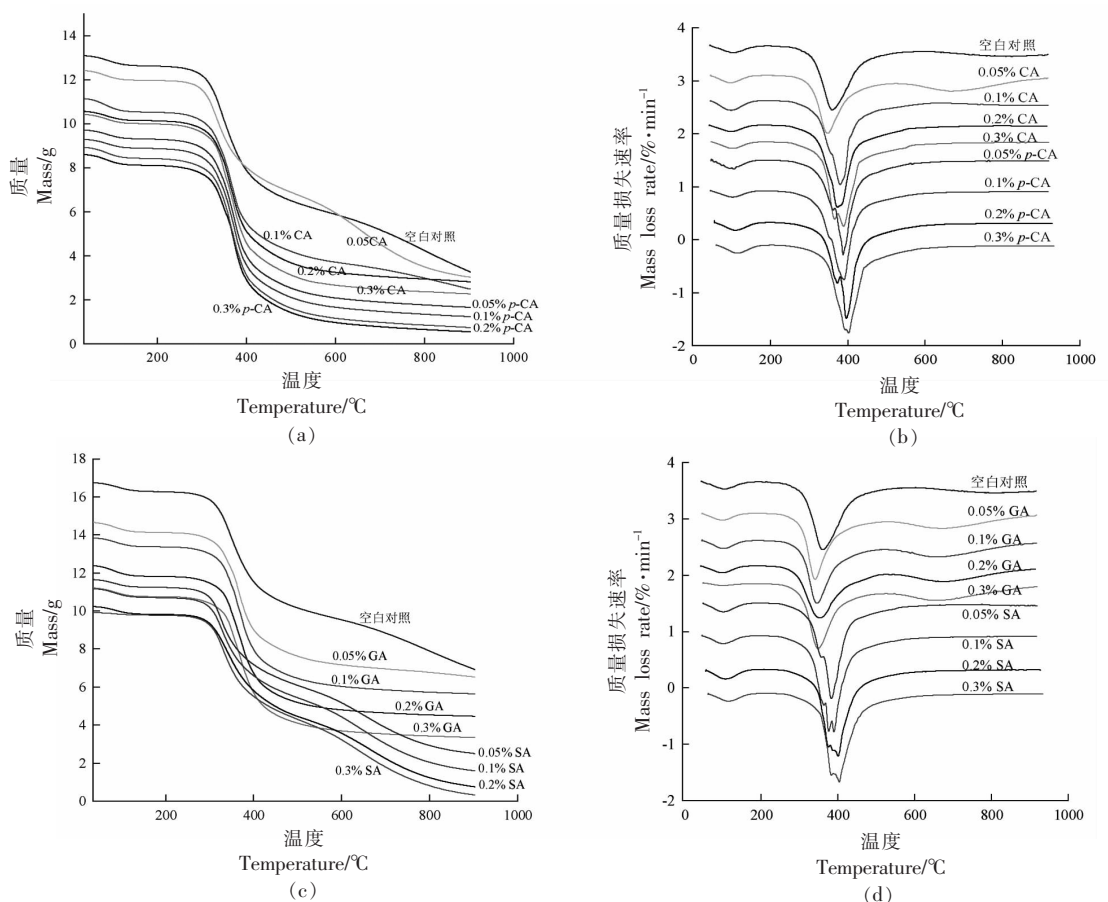


图 3 CA、*p*-CA、GA、SA 对面筋蛋白 TGA(a、c)和 DTG(b、d)曲线的影响

Fig.3 Effects of CA, *p*-CA, GA, SA on the thermogravimetric analysis (a, c) and derivative thermogravimetric analysis (b, d) of gluten proteins

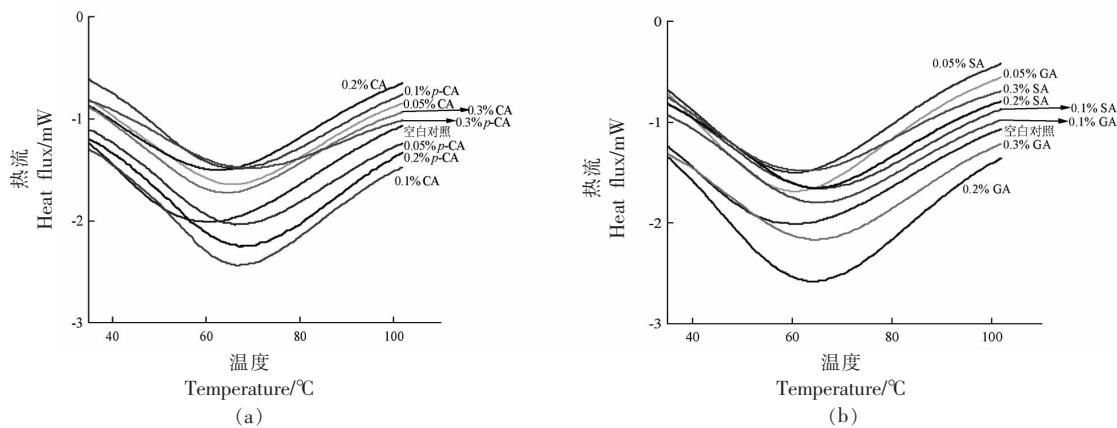


图 4 CA、*p*-CA、GA、SA 对面筋蛋白的 DSC 曲线的影响

Fig.4 Effects of CA, *p*-CA, GA, SA on the DSC curves of gluten proteins

聚集性。从表4中可以看出 *p*-CA 组的 T_p 值与对照组相比随着添加量的增大呈现先降低后增加的趋势,说明 *p*-CA 可以在一定程度上促进面筋蛋白的聚集。而添加 CA、GA 及 SA 后面筋蛋白的 T_p 降低,表明面筋网络的空间结构发生了改变,面筋

强度降低,变得更加松散和无序,蛋白更容易变性。综上所述,除 *p*-CA 以外,其余3种酚酸均能够增加 T_d 值、降低 T_p 值,说明它们降低了面筋蛋白的热稳定性并使面筋强度减弱。

表4 CA、*p*-CA、GA、SA 对面筋蛋白热力学性质的影响

Table 4 Effects of CA, *p*-CA, GA, SA on the thermodynamic properties of gluten proteins

组别	添加量/%	DSC		TGA	
		热变性温度/°C	热降解温度/°C	质量损失率/%	
对照	0.00	67.21 ± 1.66 ^f	346.63 ± 1.59 ^e	67.44 ± 1.29 ^{bc}	
CA	0.05	65.73 ± 0.30 ^{def}	371.31 ± 2.55 ^e	67.84 ± 0.95 ^e	
	0.10	65.32 ± 1.13 ^{def}	373.67 ± 1.14 ^e	71.41 ± 1.10 ^d	
	0.20	62.93 ± 0.67 ^{ab}	374.42 ± 2.16 ^e	73.96 ± 1.09 ^{def}	
	0.30	63.21 ± 0.93 ^{abc}	374.35 ± 1.46 ^e	75.06 ± 1.16 ^{de}	
<i>p</i> -CA	0.05	66.09 ± 0.35 ^{ef}	325.34 ± 1.72 ^a	73.12 ± 1.85 ^e	
	0.10	66.23 ± 0.17 ^{ef}	333.72 ± 3.01 ^b	73.56 ± 0.73 ^{ef}	
	0.20	67.09 ± 0.16 ^f	335.35 ± 4.06 ^b	73.34 ± 0.03 ^e	
	0.30	70.19 ± 0.52 ^g	343.86 ± 1.94 ^e	74.08 ± 0.71 ^{def}	
GA	0.05	67.26 ± 1.09 ^f	371.51 ± 1.60 ^e	71.32 ± 0.16 ^d	
	0.10	63.49 ± 1.72 ^{abc}	375.87 ± 0.56 ^e	73.16 ± 0.39 ^e	
	0.20	64.16 ± 0.50 ^{bcd}	372.84 ± 1.69 ^e	75.29 ± 0.60 ^g	
	0.30	63.35 ± 1.03 ^{abc}	373.28 ± 2.67 ^e	74.76 ± 1.02 ^{def}	
SA	0.05	61.40 ± 1.28 ^a	335.70 ± 2.33 ^b	67.68 ± 0.04 ^e	
	0.10	63.18 ± 2.44 ^{abc}	364.70 ± 4.10 ^d	67.56 ± 0.33 ^{bc}	
	0.20	65.06 ± 0.92 ^{bcd}	366.21 ± 4.06 ^d	66.06 ± 0.48 ^{ab}	
	0.30	63.67 ± 1.98 ^{bcd}	372.99 ± 0.60 ^e	65.12 ± 0.36 ^a	

注:不同字母表示同列差异显著($P < 0.05$)。

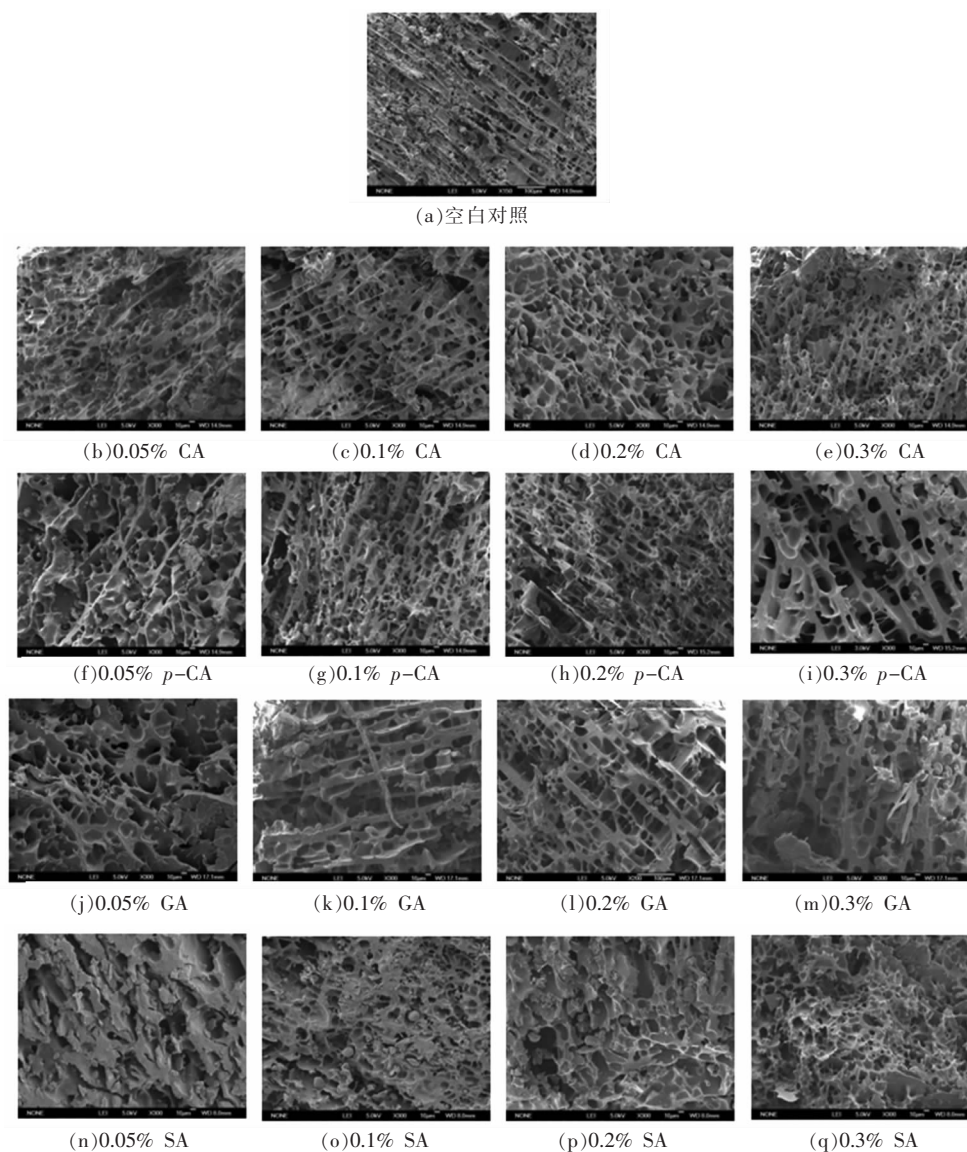
2.5 CA、*p*-CA、GA、SA 对面筋蛋白微观结构的影响

采用放大300倍的扫描电镜观察面筋蛋白的微观结构,结果如图5所示。面筋蛋白呈现出三维多孔网络状的结构,其中对照组面筋蛋白的孔洞致密、边沿光滑、形状及分布相对平均。添加 CA、*p*-CA、GA、SA 后的面筋蛋白原本均匀致密的微观结构遭到了破坏,并且这种破坏程度随添加量的增加而增大,表明添加 CA、*p*-CA、GA、SA 会改变面筋蛋白的结构、降低面筋蛋白的品质。在 *p*-CA、SA 添加量较小(0.05%)时,有助于面筋蛋白维持稳定的构象。CA、GA 由于其较强的氧化能力会使得添加量非常小时仍能导致面筋蛋白网络结构的坍塌破坏。酚酸对面筋蛋白削弱能力可能是由于它们对多酚和面筋蛋白相互作用引起的蛋白质的

收敛作用^[31],后续可以通过确定巯基/二硫键(SH/SS)交换反应、粒径分布、构象、表面疏水性、分子结构进行研究。这与黄莲燕^[32]研究发现添加阿魏酸的面筋蛋白微观结构也随阿魏酸添加量的增加而坍塌得更严重,呈现出混乱的片状结构的结果一致。

3 结论

添加 CA、*p*-CA、GA、SA 会对面团中淀粉的糊化黏度、颗粒稳定性和老化有不同程度的影响。酚酸的加入会加速面团的分解,表现为降低淀粉的糊化黏度和颗粒稳定性、促进淀粉的老化以及增加淀粉糊凝胶程度。对面团的糊化和热机械学特性均有不利影响。4种酚酸的加入使面筋蛋白具有更大的黏弹性,并增加了高聚物的含量,促进了

图 5 CA、*p*-CA、GA、SA 对面筋蛋白微观结构的影响($\times 300$)Fig.5 Effects of CA, *p*-CA, GA, SA on the microstructures of gluten proteins ($\times 300$)

面筋蛋白的聚集。具有降低面筋蛋白热稳定性并减弱面筋强度的能力。对面筋网络的破坏程度均随着添加量的增加而增大,能改变面筋蛋白的结构并降低其品质。本研究明确了 CA、*p*-CA、GA、SA 对面团和面筋蛋白理化性质的影响,为酚酸在面制品中的应用提供理论依据。

参 考 文 献

- [1] BEHALL K M, SCHOLFIELD D J, HALLFRISCH J, et al. Whole-grain diets reduce blood pressure in mildly hypercholesterolemic men and women[J]. Journal of the American Dietetic Association, 2006, 106(9): 1445-1449.
- [2] FARDET A, ROCK E, REMESY C, et al. Is the *in vitro* antioxidant potential of whole-grain cereals and cereal products well reflected *in vivo*?[J]. Journal of Cereal Science, 2008, 48(2): 258-276.
- [3] BJORCK I, OSTMAN E, KRISTENSEN M, et al. Cereal grains for nutrition and health benefits: Overview of results from *in vitro*, animal and human studies in the HEALTHGRAIN project[J]. Trends in Food Science & Technology, 2012, 25(2): 87-100.

- [4] FARDET A. New hypotheses for the health-protective mechanisms of whole-grain cereals: What is beyond fibre?[J]. Nutrition Research Reviews, 2010, 23(1): 65-134.
- [5] THORNTON S N. Letter by thornton regarding article, 'whole-grain, cereal fiber, bran, and germ intake and the risks of all-cause and cardiovascular disease-specific mortality among women with type 2 diabetes mellitus'[J]. Circulation, 2011, 123(9): 265.
- [6] IFTIKHAR M, ZHANG H, IFTIKHAR A, et al. Comparative assessment of functional properties, free and bound phenolic profile, antioxidant activity, and *in vitro* bioaccessibility of rye bran and its insoluble dietary fiber[J]. Journal of Food Biochemistry, 2020, 44(10): e13388.
- [7] 陈志杰, 吴嘉琪, 马燕, 等. 植物食品原料中酚酸的生物合成与调控及其生物活性研究进展[J]. 食品科学, 2018, 39(7): 321-328.
- CHEN Z J, WU J Q, MA Y, et al. Biosynthesis, metabolic regulation and bioactivity of phenolic acids in plant food materials[J]. Food Science, 2018, 39(7): 321-328.
- [8] DYKES L, ROONEY L W. Phenolic compounds in cereal grains and their health benefits[J]. Cereal Foods World, 2007, 52(3): 105-111.
- [9] GANI A, WANI SM, MASOODI F A, et al. Whole-grain cereal bioactive compounds and their health benefits: A review[J]. Journal of Food Processing & Technology, 2012, 3(3): 1-11.
- [10] JUANA M, ALBA M, MARIA-JOSÉ M, et al. Metabolic and microbial modulation of the large intestine ecosystem by non-absorbed diet phenolic compounds: A review[J]. Molecules, 2015, 20(9): 17429-17468.
- [11] ZHOU Y P, JIANG Z L, LU H Y, et al. Recent advances of natural polyphenols activators for Keap1-Nrf2 signaling pathway[J]. Chemistry & Biodiversity, 2019, 16(11): e1900400.
- [12] ZHU Y L, YANG S H, HUANG Y H, et al. Effect of *in vitro* gastrointestinal digestion on phenolic compounds and antioxidant properties of soluble and insoluble dietary fibers derived from hullless barley[J]. Journal of Food Science, 2021, 86(2): 628-634.
- [13] KIM KH, TSAO R, YANG R, et al. Phenolic acid profiles and antioxidant activities of wheat bran extracts and the effect of hydrolysis conditions[J]. Food Chem, 2006, 95(3): 466-473.
- [14] LI L, SHEWRY PR, WARD J L, et al. Phenolic acids in wheat varieties in the HEALTHGRAIN diversity screen[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008, 56(21): 9732-9739.
- [15] BARRON C, SURGET A, ROUAU X, et al. Relative amounts of tissues in mature wheat (*Triticum aestivum* L.) grain and their carbohydrate and phenolic acid composition[J]. Journal of Cereal Science, 2007, 45(1): 88-96.
- [16] KOCK S D, TAYLOR J, TAYLOR J R N, et al. Effect of heat treatment and particle size of different brans on loaf volume of brown bread[J]. LWT - Food Science and Technology, 1999, 32(6): 349-356.
- [17] HAN H M, KOH B K. Effect of phenolic acids on the rheological properties and proteins of hard wheat flour dough and bread[J]. J Sci Food Agric, 2011, 91(13): 2495-2499.
- [18] NICKS F O, RICHEL A, DUBROWSKI T, et al. Effect of new synthetic PEGylated ferulic acids in comparison with ferulic acid and commercial surfactants on the properties of wheat flour dough and bread[J]. Journal of the Science of Food & Agriculture, 2013, 93(10): 2415-2420.
- [19] SUN-WATERHOUSE D, SIVAM AS, COONEY J, et al. Effects of added fruit polyphenols and pectin on the properties of finished breads revealed by HPLC/LC-MS and Size-Exclusion HPLC[J]. Food Res Int, 2011, 44(9): 3047-3056.
- [20] 张慧娟, 冯钰琳, 付冰冰, 等. 麦麸酚酸类物质对面团聚集态的影响[J]. 中国食品学报, 2021, 21(4): 55-63.
- ZHANG H J, FENG Y L, FU B B, et al. Effect of phenolic acids from wheat bran on aggregation state of dough[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2021, 21(4): 55-63.
- [21] DAY L, AUGUSTIN M A, PEARCE R J, et al. Enhancement of gluten quality combined with reduced lipid content through a new salt-washing process[J]. Journal of Food Engineering, 2009, 95(2): 365-372.
- [22] MA S, HAN W, LI L, et al. Small and large strain rheology of gluten and gluten-starch doughs containing wheat bran dietary fiber[J]. J Sci Food Agric, 2020, 100(1): 177-183.

- [23] NAWROCKA A, SZYMANSKA-CHARGOT M, MIS A, et al. Dietary fiber-induced changes in the structure and thermal properties of gluten proteins studied by fourier transform-raman spectroscopy and thermogravimetry[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2016, 64(10): 2094-2104.
- [24] 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(5): 238-246.
- [25] TIGA B H, KUMCUOGLU S, VATANSEVER M, et al. Thermal and pasting properties of Quinoa-wheat flour blends and their effects on production of extruded instant noodles [J]. *Journal of Cereal Science*, 2021, 97(3): 103120.
- [26] 王红娜, 曹欣然, 黄莲燕, 等. 膳食纤维与阿魏酸复对面团和面筋蛋白性质的影响[J]. *食品科学*, 2019, 40(12): 62-69.
- WANG H N, CAO X R, HUANG L Y, et al. Effects of dietary fiber and ferulic acid on properties of dough and gluten[J]. *Food Science*, 2019, 40(12): 62-69.
- [27] MA Y S, SANG S Y, XU D, et al. The contribution of superheated steam treatment of wheat flour to the cake quality[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2021, 141(3/4): 110958.
- [28] AHMED J, THOMAS L, KHASHAWI R A, et al. Effect of inulin on rheological, textural, and structural properties of brown wheat flour dough and *in vitro* digestibility of developed Arabic bread[J]. *Journal of Food Science*, 2020, 85(11): 3711-3721.
- [29] SCHEFER S, OEST M, ROHN S. Interactions between phenolic acids, proteins, and carbohydrates-influence on dough and bread properties[J]. *Foods*, 2021, 10(11): e2798.
- [30] 李操, 程科, 黄文雄. 改良剂对面团热机械学特性的影响[J]. *粮食与饲料工业*, 2021, 5(6): 11-15.
- LI C, CHENG K, HUANG W X. The influence of modifiers on the thermomechanical properties of dough[J]. *Cereal and Feed Industry*, 2021, 5(6): 11-15.
- [31] WANG Q, LI Y, SUN F S, et al. Tannins improve dough mixing properties through affecting physicochemical and structural properties of wheat gluten proteins[J]. *Food Research International*, 2015, 69(1): 64-71.
- [32] 黄莲燕. 小麦麸皮物质对面筋网络形成机理影响的研究[D]. 北京: 北京工商大学, 2018.
- HUANG L Y. Study on the effects of wheat bran fractions on the formation mechanism of gluten protein network [D]. Beijing: Beijing Technology and Business University, 2018.

Effects of Wheat Bran Phenolic Acids on Physicochemical Properties of Dough and Gluten Protein

Zhang Huijuan^{1,2,3}, Jin Chengming¹, Lü Shihao¹, Liu Shuchang¹, Wang Jing^{1,3*}

¹China-Canada Joint Laboratory of Nutrition and Health (Beijing), Beijing 100048

²Beijing Food Additive Engineering Technology Research Center (Beijing Technology and Business University), Beijing 100048

³School of Food and Health, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048

Abstract Four phenolic acids [caffeic acid (CA), *p*-coumaric acid (*p*-CA), syringic acid (SA), and gallic acid (GA)] were selected and added to high-gluten wheat flour to investigate the effects of small molecule phenolic substances on the physicochemical properties of dough. Rapid viscometer was used to determine the pasting properties of the dough, Mixolab to determine the thermo-mechanical properties of the dough, rheometer to determine the rheological properties of the gluten proteins, and differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA) to determine the thermodynamic properties of the gluten proteins. The results showed that the addition of *p*-CA at 0.1% was favorable for the dough to maintain a high termination viscosity (4 399 cp), and the addition of CA and SA inhibited the aging of starch. CA, *p*-CA, GA, and SA could significantly increase ($P<0.05$) the water absorption of dough and reduce the stabilization time, among which the highest water absorption of 63.08% was observed when 0.3% of GA was added.

However, the addition of the four phenolic acids also led to the disruption of the rearrangement of starch molecules, which resulted in an increase in the degree of gelation. The overall viscoelasticity of gluten proteins was increased by the addition of CA, *p*-CA, GA, and SA, and all three phenolic acids, except *p*-CA, resulted in a decrease in the thermal stability of gluten proteins and a weakening of gluten strength. Finally, the microstructures of the doughs also showed that the addition of CA, *p*-CA, GA, and SA disrupted the originally homogeneous and dense microstructure of gluten proteins, and the extent of the disruption increased with the increase in the amount of phenolic acid added.

Keywords wheat bran; phenolic acid; dough; gluten protein