

冷冻面条品质改善的研究

冯俊敏, 张 晖*, 王 立, 郭晓娜

(江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214122)

摘要: 研究了冷冻面条的最佳工艺条件以及瓜尔豆胶、黄原胶及其混合物对冷冻面条质构、热力学性质的影响。确定了冷冻面条的最佳工艺为:加水量 35%,加盐量 2.5%,醒发时间 50 min,水煮时间 2.5 min。研究发现:黄原胶和瓜儿豆胶都可以提高冷冻面条的最大拉断力,改善面条的面筋网络结构;冷冻面条的玻璃化转变温度为 $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$,不随两种胶体的添加而改变;黄原胶明显降低了冷冻面条的融化焓,添加黄原胶的样品其融化焓从 169.05 J/g 降低到 151.32 J/g,添加黄原胶和瓜尔豆胶混合胶的样品,其融化焓从 170.68 J/g 降低到 152.24 J/g;瓜尔胶、黄原胶、混合胶都降低了样品的冻结水质量分数,降低比例为 11.9%、16.9%、15.9%。

关键词: 冷冻面条;质构仪;玻璃化转变温度;冻结水质量分数;扫描电镜

中文分类号:TS 206.6

文献标志码:A

文章编号:1673—1689(2012)10—1080—07

Improvement of Frozen Noodle Quality

FENG Jun-min, ZHANG Hui*, WANG Li, GUO Xiao-na

(School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: The optimal process of frozen noodle and the influence of guar and xanthan gums and their combined use on frozen noodle textural and calorimetric properties was investigated. We find the optimum water added is 36%, the optimum salt added is 2.5%, the optimum proofing time is 50 min, the optimum poach time is 2.5 min; And the result indicted that xanthan and guar gum addition increased the maximal breaking force of frozen noodles attributed to improving gluten matrix. However, only xanthan gum addition reduced the fusion enthalpy in comparison to the control fromulation (169.05 J/g to 151.32 J/g for formulation with xanthan gum and 170.68 J/g to 152.24 J/g for formulation with both gums). Whereas, reduction in the content of freezable water is 11.9%、16.9%、15.9% for formulation with guar and xanthan and their bombed gums respectively.

Keywords: frozen noodle, textural analyzer, Tg, amount of frozen water, SEM

面条是中国人民喜爱的传统食品,是中国北方民间的主食和地方小吃。冷冻面条,依照其生产过

程的差异,可分为“冷冻生面”和“冷冻熟面”,前者是由制作好的生面条直接冷冻而成,后者是由煮熟

收稿日期:2011-07-10

基金项目:国家“十二五”科技支撑计划项目(2012BAD37B00)。

作者简介:张 晖(1966—),女,江苏无锡人,工学博士,教授,博士研究生导师,主要从事粮食、油脂与植物蛋白工程方面的研究。

E-mail: zhanghui@jiangnan.edu.cn

的面条快速冷冻制成的^[1]。冷冻熟面是在面条煮熟至口感最佳的条件下快速降温至-18℃冷冻,食用时解冻复热15~60s即可,这时面条恢复到最佳食用状态,具有新鲜面条的口感。目前,市面上流通的主要是冷冻熟面。

在冷冻藏过程中,冷冻面条普遍存在以下问题:1)冰晶对面条造成机械破坏,使面条的筋力降低,断条率大,影响面条的品质;2)在低温贮藏时温度波动所造成的产品的不稳定,影响产品品质^[2]。冷冻面条在冷冻贮藏过程中面条中的自由水发生迁移,造成水分的损失,而面条内部的自由水分结晶和重结晶而形成的冰晶会对面筋网络结构造成物理性的破坏,导致面条的筋力降低、断条率高、质构发生劣变。

亲水胶体既有大量的亲水集团,也有疏水集团,具有一定的乳化性;又因不同胶体所具有的独特成分和微观结构,具有良好的增稠性、凝胶性、持水性、凝聚性^[3]。因此,亲水胶体在冷冻食品中的应用受到了众多研究者的追捧。亲水胶体能够与面团中的面筋蛋白作用,形成胶体-面筋蛋白复合物,增强面筋强度,改善面筋网络结构。同时,亲水胶体还可以吸附面团中的游离水分,并控制水分的迁移,从而降低冷冻面制品中水的融化焓,也就是降低冻结水含量即自由水质量分数^[4],同时阻止水分迁移,改善冷冻面条在贮藏过程中质构的劣变。

不同的亲水胶体与小麦淀粉及面筋蛋白的作用机理存在差异,且不同胶体对冷冻面条的作用效果相差较大^[5]。作者对黄原胶和瓜尔豆胶两种胶体对改善冷冻面条品质的作用机制进行了研究。

1 材料与方法

1.1 材料与设备

面粉:中粮面业鹏泰股份有限公司;黄原胶:食品级,宝鸡阜丰生物科技有限公司;瓜尔豆胶:食品级,北京矿冶研究总院;食盐:江苏省井神盐业有限公司。试样面粉的粉质指标见表1。

表1 试样面粉的粉质指标

Tab.1 Variation of flour quality index

稠度/ FU	吸水率/ %	形成时间/ min	稳定性/ min	弱化度/ FU	粉质质量 指数
500	63.4	3.3	17.1	31	109

搅拌机:美国KitchenAid公司5K5SSWH型;面条机:北京东孚久衡仪器技术有限公司JMTD168/140型;T-XT2i质构仪:英国Stable Micro System公司;BD-100LT低温冷冻柜:青岛海尔股份有限公司;差示扫描量热仪(DSC):英国PerkinElmer公司;FA2004型电子天平:上海衡平仪器仪表厂。

1.2 实验方法

1.2.1 冷冻面条制备 参照SB/T10137-1993,工艺流程为:

水+食盐



面粉+胶体添加剂→搅拌均匀→和面→醒面→压片→切条→水煮→冷却→包装→-40℃冻结→-18℃冻藏。

按比例准确称取面粉与胶体添加剂,将称量好的固体物料混匀,再将称好的食盐在水中溶解,在小型搅拌机中采用慢速5min,快速2min的工艺和面,制成面团,将面团用纱布盖好进行醒面,醒面后在面条机上经过2mm压延率50%;1.8mm压延率30%;1.5mm压延率20%的过程将面条压片、切条,得到的面条经过水煮、冰水冷却、包装后在-40℃条件下冻结30min,最后于-18℃冻藏。

1.2.2 面条硬度的测定 每次将4根面条水平的放置于载物台上,与载物平台的侧边相平行,对每种式样做6次平行试验,数据处理采用去最大值最小值,求平均值的办法。本实验采用的质构仪探头为HDP/PFS。

参数设定:测试前速度2.0mm/s,测试速度1.0mm/s,测试后速度1.0mm/s,触发力5g,间隔时间1s。

1.2.3 面条拉断力的测定 冷冻贮藏的面条在30℃下解冻30min,每次将一根面条固定在两个平行的夹具之间,上面的夹具匀速地向上拉伸面条(在拉伸过程中面条不能松动),直至面条断裂,对每个样品做10次平行试验。数据处理采用;去掉最大值和最小值,求平均值的方法。本实验采用的质构仪探头为A/SPR。

参数设定:测试前速度2.0mm/s,测试速度1.5mm/s,测试后速度10mm/s,引发力5g。

1.2.4 冷冻面条中冻结水质量分数和玻璃化转变温度的测定 研究了添加不同胶体对冷藏0、7、14、21、28d后冷冻面条结晶水和玻璃化转变温度的变

化。用铟(融化温度 156.61 °C,融化焓值 28.54 J/g)和水(融化温度 0 °C,融化焓值 335 J/g)校准差示扫描量热仪。用剃刀取 10~15 mg 冷冻面条中心部位样品并称重,密封在铝盒中,放入 DSC 中,用一个空铝盒作空白。实验采用液氮做冷冻剂,氮气做保护器,仪器降温到-20 °C并平衡 10 min 后以 10 °C/min 的速率降温到-60 °C,保温 10 min,再以 5 °C/min 的速率升温至 20 °C,氮气的流量为 20 mL/min,记录可冻结水的焓值 ΔH 及样品的玻璃化转变温度。每个样品重复 3 次,采用 DPS 软件做显著性分析。冷冻面条冻结水质量分数和玻璃化转变温度测定的典型 DSC 曲线见图 1 和图 2。

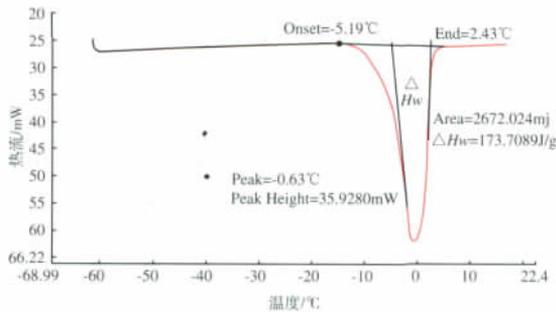


图 1 DSC 测定样品的融化焓曲线

Fig.1 Example of DSC curve showing ice fusion enthalpy (Hw)

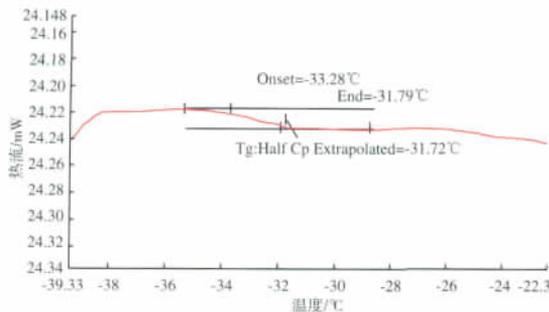


图 2 DSC 测定样品的玻璃化转变温度曲线

Fig.2 Example of DSC curve showing glass transition (Tg) temperatures

1.2.5 扫描电镜实验 采用扫描电镜观察冻藏 0 d 和 40 d 后面条超微结构的变化。面条厚度为 1.5 mm,宽度为 6 mm,长度为 18 cm。将制备好的面条冷冻干燥并处理后,置于扫描电子显微镜下观察、拍照。

2 结果与讨论

2.1 冷冻面条最佳工艺条件的确定

分别取冷冻贮藏 7 d 和 40 d 的面条,相同条件

下解冻后测定其硬度及最大拉断力。

2.1.1 加水量对冷冻面条质构的影响 水对面条的质构影响非常大,加水量不足时,面条不能形成良好的面筋组织;加水量过多时,面条又过于湿软,轧片困难,面片组织不紧密。图 3 和图 4 中可以看到,冷冻面条的硬度和拉断力随着加水量的增加而下降,但加水量小于 36% 的面条表面比较粗糙,表面易皴裂,而加水量过大面条的抗拉断力和硬度都下降,因此从流变学角度看最适加水量为 36%。

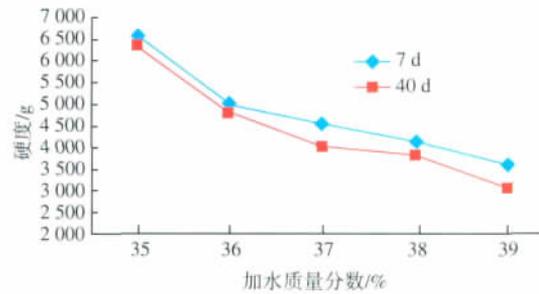


图 3 加水质量分数对冷冻面条硬度的影响

Fig.3 Effect of water on the hardness of frozen noodle during storage

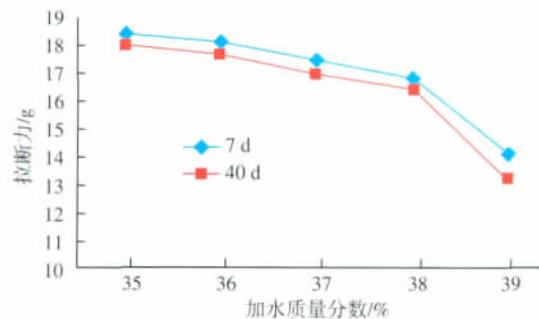


图 4 加水质量分数对冷冻面条拉断力的影响

Fig.4 Effect of water on the break strength of frozen noodle during storage

2.1.2 加盐量对冷冻面条质构的影响 食盐的用量因面的种类而异,用盐效果可改善面的味感。图 5 和图 6 表明,加盐量越大,面条的拉断力和硬度越大,说明食盐可以增强面条的韧性和弹性。这是由于氯化钠溶于水后,能使面粉吸水速率加快,水容易分布均匀,同时,钠离子和氯离子分布在蛋白质周围,能起到固定水分的作用,有利于蛋白质快速吸水形成面筋并相互连接更加紧密,使面筋的弹性、延伸性和韧性增强^[6]。同时由于当食盐质量分数大于 2.5% 时,面条拉断力和硬度变化不明显,而且会影响面条口感,因此面条的最适加盐量为 2.5%。

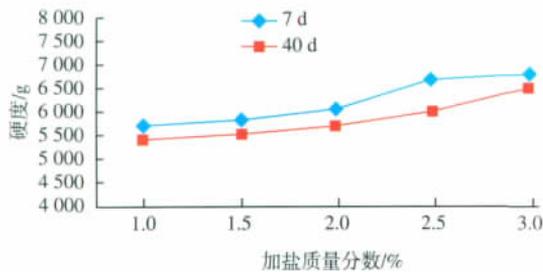


图5 加盐质量分数对冷冻面条硬度的影响

Fig.5 Effect of salt on the hardness of frozen noodle during storage

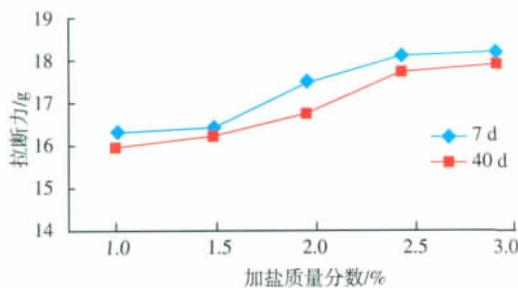


图6 加盐质量分数对冷冻面条拉断力的影响

Fig.6 Effect of salt on the break strength of frozen noodle during storage

2.1.3 醒发时间对冷冻面团质构的影响 从图7和图8可以看出,醒发时间越长,面条的拉断力和硬度越大。醒发时间在20~50 min内,面条拉断力和硬度的增长速率较大,而50 min之后,拉断力和硬度增长比较缓慢,甚至几乎不变。这是因为在熟化的过程中,面团的内应力逐渐消除,水分子进一步渗透均匀,使蛋白质和淀粉的吸水更加充分,促进面筋进一步形成,从而使面团结构趋于稳定。在醒发50 min之后,蛋白质和淀粉吸水足够充分,面团结构也足够稳定。所以面团的最适醒发时间为50 min。

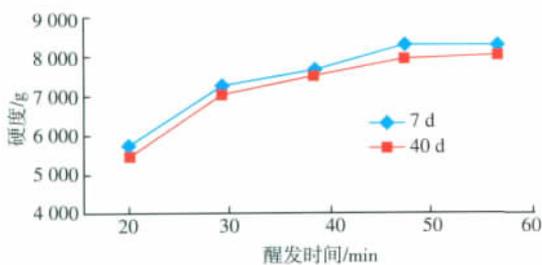


图7 醒发时间对冷冻面团硬度的影响

Fig.7 Effect of different proofing time on the hardness of frozen noodle during storage

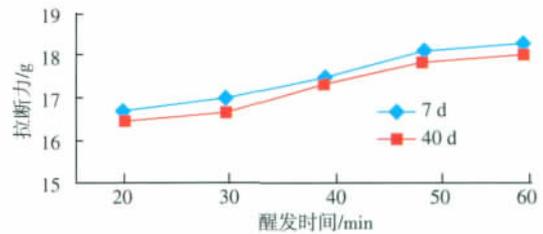


图8 醒发时间对冷冻面条拉断力的影响

Fig.8 Effect of different proofing time on the break strength of frozen noodle during storage

2.1.4 水煮时间对冷冻面团质构的影响 从图9可以看出,冷冻面条的硬度在煮1 min的时候硬度最大,超过1 min后硬度呈先上升后下降。在水煮1 min时,面条吸水量少,硬度很高,随着水煮时间的增加,面条吸水量增加,形成良好的面筋网络,韧性增加,硬度有所增大,水煮时间过长时,导致面条湿软,硬度再次降低。所以,面条的最适水煮时间为2.5 min。图10表明,随着水煮时间的增加,拉断力先上升后下降,这是因为加热情况下,淀粉颗粒吸水膨胀,面筋网络也伸展开来,形成了良好的面筋组织,面条抗拉伸能力增加,但是煮的时间过长导致面条湿软,面筋组织受破坏,拉断力降低。

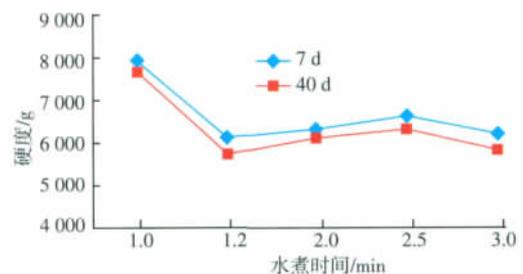


图9 水煮时间对冷冻面条硬度的影响

Fig.9 Effect of different cooking time on the hardness of frozen noodle during storage

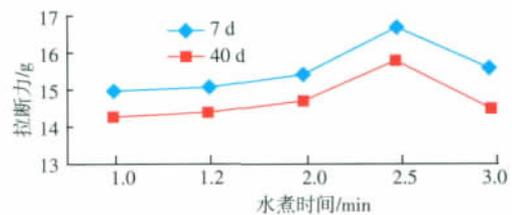


图10 水煮时间对冷冻面团拉断力的影响

Fig.10 Effect of different cooking time on the break strength of frozen noodle during storage

2.2 亲水胶体对冷冻面条质构及热力学特性的影响

2.2.1 亲水胶体对冷冻面条最大拉断力的影响 面

条的筋道感、滑口感、弹性与最大拉断力显著相关,最大拉断力在一定程度上反映了面条筋力的大小,即可以采用最大拉断力预测面条面筋强度的大小。

F1:空白面条;F2:添加质量分数 1 g/dL 瓜尔豆胶的面条;F3:添加质量分数 1 g/dL 黄原胶的面条;F4:添加质量分数 0.5 g/dL 瓜尔豆胶和质量分数 0.5 g/dL 黄原胶的面条;面条加水质量分数 36 g/dL,加盐质量分数 2.5 g/dL(均以面粉质量计)。

由图 11 可知,在冷冻贮藏过程中,拉断力的大小表现为 F3>F4>F2>F1,说明瓜尔豆胶和黄原胶都可以提高冷冻面条的筋力;而且在同样的添加量下,黄原胶对冷冻面条拉断力的改善较瓜尔豆胶明显,这与不同胶体改善面条流变学特性的机理不同。

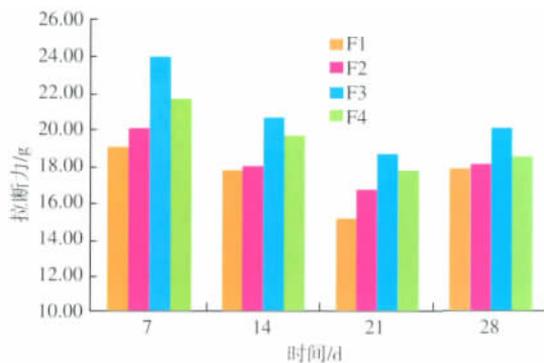


图 11 胶体对冷冻面条贮藏过程中拉断力变化的影响

Fig.11 Effect of different gum on break strength of frozen noodle during storage

4 种面条在 7~21 d 的贮藏时间内最大拉断力呈下降趋势表明,在冷冻贮藏过程中,冷冻面条的弹性和筋力发生了改变,冷冻面条的质量逐步下降。这是因为在冷冻贮藏过程中,冷冻面条中的自由水转化为冰晶,破坏了面条中的网络结构^[7],而贮藏 28 d 后,面条的拉断力较 21 d 时的拉断力都有明显的增加,F1 增加的更为明显。可能是因为冷冻面条在贮藏后期,大分子物质如淀粉、蛋白质等释放了水分子,导致水分重新分布有关^[8]。

2.2.2 亲水胶体对冷冻面条玻璃化转变温度的影响 玻璃态、高弹态和粘流态称为无定形聚合物的 3 种力学形态,玻璃化转变是非晶态的高聚物(包括晶态高聚物中的非晶部分)从玻璃态到高弹态的转变或者从高弹态到玻璃态的转变,转变温度称为玻璃化转变温度,用 T_g 表示^[9]。众所周知,冷冻食品的贮藏温度如果在玻璃化转变温度以下,货架期更长、品质更稳定。

研究测得冷冻面条的玻璃化转变温度为 $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,低于平常的贮藏温度 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$,而该贮藏温度对冷冻面条的品质有显著影响。由表 2 可以看出,空白面条的玻璃化转变温度在贮藏期内表现出轻微的波动,而另外 3 种配方由于添加了胶体表现出一定的稳定性,但是并没有影响玻璃化转变温度的大小,这与 Tatiana^[10]等报道的一致,可能是由于冷冻面条的玻璃化转变温度主要是由含水量和其配方决定的,不受胶体添加量的影响。

表 2 胶体对冷冻储藏过程中样品的玻璃化转变温度 T_g 的影响

Tab.2 Effect of different gum on glass transition temperature of frozen noodle during storage

$^{\circ}\text{C}$

时间/d	F1	F2	F3	F4
0	-32.07 ± 0.14^{ab}	-32.10 ± 0.01^a	-32.45 ± 0.18^a	-32.28 ± 0.37^a
7	-32.72 ± 0.56^b	-32.30 ± 0.01^a	-32.43 ± 0.17^a	-32.18 ± 0.65^a
14	-31.82 ± 0.45^a	-32.21 ± 0.45^a	-32.23 ± 0.16^a	-32.33 ± 0.23^a
21	-32.17 ± 0.10^{ab}	-32.02 ± 0.03^a	-32.42 ± 0.13^a	-32.22 ± 0.24^a
28	-32.42 ± 0.09^{ab}	-32.24 ± 0.19^a	-32.58 ± 0.08^a	-32.25 ± 0.32^a

2.2.3 亲水胶体对冷冻面条融化焓的影响 冷冻面条的品质受面条中可冻结水质量分数的影响,可冻结水质量分数少则形成的冰晶就少,这有利于保持面条质量。应用 DSC 测定冷冻面团中的可冻结水质量分数,通过计算 DSC 曲线峰值面积,即可测得融化焓值 $\Delta H_w(\text{J/g})$ 。

由表 3 可知,F2、F3、F4 三种配方的样品,在贮藏 7 d 后融化焓值明显下降。DPS 软件分析,F3、F4 两种配方的样品在 0~21 d 内融化焓呈下降趋势,而另外两种配方的样品却没有表现出相同的趋势,说明黄原胶在贮藏过程中可以降低冷冻面条的融化焓。

表 3 胶体对冷冻贮藏过程中样品的融化焓值 ΔH_w 的影响

Tab.3 Effect of different gum on ice melting enthalpy of frozen noodle during storage

J/g

时间/d	F1	F2	F3	F4
0	168.30±0.87 ^a	163.66±1.76 ^{ab}	169.05±1.46 ^a	170.69±2.46 ^a
7	168.07±6.05 ^a	157.44±4.04 ^{ab}	160.04±2.02 ^{bc}	168.39±2.65 ^{ab}
14	164.97±6.50 ^a	169.16±6.34 ^a	155.19±3.72 ^{cd}	155.19±2.28 ^{bc}
21	166.65±0.99 ^a	149.55±9.40 ^b	151.32±0.62 ^d	152.31±2.47 ^c
28	167.01±7.70 ^a	170.55±5.03 ^a	150.33±3.10 ^d	152.24±9.10 ^c

2.2.4 亲水胶体对冷冻面条冻结水含量的影响

根据公式 $F_w = \frac{\Delta H_w}{\Delta H_i \cdot T_w}$ 计算样品中冻结水含量,其中 ΔH_w 为样品中冰的融化潜热, ΔH_i 为纯水结成冰的融化潜热(335 J/g), T_w 为样品中总的含水量。

Baier^[11]研究认为,在贮藏过程中,冷冻食品的冰晶的体积会增大,但是冰晶的数量不变,即贮藏时

间并不会影响样品中冻结水含量。

表 4 中 F1 的冻结水质量分数在贮藏过程中变化不明显,而 F2、F3、F4 在贮藏期内都表现出冻结水质量分数降低,降低比例分别为:11.9%、16.9%、15.9%,由于不同胶体降低冷冻面条冻结水含量的作用机理是不同,所以其作用效果也是不同的,而黄原胶的作用效果比较明显。

表 4 胶体对冷冻贮藏过程中样品中冻结水质量分数的影响

Tab.4 Effect of different gum on frozen water of frozen noodle during storage

%

贮藏时间/d	F1	F2	F3	F4
0	78.24±0.40 ^a	76.10±0.82 ^a	78.68±0.68 ^a	79.01±1.14 ^a
7	78.21±2.81 ^a	72.68±1.86 ^{ab}	73.62±0.93 ^{bc}	77.69±1.22 ^{ab}
14	77.12±2.96 ^a	73.75±2.84 ^{ab}	71.53±1.72 ^c	70.53±1.04 ^{bc}
21	79.94±0.45 ^a	66.84±4.20 ^b	66.98±0.28 ^d	68.88±1.12 ^c
28	76.73±3.53 ^a	67.06±2.27 ^b	65.41±1.41 ^d	66.41±5.03 ^c

2.3 冻藏对冷冻面条超微结构的影响

面筋蛋白以膜状形态存在,构成网络结构;淀粉颗粒为圆球形,被包裹在面筋膜中支持网络结构。从图 12 中可以看到,冷冻 0 d 的面条中的成片面筋膜,淀粉颗粒被紧密地镶嵌在其中,面筋网络结构完整,没有空洞;图 13 中,添加黄原胶的冷冻面条面筋膜受到轻微破坏,从图中面筋膜上的空洞可以看出;而图 14 中空白冷冻面条面筋膜明显变薄,部分断裂,出现不连续相,淀粉颗粒暴露在面筋网络结构之外,可以观察到明显的不规则空洞。这是因为冻藏过程中的结晶和重结晶效应,产生了大冰晶,大冰晶对面筋的机械损伤是面筋网络结构受到破坏的主要原因,当冰晶升华后,在受损的面筋膜上就留下了大空洞。

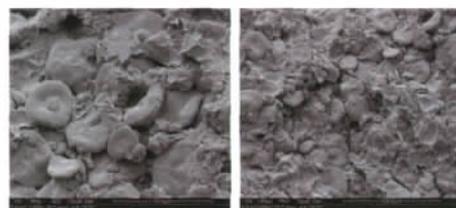


图 12 新鲜面条

Fig.12 Non-frozen noodle (0 days)



图 13 添加黄原胶的冷冻面条

Fig.13 Frozen noodle added Xanthan gum (40 days)

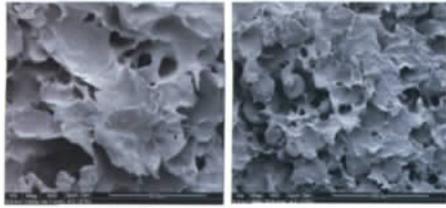


图 14 空白冷冻面条

Fig.14 Frozen noodle without gum (40 days)

3 结语

确定冷冻面条的最佳工艺为：加水质量分数 36%，加盐质量分数 2.5%（均以面粉质量计），醒发时间 50 min，水煮时间为 2.5 min。

黄原胶和瓜儿豆胶都可以提高冷冻面条的最

大拉断力，改善面条的面筋网络结构。冷冻面条的玻璃化转变温度为 $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，不随胶体的添加而改变。黄原胶明显降低了冷冻面条的融化焓，添加黄原胶的样品其融化焓从 169.05 J/g 降低到 151.32 J/g ，添加黄原胶和瓜尔豆胶混合胶的样品，其融化焓从 170.68 J/g 降低到 152.24 J/g ；瓜尔胶、黄原胶、混合胶都降低了样品的冻结水含量，降低比例为 11.9%、16.9%、15.9%。综合来看，添加黄原胶的效果要稍好于瓜尔豆胶。

冷冻面条在冷冻和冻藏的过程中，冰晶的结晶和重结晶导致面筋膜遭受破坏，淀粉颗粒溶出，并且随着贮藏时间的增加，面筋网络结构收到冰晶机械破坏的程度越大，而添加黄原胶可以起到保护面筋膜的作用。

参考文献：

- [1] 何宏,王永斌. 冷冻面条的生产技术及原理[J]. 食品工业,1999,05:11-12.
HE Hong,WANG Yong-bin. Frozen noodles production technology and principle [J]. **Food Industry**,1999,05:11-12. (in Chinese)
- [2] 姚丽丽. 冷冻面条的品质变化及改良的研究[D]. 郑州:郑州工程学院,2004.
- [3] 王金虎. 不同亲水胶体对速冻水饺皮品质影响的研究[D]. 无锡:江南大学,2007.
- [4] Lisa Kobs. Designing frozen foods[J]. **Food Product Design**,1997,1:27-43.
- [5] 周家华,崔英德. 食品添加剂[M]. 北京:化学工业出版社,2001.
- [6] 赵建军,陈洁,王春. 添加剂对面条纵横向拉伸应力影响的研究[J]. 食品科技,2007,23(2):177-180.
ZHAO Jian-jun,CHEN Jie,WANG Chun. Study on the effect of additives on dough lateral-axial extension characteristics[J]. **Food Science and Technology**,2007,23(2):177-180.(in Chinese)
- [7] P D Ribotta,G T Pérez,A E León,et al. Effect of emulsifier and guar gum on micro structural,rheological and baking performance of frozen bread dough[J]. **Food Hydrocolloids**,2004,18:305-313.
- [8] Arjen Bot. Different scanning calorimetric study on the effects of frozen storage on gluten and dough [J]. **Cereal Chemistry**,2003,80:366-370.
- [9] 夏文水. 食品工艺学[M]. 北京:中国轻工业出版社,2007.
- [10] Tatiana Guinoza Matuda,Sylvie Chevallier,Pedro de Alcantara Pessoa Filho,et al. Impact of guar and xanthan gums on proofing and calorimetric parameters of frozen bread dough[J]. **Journal of Cereal Science**,2008,48:741-746.
- [11] A Baier-Schenk,S Handschin,B Conde-Petit. Ice in prefermented frozen bread dough—an investigation based on calorimetry and microscopy[J]. **Cereal Chemistry**,2005,82:251-255.