

乳化剂-直链淀粉复合物的形成及其对蛋糕抗老化的影响*

马晓军,姜培彦,余 斌,李丽莎

(江南大学食品学院,食品科学与技术国家重点实验室,江苏无锡,214122)

摘 要 当乳化剂加入到含有淀粉的食品中进行蒸煮或烘焙时,淀粉和乳化剂可形成复合物,以起到改善产品品质、延长货架期的作用。文中通过差示扫描量热分析仪(DSC)和蓝值测定几种乳化剂与直链淀粉的络合能力,并就其对蛋糕的品质和老化特性的影响进行研究,结果表明:与淀粉络合能力强的乳化剂生产出来的蛋糕的品质和抗老化性要比络合能力弱的乳化剂好。研究和探讨了乳化剂对浆料比重、蛋糕比容和蛋糕质构的影响,结果表明:乳化剂的加入使浆料比重降低,蛋糕比容增加,硬度降低,回复性、弹性和咀嚼性提高。

关键词 直链淀粉-乳化剂复合物,抗老化,蓝值,质构,差示量热扫描仪

食品老化的一个解释是直链淀粉结构的改变,在最初的双螺旋结构中水分被包裹在内,在回生过程中双螺旋结构变成另一种构型而丧失了束缚水的能力,结果水分丧失,失去新鲜性。通过阻止双螺旋结构的改变,可避免这种现象发生^[1]。

直链淀粉-乳化剂复合物是一种包合络合物,乳化剂的疏水基团进入直链淀粉的螺旋结构,这样含淀粉的食品在贮藏的过程中,直链淀粉就不易发生重结晶,从而起到了抗老化的作用^[1]。本研究利用 DSC 测定蛋糕中常用的几种乳化剂与直链淀粉的络合能力,用质构仪测定蛋糕的老化特性,研究了乳化剂与直链淀粉的络合能力与其在蛋糕中抗老化的关系,为乳化剂在蛋糕中的正确应用及乳化剂的复配提供一定的理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

柠檬酸单甘酯,分子蒸馏单甘酯,丙二醇单硬脂酸酯,二乙酰酒石酸单甘酯,失水山梨醇单硬脂酸酯丹尼斯克提供;三聚甘油单硬脂酸酯,二聚甘油单硬脂酸酯,上海露露食品配料有限公司提供;低筋粉,绵白糖,鸡蛋,泡打粉,食盐,植物油,均为食品级。

面包体积测定仪,美国民族制造公司;打蛋机、电烤箱,上海早苗热电公司;LRH-150 生化培养箱,上海一恒科学仪器有限公司;TA.XT2i 型质构仪,英国 Stable Micro System 公司;紫外可见分光光度计,尤尼柯(上海)仪器有限公司;DSC-7 型差示扫描量热

分析仪,美国 PE 公司。

1.2 方法

1.2.1 乳化剂蓝值的测定

将 0.02 g 乳化剂加入到 40 mL、0.5% 的淀粉溶液中,在不同温度下保温不同的时间;将 1 mL、0.02 mol/L 碘液加到 2.5 mL 淀粉溶液中混匀,定容至 100 mL;用分光光度计在 660 nm 下测定其吸光度,得不同温度和保温时间下乳化剂的蓝值^[2]。

1.2.2 DSC 测定乳化剂-淀粉络合物的性质

乳化剂、淀粉和水按质量比 0.2:1:3 的比例,置于 DSC 铝盒中,然后用配套铝盖密封,记下淀粉的精确质量,在 4℃ 冰箱内平衡 24 h,以空白铝盒作为对照,以 10℃/min 的加热速率使铝盒温度从 30℃ 上升到 130℃。^[3]记录并计算吸热曲线上络合物裂解的起始温度(T_0)、峰值温度(T_p)、终止温度(T_c)和热焓变化(ΔH)。

1.2.3 烘焙试验

1.2.3.1 蛋糕的基本配方

面粉 108 g、绵白糖 98.5 g、鸡蛋 175 g、泡打粉 1.5 g、食盐 1.5 g、植物油 2 g、乳化剂 1 g。

1.2.3.2 蛋糕生产工艺流程

蛋液、绵白糖→搅拌溶糖→加入乳化剂预混→加入面粉调糊→入模→烘烤→冷却→脱模→成品

1.2.4 浆料比重的测定

$$\text{浆料比重} = \frac{\text{一定体积下浆料的质量}}{\text{同体积下水的质量}}$$

1.2.5 蛋糕比容的测定

排菜籽法^[4]。

1.2.6 蛋糕质构的测定

采用 AACC (74-09) 国际标准,实验前速 1.0 mm/s,实验速度 1.7 mm/s,返回速度 10.0 mm/s,测

第一作者:硕士,副教授。

* 国家科技支撑计划专项经费支持项目(2006BAD05A01)

收稿日期:2007-07-31,改回日期:2007-09-10

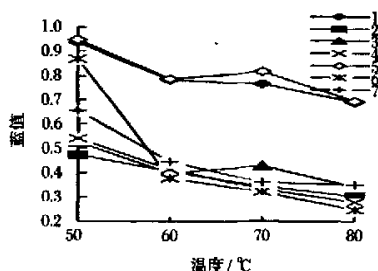
试距离 10 mm。每个样品平行测定 3 次,取其平均值。

1.2.7 抗衰老试验

将蛋糕保存在 $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 的恒温生化培养箱内,分别放置 1、3、5 和 7 d,然后测定其质构。

2 结果与分析

2.1 不同温度和保温时间对乳化剂蓝值的影响



1—丙二醇单硬脂酸酯;2—二乙酯酒石酸单甘酯;3—三聚甘油单硬脂酸酯;4—柠檬酸单甘酯;5—失水山梨醇单硬脂酸酯;6—分子蒸馏单甘酯;7—二聚甘油单硬脂酸酯(图 2、图 3 同)

图 1 不同温度保温 20 min 乳化剂的蓝值

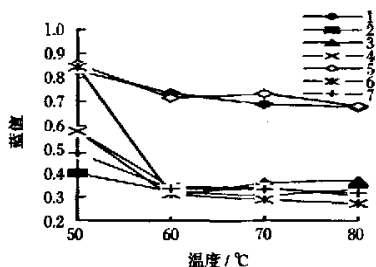


图 2 不同温度保温 40 min 乳化剂的蓝值

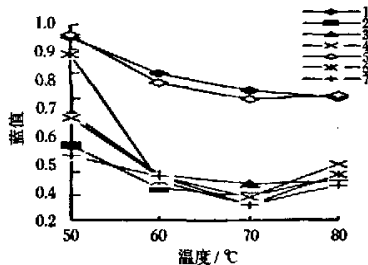


图 3 不同温度保温 60 min 乳化剂的蓝值

由图 1~图 3 可以看出,温度对乳化剂的蓝值影响很大,随着温度的升高,乳化剂的蓝值逐渐降低。在 50°C 时,乳化剂的蓝值最高,当温度升高到 60°C 时,乳化剂的蓝值急剧降低,而当温度继续升高时,乳

化剂蓝值的变化趋势有所减缓。从图 1~图 3 还可以看出,不同乳化剂的蓝值随温度的变化并不相同,其中分子蒸馏单甘酯 50°C 和 60°C 时的蓝值变化是几种乳化剂中最大的。这主要是因为本实验所用乳化剂为 β -晶型,而淀粉-乳化剂复合物的形成与乳化剂的晶型密切相关,其中以 α -晶型最为有效^[5]。复合物形成能力的这种关系在低温时特别明显,而在 60°C 时就大大变小^[6]。其原因是在此温度下单甘酯开始形成分散体,而其他几种乳化剂开始形成分散体的温度相对来说要比单甘酯低。

不同的乳化剂与淀粉的络合能力相差很大,从图 1~图 3 可以看出,丙二醇单硬脂酸酯和失水山梨醇单硬脂酸酯的蓝值在任何温度下都比其他乳化剂高,即它们与淀粉的络合能力要比其他乳化剂弱。淀粉-乳化剂复合物的形成与乳化剂的结构有关,哪些分子能够嵌入淀粉,决定于化学和几何因素。乳化剂脂肪酸基团的链长,不饱和度以及不饱和脂肪酸的顺反构型都会影响到淀粉和乳化剂的络合^[7~9]。从能量学观点看,淀粉螺旋结构存在的空腔是一种不利的构型,但通过嵌入合适的配位体可以使这种构型稳定。乳化剂的亲油基团能够很好的嵌入淀粉螺旋体的亲油性内腔,而形成直链淀粉-乳化剂复合物。因为淀粉螺旋体的内径只为约 $(4.5 \sim 6) \times 10^{-10} \text{ m}$,所以只能优先与亲油基团也具有相似数量级直径的乳化剂形成闭环化合物^[10]。

2.2 DSC 测定乳化剂-淀粉的络合能力

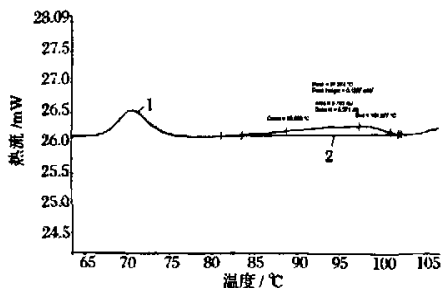


图 4 淀粉-乳化剂复合物裂解的 DSC 图谱

表 1 淀粉-乳化剂复合物的 DSC 图谱参数

乳化剂类型	T_0	T_c	T_p	$\Delta H/\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$
1	95.580	98.511	100.838	0.259
2	89.529	99.543	105.597	5.521
3	83.450	90.979	95.438	1.671
4	83.663	97.374	101.977	5.271
5	84.886	90.577	94.755	0.787
6	86.539	97.292	102.508	6.363
7	87.165	97.808	101.802	2.253

直链淀粉和支链淀粉均能与脂质类分子形成复合物。直链淀粉与脂质形成的复合物很容易用DSC和X-射线衍射检测到。^[3,8]而支链淀粉-脂质复合物不能产生上述现象,到目前为止,这种复合物的形成并没有得到确证。

由图4可以看出,在DSC升温的过程中,出现了两个吸热峰,第1个为淀粉的糊化峰,第2个即为直链淀粉-乳化剂的裂解峰。不同乳化剂的 T_0 、 T_c 、 T_p 和 ΔH 均不相同,这主要是因为不同乳化剂与直链淀粉的络合能力不同。 T_0 、 T_c 和 T_p 反映了直链淀

粉-乳化剂复合物的稳定性,其值越大表明复合物的稳定性越好。 ΔH 反映了复合物的形成量,其值越大表明复合物的形成量越多^[3]。由表1可以看出,1号和5号乳化剂的吸热焓值比其他乳化剂小,说明这两种乳化剂与直链淀粉的络合能力小。这与前面所测的乳化剂的蓝值是一致的:二者的蓝值比其他几种乳化剂大。2、4和6号乳化剂的焓值比其他几种乳化剂的要大,说明它们与淀粉的络合能力强,其次为3号和7号,1号和5号的络合能力最差。

2.3 浆料比重、蛋糕比容及蛋糕质构的测定

表2 乳化剂的加入对浆料比重、蛋糕比容及蛋糕质构的影响

乳化剂类型	浆料比重	蛋糕比容/ $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$	硬度	弹性	咀嚼性	回复性
空白	0.34	5.5 ± 0.1	384.6 ± 15.4	0.94 ± 0.02	225.7 ± 11.6	0.40 ± 0.01
1	0.35	5.3 ± 0.2	289.0 ± 2.6	0.94 ± 0.02	172.9 ± 6.2	0.41 ± 0.01
2	0.31	6.3 ± 0.1	194.2 ± 1.1	0.97 ± 0.01	120.8 ± 1.4	0.42 ± 0.01
3	0.33	5.7 ± 0.2	230.5 ± 3.3	0.94 ± 0.01	138.7 ± 4.8	0.44 ± 0.01
4	0.31	5.9 ± 0.1	158.2 ± 4.6	0.98 ± 0.02	100.8 ± 0.5	0.43 ± 0.02
5	0.35	5.4 ± 0.2	291.8 ± 10.2	0.95 ± 0.01	175.6 ± 2.5	0.40 ± 0.01
6	0.31	6.2 ± 0.1	152.6 ± 1.5	0.98 ± 0.01	98.5 ± 2.1	0.46 ± 0.01
7	0.33	5.8 ± 0.1	251.6 ± 1.7	0.93 ± 0.01	147.1 ± 1.2	0.43 ± 0.01

表3 乳化剂蓝值与其他指标的相关性分析

蓝值	ΔH	浆料比重	蛋糕比容	硬度	弹性	咀嚼性	回复性
相关系数	-0.05583*	9.10147**	-0.41619*	0.00264*	-3.66556	0.00501*	-7.50671*
$Pr > t $	0.048846	0.0073	0.0164	0.0222	0.3581	0.0138	0.0287

注: **表示高度显著,*表示显著。

由表2可知,乳化剂加入到蛋糕中使得蛋糕的浆料比重有所降低,蛋糕的比容有所增加。加入乳化剂后,保存一天的蛋糕的硬度要比不加乳化剂的小,蛋糕的咀嚼性提高,弹性和回复性增加。经过大量实验确定硬度值和咀嚼性与蛋糕品质成负相关。即这2个指标数值越大,蛋糕吃起来就越硬,越缺乏绵软爽口的感觉;弹性和回复性与蛋糕品质成正相关,即这2个指标数值越大,蛋糕吃起来越柔软爽口不粘牙^[11]。由此可见,加入乳化剂后做出的蛋糕要比不加乳化剂的蛋糕抗老化性要强,蛋糕的弹性、回复性和咀嚼性都要比不加乳化剂的蛋糕要好,这与Sarabjit等人的研究基本符合^[12]。

用SAS软件分析乳化剂蓝值(60℃保温20min)与 ΔH 、浆料比重、蛋糕比容、硬度、弹性、咀嚼性和回复性的相关性,分析结果见表3^[13]。由表3可以看出:乳化剂蓝值与 ΔH 、蛋糕比容、弹性和回复性成负相关,与浆料比重、蛋糕硬度和咀嚼性成正相关。即乳化剂与直链淀粉络合能力越强,其 ΔH 、蛋糕比容、弹性和回复性值越小,浆料比重、硬度和咀嚼性数值越大,生产出来的蛋糕的品质和抗老化性越好。

由图5可以看出,同种乳化剂生产出来的蛋糕,随保存时间的延长,蛋糕的硬度不断变大,但都要比不加乳化剂的空白样品小。而蛋糕的硬度与其老化密切相关,硬度越大说明老化程度越大。由此可见,乳化剂的加入对蛋糕起到一定的抗老化作用。不同的乳化剂对保存不同时间的蛋糕的硬度影响不同,其中,用2、4和6号乳化剂生产出的蛋糕的硬度在保存期内都要比其他乳化剂小,3和7号乳化剂生产出的蛋糕的硬度相对说要大一点,不过要比1和5号乳化剂低,这和它们与淀粉的络合能力大小是相对应的,即与淀粉络合能力越强的乳化剂其抗老化作用越好。

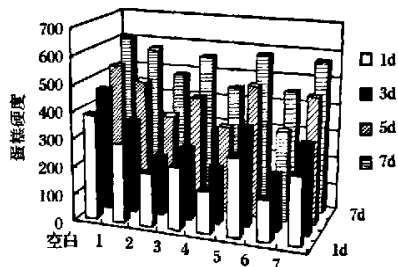


图5 乳化剂对不同保存时间蛋糕硬度的影响

3 结 论

乳化剂加入到蛋糕中,可与直链淀粉相互作用,形成直链淀粉-乳化剂复合物,阻止直链淀粉的结晶,进而使保存一定时间的蛋糕的硬度降低,蛋糕的弹性、回复性和咀嚼性也要比不加乳化剂的好。

不同的乳化剂对蛋糕质构的影响并不相同,无论在抗老化还是改善蛋糕质构方面,与直链淀粉络合能力强的乳化剂都要比络合能力弱的乳化剂好。

淀粉和乳化剂相互作用是一个非常复杂的过程,对其进一步研究,将有助于乳化剂在食品中更好的应用。

参 考 文 献

- Bert J W. Emulsifier in food technology [M]. Oxford, Blackwell Pub, 2004. 26~27
- Yoshihito K, Kenichi Y, Hiroshi S, et al. Emulsifier composition and quality improvement method of starch containing foods [P]. US Patent, 4483880. 1984-11-20
- Tufvesson F, Wahlgren M, Eliasson A C. Formation of amylose-lipid complexes and effects of temperature treatment. Part 1. Monoglycerides [J]. Starch, 2003, 55: 61~71
- QB/T1252-91 面包 [S]. 中国标准出版社, 1991
- 张守文, 周云. 食品乳化剂的介晶理论及实际应用 [J]. 中国食品添加剂, 2002, (3): 3~9
- Doerfert G H. Improved hydrates of hard monoglycerides [J]. Baker's Dig, 1968, 44 (8): 56~58
- Kowblansky M. Calorimetric investigation of inclusion complexes of amylase with long-chain aliphatic compounds containing different functional groups [J]. Macromolecules, 1985, 18: 1776~1779
- Eliasson A C. Interactions between starch and lipids studied by DSC [J]. Thermochim Acta, 1994, 246: 343~356
- Karkalas M A S, Morrison W R. Some factors determining the thermal properties of amylose inclusion complexes with fatty acids [J]. Carbohydr Res, 1995, 268: 233~247
- 张万福编译. 食品乳化剂 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1993. 405~406
- 张薇, 朱瑛. 面制品科学化评价的研究 [J]. 粮油食品科技, 2004, 12(5): 37~39
- Sarabjit S Sahi, Juan M Alava. Functionality of emulsifiers in sponge cake production [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2003, 83: 1419~1429
- 吴有炜. 实验设计与数据处理 [M]. 苏州: 苏州大学出版社, 2002. 135~142

Formation of Amylose-emulsifier Complexes and Their Anti-staling Effects in Cake

Ma Xiaojun, Jiang Peiyan, Yu Bin, Li Lisha

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

ABSTRACT Amylose-emulsifier complexes were formed when emulsifiers added in starchy foods when cooking or baking. This complex could improve the quality of products and prolong the shelf-life. In this paper, the complexes capacity between amylose and emulsifier were measured by DSC and Blue Value, and the relation between the quality and retrogradation of cake and the capacity of amylose-emulsifier complexes were studied. The results showed that the quality and anti-staling of cake using high complexes capacity emulsifier was better than low complexes capacity emulsifier. The density, specific volume and texture of cake were also studied. The result indicated that the cake density decreased while its specific volume increased; the hardness decreased, resistance, springiness and chewness were all improved.

Key words amylose-emulsifier complexes, anti-staling, blue value, texture, DSC

日本发布果酱质量标签标准修正案概要

2007年9月17日,日本发布果酱的质量标签标准修正案概要。果酱的质量标签标准将做出以下修订:1. 通过将“糖”的范围指定为“糖、糖醇和蜂蜜”,阐明果酱的现行定义;2. 除食品添加剂之外,使所有成份的标示成为强制性的;3. 修订用切成两半的调和草莓制成的蜜饯的定义,在这种情况下草莓用作配料;以及4. 使打算作为蜜饯的果酱能够标示为“蜜饯”,以免除将并非出于制造商本意而包含水果原形的果酱如此标示。