

绿豆淀粉抗老化技术及在冰淇淋中的应用

李新华, 岳小靖

(沈阳农业大学食品学院, 辽宁 沈阳 110866)

摘要: 为抑制绿豆淀粉在冰淇淋贮藏期间老化而产生的淀粉味感, 以绿豆淀粉为原料, 经过 α -淀粉酶酶解处理, 通过正交试验研究不同酶解条件对绿豆淀粉抗老化性质的影响。结果表明: 用 α -淀粉酶处理绿豆淀粉, 使其适度的水解, 保持了绿豆特有的口感风味, 且保水力较大, 糊化性好, 老化度明显低于未经过 α -淀粉酶处理的绿豆淀粉。酶解最佳工艺为 pH6.5、酶解温度 70℃、添加 0.0008% 的 α -淀粉酶、酶解 8min。在绿豆冰淇淋制作中添加不同量的酶解绿豆浆、CMC-Na、明胶、单甘酯对绿豆冰淇淋膨化率及融化率和口感有不同的影响, 酶解豆浆、CMC-Na、明胶、单甘酯的添加量分别为 60%、0.1%、0.1%、0.15% 时, 绿豆冰淇淋的风味口感明显改善。

关键词: 绿豆淀粉; 抗老化; α -淀粉酶; 感官评价

An Enzymatic Method for Inhibiting Retrogradation of Mung Bean Starch and Its Application in Ice Cream

LI Xin-hua, YUE Xiao-jing

(College of Food, Shenyang Agricultural University, Shenyang 110866, China)

Abstract: The retrogradation of mung bean starch in ice cream during frozen storage leads to an unpleasant starchy taste. In this study, mung bean starch was treated with α -amylase and the effects of various hydrolysis conditions on retrogradation properties of mung bean starch were investigated using orthogonal array design method. After proper treatment with α -amylase, the unique taste of mung bean was still maintained, and mung bean starch showed high water-holding capacity, good gelatinization properties and significantly lower retrogradation degree compared with native mung bean starch. The optimal hydrolysis conditions were pH 6.5, α -amylase dosage 0.0008% and 70 °C for a hydrolysis duration of 8 min. Different levels of enzymatic hydrolysate of mung bean starch, CMC-Na, gelatin, glycerin monostearate (GMS) were added together for manufacturing ice cream and these ingredients were found to have different effects on the swelling rate, melting resistance and taste of ice cream. Ice cream with enzymatic hydrolysate of mung bean starch, CMC-Na, gelatin and GMS added at 60%, 0.1%, 0.1% and 0.15%, respectively showed notably improved taste.

Key words: mung bean starch; anti-retrogradation; α -amylase; sensory evaluation

中图分类号: TS214.9

文献标识码: B

文章编号: 1002-6630(2012)08-0339-06

由于绿豆具有独特的生理保健功能和药用价值^[1-3], 绿豆食品和添加绿豆食品种类的不断增多, 绿豆冰淇淋也成为消费者喜爱的产品。但是, 绿豆制品久置后其食用品质和口感明显变劣, 保持绿豆冰淇淋^[4-5]的口感和风味至关重要。绿豆的主要成分是淀粉, 绿豆冰淇淋在长时间的贮藏过程中, 口感风味易发生劣变的现象与淀粉老化密切相关^[6-8]。为解决绿豆制品的老化问题, 本实验用 α -淀粉酶^[9-12]对冷食品中的淀粉进行适度水解, 生成淀粉的不完全水解产物如糊精和一些低聚糖, 这样既保留了绿豆的风味, 又由于改变淀粉的分子结构, 可

以防止淀粉老化返生, 消除淀粉味感; 可以使料液黏度急速降低, 流动性增高, 从而改善产品质量。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

蔗糖、葡萄糖均为分析纯; 椰子油、棕榈油、糊精、饴糖、稳定剂、单甘酯、食用香精(均为食品级); 绿豆淀粉 市售。

糖化酶(5000U/g) 张家港市金源生物化工有限公司; α -淀粉酶(2000U/g) 北京东华强盛生物技术有限

收稿日期: 2011-07-05

作者简介: 李新华(1955—), 男, 教授, 研究方向为粮油加工与转化。E-mail: lixh.syau@163.com

公司。

1.2 仪器与设备

冷藏冷冻箱 青岛海尔电冰箱有限公司；电子分析天平 北京赛多利斯仪器系统有限公司；数显恒温水浴锅 国华电器有限公司；HWP-250 型全温振荡培养箱、电热恒温鼓风干燥箱 上海精宏实验设备有限公司；高速粉碎机 温岭市大德中药机械有限公司；高速离心机 北京医用离心机厂；RVA 快速黏度仪 澳大利亚 Newport 科学仪器有限公司。

1.3 方法

1.3.1 淀粉酶法处理绿豆淀粉工艺流程

绿豆淀粉→高温糊化→淀粉酶水解→灭酶→冷却→4℃冷藏老化 24h→跟踪测定料液黏度变化

1.3.2 绿豆淀粉抗老化性的测定

对经过上述处理过的绿豆淀粉进行黏度测定，经 40℃ 电热恒温鼓风干燥箱烘干，并磨成粉状，过筛后对其进行各指标的测定。分别以加酶量、pH 值、酶解时间和酶解温度为可变因素研究各因素对以下指标的影响规律。

1.3.2.1 保水力测定

称取干质量 1g 的样品置入预先称好的离心管中，加入蒸馏水 25mL，在室温振荡 1h 以后，5000r/min 离心 20min，倾去上层液后称量。保水力表示为每克样品所吸附的水量。

$$\text{保水力}/(\text{mL/g}) = \frac{m_2 - m_1}{\rho \times m_0}$$

式中： m_0 为样品的质量/g； m_1 为样品与离心管的质量/g； m_2 为倒去上层液后样品与离心管的质量/g； ρ 为水的密度(1g/mL)。

1.3.2.2 糊化性质测定

量取 25mL 水于快速黏度分析仪(rapid visco analyser, RVA)测量筒中，加入经过 α -淀粉酶处理过的样品 2.50g，用搅拌桨预搅 30s，使绿豆淀粉散开后，卡入 RVA 旋转塔，开始测定。测定结束后记录峰值黏度、谷值黏度、破损值、最终黏度、回生值、糊化温度和峰值时间。

1.3.2.3 糊化度测定^[13]

采用酶水解法。

1.3.2.4 还原糖含量的测定

采用直接滴定法，具体方法参考 GB/T 5009.7—2008《食品中还原糖的测定》。

1.3.3 绿豆淀粉酶解条件单因素及正交试验

以绿豆淀粉的保水率、糊化度及还原糖含量为目标

值，对加酶量、料液 pH 值、酶解时间、酶解温度等酶解工艺参数进行单因素试验。

在单因素试验基础上，以料液的糊化度为指标进行 $L_9(3^4)$ 正交试验，以确定最佳组合。因素水平设计见表 1。

表 1 $L_9(3^4)$ 正交试验因素水平表

Table 1 Factors and levels in orthogonal array design for optimizing α -amylase hydrolysis conditions

水平	因素			
	A 酶添加量/%	B 酶解时间/min	C 酶解温度/℃	D pH
1	0.0005	5	50	5.5
2	0.0008	8	60	6
3	0.001	10	70	6.5

根据各单因素的试验结果，安排 $L_9(3^4)$ 正交试验，从而确定最佳酶解工艺。

1.3.4 绿豆冰淇淋工艺优化

1.3.4.1 工艺流程及基本配方

经过酶解处理的豆浆

↓

工艺流程：原材料检验及称量→原材料预处理→混合配制→巴氏杀菌(85~90℃，5min)→均质(20~22MPa)→冷却(4~10℃)→老化(4h)→调配→凝冻→注模→硬化(-18~-22℃)→成品。

绿豆冰淇淋所用材料基本配方见表 2。

表 2 绿豆冰淇淋配方

Table 2 Formula of mung bean ice cream

配方	蔗糖	饴糖	全脂奶粉	糊精	棕榈油	椰子油	Ed	稳定剂	绿豆香精
添加量/g	100	125	40	25	25	25	200~600	5	2

注：以 1kg 成品计，Ed 为经过酶解的绿豆浆。

1.3.4.2 正交试验优化绿豆冰淇淋制作工艺

通过正交试验确定酶解豆浆(Ed)的最适添加量以及明胶、CMC-Na、单甘酯的最适添加量，以得出最佳工艺。

1.3.5 冰淇淋膨胀率测定^[14]

$$\text{冰淇淋膨胀率}/\% = \frac{\text{一定体积浆料质量} - \text{相同体积冰淇淋质量}}{\text{冰淇淋总质量}} \times 100$$

1.3.6 冰淇淋抗融性测定^[15]

将一定质量的冰淇淋产品置于 25℃ 恒温培养箱中放置 30min，然后测定其融化的产品质量，以此了解绿豆浆经过酶解及其不同添加量对绿豆冰淇淋抗融性的影响。冰淇淋融化率计算公式：

$$\text{冰淇淋融化率}/\% = \frac{\text{融化前冰淇淋质量} - \text{融化后冰淇淋质量}}{\text{融化前冰淇淋质量}} \times 100$$

1.3.7 感官评定

按照得出的最佳酶解工艺处理绿豆，制作绿豆冰淇淋，在 -18°C 条件下放置10d后取出，进行品尝，参照表3标准进行打分，并与对照组进行比较。

表3 绿豆冰淇淋的感官评价标准

Table 3 Criteria for sensory evaluation of mung bean ice cream

指标	评分标准	评分
色泽	淡绿色	8~10
	暗绿	5~7
	发暗，暗绿	0~4
气味	绿豆特有香味较纯正浓郁	8~10
	绿豆香味较清淡	5~7
	无香味	0~4
风味	无淀粉味感，风味协调、完整	8~10
	略有淀粉味感，风味完整	5~7
	淀粉味感较重	0~4
口感	沙爽、细腻、无冰晶感，口溶性好	8~10
	略有冰晶感，口溶性稍差	5~7
	有冰晶感，口溶性差	0~4
总分		40

2 结果与分析

2.1 添加 α -淀粉酶对绿豆淀粉抗老化性质的影响

2.1.1 对绿豆淀粉保水率的影响

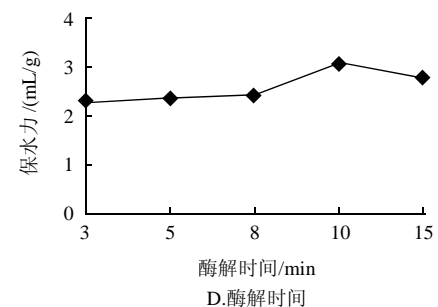
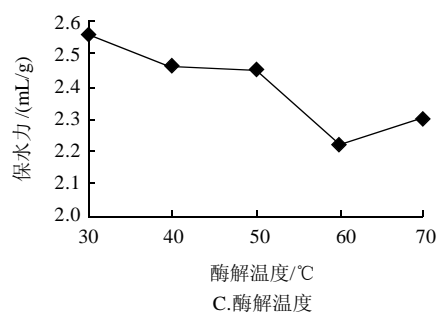
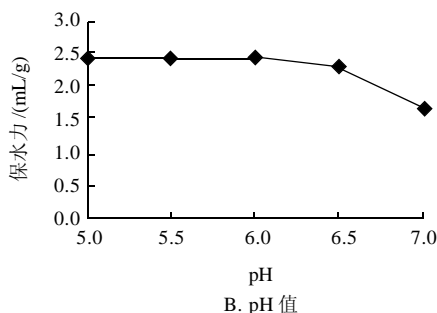
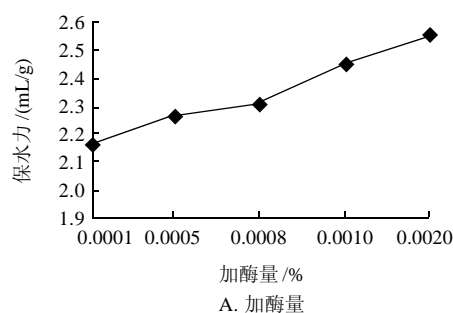


图1 各单因素对绿豆淀粉保水力的影响

Fig.1 Effect of various hydrolysis conditions on water-holding capacity of mung bean starch

对照组是未经加酶处理(即经过高温糊化处理冷却后磨粉所得)的绿豆淀粉，其保水力约为 1.5mL/g ，由图1可见，冷藏24h后，经过 α -淀粉酶处理的绿豆淀粉保水力显著高于对照试验组。在不同条件下添加 α -淀粉酶后绿豆淀粉的保水力均接近或高于 2.0mL/g ，其中以加酶量 0.001% 、 $\text{pH}6$ 、酶解温度 50°C 、酶解时间 10min 处理的样品保水力最高，实验测定为 3.0mL/g 。说明 α -淀粉酶的适当添加使绿豆淀粉的保水力提高，说明其抗老化能力比未经处理的绿豆淀粉有所提高。将经酶解处理的保水力最好的样品黏度曲线与对照相比，各项指标见表4。

表4 酶解对绿豆淀粉糊化性质的影响

Table 4 Effect of α -amylase treatment on gelatinization properties of mung bean starch

实验组	峰值黏度/($\text{Pa}\cdot\text{s}$)	谷值黏度/($\text{Pa}\cdot\text{s}$)	崩解值/($\text{Pa}\cdot\text{s}$)	最终黏度/($\text{Pa}\cdot\text{s}$)	回生值/($\text{Pa}\cdot\text{s}$)	峰值时间/min	糊化温度/ $^{\circ}\text{C}$
对照	5842	1298	4544	1917	619	3.87	57.50
最优条件处理样品	165	—	—	—	—	1.07	95.10

由表3可见，经过酶解处理，峰值黏度降低到 $165\text{Pa}\cdot\text{s}$ ，在 90°C 高温条件下，淀粉糊的黏度崩解为0，再降温后，终黏度值也保持较低水平，出峰时间提前至 1.07min 。这是因为在 α -淀粉酶的作用下，绿豆淀粉进行了水解，生成了小分子物质，因此淀粉的黏度会下降，流动性提高。但如果让淀粉完全水解就会

失去绿豆原有的风味,与本实验初衷相违背,应对绿豆淀粉进行适度的水解,生成其不完全水解产物如糊精和一些低聚糖,从而改变淀粉的分子结构,进而防止淀粉老化返生。所以应选择适当的酶解条件。

2.1.2 对绿豆淀粉糊化度的影响

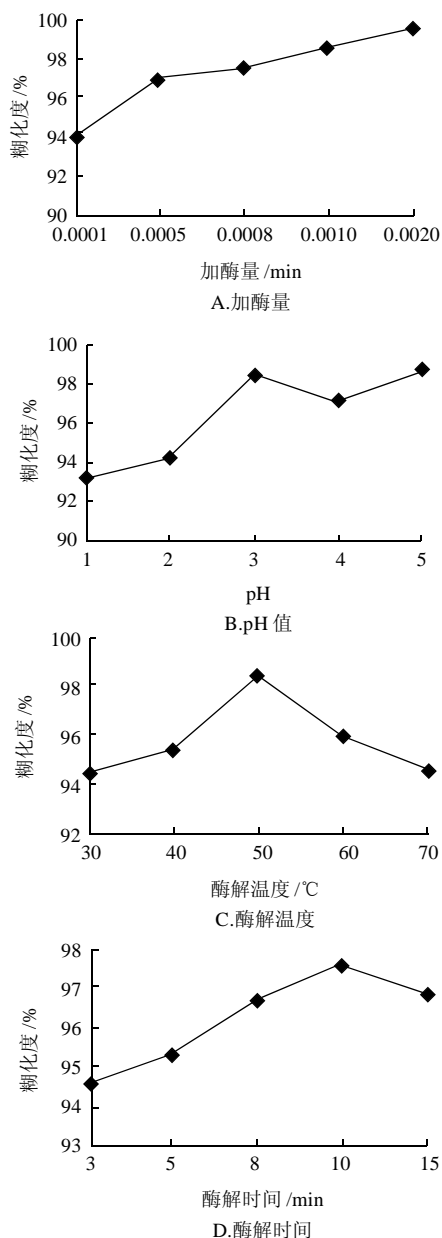


图2 各单因素对绿豆淀粉糊化度的影响

Fig.2 Effect of various hydrolysis conditions on gelatinization degree of mung bean starch

糊化度是衡量淀粉老化的标志。在完全糊化的绿豆淀粉中,淀粉的糊化度最高,随着保藏时间的延长,淀粉发生老化,糊化度降低^[8-9]。糊化度的下降值表示老化程度,下降值越大,则说明老化的程度越大。由图2可见,经过淀粉酶处理过的绿豆淀粉在4℃冷藏24h

后,其糊化度均高于90%,而未经过淀粉酶处理的绿豆淀粉糊化度只有62.1%,说明淀粉经过适当的酶处理后老化程度显著降低。由于淀粉重结晶后很难再被酶解,对酶的敏感性下降^[16]。所以,可使用淀粉酶作用于绿豆淀粉,测定生成还原糖的数量,来表示老化程度。

2.1.3 对绿豆淀粉还原糖含量的影响

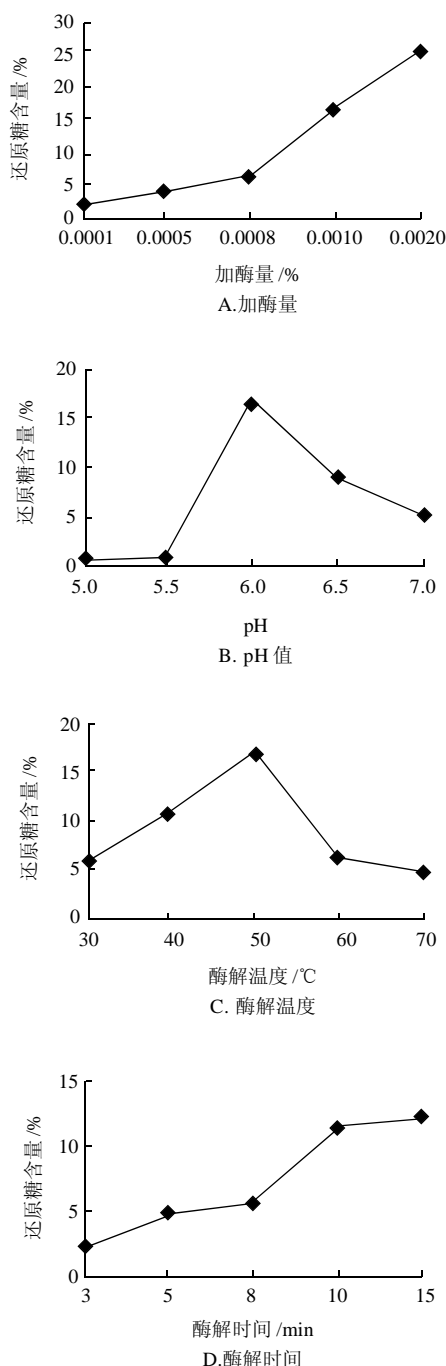


图3 各单因素对绿豆淀粉还原糖含量的影响

Fig.3 Effect of various hydrolysis conditions on reducing sugar content of mung bean starch

从图3可看出,随着酶解条件趋向于单因素最适条件,还原糖的含量显著增加,这是因为随着淀粉的水解,生成糖的量显著增加,还原糖生成的数量越多,则表明抗老化程度越大,但是如果所有的淀粉都转化为糖,则会失去绿豆固有的独特风味。

2.2 绿豆淀粉酶解正交试验

在单因素试验基础上,以料液的糊化度为指标,对加酶量、料液pH值、酶解时间、酶解温度等酶解工艺参数进行 $L_9(3^4)$ 正交试验,以确定最佳组合。正交试验设计结果如表5所示。

表5 酶解工艺优化 $L_9(3^4)$ 正交试验设计及结果

Table 5 Orthogonal array design and results for optimizing α -amylase hydrolysis conditions

样品号	因素				糊化度/%
	A	B	C	D	
1	1	1	1	1	95.2
2	1	2	2	2	96.6
3	1	3	3	3	96.6
4	2	1	2	3	97.9
5	2	2	3	1	96.8
6	2	3	1	2	97.6
7	3	1	3	2	97.9
8	3	2	1	3	98.1
9	3	3	2	1	94.3
k_1	96.133	97.000	96.967	95.4396	
k_2	97.433	97.167	96.267	97.367	
k_3	96.767	96.167	97.100	97.533	
R	1.300	1.000	0.833	2.100	
主次因素	$D > A > B > C$				
最优组合	$A_2B_2C_3D_3$				

表5结果表明,影响绿豆淀粉抗老化能力的因素依次为:酶解pH值>酶添加量>酶解时间>酶解温度。各个处理样品的糊化度有差异,其中最佳组合为 $A_2B_2C_3D_3$,即在pH6.5、酶解温度70℃时,添加0.008% α -淀粉酶、酶解8min得到的绿豆淀粉抗老化能力最强。

2.3 酶解绿豆浆在绿豆冰淇淋中的应用效果

表6 绿豆冰淇淋工艺正交试验优化因素水平表

Table 6 Factors and levels in orthogonal array design for optimizing ice cream formulation

水平	因素			
	A 酶解豆浆 添加量/%	B CMC-Na 用量/%	C 明胶 用量/%	D 单甘酯 用量/%
1	20	0.1	0.1	0.1
2	40	0.2	0.2	0.15
3	60	0.3	0.3	0.2

利用酶解绿豆浆制备绿豆冰淇淋,其应用效果主要通过物料的膨化率和抗溶率以及产品的口感来衡量。在应用酶解绿豆浆的同时,稳定剂的选择与添加也是影响

膨化率和抗溶率以及产品的口感重要因素。通过正交试验,确定酶解绿豆浆、CMC-Na、明胶、单甘酯的最适添加量,因素水平见表6,试验设计及结果见表7。

膨化率和抗溶率越大冰淇淋的口感越好,越不易融化,冰淇淋的品质越好,因此,冰淇淋的品质与膨化率和抗溶率两项指标成正相关,所以将膨化率和抗溶率的百分比总和作为评分标准,表7表明, $A_3B_1C_1D_2$ 组合的总分、膨化率及抗溶率均达到最高值,说明此时绿豆冰淇淋的状态、口感和品质均达到最佳,酶解绿豆浆以及所选择的几种添加剂对膨化率和抗溶率以及风味的影响基本一致,影响因素的作用依次为:酶解豆浆添加量>CMC-Na添加量>明胶添加量>单甘酯添加量。其中最佳组合为 $A_3B_1C_1D_2$,在绿豆冰淇淋中,酶解豆浆、CMC-Na、明胶、单甘酯的最适添加量分别为60%、0.1%、0.1%、0.15%,制得的冰淇淋从口感上反映出绿豆淀粉的老化程度明显降低,膨化率和抗溶率也有所提高。

表7 绿豆冰淇淋工艺优化正交试验设计及结果

Table 7 Orthogonal array design and results for optimizing ice cream formulation

样品号	因素				膨化率/%	抗溶率/%	总分
	A	B	C	D			
1	1	1	1	1	76.65	75.12	151.77
2	1	2	2	2	78.84	63.14	141.98
3	1	3	3	3	71.59	68.79	140.38
4	2	1	2	3	76.21	72.06	148.27
5	2	2	3	1	72.36	70.87	143.23
6	2	3	1	2	78.59	70.09	148.68
7	3	1	3	2	91.66	78.79	170.45
8	3	2	1	3	87.57	74.26	161.83
9	3	3	2	1	83.87	67.06	150.93
k_1	144.710	156.830	154.093	148.643			
k_2	146.727	149.013	147.060	153.703			
k_3	161.070	146.663	151.353	150.160			
R	16.360	10.167	7.033	5.060			
主次因素	$A > B > C > D$						
最优组合	$A_3B_1C_1D_2$						

注:抗溶率/%=(1-融化率)×100。

2.4 感官评定对照实验

为进一步证实实验分析结果,对上述正交试验中的绿豆冰淇淋进行感官鉴定,品尝打分,并且与对照进行比较,结果见表8。

表8 绿豆冰淇淋感官品评结果

Table 8 Results of sensory evaluation of mung bean ice cream

项目	色泽	气味	风味	口感	总分
最佳组合($A_3B_1C_1D_2$)	8	7	9	8	32
对照组	5	5	3	7	20

由表 8 可以看出,按照最佳组合制得的绿豆冰淇淋保持了绿豆特有的口感风味,雪糕整体呈淡绿色;口感沙爽,并且无淀粉味及其他杂味,风味协调完整,口感松软、细腻、饱满、均匀,入口即化。感官评定结果与对照组相比,可以在较长时间内保持其良好的质构,进一步证明了绿豆淀粉经酶解抗老化处理制备的绿豆冰淇淋,其感官品质得到了明显改善。

3 结 论

3.1 经过 α -淀粉酶处理的绿豆淀粉,其保水力、抗老化性得到显著提高,且可以在长时间冷冻保藏条件下保持绿豆冰淇淋的感官品质。

3.2 影响绿豆淀粉抗老化能力的因素依次为酶解 pH 值>酶添加量>酶解时间>酶解温度。其中最佳组合为 pH6.5、酶解温度 70℃时,添加 0.008% 的 α -淀粉酶,酶解 8 min。

3.3 正交试验结果所示,酶解绿豆浆以及 CMC-Na、明胶、单甘酯 3 种添加剂对冰淇淋膨化率和抗溶率以及风味的影响基本一致,绿豆冰淇淋中,酶解豆浆、CMC-Na、明胶、单甘酯的添加量分别为 60%、0.1%、0.1%、0.15% 时冰淇淋的口感最佳。

参考文献:

- [1] 段佐萍. 绿豆的营养价值及综合开发利用[J]. 农产品加工, 2005(2): 10-12.
- [2] 李积华. 绿豆酶法水解特性及全绿豆新型饮料的开发研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2007: 2-7.
- [3] 纪花, 陈锦屏, 卢大新. 绿豆的营养价值及综合利用[J]. 现代生物医学进展, 2006, 6(10): 143-156.
- [4] ADSULE R N. Chemistry and technology of greengram[J]. CRC Critical Reviews in Food science and Nutrition, 1986, 25(1): 73-105.
- [5] MARIOTTI M, SINELLI N, CATENACCI F, et al. Retrogradation behaviour of milled and brown rice pastes during ageing[J]. Journal of Cereal Science, 2009, 49(2): 171-177.
- [6] 李慧娟, 柴松敏. 淀粉的老化机理及抗老化研究[J]. 粮食加工, 2006 (3): 42-45.
- [7] 张骅骞. 荞麦淀粉抗老化研究及应用[D]. 天津: 天津科技大学, 2008.
- [8] 马晓军, 王睿, 耿敏, 等. 即食方便米饭的老化机理及影响因素研究[J]. 食品与发酵工业, 2008, 34(7): 37-40.
- [9] 罗志刚, 杨景峰, 罗发兴. α -淀粉酶的性质及应用[J]. 食品研究与开发, 2007, 28(8): 163-166.
- [10] ZHANG Tiesong. Studies on application of texture analyzer to the quality evaluation of dough and bread[J]. Food Science, 2004, 25(10): 37-40.
- [11] YAMADA T, HISAMATSU M, TERANISHI K, et al. Components of the porous maize starch granule prepared by amylase treatment[J]. Starch/Starke, 1995, 47(9): 358-369.
- [12] HE H, HOSENEY R C. Changes in bread firmness and moisture during long-term storage[J]. Cereal Chem, 1990, 67(6): 603-605.
- [13] 付中华, 薛晓金, 田素芳. 糊化度的测定方法[J]. 食品工业, 2004, 3 (3): 27-29.
- [14] 贝慧玲, 黄建蓉, 王一凡. 影响冰淇淋膨胀率的主要因素[J]. 冷饮与速冻食品工业, 2004(3): 33-40.
- [15] 黄建蓉, 贝慧玲, 王一凡. 影响冰淇淋抗溶性的主要因素[J]. 冷饮与速冻食品工业, 2003(9): 1-3.
- [16] 赵敏生, 郑家丰, 王海清, 等. 速溶板栗粉的制备研究[J]. 食品科技, 2007, 32(9): 59-61.