

酯化-酶解淀粉乳化性及其在雪糕中的应用

邹建¹, 刘亚伟²

(1.河南商业高等专科学校, 河南 郑州 450045; 2.河南工业大学粮油食品学院, 河南 郑州 450001)

摘要: 研究酯化-酶解淀粉的乳化性、作为乳化剂的应用体系范围及对雪糕品质的影响。通过对制备的酯化-酶解淀粉的乳化能力、乳化稳定性的测定, 结果显示该复合改性淀粉的乳化性能与原淀粉相比有较大的提高; 通过HLB值的测定, 结果显示不同取代度的酯化-酶解淀粉的HLB值均大于10, 可以作为乳化剂应用到水包油的乳化体系中。通过比较酯化-酶解淀粉和其他商业乳化剂产品在雪糕中的乳化效果, 结果显示酯化-酶解淀粉作为乳化剂制备的雪糕膨胀率最高可以达到144%, 感官评分可以达到20分, 是一种较理想的雪糕乳化剂。

关键词: 酯化-酶解淀粉; 乳化性; 雪糕

Emulsification Properties of Alpha-Amylase Hydrolysates of Octenyl Succinic Anhydride Modified Maize Starch and Their Applications in Ice Cream

ZOU Jian¹, LIU Ya-wei²

(1. Henan Business College, Zhengzhou 450045, China ;

2. School of Food Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Enzymatic hydrolysates of octenyl succinic anhydride modified maize starch with different DE (dextrose equivalent) values were prepared with α -amylase and their emulsifying capacity and emulsion stability were tested. After modification with octenyl succinic anhydride and hydrolysis with α -amylase, the emulsifying capacity of starch was substantially improved. HLB values of more than 10 could be achieved under all the tested substitution degree (SD), and the corresponding samples could be applied in oil-in-water emulsion. The combined use of the sample with a SD of 0.019 and commercial emulsion S-60 (6:4) resulted in the highest expandability of 144% and a sensory score of 20, thus providing a better ice cream emulsifier.

Key words: α -amylase hydrolysates of octenyl succinic anhydride modified maize starch; emulsification; ice cream

中图分类号: TS235.1

文献标识码: B

文章编号: 1002-6630(2011)14-0337-04

酯化-酶解玉米淀粉是将玉米淀粉进行辛烯基琥珀酸酐(octenyl succinic anhydride, OSA)酯化, 再以 α -淀粉酶水解成不同程度的复合改性淀粉^[1]。玉米淀粉经OSA酯化后, 在分子中引入了亲水性的一COONa和疏水性的长链烯基, 因此它具备乳化剂的性质, 可以有效的降低油水界面的张力, 获得较稳定的乳液^[2]。酶解后的酯化淀粉具有冷水可溶性, 溶解度提高, 分散性好的特点, 是一种优良的食品乳化剂。

本实验通过对制备的酯化-酶解玉米淀粉的乳化能力、乳化稳定性的测定研究该复合改性淀粉的乳化性能, 通过亲水亲油平衡值(hydrophilic-lipophilic balance, HLB)的测定, 找出该复合改性淀粉作为乳化剂的适用食品范围。此外, 本实验以实验室生产的雪糕为研究对象, 通过比较酯化-酶解淀粉和其他商业乳化剂产品在雪糕中的乳化效果, 研究该复合改性

淀粉作为乳化剂在实际应用中的效果, 为商业应用酯化-酶解淀粉提供参考依据, 力争拓展该复合改性淀粉在实际中的应用范围。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

玉米淀粉 市售; 辛烯基琥珀酸酐 武汉驰飞化工有限公司; 耐高温 α -淀粉酶 湖北康宝泰精细化工有限公司; 棕榈油(24°)、乳粉(脂肪含量21%)、蔗糖、淀粉、白饴糖、瓜尔豆胶、CMC、麦芽糊精、甜蜜素、聚氧乙烯山梨醇酐单棕榈酸酯(T-40)、山梨醇酐单硬脂酸酯(S-60)、香兰素、炼乳香精、己基麦芽酚均为食品级。

1.2 仪器与设备

PHS-25B型数字酸度计 上海大普仪器有限公司;

收稿日期: 2011-03-22

作者简介: 邹建(1981—), 男, 讲师, 硕士, 主要从事食品添加剂及传统食品工业化研究。E-mail: zoujianzz@126.com

JJ-1 型定时电动搅拌器 金坛市华峰仪器有限公司;
78HW-1 恒温磁力搅拌器 金坛市华峰仪器有限公司;
SB233268 乌氏黏度计 北京科思佳公司; 721 型分光光度计 上海菁华科技仪器有限公司; NDJ-75 连续式冰淇淋凝冻机 天津市特斯特食品机械科技有限公司; GJJ-Q500-P25 高压均质机 杭州惠合机械设备有限公司。

1.3 方法

1.3.1 淀粉水分含量测定

按 GB 12087—89《淀粉水分测定方法》方法测定。

1.3.2 酯化-酶解淀粉的制备

准确称量一定量的淀粉, 溶解在去离子水中, 配制成 35% 的淀粉溶液, 用电动搅拌器不停的搅拌, 并将反应容器放入到一定温度的恒温水浴中。用 2% 的氢氧化钠把淀粉溶液的 pH 值控制在 8.0~8.5, 取一定量的 OSA(辛烯基琥珀酸酐)加入到淀粉溶液中, 这些酯化剂维持在一定时间内加到淀粉溶液中, 反应一定的时间后, 用 5% 的盐酸溶液将淀粉溶液的 pH 值调节到 6.5, 浓浆抽滤、烘干, 在真空袋中保存^[3]。

取一定量的酯化淀粉配制成 35% 的淀粉溶液, 将 pH 值调节到 6.0~6.5, 放入恒温水浴中使淀粉糊化, 彻底糊化后, 加入一定量的耐高温的液化酶, 保持一定的反应温度反应一段时间, 反应过程中不断用搅拌器搅拌, 反应结束后用 HCl 溶液将反应溶液调节至 pH6.5。反应溶液静置一定时间后, 用不同体积分数的乙醇溶液洗涤沉淀产品, 直至全部将产品中的水洗出为止, 在干燥箱中过夜干燥^[4]。

1.3.3 辛烯基琥珀酸酐淀粉取代度(degree of substitution, DS)的测定^[5]

称取 1.5g(干基)样品置于 100mL 烧杯中, 加入 50mL 95% 乙醇, 在磁力搅拌器上搅拌 10min, 加 15mL 2mol/L 盐酸的乙醇溶液酸化 30min。将样品倒入布氏漏斗中, 用 90% 的乙醇抽滤洗涤至无 Cl⁻(硝酸银溶液检验)。再将样品转移入 250mL 的三角瓶中, 加入 100mL 的蒸馏水, 沸水浴中加热 20min, 在溶液中滴加两滴酚酞试剂, 趁热用 0.1mol/L NaOH 滴定至粉红色。同时制备不加入酸酐的样品为空白。

$$DS = \frac{0.1624 \times A}{1 \times 0.210 \times A}$$

$$A = \frac{V \times M}{m}$$

式中: A 为每克淀粉所消耗的 0.1mol/L NaOH 标准溶液的量 /mmol; V 为滴定代测样品所消耗的氢氧化钠溶液的体积 /mL; M 为氢氧化钠溶液的浓度 /(mol/L);

m 为待测样品的质量 /g。

1.3.4 辛烯基琥珀酸酐水解淀粉葡萄糖当量(dextrose equivalent, DE)的测定^[6]

$$\text{还原糖} / \% = \frac{F}{m \times \frac{V_1}{V} \times 100} \times 100$$

式中: V₁ 为滴定时消耗样液量 /mL; V 为样液总量 /mL; m 为样品质量 /g; F 为还原糖因数, 即 10mL 斐林试剂(甲、乙液各 5mL)相当的还原糖量 /mg。

1.3.5 淀粉产品乳化性和乳化稳定性的测定

准确称取 0.5g 样品(干基计), 分散于 25mL 的水中, 在沸水浴中加热糊化并保温 10min, 冷却, 于淀粉糊中加入 25mL 的大豆色拉油, 在均质仪上以 10000r/min 的速度均质 2 次, 每次约 30s, 将乳化液转移至 10mL 的离心管中, 以 3500r/min 离心约 15min, 记录乳化层高度和液体总高度^[7]。并计算乳化能力(emulsion apacity, EA)。上述样品在室温下放置 24h, 再以 3500r/min 离心约 15min, 记录乳化层高度和液体总高度。计算乳化稳定性(emulsion stability, ES)。

EA% = 离心管中乳化层高度 / 离心管中液体总高度 × 100

ES/% = 离心管中仍保持乳化层的高度 / 离心管中液体总高度 × 100

1.3.6 雪糕感官鉴定方法

将加入不同乳化剂的混合浆料, 按工艺流程及参数制成膨化雪糕, 置于一 35℃ 冰柜中, 放置 24h 后取出, 用定量描述和感官剖面检验法方法进行感官鉴定。

细腻润滑: 细腻润滑(5 分), 较细腻润滑(3~4 分), 口感较粗糙(2 分), 粗糙(0~1 分); 切面外观: 丝状物均匀(4~5 分), 丝状物较均匀(2~3 分), 丝状物不均匀(0~1 分); 入口咬头: 柔软、有咬劲(4~5 分), 一般(2~3 分), 口感松散(0~1 分); 湿润性: 湿润性强(4~5 分), 一般(2~3 分), 干涩(0~1 分); 冰晶感觉: 无冰晶(5 分), 不明显冰晶(3~4 分), 冰晶明显(0~2 分)。

1.3.7 雪糕制作配方及雪糕制作工艺流程

原料配比: 砂糖 8%, 棕榈油 2%, 饴糖 8%, 奶粉 1%, 盐 0.05%, 瓜尔豆胶 0.25%, CMC 0.20%, 甜蜜素 0.10%, 己基麦芽酚 2 × 10⁻⁵, 香兰素 2 × 10⁻⁵, 炼乳香精 0.08%, 水 79%。

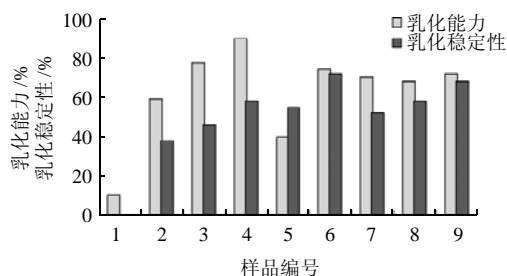
工艺流程: 原料混配(55℃)→杀菌(68℃、30min)→均质(13~15MPa)→冷却(90℃)→老化(2℃)→添加香精香料→凝冻→成型→硬化。

1.3.8 雪糕膨胀率的测定

将市售 T-40、S-60 乳化剂和酯化-酶解淀粉按照不同的配比制作不同的雪糕, 按 SB/T 10009—1999《冷冻饮品检验方法: 蒸馏水定容法(第二法)》测定。

2 结果与分析

2.1 酯化-酶解玉米淀粉乳化能力及乳化稳定性测定



1号样品为玉米原淀粉；2、3、4号样品的DS分别为0.008、0.014和0.019；5、6号样品为2、3号水解到同一个DE值的酯化-酶解淀粉；7、8、9号样品是4号样品水解到不同DE值的酯化-酶解，7、8、9号样品的DE值分别为2、4、8。

图1 不同淀粉产品的乳化能力和乳化稳定性

Fig.1 Emulsification capacity and emulsification stability of α -amylase hydrolysates of octenyl succinic anhydride modified maize starch

由图1可知，随着取代度的增加淀粉的乳化能力和乳化稳定性比原淀粉有很大提高。酯化淀粉糊化后分散在水中，当淀粉糊中加入油相后，经过均质机的剧烈剪切作用，有效的使其分散在油水两相中。淀粉分子中的长链辛烯基团会使淀粉产品在油/水界面上形成的界面膜，并能有效的降低了油水界面的张力，油水混合物混合的更加充分^[8]，因此淀粉产品的乳化能力和乳化稳定性比原淀粉有很大的提高。

5、6号样品是2、3号样品的水解产品，从图1可以看出，虽然淀粉产品的乳化能力有所降低，但是其乳化稳定性相应有了很大的提高。7、8、9三种样品是4的同一取代度的产品水解到不同的程度，随着水解程度的提高，淀粉产品的乳化能力有所降低但是乳化稳定性却相应提高。这是因为将淀粉产品经过淀粉酶水解后，淀粉直链长度降低，支链化程度提高，在水包油的体系中分散更加容易，且经过长时间的静置也不易发生重排和聚集，因此其抗老化性能提高，由于 α -淀粉酶只水解 α -1,4糖苷键而不影响酯键，在其乳化性没有损失的情况下其稳定性相应很大的提高。

2.2 酯化-酶解淀粉HLB值测定

酯化-酶解淀粉属于离子型乳化剂，因此应该用Davies公式^[9]来计算其乳化性。由于淀粉为大分子物质，分子中的基团总数无法统计^[10]，下面以淀粉中的脱水葡萄糖单元为计算单位，根据样品的取代度，计算出不同取代度OSA水解淀粉酯的HLB值，具体见表1。计算酯化-酶解淀粉的HLB值公式为^[11-12]： $HLB = 7 + \Sigma 1 + \Sigma 2 = 7 + 19.6DS + 5.7 - 4.75DS$ 。

表1 酯化-酶解淀粉HLB值计算表

Table 1 HLB calculation formula for α -amylase hydrolysates of octenyl succinic anhydride modified maize starch

亲水基团	贡献值	亲油基团	贡献值
-COONa	$DS \times 1 \times (+19.1)$	CH_3-	$DS \times 1 \times (-0.475)$
-COONa	$DS \times 1 \times (+2.4)$	$-CH_2-$	$DS \times 6 \times (-0.475)$
-OH(自由)	$(3-DS) \times (+1.9)$	$-CH=$	$DS \times 2 \times (-0.475)$
		$-CH<$	$DS \times 1 \times (-0.475)$
$\Sigma 1$	$19.6DS + 5.7$	$\Sigma 2$	$-4.75DS$
$HLB = 7 + \Sigma 1 + \Sigma 2 = 7 + 19.6DS + 5.7 - 4.75DS$			

表2 不同DS酯化-酶解淀粉HLB值测定

Table 2 HLB values of α -amylase hydrolysates of octenyl succinic anhydride modified maize starch with different SD

不同酯化-酶解淀粉DS值	0.008	0.014	0.019
HLB值	12.8188	12.9079	12.9822

由表2可知，不同DS酯化-酶解淀粉的HLB值均大于10，由HLB值的定义可知，酯化-酶解淀粉可以作为乳化剂应用到水包油的乳化体系中^[13]。

2.3 乳化剂在雪糕中添加量的确定^[14]

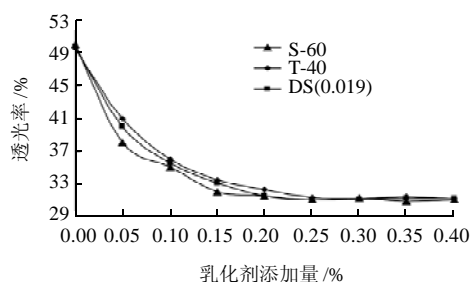


图2 乳化剂添加量与透光率的关系

Fig.2 Relationship between transparency and emulsifier amount

由图2可知，选择了HLB值具有代表性的3种乳化剂，可以看出：在添加量为0.2%之前，透光度随乳化剂添加量的增加而逐渐降低。但添加量超过0.2%，透光度的降低幅度趋于零。说明乳化剂最低加入量为0.2%。为使各种乳化剂的透光度不受范围内添加量的影响，确定以下实验乳化剂的加入量为0.25%。

2.4 按照乳化剂的添加量生产的雪糕的膨胀率测定

表3 不同乳化剂生产的雪糕膨胀率测定

Table 3 Expansion rate of ice cream produced with different emulsifiers

序号	乳化剂的种类	雪糕的膨胀率/%
A	S-60	136
B	T-40	116
C	S-60(70%)+T-40(30%)	138
D	DS(0.019)	132
E	S-60(40%)+DS(0.019)(60%)	144
F	T-40(40%)+DS(0.019)(60%)	128

从表3可以看出,用酯化-酶解淀粉部分替代目前商品雪糕配方乳化剂后,其雪糕的膨胀率要优于S-60(70%)+T-40(30%)乳化剂的性能^[15],尤其是使用S-60(40%)+DS(0.019)酯化-酶解淀粉(60%)作为乳化剂制备的雪糕,其膨胀率可以达到144,效果比较明显。

2.5 按照乳化剂的添加量生产的雪糕感官分析评定

表4 不同乳化剂生产的雪糕感官分析评分表

Table 4 Sensory scores of ice cream produced with different emulsifiers

序号	细腻润滑	切面外观	入口有咬头	湿润性	冰晶感觉	总分
A	3	3	3	3	4	16
B	4	2	3	3	3	15
C	4	4	3	4	4	19
D	3	4	3	4	4	18
E	4	4	3	5	4	20
F	3	4	3	4	3	17

从表4可以看出,用酯化-酶解淀粉部分替代目前商品雪糕配方乳化剂后,雪糕的感官质量要优于S-60(70%)+T-40(30%)的乳化剂的性能,尤其是使用S-60(40%)+DS(0.019)酯化-酶解淀粉(60%)作为乳化剂制备的雪糕,其感官分析评分可以达到20分,效果比较明显。即使使用酯化-酶解淀粉作为乳化剂完全取代商品雪糕配方乳化剂,其感官评分也可以达到18分,说明酯化-酶解淀粉是比较理想的雪糕乳化剂,可以在商业上进行广泛的开发。

3 结 论

酯化-酶解淀粉的乳化能力和乳化稳定性与原淀粉相比有很大的提高;不同DS的酯化-酶解淀粉的HLB值均大于10,可以作为乳化剂应用到水包油的乳化体系中;酯化-酶解淀粉作为乳化剂制备的雪糕膨胀率最高可以达到144%,感官评分可以达到20分,是一种较理想的雪糕乳化剂,可以部分取代商业雪糕乳化剂。

参 考 文 献:

- [1] RANDAL L S, ARVIND V, FREDERICK F, et al. Gross distribution of octenyl succinate groups in octenyl succinic anhydride modified waxy maize starch[J]. Starch, 2000, 52(6): 196-204.
- [2] KIM H Y L, HYEON W Y, LIRA H S. Replacement of shortening in yellow layer cakes by corn dextrins[J]. Cereal Chemistry, 2001, 78 (3): 267-271.
- [3] JAYAKODY L, HOOVER R. Effect of annealing on the molecular structure and physicochemical properties of starches from different botanical origins. A review[J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 74(3): 691-703.
- [4] LI L, JIANG H, CAMPBELL M, et al. Characterization of maize amylose-extender (ae) mutant starches. Part I: Relationship between resistant starch contents and molecular structures[J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 74(3): 396-404.
- [5] 张燕平. 变性淀粉制造与应用[M]. 2版. 北京: 化学工业出版社, 2007: 7.
- [6] 谢笔钧, 何慧. 食品分析[M]. 北京: 科学出版社, 2009: 11.
- [7] FANG Z, WALLACE Y, QIAN W, et al. Shoemaker. Rice starch, amylopectin, and amylose: molecular weight and solubility in dimethyl sulfoxide-based solvents[J]. Food Chem, 2006, 54(6): 2320-2326.
- [8] WANG Xu, GAO Wenyuan, ZHANG Liming, et al. Study on the morphology, crystalline structure and thermal properties of yam starch acetates with different degrees of substitution[J]. Science in China, 2008, 51(9): 859-865.
- [9] TAHERIAN A R, FUSTIER P, BRITTEN M. Rheology and stability of beverage emulsions in the presence and absence of weighting agents: a review[J]. Food Biophysics, 2008, 3(3): 279-286.
- [10] BURY M, GERHARDS J, EMI W. Application of a new method based on conductivity measurements to determine the creaming stability of O/W emulsions[J]. International Journal of Pharmaceutics, 1995(2): 183-194.
- [11] MCDONOUGH C M B, JANDERSON L W R. Structural characteristics of steam-flaked sorghum[J]. Cereal Chem, 2004, 74(5): 542-547.
- [12] CELIK M. The Preparation and characterization of starch-g-poly methacrylamide copolymers[J]. Journal of Polymer Research, 2006(10): 427-432.
- [13] XIE Fengwei, YU Long, SU Bing, et al. Rheological properties of starches with different amylose/amylopectin ratios[J]. Journal of Cereal Science, 2009, 49(3): 371-379.
- [14] MEGUMI M, TOMOKO M, NAOFUMI M. Bread quality of frozen dough substituted with modified tapioca starches[J]. European Food Research and Technology, 2008(6): 503-509.
- [15] APARICIO S A, FLORES H E, TOVAR J. Resistant starch-rich powders prepared by autoclaving of native and lintnerized banana starch: partial characterization[J]. Starch/Stärke, 2005(5): 405-412.