

蔗糖酯与淀粉酶改善海绵蛋糕品质特性

陈 诚¹, 张宾乐¹, 王家宝¹, 王 凤^{1,2}, 金卫泽², 陈军民², 黄卫宁^{1,*}, 小川晃弘³

(1.江南大学 食品科学与技术国家重点实验室, 江苏 无锡 214122;

2.无锡麦吉贝可生物食品有限公司, 江苏 无锡 214131;

3.三菱化学食品株式会社, 日本 东京 100-8251)

摘 要: 采用两种不同淀粉酶(麦芽糖淀粉酶、 α -淀粉酶)和两种不同亲水亲油平衡(hydrophilic lipophilic balance, HLB)值的蔗糖酯(S-1670、S-570)进行蛋糕品质改良研究,通过面糊表面张力与密度分析、质构分析、低场核磁分析和热分析法等多种手段对海绵蛋糕面糊界面特性、烘焙与贮藏特性进行评价。结果表明,HLB值为16的蔗糖酯可以减小面糊体系密度,降低表面张力,从而增强起泡性能和持水能力。低场核磁共振和差示扫描量热法结果表明,同时引入两种不同淀粉酶比使用单一淀粉酶与HLB值为16的蔗糖酯的协同作用效果更佳,其中横向弛豫时间 T_{22} 从8.521 ms缩短至4.501 ms,蛋糕老化速率 k 值从0.041 d⁻¹降低至0.035 d⁻¹,这表明它们能增加蛋糕体系持水能力,减缓老化速率,从而提高了在4℃条件下贮藏35 d后的海绵蛋糕品质。HLB值为16的蔗糖酯作用效果在0~21 d表现较好,而淀粉酶的作用效果则在贮藏后期的21~35 d表现突出。

关键词: 蔗糖酯; 淀粉酶; 亲水亲油平衡(HLB)值; 海绵蛋糕; 老化速率

Effect of Different Sucrose Esters and Amylases on Improving the Quality of Sponge Cake

CHEN Cheng¹, ZHANG Binle¹, WANG Jiabao¹, WANG Feng^{1,2}, JIN Weize², CHEN Junmin², HUANG Weining^{1,*}, AKIHIRO Ogawa³

(1. State Key Laboratory of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China;

2. MagiBake International Co. Ltd., Wuxi 214131, China;

3. Mitsubishi-Chemical Foods Corporation, Tokyo 100-8251, Japan)

Abstract: The effect of two different enzymes (maltogenic amylase and α -amylase) and two sucrose esters with different hydrophilic lipophilic balance (HLB) values (S-1670 and S-570) on batter interface properties and baking and storage characteristics of sponge cake. The results showed that the foaming ability and water-holding capacity of cake batter containing sucrose ester with an HLB value of 16 (S-1670) increased because of its decreased density and surface tension compared to the blank control. The low-fielded nuclear magnetic resonance (LF-NMR) and differential scanning calorimetric (DSC) data showed that the system containing simultaneously both enzymes and sucrose ester S-1670 had shorter relaxation time T_{22} (4.501 ms) and lower staling rate (0.035 d⁻¹) compared to 8.521 ms and 0.041 d⁻¹ for that containing maltogenic amylase alone, thereby improving the quality of sponge cake after 35 d of storage at 4℃. Sucrose ester S-1670 exerted its effect during the first 21 days of storage, while the enzymes exerted their effect from day 21 to 35.

Keywords: enzyme; sucrose ester; hydrophilic lipophilic balance (HLB); sponge cake; staling rate

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201824001

中图分类号: TS213.2

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2018) 24-0001-06

引文格式:

陈诚, 张宾乐, 王家宝, 等. 蔗糖酯与淀粉酶改善海绵蛋糕品质特性[J]. 食品科学, 2018, 39(24): 1-6. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201824001. <http://www.spkx.net.cn>

CHEN Cheng, ZHANG Binle, WANG Jiabao, et al. Effect of different sucrose esters and amylases on improving the quality of sponge cake[J]. Food Science, 2018, 39(24): 1-6. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-201824001. <http://www.spkx.net.cn>

收稿日期: 2018-02-06

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(31071595; 31571877); 国家高技术研究发展计划(863计划)项目(2012AA022207C); 江苏省产学研联合创新基金——前瞻性联合研究项目(BY2014023-16); 苏州市科技支撑计划项目(SNG201401)

第一作者简介: 陈诚(1992—), 男, 硕士研究生, 研究方向为烘焙科学与功能配料。E-mail: chengchen_bks@qq.com

*通信作者简介: 黄卫宁(1963—), 男, 教授, 博士, 研究方向为烘焙科学与发酵技术、谷物食品化学。

E-mail: wnhuang@jiangnan.edu.cn

烘焙食品是全球主流食品^[1], 其中蛋糕类产品在烘焙行业有举足轻重的地位。同时, 传统的海绵蛋糕产品因为口感风味俱佳, 色泽诱人, 深受消费者喜爱^[2]。但是海绵蛋糕在贮藏过程中容易发生老化, 从而导致海绵蛋糕品质下降^[3]。淀粉回生导致蛋糕硬度增加, 保水能力下降, 口感变差。淀粉回生主要发生在两个阶段: 直链淀粉重结晶与支链淀粉重排。直链淀粉重结晶发生在贮藏早期^[4], 支链淀粉分子重排则是发生在之后的几周甚至几个月^[5]。

酶广泛应用于烘焙行业, 酶在面团应用方面的研究众多。重组华根霉脂肪酶和转谷氨酰胺酶联用可以显著降低冻藏对面团发酵高度的削弱作用, 改善酵母的发酵性能和增加面团持气率^[6-7]。麦芽糖淀粉酶水解支链淀粉非还原性末端的 α -1,4糖苷键, 减缓淀粉回生, 延长面包货架期^[8-9]。

蔗糖酯是烘焙工业的重要原料之一。不同亲水亲油平衡(hydrophilic lipophilic balance, HLB)值的蔗糖酯在生产中具有不同的作用^[10]。HLB值为15的蔗糖酯可以有效保护冷冻面团的产气能力, 减少冷冻冰晶对面团的伤害^[11], 其亲水性可以改善面粉的功能特性, 尤其是减缓淀粉回生^[12-13]。HLB值为11的蔗糖酯可以增大蛋糕比容和改善质构^[14]。

淀粉酶与乳化剂在面包中的应用研究较多, 但是在蛋糕乳化三相体系中较为少见。本实验使用淀粉酶与蔗糖酯联用, 研究麦芽糖淀粉酶, α -淀粉酶与不同HLB值的蔗糖酯对面糊表面张力、水分分布和淀粉回生的变化, 为现代烘焙食品加工工业化应用提供了新的技术基础理论信息。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

新鲜鸡蛋、白砂糖 无锡市购。

低筋小麦粉(美玫牌, 粗蛋白质量分数为8.2%) 香港面粉有限公司; 金龙鱼阳光葵花籽油 上海嘉里食品工业有限公司; 双效泡打粉(配料为焦磷酸二氢二钠(<40%)、碳酸氢钠(<25%)、碳酸钙(<5%)、淀粉 广州焙乐道食品有限公司; 新型蛋糕起泡乳化剂(RTOYO菱友MFC)、蔗糖酯(S-570(HLB 5.0)、S-1670(HLB 16.0)) 三菱化学食品株式会社; α -淀粉酶(酶活力4 000 U/g)、麦芽糖淀粉酶(酶活力10 000 U/g) 诺维信(中国)投资有限公司。

1.2 仪器与设备

5K5SS搅拌机 美国厨宝Kitchen Aid公司; SM-503+1S烤箱 新麦机械(无锡)有限公司; Brookfield CT3质构分析仪 美国Brookfield公司; JY2000电子天平 上海良平仪器有限公司; DCAT21全

自动表面张力仪 德国德菲公司; Q2000差示扫描量热(differential scanning calorimeter, DSC)仪 美国TA公司; MicroMR20-030V-1低场核磁测定仪 苏州(上海)纽迈电子科技有限公司。

1.3 方法

1.3.1 海绵蛋糕配方

海绵蛋糕基础配方保持一致, 分别为全蛋液200 g、白砂糖190 g、低筋小麦粉200 g、水60 g、葵花籽油70 g、泡打粉2 g、乳化剂MFC 16 g^[15]。不同蔗糖酯与淀粉酶添加量如表1所示。

表1 不同蔗糖酯与淀粉酶添加量
Table 1 Combinations of sucrose esters and enzymes

组别	MA 添加量/U	AA 添加量/U	S-570 添加量/g	S-1670 添加量/g
空白	—	—	—	—
MA	2 000	—	—	—
AA	—	4	—	—
S-1670	—	—	—	0.6
S-570	—	—	0.6	—
MA+S-570	2 000	—	0.6	—
MA+S-1670	2 000	—	—	0.6
AA+S-570	—	4	0.6	—
AA+S-1670	—	4	—	0.6
CE+S-570	2 000	4	0.6	—
CE+S-1670	2 000	4	—	0.6
CE	2 000	4	—	—

注: AA. α -淀粉酶, MA. 麦芽糖淀粉酶, CE. 以上两种酶的复合酶。
—. 未添加。

1.3.2 海绵蛋糕的制作

首先将酶与乳化剂溶解于水中, 其所使用的水均计入配方中的水, 将新鲜全蛋液倒入搅拌缸中, 慢速(速率1, 60 r/min)搅拌0.5 min, 加入白砂糖, 低速(速率2, 96 r/min)搅拌1.0 min, 加入水、酶液和乳化剂混合物低速(速率2)搅拌2.0 min, 之后加入葵花籽油低速(速率2)搅拌2.0 min, 然后加入低筋小麦粉和双效泡打粉与蔗糖酯, 高速(速率6, 192 r/min)打发起泡3.5 min, 慢速(速率1)消泡1.0 min, 得到海绵蛋糕面糊。

取450 g海绵蛋糕面糊, 缓慢倒入28 cm×28 cm烤盘中, 然后将海绵蛋糕面糊放入烤箱中, 上下火均为180 °C, 烘烤23 min。将烘烤后的海绵蛋糕迅速取出, 晾凉^[15]。

1.3.3 海绵蛋糕面糊密度分析

测定不同组别海绵蛋糕面糊密度。采用相对密度法对面糊密度进行测定, 实验均重复3次^[16]。相对密度法: 首先取平底容器并称量其质量 m_0 , 记下注满清水和容器的总质量 m_1 , 再用相同的容器盛装面糊 m_2 , 记为质量, 水的密度 $\rho_{\text{水}}$ 为1 g/mL, 按式计算出面糊密度(ρ)。

$$\rho = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \times \rho_{\text{水}} \quad (1)$$

1.3.4 海绵蛋糕面糊表面张力的测定

测定不同面糊的表面张力,取部分面糊放置在全自动表面张力测定仪的专用容器中,待表面面糊界面静止,对面糊表面张力进行测定^[17],记录平衡之后的表面张力数值。实验均重复3次。

1.3.5 海绵蛋糕烘焙特性测定

对不同组蛋糕比容和蛋糕烘焙损失率进行测定,海绵蛋糕比容测定采用油菜籽替换法。将海绵蛋糕在室温下冷却2 h,测定蛋糕质量与体积,计算海绵蛋糕比容,实验均重复3次^[17],计算公式如下:

$$SV = \frac{V}{m} \quad (2)$$

式中:SV为蛋糕比容/(mL/g);V为蛋糕体积/mL;m为蛋糕质量/g。

海绵蛋糕的烘焙损失率计算如下:

$$LR/\% = \frac{M_1 - M_2}{M_1} \times 100 \quad (3)$$

式中:LR为烘焙损失率/%;M₁为烘烤前面糊质量/g;M₂为烘烤后蛋糕质量/g。

1.3.6 海绵蛋糕的保藏

为测试海绵蛋糕保藏阶段的变化,同时缩短研究时间。将薄层海绵蛋糕切块,分割成6 cm×6 cm×2 cm的长方体,将其使用塑封袋封口,放置于4℃冷藏环境下加速蛋糕老化,分别保藏0、7、14、21、28、35 d,待测。

1.3.7 海绵蛋糕低场核磁分析

借助低场核磁监测海绵蛋糕贮藏阶段中的质子情况。取准确称取2 g左右蛋糕样品在水浴中回温至35℃,记录蛋糕样品质量,在低场核磁环境中测试。测试温度35℃,使用CMPG序列进行测定自旋-自旋弛豫时间T₂。经过8次扫描获得1 024回波数据,同时在90°~180°的脉冲序列,设置化学位移τ值为50 μs。在水分含量较高的体系中,水以毫秒级时间自由快速移动。在低场核磁环境下,横向弛豫时间反映分子的流动性强弱。

1.3.8 海绵蛋糕质构分析

使用质构仪研究蛋糕在贮藏过程中的产品硬度变化。测定蛋糕硬度前,先将样品放置在20℃室温环境下回温2 h之后测定蛋糕硬度。采用CT-3质构仪,P/35探头,对样品连续2次压缩硬度测试。测试参数设定为:测试前速率1.0 mm/s、测试速率1.0 mm/s、测试后速率1.0 mm/s、压缩程度40%、2次压缩间隔时间15 s^[18]。

1.3.9 海绵蛋糕淀粉DSC法分析

采用DSC仪对样品进行蛋糕老化焓值研究。取精确称量的10 mg蛋糕芯样品放在铝质坩埚中,其中的升温程序为25~105℃,升温速率为10℃/min^[19]。使用TA Universal Analysis对老化峰进行积分,得到样品老化焓值。

1.4 数据分析

实验均为3次重复。其中曲线图使用OriginPro 9进行绘制,统计学分析使用SPSS 18.0进行单因素方差分析,P<0.05,差异显著。

2 结果与分析

2.1 海绵蛋糕面糊特性分析

2.1.1 面糊密度

表2 不同蔗糖酯与淀粉酶对海绵蛋糕面糊特性影响
Table 2 Effects of different SEs and enzymes on characteristics of sponge cake batter

组别	面糊密度/(g/mL)	面糊表面张力/(mN/m)
空白	0.511±0.009 ^{abc}	19.28±0.12 ^d
MA	0.513±0.010 ^{bc}	17.65±0.32 ^e
AA	0.519±0.008 ^c	19.10±0.26 ^d
S-1670	0.508±0.007 ^{abc}	17.62±0.35 ^e
S-570	0.508±0.008 ^{abc}	20.11±0.10 ^f
MA+S-570	0.504±0.010 ^{abc}	18.95±0.30 ^d
MA+S-1670	0.495±0.010 ^a	16.87±0.21 ^b
AA+S-570	0.503±0.015 ^{abc}	19.31±0.09 ^d
AA+S-1670	0.509±0.001 ^{abc}	17.30±0.12 ^{bc}
CE+S-570	0.516±0.002 ^{bc}	17.85±0.18 ^c
CE+S-1670	0.500±0.005 ^{ab}	15.98±0.30 ^a
CE	0.511±0.004 ^{bc}	17.26±0.21 ^{bc}

注:同列字母不同表示差异显著(P<0.05)。下同。

面糊密度反映了面糊充气能力,较低的面糊密度有利于蛋糕比容的增加^[16]。如表2所示,不同蛋糕面糊经过起发之后的密度,含有S-1670与麦芽糖淀粉酶的面糊密度较低,说明亲水蔗糖酯S-1670和麦芽糖淀粉酶联用能增加海绵蛋糕面糊起泡性能。

2.1.2 面糊表面张力分析

面糊的表面张力会影响蛋糕面糊的起泡性能。较低的表面张力意味着降低了体系的表面活化能,有利于增加体系的起泡性能^[17]。表2表明,含有复合酶与S-1670的蛋糕面糊表面张力最低,表面张力的降低说明面糊起泡性能得到提升^[2]。从蔗糖酯的角度来看,其中主要的原因是S-1670的HLB值为16,属于亲水性蔗糖酯。从淀粉酶角度来看,淀粉酶酶解淀粉分子形成小分子糖类,体系黏度增加,使乳化体系的持气能力提升^[20]。在仅含有α-淀粉酶的面糊的表面张力没有发生显著变化,但是作为复合酶成分时,可以协同降低面糊表面张力。含有S-570的面糊表面张力则是出现上升现象,其原因可能是S-570的水溶性较差,从而不能显著降低面糊表面张力。

2.2 海绵蛋糕烘焙特性

表3 海绵蛋糕烘焙特性
Table 3 Baking properties of sponge cake

组别	比容/(mL/g)	烘焙损失率/%	硬度/g
空白	2.97±0.08 ^a	14.30±0.23 ^c	1 098±35 ^d
MA	2.98±0.07 ^a	13.69±0.21 ^b	925±62 ^{cd}
AA	3.17±0.05 ^{bc}	13.59±0.32 ^b	860±53 ^c
S-1670	2.95±0.08 ^a	12.84±0.13 ^a	770±26 ^{bc}
S-570	3.08±0.05 ^b	13.88±0.23 ^b	760±30 ^b
MA+S-570	3.00±0.06 ^{ab}	14.05±0.33 ^{bc}	690±29 ^{ab}
MA+S-1670	3.01±0.01 ^{ab}	12.86±0.12 ^a	682±52 ^{ab}
AA+S-570	3.46±0.10 ^d	13.59±0.22 ^b	670±12 ^{ab}
AA+S-1670	3.40±0.09 ^d	12.93±0.19 ^a	658±42 ^{ab}
CE+S-570	3.49±0.05 ^d	13.58±0.20 ^b	675±35 ^{ab}
CE+S-1670	3.41±0.02 ^d	12.75±0.22 ^a	632±16 ^a
CE	3.14±0.06 ^{bc}	13.70±0.32 ^b	730±20 ^b

如表3所示,蛋糕比容结果表明,含有 α -淀粉酶的蛋糕比容显著增加,而麦芽糖淀粉酶、S-1670对蛋糕比容影响不显著。而烘焙损失率结果表明,含有S-1670的蛋糕烘焙损失率显著小于其他不含S-1670的实验组。结合蛋糕比容与烘焙损失率的结果,其良好的保水能力可能是导致蛋糕比容下降的原因之一,亲水蔗糖酯S-1670的保水能力较强,从而降低了蛋糕烘焙损失率和蛋糕比容。

淀粉酶可以降低蛋糕烘焙损失率,有助于保持蛋糕水分。因为 α -淀粉酶随机内切直链淀粉 α -1,4糖苷键,使得直链淀粉链变短,直链淀粉分子数增加,吸水性增加。麦芽糖淀粉酶则是水解支链淀粉的末端,从而得到DP值约为2~7的小分子糖和糊精,使蛋糕体系的保水能力增加。

相比于空白组,实验组蛋糕硬度均得到一定程度改善。从乳化剂的角度来看,蔗糖酯有助于提升面糊起泡性能,使得蛋糕更加松软,降低蛋糕硬度。淀粉酶水解淀粉分子,可糊化淀粉含量降低,而淀粉糊化成型与蛋糕刚性程度有密切联系^[21],因此淀粉酶可以显著降低蛋糕硬度。

2.3 海绵蛋糕贮藏期特性分析

2.3.1 贮藏期蛋糕硬度变化

贮藏期海绵蛋糕的硬度变化直接反映蛋糕老化情况。随着贮藏时间的延长,海绵蛋糕老化发生,口感下降。不同海绵蛋糕经过35 d的4℃环境贮藏之后的硬度变化如表4所示。结果表明,贮藏35 d之后,含有复合淀粉酶与S-1670的蛋糕硬度最低,空白组蛋糕硬度显著高于其他实验组。0~7 d,直链淀粉发生回生,蛋糕变硬速率最快。7~35 d,支链淀粉以回生的直链淀粉为晶核发生重结晶。在0~14 d,含有蔗糖酯的蛋糕变硬速率较慢,而在14~35 d的贮藏期阶段,相比于含有淀粉酶的蛋糕,仅含有蔗糖酯的蛋糕变硬速率较快。

Stampfli等^[22]认为乳化剂能显著抑制面包的老化,其原因在于直链淀粉-乳化剂复合体形成,从而抑制直链淀

粉形成晶核的速率^[23]。乳化剂中单甘酯不稳定的 α 晶型起到了关键作用,而蔗糖酯的引入可以延缓单甘酯从 α 晶型向 β 晶型转化^[24],同时蔗糖酯亦可以进入直链淀粉的螺旋结构,从而抑制淀粉回生。贮藏期后期,单甘酯经过较长时间贮藏之后,其部分晶型发生变化,从而对蛋糕老化抑制作用减弱。同时含有淀粉酶的蛋糕变硬速率低于空白组和仅含有蔗糖酯的蛋糕。淀粉酶水解支链淀粉,使其含量减少,糊精与小分子糖数量增加^[25],从而降低蛋糕变硬速率。

在含有复配制剂的蛋糕中,在贮藏前期,S-1670有较好的抗老化能力,在贮藏后期,复配淀粉酶在抑制蛋糕变硬方面起主导作用。

表4 不同海绵蛋糕在贮藏阶段的硬度
Table 4 Changes in hardness of different sponge cakes during storage

组别	硬度/g					
	0 d	7 d	14 d	21 d	28 d	35 d
空白	1 098±25 ^f	1 608±35 ^f	1 965±45 ^f	2 121±40 ^f	2 423±80 ^f	2 805±84 ^f
MA	925±32 ^e	1 350±40 ^e	1 765±23 ^e	1 962±30 ^{ef}	2 162±60 ^d	2 460±32 ^{cd}
AA	860±40 ^e	1 260±35 ^d	1 658±23 ^d	1 855±21 ^{cd}	2 059±29 ^{bc}	2 390±40 ^c
S-1670	770±25 ^d	1 280±22 ^{de}	1 682±31 ^d	2 001±15 ^f	2 350±35 ^f	2 582±41 ^d
S-570	760±35 ^{cd}	1 359±26 ^e	1 692±22 ^d	2 080±26 ^g	2 251±40 ^e	2 430±50 ^c
MA+S-570	690±22 ^{abcd}	1 116±35 ^{bc}	1 562±25 ^c	1 862±28 ^{cd}	2 126±41 ^{cd}	2 203±52 ^b
MA+S-1670	682±26 ^{abc}	1 159±20 ^{cd}	1 599±29 ^c	1 765±32 ^b	2 003±50 ^b	2 106±55 ^{ab}
AA+S-570	670±35 ^{ab}	1 101±26 ^b	1 563±16 ^c	1 865±16 ^{cd}	2 095±52 ^{cd}	2 202±62 ^b
AA+S-1670	658±20 ^{ab}	1 095±18 ^b	1 462±15 ^b	1 825±22 ^{cd}	2 106±36 ^{cd}	2 222±52 ^b
CE+S-570	675±35 ^{abc}	1 125±23 ^{bc}	1 577±26 ^c	1 799±30 ^{bc}	2 001±34 ^b	2 113±45 ^{ab}
CE+S-1670	632±26 ^a	952±34 ^a	1 352±20 ^a	1 632±18 ^a	1 916±29 ^a	2 003±34 ^a
CE	730±30 ^{bcd}	1 202±19 ^d	1 595±17 ^c	1 892±20 ^{de}	2 102±48 ^{cd}	2 209±49 ^b

2.3.2 贮藏期海绵蛋糕水分分布

海绵蛋糕体系属于淀粉基质类的非均相体系,通过常规的方法可以得到其含水量,但是无法监测到海绵蛋糕中的水分子的流动性与分布状态,借助低场核磁技术可以监测体系中的水分迁移情况^[26]。在海绵蛋糕贮藏过程中,淀粉回生重排,淀粉分子线性缔合,吸水能力下降,结合水析出导致含量减少,自由水含量增加。

表5 不同蛋糕的35 d贮藏期低场核磁弛豫时间和相对峰面积
Table 5 LF-NMR relaxation times and relative peak areas for different sponge cakes stored for 35 days

组别	T_{21}/ms	S_{21}	T_{22}/ms	S_{22}	T_{23}/ms	S_{23}
空白	0.244	7.32±0.37 ^a	9.328	2 327.35±197.82 ^{ab}	108.333	715.59±65.91 ^a
MA	0.225	9.10±0.46 ^{bc}	8.521	2 555.29±217.2 ^{abc}	98.662	686.61±67.24 ^{ab}
AA	0.237	11.76±0.59 ^b	8.211	2 440.09±207.41 ^{ab}	95.628	909.15±125.73 ^{abcd}
S-1670	0.162	22.34±1.12 ^d	6.922	2 899.80±240.48 ^{bcd}	80.623	928.86±105.55 ^{abcd}
S-570	0.265	16.39±0.82 ^c	9.002	2 212.70±188.08 ^a	96.221	922.91±84.97 ^{abcd}
MA+S-570	0.225	11.26±0.56 ^b	8.920	2 366.98±226.19 ^{ab}	97.651	837.77±77.16 ^{abcd}
MA+S-1670	0.160	20.71±1.04 ^d	5.236	2 948.00±250.58 ^{bcd}	81.233	796.30±73.34 ^{abc}
AA+S-570	0.259	21.06±1.05 ^d	6.215	2 383.99±206.64 ^{ab}	100.624	990.95±91.27 ^{abcd}
AA+S-1670	0.162	16.02±0.80 ^c	5.672	2 758.25±234.45 ^{bc}	78.621	1 040.73±95.85 ^{cd}
CE+S-570	0.251	22.20±1.11 ^d	7.995	3 229.18±274.48 ^d	87.655	1 100.62±186.37 ^d
CE+S-1670	0.142	31.19±1.56 ^e	4.501	3 580.63±256.35 ^d	76.232	909.17±78.73 ^{abcd}
CE	0.230	16.65±0.83 ^c	6.112	3 197.48±271.79 ^d	86.251	1 054.87±89.15 ^{cd}

典型的实验组在贮藏期间蛋糕低场核磁淀粉结合水峰面积与横向弛豫时间如表5所示。研究结果表明,蛋糕低场核磁分析结果出现3个不同的CPMG信号峰,根据不同峰可以得到不同的弛豫时间。其中弛豫时间 T_{21} 的大小反映了不同水分子的流动性,水分子与大分子结合的越紧密则弛豫时间越小。 S_{21} 则反映了该部分的水分分布的含量,数值越大则说明该水分分布部分含量越高。 T_{21} 一般被认为是结合水,所测样品的 T_{21} 的范围在0.142~0.265 ms之间,该部分水被认为是与淀粉和蛋白质等大分子物质以氢键紧密结合的水^[9]。 T_{22} 被认为是多层水,主要是指由蛋糕中的显微结构或者亚显微结构与膜所截留住的水^[27],所测样品中的 T_{22} 时间在4.501~9.328 ms之间,在海绵蛋糕中认为是乳化较好的水分子,添加亲水蔗糖酯S-1670后, T_{22} 弛豫时间缩短,这说明引入S-1670作为亲水蔗糖酯通过其结构中的羟基与淀粉分子形成氢键,增加淀粉持水能力,从而改善了体系中的水分分布^[28]。同时因为直链淀粉-乳化剂复合物形成^[23],延缓直链淀粉晶核的形成,从而减缓支链淀粉回生,降低自由水的析出速率。实验结果表明HLB值较高蔗糖酯效果更佳,可以延缓蛋糕老化速率。 T_{23} 则是代表自由状态的水分子,也是体系中流动性和自由能最高的那部分水,一般以游离的方式存在^[29]。

麦芽糖淀粉酶的引入也能增加蛋糕持水能力,麦芽糖淀粉酶水解支链淀粉末端,使得支链淀粉分支缩短,生产大量的糊精和小分子多糖,这使得其中更多羟基暴露在体系中,使得体系持水能力有效改善,小分子糖和糊精会存在于体系中阻止直链淀粉重排,另外麦芽糖淀粉酶的酶解作用使得可供回生的支链淀粉减少,从而抑制蛋糕老化。

2.3.3 贮藏期蛋糕老化动力学分析

近年来,有较多的文献使用DSC等测试手段说明了淀粉回生过程遵从Avrami方程。使用Avrami方程对长时间的冷藏过程中的回生参数进行计算,同时计算老化动力学方程。使用晶体生长的Avrami方程进行拟合^[30],其中的Avrami指数 n 和老化速率常数 k 可以较好地描述淀粉回生。

Avrami方程如下:

$$\frac{\Delta H_t}{\Delta H_\infty} = 1 - e^{-kt^n} \quad (4)$$

两侧进行取对数,得出公式如下:

$$\ln[-\ln(1 - \frac{\Delta H_t}{\Delta H_\infty})] = n \ln t + \ln k \quad (5)$$

式中: ΔH_t 为贮藏时间 t (d)时海绵蛋糕的老化焓值/(J/g); ΔH_∞ 为海绵蛋糕的最大老化焓值/(J/g),即为糊化焓值。其糊化的动力学参数如表6所示。

表6 不同蛋糕在0~35、0~21、31~35 d的老化速率常数 k
Table 6 Changes in staling rate constant of sponge cake at different storage stages

样品	$k_{0 \sim 35}$	$k_{0 \sim 21}$	$k_{21 \sim 35}$
空白	0.039 ± 0.001 ^{abc}	0.020 ± 0.001 ^{abc}	0.069 ± 0.003 ^c
MA	0.041 ± 0.003 ^{bcd}	0.020 ± 0.002 ^{abc}	0.051 ± 0.003 ^b
AA	0.037 ± 0.001 ^{ab}	0.020 ± 0.002 ^{abc}	0.059 ± 0.003 ^{cd}
S-1670	0.041 ± 0.001 ^{bcd}	0.017 ± 0.001 ^{ab}	0.063 ± 0.002 ^d
S-570	0.044 ± 0.002 ^d	0.021 ± 0.002 ^{bc}	0.075 ± 0.004 ^f
MA+S-570	0.039 ± 0.001 ^{abc}	0.021 ± 0.003 ^{bc}	0.068 ± 0.003 ^c
MA+S-1670	0.038 ± 0.001 ^{abc}	0.016 ± 0.002 ^{ab}	0.057 ± 0.001 ^c
AA+S-570	0.042 ± 0.003 ^{cd}	0.022 ± 0.001 ^c	0.063 ± 0.003 ^d
AA+S-1670	0.039 ± 0.001 ^{abc}	0.016 ± 0.002 ^{ab}	0.052 ± 0.001 ^b
CE+S-570	0.040 ± 0.002 ^{bcd}	0.020 ± 0.002 ^{abc}	0.050 ± 0.002 ^b
CE+S-1670	0.035 ± 0.001 ^a	0.015 ± 0.002 ^a	0.044 ± 0.001 ^a
CE	0.041 ± 0.001 ^{bcd}	0.019 ± 0.001 ^{abc}	0.049 ± 0.003 ^b

不同的 k 值代表不同的老化动力学速率。 k 值越大,说明老化速率越快,其决定因素 $R^2 > 0.951$,说明贮藏过程中的淀粉的老化动力学符合Avrami方程。直链淀粉回生发生在贮藏初期,支链淀粉回生则是发生在贮藏后期。空白组蛋糕的DSC老化速率常数为0.039 d⁻¹。添加复合淀粉酶和S-1670之后,0~35 d的老化速率常数降低,HLB值为16的蔗糖酯作用效果在0~21 d表现较好,蛋糕中淀粉重结晶速率、成核时间和晶体生长速率下降。在21~35 d的情况下,复合酶可以显著降低蛋糕老化速率。

含有蔗糖酯S-1670的蛋糕老化速率降低,说明蔗糖酯具有与直链淀粉形成复合物的能力从而减缓淀粉回生,相比于S-570,含有亲水性较好的S-1670具有的多羟基结构与周围水分子形成稳定氢键,通过降低蛋糕的老化速率,从而减缓蛋糕硬度增加速率。其原因可能是直链淀粉在短期回生时所形成的晶核可以为支链淀粉的结晶提供晶种源,支链淀粉分子会以晶核为中心增加并且形成完美晶体,而蔗糖酯通过与直链淀粉形成复合物,干扰直链淀粉晶核形成,从而延缓后期支链淀粉回生。

含有麦芽糖淀粉酶的引入使得蛋糕老化速率降低,这说明蛋糕体系中的淀粉含量降低,支链淀粉发生酶解从而导致产生的低分子质量的糊精与淀粉竞争水分子,而使得体系中淀粉水分含量降低,同时淀粉经过酶解之后,可回生的支链淀粉含量减少。而 α -淀粉酶的引入同样使蛋糕老化速率降低,这说明 α -淀粉酶的添加降低了直链淀粉含量,减缓了直链淀粉的成核速率和支链淀粉的回生速率。

3 结论

采用蔗糖酯与淀粉酶复配可以有效改善海绵蛋糕面糊特性,烘焙特性与贮藏特性。在面糊特性方面,S-1670可以增加蛋糕面糊起泡能力。烘焙特性方面,

S-1670增加产品持水能力,降低蛋糕的烘焙损失率。 α -淀粉酶和麦芽糖淀粉酶使得蛋糕持水能力上升和蛋糕硬度减小,从而使蛋糕更加柔软。

在贮藏期特性研究方面,亲水性蔗糖酯S-1670可以提高蛋糕持水能力延缓蛋糕老化速率。DSC结果则表明, α -淀粉酶和麦芽糖淀粉酶则是从降低蛋糕老化速率角度来保持蛋糕品质。两者联用时,S-1670可以在贮藏期前期发挥明显的抗老化效果,而随着贮藏时间延长,淀粉酶的抗老化效果逐渐凸显。

本实验仅研究采用蔗糖酯和淀粉酶联用获得高品质的海绵蛋糕,同时合适的复配制剂可能可以降低海绵蛋糕生产过程中乳化剂使用量,其类似效果还可以进一步研究。

参考文献:

- [1] JIA C L, HUANG W N, JI L, et al. Improvement of hydrocolloid characteristics added to angel food cake by modifying the thermal and physical properties of frozen batter[J]. Food Hydrocolloids, 2014, 41(20): 227-232. DOI:10.1016/j.foodhyd.2014.03.033.
- [2] HAO Y H, WANG F, HUANG W N, et al. Sucrose substitution by polyols in sponge cake and their effects on the foaming and thermal properties of egg protein[J]. Food Hydrocolloids, 2016, 57: 153-159. DOI:10.1016/j.foodhyd.2016.01.006.
- [3] 宋臻善,李嘉瑜,周雪松.亲水胶体对海绵蛋糕品质的影响[J].现代食品科技,2013(9):2206-2210. DOI:10.13982/j.mfst.1673-9078.2013.09.043.
- [4] DOUBLIER J L, CHOPLIN L. A rheological description of amylose gelation[J]. Carbohydrate Research, 1989, 193: 215-226.
- [5] GUDMUNDSSON M. Retrogradation of starch and the role of its components[J]. Thermochimica Acta, 1994, 246(2): 329-341.
- [6] 张峦,黄立群,喻晓蔚,等.重组华根霉脂肪酶的酶学性质及其对面团热机械学和烘焙特性的影响[J].食品科学,2010,31(13):158-163.
- [7] 李珍妮,王宏兹,黄卫宁,等.重组华根霉脂肪酶协同转谷氨酰胺酶提高冷冻面团抗冻发酵特性的研究[J].食品科学,2011,32(17):109-113.
- [8] BIJTEBIER A, GOESAERT H, DELCOUR J A. Temperature impacts the multiple attack action of amylases[J]. Biomacromolecules, 2007, 8(3): 765. DOI:10.1108/02635570610649880.
- [9] 胥奇.面包、蛋糕抗老化剂的研制[D].广州:华南理工大学,2012.
- [10] 孙明辉.蔗糖酯对大米粉物性及冷冻米饭品质影响研究[D].杭州:浙江工商大学,2013.
- [11] HOSOMI K. Studies on frozen dough baking. The effects of sugar esters with various HLB values[J]. Journal of the Japanese Society for Food Science & Technology, 1992, 39(9): 806-812.
- [12] TANG M M, HONG Y, GU Z B, et al. The effect of xanthan on short and long-term retrogradation of rice starch[J]. Journal of Food Science & Biotechnology, 2013, 65(7/8): 702-708. DOI:10.1002/star.201200170.
- [13] CAI X R, HONG Y, GU Z B, et al. The effect of electrostatic interactions on pasting properties of potato starch/xanthan gum combinations[J]. Food Research International, 2011, 44(9): 3079-3086. DOI:10.1016/j.foodres.2011.07.036.
- [14] 李嘉瑜,宋臻善,郭桦,等.复合海绵蛋糕品质改良剂的研制[J].现代食品科技,2013(2):383-387. DOI:10.13982/j.mfst.1673-9078.2013.02.038.
- [15] 王凤,陈诚,杨紫璇,等.不同乳化剂在中日两国面粉重油蛋糕面糊体系中的比较研究[J].食品与机械,2017,33(1):1-6. DOI:10.13652/j.issn.1003-5788.2017.01.001.
- [16] 贾春利,汤晓娟,黄卫宁,等.羧甲基纤维素改善冷冻蛋糕体系热力学与烘焙特性研究[J].食品工业科技,2012,33(16):327-331. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2012.16.052.
- [17] 郝月慧,汤晓娟,黄卫宁,等.糖醇对鸡蛋液功能特性及无糖海绵蛋糕烘焙品质的影响[J].食品工业科技,2015,36(3):49-53. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2015.03.001.
- [18] TANG X J, WANG F, JIA C L, et al. Effect of olestra on microstructure, rheological properties and baking properties of snack cake[J]. Food Science, 2013, 1: 1-7.
- [19] DELEU L J, WILDERJANS E, HAESSENDONCK I V, et al. Storage induced conversion of ovalbumin into S-ovalbumin in eggs impacts the properties of pound cake and its batter[J]. Food Hydrocolloids, 2015, 49: 208-215. DOI:10.1016/j.foodhyd.2015.03.014.
- [20] BONG D. Effects of sucrose, sugar alcohols and whey protein concentration on foaming properties of native whey protein concentrate and whey protein isolate[J]. Food Science Honors Theses & Research Papers, 2010, 1: 1-29.
- [21] MIZUKOSHI M, MAEDA H, AMANO H. Model studies of cake baking. II. Expansion and heat set of cake batter during baking[J]. Cereal Chemistry, 1980, 57(5): 352-355.
- [22] STAMPFLI L, NERSTEN B. Emulsifiers in bread making[J]. Food Chemistry, 1995, 52(4): 353-360.
- [23] ALI T M, HASNAIN A. Effect of emulsifiers on complexation and functional properties of oxidized white sorghum (*Sorghum bicolor*) starch[J]. Journal of Cereal Science, 2013, 57(1): 107-114. DOI:10.1016/j.jcs.2012.10.005.
- [24] BASEETH S S, MORRIS C A, NEDDERSEN J P, et al. Monoglyceride and emulsifier compositions and processes of producing the same: US 20070009643 A1[P/OL]. <http://www.google.com/patents/US20070009643>.
- [25] MARTIN M L, HOSENEY R C. A mechanism of bread firming. II. Role of starch hydrolyzing enzymes[J]. Cereal Chemistry, 1991: 503-507.
- [26] CHEN L, TIAN Y B, SUN B H, et al. Rapid, accurate, and simultaneous measurement of water and oil contents in the fried starchy system using low-field NMR[J]. Food Chemistry, 2017, 233: 525-529. DOI:10.1016/j.foodchem.2017.04.147.
- [27] CHEN L, TIAN Y Q, TONG Q Y, et al. Effect of pullulan on the water distribution, microstructure and textural properties of rice starch gels during cold storage[J]. Food Chemistry, 2017, 214: 702-709. DOI:10.1016/j.foodchem.2016.07.122.
- [28] ELIASSEN A C, CARLSON T L G, LARSSON K, et al. Some effects of starch lipids on the thermal and rheological properties of wheat starch [*Triticum*][J]. Staerke, 1981, 19(4): 130-134.
- [29] KIMSHIN M S, MARI F, RAO P A, et al. Oxygen-17 nuclear magnetic resonance studies of water mobility during bread staling[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 1991, 39(11): 1915-1920. DOI:10.1021/jf00011a004.
- [30] LAURAB I, BEATRIZ L D M, MARIAC A. A study of the retrogradation process in five argentine rice starches[J]. LWT-Food Science and Technology, 2010, 43(4): 670-674. DOI:10.1016/j.lwt.2009.11.011.