

辛烯基琥珀酸淀粉酯对人造奶油物化特性的影响

李楠楠, 张宾佳, 牛 猛, 贾才华, 许 燕, 赵思明*

(华中农业大学食品科技学院粮油加工团队, 武汉 430070)

摘 要: 目的 研究超微细化辛烯基琥珀酸淀粉酯(octenyl succinic anhydride modified starch, OSAS)对人造奶油物化特性的影响。**方法** 对超微细化 OSAS 糊透明度、糊凝沉性、OSAS 人造奶油流变特性、热特性进行检测。**结果** 随着取代度(degree of substitution, DS)的增加, OSAS 糊透明度增加, 糊凝沉性增加; 随着 OSAS 添加量的增加, 人造奶油的弹性模量(G')、黏性模量(G'')降低。搅打频率与 G' 、 G'' 的关系可采用指数模型描述, 快速搅打有利于形成网络结构紧密的质地。**结论** 超微细化 OSAS 的添加可以改善人造奶油的质地口感, 降低脂质融化温度, 提高冰凉感, 有利于提高人造奶油的综合品质。

关键词: 辛烯基琥珀酸淀粉酯; 取代率; 人造奶油; 物化特性

Effect of octenyl succinic anhydride modified starch on physicochemical properties of artificial butter

LI Nan-Nan, ZHANG Bin-Jia, NIU Meng, JIA Cai-Hua, XU Yan, ZHAO Si-Ming*

(Group for Cereals and Oils Processing, College of Food Science and Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

ABSTRACT: Objective To study the effect of octenyl succinic anhydride modified starch (OSAS) on physicochemical properties of artificial butter. **Methods** Paste transparency, paste setting, OSAS margarine rheological properties, thermal properties of ultra-fine refinement OSAS were detected. **Results** With the increase of degree of substitution (DS), the transparency of OSAS paste increased, and the condensation property increase. With the increase of OSAS, the elastic modulus (G') and viscous modulus of margarine (G'') reduced. The relationship between the frequency of whipping and G' , G'' could be described by an exponential model, and rapid whipping was beneficial to form a tight texture of the network structure. **Conclusion** The addition of ultra-fine OSAS can improve the texture of margarine, lower the temperature of lipid melting, improve the cooling sensation, so as to improve the overall quality of margarine.

KEY WORDS: octenyl succinic anhydride starch; substitution rate; margarine; physicochemical properties

1 引 言

人造奶油由基料油、水相和辅料组成, 其口感细腻, 不仅适用于蛋糕的裱花中, 还可用于其他涂抹类食品。但人造奶油含有大量的脂肪, 摄入过多会导致心血管疾病、高血压、糖尿病、肥胖症等健康问题^[1]。因此, 用脂肪替

代物或脂肪模拟物来取代油脂, 被视为降低脂肪含量的有效方法^[2]。

辛烯基琥珀酸淀粉酯(starch octenyl succinate, OSAS)由于接入了亲水的羧基基团和疏水的辛烯基基团, 具有亲水性和亲油性, 可作为增稠剂、乳化稳定剂和脂质替代品等, 主要用于改善食品的流动性^[3], 乳化稳定性和起泡

*通讯作者: 赵思明, 博士, 教授, 主要研究方向为食品大分子结构与功能特性。E-mail: zsmjx@mail.hzau.edu.cn

*Corresponding author: ZHAO Si-Ming, Ph.D, Professor, College of Food Science and Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan, Hubei 430070, China. E-mail: zsmjx@mail.hzau.edu.cn

性^[4-6]。糯米淀粉由于其富有弹性、口感细腻,并有类似脂肪的某些特性,可作为脂肪替代物部分添加于干酪^[7]、冰激凌^[8]等食品中。OSAS 部分取代脂肪制作的松饼质地松软,口感更接近于全脂肪产品^[9]。辛烯基琥珀酸淀粉糊精酯取代乳制奶油有很好的效果,有良好的起泡性和储藏稳定性^[10]。超微细化的 OSAS 的冻融稳定性、乳化性较好,在高浓度下有相对较低的黏度,可以作为乳化剂或脂肪替代物在各种食品和非食品产业中应用^[11]。

本研究将制备的 OSAS 作为脂肪替代品用于制备人造奶油中,采用流变仪、差式扫描量热仪等手段研究不同脂肪取代率的特性,以期为低脂奶油的开发提供依据。

2 材料与方法

2.1 材料与试剂

氢化棕榈油(广州市祺缘丰贸易有限公司);大豆油(湖北中昌植物油有限公司);单甘酯、抗坏血酸棕榈酸酯、抗坏血酸棕榈酸酯[食品级,丰益(上海)生物技术研发中心有限公司];黄原胶(食品级,广州海有食品添加剂有限公司);脱氢乙酸(食品级,郑州皇朝化工产品有限公司);糖、盐购买于华中农业大学中百超市。

2.2 主要仪器

FJ-200 型高速分散均质机(上海标本磨具厂);DSC-Q2000 型差式扫描量热仪、AR-2000 型流变仪(美国 TA 公司);TB-7L 型搅打器(合嘉信厨具机械公司)。

2.3 实验方法

2.3.1 OSAS 的制备

OSAS 采用文献^[4]的方法制备。

2.3.2 人造奶油的制备

参考 Ralph 等^[12]的方法制作人造奶油。具体方法如下:将氢化棕榈油与大豆油按 1:9(*m:m*)调配与抗坏血酸棕榈酸酯(0.2%)混合得到油相;准确称取脱氢乙酸(0.5%)、糖(3%)、盐(0.8%)和乳化剂(0.2%OSAS、0.2%黄原胶、0.8%单甘酯)溶于水(45%),得到水相。

在 70 °C 条件下,分别将等质量的油相(其中 OSAS 取代添加量 0%~20%)和水相全部溶解,再于搅拌状态下将水相缓慢加入到油相中形成乳状液,巴氏杀菌(70 °C, 30 min),然后于 65 MPa 下均质 2 次,再将均质后的乳状液迅速降至室温,放入-18 °C 冰箱 8 h,得到人造奶油,备用。OSAS 取代率(*c*)为奶油的油相中 OSAS 的百分含量。

2.3.3 OSAS 糊透明度

将 OSAS 用蒸馏水配成浓度为 1%(*m:V*)的淀粉乳,沸水浴中加热搅拌 20 min。冷却至室温后以蒸馏水为空白,在 659 nm 波长处测定其透光率,以透光率的大小表示糊透明度^[13]。DS(degree of substitution):辛烯基琥珀酸酐对淀粉的取代度。

2.3.4 OSAS 糊凝沉性

将不同取代度的 OSAS 乳置于沸水浴中加热完全糊化,冷却至室温后转入 20 mL 的离心管中,室温静置,每隔 8 h 记录 1 次上清液的体积。用上清液体积占糊总体积的百分比随时间的变化来表示糊的凝沉性质^[14]。

2.3.5 OSAS 人造奶油质地形成特性

将油相、水相按照 2.3.2 配方配制,用动态流变仪测定人造奶油的质地形成。线性黏弹区是指复合模量 G^* 随振荡应变的变化而恒定的振荡应变区。在进行动态流变试验测定时,需要在 2% 的线性黏弹区域内^[15]。

频率扫描:在线性黏弹区内,应频率逐步增加,在每一频率测出 G' 贮藏模量、 G'' 损失模量、 $\tan\delta$ 损耗正切的变化。

采用指数模型^[16]描述力学响应与搅打频率的关系:

$$G' = G'_0 \omega^{n'} \quad (1)$$

$$G'' = G''_0 \omega^{n''} \quad (2)$$

在式(1)和式(2)中, G'_0 和 G''_0 分别为在角频率为 1 rad/s 条件下每个正弦剪切周期中储能和损耗的能量; n' 和 n'' 分别为其流变指数; ω 为角频率。当 n' 和 n'' 值越接近于 0, G' 和 G'' 与频率的关系越小。所得方程的显著性(R^2 均在 0.9 以上)较高,表明方程的拟合精度较高。

2.3.6 OSAS 人造奶油热特性

采用 2.3.2 的方法制备样品,乳化剂分别采用了 3 种乳化剂(黄原胶、单甘酯、OSAS)以及复合乳化剂(由 0.2% 黄原胶、0.8% 单甘酯、0.2% OSAS 组成),添加量均为 1.2%。将样品从冰箱取出,迅速精确称量 5~10 mg 放入专用铝盒内,压紧密封进行检测。检测时空铝盒做参比,液氮为冷却介质。温度控制程序: -10 °C 稳定 5 min, 然后以 5 °C/min 的速率升温至 60 °C。氮气流速: 10 mL/min。

2.3.7 数据处理

试验数据采用 Origin8.6 作图,用 ANOVA 进行方差分析,采用 Duncan 分析进行显著性检验($P \leq 0.05$)。

3 结果与分析

3.1 OSAS 糊透明度

由图 1 可以看出,经改性后淀粉的透明度明显增高,且随着取代度(DS)的增加而增大。这是因为糯米淀粉经过酯化后,在原淀粉分子上接上了亲水基团,使其亲水性增加,糊化以后淀粉分子的水合作用加强,与水分子更容易形成氢键,而且变性淀粉分子带同种电荷,使分子间相互排斥,聚合的机会减少,透明度提高。取代度(DS)越高,淀粉酯中亲水性基团越多,与水的结合力越强,分子间的排斥作用越大,淀粉分子在水中充分伸展,透明度逐渐提高。

3.2 OSAS 糊凝沉性

由图 2 可知,原淀粉的上清液体积比例最大,即糊的沉降体积比例最小,与之相比,辛烯基琥珀酸淀粉酯的沉

降体积比例显著增加, 且随着取代度(DS)的增加而增大。凝沉是糊化的逆过程, 糊化的淀粉放置一段时间后, 分子间又重新排列成序, 聚集成不可溶的淀粉糊。直链淀粉分子间易通过羟基间氢键结合发生凝沉, 而支链淀粉受结构影响不易在分子内部结合而趋向于不同支链淀粉间的结合, 淀粉凝沉性的变化反映了淀粉取代基团的特性。淀粉改性接入的亲水基团与水分子结合, 并与淀粉上的羟基形成分子内氢键, 阻碍了淀粉分子间氢键的生成, 抑制了因分子间形成网络结构而导致的淀粉凝沉。

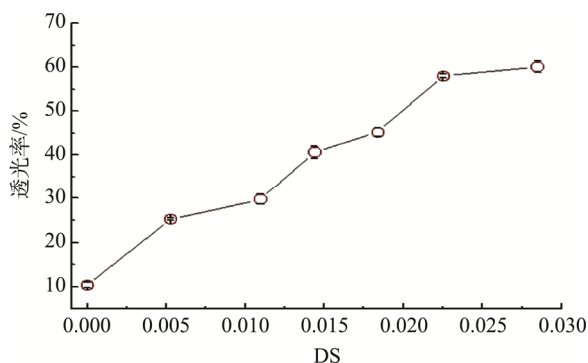


图 1 取代度(DS)对 OSAS 透明度的影响($n=3$)

Fig.1 Effect of substitution degree (DS) on the transparency of native and OSA starch ($n=3$)

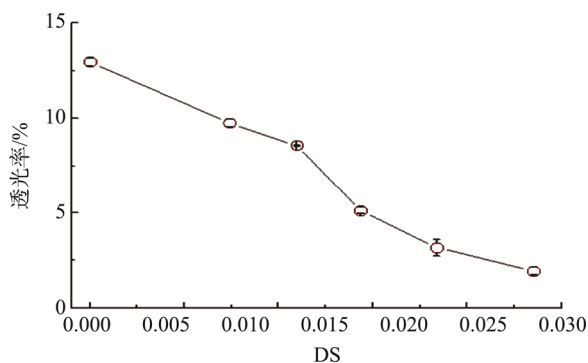


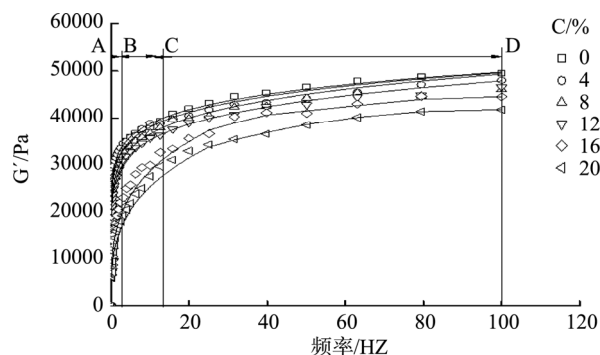
图 2 取代度(DS)对 OSAS 凝沉性的影响($n=3$)

Fig.2 Effect of substitution degree (DS) on the retrogradation of native and OSA starch ($n=3$)

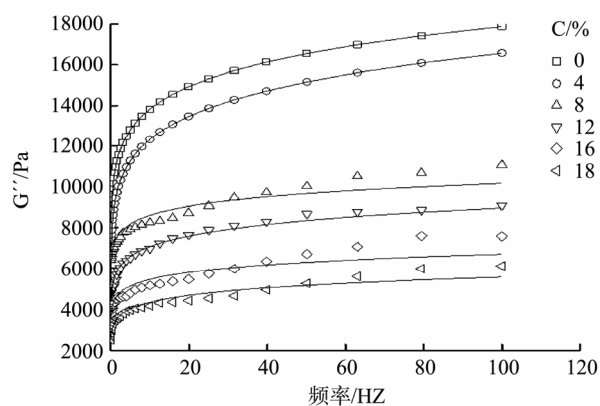
3.3 人造奶油的质地形成特性

添加不同百分含量的 OSAS 时, 人造奶油的粘弹性模量见图 3, 由图 3A 和图 3B 可知, 随着搅动频率增大, G' 、 G'' 均增大, 这是因为一定搅动频率的机械力诱导奶油中脂质、淀粉等线性大分子伸展, 脂肪球与脂肪球、基质、气泡中的 -COOH、-OH 等化学键之间形成氢键, 逐渐形成网络结构。在 AB 段随着频率增加, G' 和 G'' 呈线性快速上升, 这是受到搅动气泡增加致使脂肪球迅速聚集, 奶油体系中大分子网络结构致密, 使脂肪球刚性增强。随着搅动频率的增加连续相线性分子链逐渐伸展开, 部分结晶的脂肪球结合^[17], 导致 G' 增加变缓(BC 段), 此区是起泡区。当频率

继续增大, 分子链已充分伸展, 脂肪球网络结构和分子链段间的摩擦趋于稳定, 则 G' 、 G'' 曲线趋于平缓(CD 段)。由图 3A 和图 3B 可知, 随着取代率(c)的增加, 样品 G' 和 G'' 值减小。 G' 和 G'' 越高, 表明奶油内部结构的紧密程度和抗形变能力越强。随着 c 的增加, 奶油中游离的脂肪总量减少, 脂肪球的聚集不易发生, 从而使脂肪在气泡表面形成的网络结构(脂肪骨架)减少, 故 G' 和 G'' 值降低。OSAS 取代率(c)对 G'_0 (G''_0) 和 n' (n'') 的影响见图 4。



A: 人造奶油质地形成的弹性模量(G')



B: 人造奶油质地形成的黏性模量(G'')

图 3 交变应力诱导人造奶油质地的形成($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$) ($n=3$)

Fig.3 Alternating stress induces texture formation of margarine ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$) ($n=3$)

由图 4 可以看出, 搅打奶油脂肪的 G'_0 远远大于 G''_0 , 且对频率的依赖性较小, 随着取代率的增大, n' 呈增加趋势, n'' 呈减小趋势。 n' 和 n'' 都小于 1, 表明奶油呈假塑性流体。

3.4 人造奶油的热特性

乳化剂对奶油热特性的影响见图 5。从图 5 中可以看出, 在 $-1\sim-0.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 出现的峰 1 为水的吸热峰, 在 $9.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 出现的峰 2 为 α 晶型的吸热峰^[18], 在 $36\sim39\text{ }^{\circ}\text{C}$ 出现的峰 3 为 β' 晶型的吸热峰^[19], 在 $46\sim49\text{ }^{\circ}\text{C}$ 出现的峰 4 为 β 晶型的吸热峰^[20]。由峰 1 可知, 添加单甘酯的奶油样品起始温度最低, 添加复合乳化剂的奶油样品温差最小, 且两者的热焓值较小; 峰 3 的峰型较大, 热焓值较高, 说明奶油在正常口腔

温度下均能融化。添加 OSAS 和添加黄原胶的奶油样品的峰值温度低,且峰 3 的热焓值都较大,说明其能带给口腔更为清凉的感觉。添加 OSAS 的奶油样品在 9.4 °C 已有部分晶体融化,47.7 °C 时尚有部分晶体存在且热焓值较小,说明室温下仍能维持样品形态。

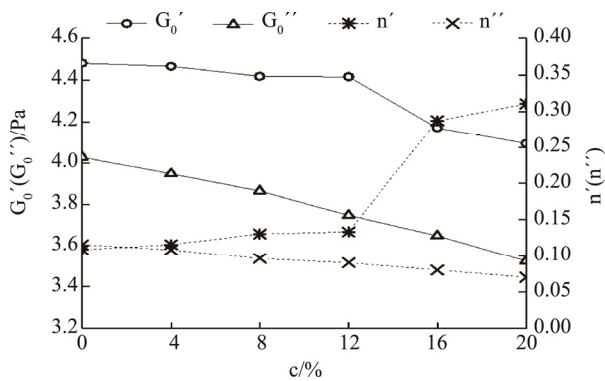
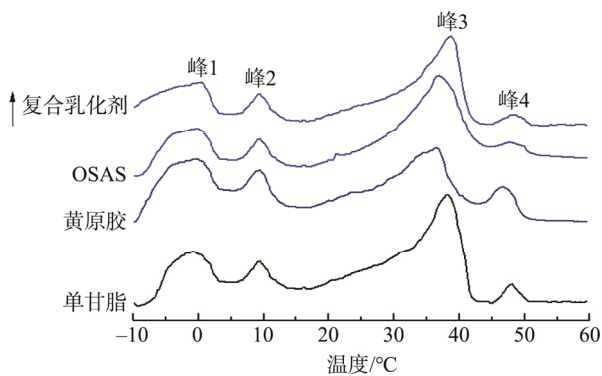


图4 OSAS 取代度对人造奶油质地的影响(n=3)

Fig.4 Effect of OSAS substitution degree on the texture of margarine (n=3)



注:升温速率为 5°C/min。

图5 人造奶油的热特性

Fig.5 Thermal properties of margarine

4 结论

随着取代度(DS)的增加, OSAS 糊透明度增加,糊凝沉性增加,不同脂肪取代率(c)的奶油均呈现出弹性占主导的黏弹性体的特征,具有弱胶性,且随着 OSAS 取代率(c)的增加弱凝胶性越弱。添加超微细化 OSAS,可以改善人造奶油的质地口感,降低脂质融化温度,提高冰凉感,有利于提高奶油的综合品质。

参考文献

[1] 陈春明. 肥胖问题-我国公共卫生的新挑战[J]. 中华流行病学杂志, 2002, (1): 6-7.
Chen CM. Obesity-A new challenge of public health in China [J]. Chin J Epidem, 2002, (1): 6-7.

[2] Wang C, He XW, Huang Q, *et al.* Physicochemical properties and application of micronized cornstarch in low fat cream [J]. J Food Eng, 2013, 116(4): 881-888.

[3] 张明月, 史苗苗, 闫溢哲, 等. 辛烯基琥珀酸酐改性淀粉的合成和表征研究[J]. 食品科技, 2019, 44(5): 271-275.
Zhang MY, Shi MM, Yan YZ, *et al.* Study on synthesis and characterization of octenyl succinic anhydride modified starch [J]. Food Sci Technol, 2019, 44(5): 271-275.

[4] Chen M, Yin T, Chen Y, *et al.* Preparation and characterization of octenyl succinic anhydride modified waxy rice starch by dry media milling [J]. Starch-Stärke, 2014, 66(11-12): 985-991.

[5] Zhang ZM, Zhao SM, Xiong SB. Synthesis of octenyl succinic derivative of mechanically activated indica rice starch [J]. Starch-Stärke, 2010, (62): 78-85.

[6] Zhang ZM, Zhao SM, Xiong SB. Molecular properties of octenyl succinic esters of mechanically activated Indica rice starch [J]. Starch-Stärke, 2013, (65): 453-460.

[7] 闫波. 玉米淀粉基脂肪替代物低脂再制干酪的研究[J]. 中国乳品工业, 2012, 40(12): 33-36.
Yan B. Research on low-fat processed cheese as corn starch-based fat substitute [J]. China Dairy Ind, 2012, 40(12): 33-36.

[8] 杨玉玲, 杨晓蓉, 刘长鹏, 等. 淀粉为基质的脂肪替代品对无脂冰淇淋特性的影响[J]. 食品工业科技, 2007, (2): 137-139.
Yang YL, Yang XR, Liu CP, *et al.* Effects of starch-based fat substitutes on the properties of fat-free ice cream [J]. Food Ind Sci Technol, 2007, (2): 137-139.

[9] Chung HJ, Lee SE, Han JA, *et al.* Physical properties of dry-heated octenyl succinylated waxy corn starches and its application in fat-reduced muffin [J]. J Cere Sci, 2010, (52): 496-501.

[10] Kim HN, Sandhu KS, Lee JH, *et al.* Characterisation of 2-octenylsuccinylated waxy rice amylopectins prepared by dry-heating [J]. Food Chem, 2010, 119(3): 1189-1194.

[11] Li NN, Niu M, Zhang BJ, *et al.* Effects of concurrent ballmilling and octenylsuccinylation on and physicochemical properties of starch structure [J]. Carbohydr Polym, 2017, 155(2): 109-116.

[12] Ralph E. 乳制品生产技术(第二版) [M]. 张国农, 吕兵, 卢蓉蓉译. 北京: 中国轻工业出版社, 2002.
Ralph E. Dairy products production technology (second edition) [M]. Zhang GN, Lu B, Lu RR Translated. Beijing: China Light Industry Press, 2002.

[13] Bhosale R, Singhal R. Process optimization for the synthesis of octenylsuccinyl derivative of waxy corn and amaranth starches [J]. Carbohydr Polym, 2006, (66): 521-527.

[14] 陈晓, 刘欣, 赵力超, 等. 竹芋淀粉的性质研究[J]. 食品科学, 2008, 29(12): 132-136.
Chen X, Liu X, Zhao LC, *et al.* Study on the properties of bamboo taro starch [J]. Food Sci, 2008, 29(12): 132-136.

[15] Guilmineau K. Influence of a thermal treatment on the functionality of hen's egg yolk in mayonnaise [J]. J Food Eng, 2007, (8): 648-654.

[16] Ding YQ, Liu R, Rong JH, *et al.* Heat-induced denaturation and aggregation of actomyosin and myosin from yellowcheek carp during setting [J]. Food Chem, 2014, (149): 237-243.

[17] Thaidom S, Khantarat K. Stability and rheological properties of fat-reduced mayonnaises by using sodium octenyl succinate starch as fat replacer [J]. Proceed Food Sci, 2011, (1): 315-321.

[18] 张卓青. 棕榈油基人造奶油品质缺陷及改善[D]. 无锡: 江南大学, 2009.

Zhang FQ. Quality defects and improvement of palm oil-based margarine [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2009.

- [19] 刘莎. 玉米淀粉微细化改性及其产物性质和应用研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2011.

Liu S. Micronization modification of corn starch and properties and applications of its products [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2011.

- [20] 张智明. 工艺参数对人造奶油结晶特性的影响[D]. 郑州: 河南工业大学, 2013.

Zhang ZM. Effects of process parameters on the crystallization characteristics of synthetic butter [D]. Zhengzhou: Henan University of Technology, 2013.

(责任编辑: 陈雨薇)

作者简介



李楠楠, 博士, 主要研究方向为淀粉的结构与功能特性。

E-mail: 837104971@qq.com



赵思明, 博士, 教授, 主要研究方向为食品大分子结构与功能特性。

E-mail: zsmjx@mail.hzau.edu.cn