

冰淇淋复配稳定剂的开发 及其稳定机理研究

许时婴 葛 宇 王 璋

(食品科学与工程系)

摘要 选用黄原胶、羧甲基纤维素、卡拉胶、魔芋葡甘聚糖以及瓜尔豆胶等5种多糖进行不同的组合复配,通过对其流变性质的测定以及结合响应曲面分析,确定了5种复配稳定剂中不同多糖的最佳配比,其中4号复配稳定剂制得的冰淇淋具有优良的膨胀性、抗融化性和抗热波动性。运用差扫描量热仪测定了冰淇淋的玻璃相转变温度,并结合其流变性质以及冰晶形成时间的测定,着重讨论了复合多糖稳定剂对于冰晶的形成与冰晶长大的影响,从本质上探讨了复合多糖稳定剂稳定冰淇淋的机理。

关键词 冰淇淋;复合多糖稳定剂;玻璃化相变

0 前 言

冰淇淋在贮藏过程中,由于较高的冷冻温度、较大的温度波动(升温或降温)以及较长的贮藏时间,会引起品质劣化,即冰晶长大,因此必须使用稳定剂来控制冰淇淋硬结与贮藏期间的冰晶长大,赋予冰淇淋均匀的质构。许多研究工作者作了大量有关稳定剂在控制冰晶形成的数量、冰晶长大的动力学以及如何控制贮藏过程中重结晶的速率的研究工作^[1~5]。当前有关冷冻食品低温稳定性集中于研究碳水化合物玻璃态形成与温度的关系,玻璃态是一种具有高粘度($>10^{13}\text{Pa}\cdot\text{s}$)的介稳固体。在玻璃化相变温度,高分子化合物从粘弹液体(橡胶态)转变成无定型固体(玻璃态),伴随着粘度增加,对于冷冻食品体系,此温度定义为最大冷冻浓缩溶液的玻璃相变温度 T_g ,简称为玻化温度。在玻化温度以上,冷冻体系的组分流动性增加。冰淇淋的玻化温度取决于配方^[6]。在玻璃态,即玻化温度以下,由于粘度高,冰的重结晶得到控制,使冰淇淋的货架寿命延长。

冰淇淋是一个极为复杂的胶体体系,既可看作是一个泡沫体系,又可看作是O/W乳状液,如何使冰淇淋形成稳定的乳状液,不使浆液分离,抑制冰晶长大,在很大程度上取决于稳

收稿日期:1994-04-14

定剂的选择,它对产品的质量具有很大的影响^[7~13]。在国际市场上冰淇淋的生产大多采用复配稳定剂,它们由二种或二种以上多糖复合而成。使用单一稳定剂有不少缺陷,例如使用明胶作为稳定剂,吸水膨胀慢,老化期长,能耗大,设备投资大。使用复配稳定剂,大大改善了冰淇淋的稳定性,也提高了冰淇淋的膨胀率,抗融化力以及控制冰晶的长大,提高了产品的质量。本文主要目标是最大限度使用国产多糖,研究这些多糖间相互作用,研制出性能优良的冰淇淋复配稳定剂。通过差热分析(DSC)测定冰淇淋浆料的玻化温度,使用 Haake 粘度计测定冰淇淋浆料粘度以及研究稳定剂对冰晶长大的影响,从而探讨了复合多糖稳定冰淇淋的作用机理。

1 材料与方法

1.1 原料

黄原胶、羧甲基纤维素、卡拉胶、魔芋葡甘露聚糖、瓜尔豆胶、人造奶油、全脂奶粉、蔗糖、甘油一酯、吐温 80。

1.2 冰淇淋制造

冰淇淋浆料的组成为 10%脂肪、非脂乳固体 7.5%、蔗糖 16%、乳化剂 0.15%以及稳定剂 0.25%。冰淇淋浆料预热至 70℃,经二级均质(第一级为 176Pa,第二级均质为 35Pa)后,巴氏杀菌 0.5h,放在 0~5℃的冰箱内静置老化,老化后经凝冻装杯,在-18℃冷冻柜内贮存。

1.3 冰淇淋浆料的热分析

使用 PE 公司的 DELTA SERIES DSC7 差热分析仪进行分析。冰淇淋浆料以 20℃/min 速率冷却至-80℃。然后再以 5℃/min 的速率从-80℃升温至 20℃。从差热分析图上得到 4 个响应值,玻化温度 T_g ,熔化开始温度,熔化峰温度以及熔化焓。熔化开始前两条基线间半高处的温度即为玻化温度。

1.4 冰晶形成时间

利用本实验室自行设计装置(如图 1 所示)。在保持致冷温度、搅拌速率以及冷却起始温度相同的条件下,观察不同的复合多糖溶液(0.5% W/W)冰晶生成时间。

1.5 复合多糖溶液与冰淇淋浆料粘度的测定

使用 Haake RV12 转筒式粘度计,选择 MVI 号转子,在 25℃测定剪切率为 $11s^{-1}$ 时复合多糖溶液与冰淇淋浆料的粘度。

1.6 响应曲面分析

响应曲面分析(Response Surface Analysis 简称为 RSA)方法用于研究复配稳定剂的表现粘度与复配稳定剂中各种多糖的配比关系,采用三水平设计^[14]和计算机软件画出响应曲面。

1.7 冰淇淋融化率的测定

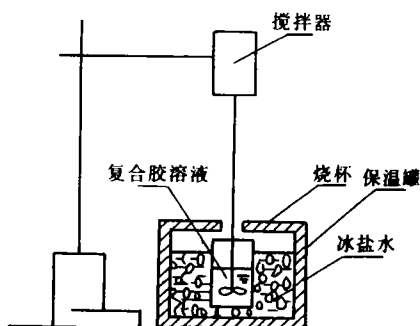


图 1 冰晶生成时间的实验装置示意图

一定重量的产品置于 37℃ 恒温培养箱中放置 45min. 测定其融化的产品重量。

$$\text{融化率}(\%) = \frac{\text{融化的产品重量}}{\text{冰淇淋总量}}$$

1.8 冰淇淋膨胀率的测定

$$\text{冰淇淋膨胀率}(\%) = \frac{\text{一定体积浆料重量} - \text{相同体积冰淇淋重量}}{\text{该体积下的冰淇淋重量}}$$

2 结果与讨论

2.1 运用 RSA 确定复配稳定剂中各种多糖的最佳配比

5 种不同多糖(黄原胶、卡拉胶、瓜尔豆胶、羧甲基纤维素、魔芋葡甘露聚糖)分别以 A, B, C, D, E 代表, 具有不同配比的不同多糖组成 5 种复配稳定剂(即复合多糖稳定剂)分别为 1(A), 2(A+B), 3(A+B+D), 4(A+B+C+D), 5(A+C+D), 6(A+B+D+E)。

响应曲面分析(表 1 与图 2)表明在 A-B-C-D 复合多糖体系中, A, C 及 D 多糖的不同对比对表观粘度的影响。

表 1 A, C 以及 D 多糖的不同对比对复合多糖溶液表现粘度的影响

试验号	A (% W/W)	C (% W/W)	D (% W/W)	粘度 (mPa·s) (11s ⁻¹)
1	20	2	6	331.3
2	20	4	2	409.1
3	20	4	10	436.1
4	20	6	6	435.6
5	30	2	2	388.5
6	30	2	10	417.9
7	30	6	2	597.0
8	30	6	10	612.2
9	40	2	6	297.7
10	40	4	2	501.1
11	40	4	10	519.9
12	40	6	6	582.8
13	30	4	6	643.2
14	30	4	6	641.8
15	30	4	6	655.6

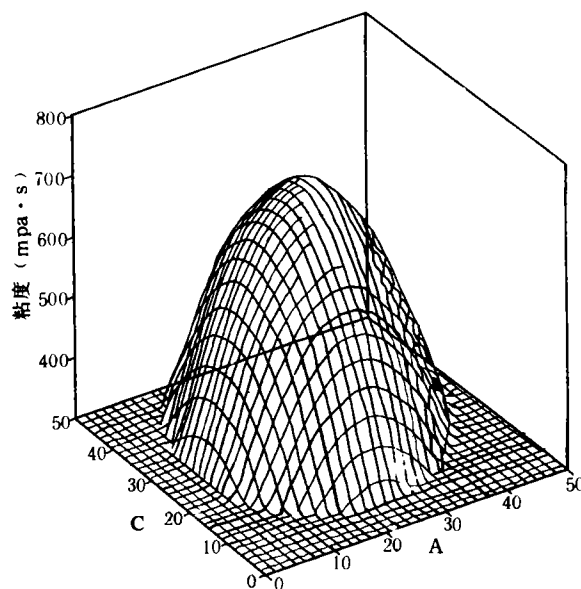


图 2 A 与 C 不同配比的表现粘度响应曲面

由响应曲面分析可得如下回归方程

$$Y = 646.87 + 36.194x_1 + 99.021x_2 + 11.295x_3 - 136.195x_1^2 - 98.335x_2^2 - 44.117x_3^2 + 45.210x_1x_2 - 2.022x_1x_3 - 3.553x_2x_3$$

根据此回归方程进行计算, 可以求解得到最佳配比为 A32.2%, C5.1%, D6.4% 以及确

定B为56.2%，用相同的研究方法确定5种复配稳定剂中各种多糖的复配比。

2.2 复合多糖溶液的流变性质

从表2看出，所有的复合多糖溶液比单一多糖溶液的粘度高，不同类型的复合多糖溶液的粘度有明显差别，其中5号复合多糖溶液粘度最高，形成了弱凝胶，这对冰淇淋充气性能与质构都有一定影响，不适合在冰淇淋中使用。

表2 不同的复合多糖水溶液(0.3% W/W)的表现粘度

	1	2	3	4	5	6
表现粘度(mPa·s) (11s ⁻¹)	336.5	448.7	337.3	855.4	1878.5	382.9

对于5种复合多糖溶液，随浓度增加，其表现粘度呈非线性增大，如图3所示。

2.3 不同的复合稳定剂对冰淇淋浆料流变性质的影响

冰淇淋配方中，除了改变不同类型的稳定剂外，其它组成均相同，分别测定冰淇淋浆料在老化4h以及老化24h的粘度，结果由表3所示。

表3 添加不同类型的复配稳定剂的冰淇淋浆料的粘度

编 号	粘度 mPa·s (11s ⁻¹)		
	老化前	老化 4h	老化 24h
1	638.7	582.8	752.0
2	658.3	590.2	784.1
3	675.1	562.1	876.4
4	835.4	737.9	932.3
5	1496.9	1159.8	
6	766.5	663.5	789.9

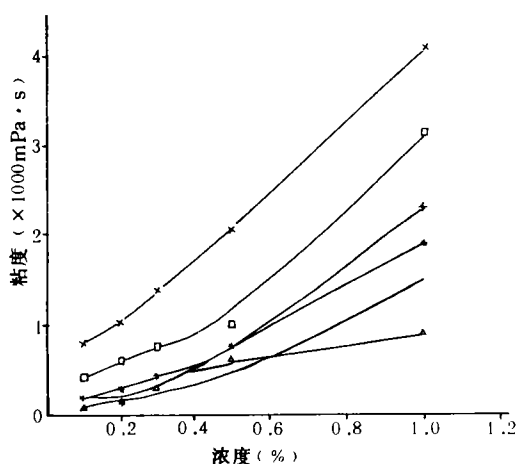


图3 不同的复合多糖水溶液的浓度对表现粘度的影响

—•— —+— —*— —□— —x— —○—

从表3中看到在老化初期粘度有所下降，这是由于在冰箱内静止老化未带搅拌缺少空气；随老化时间增长，粘度再呈增加趋势，这是由于脂肪球滴慢慢聚结所致。使用不同类型的复配稳定剂的冰淇淋浆料的粘度具有明显的差别，这与表2所示的结果相同，不同的多糖溶液具有不同的粘度，不同多糖以不同比例复配产生的协同作用的大小也是不同的，有的多糖例卡拉胶与酪蛋白具有相互作用^[15]，不仅起到增稠作用，而且可减少乳清的析出。5号复配稳定剂的粘度最大，所以添加5号复配稳定剂的冰淇淋浆料的粘度也是最大，在老化24h后已形成凝胶，因此5号复配稳定剂中不同多糖间相互作用太强，而且形成凝胶结构，严重破坏了冰淇淋的质构，所以不适宜于作为冰淇淋的稳定剂。

2.4 冰淇淋浆料的热分析

冰淇淋浆料的典型差热扫描曲线见图4, 熔化前两条基线间中点为玻璃相变温度。使用不同的复配稳定剂的冰淇淋浆料的玻化温度是不同的, 如表4所示, 其中4号冰淇淋的玻化温度最高, 抗融化性能好, 膨胀率相对较高, 经受温度波动的能力强, 即使用该稳定剂的冰淇淋的冷冻稳定性最好。

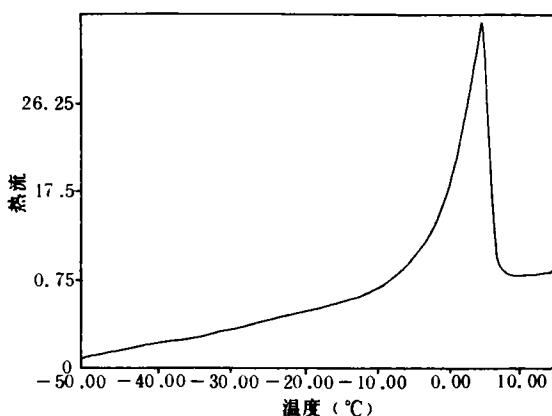


图4 5号冰淇淋差热分析扫描曲线

综上所述, 冰淇淋是一个由脂肪球、空气泡、冰晶以及浓缩的浆料相组成的四相体系, 糖与多糖都在浓缩的浆料连续相内。多糖是一种直链或具支链的高分子化合物, 在高浓度时不仅多糖之间会产生相互作用, 它们通过分子间缠绕或者通过分子间次级键相互作用起到增稠协同作用, 而且多糖与蛋白质也能产生相互作用, 特别是卡拉胶与牛奶酪蛋白的相互作用, 当冰淇淋浆料在冷却时形成弱凝胶, 从而使体系粘度增大。在冰淇淋贮藏期间, 由于温度的波动, 冰晶的连续熔化和水的重结晶将会引起冰晶长大, 使冰淇淋品质劣化, 当冰晶从冰淇淋浆料中析出时, 由于冷冻浓缩, 使多糖浓度大大增加, 大大增加了冰晶周围未冷冻连续相的粘度, 这对于冰晶的形成与冰晶的长大均起了抑制作用。本文采用各种复合多糖稳定剂, 多糖稳定剂的作用在于在玻化温度以上, 使未冷冻连续相粘度增加。粘度越大, 冰晶形成时间越长, 推迟了冰晶的形成, 从表5中看到, 含有不同的复合多糖稳定剂的水溶液, 其冰晶

表5 不同的复合多糖稳定剂水溶液(0.5% W/W)的冰晶形成时间

	1	2	3	4	5	6
时间 (min)	39.92	44.55	47.36	48.08	53.22	40.17

形成时间是不同的, 这是由于不同的复合多糖相互作用不同。因而它们的水溶液的粘度也不同。另外还可以从动力学角度来研究, 随着未冷冻相的粘度增加, 分子扩散速率大大降低, 因此温度波动时, 水只能在就地重结晶, 而难于迁移到邻近的冰晶处使冰晶长大, 这样就控制了冰晶的长大。在浓缩的浆料相内, 多糖稳定剂的作用既推迟了冰晶的形成, 又能控制冰晶的长大。本文选用了黄原胶、羧甲基纤维素、卡拉胶、魔芋葡甘露聚糖以及瓜尔豆胶进行不同的组合复配, 通过流变性质的测定以及应用RSA方法确定了5种复配稳定剂中各种多糖的复配比。由复配稳定剂制得的冰淇淋成品具有优良的膨胀率, 抗融化性、抗热波动性以及保

表4 不同稳定剂的冰淇淋的性质

	玻化温度(℃)	融化率(%)	膨胀率*(%)
1	-32.4	79.27	58.65
2	-25.8	52.66	59.48
3	-23.8	66.43	64.32
4	-21.3	60.09	67.40
5	-29.9	53.78	58.60
6	-29.7	54.21	57.05

* 由于实验室条件的限制, 冰淇淋浆料在冰箱中静置老化时, 未带搅拌, 而且采用实验型BQ-I型软冰淇淋机, 所以膨胀率数据只能作相对比较。4号复配稳定剂在江阴市乳制品厂进行扩大试验(300kg冰淇淋), 冰淇淋成品膨胀率达100%。



- 10 Ice confectionery and process for its preparation. GB1599272
- 11 Stabilized spoonable ice cream. USP 4145454
- 12 Food Stabilizer. GB2039712 A
- 13 Wieling W C. Application of gum based stabilization systems in ice cream and fruit ices. In Gums and stabilizers for the food industry 2. 1983
- 14 Thompson D R. Response surface experimentation. J Food Proc Pres, 1982,6:155
- 15 Xu S Y, Stanley D W, Davidson V J, Maguer M Le. Hydrocolloid/ Gel Formation and Properties. J Food Sci, 1992,57:96

Development of Stabilizer Blends of Ice Cream and Studies on Their Stabilization Mechanism

Xu Shiyong Ge Yu Wang Zhang
(Dept. of Food Sci. and Eng.)

Abstract Xanthan gum, Carboxymethylcellulose, Carrageenan, Konjac glucomannan and Guar gum were chosen to make different combinations. Their rheological properties were measured and RSA(Response Surface Analysis) was used to determine the optimum ratios for the stabilizer blends made from the five different types of polysaccharides. The five kinds of ice cream stabilizer blends were successfully developed and used in the practical system. The ice cream made with No. 4 stabilizer blend showed the better overrun, stronger melting resistance and greater resistance to heat shock. The glass transition of the stabilizer blends has also been studied by DSC(Differential Scanning Calorimetry). Based on the rheological properties and the ice crystal formation time of the polysaccharide stabilizer blends, the effect of polysaccharide stabilizer blends on ice crystal formation and growth in ice cream was discussed. The mechanism relating to the increase in the stability of ice cream by using the polysaccharide stabilizer blends was studied.

Key-words Ice cream; Polysaccharide stabilizer blends; Glass transition