

淀粉糖浆对硬糖品质的影响

王 滢¹, 王园园¹, 谢正军^{1,2}, 徐学明^{1,2}, 金征宇^{1,2}, 周 星^{*1,2}

(1. 江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214122; 2. 食品科学与技术国家重点实验室, 江南大学, 江苏 无锡 214122)

摘要: 为获得透明度高、贮藏性能佳的优质的硬糖产品, 研究了不同蔗糖—淀粉糖浆配比对于硬糖品质的影响。通过常压熬糖, 按不同蔗糖—糖浆配比制备硬糖, 利用差示量热扫描法(DSC)测定其玻璃化转变温度(T_g), 并结合透光率、色度、贮藏稳定性等各项指标, 确定蔗糖—淀粉糖浆(43DE)的最优质量比为 6:4。该条件下制得硬糖 T_g 为 43.01 °C, 透明度高, 白度高且贮藏稳定性最好。

关键词: 硬糖; 淀粉糖浆; 玻璃态转化温度; 品质

中图分类号: TS 246.5 文章编号: 1673-1689(2019)09-0067-05 DOI: 10.3969/j.issn. 1673-1689.2019.09.009

Effect of Starch Syrup on Properties of Hard Candy

WANG Ying¹, WANG Yuanyuan¹, XIE Zhengjun^{1,2}, XU Xueming^{1,2}, JIN Zhengyu^{1,2}, ZHOU Xing^{*1,2}

(1. School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. The State Laboratory of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: The effect of ratio of sucrose to starch syrup on hard candy was investigated in order to obtain the product with high transparency and consistent quality. Hard candies with different formulation were prepared under normal pressure. Samples' glass transition temperature (T_g) was determined by DSC. The values of transmittance, chromaticity, storage stability and et al. were also studied. The results show that optimum ratio between sucrose and starch syrup is 6:4. The hard candy made under the optimum condition, exhibits T_g value of 43.01 °C, good transparency, high whiteness and the best storage stability.

Keywords: hard candy, starch syrup, glass transition temperature, quality

硬糖是以蔗糖为主要原料经高温熬煮制得, 其糖体为无定形态、坚硬而质脆, 故称为硬糖。目前制造硬糖普遍采用先将蔗糖溶化成一定浓度的溶液, 然后蒸发掉其中绝大部分水分, 完成蔗糖从结晶态到无定形态的改变。无定形蔗糖不稳定, 吸湿导致产品变粘、变软, 最终发生结晶, 即“发烊返砂”^[1]。

为了持久地保持硬糖透明的无定形固体的组织状态, 就必须适当添加抗结晶体, 迫使蔗糖在过饱和状态下不会立刻重结晶。抗结晶体在硬糖中的作用主要是提高溶液的溶解度和饱和系数和增大溶液的粘度^[2]。

工业生产硬糖多采用淀粉糖浆作为抗结晶体。

收稿日期: 2017-01-03

基金项目: 国家自然科学基金项目(31301505); 国家“十三五”重点研发计划项目(2016YFD0400701)。

* 通信作者: 周 星(1982—), 女, 博士, 副教授, 主要从事食品组分与物性研究。E-mail: zhouxing@jiangnan.edu.cn

引用本文: 王滢, 王园园, 谢正军, 等. 淀粉糖浆对硬糖品质的影响[J]. 食品与生物技术学报, 2019, 38(09): 67-71.

淀粉糖浆的添加量通常在质量分数 10%~40% 不等。蔗糖与淀粉糖浆同时存在时,虽然蔗糖本身的溶解度有所降低但增加了饱和溶液中总干固物的含量,提高了饱和溶液的溶解度^[3-4]。蔗糖及淀粉糖浆中各组分以分子状态随机排列,相邻分子紧紧靠在一起,除了高黏度使得这些分子无法移动外,分子间大量氢键结合,更进一步限制分子转动,从而抑制蔗糖结晶。但目前淀粉糖浆添加量与硬糖品质的关系还不十分清楚。

作者选择淀粉糖浆为抑结晶组分,通过常压熬糖制备硬糖,测定硬糖玻璃化转变温度(T_g),并结合硬糖透光率、色度、贮藏稳定性等物性,考察糖浆添加量(质量分数)对于硬糖品质的影响。

1 材料与方法

1.1 材料

蔗糖、淀粉糖浆:市售。

1.2 仪器与设备

差示量热扫描:X-DSC7000 型,日本精工电子纳米科技有限公司产品;恒温恒湿箱:LHS-HC-I 型,上海一恒科学仪器有限公司产品;素水分测定仪:MB120 型,奥豪斯仪器(上海)有限公司产品;紫外-可见分光光度计:TU-1900 型,北京普析通用仪器有限责任公司产品;色度仪:UltraScan Pro1166 型,美国亨特利公司产品;pH 计:FE20-FiveEasy Plus 型,梅特勒-托利多公司产品;高效液相色谱:LC-20A,日本岛津公司产品。

1.3 分析方法

1.3.1 淀粉糖浆性质 根据国标 GB/T 20885-2007 测定淀粉糖浆物理性质。

1)DE 值 称取一定量样品,置于 50 mL 小烧杯中,加热水全部移入 250 mL 容量瓶中,冷却至室温,加水稀释定容备用。采用斐林试剂法测定 DE 值。

2)干物质(固形物) 阿贝折射仪测定糖浆干物质质量分数。

3)pH 用新煮沸冷却的中性蒸馏水配置干物质为 30% 的葡萄糖浆待测液。利用 pH 计测定糖浆的 pH 值。

4)透射比 用新煮沸冷却的中性蒸馏水配置质量分数为 30% 的葡萄糖浆待测液。以蒸馏水作参比,使用分光光度计测定 440 nm 波长下样液透射

比。

5)组分分析 糖浆加去离子水溶解,制备 1 mg/mL 样品,并过 0.45 μ m 滤膜。流动相为体积分数 75% 乙腈,sugar D 糖柱,30 $^{\circ}$ C 柱温,RID 检测器,测定样品组分。

1.3.2 常压熬糖 按不同蔗糖—糖浆干基比称取蔗糖、玉米糖浆、去离子水(蔗糖质量的 30%),加入熬糖锅中,充分搅拌溶解,待蔗糖结晶彻底溶解后加热至 150 $^{\circ}$ C。熬糖过程中糖液浓度升高,尤其是熬煮后期加热过程中需不断搅拌,避免糖液局部过热焦化^[5]。糖液到达熬糖温度后立即倒入硬糖模具,在 20 $^{\circ}$ C 冷却 0.5 h 后从模具中分离。

1.3.3 硬糖水分测定 水分测定仪样品盘上铺垫一层绝干滤纸,硬糖粉碎过筛,取约 3 g 样品尽量薄且均匀地铺在滤纸上进行水分测定。水分测定仪升温程序:升温至 135 $^{\circ}$ C,待样品质量 60 s 内质量变化量小于 1 mg,程序停止,所得水分质量分数为硬糖样品水分质量分数^[6]。

1.3.4 玻璃态转化温度测定 样品玻璃化转变温度测定^[7]:利用差示量热扫描仪(DSC)测定 T_g 的方法是基于热焓和温度之间的热力学关系。利用 DSC 测定不同水分质量分数的蔗糖硬糖的 T_g 。在铝坩埚中加入约 10~15 mg 样品密封。升温速率和降温速率分别为 10 $^{\circ}$ C/min、20 $^{\circ}$ C/min。由于熬糖温度不同,不同样品的物理性质不同,根据不同样品的物理性质设定不同升温程序。实验重复 3 次。

1.3.5 UV-vis 光谱分析 用去离子水溶解硬糖样品,制备质量分数 20% 糖溶液。测定 420 nm 下溶液吸光度,即硬糖焦糖化程度。

用去离子水溶解硬糖样品,制备质量分数 10% 糖溶液。测定 590 nm 下溶液透光率^[8]。

1.3.6 硬糖吸湿性测定 将硬糖于 25 $^{\circ}$ C,相对湿度(RH)50% 恒温恒湿箱中贮藏 2 周,记录硬糖贮藏第 1、3、5、9、14 d 的外观变化图,确定硬糖贮藏稳定性。

将制备好的硬糖放置于恒温恒湿箱(80% RH, 30 $^{\circ}$ C)中吸湿 100 min,每隔 10 min 取样称重,得到硬糖质量变化。硬糖质量增加百分比为吸湿率^[9]。

1.3.7 硬糖色度测量 采用色度仪对硬糖中心进行颜色测定。其中, F^* 值越大,硬糖越白(亮); a^* 和 b^* 值分别代表硬糖红绿度和黄蓝度。

2 实验结果

2.1 淀粉糖浆性质

选用淀粉糖浆 DE 值为 43 左右, 约含葡萄糖 4.02%, 麦芽糖 38.52%, 同时含有约 20% 的麦芽低聚糖和 35% 左右的糊精。使用还原糖含量较高的糖浆制备硬糖, 硬糖具有较强吸湿性, 在高温下易分解产生羟甲基糠醛、果糖酸等有色物质, 大大增加吸湿性。当使用糊精含量较高的糖浆制备硬糖时, 硬糖不易发烊发砂, 但硬糖甜度减少, 粘度增高, 透明度降低, 妨碍硬糖加热过程中的热传导性, 造成操作上的困难。作者选用的淀粉糖浆可以满足制备硬糖的要求。

2.2 不同糖浆添加量对水分质量分数的影响

糖浆添加量对硬糖水分质量分数的影响呈现先降低再升高的趋势(见图 1)。沸点升高与溶质分子量成反比关系, 低相对分子质量会导致高沸点。单糖(例如葡萄糖和果糖)对水沸点提高的影响要远大于二糖(例如蔗糖和麦芽糖)。由于 DE 值 42 的玉米糖浆的平均相对分子质量要高于蔗糖, 当熬煮至相同温度时, 随着样品中玉米糖浆质量分数(相对分子质量)升高至 40%, 水分质量分数降低。但当玉米糖浆含量继续升高, 糖液粘度增加, 粘滞力变大, 影响糖浆热传导性, 水分质量分数又逐渐上升。

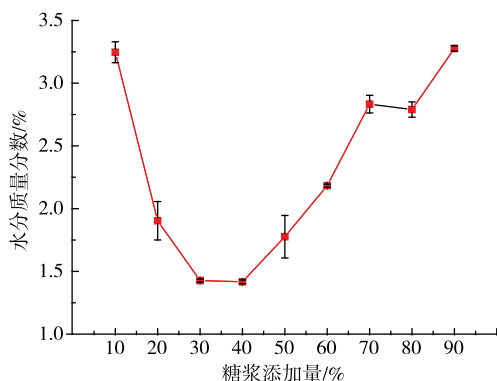


图 1 糖浆添加量对硬糖水分质量分数的影响

Fig. 1 Relationship between amount of starch syrup and water content

2.3 不同糖浆添加量对硬糖玻璃态转化温度影响

由表 1 可知, 随着淀粉糖浆添加量的增加, 样品的玻璃化转变温度呈现平缓上升趋势。蔗糖硬糖中增塑剂含量的变化(即硬糖中的水分)会影响硬糖的固有 T_g , 水分含量越高, T_g 越小。同时因为淀粉

糖浆添加量越多, 混合物的平均相对分子质量越大, 会提高 T_g 值。硬糖的贮藏温度低于其玻璃态转化温度时, 可保证无定形固体的稳定性, 硬糖的玻璃态转化温度对于硬糖品质至关重要^[10]。硬糖 T_g 与其硬度也具相关性: T_g 较高的硬糖, 较硬、较不易像玻璃般碎裂, 咬碎的部分呈现较尖锐的边缘; T_g 较低的硬糖较易咬碎, 并具备咀嚼性^[11]。 T_g 值在 30~45 °C 之间最佳。从表 3 可知淀粉糖浆添加量大于 50% 时, T_g 值过大, 硬糖硬度偏高, 影响口感; 而低于 10% 时 T_g 低于 30 °C, 不易贮藏。添加量在 20%~50% 之间时, 样品 T_g 值适中。

表 1 不同糖浆添加量硬糖玻璃态的转化温度

Table 1 Glass transition temperature of hard candies with different amount of starch syrup

糖浆添加量/%	$T_g/^\circ\text{C}$
10	28.28±0.51 ^a
20	33.96±0.59 ^b
30	33.04±0.98 ^b
40	43.01±0.47 ^c
50	46.36±1.03 ^d
60	46.23±0.19 ^d
70	49.60±2.49 ^e
80	57.72±1.04 ^f
90	60.20±0.34 ^e

注: 表中同一列中上标不同表示差异显著 ($P<0.05$)

2.4 不同糖浆添加量对硬糖焦糖化程度及透光率影响

由图 2 可知, 糖浆添加量对硬糖焦糖化有显著影响 ($p\leq 0.5$)。随着糖浆质量分数的不断增加, 硬糖焦糖化越严重。当蔗糖质量分数大于 50% 时, 糖浆的添加对硬糖透光率无显著影响 ($p>0.05$) (图 3)。随后, 随着糖浆质量分数的增加而不断提高, 硬糖透明度降低。随着糖浆添加量越大, 糖液整体酸度越高, 糖液在酸性条件下更易生成转化糖。转化糖在高温下产生一些大分子呈色物质如 5-羟甲基糠醛、腐殖质、蚁酸、左旋糖酸等^[13]。随着糖浆添加量的增大, 糖液中糊精所占配比升高, 导致硬糖透明度降低。

2.5 不同糖浆添加量对硬糖吸湿性及稳定性的影响

由图 4 可以观察到, 当糖浆添加量低于 60% 时, 糖浆添加量对于硬糖在 80% RH, 30 °C 条件下的吸湿性影响不大。当硬糖添加量高于 70% 时, 硬

糖质量增加趋势变缓,吸湿性也明显降低。糖浆中的糊精几乎无吸湿性。淀粉糖浆添加量较低时,蔗糖占硬糖糖体主体,糊精对吸湿性影响不大;当淀粉糖浆添加量中继续增大,糖浆占硬糖糖体主体,硬糖此时的吸湿性明显降低。

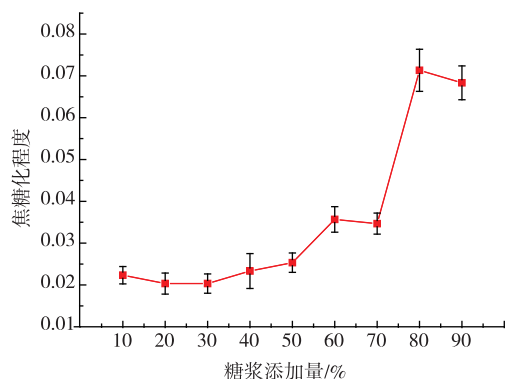


图2 糖浆添加量对硬糖焦糖化程度的影响

Fig. 2 Relationship between amount of starch syrup and caramelization

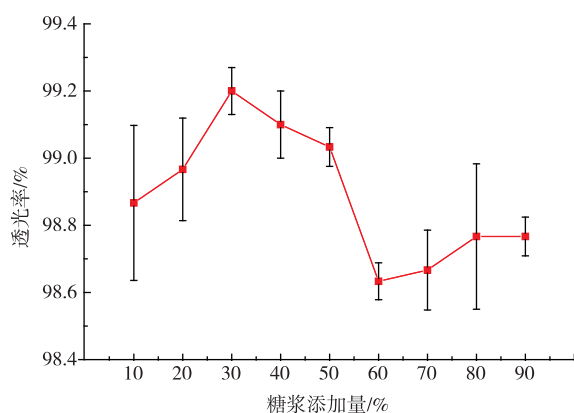


图3 糖浆添加量对硬糖透光率的影响

Fig. 3 Relationship between amount of starch syrup and transmittance

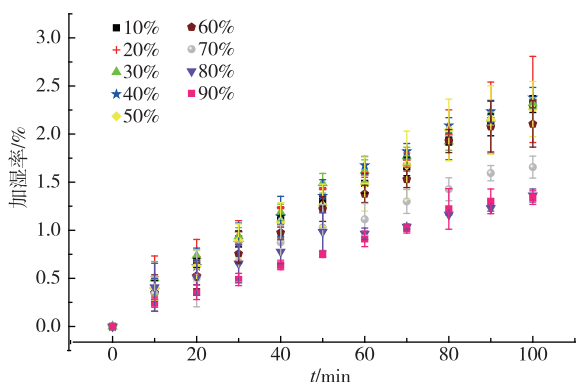


图4 30 °C, 80RH 条件下硬糖水分增加图

Fig. 4 Moisture absorption of hard candies during storage at 30 °C and 80RH

图5 为不同淀粉糖浆添加量的硬糖刚制作完成及 25 °C, RH 50% 条件下贮藏第 1、3、5、9、14 d 不同熬糖温度蔗糖硬糖外观图。当糖浆添加量为 10% 时, 贮藏第二天便能在硬糖糖体中观察到明显结晶, 随后 20%、30% 糖浆添加量硬糖中也逐渐有蔗糖结晶生成。



注:由上至下糖浆添加量分别为 10%~90%

图5 不同糖浆添加量硬糖于 25 °C, 50%RH 条件下贮藏两周硬糖变化图

Fig. 5 Appearance changes of hard candies during storage under 25 °C and 50%RH in 2 weeks

硬糖返砂方式包括湿式返砂和干式返砂^[11,13]。湿式返砂是指硬糖在贮藏期间,表面吸取空气中的水气,水分含量升高,降低玻璃体 T_g 以及黏度,砂糖分子移动性提高,因此发生返砂。湿式返砂通常由表面向里进行,外表层形成糖化层(变的不透明)。干式返砂是指硬糖在贮藏过程中温度超过 T_g ,黏度降低,砂糖分子移动性提高,硬糖从内部产生自身返砂,通常不会伴随生黏现象。糖浆添加量低于 30% 时,主要是干式返砂。由于抑结晶物质含量较低,蔗糖晶核不断生长,糖体内部生成肉眼可见结晶。糖浆添加量在大于 30% 小于 40% 时,硬糖刚制

备完成时玻璃态转化温度与贮藏温度接近,贮藏过程中硬糖吸湿会导致玻璃态转化温度降低,硬糖品质劣化,表面发生湿式返砂。随着糖浆含量的不断增加,受糖浆中高分子糖的影响,糖液变黏,熬糖过程中易受热不均。同时由于糖液流动性差,硬糖难成型,糖体中气泡越多,且色泽开始出现明显改变,影响硬糖感官品质。

2.6 不同糖浆添加量对硬糖色度的影响

L^* 值越大,硬糖白度越高; a^* 、 b^* 值分别代表硬糖红绿度和黄蓝度。糖浆添加量对硬糖 L^* 、 a^* 、 b^* 值影响显著 ($p < 0.05$)。开始随着糖浆添加量的增加, L^* 缓慢降低,当糖浆添加量高于50%时白度显著降低。淀粉糖浆本身具有一定酸度,当其添加量过高时,糖液整体 pH 值下降,硬糖在低 pH 值下更易焦

糖化,有色物质生成;除此之外,糖浆中的糊精降低硬糖透明度,因此硬糖白度有一定下降趋势。糖液在不同酸值下显色能力不同,糖液的 pH 越低,显色能力愈强^[14]。另外,随着糖浆含量的增加,硬糖的 b^* 值逐渐变大,而 a^* 无明显差异。

3 结 语

在硬糖制作贮藏过程中,合理掌握原料、配方、工艺,对控制硬糖吸湿返砂至关重要。淀粉糖浆的添加能明显抑制结晶,且 DE 值 43 的糖浆适度添加能在不影响其透光率的情况下,提高硬糖玻璃态转化温度。添加量为 40% 时,得到硬糖 T_g 合适,耐温性相较于其他配比也更稳定,糖液操作性更强,制作出的硬糖透明度好,白度高且贮藏稳定性最好。

参考文献:

- [1] LIU Y, BHANDARI B, ZHOU W B. Study of glass transition and enthalpy relaxation of mixtures of amorphous sucrose and amorphous tapioca starch syrup solid by differential scanning calorimetry (DSC) [J]. **Journal of Food Engineering**, 2007, 81 (3): 599-610.
- [2] ZHOU Yongsheng. Study on hard candy dissolving [J]. **Food Science**, 1985 (4): 58-62. (in Chinese)
- [3] 朱肇阳. 糖果制造 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1965.
- [4] LI Lian, SONG Qingqing, HE Qun. Research on control technology of crystallization in hard candy [J]. **Shandong Food Fermentation**, 2005 (1): 45-46. (in Chinese)
- [5] CHU Zhaoyang, ZHANG Min, LI Ruijie. Study on the effect of process and parameters on the quality of milk candy [J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2014, 33 (6): 611-617. (in Chinese)
- [6] HEINZE P, ISENGARD H D. Determination of the water content in different sugar syrups by halogen drying [J]. **Food Control**, 2001, 12: 483-486.
- [7] RUIZ-CABRERA M A, SCHMIDT S J. Determination of glass transition temperatures during cooling and heating of low-moisture amorphous sugar mixtures [J]. **Journal of Food Engineering**, 2015, 146: 36-43.
- [8] ZHANG Wenwen, ZHANG Weibin. Studies on the changes of main physical and chemical indexes in processing of hard candy [J]. **Packaging and Food Machinery**, 2010, 28 (1): 16-21. (in Chinese)
- [9] LEE N J, LEE S J, SHIN Y M. Effect of heating conditions on physical properties of model hard candy [J]. **Food Engineering Progress**, 2006, 10 (2): 125-130.
- [10] BREUER M, HOSTE B, LOOF A D. The endocrine control of phase transition: some new aspects [J]. **Physiological Entomology**, 2003, 28 (1): 3-10.
- [11] KILCAST D, SUBRAMANIAM P. The stability and shelf-life of food [M]. Boca Raton: CRC Press, 2000: 232-233.
- [12] 韩士沂. 糖果制造学 [M]. 台北: 徐氏基金会出版社, 1979.
- [13] COUPLAND J N. An Introduction to the Physical Chemistry of Food [M]. New York: Springer, 2014.
- [14] DAI Shouxin, WANG Ran, WANG Fengwu, et al. Study on application of starch syrup in the processing of hard candies [J]. **Food Research and Development**, 2009, 30 (4): 40-42. (in Chinese)