

高甲氧基果胶对酸奶饮料的稳定作用

徐 伟, 马 力

(西华大学生物工程学院, 四川成都 610039)

摘 要:总结了高甲氧基果胶对酸奶饮料的稳定机理及其影响稳定效果的因素,并对不同的影响因素(饮料的 pH、蛋白质的浓度、高甲氧基果胶浓度、均质条件、调配搅拌速度、杀菌条件和酪蛋白粒子直径等)进行了详细的分析,为使用高甲氧基果胶做稳定剂的酸奶饮料生产提供了较为全面的参考依据。

关键词:高甲氧基果胶, 酸奶饮料, 稳定机制, 影响因素

中图分类号: TS252.54 文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2005)07-0179-03

果胶是由 D-半乳糖醛酸残基经 $\alpha(1\rightarrow4)$ 糖苷键相连接聚合而形成的酸性大分子多糖,并且半乳糖醛酸 C₆ 上的羧基有许多甲酯化形式,未甲酯化的残留羧基则以游离酸形式或以钾、钠、铵或钙盐形式存在。在 C₂ 或 C₃ 的羧基位置上常带有乙酰基和其它中性多糖支链,如 L-鼠李糖、半乳糖、阿拉伯糖、木糖等。果胶分子量大小、甲酯化程度和带有其它基团的多少不但取决于来源,也与提取条件有关。果胶中平均每 100 个半乳糖醛酸残基 C₆ 位上以甲酯化形式(带有甲氧基)存在的百分数称为果胶的酯化度 DE 值(Degree of Esterification)或 DM 值(Degree of Methoxylation)。FCC 规定:DE 值高于 50% 的果胶称为高甲氧基果胶(High Methoxyl Pectin, HM-pectin),反之称为低甲氧基果胶(Low Methoxyl Pectin, LM-pectin),后者包括酰胺果胶。由于果胶分子存在极性区和非极性区使果胶具有多种功能性质,因此果胶在食品中用做凝胶剂、增稠剂、组织成型剂、乳化剂和稳定剂。高甲氧基果胶是欧美酸奶饮料行业被广泛使用的酸性乳饮料稳定剂。但由于国内价格较高,高甲氧基果胶的应用相对较少。

调配型酸性含乳饮料是指用乳酸、柠檬酸或果汁等将牛奶或豆奶的 pH 调整到酪蛋白的等电点(pH 在 4.6 以下)而制成的一种乳饮料。酸奶饮料由于其凉爽的自然口味和高营养价值而备受消费者欢迎,它可以通过发酵、直接酸化或与果汁混合来制备,但

经常出现的蛋白质沉淀、脂肪上浮等质量问题严重制约了乳饮料行业的发展。酸性乳饮料的 pH 大致在 3.6~4.5,接近或低于牛乳中酪蛋白的等电点,导致酪蛋白胶束间的静电排斥作用减弱,因而酪蛋白有形成更大颗粒而沉淀的趋势,所以生产酸性乳饮料的关键在于保持牛乳中酪蛋白胶束分散状态的稳定性。高甲氧基果胶在酸性乳饮料的 pH 下能与酪蛋白所带正电荷发生静电作用,形成亲水性复合物,能避免颗粒间的聚合作用,使酪蛋白胶束颗粒得以稳定地分散。目前国内厂家主要用耐酸羧甲基纤维素钠(CMC)、海藻酸丙二醇酯(PGA)等作为酸性乳饮料的稳定剂,但与高甲氧基果胶良好的胶溶效果、较小的增粘作用与怡人的口感相比,使用高甲氧基果胶作为酸性乳饮料的稳定剂有利于提高产品的质量。

1 高甲氧基果胶对酸奶饮料的稳定机制

天然牛奶(pH6.5~6.7)中的蛋白质主要是酪蛋白微粒(粒度大约 0.1 μ m),占乳中蛋白质总量的 80% 以上,乳是一种稳定的胶体体系,胶体稳定性的基本理论认为:胶体粒子间的互相作用力主要是范德华力和静电斥力,其稳定性与胶体颗粒间相互作用的相对距离有关。在某一液体浓度下,当分散介质粒子的斥力位能大于引力位能的绝对值时,胶体溶液是稳定的;当斥力位能小于引力位能的绝对值时,蛋白质粒子彼此接近,发生凝聚,出现絮状物或沉淀。同时根据斯托克斯定律,饮料中微粒的沉降速度与蛋白质粒子直径的平方、液体和蛋白质粒子的密度差成正比,与液体粘度成反比。为了阻止脂肪分离,必须尽量减少脂肪球的大小,为了制造稳定的乳饮料,必须控制酸乳粒子的大小。酪蛋白微粒本身带负电荷,微粒间相互排斥故不会发生蛋白质絮凝沉淀现象。在发酵或直接酸化过程中,酪蛋白颗粒所带负电荷会逐渐减少,微粒间的相互排斥作用也跟着下降,当降到等电点(pH4.6)左右,蛋白颗粒的总静电荷为零,同时有较弱的水化作用,颗粒间开始相互粘附,牛奶便开始凝结,酪蛋白微粒团具有畏水的表面,使得微粒团彼此粘合成串形成凝胶,该凝胶在均质

收稿日期: 2004-12-29

作者简介: 徐伟(1972-),男,硕士,讲师,研究方向:食品生物技术。

处理时又被转化成悬浮的微粒,加热处理使得微粒粘聚成团,并使得微粒失去水分而变硬,导致饮品口感粗糙或发生沉淀。在等电点以下,牛奶蛋白带正电荷,蛋白质的结构发生变化并发生絮凝,有自由的钙离子时会形成凝胶。机械搅拌会破坏这种胶结构形成悬浮液,经长时间放置混和物发生分层现象,当酸奶饮料被加热时,蛋白质颗粒会因水膜破坏而相互接触,形成一种沙质结构沉淀。

高甲氧基果胶可避免酪蛋白微粒之间的相互作用,在酸化过程中,随着酸度下降,酪蛋白微粒上的正电荷逐渐增多并逐渐和高甲氧基果胶上的负电荷相互吸引,使酪蛋白微粒被高甲氧基果胶分子包围,从而使蛋白质颗粒表面带上均一分布的负电荷,通过静电排斥力的作用使蛋白质颗粒继续保持悬浮状态,被稳定的酪蛋白微粒经过均质后即可经受合适的加热杀菌处理而不发生质量问题,得到稳定的酸奶饮料。

2 高甲氧基果胶稳定效果的影响因素及其分析

在生产酸奶饮料时,为达到最佳稳定性所需的高甲氧基果胶的量和使用高甲氧基果胶类型、饮料配方、生产工艺条件等因素有关。此外,酸化速度、终产品酸度的精确性(pH3.8~4.3)、奶中的脂肪含量、固形物含量、粒子浓度、热处理条件及保质期长短等都影响产品对高甲氧基果胶的实际需要量,被稳定的酪蛋白微粒经过均质后即可经受合适的加热杀菌处理而不发生质量问题。

2.1 酸奶饮料的 pH

酸奶饮料的 pH 是饮料达到最佳稳定性的关键因素,pH 影响高甲氧基果胶的游离性并且会与钙离子发生反应,饮料的 pH 应在 3.9~4.1。清蛋白在加酸至等电点(pH 为 4.6)时不发生沉淀,而球蛋白在加酸至 pH 为 4.5 时产生沉淀,故球蛋白又称酸沉蛋白。溶液 pH 对蛋白质分子的水化作用有显著的影响。然而在有多种添加物的酸性乳体系中却表现出在远离等电点的情况下,加酸越多乳越不稳定的现象,这不但与蛋白质带电性有关,还与添加的稳定剂、络合剂等的带电性有关。随着加酸量的降低,pH 逐渐升高,饮料的稳定性也随之上升。尽管 pH 较高时(如 pH 为 4.4),稳定性很好,但饮料的酸味明显不足,口感较差。因此,建议使用高甲氧基果胶稳定剂的有效 pH 范围为 3.6~4.2。

2.2 蛋白质的浓度

蛋白饮料的浓度是决定范德华力和双电层斥力的关键因素。蛋白质的浓度也会影响高甲氧基果胶的用量,蛋白质含量愈高,用于稳定作用的高甲氧基果胶也愈多,同时高钙酸奶饮料也需较高的高甲氧基果胶量。由此可以看出,蛋白质浓度对蛋白饮料稳定性的影响是非常显著的,蛋白质含量越低,奶饮料

越稳定,但根据蛋白类产品的国家标准,要求作为蛋白饮料蛋白质的含量不得低于 1%。因此,对不同蛋白质浓度的酸奶饮料必须通过实验来确定高甲氧基果胶用量,一般为每克蛋白质 0.15~0.2g 高甲氧基果胶。

2.3 高甲氧基果胶用量

奶饮料一经酸化,酪蛋白胶体离子就被破坏,添加高甲氧基果胶后,可防止酸性酪蛋白粒子的凝集。当加入的高甲氧基果胶量少于实际需要量时,只有少量的酪蛋白微粒被高甲氧基果胶所包裹,产品的粘度有所上升;当加入的高甲氧基果胶量开始阻碍酪蛋白微粒间相互作用时,产品的粘度开始下降。当加入的高甲氧基果胶量使产品的粘度达最低点时,说明酪蛋白微粒间的相互作用已完全被高甲氧基果胶所阻断。如果再增加高甲氧基果胶的用量,则导致高甲氧基果胶分子之间相互作用而使产品的粘度又开始上升。所以调节高甲氧基果胶的添加量可以使不同的酸奶饮料得以改进质量。例如 pH 为 4.0 的酸乳饮料经添加高甲氧基果胶、均质和杀菌后,结果证明添加量在小于 0.3% 的情况下,粘度随添加量增高而上升;当添加量增至 0.3% 时粘度却急剧下降。这是由于大量带负电荷的高甲氧基果胶分子与酪蛋白粒子结合后,使酸性酪蛋白粒子的表面带负电荷,通过粒子间的静电斥力,保持了液体稳定的分散状态,因此,0.3% 高甲氧基果胶浓度是保证酸性乳饮料稳定性所需要的最适添加量。

2.4 均质条件

均质条件对酸奶饮料的稳定作用十分重要,均质的目的是将酸乳凝块打散成酸性酪蛋白粒子和溶解高甲氧基果胶,消除热处理产生的不稳定状态。当均质压力低时,蛋白质粒子过大,在奶中沉降快而不稳定;当均质压力过高时,蛋白质粒子过小,其吸附作用增强而凝聚,亦会造成酸奶的不稳定。同时均质温度也不能过低,更不能过高,温度以 45~75℃ 为宜。在太低温度条件下均质,不能使脂肪球粒微粒化,就失去了均质的意义,在过高温条件下均质,尽管易使粒子微粒化(尤其是对脂肪球粒),但同时也易于使蛋白质变性。高压均质增加了相界面,提高了蛋白质-脂类相互作用的程度,而蛋白质和脂类的结合又能防止蛋白质的热变性,主要原因是存在着高热容量的基团和水的相对缺乏。因此建议使用的均质温度为 70℃,压力为 20MPa。而且,在加酸前后各均质一次,奶稳定效果最好。

2.5 调配搅拌速度

搅拌速度越快,沉淀越少。较快的搅拌速度能使酸液迅速扩散均匀,可防止局部酸度过高或过低而产生沉淀。但速度过快,通常会出现气泡,给灌装带来不必要的麻烦。所以,速度快到不产生气泡为宜。

搅拌速度过低,就很难保证整个酸化过程中酸液与乳能均匀混合,从而导致局部 pH 过低,产生蛋白质沉淀。因此,搅拌速度在不产生气泡条件下越快越好,建议在高甲氧基果胶添加量为 0.3% 时,搅拌速度为 2.5r/s。

2.6 杀菌条件

由于调配型酸性乳饮料的 pH 一般在 3.8~4.2 之间,因此它属于高酸食品,其杀灭的对象菌为霉菌和酵母菌,故采用高温瞬时的巴氏杀菌可得到商业无菌。从理论上说,采用 95℃、30s 的杀菌条件即可,但考虑到各个工厂的卫生情况及操作情况,通常大多数工厂对无菌包装的产品,均采用 105~115℃、15~30s 的杀菌条件。我国饮料、罐头生产规定:在 pH 低于 4.3 时可采用 80℃ 以下杀菌。因此,酸性乳饮料选用 60~75℃ 杀菌,并在室温下静置观察,货架期可保持 7 个月,并且胰蛋白酶抑制物可以得到钝化,符合蛋白加热杀菌程度的检验。同时在低 pH 下进行杀菌,发现温度较高(100℃)时会有沉淀产生,而在温度较低(65~70℃)时则一切正常,故推荐使用杀菌条件为 70℃、30min。

2.7 酪蛋白粒子直径

蛋白质颗粒大小与酸奶发酵期间的温度、时间、接种量等有关。快速发酵会形成较大的蛋白质颗粒,很难保持其处于悬浮状态,因此需要较多的高甲氧基果胶进行稳定。非常小的蛋白质颗粒有相对大的表面积,也需要较多的高甲氧基果胶来提供蛋白质表面的负电荷。以发酵酸奶为载剂的酸奶饮料,获得最佳的、均匀的蛋白颗粒是非常重要的。同时在均质过程中,溶解于酸奶饮料的高甲氧基果胶通过迅速搅拌而均一地分布在蛋白质颗粒的表面,因而能形成一种保护性的胶体效应。表面积越大,稳定所需的高甲氧基果胶添加量就越大,同时粒子的大小还必须具有维持分散状态的尺寸,因此,生产稳定的酸性乳饮料,控制酸性酪蛋白粒子的大小很重要。根据经验,发酵时间越长,发酵乳粒子直径越小。根据国外资料报道,饮料乳固形物颗粒直径超过 2μm 时,即便是增加高甲氧基果胶量,仍然难以防止沉淀,因此,一般要求饮料乳固形物颗粒直径小于 2μm。

总之,高甲氧基果胶对酸奶饮料的稳定机理及

其影响因素是非常复杂的,受多种因素的影响。本文利用胶体稳定性的基本理论和斯托克斯定律阐述了高甲氧基果胶对酸奶饮料的稳定机理及其主要影响因素,同时对主要影响因素进行了分析,指出了达到较高稳定效果所需的主要条件范围。此外,产品酸度的精确性、奶中脂肪的含量、离子强度及货架期等都对高甲氧基果胶的用量及其稳定效果产生影响。在实际应用时最好对不同批次的高甲氧基果胶产品进行实验室小试或适当增减用量。同时在高甲氧基果胶低用量时添加适量磷酸盐对稳定效果会起到加强作用。

参考文献:

- [1] 杨富民. 配制型酸奶饮料稳定性的研究[J]. 食品科学, 1995, 16(11): 26~28.
- [2] 张燕. 果胶在发酵型酸性乳饮料中的应用[J]. 食品与发酵工业, 2002, 28(12): 45~47.
- [3] 刘丽, 蔡云. 调配型酸乳饮料稳定剂及其稳定性的研究[J]. 食品工业科技, 2003, 24(5): 63~65.
- [4] 姜奇译. 果胶稳定剂在酸乳饮料中的作用机理及稳定性酸乳饮料制造法[J]. 食品卫生, 1991, 34(14): 27.
- [5] 胡国华, 侯俊. 调配型酸豆奶的研制及其稳定性影响因素的研究[J]. 现代商贸工业, 2003(5): 48~50.
- [6] 冯小华. 浅谈影响配制型酸乳饮料稳定性的因素[J]. 食品科技, 2002(1): 19~21.
- [7] 张富新. 影响酸性乳饮料稳定性的因素[J]. 中国奶牛, 1994(1): 53~55.
- [8] 周建均. 酸性含乳果汁饮料稳定性探讨[J]. 饮料工业, 2001, 4(6): 17~21.
- [9] Timothy C Gerrish, Kennett Square. Pectin for Stabilizing Proteins[P]. US Patent, US6, 221,419, B1, 01.24.2001.
- [10] Xiaolin Huang, Ballwin, MO (US). Protein Stabilizing Agent [P]. US Patent, 0157236A1.08, 21, 2003.
- [11] Egli, et al. Production of Sterile Yoghurt [P]. US Patent, 3, 932,680, 01, 13, 1976.
- [12] Tove Martel Ida Elsa Christensen, Allerød (DK), Jette Dina Kreiberg, Roskilde (DK), Hanne Thorsoe, Aarhus (DK), et al. Process for Stabilizing Proteins In an Acidic Environment With a High-ester Pectin. US 2003/0157230A1.08.21.2003.

日本绿茶市场十年内规模将迅速扩大

日本最大的茶叶产品生产商伊藤园公司总裁本庄八郎近日在接受记者采访时说,包括用绿茶生产的各种茶饮料在内,日本绿茶市场在今后 10 年内将快速成长,市场规模将从现在的每年 4000 亿日元增加到 1 万亿日元,增幅将达到 150%。本庄认为,日本绿茶产品市场迅速扩大的主要原因是绿

茶中具有很多有益健康的成分,消费者的健康意识增强,开始饮用绿茶。其次,饮用绿茶十分方便。本庄还认为,由于很多企业看好绿茶产品市场,纷纷参与绿茶产品市场的竞争,所以日本市场很可能出现一场“绿茶战争”。

摘自《中国食品网》