

花饮料中沉淀成分的分析*

罗安伟, 刘邻渭, 徐怀德, 姜 莉

(西北农林科技大学 食品科学与工程学院, 陕西 杨陵 712100)

[摘要] 为了解花饮料中化学沉淀的本质, 寻求防止花饮料产生沉淀的方法和措施, 试验对复合花饮料生产中所用的浸提液、多道过滤液及成品中可能导致沉淀的蛋白质、单宁、果胶及矿质元素等成分进行了跟踪分析。结果表明, 引起花饮料产生沉淀的主要成分是蛋白质、单宁和果胶, 且蛋白质、单宁、果胶的沉淀具有明显相关性, 而小分子有机物和矿物质不会引起花饮料产生沉淀; 在浸提时加入 0.15 g/kg 蛋白酶、0.25 g/kg 果胶酶, 可使蛋白质和果胶彻底分解; 在浸提液中加入 0.60 g/kg 聚乙烯吡咯烷酮可去除单宁, 同时结合超滤可充分防止花饮料产生沉淀。

[关键词] 干花饮料; 蛋白质; 单宁; 果胶; 矿物质; 沉淀成分

[中图分类号] TS275.4

[文献标识码] A

[文章编号] 1671-9387(2003)02-0133-04

饮料的混浊、絮凝和沉淀是困扰饮料生产的一个严重问题。饮料出现沉淀, 不仅其营养价值有较大损失, 在感观上也给消费者以不良印象。前人已对多种类型饮料中的沉淀做了研究, 普遍认为饮料发生沉淀、混浊等, 多是由微生物和化学反应引起的, 其中化学反应和化学沉淀主要由纤维素、半纤维素、果胶、蛋白质和矿物质引起^[1-5]。目前, 克服果汁和菜汁饮料发生沉淀和混浊的方法是加强过滤和杀菌^[6-7]。由于微滤和超滤技术可同时完成去除微生物及大分子的任务, 并可避免饮料发生热变化, 故膜过滤技术已在饮料生产中广泛使用^[4,6]。花饮料是近几年兴起的新型饮料, 陕西金花集团于1997年委托西北农林科技大学食品科学与工程学院进行复合花饮料产品研制, 在研制与生产过程中, 饮料的沉淀现象较为明显, 而查阅相关文献尚未见这方面的研究报道。为了解花饮料的沉淀本质, 解决花饮料的沉淀问题, 试验对花饮料中的主要成分进行了研究, 重点分析了一系列过滤过程中花饮料化学组成的变化与沉淀出现间的关系, 以寻找引起花饮料产生沉淀的主要原因及防止措施, 解决花饮料产生沉淀的难题, 为花饮料生产提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 材料

菊花、红花、金银花、玫瑰花、啤酒花、桂花, 均为

市售干花, 使用前按一定比例混合。混合干花各成分含量为: 蛋白质 25.45 g/kg, 果胶 11.78 g/kg, 单宁 13.27 g/kg, 总灰分 23.38 g/kg。

1.2 方法

1.2.1 花饮料生产工艺 工艺流程为: 原料处理 浸提 粗滤* 喷绒过滤* 微滤* 超滤* 调配* 灌装 杀菌 冷却 贴标 成品*。

浸提条件为花原料 水=1:10(质量比), 分别在50和75℃下各浸提1h, 用4层纱布粗滤, 喷绒膜孔径为10 μm, 微滤膜孔径为0.02~10 μm; 超滤膜孔径为0.001~0.02 μm。

1.2.2 分析样品 跟踪花饮料生产的工艺流程, 在每一个可能产生沉淀的工序(有“*”的工序)后分别取样, 共取6个样品, 即粗滤液、喷绒液、微滤液、超滤液、调配液(调配好而未杀菌的半成品饮料)、成品饮料。在成品饮料取样时, 样品先静置1d, 然后从样液中层小心取样, 不能触动底部沉淀层。其他样品取样时, 先将样品充分摇匀, 然后从样液中层取样。

1.2.3 单宁—果胶共沉性试验 将一定量单宁和一定量果胶分别配成等体积的2份溶液, 然后各取一半合并, 而原来的2种溶液各加水稀释一倍, 共配成3份溶液, 其浓度分别为单宁2.3 g/kg, 果胶3.1 g/kg, 单宁2.3 g/kg+果胶3.1 g/kg, 将3份溶液置于4℃下, 24h后观察沉淀析出情况。

1.2.4 指标测定方法 蛋白质含量用凯氏定氮法,

* [收稿日期] 2002-04-03

[作者简介] 罗安伟(1971-), 男, 四川仁寿人, 讲师, 硕士, 主要从事果品蔬菜加工及软饮料生产研究。

果胶含量用重量法,单宁含量用比色法^[8],灰分含量用重量法,透光率用分光光度法(600 nm)。

1.2.5 主要试验仪器 饮料生产小试设备,万分之一天平,721 分光光度计,干燥箱,凯氏定氮装置,箱式电阻炉,膜分离系统。

2 结果与分析

各样品中蛋白质、果胶、单宁、总灰分含量测定结果见表 1。

表 1 样品中蛋白质、果胶、单宁及总灰分含量

Table 1 The content of protein, pectin, tannic acid and mineral in sample

样品 Sample	蛋白质/(mg·g ⁻¹) Protein	果胶/(mg·g ⁻¹) Pectin	单宁/(mg·g ⁻¹) Tannic acid	总灰分/(mg·g ⁻¹) Mineral	透光率/% Transmittance
粗滤液 Filtrate of extraction	1.94	3.099	2.31	1.067	17
喷绒液 Unrefined filtrate	0.99	0.962	1.47	0.999	64
微滤液 Filtrate of microfiltration	0.68	0.800	1.12	0.969	73
超滤液 Filtrate of ultrafiltration	0.57	0.483	0.63	0.936	94
调配液 Semifinished products	2.81	0.288	0.61	1.772	90
成品 Drink	1.98	0.208	0.46	1.771	92

注:试验结果为 4 次重复的平均值。

Note: The test result is the mean of 4 repetitions

2.1 蛋白质含量的测定

从表 1 可以看出,粗滤后的浸提液蛋白质含量为 1.94 mg/g,经喷绒膜过滤后,蛋白质减少了 48.97%。这是由于一部分蛋白质仍含于花汁颗粒中,或由于单宁的存在而与蛋白质结合成了不溶性复合物,或形成一些分子质量很大的蛋白质聚集体,它们均被喷绒膜截留下来(直径 10 μm 以上的均被截留)。在微滤和超滤阶段,虽然微滤的截留直径为 0.02~10 μm,超滤的截留直径为 0.001~0.02 μm,但经喷绒后,绝大部分存在于花汁颗粒的和聚凝的蛋白质已被除去,故经微滤、超滤后,蛋白质变化不大。

在饮料调配阶段,由于添加了各种辅料,其中包括蛋白糖,所以 N 素含量增多,按凯氏定氮法换算出的蛋白质含量明显增加,但并不引起混浊和沉淀。饮料经高温杀菌后,从蛋白质分析数据看,仍有部分蛋白质发生不可逆的热变性,部分蛋白质在酸性条件下(饮料 pH=3.5)与金属离子如 Fe²⁺ 产生螯合物,相互聚集而沉降,造成成品饮料中出现微量沉淀。从调配液和成品的蛋白质分析数据差异可见,成品中剩余的 N 素主要以氨基酸形式存在,这表明花饮料中的 N 素应以高水溶性氨基酸或小肽为主,才不致产生沉淀,同时也有助于改善饮料的色、香、味。

2.2 果胶含量的测定

从表 1 可看出,在浸提过程中使用 0.1 g/kg 果

胶酶,花原料浸提液中果胶(包括原果胶)含量仍较大,达到 3.099 mg/g,经喷绒膜表面吸附和截留,浸提液中 70% 的果胶物质被除去,微滤时又截留了一部分果胶。而超滤将微滤液中的大部分果胶质最终除去。从以上分析看,膜分离对花浸提液中果胶的截留量较大。因此,在实际生产中,应进一步加强或完全取消前期的果胶酶处理,否则,虽然膜分离能有效去除浸提液中的果胶,但会造成超滤膜的负担过大,出现频繁的膜堵塞。表 1 还说明,在饮料配制阶段,由于经超滤后的果胶等胶体物质粒度已很小,溶解性较大,在水中呈一种相对稳定的分散状态,很难自然沉淀,但在热杀菌时由于糖酸等辅料的作用,使得胶体颗粒的带电性发生变化,胶体颗粒或相互直接结合,或由于离子的架桥作用而相互结合,还会有少量果胶从饮料中絮凝沉淀出来。

2.3 单宁含量的测定

从表 1 可知,在水浸提条件下,从花原料中提取出来的单宁有限,这对防止饮料的过强涩味有利。单宁类物质从花中溶出后,与浸提液中的蛋白质或某些生物碱生成沉淀,或由于部分鞣质粒度较大,从而在喷绒过滤时被滤掉。通过微滤膜的阻滞作用、吸附作用及机械筛分作用,更多的聚合单宁分子被阻截下来,但由于喷绒和微滤膜的孔径相差不大,故这两道过滤工序除去单宁的差异不太明显,但超滤膜孔径为 0.001~0.02 μm,只能让溶液中的无机离子、

小分子物质透过膜表面。超滤和微滤液中单宁含量相差悬殊,是因为高分子、大分子物质及胶体微粒等对超滤膜孔有堵塞作用,从而使超滤膜孔变得更加细小,并在此与单宁发生化学结合,使得能通过膜孔的单宁分子受到更多限制。在杀菌前和杀菌后饮料中单宁含量与超滤液相比差别不大,说明尽管还会有一部分单宁和蛋白质生成不溶性复合物,但也有一部分结合态单宁在酸性条件和高温下分解,使饮料中的最终单宁含量达到既不引起沉淀而又能保持花饮料的自然涩味。

2.4 总灰分的测定

由表1可看出,从粗滤液到超滤液,其总灰分含量变化甚微,这说明各滤液中所含矿物质基本都以可溶状态存在,过滤对其影响不大。调配时由于加入蔗糖、柠檬酸、蛋白糖等添加剂,其中都含有一定量矿物质,故调配后的溶液中灰分含量增加。经高温杀菌后灰分含量几乎未变,说明矿物质以溶解状态存在,不因温度变化而沉淀。

2.5 单宁—果胶共沉性试验

经24 h后观察3份溶液沉淀情况,单一的单宁液在4℃下放置24 h也不会出现沉淀,果胶液中出现了极微量沉淀,而二者的混合液却出现了较多沉淀,说明单宁和果胶在溶液中能直接相互作用,它们之间的沉淀作用具有相关性。可在饮料生产中充分利用这一性质,除去饮料中过多的单宁和果胶,以达到产品要求。

2.6 蛋白质、果胶、单宁、矿物质含量与透光率的关系

从表1看出,随着过滤工序的增加,样品透光率越来越大,说明溶液中蛋白质、果胶、单宁的存在影响其透明度,且含量越大,透光率越低。试验中通过添加果胶酶、蛋白酶和聚乙烯吡咯烷酮可降低果胶、蛋白质、单宁的含量,从而使成品透光率达90%以上。小分子有机物和矿物质对透光率影响不大。

3 讨论

3.1 蛋白质引起花饮料沉淀的原因及防止措施

在花饮料生产中,沉淀的出现与蛋白质含量有明显的正相关。在浸提时,干花中的蛋白质水化,一部分蛋白质膨润或保持不溶,另一部分变为溶解物,不溶性和膨润态蛋白质经过喷绒膜过滤就可完全去

除,溶解态蛋白质由于热变性和与单宁结合成不溶性复合物而成为花饮料混浊或沉淀的主要原因。随着一道道过滤,蛋白质和单宁的减少有明显的相关性,在超滤之前,二者减少的比例几乎相等。因此,可通过降低单宁含量来减少二者的共沉淀,试验中采用加入0.60 g/kg聚乙烯吡咯烷酮沉淀单宁来防止蛋白质沉淀。蛋白质的变性对温度和作用时间很敏感,试验中采用高温瞬时杀菌(115℃, 10 s)措施代替常压杀菌,蛋白质沉淀较轻。减少蛋白质沉淀的另一措施是去除蛋白质,但从营养角度考虑,可在提取花汁时,加入0.15 mg/kg蛋白酶,使花中蛋白质直接分解为氨基酸或水溶性多肽并稳定在饮料中。

3.2 果胶引起花饮料沉淀的原因及防止措施

原料花和浸提液中均有多种胶体物质,其中包括原果胶、果胶和果胶酸。原果胶是不溶性的,故膜过滤截留它们应无问题,而后两种果胶物质在水中呈一种相对稳定的分散状态,很难自然沉淀下来,经过喷绒膜、微滤膜和超滤膜三道精滤,还会有少量遗留,而从饮料中沉淀出来。经以上分析,在提取花汁时,可增加果胶酶使之彻底水解,或不加果胶酶,使果胶物质尽量少溶出,从而减轻或避免果胶引起的沉淀。试验中,通过添加0.25 mg/kg果胶酶,可将果胶彻底分解而避免其在花饮料中沉淀。

3.3 单宁引起花饮料沉淀的原因及防止措施

单宁在花饮料中引起沉淀主要有2个原因,一是与蛋白质作用,二是与多价金属离子结合成盐,或与浸提液中的生物碱生成沉淀。本研究通过定量分析亦看出,随着过滤工序的增加,蛋白质、果胶和单宁一并减少,通过果胶与单宁共沉性试验证明,单宁和果胶能直接发生共沉淀作用,且共沉现象明显。从以上研究看,为防止单宁引起沉淀,除减少单宁的溶出外,同时也应减少花浸提液中的大分子蛋白质和果胶。在现有的浸提条件下,膜过滤不失为一种好方法,和传统的化学方法相比,成本低,效率高而无反涩现象。在浸提时,加入0.60 g/kg聚乙烯吡咯烷酮可将绝大部分单宁沉淀,从而防止花饮料中单宁引起沉淀。

3.4 有机物和矿物质引起的沉淀

经过对总灰分的定量分析可知,即使有少量矿物质与果胶或单宁生成沉淀,或与蛋白质形成凝胶,

在花饮料沉淀物中所占的比例也极小,说明有机物和矿物质不是花饮料沉淀的主要因素。

4 结 论

蛋白质、单宁、果胶是引起花汁饮料沉淀的主要因素,小分子有机物和矿物质不是沉淀的主要问题

所在。蛋白质、单宁、果胶的沉淀有明显相关性。在浸提时加入 0.15 g/kg 蛋白酶和 0.25 g/kg 果胶酶,使蛋白质分解为氨基酸或小肽,果胶分解为半乳糖醛酸;在浸提液中加入 0.60 g/kg 聚乙烯吡咯烷酮可沉淀单宁,再结合膜过滤并采用高温瞬时杀菌(115 , 10 s),可充分防止花饮料产生沉淀。

[参考文献]

- [1] 封明仁 对软饮料中发生白色絮状物的探讨[J]. 食品科学, 1992, (1): 30- 32
- [2] 袁 敬 碳酸饮料中产生混浊的原因及防止方法[J]. 食品科学, 1994, (6): 62- 63
- [3] 刘忠义 由于水和原料的原因引起的饮料沉淀的探讨[J]. 软饮料工业, 1996, (1): 38- 40
- [4] 彭展芬 蜂蜜蛋白质含量及其对饮料沉淀问题的探讨[J]. 食品科学, 1993, (4): 67- 69
- [5] 刘福岭 从送检样品看饮食卫生管理方面存在的问题——碳酸饮料的混浊与沉淀[J]. 食品科学, 1992, (11): 53- 56
- [6] 徐崇德 碳酸饮料中产生混浊的原因及防止方法[J]. 食品科学, 1990, (7): 12- 14
- [7] 刘光亮 瓶装桔汁饮料保存期的变化[J]. 食品科学, 1992, (12): 37- 39
- [8] 杨 伟 测定啤酒花中单宁的四种方法比较[J]. 食品科学, 1992, (6): 50- 54

The study of deposit in flower drinks

LUO An-wei, LIU Lin-wei, XU Hua i-de, JIANG Li

(College of Food Science and Engineering, Northwest Sci-Tech University of Agriculture and Forestry, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: To find the ingredients of deposit in flower drinks, and to find the methods to prevent deposit, in this experiment, we studied the protein, tannic acid, pectin, mineral in flowers, filtrate and drink which would lead to deposit in drink. The result is that the protein, tannic acid and pectin cause deposit. If we add 0.15 gram proteinase, 0.25 gram pectinase and 0.6 gram polyvinylpyrrolidone to one kilogram filtrate of extraction, we can prevent the deposit in flower drinks.

Key words: dried flower drinks; protein; tannic acid; pectin; mineral; deposit