

植物蛋白饮料的稳定性研究

程闰达 山东烟台开发区康达食品技术咨询中心 264006

田坤英 杨 明 保定极地保健饮品厂

植物蛋白饮料是以大豆、花生、果仁等为主要原料,经加工制成的以植物蛋白为主体的液体饮品。以其不含或较少的胆固醇含量,富含蛋白质和氨基酸,适量的不饱和脂肪酸,营养成分较全等特点,深受消费者欢迎。近几年来,在我国的饮料市场上,植物蛋白饮料开始崭露头角。然而,分离沉淀、酸败变质的情况时有发生。有的饮料厂生产植物蛋白饮料,还未来得及灌装,便发生分离,不得不倒掉报废。提高植物蛋白饮料的稳定性,延长其保质期,是当前植物蛋白饮料生产技术的当务之急。

植物蛋白饮料是以水为分散介质,以植物蛋白质为主要分散相的宏观分散体系,呈乳状液态,具有热力学的不稳定性。影响植物蛋白饮料稳定性的因素很多,主要有浓度、粒度、粘度、pH值、电解质、微生物、工艺条件、包装方式、环境温度等等。

1 浓度对饮料稳定性的影响

胶体稳定性的基本理论认为,胶体悬浮体系的稳定性,主要与胶体颗粒间两个独立的相互作用的相对距离有关。该相对距离的大小,是由分散体系中分散相的多少,即胶体的浓度决定的。在植物蛋白乳状液中,单位体积里的蛋白质粒子越多,浓度越大,蛋白质粒子间的相对距离越小;反之,蛋白质粒子间的相对距离就越大。胶体粒子间的相互作用力主要是范德华引力和相同符号的双电层之间的静电斥力。当胶体的浓度较大,分散相粒子间的距离很近时,其范德华引力为:

$$\Phi_A = -\frac{\pi^2 n^2 \beta a}{12H} \quad (1)$$

式中: n ——每 cm^3 的分子数;

β ——引力常数;

a ——粒子的球半径;

H ——粒子球面间的距离。

由式(1)可以看出,在特定的植物蛋白饮料里,引力常数 β 和粒子的球半径 a 为常量,范德华引力与每 cm^3 的蛋白质粒子数 n 的平方成正比,与蛋白质粒子间的距离 H 成反比。其中,蛋白质粒子数与粒子之间的距离是相关的。每 cm^3 的蛋白质粒子数越多,则粒子之间的距离越小,范德华引力也就越大;反之,范德华引力就越小。

由于蛋白质分子的两性电解质性质,在一定的蛋白质胶体溶液中,蛋白质分子发生解离,变成带一定电荷的粒子。带电粒子表面附近有许多离子,其中与蛋白质粒子表面电荷相反的离子较多,与表面电荷相同的离子较少。这些离子以双电层的形态达到某种平衡。两个相同电荷的带电粒子之间的双电层斥力为

$$\Phi_R = \frac{64n_0BT}{K^2} \pi a \gamma^2 e^{-KH} \quad (2)$$

式中: n_0 ——离子浓度;

B ——鲍特兹曼 (Boltzmann) 常数;

T ——绝对温度;

K ——双电层的厚度;

a ——质点半径;

γ ——表面张力,其单位以 mN/m^2 表示;

e ——质点数;

H ——粒子球面间的距离

当两个胶体粒子互相接近时,若距离 H 小

于粒子半径 a , 双电层开始重叠, 呈现出较大的斥力, 有助于保持蛋白质胶体溶液的稳定性。

范德华引力与双电层斥力之和, 便是决定蛋白质胶体溶液稳定性的总位能:

$$\Phi_T = \Phi_A + \Phi_R \quad (3)$$

在某一液体浓度下, 当分散介质粒子的斥力位能 Φ_R 大于引力位能 Φ_A 的绝对值时, 胶体溶液是稳定的。当双电层斥力 Φ_R 小于范德华引力 Φ_A 时, 蛋白质粒子彼此接近, 发生凝聚, 出现絮状物或沉淀。植物蛋白饮料里, 单位体积内的蛋白质分子数, 即溶液浓度, 是决定范德华引力和双电层斥力的关键因素。不同原料制成的植物蛋白饮料, 有其不同的最佳稳定浓度值。该值可根据以上式 (1) 和 (2) 计算得出, 并经过实际测定与实验进行验证和调整。

2 粒度对饮料稳定性的影响

植物种子里蛋白质的主要成分, 是球蛋白、谷蛋白、醇溶蛋白和白蛋白。除白蛋白外, 前 3 种蛋白质均不溶于水。植物蛋白饮料不是纯溶液, 它没有布朗运动以及布朗运动有关的性质, 如扩散性和动力学稳定性等。植物蛋白饮料所以能暂时稳定, 主要在于双电层的作用。其次, 介质粒度的大小, 对饮料稳定性的影响也至关重要。若粒度较大, 便很容易在其重力作用下沉淀析出。

根据斯托克斯法则, 每一粒子所受向下重力应等于沉降介质的浮力与摩擦阻力之和, 即:

$$\frac{4}{3}\pi r^3 \rho_1 g = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho_2 g + 6\pi \eta r u \quad (4)$$

式中: r ——粒子半径;

η ——介质粘度;

ρ_1 ——粒子密度;

ρ_2 ——介质密度;

g ——重力加速度;

u ——沉降速度;

该公式适合粒子直径大于 $0.2 \mu\text{m}$ 的情况。粒子直径小于 $0.2 \mu\text{m}$, 便在溶液中产生布朗运动, 具备了稳定溶液的性质。我国目前的常规粉碎、过滤技术与设备, 所制得的植物蛋白质粒子一

般在 $50 \sim 150 \mu\text{m}$ 之间, 很少能达到 $10 \mu\text{m}$, 符合 (4) 式的条件。

由 (4) 式可知, 沉降速度与粒子直径、粒子密度、介质粘度、以及介质密度有关。对于特定的植物蛋白饮料, 粒子密度为常量; 介质粘度和介质密度一般变化不大, 可以近似地视为常量。这样, 粒子半径便是决定沉降速度的唯一变量。也就是说, 某种植物蛋白饮料, 在其一定的粘度和密度下, 粒子直径越大, 沉降速度也就越大; 粒子直径越小, 其沉降速度也就随之越小。通常见到的一些植物蛋白饮料发生的非酸败沉淀分层现象, 多数是由于其粒子直径较大, 导致了沉降速度较大, 破坏了乳状液的沉降平衡而造成的。

3 pH 值对饮料稳定性的影响

蛋白质分子由若干氨基酸分子以多肽链联接而成, 分子表面分布着许多极性基团。其解离基有氨基、羟基、胍基、咪唑基和巯基等, 是多价电解质。当溶液 pH 值较其等电点 pH 值偏低时, 蛋白质呈复杂的正离子态; 当溶液 pH 值较其等电点 pH 值偏高时, 蛋白质呈复杂的负离子态。呈离子态的蛋白质粒子可与溶液中的其它异性离子结合, 生成复杂的蛋白质的盐类。溶液 pH 值的改变, 导致蛋白质多肽链中某些基团的解离程度发生变化。溶液 pH 值较蛋白质等电点 pH 值相差越大, 蛋白质分子的解离越多, 形成蛋白质盐类的亲水胶体, 乳状液也就越稳定。

蛋白质分子表面的极性基团与水分子之间的吸引力, 使蛋白质分子在水溶液中高度水化。在其分子周围结成一层水化膜, 形成稳定的蛋白质胶体溶液。溶液的 pH 值对蛋白质的水化作用有显著影响。在等电点附近, 水化作用最弱, 蛋白质的溶解度最小。溶液的 pH 值离蛋白质的等电点越远, 则水化作用越强, 溶液越稳定。

不同的植物蛋白质, 等电点各不相同。同种植物的蛋白质, 随着结构与环境条件的不同, 等电点也有差异。多数蛋白质等电点的 pH 值

在 4~6 之间,有的到 6.5 左右,甚至有接近 7 者。为促进植物蛋白质充分分解,提高其水化能力,保证植物蛋白饮料的稳定,在不影响口感和风味的前提下,乳状液的 pH 值应远离该植物蛋白的等电点。

4 电解质对饮料稳定性的影响

作为植物蛋白质主要成分的球蛋白、谷蛋白和醇溶蛋白,不溶于水,但均能溶解于稀碱或稀酸,属于盐溶性蛋白质。用氯化钠、硫酸钾、氯化钙等中性盐溶液溶解植物蛋白时,溶解情况随盐的种类和浓度而有差异。氯化钠、氯化钾等一价盐能促进植物蛋白质的溶解。植物蛋白在氯化钙、硫酸镁等二价金属的盐类溶液中的溶解度则比较小。这是因为钙、镁离子使离子态的蛋白质粒子间产生十字形键合,即桥联作用而形成较大的胶团,增加了凝聚沉淀的趋势,降低了蛋白质的溶解度的缘故。无论何种盐类,当浓度达到某种程度时,蛋白质的溶解度逐渐下降。随着盐类浓度的增加,蛋白质的溶解度逐渐降低,以至接近于对水的溶解度。大豆蛋白在盐溶液中的溶解度最低点,氯化钙为 0.0088mol/L,氯化钠为 0.10mol/L。其它种类的植物蛋白质在盐溶液中的溶解度,与大豆蛋白质类似。植物蛋白质在一种或数种电解质存在的情况下,最低溶解度的范围,一般在溶液的 pH4~6 之间。

溶液中的钠、钾等一价离子能减弱钙、镁等二价离子对植物蛋白质的凝聚沉淀作用。其机理,很可能是钠、钾离子较钙、镁离子容易与蛋白质的负极性基结合,从而对钙、镁离子起到阻抗或缓冲作用。但钠、钾离子与蛋白质负极性基的结合很不稳定,有被钙、镁离子取代生成较大胶团凝聚沉淀的趋势。随着时间的推移,蛋白质粒子与钙、镁作用生成的凝聚物越来越多,最终将破坏植物蛋白饮料的稳定。

植物蛋白饮料的生产制造过程,须特别注意钙、镁等二价金属离子和其它多价电解质,避免因电解质引起的蛋白质凝聚沉淀。有的植物蛋白饮料生产厂家从强化营养的角度出发,往

饮料里盲目添加钙、锌等的盐类,就其稳定性而言,是极其有害的。

5 微生物对饮料稳定性的影响

植物蛋白饮料经常出现的腐败变质,主要是由微生物引起的。植物蛋白饮料本身就是优良的微生物培养基。细菌、酵母菌、霉菌都可能借助于植物蛋白饮料生长繁殖。随着原料、工艺、包装方式以及杀菌方法的不同,引起植物蛋白饮料腐败变质的微生物也有差异。

引起植物蛋白饮料腐败的主要细菌有梭状芽孢杆菌属、变形杆菌属、芽孢菌属、假单胞菌属等。这些细菌即使无糖类碳源存在,也能在以蛋白质为主体的食品上良好生长。菌体细胞自溶后,分泌出胞外蛋白酶,继续对蛋白质进行分解作用。葡萄球菌属、肠细菌属等不能分泌胞外蛋白酶的细菌,虽然也能分解蛋白质,但对蛋白质的分解作用较弱。

多数酵母菌对蛋白质的分解能力极微弱。能分解淀粉和脂肪的酵母也不多。少数特殊的酵母,如拟内孢霉属的酵母和彭贝裂殖酵母能分解多糖。大多数酵母有利用有机酸的能力。若植物蛋白饮料中有多糖存在,或有机酸较多时,在杀菌不充分或封闭不严的情况下,则可能引起酵母菌的繁殖发酵。

霉菌比细菌更能利用天然蛋白质。许多霉菌具有分解蛋白质、脂肪和碳水化合物的能力。其中主要有毛霉属、青霉属、曲霉属、根霉属的许多菌类。当饮料中有大量糖分时,更能促进蛋白酶和脂肪酶的生长,加速饮料的腐败变质。

植物蛋白饮料的水分含量一般 90% 以上。其中绝大部分是游离水,非常适合微生物的生长代谢活动。除水分之外,影响微生物生长的主要基质条件还有 pH 值和渗透压。大部分植物蛋白饮料的 pH 值在 7 左右,适合绝大多数细菌的生长。饮料的 pH 值越是偏向酸性或碱性,细菌的生长能力越减弱,可能生长的细菌种类也越少。在酸性植物蛋白饮料中,细菌在过低的 pH 值 ($\text{pH} < 4.5$) 环境中受到抑制。能

够生长的, 仅有酵母和霉菌。植物蛋白饮料的腐败现象, 经常见到的是, 一些腐败菌在生长初期, 由于糖类被分解而不断产酸, 引起 pH 值下降; 接着蛋白质被细菌分解, 逐渐积累碱性物质, 又出现 pH 值的上升。饮料中影响渗透压的物质, 主要是食盐和糖。一般植物蛋白饮料的含盐量和含糖量都不是很高, 渗透压较低, 适合大多数微生物的生长繁殖。

在适宜的基质条件下, 微生物能否生长繁殖, 取决于容器和外界的环境条件, 如温度、湿度、以及有无氧气存在等。各类微生物生长的最适温度, 在 25~30℃ 之间。在此温度范围, 各种微生物都有可能引起植物蛋白饮料腐败变质。尤其是饮料中的耐热细菌, 如嗜热脂肪芽孢杆菌、嗜热解糖梭状芽孢杆菌、致黑梭状芽孢杆菌等。如果杀菌不充分, 有上述细菌残留, 在适当的温度下, 极可能生长繁殖, 引起饮料变质。若容器封闭不严, 即使充分杀菌, 也会有微生物侵入, 在适当的温度下大量繁殖, 使饮料腐败。

植物蛋白饮料的包装方式, 分常压包装和真空包装两种。随着容器内气体的多寡, 氧气含量的高低, 都可能与有与之相适应的微生物生长繁殖。植物蛋白饮料处于有氧的环境中, 霉

菌、酵母菌和细菌都有可能引起腐败变质; 在缺氧的环境中, 引起变质的有厌氧性的梭状芽孢菌属和拟杆菌属的细菌, 以及球拟酵母属、假丝酵母属和啤酒酵母等酵母菌。酵母繁殖使糖发酵, 引起饮料风味的改变, 使饮料变得混浊, 产生沉淀。

为避免微生物的污染与繁殖, 在原料的运输、贮藏, 以及生产加工的各个环节, 都要加强卫生管理, 严格执行各项卫生制度, 工艺上合理地控制温度, 尽可能实现生产的连续化、密闭化和自动化, 杜绝因微生物生长繁殖引起的腐败现象, 保障饮用者的健康和生产经营企业的良好经济效益。

参考文献

- 1 天津轻工业学院, 无锡轻工业学院. 食品生物化学, 轻工业出版社.
- 2 天津轻工业学院, 无锡轻工业学院. 食品微生物学, 轻工业出版社.
- 3 (瑞典) 费尔伯格编、王果庭等译. 食品乳状液, 轻工业出版社.
- 4 (日本) 渡边笃, 周奇文等译. 新蛋白食品知识, 中国食品出版社.
- 5 天津大学物理化学教研室. 物理化学, 高等教育出版社.

葡萄糖氧化酶等抗氧化剂保护橙汁中 L-抗坏血酸的研究

丁海标 张声华

华中农业大学食品科技系 430070

摘 要 葡萄糖氧化酶(黑曲霉液)在 45℃ 以上时对 L-抗坏血酸的保护作用较弱或完全丧失, 而在 25℃ 时其保护作用非常显著, 此时加酶后密封与否在本实验时间内也不对 L-抗坏血酸的保护效果产生显著影响; 在加热过程中, 添加亚硫酸盐, L-半胱氨酸均能有效地保护 L-抗坏血酸, 其中添加 0.01 mol 的 L-半胱氨酸可使 L-抗坏血酸仅损失 0.09%, 和国外的研究结果相当。

关键词 葡萄糖氧化酶 橙汁 L-抗坏血酸