

可可粉饮料的稳定性研究

殷露琴, 王 璋, 许时婴
(江南大学食品学院, 江苏 无锡 214036)

摘 要: 可可粉在饮料中很容易产生沉淀, 经过酶解的可可粉虽然稳定性有所改善, 但是沉淀仍然存在。微晶纤维素(MCC)能将固体颗粒固定到其形成的网络状结构中, 从而能很好地稳定可可粉。羧甲基纤维素(CMC)、黄原胶和海藻酸钠三种胶与MCC都有协同作用。通过正交试验确定稳定剂的配方是0.3% MCC+0.03% CMC+0.01% 黄原胶。分子蒸馏单甘酯和蔗糖酯复配的HLB值为5的复合乳化剂能很好地控制油脂上浮, 确定添加量为0.1%。
关键词: 可可粉; 稳定剂; 乳化剂

Study on Solubility Stability of Cocoa Beverage

YIN Lu-qin, WANG Zhang, XU Shi-ying
(College of Food Science and Technology, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China)

Abstract: Cocoa powders are not stable in beverage. Though the enzymatic treatment could improve it, but could not solve it completely. Microcrystalline cellulose (MCC) was found to be the best stabilizer, whereas the Carboxymethyl Cellulose (CMC), xanthan gum and sodium alginate could be synergic. And the optimal dosages are 0.3% MCC, 0.03% CMC and 0.01% xanthan gum. It was found that the most suitable emulsifier is the mixture of PV-1 (*Pharmacopoeia cellulose*) and sucrose fatty acid esters (SFAE) with HLB 5 the dosage 0.1%.

Key words cocoa powder; stabilizer; emulsifier

中图分类号: TS274

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2007)03-0166-05

可可粉在饮料体系中很不稳定, 如果不经任何处理, 很快就会有大量的沉淀产生。本课题组以前的研究发现: 酶解对可可粉饮料的稳定性有改善作用, 在本论文中将讨论加胶对可可粉饮料稳定性的改善。在已经报到的国内外文献中, 加入到可可饮料中的稳定剂通常适合可可乳、可可蛋白饮料、可可粉固体饮料等。对于单纯可可粉饮料, 一般是添加高浓度的稳定剂, 口感不好, 需要稀释后才能饮用^[1]。而本研究的方向是以经过酶解处理的可可粉为原料, 选择合适的稳定剂和乳化剂, 制得具有低黏度、高稳定性的可可粉饮料。

1 材料与方法

1.1 材料和仪器

可可粉 马来西亚可可局; 纤维素酶 无锡杰能科酶制剂厂; 木聚糖酶 Novo公司; 酸性淀粉酶 无锡杰能科酶制剂厂; MCC 德国瑞登梅尔父子公司; 分子蒸馏单甘酯(HLB=3.8) 丹尼斯克公司; 卵磷脂(HLB=7) ADM公司; 黄原胶、海藻酸钠、CMC、卡拉胶、瓜尔胶、果胶、琼脂、魔芋胶、结冷胶、

阿拉伯胶、藻酸丙二醇酯、蔗糖酯(HLB=13)、Span60(HLB=4.7)、三聚甘油脂肪酸酯(HLB=6)等 市售。

超级恒温水浴锅; 721型分光光度计; HG-Q54-060型均质机; TG16-WS台式高速离心机; Turbidimeter A24型浊度仪; ULTRA-TURRAX T25高速分散机 IKA-Labortechnik。

1.2 方法

悬浊稳定性测定^[2]: 用高速离心机将摇匀的样品在4200×g离心15min, 取上层清液, 在660nm测定其吸光度。

沉淀率的测定^[3]: 称取摇匀的一定量m的样品, 用台式离心机在3000r/min离心15min, 弃去上层清液, 称得沉淀的重量m₁, 沉淀率=m₁/m×100%。

乳化剂乳化能力的测定^[4](浊度法): 准确称取0.1g乳化剂溶于100ml、60℃的蒸馏水中, 平衡后, 在均质条件下将其分散0.5min, 立即在500nm测吸光度T₀, 然后边搅拌边加入0.4ml的可可脂, 再在均质条件下以7500r/min, 分散1.5min, 移取4ml乳状液于100ml的容量瓶中, 加水定容, 立即测定500nm下的吸光度R₁,

收稿日期: 2006-01-05

作者简介: 殷露琴(1981-), 女, 硕士研究生, 研究方向为酶制剂在食品中的应用。

实际的浊度为 $T_{10}=T_1-T_0$ 。

乳化稳定性(Es)的测定^[5]:将乳化后的样品在60℃的恒温水浴锅中放置1h。测定500nm下的吸光度 T_2 。 $Es=T_1/T_2$ 。

2 结果与分析

2.1 饮料的工艺

料液混合(1:7)→煮沸15min→60MPa, 80℃下均质两遍→加入0.5%淀粉酶、2%纤维素酶、0.2%木聚糖酶酶解5h→90℃灭酶→调节料液比(3:10)、加入稳定剂和乳化剂→均质→灌装→灭菌

2.2 不同稳定剂的稳定效果

本实验研究了加入如下稳定剂:MCC、黄原胶、海藻酸钠、CMC、卡拉胶、瓜尔胶、果胶、琼脂、魔芋胶、环糊精、阿拉伯胶、结冷胶、藻酸丙二醇酯等对饮料体系的影响。

初步实验发现,结冷胶即使添加量为0.01%的情况下饮料也会成胶,进一步的减少添加量,则会出现絮凝以及脆性的胶体块,放置一段时间后出现上浮和下层现象;琼脂添加量增大到0.2%时出现凝胶,低浓度的情况下则出现部分凝胶,且上清液中出现絮凝现象;果胶、藻酸丙二醇酯对于可可粉的悬浮性很差,沉淀率很高;环糊精添加量较高时不仅分层严重,而且灭菌后在饮料中出现絮状物。以下将对MCC、CMC、瓜尔胶、黄原胶、卡拉胶、海藻酸钠、亚麻籽胶、阿拉伯胶和魔芋胶进行详细的研究。

2.2.1 分层情况

分层能最直观地反映稳定效果的好坏。通过图1发现黄原胶、MCC、亚麻籽胶、瓜尔胶能有效的防止分层;但是随着温度的升高和储藏时间的加长,除了添加

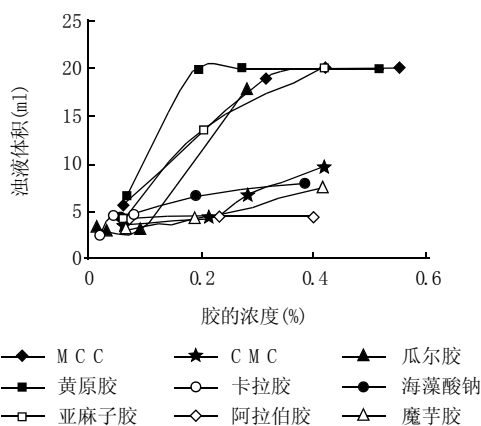


图1 加入不同稳定剂的饮料在4℃静置14h后的分层情况
(总体积为20ml)

Fig.1 Separation of the beverage with different kind of stabilizers, where the beverage was kept at 4℃ for 14h, and the total capacity was 20ml

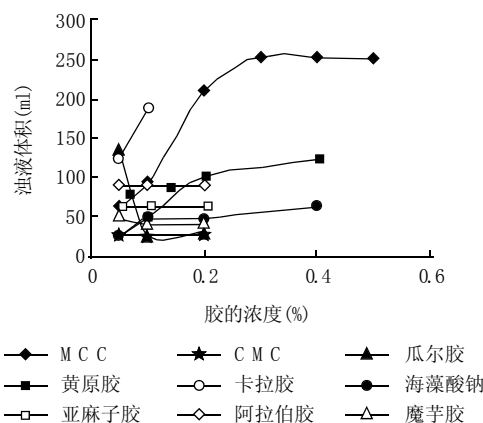


图2 加入不同稳定剂的饮料在室温下静置3d后的分层情况
(总体积为250ml)

Fig.2 Separation of the beverage with different kind of stabilizers, where the beverage was kept at room temperature for 3 days, and the total capacity was 250ml

MCC外都出现了分层(图2)。MCC的稳定效果最好,它是一种对热比较稳定的胶体,仅仅是分散在水相中,而不是结晶区与水相发生水合,其形成的胶体是高触变性的,在低浓度下具有有限的屈服应力值,屈服应力值以及弹性应力值与连接了固体颗粒后形成的网络状结构有关,当胶被剪切时,固体分离,网络状结构被破坏,胶体变稀,剪切停止后屈服应力很快恢复,固体颗粒能重新回到网络状结构中去^[6];黄原胶和海藻酸钠的添加量增加,体系的稳定性增加;瓜尔胶的添加量越多分层反而越明显;卡拉胶在添加量为0.05%就出现了凝胶,添加量为0.02%时未出现凝胶,但是分层现象很严重;添加其余胶的体系的分层几乎不随添加量而发生变化(图2)。

2.2.2 沉淀率的变化

沉淀率反映的是胶体对较大颗粒的稳定效果,符合

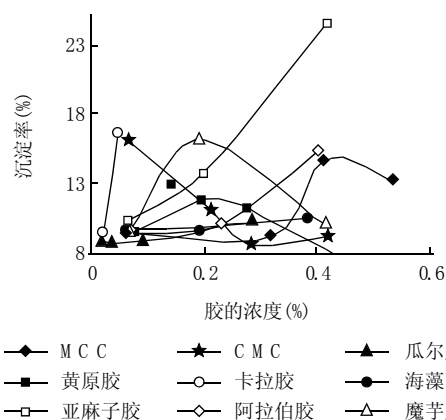


图3 加入不同稳定剂的饮料在室温下静置1d后沉淀率的变化

Fig.3 Precipitation of the beverage with different kind of stabilizers, where the beverage was kept at room temperature for 1 day

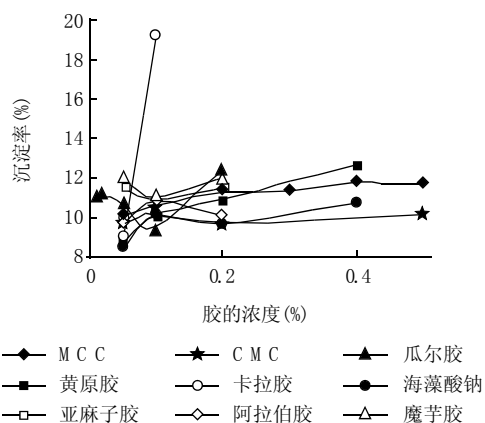


图4 加入不同稳定剂的饮料在室温下静置 10d 后沉淀率的变化
Fig.4 Precipitation of the beverage with different kind of stabilizers, where the beverage was kept at room temperature for 10 days

Stoker 定律。3000r/min 离心强度可以将大的可可粉粒子以及包裹了可可粉的不稳定的网络状结构的胶体沉淀下来,而这两个因素是互为消长的:胶的添加量少,可可粉粒子沉淀下来的较多;胶的添加量多,虽然能悬浮更多的可可粉,但是形成的不稳定的含有大量水和部分可可粉的溶胶也会增加。通过图 3 发现,亚麻子胶和阿拉伯胶的添加量越多沉淀越多;添加魔芋胶、黄原胶的体系的沉淀率有一个峰值;添加 MCC 的体系的沉淀率有一个谷值和一个峰值;CMC 的添加量越多沉淀越少。随着储藏时间的加长,除了部分成胶的卡拉胶出现了沉淀率上升外,其余体系的沉淀率趋于平缓(图 4),这是由于重力和温度的作用使得不稳定的胶体结构被破坏,将水和可可粉释放出来了。

2.2.3 悬浊稳定性的变化

悬浊稳定性反映的是在无限的储藏后,能稳定的固体粒子的多少。通过图 5 发现添加了黄原胶、亚麻子

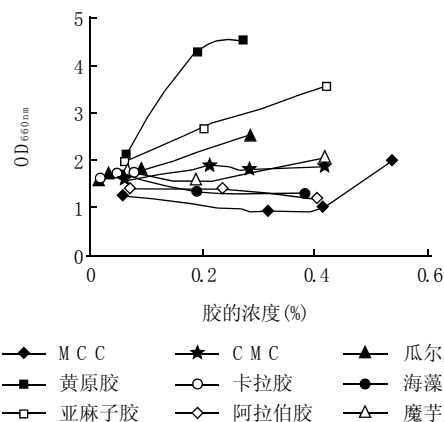


图5 加入不同稳定剂的饮料在室温下静置 1d 后悬浊稳定性的变化
Fig.5 Cloud stability of the beverage with different kind of stabilizers, where the beverage was kept at room temperature for 1 day

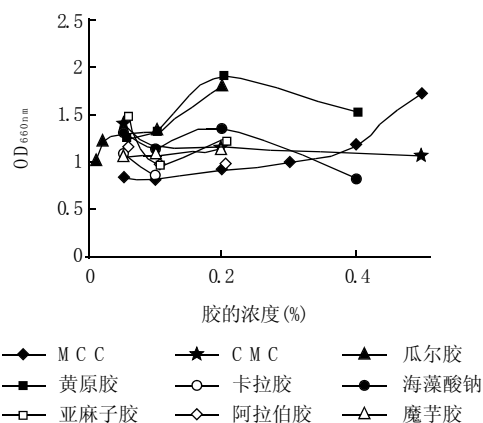


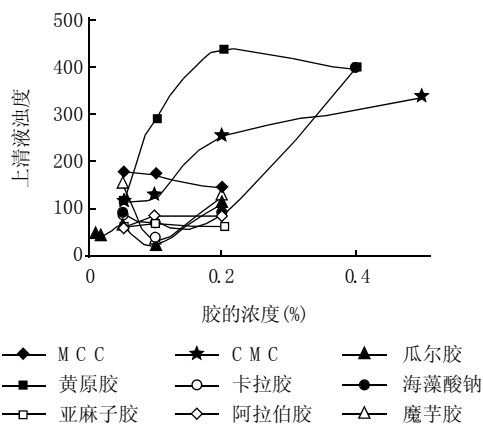
图6 加入不同稳定剂的饮料在室温下静置 10d 后悬浊稳定性的变化
Fig.6 Cloud stability of the beverage with different kind of stabilizers, where the beverage was kept at room temperature for 10 days

胶、瓜尔胶和 CMC 的体系的悬浊稳定性较好,储藏一段时间后,具有较好悬浊稳定性的是添加了黄原胶、瓜尔胶、MCC 和 CMC 的体系(图 6);且所有体系的悬浊稳定性都下降了。

2.2.4 上清液浊度的变化

上清液浊度反映的是在储藏过程中,发生分层的饮料体系中上清液中粒子的多少及大小。该值受重力作用、温度变化和粒子布朗运动的影响,能反映真实体系中胶体对较小粒子的稳定效果。通过图 7、8 发现在储藏过程中上清液的浊度是上升的,上清液浊度较高的是添加了黄原胶、CMC、海藻酸钠和瓜尔胶的体系。

综合以上参数,可以发现不同的稳定剂对可可粉稳定的贡献是不同的。MCC 对体系的稳定性效果最好,但对较小粒子的稳定效果不是最好,且较大的 MCC 粒子在体系中也是不稳定的;对体系中的小粒子的稳定性



MCC 添加量 > 0.3% 后没有分层。

图7 加入不同稳定剂的饮料在室温下静置 3d 后上清液浊度的变化
Fig.7 Turbidity of the supernatant of the beverage with different kind of stabilizers, where the beverage was kept at room temperature for 3 days

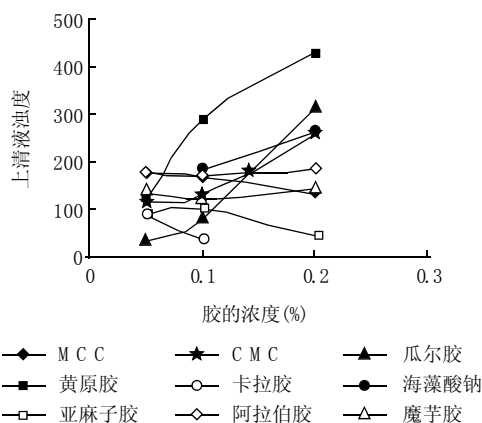


图8 加入不同稳定剂的饮料在室温下静置 10d 后上清液浊度的变化
Fig.8 Turbidity of the superjacent of the beverage with different kind of stabilizers, where the beverage was kept at room temperature for 10 days

较好的,从悬浊稳定性看是黄原胶和瓜尔胶,从上清液的浊度的大小看,较好的是黄原胶、瓜尔胶、CMC 和海藻酸钠。

将黄原胶、CMC、海藻酸钠和瓜尔胶四种胶和 MCC (控制 MCC 的添加量为 0.3%) 进行初步复配。发现随着瓜尔胶、CMC、黄原胶和海藻酸钠添加量的增加,体系的悬浊稳定性都增加,但分层情况却在大于一定的添加量后出现了随添加量增加分层越明显的现象;添加了瓜尔胶的体系都出现了絮状物,可见瓜尔胶与其余四种胶不兼容。于是选定海藻酸钠、CMC 以及黄原胶三种胶和 MCC 进行复配。

采用三水平四因素的正交试验确定最佳条件。MCC 的添加量确定为 0.3%。

表1 加胶正交试验 $L_9(3^4)$ 结果
Table 1 Results of $L_9(3^4)$ ortnonogal test

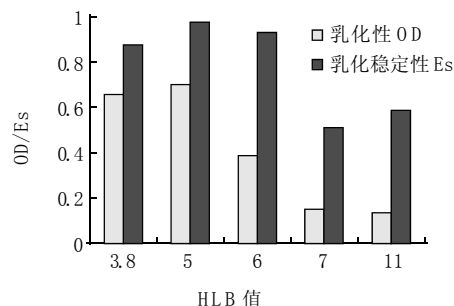
编号	海藻酸钠 (%)	黄原胶 (%)	CMC (%)	OD 值	沉淀率 (%)
1	0	0	0	0.8955	17.5079
2	0.01	0.01	0.01	1.316	14.9433
3	0.03	0.03	0.03	1.8315	12.9468
4	0	0.01	0.03	1.7485	12.3625
5	0.01	0.03	0	1.3045	17.8128
6	0.03	0	0.01	1.285	14.3403
7	0	0.03	0.01	1.4095	13.0766
8	0.01	0	0.03	1.727	11.211
9	0.03	0.01	0	1.236	14.7325
K_1	4.0535	3.9075	3.436		
K_2	4.3475	4.3005	4.0105		
K_3	4.3525	4.5455	5.307		
$K_{1'}$	42.947	43.0592	50.0532		
$K_{2'}$	43.9671	42.0384	42.3602		
$K_{3'}$	42.0196	43.8362	36.5203		
R	12.8435	12.7535	12.7535		
R'	128.9337	128.9338	128.9337		

通过表 1 可以发现,随着添加量的增加,三种胶

对悬浊稳定性的影响顺序为 CMC > 黄原胶 > 海藻酸钠,对沉淀率的影响顺序为 CMC > 海藻酸钠 > 黄原胶。可见,CMC 影响最大,其余两种胶的影响不是很明显。主要是因为链状的 CMC 能够吸附到 MCC 粒子上,降低 MCC 的触变性和提高它的屈服应力,使 MCC 更好的发挥作用^[5]。这九个样品在储藏 30d 后,样品 3、4、6、7 的稳定性最好,但是样品 3、6 的油脂上浮较多。综合考虑悬浊稳定性、沉淀率、储藏过程中的分层情况以及油脂上浮情况,最后确定最佳的稳定剂的添加为 0.3% MCC+0.01% 黄原胶+0.03% CMC。

2.3 乳化剂的确定

稳定剂中的 MCC 虽然具有一定的乳化性,但是饮料中仍然有油脂上浮现象,所以需要添加一定量的乳化剂。乳化剂的乳化效果与乳化剂的种类、体系的油水比例等因素有关,在接近可可饮料的油水比例的模拟体系中(经过测定为 4:1000),采用浊度法先选择体系适用的 HLB 值。浊度法的测定原理是乳状液稳定性正比于总油水界面面积,而界面面积越大体系的浊度越高,而浊度的大小正比于乳状液在 500nm 的吸光度,因此,通过吸光度的测定可以反映乳化剂的乳化能力^[7]。



HLB=3.8 为分子蒸馏单甘酯;HLB=4.7 为 Span60;HLB=6 为三聚甘油脂肪酸酯;HLB=7 为卵磷脂;HLB=11 为分子蒸馏单甘酯和蔗糖酯复配的乳化剂。

图9 不同乳化剂对可可脂乳化能力以及乳化稳定性的比较
Fig.9 Emulsibility and emulsion stability of different kind of emulsifiers on the cocoa fat

通过图 9 发现分子蒸馏单甘酯、Span 60、三聚甘油脂肪酸酯具有好的乳化性和稳定性,将它们分别以不同的浓度添加到饮料(未添加稳定剂)中去,40℃储藏 4d 发现都出现了不同程度的油脂上浮。可见在饮料体系中,单一的乳化剂没有很好的乳化稳定性。于是对用分子蒸馏单甘酯与蔗糖酯复配的不同 HLB 值的复合乳化剂以及用卵磷脂(HLB=7)与分子蒸馏单甘酯复配的不同 HLB 值的复合乳化剂进行研究。

通过比较发现具有较好乳化性和稳定性的是由分子蒸馏单甘酯和蔗糖酯复配的 HLB 值为 5 的乳化剂,将该乳化剂以不同的量添加到饮料(未添加稳定剂)中,在 40℃储

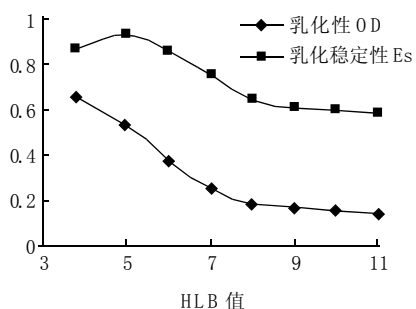


图 10 分子蒸馏单甘酯和蔗糖酯复配的不同 HLB 值的乳化剂的乳化性及乳化稳定性

Fig.10 Emulsibility and emulsion stability of the mixture of PV-1 and SFAE with different HLB

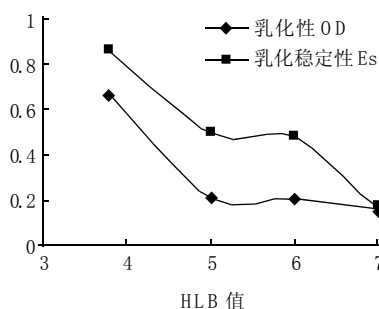


图 11 卵磷脂和分子蒸馏单甘酯复配的不同 HLB 值的乳化剂的乳化性及乳化稳定性

Fig.11 Emulsibility and emulsion stability of the mixture of lecithin and PV-1 with different HLB

藏 4d, 与前面的具有较好乳化性的单一乳化剂相比具有最少的油脂上浮。所以确定该乳化剂为最佳乳化剂。将浓度为 0.05%、0.1%、0.2% 的该乳化剂和正交确定的稳定剂共同添加到饮料体系中, 在 40℃ 储藏观察油脂上浮和体系稳定情况。储藏 7d 后, 没有出现油脂上浮情

况, 但是 0.2% 的添加量, 体系出现分层。最终确定稳定剂和乳化剂的最终添加方案是: 0.1% 复合乳化剂 + 0.3% MCC + 0.03% CMC + 0.01% 黄原胶。

3 结 论

MCC 对可可粉饮料具有最好的稳定效果, 能够将可可粉颗粒稳定在其形成的网络状结构中。CMC、瓜尔胶、黄原胶和海藻酸钠对较小的可可粉粒子具有很好的稳定性, 四者除了瓜尔胶外与 MCC 都具有兼容性, 其中协同作用最好的是 CMC, 因为它能够增加 MCC 的屈服应力和降低 MCC 的触变性。通过正交试验最终确定稳定剂的配方是 0.3% MCC + 0.03% CMC + 0.01% 黄原胶。分子蒸馏单甘酯和蔗糖酯复配的 HLB 值为 5 的复合乳化剂控制油脂上浮效果最佳, 确定添加量为 0.1%。

参考文献:

- [1] 赵良忠, 段林东. 巧克力豆奶生产工艺[J]. 邵阳高专学报, 1994, 7(1): 47-52.
- [2] SIMW C A, BALABAN M O, MATTHEWS R F. Optimization of carrot juice color and cloud stability[J]. J Food Sci, 1993, 58: 1129-1131.
- [3] 谭锋, 孙蓉芳, 陈璧州. 果肉型饮料中常用稳定剂特征的研究[J]. 软饮料研究, 1996(5): 18-20.
- [4] 钟芳, 麻建国, 许时婴, 等. 松子饮料制备工艺初探[J]. 食品科学, 2001, 22(1): 47-50.
- [5] 钟芳, 王璋, 许时婴. 豆乳乳化条件的优化[J]. 中国乳品工业, 2003, 31(4): 17-20.
- [6] CLICKSMAN M. Food hydrocolloids: Vol. 3[M]. Florida: CRC Press, Inc, 1986: 10-80.
- [7] KEVIN N P, JOHN E K. Emulsifying properties of proteins: evaluation of at turbidimetric technique[J]. J Agric, Food Chem, 1978, 26(3): 716.



科学家使用奈米微粒发现新的致病蛋白质

一种复杂的分子和蛇毒, 提供研究人员诊断人类疾病和开发新药物的可靠方法。Purdue 大学研究员将一种复杂的奈米分子: 树枝状高分子(dendrimer), 与响尾蛇毒液细胞内取出的一种专一性蛋白质结合, 制成一种可以发光的识别标签。

科学家可以利用这种标签, 更清楚地了解疾病过程中, 蛋白质的出现、浓度和功能。他们也希望新的方法可以研制出更理想、效率更加的活细胞及活体诊断技术。

大部分的诊断方法必须在已经死亡的血液或组织细胞样品中进行, 但是 Purdue 大学的生物学家, 同时也是本研究的作者 Andy Tau 认为, 当收集样本时, 分子间的交互作用和蛋白质功能会受到干扰, 所以研究人员无法获得癌症和心脏病之正确的生物化学机制。

研究小组使用可以有效地通过细胞膜, 而且对于细胞不会造成干扰的树枝状高分子, 再以可以标记特殊蛋白质的同位素标记结合, 这种技术称为 SoPIL(soluble polymer-based isotopic labeling, 可溶性聚合物同位素标记), 使科学家可以在活细胞中观察蛋白质, 这可以让科学家确定特殊疾病中, 蛋白质扮演的角色。