

综 述

柑桔风味饮料中混浊剂的现状与展望

许时婴 王迪惠

(食工系)

柑桔果实除鲜食外,大量用于加工成果汁、罐头以及果酒等多种产品。但是柑桔经过加工后仍有一半左右的废料剩余,包括桔皮、桔核、桔络及桔汁泡囊等,有待于开发利用。从柑桔废料中生产柑桔风味饮料的混浊剂是最有希望的产品之一。

混浊的外观是柑桔类饮料如桔子汁、柠檬汁及酸橙汁等天然果汁的一种重要特征。天然桔汁的混浊是由细胞壁碎片、油滴、色素细胞以及橙皮苷晶体(在某些品种中存在)等组成的多相混合物,其中粒子大小为 $0.5\mu\text{m}$ ~几百 μm ^[1]。因此,水果风味的配制饮料为了更易为消费者接受,除了应具有与天然果汁相同的口感、香味及色泽以外,还必须有一混浊的外观,这就要在配制饮料中加入混浊剂,以产生天然果汁的逼真感。

早在40年代,就有人成功地应用溴化植物油(BVO)作为混浊剂^[2],混浊剂按其来源不同可分为合成的与天然的混浊剂两大类。

1 合成混浊剂

合成混浊剂通常由香精油、乳化剂以及稳定剂组成。香精油靠乳化剂和稳定剂的作用分散在水中,由于油滴颗粒大小比光的波长大大而反射光得以产生混浊的效果,但是它的密度较小(0.8~0.9),容易与水相分离,是一个热力学不稳定的乳状液体系。Mellio^[3]根据Stoke's定律论述了影响乳状液稳定的因素:分散的香精油相与饮料体系的密度差,分散油相的颗粒大小以及分散介质的粘度等等。为了增加乳状液的稳定性,减少两相密度差,必须加入油溶性物质如溴化植物油(密度为1.23~1.33)和松香脂(EWR,密度为1.10),增加油相的密度以接近柑桔饮料的密度(1.04~1.09)^[4]。其它允许使用的稳定剂有,醋酸一异丁酸蔗糖酯(SAIB),密度为1.146,甘油三苯甲酸酯(GTB)与丙二醇二苯甲酸酯(PGDB)的混合物,密度为1.14~1.20,十甘油酯,密度为1.03,等等^[2]。但效果均不如BVO或EWR,其中SAIB最差。

溴化植物油作为混浊剂已使用了40多年,它不仅密度高可作为稳定剂,而且香、味温和不会干扰柑桔风味。它是由植物油的不饱和脂肪酸部分双键上进行溴的1,2-加成生成的,它溶于油。其密度与结合到分子上的溴的数量有关。

典型的无色合成混浊剂具有如下组分:金合欢树胶、植物油、BVO,水,柠檬酸,苯甲酸钠或其他防腐剂^[5]。用显微镜观察最终的乳化体系中颗粒大小应均匀一致,否则乳化不完全,会影响货架期,并出现油水分离现象。

允许使用乳化剂和稳定剂有:各种胶、果胶、纤维素,聚山梨酸酯(吐温),山梨聚糖酯,丙二醇藻酸酯等等。丙二醇藻酸酯为最终成品的0.1~0.2%^[1]。此外,羧甲基纤维素与羧甲基纤维素钠^[8],微晶纤维素胍尔豆胶产品^[9,10]也已被使用。据 Walford^[11] 建议,用于香精油乳化体系的乳化剂,其亲憎平衡值(HLB)应为10~18。

但是动物试验表明,BVO对人体有害^[12,13],许多国家禁用或严格规定了BVO的用量。美国食品药品监督管理局FDA限制BVO为15ppm,欧洲经济共同体(EEC)不仅禁用BVO,而且禁用所有其它的合成混浊剂^[14]。因此,人们已开始寻找和研制BVO的替代物。

有关合成混浊剂方面已有许多专利和论文发表。Gillies (1973)^[15] 将多元醇苯甲酸酯与精油混合作为密度调整剂用于桔油混合物。Felton和Kapp(1976)^[16]制成一种由植物油、天然或合成的香精油与食用天然油溶性松香酯胶合成的混浊剂,其密度为0.98~1.04克/毫升。Tateo(1977)^[17]已成功地将甘油松香酯、酯胶和树胶作为混浊剂加到柑桔风味的饮料中。此外,悬浊液中的固体颗粒也能产生混浊,有人用一种或多种无机增白色素(如二氧化硅、二氧化钛等)^[18,19,20]、塑性脂肪(在室温下为半固体的一些脂肪,如羊毛酯^[21]、可可油和大豆硬脂精^[22])及亲油胶体物质(如阿拉伯树胶、金合欢树胶、松香酯、聚甘油脂肪酸酯等)制成混浊剂。Common^[23]介绍了将食用酸(柠檬酸、酒石酸或脂肪酸)糖、香精和色素与塑性脂肪和亲油胶体物质形成的干燥了的乳化剂进行混合生产的混浊剂。Niwano(1971)^[24]用藻酸钠、晶型纤维素和水成功地生产出添加于果汁中的稳定的混浊剂。另外,水不溶性的蛋白质(来自大豆或牛奶)也可用于生产混浊的饮料,其中须加入稳定剂如藻酸盐、卡拉胶或纤维素酯^[25],但用这类物质是否一定能得到一混浊的产品还不能保证。

2 天然混浊剂

一种良好的混浊剂无论是天然的还是合成的,必须:在饮料中保持稳定三个月,不成环,不上浮也不下沉;不影响饮料的色香味;必须符合消费国的所有法律要求,这点也许最难达到。因此,天然混浊剂比合成混浊剂更受人们青睐^[14]。

Kesterson和Handrickson(1969)^[26]将脱脂50%的桔核与表面活性剂制成混浊剂,效果同于或优于BVO或EWR产品,并发现若无抗氧化剂会引起腐败。Bryan(1973)^[27]在香精油回收中用离心弃去的废料制成混浊剂,其中加有阿拉伯树胶以增加稳定性,由于油密度(0.87)远小于饮料的密度(1.02~1.04),这种混浊剂易发生分层,在表面成环。桔汁囊泡可通过剪切泵打碎成很小的颗粒,在饮料中造成混浊的外观。但由于粘度太高,它们不能被浓缩到25°Bx以上。

桔皮作为混浊剂的一种资源已引起人们重视,它是生产天然混浊剂的最广泛、最易获得和最便宜的原料。Villadsen(1968)^[28]将桔皮和桔络与1~5倍的水一起煮沸,经酶处理,离心,蒸发浓缩而得一种小颗粒的悬浮液作为混浊剂。Douglas(1972)^[14]用破碎的白软皮即桔皮的白内层来生产混浊剂。先去除外皮(含有油的带色的外层),再将40%的白软皮与60%的桔

汁一起捣碎,得到一含有白软皮的胶体悬浊液的桔子汁。Govin(1977)^[29]配成了一种直接加有打碎的白内皮的饮料。Wiener和Hass(1980)^[30]将白软皮用浸软酶处理,使酶失活,加入抗坏血酸和柠檬酸控制氧化,然后过滤,离心以除去大颗粒,经异丙醇洗涤,干燥制得的混浊剂可用于固体饮料。Tateo(1977)^[11]论述了从果胶生产中滤出的废水生产混浊剂的方法。

桔皮生产天然混浊剂的一般工艺路线如图1所示。

桔皮先粉碎至3~5毫米,然后加1~2倍的水,将混合物调温至50℃,加入果胶酶,反应0.5~1小时,采用固液分离手段除去废渣,得到的粗混浊液可再用果胶酶处理以降低粘度,经离心除去大颗粒,进行巴氏杀菌,并浓缩至50°Bx。

Larsen(1969)^[31]对桔皮制成的混浊剂进行了测定,混浊剂颗粒的组成包括油滴、原生质、针状橙皮苷以及细胞壁碎片等,颗粒大小在1~30μm范围内均能产生有效的混浊作用。目前混浊剂平均粒度最小已达到0.62μm左右^[32]。

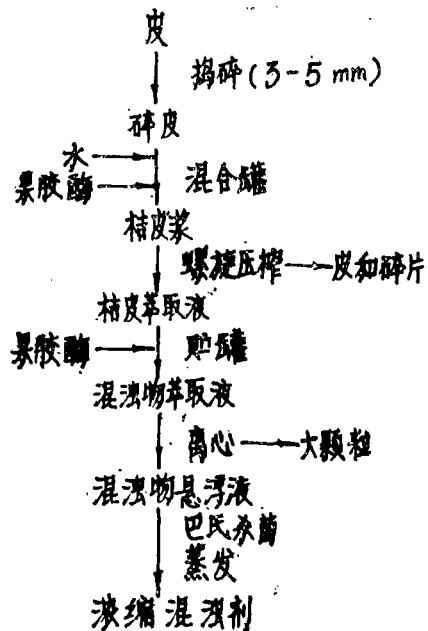


图 1

3 存在问题

尽管如此,用桔皮生产混浊剂仍存在不少问题。其一,尚无一种混浊剂具有绝对可靠的稳定性,贮藏一段时间后会浮或下沉,这是因为混浊剂是一粗分散体系,为一热力学不稳定体系。目前,鲜桔原汁中混浊损失的机理已有较全面的研究(Krop,1974)^[33],但对于从桔皮生产的天然混浊剂尚未发现有关于粒子絮凝机理的研究。这是一个棘手的问题,也是稳定性问题不能解决的根本所在。其二,这种混浊剂往往带有苦味。苦味成分主要是柠碱,可用异丙醇洗涤混浊液^[32],也有人用超滤法除去柠碱等小分子^[34],但成本较高。其三,易发生褐变。按图1工艺路线,采用伏令夏橙和哈姆林甜橙皮作原料生产的混浊剂,总固形物含量为3.2~3.5%,其中糖就占了67~74%。它在2℃可保持色泽60天,但10℃以上会褐变。18℃时加入2000ppm偏重亚硫酸钠可防止褐变^[14]。其四,香精油的氧化。某些桔皮中含较多的桔油,从而使混浊剂中也有较多的油,存放后会被氧化,形成一种萜烯类物质所特有的辛辣味^[35]。

4 展望

天然原料生产的混浊剂有许多优点:它们利用的原料是柑桔加工的副产品,价格低廉,工艺流程简单,易被消费者接受,顺应当今对食品要求“天然”的潮流,是混浊剂生产的新领域。然而,在将它扩大到工业化规模生产之前,还需要作更进一步的研究:第一,混浊剂与混浊

颗粒的组成, 这些颗粒在贮藏过程中如何发生变化而产生絮凝使混浊剂的稳定性达到破坏, 第二, 对天然桔子原汁所产生的混浊, 必须搞清楚果胶与蛋白质在混浊生成与稳定中的作用, 第三, 搞清影响混浊剂稳定性与均匀性的因素。

参 考 文 献

- [1] Mizrahi S, Berk Z, J.Sci. Food Agric., 1970; 21(5), 253
- [2] Shankaracharya N B, Shankaranarayana M I, Lewis Y S, Nataraiian C P. Indian Food Packer. 1980; 34(2)32
- [3] Mellio D. Food Prod. Dev. 1977; 11(5), 108
- [4] Herrera M V, Matthews R F. Proc. Fla. State Hort. Sco. 1979; 92, 151
- [5] Cristofaro E, Wuhrmann J J. Swiss Pat. 1971; 507666
- [6] Oppenheimer A. Food Prod. Dev., 1971; 5(3), 90
- [7] Green L F. Developments in Soft Drinks Technology-I, Applied Science Pub. Ltd. London; 1978; 87
- [8] Goodall H. BFMIRA Res. Rep. 1970; No.122
- [9] Zirlin A O. US Pat. 1974; 3827899, Aug.6
- [10] Israeli Pat. Appl. 1971; 37810, Sep.
- [11] Walford J. Food Manufacture. 1976; 51(2), 35
- [12] Anon, WHC Chronicle 1971; 25(9), 409
- [13] Jacobs M B. Manufacture and Analysis of Carbonated Beverages, Chemical Pub. Co. New York; 1959; 116
- [14] Crandall P G, Matthews R F, Baker R A. Food Technol. 1983; 37(12) 107
- [15] Gillies M T. Soft Drink Manufacture, NDC, N.J. 1973
- [16] Felton S M, Kapp I B. US Pat. 3959510, 1976; May 25
- [17] Tateo F. Rev. de Agroquim. Techno. de Aliment. 1977; 17(1) 12, FSTA, 1977, (11), 11H 1811
- [18] Carlson P O, Cohan A N, Gray J C. US Pat. 1972; 3658552
- [19] Cohn A N, Gray J C, Carlson P O, British Pat. 1972; 1279769
- [20] Serafino J M et al. US Pat. 1980; 4187326, Feb.5
- [21] Howlett M D D. British Pat. 1980; 1569292, Jun.11
- [22] Oshawa J L E et al. US Pat. 1985; 4479971, Oct.30
- [23] Common J L. US Pat. 1962; 3023106, Feb.27
- [24] Niwano S. Jap. Pat. 1470971, 1971; FSTA, 1971; 3(11), 11H 1625
- [25] L, Givauden & Cie, Swiss Pat. Appl. 1973; 2605/73, Feb.22
- [26] Kesterson J W, Hendrickson R, Amer. Perf. Cosment. 1969; 84(4), 37
- [27] Bryan W L, Bissett O W, Wagner C J, Berry, R E. Proc. Florida Hort. Sco. 1973; 86, 275
- [28] Villadsen K. US Pat. 1968; 3404990, Oct.8

- [29] Govin G. French Pat. 1977; 2331292
- [30] Wiener C, Hass G J. US Pat. Appl. 1980; 192262, Sep.30
- [31] Larsen S. International Federation of Fruit Juice Producers. Scientific-Technical Commission IX. 1969
- [32] Wiener C, Hass G J. US Pat. 1982; 4335143, Jun.15
- [33] Krop J J P. Agric Res. Rep. 1974; No.830, Wageningen, Netherland
- [34] Matthews R.F, Braddock R J, Crandall P.G, Wang V. Annual Meeting, Inst. of Food Tech.(Abstr.)1981
- [35] Berry R E, Shaw P E et al. Food Technol. 1983; 37(12), 89