

酸性条件下牛乳酪蛋白纯体系稳定性的研究^{*}

张 静^{1,2}, 籍保平², 李 博², 蒋爱民¹

(1 西北农林科技大学 食品科学与工程学院, 陕西 杨凌 712100;

2 中国农业大学 食品科学与营养工程学院, 北京 100083)

[摘 要] 初步分析了酸性条件下牛乳酪蛋白纯体系稳定的机理, 研究了酸性条件下增稠剂和螯合剂对酪蛋白纯体系稳定性的影响。结果表明, 7 g/kg 高酯果胶时添加 0.6 g/kg 三聚磷酸钠后, 体系的稳定性最好; 添加 0.2 g/kg EDTA 二钠后, 体系的稳定性受热处理影响最小。

[关键词] 酪蛋白纯体系; 酸性条件; 稳定性; 增稠剂; 螯合剂

[中图分类号] TS252.11

[文献标识码] A

[文章编号] 1671-9387(2004)09-0043-04

酸性花色牛乳的蛋白质含量大于 10 g/kg, pH 值在 3.8~4.3, 稳定性受原料质量、牛乳含量、体系酸度、添加剂种类和用量以及加工工序和参数等因素的影响, 一直是新型乳制品开发中的难点, 而要提高产品的稳定性, 关键问题是要解决牛乳酪蛋白在酸性条件下的稳定性。

酪蛋白是在 pH 值 4.6 时发生沉淀的一类蛋白质, 占牛乳蛋白总量的 80%~82%, 是牛乳中的主要蛋白质, 因此酪蛋白的性质决定了牛乳的加工性质。酪蛋白具有磷酸化作用和两性特征, 在乳中以酪蛋白酸钙-磷酸钙复合胶束的形式存在, 胶束中含有 92% 的蛋白质, 以磷酸钙为主的无机组分约占 8%^[1]。在牛乳 pH 值 6.6~6.7 时, 酪蛋白胶束带负电荷, 吸引乳中带正电荷的离子集中于胶束表面, 构成扩散双电层, 有良好的稳定性, 在 125℃ 下加热 60 min 后开始变性聚集^[2]。随着 pH 值的降低, 胶束的容积度降低, 净电荷减少, 空间斥力减小, Zeta 电位的绝对值降低, 水化层变薄, 乳中能促使酪蛋白桥联聚集的游离钙镁离子数量增多, 酪蛋白的稳定性降低, 乳的稳定性变差。当 pH 值在 5.2 左右时, Zeta 电位为零, 酪蛋白开始聚集沉淀; pH 值为 4.6 时, 酪蛋白所带的净电荷为零, 产生最大聚集^[2~4]; 当 pH 值在 3.8 到 4.3 时, 酪蛋白带正电荷, 但产生的静电斥力不足以使酪蛋白恢复为稳定的胶束状态, 仍有绝大部分沉淀, 影响乳的稳定性。

为了使酪蛋白在酸性条件下相对稳定存在, 需要增加酪蛋白胶束之间的静电作用, 减少促使酪蛋

白沉淀的不利因素影响。本研究从牛乳中提取酪蛋白, 建立酪蛋白纯体系, 然后在酸性条件下加入增稠剂和螯合剂, 初步探讨了酸性条件下酪蛋白稳定的机理。

1 材料与方法

1.1 材 料

市售光明巴氏消毒乳(蛋白质含量 ≥ 29 g/kg), 购自北京普尔斯玛特超市; 羧甲基纤维素钠(CMC, pH = 9)、藻酸丙二酯(PGA)、高酯果胶(HM)(德国 degussa, 酯化度为 69%~74%), 均购自北京东方兴企食品公司; 柠檬酸、三聚磷酸钠、焦磷酸钠、柠檬酸钠、乙二胺四乙酸二钠(EDTA 二钠)均为分析纯。

1.2 仪 器

TDL-5-A 型离心机; pH S-25 型酸度计。

1.3 方 法

1.3.1 酪蛋白纯体系的建立 消毒乳在 $5\,000 \times g$ 离心 30 min 后去除脂肪, 100 g 脱脂乳(pH = 6.74)中加入柠檬酸使酪蛋白完全沉淀, 在 $2\,000 \times g$ 离心 8 min, 弃去上层浅黄绿色清液, 加入少量去离子水清洗酪蛋白沉淀, 相同条件下离心后弃上层清液, 重复 3 次, 直至清液呈无色, 确保洗掉附着于酪蛋白上的水溶性杂质。用 2 g/kg NaOH 溶液充分溶解酪蛋白, 加入适量去离子水使酪蛋白纯体系的质量和 pH 值与脱脂乳相同。

1.3.2 酸度调节 在 10℃ 下匀速缓慢加入 100

* [收稿日期] 2004-03-23

[作者简介] 张 静(1977-), 女, 陕西洛南人, 助教, 硕士, 主要从事畜产食品科学研究。

[通讯作者] 籍保平(1958-), 男, 河北藁城人, 教授, 博士生导师, 主要从事功能食品与果蔬加工新技术研究。

g/kg柠檬酸溶液,调节酪蛋白体系的pH值。

1.3.3 酸性条件下增稠剂对酪蛋白纯体系稳定性的影响 把PGA,CMC和HM溶于适量去离子水中,稍许加热使其充分溶解后分别与酪蛋白纯体系均匀混合,加入柠檬酸溶液调酸后测定体系的稳定性;选择稳定效果较好的增稠剂进行后续试验。

1.3.4 酸性条件下螯合剂对酪蛋白纯体系稳定性的影响 根据1.3.3的试验结果,把增稠剂与酪蛋白纯体系充分混合,分别加入三聚磷酸钠、焦磷酸钠、柠檬酸钠以及EDTA二钠溶液,加入柠檬酸溶液调酸后测定体系的稳定性。

1.3.5 稳定性测定 在离心管(M)中称取样品(M₁),在2 800 × g下离心20 min,弃去上层液体后称重(M₂)。

1.3.6 稳定性计算 沉淀率 = $(M_2 - M) / M_1 \times 100\%$,沉淀率越低,体系的稳定性越好。

2 结果与讨论

2.1 酸性条件下增稠剂对酪蛋白纯体系稳定性的影响

1) PGA与酪蛋白纯体系混合,调节pH值至4.06后,蛋白质出现沉淀,与不添加增稠剂的现象相同,说明PGA与酪蛋白之间的作用微弱,不能稳定酪蛋白。

2) CMC与酪蛋白纯体系混合,调节pH值至4.06后,蛋白质凝结,说明CMC的某些基团与酪蛋白作用过于剧烈,导致酪蛋白变性聚集。

3) HM与酪蛋白纯体系混合,调节pH值至

4.06后,体系稳定,不同添加剂量下体系的稳定性见图1。由图1可知,随高酯果胶添加量的增大,体系的稳定性增强,当添加量为7 g/kg时,对体系稳定性的影响最大,因此选择此添加量进行后续试验。

HM为带负电荷的亲水性多糖^[5],与酪蛋白混合后,在一定pH值和离子强度下,HM分子中的-COOH通过静电吸引结合于酪蛋白表面,形成酪蛋白的保护膜,减少了酪蛋白之间相互碰撞聚集的机率,且形成的蛋白聚糖对pH值的变化和强物理刺激的缓冲能力较强。

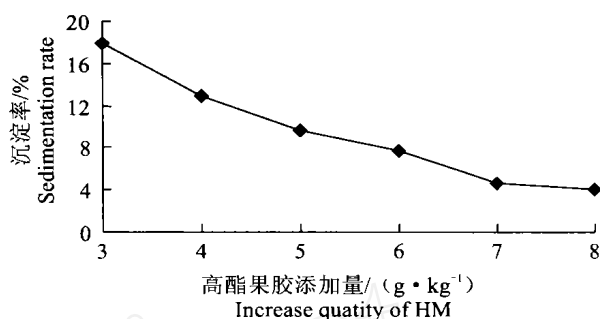


图1 HM对牛乳酪蛋白纯体系稳定性的影响

Fig. 1 Effects of HM on casein system stability

2.2 酸性条件下螯合剂对酪蛋白纯体系稳定性的影响

2.2.1 添加螯合剂后体系pH值的变化 三聚磷酸钠、焦磷酸钠和柠檬酸钠均为强碱弱酸盐,水解显碱性,而EDTA二钠水解显微酸性。由图2可以看出,在酪蛋白纯体系中,随螯合剂添加量的增加,前三者的体系中pH值增加,而EDTA二钠的体系中pH值降低。

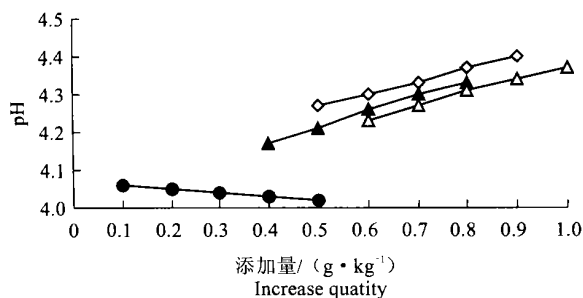


图2 添加螯合剂后牛乳酪蛋白纯体系pH值的变化

—○—, 三聚磷酸钠; —▲—, 焦磷酸钠;
—△—, 柠檬酸钠; —●—, EDTA二钠

Fig. 2 Transformation of casein system pH value after being added with chelating agents

—○—, Sodium tripolyphosphate; —▲—, Sodium pyrophosphate;
—△—, Sodium citrate; —●—, Ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt

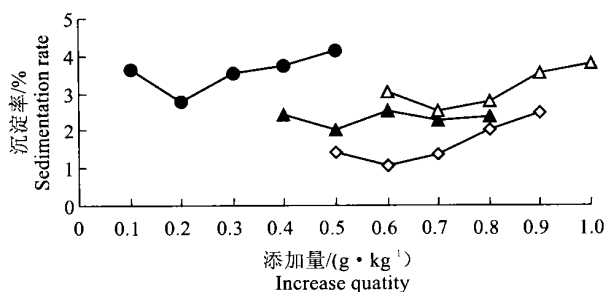


图3 添加螯合剂后牛乳酪蛋白纯体系稳定性的变化

—○—, 三聚磷酸钠; —▲—, 焦磷酸钠;
—△—, 柠檬酸钠; —●—, EDTA二钠

Fig. 3 Transformation of casein system stability after being added with chelating agents

—○—, Sodium tripolyphosphate; —▲—, Sodium pyrophosphate;
—△—, Sodium citrate; —●—, Ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt

2.2.2 螯合剂对酪蛋白纯体系稳定性的影响 由图3可以看出,在添加7 g/kg 高酯果胶的基础上,0.6 g/kg 三聚磷酸钠、0.5 g/kg 焦磷酸钠、0.7 g/kg 柠檬酸钠和0.2 g/kg EDTA 二钠的稳定效果较好,其中以0.6 g/kg 三聚磷酸钠的稳定性最好。添加螯合剂后,酪蛋白纯体系的平衡缓冲能力增强,体系中加剧酪蛋白桥联聚集的游离钙镁离子数量减少,稳定性明显改善,且随添加量的增加而增强,但达到最佳点后稳定性又随着添加量的增加而降低,原因是过高的离子强度破坏了体系平衡。

2.2.3 加热对螯合剂稳定效果的影响 比较常温以及80和90℃下分别加热10 min后,各螯合剂在最佳添加剂量下的稳定效果,结果见图4。由图4可

以看出,热处理影响螯合剂的稳定效果,热处理强度越大,稳定效果越差。EDTA 二钠受热处理的影响最小,这主要是因为EDTA 与体系中钙镁离子形成的螯合物具有五元环^[6],热稳定性良好。

2.2.4 相同pH 值下加热对螯合剂稳定效果的影响 将pH 值调至4.05(添加0.2 g/kg EDTA 二钠后体系的pH 值)时,各螯合剂在最佳剂量下的稳定效果见图5。结合图4和图5可以看出,螯合剂的稳定效果受体系pH 值和热处理的影响较大,pH 值减小,螯合剂螯合金属离子的能力减弱,稳定效果降低,体系的pH 值降低后,三聚磷酸钠的稳定效果变差,但仍然优于其他螯合剂。

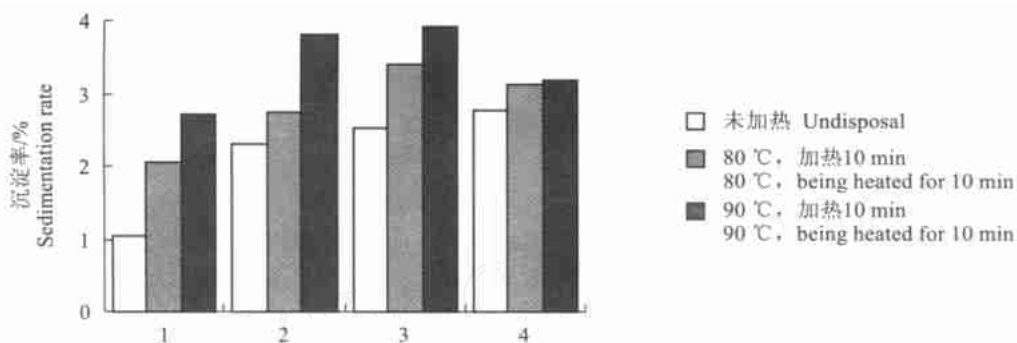


图4 各螯合剂的热稳定性比较

1. 三聚磷酸钠; 2. 焦磷酸钠; 3. 柠檬酸钠; 4. EDTA 二钠

Fig. 4 Comparison of casein system thermo-stability among chelating agents

1. Sodium tripolyphosphate; 2. Sodium pyrophosphate; 3. Sodium citrate; 4. Ethylenedietetractic acid disodium salt

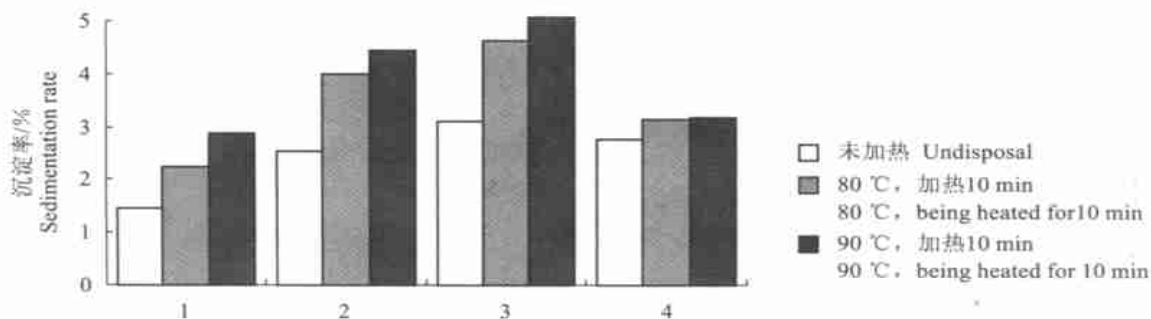


图5 pH=4.05时各螯合剂的热稳定效果比较

1. 三聚磷酸钠; 2. 焦磷酸钠; 3. 柠檬酸钠; 4. EDTA 二钠

Fig. 5 Comparison of casein system thermo-stability among chelating agents at the same pH value

1. Sodium tripolyphosphate; 2. Sodium pyrophosphate; 3. Sodium citrate; 4. Ethylenedietetractic acid disodium salt

3 结 论

1) 在一定的蛋白含量下,7 g/kg 高酯果胶对酸性条件下酪蛋白纯体系的稳定效果好。

2) 在添加7 g/kg HM 的基础上,0.6 g/kg 三聚

磷酸钠、0.5 g/kg 焦磷酸钠、0.7 g/kg 柠檬酸钠和0.2 g/kg EDTA 二钠的稳定效果较好,其中三聚磷酸钠的稳定效果最好,EDTA 二钠的稳定效果受热处理影响最小,可应用于生产加工中。

[参考文献]

- [1] 王 璋, 许时婴, 江 波 食品化学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2003 703- 712
- [2] 郭本恒 液态奶[M]. 北京 化学工业出版社, 2004 111- 119
- [3] 郭本恒 乳品化学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2001 154- 158
- [4] 张和平 乳中酪蛋白胶粒的扩散双电层理论及稳定性[J]. 内蒙古农牧学院学报, 1990, 11(2): 61- 65
- [5] 詹晓北 食用胶的生产、性能与应用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2003 72- 86
- [6] 华东理工大学分析化学教研组 分析化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1995 139- 141
- [7] de Kruif G. Casein micelle interactions[J]. International Dairy Journal, 1999, 32(9): 183- 188
- [8] Walstra On the stability of casein micelles[J]. Journal of Dairy Science, 1990, 73(8): 1965- 1979

On the stability of casein system in acidic condition

ZHANG Jing^{1,2}, JI Bao-ping², LI Bo², JIANG Ai-min¹

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

2 College of Food Science and Nutrition Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

Abstract: The requirements of stable casein system under acidic condition were analyzed in this article, and the casein system stability added with thickening and chelating agents under the same condition were studied. The results showed that casein system with 7 g/kg HM and 0.6 g/kg sodium tripolyphosphate had the best stability, and heating almost had no effect on casein system with 7 g/kg HM and 0.2 g/kg ethylenedietetracarboxylic acid disodium salt.

Key words: casein system; acidic condition; stability; thickening agent; chelating agent

(上接第42页)

Measurement of firmness changes of harvested “Fuji” apples with destructive and nondestructive method

PAN Xiu-juan, TU Kang

(Key Open Laboratory of Food Processing and Quality Control, Ministry of Agriculture,

College of Food Science and Technology, Nanjing Agricultural University, Nanjing, Jiangsu 210095, China)

Abstract: Firmness changes in harvested “Fuji” apples were measured by nondestructive acoustic impulse response test, destructive texture analysis and background color measurement. The changes of nondestructive measured stiffness coefficient (S), maximum puncture force ($F_{\max}$), modulus of elasticity (E) and hue angle (H°) were monitored under different storage conditions. The stiffness coefficient positively correlated with $F_{\max}$, modulus of elasticity and hue angle. The stiffness coefficient is correlated with elasticity modulus better than with $F_{\max}$. The nondestructive acoustic impulse response technique was more reproducible and its sensitivity to firmness changes was greater than the destructive puncture measurement.

Key words: apple; acoustic impulse measurement; texture analysis; firmness; background colour