

崂山奶山羊乳的热稳定性影响因素研究

刘畅, 史永翠, 许晓丹, 王存芳

(齐鲁工业大学食品与生物工程学院, 山东省微生物工程重点实验室, 山东济南 250353)

摘要: 本文以崂山奶山羊乳为研究对象, 对山羊乳的一般理化性质进行分析, 并重点探讨了山羊乳的热稳定性。采用热凝固时间法(HCT)测定不同泌乳期、温度、pH 值及相关助剂对山羊乳热稳定性的影响。结果表明, 山羊乳的 pH 接近中性、酸度为 11~23 T, 且与泌乳期呈正相关关系。羊乳的稳定性随泌乳期的延长而增强, 随加热温度的升高而急剧减弱。pH 对羊乳的热稳定性影响较大, pH 越大, HCT 值越大, 当待测乳样的 pH 值超过 6.5 时, 乳样不再发生沉淀。在 pH=6.0、140 °C 加热条件下, 加入适量浓度为 0.01~0.20 mol/L 的柠檬酸盐、磷酸盐、EDTA 均可改善羊乳的稳定性, 且添加物浓度越大, 改善效果越好。添加钙离子亦可改变羊乳的热稳定性, 其稳定性随钙离子浓度的升高而降低。羊乳热稳定性随蔗糖浓度的增大呈现出先升高后降低的趋势, 添加浓度为 35% 的蔗糖时, 待测羊乳的 HCT 值最高, 羊乳的热稳定性最好。

关键词: 山羊乳; 热稳定性; pH; 泌乳期; 钙离子; 磷酸盐; 柠檬酸盐; 蔗糖;

文章编号: 1673-9078(2014)1-96-100

Heat Stability of Laoshan Goat Milk

LIU Chang, SHI Yong-cui, XU Xiao-dan, WANG Cun-fang

(Shandong Provincial Key laboratory of microbial engineering, College of Food and Biological Engineering, Qilu University of Technology, Jinan 250353, China)

Abstract: The general physicochemical properties of Laoshan goat milk were analyzed and the heat stability of goat milk was discussed. The effects of lactation period, heating temperature, pH and additives on the heat stability of goat milk were studied by analyzing the heat coagulation time (HCT) of the milk. The results showed that pH of goat milk was close to neutral with titration acidity of 11~23 T, and it positively correlated with lactation period. The heat stability of goat milk enhanced along with the extension of lactation period and sharply reduced with the temperature increased. The influence of pH was enormous on heat stability, and HTC value was increased with pH increased. The solidification did not appear in the milk samples when pH > 6.5. Some additives such as citrate, phosphate and EDTA (0.01~0.20 mol/L) were used to overcome destabilization and the higher concentration of additives, the greater improvement of heat stability. On the contrary, calcium content had a negative impact on heat stability of milk. In addition, the result showed a special relationship between heat stability and sucrose concentration. With the increasing of sucrose concentration, the heat stability of milk ascended first and then descended. The heat stability and HTC value exhibited the highest by addition of 35% sucrose.

Key words: goat milk; heat stability; pH; lactation period; calcium; phosphate; citrate; sucrose;

羊乳营养丰富, 具有独特的保健功效, 营养学家称其为“最接近母乳的食品”。羊乳中的蛋白质、氨基酸、脂肪、维生素、矿物质的含量均高于牛乳, 并且蛋白质、脂肪颗粒较小, 更易消化吸收, 且对“乳糖不耐症”有极好的预防功效。此外, 羊乳中富含多种类型的免疫因子、生长因子及生物活性肽, 其特有的上皮细胞生长因子 (epidermal growth factor, EGF)

收稿日期: 2013-09-26

基金项目: 山东省科技发展计划项目 (2013GNC11306); 山东省自然科学基金资助项目 (ZR2010Q005)

作者简介: 刘畅(1988-), 女, 硕士研究生, 研究方向为食品生物技术

通讯作者: 王存芳(1977-), 女, 博士, 副教授, 研究方向为食品生物技术和食品营养学

对皮肤和粘膜具有良好的修复作用, 能够美容养颜, 受到众多消费者的关注。传统中医认为, 山羊泌出的乳汁味甘性温, 入肝、胃、心、肾经, 有温润、补虚、养血的良好功效。

羊乳及其制品的生产都要经过加热处理这一过程, 以消除原料乳中潜在的致病菌和腐败微生物。加热可能导致蛋白质变性、磷酸钙沉淀、pH 下降、胶束结构变化等, 影响原料乳的理化性质与凝胶特性。UHT 灭菌是通过瞬时升高灭菌温度至 135~140 °C, 持续 4~10 s, 是鲜奶处理的一种灭菌工艺, 可无需在 10 °C 以下冷藏保存, 保质期可达 1~6 个月^[1]。但羊乳在 UHT 处理后往往会出现沉淀, 难以生产可长期储存的食品, 严重制约了羊乳制品的生产开发。

关于羊乳的热稳定性报道国内较少,而国外科学家早在上世纪七八十年代已开始相关研究。Tziboula^[2]发现山羊乳的热稳定性与尿素含量存在正相关关系,与 α_s1 -酪蛋白含量存在负相关关系。Manfredi等^[3]发现山羊乳的热稳定性随酪蛋白含量的升高而增强。Mukherjee等^[4]通过实验确定山羊乳的热稳定性与非蛋白氮的含量呈正相关关系。Chauhan^[5]等发现添加CaCl₂能够降低山羊奶的稳定性,并且向羊奶中添加柠檬酸三钠,当加热温度为80℃时,HCT值最高。pH亦是影响羊乳热稳定性的一个重要因素。晁海英^[6]等人的研究表明,当pH值为6.7时,羊乳的热稳定性最好,向羊乳中添加质量浓度为0~0.3 g/L的钙离子时,羊乳热稳定性随质量浓度的增加而急剧降低。乔星^[7]通过实验发现羊乳的热稳定性随加热温度的升高而减小,随固形物浓度的增大而降低。本实验采用崂山奶山羊的生鲜原料乳和巴氏灭菌羊乳来研究影响羊乳热稳定的因素。

1 材料与方 法

1.1 实验材料

实验用羊奶来自泰安三喜奶山羊养殖场崂山奶山羊的新鲜羊奶。采样后立即在-40℃速冻,实验时在4℃下缓慢解冻。在研究不同泌乳期对羊乳稳定性的影响、煮沸试验、酒精试验都采用羊初乳(奶山羊生产开始泌乳后前七天所产的奶)为原料,其他实验用混合生鲜羊乳(将各泌乳期的生鲜羊乳混合)和巴氏灭菌后的混合生鲜牛乳为实验材料。

实验用试剂包括磷酸氢二钠、柠檬酸钠、EDTA二钠、浓盐酸、氢氧化钠、无水乙醇、氯化钙、蔗糖,以上均为分析纯。主要仪器有:PHS-3C型雷磁精密pH计(上海精密科学仪器有限公司产品)、恒温油浴

锅(江苏省金坛仪器厂生产)、DK-98-II A数显恒温水浴锅(金坛市金南仪器厂生产)、METTLER电子天平(梅特勒-托利多仪器上海有限公司)、Eppendorf移液器、计时器、常用玻璃仪器等。

1.2 实验方法

1.2.1 理化性质实验

观察记录各泌乳期羊乳的色泽与气味;用pH计测定各泌乳期羊乳在25℃下的pH值;采用酸碱滴定法测定各泌乳期羊乳的酸度。煮沸试验:取不同泌乳期羊乳各2 mL,放入100℃沸水浴中,观察凝固情况。酒精稳定性试验:取不同泌乳期羊乳各1 mL,加入1 mL体积分数为68%酒精溶液,观察凝固情况。

1.2.2 热稳定性实验

本实验采用Fox热凝固时间法^[8](Heat Coagulation Time,简称HCT)进行测定。选取140℃时HCT值作为衡量羊乳热稳定性的标准,取1 mL乳样放入试管中,敞口置于经140℃预热的油浴锅中,并不停转动试管观察现象,待乳样出现沉淀挂壁,用秒表记录从试管放入油浴锅到乳样刚出现沉淀的时间,即乳样的热凝固时间(HCT值)。分别测定乳样在不同泌乳期、温度、pH值以及添加不同浓度的柠檬酸盐、磷酸盐、钙盐、蔗糖后的热凝固时间,即HCT值,以确定各因素的作用效果,平行做3个重复试验。

1.3 数据分析

采用EXCEL 2003及SPSS 17.0进行数据处理。

2 结果与讨论

2.1 一般理化性质

表1 各泌乳期羊奶的一般理化性质

Table 1 The general physicochemical properties of goat milk at different lactation periods

泌乳期/d	1	2	3	4	5	6	7	15
色泽	明显发黄	较黄	略带黄色	略带黄色	乳白色	乳白色	乳白色	乳白色
气味	均带有明显膻味							
pH	6.38	6.39	6.40	6.40	6.45	6.47	6.49	6.52
酸度/°T	22.28±0.33	20.14±0.43	18.35±0.48	18.07±0.09	14.80±0.34	15.38±0.04	15.11±0.09	11.98±0.16
煮沸试验	+	+	+	-	-	-	-	-
酒精试验	+	+	+	+	+	+	+	+

注:“+”表示“凝固”;“-”表示“不凝固”。

羊乳pH随泌乳期的延长而升高,酸度随泌乳期的延长基本呈降低趋势。为了研究羊乳的热稳定性,对羊乳进行煮沸试验,由表1可以看出,各泌乳期中,

前三天所产的煮沸凝固呈阳性,热稳定性较差,随着泌乳期的延长,羊乳的稳定性逐渐增强,三天以后的羊乳为阴性;羊乳的酒精试验结果全为阳性,由此说

明羊乳（特别是羊初乳）的酒精稳定性极差。

2.2 羊乳热稳定性与泌乳期的关系

用 0.1 mol/L 的盐酸和 0.1 mol/L 的氢氧化钠将待测羊乳的 pH 调至 6.0，分别测定羊初乳一至七天及第十五天常乳的样品在 140 °C 时羊乳的 HCT 值。

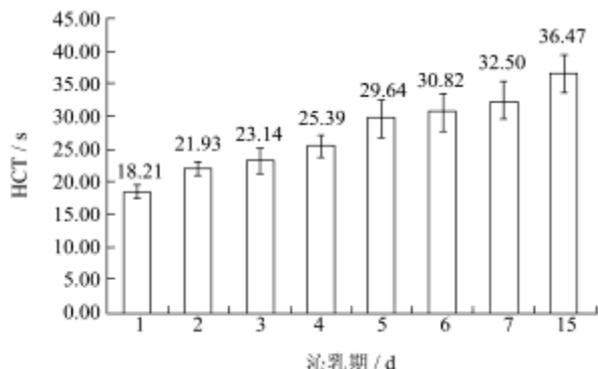


图 1 泌乳期对羊乳热稳定性的影响

Fig.1 Effect of lactation period on heat stability of goat milk

由图 1 可以看出，羊乳的 HCT 值随泌乳期的延长而增大，即热稳定性逐渐增强。

2.3 羊乳热稳定性与加热温度的关系

用 0.1 mol/L 的盐酸和 0.1 mol/L 的氢氧化钠将待测羊乳（混合生鲜羊乳和经过巴氏灭菌的混合生鲜羊乳）的 pH 调至 6.0，分别测定样品在 100 °C、110 °C、120 °C、130 °C 和 140 °C 时的 HCT 值。

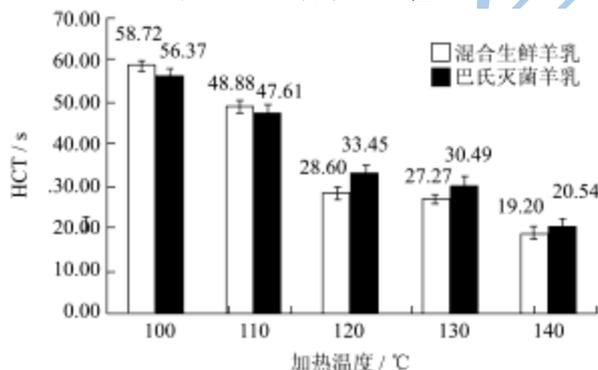


图 2 加热温度对羊乳热稳定性的影响

Fig.2 Effect of heating temperature on heat stability of goat milk

由图 2 可以看出，温度对羊乳热稳定性的影响较大，加热温度越高羊乳的热稳定越差。在温度为 100 °C~140 °C 范围内，羊乳热凝固时间随温度的升高而逐渐降低，这可能是由于提高温度使羊乳蛋白质体系发生变化，从而导致其热稳定性的降低。尽管酪蛋白对热不敏感，但在高温处理下易变性沉淀，同时，热处理会导致乳清蛋白的溶解度降低并变性发生凝

聚，从而改变体系的稳定性；在高温处理下，酪蛋白胶束体系的熵发生改变，氢键有可能被破坏以致改变了体系的疏水性，从而影响了酪蛋白胶体的稳定性^[7]。此外，两种羊乳在相同处理温度下的 HCT 没有明显差别，这是由于两种羊乳的常规成分基本相同。

2.4 羊乳热稳定性与羊乳 pH 的关系

用 0.1 mol/L 的盐酸和 0.1 mol/L 的氢氧化钠将待测羊乳的 pH 值分别调至 6.0、6.1、6.2、6.3、6.4、6.5、6.6、6.7、6.8、6.9、7.0，将上述不同 pH 值的羊乳分别置于 140 °C 预热的油浴锅中测定羊乳凝固所需要的时间，即 HCT 值。

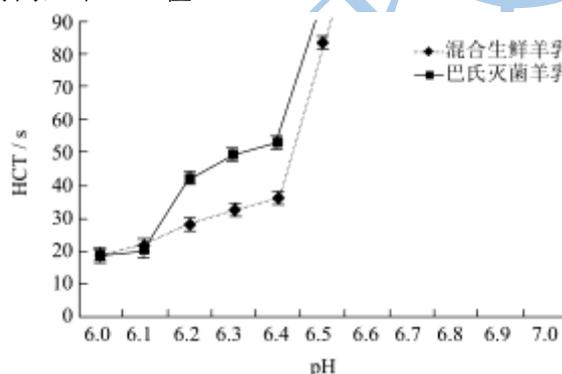


图 3 pH 对羊乳热稳定性的影响

Fig.3 Effect of pH on heat stability of goat milk

图 3 表明，羊乳的热稳定性随 pH 的增大而增强，混合生鲜羊乳在 pH>6.6 后，被测乳液直到加热蒸干均未出现沉淀现象；巴氏灭菌羊乳在 pH>6.5 后同样未出现沉淀现象。可见 pH 是影响乳液热稳定性的一个重要因素。酪蛋白是两性电解质，因此 pH 的变化影响乳清蛋白与酪蛋白的相互作用及乳液体系的盐平衡（特别是游离的钙离子）。在加热过程中，pH 值若低于 6.5，β-乳球蛋白与酪蛋白粒子结合或部分与非粒子酪蛋白结合。在更高的 pH 值下，结合率显著降低，当 pH 值为 7.0 时，便不再发生这种结合。β-乳白蛋白，血清白蛋白、免疫球蛋白亦可与酪蛋白结合，这些反应对酪蛋白粒子的性质产生极大影响。同时，乳清蛋白受热变性部分发生凝聚，这种凝聚作用受 pH 影响较大。当 pH 高于 6.6 时凝聚作用很小，pH 较低时，凝聚作用较大^[9]。

2.5 羊乳热稳定性与钙离子浓度的关系

用 0.1 mol/L 的盐酸和 0.1 mol/L 的氢氧化钠将待测羊乳的 pH 调至 6.0，取调好 pH 的待测羊乳各 1 mL，向试样中分别加入 0.1 mL 浓度为 0.01 mol/L、0.02 mol/L、0.05 mol/L、0.1 mol/L、0.2 mol/L 氯化钙溶液，

测定其在 140 °C 时的 HCT。

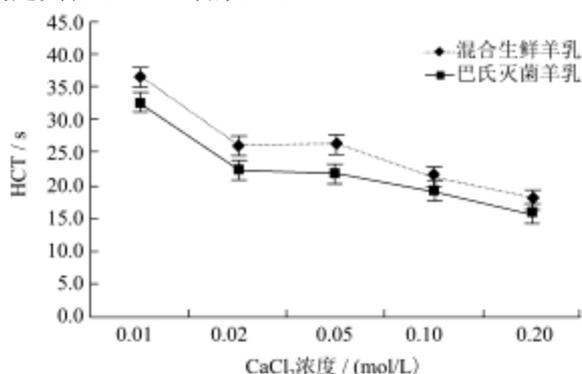


图 4 Ca²⁺对羊乳热稳定性的影响

Fig.4 Effect of Ca²⁺ on heat stability of goat milk

由图 4 可知,羊乳的热稳定性随钙离子浓度的增大而降低。当向羊乳中加入 0.01~0.02 mol/L Ca²⁺时,羊乳热稳定性随浓度的增加而急剧降低。两种羊乳的 HCT-Ca²⁺图的趋势在 140 °C 下基本相同。原料乳中的钙离子含量在其正常 pH 下已达到饱和状态,现已有相关文献论证了向牛奶中加入钙离子会降低牛奶的 pH 及可溶性酪蛋白的含量,并且 80%的钙离子会与柠檬酸盐、无机磷酸盐结合以胶束形式存在。而酪蛋白与一定数量的胶束磷酸钙以非共价键结合,形成一种酪蛋白聚合物,从而降低了可溶性酪蛋白的含量导致胶体体系的不稳定^[10-11]。

2.6 羊乳热稳定性与柠檬酸盐浓度的关系

用 0.1 mol/L 的盐酸和 0.1 mol/L 的氢氧化钠将待测羊乳的 pH 调至 6.0,取调好 pH 的待测羊乳各 1 mL,向试样中分别加入 0.1 mL 浓度为 0.01 mol/L、0.02 mol/L、0.05 mol/L、0.1 mol/L、0.2 mol/L 柠檬酸钠溶液,测定其在 140 °C 时的 HCT。

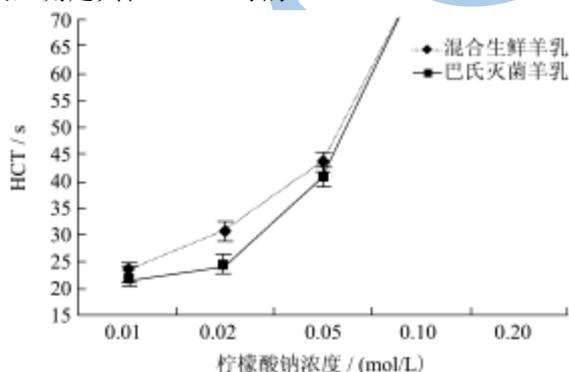


图 5 柠檬酸盐对羊乳热稳定性的影响

Fig.5 Effect of citrate on heat stability of goat milk

由图 5 可知,在 pH=6.0、140 °C 条件下,添加柠檬酸盐可以改善羊乳的热稳定性,且随着柠檬酸钠浓度的增大,其对羊乳热稳定性的改善效果明显提高。当柠檬酸钠浓度超过 0.1 mol/L 时,被测试样直至蒸干

也未出现沉淀现象。柠檬酸钠能有效螯合酪蛋白胶束上的 Ca²⁺,随着柠檬酸钠浓度的增加,羊乳中游离 Ca²⁺浓度不断降低,酪蛋白磷酸钙与游离钙离子的作用机会减少,从而使羊乳热稳定性增强。

2.7 羊乳热稳定性与磷酸盐浓度的关系

用 0.1 mol/L 的盐酸和 0.1 mol/L 的氢氧化钠将待测羊乳的 pH 调至 6.0,取调好 pH 的待测羊乳各 1 mL,向试样中分别加入 0.1 mL 浓度为 0.01 mol/L、0.02 mol/L、0.05 mol/L、0.1 mol/L、0.2 mol/L 磷酸氢二钠溶液,测定其在 140 °C 时的 HCT。

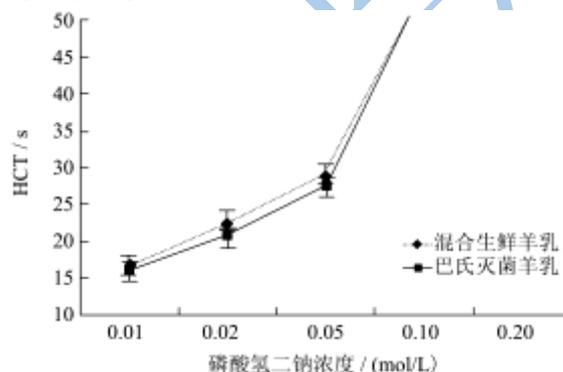


图 6 磷酸盐对羊乳热稳定性的影响

Fig.6 Effect of phosphate on heat stability of goat milk

在 pH=6.0、140 °C 条件下,添加磷酸二氢钠能够明显改善羊乳的热稳定性。当磷酸氢二钠浓度超过 0.1 mol/L 时,被测试样直至蒸干也未出现沉淀现象。对比图 6 与图 5 可发现,两图中的曲线变化基本一致。这是因为 Na₂HPO₄ 与柠檬酸钠类似均为螯合剂,能够有效螯合 Ca²⁺,不仅起到了缓冲作用,而且阻止了酪蛋白与 Ca²⁺的结合。此外,Na₂HPO₄ 为碱性磷酸盐,可在乳液体系中释放 OH⁻,同时胶束上的羧基基团也被释放出来,从而使羊乳中的游离 H⁺减少,pH 增大。pH 增大使酪蛋白胶束体系的亲水能力增强,进一步提高羊乳的热稳定性^[12]。两种羊乳中,添加等量 Na₂HPO₄ 后,生鲜羊乳热稳定性较好。

2.8 羊乳热稳定性与 EDTA 浓度的关系

用 0.1 mol/L 的盐酸和 0.1 mol/L 的氢氧化钠将待测羊乳的 pH 调至 6.0,取调好 pH 的待测羊乳各 1 mL,向试样中分别加入 0.1 mL 浓度为 0.01 mol/L、0.02 mol/L、0.05 mol/L、0.1 mol/L、0.2 mol/L EDTA-2Na 溶液,测定其在 140 °C 时的 HCT。

在 pH=6.0、140 °C 条件下,添加 EDTA 可以改善羊乳的热稳定性,由图 7 可以看出,随着 EDTA 添加量的增加,生鲜羊乳、灭菌羊乳热稳定性均显著升高,且生鲜羊乳的稳定性改善更为显著。当添加金属

螯合剂 EDTA 时, 可以螯合部分胶态磷酸钙, 使一定数目的酪蛋白从胶体中释放出来, 从而增强羊乳的热稳定性。

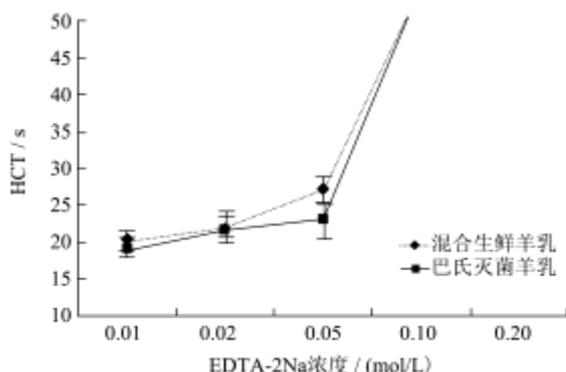


图 7 EDTA 对羊乳热稳定性的影响

Fig.7 Effect of EDTA on heat stability of goat milk

2.9 羊乳热稳定性与蔗糖浓度的关系

用 0.1 mol/L 的盐酸和 0.1 mol/L 的氢氧化钠将待测羊乳的 pH 调至 6.0, 取调好 pH 的待测羊乳各 1 mL, 向试样中分别加入 0.1 mL 浓度为 15%、25%、35%、45%、55% 蔗糖溶液, 测定其在 140 °C 时的 HCT。

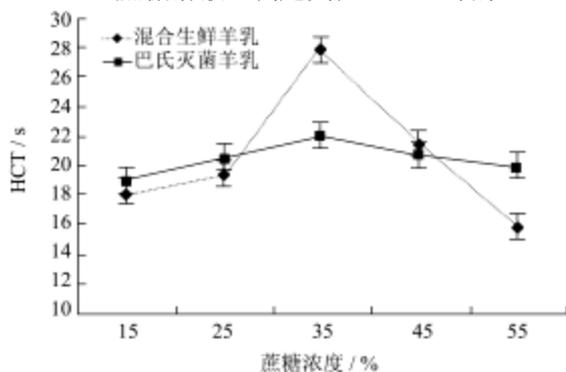


图 8 蔗糖对羊乳热稳定性的影响

Fig.8 Effect of sucrose on heat stability of goat milk

在 pH=6.0、40 °C 条件下, 添加蔗糖可以改善羊乳的热稳定性。由图 8 可以看出, 蔗糖浓度在 15~35% 时, 对羊乳的热稳定性的改善效果较好, 当添加蔗糖的浓度大于 35% 时, 羊乳的热稳定性呈减弱趋势。浓度为 35% 蔗糖对羊乳的稳定性改善效果最佳。并且, 灭菌羊乳的热稳定性优于生鲜羊乳。这是由于乳中的白蛋白能够与蔗糖结合, 其形成的复合物阻止了蛋白胶束的凝集沉淀, 增加蛋白质的稳定性^[3], 从而提高了羊乳的稳定性。当添加高浓度的蔗糖时, 在较高 pH 值下酪蛋白胶束会失去稳定性, 形成凝胶, 同时蔗糖浓度越大形成凝胶的速度越快, 羊乳的稳定性越低。另一方面, 在实际生产中加入少量的糖溶液对降低羊乳制品的膻味亦有很大帮助。

3 结论

3.1 羊乳的 pH 与酸度随泌乳期的延长而升高, 热稳定性随泌乳期的延长而增强。

3.2 在 140 °C 条件下, 羊乳的热稳定性随 pH 的增大而增强。

3.3 在 100~140 °C 下, 羊乳的热稳定性随加热温度的升高而降低。

3.4 在 pH 6.0、140 °C 下, 羊乳的热稳定性随钙离子浓度的增大而显著降低; 随柠檬酸盐、磷酸盐、EDTA 浓度的增大而升高。这源于柠檬酸盐、磷酸盐、EDTA 均可螯合钙离子而改善羊乳热稳定性。故能够降低钙离子活性的助剂均可以提高羊乳的热稳定性。

3.5 在 pH=6.0、140 °C 条件下, 羊乳热稳定性随蔗糖浓度的增大呈现出先升高后降低的趋势, 添加浓度为 35% 的蔗糖时, 羊乳的热稳定性最好。

3.6 巴氏灭菌羊乳与原料羊乳的热稳定性没有明显区别, 故巴氏灭菌对羊乳的热稳定性没有明显影响。

参考文献

- [1] 张文华. HACCP 体系在 UHT 乳生产中的应用[D]. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2009
Zhang W H. Application of HACCP in ultra high temperature milks [D]. Hohhot: Inner Mongolia University, 2009
- [2] Tziboula A. Casein diversity in caprine milk and its relation to technological properties: heat stability [J]. International Journal of Dairy Technology, 1997, 50(4): 134-138
- [3] Manfredi E, Bouloc N, De Cr'emooux R, et al. Variability of heat stability of goat milk [J]. Proceedings of the Seventh World Congress on Genetics Applied to Livestock Production, 2002, 8: 19-23
- [4] Mukherjee D, Bandyopadhyay A K, Ghatak P K. Some factors affecting heat stability of goat milk [J]. Dairy Science, 1993, 46: 307-310
- [5] Chauhan A K, Chandra P, Rathair A K. Effect of ions on heat stability of goat and cow milk [J]. Journal of dairying, foods and home sciences, 2000, 19(3-4): 227-230
- [6] 晁海英, 张富新, 王玮. 无机盐对莎能羊奶热稳定性的影响[J]. 农产品加工: 学刊, 2008, 10: 22-24
Zhao H Y, Zhang F X, Wang W. Effects of inorganic salts on the heat stability of saanen goat's milk [J]. Academic Periodical of Farm Products Processing, 2008, 10: 22-24
- [7] 乔星, 张富新, 乌素, 等. 羊奶热稳定因素的研究[J]. 农产品加工: 学刊, 2012, 1: 46-48
Qiao X, Zhang F X, Wu S, et al. Heat Stability factors of goat's milk [J]. Academic Periodical of Farm Products Processing, 2012, 1: 46-48

- [8] Fox P F. Heat-induced changes in milk preceding coagulation [J]. *Journal of Dairy Science*, 1981, 64(11): 189-228
- [9] Raynal Ljutovac K, Park Y W, Gaucheron F, et al. Heat stability and enzymatic modifications of goat and sheep milk [J]. *Small Ruminant Research*, 2007, 68: 207-220
- [10] Philippe M, Gaucheron F, Le Graet Y, et al. Physicochemical characterization of calcium supplemented skim milk [J]. *Le Lait*, 2003, 83(1): 45-59
- [11] Tsioulpas A, Koliandris A, Grandison A S, et al. Effects of stabiliser addition and in-container sterilisation on selected properties of milk related to casein micelle stability [J]. *Food Chemistry*, 2010, 122(4): 1027-1034
- [12] 周强,刘蒙佳.羊乳酒精稳定性的研究[J].*试验报告与理论研究*,2009,12(3):19-20
Zhou Q, Liu M J. Study on ethanol stability of goat milk [J]. *Experimental Reports & Theoretical Researches*, 2009, 12(3): 19-20
- [13] Morales M Y, Dill C W, Landmann W A. Effect of maillard condensation with D-glucose on the heat stability of bovine serum albumin [J]. *Food Science*, 1976, 41(2): 234-236