

不同加工方法对快速成熟切达干酪流变和微观结构的影响

张建强^{1,2}, 王英¹, 井雪莲¹, 张丽萍¹, 李晓东²

(1. 黑龙江八一农垦大学国家杂粮工程技术研究中心, 黑龙江大庆 163319)

(2. 东北农业大学食品学院, 黑龙江哈尔滨 150030)

摘要: 通过添加成熟干酪、成熟干酪与微胶囊酶共用和微胶囊复合酶单作用三种促熟方法制备切达干酪样2、样3和样4, 非促熟对照为样1, 利用流变仪、扫描电镜分析促熟技术对干酪质地的影响。结果表明, 随扫描频率增加, 四种样品的复数粘度(η^*)极显著降低, 其 G' 值和 G'' 值极显著增加($P < 0.01$); 相同扫描频率时, 四种样品的复数粘度值: 样1 > 样3 > 样2 > 样4。所有样品的 G' 值和 G'' 值都随着温度的升高而显著降低, $\tan \delta$ 值先增加后减小, 说明动态扫描时温度变化对快速成熟干酪 G' 值和 G'' 影响极显著($P < 0.01$)。样1、样2、样3和样4的转变温度分别为37.5 °C、32.5 °C、35 °C和32.5 °C。SEM测到样品的结构中“机械孔洞”数量和大明显不同, 对试样1和样3中机械孔洞数量多且较大, 样2次之, 样4几乎没有机械孔洞, 说明样4的促熟后的质地相对最好。

关键词: 快速成熟; 切达干酪; 流变; 微观结构

文章编号: 1673-9078(2016)1-183-187

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.1.029

Effect of Different Manufacturing Processes on the Rheological Properties and Microstructure of Accelerated-ripened Cheddar Cheese

ZHANG Jian-qing^{1,2}, WANG Ying¹, JING Xue-lian¹, ZHANG Li-ping¹, LI Xiao-dong²

(1. National Coarse Cereals Engineering Research Center, Heilongjiang Bayi Agricultural University, Daqing 166319, China) (2. College of Food Science, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China)

Abstract Three accelerated ripening methods were used to prepare cheddar cheese samples. Sample 1 was a non-accelerated-ripened control cheddar. Samples 2, 3, and 4 were prepared by addition of a ripened cheese slurry; using a mixture of ripened cheese slurry and encapsulated enzyme; and with encapsulated enzyme alone. A rheometer and scanning electron microscope (SEM) were used to study the qualities of the samples. The frequency sweep test results indicated that with increasing frequency, the complex viscosity η^* values of the four samples decreased significantly while the storage modulus G' and loss modulus G'' values increased significantly ($P < 0.01$). At the same scanning frequency, the rank order of the complex viscosity values of the samples was as follows: sample 1 > sample 3 > sample 2 > sample 4. The temperature sweep test showed that the G' and G'' values of all of the samples decreased significantly with increasing temperature ($P < 0.01$). The damping factor ($\tan \delta$) values of all samples decreased after the initial rise, indicating that the temperature change had a significant effect on the G' and G'' values of all of the accelerated-ripened cheese samples during the dynamic scanning. The transition temperatures of sample 1, sample 2, sample 3, and sample 4 were 37.5 °C, 32.5 °C, 35 °C, and 32.5 °C, respectively. The SEM images showed a large amount of large mechanical openness in samples 1 and sample 3, with less mechanical openness in sample 2. There was almost no mechanical openness in sample 4, indicating that sample 4 had a better texture after accelerated ripening.

Key words: accelerated ripening; cheddar cheese; rheology; microstructure

在成熟期干酪的脂肪、蛋白质等发生某些生化反应, 形成干酪特有的风味、质地和组织状态, 随着成熟时间和条件的变化, 其蛋白质、脂肪和流变学也随

收稿日期: 2015-04-16

基金项目: “十二五”国家科技支撑计划项目(2011BAD09B02-III)

作者简介: 张建强(1982-), 男, 博士研究生, 助理研究员, 研究方向: 食品科学

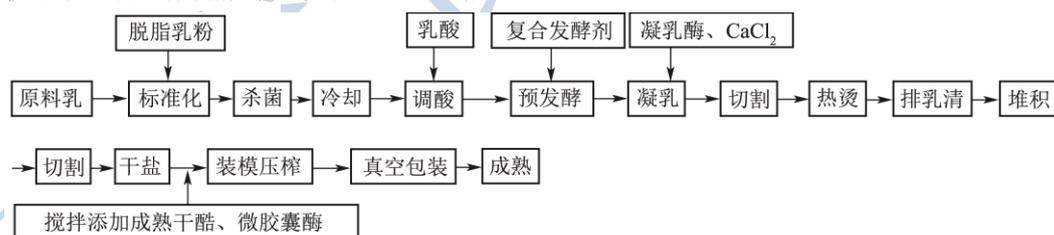
之发生变化, 通过研究成熟干酪流变学特性和微观结构从结构角度可以说明干酪成熟情况^[1]。为了获得较好的风味和形成特殊的质地, 切达干酪一般需成熟3个月至2年, 长期冷藏成熟期需要高额的成本投入, 缩短成熟期加速干酪成熟而获得期望的产品品质是生产者十分关心的问题, 干酪促熟的方法主要有: 添加外源性脂肪酶和蛋白酶、添加成熟干酪、提高成熟温

度、使用附属发酵剂和添加酶改性干酪,或者几种方法混合使用^[2]。近年来研究人员对促熟干酪、干酪流变学和微观结构方面进行了系列的研究,Hannon等人使用酶改性干酪粉促进切达干酪成熟^[2],苗颖等人研究了拉伸温度对纤丝干酪流变学特性及微观结构的影响^[3],冯文燕等人研究了非成熟Mozzarella干酪的品质^[4],Kavya等人研究了微胶囊包裹蛋白酶促熟切达干酪工艺^[5]。干酪产品的微观结构对其风味、物理化学特性和品质影响显著,扫描电镜被广泛的用于研究干酪的微观结构,分析观测到的结果图片,可以研究蛋白质、脂肪等物质的微观存在形态,以及二者与形成质地的关系^[1,6]。干酪的质地、颜色、融化性和拉伸性等品质特性主要取决于其酪蛋白分子之间的交互作用力,加工工艺对酪蛋白分子之间的交互作用影响显著^[7]。从物理角度讲干酪是一个粘弹性物质,通过流变学和机械学的特性测定可以综合反映干酪的全部质地特性^[7],从流变学和微观结构角度对促熟方法评价并系统的研究切达干酪促熟内容较少。本文拟通过对干酪微观结构及流变学的研究,了解其不同促熟手段对干酪微观结构和质地的影响,从而为促熟干酪的生产和质量评定提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 主要原料与试剂

成熟切达干酪(3个月)由本研究室提供。原料乳,新鲜无抗牛乳;低温脱脂奶粉,美国进口;氯化



1.3.2 流变性测定^[9]

四种样品在成熟35d后,采样4℃冷藏24h后,取样选用直径25mm的不锈钢平板探头,平板与底面的间隙为2.0mm,采用控制应力小振幅振荡模式,扫描频率0.1Hz,应变0.5%,温度从5℃升温至85℃,升温速率3℃/min,测定加热过程中样品的流变特性;频率扫描测试,应变0.5%,温度5℃,升温速率3℃/min,频率从0.1~10Hz进行扫描。每个样品的测定重复3次。

1.3.3 微观结构测定^[10]

四种样品在成熟35d后,采样应用扫描电镜测定比萨干酪的微观结构,具体操作步骤如下:(1)

钙,天津市福晨化学试剂厂;小牛皱胃酶(1150NB,1150IMCU/g),丹麦科汉森公司;R704型发酵剂,丹麦科汉森公司,复合风味蛋白酶Flavourzym(1000L,1000LAPU/g)和脂肪酶Palatase 20000L,诺维信公司。

1.2 主要仪器设备

干酪槽、干酪压榨机和模具,自制;HAAKE MARS流变仪,德国热电公司;DZKW-G电子恒温水浴箱,上海森信实验仪器有限公司;JD100-3B电子分析天平,沈阳龙腾电子有限公司;PHS-2酸度计,上海雷磁仪器厂;日立SU1510扫描电子显微镜,日本Hitachi公司。

1.3 试验方法

1.3.1 干酪加工与样品制备

快速成熟切达干酪加工工艺条件、微胶囊酶制备方法见发明专利ZL201310273448.6(张建强等,2015)^[8],工艺流程见下流程图,依据此工艺制备切达干酪,在拌盐工艺后分别制备四种干酪样品:样品1空白对照组,传统成熟干酪;样2添加两者混合物,即蛋白风味酶微胶囊2.12%、脂肪酶微胶囊2.425%和成熟干酪2.5%;样3添加成熟干酪,即添加成熟干酪5%;样4添加微胶囊酶,即蛋白风味酶微胶囊4.24%和脂肪酶微胶囊4.85%,所有样品在9℃成熟35d测定各项指标。

取样,将样品用刀片切割成约2×5mm的小块,然后装入小瓶内。(2)固定,加入2.5%、pH7.2戊二醛进行固定,并置于4℃冰箱中保存4h。(3)冲洗,用pH6.8磷酸缓冲液冲洗三次,每次10min。(4)脱水,分别用浓度为50%、70%、90%的乙醇脱水,每次10min;然后再用100%乙醇脱水三次,每次10min。(5)置换,100%乙醇二叔丁醇和纯叔丁醇各一次,每次各15min。(6)用冷冻干燥仪将样品进行冷冻干燥,大约4h。(7)粘样,将样品观察面向上,用导电胶带粘在扫描电镜样品台上。(8)镀膜,用离子溅射镀膜仪在样品表明镀上一层金属膜。镀金选择要观察的截面,保持观察面向上,电流控

制在 10~15 mA, 时间为 150 s, 镀金厚 150 Å。(9) 观察, 将镀金后的样品置于扫描电镜下观察。每个样品的测定重复 3 次。

1.4 统计分析

采用 SPSS 13.0 软件进行方差分析, 多重比较采用 Tukey's HSD 方法 ($P < 0.01$); 采用 Origin7.5 软件与 Microsoft Excel 软件作图。

2 结果与讨论

2.1 不同促熟方法对样品的流变学特性的影响

2.1.1 不同频率扫描对样品复数粘度的影响

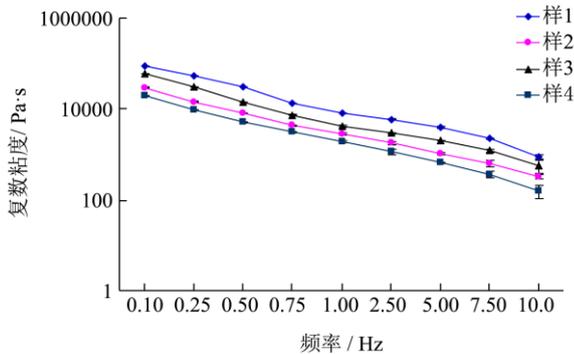


图 1 四种样品动态频率 (0.1 Hz~10 Hz) 扫描 (温度 5 °C, 应变 0.5%) 时复数粘度变化

Fig.1 Changes in complex viscosity during frequency sweeps (0.1 Hz~10 Hz) at a temperature of 5 °C and strain amplitude of 0.5% for cheddar samples made by different manufacturing processes

在温度为 5 °C, 应变 5% 条件下使用动态频率扫描 (0.1 Hz~10 Hz) 四种样品测定其复数粘度, 结果见图 1。由图 1 可以看出, 随着频率的增加, 四种样品的复数粘度逐渐极显著减小 ($P < 0.01$), 相同扫描频率时, 四种样品的复数粘度值样 1 > 样 3 > 样 2 > 样 4。在线性粘弹区内使用动态流变法测定不同样品的复数粘度, 动态频率扫描可以显示其不同质地特性^[9]。切达干酪在成熟过程中干酪质地不断变化, McSweeney 等人研究指出, 切达干酪在成熟过程中随着酪蛋白的水解度增加, 干酪的质地粘度、弹性和硬度等特性逐渐降低, 成熟期为 1 d 的干酪的粘度最高, 成熟度越高粘度越低^[11,12,13]。因此, 通过动态频率扫描测定切达干酪的复数粘度可以反映其成熟期间质地, 从流变学角度分析判断干酪成熟度。分析粘度数据结果可以看出, 在同一频

率时四种样品复数粘度值差异极显著 ($P < 0.01$), 样 4 的复数粘度相对最低, 样 1 复数粘度相对最高; 同一种干酪从成熟角度来分析, 可以看出使用微胶囊复合酶单独促熟的干酪样 4 在促熟过程中粘性降低, 其成熟度相对较高。

2.1.2 不同频率扫描对样品 G'值和 G''值的影响

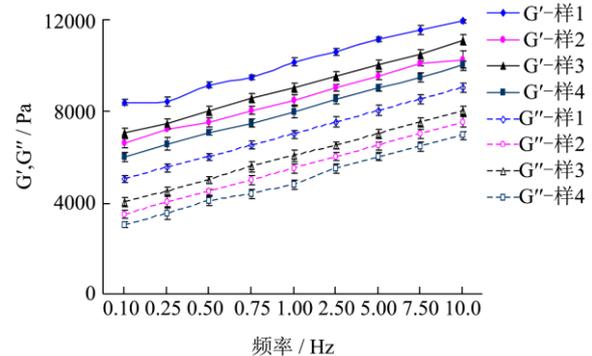


图 2 四种样品动态频率 (0.1 Hz~10 Hz) 扫描 (温度 5 °C, 应变 0.5%) 时 G' 值和 G'' 值变化

Fig.2 Changes in storage modulus and loss modulus during frequency sweeps (0.1 Hz~10 Hz) at a temperature of 5 °C and strain amplitude of 0.5% for cheddar samples made by different manufacturing processes

在温度为 5 °C, 应变 5% 条件下使用动态频率扫描 (0.1 Hz~10 Hz) 四种样品测定其 G'值和 G''值, 结果见图 2。由图 2 可以看出, 所有样品的 G'值都大于其 G''值, 说明四种样品的存在固态结构特性, 且随着扫描频率的增大, 其 G'值和 G''值极显著增加 ($P < 0.01$)。频率扫描可以很好的反映干酪内部网络结构中天然和典型的交互作用^[9], 如果外加应力的作用时间短时, 则蛋白质矩阵内部的交互作用力释放时间短, 所以频率越高动态模量的数值越高^[14], 切达干酪在成熟初期由于酪蛋白胶束之间交联作用较强, 形成了一个硬质的结构, 其在成熟的过程酪蛋白水解, 酪蛋白胶束之间交联作用变弱^[15], 利用流变仪测定不同频率时干酪样品的弹性模量 G'和粘性模量 G''来反映干酪内部蛋白质之间的交互作用强度, 进而分析出样品的蛋白质水解程度。通过图 2 可以看出, 没有快速成熟的样品 1 在相同测定条件下 G'值和 G''值相对较高, 由此我们可以推断得出结论, 干酪中蛋白质水解程度: 样 1 < 样 3 < 样 2 < 样 4, 说明切达干酪在蛋白风味酶微胶囊添加量为 4.24%时在出促熟过程中蛋白质水解程度相对最大, 样 2 的微胶囊酶添加量是样 4 的 50%, 同时辅助添加了成熟干酪, 蛋白水解程度也要高于成熟干酪单独作用的样 3 和对照组样 1。

2.1.3 动态温度扫描对样品 G'值和 G''值的影响

动态温度 (5~85 °C) 扫描四种样品的流变结果见图 3, 扫描频率 0.1 Hz, 应变 5%。由图 3 可以看出, 所有切达干酪样品的 G'值和 G''值都随着温度的升高而极显著降低 ($P < 0.01$), 说明动态扫描时温度变化对快速成熟干酪弹性模量和粘性模量影响显著。这主要的原因是由于切达干酪是一个弱粘弹性的固态物质, 其受温度影响显著且呈相关性变化 [9,15]。

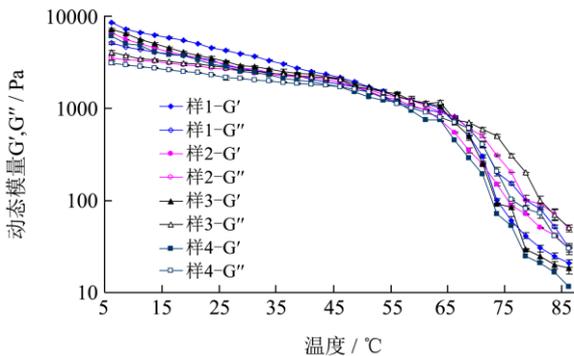


图 3 四种样品动态温度 (5~85 °C) 扫描 (扫描频率 0.1Hz, 应变 0.5%) 时 G' 和 G'' 变化

Fig.3 Changes in storage modulus and loss modulus during temperature sweeps (5°C~85°C) at a frequency of 0.1 Hz and strain amplitude of 0.5% for cheddar samples made by different manufacturing processes

在开始升温时所有样品的弹性模量 G'值极显著大于其粘性模量 ($P < 0.01$), 当温度达到一定值时四种样品的 G'值与 G''值会分别出现相等, 此时的温度被定义为样品开始熔化的温度, 即转化温度 [9,14], 也是指样品由固态向液态开始转变的温度, 在此温度后样 1、样 2、样 3 和样 4 的弹性模量 (G') 都小于粘性模量 (G''), 其转变温度分别为 37.5 °C、32.5 °C、35 °C 和 32.5 °C。在天然干酪质地中, 影响其转变温度的重要因素包括酪蛋白胶束之间作用力和其网络结构与脂肪球之间的作用力 [7], 其次, 成熟过程中当酪蛋白胶束水解, 其网络与脂肪之间的作用力逐渐减小, 进而也影响干酪的转化温度变化, 脂肪被部分水解也是造成这个原因的另一个因素 [7]。分析结果可以推测结果, 样品 1 酪蛋白胶束之间作用力受到蛋白酶水解的影响相对较弱, 脂肪水解而引起脂肪球与蛋白网络之间作用力减弱程度相对较小; 样品 4 和样品 2 由于蛋白酶水解、脂肪水解而引起的酪蛋白交互作用力和脂肪与蛋白网络之间作用力的减弱程度相对较大, 且二者之间差异极不显著 ($P > 0.01$)。

2.1.4 动态温度扫描对样品阻尼因数 (tan δ) 的影响

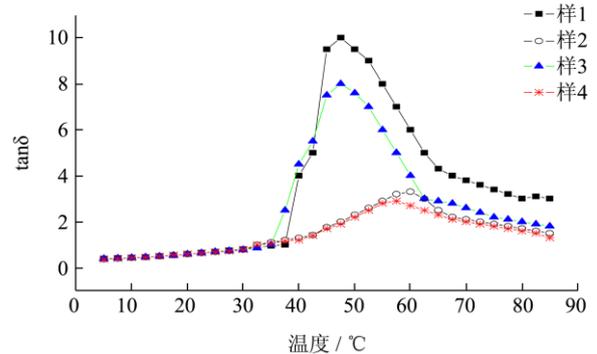


图 4 四种样品动态温度 (5~85 °C) 扫描 (扫描频率 0.1Hz, 应变 0.5%) 时 tan δ 变化

Fig.4 Changes in damping factor (tan δ) during temperature sweeps (5 °C ~85 °C) at a frequency of 0.1 Hz and strain amplitude of 0.5% for cheddar samples made by different manufacturing processes

测定干酪的阻尼因数 tan δ (G'/G'') 数值可以反映其的熔化性 [9]。图 4 显示的是扫描频率 0.1 Hz、应变 0.5% 和温度为 5~85 °C 时, 四种不同促熟技术制备的样品切达干酪的 tan δ 数值变化情况。由图 4 可以看出, 四种样品的 tan δ 随着温度增加变化显著 ($P < 0.01$), 其数值先增加, 当动态扫描温度达到 50~60 °C 时样品的 tan δ 最大值, 随后数值逐渐减小。分析图 3 已经得出四种干酪样品的固液态转变温度不同, 范围在 32.5 °C~37.5 °C, 在此温度后属于干酪中脂肪开始熔化, 但是脂肪熔化所导致的干酪熔化还取决于干酪中酪蛋白胶束之间的交互作用力强, 作用力强熔化性差, 反之亦然 [7]; 分析图 4 的结果可以看出, 当温度小于 38 °C 时, 四种样品的 tan δ 数值差异极不显著 ($P > 0.01$), 说明在此温度范围内, 四种干酪中的酪蛋白之间交互作用力差异不明显。当动态扫描温度达到 50~60 °C 时, 样品 1 的 tan δ 值最高, 样品 2 与样品 4 的 tan δ 值最低且差异极不显著 ($P > 0.01$), Lucey 等人指出, 较低的 tan δ 可能反映干酪内部胶体磷酸钙 (CCP) 的溶解和 α_{s1} -酪蛋白的裂解作用的增强 [7], 在干酪成熟过程中 CCP 的溶解和酪蛋白的裂解是由于蛋白酶存在对酪蛋白的水解作用 [12], 说明四种干酪样品中, 样品 1 干酪酪蛋白胶束之间交互作用力相对最大, 样品 2 和样品 4 相对最小、CCP 的溶解和酪蛋白的裂解相对最大。同时 tan δ 反映干酪的熔化性, 说明使用样品 2 和样品 4 促熟干酪的熔化性相似, 且强于样品 3 和对照样品 1。当温度大于 70 °C 时, 由于干酪基本熔化所以四种样品的 tan δ 值降低。

2.2 不同促熟方法对样品的微观结构的影响

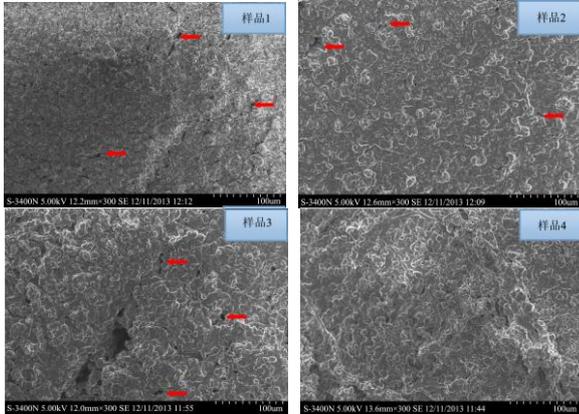


图5 四种样品电镜扫描图片

Fig.5 SEM micrographs of cheddar samples made by different processing methods

注：红色箭头指机械孔洞。

图5是四种干酪样品的SEM扫描图片,由图5可以看出,四种干酪的SEM观测到的结构中“机械孔洞”数量和大小明显不同。Banks指出,机械孔洞是切达干酪加工中的一个质地缺陷,它是干酪在压榨过程中形成的不规则孔洞,在新鲜干酪、早期成熟或有成熟缺陷的切达干酪中较为常见,如果这个缺陷较为严重即孔洞较多,则切达干酪会表现为易断裂的质地缺陷,缺乏韧性^[11]。切达干酪在成熟初期都会出现存在少量机械小孔洞的缺陷,随着干酪成熟它们会逐渐消失,干酪质地也变得富有弹性^[11],所以可以通过机械孔洞数量和大小来反映切达干酪向成熟质地变化的情况。由图5可以看出,对样品1和样品3中机械孔洞数量多且较大,样品2次之,样品4几乎没有机械孔洞,可以说明四种样品在不同促熟工艺条件下,促熟效果对结构的影响明显,样品4的促熟后的质地相对最好。

3 结论

通过对不同促熟方法制备的切达干酪的流变学和微观结构进行分析,研究发现在动态频率0.1 Hz~10 Hz扫描时,随着扫描频率的增加,四种样品的复数粘度极显著降低,其 G' 和 G'' 值极显著增加($P<0.01$),相同扫描频率时,四种样品的复数粘度值样1样3>样2>样4,即微胶囊复合酶单独促熟干酪样4在促熟过程中粘性质地降低,其成熟度相对较高。扫描温度变化对快熟干酪弹性模量和粘性模量影响极显著($P<0.01$),且随着温度升高

G' 和 G'' 值降低,四种样品的转变温度分别为37.5℃、32.5℃、35℃和32.5℃($G'=G''$),在此温度后所有样品的 G' 都小于 G'' ;四种样品的 $\tan \delta$ 随着温度增加变化极显著($P<0.01$),当温度为50~60℃时样品的 $\tan \delta$ 值增加到最大,随后逐渐减小,说明不同促熟方法对于干酪酪蛋白之间、脂肪之间的作用力影响显著,进而对于干酪的熔化性影响明显。所有样品的微观结构中“机械孔洞”数量和大小明显不同,样1和样3中机械孔洞数量多且较大,样2次之,样4几乎没有机械孔洞,说明不同促熟工艺条件对结构的影响明显,样4的促熟后的质地相对最好。

参考文献

- [1] Mamdouh El-Bakry, Jeremiah Sheehan. Analysing cheese microstructure: A review of recent developments [J]. Journal of Food Engineering, 2014, 125: 84 - 96
- [2] J A Hannon, K N Kilcawley, M G Wilkinson, et al. Production of ingredient-type cheddar cheese with accelerated flavor development by addition of enzyme-modified cheese powder [J]. Journal of Dairy Science, 2006, 89: 3749 - 3762
- [3] Anjani Kavya. Microencapsulation of flavor-enhancing enzymes for acceleration of cheddar cheese ripening [D]. New South Wales: University of Western Sydney, 2007
- [4] 苗颖,赵征.拉伸温度对纤丝干酪流变学特性及微观结构的影响[J].现代食品科技,2013,29(10):2358-2362
MIAO Ying, ZHAO Zheng. Effect of stretching temperature on rheological characteristics and microstructure of string cheese [J]. Modern Food Science and Technology, 2013, 29(10): 2358-2362
- [5] 冯文燕,尹长林,黄珊珊,等.非成熟Mozzarella干酪的品质研究[J].现代食品科技,2011,27(2):158-161
FENG Wen-yan, YIN Chang-lin, HUANG Shan-shan, et al. Investigation of characteristics on non-ripening Mozzarella cheese [J]. Modern Food Science and Technology, 2011, 27(2): 158-161
- [6] M A Murtaza, N Huma, A Sameen, et al. Texture, flavor, and sensory quality of buffalo milk Cheddar cheese as influenced by reducing sodium salt content [J]. Journal of Dairy Science, 2014, 97(11): 6700-6707
- [7] J A Lucey, M E Johnson, D S Horne. Perspectives on the basis of the rheology and texture properties of cheese [J]. Journal of Dairy Science, 2003, 86(9): 2725-2743
- [8] 张建强,刁静静,张丽萍,等.一种促熟切达干酪制备方法:

- 中国,ZL201310273448.6[P] 2015.02.04
- ZHANG Jian-qiang, DIAO Jin-jin, ZHANG Li-ping, et al. Manufacturing process for accelerated ripening Cheddar cheese: China, ZL201310273448.6 [P] 2015.02.04
- [9] Seyed H Hosseini-Parvar, Lara Matia-Merino, Matt Golding. Effect of basil seed gum (BSG) on textural, rheological and microstructural properties of model processed cheese [J]. Food Hydrocolloids, 2015, 43: 557-567
- [10] Zhang Jianqiang, Li Hao, Bian Chun, et al. Effect of sodium chloride on meltability of mozzarella cheese [J]. Journal of Northeast Agricultural University (English Edition), 2014, 21(3): 68-75
- [11] P L H McSweeney. Cheese problem solved [M]. England: CRC Press, 2007
- [12] P F Fox, P L H McSweeney. Cheese: chemistry, physics and microbiology, Third edition (vol.1) [M]. London: Academic Press, 2004
- [13] Edward B Muliawan, Savvas G Hatzikiriakos. Rheology of mozzarella cheese [J]. International Dairy Journal, 2007, 17(9): 1063-1072
- [14] Imtiaz Hussain, Alistair S Grandison, Alan E Bell. Effects of gelation temperature on Mozzarella-type curd made from buffalo and cows' milk. 1: Rheology and microstructure [J] Food Chemistry, 2012a, 134(3): 1500-1508
- [15] Mounsey J S, O' Riordan E D. Modification of imitation cheese structure and rheology using pre-gelatinised starches [J]. European Food Research and Technology, 2008d, 226(5), 1039-1046