

拉伸温度对纤丝干酪流变学特性及微观结构的影响

苗颖^{1,2}, 赵征¹

(1. 天津科技大学教育部食品营养与安全重点实验室, 天津 300457)

(2. 天津农学院食品科学系, 天津市农副产品深加工技术工程中心, 天津 300384)

摘要: 用小型单螺杆拉伸机制作纤丝干酪, 研究拉伸温度对纤丝干酪流变学性质和微观结构的影响。扫描电镜观察结果表明, 干酪凝块经过拉伸过程后由无定型的三维结构转变为近乎平行排列的线性纤维状结构, 拉伸温度越高蛋白质网络结构越致密。这一结果与通过离心法测定纤丝干酪可榨乳清含量结果一致, 说明经过热烫拉伸处理后酪蛋白矩阵持水力增大, 且拉伸温度越高酪蛋白矩阵持水力越大。干酪从 25 °C 升温至 80 °C 的动态流变学温度扫描结果表明, 拉伸温度低于 50 °C 时制作的纤丝干酪加热后流变学性质不稳定。干酪从 0.1~10 Hz 动态流变学频率扫描结果表明, 纤丝干酪表现出较强的粘弹性以及剪切稀化特性, 且随着拉伸温度的升高, 这种特性表现的愈加明显。TPA 分析结果表明, 拉伸温度对纤丝干酪硬度影响最显著。

关键词: 纤丝干酪; 拉伸温度; 流变学特性; 微观结构

文章编号: 1673-9078(2013)10-2358-2362

Effect of Stretching Temperature on Rheological Characteristics and Microstructure of String Cheese

MIAO Ying^{1,2}, ZHAO Zheng¹

(1. Key Laboratory of Food Nutrition and Safety, Ministry of Education, Tianjin University of Science and Technology Tianjin 300457, China) (2. Department of Food Science, Tianjin Engineering and Technology Research Center of Agricultural Products Processing, Tianjin Agricultural University, Tianjin 300384, China)

Abstract: String cheeses were provided by a small-scale single screw extruder, and the effect of stretching temperature on the rheological characteristics and microstructure of string cheese was observed in this research. Scanning electron microscopy of string cheese indicated that cheese microstructure changed from amorphous three-dimensional into a near-linear parallel fibrous structure after stretching, which exhibited a more dense protein network structure at higher temperature. This microstructural change was consistent with a reduction in the level of serum expressed by centrifugation and suggested that after the stretching treatment the water holding capacity of the casein matrix increased with the rise of temperature. Dynamic measurement of the viscoelastic changes on heating the cheese from 25 to 80 °C showed that rheological properties of string cheese were unstable below 50 °C. Dynamic measurement of the viscoelastic changes on the string cheese from 0.1~10 Hz frequency sweep displayed that it had stronger viscoelastic and shear thinning properties, and the performance was more obvious with increasing stretching temperature. TPA results revealed that cheese hardness was affected by the stretching temperature significantly.

Key words: string cheese; stretching temperature; rheological characteristics; microstructure

Mozzarella 干酪是起源于意大利的一种淡味干酪, 在世界上消费量仅次于 Cheddar 干酪的干酪产品, 主要用于方便食品和儿童干酪食品。在中国, 东西方饮食文化不断的交流, Mozzarella 干酪随着比萨饼的流行, 成为中国干酪消费的主要品种, 被越来越多的消费者接受。纤丝干酪是 Mozzarella 类干酪的一种,

收稿日期: 2013-06-03

基金项目: “十一五” 国家科技支撑计划项目 (2006BAD04A06)

作者简介: 苗颖 (1978-), 女, 博士, 副教授, 研究方向: 农产品贮藏与加工技术

通讯作者: 赵征 (1949-), 男, 教授, 博士生导师, 研究方向: 乳品科学

热烫拉伸处理是其形成鸡胸状蛋白纤维的关键工艺, 由于纤丝干酪进行热烫拉伸处理时热烫温度较高, 因此其成熟时间短, 制作周期短, 制作完成后即可以用手撕下干酪的纤维直接食用, 而且口味柔和清淡, 采用真空包装, 保质期长, 作为休闲食品直接食用, 具有较高的附加值。近年来, 范贵生等研究了拉丝型干酪柠檬酸化法工艺^[1], 艾启俊等研究了发酵和凝乳条件在拉丝型干酪中的应用^[2], 罗洁等研究了乳化盐对 Mozzarella 干酪功能特性的影响^[3], 郭媛等研究了堆叠 pH 值对 Mozzarella 干酪融化特性的影响^[4], Michael 等研究了不同脂肪含量的 Mozzarella 干酪的

流变学特性及微观结构的不同^[5], Edvard 对测定 Mozzarella 干酪的流变学特性的不同方法进行了集中的研究^[6], Ciara 等研究了高压处理对 Mozzarella 干酪流变学及功能特性的影响^[7]。关键工艺热烫拉伸温度对纤丝干酪流变学特性及微观结构的影响研究较少,这可能是由于纤丝干酪小规模生产时一般进行手工拉伸,拉伸温度不易控制,拉伸温度过低凝乳颗粒得不到充分融化,不易形成线性蛋白纤维结构,拉伸温度过高,白色乳浆析出过多,干酪成品硬度较高。本实验用课题组自制的小型单螺杆拉伸机制作纤丝干酪,在拉伸温度对纤丝干酪流变学特性、质构特性及微观结构的影响方面进行了深入研究,旨在为今后纤丝干酪的大型生产制造提供理论指导。

1 材料与方法

1.1 原料

原料乳,购自塘沽奶牛养殖场;TCC-3直投式菌种,丹麦科汉森有限公司;Stamix1150凝乳酶,丹麦科汉森有限公司,含质量分数50%牛胃蛋白酶和质量分数50%小牛皱胃酶,酶活力1070 U/g。

1.2 主要仪器和设备

JT201N型电子天平,上海精天电子仪器有限公司;FE20型酸度计,梅特勒-托利多仪器有限公司;DZ400-JO型多功能气调封口机,温州中聊包装机械有限公司;L420台式高速平衡离心机,北京雷勃尔离心机有限公司;TUST800型单螺杆干酪拉伸机(Φ57 mm×300 mm),天津科技大学自制;HAAKE MARS III型旋转流变仪,德国Thermo Electron公司;TA-XT2i质构分析仪,英国Stable Micro System公司;SU1510扫描电子显微镜,日本HITACHI公司。



图1 TUST800型单螺杆干酪拉伸机

Fig.1 TUST800 Single Screw Extruder

1.3 纤丝干酪工艺流程

新鲜牛乳→过滤→巴氏杀菌→冷却→加发酵剂、CaCl₂→凝乳酶凝乳→切割→加热收缩→排乳清→堆酿→加盐→热烫

拉伸→成型→冷却→包装→成品^[8]

拉伸机夹套温度分别设定为70℃、80℃、90℃,即纤丝干酪成品分别为BT70、BT80、BT90,未经拉伸的新鲜凝块为FC。

1.4 纤丝干酪可榨乳清质量分数的测定

称取15g左右样品于离心管中,在25℃室温12500×g条件下离心75min,弃去上清液并用滤纸吸干离心管壁残留水分的,最后计算可榨乳清占15g样品量的百分比,即代表干酪持水力^[9]。

$$\text{可榨乳清质量分数 (\%)} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\%$$

注: m_1 -离心前样品质量, g; m_2 -离心后样品质量, g。

1.5 流变特性的测定

选用直径20mm的不锈钢平板探头,平板与底面的间隙为1mm,采用小振幅振荡模式,扫描频率0.04 Hz,温度从25℃升温至80℃,升温速率5℃/min,测定加热过程中样品的流变特性;频率扫描,应变0.1%,温度25℃,频率从0.1~10 Hz进行扫描^[10]。每个样品的测定重复两次。

1.6 TPA分析纤丝干酪的质构特性

将干酪样品切割为2cm的正方体,放置于压缩盘上,纤维方向垂直于压缩盘,所有样品取样后至测试前统一放置于0~4℃冰箱中以防止温度对产品质地产生影响。每个样品取4~6个平行样。

质构仪参数设置:测试前探头下降速度5.0 mm/s;测试速度1.0 mm/s;测试后探头回程速度5.0 mm/s;下压变形40%;触发力值20 g;探头类型P/35^[11]。

1.7 扫描电镜观察(SEM)

干酪样品分别垂直纤维方向(横向)和纤维方向(纵向)切片,加入质量分数2.5%的戊二醛固定化,放置冰箱中冷藏过夜,从冰箱取出用pH 7.3的磷酸盐缓冲液冲洗三次每次10 min,分别用体积分数为10%、20%、30%、50%、70%、90%、100%的乙醇脱水,每次15 min,氯仿脱脂2 h,间隔摇晃^[12]。最后冷冻干燥,粘台,镀金,观察,电压15 kV,横向放大倍数600×,纵向放大倍数200×。

1.8 数据处理

试验数据用STATISTIX 8.1软件进行处理,试验数据采用完全随机设计方差分析,均数之间采用LSD多重比较进行差异显著性分析, $P < 0.05$ 为差异有统计

学意义。

2 结果与讨论

2.1 拉伸温度对纤丝干酪可榨乳清含量影响

表 1 不同拉伸温度纤丝干酪的可榨乳清含量

Table 1 Expressible serum of string cheese with different stretching temperature

测定项目	FC	BT70	BT80	BT90
可榨乳清质量分数/%	21.41±0.28 ^a	18.45±0.07 ^{ab}	14.80±0.80 ^{bc}	11.42±1.80 ^c

注：标有不同小写字母者表示组间差异显著 (P<0.05)，标有相同小写字母者表示组间差异不显著 (P>0.05)。

可榨乳清含量代表干酪的持水力，可榨乳清质量分数越低，表明干酪的持水力越高。由表 1 可以看出，随着拉伸温度升高，纤丝干酪可榨乳清质量分数下降，说明干酪的持水力增强。纤丝干酪持水力大小依次为 BT90>BT80>BT70>FC。凝块与 BT70、BT70 与 BT80、BT80 与 BT90 之间差异不显著，而凝块与 BT80、BT90 之间差异显著。这可能是由于热烫拉伸过程中温度升高凝块融合，促进乳清排出 pH 值降低，使酪蛋白胶束内部结构减弱水合作用增强，进而影响了酪蛋白与水分子的结合状态发生变化引起的^[3]。

2.2 拉伸温度对干酪动态流变学特性影响

2.2.1 动态温度扫描

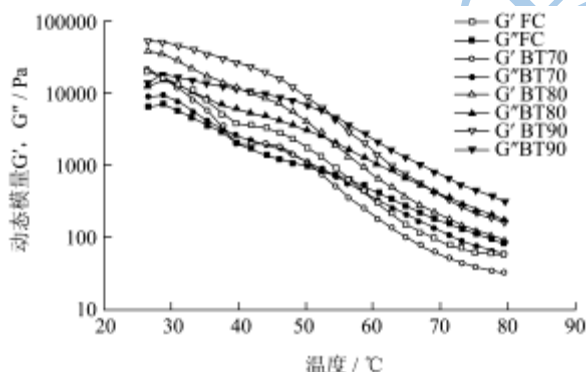


图 2 不同拉伸温度纤丝干酪动态温度扫描

Fig.2 Temperature -G',G'' sweep curve of cheese

G'表示样品的弹性(储能)模量，G''表示样品的黏性(损失)模量。由图 2 可以看出，随着加热温度的上升，不同拉伸温度的干酪样品的 G'、G'' 均呈下降趋势，表明蛋白连接的破坏和蛋白矩阵的弱化^[5]。对于 FC、BT80、BT90 样品来说，当加热温度上升到 50 °C 左右之前，样品的弹性模量始终大于其黏性模量，加热温度上升到 50 °C 之后，样品的黏性模量超过其弹性模量，说明了干酪样品由类固态相向类液态

相的转变；而 BT70 样品来说，G'、G'' 曲线有两处交点，用数显温度计测定 BT70、BT80、BT90 样品拉伸机的出口温度分别为 47.9 °C、55.3 °C、67.8 °C，说明 BT70 样品拉伸温度较低，干酪凝块未形成良好塑性就进行强烈拉伸，破坏了蛋白纤维结构的形成^[4]，进而影响了干酪成品的弹性模量、黏性模量。

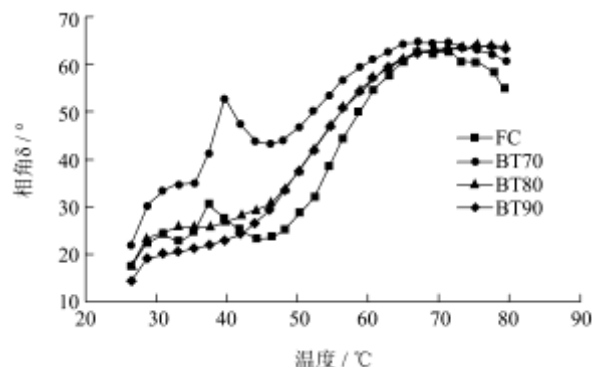


图 3 拉伸温度对纤丝干酪相角 δ 的影响

Fig.3 Temperature -tangle sweep curve of cheese

拉伸温度对纤丝干酪相角 δ 的影响如图 3 所示。

相角 $\delta = \tan^{-1}(G''/G')$ ，随着加热温度的上升，不同拉伸温度干酪样品的 δ 均呈上升趋势，表明纤丝干酪由类固态相向类液态相的转变，融化性不断增强。FC 和 BT70 样品的 δ 在 38 °C 左右时都有一个小峰，是由于脂肪融化引起的；而 BT80 和 BT90 样品在 38 °C 左右无明显峰形，说明 BT80、BT90 干酪样品与 BT70、凝块脂肪晶体数量及蛋白网络结构存在差别。当加热温度达到 46 °C 左右时，四个干酪样品 δ 均显著上升，表明干酪中脂肪不断融化，酪蛋白矩阵流动性不断增加；当加热温度上升到 75 °C 左右时，δ 达到顶峰，表明干酪的完全融化^[6]。

2.2.2 频率扫描

如图 4 所示，在 25 °C 时，不同拉伸温度制作的纤丝干酪的弹性模量 G' 均大于其黏性模量 G''，且 G' 和 G'' 在 0.1~10 Hz 扫描范围内随着频率的增加均呈上升趋势，表明在 25 °C 时不同拉伸温度制作的纤丝干酪均表现为黏弹性固态行为^[4]。

由图 4 可知，BT90 G'>BT80 G'>FC G'>BT70 G'，BT90 G''>BT80 G''>FC G''>BT70 G''，说明热烫拉伸处理能显著改变纤丝干酪的黏弹流变学特性。经过热烫拉伸后，BT70 的 G'和 G'' 低于未经拉伸的 FC 的 G'和 G'' 进一步说明了 70 °C 的拉伸温度过低，干酪凝块在其中没有形成良好的塑性即被强烈拉伸，导致蛋白纤维断裂，影响了干酪的 G'和 G''；BT90 G'>BT80 G'说明拉伸温度越高蛋白纤维结构越致密，这可能是与热烫拉伸过程中部分水分和脂肪流失，酪

蛋白纤维束间的脂肪和乳浆含量减少程度相关^[7,15]。

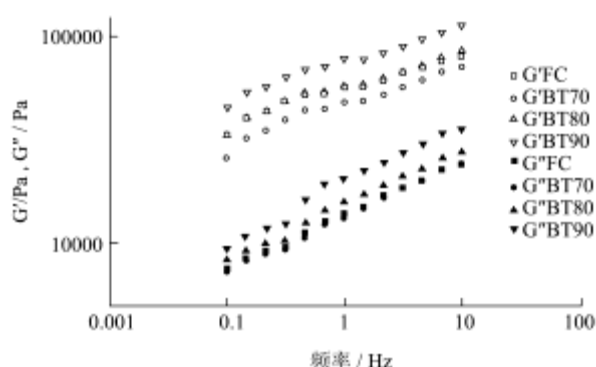


图4 不同拉伸温度纤丝干酪的频率扫描

Fig.4 Frequency-G',G'' sweep curve of cheese

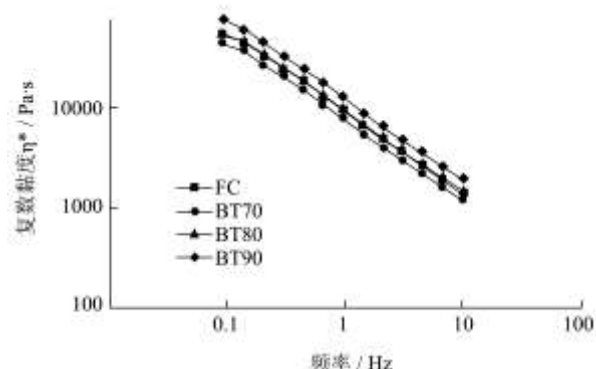


图5 拉伸温度对纤丝干酪复数黏度的影响

Fig.5 Frequency-complex viscosity sweep curve of cheese

拉伸温度对纤丝干酪复数黏度的影响如图5所示。由图5可知，不同拉伸温度制作的纤丝干酪的复数黏度在0.1~10 Hz扫描范围内均呈下降趋势，表明在25℃时不同拉伸温度制作的纤丝干酪均存在高剪切稀化现象^[16]；且 $BT90\eta^* > BT80\eta^* > FC\eta^* > BT70\eta^*$ ，说明BT70干酪样品的蛋白质网络结构弱于未经拉伸的FC的网络结构，BT90的蛋白质网络结构最致密。

2.3 TPA 分析

表2 不同拉伸温度纤丝干酪的TPA分析

Table 2 TPA analysis of string cheese with different stretching temperature

Samples	Hardness/g	Springiness	Cohesiveness	Gumminess
FC	553.7±48.4 ^c	0.94±0.04 ^a	0.75±0.02 ^{ab}	417.2±42.7 ^{bc}
BT70	367.9±19.6 ^d	0.89±0.02 ^a	0.69±0.02 ^b	255.2±18.7 ^c
BT80	863.0±21.9 ^b	0.93±0.02 ^a	0.77±0.04 ^{ab}	603.4±124.3 ^b
BT90	1657.2±70.0 ^a	0.93±0.03 ^a	0.78±0.03 ^a	1288.4±106.3 ^a

注：标有不同小写字母者表示组间差异显著(P<0.05)，标有相同小写字母者表示组间差异不显著(P>0.05)。

表2为不同拉伸温度制作的纤丝干酪的TPA分析结果。由表2可以看出，硬度方面，BT90硬度>BT80硬度>FC硬度>BT70硬度，三者差异显著；弹性方面，

BT70样品弹性最小，但三者差异不显著；内聚性方面，BT90内聚性>BT80内聚性>FC内聚性>BT70内聚性，BT90内聚性与BT70内聚性差异显著，BT70内聚性与BT80内聚性和FC内聚性差异不显著；黏性方面，BT90黏性>BT80黏性>FC黏性>BT70黏性，BT90黏性、BT80黏性和BT70黏性差异显著，FC黏性与BT80黏性和BT70黏性差异不显著。说明拉伸温度对纤丝干酪硬度影响最大。

2.4 拉伸温度对纤丝干酪微观结构的影响

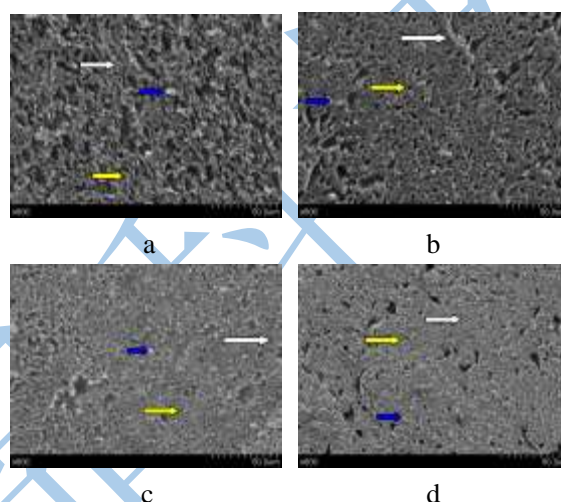


图6 纤丝干酪横向扫描电镜图片

Fig.6 Scanning electron vertical micrographs of string cheese

注：图中a、b、c、d分别表示FC、BT70、BT80、BT90的横向扫描照片。白色箭头指的是光滑的蛋白矩阵，黄色箭头指的是脂肪球逸出的孔洞，蓝色箭头指的是嗜热链球菌。

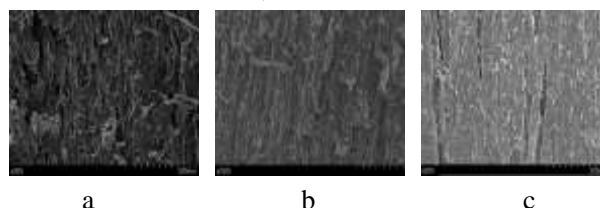


图7 纤丝干酪纵向扫描电镜图片

Fig.7 Scanning electron parallel micrographs of string cheese

注：图中a、b、c分别表示BT70、BT80、BT90的纵向扫描照片。

由图6a可以看出，拉伸前蛋白质网络结构比较疏松，网格间空隙比较大，凝块结构没有规则。由图6b、c、d可以看出，热烫拉伸过程后，蛋白质网络结构变得致密，随着拉伸温度升高，脂肪逸出孔洞数量减少，说明拉伸温度升高水分和脂肪流失量增加，副酪蛋白纤维间的脂肪球、乳浆和嗜热链球菌量下降^[5]。

由图6a和图7a、b、c可以看出，经过热烫拉伸处理以后，干酪凝块由无定型的三维结构转变为近乎平行排列的线性纤维状结构，并把脂肪球、乳浆和乳

酸菌缩聚成柱状物包裹其中,分割了副酪蛋白纤维。但 BT70 干酪样品副酪蛋白纤维呈断裂状,说明 BT70 干酪样品拉伸温度较低,干酪凝块未能形成良好的塑性,且经过强烈的拉伸将导致干酪凝块破碎,反而降低了干酪成品的一些功能特性。BT90 与 BT80 样品相比,在热烫拉伸过程中干酪脂肪与水分流失量较多,形成的副酪蛋白纤维结构更致密^[17]。

3 结论

3.1 拉伸温度对纤丝干酪持水力有明显影响,与未经拉伸的凝块 FC 相比,拉伸温度越高干酪的持水力越强,而且凝块与 BT80、BT90 之间持水力差异显著,但凝块 FC 与 BT70、BT70 与 BT80、BT80 与 BT90 之间持水力差异不显著。

3.2 热烫拉伸处理显著改变了纤丝干酪的黏弹流变学特性。BT80、BT90 干酪样品(干酪在拉伸机出口温度达到 55 °C 以上)表现出较强的黏弹性以及剪切稀化特性,复数黏度也有所增加;BT70 干酪样品(在拉伸机出口温度为 47.9 °C)的黏弹性和复数黏度小于未经拉伸的凝块 FC,说明拉伸温度过低,破坏了纤丝干酪的纤维结构的形成。

3.3 经过热烫拉伸处理以后,BT80、BT90 干酪样品由无定型的三维结构转变为近乎平行排列的线性纤维状结构,蛋白质网络结构变得致密;但 BT70 干酪样品副酪蛋白纤维呈断裂状,说明 BT70 干酪样品拉伸温度较低,干酪凝块未能形成良好的塑性,且经过强烈的拉伸将导致干酪凝块破碎,反而降低了干酪成品的一些功能特性。

参考文献

- [1] 范贵生,白英,赵丽芹.拉丝型干酪柠檬酸化法工艺研究[J].内蒙古农业大学学报,2003,24(2):105-107
Fan G S, Bai Y, Zhao L Q. Study on the Procedure of Lactic Acid Fermentation in Producing of Pasta Filata Cheese [J]. Journal of Inner Mongolia Agricultural University, 2003, 24(2): 105-107
- [2] 艾启俊,徐艺青,莽步云.发酵和凝乳条件在拉丝型干酪中的应用研究[J].农产品加工学刊,2005,9:100-106
Ai Q J, Xu Y Q, Mang B Y. Studies on Application of Culture Starter and Rennet of Mozzarella Cheese for Pizza [J]. Academic Periodical of Farm Products Processing, 2005, 9: 100-106
- [3] 罗杰,王芳,任发政,等.乳化盐对Mozzarella干酪功能特性的影响[J].农业机械学报,2011,42(8):138-142
Luo J, Wang F, Ren F Z, et al. Effects of Emulsifying Salts on

- Functionality of Mozzarella Cheese [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2011, 42(8): 138-142
- [4] 郭媛,郭慧媛,王芳,等.堆叠pH值对Mozzarella干酪熔化特性的影响[J].农业机械学报,2011,42(3):156-160
Guo Y, Guo H Y, Wang F, et al. Effect of Milling pH Value on Mozzarella Cheese Meltability[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2011, 42(3): 156-160
- [5] Michael H Tunick, Kevin L Mackey, James J Shieh, et al. Rheology and microstructure of low-fat Mozzarella cheese [J]. International Dairy Journal, 1993, 3: 649-662
- [6] Edvard Budi Muliawan. Rheology and processing of Mozzarella cheese [D]. The University of British Columbia, 2008
- [7] Ciara E O'Reilly, Patrick M Murphy, Alan L Kelly, et al. The effect of high pressure treatment on the functional and rheological properties of Mozzarella cheese [J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2002, 3: 3-9
- [8] Joseph Yun, David M Barbano, Paul S Kindstedt. Mozzarella cheese: impact of pH on chemical composition and proteolysis [J]. Journal of Dairy Science, 1993, 76(12):3629-3638
- [9] M I Kuo, S Gunasekaran, M Johnson, et al. Nuclear magnetic resonance study of water mobility in pasta filata and non-pasta filata Mozzarella [J]. Journal of Dairy Science, 2001, 84(9):1950-1958
- [10] Chinthu T Udyarajan, David S Home, John A Lucey. Use of time-temperature superposition to study the rheological properties of cheese during heating and cooling [J]. International Journal of Food Science and Technology, 2007, 42: 686-698
- [11] 刘小玲,唐辉,李全阳,等.干酪的质构与其成分的相关性初探[J].广西大学学报自然科学版,2009,34(3):372-376
Liu X L, Tang H, Li Q Y, et al. Exploring Correlation of Texture and its Composition of Cheese [J]. Journal of Guangxi University: Nat Sci Ed, 2009, 34(3): 372-376
- [12] Mariadelos Angles Colin-cruz, Octavio Dublan-garcia, Angelica Espinoza-ortega, et al. The effect of varying fat content on the microstructure of Oaxaca cheese, a typical pasta filata cheese [J]. International journal of dairy technology, 2012, 64(1): 71-80
- [13] 范丽芳,王维克.比萨干酪工艺及其功能特性分子基础[J].中国乳品工业,2010,38(6):30-35
Fan L F, Wang W K. Molecular Basis of Pizza Cheese Technology and Its Functionality [J]. Dairy Industry, 2010, 38(6): 30-35

- [14] 雷永刚,郑茵,李理.微射流处理对发酵豆乳流变学特性及微观结构的影响[J].现代食品科技,2013,29(2):251-255
Lei Y G, Zheng Y, Li L. Effect of Microfluidization Treatment on Rheological Characteristics and Microstructure of Soy Yogurt [J]. Modern Food Science and Technology, 2013, 29(2): 251-255
- [15] Chinthu T Udyarajan, David S Home, John A Lucey. Use of time-temperature superposition to study the rheological properties of cheese during heating and cooling [J]. International Journal of Food Science and Technology, 2007, 42: 686-698
- [16] 王晓园,杨晓泉,朱建华.大豆蛋白组分与K-卡拉胶混合凝胶的流变学研究[J].现代食品科技,2008,24(6):501-505
Wang X Y, Yang X Q, Zhu J H. Rheological Properties of Soybean Glycinin/ κ -carrageenan Gel [J]. Modern Food Science and Technology, 2008, 24(6): 501-505
- [17] 文旭娟,孟德勇,李永青,等.脂肪质量分数对低脂Mozzarella干酪微观结构的影响[J].中国乳品工业,2009,37(9):11-13
Wen X Y, Meng D Y, Li Y Q, et al. Influence of Fat Contents on Microstructure of Low-fat Mozzarella Cheese [J]. Dairy Industry, 2009, 37(9): 11-13

现代食品科技