

# 脱脂乳粉非酶褐变影响因素的实验研究

詹世平<sup>1</sup>, 白巨娟<sup>2</sup>, 张欣华<sup>1</sup>, 陈理<sup>1</sup>, 孙红艳<sup>1</sup>

(1. 大连大学, 辽宁大连 116622) (2. 大连理工大学, 辽宁大连 116023)

**摘要:** 在食品、饮料、营养品、医药等行业广泛涉及非晶态粉体产品, 这些粉体产品的非酶褐变, 会严重影响产品质量。本文对脱脂乳粉的非酶褐变特性进行了实验研究; 考查了水分活度、贮藏温度、储藏时间和玻璃化转变温度等参数对脱脂乳粉非酶褐变的影响。结果表明: 随着水分活度、贮藏温度、贮藏时间以及贮藏温度 T 与脱脂乳粉的玻璃化转变温度 T<sub>g</sub> 间的差值(T-T<sub>g</sub>)的增加, 脱脂乳粉非酶褐变指数显著增大; 脱脂乳粉应在较低水分活度(例如 0.3 以下)和较低温度(例如 40 °C 以下)下贮藏, 以延长其货架寿命。

**关键词:** 脱脂乳粉; 非酶褐变; 玻璃化转变

中图分类号: TS252.1; 文献标识码: A; 文章编号: 1673-9078(2007)02-0001-04

## Study on the Non-enzymatic Browning of Skim Milk Powder

ZHAN Shi-ping<sup>1</sup>, BAI Ju-juan<sup>2</sup>, ZHANG Xin-hua<sup>1</sup>, CHEN Li<sup>1</sup>, SUN Hong-yan<sup>1</sup>

(1.Dalian University, Dalian 116622, China) (2.Dalian University of Technology, Dalian 116023, China)

**Abstract:** The quality of amorphous powders, which are widely involved in many industries such as food, drinking, nutrient and medicine, could be greatly affected by the non-enzymatic browning. In this paper, the non-enzymatic browning of skim milk powder were experimentally studied and the effects of several factors such as water activity, storage temperature T, storage time and glass transition temperature T<sub>g</sub> on the non-enzymatic browning of skim milk powder were examined. The results showed that the non-enzymatic browning indexes markedly increased with the increase of water activity, storage temperature, storage time and (T-T<sub>g</sub>). The skim milk powder should be stored under the conditions of low water activity (e.g. less than 0.3) and low temperature (e.g. below 40 °C) in order to prolong its shelf life.

**Key words:** skim milk; non-enzymatic browning; glass transition

### 1 前言

在食品、饮料、医药、化肥等行业中, 广泛涉及粉体产品。近年来, 随着粉体食品和药品的发展, 粉体的非酶褐变问题表现得越来越突出。例如: 非酶褐变可以导致速溶食品和调味品的口感下降、营养价值降低, 药品的药效下降, 各种粉体产品的有效期缩短等不利现象发生。非酶褐变大大影响了粉体产品质量, 造成商品价值的降低甚至报废损失<sup>[1]</sup>。

近年来, 许多研究者致力于探求非酶褐变的原因及影响因素、确定非酶褐变条件、预测非酶褐变趋势、寻求防止非酶褐变的方法与措施。国外对褐变的研究比较多, 也比较早。特别是上世纪 80 年代以来, 国外一直在研究非酶褐变和酶促褐变, 得出一些很重要的结论, 对食品行业具有一定的指导作用<sup>[2-6]</sup>。近年来, 在国内也有一些研究, 研究对象包括番茄粉<sup>[7]</sup>、果汁<sup>[8]</sup>、

收稿日期: 2006-9-16

基金项目: 国家自然科学基金资助课题(20376008)

作者简介: 詹世平, 博士, 教授, 主要从事粉体技术的研究

板栗<sup>[9]</sup>等。

本文对脱脂乳粉非酶褐变影响因素进行了研究。主要是考查贮藏温度、时间、水分活度、玻璃化转变温度等参数对脱脂乳粉非酶褐变特性的影响, 以及这些因素与褐变指数的关系。该研究内容对丰富食品非酶褐变的理论及指导企业防止非酶褐变现象的发生, 具有实际意义。

### 2 实验部分

#### 2.1 实验试剂及仪器

实验中使用的试剂及仪器分别见表 1 和表 2。表 1 中除氟化锂的纯度为化学纯, 其它为分析纯。

表 1 实验试剂

试剂名称	生产厂家
氯化钠	天津市科密欧化学试剂开发中心
氟化锂	国际集团化学试剂有限公司
无水氯化钙	天津市科密欧化学试剂开发中心
氯化钾	天津石英钟厂霸州市化工分厂
氯化镁(带结晶水)	沈阳市试剂一厂
硝酸镁(带结晶水)	沈阳市试剂二厂

表2 实验仪器

名称	规格型号	生产厂家
差示扫描量热仪	CDR-34P	上海精密仪器科技有限公司
培养箱	PH050A	上海一恒科技有限公司
电子测色配色仪	UltraScanXE	美国 Hunter 公司

## 2.2 非酶褐变指数的测定

### 实验步骤:

(1) 分别在干燥的烧杯中放入饱和的氯化镁、硝酸镁、氯化钠溶液, 一种溶液分别放置三个烧杯中, 培养箱中的相对湿度分别为30%、45%、75% ( $a_w=0.30$ 、0.45、0.75), 再把三种溶液分别在30℃、45℃、60℃时, 放入恒温培养箱中平衡7 d。

(2) 7 d后把已称好的15 g奶粉分别放入烧杯中, 再放回原来的培养箱中进行贮藏, 在贮藏过程中观察奶粉的褐变情况。

(3) 5 d后用电子测色配色仪测定样品的褐变指数。

(4) 以后每隔5 d测定一次。

(5) 贮藏15 d后, 测定了三组数据, 对数据进行分析, 得到脱脂乳粉在不同贮藏时间、贮藏温度和水分活度时的褐变趋势。

## 3 结果与讨论

### 3.1 水分活度对脱脂乳粉非酶褐变特性的影响

水分活度作为许多国家评估食品安全贮藏的一个指标, 对不同种类的食品有不同的限制。脱脂乳粉属于中等水分食品, 水分活度在0.60~0.70之间。水分活度直接影响食品中微生物的活动和各种化学、生物化学反应的进行。水分活度 $<0.3$ 时, 食品中淀粉酶、过氧化酶、酚氧化酶等将被抑制。各种微生物生长繁殖所必需的最低水分活度分别为: 普通细菌为0.90, 普通酵母为0.87, 普通霉菌为0.80, 嗜盐细菌为0.75, 耐干性酵母为0.65, 耐渗透压性酵母为0.61。如果能够有效地控制食品在较低的水分活度下贮藏, 防止一些菌体活动, 就能够使食品保持其稳定性、不变质。鉴此, 设定了实验条件, 得到了脱脂乳粉在不同的水分活度下贮藏时的褐变指数, 结果分别如图1~图3所示。

由图1~图3可以看出, 水分活度对奶粉的褐变指数有很大的影响。随着水分活度增加, 脱脂乳粉的褐变速率加快。尤其当水份活度大于0.3时, 褐变指数的增幅明显增大。因此控制水分活度就可抑制细菌活动, 延缓食品变质。控制脱脂乳粉贮藏在水分活度小于0.30时就能够延长脱脂乳粉的货架寿命。

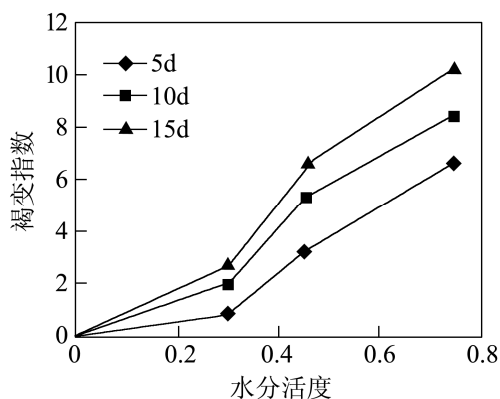


图1 30℃时非酶褐变指数

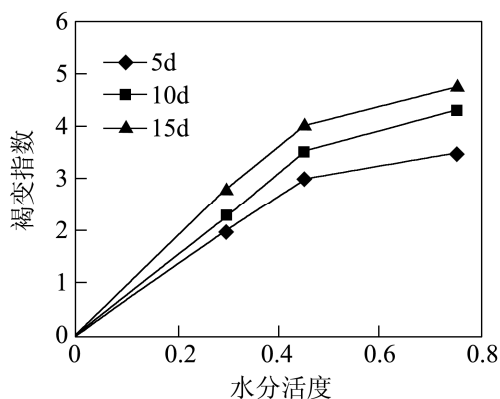


图2 45℃时非酶褐变指数

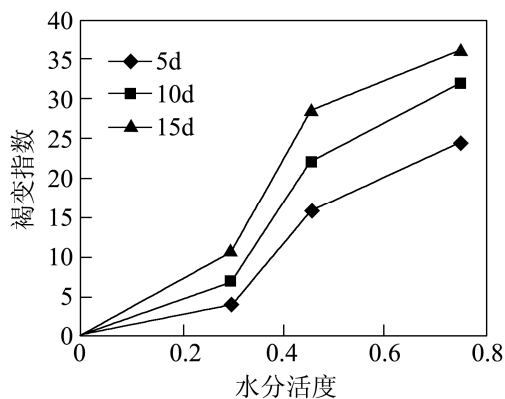


图3 60℃时非酶褐变指数

### 3.2 贮藏温度对脱脂乳粉非酶褐变的影响

脱脂乳粉的贮藏温度是影响其非酶褐变的另一个重要因素。观察发现, 30℃下贮藏一段时间, 脱脂乳粉的颜色与原来相比几乎没有变化; 可是在45℃下, 脱脂乳粉的颜色已经变得有一些深; 在60℃下, 颜色变得更深, 接近褐色, 并有烧焦的味道。图4~图6给出了实验测得的不同水分活度下贮藏温度对脱脂乳粉非酶褐变指数的影响。

由图4~图6可以看出, 贮藏温度对脱脂乳粉的褐变有很大影响。随着贮藏温度的升高, 褐变指数增加, 而且在30℃和在60℃时的褐变情况有很大的差别。

例如, 在 30 °C 下贮藏 15d 的褐变指数为 2.8 左右(参见图 4), 而 60 °C 下的褐变指数为 11 左右, 增加了近 3 倍。特别是在较高温度(例如大于 42 °C)时, 褐变指数的增加幅度明显增大。所以, 脱脂乳粉要尽量在低温(例如小于 40 °C)下贮藏, 从而减缓褐变速率, 延长货架寿命。

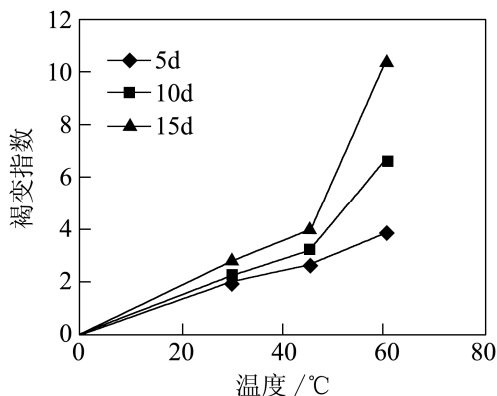


图4 水分活度为0.30时奶粉的非酶褐变指数

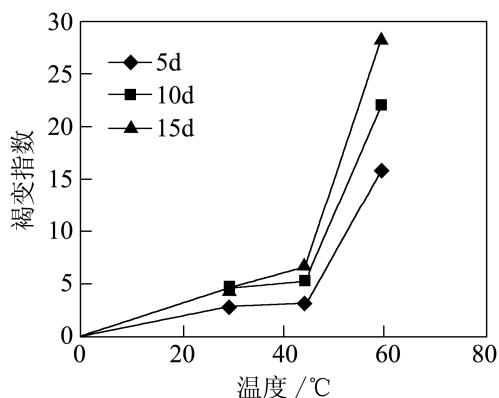


图5 水分活度为0.45时奶粉非酶褐变指数

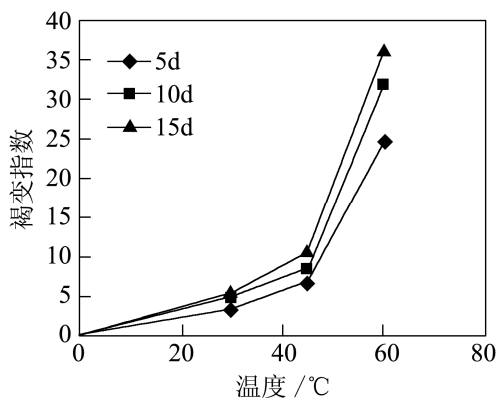


图6 水分活度为0.75时奶粉非酶褐变指数

### 3.3 贮藏时间对奶粉非酶褐变的影响

每一种食品都有它的货架寿命或保质期, 如果食品超过了它的保质期, 就会发生味道改变和颜色变化。实验考察了在一定温度和水分活度下, 贮藏时间对脱脂乳粉褐变指数的影响, 结果见图 7~图 9。

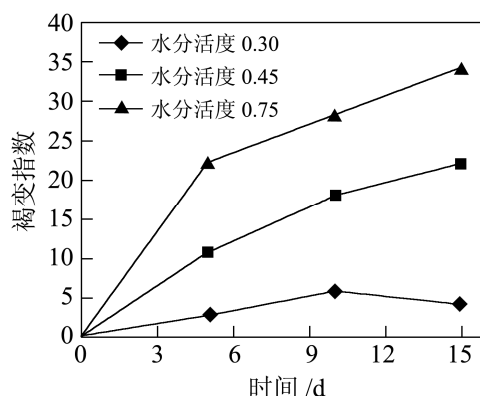


图7 贮藏温度30°C奶粉的非酶褐变指数

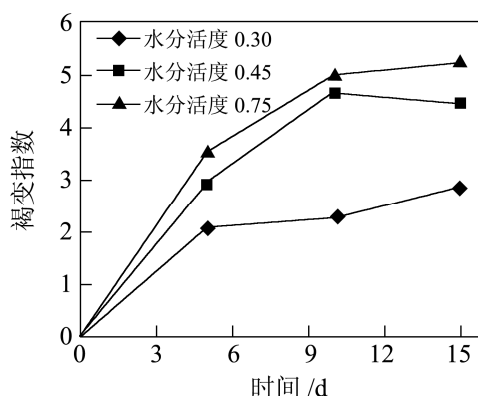


图8 贮藏温度45°C时奶粉非酶褐变指数

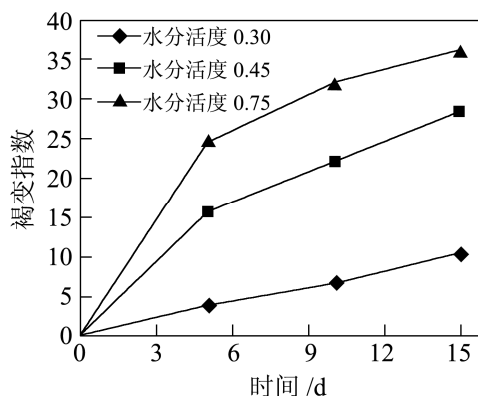


图9 贮藏温度60°C时奶粉的非酶褐变指数

由图 7~图 9 可以看出, 脱脂乳粉的褐变指数随着贮藏时间的增大而增大。而且, 在初始阶段褐变指数随贮藏时间急剧增大, 而后趋于平缓。例如, 在贮藏温度为 30 °C、水分活度为 0.75 时, 5 d 后的褐变指数增加了 3.5, 而在 15 d 后只增加了 1.3; 在贮藏温度为 45 °C 时, 同样的条件下, 5 d 后的褐变指数增加了 6.5, 15 d 后只增加了 3.5。

### 3.4 (T-Tg)对奶粉非酶褐变的影响

脱脂奶粉的主要成分为乳糖, 因为奶粉的成分复杂, 在现有的实验条件下不能直接测出奶粉的玻璃化转变温度 Tg。因为这里主要研究贮藏温度 T 与玻璃化

转变温度  $T_g$  的差值对脱脂乳粉褐变指数的影响, 是一个相对值问题, 故可用乳糖来表征脱脂乳粉在  $(T-T_g)$  条件下贮藏时的非酶褐变。图 10 是脱脂乳粉的水分活度与玻璃化转变温度间的关系。

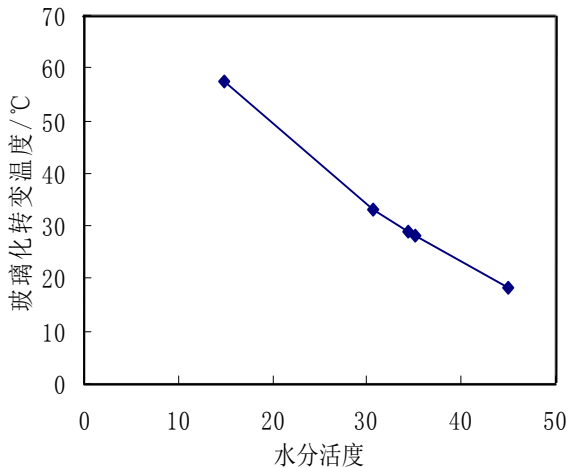


图10 水分活度与玻璃化转变温度的关系

由图 10 可见, 脱脂乳粉的水分活度对玻璃化转变温度的影响很大。水分具有极强的增塑作用, 随着水分含量的增加, 脱脂乳粉的玻璃化转变温度迅速下降, 其流动性逐渐下降, 质量也随之下降。

在不同的水分活度下有不同的玻璃化转变温度, 即有不同的  $(T-T_g)$  值, 脱脂乳粉贮藏 15 d、水分活度 0.30 和 0.45 时的  $T-T_g$  值及所对应的褐变指数见表 3。

表 3  $(T-T_g)$  对脱脂乳粉的褐变指数的影响

贮藏温度/°C	水分活度 0.3		水分活度 0.45	
	$T-T_g$ /°C	褐变指数	$T-T_g$ /°C	褐变指数
30	-3.1	2.84	12	2.84
45	11.9	3.25	27	6.56
60	26.9	10.42	42	28.33

由表 3 可见, 贮藏温度与脱脂乳粉的玻璃化转变温度之间的差值  $(T-T_g)$  愈大, 则脱脂乳粉的非酶褐变指数也越大。而且水分活度越大, 则指数增加得越快。这是因为乳糖处于橡胶态, 自由体积增加, 分子运动速度加剧, 由此产生化学反应速率均加快。因此, 要想减小脱脂乳粉的非酶褐变速率, 可以通过降低贮藏环境的温度或提高奶粉的玻璃化转变温度来实现。所以在脱脂乳粉贮藏时, 既要避免脱脂乳粉的吸湿, 又要避免在高温下贮藏。

#### 4 结论

(1) 水分活度对脱脂乳粉的褐变指数有很大的影响。水分活度越高, 脱脂乳粉的褐变速率越快。当水分活度大于 0.3 时, 脱脂乳粉的褐变指数的增幅显著增大。

(2) 随着贮藏温度的升高, 脱脂乳粉褐变速率增大。而且温度越高 (例如超过 40 °C 时), 褐变指数增加的幅度越大。

(3) 随着贮藏时间的增长, 脱脂乳粉的褐变指数也明显增加, 且其增加幅度趋于平缓。

(4) 贮藏温度与脱脂乳粉的玻璃化转变温度之间的差值  $(T-T_g)$  愈大, 脱脂乳粉的非酶褐变指数愈大, 而且在相同的  $(T-T_g)$  下, 水分活度越大, 则褐变指数增加的幅度越大。

#### 参考文献

- [1] Carolina Schebora. Color formation due to non-enzymatic browning in amorphous, glassy, anhydrous, model systems [J]. Food Chemistry, 1999, 65: 427-432.
- [2] Leonard N., Bell. Kinetics of non-enzymatic browning in amorphous solid systems: distinguishing the effects of water activity and the glass transition [J]. Food research international, 1996, 28(6): 591-597.
- [3] Hideto Tsuji. Blends of aliphatic polyesters: Non-enzymatic and enzymatic hydrolysis of blends from hydrophobic poly (l-lactide) and hydrophilic poly (vinyl alcohol)[J]. Polymer Degradation and Stability, 2001, 71: 403-413.
- [4] Antonio Vercet. Browning of white chocolate during storage [J]. Food Chemistry, 2003, 81: 371-377.
- [5] Maite Rada-Mendoza. Study on nonenzymatic browning in cookies, crackers and breakfast cereals by maltulose and furosine determination [J]. Journal of Cereal Science, 2004, 39: 167-173.
- [6] Kiyoshi Kawai. The rate of non-enzymatic browning reaction in model freeze-dried food system in the glassy state[J]. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 2005, (6): 346-350.
- [7] 罗昌荣. 贮藏条件对番茄粉非酶褐变的影响[J]. 食品工业, 2001, (5): 24-26.
- [8] 马霞. 果汁非酶褐变反应的机制及影响非酶褐变的主要因素[J]. 粮油加工与食品机械, 2002, (9): 46-48.
- [9] 康明丽. 板栗加工褐变机理以及控制方法的研究[J]. 河北科技大学学报, 2003, 24 (4): 72-76.