

碳酸牛奶饮料的性质研究

北京市化工研究院食品所 张虹

摘 要

碳酸牛奶饮料性质研究主要在以下三方面:(I)分析离心后各种离心产物中酪蛋白的含量,从而比较经二氧化碳处理后的牛奶与其它方法处理后的牛奶有何不同。样品有普通牛奶、碳酸牛奶饮料及经盐酸或磷酸酸化处理过的牛奶。经四次连续离心后,对各离心产物中酪蛋白量进行分析,结果表明碳酸牛奶饮料的酪蛋白在乳清中及第四次离心产物中所占的比例最大,说明经二氧化碳充气后的牛奶其酪蛋白微粒变小,稳定性增加。(II)通过平板计数方法比较,未经巴氏消毒的普通牛奶与碳酸牛奶饮料中的细菌含量在贮存期间增长缓慢,说明二氧化碳对细菌生长有明显的抑制作用。(III)比较巴氏消毒奶、未经巴氏消毒奶和碳酸牛奶饮料贮藏期间的粘度变化,结论是三种牛奶的粘度均无较大变化,种类之间的差异也很小。

碳酸牛奶饮料是牛奶经 15bf/in² 压力下的二氧化碳充气后得到的。二氧化碳对牛奶的性质及牛奶的贮存都有影响,因而此种饮料与普通牛奶相比在性质上有一定的差别。

牛奶是一种乳浊液,奶中的酪蛋白酶的作用使其中的蛋白质分子以正常的分子大小分布,构成分散相结构,稳定牛奶体系,使牛奶体系中的蛋白质不会自动凝聚(Farrell et al, 1988)。酪蛋白与酪蛋白酶混合可形成大小不同的微粒,分离后在上清液中存在的酪蛋白为乳清酪蛋白(Davies & Law 1982)。pH 值和温度能以不同的方式影响酪蛋白微粒的分散,从而影响牛奶的稳定性。

碳酸牛奶饮料(充以 15bf/in² 的二氧化碳),其 pH 值为 5.7,它比普通牛奶的 pH 值低一个 pH 单位,通过离心可以分离到不同微粒大小的酪蛋白和乳清酪蛋白。本研究中经 HCl、H₃PO₄ 酸化后的牛奶具有同充二氧化碳的碳酸牛奶饮料相同的 pH 值。Dalglish 和 Law (1988)报导,牛奶在 pH 值降低后酪蛋白的分散主要由温度决定,30℃时降低 pH 值不会增加酪蛋白的溶解,而在 4℃时 pH 5.5 则大约 60%的酪蛋白是可溶的。由于牛奶及饮料一般

贮存在 4℃条件下,为减少温度的影响,样品 5℃条件下离心,并在同样 pH 值下进一步比较酪蛋白的分散情况。Kin & Mabbitt(1982)的实验表明浓度为 10—30mM/l 的二氧化碳可以影响牛奶中微生物的生长。他们指出冰箱贮存未经处理的牛奶(全脂奶),经加入二氧化碳后,变质过程减慢,即二氧化碳对细菌生长有抑制作用,这种抑制作用可以通过增加二氧化碳的浓度和降低贮存温度而增加。这次研究是考察 4℃条件下二氧化碳对脱脂奶中细菌生长的影响程度。

脱脂牛奶和全奶都是牛顿液体,但奶油和浓缩奶、黄油、乳酪均在不同程度上表现为非牛顿性液体。为了便于比较,实验均选用 Bingham 曲线作为标准计算曲线,测定碳酸牛奶饮料与普通牛奶的差别,因为粘度可反应牛奶物理性质的一个方面。

材料和方法

一、牛奶样品

1. 牛奶样品用 Midmerica Dairy 公司生产的脱脂奶粉制得。制备过程是用冷开水配制制成固含量为 9.5% 的未消毒奶。

2. 巴氏消毒奶是将未消毒奶在 71℃ 温度下加热 5 分钟得到。

3. 碳酸牛奶饮料是将未消毒奶直接充以 15bf/in² 压力的二氧化碳而制得。

4. 酸化牛奶: 加一定量的酸调节 pH 值是酸化奶的 pH 值达到与碳酸牛奶饮料相同的值——5.7。选用的酸分别为盐酸、磷酸。

二、酪蛋白分离

牛奶经过四次连续离心后, 得到四级酪蛋白的离心产物(离心产物按 1、2、3、4 的顺序, 微粒大小不断递减)。高速离心的最后一步还得到乳清酪蛋白。离心过程所用高速离心机为 RC70, Dupont, Sorvall 型, 转子为 AH629, 设置温度为 5℃, 其它条件见表 1, 每次离心后的上清液均被收集, 上清液 1、2 和 3 被作为下一步离心过程的初始物, 而上清液 4 是乳清蛋白的来源。

表 1. 酪蛋白微粒及乳清蛋白
在 5℃ 下的分离条件

步骤	时间 (min)	速度 (r/min)	初始物	产物
1	15	13000	奶	产物 1 和上清液
2	25	23000	上清液 1	产物 2 和上清液 2
3	60	23000	上清液 2	产物 3 和上清液 3
4	240	23000	上清液 3	产物 4 和上清液 4

乳清酪蛋白来源于上清液 4 中。

三、酪蛋白纯化

每个离心产物均加 2ml EDTA 溶液 (2.5%) EDTANa₂ 2.5% EDTANa₂; pH6.8) 溶解, 然后加入 18ml 水稀释搅拌 30 分钟后用 1M HCl 调 pH 至等电点 4.6, 使酪蛋白沉淀。过滤后酪蛋白被置于少量水中用 1M NaOH 调至 pH6.8, 酪蛋白将重新溶解。但乳清酪蛋白液经冷冻干燥, 得到固体酪蛋白。

四、细菌计数

测定奶的细菌数时选用平板计数的方法。培养条件为 30℃ ± 3℃, 培养 48 小时, 每个稀释度做 3 个平板, 最后取 3 个平板上细菌数的平均值。

五、粘度测定

粘度的测定使用 Carri-Med/miteeh CS Rheometer, 为减少标准误差和使回归趋近于 1, 实验中选用 Bingham 曲线计算样品粘度, 测定条件见表 2, 测定温度 5℃, 样品添加量 15ml。

表 2 粘度测定条件

1. 测量系统类型	平行平板
2. 平板直径	6.0cm
3. 测量系统间距	100.0 microns
4. 测量系统惯性	170.2 dyne·cm·sec ²
5. 预剪切力	25.00 dyne/cm ²
6. 预剪切时间	1.00 min
7. 平衡时间	1.00 min
8. 实验模式	刮式剪切
9. 初始温度	5.0℃
10. 最终温度	5.0℃
11. 初始力	1.00 dyne/cm ²
12. 最终力	255.0 dyne/cm ²
13. 力型	线性
14. 力 = 计算范围 + 粘度 × 比率	

结果和讨论

二氧化碳对奶中酪蛋白微粒的影响

研究二氧化碳对奶中酪蛋白微粒的影响, 需通过离心作用将不同大小的酪蛋白微粒分别分离出来, 并且比较同一级分离物(即同一微粒范围)中碳酸牛奶饮料与其它类型奶中酪蛋白含量的差异, 由此可知受二氧化碳影响微粒的变化。

离心可以得到酪蛋白微粒(离心产物)和乳清酪蛋白(最终上清液)。如果某些因素使酪蛋白微粒溶解, 则小的酪蛋白微粒和乳清酪蛋白将增加, 在同样离心条件下, 酪蛋白微粒在每级分离产物的分布将发生变化, 实验结果见表 3。

研究表明碳酸牛奶饮料和酸化牛奶的小分子酪蛋白量及乳清酪蛋白量比普通牛奶的高(见图 1、2)这与文献报导一致(Delgeleish 和 Law, 1988)即牛奶在 pH 值下降时, 将有一定量的酪蛋白微粒溶解进入乳清中, 使乳清酪蛋白及小分子的酪蛋白微粒的数量增大。但是尽管

表 3. 四步离心产物及乳清中的酪蛋白在总酪蛋白中所占的百分比

	I (%)	II (%)	III (%)	IV (%)	乳清 (%)
CB	11.45	25.04	26.87	13.19	23.44
HCl	12.20	35.37	21.95	7.32	23.17
H ₃ PO ₄	12.35	35.80	24.69	6.17	20.99
P	11.63	31.40	31.40	6.98	18.60

注: CB 代表碳酸牛奶饮料, HCl、H₃PO₄ 分别为盐酸、磷酸酸化的牛奶, P 为普通巴氏消毒奶。

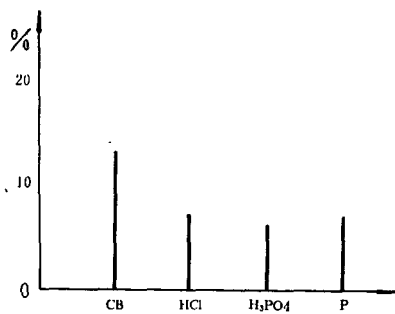


图 1. 乳清中各种牛奶酪蛋白占总酪蛋白的百分比

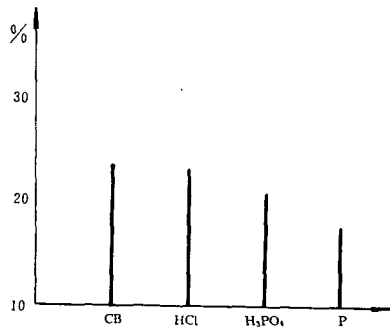


图 2. 第四次离心产物中的酪蛋白占总酪蛋白的百分比

在同一个 pH 值条件下,碳酸牛奶饮料与其它酸化牛奶的小分子酪蛋白微粒含量仍有明显差别(见图 2),这也许与奶中各种离子的变化有关。在牛奶中含有一定量的磷酸钙及钙离子(Holt 1981),尽管 pH 值和温度相同,但酸的加入,使各种阴阳离子的浓度发生变化,特别是阴离子浓度的改变,对钙离子的释放产生不同的影响,因而影响到酪蛋白在牛奶体系的分布发生不同的变化。

牛奶在贮存期间细菌数的变化

图 3 清楚地显示了未消毒牛奶(NP)在贮存期间细菌数急剧增加,而碳酸牛奶饮料的细菌数变化甚微。另外在同样条件下制得的牛奶样品充加二氧化碳与不加二氧化碳细菌的初始总数也有很大差别,未消毒普通奶其初始的细菌量几乎是碳酸牛奶饮料细菌量的两倍。这表明二氧化碳对牛奶中的细菌生长有明显的抑制

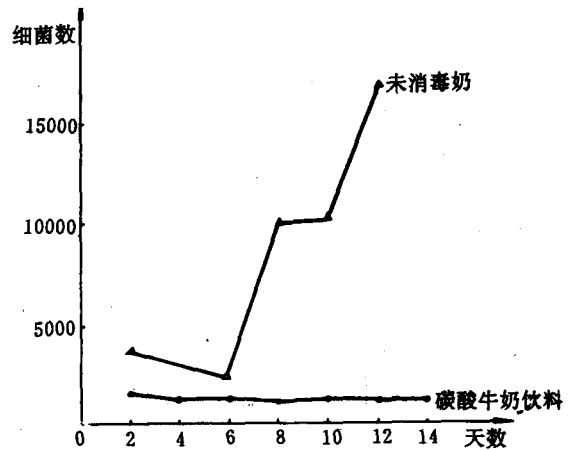


图 3. 4°C 条件贮存 14 天,细菌总数的变化作用,而且对细菌也有一定杀灭作用。

牛奶及碳酸牛奶饮料粘度研究

在过去的研究中,对牛奶贮存期间的粘度变化报导较少,本次实验的目的是观察未消毒奶、巴氏消毒奶及碳酸牛奶饮料在贮存期间变化的异同(见表 4)。结果表明二氧化碳的加入并未使牛奶在贮存期间的粘度发生明显变化。

表 4. 贮存 4°C 条件下 12 天三种奶的变化

天数	碳酸牛奶饮料	消毒奶	未消毒奶
2	0.020227	0.01912	0.02055
4	0.018467	0.017367	0.01837
6	0.022467	0.02113	0.022007
8	0.025683	0.02418	0.024723
10	0.023943	0.02175	0.02223
12	0.02516	0.02349	0.023037

以上三方面的研究表明,牛奶充加二氧化碳气以后,它的性质变化突出地表现在其酪蛋白微粒大小的变化上,而且这种变化不能简单

归结为 pH 值的变化。而二氧化碳对于牛奶粘度的影响不明显。另外,二氧化碳对牛奶中的细菌有杀灭作用和抑制其在贮存期间生长的作用。

参考文献

- [1] Andrews, A. T.; Proteinases in normal bovine milk and their on caseins, *J. Dairy Res.*, 50: 45, 1983.
- [2] Chaplin, L. C.; Studies on micellar calcium phosphate; composition and apparent solubility product in milk over a wide pH range, *J. Dairy Res.*, 51: 251, 1984.
- [3] Collins, C. H.; and Lyne, P. M.; Microbiological methods Book
- [4] Dalgleish, D. G. and Robson, E. W.; Centrifugal fraction of homogenized milks, *J. Dairy Res.*, 52: 539, 1985.
- [5] Dalgleish, D. G. and Law, A. J. R.; pH-induced dissociation of bovine casein micelles. I. Analysis of liberated caseins, *J. Dairy Res.*, 55: 529, 1988.
- [6] Dalgleish, G. and Law, A. J. R.; pH-induced dissociation of bovine casein micelles II. Mineral solubilization and its relation to casein release, *J. Dairy Res.*, 56: 727, 1989.
- [7] Davies, D. T. and Law, A. J. R.; Variation in the protein composition of bovine casein micelles and serum casein in relation to micellar size and milk temperature, *J. Dairy Res.*, 56: 727, 1989.
- [8] Holt, C.; Inorganic constituents of milk III. The colloidal calcium Phosphate of cows milk, *J. Dairy Res.*, 48: 29, 1982.
- [9] King, J. S. and Mabbitt, L. A.; Preservation of raw milk by the addition of carbon dioxide, *J. Dairy Res.*, 49: 439, 1982.
- [10] Singh, H. and Fox, D. F.; Heat stability of milk: further studies on the pH-dependent dissociation of micellar K-casein, *J. Dairy Res.*, 53: 237, 1986.
- [11] Jenness, R., Keeney, M. and Marth, E. Fundamentals of dairy chemistry. Book

乌饭树叶色素的提取技术及其稳定性研究

南京农业大学 杜建明 张艳芬 周玉兰
江苏省激素所 史建慧 李卫国 王建忠

摘 要

乌饭树叶色素的最佳浸提方法是,乌饭树嫩叶加水 200%,用组织捣碎机捣碎后,加入明矾 1%,在 50—60℃下浸提 1 小时。该色素水溶液的最大吸收波长为 200nm。乌饭树叶色素在碱性条件下稳定,呈蓝黑色,在酸性条件下为暗红色。该色素的热稳定性好(加热有利于显色),耐还原性强,但耐氧化性较弱。

前 言

食用合成色素是人工合成的染料,一般都存在着不同程度的毒性,长期使用对人体健康有害^[1~2],甚至会有致癌作用。目前对不少合成色素的安全性有争议,如苋菜红,美国坚决废除^[2]。因此,消费者对合成色素始终存在戒心。从已知食物中分离出来的天然色素具有安全性较高,并兼有营养价值的优点,受到消费者的欢迎,因此具有广阔的前景。

多数天然食用色素是从植物中提取的。乌饭树(*Vaccinium bracteatum* Thunb.)分布于长江以南各省,乌饭树叶中含有大量的蓝黑色素,江南民间在阴历四月初,用乌饭树嫩叶染米作乌饭食^[3]。乌饭树叶性平、味淡、具有明目乌发的功能,也可以治疗心肾虚弱、支气管炎等。另外,乌饭树叶中富含 Fe、B、Mn、Zn 等微量元素^[4],因此,具有一定的保健作用,故有必要研究和开发利用乌饭树叶色素。本文报道有关乌饭树叶色素的提取技术及其稳定性研究的结果。