

乳清干酪产品加工现状

王 胭, 刘秀河, 傅茂润

(山东轻工业学院食品与生物工程学院, 山东 济南 250353)

摘 要: 为了解决干酪副产物综合利用问题, 丰富干酪市场, 本文对乳清干酪的加工进行阐述。介绍乳清干酪来源, 各国乳清干酪的分类、营养价值, 生产工艺及加热、酸化pH值、乳清浓缩方法、添加奶(鲜奶、脱脂奶、半脱脂或奶酪等)、发酵剂、非乳品蛋白质等因素对产品质地的影响。

关键词: 乳清干酪; 工艺; 影响因素; 质地

Current Situation of Whey Cheese Production

WANG Yan, LIU Xiu-he, FU Mao-run

(School of Food and Bioengineering, Shandong Polytechnic University, Jinan 250353, China)

Abstract: This paper provides a comprehensive review of whey cheese production. The origin, classification in various countries, nutritional value and production technologies of whey cheese and the effects of heat, acidic pH, whey concentration techniques, addition of fresh milk, skim milk, semi-skim milk or cheese, fermentation starter, and non-milk derived protein on its quality are introduced in this review.

Key words: whey cheese; process; influencing factor; texture

中图分类号: TS252.53

文献标识码: A

文章编号: 1671-5187(2012)05-0031-04

干酪乳清是一种黄绿色液体, 是牛奶在酸性条件和添加凝乳酶条件下, 酪蛋白变性形成凝胶结构, 同时包裹大部分脂肪形成干酪的过程中排出的副产物, 每生产1kg干酪需要消耗10kg鲜奶, 分离出9kg乳清。乳清中的微绿色是由VB₂引起的, 牛奶中乳糖含量范围为39~60kg/m³, 其中90%残留在乳清中, 成为主要有机负载量, 乳清中脂肪和蛋白质含量分别为0.99~10.58kg/m³和1.4~8.0kg/m³, 乳清生物需氧量(BOD)和化学需氧量(COD)很高(分别为27~60、50~102kg/m³), BOD₅/COD比值高于0.5, 易引起微生物反应, 产生污染。乳清中无机污染物主要是矿物质(0.46%~10%), 其中主要是氯化钠、氯化钾及钙盐; 乳清pH值为3.8~6.5, 或低碱度, 因此, 乳清的处理成为奶酪生产者面临的棘手难题^[1]。

人类尝试过的乳清处理主要有3种方式: 一是直接排放, 排入城市下水道、河流、湖泊、海洋、废弃井矿、采石场或山洞等, 由于乳清生物需氧量极高, 排入水中会污染水体, 导致水生物死亡, 在水流静止的地方, 长期排放还会产生臭气, 令人反感, 因此倾倒地点不可离居民点或奶酪厂太近, 但如果距离太远, 乳清的运输费用会令企业望而却步; 二是污水处理厂处理, 由于乳清太稀, 且量大, 工厂采用生物处理或物理化学处理的成本太高, 不合

理; 三是废物再利用, 如厌氧发酵乳清生产生物燃料、把乳清卖给农夫作为动物饲料、干燥乳清用于食品或饲料等, 理论可以通过发酵乳清产生足够奶酪厂所需的全部热能, 但这种热能不够稳定, 初期投入较大, 需要每日乳清排放量30倍容积的发酵罐。乳清卖给农夫作为动物饲料, 这也是现实中常用的一种处理方法, 但是这样处理的乳清数量有限, 而且还要承担不菲的运输费用。干燥乳清产品相对便宜, 而且能源消耗多, 经济利润不高。

牛奶中55%的营养成分被留在乳清中, 乳清中蛋白质约为牛奶蛋白质的20%, 包括β-乳球蛋白、α-乳白蛋白、血清白蛋白、免疫球蛋白和大分子多肽等。牛奶中的乳糖、矿物质及多种维生素几乎全部留于乳清中, 因此乳清具有很高的生物学价值^[2]。利用乳清生产乳清蛋白、乳清干酪、乳糖、乳酸、乙醇、醋及乳清饮料等高附加值产品, 是未来的主要发展趋势。

据2008年度编制的《中国奶业年鉴》记载, 我国奶酪进口迅速增长, 2006年进口量为7000吨, 2007年进口增长率为37.82%, 2008年进口奶酪量超过14000吨, 增长率为40.62%^[3]。加快中国奶酪生产迫在眉睫, 本文主要介绍高附加值产品乳清干酪及其生产技术, 丰富我国干酪市场, 解决干酪产业发展的后顾之忧。

收稿日期: 2012-06-25

作者简介: 王胭(1989—), 女, 硕士研究生, 研究方向为干酪副产物的综合利用。E-mail: liuxh661188@163.com

1 乳清干酪简介

1.1 乳清干酪来源及各国乳清干酪品牌

在美索不达米亚(Mesopotamia)中记载道,在公元5000年前,Kanana发现用动物皮、胃囊作为容器来盛装已驯化的哺乳动物的乳汁,当温度较高时,奶迅速变酸,产生凝乳和乳清,之后,牧羊人开始用铜壶煮乳清,最后得到营养丰富的固体乳清干酪食品^[4]。

在地中海盆地,乳清干酪主要以绵羊乳清为原料,这不仅是因为绵羊是该地区主要的反刍动物,更重要的是绵羊乳清中蛋白含量高于牛和山羊乳清,因而可得到乳清干酪的产率更高。挪威生产的一种Ekte Geitost就是以山羊乳清、山羊奶油和山羊奶为原料制作的真正的山羊乳清奶酪。世界上最重要、最出名的乳清奶酪是产自意大利的Ricotta,它是一种新鲜、未熟化的粒状奶酪,结构松散、含较多空气,呈白色、软质、富含水分,一般由甜乳清和绵羊奶制得^[5]。

Mysost是于19世纪60年代起源于挪威北部的Gudbrandsdal河谷的一种硬质或涂抹型乳清干酪。挪威有很多品种的乳清奶酪,颜色和风味各不相同,从浅色到深棕色,从温和风味到焦糊味,应有尽有。牛奶和山羊奶的乳清是制作挪威乳清奶酪的主要原料^[5]。最著名的挪威乳清奶酪品牌包括Gudbrandsdalsost、Norgold、Primost、Gjestot和Ski Queen。

希腊传统乳清干酪——Anthotyros,是以硬质干酪的乳清和母羊或山羊奶为原料制成的软质干酪^[6]。Manouri是希腊北部马其顿的传统产品,一直以来都是以Batzos干酪乳清和山羊奶或绵羊奶为原料,如今,其生产只以绵羊奶酪的乳清为原料^[7]。除了牛奶、山羊奶、绵羊奶之外,甚至驴奶、水牛奶等都可以用于制作乳清干酪。

不同的国家,甚至不同的地区都有不同的制作干酪的方法,从而形成不同的品种,根据其生产国或地区来命名乳清干酪,除了上述介绍的几种外,还有葡萄牙的Requeijao,西班牙的Requeson,法国的Serac、Brousse、Broccio、Greuil,德国的Zieger、Schottenzieger、Schabzieger,马耳他的Cacio-ricotta,塞浦路斯的Anari,罗马的Ziger、Urda,伊拉克的Lour及土耳其的Lor whey cheese等^[5]。

1.2 乳清干酪定义、分类

国际食品法典标准对乳清干酪定义:乳清干酪是一种通过乳清浓缩,选择性添加牛奶、奶油或鲜奶中其他成分,制作成型得到的固体或半固体浓缩产品。根据脂肪含量不同分类如表1^[8]。

根据是否熟化可将干酪简单粗分为两种,即新鲜型和熟化型^[9]。

表 1 不同产品中脂肪含量
Table 1 Fat content in different cheese products

产品类别	奶油乳清干酪	乳清干酪	脱脂乳清干酪
干基中脂肪含量	≥33%	10%~33%	<10%

新鲜奶酪:不经过成熟加工处理,直接将牛乳凝固后,去除部分水分,质感柔软湿润,散发着清新的奶香与淡淡的酸味,十分爽口。但储存期很短,要尽快食用。如Ricotta、Requeijao、Manouri奶酪。

熟化奶酪:经过乳酸菌发酵制成的,然后挤压、排水、去盐,室温保存,这期间发生物理化学作用,改变组织结构,产生风味物质,得到具有独特风味质地的干酪。可保存几个月,如Mysost、Gjetost、Myzithra干酪。

1.3 乳清干酪营养价值

乳清干酪含有丰富的蛋白质、乳糖、脂肪、脂肪酸、多种矿物质、水溶性维生素及在乳清干酪制作过程中加入的益生菌、发酵剂等。使得乳清干酪具有免疫调节、抗菌、抗病毒、抗癌和抗溃疡活动以及保护心血管系统等重要作用。此外,乳清干酪中的必需含硫氨基酸,具有抗氧化活性,使得它作为食品添加剂得到充分应用。据调查2005年,美国将乳清干酪作为食品添加剂应用于1763种食品中,世界应用于6453种,因此,乳清干酪具有极大的食品开发潜能^[10]。

2 乳清干酪工艺

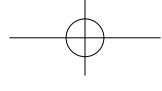
尽管乳清干酪的种类很多,风味各异,但基本操作过程是相同的,主要有两种工艺类型:

1) 通过加热和酸化,使乳清蛋白变性凝乳,过滤掉多余水分,形成奶酪,例如意大利乳清奶酪——Ricotta。

工厂制作Ricotta奶酪常以甜乳清为原料,控制加热速率为3.5℃/min,在温度达到40~50℃之前加入体积分数5%~10%牛奶,然后加入0.1g/100mL盐,继续加热,直到温度达到80~85℃,此时边搅拌边加入柠檬酸约0.11kg/L,添加后,停止加热,停止搅拌,此时,凝块上浮于乳清表面静置约5min,将凝块收集到下部带有小孔的容器中,在室温下排水4~6h,即得到Ricotta乳清干酪。其产率一般约为6%,保质期不长,为新鲜食品^[5]。

Modler等^[11]研究Ricotta奶酪连续生产工艺,采用多步加热到92℃,使乳清蛋白在10min内变性,通过尼龙传送带分离凝胶,可得到98.1%固体,回收蛋白99.5%,脂肪99.6%。此外,在加热前进行均质可减少乳清中脂肪损失,对乳清超滤浓缩,增加干酪风味、质地水平,延长保质期。

2) 熬煮乳清,使水分蒸发,最终形成奶酪,高温加热过程中会发生焦糖化和美拉德反应(即糖和蛋白质的反应),这种奶酪带有棕色,比如挪威乳清奶酪——Mysost。



将3%鲜奶油与山羊甜乳清混合打入双效不锈钢蒸发器中,进行浓缩,得到总固形物含量约50g/100mL的黏稠浓缩物,将其直接打入圆形真空浓缩锅中,继续搅拌浓缩,直到总固形物含量约80g/100mL,然后将真空释放,打开真空盖,继续加热,搅拌,至温度达到约95℃,出现所需的棕色、焦糖奶油风味为止,将该可塑性的浓缩物转移到圆形木桶中,该木桶上配有电动旋转金属搅拌器,打开搅拌器,在室温下,搅拌20min,得到细腻、平滑的干酪结构,在这个过程中,均匀、平稳的搅拌可以防止乳糖形成较大的晶体。将上述团揉后的干酪放入奶油压炼器中,压炼器装有螺旋装置和金属丝切割器,将其挤压成型,并切成一定大小的块状。最后将干酪块上蜡、包装。制品在5℃条件下可存放6个月或更长一些^[12]。

Jelen等^[13]通过对不同大中小型奶酪企业乳清污水处理费用、操作总费用及产品净费用调查分析得出,利用乳清生产Mysost奶酪是大中小企业最好的选择,尤其对乳清日产量只有3000~6000kg的小企业,简单的滚筒干燥、单级蒸发等操作,得到独特的挪威Mysost干酪产品,大大提高企业利润。

3 影响乳清干酪品质的因素

乳清干酪是一种加工技术要求较高、成熟原理复杂的乳制品,影响其凝块组成和质构特性的因素有加热、酸化、添加奶量、原料浓缩及添加发酵剂等。

3.1 加热

加热是为了使乳清蛋白变性,诱导其自聚集及与酪蛋白相互作用形成凝乳。Hinrichs^[14]的研究表明在82~95℃条件下,加热360~80s,乳清蛋白变性程度超过90%,高温持续时间越长,变性乳清蛋白分子间氢键作用越强。当加热温度达到80~85℃时,凝乳开始形成;当温度达到85~95℃,加热数分钟,分子间脱水作用增强,可除去大量水分,对脱水量要求高的Primost、Mysost奶酪,则需加热到高温90~95℃并保持15~30min,而Manouri、Myzithras这样的鲜制奶酪,制作温度稍低即可(85℃左右)^[15-16]。此外,加热破坏细菌营养型生长,起到杀菌的作用,延长保质期,Maupoulos等^[17]研究表明酸性乳清在80℃加热10min后,仍然会有大量微生物腐败和孢子形成,升高温度及延长加热时间,细菌数明显减少。

3.2 酸化pH值

乳清蛋白中主要蛋白质是 β -乳球蛋白和 α -乳白蛋白,其中 β -乳球蛋白含有2个二硫键,1个硫氢键, α -乳白蛋白有4个二硫键。加热酸化,这些二硫键和氢键大量暴露在外,增加了乳清蛋白分子间的疏水相互作用及分子间和分子内二硫键作用,因此增强了蛋白质分子间结合力。Pintado等^[5]总结多种乳清干酪工艺的生产,并指出向乳清中添加柠檬酸调pH5.6~5.8,乳清蛋白聚集增多,

得到更多黏着的凝聚物,提高乳清蛋白回收率。在加热过程中,pH值对变性乳清蛋白与酪蛋白之间相互作用的影响主要表现在影响凝胶流变性和凝胶硬度,随pH值的增加,乳清蛋白与酪蛋白结合形成的凝胶块的硬度增加。对大量不同pH值条件下生产的Ricotta奶酪感官评价分析得出,pH值为5.5左右时,乳清干酪感官得分最高;pH5.26~5.86对生产Requeijao干酪影响不明显,但高酸度有利于有害微生物的滋生,使Requeijao奶酪易腐败,产生不适风味;在Manouri干酪生产中,控制酸化pH5.8是为了抑制C.肉毒菌生长(其生长pH值高于6.0)^[5,17-18]。

3.3 添加奶(鲜奶、脱脂奶、半脱脂或奶酪等)

向乳清中加入少量牛奶(鲜奶、脱脂奶、半脱脂或奶酪等),在加热酸化条件下,乳清蛋白与酪蛋白共沉,形成较大凝块,该凝胶结构可有效地将细小粒子包裹起来,随奶添加量增加,乳清干酪产量增加,脂肪、蛋白回收率及硬度增加,但对矿物质、盐含量影响不大。将80% Cheddar干酪乳清与20%牛奶混合生产Ricotta干酪,产量达到12%,是添加牛奶5%~10%产率的2倍,且产品更滑,颗粒更均匀,质地更柔软^[11,19-20]。

3.4 乳清浓缩方法

由于干酪乳清的量又大又稀,通过浓缩处理可大大缩短乳清干酪生产成本和时间,节约人力物力,在生产Ricotta干酪过程中,将乳清总固形物从10.2g/100mL浓缩到47.2g/100mL,产率大大提高,但风味不好。事实上,当乳清总固形物含量大于21g/100mL时,制得的乳清干酪感官评价低,呈现纹理不清、粉状、结构粗糙,因此,乳清以浓缩到21g/100mL为宜^[5]。通常采用超滤浓缩技术,能截留几乎全部乳清中的蛋白、脂肪和胶体矿物质,同时除盐、杀菌,通过超滤浓缩还可延长干酪保质期。

3.5 发酵剂

发酵剂主要作用在干酪生产和成熟过程中,对干酪的功能特性、产率及风味有十分重要的影响。近年来得到广泛关注。常用的干酪发酵剂有双歧杆菌、乳球菌属、乳杆菌属及肠球菌属等。

在乳清干酪生产中,通常采用开菲尔发酵剂。开菲尔中微生物主要由各种酵母菌(克鲁维酵母菌、假丝酵母、酵母菌属、毕赤酵母属)和各种乳酸菌(乳杆菌属、乳球菌属、明串珠菌属、乙酸菌属)组成。开菲尔中的乳酸菌通过产生乳酸或通过抗菌素作用来抑制乳品腐败及病原体形成。乳杆菌中存在的蛋白水解酶,能将蛋白质部分水解为多肽和氨基酸,更有利于人体的吸收。

发酵剂除了产生乳酸降低乳糖含量、降低pH值、使凝胶脱水、获得更长的保质期外,还能产生很多风味化合物。Dimitrellous等^[21]的研究表明,加入了干酪素固定化热干燥开菲尔发酵剂生产的干燥乳清干酪和不加该发酵剂相比,产生了大量风味相关化合物(最主要的是脂类、有机酸、醇类、羰基化合物及酮类),提高干酪质地和口感。

Dimitrellous等^[22]对冷冻干燥开菲尔发酵剂生产新型

乳清干酪的研究表明,在过滤排水阶段加入发酵剂比在乳清或凝乳阶段加入,得到的乳清干酪具有更低乳糖、更低pH值、更高乳酸浓度。因此,发酵剂的加入与发酵时间有关,发酵剂加入量由最初发酵剂浓度、发酵剂产酸速率、发酵乳糖性能及乳清中盐含量等因素决定。

3.6 其他

目前为止,国外学者的研究主要是采用全乳或脱脂乳强化牛乳乳清以提高乳清干酪的产率,但是其成本也随之提高。为了降低成本,可选用非乳食用蛋白强化原料提高产率。国内齐海萍^[23]、刘萍^[24]等分别对蛋清粉和大豆蛋白粉强化乳清进行研究,表明添加蛋清粉可以增加乳清干酪的产率和黄度值,改善乳清干酪的质构特性,且当蛋清粉添加量在一定范围内时,对原料蛋白质及脂肪的回收率有提高作用;添加大豆蛋白粉可以提高乳清干酪的硬度、弹性、胶着性和咀嚼性,改善乳清干酪的质构特性,且当大豆蛋白添加量为0.3%时,乳清干酪产品品质最佳。

随着人们对健康食品的日益关注,益生菌产品在市场迅速发展。生产益生菌乳清干酪的研究正在火热进行中,如研究干酪乳杆菌和动物双歧杆菌对乳清干酪特性的影响^[25];研究生产益生菌乳清干酪最优化条件^[26]等。

由于乳清干酪含水量大,易被微生物污染,所以在低温(4~6℃)下保存,同时按一定比例通入CO₂或N₂密封可延长保质期^[27]。

4 结 语

生产乳清干酪是乳清利用的经济方式之一,增加奶酪厂经济利润,易被奶企接受采纳。目前乳清干酪的生产主要是在地中海地区,在挪威、意大利、美国等乳清干酪生产工艺及市场早已成熟。在意大利,Ricotta奶酪常用于制作独特的Piedmontese 奶酪、涂抹型奶酪、加工干酪食品、奶酪蛋糕、酸奶油及意大利面食等。Requeijao 常用于布丁、蛋糕加工中。乳清干酪作为其他食品蛋白来源,其应用前景广阔,加快研发多种类乳清干酪的步伐,满足不同需求。

随着西方饮食文化的渗入以及人民生活水平的提高,未来中国的奶酪市场将会有飞跃发展,若干年后,乳清奶酪将会成为中国乳制品的一个消费亮点。

参考文献:

- [1] PRAZERES A R, CARVALHO F, RIVAS J. Cheese whey management: a review[J]. Journal of Environmental Management, 2012, 110: 48-68.
- [2] 严宝兴. 乳清资源的综合利用[J]. 畜牧开发, 2008(9): 52-55.
- [3] 刘成果. 中国奶业年鉴2008[M]. 北京: 中国农业出版社, 2009.
- [4] 小月. 干酪乳制品下一个消费热点[J]. 中外食品, 2006(3): 44-46.
- [5] PINTADO M E, MACEDO A C, MALCATA F X. Review: technology, chemistry and microbiology of whey cheeses[J]. Food Science and Technology International, 2001, 7(2): 105-116. <http://fst.sagepub.com/content/7/2/105>.
- [6] KALOGRIDOU-VASSILIADOU D, TZANETAKIS N, LITOPOULOU E. Microbiological and physicochemical characteristics of Anthotyro, a Greek traditional whey cheese[J]. Food Microbiology, 1994, 11: 15-19.
- [7] LIOLIOU K, LITOPOULOU-TZANETAKI E, TZANETAKIS N, et al. Changes in the microflora of manouri, a traditional Greek whey cheese, during storage[J]. International Journal of Dairy Technology, 2001, 54: 100-105.
- [8] Codex stan a-7-1978. codex standard for whey cheese[S]. Codex Alimentamm Committee. 2006.
- [9] KOSIKOWSKI F V. Cheese[J]. Scientific American, 1985, 252: 88-99.
- [10] ADRIANO G, CRUZ-ANDERSON S, SANT'ANA-MARIANA M, et al. Milk drink using whey butter cheese (queijo manteiga) and acerola juice as a potential source of Vitamin C[J]. Food and Bioprocess Technology, 2008, 2(4): 368-373.
- [11] MODLER H W. Development of a continuous process for the production[J]. Dairy Foods Research Papers, 1988, 7: 2003-2009.
- [12] 张和平. 利用乳清生产干酪-乳清干酪[J]. 食品工业, 1995(2): 37-39.
- [13] JELEN P, LEMAGUE M. Feasibility evaluation of cheese whey processing in small plants[J]. Journal of Dairy Science, 1976, 59: 1347-1352.
- [14] HINRICHS J. Incorporation of whey proteins in cheese[J]. International Dairy Journal, 2001, 11: 495-503.
- [15] HAWKINS H M, ESBRY M E G, VILLARROEL S S, et al. Ricotta cheese manufacturing from a whey protein concentrate (WPC)[J]. Agro Sur, 2009, 37(1): 34-40.
- [16] DIMITRELLOU D, KANDYLIS P, MALLOUCHOS A, et al. Effect of freeze-dried kefir culture on proteolysis in feta-type and whey-cheeses[J]. Food Chemistry, 2010, 119: 795-800.
- [17] MAUROPOULOS A A, ARVANITOYANNIS S. Implementation of hazard analysis critical control point to Feta and Manouri cheese production lines[J]. Food Control, 1999, 10: 213-219.
- [18] LEE S K, ANEMA S G. The effect of the pH at cooking on the properties of processed cheese spreads containing whey proteins[J]. Food Chemistry, 2009, 115(4): 1373-1380.
- [19] EL-SHEIKH M, FARRAG A, ZAGHLOUL A. Ricotta cheese from whey protein concentrate[J]. Journal of American Science, 2010, 6: 321-325.
- [20] el-GAWAD M A M A. Quality of reduced fat Ricotta cheese made by using Dairy- Lo(R)[J]. Dairy Science & Technology, 2002, 47: 539-549.
- [21] DIMITRELLOU D, KOURKOUTAS Y, KOUTINAS A A, et al. Thermally-dried immobilized Kefir on casein as starter culture in dried whey cheese production[J]. Food Microbiology, 2009, 26(8): 809-820.
- [22] DIMITRELLOU D, KOURKOUTAS Y, BANAT M, et al. Whey-cheese production using freeze-dried kefir culture as a starter[J]. Journal of Applied Microbiology, 2007, 103(4): 1170-1183.
- [23] 齐海萍, 王丽琴, 胡文忠, 等. 添加大豆蛋白对乳清干酪产品品质的影响[J]. 大豆科学, 2011, 30: 306-309.
- [24] 刘萍, 李兴民, 刘毅, 等. 蛋清粉对乳清干酪产率及品质的影响[J]. 食品工业科技, 2009, 30: 87-90.
- [25] MADUREIRA A R, PINTADO A I, GOMES A M, et al. Rheological, textural and microstructural features of probiotic whey cheeses[J]. LWT - Food Science and Technology, 2011, 44(1): 75-81.
- [26] MADUREIRA A R, BRANDAO T, GOMES A M, et al. Technological optimization of manufacture of probiotic whey cheese matrices[J]. Journal of Food Science, 2011, 76(2): 203-211.
- [27] TEMİZ, AYKUT U, HURŞİT A K. Shelf life of Turkish whey cheese (Lor) under modified atmosphere packaging[J]. International Journal of Dairy Technology, 2009, 62(3): 378-386.