

添加共沉淀氢氧化铁对牛乳品质的影响

李 诚, 全海慧, 石惠民, 付 刚, 范丽萍
(四川农业大学食品学院, 四川 雅安 625014)

摘 要: 以共沉淀氢氧化铁用于杀菌牛乳中铁的强化, 研究共沉淀氢氧化铁的不同添加量对牛乳感官品质的影响及在 4℃贮藏过程中理化指标(pH 值、TBA 值)的变化。结果表明: 5.3mg/100g 及其以下的铁添加量的样品感官品质较好; 添加共沉淀氢氧化铁的样品 pH 值增大, 且铁添加量越多, pH 值增加越多; 在贮藏期间, 各样品 pH 值变化不大, TBA 值呈上升趋势, 不同铁添加量的样品 TBA 值差异不显著; 贮藏 8d 后, 铁添加量 ≤ 5.3mg/100g 的样品液中铁含量达添加量的 89%。因此, 以共沉淀氢氧化铁作为牛乳铁强化剂可行。

关键词: 共沉淀氢氧化铁; 铁强化; 牛乳; 品质

Effect of Adding Co-precipitated Ferric Hydroxide on the Quality of Milk

LI Cheng, QUAN Hai-hui, SHI Hui-min, FU Gang, FAN Li-ping
(College of Food Science, Sichuan Agricultural University, Ya'an 625014, China)

Abstract Chemically co-precipitated ferric hydroxide was added to sterilized milk at different levels to investigate its effect on the sensory quality and physicochemical indexes (pH and TBA) during storage at 4 °C of milk. The milk added with the compound at a level ≤ 5.3 mg/100 g was good in sensory quality. The iron fortificant could increase the pH of milk and the increment was positively associated with the addition level. Little changes in pH were observed during storage, but TBA showed an upward trend and had no significant difference when the iron fortificant was added at different levels. The iron content of milk accounted for 89% of the iron fortificant added at a level ≤ 5.3 mg/100 g after 8 days of storage. Thus, co-precipitated ferric hydroxide can be used as an iron fortificant in milk.

Key words: co-precipitated ferric hydroxide; iron fortification; milk; quality

中图分类号: TS252.42

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2012)05-0114-04

铁是人体必需的微量元素, 然而铁缺乏是全球四大营养性疾病之一, 是全世界尤其是发展中国家面临的最主要的营养问题^[1-3]。各类人群都有可能由于不同原因造成体内铁不足或缺乏, 并导致缺铁性贫血, 针对铁缺乏有多种干预措施, 其中推广铁强化食品是最具有成本效益性的干预措施^[3-4]。牛乳营养价值高、消费量大, 但牛乳中铁的含量相对较低, 所以铁强化乳的开发不仅是提高产品档次, 拓展市场的一个重要内容, 更是改变缺铁性贫血的一种经济、方便、直接有效的理想途径。

牛乳是一种复杂的分散体系, 它既有蛋白质形成的胶体悬浮液, 又有脂肪形成的乳浊液, 还有糖、盐等形成的真溶液, 对多种酸碱盐都比较敏感。当外源加入铁后容易引起一些物理化学变化, 如产生沉淀、引起色泽、风味变化、脂类氧化、pH 值、酪蛋白、盐类平衡的变化^[5]。

化学共沉淀法是合成金属氧化物纳米颗粒的方法, 它是在有两种或多种阳离子的溶液中加入沉淀剂, 这种多元体系的溶液经过沉淀反应后, 可得到成分均一的沉淀^[6]。本研究采用共沉淀法制得的共沉淀氢氧化铁, 具有粒子粒径小、在酸中易溶解、制备简单、成本低等特点。用于牛乳中铁强化时, 对牛乳风味影响小。本实验主要研究铁添加量对牛乳品质的影响, 为以共沉淀铁强化牛乳的进一步开发研究提供参考。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与试剂

鲜牛乳由四川农业大学牧场提供, 符合 GB19301—2010《生乳》; 共沉淀氢氧化铁, 采用化学共沉淀法自制。

收稿日期: 2011-03-01

作者简介: 李诚(1964—), 男, 教授, 博士研究生, 研究方向为动物性食品加工与质量安全。E-mail: lichenglcp@163.com

盐酸羟胺、邻二氮菲、环己酮、2-硫代巴比妥酸、磷酸、盐酸、醋酸、醋酸钠、硫酸铵等均为分析纯。

1.2 仪器与设备

TE612-L 电子天平 赛多利斯科学仪器(北京)有限公司; HH-S 恒温水浴锅 江苏国胜实验仪器厂; DHG-9240A 电热鼓风干燥箱 上海齐欣科学仪器有限公司; WJ7200 型分光光度计 上海尤尼柯仪器有限公司; PHS-3C pH 计 成都世纪方舟科技有限公司; 80-2 台式离心机 江苏金坛市医疗仪器厂; SCIENTZ-II D 超声波细胞粉碎机 宁波新芝生物科技股份有限公司; BCD-539WT 海尔冰箱 青岛海尔股份有限公司。

1.3 方法

1.3.1 共沉淀氢氧化铁添加量设定

以日需铁最大量的妊娠后期人群需铁量(35mg/d)的2/3为上限,以每日饮用牛乳250g计算,每100g牛乳中的铁含量约为9.3mg(以Fe计)。添加量设定如表1所示。

表1 铁的添加量设计表

Table 1 Test design table indicating the amount of iron added in study

组别	对照	1	2	3	4	5	6	7
铁添加量/(mg/100g)	0	3.3	4.3	5.3	6.3	7.3	8.3	9.3

1.3.2 品质评定

取4800g鲜牛乳,均分为8份,每份600g,将铁按表1中添加量加入牛乳,搅拌均匀后超声均质,每份再分装于8个具塞瓶内,其中2瓶按150g分装,用于感官检验,剩余样品均分为6瓶,每瓶约50g,用于理化检验。然后于恒温水浴锅中杀菌,牛乳中心温度95℃,维持5min。冷却后取样品进行感官评价,其余样品置于冰箱4℃冷藏。在贮藏第1、3、5、7、9天时对样品pH值及脂肪氧化程度(TBA值)进行分析;贮藏8d后(即第9天),取样进行感官评价,并测定样品液中铁的含量。所有理化指标测定3次,结果取平均值。

1.3.2.1 感官评价

由10名感官评定员,在自然光线下对不同样品进行感官评定。分别于样品贮藏前及贮藏8d后进行评价。评分指标及标准见表2。以对照组为参照进行评分,得分分别为一级3分,二级2分,三级1分,四级0分,总分12分。结果以样品平均分表示。

表2 感官评分标准

Table 2 Standards for sensory evaluation of milk

项目	一级	二级	三级	四级
滋味	无涩口感	轻微涩口感	明显涩口感	不可接受涩口感
气味	无铁腥味及碱味	轻微铁腥味及碱味	明显铁腥味及碱味	铁腥味及碱味不可接受
色泽	无异色	轻微异色	明显异色	不可接受的异色
组织状态	无沉淀	少量沉淀	大量沉淀	不可接受的沉淀

1.3.2.2 pH值测定

采用pH计测定。

1.3.2.3 TBA值测定

采用硫代巴比妥酸(TBA)法^[7]分析脂肪氧化。

1.3.2.4 铁含量测定

采用邻二氮菲法测定^[8]。取贮藏8d后的样品,缓慢倒出上层乳液约30g于小烧杯中,混匀后称取样液10.00g于坩埚中,加热蒸干水分,炭化,待浓烟挥尽后,于马弗炉中550℃灰化5h。冷却后加体积分数为50%的盐酸溶液2mL,于电炉上挥尽,再加入5mL蒸馏水煮沸,取下冷却,用超纯水定容于25mL容量瓶中。

1.3.3 数据分析处理

采用SPSS13.0统计软件和Excel 2003进行数据分析。

2 结果与分析

2.1 共沉淀氢氧化铁添加量对牛乳感官品质的影响

表3 共沉淀氢氧化铁添加量对牛乳的感官评价结果

Table 3 Results of sensory evaluation

组别	滋味		气味		色泽		组织状态	
	贮藏前	贮藏后	贮藏前	贮藏后	贮藏前	贮藏后	贮藏前	贮藏后
1	3.0	3.0	3.0	2.9	2.5	2.5	3.0	2.0
2	3.0	3.0	2.9	2.8	2.6	2.5	3.0	2.0
3	3.0	3.0	2.9	2.9	2.4	2.4	3.0	2.0
4	2.9	2.8	2.9	2.6	2.3	2.3	3.0	1.6
5	2.9	2.8	2.9	2.8	2.2	1.9	3.0	1.0
6	2.6	2.6	2.6	2.5	1.9	1.5	2.9	0.9
7	2.5	2.5	2.5	2.3	1.7	1.3	2.8	0.6

由表3可知,样品制得当天各组样品的滋味及气味项均处于一级或一级与二级之间,6组与7组样品在滋味与气味方面略差。当铁添加量在5.3mg/100g及以下时,对样品滋味及气味无影响;色泽方面,共沉淀铁的加入对样品色泽有一定影响,随着铁添加量的增加,颜色呈现加深趋势,6组与7组样品能观察到相对较明显的异色,但各样品色泽均在可接受范围内;组织状态方面,除6组与7组样品观察到极少沉淀外,其他样品均无沉淀产生。

贮藏8d后,滋味方面,各样品均无较大变化;气味方面,各样品得分比贮藏前略有降低;色泽方面,5、6、7组样品得分明显降低;组织状态方面,各样品评分较贮藏前均有明显下降,且随着铁添加量增多,沉淀越多,其中5、6、7组底层沉淀相对较多,超过8.3mg/100g时,感官评价不可接受。可见,共沉淀氢氧化铁的添加对牛乳色泽及组织状态有一定影响,当添加量超过6.3mg/100g时,感官品质明显下降。

2.2 牛乳贮藏过程中 pH 值的变化

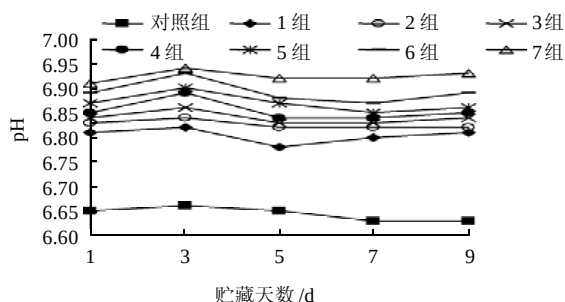


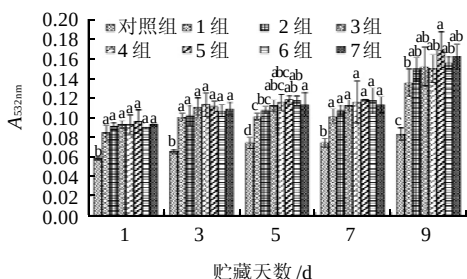
图1 不同铁添加量牛乳在贮藏过程中 pH 值的变化

Fig.1 Changes in pH of milk samples added with different amounts of iron during storage

由图1可知,添加共沉淀氢氧化铁的样品 pH 值较对照样品明显升高,与对照样品相比, pH 值增加了 0.13~0.30,且铁添加量越大, pH 值越大。主要因为共沉淀氢氧化铁原料呈碱性,直接增加了牛乳的 pH 值。

在贮藏过程中,各样品 pH 值变化趋势较一致。与对照比较,前 4d 变化趋势一致,后 4d,对照样 pH 值有所下降,而样品 pH 值略有升高,可能是原料铁中包裹有 OH^- ,贮藏过程中释放出来所致。

2.3 牛乳贮藏过程中 TBA 值的变化



同一贮藏时间不同字母表示样品间差异显著($P < 0.05$)。

图2 不同铁添加量牛乳在贮藏过程中 TBA 值的变化

Fig.2 Changes in TBA value of milk samples added with different amounts of iron during storage

TBA 值能有效表达脂肪氧化的程度,吸光度越大则说明脂肪氧化的程度越高。从图2可以看出,与对照样品相比,添加铁的各样品 TBA 值均增大,各样品与对照差异显著($P < 0.05$)。贮藏期间,各样品 TBA 值总体呈上升趋势,在前 6d, TBA 值变化小,之后 TBA 值上升较快。但从总体趋势看,不同铁添加量对牛乳脂肪氧化程度无显著差异($P > 0.05$)。

2.4 不同铁添加量的牛乳中铁含量

由表4可知,添加共沉淀氢氧化铁越多,样品上层液中铁含量越多,但其含量随着铁添加量而不成比例增加,1、2、3组样品沉淀相对较少,4、5、6、

7组样品下层沉淀增多,且沉淀颜色明显变深(表3),影响感官品质。当添加量在 5.3mg/100g 及以下时,样品溶液中测得铁含量均能达到添加量的 89% 以上。

表4 样品中铁含量测定结果
Table 4 Iron content in milk samples

组别	对照	1	2	3	4	5	6	7
铁含量/(mg/100g)	0.103	3.19	4.05	4.83	5.40	5.50	6.42	7.39
铁含量占铁添加量百分比/%		93.48	91.69	89.18	84.05	74.00	76.09	78.80

3 结论与讨论

选用铁营养强化剂时,一般主要从两方面来衡量其优劣。一是生物利用率;二是看其加入后是否改变食物的颜色和味道等感官性状。另外,铁含量、成本的高低、溶解度的大小及卫生安全性能等也是应着重考虑的因素^[9]。硫酸亚铁、硫酸铁铵或硫酸亚铁铵等水溶性铁强化剂,虽然其具有较高生物利用率,但易造成感官变化,加速脂质氧化,产生氧化异味及较高的 TBA 值。稀酸可溶性铁强化剂不溶于水,几乎不引起色、味改变,但在胃酸中的溶解度不恒定,往往吸收率变化很大^[10],加入牛乳后会产生沉淀,影响感官品质。

目前,国内外在液体牛乳中研究应用报道的铁强化剂主要有螯合铁、水不溶性铁(乳化铁)^[11]和包囊铁^[12-15]。其中,螯合铁包括甘氨酸铁^[2]、甘氨酸亚铁^[6]、NaFeEDTA^[17-18]等,其价格相对较高^[10];包囊铁需用壁材采用一定工艺将铁制成微胶囊,相应也会增加成本;而乳化铁,也需将焦磷酸铁制成微粒。共沉淀氢氧化铁具有粒径小,制备简单,成本低,对产品感官性质影响较小等特点,是一种具有较大开发潜力的铁强化剂。研究铁强化乳时,不同研究中铁添加量不尽相同。李卫平等^[17]在研究富铁牛乳时采用 NaFeEDTA,铁强化量为 2.0mg/100mL;丁保森等^[14]在研究甘氨酸螯合铁纳米脂质体对铁强化乳氧化稳定性和感官质量的影响时,所用甘氨酸螯合铁强化量为 2.0mg/100g;Xia Shuqin 等^[15]研究乳酸亚铁微胶囊化及对液态乳感官性状影响时,铁添加量为 1.5mg/100mL;Boccio 等^[12]采用微胶囊硫酸亚铁强化牛乳,铁添加量为 1.5mg/100mL。本研究中共沉淀氢氧化铁添加量在 5.3mg/100g 及以下时,牛乳具有较好的感官品质。

促进牛乳中乳脂肪氧化的因素主要有氧气、光照、贮存温度、金属及牛乳脂肪球膜组分这五方面^[19]。铁可以催化乳中的脂类物质发生氧化、酸败而产生令人讨厌的风味,亚铁盐产生的氧化最强烈,整合的三价铁盐最弱,多核的铁配合物则中等^[5]。共沉淀氢氧化铁为水不溶化合物,这大大地限制了铁离子对乳中脂质成分的催化氧化作用。本实验添加共沉淀氢氧化铁对牛乳滋味及气味无明显影响,对颜色及组织状态有一定影响。

综合各项感官指标,当添加量为 5.3mg/100g 及以下时,牛乳感官品质较好。共沉淀氢氧化铁会增加样品 pH 值,且随着铁添量增多,pH 值升高越多,较对照样 pH 值增加了 0.13~0.30。TBA 值在贮藏期间呈现上升趋势,前 6d 变化不大,第 7 天后增加较快。不同铁添加水平间对牛乳脂肪氧化程度影响差异较小。贮藏 8d 后,随着铁添加量增加,上层乳样品中铁含量并不成正比例增加,添加量在 5.3mg/100g 及以下时,铁含量达到添加量的 89% 以上。

综上所述,共沉淀氢氧化铁可用于牛乳中铁的强化,产品具有较好的品质。为保证铁强化乳达到更好的品质,在产品的开发中,需要进一步研究加入稳定剂,使组织状态更稳定。

参考文献:

- [1] 刘志皋. 铁的食品营养强化[J]. 中国食品添加剂, 2003(2): 12-15.
- [2] ALLEN, de BENOIST B, DARY O, et al. Guidelines on food fortification with micronutrients[M]. USA: WHO/FAO, 2007: 43-97.
- [3] 朴建华, 赖建强, 殷士安, 等. 中国居民贫血状况研究[J]. 营养学报, 2005, 27(4): 268-271.
- [4] 胡静, 朴建华. 铁强化食品研究进展[J]. 中国食品卫生杂志, 2007, 19(3): 276-280.
- [5] 井乐刚, 赵新淮. 铁强化乳的生物物理化学变化[J]. 食品与发酵工业, 2006, 32(5): 105-108.
- [6] 王晓斌, 黄国林. 纳米 Fe_3O_4 颗粒的制备及应用[J]. 化工时刊, 2010, 24(9): 38-43.
- [7] LEE J B, AHN J, LEE J, et al. L-Ascorbic acid microencapsulated with polyacylglycerol monostearate for milk fortification[J]. Bioscience Biotechnology and Biochemistry, 2004, 68(3): 495-500.
- [8] 穆华荣, 于淑萍. 食品分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 123-124.
- [9] 高兴娟, 李卫平. 矿物质营养强化剂应用技术问题的探讨[J]. 食品工业科技, 2008(8): 264-267.
- [10] 刘鲁林, 丁昕, 常欣, 等. 铁营养强化剂的应用[J]. 中国食品添加剂, 2009(增刊 1): 163-168.
- [11] 姜永煌, 罗庆为, 王鸿翔. 乳化铁的特性及应用[J]. 中国食品添加剂, 2000(3): 35-39.
- [12] BOCCIO J R, ZUBILLAGA M B, CARO R A, et al. A new procedure to fortify fluid milk and dairy products with high-bioavailable ferrous sulfate[J]. Nutrition Reviews, 1997, 55(6): 240-246.
- [13] 罗爱平, 赵贤焜, 朱秋劲. 乳酸亚铁微胶囊化及对液态奶感官性状影响研究[J]. 食品科学, 2006, 27(7): 180-184.
- [14] 丁保森, 张晓鸣, 夏书芹. 甘氨酸螯合铁纳米脂质体对铁强化奶氧化稳定性和感官质量的影响[J]. 食品与生物技术学报, 2010, 29(4): 508-513.
- [15] XIA Shuqin, XU Shiyang. Ferrous sulfate liposomes: preparation, stability and application in uid milk[J]. Food Research International, 2005, 38(3): 289-296.
- [16] OSMAN A K, AL-OTHAIMEEN A. Experience with ferrous bis-glycine chelate as an iron fortificant in milk[J]. International Journal for Vitamin and Nutrition Research, 2002, 72(4): 257-263.
- [17] 李卫平, 秦翠霞. 富铁牛乳的研究与开发[J]. 中国乳业, 2002(8): 21-23.
- [18] 耿倩, 陆淳. 高铁高锌奶牛的研制[J]. 中国乳业, 2002(7): 21-22.
- [19] 刘庆生, 王加启, 卜登攀, 等. 牛乳脂肪氧化的影响因素研究[J]. 食品科学, 2009, 30(23): 443-446.