

牛乳中盐类平衡及其影响因素

张宗岩 齐齐哈尔轻工学院 161006

摘 要 论述了牛乳中盐类存在状态及盐类平衡,同时对乳中盐类在真溶液及胶体溶液之间的平衡关系也作了说明,并对影响盐类平衡的因素及应用做了详细的论述。

关键词 牛乳 盐类平衡 因素

前 言

乳的灰分占 0.7%~0.8%。乳的盐类成分不能以乳的灰分来表示,因为灰分的组成与乳中的盐类组成是有区别的。

牛乳在灰化时,完全燃烧形成灰分,而破坏了有机化合物。有机盐如柠檬酸盐因灰化而完全燃烧;其中金属离子以氧化物及碳酸盐的形式留在灰分中;蛋白质、磷脂的 S、P 是以磷酸盐、硫酸盐形式存在于灰分中;乳的有机组成部分在燃烧时由形成的碳酸盐部分分解产生 CO₂。

乳中的盐类与乳的组成部分相结合。K、Na 以氯化物、磷酸盐、柠檬酸盐存在, Ca、Mg 一部分与磷酸、柠檬酸形成可溶性的盐类状态存在,而另一部分与酪蛋白、磷酸、柠檬酸结合为酪蛋白酸钙磷酸钙胶体粒子,呈悬浊质及乳浊质存在于乳中,形成胶体溶液。乳蛋白质同样属于盐类,因为它含有电离基能形成离子化合物。由此可见,乳中存在三种形式盐类:水溶性盐类、胶体形式盐和蛋白质结合的盐类。这些盐类在乳中保持盐类平衡。乳中盐类平衡受温度、酸度、浓度、添加和去除乳中盐类等影响。

1 牛乳中的盐类

1.1 水溶性盐类

在乳中水溶性盐类以强酸盐和弱酸盐形式存在。K、Na 的硫酸盐、氯化物在乳中以离子形式存在,因为强酸盐能够完全离解为阳离子和阴离子。

磷酸、碳酸、柠檬酸等弱酸盐,是以不同类型离子状态分布,其存在形式取决于 pH 值。根据弱酸离解常数,对已离解的离子能够大概计算出浓度比例。这样,就可以知道在乳中水溶性弱酸盐类存在形式。下面分别介绍乳中水溶性弱酸盐:

1.1.1 磷酸盐 Ca₃(PO₄)₂、磷酸氢盐 CaHPO₄、磷酸二氢盐 Ca(H₂PO₄)₂

对于平衡 $\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}, [\text{H}^+] = K_2 \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{PO}_4^{3-}]}$$

$$-\lg [\text{H}^+] = -\lg K_2 \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{PO}_4^{3-}]}$$

$$\text{或 } \text{pH} = \text{p}K_2 + \lg \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$$

$$\text{得 } \lg \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = \text{pH} - \text{p}K_2$$

正常牛乳的 pH 6.6 和 pK₂ = 12.32 时

$$\lg \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 6.6 - 12.32 = -5.72$$

$$\frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 2 \times 10^{-6}$$

2×10⁻⁶ 值是 $\frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$ 浓度比例,说明在乳

中有少量的磷酸氢盐离子。

根据弱酸离解常数,同样能够得出多数为

离子状态的结论。弱酸的 pK 值见表 1。

表 1 乳中弱酸的 pK 值

酸	pK ₁	pK ₂	pK ₃
柠檬酸	3.08	4.74	5.40
磷酸	1.96	7.21	12.32
碳酸	6.37	10.25	—

如果引用上表数值及正常乳 pH6.6 同时代入相应浓度比例式, 则得下列数值:

$$\frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 43600 \quad \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 0.3$$

$$\frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 2 \times 10^{-6}$$

由此可见, 在乳中存在的磷酸盐, 大部分是以磷酸二氢盐形式存在, 而只有很少部分磷酸氢盐形式存在, PO_4^{3-} 离子数量更少。

1.1.2 碳酸盐

$$\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{O}] + [\text{CO}_2]} = 1.7 \quad \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{HCO}_3^-]} = 2 \times 10^{-4}$$

碳酸盐在平衡状态时有 CO_2 和 H_2O , 在乳中占多数是碳酸氢盐离子。

1.1.3 柠檬酸盐

$$\frac{[\text{柠檬酸盐}]}{[\text{柠檬酸}]} =$$

$$\frac{[\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COOH})_2\text{COO}^-]}{[\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COOH})_3]} = 3300$$

$$\frac{[\text{柠檬酸盐}^{2-}]}{[\text{柠檬酸盐}]} =$$

$$\frac{[\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COOH})(\text{COO}^-)_2]}{[\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COOH})_2\text{COO}^-]} = 72$$

$$\frac{[\text{柠檬酸盐}^{3-}]}{[\text{柠檬酸盐}^{2-}]} =$$

$$\frac{[\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COO}^-)_3]}{[\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COOH})(\text{COO}^-)_2]} = 16$$

在乳中存在游离柠檬酸浓度很小, 多数以柠檬酸盐形式存在, 其含量大约为 0.18%。由此可见, 乳中主要是柠檬酸盐离子和二氢柠檬酸盐离子。

根据上述推算结果, 牛乳在正常 pH 值条件下, 在乳中水溶性盐类占多数是磷酸二氢盐、碳酸氢盐和柠檬酸盐离子。

1.2 胶体状态盐类

在牛乳中除了水溶性盐类外, 还有胶体形式的盐类。

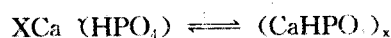
CaHPO_4 在 1000g 水中溶解 1.5×10^{-3} mol, 其溶解度为:

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{HPO}_4^{2-}] = 1.5 \times 10^{-3} \times 1.5 \times 10^{-3} = 2.25 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

如果所有磷酸盐以 HPO_4^{2-} 离子形式存在, 而在每 100ml 乳中含有 120mgCa, 即 0.03 mol Ca, 则得到 $[\text{HPO}_4^{2-}]$ 浓度为:

$$\begin{aligned} [\text{HPO}_4^{2-}] &= \frac{L}{[\text{Ca}^{2+}]} \\ &= \frac{2.25 \times 10^{-6}}{3 \times 10^{-2}} = \frac{10^{-3.35} \times 10^{-6.0}}{10^{-0.47} \times 10^{-2.0}} \\ &= \frac{10^{-9.35}}{10^{-2.53}} = 10^{-6.82} \\ &= 0.88 \times 10^{-7} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

由此可见, 在乳中有少量的磷酸氢盐。这部分磷酸盐在乳中只是以胶体状态存在。这样在真溶液中和胶体形式的钙磷酸盐之间存在平衡



真溶液 $\rightleftharpoons$ 胶体溶液

当减少真溶液里的离子时, 则由胶体形式该种元素的一部分转变为离子化状态, 这样就很难正确的判断在真溶液和胶体溶液两相之间某种盐类成分的分布。Ca、Mg、磷酸盐、柠檬酸盐在乳中既在真溶液里存在, 又以胶体形式存在。如表 2。

表 2 在乳中真溶液里和胶体形式之间盐类分布

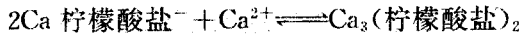
成分	含量 (mg/100ml)		
	总量	在真溶液	胶体形式
Ca	132.1	51.8	80.3
Mg	10.8	7.9	2.9
总 磷	95.8	36.3	59.6
柠檬酸盐	156.5	141.6	15.0

多数情况下, 在新鲜原料乳中, Ca、P 均以 60% 胶体 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 存在, Mg 的 30%, 柠檬酸盐的 10% 是以胶体状态盐类存在。

1.3 蛋白质结合的盐类

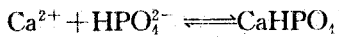
在正常牛乳的 pH 值下乳蛋白质呈阴性离

子与阳离子结合形成盐类。根据溶液的中性定律,阳离子电荷总数等于阴离子电荷总数。如果乳中阳离子总数高于阴离子总数,则部分阳离子同蛋白阴离子基结合,或者阳离子形成带有阴离子存在的络合物。柠檬酸盐和磷酸盐具有促进络合物形成,而部分Ca、Mg与溶解的柠檬酸盐形成络合物。根据平衡



乳的盐类组成部分在真溶液、胶体溶液以及同蛋白质结合之间的盐类分布决定于乳的盐类平衡。而盐类平衡又与自身离解平衡之间有着密切关系。

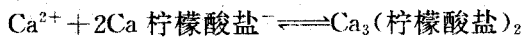
阳离子+阴离子 $\rightleftharpoons$ 未解离盐



真溶液盐 $\rightleftharpoons$ 胶体溶液盐



阳离子+阴离子 $\rightleftharpoons$ 溶解的络合物



阳离子+蛋白质 $\rightleftharpoons$ 金属蛋白质化合物



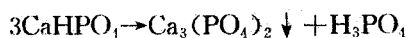
Ca^{2+} 离子与酪蛋白结合,每100g酪蛋白与1gCa结合,形成酪蛋白钙, Mg^{2+} 离子也能与酪蛋白形成酪蛋白镁。 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 与酪蛋白结合,其比为1/15。 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 的比例在盐类上互相起着缓冲作用。

2 影响盐类平衡的因素

温度、酸度、浓度、溶解的 CO_2 的挥发、添加和去除乳中盐类等条件的改变,均影响乳中盐类平衡。

2.1 温度影响盐类平衡

乳中的盐类以溶解性和胶体形式之间呈平衡状态存在。当提高乳的温度时,盐类的溶解性加强并提高电离作用。但某些盐类在提高温度时溶解性破坏。当乳在各种类型的巴氏杀菌器进行热处理时,使乳中盐类成分发生变化,溶解性的磷酸钙和柠檬酸钙盐转变为不溶性盐类:



首先沉淀析出的是Ca、P,当加热温度在

60~83℃时,可溶性Ca减少0.4%~9.8%,可溶性P减少0.8%~9.5%。这种沉淀析出是随着温度升高而使乳中Ca、P减少。当加热至75℃时,柠檬酸盐沉淀析出总量的3%~4%;当煮沸5min时,柠檬酸钙沉淀析出达24%~32%,破坏了盐类平衡。Sommer等人认为乳中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 与磷酸、柠檬酸之间存在着一定的平衡关系,其平衡一破坏,则牛乳中的蛋白质就变得不稳定了。

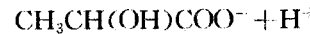
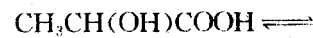
在100ml新挤出的牛乳中大约含有20mg CO_2 。由于空气中 CO_2 分压较小,能使溶解在乳中的 CO_2 挥发。乳在加热的条件下碳酸分解加快,依照这个平衡变化:



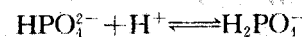
当降低乳中碳酸氢盐离子浓度时,能使乳的滴定酸度有很小程度的改变。

2.2 酸度影响盐类平衡

乳酸发酵或者加酸,均能破坏乳中盐类平衡。乳酸发酵是在乳酸菌的作用下,使乳糖分解生成乳酸。乳酸盐离子进入盐类系统:



H^+ 浓度的增加,破坏乳中的磷酸体系,向 H_2PO_4^- 离子方向移动:



使乳中的磷酸氢钙转变为磷酸二氢钙而溶解。其结果是使乳中的真溶液和胶体形式之间平衡改变,而胶体溶解部分转变为离子形式。

根据前边所介绍弱酸浓度比例,pH值和离解常数,就能计算出在pH5.0时的离子浓度比值,则得:

$$\lg \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 5.0 - 12.32 = -7.32 = 0.68 \times 10^{-8}$$

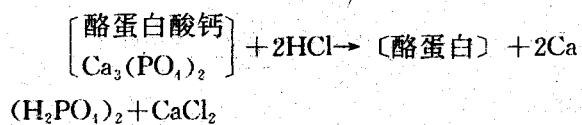
$$\frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 4.78 \times 10^{-7}$$

$$\lg \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 5.0 - 7.12 = -2.12 = 0.88 \times 10^{-3}$$

$$\frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 7.58 \times 10^{-3}$$

由上述推算 pH6.6 和 pH5.0 所得的离子比例指数相比较可知, 在 pH5.0 时, H_2PO_4^- 浓度增加。

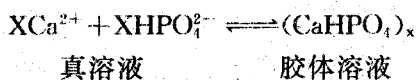
• 脱脂乳用盐酸、硫酸、醋酸和乳酸沉淀酪蛋白。由于加酸程度的不同, 酪蛋白酸钙磷酸钙胶粒中 Ca 被取代的程度也有不同。当乳中加酸 pH5.2 时, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 先分离出来, 而酪蛋白开始沉淀, 继续加酸 pH4.7 (酪蛋白等电点), Ca 又从酪蛋白酸钙分离出来, 游离的酪蛋白凝集而沉淀。胶体形式的磷酸钙转变为可溶性 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$:



干酪素生产, HCl 是酪蛋白最好的沉淀剂, HCl 电离作用强, 容易将酪蛋白胶粒中的盐类除掉而破坏盐类平衡, 酪蛋白析出。

2.3 浓度影响盐类平衡

乳的浓缩意味着乳的全部组成部分浓度增加, 其中包括乳的盐类。乳在浓缩时, Ca、 H_3PO_4 、柠檬酸由真溶液转变为胶体形式盐类:



这种现象同乳在巴氏杀菌和乳在这个温度长时间保持促进平衡向胶体形式方向转移是一致的。浓缩乳中的磷酸盐、柠檬酸盐增加的同时, H^+ 浓度增加, pH 值降低, 同样也能够引起真溶液里的离子浓度提高。无论是真溶液或胶体形式, 浓缩能够促进离子浓度的提高。

2.4 盐类的添加影响盐类平衡

在乳品生产中常出现乳中盐类平衡改变, 影响产品质量。为使乳中盐类保持平衡, 提高产品的稳定性, 可往乳中添加盐类。如淡炼乳灭菌的凝固温度, 可由盐类平衡控制。当 Ca、Mg 与 H_3PO_4 、柠檬酸之间保持平衡时, 其稳定性增高。 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 过多, 盐类平衡破坏, 牛乳过热凝固, 其稳定性降低。为防止 Ca、Mg 盐类沉淀析出, 保持盐类平衡, 在制造炼乳时添加磷酸盐 (Na_2HPO_4 、 NaH_2PO_4)、柠檬酸盐、EDTA 等与 Ca、Mg 结合, 使胶体形式盐类转

变为可溶性盐类, 保持乳中盐类平衡, 提高牛乳的热稳定性。

用巴氏杀菌乳生产皱胃酶凝固干酪时, 由于热处理, 盐类平衡受到破坏, 可溶性钙盐转变不溶性钙盐沉淀, 为提高酪蛋白利用率, 加速凝固, 并获得较坚硬的酪蛋白凝块, 添加一定量的 CaCl_2 , 使 Ca 与酪蛋白结合形成胶体形式的酪蛋白钙。

2.5 盐类的去除影响盐类平衡

牛乳与人乳比较, 牛乳中的酪蛋白、盐类高于人乳。乳清中的盐类给婴儿肾脏增加负担, 不利消化吸收, 把这部分盐类除掉, 可以生产低盐食品。

乳清脱盐是将乳清中的盐类去掉, 改变乳清中的离子平衡, 这样可以改善乳与乳制品的营养价值, 又能提高牛乳或乳制品的热稳定性及产品溶解性。乳清脱盐的目的是使其作为生产婴儿用调制乳粉的原料。

表 3 脱盐乳清粉脱盐效果 %

组分	脱盐率		
	25	50	90
水分	3.8	3.8	3.7
蛋白质	13.5	13.5	14.1
脂肪	0.7	0.7	0.7
乳糖	75.8	77.8	83.1
灰分	5.0	3.8	0.9
Na	0.6	0.45	0.01
K	1.0	0.6	0.25
Ca	0.7	0.6	0.03
Mg	0.09	0.08	0.01
P	0.5	0.5	0.05
Cl	0.4	0.1	0.05
柠檬酸	1.9	1.7	0.2

乳清脱盐多用离子交换树脂和离子交换膜的电渗析法。现在逐渐采用离子交换树脂膜的电渗析法进行乳清脱盐处理, 以除去磷酸盐和柠檬酸盐, 使乳中的胶体形式盐类消失。用经脱盐处理的浓缩乳清生产乳清粉, 含有大量的乳糖、乳清蛋白 (白蛋白、球蛋白)、维生素, 而盐类含量大量减少。脱盐乳清粉脱盐效果见表 3。

将脱盐乳清与全脂乳混合,调节各种营养素比例,使乳的成分接近母乳成分,这是当前制造婴儿配方乳粉广泛应用的方法。

3 结 语

乳中的 Ca、Mg 与 H_3PO_4 、 H_2CO_3 、柠檬酸之间,保持一定的平衡关系,它们在乳中是以水溶性盐类、胶体形式盐类、蛋白质结合盐类存在,使牛乳这个生物学液体具有相当高的稳定性。如若盐类平衡破坏,则乳的稳定性降低。了解乳中盐类平衡及其影响因素,可以利用或

抑制影响盐类平衡因素,适当控制生产工艺条件,有利于扩大乳品品种生产,提高产品质量。

参考文献

- 1 А. ТЕПЕЛ. Физика и физика молока Москва. 1979
- 2 Г. С. ИНИХОВ. Биохимия. Москва. Москва. 1956
- 3 Я. С. ЗАЙКОВСКИЙ. Физика и физика молока и молочных продуктов. Москва. 1950
- 4 张宗岩. 乳与乳制品的物理化学. 北京:轻工业出版社. 1987.
- 5 骆承庠. 乳与乳制品工艺学. 农业出版社. 1962.
- 6 张胜善. 牛乳与乳制品. 台湾:长河出版社. 1956.

低脂油炸土豆片生产工艺

陆天健 曹升富 王贤英 张 中

四川省中药研究所中药应用研究开发室(重庆) 630065

摘 要 用微波烘烤出的涂油土豆片,是色泽、风味、酥脆度均可与油炸土豆片媲美的消闲食品,降低了油炸土豆片的含脂量与生产成本。该产品采用国内首创的低脂涂油、微波烘烤土豆片工艺,对微波加热原理及其优越性、工艺流程及操作要点作了较详细的研究。

关键词 土豆 微波 低脂

油炸土豆片是目前世界上流行最广泛的一种方便食品。在美国,从家庭到各种快餐店,从各种宴会乃至国宴,油炸土豆片都占有一席之地。1983年的销售总额就已达到26亿美元,人均消费达14磅。

我国是盛产土豆的国家,种植面积约6000万亩,年产量5500万吨,是仅次于苏联的第二生产大国。油炸土豆片在我国才刚起步,土豆的深加工也还不到总产量的5%。除了直接食用和作饲料外,还有很多因贮藏不善而烂掉。为了充分利用产区资源,变资源优势为产品优势;为了降低油炸土豆片的含脂量与生产成本,使之更符合现代消费潮流,我们通过一系列实验研究,完善了低脂油炸土豆片新工艺。该工艺的创新之处是:将传统的油浸炸工艺变革为涂

油后用微波烘烤的工艺。其产品的色泽、风味、酥脆度均佳,而含脂量则大大低于传统工艺,比美国产品低4.86倍,比天津产品低5.87倍,比北京产品低5.6倍。

1 工艺原理及其优越性

1.1 微波加热的原理

微波能技术应用于食品工业是近年高新技术领域的又一新发展,我国虽起步较晚,但很受重视,已被列入“八五”国家推广项目。

微波是一种频率在300兆赫(MHz)~300千兆赫(kMHz)的电磁波,又称高频。“微”就是指其波长与普通无线电波相比更微短的意思。食品及其包装(统称介质材料)是由极性分子和非极性分子组成。在电磁场的作用下,这