

热 - 超声联合作用对牛奶品质的影响

李 冰, 李洲仕, 盖作启, 张喜梅, 李 琳*

(华南理工大学轻工与食品学院, 广东 广州 510640)

摘 要: 以鲜牛奶为实验材料, 以 pH 值、浊度、Zeta 电位以及流变特性的变化为品质评价指标, 研究不同的热 - 超声联合处理方式对牛奶品质的影响。研究表明, 热 - 超声联合处理对牛奶的品质没有负面影响, 各种联合处理方式中, 先超声处理后加热的处理方式下牛奶的品质最佳。

关键词: 热 - 超声; 牛奶; 品质; Zeta 电位; 浊度; 流变特性

Effects of Ultrasound-heating Combinatorial Treatment on Milk Quality

LI Bing, LI Zhou-shi, GAI Zuo-qi, ZHANG Xi-mei, LI Lin*

(College of Light Industry and Food Sciences, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Combinatorial treatments of ultrasound and heating were applied to milk sterilization. pH change, turbidity, Zeta potential and rheological properties were used to evaluate the effects of ultrasound-heating treatment on the quality of milk. Results indicated that milk quality was not deteriorated by the ultrasound-heating treatment; in contrast, excellent milk quality was achieved by a sequence of ultrasound and heating treatments.

Key words: ultrasound-heat; milk; quality; Zeta potential; turbidity; rheological property

中图分类号: TS252.54

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2009)19-0078-03

随着人们生活条件的改善和营养意识的增强, 对饮食的要求也越来越高, 不仅要保证食品的安全, 还要保持食品的营养价值和色、香、味, 传统的食品加工技术已经不能满足消费需求。加热与超声联合应用于鲜牛奶的杀菌的研究也备受人们的关注, 其对牛奶品质影响的研究也越来越多, 如 Schmidt^[1]发现 60℃ 下超声波处理牛奶, 脂肪球的直径减小; Wrigley 等^[2]发现在 50℃ 超声处理脱脂牛奶, 蛋白质的溶解度并没有变化; 熊文雯^[3]发现超声处理后, 巴氏杀菌奶的感官指标和理化指标没有明显变化, 并且其中的酪蛋白稳定性提高; 王蕊等^[4]研究发现, 60℃ 下用 50kHz 的超声波处理原料乳 60s, 杀菌率可达 87%, 保鲜期为 45h, 并且感官性能优良, 对营养物质无破坏作用。目前研究表明, 超声波处理改善了牛奶的品质^[5-7], 但热 - 超声联合作用对牛奶品质的影响仍然需要做进一步的研究。

本研究将牛奶进行 6 种不同的热 - 超声联合处理, 研究 pH 值变化、浊度、Zeta 电位以及流变特性的变化, 综合考虑不同方式的热 - 超声联合处理对牛奶的品质影

响, 为热 - 超声联合处理的工业上的应用提供有用的参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

鲜牛奶(脂肪含量 $\geq 3.3\%$, 蛋白质含量 $\geq 3.1\%$)购于华南农业大学奶场。

叠氮化钠、硝酸、浓盐酸、咪唑、氯化钙均为国产分析纯。

1.2 仪器与设备

S-3D pH 计 上海雷磁仪器厂; UV-2102PC 紫外可见分光光度计 上海尤尼柯有限公司; DV-C 黏度计 美国 Brookfield 公司; GG317 Zeta 电位仪 英国 Malvern 公司; XTT7 微机智能控制仪、THD4006 低温恒温槽 宁波天恒仪器厂。

超声波发生装置(VCX500, 美国 Sonics 公司)采用变幅杆式超声波发生系统, 超声波固定频率为 20kHz, 功率输出连续可调, 通过调节振幅调节功率。超声输出方式采用脉冲占空比的方式, 脉冲占空比是指超声工作

收稿日期: 2009-06-30

基金项目: 国家“863”计划重点项目(2007AA100405); 广东省教育厅高校重点实验室建设项目(B12N9060240)

作者简介: 李冰(1972—), 女, 副教授, 博士, 研究方向为食品化工与生物化工。E-mail: bli@scut.edu.cn

* 通讯作者: 李琳(1962—), 男, 教授, 博士, 研究方向为糖类物质及其药物的制备与生物利用。

E-mail: felinli@scut.edu.cn

时间和间歇时间之比。样品处理容器内的温度通过热电偶温度计控制,若样品温度超过设定温度,超声发生器自动停止。

1.3 不同的超声-加热联合处理方式

将 50ml 样品按下面 6 种方式处理:

(1)对照样品。取样品,不经过其他处理,作为对照样品,记为 C。(2)加热处理。先将样品预热到 63℃,然后恒温 4min(等于在占空比 1:1 下超声 2min 工作的时间),在水浴中将其降至 25℃,得到经过加热处理样品,记为 H。(3)先加热后超声处理。先将样品预热到 63℃,然后恒温 4min,在水浴中将其降至 25℃,然后再将样品加入到带有冷却循环的样品处理室,超声强度为 120W/cm²,占空比 1:1,25℃下,处理时间 2min(即在占空比 1:1 下总处理时间为 4min),得到先加热后超声处理的样品,记为 H+U。(4)先超声后加热处理。先将样品加入到带有冷却循环的样品处理室,功率密度为 120W/cm²,占空比 1:1,25℃下,处理时间 2min(即在占空比 1:1 下总处理时间为 4min),然后将样品预热到 63℃,然后恒温 4min,在冷水浴中将其降至 25℃,得到先超声后加热的样品,记为 U+H。(5)超声加热同时作用。先将样品预热 63℃,然后再将样品加入到带有循环的样品处理室,控制温度在 63℃左右,功率密度为 120W/cm²,占空比 1:1,处理时间 2min(即在占空比 1:1 下总处理时间为 4min),得到的超声加热同时作用的样品,记为 UH。(6)超声处理。将样品加入到带有冷却循环的样品处理室,当样品温度为 25℃后,在功率密度为 120W/cm²,占空比 1:1,25℃下超声处理,处理时间 2min(即在占空比 1:1 下总处理时间为 4min),得到超声处理的样品,记为 U。

1.4 牛奶的理化指标的测定方法

1.4.1 pH 值的变化的测定方法

将不同处理方式下得到的 6 个样品放在烧杯中,用 pH 计测定 pH 值的变化。每个样品做 3 个平行样,然后取平均值。

1.4.2 牛奶浊度的测定方法

将经过不同热-超声处理的 6 种样品,用 pH7.0、5mmol/L 的氯化钙-咪唑缓冲溶液稀释 100 倍,在 320nm 波长处测定吸光度。所有样品重复 3 次。

1.4.3 牛奶的 Zeta 电位的测定方法

将经过不同热-超声处理的 6 种样品,用去离子水稀释 1000 倍,用 Zeta 电位仪测定牛奶的 Zeta 电位。所有样品重复测定 3 次。

1.4.4 牛奶的流变特性变化的测定方法

采用旋转黏度计进行测定。在 25℃下,测定不同热-超声处理的 6 种样品的黏度。在选取的剪切速率(本实验剪切速率 γ 的选择范围为 20~100s⁻¹)下测定样品的

表观黏度,待读数稳定时记录即为该转速下的表观黏度值 η ,然后根据表观黏度与剪切速率和剪切应力关系式:

$$\eta = \tau / \gamma$$

式中: η 为表观黏度(Pa·s); τ 为剪切应力(Pa); γ 为剪切速度(s⁻¹)。

计算出对应转速下的剪切应力 τ ,然后作出剪切速率与剪切应力的关系曲线图。

以上测定方式均做 3 次平行,取平均值。

2 结果与分析

2.1 热-超声联合处理方式对牛奶的 pH 值的影响

牛奶的酸度是牛奶新鲜度的一个重要指标,pH 值与酸度有直接的关系,此外 pH 值还与牛奶的稳定性有关,经不同的热-超声处理对牛奶 pH 值的变化情况见图 1。

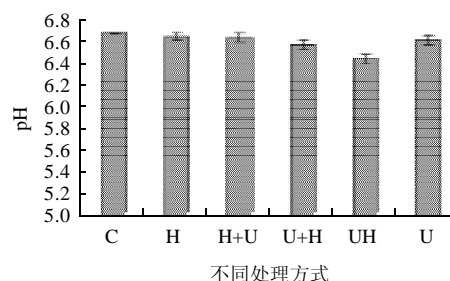


图1 不同处理方式对牛奶的 pH 值的影响
Fig.1 Effects of different treatment methods on pH of milk

由图 1 可知,与对照样品相比,经过其他处理后的样品,pH 值都有所降低,UH 处理的 pH 值降到了 6.46,变化最明显;其他 4 种的变化不大。pH 值的降低,使得牛奶的酸度增加,影响其新鲜度同时酪蛋白的稳定性有一定程度的降低。这是因为 pH 值降低,带正电的 H⁺ 浓度增加,则毛发状 κ -酪蛋白上的净负电荷减小,它们之间的静电斥力减小,更易于聚集在一起而产生沉淀。另外,牛奶的钙离子是处在一种平衡状态,其中的胶体钙和钙离子相互转化。如果 pH 值减小,部分游离钙离子将转化为酪蛋白中不溶的胶体钙,同时 κ -酪蛋白上的净负电荷减少,更易产生沉淀。牛奶的 pH 值的要求是不低于 6.52,所以,只有 UH 处理后的样品偏低,其他都在正常范围内。

2.2 热-超声联合处理方式对牛奶的浊度的影响

表 1 热-超声联合处理方式对牛奶的浊度的影响

Table 1 Effects of different treatment methods on turbidity of milk

处理方式	C	H	H+U	U+H	UH	U
A_{320nm}	0.61	0.64	0.68	0.64	0.63	0.58

以 320nm 处的吸光度表示浊度,吸光度越大浊度越大。由表 1 可知,经过不同处理方式处理后,只有经过 U 处理的牛奶浊度有所下降,吸光度降低至 0.58。而

通过其他方式处理后,牛奶的吸光度均有所升高,吸光度的变化可能是由于各种处理方式改变了牛奶中的脂肪颗粒和酪蛋白颗粒的结构。经过超声波处理后,一方面,可以使牛奶中的脂肪颗粒被打碎,因此超声波起到了均质的作用,使牛奶的浊度降低;而加热作用则会使牛奶中的酪蛋白胶粒发生聚合,从而使牛奶的浊度升高。当都施加超声与加热作用时(H+U 或 U+H 或 HU),超声与加热共同作用的结果是使牛奶的浊度均有所增加。

2.3 热-超声联合处理方式对牛奶的 Zeta 电位的影响

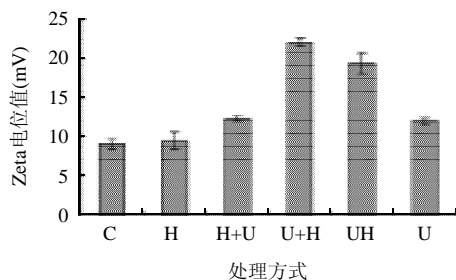


图2 热-超声联合处理方式对牛奶颗粒 Zeta 电位的影响

Fig.2 Effects of different treatment methods on Zeta potential of milk

Zeta 电位是衡量胶体稳定性的一个直接指标。其绝对值越大,胶体离子间的排斥力越大,分散状态越趋于稳定。反之,Zeta 电位为 0 或近于 0,则胶体离子易于凝结,胶体的稳定性越高。如图 2 所示,根据 Zeta 电位值变化可知,经过超声、加热或超声-加热联合处理后牛奶的稳定性都有所改善,其中 U+H 处理后的样品 Zeta 值变化最大,从 9.00mV 上升到 22.12mV,增加了大约 1.5 倍,稳定性最好。

2.4 热-超声联合处理方式对牛奶的流变性质变化的影响

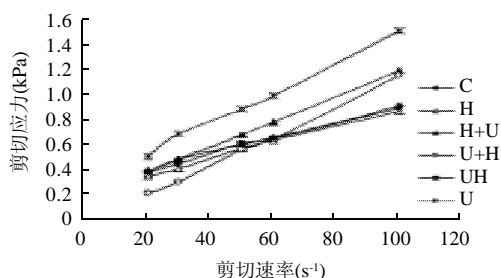


图3 不同的处理下牛奶的剪切应力与剪切速率的关系

Fig.3 Effects of different treatment methods on shear stress and shear rate of milk

牛奶的流变学性质对于确保牛奶的品质十分重要,对于牛奶的后续加工成乳制品有重要影响由图 3 可知,对于同一种处理方式,随着剪切速率的提高,剪切应力也增加。其中,在这 6 种处理方式中,在同一转速下,经过 UH 处理的样品的剪切应力最大,H+U 处理的样品次之,经过其他处理方式处理的样品则在剪切速率为 60s⁻¹ 时大小顺序发生变化。用幂定律 $\tau = K \dot{\gamma}^m$ 对图 3 的曲线进行拟合,结果如表 2 所示。

表2 不同处理方式下流变学性质的变化

Table 2 Effects of different treatment methods on rheological properties of milk

处理方式	稠度系数 $K(\text{Pa} \cdot \text{s}^m)$	流动系数 m	相关系数 R^2
C	0.0765	0.5336	0.9932
H	0.0591	0.5815	0.9928
H+U	0.0457	0.7003	0.9912
U+H	0.0081	1.0746	0.9975
UH	0.0689	0.6636	0.9901
U	0.0742	0.5371	0.9944

由表 2 可知,经过各种处理方式处理后,剪切速率 $\dot{\gamma}$ 在 0~100s⁻¹ 时,相关系数 R^2 在 0.9901~0.9975 之间,说明方程与曲线有较好的相关性。样品的稠度系数 K 值最高的是 C 样品,经过其他处理方式处理后样品的稠度系数都有所降低,其中最低的是 U+H 处理。样品经过处理后,流动系数都有所增加,说明牛奶流动性增强。表中的流动系数值只有 U+H 大于 1,表明经过 U+H 处理的牛奶的流动性最好。牛奶流动性的改变主要是由于在空化作用下,超声波改变了牛奶中脂肪球的结构,使脂肪球颗粒变小,降低牛奶的黏稠度。Villamiel 等^[8]利用超声波处理流动的牛奶中也发现,超声处理可以有效的减小牛奶中脂肪球的尺寸,处理后脂肪球的直径范围为 0.57~0.95 μm 。脂肪的平均直径只要低于 0.8 μm ,在牛奶中就很稳定;另外,Wrighley 等^[2]也有类似的发现。

3 结论

不同的超声-加热处理对牛奶的 Zeta 电位和流变学性质影响较大,均有利于牛奶品质的提高;对 pH 值和浊度并没有负面影响,不影响牛奶的品质。不同超声-加热处理方式中,先超声再加热处理过的牛奶稳定性最好,其 Zeta 电位值从 9.00mV 上升到 22.12mV;稠度系数和流动系数分别为 0.0081Pa \cdot s^m 和 1.0746; pH 值和浊度均处于正常状态。

参考文献:

- [1] SCHMIDT H W. Untersuchungen zur ultraschall-homogenisierung von milchproben[J]. Lebensmittelindustrie, 1985, 32: 173-175.
- [2] WRIGLEY D M, LLORCA N G. Decrease of *Salmonella typhimurium* in skim milk and egg by heat and ultrasonic wave treatment[J]. Food Prot, 1992, 55: 678-680.
- [3] 熊文雯. 超声处理对巴氏杀菌奶的保质期及其酪蛋白稳定性的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2006.
- [4] 王蕊, 高翔. 超声波在原料乳保鲜中应用的研究[J]. 中国乳品工业, 2004, 32(6): 35-37.
- [5] TAYLOR M J, RICHARDSON T. Antioxidant activity of skim milk: effect of sonication[J]. J Dairy Science, 1980, 63: 1938-1942.
- [6] 胡春林, 潘月平. 大豆蛋白酶解前处理方法的研究[J]. 食品与药品, 2007, 9(3): 27-29.
- [7] 朱少娟. 超声波加速胰蛋白酶反应及其机理的探讨[D]. 无锡: 江南大学, 2004.
- [8] VILLAMIEL M, de JONG P. Influence of high-intensity ultrasound and heat treatment in continuous flow on fat, proteins, and native enzymes of milk[J]. Agric Food Chem, 2000, 48: 472-478.