

牛初乳的理化性质 缓冲容量、表面张力、粘度等性质研究

郭本恒 骆承庠

东北农学院食品系 150030

摘 要 本文研究了初乳的缓冲容量、表面张力、粘度、折射率、氧化还原电位、电导率等理化性质,通过和常乳值相对照找出其变化的规律性。牛初乳的粘度、折射率高于常乳,缓冲容量、表面张力和常乳相当,但有不同于常乳的性质,氧化还原电位接近常乳的下限值,电导率介于0.00362~0.00560S之间。

关键词: 初乳、缓冲容量、表面张力、粘度

Abstract The buffer capacity, surfacetension, viscosity, refractive index, redox potentials and conductivity for the bovine colostrum were discussed in this paper. The changing rules were found out through comparing these values with normal milk's values. Bovine colostrum viscosity and refractive index were higher than the normal milk's. The buffer capacity and surface tension are the same as the normal milk, but these properties are different from the normal milk in some respects. Redox potentials were very closed to the lowest normal milk values. The conductivity was between 0.00362—0.00560S.

Keywords Colostrum Buffer Capacity Surfacetension viscosity

牛初乳因其成份不稳定、味苦、热稳定性差等原因不能作为原料乳应用,大量研究表明初乳中含有多种生物活性物质和刺激生长因子,如免疫球蛋白、乳铁蛋白、溶菌酶、过氧化物酶等均高于常乳几十倍~几千倍^[1],此外还有血小板诱导生长因子^[2],类胰岛素生长因子^[3]和转移生长因子^[4],它们在婴幼儿的生长发育和生理调节方面具有重要作用,现在我国的婴幼儿多数靠食用代乳品人工喂养,因传统婴儿食品中生物活性物质的含量极低不足够起到调节婴儿生理功能的作用,故人工喂养婴儿发育迟缓、营养不良、缺铁、锌和易患病的现象相当普遍,开发不仅在成份上而且在生物活性上类似于人乳的婴幼儿食品是今后一个时期的食品研究重点,牛初乳是提取这类生物活性物质的最适来源之一,因此有必要对牛初乳的理化性质进行分析,为其开发利用提供借鉴和帮助。

1 材料和方法

1.1 缓冲容量测定 用移液管取乳样20ml,用

0.1mol/L NaOH 或0.1mol/L HCl 滴定,用 PHS-2型 pH 计测定 pH 值,缓冲指数(Buffer Index, BI)按1L乳变化1个pH单位所用NaOH或HCl的摩尔数计算。

1.2 粘度测定 用毛细管粘度计,在恒温水浴中测定流经时间,温度误差在±0.5℃, $\eta/\eta_0 = t/t_0$ 。即以此可求得乳的绝对粘度值。

1.3 表面张力测定 应用最大气泡压差法测定乳的表面张力,在恒温水浴中恒温。

1.4 折射率测定 用阿尔贝折射仪测定折射率,测定温度为25℃。

1.5 电极电势的测定 用国产 UT-25型高电势直流电位差计测定,铂电极作测量电极,甘汞电极作参比电极,以 $E = \epsilon_+ - \epsilon_-$ 计算乳的电位。

2 结果与讨论

2.1 牛初乳的缓冲容量

溶液的缓冲容量可用缓冲指数来表示,缓冲指数是滴定曲线的微分,可表示如下:

$$dB/dpH = 2.3CKa \frac{aH^+}{(Ka + aH^+)^2}$$

式中 C 是缓冲物的总浓度, K_a 是其解离常数, 当 $pH=pK_a$ 时, dB/dpH 有最大值 $0.58C$ 。

我们测得牛初乳的滴定曲线如图1所示。乳中含有多种酸性和碱性基团, 这些基团具有一定的缓冲能力, 乳中的蛋白质, 包括组成它的天氨酸、谷氨酸、组氨酸、酪氨酸、赖氨酸、磷酸脂、N-乙酰神经氨酸和终端氨基酸是乳的主要缓冲物质、此外磷酸盐、柠檬酸盐、碳酸盐、羧酸、胺类和乳酸(指发酵乳制品)也均具有一定的缓冲能力。正常牛乳中对缓冲作用影响最大的是磷酸盐, 其次为蛋白质, 再次为柠檬酸盐和碳酸盐; 常乳的缓冲指数为 $0.025\sim0.050$, 经我们测定所得初乳的缓冲指数第1天初乳为 $0.028\sim0.031$, 第2天初乳为 $0.024\sim0.031$, 第3天初乳为 $0.012\sim0.021$, 就是说初乳的缓冲指数和常乳相当, 这和初乳中缓冲物质的含量密切相关(见表1), 虽然初乳中具有重要缓冲作用的磷酸盐含量低于常乳, 但初乳中的蛋白质含量远高于常乳, 这种磷酸盐降低缓冲指数的趋势和蛋白质增加缓冲指数的趋势相互抵消, 使初乳的缓冲指数和常乳相当, 前3天初乳缓冲指数随泌乳期延长较明显地递减, 尤其在酸碱滴定的较低或较高 pH 值情况下, 此现象更为明显, 这也是蛋白质和磷酸盐缓冲能力的综合作用结果。

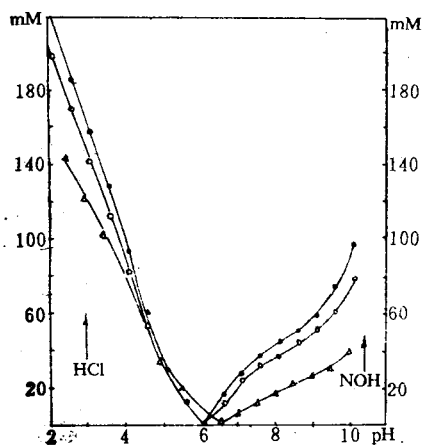


图1 初乳的滴定曲线

- 第一天初乳
- 第二天初乳
- △第三天初乳

表1 初乳中的化学组成

产犊后经过 时间 (h)		6	30	54
脂肪 (%)		6.17	5.12	3.69
蛋白质 (%)	酪蛋白	3.57	3.31	2.70
	乳清蛋白	6.44	5.77	1.89
	总量	10.01	9.08	4.59
乳糖 (%)		2.98	4.27	4.33
灰分 (%)		2.79	1.04	0.773
P (mg/100g)		28.71	44.15	60.70
K (mg/100g)		69.93	81.25	83.92
Na (mg/100g)		105.19	74.68	47.82
Cl (mg/100g)		237.90	237.50	232.30
Mg (mg/100g)		148.92	245.74	154.37
Fe (mg/Kg)		1.67	1.51	1.16
Zn (mg/Kg)		4.50	4.57	4.20

滴定曲线的另一个特点是滴定所用 $NaOH$ ($0.1mol/L$) 量远低于滴定所用 HCl ($0.1mol/L$) 量, 形成不对称曲线, 即初乳在酸性条件下有更高的缓冲指数, 这种情况可归因于乳蛋白质和磷酸盐的性质, 乳蛋白质中的酪蛋白、 α -乳白蛋白、 β -乳球蛋白、Ig 等等电点在 $4.20\sim5.90$ 之间, 在此范围内它们表现出更强的缓冲作用。

2.2 初乳的粘度测定

我们选用产犊后6 h 的乳进行了温度对粘度影响, 干物质对粘度影响实验, 其结果如图2、3所示。牛乳在 $20^{\circ}C$ 时其粘度为 $0.0015\sim0.002Pa\cdot s$, 乳中蛋白质和脂肪含量是影响牛乳粘度的主要因素, 本实验中脂肪含量 6.17% , 蛋白质含量 10.01% 的初乳 $20^{\circ}C$ 的粘度为 $0.0081Pa\cdot s$ 远比常乳的粘度高, 这是因为初乳中脂肪、干物质含量远高于常乳的缘故, 当 $25^{\circ}C$ 进行稀释实验时, 若干物质质量为 9.58% 时, 其粘度为 $0.00212Pa\cdot s$, 略高于常乳的 $0.00170Pa\cdot s$ ($25^{\circ}C$), 这时虽然其干物质含量低于常乳, 但其粘度仍比常乳高, 说明初乳的流变学行为不能简单的套用常乳的模型, 我们把实验数据代入 Fernandez-Martin 模型^[4,5] $\lg \eta = 0.2214 -$

$0.0131t + 0.000052t^2 + (0.02173 - 0.000104t + 0.0000187t^2)S$ (t -温度 $^{\circ}\text{C}$, S -干物质含量(%)) 和 Bertsch 模型^[6] $\ln \eta = 3.92 \times 10^{-5}t^2 - 1.951 \times 10^{-2}t + 0.6666 + F(-9.53 \times 10^{-6}t^2 + 1.674 \times 10^{-3}t - 4.37 \times 10^{-2}) + F^2(9.75 \times 10^{-7}t^2 - 1.739 \times 10^{-4}t + 9.83 \times 10^{-3})$ (F -脂肪含量(%)) 均不能很好地符合, 这可能是因为在本 Fernandez-Martin 模型中乳成份和初乳成份差别较大, 而 Bertsch 模型处理的是70~135 $^{\circ}\text{C}$ 乳的粘度情况, 和本实验的温度差异较大的缘故。

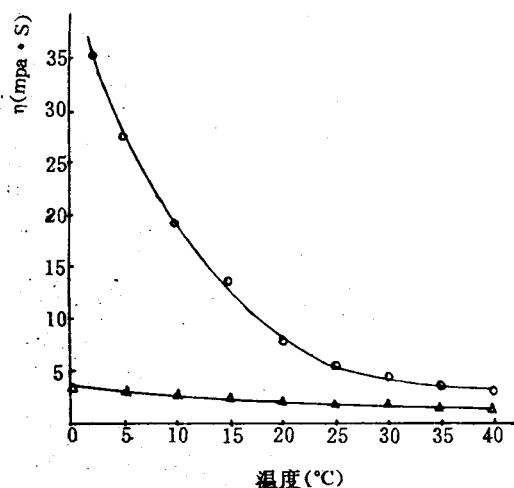


图2 初乳粘度和温度的关系

○初乳 △常乳^[7]

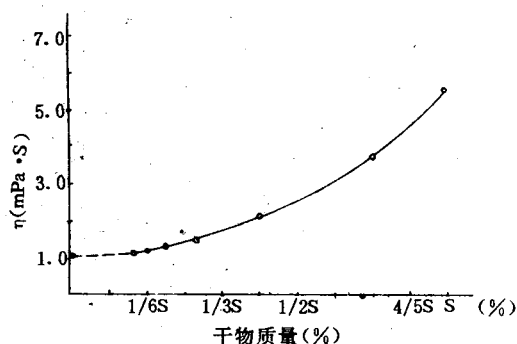


图3 干物质量对粘度的影响 (25 $^{\circ}\text{C}$)

$S=19.16\%$, $\eta_{\text{水}}(25^{\circ}\text{C})=1.002\text{mPa}\cdot\text{s}$

初乳和常乳相比其粘度受温度的影响较大, 常乳在0~40 $^{\circ}\text{C}$ 的范围内仅有很小的变

化^[7], 而初乳粘度变化相差很大, 0 $^{\circ}\text{C}$ 和40 $^{\circ}\text{C}$ 相差近10倍, 初乳的粘度随温度上升而下降, 且在25 $^{\circ}\text{C}$ 以上粘度受温度影响不大, 在恒定温度下(25 $^{\circ}\text{C}$)粘度随固形物含量下降而下降, 当其浓度较小时接近水的粘度。

2.3 初乳的表面张力

牛乳的表面张力比水低是因为包含有脂肪和酪蛋白等表面活性物质, 这些表面活性物质使乳的表面张力大大低于同温度下的水, 根据测定方法的不同, 常乳的表面张力也略有不同, 如用白金环法测得含脂率4.1%的全乳表面张力为44.1 mNm^{-1} , 滴下法为49.1 mNm^{-1} ^[7], 温度含脂率和蛋白质量均对表面张力有影响, 随着温度升高表面张力下降(见图4), 在10~40 $^{\circ}\text{C}$ 范围内温度变化30 $^{\circ}\text{C}$, 表面张力下降15%, 许多研究表明乳含脂率是影响表面张力的因素之一, 如20 $^{\circ}\text{C}$ 时把含脂率为4%的乳变为含脂率20%的乳, 其表面张力由46.7 mNm^{-1} 变化至45.1 mNm^{-1} , 这样大范围含脂率变化并未对表面张力产生大的影响, 初乳的含脂率6.17%, 这样的脂肪含量不会对初乳的表面张力产生太大影响; Jackson 和 pallansch 曾研究了乳蛋白在40 $^{\circ}\text{C}$ 时的界面张力^[8], 依照界面特性由小到大的顺序, 蛋白质排列为: 优球蛋白< β -Lg< α -酪蛋白< α -La<BSA<分散的酪蛋白胶粒< β -酪蛋白, 初乳的蛋白质远高于常乳, 这主要是乳清蛋白的量引起的, 这些乳清蛋白对乳的表面活性贡献不大, 初乳中酪蛋白量略高于常乳, 对表面活性贡献最大的K-酪蛋白仅占酪蛋白总量的8%~15%, 按这种比例计算出的常乳和初乳中对表面活性影响最大的K-酪蛋白相差无几, 故初乳中蛋白质含量很高, 但和常乳比初乳的表面张力亦不会被它下降许多, 综上所述初乳的表面张力应和常乳相近, 我们测得20 $^{\circ}\text{C}$ 初乳的表面张为49.03 mNm^{-1} , 在常乳表面张力, 40~60 mNm^{-1} 的范围内, 我们用最大气泡压差法测定乳的表面张力, 从结果看其测量值要稍高于白金环法和滴下法, 但在允许的误差范围之内, 且该方法装置简单, 测定方便迅速, 是一种测定乳表面张力值得推荐的方法。

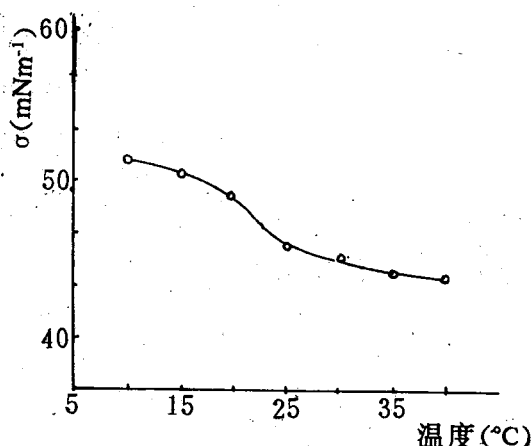


图4 温度对表面张力的影响
(产犊后6h 初乳, 含量见表)

1.4 初乳的其它理化性质

我们对初乳进行了氧化还原电位、电导率和折射率的测定, 其结果如表2所示。

表2 初乳的氧化还原电位、电导率和折射率

样品名称	氧化还原电位 (25℃)	电导率 (20℃)	折射率 (20℃)
6h	0.231	0.00362	1.3531
30h	0.230	0.00463	1.3539
54h	0.223	0.00560	1.3459
常乳	0.25~ 0.35 (V) (25℃)	0.00461~ 0.00492S (20℃)	1.3454~ 1.3492 (20℃)

乳的折射率不受脂肪球、气泡、结晶乳糖的影响, 对其影响最大的乳成份是溶解乳糖和酪蛋白胶束^[9], 初乳的折射率高于常乳, 且随泌乳期增加折射率下降, 产犊后54h的初乳其折射率在常乳的范围内, 这种变化规律是由初乳的组成决定的, 即由酪蛋白和乳糖的含量决定的, 乳的折射率正比于SNF的量, 有的研究者认为折射率仅和乳糖含量有关的看法是不正确的。

初乳的电导率随泌乳期的延长电导率上升, 第1天初乳电导率低于常乳、第2天在常乳范围内, 第3天较常乳高, 乳的电导率和乳中的金属离子有关, 对乳电导性贡献最大的离子是Cl⁻、Na⁺和K⁺离子, 化学分析结果表明初乳中Cl⁻、Na⁺离子含量较常乳高, K⁺含量比常乳低,

但三者含量的加和均高于常乳, 并随泌乳期延长递减, 这和电导率的测定结果是不一致的, 对此现象的一种可能解释就是乳中脂肪含量的影响, 已有实验证明脂肪的存在对离子运动有阻碍作用, 第一天初乳导电离子含量高, 但脂肪含量亦高, 故电导率较常乳低, 第二天初乳脂肪含量略高于常乳, 其导电离子也比常乳高, 综合作用的结果使其和常乳相近, 第三天初乳脂肪含量和常乳相近, 但其导电离子含量高于常乳, 故其电导率较常乳高。

决定乳氧化还原电位的主要因素是O₂、抗坏血酸和核黄素的含量^[9], 本实验未测定体系的O₂含量和维生素值, 从实验结果看初乳的氧化还原电位介于0.223~0.231V之间, 较常乳值低。

3 结论

综合以上研究结果, 可得出如下结论:

- (1) 初乳的缓冲指数, 在常乳范围内, 但在较高或较低pH时较常乳高, 且随泌乳期延长缓冲指数下降, 在高pH和低pH的滴定曲线呈不对称性。
- (2) 初乳的粘度远高于常乳, 且不能符合一般的常乳粘度处理模型, 其粘度随温度上升较大幅度下降, 在20℃以上趋于平稳。
- (3) 初乳的表面张力和常乳相近, 并且随温度上升而递减。
- (4) 初乳的折射率因其SNF含量高而高于常乳, 电导率介于0.00362~0.00560S, 氧化还原电位为常乳的下限值。

参 考 文 献

1. A. Bezkorovainy Human Milk and Colostrum Proteins. A review, J. Dairy Sci., 1977, 60, 1023
2. Shing. Y. W. and Klagsbrun, M., Human and bovine milk contain different sets of growth factors, Endocrinology, 1984, 115, 273.
3. Francis. G. L. et al. Insulin-like growth factors 1 and 2 in bovine colostrum. Sequences and biological activities compared with those of a potent truncated form Biochemical Journal, 1988, 251, 95.

4. Y. Tokuyama et al. Purification and identification of TGF — β_2 -related growth factor from bovine colostrum, J. Dairy Res. 1972, 39, 75
5. F. Fernandez — Martin. Viscosity and beat capacity of whey retentates from sheep's milk cheese J Dairy Res. 1984, 51, 455.
6. A. J. Bertsch and O. Cerf, Dynamic viscosities of milk and cream from 70 to 135°C, J. Dairy Res. 1983, 50, 193.
7. 金世琳. 乳品工业手册. 轻工业出版社, 1987, 45~47.
8. Jackson, R. H. and Pallansch, M. J., J. Agric. Food Chem, 1961, 9, 424.
9. P Walstra and R. Jenness, Dairy Chemistry and physics, A. wiley — interscience publication, John wiley and sons, 1984, 188~206.

醋蛋、醋蛋皮中活性钙在动物体内吸收和利用的研究

王宝贵 刘 娅 赵清池 白求恩医科大学 (长春) 130021

摘 要 探讨将鸡蛋及蛋皮用10%醋酸浸泡烘干, 以此作为钙源饲以大鼠后的动物增重与饲料利用率; 观察醋酸钙对大鼠生长发育和对血钙、尿钙、粪钙和股骨钙含量的影响。结果表明, 醋蛋皮组股骨钙的存留率; 活性钙在体内的吸收率、存留率与碳酸钙与全脂奶粉无显著差异。

关键词 醋蛋 活性钙 吸收 碱性磷酸酶

Abstract Calcium Acetate from eggs and egg shells treated with 10% acetic acid was used as calcium sources of animal diets.

Body weight gains of animals and food utilization were calculated; the effects of calcium acetate on the growth of rats and calcium contents in blood, urine, faeces and femurs were measured.

The results showed that considering the calcium retention of femurs and absorbtivity or retention of active calcium, there were no significant difference between the group of vinegar egg shells and the other two groups of rats in which carbonate of lime or whole milk powder were used respectively as diet calcium supplement.

Key Words Vinegar eggs Calcium acetate Utilization Alkaline phosphatase Active calcium

钙是人体所必需的营养成分之一。对人体正常的发育有重要意义。我国的膳食组成以植物性食品为主, 含钙少, 且存有植酸等不利钙吸收的因素, 所以钙是我国人民, 特别是儿童膳食中最易缺乏的营养素之一。我国规定正常人的钙供给量 [RDA] 为800mg/d^[1]。全国营养调查结果: 人均钙摄入量为400mg/d, 儿童和孕妇, 实际摄入量远不到应摄入量的一半^[2]。我国老年人骨质疏松的发病率高达30%~50%, 儿童佝偻病的发病率高达20%~50%^[3]。因而钙质营养仍是我国营养学界所关切的重要问题。醋蛋的食用在我国有着悠久的历史, 将鸡蛋用食醋浸泡后使其不溶性碳酸钙转化为可溶性

醋酸钙。但是, 这种可溶性醋酸钙能被人体吸收利用的程度如何, 在国内尚无报道。为此, 我们进行了醋蛋, 醋蛋皮中活性钙在动物体内吸收利用研究^[4]。

1 材料和方法

1.1 材料

食用冰醋酸 (99.99%)

鸡蛋 (市售)

蛋壳

全脂奶粉 (黑龙江水晶牌、含蛋白质22.6%
含钙1%~2%)

碳酸钙 (分析纯)