

牦牛曲拉干酪素脱色工艺优化

甘伯中¹, 常海军¹, 余群力¹, 敏文祥², 王志斌¹

(1. 甘肃农业大学食品科学与工程学院, 兰州 730070; 2. 甘肃华羚干酪素有限公司, 合作 747000)

摘要: 用曲拉生产干酪素的过程中, 加碱、加热及原料所含的杂质都会促进干酪素发生美拉德反应, 产生黄色或褐色物质, 影响干酪素的品质。该研究选用保险粉(低亚硫酸钠)、亚硫酸钠、亚硫酸氢钠 3 种漂白剂, 采用 L₂₅(5⁶) 正交试验设计, 对试验结果进行分析, 确定出漂白剂的最佳用量为: 每 8 g 曲拉添加保险粉 I 0.15 g、亚硫酸钠 0.4 g、亚硫酸氢钠 0.375 g、保险粉 II 0.2 g。对曲拉原料、曲拉干酪素、鲜奶干酪素进行红外光谱分析比较, 表明曲拉干酪素在风味、有效成分上与鲜奶干酪素相近。

关键词: 漂白剂; 干酪素; 脱色; 红外光谱分析

中图分类号: S823.8; TS252

文献标识码: A

文章编号: 1002-6819(2006)10-0203-05

甘伯中, 常海军, 余群力, 等. 牦牛曲拉干酪素脱色工艺优化[J]. 农业工程学报, 2006, 22(10): 203-207.

Gan Bozhong, Chang Haijun, Yu Qunli, et al. Optimization of the technology for the decoloration of yak milk casein "Qula"[J]. Transactions of the CSAE, 2006, 22(10): 203-207. (in Chinese with English abstract)

0 引言

干酪素是以脱脂乳为原料, 用酸使乳中的酪蛋白凝聚, 再经脱水干燥而成的产品。干酪素为白色或微黄色无臭味的粉状或颗粒状物料, 在水中不易溶解, 但易溶于稀碱溶液、碳酸盐溶液。根据凝结剂的不同, 干酪素可分为乳酸发酵干酪素、酸干酪素、凝乳酶干酪素及酪蛋白与乳清蛋白共沉淀物等^[1,2]。中国生产的干酪素以盐酸干酪素居多。干酪素广泛应用于食品工业、皮革和油漆工业、造纸工业、乳胶工业、塑料工业、木材工业、医药工业等领域, 在现代工业和国防工业中日益被重视^[3]。

青藏高原由于其独特的地域、自然环境和气候特点, 形成了独特的畜种及宝贵的遗传资源——牦牛^[4]。它是世界上唯一能生活在海拔 3000 m 以上的牛种, 在终年放牧情况下能为人类提供肉、乳、皮、毛、绒等产品。全世界现有牦牛 1400 万头, 主要饲养在中国、蒙古、俄罗斯、吉尔吉斯、塔吉克、印度、尼泊尔、不丹。中国是牦牛的主产国, 占世界总数的 92%, 分布于西藏(452.7 万头), 四川(439.6 万头), 青海(403.00 万头), 甘肃(102.83 万头), 新疆(23 万头), 云南(4.33 万头) 等省区^[5]。据估计, 中国现在每年生产牦牛肉大约 22.56 万 t、毛 1.3 万 t、乳 71.5 万 t、皮 17 万张^[6]。由于种种原因牦牛资源的利用与开发目前仍停留在比较低的水平, 提高牦牛产品产量与质量, 开发牦牛产品, 进行牦牛产品深加工是发展牦牛产业和提高广大牧民生活水平的有效途径^[7]。

曲拉(藏语, 指奶干渣), 是青藏高原地区的牧民将

牦牛乳脱脂分离、煮开、接种乳酸菌发酵使乳蛋白质凝固, 经脱水干燥所得的奶干渣。在中国乃至世界上只有甘青川三省交界的青藏高原牧民有将牦牛乳制成曲拉的生活习惯, 是中国的独有资源。中国以曲拉为原料生产干酪素时存在的主要问题是色泽黄暗, 酸度较低, 粘度低, 气味不佳, 质量不能达标, 不能满足市场对高质量盐酸干酪素的需求; 同时, 用“曲拉”生产的干酪素品种单一, 缺少深加工产品, 加工技术落后, 产品质量不稳定, 生产规模小, 管理水平低, 经济效益不高^[8]。

干酪素色泽发黄和发褐的主要原因是原料曲拉制备过程中产生了不良的有色物质。而这些有色物质是在曲拉制备时由于酸、酶、微生物、日光照射以及其它因素的作用下发生了褐变(酶促褐变和非酶褐变)而产生的。其次, 干酪素生产过程中产生了褐变。在干酪素生产的后序工艺过程中, 用碱溶解曲拉过程中发生了褐变(主要是非酶褐变——美拉德反应)产生了有色物质。而影响美拉德反应的主要因素是底物浓度、温度、pH 值、水分活度、O₂ 等。在干酪素生产过程中 pH 值波动较大, 温度一直高于 40℃, 蛋白质、氨基酸、乳糖等均满足于美拉德反应的发生。为抑制美拉德反应的发生, 必须在美拉德反应发生的初始阶段阻止其发生^[8-10]。

甘伯中, 敏文祥等针对用曲拉原料生产的干酪素采用离心过滤等处理, 研究其对产品色泽改善的效果, 同时对处理条件进行了研究^[9]。甘伯中, 常海军等研究了抗氧化剂 L-抗坏血酸和异抗坏血酸对色泽改善的影响, 确定了抗氧化剂的用量和使用条件^[10]。其他有关以藏区曲拉为原料生产干酪素的研究仍不多见。

本研究以甘南牧区藏民生产的曲拉为原料, 选用保险粉(低亚硫酸钠)、亚硫酸钠和亚硫酸氢钠三种还原性漂白剂, 研究其在干酪素生产中的脱色效果, 确定出漂白剂的最佳用量, 并分析干酪素生产中产生不良色泽的原因, 为提高干酪素产品质量提供理论依据, 从而为合理利用牧区的曲拉提供了广阔的途径, 具有重要的经济

收稿日期: 2005-07-12 修订日期: 2006-03-15

基金项目: 甘肃省经贸委项目(0540005)

作者简介: 甘伯中(1969-), 男, 甘肃武威人, 博士生, 副教授, 主要从事乳品工艺和保健食品方面的教学与科研工作。兰州 甘肃农业大学食品科学与工程学院, 730070。Email: ganbz@gsau.edu.cn

和社会意义。

1 材料与方法

1.1 原料

曲拉(藏语,指奶干渣):甘肃华羚乳品集团公司提供,为经过粉碎后的粉状物料。

1.2 试剂

16% NaOH 溶液, 盐酸(1:10), 低亚硫酸钠(俗名保险粉, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), 亚硫酸钠(Na_2SO_3), 亚硫酸氢钠(NaHSO_3), 10% 硼砂溶液(试剂均为化学纯)。

1.3 仪器设备

分析天平, 滤布(100目和200目), LD4-2A型离心机(最大转速4500 r/min, 北京医用离心机厂), PHS-25型pH计(上海精密仪器仪表有限公司), NDJ-79型旋转式粘度计(上海精密仪器仪表有限公司), 温控水浴锅(上海三申医疗器械有限公司), WW-3型应变式无侧限压力仪(浙江上虞龙翔精密仪器厂), 721型分光光度计(上海光谱仪器有限公司), GH101-3电热鼓风干燥箱(上海赛欧试验设备有限公司), WYN-820072型阿贝折光仪(上海精密仪器仪表有限公司), 傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR, 上海精密仪器仪表有限公司), 搅拌机(江苏金坛市华欧实验仪器厂)等。

1.4 工艺流程和技术要点

1.4.1 工艺流程

原料检验→粉碎→搅拌溶解→过滤→离心分离→点酸→脱水→造粒→干燥→检验→包装→成品

1.4.2 技术要点

1) 溶解: 曲拉与水混合溶解。置于65℃的水浴锅中加热并不断搅拌, 缓慢滴加16% NaOH溶液, 直至曲拉溶解; 搅拌30 min后用100目滤布过滤, 除去机械杂质;

2) 离心: 滤液在45℃条件下以4500 r/min转速离心两次, 每次离心后分别过200目滤布;

3) 点酸: 滤液用1:10的HCl点酸, 使其pH值达到4.6, 酪蛋白凝固析出, 过滤得凝固物;

4) 脱水造粒: 用清水洗涤3次, 压榨脱水; 之后用20目不锈钢网造粒;

5) 干燥: 在42℃条件下于电热鼓风干燥箱中干燥25 min, 所得粉末即为成品。

1.5 试验设计

为了控制干酪素生产过程中褐变的发生, 以曲拉溶解前加保险粉(保险粉I)、点酸前加保险粉(保险粉II)、亚硫酸钠、亚硫酸氢钠为4因素, 设置5个水平, 采用 $L_{25}(5^4)$ 正交试验设计, 通过对感官、理化等项目的测定, 确定控制褐变的最佳配方, 并进行验证试验。

表1 正交试验因素和水平表

Table 1 Factors and levels of the orthogonal experiment
每8g曲拉加入的克数

水平	A 保险粉 I	B 亚硫酸氢钠	C 保险粉 II	D 亚硫酸钠
1	0	0	0	0
2	0.05	0.125	0.05	0.1
3	0.10	0.250	0.10	0.2
4	0.15	0.375	0.15	0.3
5	0.20	0.500	0.20	0.4

1.6 测定方法

1.6.1 感官测定

按照GB5424-85制定感官评分标准(见表2)。选经训练有素的5人进行评分, 各评分项目均与标准样品(甘肃华羚乳品集团公司提供)比较。评分结果按照正交试验要求经过统计学处理后, 用直观分析方法分析^[11]。颗粒大小用5目、10目、15目、20目和25目不同目数的过滤筛测定, 杂质根据国标中乳粉的杂质度测定方法(GB5413)测定。

综合平分值=色泽×75%+外观×5%+颗粒×5%+纯度×5%+气味×10%。

表2 感官评分标准

Table 2 Standards of sensory evaluation

评分分值	项 目				
	色泽	外观	颗粒	纯度	气味
4.0~5.1	褐色	颗粒粘结成块	最大颗粒不超过5目	有杂质颗粒存在	有异味
5.2~6.3	深黄色	稍有颗粒粘结成块	最大颗粒不超过10目	无杂质颗粒存在	稍有异味
6.4~7.5	黄色	无颗粒粘结	最大颗粒不超过15目	无杂质颗粒存在	无异昧
7.6~8.7	浅黄色	无颗粒粘结	最大颗粒不超过20目	无杂质颗粒存在	乳香味
8.8~10.0	微白色	无颗粒粘结	最大颗粒不超过25目	无杂质颗粒存在	乳香味

1.6.2 吸光度的测定

准确称取干酪素0.100g溶于20mL质量分数为10%的四硼酸钠溶液中, 并定容于50mL容量瓶, 过滤, 取5mL滤液进行测定, 并做空白试验。用分光光度计在波长443nm处测定吸光度值, 根据吸光度的大小判断样品中有色物质质量的多少。

1.6.3 折光率的测定

取上述样液1mL, 在40℃的条件下用阿贝折光仪

测定。

1.6.4 黏度的测定

准确称取干酪素3.000g溶于20mL质量分数为10%的四硼酸钠溶液中, 在25℃下用黏度计测定。

1.6.5 红外光谱分析

用红外光谱仪^[12]。

2 结果与分析

2.1 综合评分结果

通过对试验制品进行色泽、外观、颗粒、纯度和气味各项指标的感官评定, 并进行直观分析^[10], 结果见表 3。

表 3 曲拉干酪素直观分析结果

试验号	因素				合评分
	A	B	C	D	
1	1	1	1	1	4.0
2	1	2	2	2	4.48
3	1	3	3	3	5.02
4	1	4	4	4	7.38
5	1	5	5	5	9.38
6	2	1	2	3	5.52
7	2	2	3	4	9.00
8	2	3	4	5	5.74
9	2	4	5	1	7.92
10	2	5	1	2	5.16
11	3	1	3	5	6.72
12	3	2	4	1	7.90
13	3	3	5	2	7.42
14	3	4	1	3	8.90
15	3	5	2	4	6.68
16	4	1	4	2	6.16
17	4	2	5	3	8.34
18	4	3	1	4	7.58
19	4	4	2	5	9.00
20	4	5	3	1	7.24
21	5	1	5	4	9.74
22	5	2	1	5	6.52
23	5	3	2	1	6.80
24	5	4	3	2	8.76
25	5	5	4	3	4.64
K_1	30.26	32.14	32.16	33.86	
K_2	33.34	36.24	32.48	31.98	
K_3	37.62	32.56	36.74	34.42	
K_4	38.32	41.96	31.82	40.38	
K_5	36.46	33.10	42.80	37.36	
\bar{K}_1	6.052	6.428	6.432	6.772	
\bar{K}_2	6.668	7.248	6.496	6.396	
\bar{K}_3	7.524	6.512	7.348	6.884	
\bar{K}_4	7.664	8.392	6.364	8.076	
\bar{K}_5	7.292	6.620	8.560	7.442	
R	1.612	1.964	2.196	1.680	
较好水平	A ₄	B ₄	C ₅	D ₄	
主次因素	4	2	1	3	

由表 3 从直观分析结果可见, 影响脱色效果的主次因素依次为: 保险粉 II、亚硫酸氢钠、亚硫酸钠、保险粉 I, 并且得出最优组合为 A₄B₄C₅D₄。但从综合评分结果来看, 21 号 A₅B₁C₅D₄ 试验(评分值为 9.74)为最佳组合, 两者不一致。为进一步确定较好的组合, 分别对直观分析的最优组合(A₄B₄C₅D₄)和综合评分的最好组合(A₅B₁C₅D₄)进行验证性试验。经验证, 直观分析的最优组合(A₄B₄C₅D₄)综合评分值为 9.81, 综合评分的最好组合(A₅B₁C₅D₄)评分值为 9.76, 即 A₄B₄C₅D₄ 组合最优, 最佳配比为: 每 8 g 曲拉添加保险粉 I 0.15 g、亚硫

酸钠 0.4 g、亚硫酸氢钠 0.375 g、保险粉 II 0.2 g。

牧民在以牦牛乳为原料制备曲拉过程中, 由于粗放操作使原料曲拉产生了褐变, 曲拉品质下降, 其主要原因是发生羰氨反应产生了类黑精或称拟黑精类物质。溶解前加入保险粉是为了分解或破坏这类黑色色素物质, 降低羰氨反应前体物质的含量, 抑制羰氨反应的进一步进行, 同时降低了后续工艺中羰氨反应的发生率, 起到了对料液的脱色作用。在溶解前加入亚硫酸钠, 一方面在加碱时起到缓冲作用, 降低了溶液的 pH 值, 减缓了羰氨反应的发生; 另一方面抑制了羰氨反应的发生, 不易产生类黑精, 降低了后续工艺处理的难度^[13, 14]。

原料曲拉溶解后, 溶液受碱性环境、温度等因素的影响, 在溶解、离心、点酸等过程中继续发生褐变。在点酸前加入保险粉和亚硫酸氢钠, 抑制了褐变的发生, 减少了类黑精的生成, 从而减少甚至消除了点酸过程中包色现象(包色现象是指溶液中的有色物质在点酸的过程中被酪蛋白凝块包埋起来的现象)的发生^[15]。

干酪素在干燥过程中也非常容易发生褐变。湿酪素在干燥过程中发生褐变与干燥时的温度和漂白剂(亚硫酸盐)的添加量有一定的关系, 干燥温度越低, 褐变程度越小。一般在 40℃左右的条件下干燥最为适宜, 同时亚硫酸盐的添加量较多时褐变程度较小^[16]。

在试验中还发现保险粉、亚硫酸钠和亚硫酸氢钠这三种漂白剂的脱色效果都比较接近, 这是源于它们的化学性质比较相似的缘故。还原剂脱色作用主要是利用还原剂能还原生色基团或发色基团, 使这些基团转为无色基团。由于生色基团或发色基团的共轭组分被部分还原或全部还原, 起到了脱色效果。但还原剂脱色的效果不稳定, 在有氧或氧化剂存在的条件下, 已还原的双键易恢复, 氧化作用减少了体系中的还原剂含量, 从而出现了回色现象^[15-17]。在研究中, 用还原剂脱色后, 在与空气接触 24 h 后, 都出现了不同程度的回色现象。因此, 在使用还原剂脱色时, 必须减少与氧的接触, 或抗氧化剂与抑制剂共用, 脱色效果会更好。

2.2 干酪素脱色处理后的理化测定结果

验证试验理化测定结果见表 4。

表 4 验证试验理化测定结果

试验号	吸光度 ^a	折光率	黏度/mpa · s ⁻¹
1	0.388	1.334625	0.25
2	0.453	1.345837	0.28

注: 吸光度取 3 次平行测定的平均值。

直观分析的最优组合(试验号 1)和综合评分的最好组(试验号 2)的理化测定结果见表 4。由表可见, 直观分析的最优组合的吸光度、折光率和黏度都比综合评分最好组小, 说明直观分析的最优组合(A₄B₄C₅D₄)是最优组合, 同时说明漂白剂的使用, 使干酪素的品质得到很大程度的提高。

2.3 红外光谱分析

对曲拉原料及曲拉干酪素、鲜奶干酪素用傅立叶变

换红外光谱仪(FT-IR)进行官能团检测分析^[18],结果见图1~3。

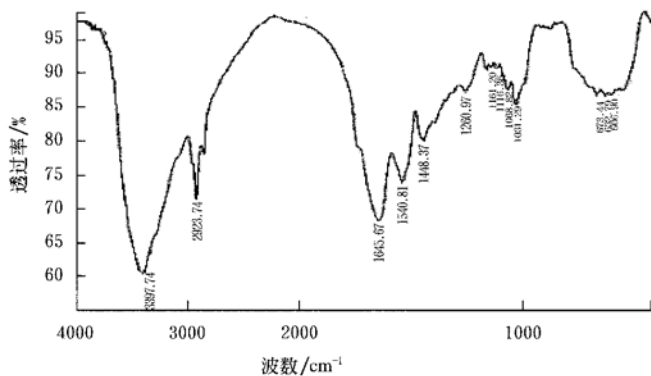


图1 曲拉原料的红外光谱图

Fig. 1 Infrared spectrum of raw material "Qula"

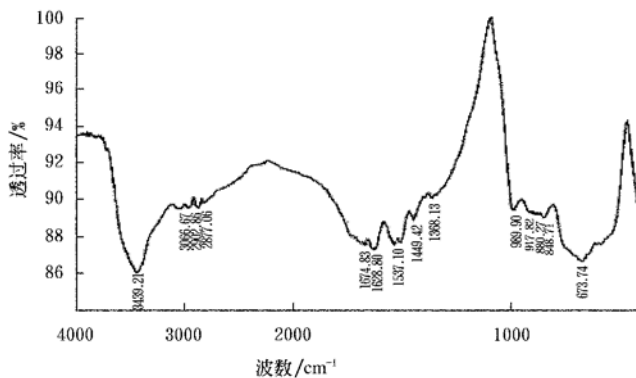


图2 曲拉干酪素的红外光谱图

Fig. 2 Infrared spectrum of casein "Qula"

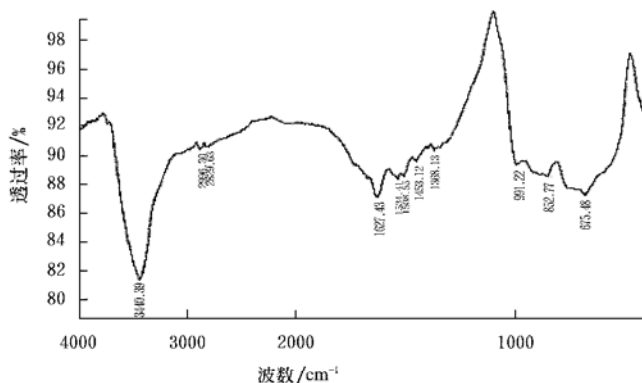


图3 鲜奶干酪素的红外光谱图

Fig. 3 Infrared spectrum of fresh milk casein

结果表明,曲拉原料中含有大量的碳水化合物、脂肪、蛋白质、芳香族化合物,以及酯、醚、酚、酸等。而在曲拉干酪素中主要是丰富的蛋白质、芳香族化合物,脂肪、碳水化合物几乎不存在,另外有少量其他化合物。这说明通过离心、水洗的作用,使脂肪、碳水化合物大量降解并排出,从而减小了导致干酪素色泽、风味产生不良变化因素的影响力,使曲拉干酪素品质得以提高。比较图2和图3,鲜奶干酪素和曲拉干酪素的特征峰位置、峰的

强弱、峰型基本一致,由此可知,曲拉干酪素中在风味、有效成分上与鲜奶制品相近,达到了优质干酪素标准,这表明通过工艺改进,曲拉干酪素的品质已得到很大程度的提高,本研究所用工艺及参数是可行的。

3 结论

1) 本研究中所采用的保险粉、亚硫酸钠和亚硫酸氢钠这三种漂白剂对工业级干酪素脱色有明显作用,保险粉、亚硫酸钠和亚硫酸氢钠复配使用最佳配比为:每8g曲拉添加保险粉I 0.15g、亚硫酸钠0.4g、亚硫酸氢钠0.375g、保险粉II 0.2g。

2) 通过红外光谱分析可知,曲拉原料中含有大量的碳水化合物、脂肪、蛋白质、芳香族化合物,以及酯、醚、酚、酸等。而在曲拉干酪素中主要是丰富的蛋白质、芳香族化合物,脂肪、碳水化合物几乎不存在。鲜奶干酪素和曲拉干酪素的特征峰位置、峰的强弱、峰型基本一致,这表明通过工艺改进,曲拉干酪素的品质已经很大程度提高,本文所用工艺手段是可行的。

[参考文献]

- [1] 张兰威,孟利. 提高劣质原料生产的干酪素色泽质量的研究[J]. 中国乳品工业, 2002, (5): 15- 17.
- [2] 王永宁,魏永生. 精制干酪素的脱色(中试)研究[J]. 青海师范大学学报(自然科学版), 1997, (4): 29- 31.
- [3] 张丽萍,王利,张久民,等. 用不同碱性物质生产可溶性干酪素的用量研究[J]. 黑龙江八一农垦大学学报, 1997, 9(3): 79- 82.
- [4] 韩玲. 冷却牦牛肉酶嫩化技术研究[J]. 农业工程学报, 2003, 19(2): 171- 175.
- [5] 中国奶业协会. 中国奶业年鉴 2005[M]. 北京: 中国农业出版社, 2006.
- [6] 杨博辉. 牦牛资源与开发利用[J]. 中国牧业通讯, 1998, (1): 20.
- [7] 阎萍,伊世东. 牦牛遗传资源保护及综合利用[J]. 畜牧与兽医, 2005, 37(4): 21- 22.
- [8] 余群力,甘伯中,敏文祥,等. 牦牛“曲拉”精制干酪素工艺研究[J]. 农业工程学报, 2005, 21(7): 140- 144.
- [9] 甘伯中,敏文祥,侯晓东,等. 改善工业级干酪素色泽的研究[J]. 食品与发酵工业, 2005, 31(9): 49- 52.
- [10] 甘伯中,常海军,余群力,等. 抗氧化剂在工业级干酪素色泽改善中的应用研究[J]. 食品工业科技, 2006, 27(1): 63- 65.
- [11] 冯叙桥,赵静. 食品质量管理学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1995: 114- 116.
- [12] He Zhimin, Qi Wei, He Mingxia. A novel exponential kinetic model for casein tryptic hydrolysis to prepare active peptides[J]. Chinese J Chem Eng, 2002, 10(5): 562- 566.
- [13] 李林,卢家炯. 美拉德反应的抑制及消除方法[J]. 广西轻工业, 2000, (4): 16- 18.
- [14] 刘程,周汝忠. 食品添加剂实用大全[M]. 北京: 工业大学出版社, 1994: 63- 66.
- [15] Sapers G M. Browning of foods: control by sulfite, antioxidants and other means[J]. Food Technol, 1993, (10): 75- 84.

- [16] 茅林春. 牛奶加热过程中初始美拉德反应程度[J]. 浙江大学学报, 1997, (4): 22- 24.
- [17] 顾瑞霞. 乳与乳制品的生理功能特性[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2000: 240- 242.
- [18] 刘密斯, 罗国安, 张新荣, 等. 仪器分析[M]. 北京: 清华大学出版社, 2003: 138- 169.

Optimization of the technology for the decoloration of yak milk casein "Qula"

Gan Bozhong¹, Chang Haijun¹, Yu Qunli¹, Min Wenxiang², Wang Zhibin¹

(1. College of Food Science and Engineering, Gansu Agricultural University, Lanzhou 730070, China;

2. Hualing Milk Group CO., Ltd, Hezuo, Gansu 747000, China)

Abstract: In the process of casein producing from the raw material "Qula", adding alkali, heating, and the impurity of the material will hasten Maillard reaction, and make color become yellow or brown, which will lower the quality of casein. L₂₅(5⁶) orthogonal experiment were used in the study, with Na₂SO₃, Na₂S₂O₄, NaHSO₃ as bleaching agents. Then the data gotten were analyzed to choose the best treatment. Results show that the best dosage formulation is rongalite I 0.15 g, sodium sulfite 0.4 g, sodium bisulfite 0.375 g and rongalite II 0.2 g in the raw casein("Qula") per 8 g. Meanwhile, infrared spectrum analysis was used to raw casein material, casein "Qula" and fresh milk casein. Results show that there are not differences between casein "Qula" and fresh milk casein in the flavor and useful ingredients.

Key words: bleaching agent; casein; decolouration; infrared spectrum analysis