

文章编号:1009-038X(2001)05-0476-04

盐对勾兑牛奶酒体系稳定性的影响

何静梅, 麻建国, 许时婴

(无锡轻工大学 食品学院, 江苏 无锡 214036)

摘 要: 试验了不同浓度的柠檬酸三钠对于勾兑牛奶酒体系的影响, 结果表明: 随着柠檬酸三钠浓度的增大, 勾兑牛奶酒体系的 pH 值和粘度也随之增大, 当柠檬酸三钠的浓度由 0.002 mol/L 增大到 0.02 mol/L, 酒精质量分数大于 20% 时, 其体系的 pH 值表现出了几乎相同的增加值; 而对所有体系来讲, 随着酒精质量分数的增大, 粘度的增加值却越来越小. 试验结果还发现, 加入 0.008 mol/L 柠檬酸三钠能够使得牛奶蛋白在乙醇存在下达到最好的稳定效果.

关键词: 牛奶; 柠檬酸三钠; 粘度; 稳定性

中图分类号: S 879.2

文献标识码: A

The Effect of Salts on the System of the Allocated Milk-Alcohol Drink

HE Jing-mei, MA Jian-guo, XU Shi-ying

(School of Food Science and Technology, Wuxi University of Light Industry, Wuxi 214036, China)

Abstract: The effect of citrate salts in different concentrations on the system of allocated milk-alcohol drink was studied in this paper. The pH value and viscosity of the milk-alcohol drink system increased with the increase of the citrate concentration. In addition, when the concentration of citrate increased from 0.002 mol/L to 0.02 mol/L, and when the concentration of alcohol was higher than 20%, there was nearly same increase on the pH value of the system. However, as far as the viscosity of all milk-alcohol drink system was concerned, the increase of viscosity was less and less with the increase of the alcohol concentration. The experimental results also indicated that the concentration of 0.008 mol/L was the optimum one to the stability of casein to alcohol.

Key words: milk; citrate; viscosity; stability

牛奶是一种多分散相的乳状液体系, 其中牛奶蛋白(主要是酪蛋白)主要作为乳化剂, 起着稳定体系的作用. 往牛奶中添加乙醇到一定量时会导致酪蛋白沉淀, 这是因为乙醇是有机溶剂, 是酪蛋白的不良溶剂, 添加到一定量时就会减少分散介质中的相对介电常数 ϵ_r , 到其临界值 ϵ_r^* , 而 ϵ_r^* 对 pH 和 Ca^{2+} 浓度敏感, 在制备“Cream Liqueur”类的含酒精乳饮料时一定要避免酪蛋白胶束的乙醇沉淀, 牛奶

蛋白的乙醇稳定性就成为牛奶酒制备过程中一个至关重要的因素.

牛奶蛋白的乙醇稳定性主要同牛奶体系的 pH 值和 Ca^{2+} 浓度有关^[1]. 作者曾经对牛奶体系的 pH 值对牛奶蛋白乙醇稳定性的影响作了报道^[2]; William Banks^[1]等曾用试验证明沉淀牛奶中酪蛋白所用乙醇的量同 Ca^{2+} 浓度成反比, 增加 Ca^{2+} 浓度则牛奶蛋白的乙醇稳定性降低, 减少 Ca^{2+} 浓度会

收稿日期: 2001-01-17; 修订日期: 2001-09-17.

作者简介: 何静梅(1971-), 女(满族), 辽宁义县人, 食品科学与工程硕士研究生.

使牛奶蛋白的乙醇稳定性增大^[3]。去除 Ca^{2+} 离子的方法比较多,常用的是离子交换、透析和添加 Ca^{2+} 螯合剂。 Ca^{2+} 螯合剂有磷酸氢盐、多聚磷酸盐、六偏磷酸盐、柠檬酸盐和 EDTA 等,作者主要研究了柠檬酸盐对勾兑牛奶酒体系稳定性的影响。

1 材料和方法

1.1 主要试剂和仪器

纯鲜牛奶:光明乳业无锡光明乳品有限公司生产;食用酒精(体积分数为 95%);无锡化学材料采购供应站提供;S-3C 型精密 pH 计:上海雷磁仪器厂产品;800 型离心沉淀器:上海手术器械厂产品;NDJ-79 型旋转式粘度计:同济大学机械厂产品。

1.2 试验方法

1.2.1 牛奶酒的勾兑 将已经标准化和灭菌的纯鲜牛奶和食用酒精按照一定体积比进行勾兑牛奶酒。室温条件下,将食用酒精按照不同的体积比缓慢流加到牛奶中,采用电磁搅拌仪持续搅拌 30 min,静置备用。

1.2.2 盐类对牛奶蛋白在乙醇中稳定性的影响

按照 1.2.1 中牛奶酒的勾兑方法,勾兑 20% (体积比)的牛奶酒 200 mL,分别取 3 份,每份 50 mL,一份作为对照样,另两份分别加入摩尔浓度为 0.01 mol/L 的磷酸氢二钠和柠檬酸三钠,并持续搅拌 30 min,使盐完全溶解;然后将每份牛奶酒样品平均分成 5 个样品,每份 10 mL,静置备用。

在不同的时间里,每次取 3 组样品中的一个样品,送至 800 型离心沉淀器中离心 10 min,转速为 3 000 r/min,然后测定其离心后的沉淀量,并计算沉淀量占样品总量的质量分数。

1.2.3 盐类对勾兑牛奶酒 pH 值的影响 按照 1.2.1 中牛奶酒的勾兑方法,勾兑 20% 的牛奶酒 200 mL,分别取 3 份,每份取 50 mL,在其中的两份牛奶酒中,分别加入 0.01 mol/L 的磷酸氢二钠和柠檬酸三钠,采用电磁搅拌至盐类完全溶解,静置 2 h 后,测 3 份样品的 pH 值。

1.2.4 盐类对勾兑牛奶酒粘度的影响 按照 1.2.3 中方法制备 3 份样品,一份为对照组,另两份分别加入磷酸氢二钠和柠檬酸三钠,用 NDJ-79 型旋转式粘度计测量样品的粘度。

1.2.5 不同浓度的柠檬酸三钠对勾兑牛奶酒体系 pH 值的影响

由 1.2.2 试验结果得出,柠檬酸三钠对勾兑牛奶酒中牛奶蛋白的乙醇稳定性的作用效果优于磷

酸氢二钠,所以下面试验均采用柠檬酸三钠作为抑制牛奶蛋白乙醇沉淀的 Ca^{2+} 螯合剂。

按照 10%, 20%, 30%, 40%, 50% 不同的体积比分别勾兑成 5 个系列的牛奶酒,再将每个系列的牛奶酒分为 5 个样品,按照 0.002, 0.005, 0.008, 0.01, 0.02 mol/L 分别加入柠檬酸三钠,采用电磁搅拌至完全溶解,静置 6 h,测定样品的 pH 值。

1.2.6 不同浓度的柠檬酸三钠对勾兑牛奶酒体系粘度的影响 按照 1.2.5 中的方法制备含有不同浓度柠檬酸三钠的牛奶酒,采用 NDJ-79 型旋转式粘度计测量样品的粘度。

1.2.7 不同浓度的柠檬酸三钠对牛奶蛋白乙醇稳定性的影响 按照 1.2.5 中的方法制备含有不同浓度柠檬酸三钠的牛奶酒,静置 6 h 后,各取 10 mL 样品,送至离心沉淀 10 min,转速为 3 000 r/min,测定其离心后的沉淀量,并计算沉淀量占样品总量的百分数。

2 结果和讨论

2.1 盐类对牛奶蛋白乙醇稳定性的影响

牛奶中的酪蛋白不是均一的蛋白质,它分为 Ca^{2+} 敏感型和 Ca^{2+} 不敏感型两类^[3], Ca^{2+} 敏感型所指的 Ca^{2+} 是一些可溶的 Ca^{2+} , 它们同柠檬酸盐、磷酸盐和乳清蛋白复合在一起,保护一部分酪蛋白不受 Ca^{2+} 作用而聚集;而 Ca^{2+} 不敏感型所指的 Ca^{2+} 是一些胶体 Ca^{2+} , 它们同磷脂、酪蛋白胶束羧基结合在一起,使得酪蛋白胶束上的净电荷减少,分子间的斥能降低,因而使酪蛋白胶束易于聚集。乙醇分子的加入,从微观上讲可能会影响到牛奶蛋白的电荷性质和分子的空间伸展程度,因而从某种程度上更加剧了胶体 Ca^{2+} 对于酪蛋白胶束稳定的破坏作用。

从图 1 的试验结果可以得出,在完全相同的试验条件下,对照样的沉淀百分数均大于加入盐类样品的沉淀百分数,也就是添加 0.01 mol/L 磷酸氢二钠和柠檬酸三钠后,其牛奶蛋白的乙醇稳定性有增加的趋势。这是由于磷酸氢二钠和柠檬酸三钠有效地螯合了胶体 Ca^{2+} , 使得 Ca^{2+} 从酪蛋白胶束上脱离下来,酪蛋白胶束可能会分解,其中 β -, κ -酪蛋白会优先分解,这样会使得胶束相对分子质量下降,减少胶束间的桥联聚集的可能性(尤其是在乙醇存在下,酪蛋白胶束更容易发生桥联聚集^[5]),因而增加了牛奶蛋白的乙醇稳定性。

试验结果还发现柠檬酸三钠的稳定作用要明显强于磷酸氢二钠,这对乳制品和乳饮料的加工十

分有利,因为柠檬酸三钠是一个常用的食品品质改良剂.还有一个发现就是两种盐类尽管作用效果不同,但是都表现出了一个共同的特征,那就是当盐类加入6 h以后,对牛奶蛋白的乙醇稳定性作用最好.

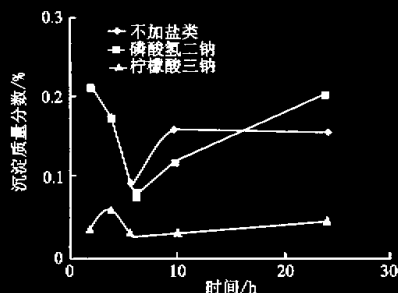


图1 盐类对牛奶蛋白的乙醇稳定性影响

Fig.1 Effect of salts on the stability of milk-protein to alcohol

2.2 盐类对勾兑牛奶酒体系 pH 的影响

加入盐类的作用就是螯合牛奶中的 Ca^{2+} , 这些 Ca^{2+} 是同磷脂和酪蛋白胶束上的羧基结合在一起的, 这些特殊的键合作用可能降低了酪蛋白胶束的稳定性^[6]. 当加入 Ca^{2+} 螯合剂后, Ca^{2+} 就从酪蛋白胶束的羧基上解离下来, 同螯合剂结合在一起, 使整个牛奶酒体系的 pH 值呈上升的趋势. 从表 1 可以看出, 在同样的酒精浓度下, 对照组的 pH 值为 6.86, 而加入 0.01 mol/L 磷酸氢二钠和柠檬酸三钠后体系的 pH 值分别为 7.21 和 7.18, 分别上升了 5.10% 和 4.66%, 结果见表 1. 试验数据从一个方面证实了 Ca^{2+} 的螯合性质.

2.3 盐类对勾兑牛奶酒粘度的影响

粘度在乳品加工方面有重要的意义, 在乳的成分中脂肪及蛋白质对粘度的影响最显著. 粘度过高时, 说明物料过稠, 蛋白质分子间可以形成网状结构, 储存过程中会发生凝胶化; 而粘度过低时, 乳品饮料不但容易出现脂肪分离, 而且还使得口感上给人过于稀薄之感, 影响感官效果. 结果见表 1. 试验中发现, 酒精体积分数为 20% 时, 对照组的粘度为 3.70 cp, 而加入 0.01 mol/L 磷酸氢二钠和柠檬酸三钠后, 粘度分别为 3.90 cp 和 3.80 cp, 分别上升了 5.4% 和 2.7%. 这可能是由于 Ca^{2+} 螯合剂把 Ca^{2+} 从酪蛋白胶束上脱离下来后, 引起了整个牛奶酒体系中蛋白质分子的空间作用和静电作用的改变, 分子间缔合性质的改变可能改变了酪蛋白胶束的尺寸分布上的变化, 综合这些因素使得粘度发生了变化. 但是这些变化并没有明显改变体系的流变学性质, 所以我们可以认为这种体系在试验的条件

下, 螯合剂的存在对体系粘度影响不明显 (表现为略有提高), 即不会显著影响产品的流变学感官性质.

表 1 加入盐类对勾兑牛奶酒 (乙醇体积分数 20%) pH 值和粘度的影响

Tab.1 Effect of salts on the pH value and viscosity of allocated milk-alcohol drink (20%)

盐类	pH 值	粘度/cp
对照组 (不加盐类)	6.86	3.70
磷酸氢二钠	7.21	3.90
柠檬酸三钠	7.18	3.80

2.4 不同浓度的柠檬酸三钠对勾兑牛奶酒体系 pH 值的影响

图 2 表明了加入不同浓度的柠檬酸三钠后, 勾兑牛奶酒体系的 pH 值变化情况. 试验中发现, 随着柠檬酸三钠浓度的增大, 勾兑牛奶酒体系的 pH 值有增大的趋势. 正是由于柠檬酸三钠有效地螯合了酪蛋白胶束上的 Ca^{2+} 使得胶束上的羧基基团释放出来, 从而造成了牛奶酒体系 pH 值的增大, 而 pH 值增大又进一步有利于牛奶蛋白的乙醇稳定性. 试验中发现, 当柠檬酸三钠浓度由 0.002 mol/L 提高到 0.02 mol/L 时, 即盐的浓度扩大 10 倍时, 酒精体积分数为 10% 的勾兑牛奶酒体系的 pH 值增大了 0.29, 而其他系列的勾兑牛奶酒体系的 pH 值则增大了 0.37. 这说明, 酒精体积分数不同, 盐类对于勾兑牛奶酒体系的 pH 值影响也略有不同, 但是当酒精体积分数大于 20% 以后, 盐类似乎又表现了几乎相同的影响效果. 考虑到虽然体系的 pH 值越高, 越有利于牛奶蛋白的乙醇稳定性, 但是 pH 值过高时 also 容易造成牛奶蛋白的脱氨基作用, 所以盐浓度过高是不适宜的.

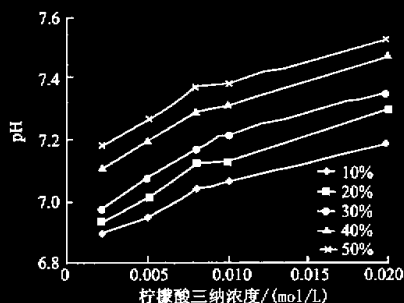


图2 柠檬三钠对勾兑牛奶酒体系 pH 值的影响

Fig.2 Effect of citrate on the pH value of allocated milk-alcohol drink

2.5 柠檬酸三钠对勾兑牛奶酒体系粘度的影响

作者对勾兑牛奶酒加入柠檬酸三钠后其体系粘度进行了测定,试验结果如图3。试验中发现,柠檬酸三钠对于体系粘度的影响趋势同pH值的影响趋势相同,随着柠檬酸三钠浓度的提高,体系粘度有上升的趋势,但是乙醇体积分数不同,对体系粘度的影响不尽相同。当乙醇体积分数为10%时,柠檬酸三钠浓度从0.002 mol/L提高到0.02 mol/L时,体系粘度提高0.72 cp,而体积分数为20%,30%,40%和50%时,牛奶酒体系的粘度则分别提高0.40 cp、0.50 cp、0.20 cp和0.15 cp,说明乙醇体积分数越高,盐类对粘度的影响越小。

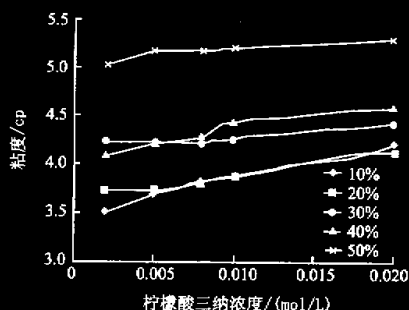


图3 柠檬酸三钠对勾兑牛奶酒体系粘度的影响

Fig.3 Effect of citrate on the viscosity of allocated milk-alcohol drink

2.6 柠檬酸三钠对勾兑牛奶酒储存过程中牛奶蛋白的乙醇稳定性的影响

选择加速沉淀法来测定勾兑牛奶酒储存过程中牛奶蛋白的乙醇稳定性。由1.2.2的试验结果(见图1)可知,勾兑牛奶酒加入盐类后静置6 h其稳定效果最佳,所以,当勾兑牛奶酒加入不同浓度的柠檬酸三钠以后,静置6 h,取样离心,计算其沉淀量占样品总量的质量分数,利用这种加速沉淀法来推测牛奶蛋白的乙醇稳定性在储存过程中的变化情况,试验结果如图4。

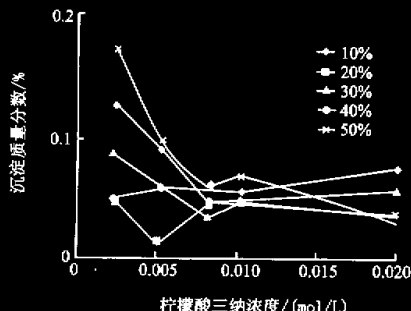


图4 加入柠檬酸三钠对牛奶蛋白的乙醇稳定性

Fig.4 Effect of citrate on the stability of milk-protein to alcohol

图4可知,几乎所有系列的牛奶酒都对柠檬酸三钠浓度的提高表现出了相同的变化趋势。当柠檬酸三钠的浓度从0.002 mol/L增大到0.008 mol/L时,样品中沉淀的质量分数是下降的,尤其是柠檬酸三钠的浓度从0.002 mol/L增大到0.005 mol/L时,沉淀的质量分数下降十分明显,直到柠檬酸三钠的浓度增大到0.008 mol/L时,下降到最低值;然后柠檬酸三钠的浓度再增大时,沉淀的质量分数又有上升的趋势。分析其原因可能是因为牛奶酒体系中, α_{s1} -酪蛋白的自身缔结是静电稳定作用的主要破坏因素,而在这其中, Ca^{2+} 和酪蛋白的键合作用在胶束形成过程中发挥了一个十分重要的作用,因为这种键合作用使得 α_{s1} 和 β -酪蛋白易于沉淀下来。当有沉淀作用发生时, Ca^{2+} 处于临界浓度,而当 Ca^{2+} 浓度小于其临界浓度时, α_{s1} -酪蛋白全部溶解,当 Ca^{2+} 浓度高于其临界浓度时, α_{s1} -酪蛋白的可溶性急剧下降,表现为沉淀析出。柠檬酸三钠的作用就是螯合牛奶酒体系中的 Ca^{2+} ,随着柠檬酸三钠浓度的增加, Ca^{2+} 被不断螯合,从酪蛋白胶束上脱离下来,使得胶束的相对分子量下降,因而表现为离心后沉淀的质量分数下降,试验表明这种螯合稳定作用在柠檬酸三钠浓度为0.008 mol/L时达到最优;当柠檬酸三钠浓度进一步提高时,可能是没有了足够的 α_{s1} -酪蛋白来维持胶束的稳定,从而牛奶酒所表现的胶体体系会逐渐受到破坏,所以也会导致胶束的聚沉,在试验中表现为沉淀的质量分数有上升的趋势。

值得注意的是,柠檬酸三钠的浓度大于0.008 mol/L以后,几乎对所有系列的牛奶酒都表现出了相同的稳定效果。这说明,当柠檬酸三钠的浓度为0.008 mol/L时,勾兑牛奶酒中的牛奶蛋白的乙醇稳定性最好。

3 结 论

- 1) 盐类对于勾兑牛奶酒中的牛奶蛋白的乙醇稳定性具有明显的改善作用,而且当加入盐类6 h后,盐类的稳定效果达到最优。
- 2) 加入盐类提高了勾兑牛奶酒体系的pH值和粘度,但是粘度提高并不明显。
- 3) 所有系列的勾兑牛奶酒pH值都对体系加入柠檬酸三钠后pH值的变化表现出了相同的增加趋势,随着柠檬酸三钠浓度的增大,体系的pH值也随之增大;而且,随着乙醇体积分数的增大,pH值

(下转第484页)

(上接第 479 页)

增加的幅度也增大,但是当乙醇体积分数大于 20% 以后, pH 值增加表现出了几乎相等的增加幅度.当乙醇体积分数较高时,为避免 pH 值过高而造成牛奶蛋白的脱氨基作用,应该减少盐的浓度.

4) 加入柠檬酸三钠以后,所有系列的勾兑牛奶酒其粘度均表现出了相同的增加趋势,即随着柠檬

酸三钠浓度的增大,体系的粘度也随之增大;但是随着乙醇体积分数的增大,柠檬酸三钠对其粘度的影响效果却越来越小.

5) 对于所有系列的勾兑牛奶酒来讲,柠檬酸三钠的浓度为 0.008 mol/L 时对牛奶蛋白的乙醇稳定作用最好.

参考文献:

- [1] BANKS W, MUIR D D. Stability of alcohol-containing emulsions, *Advances in food emulsions and foams*[M]. Elsevier Applied Science, 1988.
- [2] 何静梅,麻建国,许时婴.以脱脂奶粉勾兑牛奶酒中 pH 的影响[J].无锡轻工大学学报,2001,20(4):377~379.
- [3] 麻建国,盛益东,许时婴.含酒精乳状液的稳定性[J].无锡轻工大学学报,2000,19(5):425~429.
- [4] SAMSON O, DOUGLAS G. Calcium-induced destabilization of oil-in-water stabilized by caseinate or by β -lactoglobulin[J]. *Journal of Food Science*, 1995, 19(1):399~404.
- [5] 麻建国,盛益东,许时婴.酒精对酪蛋白酸钠溶液及 O/W 乳状液的影响[J].无锡轻工大学学报,2000,19(1):14~18.
- [6] DONALD J, RODNEY J. Composition, Structure, and Integrity of casein micelles[J]. *Journal of Science*, 1984, 67(3):499~512.

(责任编辑:朱明,杨萌)