

文章编号 :1009 - 038X(2003)01 - 0028 - 05

卡拉胶及糖、盐存在时对勾兑牛奶酒稳定性的影响

杨海红 , 麻建国 , 许时婴
(江南大学 食品学院 ,江苏 无锡 214036)

摘 要 :探讨了乙醇体积分数、卡拉胶质量分数以及卡拉胶与糖、盐共存时对牛奶酒体系稳定性的影响.结果表明 随着乙醇体积分数的增加 ,牛奶酒体系粘度呈线性增加 ,当乙醇体积分数超过 30% 时其稳定性被破坏.卡拉胶的加入会对体系的稳定性产生一定的改善作用 ,而柠檬酸三钠的添加 ,能使这种改善作用明显提高.添加质量分数为 10% 的蔗糖对稳定性不能起到改善作用 ,当柠檬酸三钠和蔗糖共同存在时 ,对体系的稳定性影响以蔗糖为主.同时 ,在柠檬酸三钠存在下 ,将添加卡拉胶的牛奶酒在 40 ℃ 条件下进行加速贮藏试验 ,测定了这一过程中 pH 值、粘度和色度的变化.
关键词 :脱脂奶粉 ;卡拉胶 ;柠檬酸盐 ;蔗糖 ;稳定性

中图分类号 :O 636.1

文献标识码 :A

Effect of Carrageenan and Sucrose , Salt on the Stability of the Allocated Skim Milk-Alcohol Drink

YANG Hai-hong , MA Jian-guo , XU Shi-ying
(School of Food Science and Technology , Southern Yangtze University , Wuxi 214036 , China)

Abstract :Several factors that affect the stability of allocated dairy-alcohol drink from skim milk were studied in this paper. The experimental results indicated , with the increasing of the concentration of alcohol , the viscosity of system rose in line , and stability decreased when the concentration of alcohol was over 30% . The experiment results also indicated that , the addition of certain concentration of carrageenan would improve the stability of the system , and the addition of citrate salt would make this improvement obviously. The addition of 10% sucrose couldn ' t provide improvement to the result. When citrate and sucrose existed together , the later was the major factor affecting the stability. In addition , under the existence of citrate salt and carrageenan , the pH value , viscosity and the value of color of the allocated dairy-alcohol drink from skim milk were measured in accelerated storage testing at 40 ℃ .

Key words :skim milk ; carrageenan ; citrate salt ; sucrose ; stability

乳制品生产中添加一定的多糖可调节体系粘度、维持良好质构 ,防止组分分离^[1].卡拉胶作为一种带硫酸基团的阴性多糖 ,在奶基体系中与蛋白质发生静电相互作用 ,可以得到期望的效果 ,故其在

乳制品中的应用较为普遍.
源于西方的“ Cream Liqueur ”,作为一种含酒精饮料 ,其稳定性问题一直倍受研究者的关注 ,他们从多方面对其稳定性进行研究 ,如乙醇体积分

数^[2]、pH 值、小分子表面活性剂^[3]和盐^[4,5]等,期望这种饮料具有理想的稳定性.然而,采用大分子多糖对体系稳定性进行研究的报道还不多见.作者将卡拉胶应用于含酒精饮料,考虑到消费者的脂肪摄入量等问题,采用脱脂奶粉作为勾兑牛奶酒的原料,并加入其它配料考察体系的稳定性.

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

脱脂奶粉:光明乳业公司产品;食用酒精(乙醇体积分数 95%):无锡化工材料采购站提供;卡拉胶:丹尼斯克公司产品;柠檬酸钠:分析纯,无锡东湖塘化学试剂厂产品;蔗糖:市售;800 型离心机:上海手术器械厂产品;精密 pH 计:上海雷磁仪器厂产品;TC-P II G 全自动色差计:北京光学仪器厂产品.

1.2 实验方法

1.2.1 牛奶酒的勾兑 62.5 g 脱脂奶粉与 500 mL 去离子水(55 ℃)混合,复配后静置 3 h 使其充分溶胀,然后按一定比例加入食用酒精,经充分搅拌即成勾兑牛奶酒^[4].

1.2.2 稳定性的测定 取 10 mL 已配好的牛奶酒(或含有其它添加物),以 3 000 r/min 离心 10 min,倾去上清液,将沉淀在 105 ℃下烘干、恒重,测其质量,并计算其在 10 mL 样品中总固形物质量中的比例,以 SR(sedimentation rate)表示系统的稳定性,SR 值越大,体系稳定性越差^[6].

$$SR = m_1 / m_2$$

式中: m_1 样品溶液离心后沉淀的质量, g; m_2 样品中固形物质量, g.

1.2.3 粘度的测定 用 DNG-79 型旋转粘度仪在室温下测定,贮藏实验中粘度测定在 25 ℃条件下进行.

1.2.4 pH 值的测定 室温下用 pHs-3c 型精密 pH 计测定.

1.2.5 色值的测定 取 5 mL 样品,用 TC-P II G 全自动色差计在室温下测定.

2 结果与讨论

2.1 乙醇体积分数对勾兑牛奶酒粘度的影响

牛奶体系中,乙醇的加入在一定程度上改变了水相的性质,进而对整个体系产生一系列的影响,乙醇的加入增加了体系的 pH 值^[4],影响了体系的蛋白质性质,同时还影响到牛奶酪蛋白在体系中的

伸展状况,降低其空间的稳定作用^[2].实验中,测定了不同乙醇体积分数对牛奶酒体系粘度的影响,结果发现,随着乙醇体积分数的增加,体系的粘度呈上升趋势,如图 1 所示.这可能是由于乙醇与水混合后会使粘度增加^[7],也可能是由于乙醇的加入改变了连续相的极性,进而改变了蛋白质与蛋白质,蛋白质与水之间的相互作用^[8],使体系的粘度呈上升趋势.

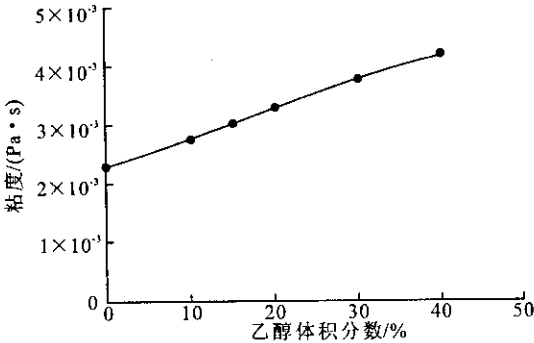


图 1 乙醇体积分数对脱脂奶粉勾兑牛奶酒粘度的影响

Fig.1 The effect of alcohol concentration on the viscosity of the allocated dairy-alcohol drink

2.2 乙醇体积分数对勾兑牛奶酒稳定性的影响

由于乙醇体积分数增加,体系的粘度也随之增加,从这一点考虑,高乙醇体积分数对牛奶酒的稳定性应是有利的;但乙醇的加入同时会降低酪蛋白的空间稳定,使其易于聚沉.不同体积分数的乙醇溶液对体系稳定性的影响,如图 2 所示.

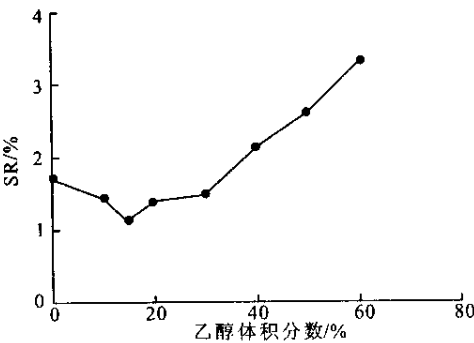


图 2 乙醇体积分数对脱脂奶粉勾兑牛奶酒稳定性的影响

Fig.2 The effect of alcohol concentration on the stability of the allocated dairy-alcohol drink

实验结果表明,在实验所采用的乙醇体积分数范围内,体系的稳定性先增加后降低;当乙醇的体积分数超过 30% 时,体系的稳定性开始下降,这是由于乙醇体积分数升高,对酪蛋白胶束空间稳定作用的破坏占了主导地位.由于乙醇体积分数在 15% 时体系的稳定性最好,故在下面的实验中选择乙醇体积分数为 15% 的体系.

2.3 卡拉胶质量分数对牛奶酒体系稳定性的影响

2.3.1 卡拉胶质量分数对牛奶酒体系粘度的影响

在乳状液体系中,流动相的粘度对体系的稳定性起着重要作用,粘度增加可以减慢乳状液粒子在重力作用下的下沉,进而可以提高体系的稳定性.实验中,添加不同质量分数的卡拉胶在脱脂奶粉勾兑的牛奶酒中,体系的粘度缓慢增加,结果见图 3.

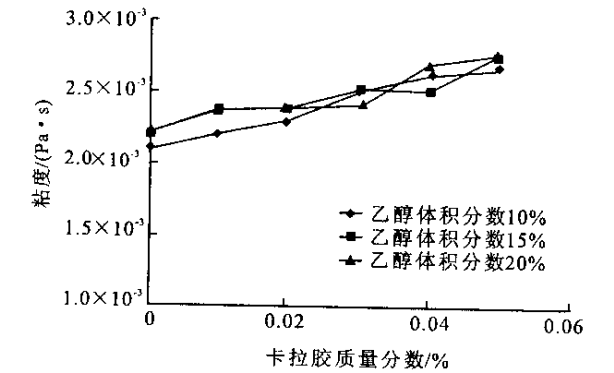


图 3 卡拉胶质量分数对牛奶酒粘度的影响
Fig.3 The effect of carrageenan concentration on the viscosity of the allocated dairy-alcohol drink

2.3.2 卡拉胶质量分数对牛奶酒稳定性的影响

卡拉胶的添加增加了牛奶酒体系的粘度,但对牛奶酒稳定性的提高并不明显;相反,随着卡拉胶质量分数的增加,对体系的稳定性起到越来越大的破坏作用,尤其是在低乙醇体积分数条件下,结果见图 4.这可能与卡拉胶的结构有着密切的关系,由于其是一种带硫酸基团的多糖,在牛奶体系中会与酪蛋白中的 κ -酪蛋白和 α s-酪蛋白发生静电作用,当有 Ca^{2+} 存在时,牛奶蛋白质(α s-酪蛋白和 β -酪蛋白)会与卡拉胶发生作用形成弱络合物,因此实验结果可能与 Ca^{2+} 的存在有直接关系.

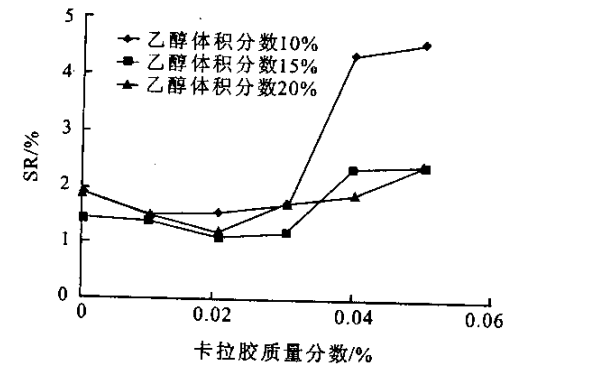


图 4 卡拉胶质量分数对牛奶酒稳定性的影响
Fig.4 The effect of carrageenan concentration on the stability of the allocated dairy-alcohol drink

2.3.3 Ca^{2+} 螯合剂对卡拉胶存在下牛奶酒稳定性的影响

实验中采用两种 Ca^{2+} 螯合剂,添加到含有乙醇体积分数 15%、卡拉胶质量分数 0.02% 的牛奶

酒中,测定其对牛奶酒稳定性的影响,结果见表 1. 0.005 mol/L 的磷酸氢二钠和柠檬酸三钠的添加均对稳定性起到一定的改善作用,但柠檬酸三钠的效果优于磷酸氢二钠.

表 1 两种 Ca^{2+} 螯合剂对卡拉胶存在下牛奶酒稳定性影响
Tab.1 The effect of salts on the stability of the allocated dairy-drink containing 0.02% carrageenan

| 试 剂 | SR/% | 粘度/(Pa·s) |
|-------|------|-----------------------|
| 空白 | 1.75 | 3.20×10^{-3} |
| 磷酸氢二钠 | 1.46 | 3.15×10^{-3} |
| 柠檬酸三钠 | 0.82 | 3.28×10^{-3} |

进一步考察不同浓度的柠檬酸三钠盐对牛奶酒稳定性的影响,结果见图 5.当添加柠檬酸三钠的浓度为 0.008 mol/L 时,稳定性效果最佳,进而证实了 Ca^{2+} 是卡拉胶稳定牛奶酒的主要影响因素.据报道,柠檬酸三钠单独存在时即可对鲜牛乳勾兑牛奶酒稳定性起到改善作用^[5],故实验中又比较了 0.008 mol/L 的柠檬酸三钠单独存在及柠檬酸三钠与卡拉胶共同存在时对稳定效果的影响.表 2 显示,质量分数 0.02% 的卡拉胶和 0.008 mol/L 的柠檬酸三钠共同存在时,稳定效果明显优于柠檬酸三钠单独存在时的效果.

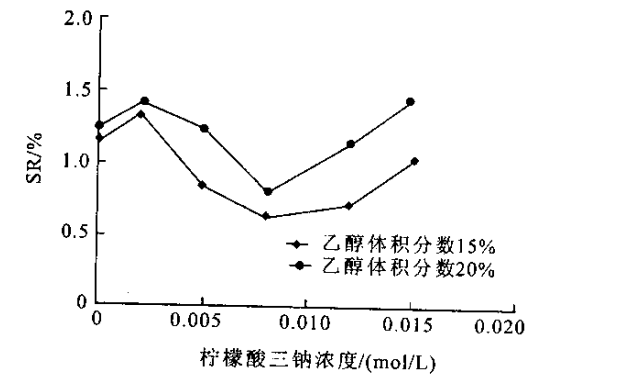


图 5 柠檬酸三钠浓度对牛奶酒稳定性的影响
Fig.5 The effect of citrate concentration on the stability of the allocated dairy-alcohol drink

表 2 柠檬酸三钠及柠檬酸三钠与卡拉胶共存时对牛奶酒稳定性的影响

Tab.2 The effect of citrate and existance of citrate and carrageenan on the stability of the allocated dairy-alcohol drink

| 卡拉胶 质量分数/% | 柠檬酸 三钠浓度/(mol/L) | SR/% | 粘度/(Pa·s) |
|---------------|---------------------|------|-----------------------|
| 0 | 0 | 1.10 | 2.98×10^{-3} |
| 0 | 0.008 | 0.96 | 3.29×10^{-3} |
| 0.02 | 0.008 | 0.63 | 3.41×10^{-3} |

同时,实验中也发现,在质量分数 0.02% 卡拉

胶存在下,柠檬酸三钠可明显增加牛奶酒的粘度,结果见图 6.随着柠檬酸三钠浓度的增加,不同乙醇体积分数的牛奶酒粘度均呈增加趋势.

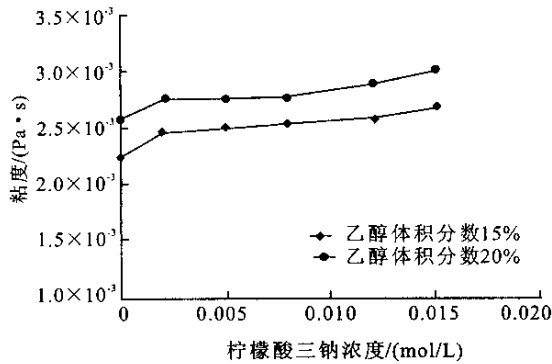


图 6 柠檬酸三钠浓度对牛奶酒粘度的影响
Fig.6 The effect of citrate concentration on the viscosity of the allocated dairy-alcohol drink

2.4 蔗糖对卡拉胶存在时牛奶酒稳定性的影响

蔗糖的加入可直接或间接地影响体系的物理性质,同时对卡拉胶的作用也产生影响.实验发现,蔗糖在一定程度上降低了卡拉胶对牛奶酒稳定性的影响,但却未能有效改善体系的稳定性,并且柠檬酸三钠的加入也未产生任何正面影响;当柠檬酸三钠和蔗糖共存时,最终的结果以蔗糖的影响占主导地位,结果见表 3.

表 3 蔗糖对卡拉胶存在时牛奶酒稳定性的影响
Tab.3 The effect of sucrose on the stability of the allocated dairy-alcohol drink containing carrageenan

| 卡拉胶 质量分数/ % | 蔗糖 质量分数/ % | 柠檬酸三钠 浓度/ (mol/L) | SR/ % | 粘度/ (Pa·s) |
|-------------------|------------------|---------------------------|----------|-------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 1.85 | 2.20 × 10 ⁻³ |
| 0.02 | 0 | 0 | 1.54 | 2.40 × 10 ⁻³ |
| 0.02 | 10 | 0 | 1.58 | 2.85 × 10 ⁻³ |
| 0.02 | 10 | 0.008 | 1.48 | 3.09 × 10 ⁻³ |

2.5 卡拉胶稳定牛奶酒的贮藏实验

根据以上实验结果,将乙醇体积分数为 15%、卡拉胶质量分数为 0.02%、柠檬酸三钠浓度为 0.008 mol/L 的牛奶酒,在 40 ℃下进行加速贮藏实验,测定了贮藏过程中 pH 值、粘度和色度的变化,结果见图 7~9.整个贮藏过程中,体系的 pH 值基本保持不变;粘度在 12 d 时有下降的趋势,这可能是由于体系的质构被部分破坏的结果;贮存过程中牛奶酒的色度(L 值)开始呈增加趋势,后期趋于稳定,并且在整个贮藏过程中稳定状态良好.

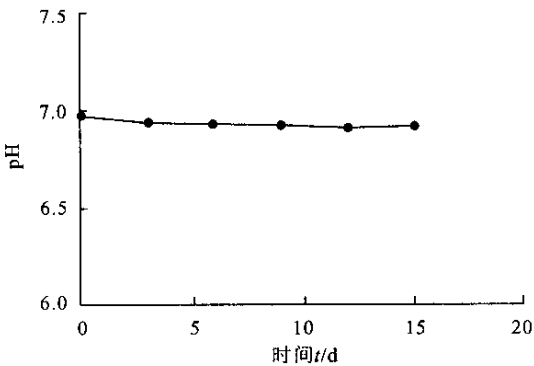


图 7 牛奶酒贮存过程中 pH 值的变化
Fig.7 pH change of the allocated dairy-alcohol drink during storage

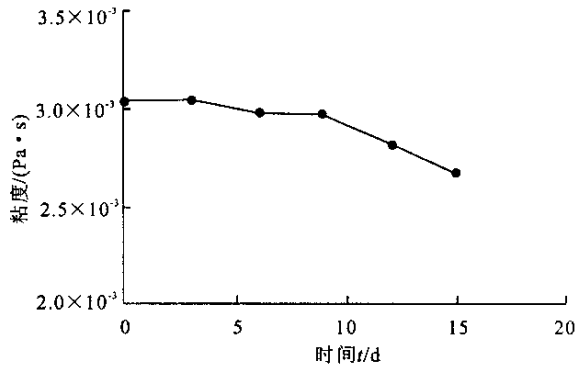


图 8 牛奶酒贮存过程中粘度的变化
Fig.8 Viscosity change of the allocated dairy-alcohol drink during storage

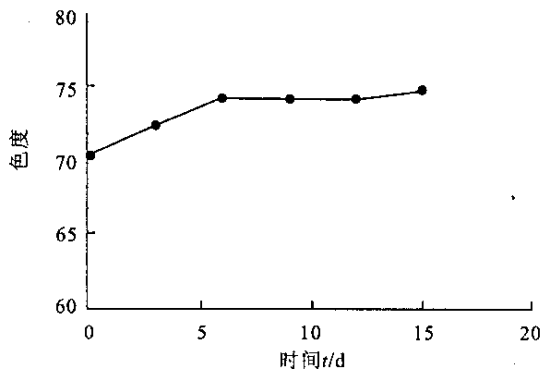


图 9 牛奶酒储存过程中色度的变化
Fig.9 Color change of the allocated dairy-alcohol drink during storage

3 结 论

- 1) 用脱脂奶粉勾兑牛奶酒,随着乙醇体积分数的增加,体系的粘度增加,稳定性在一定范围内较好,当乙醇体积分数超过 30%时稳定性被破坏.
- 2) 卡拉胶质量分数低于 0.02%时,对牛奶酒稳定性起到一定改善作用,但进一步增加却具有破坏作用.

3) 0.008 ~ 0.012 mol/L 柠檬酸三钠的加入 , 能明显增强卡拉胶对牛奶酒的稳定作用 .
4) 加入质量分数 10% 的蔗糖 , 并未对添加卡拉胶的牛奶酒稳定性起到改善作用 , 当 0.005 mol/L 的柠檬酸三钠和质量分数 10% 的蔗糖共存时 , 牛

奶酒的最终稳定性取决于蔗糖的作用 .
5) 牛奶酒在 40 ℃ 贮藏过程中 , pH 值基本不变 , 体系的粘度后期有下降趋势 , 色度(L 值) 前期稍有增加后期趋于平稳 .

参考文献：

[1] Jean Grindrodm , Nickerson. Effect of various gums on skimmilk and purified milk proteins[J]. **J. Dairy Science** , 1967 , 51(6) : 834 – 841 .
[2] William B , Donnald M. Effect of alcohol content on emulsion stability of cream liqueurs[J]. **Food Chemistry** , 1985 , 18 : 139 – 152 .
[3] Dickinson E , Sunit K. Stability of cream liqueurs containing low-molecular weight surfactants[J]. **Journal of Food Science** , 1989 , 54(1) : 77 – 81 .
[4] 何静梅 , 麻建国 , 许时婴 . 等 . 脱脂奶粉勾兑牛奶酒工艺中 pH 值的影响[J]. 无锡轻工大学学报 , 2001 , 20(4) : 377 – 379 .
[5] 何静梅 , 麻建国 , 许时婴 . 等 . 盐对勾兑牛奶酒体系稳定性的影响[J]. 无锡轻工大学学报 , 2001 , 20(5) : 476 – 479 .
[6] 盛益东 . 含酒精乳制品饮料稳定性的研究[D]. 无锡 : 无锡轻工大学 , 2000 .
[7] Dickinson E , Thrif T L , Wilson L. Thermal expansion and shear viscosity coefficients of water + ethanol + sucrose mixtur[J]. **J Chem Eng Date** , 1980 , 25 : 234 – 236 .
[8] Dickinson E , Golding M. Influence of alcohol on stability of oil-in-water emulsion containing sodium caseinat[J]. **J Colloid and Interface Science** , 1998 , 197 : 133 – 141 .

(责任编辑 朱 明)

(上接第 27 页)

3 结 论

1) 对 11 株菌进行筛选得到了一株黑曲霉 VVTP84 , 具有较高产酶能力 .
2) 以黑曲霉 VVTP84 为研究对象 , 优化该菌

株生产果糖转移酶的过程表明 , 发酵条件对产酶影响很大 , 最佳发酵条件 : 发酵时间 30 h , 蔗糖质量浓度 200 g/L , 起始 pH 7.0 , MgSO₄ · 7H₂O 质量浓度 1.5 g/L , KH₂PO₄ 质量浓度 1 g/L . 在此最佳条件下 , 酶活力达到每毫升发酵液 12 U .

参考文献：

[1] Jong Wen Yun. Fructooligosaccharides-occurrence , preparation and application[J]. **Enzyme Microb Technol** , 1996 , 19 : 108 – 117 .
[2] Hidaka H. Fructooligosaccharides a newly developed food material for heath[J]. **Kagaku to Seibutsy** , 1983 , 21 : 291 – 293 .
[3] 江波 . 固定化黑曲霉生产低聚果糖的研究[D]. 无锡 : 无锡轻工业学院 , 1992 .
[4] Hidaka H , Hirayama M , Sumi N. A fructooligosaccharides-producing enzyme from *Aspergillus niger* ATCC 20611[J]. **Agric Biol Chem** , 1988 , 52 : 1181 – 1187 .
[5] Pazur J H. Transfructosidation reactions of an enzyme of *Aspergillus oryzae*[J]. **Biol Chem** , 1952 , 199 : 217 – 225 .
[6] Hidaka H , Eida T , Saitoh Y. Industrial production of fructooligosaccharides and its application for human and animals[J]. **Nippon Nogeikagaku Kaishi** , 1987 , 61 : 915 – 923 .
[7] Hirayama M , Sumi N , Hidaka H. Purification and properties of a fructooligosaccharides-producing fructofuranosidase from *Aspergillus niger* ATCC20611[J]. **Agric Biol Chem** , 1989 , 53 : 667 – 673 .
[8] Hayashi S , Tubouchi M , Takasaki Y , et al. Long-term continuous reaction of immobilized-fructofuranosidas[J]. **Biotechnol lett** , 1994 , 16 : 227 – 228 .

(责任编辑 李春丽)