

堆叠 pH 值对 Mozzarella 干酪熔化特性的影响*

郭媛¹ 郭慧媛¹ 王芳¹ 万长江² 姜鹭¹ 任发政¹

(1. 中国农业大学食品科学与营养工程学院, 北京 100083; 2. 大理农林职业技术学院, 大理 671003)

【摘要】研究了堆叠 pH 值对 Mozzarella 干酪熔化性的影响。通过考察不同堆叠 pH 值 Mozzarella 干酪贮藏 1~7 周的熔化性、可冻结水含量、pH 值 4.6 可溶性氮含量、Urea-PAGE 电泳, 利用共聚焦激光扫描电镜、差示热量扫描仪、流变仪, 探讨了堆叠 pH 值与 Mozzarella 干酪熔化特性的联系。结果表明, 低堆叠 pH 值的 Mozzarella 干酪样品可冻结水含量低, 结合水含量高, 随贮藏期延长(21 d 以上)蛋白水解片段增多, 形成的纤维状结构更加有序, 相应的熔化性更好。

关键词: Mozzarella 干酪 堆叠 pH 值 熔化性

中图分类号: TS252.53 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2011)03-0156-05

Effect of Milling pH Value on Mozzarella Cheese Meltability

Guo Yuan¹ Guo Huiyuan¹ Wang Fang¹ Wan Changjiang² Jiang Lu¹ Ren Fazheng¹

(1. College of Food Science and Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China

2. Dali Polytechnic College of Agriculture and Forestry, Dali 671003, China)

Abstract

The effect of different milling pH value on cheese meltability was studied. Combined with confocal laser scanning spectroscopy, DSC and rheometer techniques, meltability, freezable water content, pH 4.6-soluble protein and Urea-PAGE were analyzed during 1~7 weeks storages. Results showed that Mozzarella cheese with a low milling pH value had less freezable water and more binding water. When the storage prolonged (more than 21 d), protein degradation increased, and better meltability was achieved.

Key words Mozzarella cheese, Milling pH value, Meltability

引言

Mozzarella 干酪属 *Pasta-filata* 干酪。热烫拉伸工艺赋予了 Mozzarella 干酪独特的熔化性。热烫拉伸时凝块的状态直接影响到干酪的品质。堆叠 pH 值作为判断凝块是否进行拉伸的指标, 在实际生产中具有很重要的作用^[1~3]。Yun^[4] 等认为堆叠 pH 值对 Mozzarella 干酪熔化性的影响并不显著, 蛋白质的水解是引起干酪熔化性改善的主要原因。Guinee^[5] 则认为 Mozzarella 干酪生产过程中的初始 pH 值、排乳清 pH 值及堆叠 pH 值对干酪的成分、加热中的粘弹性及贮藏过程中的功能性质变化有显著的影响。McMahon^[6] 等研究表明新鲜的 Mozzarella

干酪贮藏 21 d 后可榨乳浆会减少, 原因在于乳浆中水分被蛋白质网状结构吸收。干酪中水分的存在状态, 显著影响干酪的熔化性, 而非蛋白质水解程度。为更深入、明确地认识堆叠 pH 值对 Mozzarella 干酪熔化性的影响, 本文引入共聚焦激光显微镜、差示热量扫描仪(DSC)和流变仪等测试技术, 考察堆叠 pH 值对 Mozzarella 干酪熔化性的影响。

1 材料与方法

1.1 材料

新鲜无抗牛乳(北京三元集团有限责任公司); 直投式发酵剂 TCC-3(丹麦科汉森公司); 凝乳酶 Stamix 1150NB(丹麦科汉森公司); NaCl(市售)。

收稿日期: 2010-05-26 修回日期: 2010-09-09
* “十一五”国家科技支撑计划资助项目(2009BADB9B06)和北京市重大科技计划项目(D10110504600000)
作者简介: 郭媛, 博士生, 主要从事乳品加工研究, E-mail: gracegy1986@163.com
通讯作者: 任发政, 教授, 博士生导师, 主要从事乳品加工技术与功能乳制品研究, E-mail: renfazheng@263.net

1.2 仪器与设备

pH211 型精密酸度计(意大利 HANNA 公司), DK-8B 型电热恒温水槽(上海精宏实验设备), KDY-9830 型凯氏定氮仪(北京思贝得研究所), DYC2-24D 型电泳仪(上海六一仪器厂),DYCX 型凝胶成像仪(上海六一仪器厂),CJ-I 型求积仪(江苏无锡测绘仪器厂),干酪槽、干酪切刀(中国农业大学功能乳品实验室),MaiTai-FV1000 型双光子激光扫描共聚焦显微镜(日本 OLYMPUS 公司),Ex 1500 型流变仪(美国 TA Instrument 公司),DSC-60 型差示热量扫描仪(日本 SHIMADZU 公司)。

1.3 Mozzarella 干酪加工工艺流程

工艺流程为:原料乳巴氏杀菌(63℃,30 min)→冷却(38℃)→加入发酵剂(预发酵 30 min)→加凝乳酶(0.002%)→粗切→细切→加热收缩(30 min 内由 38℃ 升至 42℃)→排乳清(pH 值 6.1)→堆叠(选取 pH 值降至 5.45、5.30、5.05 和 4.90 时的样品作为测试样)→热烫拉伸(75℃,10 min)→盐渍成型(12% NaCl 溶液)→硬化→真空包装→低温贮藏(4℃)。贮藏的干酪样品于第 7 天检测其成分。贮藏的干酪样品分别于第 7、14、21、35 和 49 天检测

其功能特性。

1.4 检测方法

蛋白质、脂肪、水分、NaCl 含量测定分别采用凯氏定氮法、哥特里-罗紫法、直接干燥法、硝酸银滴定法^[7~8]。干酪的熔化性测定采用改良的 Schreiber 法测定,即采用求积仪测量干酪熔化后的面积表征。可冻结水含量采用 DSC 检测^[6]。蛋白质水解采用 pH 值 4.6 可溶性氮含量和尿素电泳评价^[9]。流变仪检测程序采用逐步升温程序^[10]。共聚焦激光显微电镜检测采用双染色法,双激光激发,激发波长分别为 633 nm 和 488 nm^[11]。

1.5 数据分析方法

数据分析采用 SPSS 13.0 分析软件(美国芝加哥 SPSS 公司)进行样本均值、标准差、单因素方差分析。

2 结果与分析

2.1 Mozzarella 干酪组成成分

表 1 为不同堆叠 pH 值的 Mozzarella 干酪在制作 7 d 后的成分检测结果。从表 1 中可以看出堆叠 pH 值不同对 7 d 后的 Mozzarella 干酪主要成分并无显著影响($p>0.05$)。

表 1 不同堆叠 pH 值的 Mozzarella 干酪主要成分含量
Tab.1 Effect of milling pH value on Mozzarella cheese compositions %

成分	堆叠 pH 值			
	4.90	5.05	5.30	5.45
蛋白质	20.79 ± 1.32 ^a	21.91 ± 0.60 ^a	21.34 ± 1.38 ^a	21.18 ± 0.67 ^a
脂肪	21.13 ± 0.61 ^a	19.35 ± 1.75 ^a	19.10 ± 1.28 ^a	21.10 ± 2.45 ^a
水分	48.51 ± 1.86 ^a	49.14 ± 0.90 ^a	49.52 ± 0.36 ^a	49.12 ± 0.41 ^a
NaCl	1.88 ± 0.06 ^a	2.25 ± 0.35 ^a	1.75 ± 0.14 ^a	1.84 ± 0.11 ^a

注:同一行数据,上标不同字母表示数值有显著性差异($p<0.05$)。

2.2 Mozzarella 干酪熔化性

从表 2 中可以看出,不同堆叠 pH 值的干酪熔化性组间差异随贮藏期而变化。贮藏 21 d 以前,干

酪熔化性组间存在差异($p<0.05$),贮藏 21 d 后各组干酪熔化性达到稳定,组间差异不显著($p>0.05$)。

表 2 不同堆叠 pH 值的 Mozzarella 干酪熔化性随贮藏时间的变化
Tab.2 Changes of meltability of Mozzarella cheese with different milling pH value under different storages cm²

堆叠 pH 值	贮藏时间/d				
	7	14	21	35	49
4.90	3.68 ± 0.18 ^b	4.80 ± 0.14 ^a	5.88 ± 0.11 ^{ab}	5.13 ± 0.18 ^a	5.53 ± 0.14 ^a
5.05	5.13 ± 0.07 ^a	5.30 ± 0.25 ^a	6.48 ± 0.25 ^a	5.70 ± 0.10 ^a	5.90 ± 0.18 ^a
5.30	4.00 ± 0.70 ^b	4.30 ± 0.11 ^b	4.40 ± 0.14 ^c	5.25 ± 0.18 ^a	5.25 ± 0.25 ^a
5.45	3.80 ± 0.07 ^b	4.20 ± 0.07 ^b	5.48 ± 0.14 ^b	5.20 ± 0.18 ^a	5.05 ± 0.14 ^a

注:同一列数据,上标不同字母表示数值有显著性差异($p<0.05$)。

副酪蛋白的磷酸根基团与游离钙形成胶体束(CCP),CCP 进一步构成三维凝胶网络结构^[12]。低 pH 值下 CCP 易发生溶解,削弱蛋白质网络结构,利

于提高干酪的熔化性^[12~13]。因此,pH 值 4.90 和 5.05 堆叠组的干酪熔化性较好,但是贮藏 21 d 后,不同堆叠 pH 值(4.90~5.45)的干酪熔化性差异不

显著(表 2),这与 Yun^[4]等研究结果相吻合,原因在于不同堆叠 pH 值的 Mozzarella 干酪在贮藏 21 d 后,蛋白质水解程度和水合程度差别很小,因此其熔化性并无显著性差异。

2.3 Mozzarella 干酪可冻结水含量

可冻结水是指干酪体系在中在 -40℃ 冻结的水,

这些水包括在乳浆中的水分和被干酪基质截持的水分^[6]。干酪体系中 -40℃ 不能冻结的水则是结合水,这些水通过化学键或氢键同蛋白质结合。从表 3 中可看出,低堆叠 pH 值的干酪中可冻结水含量少,并且随着贮藏时间的延长,干酪中的可冻结水含量减少,这是由于乳浆中水分被蛋白质网状结构吸收^[6]。

表 3 不同堆叠 pH 值的干酪可冻结水含量随贮藏时间的变化

贮藏时间/d	堆叠 pH 值				%
	4. 90	5. 05	5. 30	5. 45	
14	30. 15 ± 0. 09 ^a	30. 60 ± 0. 07 ^b	31. 58 ± 0. 16 ^c	30. 95 ± 0. 06 ^d	
25	29. 52 ± 0. 07 ^a	30. 35 ± 0. 04 ^b	30. 81 ± 0. 11 ^b	30. 59 ± 0. 22 ^b	

注:同一行数据,上标不同字母表示数值有显著性差异($p < 0. 05$)。

低堆叠 pH 值的 Mozzarella 干酪组可冻结水含量较少,相应的结合水含量较高,贮藏 21d 后可冻结水转化为结合水的含量较大,这是由于其低堆叠 pH 值促进了 Mozzarella 干酪中 CCP 结构溶解,暴露了更多的磷酸根基团,提供了更多结合水的位点^[14],因此低堆叠 pH 值干酪中可冻结水含量较少。同时

随贮藏期的延长,部分可冻结水被干酪中酪蛋白基质吸收^[6],引起可冻结水含量的减少。

2.4 Mozzarella 干酪蛋白质水解情况

从表 4 中可以看出,不同堆叠 pH 值加工得到的干酪 pH 值 4. 6 可溶性氮含量并无显著差异($p > 0. 05$)。

表 4 不同堆叠 pH 值的干酪 pH 值 4. 6 可溶性氮含量随贮藏时间的变化

堆叠 pH 值	贮藏时间/d					%
	7	14	21	35	49	
4. 90	3. 93 ± 0. 01 ^a	5. 34 ± 0. 04 ^a	6. 08 ± 0. 56 ^a	6. 69 ± 0. 25 ^a	9. 07 ± 0. 01 ^a	
5. 05	4. 17 ± 0. 52 ^a	5. 49 ± 0. 20 ^a	5. 51 ± 0. 06 ^a	7. 01 ± 0. 03 ^a	8. 78 ± 0. 16 ^a	
5. 30	3. 74 ± 0. 32 ^a	5. 56 ± 0. 52 ^a	5. 70 ± 0. 41 ^a	7. 18 ± 0. 06 ^a	8. 73 ± 0. 30 ^a	
5. 45	4. 03 ± 0. 08 ^a	5. 81 ± 0. 29 ^a	6. 10 ± 0. 37 ^a	6. 87 ± 0. 11 ^a	9. 06 ± 0. 05 ^a	

注:同一列数据,上标不同字母表示数值有显著性差异($p < 0. 05$)。

从图 1 电泳图(0 ~ 5 泳道分别代表酪蛋白,7 d 贮藏期、14 d 贮藏期、21 d 贮藏期、35 d 贮藏期、49 d 贮藏期 Mozzarella 干酪的 pH 值 4. 6 不溶性蛋白质)中可看出随贮藏期的增加,酪蛋白水解片段明显增多。随堆叠 pH 值的降低, α_{s1} -酪蛋白的水解片段增加。原因在于凝乳酶在较低的 pH 值(3. 2 ~ 4. 5)下活力较大,从而加快了干酪产品成熟过程中的 α -酪蛋白分解过程^[4]。

Yun 等^[4,14~17]认为蛋白质水解可能是影响干酪熔化性的主要因素。蛋白质的水解尤其是酪蛋白的降解片段可能暴露了更多的亲水集团,促进水分与蛋白质的紧密结合,改善 Mozzarella 干酪的熔化性。

2.5 Mozzarella 干酪流变学性质

图 2 中 G' 、 G'' 和 δ 分别表示了 Mozzarella 干酪的弹性模量、黏性模量和相角。加热过程中(20 ~ 80℃), δ 值能够有效评价干酪体系在加热过程中的

状态变化。随着温度的升高, G' 和 G'' 值下降, δ 值增加。20 ~ 30℃ 间, G' 和 G'' 以较缓慢的速率减少, δ 缓慢增加。30 ~ 70℃ 间, G' 和 G'' 减少速率变大, δ 迅速增加,表征着干酪的黏性模量开始占据主导地位,流动性加强。70 ~ 80℃ 间, G' 和 G'' 减少速率再次变缓, δ 值趋于平稳。 $\delta = 45^\circ$ 时所对应的点称为干酪的软化点,软化点对应的温度(T_{sp})表征干酪系统黏性模量开始超过弹性模量所对应的温度。较小的 T_{sp} 表征在较低的温度下干酪呈现流动的状态^[12]。图 2 显示堆叠 pH 值为 4. 90、5. 05、5. 30、5. 45 时 Mozzarella 干酪相对应的 T_{sp} 依次增大,同一温度下低堆叠 pH 值的 Mozzarella 干酪所对应的 δ 值较高。

相同温度下 pH 值 4. 90 和 pH 值 5. 05 的 δ 值较大。这说明在相同熔程(20 ~ 80℃)内,低堆叠 pH 值的 Mozzarella 干酪先开始流动状态,并且其黏性模量增加的趋势要大于高堆叠 pH 值组干酪,因

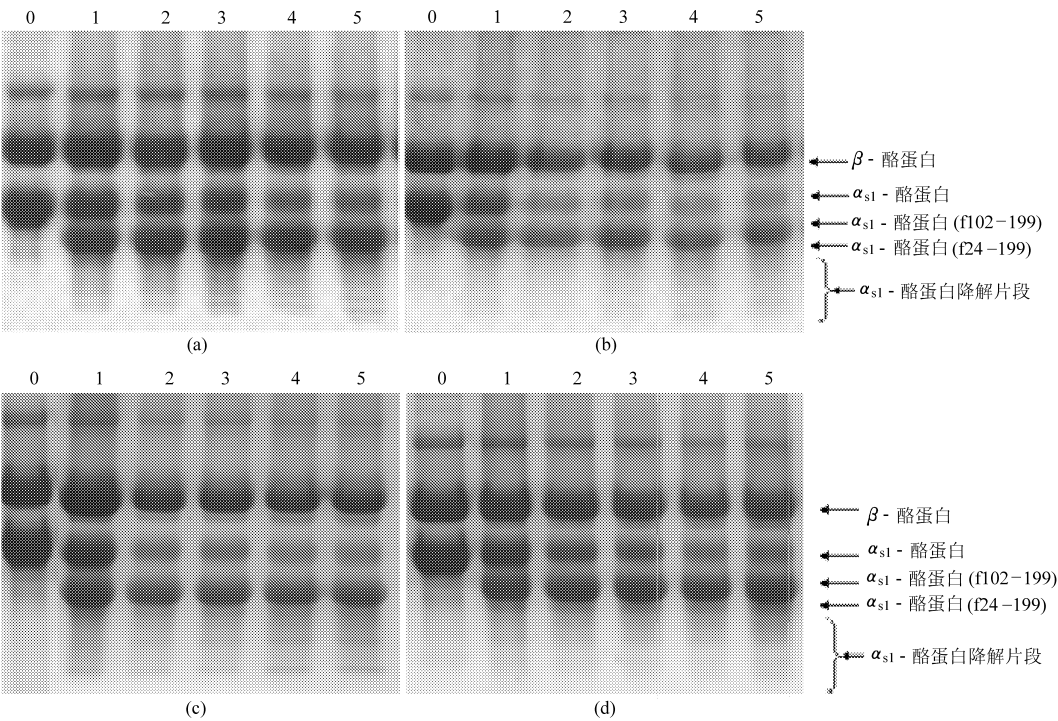


图 1 不同堆叠 pH 值的 Mozzarella 干酪不同成熟期 pH 值 4.6 不溶性片段 Urea-PAGE 电泳图

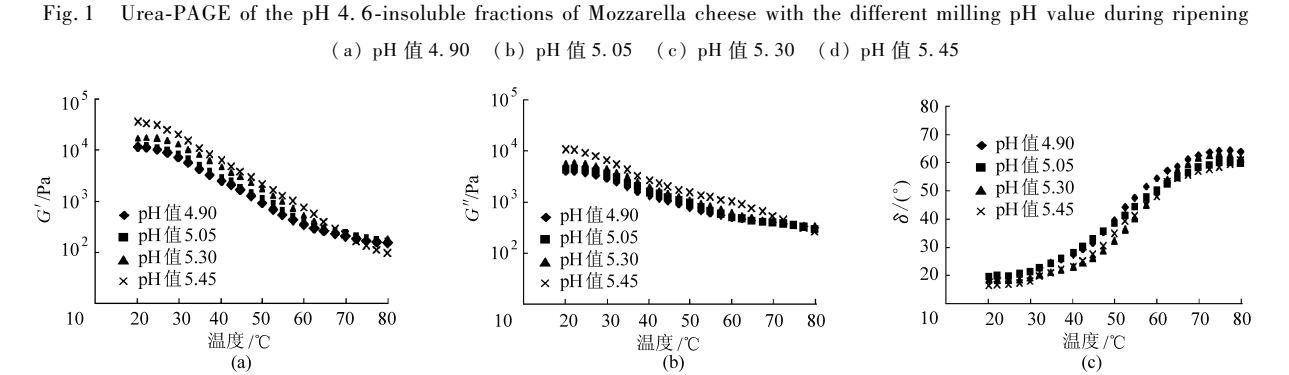


图 2 不同堆叠 pH 值的 Mozzarella 干酪流变学特性

Fig. 2 Rheology property of Mozzarella cheese with different milling pH value

此其流动扩散的面积较大,这解释了表 2 所测定的熔化性结果。

2.6 Mozzarella 干酪微观结构

采用共聚焦激光显微电镜扫描熔化性较好与较差的 Mozzarella 干酪,即 pH 值 5.05 组和 pH 值 5.45 组。白色箭头指向脂肪,白色标尺代表 10 μm。从图 3 可以看出,pH 值 5.05 组 Mozzarella 干酪的纤维结构清晰有序,pH 值 5.45 组 Mozzarella 干酪未呈现明显的纤维状。原因在于 CCP 的溶解加强了干酪在拉伸过程中的塑形,形成更加有序的纤维结构。脂肪球镶嵌于蛋白质网状结构中,分布受到蛋白质的影响。干酪结构的有序可能使熔化过程也较为有序,从而使干酪呈现出良好的熔化性。

Yun 等^[4,14~17]认为蛋白质水解可能是影响干酪熔化性的主要因素,McMahon^[6]等研究表明新鲜的 Mozzarella 干酪贮藏 21 d 后可榨乳浆会减少,原因

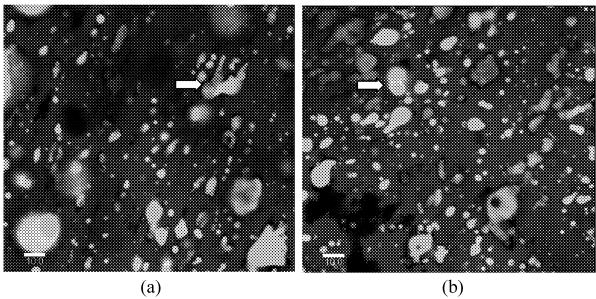


图 3 Mozzarella 干酪共聚焦激光电镜图

Fig. 3 Confocal laser scanning microscopy images of Mozzarella cheese

(a) pH 值 5.05 (b) pH 值 5.45

在于乳浆中水分被蛋白质网状结构吸收。干酪中水分的存在状态将显著影响干酪的熔化性^[16,18]。本文结果表明,各堆叠 pH 值组的干酪在贮藏 21 d 后可榨乳浆含量减少到稳定水平,pH 值 4.6 可溶性蛋白含量差异不显著($p > 0.05$),低堆叠 pH 值干酪组

酪蛋白降解片段较多。蛋白质的水解尤其是酪蛋白的降解片段可能暴露了更多的亲水集团,促进水分与蛋白质的紧密结合,改善了 Mozzarella 干酪的熔化性。因此,水分与酪蛋白的紧密结合可能是显著影响干酪熔化性的因素。

3 结 束 语

在 pH 值 4.90 ~ 5.45 的范围内,堆叠 pH 值能够影响 Mozzarella 干酪中酪蛋白磷酸钙胶体束的数

量和强度,进而影响 Mozzarella 干酪的网状结构;堆叠 pH 值还影响干酪中酶体系的活力,进而影响蛋白质水解度和分解片段。由于上述原因,干酪中的水分与酪蛋白结合状态随堆叠 pH 值不同而呈现不同特征。堆叠 pH 值影响水分与酪蛋白的紧密结合程度从而影响干酪熔化性。实验结果表明,堆叠 pH 值较低(5.05)的 Mozzarella 干酪可冻结水含量低,结合水含量高,随贮藏期延长(21 d 以上)蛋白水解片段较多,熔化性较好。

参 考 文 献

1 Fox P F, McSweeney P L H, Cogan T M, et al. Cheese: chemistry, physics and microbiology. Volume 2: major cheese groups[M]. Third edition. London: Elsevier Academic Press, 2004: 251 ~ 279.

2 Nájera A I, De Renobales M, Barron L J R. Effects of pH, temperature, CaCl₂ and enzyme concentrations on the rennet-clotting properties of milk: a multifactorial study[J]. Food Chemistry, 2003, 80(3): 345 ~ 352.

3 李丽丽. Mozzarella 干酪特征质构形成机理研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2008: 45 ~ 50.

4 Yun J J, Kiely L J, Kindstedt P S, et al. Mozzarella cheese: impact of milling pH on functional properties [J]. Journal of Dairy Science, 1993, 76(12): 3 639 ~ 3 647.

5 Guinee T P, Feeney E P, Auty M A E, et al. Effect of pH and calcium concentration on some textural and functional properties of Mozzarella cheese[J]. Journal of Dairy Science, 2002, 85(7): 1 655 ~ 1 669.

6 McMahon D J, Fife R L, Oberg C J. Water partitioning in Mozzarella cheese and its relationship to cheese meltability[J]. Journal of Dairy Science, 1999, 82(6): 1 361 ~ 1 369.

7 任星环. 生产工艺对比萨专用 Mozzarella 干酪品质影响研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2004: 10 ~ 11.

8 雷蕾. 发酵剂和凝乳酶对比萨专用 Mozzarella 干酪品质影响研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2004: 17 ~ 18.

9 隋欣, 陈历俊, 任发政. 热激修饰瑞士乳杆菌对 Cheddar 干酪成熟的影响[J]. 农业机械学报, 2009, 40(10): 135 ~ 139.

Sui Xin, Chen Lijun, Ren Fazheng. Effects of heat-shock *Lactobacillus helveticus* on Cheddar cheese ripening [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2009, 40(10): 135 ~ 139. (in Chinese)

10 Udayrajan C T, Lucey J A, Horne D S. Use of Fourier transform mechanical spectroscopy to study the melting behavior of cheese[J]. Journal of Texture Studies, 2005, 36(5 ~ 6): 489 ~ 515.

11 Brickley C A, Auty M A E, Piraino P, et al. The effect of natural Cheddar cheese ripening on the functional and textural properties of the processed cheese manufactured therefrom[J]. Journal of Food Science, 2007, 72(9): 483 ~ 490.

12 Gunasekaran S, Mehmey M. Cheese rheology and texture[M]. Florida: CRC Press, 2003: 331 ~ 372.

13 刘会平. Mozzarella 干酪工艺优化及成熟过程中菌群变化与风味关系的研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2006: 8 ~ 22.

14 Lucey J A, Johnson M E, Horne D S. Invited review: perspectives on the basis of the rheology and texture properties of cheese[J]. Journal of Dairy Science, 2003, 86(9): 2 725 ~ 2 743.

15 Everett D W, Auty M A E. Cheese structure and current methods of analysis [J]. International Dairy Journal, 2008, 18(7): 759 ~ 773.

16 O' Mahony J A, Lucey J A, McSweeney P L H. Chymosin-mediated proteolysis, calcium solubilization, and texture development during the ripening of Cheddar cheese [J]. Journal of Dairy Science, 2005, 88(9): 3 101 ~ 3 114.

17 Tunick M H, Mackey K L, Shieh J J, et al. Rheology and microstructure of low-fat Mozzarella cheese [J]. International Dairy Journal, 1993, 3(7): 649 ~ 662.

18 Rudan M A, Barbano D M. A model of Mozzarella cheese melting and browning during pizza baking [J]. Journal of Dairy Science, 1998, 81(8): 2 312 ~ 2 319.