

充氮包装对全脂羊奶粉贮藏期间 脂肪氧化稳定性的影响

张 怡, 张富新*, 杨吉妮, 顾浩峰

(陕西师范大学食品工程与营养科学学院, 陕西西安 710062)

摘 要:采用加速氧化的方法研究充氮包装对全脂羊奶粉贮藏期间脂肪氧化稳定性的影响。通过测定全脂羊奶粉的酸值、过氧化值、硫代巴比妥酸值(TBA)、色度值等指标评价全脂羊奶粉贮藏期间脂肪的分解氧化状况。结果表明:充氮包装的全脂羊奶粉贮藏期间酸值、TBA值和色度值变化趋势较慢,分别于第6周后、第3周后、第7周后显著低于普通包装的全脂羊奶粉($p < 0.05$);充氮包装的全脂羊奶粉的过氧化值于第7周达到最高值13.54mmol/kg脂肪,变化速率显著小于普通包装的全脂羊奶粉($p < 0.01$)。说明充氮包装可延缓酸值、过氧化值、TBA值和色度值的变化速率,显著提高全脂羊奶粉脂肪的氧化稳定性。

关键词:全脂羊奶粉,脂肪,充氮包装,氧化稳定性

Effect of nitrogen flushing on the oxidative stability of whole goat milk powder during storage

ZHANG Yi, ZHANG Fu-xin*, YANG Ji-ni, GU Hao-feng

(College of Food Engineering and Nutrition Science of Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China)

Abstract: The oxidative status of nitrogen flushing whole goat milk powder was investigated with accelerated oxidation test. The oxidative status of whole goat milk powder was evaluated by determining the acid value, peroxide value, TBA as well as the color during storage. The result showed that the acid value, TBA and the color of nitrogen flushing whole goat milk powder varied slightly and significantly lower than air-stored after 6 weeks, 3 weeks, 7 weeks respectively ($p < 0.05$). The peroxide of nitrogen flushing reached the peak value 13.54mmol/kg fat in 7 weeks, the rate of peroxide was significantly lower than air-stored ($p < 0.01$). Finally the research illustrated that the rate of acid value, peroxide value, TBA and peroxide could be delayed by nitrogen flushing, the stability of whole goat milk powder could be improved by nitrogen flushing.

Key words: whole goat milk powder; fat; nitrogen flushing; oxidative stability

中图分类号: TS252.51

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2013)10-0291-04

羊奶营养丰富、易于吸收,其营养成分比接近人奶,被称为乳中精品^[1]。目前我国羊奶产品主要为全脂羊奶粉,约占羊奶产品总量的90%^[2]。全脂羊奶粉是高脂肪含量的食品,其脂肪含量高达30%以上。脂肪在贮藏期间易发生水解氧化,造成营养价值和品质下降,甚至产生对人体有害的物质^[3-6],尤其是全脂羊奶粉具有膻味,贮藏期间乳脂肪的水解氧化还会引起膻味加重^[5],使人们的接受度下降。因此,如何延缓全脂羊奶粉中脂肪的水解氧化和膻味的加重,延长货架期已受到人们普遍关注。大量文献报道,贮藏温度、光照、氧气及水分活度是影响脂肪氧化的主要因素^[7-9],其中氧气是脂肪分解氧化的必须条件之一,可加快高脂肪含量食品的氧化速度^[7],所以降低食品包装内的氧气浓度可有效抑制其脂肪分

解氧化的速度,充氮包装是常采用的方法之一^[10]。因此,本文以全脂羊奶粉为原料,通过充氮包装,研究其贮藏期间脂肪分解氧化稳定性,为全脂羊奶粉贮藏提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

全脂羊奶粉 陕西杨凌圣妃乳品厂生产(脂肪含量为31.85%);三氯乙酸、硫代硫酸钠、硫代巴比妥酸、BHT、无水乙醇、二氯甲烷等 西安森博试剂公司,均为分析纯。

LXJ-II型大容量低速离心机 上海医用分析仪器有限公司;277型可见分光光度计 上海光谱仪器有限公司;RE-52型旋转蒸发器 上海安亭有限责任公司;HH-S4型电热恒温水浴锅 北京科伟永兴仪器有限公司;SHZ-D(III)型循环水式真空泵 巩义市予华仪器有限公司;WSC-S型色差仪 上海精密科学仪器有限公司;GHX-9080B-1型培养箱 上海福玛试剂设备有限公司。

收稿日期:2012-12-21 * 通讯联系人

作者简介:张怡(1989-),女,硕士,研究方向:畜产品加工。

基金项目:奶山羊产业技术研究与实验示范(660570)。

1.2 样品的包装与贮藏

1.2.1 样品的包装 将当日生产的全脂羊奶粉装入铝箔袋中,用自动充氮机充入氮气,使铝箔袋中氮气含量达到97%,自动密封后,装入马口铁罐中。同时,将同批次的全脂羊奶粉装入铝箔袋,在自然环境下(不充氮气)密封后,装入马口铁罐中进行普通包装。两种包装的全脂羊奶粉每袋均装入300g奶粉。

1.2.2 样品的贮藏 将包装好的全脂羊奶粉贮藏在45℃培养箱中加速氧化,每7天抽样一次,测定样品的酸值、过氧化值、TBA值和色值。

1.3 测定方法

1.3.1 脂肪的提取 采用Nadal^[4]的方法提取全脂羊奶粉中的脂肪。称取30g的全脂羊奶粉,用100mL的蒸馏水复溶,35℃保温30min,并不断搅拌,搅拌过程中缓慢加入100mL的无水乙醇、200mL的无水二氯甲烷和5g氯化钠,25℃保温30min后,3000×g离心5min,离心液转移至分液漏斗中静置分层,有机相用无水硫酸钠过滤,旋转蒸发除去二氯甲烷,再加入40mL的乙醚,用无水硫酸钠过滤,旋转蒸发除去乙醚至恒重。

1.3.2 酸值(AV)的测定 按照GB5530—2005/ISO660:1996动植物油脂酸值和酸度中的方法测定全脂羊奶粉贮藏期间脂肪的酸值^[11],结果表示为KOHmg/g脂肪。

1.3.3 过氧化值(POV)的测定 采用GB/T5538—2005/ISO3960:2001动植物油脂过氧化值的测定方法测定全脂羊奶粉贮藏期间脂肪的POV值^[12],结果用mmol/kg脂肪表示。

1.3.4 硫代巴比妥酸值(TBA)的测定 参照GB/T5009.181—2003猪油中丙二醛^[13]和Fenaille^[14]的方法测定脂肪TBA值。准确称取融化均匀的脂肪样品10g,置于100mL有盖三角瓶内,加入50mL三氯乙酸混合液(7.5g三氯乙酸及0.1gEDTA用水溶解,稀释至100mL),振荡30min,期间保持油脂融溶状态,用双层滤纸过滤两次,除去油脂。准确移取上述滤液5mL置于25mL纳氏比色管内,加入5mLTBA溶液(0.02mol/L),混匀,加塞,置于80℃水浴内保温60min,取出,冷却1h,移入小试管内,离心5min,上清液倾入25mL纳氏比色管中,加入5mL三氯甲烷,摇匀,静置,分层,吸出上清液,测其532nm处的吸光值。奶粉TBA值用μg丙二醛/g脂肪表示,计算公式如下:

$$TBA(\mu\text{g/g}) = \frac{A \times V_1 \times V \times 72 \times 10^{-3}}{1.55 \times 10^{-1} \times L \times m \times V_2}$$

式中:A为吸光值;V₁为反应液总量(mL);V为提取液总量(mL);72为丙二醛的分子量(g/mol);1.55为吸光系数(L/mmol·cm);L为光径(cm);m为样品质量(g);V₂为反应液中的提取液数量(mL)。

1.3.5 色度值的测定 将不同贮藏期的全脂羊奶粉复原成12%的复原乳,分别吸取5mL复原乳于色差仪的测样杯中,测定样品的L*值、a*值、b*值^[14]。

1.4 数据的处理

采用Excel软件做数据变化趋势图,并用DPPS软件进行差异性分析。

2 结果与分析

2.1 充氮包装对全脂羊奶粉贮藏期间酸值(AV)的影响

脂类食品贮藏期间脂肪易发生水解,产生游离脂肪酸,造成食品品质下降,因此酸值是评价这类食品脂肪水解程度的重要指标之一。

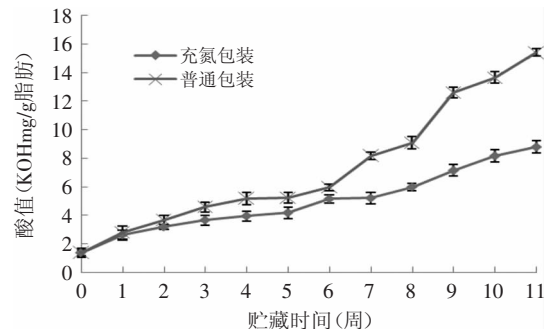


图1 充氮包装对全脂羊奶粉贮藏期间酸值的影响

Fig.1 Effect of nitrogen flushing on the AV of whole goat milk powder during storage

由图1可知,两种包装的全脂羊奶粉贮藏期间酸值均有上升的趋势,表明全脂羊奶粉在贮藏期间均发生一定程度的水解,但在整个贮藏期间充氮包装的全脂羊奶粉酸值均低于普通包装的全脂羊奶粉,尤其在贮藏6周后,普通包装的全脂羊奶粉酸值增加速率较快,显著高于充氮包装的全脂羊奶粉($p < 0.05$),说明充氮包装可有效延缓全脂羊奶粉酸值的升高,抑制了全脂羊奶粉脂肪的水解。陶菲等^[15]在研究不同包装对高脂肪食品脂肪氧化的影响时也得到相似的结论。脂肪的分解与脂肪酶的活性有关,Celestino^[6]报道,奶粉中仍残留有部分耐热性酯酶,这些酯酶在贮藏过程中活性较稳定,可水解乳脂生成游离脂肪酸,引起奶粉酸值上升,同时脂肪氧化裂解产生的小分子有机酸也对脂肪酸值的升高有一定影响^[16]。

2.2 充氮包装对全脂羊奶粉贮藏期间过氧化值(POV)的影响

过氧化值是衡量油脂和富脂类食品中过氧化物含量的指标,过氧化物是脂肪氧化初期主要产物且不稳定,可进一步氧化降解为醛、酮等小分子化合物。

由图2可知,两种包装的全脂羊奶粉贮藏期间过

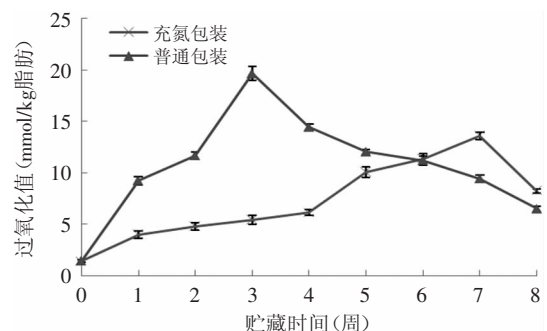


图2 充氮包装对全脂羊奶粉贮藏期间过氧化值的影响

Fig.2 Effect of nitrogen flushing on the POV of whole goat milk powder during storage

氧化值均出现先上升后下降的变化规律。贮藏前4周,充氮包装的全脂羊奶粉过氧化值缓慢增加,显著低于普通包装的全脂羊奶粉($p < 0.01$),在贮藏第7周时过氧化值达到最高(13.54mmol/kg脂肪),之后随着贮藏时间的延长,过氧化值开始下降。而普通包装的全脂羊奶粉在贮藏第3周时过氧化值就达到最高,显著高于充氮包装的全脂羊奶粉的过氧化值($p < 0.01$),说明充氮包装对脂肪的氧化速率有很大影响。过氧化物在脂肪氧化过程中处于动态平衡,一方面乳脂肪自动氧化生成氢过氧化物,引起POV值升高;同时氢过氧化物又降解成小分子的醛、酮类物质,引起POV值下降。刘庆生^[7]报道,氧气是脂肪氧化过程中氢过氧化物形成的必须条件,充氮包装能有效降低包装内的氧气浓度,因此充氮包装可显著降低全脂羊奶粉过氧化值的变化速度。

2.3 充氮包装对全脂羊奶粉贮藏期间TBA的影响

脂肪一级氧化产物过氧化物可继续降解为醛、酮、酸等小分子物质,丙二醛是具代表性的二级氧化产物,一般用丙二醛含量来衡量脂肪的次级氧化产物,丙二醛的含量通常用TBA表示。

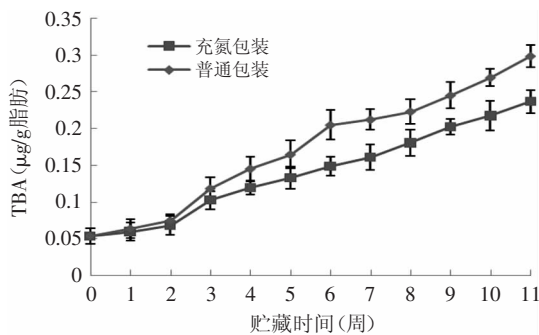


图3 充氮包装对全脂羊奶粉贮藏期间TBA的影响

Fig.3 Effect of nitrogen flushing on the TBA of whole goat milk powder during storage

由图3可知,两种包装的全脂羊奶粉贮藏期间TBA均呈上升趋势,普通包装的全脂羊奶粉在整个贮藏期间TBA增加较快。贮藏前2周,两种包装的全脂羊奶粉TBA均缓慢增加,在贮藏2周后,普通包装的全脂羊奶粉TBA显著高于充氮包装的全脂羊奶粉($p < 0.05$)。在全脂羊奶粉贮藏期间,随着乳脂肪氧化加深,更多的氢过氧化物降解为丙二醛等小分子物质,引起TBA增加。包装内的氧气浓度较高时,脂肪一级氧化产物氢过氧化物的生成和降解速度较快,TBA增加较快,说明氧气对脂肪的氧化有较大影响,充氮包装可有效抑制脂肪的氧化程度。

2.4 充氮包装对全脂羊奶粉贮藏期间色度值的影响

色度值是评价全脂羊奶粉品质的重要感官指标,新鲜的全脂羊奶粉应为白色或者淡黄色。

由图4可以得出,不同包装对全脂羊奶粉贮藏期间色度值有一定的影响。图4(a)中,两种包装的全脂羊奶粉贮藏期间 L^* 值均有下降的趋势,充氮包装的全脂羊奶粉 L^* 值下降较慢,而普通包装的全脂羊奶粉在贮藏7周后 L^* 值下降显著($p < 0.05$),说明充氮包

装对全脂羊奶粉亮度的降低具有一定的抑制作用。在图4(b)中,贮藏期间2种包装的全脂羊奶粉 a^* 值均上升,且贮藏6周后,普通包装的全脂羊奶粉的 a^* 值显著高于充氮包装的全脂羊奶粉($p < 0.05$),说明充氮包装可以有效抑制全脂羊奶粉贮藏期间颜色变红的趋势。由4(c)可知,贮藏期间两种包装的全脂羊奶粉 b^* 值均上升,表明全脂羊奶粉有变黄的趋势,且普通包装的全脂羊奶粉变黄趋势明显,尤其贮藏7周后,普通包装的全脂羊奶粉 b^* 值显著高于充氮包装的全脂羊奶粉($p < 0.05$)。总体来看,充氮包装能降低包装内氧气浓度,有效延缓全脂羊奶粉褐变程度。全脂羊奶粉贮藏期间颜色变化主要是由于美拉德反应引起的非酶褐变。此外,脂肪氧化过程中产生的羰基化合物也是美拉德反应的底物,降低全脂羊奶粉的脂肪的氧化速率也可缓解奶粉的褐变^[9]。据Kneifel^[10]报道,乳清粉贮藏期间 b^* 值与非酶褐变相关,美拉德反应的终产物和中间产物降解物都是奶粉色变的主要来源,加快了反应速率。

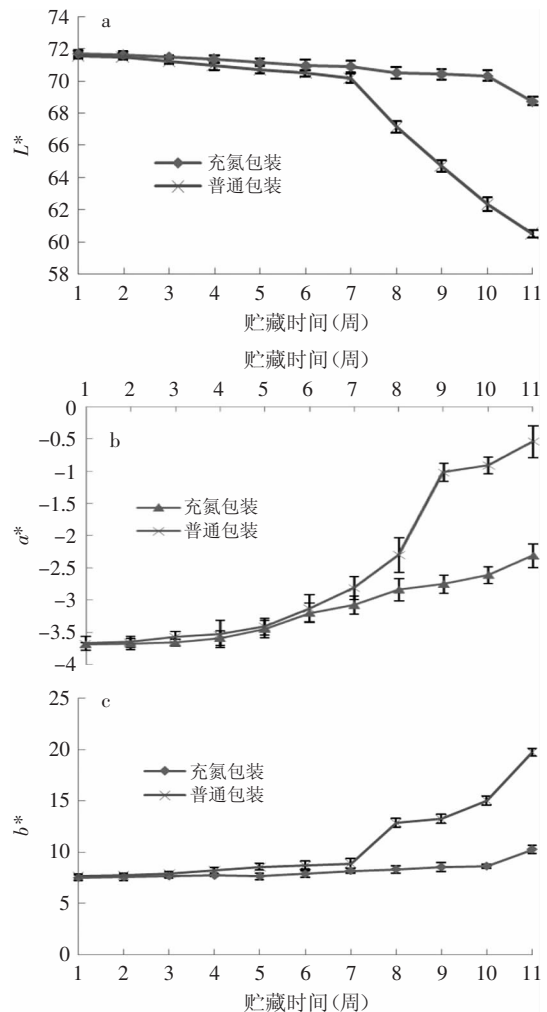


图4 充氮包装对全脂羊奶粉贮藏期间色度值的影响

Fig.4 Effect of nitrogen flushing on the color of whole goat milk powder during storage

3 结论

不同包装的全脂羊奶粉贮藏期间酸值、TBA值、

过氧化值和色度值均发生了一定的变化,且充氮包装的全脂羊奶粉的变化速率均小于普通包装的全脂羊奶粉,说明包装内的氧气浓度对全脂羊奶粉脂肪的氧化稳定性有很大的影响,采用充氮包装可有效提高全脂羊奶粉贮藏期间脂肪氧化稳定性,对提高全脂羊奶粉在贮藏期间的质量品质具有重要的作用。

参考文献

- [1] 帕克,亨莱因. 特种乳技术手册[M]. 北京:化学工业出版社,2010.
- [2] 乌素. 活性乳酸菌羊奶粉的研究[D]. 西安:陕西师范大学,2012.
- [3] Liang Jer-Hour. Kinetics of fluorescence formation in whole milk powders during oxidation[J]. Food Chemistry, 2000, 71: 459-463.
- [4] Nadal M R, Servin J L. Oxidation stability of the lipid fraction in milk powder formulas[J]. Food Chemistry, 2007, 100: 756-763.
- [5] 葛武鹏. 山羊乳营养特性及对嗜酸乳杆菌增酸发酵性能的研究[D]. 杨凌:西北农林科技大学,2008.
- [6] Celestino E L, Iyer M, Roginski H. The effects of refrigerated storage of raw milk on the quality of whole milk powder stored for different periods[J]. International Dairy Journal, 1997, 7: 119-127.
- [7] 刘庆生,王加启,卜登攀. 牛奶乳脂肪氧化的影响因素研究进展[J]. 食品科学, 2009, 30(23): 443-446.

- [8] Stapelfeldt H, Nielsen B R, Skibsted L H. Effect of Heat Treatment, Water Activity and Storage Temperature on the Oxidative Stability of Whole Milk Powder[J]. International Dairy Journal, 1997, 7(5): 331-339.
- [9] Lloyd M A, Hess S J, Drake M A. Effect of nitrogen flushing and storage temperature on flavor and shelf-life of whole milk powder[J]. Journal of Dairy Science, 2009, 92(6): 2409-2422.
- [10] 朱麒麟. 蓝圆鲹鱼片贮藏期间脂肪氧化研究[D]. 福州:福建农林大学,2010.
- [11] GB5530—2005/ISO660:1996. 动植物油脂酸值和酸度的测定[S]. 北京:国家标准.
- [12] GB/T5538—2005/ISO3960:2001. 动植物油脂过氧化值的测定[S]. 北京:国家标准.
- [13] GB/T5009. 181—2003猪油中丙二醛的测定[S]. 北京:国家标准.
- [14] Fenaille F, Mottier P. Comparison of analytical techniques to quantify malondialdehyde in milk powders[J]. Journal of Chromatography A, 2001, 921: 237-245.
- [15] 陶菲,郜海燕,陈杭君,等. 不同包装对山核桃脂肪氧化的影响[J]. 农业工程学报, 2008, 24(9): 303-305.
- [16] 赵功玲,路建锋,苏丁. 三种加热方式对油脂品质影响的比较[J]. 中国粮油学报, 2006, 21(5): 113-116.
- [17] Kneifel W, Ulberth F. Tristimulus colour reflectance measurement of milk and dairy products[J]. Dairy Science and Technology, 1992, 72(4): 383-391.

(上接第280页)

3 结论

3.1 前期研究表明,水化与均质条件是奶冻硬度、弹性和 $d_{4,3}$ 值等的主要工艺影响因素。水化温度对硬度和弹性起主要影响作用,均质压力则对 $d_{4,3}$ 值起主要影响作用,正交工艺优化的结果为在75℃水化15min并于30MPa均质时,所得产品有较好的品质指标与操作可行性。

3.2 工业生产中常用的3种杀菌处理方式在杀菌温度和杀菌时间上对奶冻产品的质构和粒径均有显著的影响作用,实验结果表明,这些杀菌方式均能获得较小粒径的奶冻产品($<1\mu\text{m}$),但杀菌方式对其感官品质却存在较大程度的影响,虽然经100℃/30min杀菌后的感官品质与137℃/5s相比稍有逊色,但却能够赋予奶冻更小的粒径分布和更优的质构特性。因此,选用100℃/30min的杀菌条件可以获得各性能指标较优的奶冻产品。

参考文献

- [1] 郑霞,蒋文真,张多敏. 牛奶甜点——奶油布丁的研制[J]. 中国乳品工业, 2006, 34(3): 24-25.
- [2] 黄能武,赵谋明,张多敏,等. 卡拉胶与氯化钾用量对中性奶冻品质影响研究[J]. 食品工业科技, 2012, 12(33): 338-340.
- [3] 司卫丽,陈毓滢,张多敏. 果汁酸性奶冻的研制[J]. 食品工业科技, 2009, 30(5): 273-275.

- [4] Spagnuolo P A, Dalgleish D G, Goff H D. Kappa-carrageenan interactions in systems containing casein micelles and polysaccharide stabilizers[J]. Food Hydrocolloids, 2005, 19(3): 371-373.
- [5] 王钦德,杨坚. 食品实验设计与统计分析[M]. 第二版. 北京:中国农业大学出版社,2010:494-495.
- [6] Schokker E P, Dalgleish D G. The shear-induced destabilization of oil in water emulsions using caseinate as emulsifier[J]. Colloids and Surfaces A, 1998, 145: 51-69.
- [7] Chen J, Dickinson E. Protein/surfactant interfacial interactions Part 1: flocculation of emulsions containing mixed protein surfactant[J]. Colloids and Surfaces A, 1995, 100: 255-265.
- [8] Vega C, Dalgleish D G, Goff H D. Effect of κ -carrageenan addition to dairy emulsions containing sodium caseinate and locust bean gum[J]. Food Hydrocolloids, 2005, 19(2): 187-195.
- [9] 赵强忠. 搅打稀奶油的搅打性能和品质的变化规律及其机理研究[D]. 广州:华南理工大学,2006.
- [10] Henstra S, Schmidt D G. On the structure of the fat-protein complex in homogenized cow's milk [J]. Neth Milk Dairy J, 1970, 24: 45-51.
- [11] Michalski M C, Michel F, Genest C. Appearance of submicronic particles in the milk fat globule size distribution upon mechanical treatments[J]. Dairy Science and Technology, Lait, 2002, 82: 193-208.