

响应曲面法优化羊乳牛乳混合干酪出品率

李昌盛¹, 张富新¹, 邹鲤岭¹, 咎林森²

1(陕西师范大学食品工程与营养科学学院, 陕西 西安, 710062) 2(西北农林科技大学动物科技学院, 陕西 杨凌, 712100)

摘 要 采用响应曲面法建立了半硬质羊乳牛乳混合干酪出品率的二次多项数学模型, 验证了模型的有效性, 并考察凝乳酶添加量、酸化值和 CaCl_2 添加量对混合干酪出品率的影响, 优化出混合干酪出品率的工艺参数为凝乳酶添加量 3 747.25SU, 酸化值 5.99, CaCl_2 添加量 0.04%, 并且干酪的品质较好。

关键词 混合干酪, 出品率, 优化条件

干酪营养价值较高, 富含蛋白质和脂肪, 是欧美人民喜爱的一种乳制品, 也是全世界乳制品中产量最高的一种食品^[1~3]。目前, 国内外干酪生产主要以牛乳为主, 羊乳干酪生产较少, 由于羊乳具有酪蛋白胶粒和乳脂肪球较小的特点, 用其加工的干酪, 组织结构细腻, 滋味浓郁, 口感绵长, 风味独特, 极易消化吸收, 在许多方面都优于牛乳干酪, 在欧美等发达国家, 羊乳干酪已成为人们饮食结构中不可缺少的一种食品^[4]。

由于受到地域影响, 很多地区缺乏新鲜羊乳资源, 并且羊乳具有很强的季节性, 冬季的大部分时间没有羊乳, 只能用羊乳粉制作干酪。鲜乳在加工成乳粉的过程中, 经过浓缩、喷雾干燥等, 导致乳粉的组织结构与鲜乳不同, 特别是酪蛋白在加工过程中颗粒变细, 使羊乳粉在制作干酪时凝乳特性较差, 出品率较低^[5~9], 向羊乳粉中加入一定比例的牛乳时, 做出的干酪不但含有羊乳干酪独特的风味, 而且凝乳特性得到改善。本研究通过 Box-Behnken 优化半硬质羊乳牛乳混合干酪的工艺参数, 提高了混合干酪的出品率, 为混合干酪的生产提供了理论依据和技术支持。

1 材料与方法

1.1 材 料

羊乳粉: 陕西红星乳业有限公司提供的关中奶山羊乳粉; 牛乳: 陕西金牛乳品厂提供的鲜牛乳。

羔羊皱胃酶: 由陕西师范大学食品工程与营养科学学院实验室从羔羊皱胃中提取^[10]; 发酵剂: CHR HANSEN 公司生产; CaCl_2 、 NaCl 、 HCl 均为分析纯

试剂。

1.2 仪 器

UL20AD 型乳成分分析仪: 杭州浙大优创科技有限公司; KDY-9810 型凯氏定氮仪: 北京市通润源机电技术有限责任公司; FW80 微型高速粉碎机: 江苏盐都华康科学仪器厂; GZX-9146MBE 数显鼓风干燥箱: 上海博迅实业有限公司医疗设备厂; LXJ-II 型离心沉淀机: 上海医用分析仪器厂。

1.3 半硬质混合干酪加工方法

将羊乳粉按 1:7 的质量比用水溶解后, 再加入 30% 的鲜牛乳混合均匀, 经 63℃, 30 min 巴氏杀菌后, 冷却至 32~33℃, 添加 2% 的发酵剂, 在 32℃ 下保温发酵, 待乳的 pH 达到 5.60~6.20, 添加 CaCl_2 搅拌均匀。然后添加凝乳酶, 静置 40min 待乳凝固。当乳完全凝固后, 用干酪刀切割成 1 cm³ 的凝块, 缓慢搅拌 15min, 防止凝块粘连, 再以 1℃/min 的速度升温, 直到温度上升到 41~42℃ 为止, 排除乳清。将凝块收集称重, 添加凝块质量 2.5% 的食盐, 搅拌均匀, 然后装入干酪模, 在 0.1MPa 压力下压榨 10~12h。

1.4 测定指标

1.4.1 凝乳酶活力的测定

采用 Arima 方法^[11]。取 10 mL 100 g/L 的脱脂乳, 在 35℃ 下保温 10 min, 加入 0.5 mL 皱胃酶液, 迅速混合均匀, 准确记录从加入酶液到乳凝固的时间(s)。把 40 min 凝固 1 mL 100 g/L 脱脂乳的酶量定义为 1 个索氏单位(Soxhlet unit, SU)。

$$\text{凝乳酶活力(SU)} = \frac{\text{供试乳的量} \times 2\,400}{\text{凝乳酶用量} \times \text{凝乳时间}}$$

1.4.2 干酪水分含量的测定

采用 GB5421—1985 中干酪水分测定方法^[12]。

1.4.3 干酪出品率的计算

第一作者: 硕士研究生(张富新教授为通讯作者)。

收稿日期: 2008-06-20, 改回日期: 2008-09-04

干酪压榨后称重,然后根据干酪水分含量与质量计算实测出品率。

实测出品率/% = (干酪质量 / 原料乳质量) × 100

考虑到批次间、处理间水分含量的差异,将实测出品率校正到水分含量为 40% 的出品率。

校正出品率/% =

实测出品率 × 100 × 干酪水分百分含量 / (100 × 40) × 100

1.5 试验设计

采用 Box-Behnken 模型,以凝乳酶添加量、酸化值、CaCl₂ 添加量为主要考察因子(自变量),分别以 X₁、X₂、X₃ 表示,并以 +1、0、-1 分别代表自变量的高、中、低水平,按方程 x_i = (X_i - X₀)/X 对自变量进行编码。其中,x_i 为自变量的编码值,X_i 为自变量的真实值,X₀ 为试验中心点处自变量的真实值,X 为自变量的变化步长,因子编码及水平见表 1。

表 1 试验因素水平及编码

因子	代码		水平		
	编码	非编码	-1	0	+1
凝乳酶添加量	x ₁	X ₁	2 400	3 600	4 800
酸化值	x ₂	X ₂	5.60	5.90	6.20
氯化钙添加量	x ₃	X ₃	0.02	0.04	0.06

注: x₁ = (X₁ - 3 600)/1 200; x₂ = (X₂ - 5.9)/0.3; x₃ = (X₃ - 0.04)/0.02

把混合干酪的校正出品率 Y 作为评价指标(响应值)。设羊乳牛乳混合干酪校正出品率的预测模型由最小二乘法拟合的二次多项方程为方程(1)。

Y = B₀ + ∑_{i=1}ⁿ B_iX_i + ∑_{i=j=1}ⁿ B_{ij}x_ix_j (1)

(1)式中,n = 3,则方程(1)可转换为方程(2)。

Y = B₀ + B₁x₁ + B₂x₂ + B₃x₃ + B₁₂x₁x₂ + B₁₃x₁x₃ + B₂₃x₂x₃ + B₁₁x₁² + B₂₂x₂² + B₃₃x₃² (2)

(2)式中,Y 为预测响应值,B₀ 为常数项,B₁、B₂、B₃ 分别为线性系数,B₁₂、B₁₃、B₂₃ 分别为交互项系数,B₁₁、B₂₂、B₃₃ 分别为二次项系数。为了求得方程(2)的各项系数,需 17 组试验求解。数据处理采用统计软件 Design expert (version 7.1.4 Trial) 来完成,设计及结果见表 2。

2 结果与分析

2.1 模型的建立及其显著性检验

混合干酪校正出品率的预测值及实测值如表 2 所示。

表 2 试验设计及其结果

序号	因 子			响应值/(质量分数)	
	x ₁	x ₂	x ₃	实测值	预测值
1	1	0	-1	9.053	9.040
2	1	-1	0	10.751	10.870
3	0	1	-1	10.189	10.240
4	0	-1	-1	9.185	9.100
5	-1	0	1	8.794	8.880
6	-1	-1	0	8.090	8.170
7	1	0	1	10.201	10.240
8	0	-1	1	10.640	10.50
9	0	0	0	12.096	11.890
10	0	0	0	11.799	11.890
11	0	0	0	11.993	11.890
12	0	0	0	11.967	11.890
13	0	1	0	11.523	11.840
14	-1	0	-1	8.004	8.040
15	0	0	0	11.780	11.890
16	1	1	0	10.296	10.110
17	-1	1	0	10.678	10.480

注: x₁、x₂ 和 x₃,分别代表凝乳酶添加量、酸化值和 CaCl₂ 添加量。

利用 Design Expert 软件对表 2 数据进行多元回归拟合,得到混合干酪校正出品率对自变量凝乳酶添加量(X₁)、酸化值(X₂)和 CaCl₂ 添加量(X₃)的二次多项回归模型方程(3)。

Y = 11.89 + 0.59x₁ + 0.38x₂ + 0.51x₃ - 0.76x₁x₂ + 0.09x₁x₃ - 0.19x₂x₃ - 1.56x₁² - 0.43x₂² - 1.28x₃² (3)

对该模型进行方差分析,结果见表 3。模型系数显著性检验见表 4。

表 3 回归模型方差分析

变异源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值
模型	29.96	9	3.33	71.54	<0.000 1
x ₁	2.80	1	2.80	60.22	0.000 1
x ₂	0.98	1	0.98	21.14	0.002 5
x ₃	1.47	1	1.47	31.68	0.000 8
x ₁ x ₂	2.31	1	2.31	49.74	0.000 2
x ₁ x ₃	0.032	1	0.032	0.69	0.434 1
x ₂ x ₃	0.077	1	0.077	1.65	0.240 2
x ₁ ²	9.14	1	9.14	196.41	<0.000 1
x ₂ ²	0.70	1	0.70	15.09	0.006 0
x ₃ ²	5.49	1	5.49	118.07	<0.000 1
残差	0.33	7	0.047		
失拟项	0.25	3	0.084	4.66	0.085 7
纯误差	0.073	4	0.018		
总和	30.29	16			

R² = 0.9892 Adj R² = 0.975 4

注: x₁、x₂ 和 x₃,分别代表凝乳酶添加量、酸化值和 CaCl₂ 添加量。

表 4 回归方程系数显著性检验

系数项	回归系数	自由度	标准误差	置信下限	置信上限	P 值
Intercept	11.89	1	0.095	11.67	12.12	
x_1	0.59	1	0.076	0.41	0.77	0.000 1
x_2	0.38	1	0.083	0.19	0.58	0.002 5
x_3	0.51	1	0.091	0.30	0.73	0.000 8
x_1x_2	-0.76	1	0.11	-1.02	-0.51	0.000 2
x_1x_3	0.090	1	0.11	-0.17	0.34	0.434 1
x_2x_3	-0.19	1	0.15	-0.53	0.16	0.240 2
x_1^2	-1.56	1	0.11	-1.82	-1.29	<0.000 1
x_2^2	-0.43	1	0.11	-0.68	-0.17	0.006 0
x_3^2	-1.28	1	0.12	-1.56	-1.00	<0.000 ₁

注: x_1 、 x_2 和 x_3 , 分别代表凝乳酶添加量、酸化值和 CaCl_2 添加量。

由表 3 方差分析(ANOVA)可以看出,模型 $F = 71.54 > F_{0.01}(9, 4) = 14.66$, $P < 0.000 1 < 0.01$, 表明模型方程(3)极显著,不同处理间的差异极显著; $F_{失拟} = 4.66 < F_{0.05}(9, 3) = 8.81$, 失拟项 $P = 0.0857 > 0.05$, 不显著;模型的决定系数 $R^2 = 0.9892$, 校正决定系数 $\text{Adj } R^2 = 0.9754$, 说明该模型能解释 97.54% 响应值的变化,仅有总变异的 2.46% 不能用此模型来解释,说明该模型拟合程度良好,试验误差小,该模型是合适的,可以用此模型分析和预测混合干酪校正出品率。从表 4 回归方程系数显著性检验可知,模型(3)一次项 x_1 ($P = 0.000 1$), x_2 ($P = 0.002 5$), x_3 ($P = 0.000 8$) 极显著;二次项 x_1^2 ($P < 0.0001$), x_2^2 ($P = 0.0060$), x_3^2 ($P < 0.0001$) 极显著;交互项 x_1x_2 ($P = 0.0002$) 极显著, x_1x_3 ($P = 0.434 1$), x_2x_3 ($P = 0.240 2$) 不显著。这说明凝乳酶添加量、酸化值和氯化钙添加量以及凝乳酶添加量和酸化值的交互作用对混合干酪校正出品率有显著的影响。

2.2 混合干酪校正出品率的响应面分析与优化

凝乳酶添加量(X_1)、酸化值(X_2)、 CaCl_2 添加量(X_3)及其交互作用对混合干酪出品率的影响如图 1、2 和 3 所示。

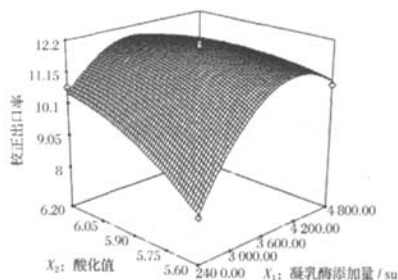


图 1 凝乳酶添加量(X_1)、酸化值(X_2)及其交互作用对混合干酪出品率影响的响应面

CaCl_2 添加量为 0.04% 时,由图 1 可知,随着原料乳酸化值降低,干酪校正出品率也随之减小。随着凝乳酶添加量的增大,干酪出品率逐渐增大,当凝乳酶添加量达到 3 747.25SU 时,干酪校正出品率达最大值,此后,随着凝乳酶添加量的增大,干酪校正出品率逐渐降低。

由图 2 可知,当原料乳酸化值为 5.90 时,随着 CaCl_2 添加量增大,干酪校正出品率逐渐增大,当 CaCl_2 添加量达到 0.04% 时,干酪的校正出品率达最大值,此后,随着 CaCl_2 添加量的增大,干酪校正出品率逐渐降低;随着凝乳酶添加量的增大,干酪出品率逐渐增大,当凝乳酶添加量达到 3 747.25SU 时,干酪出品率达最大值,此后,随着凝乳酶添加量的增大,干酪出品率逐渐降低。

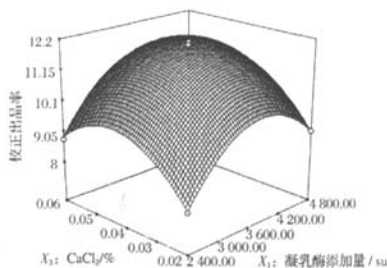


图 2 凝乳酶添加量(X_1)、 CaCl_2 添加量(X_3)及其交互作用对混合干酪出品率影响的响应面

由图 3 可知,凝乳酶添加量为 3 600.00SU 时,随着原料乳酸化值降低,干酪校正出品率也随之减小。随着 CaCl_2 添加量的增大,干酪出品率逐渐增大,当凝乳酶添加量达到 3 747.25SU 时,干酪校正出品率达最大值,此后,随着凝乳酶添加量的增大,干酪校正出品率逐渐降低。

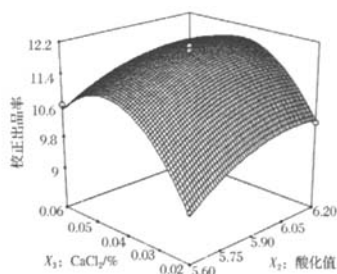


图3 酸化值(X_2)、 CaCl_2 添加量(X_1)及其交互作用对混合干酪出品率影响的响应面

2.3 模型的验证

为检验混合干酪校正出品率模型方程(3)的合适性和有效性,进行了10组验证试验,其结果见表5。

表5 模型的验证结果

试验组别	因子			响应值		相对误差/%
	X_1	X_2	X_3	实测值	预测值	
1	2 588.16	5.79	0.02	8.771	8.664	1.23
2	2 523.60	5.74	0.05	9.617	9.301	3.40
3	4 421.28	6.01	0.02	9.968	9.870	0.99
4	4 497.36	5.87	0.02	10.455	10.240	2.10
5	3 351.60	6.15	0.03	11.520	11.609	0.77
6	3 154.56	5.99	0.03	11.599	11.387	0.16
7	4 620.00	5.76	0.04	11.410	11.123	2.58
8	4 472.64	5.80	0.05	11.740	11.591	1.29
9	3 026.88	5.82	0.06	10.065	10.357	2.82
10	3 147.12	5.93	0.03	11.048	10.582	4.40

从表5可以看出,按照该10组工艺参数进行试验,混合干酪校正出品率预测值和实测值之间的平均相对误差为1.97%,表明应用响应曲面法(RSM)优化半硬质混合干酪校正出品率是合适有效的。

3 结论

利用试验设计软件 Design expert,首次通过响应面法(RSM)优化了半硬质羊乳牛乳混合干酪的出

品率,同时利用模型的响应面对影响混合干酪出品率的关键因子及其相互作用进行探讨,得出混合干酪出品率的较优工艺参数为:凝乳酶添加量为3747.25SU,酸化值为5.99, CaCl_2 添加量为0.04%,并且干酪的品质较好。经检验证明利用响应面法对混合干酪出品率的优化是合理可靠的。

参考文献

- 1 梁荣蓉,罗欣,刘希山.干酪快速成熟的研究进展[J].食品工业科技,2007,(05):238~241
- 2 Young W P,左福元译.山羊奶干酪加工进展[J].四川畜牧兽医,1994(增刊):73~76
- 3 张富新,李建文.羊奶干酪成熟期间理化和生化特性研究[J].西北农业大学学报,1996,24(6):79~82
- 4 杨宝进.不同凝乳酶制作羊奶干酪效果的研究[D].陕西杨陵:西北农林科技大学,1999
- 5 闫波,刘宁,孟祥晨,等.干酪的生产现状及主要影响干酪品质的因素[J].中国乳品工业,2004(07):30~33
- 6 盛占武,孙志高,郝晋晓.国内外干酪发酵的研究进展[J].中国乳品工业,2006,34(11):36~39
- 7 Guinee T P, Okenned B T, Kelly P M. Effect of milk protein standardization using different methods on the composition and yields of Cheddar cheese[J]. Dairy Sci., 2006, 89:468~482
- 8 Johnson M E, Chen C M, Jaeggli J J. Effect of rennet coagulation time on composition, yield, and quality of reduced-fat Cheddar cheese[J]. Dairy Sci, 2001, 84:1 027~1 033
- 9 Park Y W, Juarez M, Ramos M, et al. Physico-chemical characteristics of goat and sheep milk[J]. Small Ruminant Research, 2007, 68:88~113
- 10 Zhang F, Wang B. Optimization of processing parameters for the ultrasonic extraction of goat kid rennet[J]. International Journal of Dairy Technology, 2007, 60(4): 268~291
- 11 Arima K, Shinier I, Gakuzo T. Milk-clotting enzymes from microorganism, part I, Screening test and identification of potent fungus[J]. Agric Biol Chem, 1967, 31(5):540~545
- 12 硬制干酪检测方法 GB5421—1985. 北京:中国标准出版社,1986

Optimization of Yield for Cheese Made by Goat and Bovine Milk

Li Changsheng¹, Zhang Fuxin¹, Zou Liling¹, Zan Linsen²

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

2(College of Animal Science and Technology, Northwest A&F University, Yangling 712100, China)

ABSTRACT Response surface methodology (RSM) was employed in the present work and a second order quadratic equation for yield of cheese made by goat and bovine milk was built. The adequacy of the model equation for predicting the optimum response values was verified effectively by the validation data. Effects of rennet proportion, acidulated value and CaCl_2 proportion on yield of cheese were explored. By analyzing the response surface plots and solving the quadratic equation, the optimum process parameters for yield of cheese made by goat and bovine milk were obtained as: rennet addition 3747.25SU, acidulated value 5.99 and CaCl_2 addition 0.04%.

Key words goat and bovine cheese, yield, optimization