



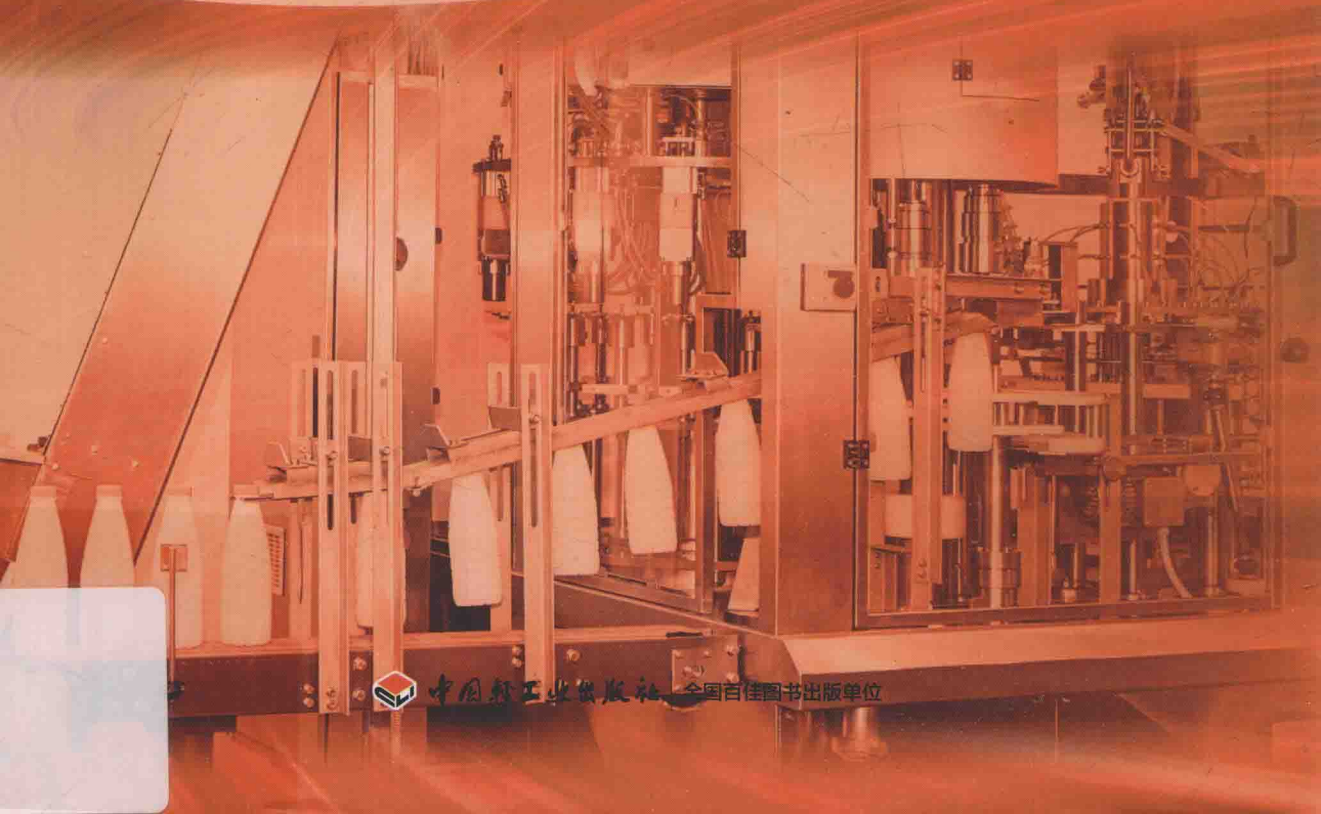
GAODENG XUEXIAO RUPIN GONGCHENG ZHUANYE JIAOCAI

• 高等学校乳品工程专业教材 •

乳与乳制品工程技术

Engineering Technology
of Milk and Dairy Products

郭成宇 吴红艳 许英一◎编著



中国轻工业出版社 全国百佳图书出版单位

高等学校乳品工程专业教材

乳与乳制品工程技术

郭成宇 吴红艳 许英一 编著

 中国轻工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

乳与乳制品工程技术/郭成宇、吴红艳、许英一编著. —北京: 中国轻工业出版社, 2016. 1

高等学校乳品工程专业教材

ISBN 978 - 7 - 5019 - 7831 - 1

I. ①乳… II. ①郭… ②吴… ③许… III. ①乳制品—食品加工—高等学校—教材 IV. ①TS252. 4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 171382 号

责任编辑: 张 磊

策划编辑: 伊双双

责任终审: 滕炎福

封面设计: 锋尚设计

版式设计: 宋振全

责任校对: 晋 洁

责任监印: 张 可

出版发行: 中国轻工业出版社 (北京东长安街 6 号, 邮编: 100740)

印 刷: 三河市万龙印装有限公司

经 销: 各地新华书店

版 次: 2016 年 1 月第 1 版第 1 次印刷

开 本: 787 × 1092 1/16 印张: 22. 5

字 数: 510 千字

书 号: ISBN 978 - 7 - 5019 - 7831 - 1 定价: 45.00 元

邮购电话: 010 - 65241695 传真: 65128352

发行电话: 010 - 85119835 85119793 传真: 85113293

网 址: <http://www.chlip.com.cn>

Email: club@chlip.com.cn

如发现图书残缺请直接与我社邮购联系调换

100915J1X101ZBW

前 言

乳与乳制品工业是食品工业的重要行业之一。乳品营养丰富，成分齐全，容易消化，风味香甜，是婴儿和小动物出生后的必需食品，也是人们普遍喜爱的营养食品，具有广阔的发展前景。

随着人民生活水平的提高和各级政府对乳业的重视，近年来我国乳品消费量快速增长，但仍低于世界平均消费水平。目前上海光明乳业、内蒙古伊利集团成套引进了先进国家的设备及工艺，使我国的乳品市场和乳品加工企业发生了巨大变化。对于大量引进的设备及工艺，使从事乳制品生产、管理、科研和教学的人员迫切地需要相关书籍。编者在多年从事乳品的教学和科研工作基础上，根据我国现有的乳品工厂的实际情况，以及 21 世纪国际乳品工业发展的方向，编写了本书。

全书共十三章，主要介绍牛乳的成分及性质、牛乳预处理、杀菌、浓缩、干燥及包装，还介绍了炼乳、发酵乳、乳清、乳糖、稀奶油、干酪的生产工艺及设备清洗等。

本教材由郭成宇、吴红艳、许英一编著。编写分工如下：第五、六、十三章由郭成宇编写；第三、四、八、十章由吴红艳编写；第一、七、十一、十二章由许英一编写；第二、九章由王岩编写。全书由郭成宇、吴红艳统稿。

本书编写中突出对学生能力的培养，强化实用性，除了作为高等院校乳品相关专业学生使用教材外，也可作为工人技术培训教材，供乳品厂广大技术人员、管理人员参考。

由于编者水平所限，书中难免存在错误和不妥之处，衷心希望读者批评指正。

编 者

2015 年 1 月

目 录

第一章 概述	1
第一节 牛乳的化学组成及特性	1
第二节 牛乳的理化特性	28
第三节 用于乳制品的其他原料	36
第二章 乳与乳制品中的微生物	41
第一节 牛乳中的微生物	41
第二节 液态乳制品中的微生物	45
第三节 乳粉中的微生物	47
第四节 其他牛乳制品中的微生物	49
第五节 乳品中微生物的污染及其防治措施	53
第三章 牛乳的预处理及其设备	59
第一节 收乳	59
第二节 牛乳的冷却	67
第三节 牛乳的净化	69
第四节 牛乳的分离	71
第五节 牛乳的标准化	79
第六节 牛乳的真空脱气	85
第七节 牛乳的均质	88
第四章 牛乳的杀菌	97
第一节 牛乳杀菌的方法	97
第二节 牛乳在热处理中的变化	99
第三节 乳及乳制品的杀菌工艺	101
第四节 牛乳杀菌设备	117
第五章 牛乳浓缩技术	130
第一节 牛乳浓缩的基本原理及工艺	130
第二节 牛乳浓缩设备	133
第三节 真空浓缩设备的组成	148
第四节 真空浓缩的计算	162
第六章 乳粉干燥技术	176
第一节 喷雾干燥	176
第二节 干燥过程的物料衡算和热量衡算	194
第三节 沸腾干燥设备	199
第四节 气流干燥设备	203
第五节 速溶乳粉生产工艺	207

第六节 喷雾干燥附属设备	211
第七章 UHT 乳的生产及无菌包装	221
第一节 UHT 灭菌牛乳的生产	221
第二节 无菌包装概述	228
第三节 无菌包装设备与操作规程	233
第四节 包装无菌性的保证	248
第八章 炼乳生产技术	253
第一节 炼乳结晶技术	253
第二节 冷却结晶设备	255
第三节 加糖炼乳	259
第四节 淡炼乳	265
第九章 发酵乳生产技术	271
第一节 发酵乳概述	271
第二节 发酵乳生产工艺	273
第十章 干酪生产技术	295
第一节 概 述	295
第二节 干酪生产工艺	300
第三节 几种干酪的生产工艺	306
第十一章 稀奶油生产技术	313
第一节 概述	313
第二节 稀奶油生产工艺	315
第三节 其他奶油制品	325
第十二章 干酪素与乳清粉生产技术	331
第一节 干酪素	331
第二节 乳清粉	335
第十三章 乳品设备清洗	341
第一节 清洗的基本概念	341
第二节 清洗与杀菌	342
参考文献	352

第一章 概述

第一节 牛乳的化学组成及特性

一、牛乳的成分

(一) 牛乳的基本组成

牛乳是母牛分娩以后，为犊牛提供生长所需营养的食物，是动物出生后短时间内唯一的食物。其中含有水分、蛋白质、脂肪、碳水化合物、无机盐、磷脂类、维生素、酶、免疫体、色素、气体及动物体所需要的各种微量成分。牛乳的化学成分如图 1-1 所示。

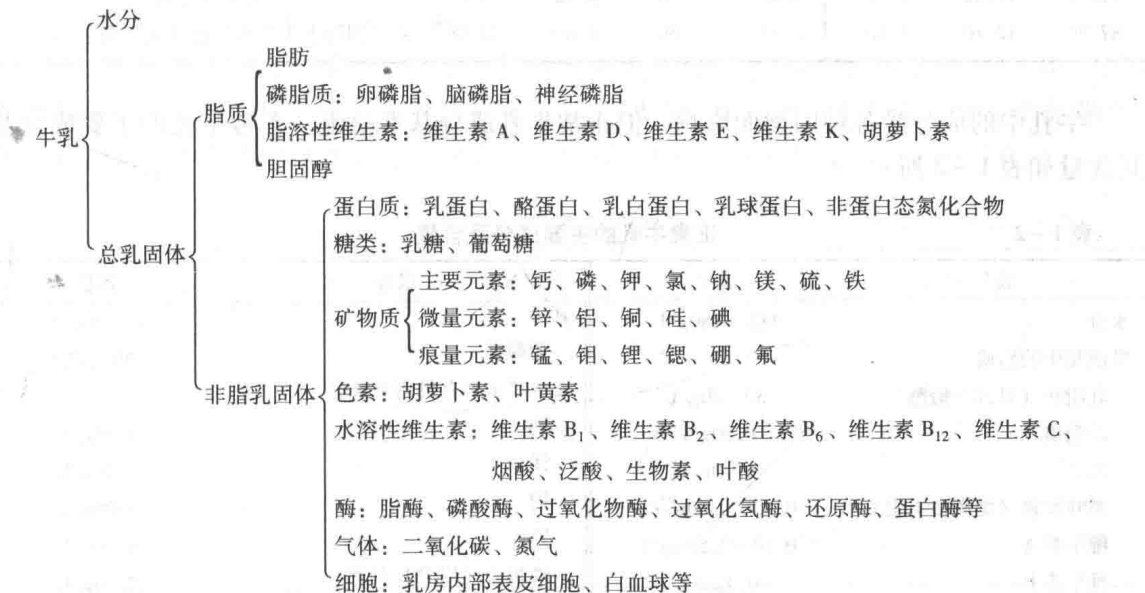


图 1-1 牛乳的化学成分

牛乳是一种复杂的胶体分散物系。在这个分散体系中，水是分散介质，其中乳糖、水溶性盐类、水溶性维生素等呈分子、离子状态溶解于水中，其微粒直径不到 1nm，即形成真溶液；乳白蛋白及乳球蛋白呈大分子态分散于乳中，其微粒直径约为 15 ~ 50nm，形成典型的高分子溶液；酪蛋白在乳中形成酪蛋白酸钙 - 磷酸钙复合体胶粒，从其结构、性质及分散来看，它处于一种过渡状态，一般把它列入胶体悬浮液的范畴，胶粒直径约为 30 ~ 800nm；乳脂肪是以脂肪球的形式分散于乳中，形成乳浊液，脂肪球直径约为 100 ~ 1000nm，平均为 300nm。

正常的牛乳，各种成分的含量大致是稳定的，但受乳牛的品种、个体差异、泌乳期、年龄、饲料、季节、气温、挤乳状况及健康状况等因素的影响而有所不同。其含量在一定

范围内有所变化，其中脂肪含量变化最大，蛋白质次之，乳糖含量通常很少变化。在乳品加工方面，过去认为最重要的是脂肪，因此在收购鲜乳时往往用脂肪作为标准，同时一些主要乳制品的质量标准也往往突出脂肪的含量。但牛乳的营养价值和质量的好坏，更主要的取决于干物质，所以有些国家在收购鲜乳时也用于物质或无脂干物质作为质量标准。牛乳的基本组成见表 1-1。

表 1-1 牛乳的基本组成							单位:% (质量分数)
水分	总干物质	无脂干物质	蛋白质	脂肪	乳糖	灰分	备注
87.0	13.0	9.0	3.3	4.0	5.0	0.7	中国 (北京地区)
88.0	12.0	8.5	3.2	3.5	4.6	0.7	中国 (四川地区)
87.2	12.8	9.1	3.5	3.7	4.9	0.7	美国 (1963 年)
87.68	12.32	8.55	3.36	3.77	4.48	0.71	前苏联 (1967 年)
88.47	11.53	8.11	2.87	3.42	4.54	0.70	日本 (1967 年)
87.76	12.24	9.0	3.50	3.40	4.60	0.75	法国 (平均)
87.32	12.68	8.91	3.40	3.75	4.70	0.75	英国 (平均)
87.90	12.10	8.60	3.25	3.50	4.60	0.75	国际上牛乳的代表组成 (荷兰牛)

牛乳中的成分受各种因素而影响，但正常牛乳成分基本稳定。正常牛乳的主要成分及其含量如表 1-2 所示。

表 1-2		正常牛乳的主要成分及含量	
成分	含量	成分	含量
水分	860 ~ 880g/L	乳糖	45 ~ 50g/L
乳浊相中的脂质		葡萄糖	50mg/L
乳脂肪（甘油三酸酯）	30 ~ 50g/L	无机离子和有机离子及盐	
磷脂质	0.30g/L	钙	1.25g/L
固 醇	0.10g/L	镁	0.10g/L
类叶红素（类胡萝卜素）	0.10 ~ 0.60mg/L	钠	0.50g/L
维生素 A	0.10 ~ 0.50mg/L	钾	1.50g/L
维生素 D	0.4μg/L	磷酸盐（以 PO ₄ 计算）	2.10g/L
维生素 E	1.0mg/L	柠檬酸盐（以柠檬酸计）	2.00g/L
悬浮相中的蛋白质		氯化物	1.00g/L
酪蛋白（α、β、γ）	25g/L	重碳酸盐	0.20g/L
β-乳球蛋白	3g/L	硫酸盐	0.10g/L
α-乳白蛋白	0.7g/L	乳酸盐	0.02g/L
血清白蛋白	0.3g/L	水溶性维生素类	
免疫性球蛋白	0.3g/L	维生素 B ₁	0.4mg/L
其他的白蛋白、球蛋白	1.3g/L	维生素 B ₂	1.5mg/L
拟球蛋白	0.3g/L	烟酸（PP）	0.2 ~ 1.2 mg/L
脂肪球膜蛋白质	0.2g/L	皮多素（维生素 B ₆ ）	0.7 mg/L
酶类	—	泛 酸	3.0mg/L
可溶性物质		生物素	50μg/L
碳水化合物		叶 酸	1.0μg/L

续表

成分	含量	成分	含量
胆碱 (合计)	150mg/L	乳清酸	5 ~ 100 mg/L
维生素 B ₁₂	7.0μg/L	马尿酸	30 ~ 60 mg/L
肌醇	180mg/L	尿蓝母	0. ~ 2.0mg/L
维生素 C	20mg/L	气 体	
非蛋白氮、维生素态氮 (以 N 计)	250mg/L	二氧化碳	100 mg/L
氨态氮	2 ~ 12 mg/L	氧气	7.5 mg/L
氨基氮	3.5 mg/L	氮气	15.0 mg/L
尿素态氮	100 mg/L	其他	0.10g/L
肌酸、肌肝态氮	15 mg/L	微量元素	
尿 酸	7 mg/L	Rb、Li、Ba、Sr、Mn、Al 等	—

* 一部分以胶体状态分散。

资料来源: Jenngess 和 Patton “ *Principles of Dairy Chemistry* ” (1959)。

(二) 不同品种牛乳组成的差异

牛乳的成分受品种影响较大，不同品种的牛乳组成的差异如表 1 - 3 所示。不同品种牛乳的乳固体、蛋白质、脂肪的含量有所差异，即荷兰牛乳干物质含量较低，而娟姗牛、更赛牛较高，中国黑白花奶牛与纯种荷兰牛类似，干物质含量较低，但产乳量较高。

表 1 - 3 不同品种牛乳组成的差异 单位:% (质量分数)

品种	水分	乳干物质	无脂干物质	脂肪	蛋白质	乳糖	灰分
荷兰牛	87.72	12.28	8.87	3.41	3.32	4.87	0.68
短角牛	87.43	12.57	8.94	3.63	3.32	4.89	0.73
瑞士褐牛	86.87	13.13	9.28	3.85	3.48	5.08	0.72
爱尔夏牛	86.97	13.03	9.00	4.03	3.51	4.81	0.68
娟姗牛	85.47	14.53	9.48	5.05	3.78	5.00	0.70
更赛牛	84.35	14.65	9.60	5.05	3.90	4.96	0.74

二、乳 蛋 白 质

(一) 乳蛋白质的组成

乳蛋白是乳中最有价值的成分。牛乳中蛋白质含量为 3.0% ~ 3.7%，其中 95% 是乳蛋白质，5% 是非蛋白态氮。乳蛋白质包括酪蛋白、乳清蛋白（乳白蛋白、乳球蛋白、多肽等），还有少量的脂肪球膜蛋白。乳中的非蛋白态氮是机体蛋白质代谢的产物，是通过乳腺细胞进入乳中的。如氨、游离氨基酸、尿酸、尿素、肌酸及嘌呤碱等。乳中主要含氮物的分布如表 1 - 4 所示。

表 1-4 乳中含氮物的分布

含氮量	研究者						
		Rowland		Shahani 和 Sommer		嘉钦科	
		总氮 100 份中 含量/%	牛乳中含量 (N×6.38) / %	总氮 100 份 中含量/%	100mL 牛乳 中含量/mg	总氮 100 份 中含量/%	100mL 牛乳 中含量/mg
总 氮		100.0	3.18	100.0	476	100	481
酪蛋白态氮		78.5	2.63	79.0	376	74.4	358
白蛋白态氮		9.2	0.31	7.7	36.7	15.7	75.6
球蛋白态氮		3.3	0.11	4.7	22.3	15.7	—
多肽态氮		4.0	0.13	3.6	17.2	3.2	15.4
非蛋白质氮		5.0	—	5.0	23.8	—	32.2

常乳中大约含有 0.5% 的含氮物，其分布如图 1-2（括号内为牛乳中的百分含量）所示。牛乳蛋白质与人乳蛋白质中含氮物的分布有很大区别，其分布情况如表 1-5 所示。

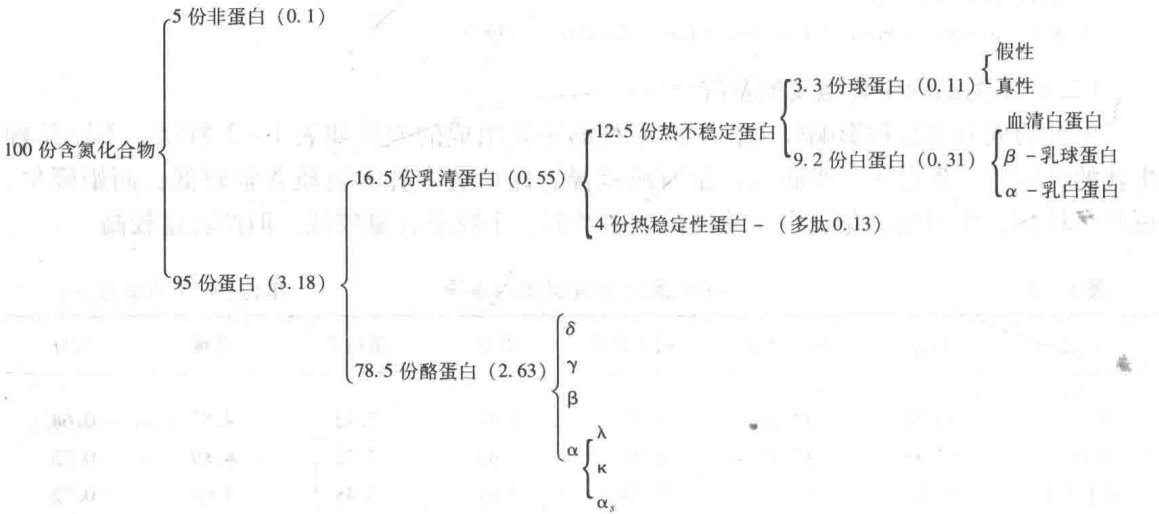


图 1-2 常乳中含氮物分布图

表 1-5 牛乳及人乳中含氮化合物的分布

含氮物	牛乳		人乳	
	总氮物含量/%	牛乳中的含量/% (N×6.38)	总氮物含量/%	人乳中的含量/% (N×6.38)
总 氮	100.0	3.18	100.0	1.16
酪蛋白态氮	78.5	2.63	44.1	0.51
白蛋白态氮	9.2	0.31	3.29	0.38
球蛋白态氮	3.3	0.11	3.29	0.38
胨、肽态氮	4.0	0.13	4.3	0.05
非蛋白态氮	5.0	—	18.7	—

(二) 酪蛋白的组成及物理化学特性

酪蛋白是牛乳中的含磷蛋白质，占乳蛋白质的 80% ~ 82%。在 20℃、pH4.6 ~ 4.7

时，沉淀呈不溶性。

1. 酪蛋白的分类

酪蛋白以胶束状态存在于乳中，酪蛋白的正-磷酸酯键与丝氨酸的羟基结合，所以酪蛋白是以磷蛋白质为主体的几种蛋白质的复合体。其中 α -酪蛋白可以分为钙不溶性和钙可溶性两部分。钙不溶性的 α -酪蛋白，其中主要的成分称 α_{s1} -酪蛋白，约占总酪蛋白的40%。 α_{s1} -酪蛋白有 α_{s1} -A、 α_{s1} -B、 α_{s1} -C、 α_{s1} -D四种变异体。另外，不属于 α_{s1} -酪蛋白的部分被命名为 α_{s2} -、 α_{s3} -……，现在 α_{s2} -、 α_{s3} -、 α_{s4} -、 α_{s5} -已被确认。

钙可溶性的 α -酪蛋白，有 κ -酪蛋白和 λ -酪蛋白。 κ -酪蛋白约占总酪蛋白的15%，可以分为 κ -酪蛋白A、 κ -酪蛋白B两种变异体。 κ -酪蛋白是 α -酪蛋白的一部分，是一种对钙不敏感的酪蛋白，它可以保护 α_{s1} -酪蛋白使其稳定。 κ -酪蛋白上有两个位点含巯基，加热时能形成二硫键，它是乳中含糖的酪蛋白。

κ -酪蛋白通常与 α -酪蛋白结合而形成一种 α - κ 酪蛋白的复合体存在。在脱脂乳中加入少量的氯化钙时，能促进酪蛋白形成胶粒，当胶粒形成后加入草酸钾使钙沉淀，并用离心分离法除去草酸钙的沉淀，然后再将酪蛋白胶粒进行透析以除去残留的草酸钾等，此时即可得到含 β -酪蛋白与 α - κ -酪蛋白复合物的胶体溶液。将此溶液调节pH为7，并加氯化钙至0.25mmol/L，同时调节温度为37℃，则 α -酪蛋白与 β -酪蛋白迅速沉淀，而 κ -酪蛋白含于上述溶液中，可将其分离。 β -酪蛋白有7种变异体A¹、A²、A³、B、C、D、E等。除了这些主要酪蛋白外，还有 γ -A、 γ -B、R、S、TS等。Cherbuliz等（1950、1960）又将酪蛋白分为： α -（60%）、 β -（25%）、 γ -（10%）、 δ -（5%）等四种成分。 δ -酪蛋白不受凝乳酶的凝固作用，故乳经酶凝固后仍留存在乳清中。

2. 酪蛋白的物理性质

牛乳酪蛋白是以酪蛋白胶束状态呈球形胶体粒子存在，由蛋白质、钙、镁、磷、柠檬酸等构成酪蛋白复合体。各种类型酪蛋白的元素组成如表1-6所示。

表 1-6		各种类型酪蛋白的元素组成			单位：%
所含元素	未区分的酪蛋白	α -酪蛋白	β -酪蛋白	γ -酪蛋白	
氮	15.65	15.5	15.4	15.6	
磷	0.85	0.98	0.58	0.11	
硫	0.82	0.72	0.86	1.03	

根据表1-6所示，氮的含量几乎相同，主要区别在于磷的含量。 α -酪蛋白含磷特别多，所以也可以称为磷蛋白，皱胃酶的凝固主要在于含磷的关系。因为 γ -酪蛋白几乎不能被皱胃酸所凝固。在制造干酪时，有些乳常发生软凝块或不凝的情况，这就是由于蛋白质中含磷过少的缘故。

硫的含量区别不大，但以 γ -型酪蛋白含量较多。关于硫的含量具体在乳中哪一部分，至今尚未明确，其含量主要取决其中含硫氨基酸，而氨基酸中的含硫键有： $-S-S-$ 、 $-S-$ 、 $-SH$ 三类，酪蛋白中所含的含硫氨基酸如表1-7所示。

表 1-7 酪蛋白中含硫氨基酸组成

类型	—S—S— 胱氨酸	—SH 半胱氨酸	—S— 蛋氨酸
α	0.43%	在酪蛋白中不含此种类型	0.25%
β	0		3.4%
γ	0		4.1%

酪蛋白在氨基酸组成上有以下 4 个特点。

- (1) 所有的酪蛋白中非极性氨基酸 (Val、Leu、Ile、Phe、Try、Pro) 含量较高, 为 33% ~ 45%, 因而在水溶液中溶解性差, 但是 κ -CN 中高含量的磷酸基团及碳水化合物可以抵消非极性氨基酸的影响。
- (2) 所有的酪蛋白中脯氨酸含量较高, 每摩尔 α_{s1} -、 α_{s2} -、 β - 及 κ -CN 中分别含 17、10、35 及 20 个脯氨酸残基, 如此高的脯氨酸残基增加了肽链的弯曲, 同时使得酪蛋白 α -螺旋或 β -折叠结构较少, 无需预先变性 (如加热或酸处理) 即可易被蛋白酶水解。这一特性对新生儿的营养尤为重要。
- (3) 酪蛋白中相对缺乏含硫氨基酸, 因而其生物效价较低, 为卵白蛋白的 80%。
- (4) 酪蛋白, 特别是 α_{s2} -酪蛋白富含赖氨酸, 可与缺乏赖氨酸的植物蛋白很好地互补。由于赖氨酸含量高, 加热时与还原糖发生较为强烈的美拉德褐变反应。

在酪蛋白的结构中, 极性与非极性氨基酸分布均一, 以极性簇或非极性簇形式分布, 因而酪蛋白具有明显的亲水区和疏水区, 这一特性使得酪蛋白具有良好的乳化性。酪蛋白中的磷酸丝氨酸簇可与 Ca^{2+} 强烈地结合。在酪蛋白中, β -酪蛋白的疏水性最强而 α_{s2} -酪蛋白亲水性最强。 κ -酪蛋白的 C-末端由于含有碳水化合物, 而且非极性氨基酸残基较少, 加之无芳香族氨基酸残基, 因而表现出很强的亲水性, N-末端具有很强的疏水性, 这一结构对于维持酪蛋白胶粒的稳定性非常重要。

3. 酪蛋白胶束的结构

牛乳酪蛋白与磷酸钙形成“酪蛋白酸钙-磷酸钙复合体”(Ca-Phosphocaseinate) 以胶束状态而存在, 其中含酪蛋白酸钙 95.2% (大约 1.2% 的钙和少量的镁)、磷酸钙 4.8%, 组成如表 1-8 所示。

表 1-8 酪蛋白复合物的组成 单位: %

酪蛋白 (N×6.4)	93.4	钾	0.26
钙	2.98	有机磷 (以 PO_4 计算)	2.26
镁	0.11	无机磷 (以 PO_4 计算)	2.94
钠	0.11	柠檬酸	0.4

酪蛋白酸钙-磷酸钙复合体的胶粒呈球形, 在电子显微镜下观察直径为 30 ~ 300nm, 其中以 80 ~ 120 nm 的居多数, 每毫升乳中为 5×10^{22} ~ 15×10^{22} 个酪蛋白胶粒。

在酪蛋白胶束中有 3 种酪蛋白: α_s -酪蛋白、 κ -酪蛋白和 β -酪蛋白, 每种酪蛋白有 2 ~ 8 种遗传性变异体, 变异体间的差别仅为几个氨基酸不同。事实上, 这 3 种蛋白质一般

有一个或两个含有羟基的氨基酸与磷酸发生酯化，磷酸能与钙、镁或其他盐在分子内或分子间发生键合。

酪蛋白胶束是由许多亚酪蛋白胶束混合构成。亚酪蛋白胶束直径为 10 ~ 15nm，不同的酪蛋白胶束所含有的 α_s -酪蛋白、 κ -酪蛋白和 β -酪蛋白也并非均匀一致的。

对于酪蛋白胶束的结构，许多学者提出各自的理论。Payen (1966) 认为：酪蛋白中的 β -酪蛋白以细丝状态形成网目结构，并将 α_s -酪蛋白包围；另外，在其外侧有 κ -酪蛋白，如图 1-3 所示。Waugh (1970) 认为： α_s -酪蛋白呈玫瑰花形的放射状聚合，各个玫瑰花形的 α_s -酪蛋白由钙进行凝集，外侧由 κ -酪蛋白覆盖，以防止进一步的凝集，如图 1-4 所示。因此成为稳定的胶体状态存在于乳中。但他没有提出 β -酪蛋白的明确作用。

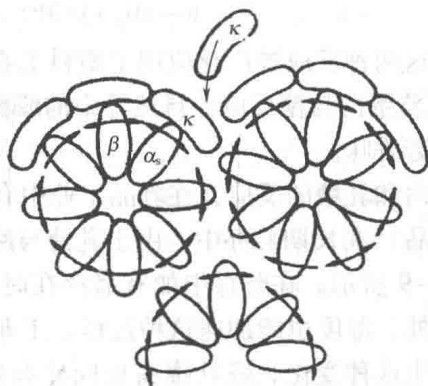
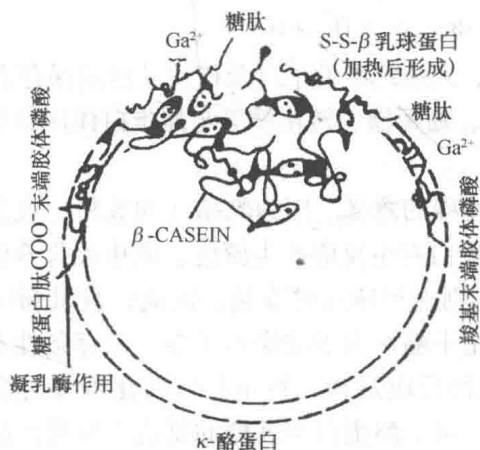


图 1-3 Payen 的酪蛋白胶束结构模型

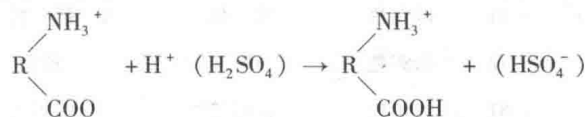
图 1-4 Waugh 的酪蛋白胶束结构模式

4. 酪蛋白的化学性质

(1) 酪蛋白与酸碱的反应 酪蛋白胶粒属于两性离子，在溶液中既具有酸性也具有碱性，也就是说它能形成两性离子。

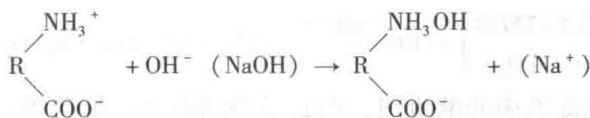


当酪蛋白与酸发生反应时（也就是分散剂的 pH 低于等电点时），酪蛋白本身具有碱的作用。于是酪蛋白与酸结合生成酸性酪蛋白，重新溶解。



这种溶解作用，随酸的性质而不同，加弱酸时溶解作用缓慢进行。如加大量的强酸，则迅速溶解。例如牛乳中加入大量浓硫酸时，开始酪蛋白凝固，但是立即生成硫酸酪蛋白而再溶解。

当酪蛋白中加入碱时，则酪蛋白具有酸的作用。酪蛋白与碱结合生成一种盐，形成一种近乎透明的溶液。

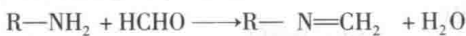


从上面可以知道酪蛋白在酸性介质中时具有碱的作用而带正电，在碱性介质中时，具有酸的作用而带负电。酪蛋白的等电点 pH 为 4.6 ~ 4.7，酪蛋白等电点偏酸性，这是因为酪蛋白具有两性化合物的特性，而其中羧基的离解程度超过氨基的离解程度。

(2) 酪蛋白与醛的反应 酪蛋白除与酸、碱能起作用外，并可与醛基反应。但由于所处环境不同，其性质也有区别。当酪蛋白在弱酸介质中与甲醛反应时，则形成亚甲基桥，可将两个分子的酪蛋白联接起来。



在上面反应式中，1g 酪蛋白约可联接 12mg 甲醛。所得的亚甲基蛋白质不溶于酸碱溶液，不腐败，也不能被酶所分解。当酪蛋白在碱性介质中与甲醛反应时，则生成亚甲基衍生物。在这反应中，1g 酪蛋白约需 24mg 甲醛。



以上这两种反应被广泛应用于塑料工业、人造纤维的生产及检验乳样的保存方面。

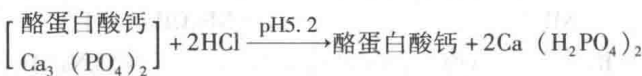
(3) 酪蛋白与糖反应 自然界中的醛糖、葡萄糖、转化糖等与酪蛋白作用后变成氨基糖而产生芳香味。

酪蛋白和乳糖的反应，在乳品工业中有特殊的意义。因为乳品（如乳粉、乳蛋白粉和其他乳制品）在长期贮存中，由于乳糖与酪蛋白发生反应产生颜色、风味及营养价值的改变如表 1-9 所示。在贮存中如有氧存在时，则能加速这种变化。因此贮存乳粉应在真空状态。此外，湿度也能加速这种过程。工业用干酪素由于洗涤不干净，贮存条件不佳，同样也能发生这种变化。炼乳罐头也同样有这种反应过程，特别是含转化糖多时变化更剧烈。有人证明，经贮存 5 年的高温杀菌炼乳，由于酪蛋白与乳糖的反应，发现产品变暗并失去有价值的氨基酸，如：赖氨酸失去 17%；组氨酸失去 17%；精氨酸失去 10%。由于这 3 种氨基酸是无法补偿的，因此发生这种情况时，不仅使颜色、气味变劣，营养价值也有很大损失。

表 1-9 含有乳糖、葡萄糖和转化糖的食用酪蛋白颜色的变化

样品特征	含水率/%	颜色			溶液的特征
		贮存前	在 37℃ 的恒温箱中贮存 60d 以后	在室温条件下贮存 2 年以后	
仔细洗涤过的酪蛋白（对照）	8.71	淡黄色	没变化	淡黄色	液体
含 2.31% 乳糖的酪蛋白	8.72	淡黄色	黄色	黄色	胶状（黏稠）
含 3% 葡萄糖的酪蛋白	7.81	淡黄色	深褐色	深褐色	凝胶体
含 3% 转化糖的酪蛋白	7.94	淡黄色	褐色	褐色	非常黏稠

(4) 酪蛋白的酸凝固 酪蛋白是两性电解质，等电点 pH 为 4.6。普通牛乳的 pH 大约为 6.6，当加酸的时候，由于 H⁺ 浓度作用，达到酪蛋白的等电点时，酪蛋白发生聚集沉淀。盐酸是酪蛋白最好的沉淀剂。牛乳加酸后，反应式如下：



硫酸也能很好地沉淀乳中的酪蛋白，但容易得到不溶性硫酸钙沉淀，混入酪蛋白颗粒

中, 因此有使灰分增多的缺点。

最适宜沉淀酪蛋白的是乳酸, 它能形成硬的颗粒, 由于牛乳在乳酸菌的作用下使乳糖分解产生乳酸, 使牛乳的 pH 降低。乳酸将酪蛋白酸钙中的钙分离而形成乳酸钙, 同时生成游离的酪蛋白而沉淀。

(5) 酪蛋白在皱胃酶作用下的凝固 犊牛第四胃中所含的一种酶能使乳汁凝固, 这种酶通常称皱胃酶。如果没有这种酶时, 乳在胃中经过后即行流失无法消化, 所以皱胃酶有使乳汁从液体变为凝块, 并发生收缩现象而排出乳清的作用。在乳清中则含无机盐类及乳糖等, 这些成分比蛋白质先行消化。根据钦嘉科博士的研究报告: 认为皱胃酶在酪蛋白的磷酸酰胺键水解时起接触作用 (因为其中存有磷酸酰胺酶而使 P—N 破裂), 关于磷酸酰胺键在酪蛋白中存在已于 1950 年被证实。磷酸酰胺键的断裂并不同时发生磷酸的分离, 因为皱胃酶没有磷酸酯酶的活力, 而是当酪蛋白转变为副酪蛋白后, 分子的一端产生游离胍基和另一端产生游离磷酸基。

(6) 酪蛋白的钙凝固 酪蛋白系以酪蛋白酸钙磷酸钙的复合体状态存在, 是一种多分散性的体系。钙和磷的含量直接影响乳汁中酪蛋白微粒的大小, 大微粒要比小微粒含有较多量的钙和磷。由于乳汁中的钙和磷呈平衡状态存在, 所以鲜乳中的酪蛋白微粒具有一定的稳定性。当向乳中加入氯化钙或加热时, 盐类平衡受到破坏, 可溶性钙转变为不溶性钙而沉淀。用加热方法也能使酪蛋白发生凝固现象。在乳汁中加入 0.005mol/L 氯化钙, 经加热后就会使酪蛋白凝固, 并且加热温度越高, 氯化钙的用量也越少。经试验证明, 在 90℃ 加入 0.12% ~ 0.15% 的氯化钙即可使乳凝固。氯化钙除了使酪蛋白凝固外, 也可使乳清蛋白凝固。如表 1-10 和表 1-11 所示。

表 1-10 在不同温度下氯化钙对脱脂乳的凝固限度

加热温度/℃	65	75	85	95
氯化钙的含量/(g/L)	2.75	1.78	1.10	0.91

表 1-11 在不同温度下乳清蛋白的利用沉淀度

温度/℃	65	75	85	95
乳清蛋白的利用程度/%	0	24	78	100

采用钙凝固时, 乳蛋白质的利用程度几乎要比酸凝固法高 5%, 比皱胃酶凝固法约高 10% 以上。

乳汁在加热时, 氯化钙的作用, 不仅能够使酪蛋白完全分离, 而且也能够使乳清蛋白等分离。在这方面利用氯化钙沉淀乳蛋白质, 要比其他沉淀法有较明显的优点。此外, 利用氯化钙沉淀所得到的蛋白质, 一般都含有大量的钙和磷。

(三) 乳清蛋白质的组成及物理化学特性

向乳中加酸达到酪蛋白的等电点时, 酪蛋白沉淀后的上清液称为乳清。乳清中约含有 0.6% 的蛋白质, 称为乳清蛋白质。乳清蛋白质分为两部分: 第一部分是对热不稳定的乳清蛋白质, 是乳白蛋白和乳球蛋白。第二部分是对热稳定的乳清蛋白质, 主要有胨和胨, 如果将乳清煮沸, 并同时调整 pH 为 4.6 ~ 4.7, 则乳清蛋白也就沉淀出来, 其中包括白蛋

白、球蛋白等。乳清蛋白用电泳法分析又可分离成 8 种，如图 1-5 和表 1-12 所示。

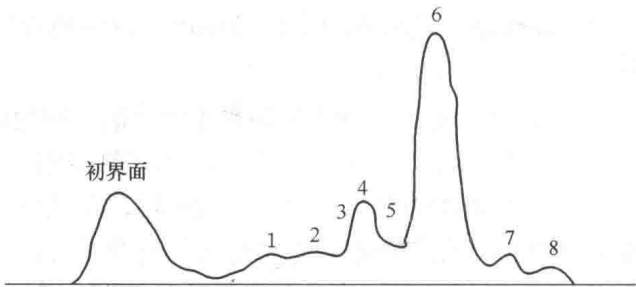


图 1-5 乳清蛋白质的电泳图
(缓冲液 pH8.6，离子强度 0.1，蛋白浓度 2.3%，93min，1.2℃)
1—真性球蛋白 2—假性球蛋白 4— α -乳白蛋白 6— β -乳球蛋白
7—血清白蛋白 3、5、8—蛋白胍、蛋白胍

表 1-12 乳清蛋白中各种成分的比例

成分	电泳法 (占乳清蛋白的数量)	Rowland 法	
		g/100mL 乳中	占乳清蛋白/%
总乳清蛋白质	100	0.546	100
免疫性球蛋白	13.0	0.083	15.2
乳白蛋白	68.1	0.361	66.1
α -乳白蛋白	19.7	—	—
β -乳球蛋白	43.7	—	—
血清白蛋白	4.7	—	—
多肽	18.9	0.102	18.7
成分 3	4.6	—	—
成分 5	8.6	—	—
成分 8	5.7	—	—

1. 乳白蛋白

脱脂乳中加饱和硫酸铵或硫酸镁盐析，再加醋酸使 pH 达 5.2 时，则乳球蛋白完全凝固，呈溶解状态而不析出蛋白质是乳白蛋白。实际上乳白蛋白中可分为 3 种，即 α -乳白蛋白、血清白蛋白和 β -乳球蛋白。 β -乳球蛋白过去一直被认为是白蛋白，而实际上是一种球蛋白。所以乳白蛋白中最主要为 α -乳白蛋白。

α -乳白蛋白含有的必需氨基酸比酪蛋白少，但其中部分氨基酸却较酪蛋白高。在乳中含量约为 0.5%，在初乳中含量最多达 10%~12%。 α -乳白蛋白具有 2 个变异体： α -乳白蛋白 A 和 α -乳白蛋白 B。在乳清蛋白质中， α -乳白蛋白热稳定较 β -乳球蛋白更为稳定。因为它含有 4 个二硫键，因而结构很稳定。乳蛋白质是全价蛋白质。白蛋白一部分转自血清中，所以有一部分称血清白蛋白，其理化特性与 α -乳白蛋白相近似。在工业上很少单独生产 α -乳白蛋白。

乳白蛋白在乳中以 1.5~5 μm 直径的微粒分散在乳中，对酪蛋白起保护作用，常温下

不能用酸凝固,但在弱酸性时如加温即行凝固。等电点为 pH4.1~4.8 (血清白蛋白为 4.7)。相对分子质量为 15100 (血清蛋白为 69000),与酪蛋白主要的区别为不含磷,而含大量的硫,不能用皱胃酶凝固。

2. β -乳球蛋白

乳清中的一种蛋白质,它有 5 种变异体: A、B、C、D、Dr。 β -乳球蛋白在乳中以二聚体形式存在,由两个单体亚基组成,并含有两个二硫键和一个巯基。约占乳清蛋白的 1/2,乳蛋白质的 7%~12%。因为加热后与 α -乳白蛋白一起沉淀,所以过去将它包括在白蛋白中,但它实际上具有球蛋白的特性。派尔麦(Palmer)最先分离出结晶的 β -球蛋白,他用盐酸将乳中的酪蛋白除去后,将乳清的 pH 调整至 6.0,再加硫酸铵使其半饱和,以除去其他的球蛋白,过滤后再在滤液中加硫酸铵至饱和,并将沉淀出来的蛋白质分开,然后将此蛋白质溶于水中,在 pH5.2 的情况下长时间透析,即可分离出纯的 β -乳球蛋白,1L 乳清中约可得 1.8g 纯 β -乳球蛋白。

β -乳球蛋白在乳中呈溶解状态,等电点为 pH4.5~5.5 (平均 5.2),在等电点时加热至 75℃ 即沉淀,相对分子质量为 35500。皱胃酶不能使其凝固,常乳中仅含 0.2%~0.4%,初乳中含量高达 5%~15%。加热、增加钙离子浓度都能使 β -乳球蛋白沉淀。

3. 免疫性球蛋白

免疫性球蛋白在正常乳中含量为 0.05%~0.11%,约占乳清蛋白的 5%~10%。而在初乳中含量高达 15%,占初乳蛋白质的 50%~60%。产犊后第 8d,乳中的免疫球蛋白量下降至最初量的 1/2。免疫球蛋白含有大量的脯氨酸,可能对迅速生长的幼畜血红蛋白形成起着重要作用。相对分子质量为 180000,是乳蛋白中分子质量最高的一种。免疫球蛋白在乳中有 3 类: IgG (可再分为 IgG₁ 和 IgG₂)、IgA 和 IgM。

4. 血清白蛋白

牛乳中有一种与 α -乳白蛋白不同的白蛋白,常乳中约占乳清蛋白的 5% 左右。相对分子质量为 69000,其性质近似乳白蛋白。它不能在乳腺合成,而是从血液流进。在乳房炎等异常乳中含量增加。血清白蛋白较 β -乳球蛋白对热变性更不稳定。

5. 胨及胨

乳清中除了上述蛋白质之外,还含有低分子质量的胨、胨等,但含量极少。在 pH4.6~4.7 加热时不沉淀,新鲜脱脂乳加热至 96~100℃,20~30min,使乳清蛋白变性,再调 pH 至 4.6 将沉淀出来的酪蛋白和变性的乳清蛋白除去,澄清液进行渗析并冷冻升华干燥以获得胨和胨。

乳清蛋白因其氨基酸含量平衡,所以是一种营养价值较高的食品配料。与其他蛋白质相比,其赖氨酸含量较高,而且容易消化。含量为 80% 的乳清蛋白浓缩物,可以用于婴儿配方乳粉、婴幼儿食品、老人食品、健康食品、特殊营养食品等的生产,起到提高营养价值、改善组织和风味等作用。

乳清蛋白的胶凝性质在干酪生产中具有广泛的应用性,60% 乳清蛋白浓缩物,可用于重制干酪的配料中,以改善风味和保持良好的涂布性。35% 的乳清蛋白浓缩物,一般作为脱脂乳粉的廉价代用品,用于饲料或冰淇淋等产品的生产。

(四) 脂肪球膜蛋白

乳脂肪以脂肪球状态存在于乳中,而脂肪球周围以膜包覆,称为脂肪球膜,膜中吸附