

不同生鲜水牛乳滴定酸度的分析

Study on titration acidity of different buffalo raw milk

李 清^{1,2} 张瑞云¹ 李 文^{1,3} 毛华明^{1,2}
LI Qing^{1,2} ZHANG Rui-yun¹ LI Wen^{1,3} MAO Hua-ming^{1,2}
张安富⁴ 尹以昌⁵
ZHANG An-fu⁴ YIN Yi-chang⁵

(1. 云南农业大学动物科学技术学院, 云南 昆明 650201; 2. 云南省动物营养与饲料重点实验室, 云南 昆明 650201;
3. 湖南工业大学生命科学与化学学院, 湖南 株洲 412007; 4. 云南省德宏州陇川农业局, 云南 德宏 678600;
5. 云南省德宏州畜牧站, 云南 德宏 678600)

(1. College of Animal Science and Technology of Yunnan Agricultural University, Kunming, Yunnan 650201, China;
2. Yunnan Provincial Key Laboratory of Animal Nutrition and Feed Science, Kunming, Yunnan 650201, China;
3. College of Life Science and Chemistry, Hunan University of Technology, Zhuzhou, Hunan 412007, China;
4. Agricultural Bureau of Longchuan, Dehong, Yunnan 678600, China;
5. Animal Husbandry Station of Dehong Prefecture, Dehong, Yunnan 678600, China)

摘要:按 GB 4789.18—2010《乳与乳制品检验》标准对云南省主要奶水牛养殖小区、合作社同一季节 26 户养殖户的 228 个水牛生乳及相同来源不同月份的 655 个水牛生乳的酸度进行滴定, 同时进行酒精检测和掺碱试验, 并对日粮组成、饲喂模式及胎次和泌乳天数进行普查。同一季节不同来源的 228 个水牛生乳滴定酸度在 10~13 °T 的占 83.8%; 相同来源不同月份的 655 个水牛生乳样品的滴定酸度在 10~13 °T 的占 86.4%; 总的 883 个生鲜水牛乳滴定酸度为 10~13 °T 的占 85.7%, 大于 14 °T 占 10.6%, 小于 10 °T 仅占 3.6%。

关键词:生鲜水牛乳; 滴定酸度; 分析

Abstract: Titration acidity of different buffalo raw milk samples were investigated in both in the same and different season according to GB 4789.18—2010 of “milk and dairy products inspection”. Among the samples, 228 of them were from major buffalo farming community in Yunnan Province, and 655 were from 26 farmers. The alcohol and alkali-doped were test, and the composition of the diet, feeding patterns and parity and lactation days of buffalo were also surveyed.

基金项目: 云南省生物重大专项(奶业专项, 编号: 2014ZA002); 云南省科技厅三区人才经费(编号: A3008027); 湖南省科技计划项目经费资助(编号: 2016NK2096)

作者简介: 李清, 女, 云南农业大学副教授, 博士。

通讯作者: 毛华明(1963—), 男, 云南农业大学教授, 博士。

E-mail: maohm@vip.sina.com

李文(1980—), 男, 云南农业大学副教授, 博士。

E-mail: 331631693@qq.com

收稿日期: 2016—09—30

The results showed that the titratable acidity of milk buffers with milk titers ranging from 10 to 13 °T was accounted for 85.7%, and 10.6% of the titratable acidity was more than 14 °T. Only 3.6% in 883 samples was found their acidities were less than 10 °T. Moreover, 83.8% in 228 samples of different origins at the same season were found with the titratable acidity ranging from 10 to 13 °T, and the titratable acidity of 86.4% in 655 samples from same origins at the different season ranged from 10 to 13 °T.

Keywords: buffalo raw milk; titration acidity; analysis

到达乳品企业生鲜乳的总酸度是由牛奶中含有的蛋白质、二氧化碳、磷酸盐和柠檬酸盐等形成的自然酸度, 以及牛奶在存放贮运过程中因微生物所致的发酵酸度共同构成^[1]。新鲜的一级乳的自然酸度为 16~18 °T, 其中 3~4 °T 来源于蛋白质, 2 °T 来源于 CO₂, 10~12 °T 来源于磷酸盐和柠檬酸盐, 二级生乳自然酸度为 19~20 °T, 酸度大于 21 °T 即为不合格产品^[2-3]。随着机械挤奶、及时降温和冷链贮运等技术的运用, 发酵酸度对原料奶酸度的影响也越来越小, 而牛奶经杀菌、闪蒸等工艺处理, 会导致 CO₂ 散失, 产品酸度可能会下降 0.5~1.0 °T^[1]。原料奶酸度主要决定于自然酸度, 是反映生鲜乳新鲜度的一个重要指标, 对于荷斯坦牛乳正常值为 12~18 °T, 在正常值内酸度越低, 表明牛奶越新鲜, 反之新鲜度越差^[1-2,4]。DBS45/011—2014《食品安全地方标准 生水牛乳》(广西壮族自治区地方标准)规定的生乳酸度

范围为10~18 °T。中国乳制品工业行业规范 RHB 701—2012 规定的生水牛乳酸度范围为13~19 °T。研究认为,不同品种牛乳的酸度不同^[5],正常酸度与牛乳中的干物质含量存在正比关系^[6],荷斯坦牛奶的干物质在11.8%~12.5%,而水牛乳的干物质范围为18.40%~21.75%^[7-8];生乳中的粗蛋白质、乳脂率、乳糖及灰分、钙的含量对酸度也有影响,而水牛乳的这些指标与荷斯坦牛乳相比差异较大,酸度与日粮水平及饲养环境密切相关^[9-11]。因而现行的中国 GB 19301—2010《食品安全国家标准 生乳》规定的生乳酸度范围(荷斯坦牛乳为12~18 °T)套用至生鲜水牛乳是否合理,针对频频出现的水牛乳酸度偏低导致乳企拒收生鲜乳,使养殖户造成巨大损失的现状。本试验对云南省奶水牛主要养殖区的生鲜水牛乳的滴定酸度进行广泛地测定,同时进行酒精检测和掺碱试验,并对日粮组成、饲喂模式及胎次和泌乳天数进行普查,以期对乳企收购生鲜水牛乳提供一定的参考,同时对生鲜水牛乳酸度标准的制定提供详实的数据。

表1 采样信息统计表

Table 1 Sample information

水牛品种	养殖地	胎次	泌乳天数	日粮组成饲喂模式	挤奶方式牛奶收集	奶罐清洗	水 pH
尼摩德杂	A	1~5	60~150	精料、酒糟、稻糠、青	手工挤奶当日下午及	清洗剂洗后	弱碱
尼摩德杂	B	1~6	15~270	贮蔗稍、王草、小苏打	次日的奶存于奶罐中	清水冲洗	

1.3 数据统计与分析

测定结果采用 SPASS 22.0 和 Excel 进行数据统计分析。

2 结果与讨论

2.1 酒精阳性检测和掺碱试验

气温对酒精阳性结果有一定的影响,在所检测的时间里,5月份的气温最高(22~32 °C),相对阳性乳发生的概率也较高(见表2),这是因为酒精阳性乳大多发生在夏季及高温高湿季节^[9]。酒精阳性乳在不同泌乳期、不同胎次、不同产乳量的水牛均有发生^[12]。有关酒精阳性乳问题,在西欧及北美国家的奶牛业中报道较少,与这些国家的舍饲优饲及相应的生产系统是分不开的^[11]。在中国不少地区奶牛的酒精阳性乳现象发生较多,但大多从疾病治疗的角度采取措施,而从营养的角度研究很少。据报道^[11],饲料阴阳离子平衡可能会影响酒精阳性乳现象,而在当地奶水牛养殖小区、合作社其日粮水平较低,营养不均衡,易导致阳性乳发生的概率提高。出现疑似掺碱阳性的比例不高,经普查均为奶水牛个体健康造成。

表2 酒精阳性检测和掺碱试验分析

Table 2 Result of alcohol positive detection and doped alkali test

样品数	检测时间/月	酒精(72%)阳性/个	占比/%	掺碱试验阳性/个	占比/%
228	10	57	25.0	3	1.3
655	1~5	193	29.5	7	1.1

1 材料与方法

1.1 水牛奶样品

采集云南省主要奶水牛养殖小区、合作社的26户养殖户计228个奶水牛样品,其中136个单样为现场采集的单头奶水牛的乳样,46个混合样1为各养殖户所有奶水牛乳的混合样,46个混合样2为头天晚上及次日挤奶后所有奶样的混合样。每个样品按要求同时采集2份。并对云南省主要奶水牛养殖地送达乳品加工企业的655个水牛奶混合样品进行连续5个月的检测数据统计分析。

1.2 测定指标及方法

按《乳与乳制品检验》(GB 4789.18—2010)法分别对单样、混合样1及混合样2取样,按《乳和乳制品酸度测定》(GB 5413.34—2010,指示剂滴定法)进行酸度的测定,同时用0.04%的溴麝香草酚兰(72%乙醇)进行酒精阳性检测和掺碱试验,并对日粮组成、饲喂模式及胎次和泌乳天数进行普查(见表1)。

2.2 同一季节不同养殖地生鲜水牛乳的滴定酸度的比较及分布

2.2.1 A养殖地生鲜水牛乳的滴定酸度的比较及分布 由图1可知,同一季节相同养殖户的生鲜水牛乳的滴定酸度差异不显著($P>0.05$),而同一季节不同养殖户的生鲜水牛乳的滴定酸度差异显著($P<0.05$),均值最低的为10.6 °T,最高的为13.8 °T。这与不同养殖户的日粮组成及饲喂量有关^[3,10-11]。

由表3可知,同一季节不同来源的生鲜水牛乳的滴定酸度范围为8.9~15.1 °T,其中84.7%为10~13 °T,11.9%大于14 °T,3.4%小于10 °T。

2.2.2 B养殖地生鲜水牛乳的滴定酸度的比较及分布 由图2可知,同一季节同养殖户的生鲜水牛乳的滴定酸度差异

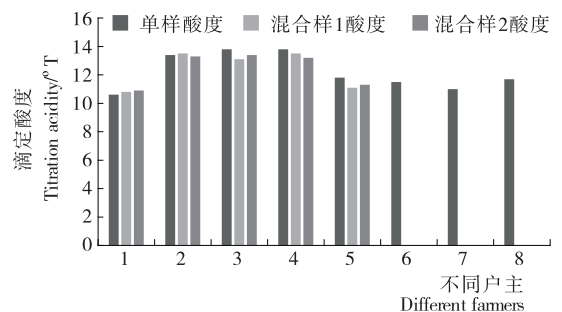


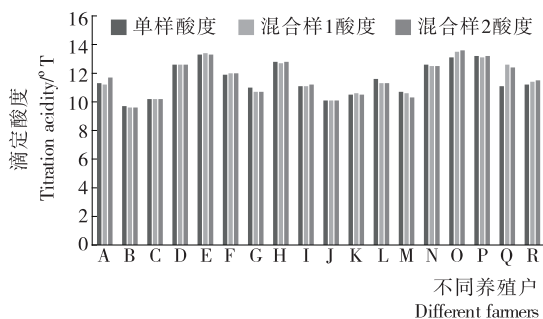
图1 不同生鲜水牛乳滴定酸度的比较

Figure 1 Comparison of titratable acidity in different raw milk of buffalo

表 3 生鲜水牛乳滴定酸度分布情况

Table 3 Distribution of titratable acidity in raw milk of buffalo

户主	<10 °T	10~13 °T	>14 °T	最大值/°T	最小值/°T	平均值/°T
1	2	6	0	10.8	8.9	10.6
2	0	8	2	14.2	10.9	13.4
3	0	7	2	14.7	10.8	13.8
4	0	5	2	15.0	10.9	13.8
5	0	5	1	15.1	10.8	11.8
6	0	7	0	12.4	11.7	11.5
7	0	5	0	11.1	8.9	11.0
8	0	7	0	12.4	11.7	11.5
比例	3.4%	84.7%	11.9%			



A~K; I 养殖小区; L~R; II 养殖小区

图 2 不同生鲜水牛乳滴定酸度的比较

Figure 2 Comparison of titratable acidity in different raw milk of buffalo

不显著($P>0.05$),而同一季节不同养殖户的生鲜水牛乳的滴定酸度差异显著($P<0.05$),均值最低的为 9.6 °T,最高的为 13.6 °T。这与不同养殖户的日粮组成及饲喂量和清洗奶罐的自来水偏碱性有关^[3,12-13]。

由表 4 可知,同一季节不同来源的生鲜水牛乳的滴定酸度范围为 8.6~14.8 °T,其中滴定酸度为 10~13 °T 占 73.8%,大于 14 °T 占 3.6%,小于 10 °T 占 22.6%。

2.3 同养殖地不同月份生鲜水牛乳的滴定酸度的比较及分布

对主要奶水牛养殖地送达乳品加工企业的 655 个水牛奶混合样品进行连续 5 个月的检测结果分析统计。由图 3 可知,不同月份同来源的生鲜水牛乳的滴定酸度差异不显著($P>0.05$),而同月份不同来源的生鲜水牛乳的滴定酸度差异显著($P<0.05$),均值最低的为 11.3 °T,最高的为 13.9 °T。这与不同养殖户的日粮组成及饲喂量和清洗奶罐的自来水偏碱性有关^[3,12-13]。

由图 4.5 可知,同一月份不同来源的生鲜水牛乳的滴定酸度范围为 9.3~16.5 °T,其中滴定酸度为 10~13 °T 占 86.4%,大于 14 °T 占 12.8%,小于 10 °T 占 0.8%。随着温

表 4 生鲜水牛乳滴定酸度分布情况

Table 4 Distribution of titratable acidity in raw milk of buffalo

户主	<10 °T	10~13 °T	>14 °T	最大值/°T	最小值/°T	平均值/°T
1	1	3	0	9.7	12.2	11.1
2	1	5	0	9.2	10.1	9.6
3	1	4	0	9.2	10.9	10.1
4	2	3	0	8.6	13.8	12.7
5	1	3	0	8.7	13.3	13.3
6	1	2	1	9.5	13.0	11.9
7	1	2	0	9.9	12.0	10.9
8	1	2	0	11.7	13.9	12.8
9	1	3	0	9.8	12.8	11.0
10	2	3	0	8.7	10.1	10.1
11	2	2	0	9.5	13.3	10.5
12	1	10	0	9.9	13.6	11.6
13	1	3	0	9.4	12.2	10.8
14	1	4	1	9.9	14.8	12.5
15	0	3	1	9.9	14.4	12.0
16	1	2	0	13.0	13.3	13.2
17	1	3	0	9.6	12.0	11.0
18	0	5	0	10.1	12.8	11.2
比例	22.6%	73.8%	3.6%			

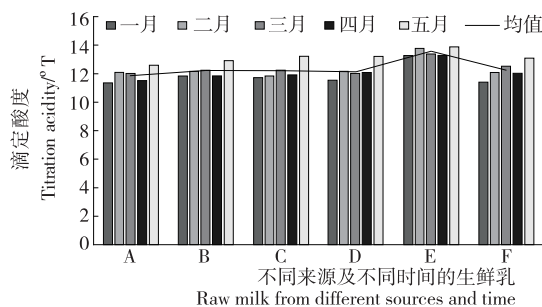


图 3 不同生鲜水牛乳滴定酸度的比较

Figure 3 Comparison of titratable acidity in different raw milk of buffalo

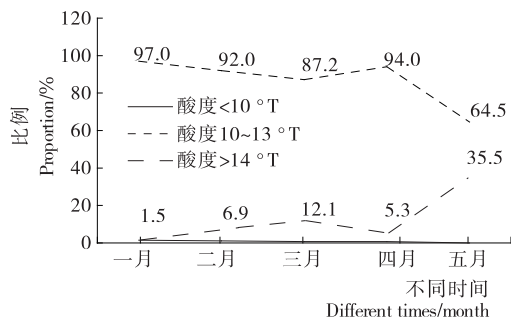


图 4 不同月份生鲜水牛乳滴定酸度的分布

Figure 4 Distribution of titratable acidity in raw milk of buffalo in different months

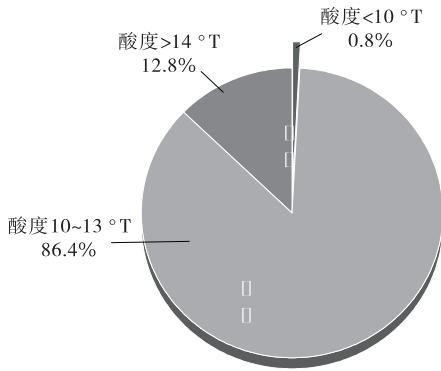


图5 生鲜水牛乳滴定酸度的分布

Figure 5 Distribution of titratable acidity in raw milk of buffalo

度的升高,其滴定酸度增大。

2.4 不同水牛乳的滴定酸度总的分布

由表5可知,同一月份不同来源、不同月份相同来源的生鲜水牛乳的滴定酸度10~13 °T占85.7%,大于14 °T占10.6%,酸度小于10 °T占3.6%。

表5 生鲜水牛乳滴定酸度总分布情况

Table 5 Total distribution of titratable acidity in raw milk of buffalo

来源	<10 °T	10~13 °T	>14 °T	最大值/°T	最小值/°T	平均值/°T
同一月份不同养殖地	27	191	10	15.1	8.6	11.7
同养殖地不同月份	5	566	84	14.4	10.0	12.4
比例, %	3.6	85.7	10.6			

3 结论

云南省主要奶水牛养殖小区、合作社的883个生鲜水牛乳中85.7%的滴定酸度为10~13 °T,下限低于现行的中国GB 19301—2010《食品安全国家标准 生乳》规定的生乳酸度范围(荷斯坦牛乳为12~18 °T)、DBS45/011—2014《食品安全地方标准生水牛乳》规定的酸度(10~18 °T)及RHB 701—2012中国乳制品工业行业规范规定的生水牛乳酸度(13~17 °T)奶水牛业已成为中国南方奶业一个重要的组成部分,对生鲜水牛乳酸度标准的制定刻不容缓。酸度作为判断新鲜度的指标,应多关注其上限,如国外将乳酸值大于0.185%(即21 °T)判断为不新鲜乳,以防止牛奶腐败变质。在生鲜水牛乳国家标准未发布前,当出现低酸度时,在排出于人为添加碱类物质的情况下,建议根据本地区养殖的实际情况,适当放宽下限。

参考文献

[1] MCINERNEY T J. A note on the acidity of fresh milk[J]. Journal of Dairy Science, 1920, 3(3): 227-229.

[2] SILVA T S, NICOLAU E S, REZENDE C S M. Titratable acidity of the milk produced in the state of Goias under federal oversight[J]. Higiene Alimentar, 2015, 29(244/245): 138-143.

[3] SOMMER H H, HART E B. Grading milk by the acid test: influence of acids in the ration on the acidity of milk[J]. Journal of Dairy Science, 1921, 4(1): 7-11.

[4] 中华人民共和国卫生部. GB 19301—2010 食品安全国家标准 生乳[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.

[5] CAULFIELD J W, RIDDELL W H. Some factors influencing the acidity of freshly drawn cows' milk[J]. Journal of Dairy Science, 1936, 19(4): 235-242.

[6] 赵瑞生, 梁茂文, 王呈. 加碱对牛奶酸度影响的研究[J]. 中国奶牛, 2014(6): 29-31.

[7] 顾浩峰, 张富新, 梁蕾. 山羊奶与牛奶和人奶营养成分比较[J]. 食品工业科技, 2012(8): 369-373.

[8] 韩刚, 丁庆波. 中国水牛乳理化性状研究[J]. 中国乳品工业, 1994(2): 50-52.

[9] 孙荣鑫, 蔡永辉, 韩国林. 生鲜牛奶理化性状及其与酒精试验、酸度的关系[J]. 中国奶牛, 2004(6): 50-52.

[10] SCHMIDT K A, STUPAR J, SHIRLEY J E, et al. Factors affecting titratable acidity in raw milk[J]. Dairy Day, 1996(6): 60-62.

[11] DYACHENKO P F. Effect of calcium salts on milk acidity[J]. Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Pishchevaya Tekhnologiya, 1968(3): 80-81.

[12] KABUI K K, ARIMI S M. A determination of raw milk quality and the most suitable microbiological test at the milk collection level in two regions of Kenya[J]. International Journal of Veterinary Science, 2015, 4(2): 55-59.

[13] SOVINSKI A I, CANO F G, RAYMUNDO N K L, et al. Marketing situation and microbiological and physical-chemical evaluation of raw milk sold informally in Cafelândia, Paraná, Brazil[J]. Arquivos De Ciências Veterinárias E Zoologia Da Unipar, 2014, 17(3): 159-163.