

## 专家述评

## 牛奶杀菌和奶制品安全

顾佳升

(上海奶业行业协会,上海 200072)

关键词:食品;乳;乳制品;灭菌;安全管理

近年来我国奶业发展异常迅猛但也存在一些问题,其中一个焦点问题是关于不同的消毒杀菌技术。人类利用牛奶的历史将近万年,但是对牛奶消毒的历史还不到200年。对牛奶热处理加工技术发展历程和奶制品安全控制理念的变化进行客观回顾,将有助于澄清人们的混乱认识,有利于我国奶品市场的健康发展。

## 1 早期的简单加工

人类最初开始利用其它哺乳动物的奶汁所用的方法是纯自然模仿式的:“边吮边食”或“边挤边喝”。这种原始的方法在通常情况下具有一定的安全性但是并不可靠。今天人们已经知道,当奶还在乳房里待挤之时,既可能遭到带菌母体的感染,也可能在挤奶和收集以及储运过程中被各种微生物所污染。尤其随着社会分工的出现,在商业化消费模式下其公共卫生风险大为增加,因为来自健康母体正常乳房的生奶(raw milk),其本身的抗菌系统在常温条件下抑制微生物生长的能力(germicide action)只能维持2 h左右。

于是如何安全饮奶就成了一个问题。16、17世纪时,航行在大西洋上的欧洲远洋轮船上曾经普遍饲养过奶牛,人们以这种方法来满足乘客在长途航行时喝奶之需。但是有一次船上的人们喝了这样的奶后发生了类似今天我们所说的“食物中毒事件”,其中1个婴儿死亡。有个当时在场的人受了极大的震动,他后来发明了现在我们称之为的“甜炼乳(sweetened condensed milk)”——在牛奶中加糖并且加热蒸发脱去部分水,延长了奶的保存期。

马可·波罗在他的游记里记载了13世纪时,成吉思汗精锐骑兵部队配带“糊状奶粉”作为军粮。说骑兵打仗有时不得不连续赶路作战而无时间做饭,士兵们就在马背上用一个皮袋里的水倒向另一个装有“糊状奶粉”的皮袋里,随着马的跑动,片刻之后就能喝了充饥。他还记载说“糊状奶粉”是这样制作的:牛粪作燃料,文火煮沸牛奶使其浓稠,然后去掉浮在表面的“奶皮”(可进一步加工成“奶油”),最后让这样的浓缩牛奶平铺成薄层,在太阳下暴晒干燥

而得。可能这是最原始的部分脱脂奶粉的生产工艺了,以后的“平锅法(dough drying process)”和“滚桶法(drum drying process)”工艺就是由此脱胎演变而来的。第一次世界大战前后,为解决士兵们的喝奶,脱脂奶粉和无水奶油(butteroil)的产量剧增,就是为了能够使产品延长保存期达5、6年甚至10年之久。

实践证明,这些早期的简单加工方法在当时具有一定的作用,但是效果并不理想,一方面缺乏安全性保证,另一方面口味不好。今天我们知道其中的原因主要是因为奶中天然营养物质的大多数对热非常敏感,例如生物效价很高的乳清蛋白、具有免疫功能的蛋白抗体、部分维生素以及一些可溶性矿物质等,它们本身的结构或存在的状态因受热而发生变化,而且这些物质相互反应的结果往往还会产生某些新的不安全物质例如羟甲基糠醛等,这也是不应直接煮沸牛奶的原因。

## 2 近代的加工技术

近百年来人们研究采用超声波、微波、高压、辐照等多种手段来消毒牛奶,但实际得到应用的还仅是“热处理”一种方法。至于科学的热处理牛奶加工技术的开发,则始于19世纪中期微生物学奠基人路易·巴斯德(Louis Pasteur)先生发现了牛奶里存在着微生物之时。

他发现加热既可以杀伤杀灭微生物的活力同时也会破坏牛奶的风味,因此他创立的杀菌公式是:63℃,保持30 min。目的是既保证杀灭奶中所有的致病菌以保证饮用安全,又能够最大程度地保留牛奶的固有风味和感官。巴斯德当时采用的设备是夹套杀菌锅(jacketed processing tank),生产是间歇式(batch)的。

20世纪30年代有人提出了连续式(continuous)加工思路,40年代带有冷热牛奶热量交换回收(regeneration)的“三段式消毒器(板片/套管)”开始在奶业中得到了应用;差不多同时“在线的(on line)”脂肪均质机(homogenizer)和“原地清洗装置(Cleaning in the Place, CIP)”也得到了开发;以后又结合自动控制技术的发展,在保温段装上了测温传感器来控

制自动转向回流阀(divert valve)。此时,新的巴氏消毒法,即 72 /15s 的连续式巴氏消毒杀菌工艺趋向成熟并得到普遍认同。为了加以区别,巴斯德当年提出的杀菌工艺被称之为“低温长时(LTLT)巴氏消毒法”,而新工艺则被称为“高温短时(HIST)巴氏消毒法”;产品都被称为“巴氏消毒奶”(pasteurized milk),国外也统称为鲜奶(fresh milk)。后来更有人做了深入的研究,得出了一系列的不同温度和时间组合,例如今天国际上公认的 90 /0.5s、94 /0.1s、96 /0.05s、100 /0.01s等,它们也等效地属于“巴氏消毒法”,但由于保温时间均在1 s以下,传统的流量流速控制原理无法达到所需的时间控制精度,所以都借用“蒸汽注入奶料(injection)”或“奶料喷入蒸汽(infusion)”的直接式加热时形成的“闪蒸(flash vaporization)”现象来精确控制保温时间,因而享有另一个共有的名称“高热瞬时巴氏消毒法(higher heat shorter time pasteurizing, HHST)”。

我们今天比巴斯德时代的人更清楚、更具体地知道,经过巴氏消毒处理后牛奶中所残留的微生物主要是耐热的非致病菌,某些酶的活性还未能完全钝化(inactivation),经过一定时间后还会在保存期内继续活动使产品变质。因此经过巴氏消毒处理的产品一般都不必进行昂贵的无菌灌装(aseptic filling),然而要小心防止产品的“二次污染”(post-processing contamination, PPC),以“大肠菌群最近似数”(most probable number, MPN)为指标所表达的控制值不得超过极限。因此即使在食品冷链(4~10℃)条件下,成品保质期也只有数天。

如何进一步在巴斯德的基础上降低牛奶的保存条件,成了奶业科技追求的目标。在第二次世界大战时,有人借鉴罐头食品高压灭菌工艺,开发了不需冷藏,常温下保存期达12月之久的“一步”(in bottle)或“两步法”(two-steps)的“保持灭菌液态奶”(holding sterilized milk),当时主要提供给部队在战争场合使用。可惜市场并不看好,主要是因为高温高压条件下杀菌,无法避免乳蛋白质的变性(denaturation)和深度“梅拉德褐变(Maillard browning)”的发生。

### 3 现代的技术发展

虽然市场并不看好“保持法灭菌奶”,但是却引起了部分研究人员的兴趣。在 Morr、Stumbo 和 Webb 以及 Damicz 等一大批研究者分别研究的基础上,至上世纪 60 年代实现了牛奶热处理两个基础理论的突破。

第一个是牛奶蛋白质体系热稳定性的动力学原理。以前人们认为,牛奶中的乳蛋白质含量为 3.2 %

左右,常温条件下绝大部分以胶体状态稳定地分散在奶液里。其中约占 20 %左右的是胶体颗粒较小、对热最为敏感的乳清蛋白(whey protein),临界变性温度为 74℃,其余主要是胶体颗粒较大、对热相对稳定的酪蛋白(casein),变性温度为 100℃。因此对牛奶进行热处理时,如果需要兼顾到蛋白质的变性(denaturation)所派生的问题,这是一个必须要注意的条件。但是新的研究发现的一系列新的实验事实表明,如果牛奶先经过 78~90℃ 并保持数分钟时间的热处理,然后再升温,即使达到 150℃ 以上并维持数秒,牛奶的整个蛋白质胶体体系也可以不产生沉淀而且是稳定的。这是一个全新的牛奶蛋白质体系热稳定性的动力学原理。

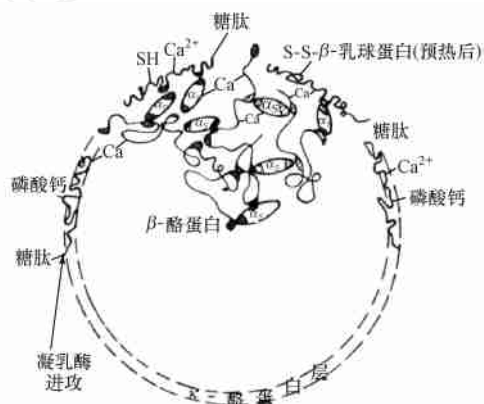


图 1 酪蛋白的结构——Payens 的模型

乳清蛋白颗粒在 74℃ 温度附近时逐步发生变性,如果控制条件得当,适当变性的乳清蛋白小颗粒会粘附到尚未开始变性的酪蛋白大颗粒表面——酪蛋白的特定点上(参见附图)。使整个牛奶的蛋白质体系胶体状态的稳定性大大提高,能够经受高达 150℃ 的瞬间高温;同时也有减少因高强度热处理导致蛋白质空间结构变化、使内部巯基(-SH)等化学功能基团外翻、或蛋白质与乳糖相互作用而产生的异味和不良物质的效果。为高温处理牛奶提供了一种可能性。

第二个是不同热处理温度变化率所引发的杀菌作用和化学反应两种效应的变化率差异原理。以前人们只了解加热既可以杀灭牛奶中的微生物,又不可避免地引起牛奶里营养物质的化学反应。也由于在当时,准确地控制温度相对于控制时间来说,要容易得多,因此很自然地主要限制了加热温度。在 20 世纪 50 年代中期,有些英国的科学家受到当时化学和微生物学实践和理论的启发,打破了这一思维定势。他们开始假设,如果热处理温度发生变化而保温时间不变,或者温度保持不变而保温时间发生变化,则必然同时引起杀灭细菌的速度和牛奶成分相

互间发生化学反应速度的变化,但是这两种速度变化的程度可能是不同的,即其加速度可能是不同的。通过大量的实验,到60年代初期,欧美的奶业科研界开始形成了共识:总趋势是温度少许下降,则杀菌速度的下降要大于化学反应速度的下降;如果温度少许上升,则杀菌速度的上升也会大于化学反应速度的上升;显然提高温度缩短保温时间是追求的方向。为高温处理牛奶确定了一个优先方向的原则。

于是,20世纪中期,超高温瞬间灭菌(UHT)技术随同直接加热法和间接加热法设备的成熟而进入了商业应用。瑞典的Alfa-laval公司、丹麦的Paash & Silkeborg等公司开发的直接法设备由于当时生产食用级蒸汽和耐压设备的成本较高,推广遇到了困难;而由荷兰斯托克(Stork Brabant B.V.)公司、英国APV公司等开发的间接法加热的套管式灭菌器,在20世纪70-90年代的竞争中获得了商业上的成功。

作为一项配套技术,即如何实现商业化的无菌灌装(aseptic filling),当时瑞典的利乐(Tetra Pak)公司和法国的百利(Prepak)公司以及其它机构,差不多同时对这个全新的包装领域开始了研究,也都得到了成功。于是在上世纪80年代初,国际奶业联合会(IDF)颁布了一系列有关UHT技术和产品的文件(例如1981年第130、133号《技术公告》等),标志着这一新技术的最终成熟。

值得指出的是,IDF在定义常温下保质期至少为六个月的UHT产品时提了两个方面的技术要求,一是从“罐头食品”卫生学引进的“商业无菌”概念,这已为我国奶业普遍接受并写入了国家标准。另一个是理化方面的“改良的浊度鉴定”(modified turbidity test),至今国内讨论得还不多。这个指标其实是为了防止过度加热破坏牛奶的营养成分(heat damage of consumption milk)和可能产生新的不明物质而设定的。鉴定的客观结果告诉我们,经UHT技术处理的牛奶,蛋白质的变性程度必须控制在巴氏消毒奶和保持法灭菌奶两者之间的一个适当的位置上。值得重视的是人们关注的重点开始从单一的生物危害趋向同时关注因杀菌而可能导入的化学危害了。在20世纪90年代之后,国际标准化组织(ISO)鉴于奶制品的安全性,针对这个问题接连发布了好几个检验方法标准(例如No.175/1995《Milk/Determination of lactulose content/Enzymatic method》等,应引起我国奶业的关注。

上述定义本身表明了:UHT技术是对稍前的保持法灭菌技术的一次创新,其品质有了相当的改善。人们看重的是产品可以摆脱“冷链”的约束而方便地保存牛奶;但是另一方面,从产品的色、香、味和营养

保留以及不明物质的产生来看,与巴氏消毒奶相比还是明显不同的(详见表1)。因此在成熟的奶品市场里很难争得大的份额,只是在缺奶和冷链不普及的地方,以及某些“快节奏”生活的特殊场合,才受到青睐,可能我国社会对此需要提高认识,才能促进我国奶业的健康发展。

针对UHT产品的不尽如人意处,奶业科技人员依然在不断研究并且有了最新的进展。这就是被国外同行誉为“新一代消毒奶”的“延长保存期奶”(extended shelf-life milk,ESL)。它是使用传热速度要快于间接加热法100倍左右的直接加热法,在0.2s时间内迅速将生奶的温度自75℃提升到杀菌所需温度133℃。快速升温也不利于营养物质发生化学反应;在精确地控制保温时间0.5s之后,紧接着利用“闪蒸”手段,即释放压力使奶温在0.2s内迅速下降到75℃,同时蒸发掉原先由高温高压蒸汽带入到奶中的水分。

据Perkin在1970年的研究报道,在同样条件下,直接加热法处理的牛奶的保质期,可以是间接法的2倍。在应用ESL时,如果要控制奶的营养保留程度与巴氏杀菌奶相当的话,则对微生物的杀灭程度可以比巴氏杀菌奶更为彻底;虽未达到灭菌程度,但在同样的冷链条件下可以延长产品的保质期,一般为20~45d;显著降低了杀菌引起的化学反应。市场对此寄予期望。

IDF在2002年专题讨论了有关ESL产品技术,标志着又一个新技术即将诞生。在此之前,直接加热法在奶粉生产的领域里已经得到应用并取得了良好的效果。由于物料在整个加工过程中的受热强度低,体现在最终产品奶粉的功能性指标明显得到提高,其根本原因是乳蛋白质变性程度得到了有效控制,就是商业上称之为“低温奶粉”的高端产品。进入21世纪后,几乎所有国外生产的配方(formulary)奶粉(尤其是婴儿奶粉)的生产线(不包括设在中国境内的),都已经改造为直接加热法了,而且所用的水蒸汽大多利用浓缩牛奶时来自于牛奶本身的“二次蒸汽”,经“热泵”升温后回用。既避免了水处理的麻烦,又节省了能源,可惜的是我国至今尚无此类技术的应用。

在世纪之交时,国外的研究者为了进一步探究牛奶热处理技术深层次的一些问题,对在不同温度/时间组合下处理的牛奶,从杀灭微生物、化学反应和钝化酶活性等几个方面进行了研究,现将笔者收集到的一些数据罗列成表1,意在表明主要的热杀菌技术的不同效果。

表 1 不同热处理方法的效果对照表

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
对照项目	72 /15 " 巴氏法	85 /15 " 巴氏法	130 /15 " 超巴氏法 <sup>a</sup>	133 /0.5 " 直接法 ESL	137 /4 " 间接法 UHT	140 /1 " 间接法 UHT	140 /1 " 直接法 UHT	145 /2 " 直接法 UHT	120 /600 " 保持法	120 /900 " 保持法
微生物的杀灭										
肉毒梭状芽孢杆菌 F 值 <sup>b</sup> (min)	0.00	0.00	2.38	0.14	8.03	10.44	1.33	8.28	7.88	11.77
化学变化										
总 - - 乳球蛋白 变性(%)	0.48	12.77	91.67	10.48	95.66	95.64	21.70	40.42	99.91	99.96
- 乳球蛋白 A 变性(%)	0.43	10.85	89.80	9.32	94.80	94.54	19.82	37.86	99.89	99.95
- 乳球蛋白 B 变性(%)	0.48	14.28	92.97	11.47	96.56	96.37	23.20	42.32	99.93	99.97
- 乳球蛋白 变性(%)	0.32	4.35	45.34	1.59	61.86	60.95	3.96	9.40	99.96	100.00
细胞溶素 损失(%)	0.00	0.01	0.38	0.01	0.63	0.63	0.04	0.10	4.28	6.20
维生素 B1 损失(%)	0.02	0.05	1.84	0.06	3.07	3.06	0.18	0.50	17.90	24.37
乳果糖(直接) (mg/kg)				7.00			10.37	22.07		
乳果糖(间接) (mg/kg)	0.79	2.25	125.11		200.27	195.19			1248.24	1846.91
糠胺酸(呋喃素) (mg/L)	0.20	0.50	15.71	0.54	26.27	26.09	1.46	3.90	186.98	276.18
羟甲基糠醛 (umol/L)	0.01	0.04	3.95	0.14	7.15	7.33	0.49	1.53	40.54	60.10
酶/蛋白酶 (%失活)	0.19	0.55	24.42	0.93	38.35	38.54	2.90	8.13	95.65	99.03

注：b F 值可作为验证灭菌可靠性的参数。

表中 10 种不同的热处理过程参数(温度和时间)：

- No. 1: [5 -16 " -72 -15 " -72 -20 " -5 ]
- No. 2: [5 -18 " -85 -15 " -85 -20 " -5 ]
- No. 3: [5 -18 " -85 -22 " -130 -15 " -130 -30 " -25 ], a 为流行在我国的不规范典型工艺。
- No. 4: [5 -18 " -75 -0.2 " -133 -0.5 " -133 -0.2 " -75 -18 " -8 ]
- No. 5: [5 -18 " -75 -4 " -90 -30 " -90 -15 " -110 -20 " -137 -4 " -137 -13 " -127 -22 " -25 ]
- No. 6: [5 -18 " -75 -4 " -90 -30 " -90 -15 " -110 -20 " -140 -1 " -140 -13 " -127 -22 " -25 ]
- No. 7: [5 -18 " -75 -0.2 " -140 -1 " -140 -0.2 " -75 -18 " -8 ]
- No. 8: [5 -18 " -75 -0.2 " -145 -2 " -145 -0.2 " -75 -18 " -8 ]
- No. 9: [5 -18 " -80 -60 " -120 -600 " -120 -60 " -30 ]
- No. 10: [5 -18 " -80 -60 " -120 -900 " -120 -60 " -30 ]

此表根据 Jøern Stistrop 提供的数据整理

[ 收稿日期 :2008 - 03 - 31 ]

中图分类号 :R15 ; TS252. 2 ; TS252. 5      文献标识码 :A      文章编号 :1004 - 8456(2008)03 - 0193 - 04

消息(一)

2007 年 5 月 ,第 19 届俄罗斯“人类与药物”国家大会上一份通报指出 ,人类机体上生活着 1~3 公斤的细菌。在人类的皮肤上居住着多种细菌 ,而微生物数量则是人类细胞总数的 10 倍。在这些微生物中 ,既有致病菌 ,又有人类生存所必须的有益菌。例如 ,负责保证肠道菌群正常的细菌就是保护机体不被感染的必需因素。人们罹患多种疾病的原因往往是由于有益菌和有害菌之间的平衡被打破。这种平衡的破坏可以成为炎性过程的开始 ,同样也会导致患病。