

DOI: 10.12161/j.issn.1005-6521.2024.07.019

奶渣酪蛋白酸钙的制备及在植脂末中的应用

许涌捷¹, 刘卫震¹, 袁延佩¹, 王冠华^{2*}, 伍昌军³, 隋文杰^{1*}

(1. 天津科技大学 食品营养与安全国家重点实验室, 食品科学与工程学院, 天津 300457; 2. 天津科技大学 轻工科学与工程学院, 天津 300457; 3. 湖北百特威生物科技有限公司, 湖北 仙桃 433099)

摘要: 以奶渣酪蛋白为原料, 制备的酪蛋白酸钙中钙含量为指标, 采用单因素试验, 确定奶渣酪蛋白酸钙的生产工艺, 对奶渣酪蛋白酸钙的理化性质进行测定, 以奶渣酪蛋白酸钙作为乳化剂制备植脂末, 并与奶渣酪蛋白酸钠及市售酪蛋白酸钙制备的植脂末进行对比, 通过测定其粒径和 ζ -电位探究植脂末的稳定性。结果表明: 溶液 pH 值为 7, 料液浓度为 1.00%, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加量为 1.6% 时, 奶渣酪蛋白酸钙中蛋白质含量为 93.76%, 钙含量为 1.35%; 奶渣酪蛋白酸钙具有优异的乳化能力, 乳化液稳定性可达到 70% 以上, 起泡能力高于奶渣酪蛋白酸钠; 由奶渣酪蛋白酸钙制备的植脂末平均粒径最小, 电位绝对值最大, 稳定性最好, 并且随储藏时间的延长, 粒径和 ζ -电位变化最小, 储藏稳定性最好。

关键词: 酪蛋白酸钙; 钙含量; 乳化液稳定系数; 起泡性; 植脂末

Preparation of Calcium Caseinate from Milk Residues and Its Application in Non-dairy Creamer

XU Yongjie¹, LIU Weizhen¹, YUAN Yanpei¹, WANG Guanhu^{2*}, WU Changjun³, SUI Wenjie^{1*}

(1. State Key Laboratory of Food Nutrition and Safety, College of Food Science and Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China; 2. College of Light Industry Science and Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China; 3. Hubei Bestway Biotechnology Co., Ltd., Xiantao 433099, Hubei, China)

Abstract: With milk casein as raw material and calcium content in prepared calcium caseinate as index, single factor test was carried out to determine the production technology of calcium caseinate from milk residue, and the physical and chemical properties of the calcium caseinate were measured. Non-dairy creamer was prepared using the calcium caseinate as emulsifier and compared with those prepared by sodium caseinate from milk residues and commercially available calcium caseinate. The stability of the non-dairy creamer was investigated by measuring its particle size and ζ -potential. The results showed that the protein content of calcium caseinate from milk residues was 93.76% and the calcium content was 1.35% under the solution pH7, 1% feed liquid and 1.6% $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Calcium caseinate from milk residues had excellent emulsifying ability, with the stability of the emulsion reaching more than 70% and having higher foaming power than sodium caseinate from milk residues. Non-dairy creamer prepared by calcium caseinate from milk residues had the smallest mean particle size, the largest absolute potential, and the optimal stability, and with the extension of storage time, there were least changes in its particle size and ζ -potential as well as optimal storage stability.

Key words: calcium caseinate; calcium content; end system identifier; foamability; non-dairy creamer

引文格式:

许涌捷, 刘卫震, 袁延佩, 等. 奶渣酪蛋白酸钙的制备及在植脂末中的应用[J]. 食品研究与开发, 2024, 45(7): 133-141.
XU Yongjie, LIU Weizhen, YUAN Yanpei, et al. Preparation of Calcium Caseinate from Milk Residues and Its Application in Non-dairy Creamer[J]. Food Research and Development, 2024, 45(7): 133-141.

奶渣是牦牛乳提取酥油后留下的一种副产物, 由 提制酥油后的脱脂乳经加热后凝固沉淀、过滤、晒干制

基金项目: 天津市青年人才托举工程(TJSQNTJ-2020-05)

作者简介: 许涌捷(1998—), 女(汉), 硕士研究生, 研究方向: 食品添加剂与功能配料。

*通信作者: 隋文杰(1988—), 女(汉), 副教授, 博士, 研究方向: 食品添加剂与功能配料绿色制造。

得,呈淡黄色块状^[1-2]。奶渣作为一种副产品,产量高并且价格低,营养丰富,富含蛋白质、乳糖、矿物质及多种维生素^[3-4]。目前,奶渣相关产品的开发有限,奶渣的利用附加值较低。

酪蛋白酸钙是一种较好的补钙物质,其中钙离子与酪蛋白中丝氨酸的磷酸残基稳定结合^[5],可以被人体更好地吸收利用,并且含有丰富的赖氨酸^[6]。一般纯度较低的酪蛋白酸钙产品主要用于工业制造,如造纸工业、皮革工业、乳胶工业等^[7];而纯度较高的酪蛋白酸钙因具有特定的功能性质,如增稠性、乳化性、起泡性等,故可应用于食品加工中^[8]。目前,酪蛋白酸钙的制备主要以牛奶酪蛋白为原料,国内外鲜有以奶渣为原料的制备实例,并且缺乏对酪蛋白酸钙的理化性质及其乳化性的研究和相关应用实例的报道。因此,本文以奶渣为原料,探究奶渣酪蛋白酸钙制备的条件、理化性质和以其作为乳化剂制备植脂末产品的稳定性,旨在为食品工业开发成本低、乳化性好的植脂末产品提供依据。

1 材料与方 法

1.1 材料与仪器

奶渣:四川甘孜藏族自治州理塘县;酪蛋白酸钙:市售;谷氨酰胺转氨酶(120 U/g):江苏一鸣生物股份有限公司;椰子油:文昌纯椰食品有限公司;葡萄糖浆:亿隆生物科技有限公司;十二烷基硫酸钠(sodium lauryl sulfate, SDS)、8-苯胺-1-萘磺酸(8-anilino-1-naphthalenesulfonic acid, ANS)、邻苯二甲醛、Tris-甘氨酸:北京索莱宝科技有限公司;Tris-盐酸缓冲溶液:国药集团化学试剂有限公司。以上试剂均为分析纯。

高速离心机(H1850):湖南湘仪有限公司;凯氏定氮仪(Kjeltec):福特(中国)有限公司;高压均质机(AH-BASIC):安拓思纳米技术(苏州)有限公司;紫外分光光度计(UV-6100型):美国尼高利仪器公司;激光粒度分析仪(C型):美国 Sequoia Scientific 公司。

1.2 奶渣酪蛋白酸钙的制备

参考许涌捷等^[9]的方法,通过脱脂、碱溶酸沉从奶渣中提取酪蛋白,将奶渣酪蛋白与蒸馏水按照一定比例混合,不断搅拌,水浴加热至 43 °C,缓慢加入浓氨水至奶渣酪蛋白溶解,然后加入 Ca(OH)₂悬浊液搅拌,2 h 后过滤除去不溶解的奶渣酪蛋白,最后经过干燥得到奶渣酪蛋白酸钙。

1.3 单因素试验

以 pH 值、料液浓度及 Ca(OH)₂添加量为因素,以钙含量为指标,分别进行单因素试验。探究溶液 pH 值(6.0、6.5、7.0、7.5、8.0)、料液浓度(0.50%、0.75%、1.00%、1.50%、2.00%)、Ca(OH)₂添加量(1.0%、1.2%、1.6%、2.0%、2.4%)对奶渣酪蛋白酸钙中钙含量的

影响。

1.4 奶渣酪蛋白酸钙理化性质的测定

1.4.1 奶渣酪蛋白酸钙基本组分的测定

粗蛋白的测定参照 GB 5009.5—2016《食品安全国家标准 食品中蛋白质的测定》;粗脂肪的测定参照 GB 5009.6—2016《食品安全国家标准 食品中脂肪的测定》;乳糖的测定参照 GB 5009.8—2016《食品安全国家标准 食品中果糖、葡萄糖、蔗糖、麦芽糖、乳糖的测定》;水分的测定参照 GB 5009.3—2016《食品安全国家标准 食品中水分的测定》;灰分的测定参照 GB 5009.4—2016《食品安全国家标准 食品中灰分的测定》;钙含量的测定参照 GB 5009.268—2016《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》。

1.4.2 奶渣酪蛋白酸钙乳化性的测定

参考 Nishimura 等^[10]的方法并稍作改动,取 5 mL 花生油与 15 mL 待测样品溶液,混合后均质 2 min,取均质后的液体 100 μL,其余液体静置 10 min,在静置前后的液体中加入 0.1% SDS 溶液稀释,并在 500 nm 下测定吸光度。静置前后的液体吸光度分别记为 A₀和 A₁,样品乳化活力指数(emulsification activity index, EAI)和乳化液稳定系数(end system identifier, ESI)计算公式如下。

$$X = \frac{2 \times 2.303A \times N \times 10^{-4}}{\Phi LC}$$
$$Y = \frac{A_1}{A_0} \times 100$$

式中: X 为乳化活力指数; A 为样品在 500 nm 下的吸光度; C 为样品的浓度, g/mL; L 为比色杯直径, 1 cm; N 为稀释倍数; Φ 为油相体积分数; Y 为乳化液稳定系数, %; A₀为静置前液体吸光度; A₁为静置后液体吸光度。

1.4.3 奶渣酪蛋白酸钙交联度的测定

参考闫爽等^[11]的方法并稍作修改,称取 2 g 谷氨酰胺转氨酶溶于水中,定容至 50 mL 容量瓶中,在 37 °C 下保温 30 min。取 20 mL 浓度为 5 mg/mL 的样品溶液,添加 3 mL 谷氨酰胺转氨酶溶液,在 47 °C 的恒温水浴中反应 120 min。反应结束后,在 85 °C 的水中灭活 5 min 后,稀释至 0.5 mg/mL。分别取 2 mL 交联前后的样品溶液,各加入 2 mL 邻苯二甲醛溶液,静置反应 2 min 后,在 336 nm 下测定吸光度,稀释至 0.5 mg/mL。依据公式计算样品中游离氨基的含量和交联度。

$$V = \frac{A_1 + 0.0071}{25.066C}$$
$$N = \frac{M_1 - M_2}{M_1}$$

式中: V 为游离氨基酸含量, μg/mg; A₁ 为样品的吸光度; C 为样品的浓度, mg/mL; N 为交联度, %; M₁ 为样品交联前游离氨基含量, μg/mg; M₂ 为样品交联后游离

氨基含量, $\mu\text{g}/\text{mg}$ 。

1.4.4 奶渣酪蛋白酸钙起泡性和泡沫稳定性的测定

参考 Wang 等^[12]的方法测定起泡性,测定 3 种样品的起泡性。取 1 g 奶渣酪蛋白酸钙,加入 100 mL 蒸馏水,在搅拌机中搅拌 1 min,出现大量泡沫,将搅拌后的溶液移入 200 mL 量筒中,泡沫体积记为 V_0 ,随后放置 30 min,再次记录泡沫体积,记为 V_1 。起泡性($W, \%$)和泡沫稳定性($S, \%$)的计算公式如下。

$$W = \frac{V_0}{V} \times 100$$

$$S = \frac{V_1}{V_0} \times 100$$

式中: V 为液体总体积, mL; V_0 为泡沫所占的体积, mL; V_1 为泡沫的残留体积, mL。

1.5 植脂末的制备

参考王涛等^[13]的方法并稍作修改,分别以市售酪蛋白酸钙、奶渣酪蛋白酸钙、实验室自制奶渣酪蛋白酸钠为原料,加入椰子油、葡萄糖浆和去离子水,搅拌后经过高压均质机均质,最后进行冷冻干燥。奶渣酪蛋白酸钙、市售酪蛋白酸钙和奶渣酪蛋白酸钠制备的植脂末,分别命名为植脂末 1、植脂末 2 和植脂末 3。

1.6 植脂末特性测定

1.6.1 贮藏稳定性测定

参考 Zhang 等^[14]的方法测定植脂末的粒径和 ζ -电位,考察贮藏时间对植脂末稳定性的影响。将制备的植脂末溶于水中,配制植脂末溶液,分别测定样品于 4 °C 条件下放置 0、6、12、24 h 后的粒径和 ζ -电位。

1.6.2 pH 稳定性测定

参考 Zhang 等^[14]的方法测定植脂末的粒径和 ζ -电位,考察 pH 值对植脂末稳定性的影响。将制备的植脂末溶于水中,配制植脂末溶液,取等量的植脂末溶液,分别调节 pH 值至 2、4、9,用激光粒度分析仪分别测定植脂末溶液在不同 pH 值下的粒径及 ζ -电位。

1.6.3 温度稳定性测定

参考 Zhang 等^[14]的方法测定植脂末的粒径和 ζ -电位,考察温度对植脂末稳定性的影响。将制备的植脂末溶于水中,配制植脂末溶液,分别调整溶液的温度为 4、25、45 °C,采用激光粒度分析仪分别测定植脂末溶液在不同温度下的粒径及 ζ -电位。

1.7 数据处理

所有试验均重复 3 次,试验数据采用 SPSS 22.0 软件的方差分析进行显著性分析,利用 Origin Pro 9.0 进行制图。

2 结果与分析

2.1 奶渣酪蛋白酸钙制备单因素试验结果

酪蛋白单体组分含有多个磷酸丝氨酸残基的磷酸

基团,可与钙离子结合^[5],通过加入氨水使氨根离子与酪蛋白形成水溶性盐,然后再加入碱性较强的氢氧化钙进行反应,形成酪蛋白酸钙,同时保证了钙离子与酪蛋白的充分结合,提高了钙的结合率。

2.1.1 溶液 pH 值对奶渣酪蛋白酸钙中钙含量的影响

奶渣酪蛋白酸钙制备时, pH 值对奶渣酪蛋白酸钙中钙含量的影响见图 1。

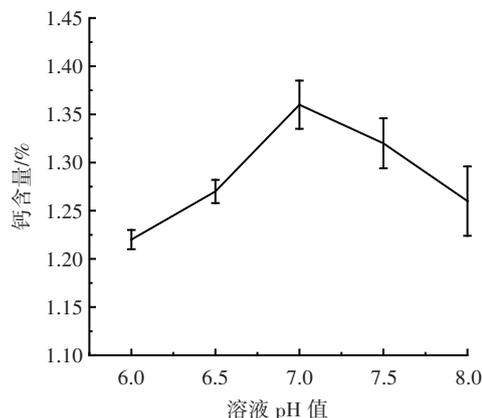


图 1 溶液 pH 值对钙含量的影响

Fig. 1 Effect of solution pH on calcium content

由图 1 可知,当 pH 值为 7.0 时,奶渣酪蛋白酸钙中的钙含量最高,随着 pH 值升高或降低均会造成钙含量的损失,这可能是由于酸性条件下酪蛋白溶解度降低,而在碱性条件下,由于羧酸盐与质子化氨基的静电作用以及酪氨酸的羟基与羧基之间的氢键结合使得蛋白质的三级结构消失,降低了酪蛋白的稳定性^[15],从而不利于钙离子与酪蛋白的结合,因此溶液 pH 值选择 7.0。此结果与葛静微等^[7]探究 pH 值对酪蛋白酸钙中钙含量影响的研究结果一致。

2.1.2 酪蛋白料液浓度对奶渣酪蛋白酸钙中钙含量的影响

酪蛋白料液浓度对奶渣酪蛋白酸钙中钙含量的影响见图 2。

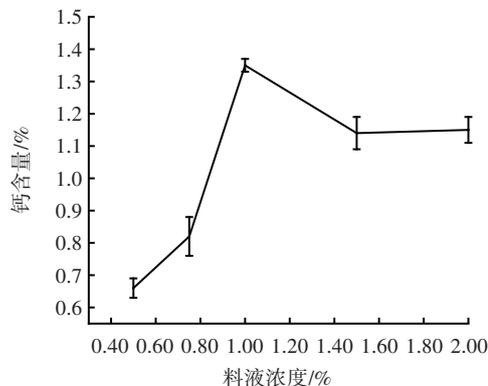


图 2 料液浓度对钙含量的影响

Fig. 2 Effect of feed solution concentration on calcium content

由图 2 可知,料液浓度为 0.50%~1.00% 时,奶渣酪蛋白酸钙中的钙含量逐渐增加,料液浓度为 1.00%

时,奶渣酪蛋白酸钙中的钙含量最高,料液浓度大于1.00%时,钙含量逐渐降低。这可能是由于料液浓度过高时,会使原料的黏稠度过高,不利于其与钙离子结合^[7],因此料液浓度选择1.00%。

2.1.3 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加量对奶渣酪蛋白酸钙中钙含量的影响

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加量对奶渣酪蛋白酸钙中钙含量的影响见图3。

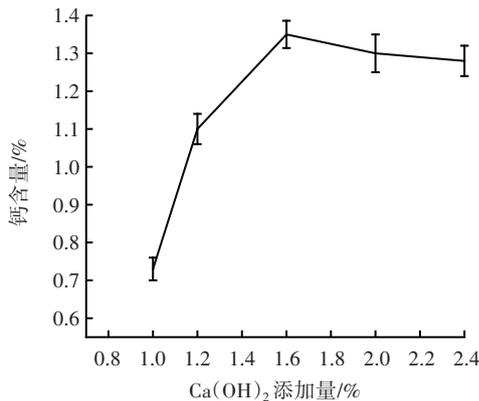


图3 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加量对钙含量的影响

Fig.3 Effect of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ addition on calcium content

由图3可知,随着 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加量的增加,酪蛋白酸钙中钙含量呈先升高后降低的趋势。当 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加到一定量时,钙离子与酪蛋白结合达到饱和状态,当 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加量为1.6%时,酪蛋白酸钙中的钙含量最高,达到1.35%,这与葛静微等^[7]探究 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 对酪蛋白酸钙中钙含量影响的研究结果一致。

2.2 奶渣酪蛋白酸钙理化性质的测定结果

2.2.1 奶渣酪蛋白酸钙基本组分测定结果

奶渣酪蛋白酸钙基本组分测定结果见表1。

表1 奶渣酪蛋白酸钙基本组分

Table 1 Basic components of calcium caseinate from milk

名称	residues				
	粗蛋白含量/%	水分含量/%	乳糖含量/%	粗脂肪含量/%	钙含量/%
奶渣	64.09±0.85 ^c	8.54±0.31 ^a	6.30±0.31 ^a	9.36±0.63 ^a	-
奶渣酪蛋白	91.41±0.75 ^b	1.34±0.16 ^c	1.50±0.41 ^b	1.46±0.43 ^b	-
奶渣酪蛋白酸钙	93.76±0.65 ^a	2.89±0.21 ^b	-	1.37±0.25 ^b	1.35±0.18 ^a
市售酪蛋白酸钙	91.92±0.81 ^b	2.27±0.61 ^b	-	0.94±0.06 ^c	1.18±0.15 ^b

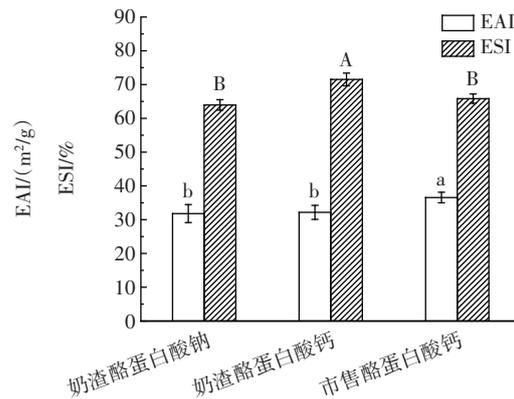
注:同列不同小写字母表示差异显著($P<0.05$);-表示未检出。

由表1可知,奶渣各组分中含量最高的为粗蛋白,为64.09%。由奶渣制备的酪蛋白和酪蛋白酸钙中的粗蛋白含量均较高,分别达到91.41%和93.76%,奶渣酪蛋白酸钙未检出乳糖,奶渣酪蛋白酸钙中的粗脂肪含量

低于奶渣酪蛋白,为1.37%,乳糖未检测出,钙含量为1.35%,奶渣酪蛋白酸钙的粗蛋白含量和钙含量均高于市售酪蛋白酸钙,因此由奶渣酪蛋白制备的酪蛋白酸钙粗蛋白含量高、纯度较高。

2.2.2 奶渣酪蛋白酸钙乳化性分析

蛋白质的乳化性质是指能使油和水形成稳定乳液的性质^[16]。由于酪蛋白分子具有亲水基和亲油基,在油水混合液中,酪蛋白的疏水部分偏向脂质,亲水部分朝向水相,使表面张力降低,油水混合液形成稳定的体系^[17-18]。奶渣酪蛋白酸钠、奶渣酪蛋白酸钙和市售酪蛋白酸钙的乳化性见图4。



不同大写字母表示 ESI 差异显著($P<0.05$);不同小写字母表示 EAI 差异显著($P<0.05$)。

图4 奶渣酪蛋白酸钠、奶渣酪蛋白酸钙和市售酪蛋白酸钙的乳化性
Fig.4 Emulsifying properties of sodium caseinate and calcium caseinate from milk residues as well as commercially available calcium caseinate

由图4可知,由奶渣酪蛋白制备的酪蛋白酸钙具有优异的乳化能力,ESI高于奶渣酪蛋白酸钠和市售酪蛋白酸钙,ESI达到70%以上。这可能是由于酪蛋白与钙离子结合,形成更稳定的胶束体系,并且由于奶渣加工过程的影响,奶渣酪蛋白的二级结构稳定性相较于市售酪蛋白增强^[9],蛋白分子使得油-水界面稳定的时间延长,使得乳液在一定时间内保持其结构和状态的能力提高^[19],因此奶渣酪蛋白酸钙可作为性能优异的乳化剂应用于食品领域^[20]。同时,奶渣酪蛋白酸钙的乳化活力指数显著低于市售酪蛋白酸钙($P<0.05$),这可能是由于奶渣加工过程中温度升高,使得酪蛋白胶束内部的疏水基部分转移到表面,从而蛋白质在油水界面吸附形成乳状液的能力减弱^[21]。

2.2.3 奶渣酪蛋白酸钙交联度分析

交联是常见蛋白改性技术之一,可改善其功能性,从而发挥更广泛的作用。谷氨酰胺转氨酶可使蛋白质发生交联,引起蛋白质分子聚集,形成更加致密的网状结构,对外界有更强的抵抗能力,能够改善蛋白质的稳定性^[22]。两种酪蛋白酸钙和奶渣酪蛋白酸钠的交

联度见图5。

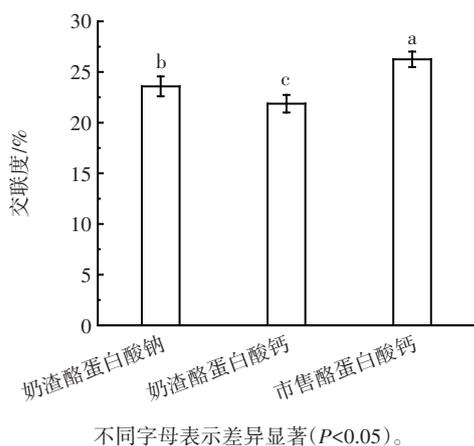
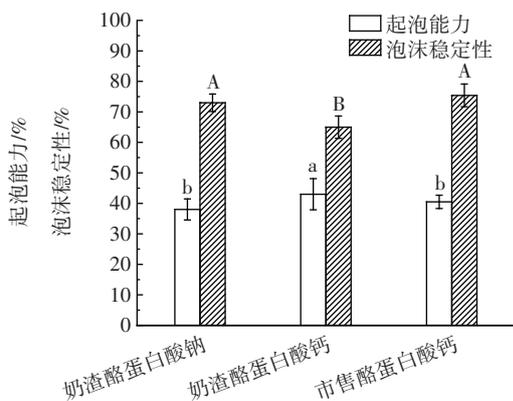


图5 奶渣酪蛋白酸钠、奶渣酪蛋白酸钙和市售酪蛋白酸钙的交联度
Fig.5 Cross-linking degree of sodium caseinate and calcium caseinate from milk residues as well as commercially available calcium caseinate

由图5可知,奶渣酪蛋白酸钙的交联度显著低于奶渣酪蛋白酸钠和市售酪蛋白酸钙($P<0.05$),可能是由于奶渣加工过程中对酪蛋白结构产生影响,导致蛋白质侧链的赖氨酸及谷氨酰胺残基发生分子内及分子间交联时,产生的游离氨基较少。

2.2.4 奶渣酪蛋白酸钙起泡性分析

起泡性与蛋白质能产生的界面面积的数量和稳定性有关^[23],在蛋糕、面包和冰淇淋等食品加工中具有重要作用^[24]。奶渣酪蛋白酸钠、奶渣酪蛋白酸钙和市售酪蛋白酸钙的起泡性结果见图6。



不同大写字母表示泡沫稳定性差异显著($P<0.05$);不同小写字母表示起泡能力差异显著($P<0.05$)。

图6 奶渣酪蛋白酸钠、奶渣酪蛋白酸钙和市售酪蛋白酸钙的起泡性
Fig.6 Foaming properties of sodium caseinate and calcium caseinate from milk residues as well as commercially available calcium caseinate

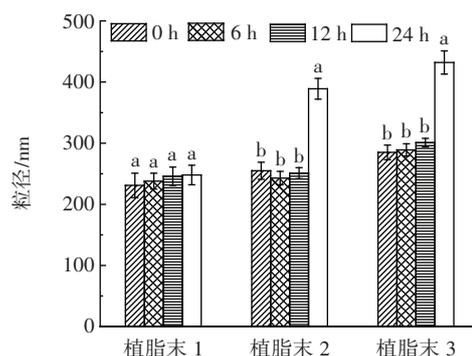
由图6可知,奶渣酪蛋白酸钙的起泡能力显著高于奶渣酪蛋白酸钠和市售酪蛋白酸钙($P<0.05$),达到43%,这可能是由于奶渣酪蛋白酸钙中的蛋白质含量

最高,蛋白质在经过均质后,会吸附到水-空气界面,蛋白质分子部分展开,使得更多的空气进入,从而在气-液界面形成一层薄膜,并形成气泡^[25]。因此,奶渣酪蛋白酸钙可应用于面包、啤酒等食品的加工过程中^[24]。而奶渣酪蛋白酸钙的泡沫稳定性显著低于奶渣酪蛋白酸钠与市售酪蛋白酸钙($P<0.05$),可能是由于奶渣加工过程中酪蛋白结构发生改变,蛋白质的分子结构会影响气-液薄膜的稳定性,并且钙离子使得游离酪蛋白含量减少,从而减慢在泡沫体系中形成界面膜,泡沫体系的黏度降低^[5]。

2.3 植脂末稳定性分析

2.3.1 植脂末贮藏稳定性分析

3种植脂末粒径随贮藏时间的变化见图7。

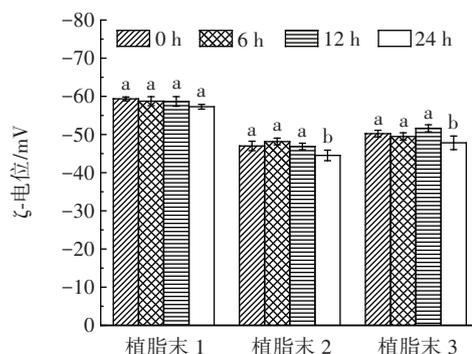


不同字母表示同一种植脂末的粒径在不同时间差异显著($P<0.05$)。

图7 3种植脂末粒径随贮藏时间变化
Fig.7 Variation of particle size of the three non-dairy creamers with storage time

由图7可知,3种植脂末在放置24h后粒径分布发生变化,粒径均变大,奶渣酪蛋白酸钙制备的植脂末1在放置12h和24h后粒径变化最小,稳定性最好。

3种植脂末乳液 ζ -电位随储藏时间的变化见图8。



不同字母表示同种植脂末的 ζ -电位在不同时间差异显著($P<0.05$)。

图8 3种植脂末 ζ -电位随储藏时间变化
Fig.8 Variation of ζ -potential of the three non-dairy creamers with storage time

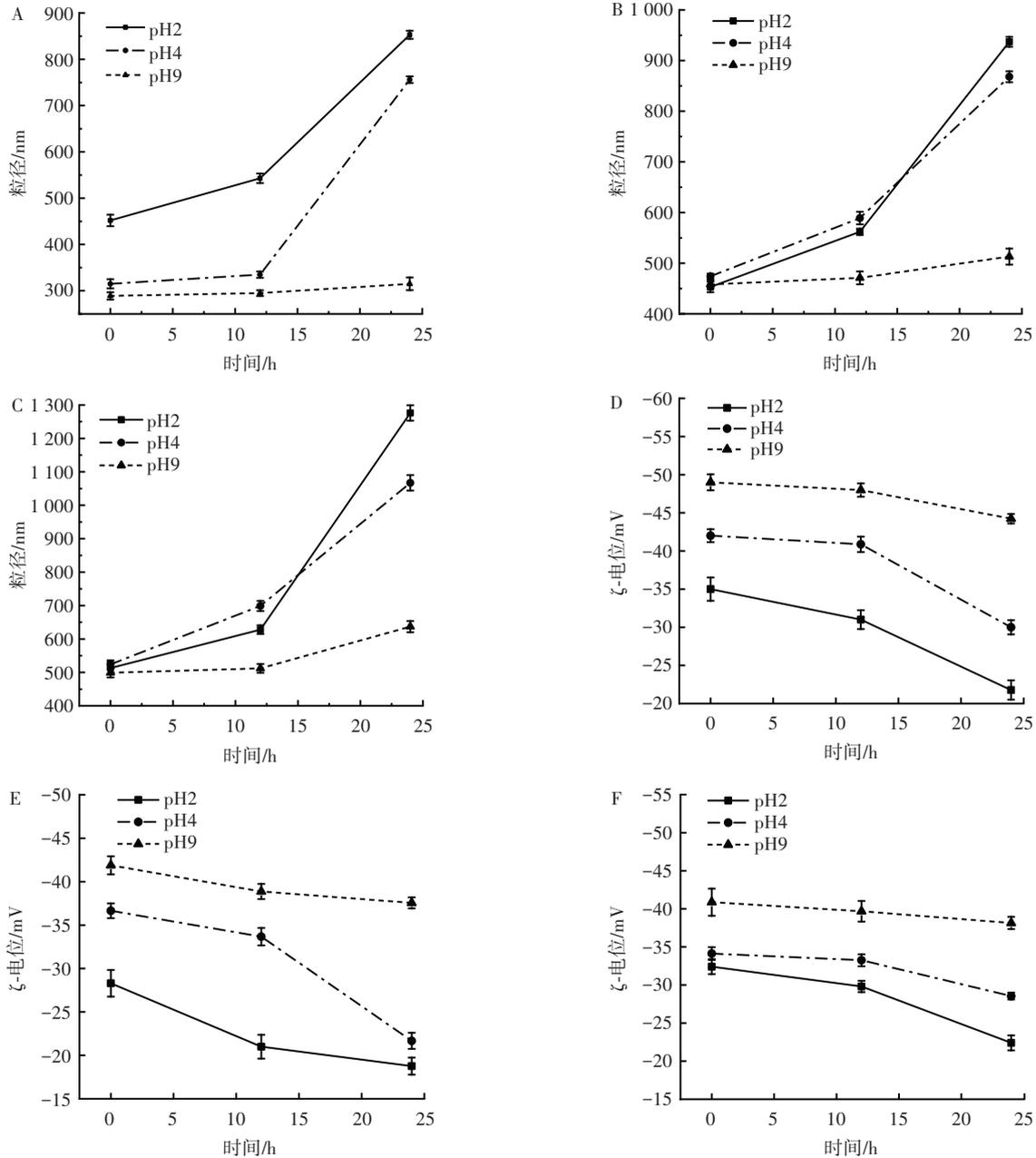
由图8可知,随储藏时间的延长,3种植脂末的 ζ -电位在24h时出现小范围下降,由奶渣酪蛋白酸钙制

备的植脂末1乳液电位值变化最小,且 ζ -电位最高,粒子间排斥力越大^[26]。这是由于奶渣酪蛋白酸钙的ESI高于奶渣酪蛋白酸钠和市售酪蛋白酸钙,当其作为乳化剂制备植脂末时,酪蛋白酸钙分子在油-水界面的吸附性增强,可以更充分地与油相结合,同时由于附近蛋

白可以在溶液表面形成薄膜^[5],使得界面张力降低,乳浊液更稳定^[27]。

2.3.2 植脂末 pH 稳定性分析

植脂末1、植脂末2和植脂末3在不同pH值下随时间的延长粒径和 ζ -电位变化见图9。



A-C 分别为植脂末1、植脂末2、植脂末3在不同pH值下随时间的延长粒径变化;D-F 分别为植脂末1、植脂末2、植脂末3在不同pH值下随时间的延长 ζ -电位变化。

图9 3种植脂末粒径和 ζ -电位值变化

Fig.9 Variation of particle size and ζ -potential of the three non-dairy creamers with pH

由图9A~图9C可知,3种植脂末在pH2和pH4时,随着时间的延长,植脂末乳液的粒径变化较大,在pH9时,植脂末乳液的粒径变化较小,乳液最稳定,这可能是由于酸性条件下会导致蛋白质变性,液滴之间

发生聚集,因此粒径变化较大,而在碱性条件下蛋白质溶解度高,乳液较稳定,粒径变化小。由图9D~图9F可知,在放置24h后,在pH2和pH4时,3种植脂末的 ζ -电位变化较大,在pH9时,3种植脂末的 ζ -电位变化

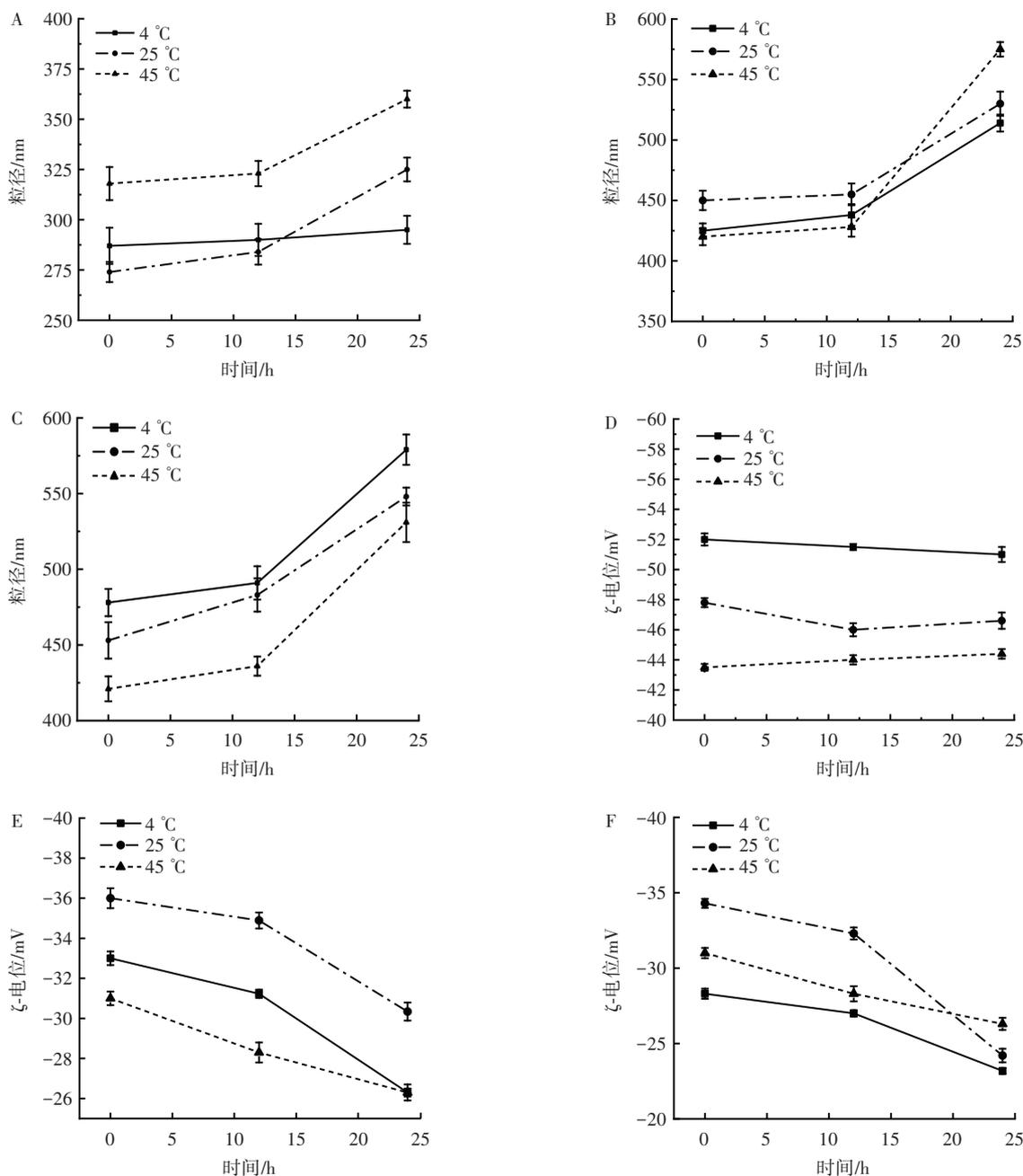
较小,且电位的绝对值最大,乳液最稳定。因此酸性条件对乳液的稳定性影响较大,这可能是由于乳液中液滴表面的静电荷量增大时,液滴之间的静电斥力增大,从而乳液液滴之间会处于平衡状态^[28]。在强酸性条件下蛋白质与液滴之间相互排斥作用小,易发生聚集,使

ζ -电位电势下降,进而造成乳液不稳定^[29]。

2.3.3 植脂末温度稳定性分析

在不同温度条件下,植脂末乳液的粒径、 ζ -电位随时间的变化见图 10。

由图 10 可知,在 4 °C 时,由奶渣酪蛋白酸钙制备



A~C 分别为植脂末 1、植脂末 2、植脂末 3 在不同温度下随时间的延长粒径变化;D~F 分别为植脂末 1、植脂末 2、植脂末 3 在不同温度下随时间的延长 ζ -电位变化。

图 10 3 种植脂末粒径和 ζ -电位随温度的变化

Fig.10 Variation of particle size and ζ -potential of the three non-dairy creamers with temperature

的植脂末乳液粒径和电位变化较小,在 24 h 时没有出现大幅度的波动,且粒径最小,电位的绝对值最大,说明其在低温状态下乳液液滴之间的静电斥力较高^[30],

因此稳定性最好。在 45 °C 条件下,3 种植脂末的粒径和 ζ -电位的变化最明显,这是由于热处理使蛋白结构展开,暴露出更多带电基团,液滴之间的斥力势能较

小,蛋白聚集程度增加,稳定性变差^[31]。

3 结论

本试验通过单因素试验确定了奶渣酪蛋白酸钙制备的最优条件为溶液 pH 值为 7、料液浓度为 1.00%、Ca(OH)₂ 添加量为 1.6% 时,奶渣酪蛋白酸钙中蛋白质含量为 93.76%,钙含量为 1.35%。奶渣酪蛋白酸钙具有优异的乳化能力,ESI 高于奶渣酪蛋白酸钠,可达到 70% 以上,起泡能力也高于奶渣酪蛋白酸钠。由奶渣酪蛋白酸钙为原料制备的植脂末稳定性好,也进一步证明了奶渣酪蛋白酸钙优异的 ESI,为奶渣酪蛋白酸钙在植脂末产品的应用上提供了一定的参考。

参考文献:

- 王高,赵亮,林诗洋,等. 牦牛奶渣蛋白肽的提取及其抗氧化活性研究[J]. 中国奶牛, 2019(8): 50-55.
WANG Gao, ZHAO Liang, LIN Shiyang, et al. Study on extraction technology and antioxidant activity of protein peptide from yak milk residue[J]. China Dairy Cattle, 2019(8): 50-55.
- 杨飞艳,罗章,谢司伟,等. 西藏不同海拔牦牛奶渣营养、风味特性及抗氧化活性研究[J]. 食品工业科技, 2021, 42(11): 81-88.
YANG Feiyan, LUO Zhang, XIE Siwei, et al. Study on nutrition, flavor characteristics and antioxidant activity of yak milk dregs at different elevations in Tibet[J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(11): 81-88.
- 李进波,孙昊,孙焯琪,等. 牦牛“奶渣”理化成分及干酪素生产工艺研究[J]. 中国奶牛, 2011(8): 58-62.
LI Jinbo, SUN Hao, SUN Yeqi, et al. Research on physico-chemical composition of 'Nai-Zha' and processing technology of casein from yaks milk[J]. China Dairy Cattle, 2011(8): 58-62.
- TORKOVA A, RYAZANTZEVA K, AGARKOVA E, et al. Cheese whey catalytic conversion for obtaining a bioactive hydrolysate with reduced antigenicity[J]. Current Research in Nutrition and Food Science Journal, 2016, 4(Special-Issue-October): 182-196.
- 李向莹,赵焜,秦于思,等. 钙与乳蛋白的相互作用机制及其功能特性的影响研究进展[J]. 食品科学, 2019, 40(19): 340-345.
LI Xiangying, ZHAO Xuan, QIN Yusi, et al. Recent progress in understanding the mechanism of the interaction between calcium and milk proteins and its influence on functional properties of milk proteins[J]. Food Science, 2019, 40(19): 340-345.
- 钱维雯,胡赞,林居红. 4种再矿化制剂对酸蚀牙釉质磨损的影响[J]. 重庆医科大学学报, 2014, 39(8): 1181-1185.
QIAN Weiwen, HU Yun, LIN Juhong. Effect of four remineralization agents on abration of acid eroded enamel[J]. Journal of Chongqing Medical University, 2014, 39(8): 1181-1185.
- 葛静微,纪银莉,高维东,等. 响应面法优化酪蛋白酸钙生产工艺[J]. 中国食品添加剂, 2013(3): 174-179.
GE Jingwei, JI Yinli, GAO Weidong, et al. Optimization of preparation of calcium caseinate using response surface methodology[J]. China Food Additives, 2013(3): 174-179.
- 陆晓民,王君华,丁亚锋. 酪蛋白酸钙在食品中的应用: CN1383746A[P]. 2002-12-11.
LU Xiaomin, WANG Junhua, DING Yafeng. Application of calcium caseinate in food: CN1383746A[P]. 2002-12-11.
- 许涌捷,王冠华,伍昌军,等. 奶渣酪蛋白特性及营养价值分析[J]. 食品研究与开发, 2022, 43(23): 24-33.
XU Yongjie, WANG Guanhua, WU Changjun, et al. Analysis of properties and nutritional value of milk residue casein[J]. Food Research and Development, 2022, 43(23): 24-33.
- NISHIMURA S, MURAKAMI Y. Precise control of the surface and internal morphologies of porous particles prepared using a spontaneous emulsification method[J]. Langmuir, 2021, 37(10): 3075-3085.
- 闫爽,宋春丽,任健,等. 分子链修饰改善玉米谷蛋白的功能性质[J]. 中国油脂, 2021, 46(10): 24-28, 36.
YAN Shuang, SONG Chunli, REN Jian, et al. Effects of molecular chain modification on the functional properties of maize glutelin[J]. China Oils and Fats, 2021, 46(10): 24-28, 36.
- WANG Y T, WANG S S, LI R, et al. Effects of combined treatment with ultrasound and pH shifting on foaming properties of chickpea protein isolate[J]. Food Hydrocolloids, 2022, 124: 107351.
- 王涛,赵阔,张红建,等. 椰子油植脂末制备技术研究[J]. 现代食品, 2019(21): 72-76.
WANG Tao, ZHAO Kuo, ZHANG Hongjian, et al. Study on preparation technology of coconut oil residual cream[J]. Modern Food, 2019(21): 72-76.
- ZHANG S F, ZHANG Q H, SHANG J Z, et al. Measurement methods of particle size distribution in emulsion polymerization[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2021, 39: 1-15.
- 李启明. 乳成分和乳蛋白的多态性对牦牛乳热稳定性的作用[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.
LI Qiming. The effect of milk compositions and protein polymorphism on the heat stability of yak milk[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2015.
- CHENG J R, TANG D B, YANG H G, et al. The dose-dependent effects of polyphenols and malondialdehyde on the emulsifying and gel properties of myofibrillar protein-mulberry polyphenol complex[J]. Food Chemistry, 2021, 360: 130005.
- SHAO T, ZHOU Y, DAI H J, et al. Regulation mechanism of myofibrillar protein emulsification mode by adding psyllium (*Plantago ovata*) husk[J]. Food Chemistry, 2021, 376: 131939.
- 延莎,刘新秀,冯翠萍,等. 湿热处理对藜麦蛋白功能特性的影响[J]. 食品工业, 2018, 39(3): 39-43.
YAN Sha, LIU Xinxiu, FENG Cuiping, et al. Effects of hydrothermal treatments on the functional properties of quinoa protein[J]. The Food Industry, 2018, 39(3): 39-43.
- THAIWONG N, THAIUDOM S. Stability of oil-in-water emulsion influenced by the interaction of modified tapioca starch and milk protein[J]. International Journal of Dairy Technology, 2021, 74(2): 307-315.
- 程宝宝. 食品乳化剂复配在食品生产中的应用[J]. 食品安全导刊, 2021(24): 133, 135.
CHENG Baobao. Application of food emulsifier compound in food production[J]. China Food Safety Magazine, 2021(24): 133, 135.
- MOHAMAD YUSOFF N'N, RAHIM N Y, MOHAMMAD R E A, et al. Deep eutectic solvent-based emulsification liquid-liquid micro-extraction for the analysis of phenoxy acid herbicides in paddy field water samples[J]. Royal Society Open Science, 2021, 8(3): rsos.202061.
- 王丹丹,毛晓英,孙领鸽,等. 氢过氧化物氧化对核桃蛋白结构和乳化特性的影响[J]. 中国食品学报, 2019, 19(12): 60-68.
WANG Dandan, MAO Xiaoying, SUN Lingge, et al. Effects of oxidation by hydrogen peroxide on the structure and emulsifying properties of walnut protein[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2019, 19(12): 60-68.

- [23] ZHAO Q N, DING L X, XIA M Q, et al. Role of lysozyme on liquid egg white foaming properties: Interface behavior, physicochemical characteristics and protein structure[J]. *Food Hydrocolloids*, 2021, 120: 106876.
- [24] 谭文, 张钦俊, 万鹏宇, 等. 球磨处理对鸡蛋清蛋白结构、性质及起泡性的影响[J]. *食品科学*, 2021, 42(11): 124-129.
TAN Wen, ZHANG Qinjun, WAN Pengyu, et al. Effect of ball-milling treatment on protein structure and physicochemical and foaming properties of egg white[J]. *Food Science*, 2021, 42(11): 124-129.
- [25] 张燕鹏, 张曼君, 刁云春, 等. 复合米糠蛋白-卵白蛋白的起泡特性及相关机理分析[J]. *食品科学*, 2022, 43(12): 81-86.
ZHANG Yanpeng, ZHANG Manjun, DIAO Yunchun, et al. Foaming characteristics and underlying mechanism of rice bran protein-ovalbumin mixtures[J]. *Food Science*, 2022, 43(12): 81-86.
- [26] 梁贵江, 曾茂茂, 何志勇, 等. 大豆分离蛋白及其不同酶法水解产物对植脂末乳化稳定性的影响[J]. *食品工业科技*, 2019, 40(21): 20-24.
LIANG Guijiang, ZENG Maomao, HE Zhiyong, et al. Effects of soy protein isolate and its different enzymatic hydrolysates on emulsion stability of non-dairy creamer[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2019, 40(21): 20-24.
- [27] 孙颜君. 乳蛋白浓缩物(MPC)的生产及其在搅拌型酸奶中的应用研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2013.
SUN Yanjun. The production of milk protein concentrate and the application in the stirred yogurt[D]. Yangling: Northwest A & F University, 2013.
- [28] 楼盛明. 不同乳化剂对咖啡乳饮料稳定性的影响[J]. *食品工业*, 2020, 41(4): 151-153.
LOU Shengming. Influence of emulsifier to stability of coffee milk drink[J]. *The Food Industry*, 2020, 41(4): 151-153.
- [29] 李朝蕊, 韩馨蕊, 范鑫, 等. 超声对豌豆分离蛋白结构及乳化性能的调控效应[J]. *中国农业科学*, 2021, 54(22): 4894-4905.
LI Zhaorui, HAN Xinrui, FAN Xin, et al. Regulation effects of ultrasound on the structure and emulsification properties of pea protein isolate[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2021, 54(22): 4894-4905.
- [30] 孙冰玉, 郭汝杞, 刘琳琳, 等. 高压均质对大豆蛋白乳液性质影响的研究进展[J]. *食品工业科技*, 2023, 44(1): 465-474.
SUN Bingyu, GUO Ruqi, LIU Linlin, et al. Research progress on the effects of high pressure homogenization on the properties of soybean protein emulsions[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2023, 44(1): 465-474.
- [31] 高晓莉, 王丽丽, 刘丽娅, 等. pH值和温度对燕麦蛋白溶解与聚集特性的影响[J]. *核农学报*, 2020, 34(11): 2492-2498.
GAO Xiaoli, WANG Lili, LIU Liya, et al. Effects of pH and temperature on the solubility and aggregation of oat protein[J]. *Journal of Nuclear Agricultural Sciences*, 2020, 34(11): 2492-2498.

加工编辑: 刘艳美
收稿日期: 2023-07-11