

# 脱钙程度对浓缩乳蛋白功能性质的影响

刘大松<sup>1,2</sup>, 余 韵<sup>1</sup>, 李珺珂<sup>1</sup>, 徐雨婷<sup>1</sup>, 王 森<sup>1</sup>, 周 鹏<sup>\*1,2</sup>

(1. 江南大学 食品学院,江苏 无锡 214122;2.食品科学与技术国家重点实验室 江南大学,江苏 无锡 214122)

**摘要:**采用离子交换树脂对脱脂乳的超滤截留液进行脱钙预处理,制备了脱钙率为0%、11%、19%、27%和37%的浓缩乳蛋白(milk protein concentrate,MPC),并探讨了脱钙程度对MPC溶解液的起泡性、乳化性和胶凝性的影响。MPC溶解液的起泡性和起泡稳定性、以及乳化性和乳化稳定性都随着脱钙程度的增加而逐渐提高。通过对脱钙MPC凝胶流变学性质、质构特性、持水力和微观结构的变化测定,发现MPC的凝胶特性随脱钙程度的增加而逐渐降低,但在脱钙MPC的溶解液中回补钙至未脱钙MPC的含量时,其凝胶特性得到了显著的回复;其中11%脱钙率的MPC凝胶特性基本完全回复到了脱钙之前的水平。研究结果表明,离子交换脱钙技术可作为一种潜在的手段来调控和拓展MPC的功能性质。

**关键词:**浓缩乳蛋白;脱钙;起泡性;乳化性;凝胶流变特性;凝胶微结构

中图分类号:TS 252.51 文献标志码:A DOI:10.3969/j.issn. 1673-1689.2019.01.003

## Effects of Decalcification on the Functionality of Milk Protein Concentrate

LIU Dasong<sup>1,2</sup>, YU Yun<sup>1</sup>, LI Junke<sup>1</sup>, XU Yuting<sup>1</sup>, WANG Miao<sup>1</sup>, ZHOU Peng<sup>\*1,2</sup>

(1. School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. State Key Laboratory of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

**Abstract:** A series of milk protein concentrates (MPC) with 0%, 11%, 19%, 27% and 37% decalcification was prepared from the ultrafiltered-diafiltered retentate of skim milk using ion exchange treatment. The effects of decalcification on the foamability, emulsifiability and gel properties including the colloidal rheological and textural properties and microstructure of MPCs were investigated. Both the foamability/foam stability and the emulsifiability/emulsion stability gradually increased with increasing decalcification rate. Based on the rheological property, texture, water holding capacity and microstructure of decalcified MPC gel, it was suggested that the gelation ability of MPC decreased with increasing decalcification; while the supplement of calcium to reach the level of MPC with native calcium content significantly recovered gelation ability and even more, the complete recovery of the gelation ability was obtained in the MPC with 11% decalcification group with calcium replenish. Therefore, it was suggested that decalcification using ion exchange treatment can be applied as a potential strategy to tailor the functionality of MPC.

收稿日期: 2016-09-08

基金项目:国家十三五重点研发计划(2017YFD400600);中国博士后基金(2018M640457);江苏省博士后基金(2018K089C)。

作者简介:刘大松(1986—),男,博士,主要从事蛋白质结构和功能性质研究。E-mail:liudasong68@163.com

\* 通信作者:周鹏(1975—),男,博士,教授,主要从事食品物性研究。E-mail:zhoupeng@jiangnan.edu.cn

引用本文:刘大松,余韵,李珺珂,等. 脱钙程度对浓缩乳蛋白功能性质的影响[J]. 食品与生物技术学报,2019,38(01):14-21.

**Keywords:** milk protein concentration, decalcification, foamability, emulsifiability, gel rheological characteristics, gel microstructure

浓缩乳蛋白 (milk protein concentrate, MPC) 是牛乳先经脱脂处理,然后经超滤和洗滤脱除部分乳糖和盐之后,再通过真空浓缩和喷雾干燥脱水,所得到的一类高蛋白粉,其蛋白质的质量分数在 40~90%之间<sup>[1-2]</sup>。MPC 具有高蛋白质、低脂肪、低乳糖等特点,并具有良好的风味和口感,是酸奶、乳酪、婴幼儿食品、烘焙食品、运动营养食品、功能性饮料等食品的重要蛋白质配料<sup>[3-4]</sup>。MPC 在食品中的具体应用是由其特有的功能性质所决定的,比如 MPC 中的酪蛋白分子具有无序的展开结构,并具有嵌段式的疏水和亲水区域,对液—液和气—液等界面的形成和稳定具有促进作用,因而 MPC 具有较好的乳化性和起泡性,可用于冰淇淋、慕斯蛋糕、搅打奶油、蛋奶酥等食品的研发和生产。此外,MPC 的蛋白质组成与牛乳几乎完全相同,即主要含酪蛋白与乳清蛋白,且两者的质量比例约为 4:1,因而 MPC 可用于强化酸奶、乳酪等乳制品的蛋白组成,促进其在生产过程中凝胶结构的形成,从而提高最终产品的品质和得率等。

膜分离工艺具有非热、高效等特点,因而 MPC 能较好地保持了牛乳中蛋白质原有的结构和性质。MPC 中主要的蛋白质是以酪蛋白胶束的形式存在的,胶束的结构特性决定了 MPC 的功能性质,而酪蛋白胶束的结构又受体系中钙的含量和存在状态的调控。目前,MPC 在应用过程中存在的一个突出问题是其溶解性较差,而且蛋白质含量越高和贮藏时间越长,其溶解性较差的问题越严重<sup>[3,5-7]</sup>。MPC 良好的溶解性是实现凝胶性、乳化性、起泡性等其它功能性质的先决条件,在工业生产中,通常要求 MPC 在常温条件下能够快速和完全的溶解<sup>[4]</sup>。前期研究表明,MPC 溶解性较差的主要诱导机理是蛋白非共价聚集,即 MPC 中的钙离子会通过离子键介导蛋白质之间产生非共价交联,从而降低 MPC 的溶解度,而适当程度的脱钙预处理能提高 MPC 的溶解性和贮藏稳定性<sup>[7-10]</sup>。然而,脱钙预处理对 MPC 其它功能性质的影响却有待于进一步研究。

因此,作者以脱脂乳为原料,通过超滤、洗滤、离子交换脱钙和喷雾干燥,制备系列脱钙程度的

MPC,探讨脱钙程度对 MPC 功能性质的影响,为调控和拓展 MPC 的功能性质提供理论依据,从而促进 MPC 在食品中的广泛应用。基于 MPC 在食品中的主要应用范围,作者在对脱钙 MPC 主要理化特性和功能特性(起泡性和起泡稳定性、乳化性和乳化稳定性)测定的基础上,进一步对脱钙 MPC 的凝胶流变、质构特性和微观结构特性及钙离子对其影响,进行了初步的探索研究。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

巴氏杀菌脱脂乳:上海光明集团产品;罗门哈斯 Amberlite SR1L Na 树脂:美国 Dow's 化学品公司产品;异硫氰酸荧光素 (FITC)、葡萄糖酸内酯 (GDL):美国 Sigma 公司产品;玉米胚芽油:西王集团有限公司产品。

### 1.2 主要仪器

SPPM-24S-1 超滤系统:厦门三达膜科技有限公司产品;Spectr AA 220 原子吸收光谱分析仪:美国 Varian 公司产品;B-290 喷雾干燥仪:瑞士步琪公司产品;HAAKE MARS III 流变仪、Heraeus Multifuge XIR 冷冻离心机:美国 Thermo 公司产品;TA-XT2 质构分析仪:英国 Stable Micro Systems 公司产品;LSM-780 激光共聚焦显微镜 (CLSM):德国 Zeiss 公司产品;TM3030 台式扫描电子显微镜 (SEM):日本日立公司产品;UV-2700 紫外可见分光光度计:日本岛津公司产品;T10 高速分散机、T25 高速分散机、C-MAG HS7 磁力搅拌器:德国 IKA 集团产品;K1302 凯氏定氮仪:上海晨声自动化分析仪器有限公司产品;SHP-250 生化培养箱:上海森信实验仪器有限公司产品。

### 1.3 实验方法

**1.3.1 脱钙 MPC 的制备** 在脱脂乳中加入质量分数 0.01% 叠氮化钠以防止微生物生长,采用截留相对分子质量 10 000 的聚醚砜滤膜进行超滤,待体积浓缩 3 倍后,在截留液中补加水至原脱脂乳体积,经洗滤浓缩 3 倍后,再在相同条件下重复上述洗滤步骤 2 次,收集最终所得的截留液,并加入质量分

数 0.01% 叠氮化钠。取 1 kg 截留液分别加入 0、10、20、30、40 g 离子交换树脂，在室温下搅拌 2 h，然后在进口温度 135 °C 和出口温度 75 °C 的条件下进行喷雾干燥，收集 MPC 置于铝箔袋中。

**1.3.2 总钙质量分数的测定** 称取 0.1 g 脱钙 MPC 至 250 mL 高脚烧杯中，加入 20 mL 浓硝酸和 5 mL 高氯酸，高温消化至剩余体积约为 2 mL，用超纯水定容至 50 mL，取 5 mL 定容后样品与 1 mL 镉溶液 (50 mg/mL) 一起定容至 50 mL，然后再采用原子吸收光谱法测定钙含量<sup>[11]</sup>。

**1.3.3 总蛋白质质量分数的测定** 称取 0.2 g 脱钙 MPC、0.2 g 硫酸铜、4 g 硫酸钾于消化管中，加入 20 mL 浓硫酸，高温消化至澄清透明。采用凯氏定氮法测定脱钙 MPC 中的总蛋白质含量，所用的蛋白质换算系数为 6.38。

**1.3.4 起泡性和起泡稳定性分析** 称取 5 g 脱钙 MPC，加入 100 mL 超纯水，配制为 5 g/dL 的溶解液，25 °C 搅拌 2 h 后，在 4 °C 冰箱中静置过夜。取 5 mL 溶解液置于 15 mL 刻度试管中，记录溶解液高度，然后用 T10 高速分散机和 S10N-10G 分散刀头 (7.6 mm 转子直径) 在 30 000 r/min 下均质 30 s，记录泡沫初始高度，待静置 30 min 后，记录泡沫终止高度，所得泡沫初始高度与溶解液高度的百分比即为起泡性，泡沫终止高度与泡沫初始高度的百分比即为泡沫稳定性<sup>[12]</sup>。

**1.3.5 乳化性和乳化稳定性分析** 取 1.3.4 中脱钙 MPC 的溶解液 20 mL，置于 50 mL 烧杯中，加入 5 mL 玉米胚芽油，然后用 T25 高速分散机和 S18N-19G 分散刀头 (12.7 mm 转子直径) 在 11 200 r/min 下均质 2 min，立即取 10 μL 乳状液加入到 5 mL 磷酸缓冲液 (0.1 mol/L, pH 7.0、质量分数 0.1% SDS) 中，混合均匀后置于 1 cm 宽度的比色皿中，在 500 nm 波长处测定其吸光度值。乳液静置 20 min 后，再在相同条件下测定其吸光度值。乳化性和乳化稳定性的计算采用 Manoi 的方法<sup>[13]</sup>。

### 1.3.6 凝胶特性分析

1) 凝胶的流变学性质分析 按照 1.3.4 中的方法配制两组脱钙 MPC 的溶解液 (质量分数 5%)，在一组中添加氯化钙，使脱钙 MPC 溶解液中的钙含量与未脱钙 MPC 的溶解液相同。将溶解液置于 95 °C 水浴中加热 10 min，冷却至 40 °C，加入 1 g/dL 的葡萄糖酸内酯 (GDL)，搅拌 2 min，取 1 mL 样品置

于流变仪测试平台上，使用 3.5 cm 直径的探头进行动态振荡测试，测试频率为 1 Hz，应变为 1%，测试过程包含 4 个步骤：酸化阶段，40 °C 保持 240 min；冷却阶段，样品以 1 °C/min 的速度降温至 10 °C；退火阶段，10 °C 保持 30 min；加热阶段，样品以 1 °C/min 的速度升温至 40 °C<sup>[14]</sup>。同时，另取加入 GDL 的溶解液，置于 40 °C 水浴中保持 240 min，测定 pH 值的变化。

2) 凝胶的质构特性分析 加入 GDL 的脱钙 MPC 的溶解液 15 mL，置于 25 mL 平底烧杯中，40 °C 水浴中保持 240 min，然后放入 4 °C 冰箱，贮藏过夜后测定凝胶的质构特性，采用 12.5 mm 直径的圆柱形探头，下压速度为 1 mm/s，下压位移为 10 mm。在力与时间的关系曲线上，下压过程中的第一个破裂点所对应的力即为凝胶断裂力，最大下压程度所对应的力即为凝胶强度<sup>[14]</sup>。

3) 凝胶的持水力分析 加入 GDL 的脱钙 MPC 的溶解液 5 mL，置于 15 mL 离心管中，40 °C 水浴中保持 240 min 后于 4 °C 冷藏过夜，在 500 g 和 4 °C 条件下离心 10 min，弃去上清后，所得剩余物的质量占凝胶初始质量的百分比即为持水力<sup>[14]</sup>。

4) 凝胶的 CLSM 分析 加入 GDL 的脱钙 MPC 的溶解液，采用 FITC (0.01 mg/mL) 标记，然后取 200 μL 标记样品置于玻底培养皿中，盖上盖玻片，以 AB 胶密封，并包裹锡箔纸，避光放置于 40 °C 培养箱中保持 240 min，4 °C 冷藏过夜，然后在 488 nm 激发波长下观测凝胶的微观结构<sup>[15]</sup>。

5) 凝胶的 SEM 分析 按照 1.3.6.2 中的方法制备凝胶，并将其切成 1 mm<sup>3</sup> 的立方块，用体积分数 2.5% 戊二醛在 4 °C 固定过夜，然后用 1% 四氧化锇在 4 °C 固定 2 h，再用体积分数 50%、70%、90% 和 100% 乙醇梯度脱水，临界点干燥后将样品置于贴有导电胶的载物台上，喷金后于 15 kV 加速电压下观测凝胶的微观结构。

## 2 结果与讨论

### 2.1 脱钙 MPC 的基本组成

如表 1 所示，脱脂乳通过超滤、洗滤、离子交换脱钙和喷雾干燥等不同系列工艺处理后，各脱钙 MPC 的钙质量分数分别为 27%、24%、22%、20% 和 17%，脱钙率分别为 0%、11%、19%、27% 和 37%。各脱钙 MPC 的蛋白质质量分数约为 78%，对应于食

品工业中常用的 MPC80。

表 1 脱钙 MPC 的基本组成

Table 1 Composition of decalcified MPC

脱钙率/%	钙质量分数/%	蛋白质质量分数/%
0.0±0.2 <sup>c</sup>	26.9±0.1 <sup>c</sup>	78.2±1.5 <sup>a</sup>
11.1±0.8 <sup>d</sup>	23.9±0.2 <sup>d</sup>	77.3±0.9 <sup>a</sup>
18.6±0.5 <sup>c</sup>	21.9±0.1 <sup>c</sup>	78.0±0.3 <sup>a</sup>
27.0±1.0 <sup>b</sup>	19.6±0.3 <sup>b</sup>	77.1±0.3 <sup>a</sup>
37.1±0.3 <sup>a</sup>	16.9±0.1 <sup>a</sup>	78.1±0.4 <sup>a</sup>

注: 同一列中小写字母不同代表对应的数据之间差异显著( $P<0.05$ )

## 2.2 脱钙 MPC 的起泡性和起泡稳定性

泡沫是由连续的水相和分散的气相组成。蛋白质的起泡性是指蛋白质降低气-液界面的界面张力而促进泡沫形成的能力。MPC 的起泡性是决定搅打奶油、冰淇淋、蛋糕等泡沫型乳制品品质的关键因素,微细的空气泡能赋予产品独特的质构和口感。MPC 的起泡性和起泡稳定性随脱钙程度的变化如图 1 所示。从图中可以看出,起泡性随脱钙程度的增加而逐渐提高;起泡稳定性在脱钙率 0~11% 之间快速增加,在脱钙率 11%~37% 之间则缓慢增加。

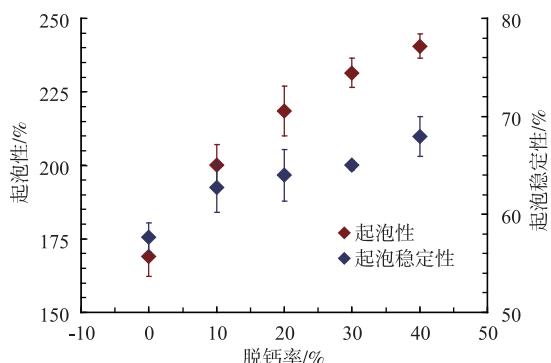


图 1 脱钙 MPC 的起泡性和起泡稳定性

Fig. 1 Foamability and foam stability of decalcified MPC

## 2.3 脱钙 MPC 的乳化性和乳化稳定性

一些天然和加工食品,如牛乳、奶油、人造奶油、蛋糕等,都是乳状液类型的食品。乳状液为热力学不稳定体系,在贮藏过程中会发生相分离、絮凝、聚集等现象,蛋白质具有两亲特性,能起到乳化剂的作用,从而降低水油之间的界面张力。MPC 的乳化性和乳化稳定性随脱钙程度的变化如图 2 所示。从图中可以看出,乳化性随脱钙程度的增加而逐渐提高;乳化稳定性在脱钙率 0~19% 之间保持几乎不

变,在脱钙率 19%~37% 之间则快速增加。

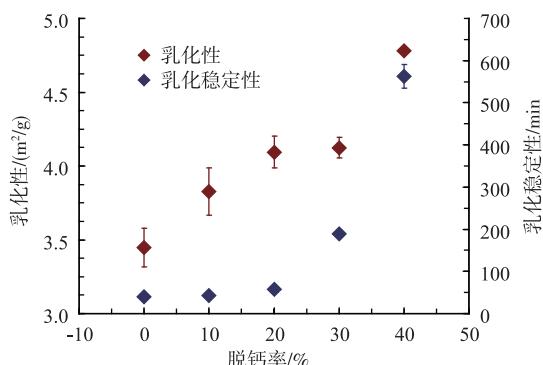


图 2 脱钙 MPC 的乳化性和乳化稳定性

Fig. 2 Emulsifiability and emulsion stability of decalcified MPC

MPC 中的酪蛋白主要是以球状胶束聚集体的形式存在的,胶束的粒径约为 100 nm,胶束结构的完整性主要由胶体磷酸钙和疏水相互作用维持。酪蛋白都是磷酸化的蛋白,在胶束结构中,其磷酸基团与胶束钙之间相互作用形成离子键,从而起到维持胶束结构的作用。当脱脂乳的超滤截留液经过离子交换处理后,酪蛋白胶束中的钙离子被逐渐脱除,维持胶束结构的离子键被破坏,带负电的磷酸残基之间产生静电斥力,因而胶束结构逐渐被破坏,酪蛋白逐渐从胶束中解离,以单分子和小相对分子质量聚集体的形式存在<sup>[16]</sup>。相比酪蛋白胶束,单分子和小相对分子质量聚集体的酪蛋白能更快速地迁移到两相界面,更快速地展开并在界面上定向,更快速地在界面上与邻近分子之间发生相互作用,形成稳定的界面膜,从而更快速地降低界面张力,促进两相体系的分散,并提高两相体系(如泡沫和乳状液)的热力学稳定性。

## 2.4 脱钙 MPC 的凝胶性

**2.4.1 凝胶的流变学性质** 脱钙 MPC 凝胶的流变学性质测试模拟了酸奶从生产、贮藏、到食用的整个过程,分为 4 个步骤:酸化阶段,模拟酸奶的发酵过程;冷却和退火阶段,模拟酸奶的后熟和贮藏过程;加热阶段,模拟酸奶入口食用的过程。

在动态振荡测试过程中,脱钙 MPC 凝胶的储能模量随时间和脱钙程度的变化如图 3(a)所示。在加入 GDL 的酸化阶段,即 0~240 min 之间,体系温度保持在 40 °C,体系 pH 逐渐从 6.74 降到 4.54,储能模量随时间逐渐增加。MPC 中主要的酪蛋白为

$\alpha s1$ 、 $\alpha s2$ 、 $\beta$ 、 $\kappa$ ，其等电点分别为 4.4~5.0、4.9~5.0、5.2~5.4、5.4~5.6，因而随着体系 pH 值的降低，酪蛋白分子所带的净电荷逐渐减少，蛋白质分子之间的相互作用逐渐增强，产生蛋白聚集，并最终形成凝胶网络结构，因而储能模量逐渐增加。在冷却阶段，即 250~270 min 之间，体系温度从 40 °C 降到 10 °C，储能模量随时间快速增加。在退火阶段，即 270~300 min 之间，体系温度保持在 10 °C，储能模量随时间变化不明显。在加热阶段，即 300~330 min 之间，体系温度从 10 °C 升到 40 °C，储能模量随时间快速降低。在加热阶段结束时，脱钙 MPC 凝胶的储能模量略高于酸化阶段结束时的储能模量，说明经历冷却和退火阶段的熟化后，凝结的网络结构更稳固。

在动态振荡测试的 4 个阶段，脱钙率越高，凝胶的储能模量越低，这可能是因为钙离子的存在能够介导蛋白分子之间产生交联，并促进凝胶网络结构的形成。虽然前期研究表明适当程度的脱钙预处理能提高 MPC 的溶解性，但其凝胶性和贮藏稳定性降低<sup>[7-10]</sup>。然而，在工业生产中，通常要求 MPC 在常温条件下能够快速和完全的溶解。因此，可在脱钙 MPC 的溶解液中回补钙离子，使其钙含量与未

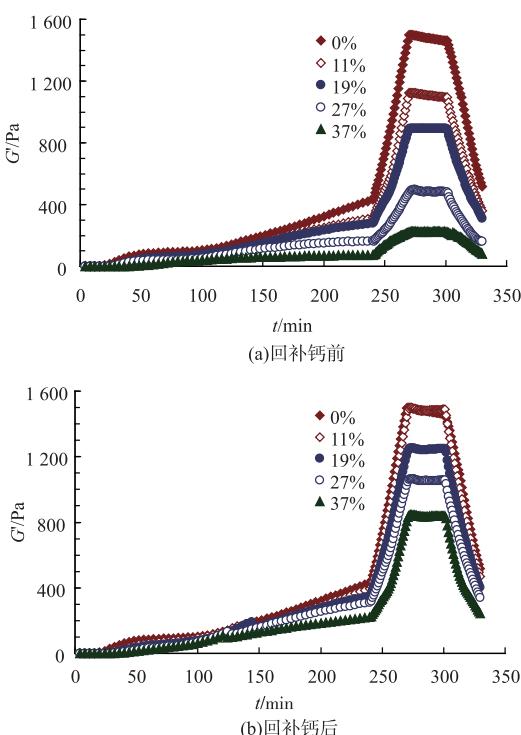


图 3 脱钙 MPC 在回补钙前后其凝胶的储能模量( $G'$ )变化图

Fig. 3 Changes in elastic modulus of decalcified MPC colloids/gels without and with calcium supplement

脱钙 MPC 的溶解液相同，以探究储能模量的回复程度。脱钙 MPC 在回补钙后，其凝胶的储能模量随时间和脱钙程度的变化如图 3(b)所示。对比回补钙前后的凝胶，可以发现在动态测试的 4 个阶段，其储能模量随时间而变化的趋势基本相同，但回补钙能显著回复其凝胶的储能模量，而且脱钙率越低，储能模量回复到的水平越高，其中 11% 脱钙率的 MPC 的储能模量完全回复到了脱钙之前的水平。

**2.4.2 凝胶的质构特性和持水力** 在回补钙前后，脱钙 MPC 的溶解液经酸化和熟化后，所得凝胶的断裂力、强度和持水力如表 2 所示。在回补钙前，MPC 凝胶的断裂力和强度随脱钙程度的增加而逐渐降低；在回补钙后，凝胶断裂力和强度都得到了显著的回复，而且脱钙率越低，断裂力和强度回复到的程度越高，但仍略低于脱钙之前的水平。此外，在回补钙前，MPC 凝胶的持水力也随脱钙程度的增加而逐渐降低；在回补钙后，凝胶持水力也得到了显著的回复，而且脱钙率越低，持水力回复到的程度越高，其中 11% 脱钙率的 MPC 的持水力完全回复到了脱钙之前的水平。

**2.4.3 钙离子对 MPC 凝胶的组织结构的影响** 对不同钙含量(即回补钙前后)的 MPC 的葡萄糖酸内酯凝胶组织结构进行了荧光显微和扫描电镜超微结构的对比观察。

在回补钙前后，脱钙 MPC 的溶解液经酸化和熟化后，通过激光共聚焦显微镜 (Confocal Laser Scanning Microscopy, CLSM) 对所得凝胶的网络结构荧光显微观察结果如图 4 所示。图片中的绿色区域对应乳蛋白，黑色区域对应水相。从图片上可以看出，未脱钙 MPC 的凝胶，其网络结构致密均匀。在回补钙前，随着脱钙率的增加，MPC 凝胶中的空隙逐渐变大且数量逐渐增加，凝胶网络结构逐渐变得疏松。在回补钙后，MPC 凝胶变得致密紧实，其孔隙率显著降低，凝胶的网络结构得到了显著的回复，而且脱钙率越低，凝胶网络结构回复到的水平越高，其中 11%~19% 脱钙率的 MPC 凝胶基本回复到了未脱钙 MPC 的凝胶网络结构(图 4)。这也解释了 MPC 凝胶的储能模量、断裂力、强度和持水力，随脱钙率的变化趋势以及在回补钙前后的变化，即凝胶的网络结构越致密、稳固，其储能模量、断裂力、强度和持水力越大。

在回补钙前后，脱钙 MPC 的溶解液经酸化和

表 2 脱钙 MPC 在回补钙前后其凝胶的断裂力、强度和持水力

Table 2 Fracture force, hardness and water hold capacity of decalcified MPC gel without and with calcium supplement

脱钙率/%	断裂力/N		强度/N		持水力/%	
	回补钙前	回补钙后	回补钙前	回补钙后	回补钙前	回补钙后
0.0±0.2 <sup>c</sup>	61±2 <sup>a</sup>		143±4 <sup>a</sup>		96±2 <sup>a</sup>	
11.1±0.8 <sup>d</sup>	44±3 <sup>b</sup>	54±1 <sup>b</sup>	115±3 <sup>b</sup>	126±2 <sup>b</sup>	89±2 <sup>b</sup>	93±1 <sup>a</sup>
18.6±0.5 <sup>e</sup>	39±4 <sup>b</sup>	48±1 <sup>c</sup>	99±2 <sup>c</sup>	113±2 <sup>c</sup>	83±1 <sup>c</sup>	86±1 <sup>b</sup>
27.1±1.0 <sup>b</sup>	38±2 <sup>b</sup>	44±0 <sup>c</sup>	79±2 <sup>d</sup>	88±2 <sup>d</sup>	75±1 <sup>d</sup>	78±2 <sup>c</sup>
37.1±0.3 <sup>a</sup>	24±1 <sup>e</sup>	39±3 <sup>d</sup>	54±3 <sup>e</sup>	63±3 <sup>e</sup>	68±2 <sup>e</sup>	70±1 <sup>d</sup>

注：同一列中小写字母不同代表对应的数据之间差异显著( $P<0.05$ )

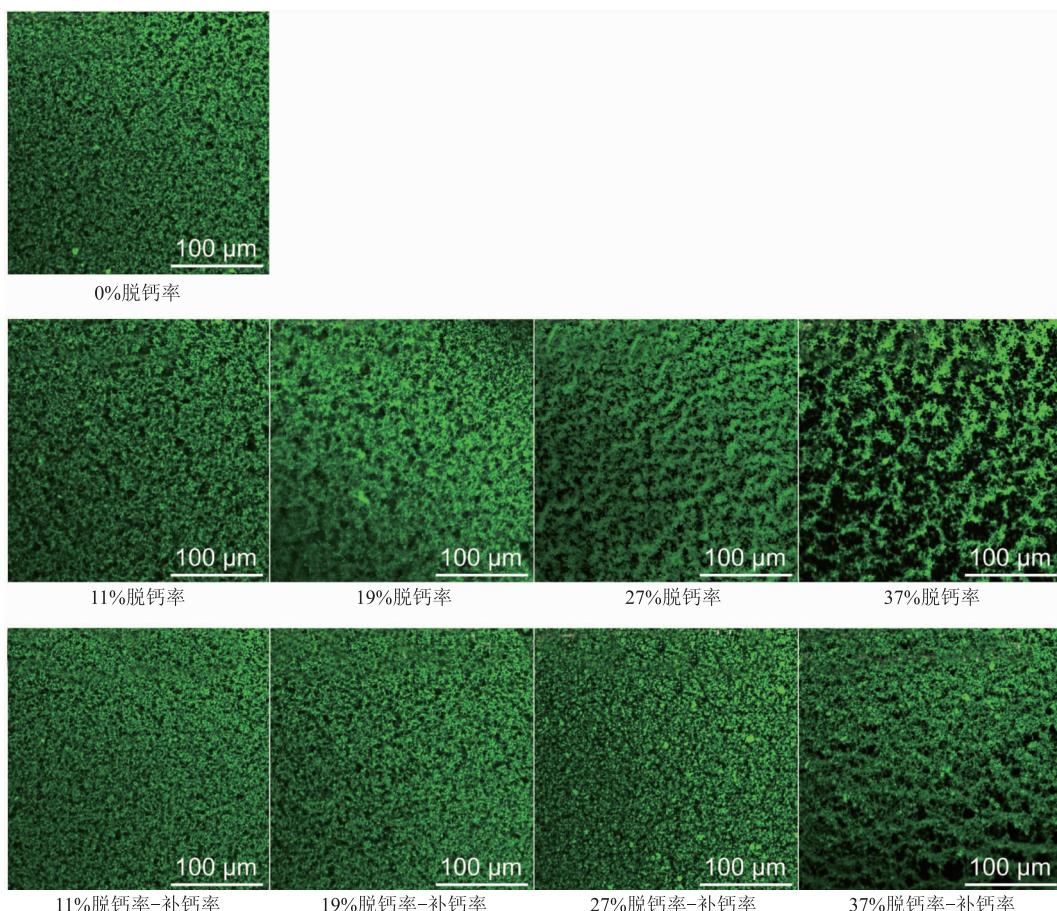


图 4 脱钙 MPC 在回补钙前后其凝胶的 CLSM 微结构

Fig. 4 CLSM microstructure of decalcified MPC gel without and with calcium supplement

熟化后，所得凝胶的微观结构在扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)下的观察结果如图 5 所示。相比 CLSM, SEM 能更好的展现 MPC 凝胶的细微结构。从图中可以看出，未脱钙 MPC 的凝胶中，蛋白质分布均匀，凝胶结构致密。在回补钙前，随着脱钙率的增加，凝胶孔隙率逐渐升高，凝胶结构逐渐变得疏松和粗糙。在回补改后，MPC 凝胶的孔隙率显著降低，凝胶的结构得到了显著的回

复；而且脱钙率越低，补加钙后 MPC 凝胶网络结构回复到的水平越高，其中 11%~19% 脱钙率的 MPC 凝胶基本回复到了未脱钙的 MPC 凝胶结构。这一结果与 CLSM 显示的结果基本一致。

综合 MPC 凝胶流变学性质、质构特性、持水力和微观结构的结果，可以说明钙的回补能够在一定程度上回复脱钙 MPC 的凝胶性，其中 11% 脱钙 MPC 的凝胶性能能够基本完全回复到脱钙之前的水

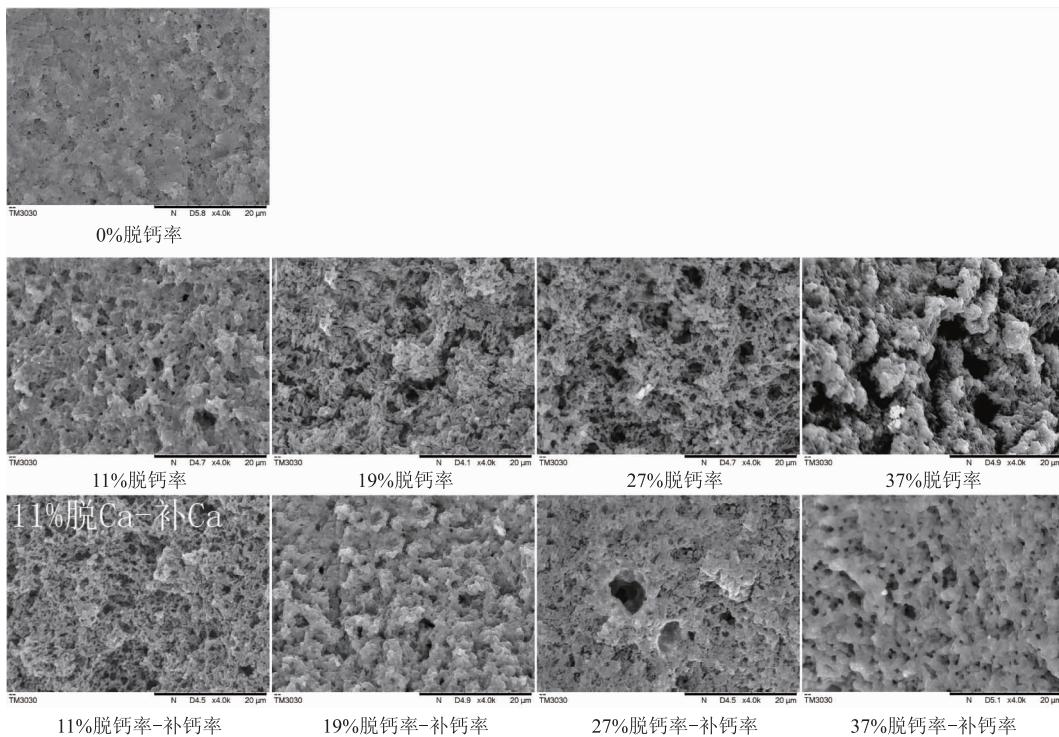


图 5 脱钙 MPC 在回补钙前后其凝胶的 SEM 超微结构

Fig. 5 SEM micrographs of decalcified MPC gel without and with calcium supplement

平。这可能是由于钙离子的回补,增加了脱钙 MPC 溶解液中游离钙离子的含量,也提高了体系的离子强度,从而促进了蛋白质分子之间的交联以及凝胶网络结构的形成。

### 3 结语

采用离子交换树脂对脱脂乳的超滤截留液进行脱钙预处理,然后再通过喷雾干燥制备了脱钙率为 0%、11%、19%、27% 和 37% 的 MPC。MPC 溶液的起泡性和起泡稳定性、乳化性和乳化稳定性都随

着脱钙程度的增加而逐渐提高。此外,随着脱钙程度的增加,MPC 凝胶的储能模量、断裂力、强度和持水力均逐渐降低,且凝胶网络结构逐渐变得疏松和粗糙;在脱钙 MPC 的溶解液中回补钙至未脱钙 MPC 的含量时,其凝胶的储能模量、断裂力、强度、持水力和网络结构均得到了显著的回复,且脱钙率越低,回复到的程度越高,其中 11% 脱钙率的 MPC 凝胶基本完全回复到了脱钙之前的水平。这说明离子交换脱钙可作为一种潜在的手段来调控 MPC 的功能性质,以拓展其在食品工业中的应用范围。

### 参考文献:

- [1] 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.
- [2] FUQUAY J W, FOX P F, MCSWEENEY P L H. Encyclopedia of Dairy Science[M]. London: Elsevier, 2011.
- [3] SINGH H. Interactions of milk proteins during the manufacture of milk powders[J]. *Lait*, 2007, 87(4-5):413-423.
- [4] HAVEA P. Protein interactions in milk protein concentrate powders[J]. *International Dairy Journal*, 2006, 16(5):415-422.
- [5] MIMOUNI A, DEETH H C, WHITTAKER A K, et al. Rehydration process of milk protein concentrate powder monitored by static light scattering[J]. *Food Hydrocolloids*, 2009, 23(7):1958-1965.
- [6] SCHUCK P, PIOT M, MEJEAN S, et al. Dehydration of an ultra-clean milk and micellar casein enriched milks[J]. *Lait*, 1994, 74(1):47-63.
- [7] BALDWIN A J, TRUONG G N T. Development of insolubility in dehydration of dairy milk powders [J]. *Food and Bioproducts Processing*, 2007, 85(3):202-208.

- [8] MIMOUNI A, DEETH H C, WHITTAKER A K, et al. Investigation of the microstructure of milk protein concentrate powders during rehydration: alterations during storage[J]. *Journal of Dairy Science*, 2010, 93(2):463-472.
- [9] DALGEISH D G, CORREDIG M. The structure of the casein micelle of milk and its changes during processing [J]. *Annual Review of Food Science and Technology*, 2012, 3:449-467.
- [10] Bhaskar G V, Signh H, Blazey N D. Milk protein products and processes: America, US7157108[P]. 2007-01-02.
- [11] LIU D Z, DUNSTAN D E, MARTIN G J O. Evaporative concentration of skimmed milk; effect on casein micelle hydration, composition, and size[J]. *Food Chemistry*, 2012, 134(3):1446-1452.
- [12] SILVA N N, PIOT M, DE CARVALHO A F, et al. pH-induced demineralization of casein micelles modifies their physicochemical and foaming properties[J]. *Food Hydrocolloids*, 2013, 32(2):322-330.
- [13] MANOI K, RIZVI S S H. Emulsification mechanisms and characterizations of cold, gel-like emulsions produced from texturized whey protein concentrate[J]. *Food Hydrocolloids*, 2009, 23(7):1837-1847.
- [14] PANG Z, DEETH H, SHARMA R, et al. Effect of addition of gelatin on the rheological and microstructural properties of acid milk protein gels[J]. *Food Hydrocolloids*, 2015, 43:340-351.
- [15] LU Naiyan, ZHANG Xuan, LI Juan, et al. Effect of lipid phase state on the storage stability of high-protein intermediate-moisture foods[J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*, 2016, 35(10):1020-1027. (in Chinese)
- [16] GASTALDI E, LAGAUDE A. Micellar transition state in casein between pH 5.5 and 5.0 [J]. *Journal of Food Science*, 1996, 61(1):59-64.

## 会议消息

会议名称:中国化学会 2019 电催化与电合成国际研讨会

会议时间:2019 年 3 月 29-31 日

会议地点:陕西省西安市

主 办 方:中国化学会

承 办 方:1、中国化学会电化学专业委员会;2、陕西师范大学

会议主题:电催化与电合成

大会主席:孙世刚、陈军

预计规模:600 人

联系人:张伟

电子邮箱:zw@snnu.edu.cn

电 话:18840481725

地 址:陕西师范大学 长安校区 致知楼

会议内容:会议主要围绕电催化、光电催化(包括氧还原反应、氢氧化出反应、小分子氧化反应等)及电合成(包括电催化合成氨、二氧化碳电还原及有机电合成等)。